İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBORAN SÜBSTİTÜE YENİ ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sibel ARIKAN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBORAN SÜBSTİTÜE YENİ ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sibel ARIKAN
(509111031)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜL

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509111031 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Sibel ARIKAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"Karboran Sübstitüe Yeni Çözünür Ftalosiyanin Sentezi "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Ahmet GÜL** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Ali ERDOĞMUŞ Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **4 Haziran 2013**

Özgürlüğüme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, her türlü konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL' e;

Çalışmam süresince her an yanımda olan, desteğini ve tecrübesini benden esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Yasin ARSLANOĞLU'na;

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan ve bana her türlü imkanı sağlayan değerli hocamlarım, Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN, Araş. Gör. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Araş. Gör. H. Yasemin YENİLMEZ, Araş. Gör. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Mert A. SEVİM, Araş. Gör. Şennur ÖKSÜZ, Araş. Gör. Armağan ATSAY, Uzman Barbaros AKKURT, Araş. Gör. Ilgın NAR'a;

Laboratuar çalışmalarım boyunca her daim yanımda olan değerli arkadaşlarım Biyanka GÜLER, Ayça ORBAY, Cennet KAPLAN, Didem EVREN, Melike Büşra ZORLU, Pınar Sinem OMURTAG, Ekrem KAPLAN, Başak Sezgi BİLEN, Z. Neslihan EROL'a;

Hayatım boyunca maddi manevi desteği ile her daim yanımda olan annem, babam ve kardeşime sonsuz teşekkürler.

Bu tez çalışması İstanbul Teknik Üniversitesi ve TÜBİTAK (proje no: 211T052) tarafından desteklenmiştir.

Mayıs 2013 Sibel ARIKAN

Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ……..vii
İÇİNDEKİLER……..ix
KISALTMALAR……...xi
ÇİZELGE……xiii
ŞEKİL LİSTESİ……xv
ÖZET……xix
SUMMARY……xxv
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER.....3
2.1 Ftalosiyaninler..... 3
2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması..... 6
2.3 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri..... 7
2.4 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri..... 9
2.4.1 Metal içeren ftalosiyaninlerin sentezi.....9
2.4.2 Sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.....11
2.4.2.1 Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.....11
2.4.2.2 Okta sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi 13
2.4.2.3 Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi 14
2.4.3 Mikrodalga yöntemiyle ftalosiyanin sentezi.....17
2.4.3.1 Mikrodalga yönteminin temeli 17
2.4.3.2 Mikrodalga yönteminin avantajları.....19
2.4.3.3 Ftalosiyanin sentezinde mikrodalga yönteminin kullanımı 20
2.5 Ftalosiyanin Karakterizasyonu.....20
2.5.1 Ftalosiyaninlerin IR spektrumları.....21
2.5.2 Ftalosiyaninlerin ^{1}H NMR spektrumları.....21
2.5.3 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları 22
2.5.4 Ftalosiyanin bileşiklerininde floresans enerji transferi.....24
2.6 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları 25
2.6.1 Boya.....25
2.6.2 Sensör yapımı.....26
2.6.3 İnce filmler.....27
2.6.4 Elektrokromik görüntüleme 28
2.6.5 Fotodinamik terapi.....29
2.6.6 Katalizör.....32
2.6.7 Optik veri depolama 33
2.6.8 Elektrofotografi 33
2.6.9 Ftalosiyaninlerin optik uygulamaları.....34
2.7 Bor Kimyası 35

2.7.1 Karboranlar 36
2.7.1.1 Dicarba-closo-dodekaboranlar 36
2.7.2 Bor nötron yakalama tedavisi (BNCT) 38
2.7.2.1 Tümör hücrelerine yerleşen bor bileşikleri 39
2.7.2.2 BNCT uygulaması için sentezlenmiş porfirin ve ftalosiyanin türevleri 41
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI 45
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER 47
4.1 Kullanılan Cihazlar 47
4.2 Kullanılan Maddeler 47
5. DENEYSEL KISIM 49
5.1 4-Nitroftalimid Sentezi 49
5.2 4-Nitroftalamid 49
5.3 4-Nitroftalonitril (**1**) 50
5.4 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (**2**) Sentezi 50
5.5 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)ftalonitril (**3**) Sentezi 51
5.6 4-(2-piridiltiyo)ftalonitril (**4**) Sentezi 51
5.7 1-(2-p-tosiloksil)metil-o-karboran (**5**) Sentezi 52
5.8 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyaninato Çinko (II) (**6**) Sentezi 53
5.9 Tris-{9(10),16(17),23(24)-(2-dimetilaminoetiltiyo)-2-(hidroksietiltiyo) ftalosiyaninato} Çinko (II) (**7**) Sentezi 54
5.10 Tris-{9(10), 16(17), 23(24)-4-(2-piridiltiyo)-2-(hidroksietiltiyo) ftalosiyaninato} Çinko (II) (**8**) Sentezi 55
5.11 Tris-{9 (10), 16 (17), 23 (24)-4-(trimetilamonyumetiltiyo)-2-(hidroksietiltiyo)ftalosiyaninato} Çinko (II) Triiyodür (**9**) Sentezi 56
5.12 Tris-{9(10), 16(17), 23(24)-N-metilpiridinyum-2-tiyo)}-2-(hidroksietiltiyo)ftalosiyaninato Çinko (II) Triiyodür (**10**) Sentezi 57
5.13 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboranilmetiloksiletiltiyo) ftalosiyaninato Çinko (II) (**11**) Sentezi 58
5.14 Tris-{9(10), 16(17), 23(24)-N-metilpiridinyum-2-tiyo)}-2-(karboranilmetiloksiletiltiyo)ftalosiyaninato Çinko (II) Triiyodür (**12**) Sentezi 59
6. SONUÇ VE YORUMLAR 61
6.1 Farklı Sübstitüentler İçeren Dinitril Türevlerinin ve o-Karboranın Sentezi ve Kararterizasyonu 61
6.2 Farklı Gruplar İçeren Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu 66
6.3 Karboranil Sübstitüe Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu 74
6.4 Sonuçlar 78
KAYNAKLAR 79
EKLER 87
ÖZGEÇMİŞ 111

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)etan

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : 2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 52
Çizelge 5.2 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 52
Çizelge 5.3 : 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 53
Çizelge 5.4 : 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 54
Çizelge 5.5 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 55
Çizelge 5.6 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 56
Çizelge 5.7 : 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 57
Çizelge 5.8 : 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 58
Çizelge 5.9 : 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 59
Çizelge 5.10 : 11 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 60
Çizelge 5.11 : 12 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları. 61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Ftalosiyanin bileşiğinin şematik gösterimi. 3
Şekil 2.2 : Tetrapirolik makrosiklik bileşikler. 4
Şekil 2.3 : Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerin gösterimi. 5
Şekil 2.4 : Sandviç türü çift katlı (Pc_2M) ve üç katlı (Pc_3M_2) kompleksinin yapısı. 6
Şekil 2.5 : Ftalosiyanin halka sisteminin basit isimlendirilme şeması 7
Şekil 2.6 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı. 7
Şekil 2.7 : α-MPc ve β-MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi. 8
Şekil 2.8 : Temel ftalosiyanin başlangıç maddeleri. 10
Şekil 2.9 : Tetra sübstitüe ftalosiyanin sentezi. 12
Şekil 2.10 : Tetrasübstitüe ftalosiyaninin yapısal izomerleri. 12
Şekil 2.11 : 4,5-disübstitüe ftalonitrilden oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi. 13
Şekil 2.12 : Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi. 14
Şekil 2.13 : İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik Pc Sentezi 15
Şekil 2.14 : Subftalosiyanin yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi. 16
Şekil 2.15 : Subftalosiyaninlerin yapısal izomerleri 16
Şekil 2.16 : Polimerik destek yöntemiyle asimetrik sübstitüe ftalosiyanin sentezi 17
Şekil 2.17 : Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma 18
Şekil 2.18 : Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanin sentezi. 20
Şekil 2.19 : MPc ve H_2Pc için tipik elektronik absorpsiyon spektrumları. 22
Şekil 2.20 : FRET prosesi için jablonski diyagramı 24
Şekil 2.21 : İdeal donör-akseptör çiftine ait absorpsiyon ve floresans spektrumu 25
Şekil 2.22 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri. 26
Şekil 2.23 : Tip1 ve Tip2 mekanizmaları için modifiye jablonski diyagramı (P= porfirin) 30
Şekil 2.24 : Bazı ikinci jenerasyon fotohissediciler. 30
Şekil 2.25: Aksiyal pozisyonlarında sübstitüent taşıyan fotohissedici ftalosiyaninler 31
Şekil 2.26 : Fotohissedici çinko ftalosiyaninler. 31
Şekil 2.27 : NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanin. 34
Şekil 2.28 : a)Dimerik nikel ftalosiyanin b)Şiş-Kebap polimerin şematik gösterimi 35
Şekil 2.29 : Orta(1), Meta(2), Para(3) karboran. 36
Şekil 2.30 : Karboranların sentez yöntemi. 37
Şekil 2.31 : BNCT uygulaması.. 38
Şekil 2.32 : Bor elementinin parçalanması.. 38
Şekil 2.33 : Bor içeren küçük bileşikler 40
Şekil 2.34 : Polihedral boran anyonlar.. 40
Şekil 2.35 : Karboran içeren ftalosiyaninlerin sentezi 41
Şekil 2.36 : Karboran içeren suda çözünebilen ftalosiyanin sentezi. 42
Şekil 2.37 : Tetrahidroksifenoksi sübstitüe ftalosiyanin ve oksonyum türevinin reaksiyonu.. 43

Şekil 5.1 : 4-Nitro ftalimid.. 49
Şekil 5.2 : 4-Nitro ftalamid.. 49
Şekil 5.3 : 4-Nitro ftalonitril (**1**)……50
Şekil 5.4 : 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (**2**)..... 50
Şekil 5.5 : 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)ftalonitril (**3**) 51
Şekil 5.6 : 4-(2-merkaptopiridin)ftalonitril (**4**) 52
Şekil 5.7 : 1-(2-p-tosiloksil)metil-o-karboran (**5**)……53
Şekil 5.8 : 2,9 (10),16 (17),23 (24)-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyaninato çinko (II) (**6**).. 54
Şekil 5.9 : Tris- {9 (10),16(17),23(24)-4-(dimetilaminoetiltiyo)-2-(hidroksietiltiyo) ftalosiyaninato} çinko (II) (**7**). 55
Şekil 5.10 : Tris- {9 (10), 16 (17), 23 (24) -4- (2- piridiltiyo) -2- (hidroksietiltiyo) ftalosiyaninato} çinko (II) (**8**). 56
Şekil 5.11 : Tris- {9 (10), 16 (17), 23 (24) -4- (dimetilamonyumetiltiyo)- 2-(hidroksietiltiyo) ftalosiyaninato} çinko (II) triiyodür (**9**)..... 57
Şekil 5.12 : Tris-{9(10), 16(17), 23(24)-N,N^{I},N^{II}trimetilpiridinyum-2-tiyo)-2-(hidroksietiltiyo) ftalosiyaninato}çinko(II) triiyodür (**10**)..... 58
Şekil 5.13 : 2,9 (10), 16 (17), 23 (24) -Tetrakis (karboranilmetiloksiletiltiyo) ftalosiyaninato çinko (II) (**11**). 59
Şekil 5.14 : Tris- {9 (10), 16 (17), 23 (24) -Nmetilpiridinyum-2-tiyo) -2- (karboranilmetiloksiletiltiyo) ftalosiyaninato} çinko (II) triiyodür (**12**).. 60
Şekil 6.1 : Dinitril türevlerinin sentezi (**2-4**). 62
Şekil 6.2 : 2 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 62
Şekil 6.3 : 2 bileşiğine ait GC-MS spektrumu. 63
Şekil 6.4 : 3 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 64
Şekil 6.5 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu. 64
Şekil 6.6 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.. 65
Şekil 6.7 : 5 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$).. 66
Şekil 6.8 : 6 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO).. 67
Şekil 6.9 : Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninler (**7, 8**). 67
Şekil 6.10 : 8 nolu bileşiğin DMF içerisinde farklı derişimlerdeki UV-Vis spektrumları. 69
Şekil 6.11 : 7 bileşiğine ait absorbans, uyarılma ve emisyon spektrumları. 70
Şekil 6.12 : 8 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO).. 71
Şekil 6.13 : 8 nolu bileşiğin THF içerisinde farklı derişimlerdeki UV-vis spektrumları. 71
Şekil 6.14 : Kuarternize asimetrik ftalosiyaninler (**9, 10**)……..……72
Şekil 6.15 : 9 bileşiğinin su içerisinde alınan UV-Vis spektrumu.. ……...73
Şekil 6.16 : 9 bileşiğine ait absorbans, uyarılma ve emisyon spektrumları……..73
Şekil 6.17 : 10 bileşiğinin su içerisinde alınan UV-Vis spektrumu.. 74
Şekil 6.18 : 6 ve **11** nolu bileşiklerin FT-IR spektrumu. 75
Şekil 6.19 : 11 bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 76
Şekil 6.20 : 10 ve **12** nolu bileşiklerin FT-IR spektrumu. 77
Şekil 6.21 : 12 bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 77
Şekil A.1 : 2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 89
Şekil A.2 : 2 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... ...89
Şekil A.3 : 2 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 90
Şekil A.4 : 2 bileşiğine ait GC MS spektrumu..... 90
Şekil A.5 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 91
Şekil A.6 : 3 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).....91

Şekil A.7 : 3 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 92
Şekil A.8 : 3 bileşiğine ait GC MS spektrumu……..... 92
Şekil A.9 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 93
Şekil A.10 : 4 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 93
Şekil A.11 : 4 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 94
Şekil A.12 : 4 bileşiğine ait GC MS spektrumu..... 94
Şekil A.13 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 95
Şekil A.14 : 5 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 95
Şekil A.15 : 5 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$)..... 96
Şekil A.16 : 5 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$).....96
Şekil A.17 : 5 bileşiğine ait GC MS spektrumu 97
Şekil A.18 : 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu…… 97
Şekil A.19 : 6 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 98
Şekil A.20 : 6 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 98
Şekil A.21 : 6 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF)..... 99
Şekil A.22 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 99
Şekil A.23 : 7 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO).....100
Şekil A.24 : 7 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF)..... 100
Şekil A.25 : 8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu……..... 101
Şekil A.26 : 8 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 101
Şekil A.27 : 8 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 102
Şekil A.28 : 8 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF)..... 102
Şekil A.29 : 9 bileşiğine ait FT-IR spektrumu ($CHCl_3$)..... 103
Şekil A.30 : 9 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 103
Şekil A.31 : 9 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 104
Şekil A.32 : 9 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O)..... 104
Şekil A.33 : 10 bileşiğine ait FT-IR spektrumu ……..... 105
Şekil A.34 : 10 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 105
Şekil A.35 : 10 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 106
Şekil A.36 : 10 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O)..... 106
Şekil A.37 : 11 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 107
Şekil A.38 : 11 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 107
Şekil A.39 : 11 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 108
Şekil A.40 : 12 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 108
Şekil A.41 : 12 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 109
Şekil A.42 : 12 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 109
Şekil A.43 : 12 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu (d_6-DMSO)..... 110

KARBORAN SÜBSTİTÜE YENİ ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİN SENTEZİ

ÖZET

Ftalosiyaninler, optik ve elektronik özellikleri öne çıkan fonksiyonel boyalardır. Heteroatomik sistemler olan ftalosiyaninler, termal kararlılıkları, kimyasal dirençleri, elektriksel, optiksel veya sıvı-kristal özelliklerinden dolayı sadece teorik alanda değil, uygulamada da büyük öneme sahiptirler. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyarmadde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır.

Ftalosiyaninlerin yeni optoelektronik malzemelerde kullanımından başka, yapay fotosentetik sistemlerde, enerji ve elektron-taşınımı çalışmaları için model bileşikler olarak kullanılabilirler. Ayrıca tetrapirol türevlerinin bütün sınıfları fotodinamik terapi için etkili bir fotoalgılayıcıdırlar.

Supramoleküler kimya, moleküler tanıma, kataliz, ışık hasatı ve enerji taşınımı gibi alanlarda kullanılmak üzere moleküler cihazların hazırlanması üzerine odaklanmıştır. Bu amaçla ftalosiyanin gibi makrosiklik bileşiklerin kullanımı ile moleküler akseptör ve ışık hasatı gibi özelliklere sahip yapının geometrisinin daha iyi kontrolu sağlanmıştır.

Bu çalışmanın ilk kısmında, 4-nitroftalonitrilin 4-(2-hidroksietiltiya), 4-(2-piridiltiya) ve 4-(2-dimetilaminoetilsülfanil) grupları ile sübstitüsyonundan farklı ftalonitrillller elde edilmiştir. Ayrıca dekaboran başlangıç maddesinden yola çıkılarak o-karboran bileşiği elde edilmiş ve karakterize edilmiştir.

Genellikle ftalonitril bileşiğinin ftalosiyanin türevlerine dönüşümü, yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (n-pentanol, n-hekzanol) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) varlığında gerçekleştirilmektedir. Metalli ftalosiyaninler hazırlanırken ayrıca ilgili metal tuzu da ortamda bulunmalıdır. Zn(II) ftalosiyanin (**6**) bu metoda göre hazırlanmıştır. **2** bileşiğinin, çinkoasetat tuzu ile kuru piridin içerisindeki siklotetramerizasyonu ile **6** bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen bileşik DMSO, DMF ve piridin gibi organik çözücülerde iyi bir çözünürlük göstermektedir.

Asimetrik yapılar genellikle iki farklı izoindol ünitesi (A ve B) içermektedirler. Hedeflenen ürünün türüne göre spesifik yaklaşımlar uygulanabilmektedir. A_3B türü bir asimetrik ftalosiyanin sentezi için üç farklı yöntem vardır. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyanin yaklaşımı ve polimer destekli sentez yöntemidir.

İki farklı sübstitüe grup içeren ftalonitril türevinden elde edilen ftalosiyanin bileşikleri izomer karışımı halindedir. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde, farklı iki dinitril türevi gruplarının istatistiksel kondenzasyon yöntemine göre altı adet yapısal izomer oluşur. Aynı reaktiviteye sahip iki ftalonitril türevinin 3:1 oranı kullanılarak yapılan reaksiyondan A_4 % 33, A_3B % 44 ve diğer çapraz kondenzasyon ürünleri ise

% 23 verim ile elde edilirler. Genellikle 3:1 molar oranı istenilen ürünün % 10-20 verimle elde edilmesini sağlamaktadır. Bu izomerleri ayırmak çok zordur ve sentezlenen ftalosiyaninler izomer karışımları olarak elde edilmektedir.

2 ve **3** nolu bileşiklerin metal tuzu ($Zn(CH_3COO)_2$) ile DBU varlığında 1-pentanol içerisinde istatistiksel kondenzasyonu ile asimetrik ftalosiyanin elde edilmiştir (**7**). Bu reaksiyon için 1:3 (**2/3**) stokiyometrik oranı kullanılmıştır. Elde edilen asimetrik ftalosiyanin (**7**) preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırılmıştır. **7** nolu bileşiğin FT-IR spektrumunda başlangıç maddelerine ait 2228 cm^{-1}deki C≡N pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu sonuç siklotetramerizasyon gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Sentezlenen bileşik DMF, DMSO, piridin gibi organik çözücülerde çözünmektedir.

Diğer bir asimetrik çinko ftalosiyanin (**8**) için yine istatistiksel kondenzasyon yöntemi kullanılmış, **2** ve **4** numaralı dinitril türevlerinden yola çıkılmıştır. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan bileşiğin karakterizasyonu FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve UV-Vis spektroskopisi teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

Çalışmanın bu kısmında, asimetrik çinko ftalosiyanin bileşikleri (**7**, **8**) için agregasyon davranışı farklı konsantrasyonlarda araştırılmıştır. **7** bileşiği için DMF 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 $2x10^{-6}$ ve $10x10^{-6}$ mol/L konsantrasyon aralığında Lambert-Beer kanununa uyduğu sonucuna varılmıştır. Aynı agregasyon çalışması **8** bileşiği için THF içerisinde $2x10^{-6}$ ve $1x10^{-6}$ mol/L konsantrasyon aralığında yapılmıştır. **8** bileşiği için de Lambert-Beer yasasına uyduğu görülmüştür.

Kuaternize asimetrik çinko ftalosiyanin türevleri (**9**, **10**) THF içerisinde metil iyodürün aşırısının kullanıldığı reaksiyon ortamında 70 ^oC'de 5 saat süren reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir. Üç adet kuaterner amonyum grubuna sahip higroskopik ftalosiyanin türevleri % 60 gibi yüksek bir verimle elde edilmiştir. Kuatenize ürünler suda ve DMSO' da çözünürlük göstermekte, THF'de çözünmemektedirler.

Fotodinamik terapi (PDT), kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile yapılabileceği alternatif bir tedavi yoludur. PDT'nin temelinde, belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir fotoalgılayıcı bulunmaktadır. PDT'de genellikle porfirin türü malzemeler kullanılmaktadır. Bu tür bileşikler aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle avantajlıdırlar. Çinko ve aliminyum gibi diamanyetik metaller PDT'de diğer metallere göre daha fazla tercih edilmektedir. Fotoalgılayıcı olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için hem suda hem de yağda çözünebilmesi gerekir. Bu amaçla asimetrik çinko ftalosiyanin bileşiğinin ve kuaternize türevlerinin (**7, 9**) floresans özelliği incelenmiştir. DMF içerisinde yapılan çalışmada her bir bileşik için Stokes kayması ve kuantum verimi (ϕ_F) hesaplanmış ve suda çözünür **9** bileşiğinin PDT'ye uygun fotoalgılayıcı olabileceği kanısına varılmıştır.

Hedef hücreye yönelik etkili tedavi yöntemlerine olan ihtiyaç PDT'nin yanı sıra Bor Nötron Yakalama Tedavisinin (BNCT) geliştirilmesine de neden olmuştur. Bor Nötron Yakalama Tedavisi (BNCT) kimyasal etkenden ve bu kimyasalın tümörlü doku içerisinde ışınlanmasından oluşan iki bileşenli tedavi yöntemidir. Doku içerisine yerleşen ^{10}Bor izotopları, termal nötronları yakalar ve böylelikle enerji

yüklü parçacıklar (^{7}Li ve ^{4}He) açığa çıkar. Bu reaksiyonun gerçekleştiği bölgede açığa çıkan enerji bu bölgedeki hücrelerin ve dokuların yıkımına neden olur.

Nükleer reaksiyon temelinde ikili bileşenli bir sisteme sahip olan BNCT'nin fiziksel temeli basittir. Kararlı bor izotopuna (^{10}B), düşük enerjili veya termal nötronlar ışınlandığında ^{4}He (yani α partikülü) ve ^{7}Li çekirdekleri meydana gelir. Bu yüksek enerji yüklü parçacıklar çok uzağa hareket edemezler ve tümör hücresine tüm enerjilerini bırakırlar, böylece direkt DNA'ya zarar vererek hücrelerin yeniden üremesine engel olurlar.

Çalışmanın son aşamasında karboran sübstitüe ftalosiyaninler sentezlenmiştir (**11**, **12**). Bu amaçla o-karboran türevi (**5**) ve simetrik çinko ftalosiyanin bileşiği (**6**) DMF içerisinde sodyum metoksit varlığında 100^{o}C'de 5 saat karıştırılmıştır. Elde edilen bileşiğin (**11**) karakterizasyonu özellikle FT-IR ve ^{11}B NMR yöntemleriyle yapılmıştır. FT-IR spektrumunda 2522 cm^{-1}'deki BH gruplarına ait gerilme piki o-karboran grupları ile eterik yapının oluştuğunu kanıtlamaktadır. Bileşiğin d_6-DMSO içerisinde alınan ^{11}B NMR spektrumunda ise bor pikleri -10,42-(-23,23) ppm aralığında ve her biri dublet olarak gözlenmiştir.

12 bileşiği yine aynı yöntemle **5** ve **10** numaralı bileşiklerden yola çıkılarak sentezlenmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumunda BH gruplarına ait gerilme piki 2513 cm^{-1}'de gözlenmiştir. **12** bileşiğinin d_6-DMSO içerisinde alınan ^{11}B NMR spektrumundaki bor pikleri ise -10,46-(-22,45) ppm aralığında tespit edilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada farklı dinitril türevlerinden yola çıkılarak bir adet simetrik ve iki adet yeni asimetrik ftalosiyanin sentezi gerçekleştirlmiş ve bu ftalosiyaninlerin o-karboran türevlerine geçilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin karakterizasyonu FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR, UV-Vis, GC-MS yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

SYNTHESIS OF CARBORANE SUBSTITUTED NEW SOLUBLE PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanines are an important class of functianal dyes which exhibit intriguing electronic and optical characteristics. Due to their thermal and chemical stability, electrical, optical or liquid-crystal properties, phthalocyanines have considerable importance not only in theoretical field, but also in many applicatians. Phthalocyanines that are completely synthetic materials are used in energy transfer, electrophtography, optic data collectian, gas sensor, liquid crystal, laser technology, one-dimensional metals as well as dyes and pigments.

Apart from the potential use of phthalocyanines as novel optoelectronic materials, these systems can also serve as models for the study of energy and electron-transfer processes in artificial photosynthetic systems. In addition, both classes of these tetrapyrrole derivatives are efficient photosensitizers for photodynamic therapy.

Supramolecular chemistry has relied on more or less rigidly organized, synthetically built up molecular receptors for effecting molecular recognition, catalysis, light harvesting, transport processes and for setting up molecular devices. The use of macrocyclic structures like phthalocyanines was dictated by the need to achieve better control over the geometry and rigidity of molecular receptors.

In the first part of this work, three different phthalonitriles are synthesised from 4-nitrophthalonitrile precursor by substitution with 4-(2-hydroxyethylthio), 4-(2-pyridylthio) and 4-(2-dimethylaminoethylthio) groups. Also an o-carborane precursur is synthesised from decaborane and propargyl tosylate.

The usual practice for conversion of phthalonitrile derivatives into phthalocyanines has been to carry out the cyclotetramerizatian reaction in a high-boiling alcohol (e.g. pentanol or hexanol) in the presence of catalytic amount of N-donor base (e.g. DBU, pyridine). While preparing metallated phthalocyanines, the presence of a metal salt is essential. Preparation of Zn(II) phthalocyanine (**6**) was accomplished in this way. The cyclotetramerization of **2** with zinc acetate and dry pyridine resulted with the formation of **6**. This phthalocyanine is soluble to a certain extent in donor solvents such as DMSO, DMF and pyridine.

The asymetric structures has usually two different isoindole parts (A and B). There are some specific approaches for the target product. The synthesis of an unsymetrical phthalocyanine like A_3B there are three different routes. These are statistical condenzation method, the subphthalocyanine approach and the synthesis on a polymeric support.

The phthalocyanine is a isomer mixture when synthesised from a mixture of different substituted phthalonitrile derivatives. In the synthesis of asymetrical

phthalocyanine by statistical condensation method, six different constitutional isomer are formed. The reaction from the two phthalonitrile derivatives with relatively same reactivities in 3:1 ratio, the products come out as A_4 33%, A_3B 44% and the other crosswise condensation products as 23%. Usually 3:1 molar ratio results with the target product as 10-20 % yield. The separation of these isomers is rather difficult and generally a mixture of isomers are obtained.

The asymetrical phthalocyanine (**7**) was prepared from **2** and **3** with the metal salt ($Zn(CH_3COO)_2$) and DBU in 1-pentanol by statistical condensation. For this reaction the ratio of of the precursors was 1:3 (**2**/**3**). The asymetric phthalocyanine product was purified by preparative thin layer chromatography. In the FT-IR spectrum no C≡N vibration at 2228 cm^{-1} was present anymore and it shows that the cyclotetramerization is achived. This new compound shows good solubility in organic solvents such as DMF, DMSO, pyridine.

For the other asymetric zinc phthalocyanine (**8**) from dinitrile derivatives **2** and **4** the same statistical condensation method was used. The product was purified by column chromatography and caracterized by FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR and Uv-Vis spectra.

In the following part of the work, the aggregation behavior of asymetric zinc phthalocyanines (**7**, **8**) in different concentrations. For the compound **7** in DMF, as the concentration was increased, the intensity of the Q-band absorption increased in parallel and there were no new bands due to the aggregated species. It has been observed that Lambert-Beer Law was obeyed for this complex in the concentrations ranging from $2x10^{-6}$ and $10x10^{-6}$ mol/L. The same aggragation study was carried out for compound **8** in THF and it also shows that the complex followed Lambert-Beer Law in the concentrations ranging from $1x10^{-6}$ and $2x10^{-6}$ mol/L.

The quaternized asymetric zinc phthalocyanines (**9**, **10**) derivatives were synthesised with excess of methyl iodide in THF at 70 ^oC for 5 hours. The phthalocyanine with three quaternary ammonium groups were obtained with a maderately high yield (60 %). These quaternized complexes have good solubility in water and DMSO but they are not soluble anymore in THF.

Photo dynamic therapy (PDT) is an alternative cancer treatment method that needs no surgical operation and shows minimum damage. In the basic principal of PDT, there is a photosensitive material activated with light at certain wawelength. In PDT usually materials like porphyrine are used. This type of compounds has advantages because of their aromatic stability, high singlet oxygen quantum yields and absorbtion in the red region. The diamagnetic metals like zinc and aluminium have been prefered at PDT. The compounds used as photosensitive materials must be soluble both in water and oil in apolar medium in order to be transfered through cell membrane. For this reason, fluorescence properties of asymetric zinc phthalocyanine and its quarternized derivative (**7**, **9**) were studied. For each complex the stokes shift and quantum yield (ϕ_F) were calculated. The results indicate that complex **9** can be a suitable as photosensitive for the PDT.

Another effective treatment of tumor cells besides the PDT is Boron Neutron Capture Therapy (BNCT). Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) is a binary treatment method which is composed of a chemical agent and its exposure to thermal neutrons. The ^{10}Boron isotopes in the tissue capture the thermal neutrons and the charged high energy particles (^{7}Li ve ^{4}He) are formed. This energy causes destruction of cells and tissues in this area.

In the last part of this work, the phthalocyanines with carborane subtituents were synthesised (**11**,**12**). For this purpose the o-carborane derivative (**5**) and symmetrical zinc phthalocyanine (**6**) were mixed in DMF in the presence of sodium methoxide at 100^{o}C for 5 hours. The product obtained as characterized by FT-IR and ^{11}B NMR especially. In FT-IR spectrum the vibration of BH groups at 2522 cm^{-1} proves the etheric binding of the o-carborane units. In ^{11}B NMR spectrum with d_6-DMSO the chemical shifts of boron are observed between -10,42-(-23,23) ppm and each of them are doublet.

Asymmetrical phthalocyanine derivative with a carbprane group **12** complex was synthesised from **5** and **10** by using the same method. In FT-IR spectrum the vibration of BH groups are at 2513 cm^{-1}. In ^{11}B NMR spectrum of **12**, chemical shifts are observed between -10,46-(-22,45) ppm.

In conclusion, in this work a symmetrical and two novel asymmetric phthalocyanines were synthesised starting from three different dinitrile derivatives. Also o-carborane substituted phthalocyanines were obtained. All compounds were caracterized by FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR, UV-Vis and GC-MS methods.

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.

Mavi ve yeşil renklerin tonlarında elde edilen ftalosiyaninler günümüzde matbaa mürekkepleri, plastik, alüminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Kükürdün ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde olduğu gibi katalitik uygulamaları yanında tıpta, yarı iletken olarak, sıvı kristal olarak, laserlerde, yağlayıcı maddelerde ve benzeri alanlarda kullanılabilir olması ftalosiyanin bileşiğini oldukça ilginç kılmaktadır. Günümüzde pek çok kimyacı, farklı alanlardaki potansiyel uygulamaları için metalli ftalosiyaninlerin ve türevlerinin fiziksel ve kimyasal incelemelerini yapmaya devam etmektedir. Ftalosiyaninlerin üzerindeki belirli iki boyutlu π-elektron delokalizasyonu fiziksel özelliklerinin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle ultraviyole görünür bölgede yüksek moleküler absorpsiyon katsayısına sahip sübstitüe olmamış ftalosiyaninler, ısıya, kimyasallara ve oksidasyona karşı direnç göstermek gibi mükemmel özelliklere sahiptirler. Ancak, makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücüde çözünürlüklerinin olmaması, kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır.

Pc sisteminin elektronik yapısını değiştiren geniş bir sübstitüent çeşitliliği makrosikliğin yapısına bağlamakla mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik halkalarla ftalosiyaninlerin belirli organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasına yardımcı olur. Ftalosiyaninler, halka boşluklarına 70’ ten fazla metal ve ametal katyonları bağlama kabiliyetine sahiptirler. Metal ve ametal iyonunun türü komplesin fiziko kimyasal özelliklerini de önemli ölçüde etkilemektedir Ftalosiyaninlerin önemli özelliklerini değiştirmekte kullanılan yaklaşım ise moleküler yapılarındaki rasyonel değişimlerdir. Böylece çeşitli benzer ftalosiyaninlere öncülük eden halkaya birçok yapısal değişiklikler kazandırılır. En

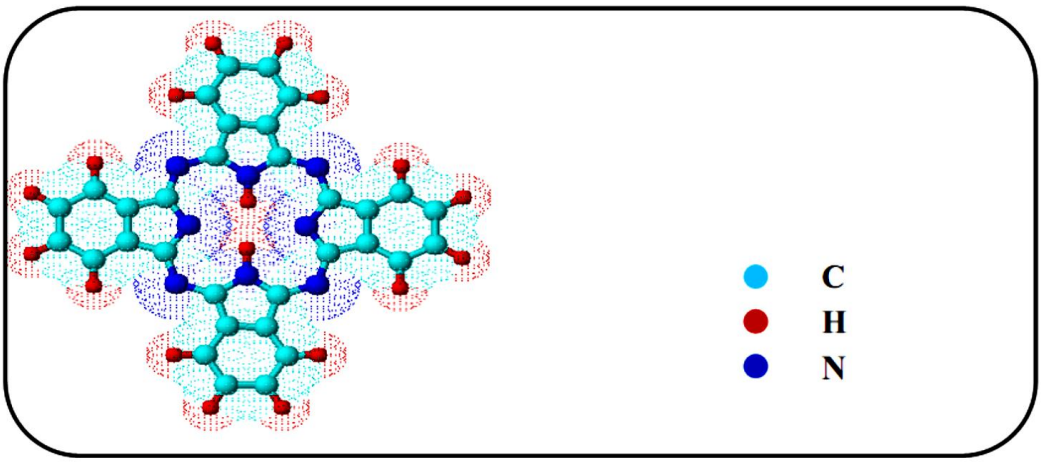
çok bilinen yaklaşımlar π-sisteminin büyümesi, izoindol ünitelerinin sayısının değişimi ve bazı izoindol ünitelerinin diğer heterosiklik halkalarla değişimidir

Ftalosiyaninlerin dikkat çekici bir diğer özelliği de supramoleküler seviyedeki bileşiklerin eldesinde yapı taşı olabilecek potansiyel bileşikler olmalarıdır. Supramoleküler kimya günümüzde moleküler tanıma, kataliz ve enerji taşınımı gibi alanlarda kullanılmak üzere esnek ya da esnek olmayan moleküler cihazların sentetik yapımı üzerine odaklanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ftalosiyanin bileşiklerinin kullanımı ile moleküler akseptor özelliğine sahip yapıların geometrisinin daha iyi kontrolü sağlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

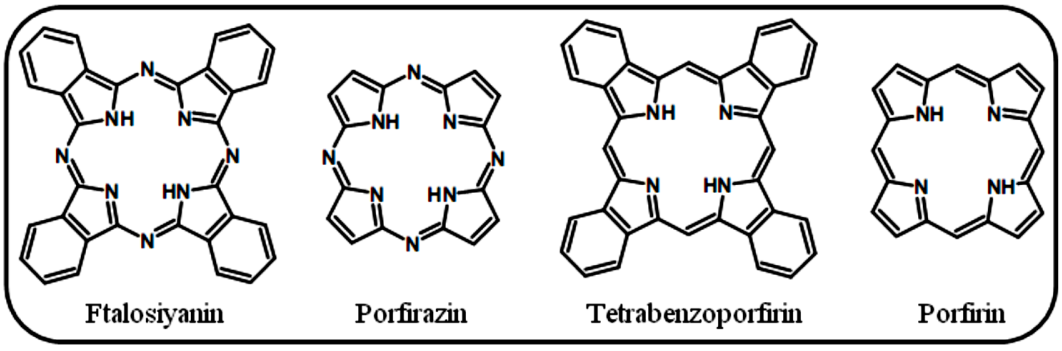
Ftalosiyanin ilk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gas Company (Londra) 'da asetik asit ve ftalimit'den *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir [1]. Benzer şekilde Diesbach ve Von der Weid 1927'de Fribourg üniversitesinde *o*-dibromobenzen'in bakır siyanürle piridin içerisinde 2000 ^{o}C de ısıtılması esnasında mavi renkli bir ürün olarak ftalosiyanin bileşiğini elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [2]. Londra'da Imperial College'da Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda metalsiz ftalosiyaninin yapısı aydınlatılmış ve ftalosiyaninin moleküler yapısını tanımlamışlardır (Şekil 2.1) [3-8]. Ana bileşik 16 hidrojen tarafından çevrelenmiş ve çekirdek merkezinde 2 adet hidrojen atomunun bulunduğu $C_{32}H_{18}N_8$ veya $(C_8H_4N_2)_4H_2$ gibi kimyasal formüllere sahiptir. Linstead, orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin birleşiminden oluşan ftalosiyanin kelimesini ilk defa kullanmıştır. Bu büyük organik molekülün kristal yapısı substitüe olmamış demir ftalosiyanin üzerine yapılan X-ışını difraksiyon yöntemiyle Robertson tarafından aydınlatılmıştır [9-11].



Şekil 2.1 : Ftalosiyanin bileşiğinin şematik gösterimi [9].

Ftalosiyaninler, başlangıç maddelerinin bir veya iki sübstitüent taşımasına göre tetra veya okta sübstitüe olarak ayrıldıkları gibi taşıdıkları grupların aynı veya farklı olmasına göre de simetrik veya asimetrik sübstitüe olarak da ayrılmaktadırlar. Tetra sübstitüe ftalosiyaninler genellikle birbirinden nadiren ayrılabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Ancak tetra sübstitüe ftalosiyaninler organik çözücülerde çoğunlukla okta sübstitüe ftalosiyaninlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve sübstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipol moment ile açıklanır. Uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo sübstitüentlerinin periferal pozisyonlarda ftalosiyaninlere bağlanması bu bileşiklerin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır. Sülfo ve kuartermer amonyum grupları ise ftalosiyaninlerin geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde çözünürlüğünü sağlamaktadır. Ftalosiyaninler periferal konumlarında pentaoksa, tetraaza, tetraoksamonoaza, tetratiya ve diazaditiya gibi ilave makro halkalar bulundurmaları durumunda değişik metal iyonları ile multinükleer yapılar oluşturabilmektedirler [12-17].

Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B_{12} gibi doğal olarak bulunmayan tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyaninlerin porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Porfirindeki CH grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir (Şekil 2.2). 18 π elektronlu düzlemsel bir makro halka olan ftalosiyaninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından aza köprüleriyle bağlanması sonucu oluşmaktadırlar [18].



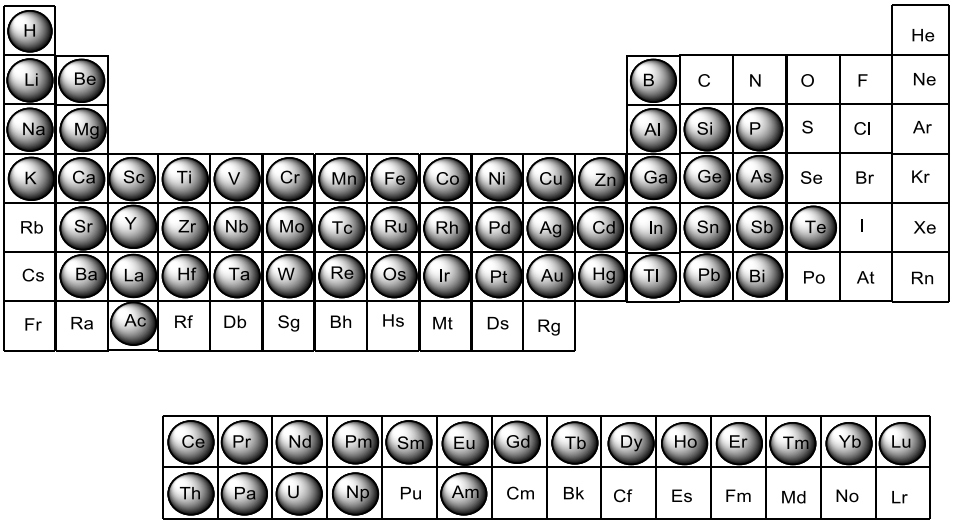
Şekil 2.2: Tetrapirolik makrosiklik bileşikler [18].

Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 °C' ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir

kısmı 900°C' den önce bozunmaz. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozunur. Ftalosiyaninler peryodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedirler. Metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır [19].

Robertson'un metalsiz ftalosiyanin üzerinde yaptığı çalışmalar ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak simetride meydana gelen bu değişmenin sebebi mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarının bağ açılarını değiştirmesidir. 16 üyeli iç makrohalkayı oluşturan bağlar porfirindeki bağlardan daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü, bağları önemli ölçüde küçültmüştür. Bağ uzunlukları ve açılarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunu porfirine göre daha küçük olmasına neden olmaktadır.

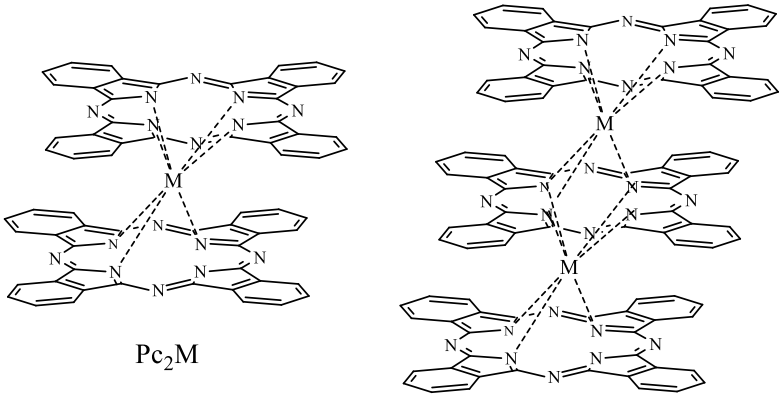
Günümüzde 70'e yakın sayıda değişik element, ftalosiyaninin merkez atomu olarak kullanılmıştır. Neredeyse tüm metaller ve bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı metaloidler ve muhtemelen metal olmayan fosfor, bir ftalosiyanin ligandı ile koordine olabilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerin gösterimi [19] .

Kare düzlem ftalosiyaninin koordinasyon sayısı dörttür. Yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare tabanlı piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır. Ftalosiyanin ligandı, klasik metalli türevlerinin yanında nadir toprak elementleri ile sandviç türü (double-decker veya triple-decter) komplekslerde

oluşturabilmektedir. Bu tür sandviç türü komplekslerde (bisftalosiyanin, $LnPc_2$) bir lantanit iyonu iki ftalosiyanin halkası ile koordinasyona girmektedir. Ayrıca ftalosiyaninler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı ağ tipi polimerik yapılar oluşturabildikleri gibi ko-fasial veya yan sübstitüentlerle birbirine bağlı zincir şeklinde polimerler gibi daha karmaşık yapılarda oluşturabilmektedirler (Şekil 2.4).

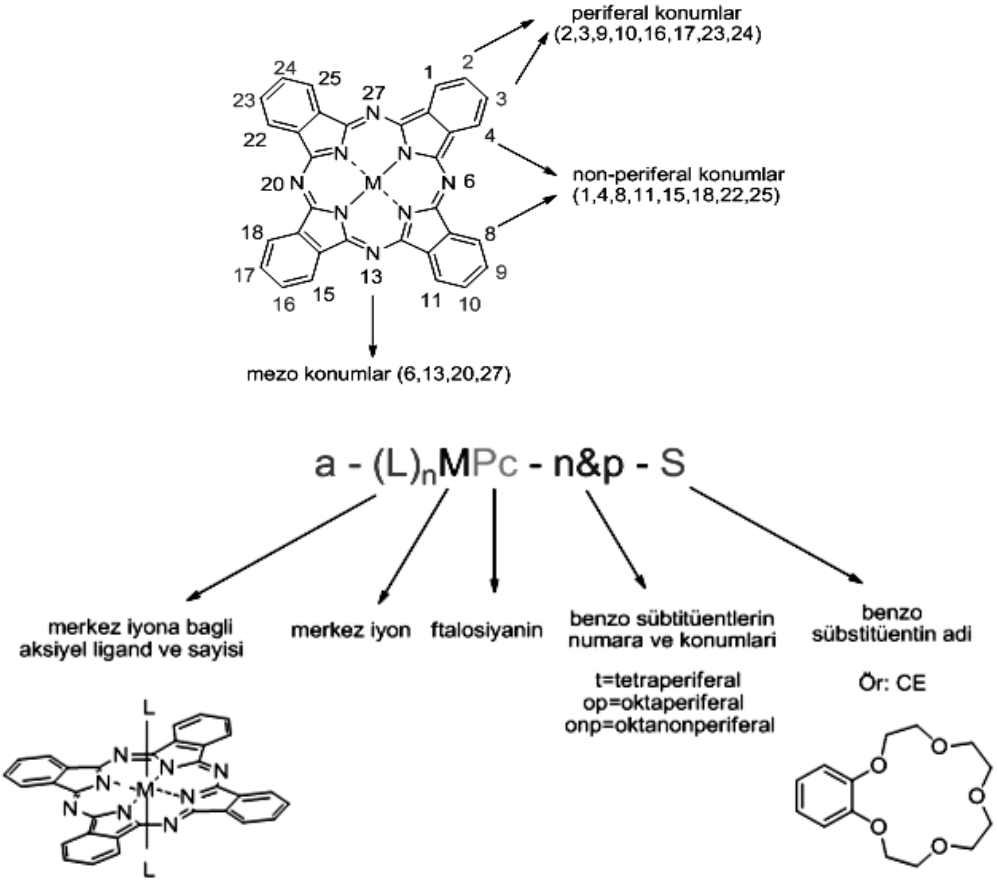


Pc_2M Pc_3M_2

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

2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

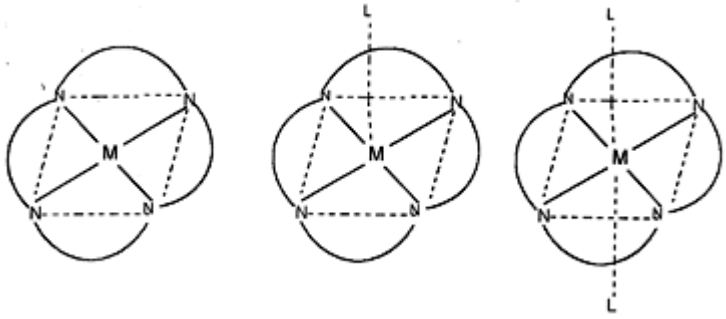
Makrosiklik sübstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal (p) ve 1, 4, 8, 11, 15,18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferal olmayan (np) yerlerdir (Şekil 2.5). t-kısaltması dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-sübstitüte bir Pc'yi ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-tersiyer-butil ftalosiyanin, H_2Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan sübstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bununla beraber, periferal ve periferal olmayan sübstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)-sübstitüe ftalosiyaninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla *o-p* ve *o-np* kısaltmalarıyla gösterilirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilftalosiyaninato Nikel (II), NiPc-nop-C_6 olarak kısaltılır ve C_6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferal olmayan alkil sübstitüentlerini gösterir [20].



Şekil 2.5: Ftalosiyanin halka sisteminin basit isimlendirilme şeması [20].

2.3 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

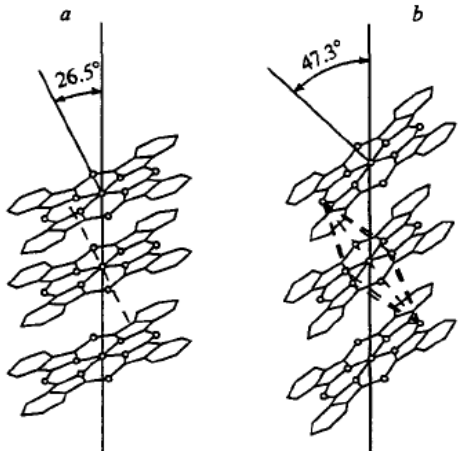
Ftalosiyaninlerin çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt v.s. düzlemsel yapıda ve D_{4h} simetrisindedirler. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dörttür. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal veya oktahedral yapılar oluşur (Şekil 2.6) [21,22].



Şekil 2.6: Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı [21].

Düzlemsellikten sapma 0.3 A°'dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 A°'dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır.

Ftalosiyaninlerin üretim şekline göre bir çok kristal form gözlenmiştir [23]. En önemli kristal yapılar α-formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β-formudur. β-formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α-formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşmaktadır.



Şekil 2.7 : α-MPc ve β-MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi [23].

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri periferal pozisyondaki sübstitüentlerle değiştirilebilmektedir. Bu yönde ilk ürünler, sanayide uzun süre kullanılmış olan sülfolama ve sülfoklorlamayla suda çözünür hale getirilen ftalosiyaninlerdir. İkinci bir yol ise, mono- veya di-sübstitüe ftalikasit türevlerinden metalli veya metalsiz ftalosiyanin sentezidir.

Porfirin ve sübstitüent içermeyen kobalt (II) ftalosiyanin (CoPc) [20] moleküllerinin röntgen yapı analizlerinde pirolik α,β-karbon bağının β,β-karbon bağından oldukça uzun olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler, π-elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir. Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π-elektron sistemiyle *Hückel* kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da iki değerlikli bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır.

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki isoindolin hidrojen atomları, metal iyonlarıyla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar. Metalli ftalosiyaninlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ürün verimini arttırdığından, metalli ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksek olmaktadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde metal atomunun önemi büyüktür. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygunsa molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı, ftalosiyanin boşluk çapından (1.35 Å) büyük ya da çok küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler kovalent ve elektrovalent olmak üzere ikiye ayrılırlar. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitlerin, sulu alkol ve su ile verdikleri reaksiyon sonucunda metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları etkileştirildiğinde, lityum ile tuzun katyonu yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin elde edilir.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Vakumda 400-500°C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışında anorganik asitlerle etkileştilerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Ftalosiyaninler potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler [24-27].

Metalli ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak görev yaparlar. Alkanlar, olefinler ve aromatikler, alkoller, aldehitler, fenoller, aminler ve polimerler, demir, bakır veya kobalt ftalosiyanin ortamında moleküler oksijen ile yükseltgenirler. Ftalosiyaninler tarafından katalizlenen reaksiyonlar; hidrojenasyon, dehidrojenasyon, polimerizasyon, izomerizasyon, redüktif dehalojenasyon, hidrojenatif termal kraking, otooksidasyon, epoksidasyon, dekarboksilasyon ve Fischer-Tropsch sentezidir.

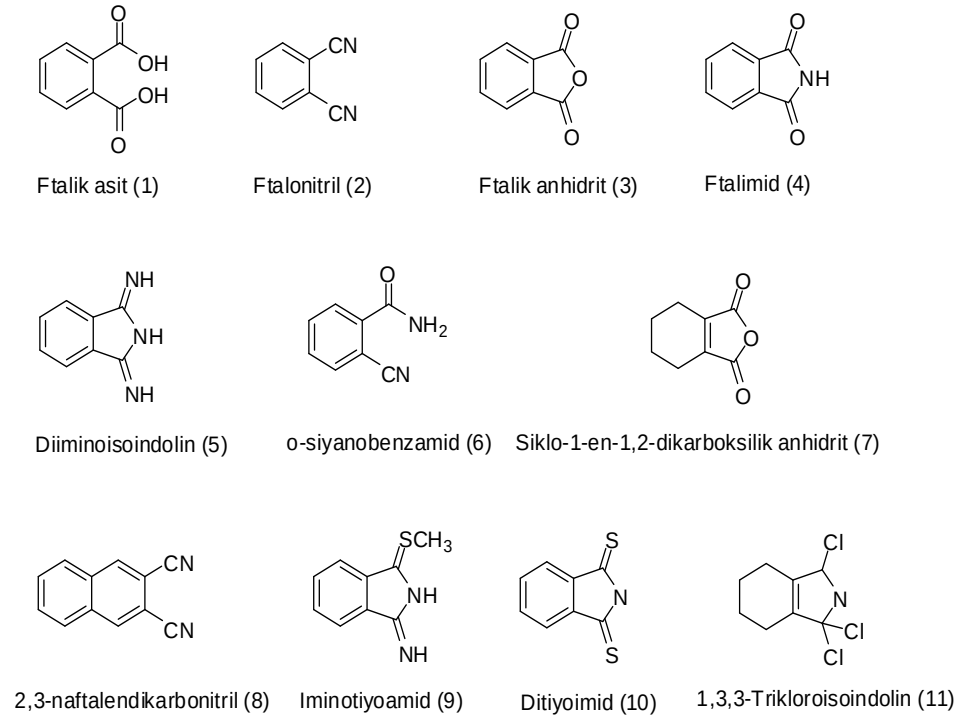
2.4 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

2.4.1 Metal içeren ftalosiyaninlerin sentezi

Sübstitüe olmamış ftalosiyaninler, genellikle ftalik asitten türetilen başlangıç materyalinin tek basamaklı kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenir. Ftalosiyanin sentezinde kullanılan diğer türevler ise o-siyanobenzamid, ftalik anhidrit, ftalimid, o-dibromobenzen, diiminoisoindolin ve ftalonitril gibi ortodikarboksilik asit türevlerinden elde edilirler (Şekil 2.8).

Ftalik asit türevleri, yüksek sıcaklık, yüksek basınç veya katalizör kullanımı gibi sert koşullar gerektirmesine rağmen maliyetlerinin düşük olmasından ötürü endüstriyel ölçeklerde Pc sentezinde kullanılmaktadırlar. Laboratuar ölçekli çalışmalarda ise çoğunlukla ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilin; metal tuzu, baz ve yüksek kaynama noktasına sahip bir solvent varlığında siklotetramerizasyonu sonucu yüksek verimlerde metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir [28].

Metalli ftalosiyanin kompleksi, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H_2Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.



Şekil 2.8 : Temel ftalosiyanin başlangıç maddeleri.

Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon yöntemleri vardır. Metalsiz ftalosiyanin genellikle 1930'larda Linstead tarafından kullanılan metodlardan biri ile hazırlanır. Bu metotta, ftalonitril bileşiğinin silotetramerizasyonu alkol (1-pentanol, 1-oktanol, vb...) içerisinde çözünen lityum, sodyum veya

magnezyum metalinin çözeltisine katılıp kaynatılması ile gerçekleştirilir. Oluşan bu ftalosiyaninlerin sulu asit çözeltisi kullanılarak demetalizasyonu sonucu H_2Pc türevleri hazırlanabilir [29]. Baumann ve grubu, ftalonitril bileşiğinin siyano grubuna alkoksit anyonunun nükleofilik atağı sonucu oluşan 1-alkoksi-3-iminoizoindolenin ara bileşiğinin indirgenip ardından halkalaşmasıyla ftalosiyanin bileşiğinin eldesi metodunu önermişlerdir [30].

Sübstitüe olmamış ftalosiyaninler çoğu organik çözücü içerisinde düşük çözünürlüğe sahiptirler. Bundan ötürü, bu materyallerin soxhlet ekstraksiyonu, vakum altında tekrarlı süblimasyonu veya sülfürik asit ve sudan kristallendirilmesi ile çok yüksek verimlerde saf ftalosiyaninler elde edilebilmektedir. Bunun yanında, benzen halkasının periferal ve non –periferal pozisyonlarına sübstitüentlerin eklenmesiyle çözünürlük arttırılabilir.

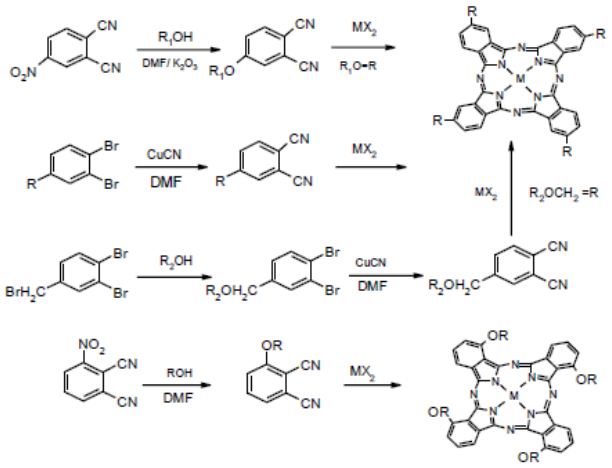
2.4.2 Sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferal (p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve periferal olmayan (np=1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırırlar. Halkanın uygun gruplar ile sübstitüsyonu sonucu sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değiştirilebilir. Birçok durumda, sübstitüe ftalosiyaninler istenen sübstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler.

2.4.2.1 Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

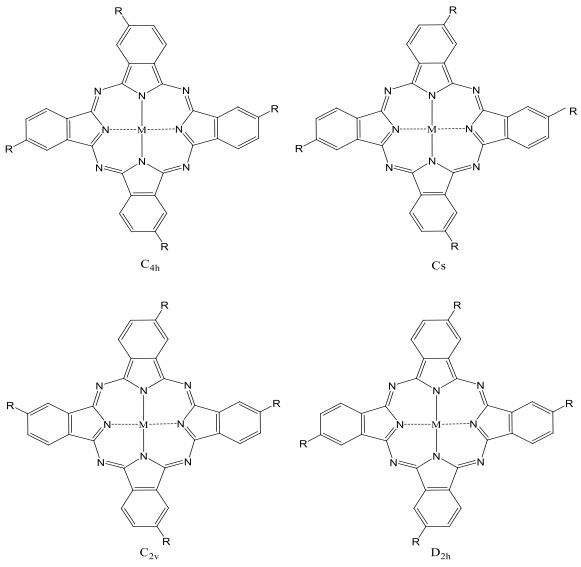
Tetrasübstitüe ftalosiyaninler sübstitüentlerin makrosiklik yapıdaki pozisyonuna göre periferal ve non-periferal olmak üzere ikiye ayrılır.

Periferal sübstitüe ftalosiyaninler 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal sübstitüe ftalosiyaninlerde başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır. Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan yaygın yol, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yerdeğiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla sübstitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.9). Önemli özelliklere sahip pek çok tetra sübstitüe ftalosiyaninler bu yolla hazırlanır [31-34].



Şekil 2.9 : Tetra sübstitüe ftalosiyanin sentezi [31].

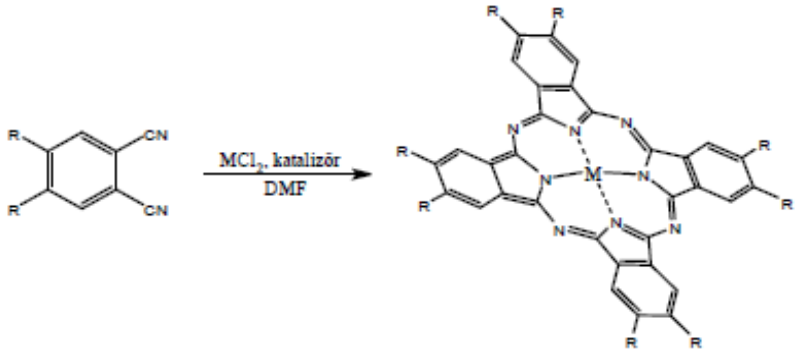
Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde monosübstitüe bir başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu sonucunda D_{2h}, C_{4h}, C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı istatistiki olarak 4:2:1:1 oranında yapısal izomeri karışım şeklinde elde edilir. (Şekil 2.10). Bu izomerlerin ayrılmasında 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 2.10 : Tetrasübstitüe ftalosiyaninin yapısal izomerleri.

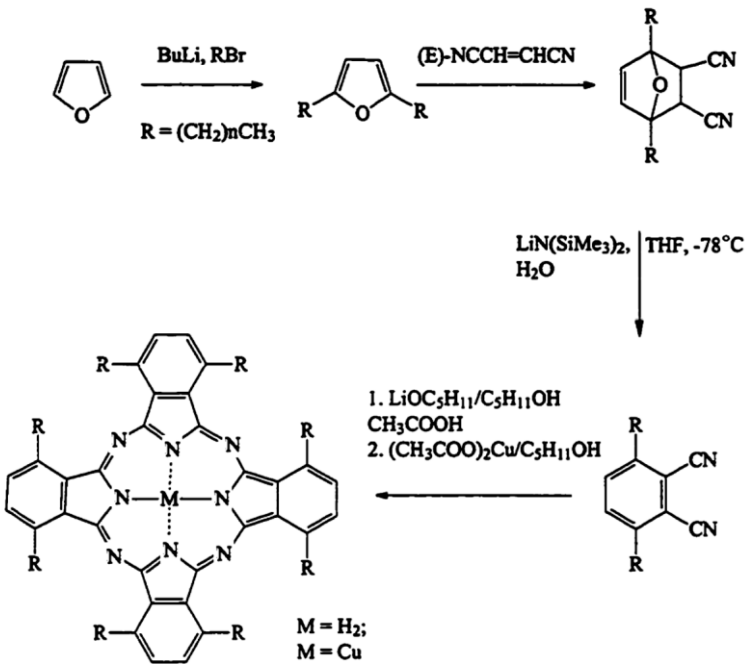
2.4.2.2 Okta sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Başlangıç maddesinin sübstitüsyon konumuna bağlı olarak 1,4,8,11,15,18,22,25-(non-periferal) veya 2,3,9,10,16,17,23,24-(periferal) okta sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri elde edilebilir. Oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezindeki en önemli avantaj tetra sübstitüe ftalosiyaninlere göre daha az ve saf izomer oluşumu dolayısıyla saflaştırılmalarının daha kolay olmasıdır. Okta sübstitüe ftalosiyaninler, 4,5-disübstitüe ftalonitrillerin siklotetramerizasyonları ile hazırlanabilirler. Okta sübstitüe ftalosiyaninler özellikle likit kristal [35] ve non-lineer optik [36] uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : 4,5-disübstitüe ftalonitrilden oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi [35].

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 2.12). 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 [37-39].



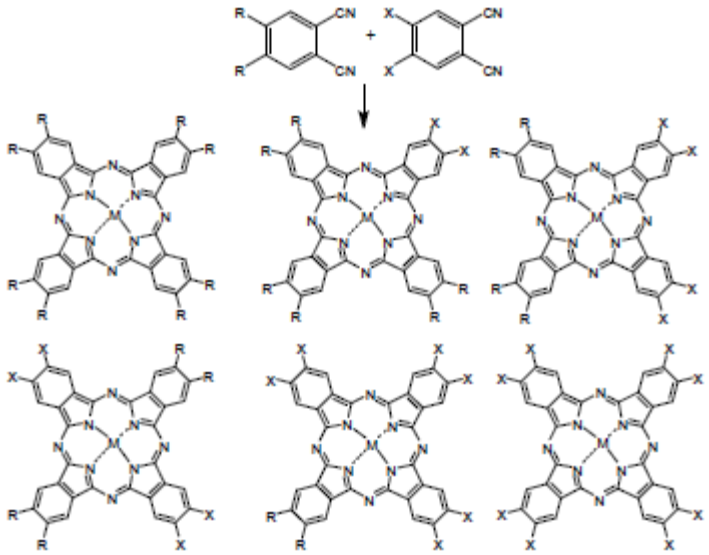
Şekil 2.12 : Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi [33].

2.4.2.3 Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Son yıllarda araştırmacılar, asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde seçici metodlar bulmak için gayret etmektedirler. Asimetrik yapılar genellikle iki farklı izoindol ünitesi (A ve B) içermektedirler. Hedeflenen ürünün türüne göre spesifik yaklaşımlar uygulanabilmektedir. A_3B türü bir asimetrik ftalosiyanin sentezi için üç farklı yöntem vardır. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyanin yaklaşımı ve polimer destekli sentez yöntemidir.

2.4.2.3.1 İstatiksel kondenzasyon yöntemi

Simetrik sübstitüe ftalosiyaninler genellikle ftalonitrillerin veya 1,3 - diiminoizoindolinlerin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile sentezlenirler. Asimetrik ftalosiyaninler ise farklı sübstitüentler taşıyan iki başlangıç maddesinin kondenzasyonundan elde edilirler. Asimetrik veya düşük simetrili ftalosiyaninler periferal pozisyonlarındaki sübstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar. Temelde seçiciliği olmayan bu yöntemde altı farklı ürün elde edilmekte, istenilen makro halkayı ayırmak için kromatografik teknikler gerekmekte ve genellikle ftalosiyanin moleküllerinin agregasyon eğilimleri bu tip istatistiksel karışımların birbirinden ayrılmasını güçleştirmektedir (Şekil 2.13). Bu yöntem kullanılarak seçilmiş bir ürüne ulaşılamamasına rağmen, hedeflenen ürünün verimini arttırmak için bazı yaklaşımlar geliştirilmiştir.



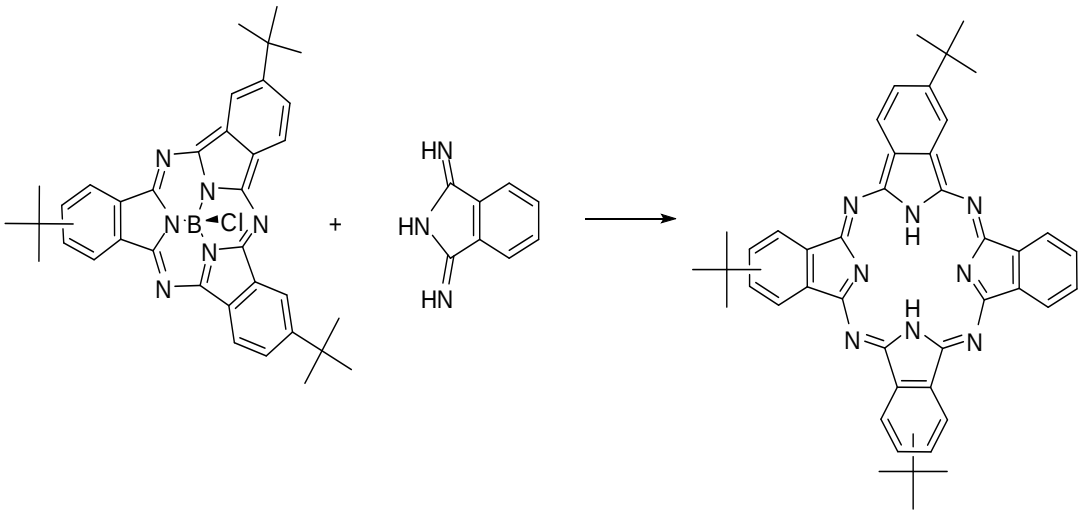
Şekil 2.13 : İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik Pc Sentezi [40].

Başlangıç maddelerinin (A ve B) miktarı kontrol edilerek istenilen A_3B türevinin verimi arttırılabilir. Aynı reaktiviteye sahip iki ftalonitril türevinin 3:1 oranı kullanılarak yapılan reaksiyondan A_4 % 33, A_3B % 44 ve diğer çapraz kondenzasyon ürünleri ise % 23 ile elde edilirler. Genellikle 3:1 molar oranı istenilen ürünün % 10-20 verimle elde edilmesini sağlamaktadır [40]. Bu tür istatistiksel kondenzasyon yöntemlerde hedeflenen yapının reaksiyon karışımından kromatografik yöntemlerele ayrılmasını kolaylaştırmak için, daha çok çözünürlük özellikleri ve reaktiviteleri birbirinden farklı olan başlangıç maddeleri tercih edilmektedir. 3,6-pozisyonunda tert-butil grupları veya hidrokarbon zincirleri gibi grupları taşıyan başlangıç maddeleri, hem A_3B ürününün saflaştırılmasını kolaylaştırmakta hem de ftalosiyaninin çözünürlüğünü arttırıp makrohalkanın agregasyonunu azaltmaktadır [41].

2.4.2.3.2 Subftalosiyanin yaklaşımı

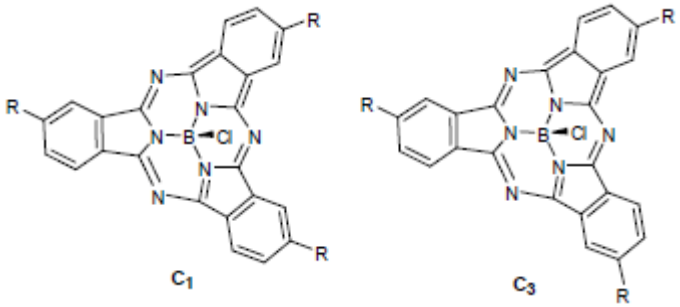
Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerden biri de subftalosiyanin yöntemidir [42]. AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılan bu yöntem ilk defa Kobayashi ve grubu tarafından 1990 yılında uygulanmıştır (Şekil 2.14) [43]. Geometrik olarak gergin olan subftalosiyanin çekirdeği diiminoizoindolin (veya süksinimid) türevinin varlığında hızlı bir şekilde açılmakta ve A_3B asimetrik yapısını oluşturmak için diiminoizoindolin ile halka genişlemesi reaksiyonu vermektedir. Bu reaksiyon pek çok durumda oldukça seçici

ve etkilidir. Ayrıca daha önce sentezlenemeyen ftalosiyaninlerin sentezlenmesine de olanak sağlamıştır.



Şekil 2.14 : Subftalosiyanin yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi.

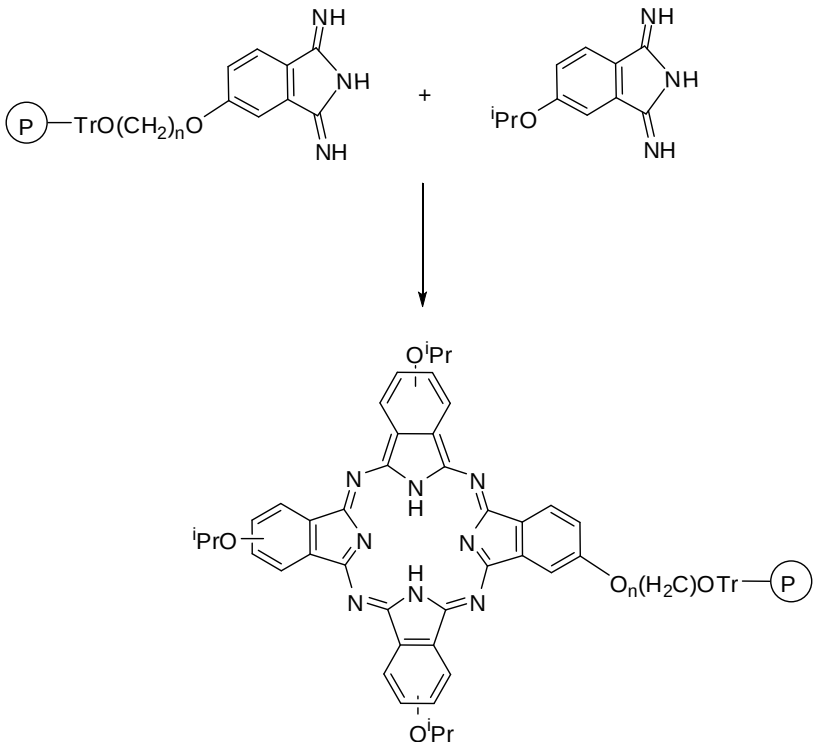
14 π -elektronuna sahip koni şeklindeki subftalosiyaninler, ftalonitrillerden hazırlanırlar ve iki yapısal izomerin (C_1 ve C_3) karışımı halinde bulunurlar (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : Subftalosiyaninlerin yapısal izomerleri [43].

2.4.2.3.3 Polimerik destek yöntemi

AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılan yöntem Leznoff ve Hall tarafından geliştirilmiştir (Şekil 2.16) [44]. 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 2.16 : Polimerik destek yöntemiyle asimetrik sübstitüe ftalosiyanin sentezi.

Bu yöntemdeki en önemli kısıtlama ise kullanılacak olan ftalonitrillerdeki fonksiyonel grupların polimere bağlanıp daha sonra yine polimerden ayrılabilecek gruplar olması gerektiğidir. Ancak son yıllarda gerek katı-faz teknolojisindeki ilerlemeler ve gerekse pek çok katı fazın ticari olarak yaygın bir şekilde bulunabilmesi bu yöntem ile asimetrik ftalosiyaninlerin sentezinde oldukça ümit verici bir gelişme olmuştur.

2.4.3 Mikrodalga yöntemiyle ftalosiyanin sentezi

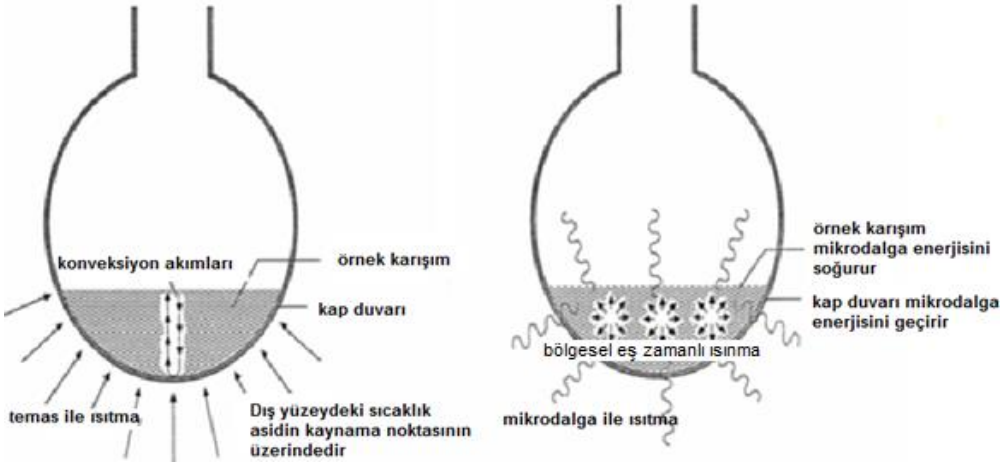
2.4.3.1 Mikrodalga yönteminin temeli

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 nm 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 2.17).



Şekil 2.17 : Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma [45].

Mikrodalga fotonlarındaki enerji, moleküler bağlanmanın sağlanması için gerekli olan hidrojen-oksijen ya da karbon-karbon bağ enerjilerinden 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.

2.4.3.2 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.

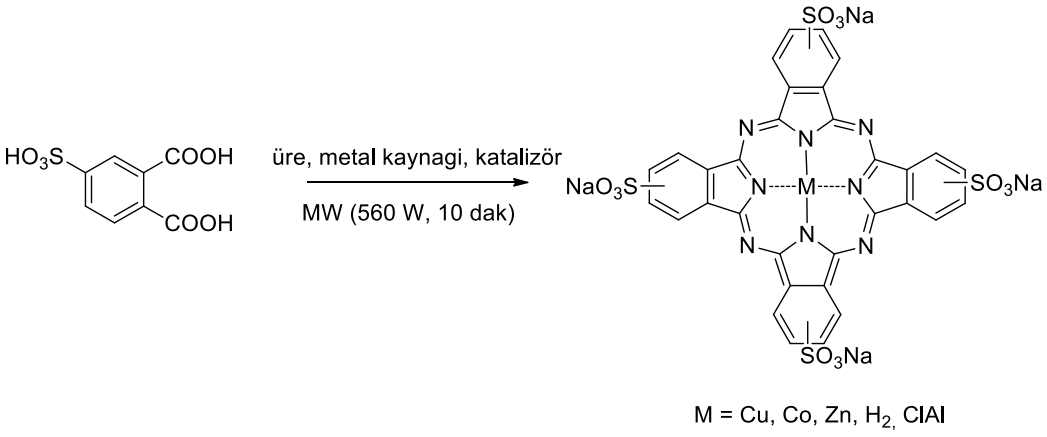
5. Reaksiyon karışımı yüzeyden ısıtılmadığından aşırı ısınmalara veya yanmalara neden olmamaktadır.

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.

2.4.3.3 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 [45-47]. 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 2.18). 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 [48].



Şekil 2.18 : Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanin sentezi.

2.5 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 eğilimlerinden 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.

2.5.1 Ftalosiyaninlerin IR spektrumları

Ftalosiyaninlerin IR spektrumları görünüşte son derece karmaşık fakat birbirlerine benzerdir. Ftalosiyaninlerin ana çekirdeğine ait IR spektrumlarında görülen temel pikler, 3030 cm^{-1}'deki aromatik C-H titreşim gerilme pikleri, 1600 ve 1475 cm^{-1}'deki aromatik halka iskeletine ait C=C titreşim pikleri, 750-790 cm^{-1} arasındaki düzlem dışı C-H gerilme pikleridir. Bu piklerin hepsi aromatik ftalosiyanin halkasına aittir. Metalsiz ftalosiyaninler, metalli ftalosiyaninlerden 3298 cm^{-1}'deki halka içi N-H grubuna ait gerilme titreşim piklerinin varlığı ile ayırabiliriz [49].

2.5.2 Ftalosiyaninlerin ^{1}H NMR spektrumları

^{1}H NMR sinyalleri simetrik ftalosiyaninlerde genellikle düşük alan bölgesinde ortaya çıkarlar. Bunun sebebi ftalosiyanin halkasının içinde yer alan indirgenmiş ikinci alanın perdelememe etkisidir. Periferal ve non-periferal hidrojen atomlarının dengeye gelmeleri, sübstitüe grup içermeyen ftalosiyaninler için aynı şiddette gerçekleşmektedir. Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerde ^{1}H NMR sinyalleri genellikle geniş pikler şeklindedir. Çünkü tetra-sübstitüe ftalosiyaninler izomer karışımı şeklinde bulunurlar. Okta-sübstitüe ftalosiyaninler tek izomer şeklinde bulunduklarından dolayı daha düzgün ve dar pikleri içeren ^{1}H NMR spektrumlarına sahiptirler.

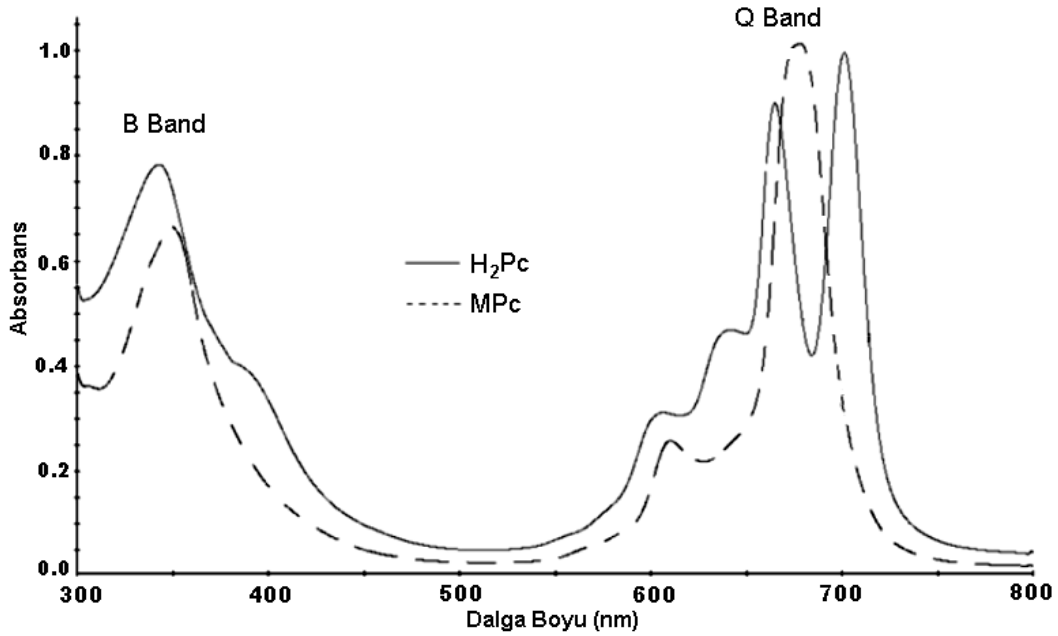
Ftalosiyaninlerin eksenel kısımlarına yeni grupların bağlanması ile ^{1}H NMR spektrumları daha karmaşık hale gelir. Bağlanan grubun yapısına ve özelliklerine

göre, ftalosiyanine ait ^{1}H NMR pikleri daha düşük veya kuvvetli alana kayabilirler. Genellikle halkaya elektron veren gruplar, ^{1}H NMR piklerini düşük alan bölgesine kaydırırken, halkadan elektron çeken gruplar, ^{1}H NMR piklerini yüksek alan bölgesine kaydırlar. Ftalosiyanin halkasının non-periferal kısmından herhangi bir grubun bağlanması durumunda ^{1}H NMR spektrumundaki piklerde gözlenen kaymalar, halkanın periferal kısmından herhangi bir grubun bağlanmasına kıyasla daha büyük olmaktadırlar [50].

Metalsiz ftalosiyaninlere ait ^{1}H-NMR spektrumlarında halka içindeki N-H grubuna ait ^{1}H-NMR pikleri spektrumun eksi bölgesinde geniş ve yayvan bir pik olarak gözlenmektedir. Bu olayın sebebi, ftalosiyanin halkasının aromatik yapısının bir kanıtı olarak, manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymaların düşük alan bölgesinde gözlenmesidir [51].

2.5.3 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları

Şekil 2.19'da MPc bileşiklerinin tipik elektronik absorpsiyon spektrumu gösterilmektedir. Bu spektrum görünür bölgede iki ayrı elektronik geçiş bandı içermektedir. Bu bantlar görünür bölgede nispeten daha şiddetli olan Q bandı (600–800 nm) ve UV bölgesindeki B bandı (Soret) (300–400 nm) bölgelerindedir [52].



Şekil 2.19 : MPc ve H_2Pc için tipik elektronik absorpsiyon spektrumları [52].

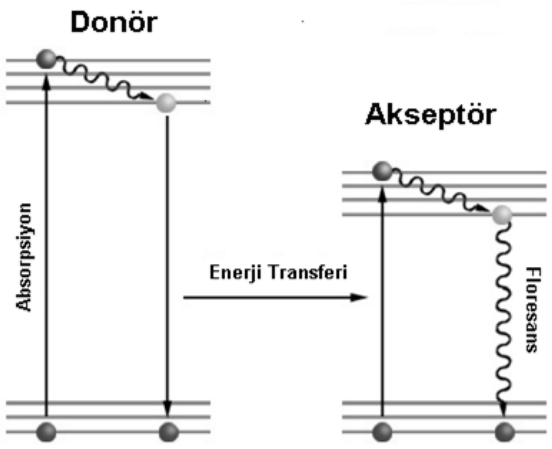
Ftalosiyanin halkasının en yüksek enerjiye sahip dolu moleküler orbitali (HOMO) $a_{1u(g)}$ ve $a_{2u(g)}$ moleküler orbitalleridir. Aynı şekilde, ftalosiyanin halkasının en düşük enerjiye sahip boş moleküler orbitali (LUMO) $e_{g(g)}$ moleküler orbitalidir. Metalli ftalosiyaninlerin Q bandı, $a_{1u(g)}$, $a_{2u(g)}$ moleküler orbitallerinden e_g moleküler orbitaline elektron geçişleri ve B bandı b_{2u} moleküler orbitalinden, e_g moleküler orbitaline elektron geçişleri sebebiyle oluşurlar. $\pi \rightarrow \pi*$ geçişleri olan Q bantlarında metalsiz ftalosiyaninler nispeten eşit şiddette çift bant verirken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Bu farkın nedeni; metalli ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere geçişte simetrinin azalması (D_{4h}'dan D_{2h}' e geçiş) ve LUMO' da dejenerasyon olması sonucu metalsiz ftalosiyaninlerde Q bandında yarılma gözlenmesidir. Metalli ftalosiyaninlerde 650-750 nm'de Q bandı vermekte olup bu da HOMO→LUMO geçişine karşılık gelmektedir. Ftalosiyaninlerin gösterdiği diğer elektronik geçiş bantları ise N, L ve C bantlarıdır. Bu bantlar bazı diamanyetik metalli ftalosiyaninlerin (ZnPc ve MgPc gibi) temel hal elektronik absorpsiyon spektrumları içersinde 300 nm' den daha düşük dalga boylu yüksek enerjili elektron geçişleri sebebiyle oluşurlar [53].

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 [54]. 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 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 [55]. 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.

2.5.4 Ftalosiyanin bileşiklerininde floresans enerji transferi

Floresans rezonans enerji transferi (FRET), uyarılmış verici bir florofor grup ile uygun bir alıcı florofor grup arasında mesafeye bağımlı ışımasız bir enerji transfer mekanizmasıdır. Uzaklığa olan duyarlığı nedeniyle, FRET moleküler düzeyde etkileşimleri araştırmak için kullanılmıştır. FRET tekniğindeki son gelişmeler artan konumsal çözünürlük, mesafe ve hassasiyet tespiti gibi niteliksel ve niceliksel gelişmelere neden olmuştur.

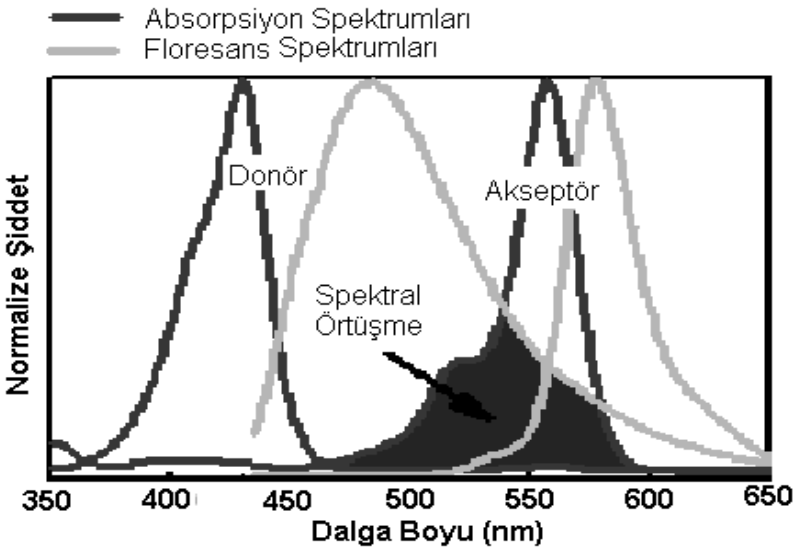
Floresans rezonans enerji transferi mekanizması, uyarılmış elektronik durumda olan ve uyarılma enerjisini ışımasız klasik yolla uzun menzilli dipol-dipol etkileşimleri aracılığıyla yakındaki bir alıcı florofor gruba transfer edebilecek bir adet donör florofor grup içerir. Enerji transferini destekleyen teori, enerji transferi yapmaya müsait titreşimli bir dipola sahip uyarılmış elektronik durumda olan florofor grubun benzer bir rezonans frekansına sahip ikinci bir dipol ile etkileştirilmesi mantığına dayanmaktadır [56]. Bu bağlamda, rezonans enerji transferi aynı frekansa sahip ve benzer titreşim davranışı gösteren gruplar arasında gerçekleşir. Buna karşılık, ışınımsal enerji transferi emisyon ve foton reabsorbsiyonu gerektirir. Ayrıca enerji transferi, donör ve akseptör grupların fiziksel boyutlarına, optik özelliklerine, ölçüm alınan kabın geometrisi ve uyarılma dalgasının geliş yönüne bağlıdır (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 : FRET prosesi için jablonski diyagramı [56].

FRET prosesinin meydana gelmesi için temel birkaç kriter vardır. Öncelikle, donör molekülünün floresans emisyon spektrumu ile akseptör florofor molekülün absorpsiyon veya uyarılma spektrumları arasında örtüşme olmalıdır (Şekil 2.21). İki florofor (donör ve akseptör) grup birbirine (genellikle 1-10 nm) yakın olmalıdır.

Donör ve akseptör grupların geçiş dipol yönelimleri yaklaşık birbirine paralel olmalıdır. Son olarak, donör molekülünün floresans ömrü, FRET prosesinin gerçekleşmesine imkan sağlayacak düzeyde yeterince uzun olmalıdır [57].



Şekil 2.21 : İdeal donör-akseptör çiftine ait absorpsiyon ve floresans spektrumu [57].

Bir fluoresans işlemindeki kuvantum verimi veya kuvantum etkinliği, basitçe, ışıyan moleküllerin sayısının toplam uyarılan moleküllerin sayısına oranı olarak tarif edilir. Fluoresein gibi çok yüksek bir fluoresans molekül için kuvantum verimi, bazı koşullarda, 1'e ulaşır. Hissedilir derecede ışıma göstermeyen kimyasal maddelerin verimi sıfıra yakındır. Kuantum verimi gösterilen denklemle hesaplanabilir.

$$\Phi_T = \Phi_T^{Std} \cdot \frac{\Delta A_T \cdot \varepsilon_T^{Std}}{\Delta A_T^{Std} \cdot \varepsilon_T} \qquad \textbf{(2.1)}$$

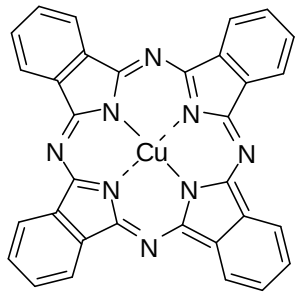
2.6 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

2.6.1 Boya

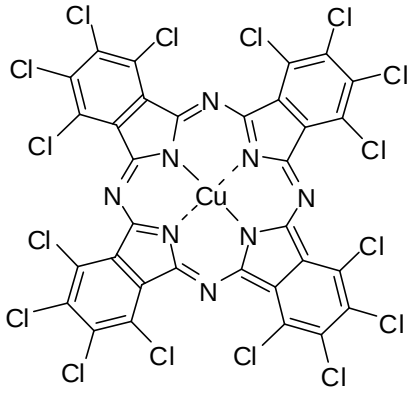
İlk defa 1907 yılında iki Alman kimyacı A. Braun ve J.Tcherniac tarafından bulunan mavi renkli bilinmeyen bir madde olan ftalosiyaninden sonra, 1927 yılında İsviçre de iki araştırmacı çalışmaları sırasında kazara bakır ftalosiyanin, bakırnaftaftalosiyanin ve oktametil bakır ftalosiyanin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Ancak bu renkli maddenin gerçek keşfi sadece beyaz renkli ürünün oluşması beklenen reaksiyon balonunda mavi renkli bir maddenin oluşması ile Scottish Dyes şirketi tarafından

yapılmıştır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile bakır ftalosiyanin ilk kez 1933 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürme ile α-tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır (Şekil 2.22). Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β-tipi taneciklere dönüşmesini engellemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra bakır ftalosiyaninin çözünürlüğünü arttırıcı bir veya daha fazla sülfo grubu içeren türevleri sentezlenmiştir [58]. Örneğin Direct Blue 86 sülfonik asit grubu taşıyan bakır ftalosiyaninin sodyum tuzu iken Direct Blue 199 ise amonyum tuzudur. Sülfonik asit grubuna sahip bakır ftalosiyaninlerin amin tuzları ise solvent boyalar olarak adlandırılmaktadırlar. Çünkü bu tür ftalosiyaninler pek çok solventte oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Örneğin Solvent Blue 38 ve Solvent Blue 48 bu tür ftalosiyaninlere örnek olarak verilebilir. Phthalogen Dye IBN ise amin grubu taşıyan kobalt ftalosiyanin türevidir.

Mükemmel mavi ve yeşil renklere sahip ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu gün endüstrinin gittikçe artan talebini karşılamak üzere yılda binlerce ton ftalosiyanin mavi ve yeşil boyar madde olarak üretilmektedir.



Phthalocyanine Blue BN



Phthalocyanine Green G

Şekil 2.22 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri.

2.6.2 Sensör yapımı

Ftalosiyaninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [59]. Farklı molekülerin neden olduğu bu değişim değişik metotlarla

incelenip kaydedilebilmektedir [60-64]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyaninler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabiliyor olması ftalosiyaninlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleride ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir [65-67]. Merkezdeki metal atomu veya aksiyal pozisyonda bulunan ligandlar ftalosiyanin molekülünün kimyasal özelliklerini etkileyebilmektedir. Ayrıca pek çok simetrik ve asimetrik ftalosiyanin molekülünün sentezi mümkündür. Değişik özelliklere sahip ftalosiyaninlerin sentezlenebiliyor olması, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısınında artmasını sağlamaktadır. Geniş ftalosiyanin ailesi içinde özellikle double-decker ftalosiyaninler, eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle bu uygulamalar için çok daha uygun bileşiklerdir. Kendi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişikliğin bile kolaylıkla ölçülebilmesini sağlamaktadır.

2.6.3 İnce filmler

İnce filmler yaklaşık 1μm kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır ve genellikle elektronik yarıiletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar hafızası gibi bazı alanlarda ise özellikle ferromanyetik ince filmler tercih edilmektedir. İnce film yapımında, vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodget gibi farklı teknikler kullanılabilmektedir.

Kimyasal buhar depolama (CVD), yüksek saflıkta ve performansta katı malzemelerin elde edilmesinde kullanılan bir prosestir. Bu yöntemde substrat, istenilen yapıyı oluşturacak şekilde kendisiyle reaksiyona girebilen uçucu bir maddeye maruz bırakılır. Bu temas sırasında istenmeyen uçucu yan ürünlerde oluşmaktadır. Oluşan yan ürünler reaksiyon ortamından geçirilen gaz akışıyla uzaklaştırılır. CVD yöntemi, atmosfer basıncında, düşük basınçta ve ultrayüksek vakumda yapılabilmektedir.

Kolloidal bir süspansiyon olan sol-jeller, katı oluşturabilen jellerdir. Sıvıdan katı yapıya geçişi içeren bu yöntemde, gözenekli jel saf oksit malzemeler ile yüksek sıcaklıkta yakılmakta ve kimyasal olarak saflaştırılmaktadır. Doplama yapılarak

jellere farklı özellikler kazandırılabilinmektedir. Bu yöntem seramik üretim proseslerinde veya metaloksitlerin ince filmlerinin yapımında kullanılmaktadır. Sol-jel esaslı malzemeler ayrıca optik, elektronik, uzay ve sensör gibi pek çok alanda da kullanılabilmektedir.

Spin kaplama, düz yüzeyler üzerinde ince filmlerin oluşturulduğu bir yöntemdir. Bu teknikte substratın üzerinde genellikle çözücünün aşırısı bulunur. Sıvının, merkezkaç kuvvetinin etkisi ile yayılabilmesi için substrat belirli bir hızda döndürülür. Bu işlem için spinner adı verilen cihazlar kullanılır. Döndürme işlemine film istenilen kalınlığa ulaşıncaya kadar devam edilir. Uygulanan çözücü uçucudur ve spinner ne kadar yüksek hızda döndürülürse filmin kalınlığıda o kadar ince olur. Çözeltinin konsantrasyonu ve çözücü, filmin kalınlığını etkileyen diğer faktörlerdir.

Değişik kalınlığa ve tanecik boyutuna sahip ftalosiyanin ince filmleri hazırlanabilmektedir. Bu tür ince filmlerin yapısal değişimleri, yüksek çözünürlüğe sahip X-ray difraksiyonu ile incelenebilmektedir. Ftalosiyanin ince filmlerinin yapımında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır.

2.6.4 Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir (Şekil 2.25). Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadırlar.

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan elektrokromik ftalosiyaninler, nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanin bileşikleridir. $LnPc_2$ genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, $LnHPc_2$ formülü ile gösterilen mavi renkli diğer bir ürüne geçilebilir. Bisftalosiyaninin indirgenme ürünü olan [Pc^{2-} $LnPc^{1-}$] oldukça ilginç spectral, 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 gösterilebilir [68]:

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

$$(Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{2-})^- \rightleftharpoons (Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^-)^0 \rightleftharpoons (Pc^-Ln^{3+}Pc^-)^+ \quad \textbf{(2.2)}$$

Mavi Yeşil Turuncu

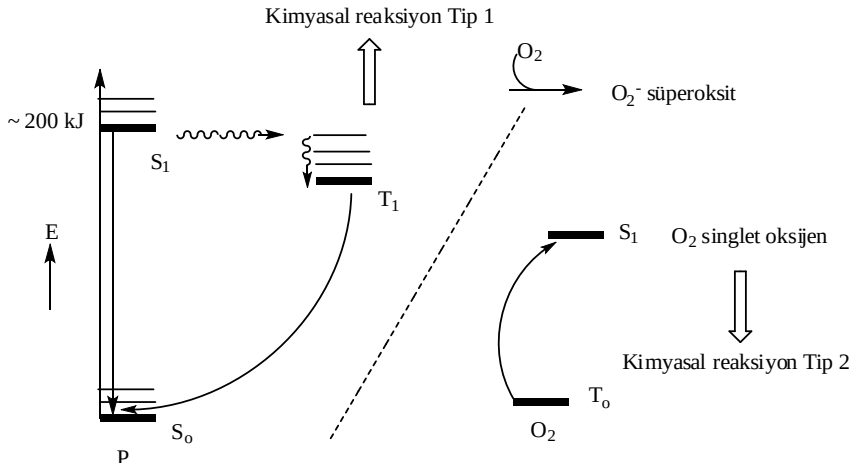
2.6.5 Fotodinamik terapi

Işığın, tek başına veya kimyasal bir madde ile birlikte olan faydalı ve terapik etkisi insanoğlu tarafından uzun yıllardır bilinmektedir. Örneğin solaryum, eski Yunan ve Roma yerli mimarisinin bir örneğidir. Hindistan da ise furokomarin adlı kimyasal maddeyi içeren bitkiler güneş ışığı altında vitiligo denilen bir cilt hastalığının tedavisinde kullanılmaktaydı [69]. Finsen'in fototerapi ile ilgili çalışmaları ışığın modern tıpta da kullanılabileceğinin bir kanıtı olmuştur. Fotodinamik etki ilk olarak Raab tarafından 1900 yılında keşfedilmiştir. 1913 yılında Meyer Betz, fotodinamik etkiyi insan vücudunda gözleyebilmek için kendine 200 mg hematoporfirin enjekte edip güneş ışığına çıktığında yüzünde ve ellerinde birtakım zararların oluştuğunu gözlemiştir. Auler ve Banzer 1942 yılında, porfirin verilmiş denek hayvanını UV ışık altına incelemişlerdir. Daha sonraki yıllarda Diamond ve grubu hassaslaştırılmış tümörlere görünür ışık ile zarar verilebileceğini tespit ederken, 1976 yılında ilk klinik uygulamalara başlanmıştır. 1993 yılından beri fotofirin Kanada, Amerika, Japonya ve bazı Avrupa ülkelerinde, çeşitli kanser türlerinin tedavisi için kullanılmaktadır. Günümüzde daha etkili fotohissedicilerin keşfi için çalışmalar devam etmektedir.

Tıp alanında bir devrim niteliğinde olan fotodinamik terapi (PDT), kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile yapılabileceği alternatif bir tedavi yoludur. PDT'nin temelinde, belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir fotohissedici bulunmaktadır. Kullanılacak olan ilaç (fotohissedici) kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Tercih edilen ilaç yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır. PDT' de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki etmektedir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip, sağlıklı hücrelere en az zararı veren kanserli hücreleri ise yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktadır.

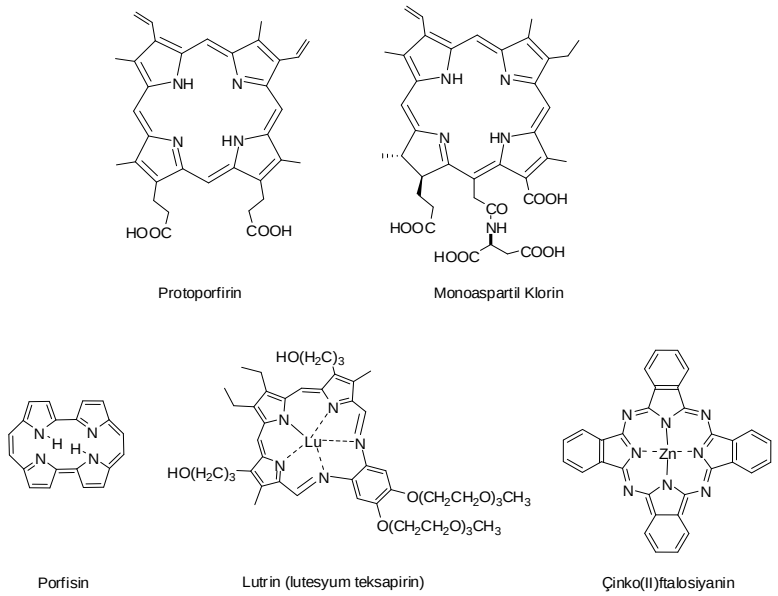
PDT diğer cerrahi, radyoterapi ve kemoterapi yöntemlerinden daha avantajlıdır çünkü ışıkla tedaviyi içeren bu yöntemde yan etkiler yoktur. Ancak tek dezavantajı, fotohissedici sağlıklı hücrede yerleşebileceği için hastanın tedaviden sonra belirli bir süre karanlıkta kalması gerekmektedir.

Dokunun yıkımı için Tip 1 ve Tip 2 olmak üzere iki oksidatif mekanizma bulunmaktadır [70]. Bunlardan Tip 1'de fotohissedici, biomolekülle (veya oksijen) etkileşime girmekte ve hidrojen atomu (veya elektron) radikaller oluşturmak için transfer olmaktadır. Tip 2'de ise fotohissedicinin triplet uyarılmış halinden dioksijen molekülünün triplet ($^3\Sigma_g$) temel haline enerji transferi sonucunda singlet oksijen ($^1\Delta_g$) üretilmektedir (Şekil 2.23).



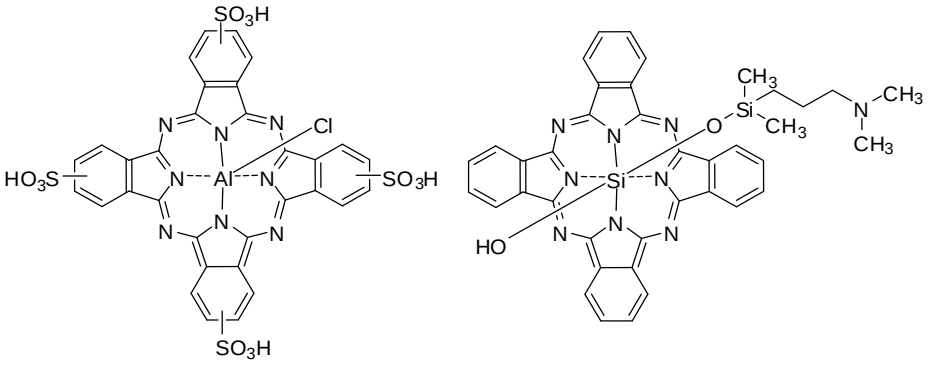
Şekil 2.23: Tip1 ve Tip2 mekanizmaları için modifiye jablonski diyagramı (P= porfirin).

PDT'de genellikle porfirin türü malzemeler kullanılmaktadır. Bu tür bileşikler aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle avantajlıdırlar. Hematoporfirin (HpD) ve onun daha saf versiyonları olan fotofirin, fotosan ve fotohem gibi birinci jenerasyon olarak adlandırılan bileşikler PDT'de kullanılan ilk maddelerdir. Bu tür birinci jenerasyon fotohissedicilerin üç dezavantajı vardır. Seçiciliklerinin düşük olması, kırmızı bölgede zayıf absorpsiyon yapmaları (dolayısıyla derinlerde bulunan tümörlerin iyileştirilmesi daha zordur) ve fotohissedicilerin kompleks karışımları halinde bulunmasıdır. Sentezlenmekte olan yeni hissedicilerin pek çoğu, porfirin türü bileşikler, ftalosiyaninler, teksafirinler ve porfisinlerden oluşmaktadır (Şekil 2.24).



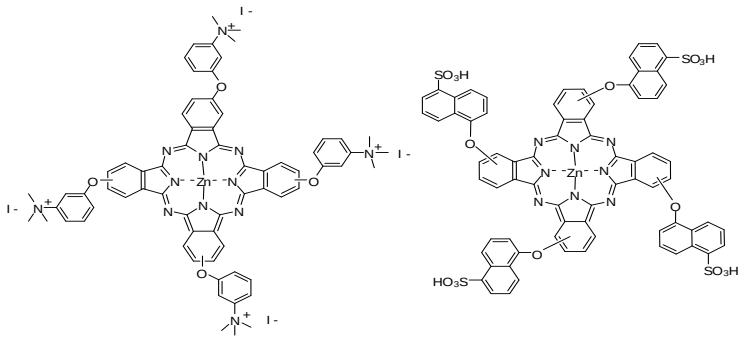
Şekil 2.24: Bazı ikinci jenerasyon fotohissediciler.

Bu grupta yer alan bileşiklerde ikinci jenerasyon fotohissedicilerdir. Ftalosiyaninlerin, çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların fotohissedici kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için silikon, germanyum veya kalay ftalosiyaninlere aksiyel pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferal pozisyonlarından hacimli sübstitüentler eklenmektedir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25: Aksiyal pozisyonlarında sübstitüent taşıyan fotohissedici ftalosiyaninler.

Ayrıca çinko ve aliminyum gibi diamanyetik metaller PDT'de daha fazla tercih edilmektedir (Şekil 2.26). Fotohissedici olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için hem suda hem de yağda çözünebilmesi gerekir. Son yıllarda bu amaca yönelik olarak asimetrik sübstitüe ftalosiyaninler sentezlenmektedir.



Şekil 2.26: Fotohissedici çinko ftalosiyaninler.

2.6.6 Katalizör

Özellikle redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. Pek çok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin (MPc) katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Ayrıca, MPc'lerin katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizörün geri kazanımının kolay olması nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve grubu tarafından pahalı platin elektrotların yerine MPc ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [71].

Ftalosiyaninler pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedirler. Uygun metaller ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntem, Merox işlemi olarak bilinir ve yöntemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanmakta ve silikajelden oluşan kolloidal tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler [71].

Heterojen reaksiyonlara örnek olarak, kobalt ftalosiyaninli elektrotlar kullanılarak karbondioksitin önce karbonmonokside daha sonra da karbonmonoksidin metanole indirgenmesi, kükürtdioksidin kalay ftalosiyanin ile yükseltgenmesi ve klorlu aromatiklerin sülfonik asit gruplarına sahip suda çözünür demir ftalosiyanin ile yok edilmesi verilebilir.

2.6.7 Optik veri depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağrılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Çok iyi 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 getirtilebilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir [71].

2.6.8 Elektrofotografi

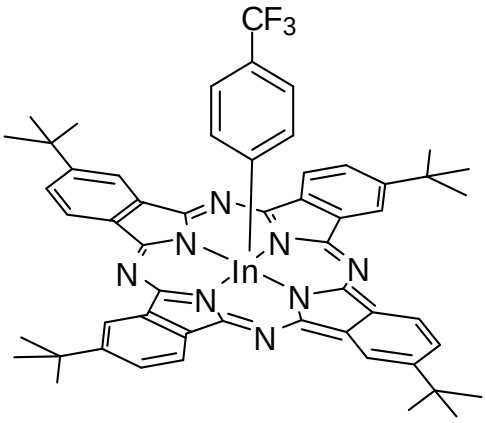
Fotokopi devrimini 1938 yılında, Chester Carslon ilk Xerografik görüntüyü yaratarak başlatmıştır. 1944 yılında "elektrofotografi" adını verdiği projesini daha da geliştiren Carslon, üç yıl sonra ABD'li Haloid şirketi ile kendi teknolojisini kullanarak kopyalama makinalarının geliştirilmesi ve pazarlanması için bir lisans anlaşması imzalanmıştır. "Elektrofotografi" teriminin, işlemin tamamlanmasında "Xerografi" ve ürünün tanımlanmaında da "Xerox" olarak benimsenmesi ise 1948 yılında gerçekleşmiştir.

Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyaninler hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hem de substrat kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir.

Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Ancak üretimindeki zorluklardan ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bırakmıştır. Daha sonraki yıllarda titanyum ftalosiyaninler bu pazarda oldukça önemli yer elde etmişlerdir. Yakın zamanda ise galyum ve alimiyum-μ-okso dimer gibi yeni tip fotoiletken ftalosiyaninler piyasaya sunulmuştur. Galyum ftalosiyanin dimeri 850 nm civarında oldukça iyi bir duyarlılığa sahipken aliminyum ftalosiyanin dimeri ise 600-650 nm'deki duyarlılığı ile kısa dalga boyundaki çalışmalar için avantajlıdır.

2.6.9 Ftalosiyaninlerin optik uygulamaları

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlineer ortamdaki davranışını incelemektedir. 1960'lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerlerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır [72,73]. Yakın zamanda bu konu ile ilgili bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Bu yeni malzemeler içerisinde, NLO özellik gösteren organik ve organometalik bileşikler, sahip oldukları geniş nonlineerlikleri, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında oldukça uygun adaylardır. Bu tür malzemelere örnek olarak porfirinler, ftalosiyaninler, fullerenler ve organometalik bileşikler verilebilir. Özellikle porfirin ve ftalosiyaninler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdırlar (Şekil 2.27).

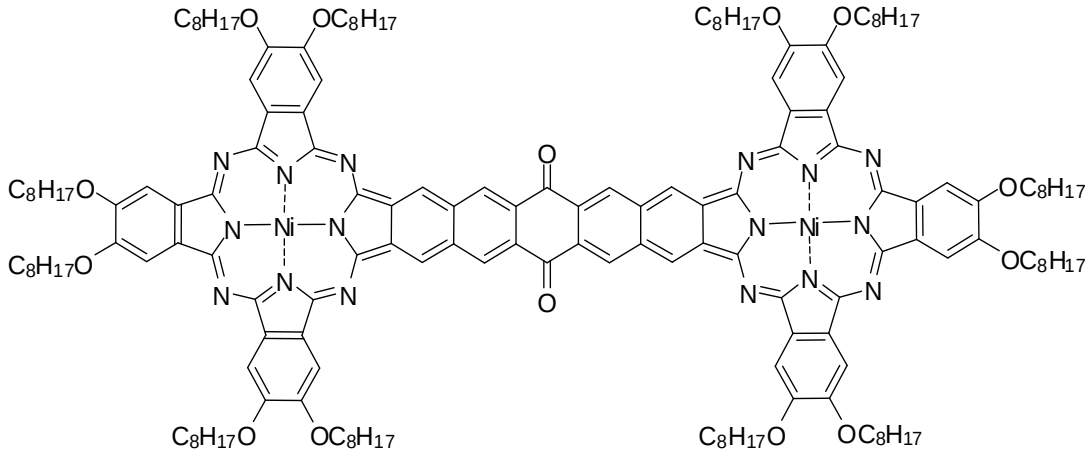


Şekil 2.27: NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanin.

Son yıllarda ftalosiyaninler, ikinci harmonik jenerasyon (SHG), üçüncü harmonik jenerasyon (THG) ve optiksel azaltıcı cihazlar da kullanım için incelenmişlerdir. Ftalosiyaninler simetri merkezine sahip oldukları düşünüldüğü için, NLO çalışmalarının pek çoğu üçüncü derece uygulamalarla ilgili olmuştur. Ancak simetri merkezi bulunmayan ftalosiyaninerin sentezi daha zor oluğundan, SHG özelliklerini incelemek için daha az çaba harcanmıştır. Düşük simetriye sahip ftalosiyaninler, özellikle ikinci derece NLO özellikler gösterdiklerinden daha çok telekominikasyon sistemlerinde, data üretiminde ve yüksek hızlı elektrooptik düğmelerde

kullanılmaktadırlar. Düşük simetrili ftalosiyaninler, ya makro halkaya, elektron iten veya elektron çeken sübstitüentlerin bağlanması ile sentezlenirler ya da subftalosiyanin ve triazolhemiporfirazinler simetriyi azaltmak için kullanılırlar. Simetri merkezi olmayan bileşikler (subftalosiyaninler, triazolhemiporfirazinler gibi) sahip oldukları zengin yük–akış yapıları ile farklı derecelerde NLO cevaplar verebilmektedirler [74,75]. Konjugasyonun ve kendi kendine düzenlenmenin ikinci ve üçüncü derece NLO özelliklere etkisini incelemek için ise daha çok ftalosiyanin esaslı merdiven veya şiş-kebap türü polimerler kullanılmaktadır (Şekil 2.28) [76].

a)



b)



Şekil 2.28: a) Dimerik nikel ftalosiyanin b) Şiş-Kebap polimerin şematik gösterimi [76].

2.7 Bor Kimyası

Periyodik cetvelin IIIA grubunun metal olmayan tek elementi olan bor; kütle numaraları 10 ve 11 olan iki adet kararlı izotoptan oluşur. Elmasa yakın sertliğe sahip olan borun erime noktası 2300 ^{o}C'dir [77]. Trivalent bor atomu, küçük kovalent yarıçaplıdır ve sp^2 hibritleşmesine eğilimlidir. Diğer elementlere bağlandığında elektron noksanlığı özelliğiyle tanınır. Yüksek kimyasal reaktivitesi

nedeniyle bor diğer elementlerle çok sayıda ve çeşitte bileşiği kolayca oluşturur. Bor; öte yandan karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla olan elementtir. Ayrıca bor oksijene karşı gösterdiği yüksek reaktivite nedeniyle oksijen ile kuvvetli kovalent bağlar oluşturur. Bu nedenle bor doğada oksijenli bileşikler halinde bulunmaktadır [78].

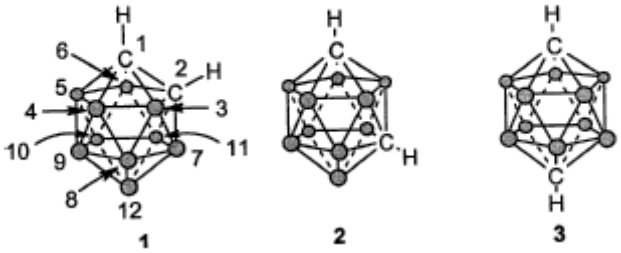
Doğada 200'den fazla bor minerali bulunmakta ve üç florür çeşidi dışındaki mineralleri borun yalnızca oksijen veya hidrokside trigonal ya da tetragonal bağlandığı oksijenli bileşiklerdir. Bor mineralleri, temelde boratlar ve silikatlar olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmaktadır. Kristal yapılarına, içerdikleri su miktarlarına ve bileşiminde bulunan alkali ve toprak alkali elementlerin oranına bağlı olarak bor mineralleri değişik isimler alırlar. Bor minerallerinden sadece tinkal, kolemanit ve üleksit mineralleri ekonomik değere sahiptir [79].

2.7.1 Karboranlar

Polihedral heteroboranlar 40 yılı aşkın süredir araştırma konusu olarak çalışılmaktadır. Geniş alana sahip olan bu bileşiklerin ana yapısı dicarba-closo dodekaboranlardır. Formülleri $C_2B_{10}H_{12}$ olup karboranlar olarak adlandırılırlar. Bu bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı katalizör [80-82], radyofarmasötik [83], polimer [84-86] ve tek koordinasyon bileşiklerin [87, 88] hazırlanmasında kullanılırlar. Karboranların genel olarak tıbbi kimyası onların kanser tedavisinde terapi yöntemi olan bor nötron yakalama terapisinde (BNCT) kullanılmalarında önemli yeri vardır. Son zamanlarda bir grup araştırmacı ilaç ve biyolojik araştırmaların ön hazırlığı için karboranların kullanımlarının yararlı olduğunu ortaya çıkarmışlardır. BNCT uygulamaları da karboran kimyası açısından önemli bir alandır.

2.7.1.1 Dicarba-closo-dodekaboranlar

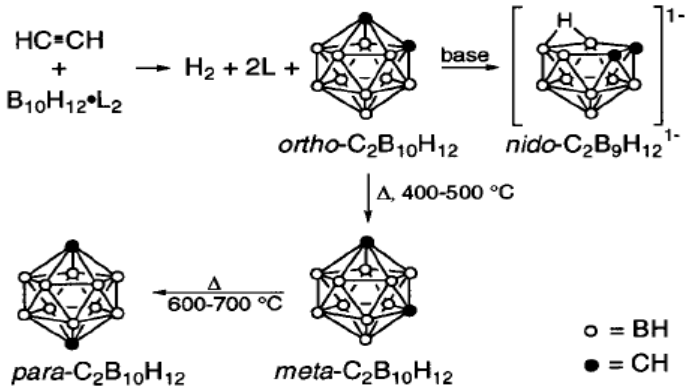
Dicarba-closo-dodekaboranların orto(1), meta(2), para(3) izomerleri vardır. Bunlar nispeten küme içerisindeki karbon atomlarının pozisyonlarına göre farklılık gösterir. Bu yapıların üç izomeri ve IUPAC numaralandırılmaları Şekil 2.29'da gösterilmiştir.



Şekil 2.29: Orta(1), Meta(2), Para(3) karboran [89].

Küme yapılarında yaklaşık olarak her bir karbon ve bor atomu hekzakoordine olmuş ikosahedral geometriye sahiptir.

Orto karboranların sentezi ilk defa 1963 yılında iki grup tarafından sentez edilmiştir [89,90]. Orto karboranlar genellikle zayıf bir baz (L= CH_3CN, RSR, R_3N) ve dekaborandan ($B_{10}H_{14}$) elde edilen $B_{10}H_{12}L_2$ ile hem mono hem de disübstitüe alkinlerin reaksiyonlarından elde edilir [97,98]. Reaksiyonlar genellikle asetonitril veya toluen içerisinde birkaç saat geri soğutucu altında kaynatılarak elde edilir (6-24 saat). Asetilenlerle $B_{10}H_{12}L_2$ bileşiğinin reaksiyonu; esterler, halojenler, karbamatlar, eterler, nitro grupları gibi geniş oranda fonksiyonel grup içeren maddelerin varlığında meydana gelebilir. Fakat bu reaksiyonlar alkol, asit, veya aminler gibi nükleofilik türlerin varlığında gerçekleşmez [91].

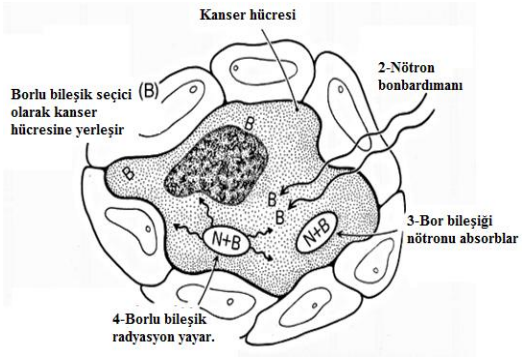


Şekil 2.30: Karboranların sentez yöntemi [97].

Meta- ve para-karboran izomerleri inert atmosfer altında orto-karboranların termal izomerizasyonları sonucu hazırlanır. 400-500 ^{0}C'de orto-karboran meta izomerine dönüşür. Bu meta izomer ise 600-700 ^{0}C arasında yeniden para izomerine düzenlenir (Şekil 2.30). Bu izomerizasyonların mekanizması ilgi çekici bir konu olarak yoğun bir şekilde araştırılmıştır [92-94]. Bu üç karboran ve dekaboran izomerleri ticari kaynak olarak yaygın bir şekilde kullanılabilir.

2.7.2 Bor nötron yakalama tedavisi (BNCT)

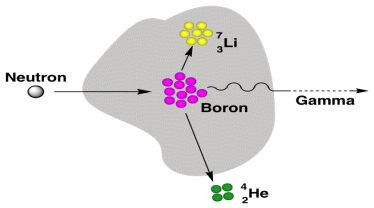
Kanser tedavisi için yeni yöntemlerin geliştirilmesine olan ihtiyaç mevcut yöntemlerin yeterince başarılı olamaması sonucu ortaya çıkmıştır. Tedavideki başlıca problem normal dokularla kanser dokularının farklılaştırılarak ayırt edilememesi durumudur. Bu problem kötü huylu tümörlerin, çevresini sarmalayan normal dokulara kıyasla kemoterapiye ve radyoterapiye daha dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Hedef hücreye yönelik etkili tedavi yöntemlerine olan ihtiyaç Bor Nötron Yakalama Tedavisinin (BNCT) geliştirilmesine neden olmuştur. [95]. Bor Nötron Yakalama Tedavisi (BNCT) kimyasal etkenden ve bu kimyasalın tümörlü doku içerisinde ışınlanmasından oluşan iki bileşenli tedavi yöntemidir. Doku içerisine yerleşen ^{10}Bor izotopları, termal nötronları yakalar ve böylelikle enerji yüklü parçacıklar (^{7}Li ve ^{4}He) açığa çıkar (Şekil 2.31). Bu reaksiyonun gerçekleştiği bölgede açığa çıkan enerji bu bölgedeki hücrelerin ve dokuların yıkımına neden olur. Esas olarak BNCT amacı; kesin yeri tam olarak belli olmayan tümör hücrelerini kökten yok etmek böylelikle kalan kanser hücrelerinin tümörün tekrar nüksetmesine olan etkisini engellemektir.



Şekil 2.31: BNCT uygulaması [95].

Nükleer reaksiyon temelinde ikili bileşenli bir sisteme sahip olan BNCT'nin fiziksel temeli basittir. Kararlı bor izotopuna (^{10}B), düşük enerjili veya termal nötronlar ışınlandığında Helyum-4 (^{4}He) (yani α partikülü) ve Lityum-7 (^{7}Li) çekirdekleri meydana gelir (Şekil 2.32). Bu yüksek enerji yüklü parçacıklar çok uzağa hareket edemezler ve tümör hücresine tüm enerjilerini bırakırlar, böylece direkt DNA'ya zarar vererek hücrelerin yeniden üremesine engel olurlar. ^{10}B'un ışınlaması sonucu oluşan bu ürünler yüksek doğrusal enerji aktarım (lineer energy transfer) karakteristiklerine sahiptirler. Bu ürünlerin yol uzunluğu 4,5-10 μm arasındadır ve bu uzunlukta yaklaşık bir hücrenin çapı kadardır [96].

$$^{10}B + {}^{1}n \longrightarrow {}^{7}Li^{3+} + {}^{4}He^{2+} + \gamma + 2.4\ MeV$$



Şekil 2.32: Bor elementinin parçalanması [96].

Nötron yakalama terapisinde diğer çekirdeklerin yerine ^{10}B kullanılmasının avantajı, sadece yüksek doğrusal enerji aktarım karakteristiklerine sahip ürünlerin elde edilebilir olmasının dışında bor ve diğer elementler (karbon, oksijen ve azot gibi) arasında hidrolitik açıdan kararlı bağlanmaya sahip birçok farklı bor bileşiklerinin sentezlenebilir olmasıdır [97].

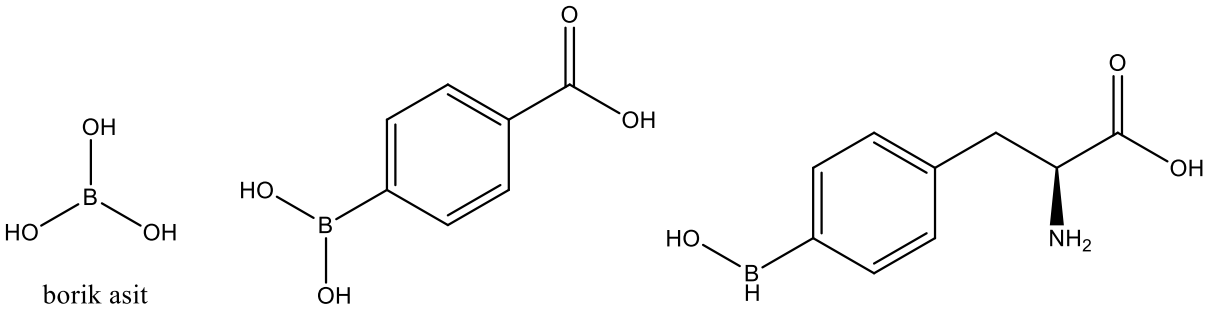
BNCT bileşiği olarak sentezlenen bor içeren bileşiklerin uygulamada kullanılabilmesi için bazı koşulları sağlaması gerekir. Bu bileşikler için gerekli başlıca özellik suda çözünebilir olmasıdır. Böylelikle madde canlı dokulara taşınabilir. Diğer önemli koşul ise toksik özelliğe sahip olmaması veya toksiklik değerinin çok düşük olmasıdır. Bileşiğin kanserli hücrelere karşı seçici olması maddenin BNCT uygulamasında kullanılabilmesi için gerekli şartlardan biridir. Bu özelliğe sahip bileşik doğrudan tümörlü hücrelere yönelecek sağlıklı hücreler üzerinde birikmeyerek normal hücrelerin uygulama sırasında zarar görmesini engelleyecektir. BNCT uygulamasında kullanılacak ilacın kanserli hücrelere yönelmesini sağlayan "tümöre yerleşen birimi" ve "bor içeren birimi" olması gerekir. Bor içeren birim ile tümöre yerleşen birim arasında bir bağlayıcı mevcuttur.

Dünyanın çeşitli yerlerinde BNCT üzerindeki araştırmalar ve klinik denemeleri uzun süredir devam etmektedir. BNCT'nin sonuçlarını daha iyiye ulaştırmak için bor bileşenlerinin özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları devam etmektedir.

2.7.2.1 Tümör hücrelerine yerleşen bor bileşikleri

BNCT'nin şimdiye kadar ki uygulamalarında bileşik olarak borat, aromatik boronik asitler, borilfenilalanin (BPA) ve polihedral bor bileşikleri kullanılmıştır. Öncelikle sodyum borat, borik asit ve türevleri kullanılarak lokalizasyon çalışmaları yapılmıştır. Fakat bu bileşiklerin kullanımı sonucu tümörlü hücreler üzerinde yeterli düzeyde bor derişiminin elde edilemediği gözlenmiştir. Aromatik boronik asitler ile

yapılan çalışmalar ise bu maddenin daha çok yağ hücrelerinde biriktiğini ve tümör dokularındaki birikme eğiliminin düşük seviyede olduğunu göstermiştir. Dihidroksiborilfenilalanin'in (BPA) diğer hidrofilik arilboronik asitlere benzer özellikler göstermiş ve bu bileşiğin tümör: kan oranları üzerindeki bariz etkisi dolayısıyla diğer bileşenlerden daha avantajlı olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.33).



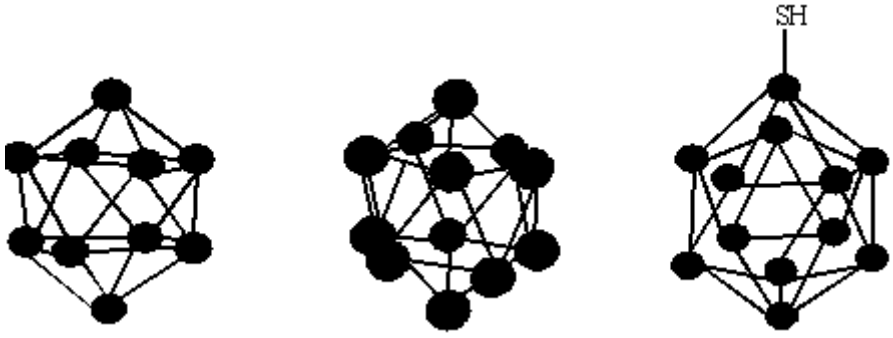
borik asit

p-karboksifenil-boronik asit

4-hidroksiborilfenilalanin

Şekil 2.33: Bor içeren küçük bileşikler.

BNCT uygulamasında kullanılan diğer bileşikler arasında $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ve $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ gibi polihedral boranlar vardır (Şekil 2.34). Bu kafes yapılar yüksek kimyasal ve hidrolitik kararlılığa sahiptir. Sodyum dekahidrodekaborat bileşiği için yapılan araştırmalar toksitesinin borik aside oranla %50 daha az olduğunu ortaya çıkarmıştır. Aynı şekilde $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ anyonu içinde düşük toksiklik değerleri elde edilmiştir. $Na_2[B_{10}H_{10}]$ bileşiğinin düşük toksitesinin olması ve normal beyin hücrelerine kıyasla tümörlü beyin hücrelerinde daha yüksek konsantrasyonlarda bor bulundurması bunun etkili bir BNCT bileşiği olduğunu gösterirken aynı zamanda kan damarlarında tahribata yol açtığı saptanmıştır.

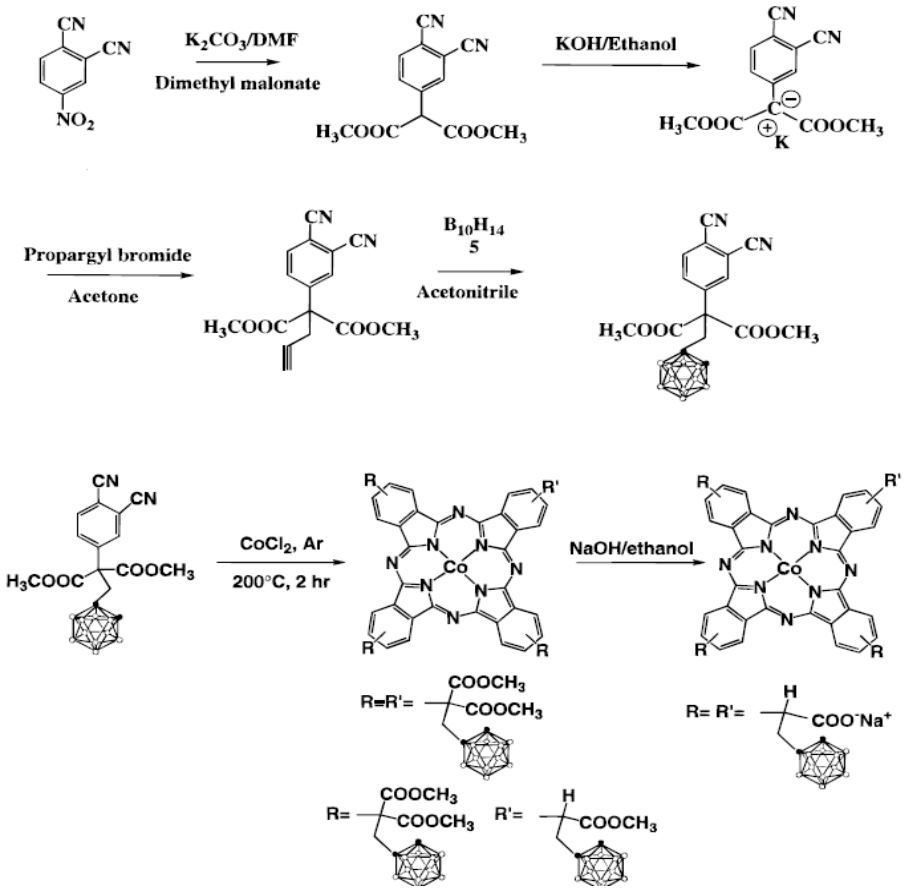


$[B_{10}H_{10}]^{2-}$ $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ $[B_{12}H_{11}]SH^{2-}$

Şekil 2.34: Polihedral boran anyonlar [83].

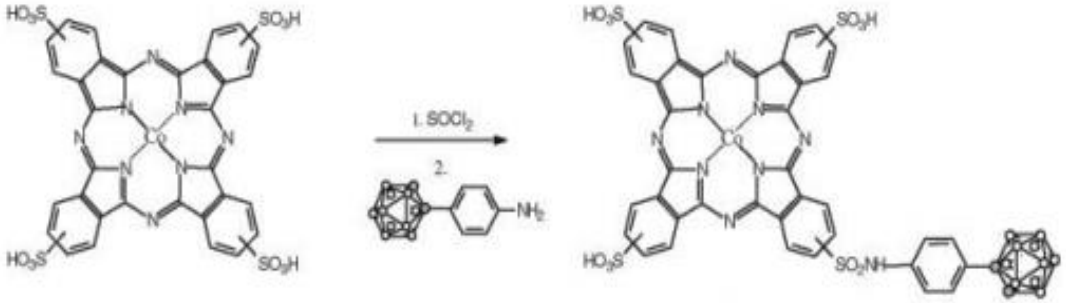
2.7.2.2 BNCT uygulaması için sentezlenmiş porfirin ve ftalosiyanin türevleri

Kahl ve arkadaşları 1996 da bor içeren ftalosiyanin çalışmaları üzerinde durmuştur. Kahl ve grubunun yaptığı çalışmalarda suda ve organik çözücülerde çözünmeyen ftalosiyaninlerin su gibi polar ve bazı apolar organik çözücülerde de çözünebileceği ortaya çıkarılmıştır [98]. Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanin karboran türevlerini içerir (Şekil 2.35). Bu sentezde 4-nitroftalonitril başlangıç maddesi olarak kullanılmış ve öncelikle buradaki nitro grubu dimetil malonat ile yer değiştirilmiştir. Dimetil malonat kullanılarak karbanyon oluşturulmuş böylelikle başlangıç maddesindeki nitro grubuyla yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. İki karboksilik asit arasındaki karbon atomu tekrar karbanyona dönüşür ve elde edilen karbanyon alkil bromür ile reaksiyona girme eğilimindedir. Propargil zincirindeki üçlü bağın $B_{10}H_{14}$ ile reaksiyona girme eğilimi vardır. Böylelikle yapısında iki karbon atomu bulunduran bor halka yapısı oluşur. Burada oluşturulan blok yapı daha sonra halkalaşmada kullanılacaktır. Bor içeren ftalonitrilin 200 ^{o}C'de kobalt(II) klorür ile kaynatılarak yapılan katı hal kondenzasyon reaksiyonu sonucu halkalaşma reaksiyonu gerçekleştirilir. Elde edilen ftalosyanin suda çözünmez. Bazik ortamda ester grupları hidrolizlenerek ftalosiyaninin sudaki çözünürlüğü arttırılır. Suda çözünebilme özelliği kazandırıldığı için bu ftalosiyanin bileşiği BNCT uygulamasında kullanılabilir gibi düşünülse de toksik yatkınlığı hakkında çalışma yapılmamıştır [99].



Şekil 2.35: Karboran içeren ftalosiyaninlerin sentezi [99]**.**

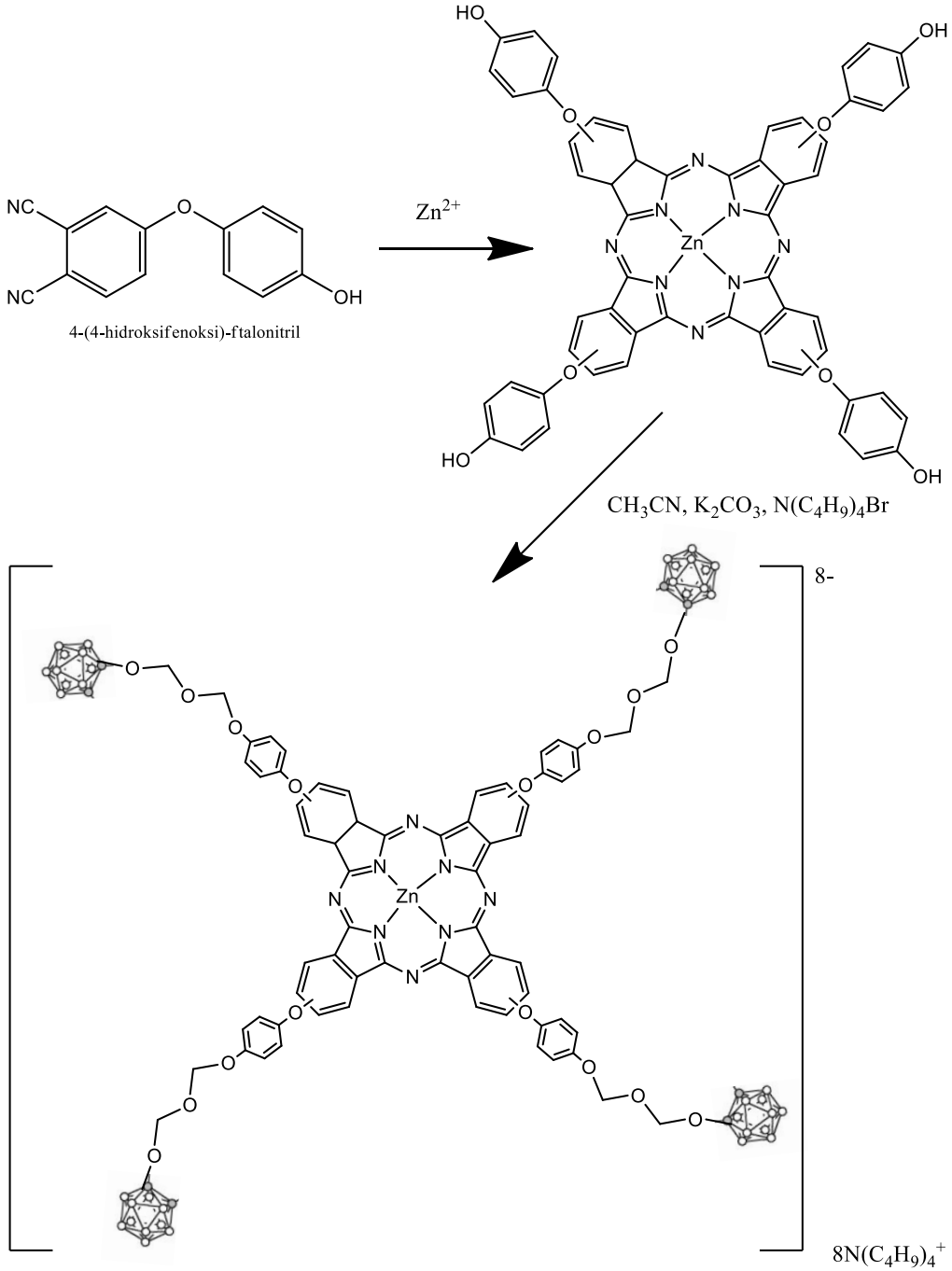
Bir başka karboran içeren ftalosiyanin bileşiği ise 1-(4-aminofenil)-*o*-karboranın bakır(II) ftalosiyanin tetrasulfonilklorür ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Daha sonra reaksiyona girmeyen klorosulfonik asit grupları hidrolizle sulfonik asit gruplarını dönüştürülmüş ve Şekil 2.36'daki ftalosiyanin türevi elde edilmiştir. Bu ftalosiyanin örneğindeki sübstitüe olmayan SO_3H grupları sodyum tuzlarına dönüştürülerek suda çözünür hale getirilebilir [100].



Şekil 2.36: Karboran içeren suda çözünebilen ftalosiyanin sentezi [100].

Bor kafesi içeren ftalosiyaninlere örnek olarak Şekil 2.37'de belirtilen ürün verilebilir. Bor kafesi ve ftalosiyaninin birleştirilmesi bu maddenin bor nötron

yakalama terapisinde ve fotodinamik terapide kullanılabilirliğini ortaya çıkarmaktadır. %66 verimle elde edilen madde DMF, metanol ve kloroform gibi organik çözücülerde çözünürken tetrabutilamonyum iyonlarının varlığından dolayı suda çözünürlük göstermez. Bu durum tetrabutilamonyum gruplarının Cs^+ ile yerdeğiştirilmesi sonucu suda çözünebilen ftalosiyanin haline dönüştürülebilir [101].



Şekil 2.37: Tetrahidroksifenoksi sübstitüe ftalosiyanin ve oksonyum türevinin reksiyonu [101].

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. 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. Ayrıca ftalosiyaninler fotodinamik terapi ve bor nötron yakalama tedavisinde etkin fotoalgılayıcılar olarak kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanin molekülünün canlı metabolizmada dağılabilmesi için suda çözünür olması gerekmektedir. Bu açıdan ftalosiyaninlerin PDT ve BNCT uygulamalarındaki kullanılabilirlikleri sudaki çözünürlükleriyle paralellik göstermektedir.

Çalışmanın ilk kısmında 4-nitroftalonitril bileşiğinden yola çıkarak K_2CO_3'ın baz olarak kullanıldığı reaksiyon şartlarında farklı dinitril türevleri literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (**2**-**4**). Ayrıca dekaboran bileşiğinden yola çıkarak kuru asetonitrilde o-karboran sentezi gerçekleştirilmiştir (**5**).

Sentezlenen dinitril türevlerinden yola çıkılarak azot atmosferi altında, 150 ^oC sıcaklıkta çinko metali tuzu ile ($Zn(CH_3COO)_2$) metalli simetrik ve asimetrik ftalosiyaninlere geçilmiştir (**6**-**8**). Sentezlenen yeni asimetrik çinko ftalosiyaninlerin (**7**, **8**) THF içerisinde metil iyodür ile geri soğutucu altında kaynatılması sonucu suda çözünür kuaternize amonyum grupları içeren türevleri (**9**-**10**) sentezlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında o-karboran sübstitüeli çinko ftalosiyaninler (**11**, **12**), sentezlenen simetrik (**6**) ve kuaterner grup içeren asimetrik ftalosiyanininin (**10**) DMF içerisinde 100 ^oC'de o-karboran türevi ile birlikte reaksiyonundan sentezlenmiştir.

Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR ve kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

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	:	Varian Unity Inova 500 MHz
^{13}C NMR Spektrometresi	:	Varian Unity Inova 500 MHz
Elementel Analiz	:	Carlo-Erba 1106
^{11}B NMR Spektrometresi	:	Varian Unity Inova 500 MHz
Floresans Spektrometresi		Jasco FP-750 spek.

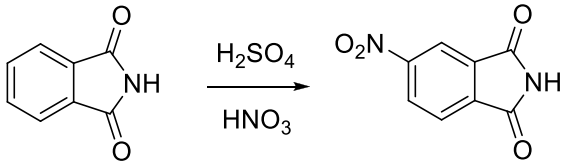
4.2 Kullanılan Maddeler

Sülfirik asit (H_2SO_4), dumanlı nitrik asit (HNO_3), ftalimid, % 32' lik amonyak, tiyonil klorür ($SOCl_2$), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3), magnezyum sülfat ($MgSO_4$), 2-hidroksietilmerkaptan, 2-dimetilaminoetantiyol, 2-merkaptopiridin, dietileter, etanol, metanol, toluen, dekaboran, asetonitril, propargil tosilat, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), hekzan, kloroform ($CHCl_3$), diklormetan (CH_2Cl_2), çinko(II)asetat, tetrahidrofuran (THF), aseton, n-pentanol, etil asetat, metil iyodür, sodyum hidroksit (NaOH), 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undes-7-en (DBU).

5. DENEYSEL KISIM

5.1 4-Nitroftalimid Sentezi

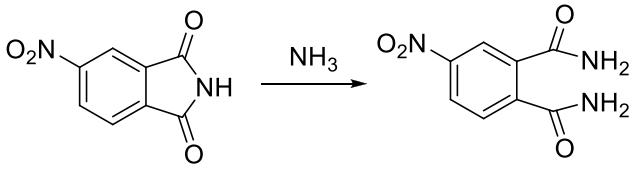
200 mL sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak ftalimid (40 g, 0,272 mol) porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 ^{o}C'yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. Yarım saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 ^{o}C'ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılan reaksiyon karışımı 0 ^{o}C'ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkteki çökelti önce süzülür nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır ve yaklaşık 750 mL etil alkolden kristallendirilir. Sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır ve vakumda kurutulur (Şekil 5.1). Verim: 39 g (%75), E.N. 194-196 ^{o}C, $C_8H_4N_2O_4$ (192,13 g/mol) [102].



Şekil 5.1 : 4-Nitro ftalimid.

5.2 4-Nitroftalamid

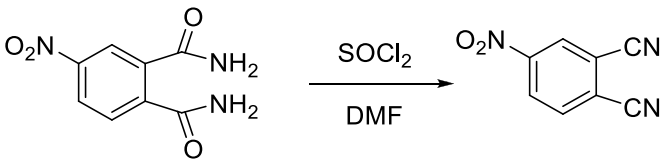
30 g 4-nitro ftalimid 168 mL %32'lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon süresince 4-nitroftalimidin rengi sarı iken 4-nitroftalamid oluştukça renk beyazlaşır. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzülür, nötralleşinceye kadar soğuk saf su ve soğuk THF ile yıkanır (Şekil 5.2). Verim: 24 g (% 73), E.N. 197 °C, $C_8H_7N_2O_3$ (179,15 g/mol) [102].



Şekil 5.2 : 4-Nitro ftalamid.

5.3 4-Nitroftalonitril (1)

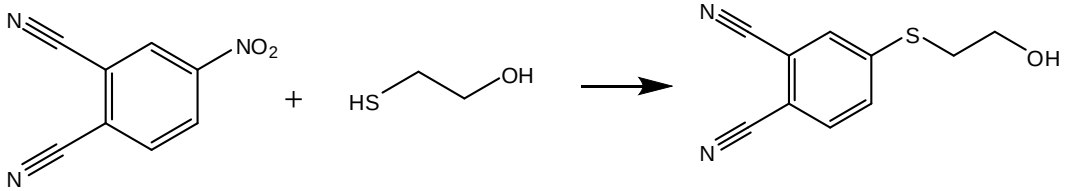
70 mL kuru dimetilformamid üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0 °C ye soğutulur ve 7,3 mL tiyonil klorür iç sıcaklık 5 °C yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 10 g (48 mmol) 4-nitroftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında bu karışıma katılır. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce suyla sonra 250 mL %5 lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120 °C deki vakum etüvünde kurutulur (Şekil 5.3). Verim: 7,4 g (% 90), E.N. 141 °C, $C_8H_3N_3O_2$ (173,13 g/mol) [102].



Şekil 5.3 : 4-Nitro ftalonitril.

5.4 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (2) Sentezi

4-nitroftalonitril (1,73 g, 1,0 mmol) ve 2-hidroksietilmerkaptan (1,6 mL, 2,0 mmol) 20 mL kuru DMSO içerisinde çözülür. Susuz K_2CO_3 (3,0 g, 2,8 mmol) karışıma porsiyonlar halinde 2 saat süreyle eklenir. Reaksiyon 6 saat süreyle oda sıcaklığında devam eder. Daha sonra 200 mL buzlu su içerisine dökülür. Çöken beyaz renkli ürün süzülür, saf suyla yıkanıp toluenden kristallendirilir. Kristaller soğuk hekzan ve dietileterle yıkanır. Ürün DMF, DMSO, piridin gibi çözücülerde çözülmektedir (Şekil 5.4). Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve GC-MS spektrumları ektedir. Verim: 1,55 g (% 76), E.N. 92 ^oC, $C_{10}H_8N_2OS$ (204,25 g/mol) [103].



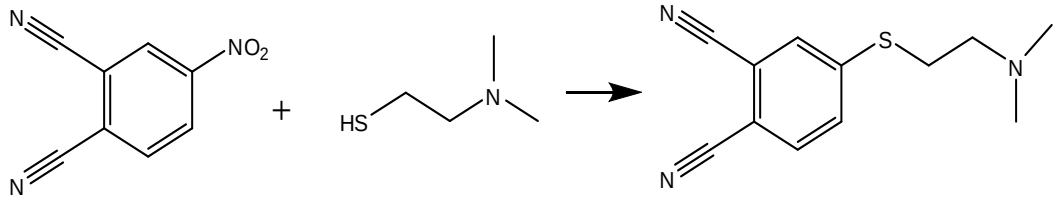
Şekil 5.4 : 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (**2**).

Çizelge 5.1 : 2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	58,80	3,95	13,72
Pratik	58,72	3,93	13,65

5.5 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)ftalonitril (3) Sentezi

4-Nitroftalonitril (12,0 g, 69 mmol) 150 mL kuru DMF içerisinde azot atmosferi altında çözülür ve ardından 2-dimetilaminoetantiyol (10,8 g, 76 mmol) karışıma ilave edilir. 15 dakika azot atmosferi altında karıştırılmaya devam edildikten sonra 2 saat içerisinde porsiyonlar halinde 14,3 g (104 mmol) susuz K_2CO_3 eklenir. Reaksiyon karışımı 72 saat boyunca oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırılır, 250 mL buzlu suya ilave edilir. Çöken ürün süzülür ve nötralleşene kadar saf suyla yıkanır. Diklorometan (3 x 50 mL) ile ekstrakte edilir, önce %5'lik Na_2CO_3 çözeltisiyle ardından saf su ile tekrar ekstrakte edilir. Organik fazın suyunu almak için Na_2SO_4 eklenir. Çözücüsü uçurulan ürün etanolden kristallendirilir. Ürün $CHCl_3$, THF, CH_2Cl_2, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir (Şekil 5.5). Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve GC-MS spektrumları ektedir. Verim: 12,5 g (%79), E.N. 111^{o}C, $C_{12}H_{13}N_3S$ (231,32 g/mol) [104].



Şekil 5.5 : 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)ftalonitril (**3**).

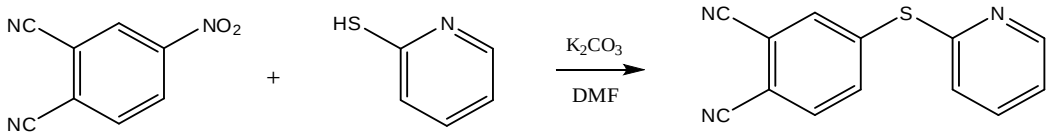
Çizelge 5.2 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	62,31	5,66	18,17
Pratik	62,29	5,61	18,10

5.6 4-(2-piridiltiyo)ftalonitril (4) Sentezi

4-Nitroftalonitril (3,63 g, 21 mmol) 30 mL kuru DMF içerisinde azot atmosferi altında çözülür. 2-merkaptopiridin (4,66 g, 42 mmol) reaksiyona ilave edilir ve karışım 15 dakika oda sıcaklığında karıştırılır. Susuz K_2CO_3 (15,0 g, 108 mmol) 4

saat içerisinde porsiyonlar halinde karışıma eklenir. Reaksiyon 12 saat boyunca oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırılır ve 100 mL buzlu suya ilave edilir. Çöken ürün süzülür, saf suyla yıkanır, vakum etüvünde kurutulur ve etanolden kristallendirilir. Ürün $CHCl_3$, THF, CH_2Cl_2, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir (Şekil 5.6). Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve GC-MS spektrumları ektedir. Verim: 4,98 g (%50), E.N. 105 ^oC, $C_{13}H_7N_3S$ (237,28 g/mol) [104].



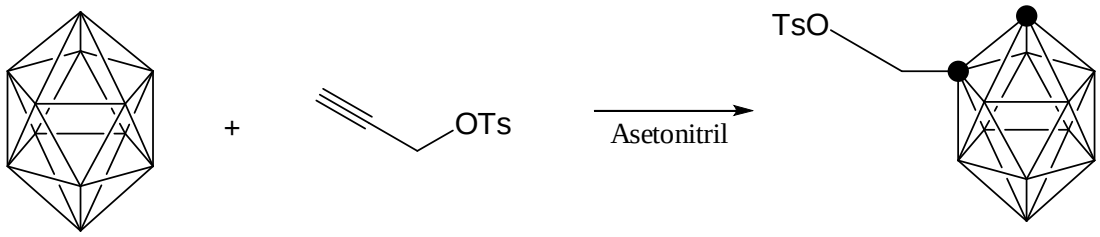
Şekil 5.6 : 4-(2-piridiltiyo)ftalonitril (**4**).

Çizelge 5.3 : 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	65,80	2,97	17,71
Pratik	65,73	2,89	17,66

5.7 1-(2-p-tosiloksil)metil-o-karboran (5) Sentezi

Dekaboran (0,82 g, 6,7 mmol) 50 mL kuru asetonitrilde çözülür ve azot atmosferinde kaynama sıcaklığında 1 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma propargil tosilat (2,0 g, 6,7 mmol) eklenir ve yine azot atmosferi altında 40 saat kaynama sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon sonunda asetonitril uçurulur. Dietileter ile ekstrakte edilir. Çözücüsü uçurulan ürün silikajel dolgu malzemesinin kullanıldığı kolon kromatografisi ile hekzan/etilasetat (4:1) yürütücüsü ile saf olarak elde edilir. Beyaz renkli ürün $CHCl_3$, THF, CH_2Cl_2, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir (Şekil 5.7). Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve GC-MS spektrumları ektedir. Verim: 0,84 g (%38), E.N. 65^oC, $C_{10}H_{20}B_{10}O_3S$ (328,44 g/mol) [105] .



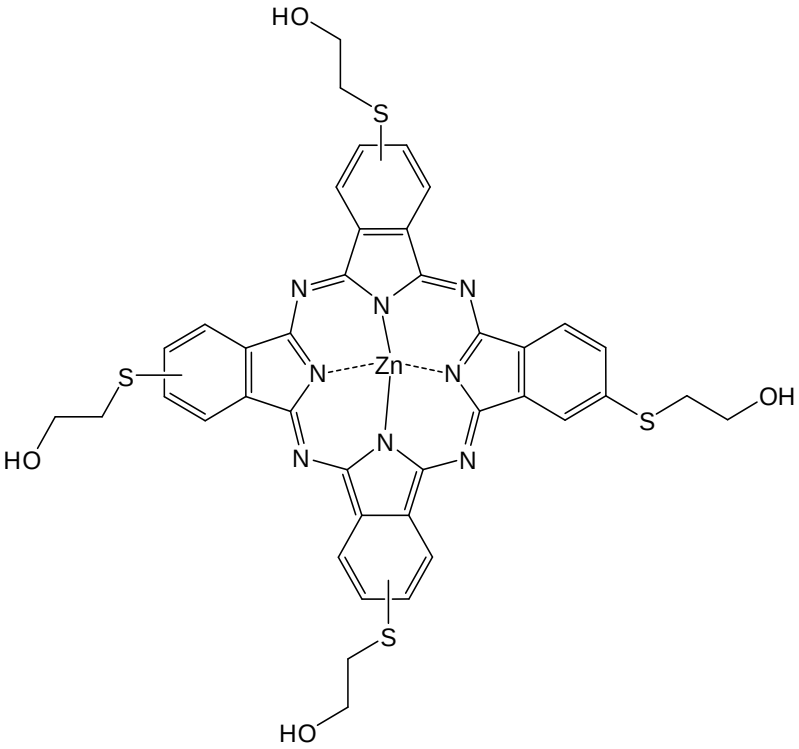
Şekil 5.7 : 1-(2-p-tosiloksil)metil-o-karboran (**5**).

Çizelge 5**.4 : 5** bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**B**
Teorik	36,57	6,14	32,92
Pratik	36,46	6,03	32,85

5.8 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyaninato Çinko (II) (6) Sentezi

0,5 mmol (0,102 g) 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril ve 0,125 mmol (0,023 g) susuz çinko asetat 0,5 mL kuru piridin varlığında ve kapalı bir tüp içersinde N_2 atmosferi altında 142 ^{o}C'de 48 saat boyunca ısıtılır. Elde edilen mavi-yeşil karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra suspansiyona 2 mL DMF eklenir ve bu çözelti 150 mL buz-su karışımına dökülerek çöktürülür. Elde edilen mavi-yeşil katı çökelti süzülür ve sonrasında kloroform içersinde geri soğutucu altında kaynatma işlemine tabi tutulur. Bu işlemden sonra çözelti süzülür, elde edilen katı madde sırası ile sıcak etanol, aseton ve hekzan ile organik safsızlıklar çözeltiye geçmeyinceye kadar yıkandıktan sonra vakum altında kurutulur. Elde edilen çinko ftalosiyanin bileşiği DMF, DMSO ve piridin gibi çözücülerde çözünmemektedir (Şekil 5.8). Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve UV-Vis spektrumları ektedir. Verim: 0,052 g (%49); E.N. > 200 ^{o}C, $C_{40}H_{32}N_8O_4S_4Zn$ (930,53 g/mol) [104].



Şekil 5.8 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyaninato çinko (II) (**6**)

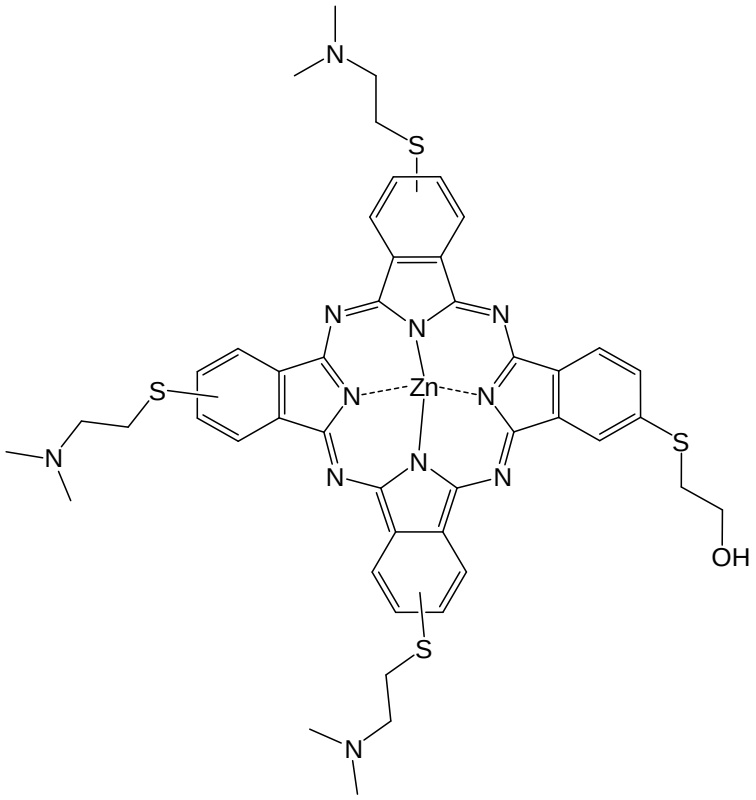
Çizelge 5.5 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	54,45	3,66	12,70
Pratik	54,35	3,59	12,63

5.9 Tris-{9(10),16(17),23(24)-(2-dimetilaminoetiltiyo)-2-(hidroksietiltiyo) ftalosiyaninato} Çinko (II) (7) Sentezi

4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (0,051 g, 0,25 mmol), 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil) ftalonitril (0,173 g, 0,75 mmol) ve susuz çinko asetat (0,046 g, 0,25 mmol) DBU varlığında 2 mL n-pentanol içinde ve kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 150 °C' ye ısıtılır. 24 saat süren reaksiyon oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan yeşil süspansiyon metanol/su (1:2) karışımına ilave edilerek çöktürülür. Ürün santrifüjle çöktürüldükten sonra su, soğuk metanol ve dietileterle yıkanıp vakum etüvünde kurutulur. Oluşan koyu yeşil ürün preparatif ince tabaka kromatografisinde (p-TLC) silika jel üzerinde DMF/metanol (10:1) çözücü sistemi ile yürütülerek saflaştırılır. Yeşil renkli bileşik DMSO ve DMF'de çözünmektedir. (Şekil 5.9). Bileşiğe ait IR,

^{1}H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis spektrumları ektedir. Verim: 0,027 g (% 11). EN. > 200 ^{o}C. $C_{49}H_{59}N_{11}OS_4Zn$ (1011,74 g/mol).



Şekil 5.9 : Tris-{9(10),16(17),23(24)-(2-dimetilaminoetiltiyo)-2-(hidroksietiltiyo) ftalosiyaninato} çinko (II) (**7**).

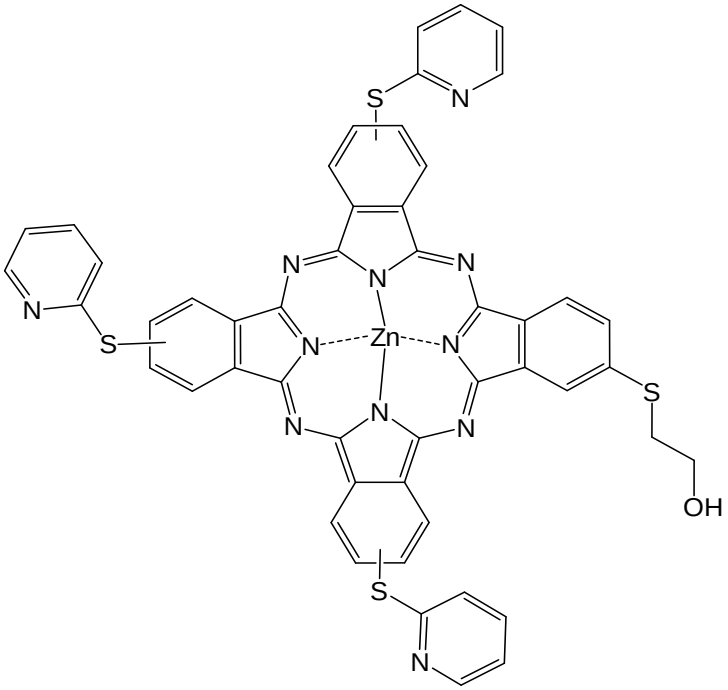
Çizelge 5.6 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	57,34	4,92	15,99
Pratik	57,30	4,88	15,97

5.10 Tris-{9(10), 16(17), 23(24)-4-(2-piridiltiyo)-2-(hidroksietiltiyo) ftalosiyaninato} Çinko (II) (8) Sentezi

4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (0,051 g, 0,25 mmol), 4-(2-piridiltiyo)ftalonitril (0,355 g, 1,50 mmol) ve (0,046 g, 0,25 mmol) susuz çinko asetat katalitik miktarda DBU varlığında 2 mL n-pentanol içinde ve kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 150°C'ye ısıtılır. 24 saat sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan yeşil süspansiyon metanol/su (1:2) karışımına ilave edilerek çöktürülür. Ürün

santrifüjle çöktürüldükten sonra su, soğuk metanol ve dietileterle yıkanıp vakum etüvünde kurutulur. Saf ürün diklorometan/metanol (20:1) çözücü sistemi kullanılarak silika jel üzerinde, kolon kromatografisi ile saf olarak elde edilir. Yeşil renkli ürün $CHCl_3$, THF, DMSO ve DMF'de çözünmektedir (Şekil 5.10). Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis spektrumları ektedir. Verim: 0,038 g (% 15). EN. > 200 ^oC. $C_{52}H_{41}N_{11}OS_4Zn$ (1029,63 g/mol).



Şekil 5.10 : Tris-{9(10), 16(17), 23(24)-4-(2-piridiltiyo)-2-(hidroksietiltiyo) ftalosiyaninato} çinko (II) (**8**).

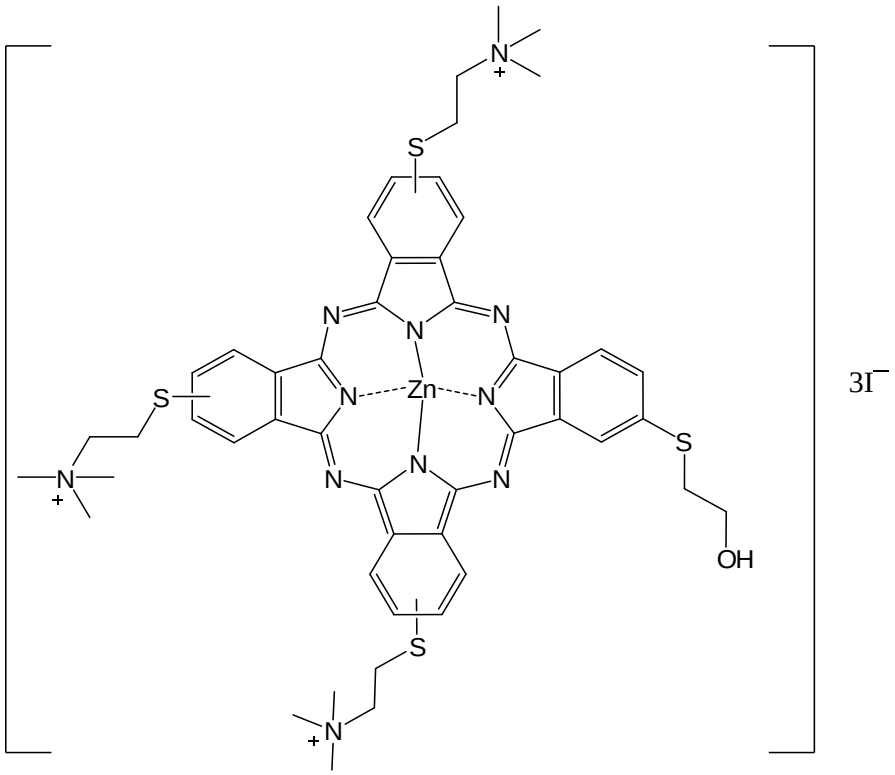
Çizelge 5.7 : 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	60,66	4,01	14,96
Pratik	60,62	3,98	14,93

5.11 Tris-{9 (10), 16 (17), 23 (24)-4-(trimetilamonyumetiltiyo)-2-(hidroksietiltiyo)ftalosiyaninato} Çinko (II) Triiyodür (9) Sentezi

20 mg (0,014 mmol) **7** bileşiği ve 1 mL (0,032 mol) metil iyodür bir tüpte 5 mL THF içinde karıştırılır. Reaksiyona 60 °C'de 5 saat geri soğutucu altında karanlıkta devam edilir. Ürün THF ile yıkanıp vakumda kurutulur. Bileşik; su, DMF ve

DMSO' da çözünmektedir. (Şekil 5.11) Verim: 17 mg, (% 59). EN. > 200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{52}H_{68}I_3N_{11}OS_4Zn$ (1437,55 g/mol).



Şekil 5.11 : Tris-{9 (10), 16 (17), 23 (24)-(2-trimetilamonyumetiltiyo)-2-(hidroksietiltiyo)ftalosiyaninato} çinko (II) triiyodür (**9**).

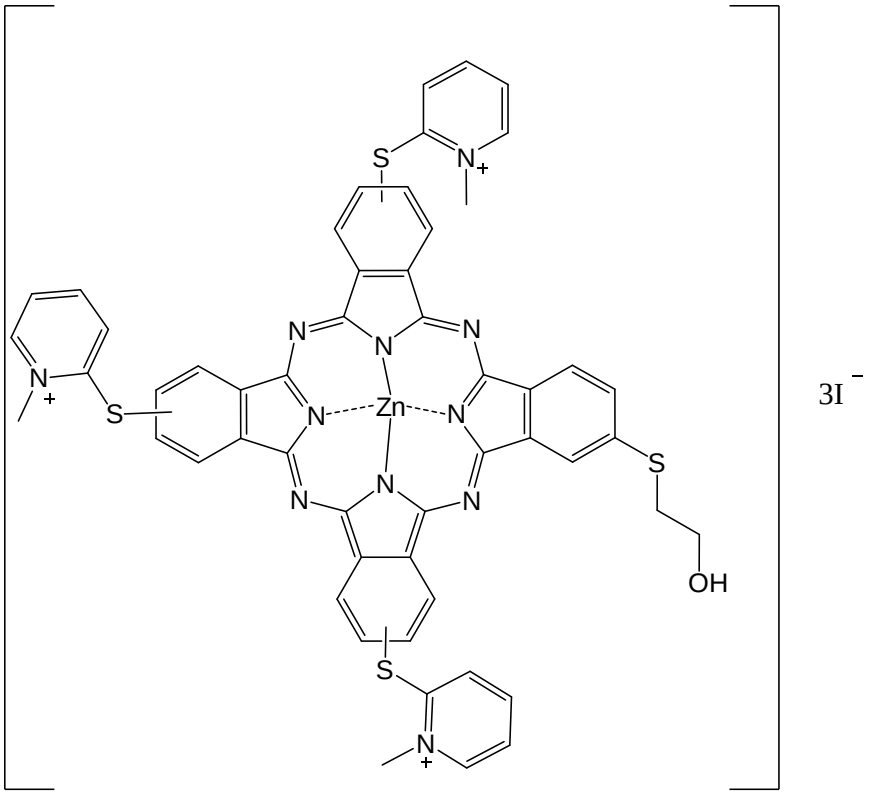
Çizelge 5.8 : 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	43,45	4,77	10,72
Pratik	43,41	4,67	10,65

5.12 Tris-{9(10), 16(17), 23(24)-N-metilpiridinyum-2-tiyo)}-2-(hidroksietiltiyo) ftalosiyaninato Çinko (II) Triiyodür (10) Sentezi

20 mg (0,015) **8** bileşiği ve 1 mL (0,032 mol) metil iyodür bir tüpte 5 mL THF içerisinde karıştırılır. Reaksiyona 70 °C'de 5 saat geri soğutucu altında karanlıkta devam edilir. Ürün THF ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Bileşik su, DMF ve DMSO' da çözünmektedir. (Şekil 5.12) Verim: 18 mg, % 62. EN. > 200 ^{o}C.

Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{55}H_{50}I_3N_{11}OS_4Zn$ (1455,44 g/mol).



Şekil 5.12 : Tris-{9(10), 16(17), 23(24)-N-metilpiridinyum-2-tiyo)}-2-(hidroksietiltiyo)ftalosiyaninato çinko(II) triiyodür (**10**).

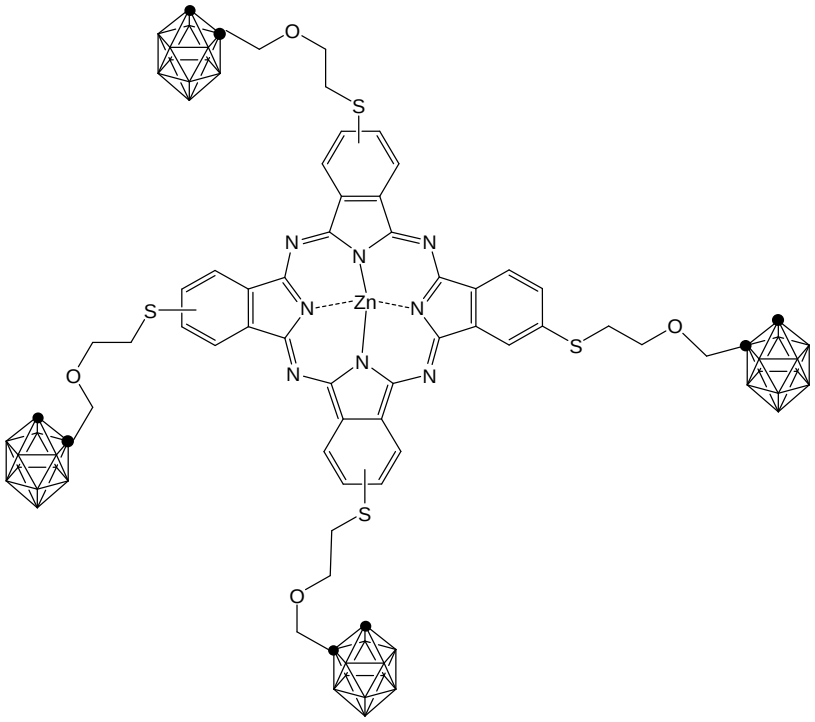
Çizelge 5.9 : 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları**.**

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	45,39	3,46	10,59
Pratik	45,33	3,25	10,42

5.13 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboranilmetiloksiletiltiyo) ftalosiyaninato Çinko (II) (11) Sentezi

50 mg (5,37 x 10^{-5} mol) **6** bileşiği ve70 mg 1-(2-p-tosiloksil)metil-o-karboran (2,15 x 10^{-4} mol) 30 mL DMF içerisinde çözülür. Reaksiyon karışımına sodyum metoksit eklenir ve 100^{o}C'de 5 saat süreyle azot atmosferi altında karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma asetik asit eklenerek nötralleştirilir. Vakum altında DMF uçurulur ve kalan katı kısım su ve eterle yıkanır. Vakum etüvünde kurutulan saf

bileşik metanol, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir (Şekil 5.13). Verim 30 mg (%37). EN. > 200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis, ^{11}B NMR spektrumları ektedir. $C_{55}H_{91}B_{40}N_8O_4S_4Zn$ (1559,3 g/mol).



Şekil 5.13 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboranilmetiloksiletiltiyo) ftalosiyaninato çinko (II) (**11**).

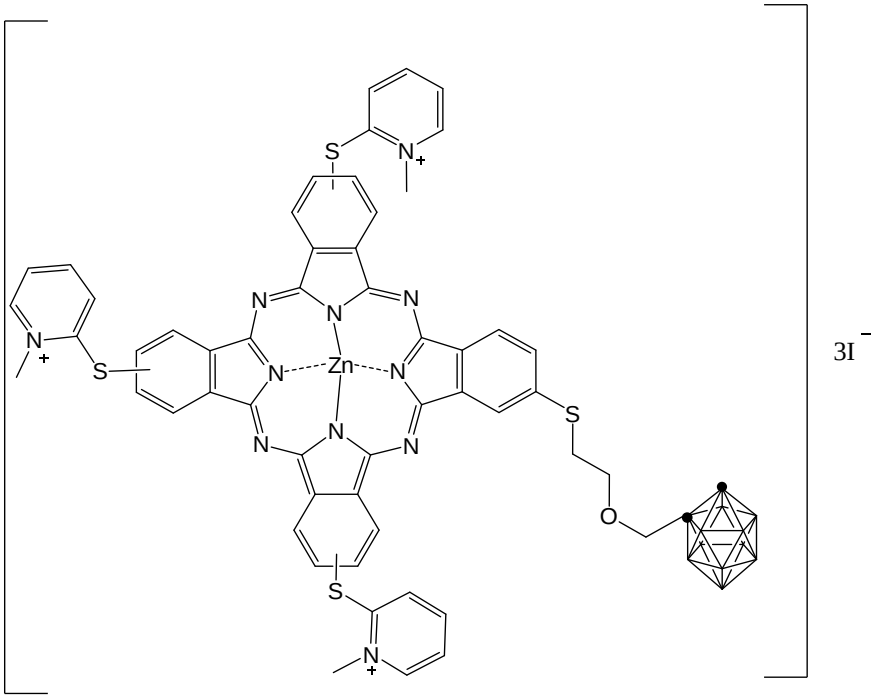
Çizelge 5.10 : 11 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	42,50	5,90	7,21
Pratik	42,33	5,81	7,12

5.14 Tris-{9(10), 16(17), 23(24)-N-metilpiridinyum-2-tiyo)}-2-(karboranilmetiloksiletiltiyo)ftalosiyaninato Çinko (II) Triiyodür (12) Sentezi

50 mg (3,43 x 10^{-5} mol) **10** bileşiği ve 10 mg 1-(2-p-tosiloksil)metil-o-karboran (3,43 x 10^{-5} mol) 30 mL DMF içerisinde çözülür. Reaksiyon karışımına sodyum metoksit eklenir ve 100^{o}C'de 5 saat süreyle azot atmosferi altında kaynatılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma asetik asit eklenerek nötrleştirilir. Vakum altında

DMF uçurulur ve kalan katı su ve eterle yıkanır. Vakum etüvünde kurutulan saf bileşik su, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir (Şekil 5.13). Verim 30 mg (%37). EN. > 200 ^{o}C. Bileşiğe ait Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis, ^{11}B NMR spektrumları ektedir. $C_{58}H_{62}B_{10}I_3N_{11}OS_4Zn$ (1611,3 g/mol).



Şekil 5.14 : Tris-{9(10), 16(17), 23(24)-N-metilpiridinyum-2-tiyo)}-2-(karboranilmetiloksiletiltiyo)ftalosiyaninato çinko (II) triiyodür (**12**).

Çizelge 5.11 : 12 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	43,22	3,38	9,56
Pratik	43,15	3,25	9,42

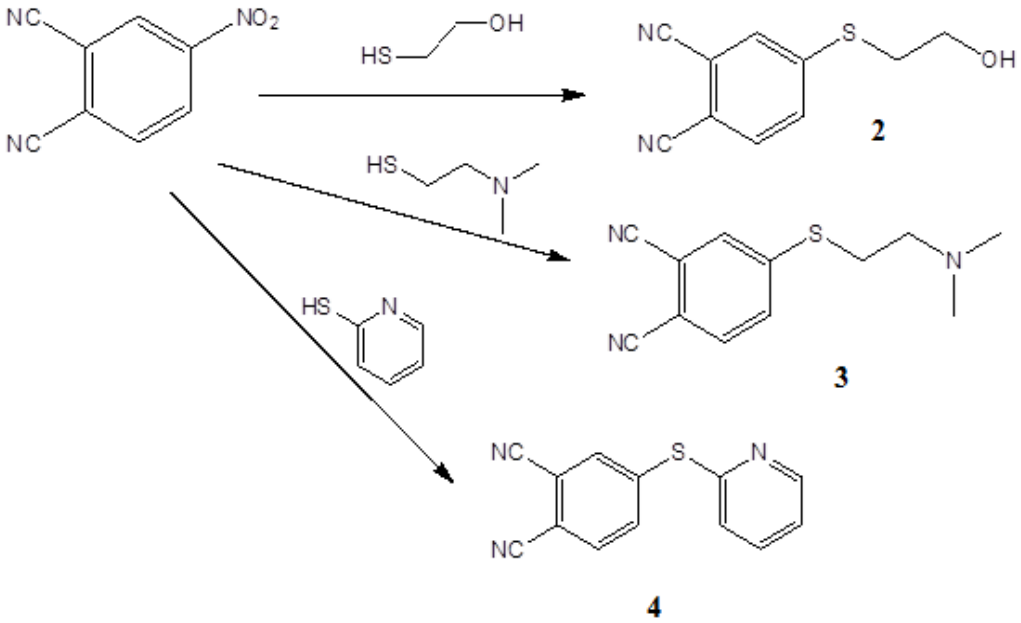
6. SONUÇ VE YORUMLAR

Tez çalışması üç kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmında farklı sübstitüentler içeren dinitril türevleri baz katalizli ortamda aromatik nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonundan faydalanılarak sentezlenmiştir (**2-4**). Çalışmanın ikinci kısmında ise metal tuzu varlığında başlangıç ligandları kullanılarak siklotetramerizasyon reaksiyonları ile asimetrik ftalosiyaninler (**7**,**8**) elde edilmiş, bunun için istatiksel kondenzasyon yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen asimetrik ftalosiyaninlerin kuaternize edilmesiyle suda çözünürlükleri sağlanmıştır (**9,10**). Son aşamada elde edilen suda çözünür yeni tip asimetrik ftalosiyaninlerin Williamson eter sentezi reaksiyonu baz alınarak o-karboran sübstitüentli türevlerine geçilmiştir (**11, 12**).

Sentezlenen karboran sübstitüe suda çözünür ftalosiyaninler BNCT ve PDT uygulamalarında kullanılabilme potansiyeline sahip oldukları düşünülmektedir.

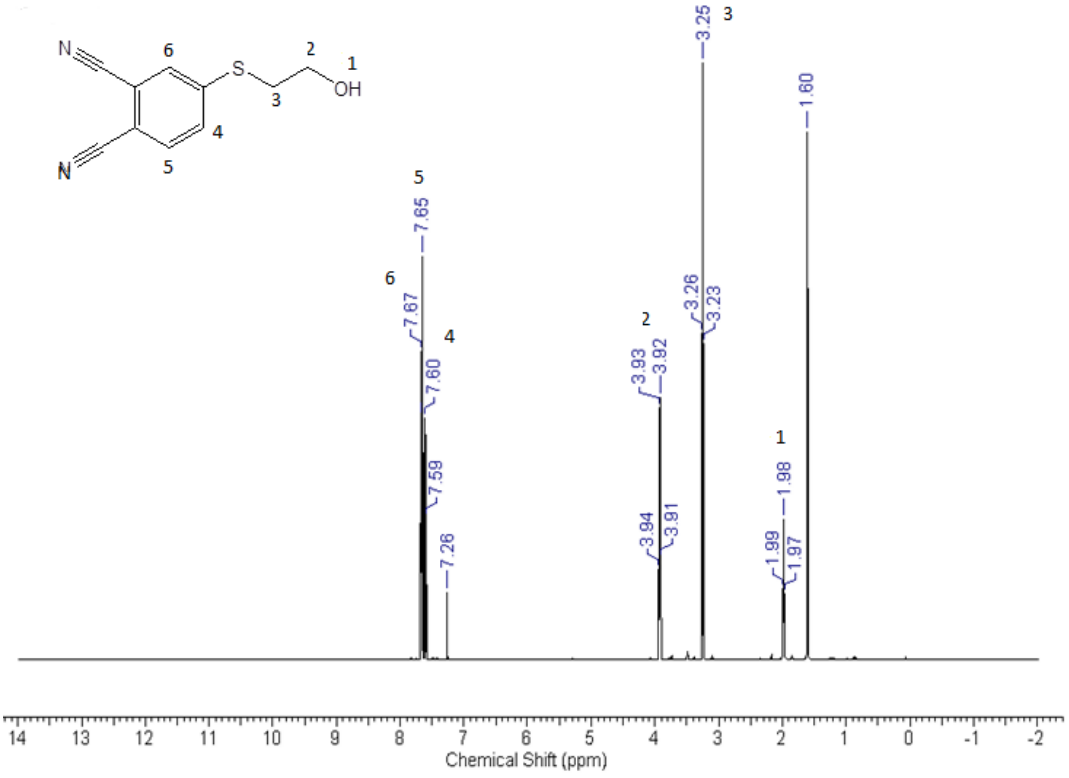
6.1 Farklı Sübstitüentler İçeren Dinitril Türevlerinin ve o-Karboranın Sentezi ve Kararterizasyonu

4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (**2**) bileşiği, 2-hidroksietilmerkaptan bileşiğindeki -SH grubunun 4-nitroftalonitrildeki nitro grubu ile yerdeğiştirme yeteneğinden yararlanılarak, K_2CO_3 varlığında kuru DMSO içerisinde aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonuna göre sentezlenmiştir. Aynı prensiple baz varlığında kuru DMF içerisinde 4-(2-dimetilaminoetilsülfanil)ftalonitril (**3**) ve 4-(2-piridiltiyo)ftalonitril (**4**) bileşikleri sentezlenmiş ve uygun yöntemlerle her bir başlangıç maddesi saflaştırılmıştır (Şekil 6.1). Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve GC-MS gibi çeşitli spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.



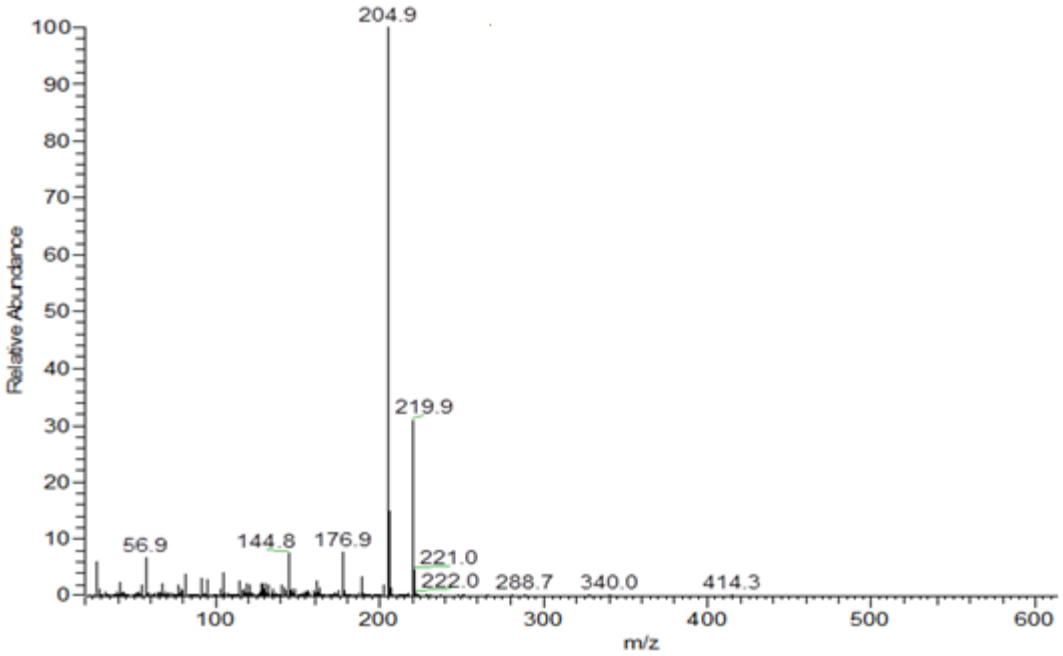
Şekil 6.1 : Dinitril türevlerinin sentezi (**2-4**).

2 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda karakteristik C≡N gerilmesi 2228 cm^{-1}'de tek pik halinde gözlenmiştir. Bu bileşiğe ait -OH piki 3412 cm^{-1}'de, alifatik ve aromatik C-H gerilmeleri 3093-2873 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmıştır.



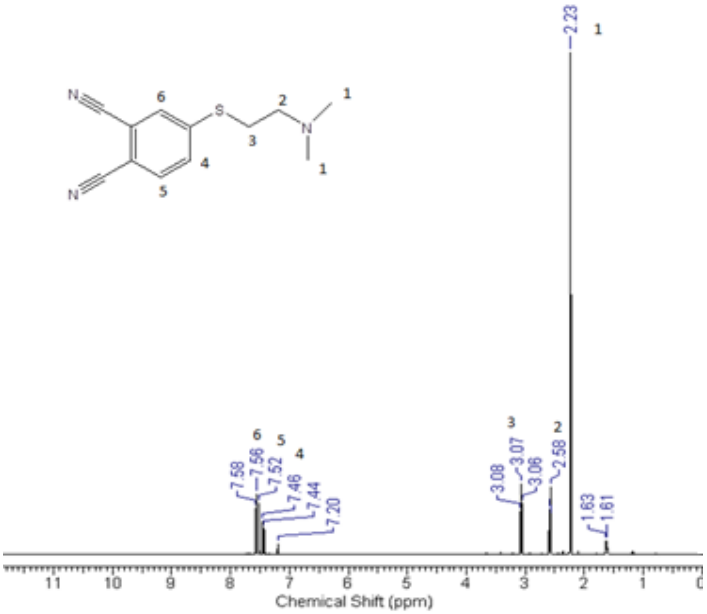
Şekil 6.2 : 2 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

2 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda beklendiği gibi aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ 7,67- 7,69 ppm aralığında gözlenmiştir. OCH_2 ve SCH_3 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 3,92 ve 3,25 ppm'de gözlenmiştir. OH pikine ait değer ise 1,98 ppm'de singlet olarak görülmüştür (Şekil 6.2). ^{13}C NMR spektrumundaki piklerin değerleri ise δ 34,91 (CH_2-S), 60,58 (CH_2-O), 115,23 (-CN), 146,07 (Ar-S) gözlenmiştir. Aromatik karbonlara ait pikler 133,37-111,43 ppm aralığında görülmüştür. Bu bileşiğin GC-MS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon $[M]^+$ piki 204,9'da belirgin bir şekilde gözlenmiştir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 : 2 bileşiğine ait GC-MS spektrumu.

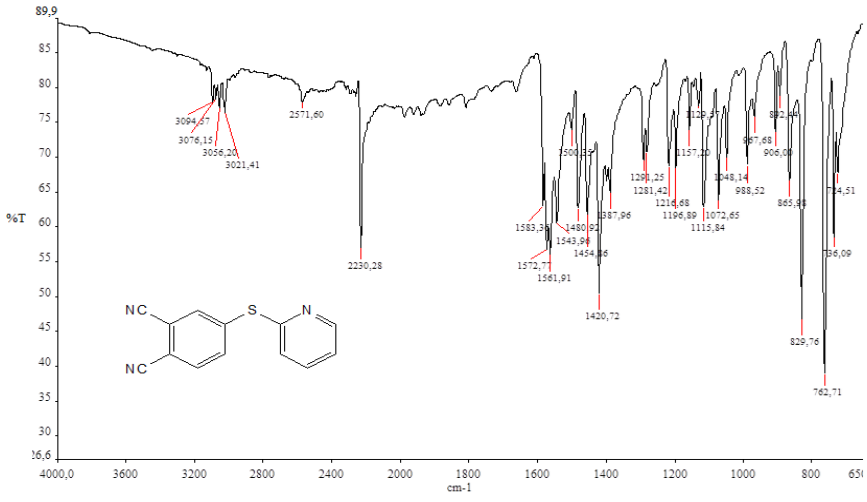
Diğer bir dinitril türevi olan 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)ftalonitril (**3**) bileşiğinin FT-IR spektrumundaki karakteristik C≡N gerilmesi 2229 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilmeleri 2970-2978 cm^{-1} aralığıda, aromatik C-H gerilmeleri ise 3082 ve 3024 cm^{-1} de görülmüştür. Bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda ise aromatik protonlar δ 7,58-7,20 ppm aralığında ve dublet olarak gözlenmiştir. SCH_2 protonları 3,07 ppm'de, NCH_2 protonları 2,58 ppm'de ve NCH_3 protoları 2,23'te sırasıyla triplet, triplet ve singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 6.4).



Şekil 6.4 : 3 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{13}C NMR spektrumundaki bazı karakteristik kimyasal kaymalar ise 30,35 (CH_2-S), 46,3 (CH_3-N), 57,32 (CH_2-N), 115,10 (C≡N) olarak görülmüştür. Bileşiğin GC-MS yöntemiyle alınan kütle spektrumunda ise moleküler iyon $[M]^+$ piki 231,9'da gözlemlenmiştir.

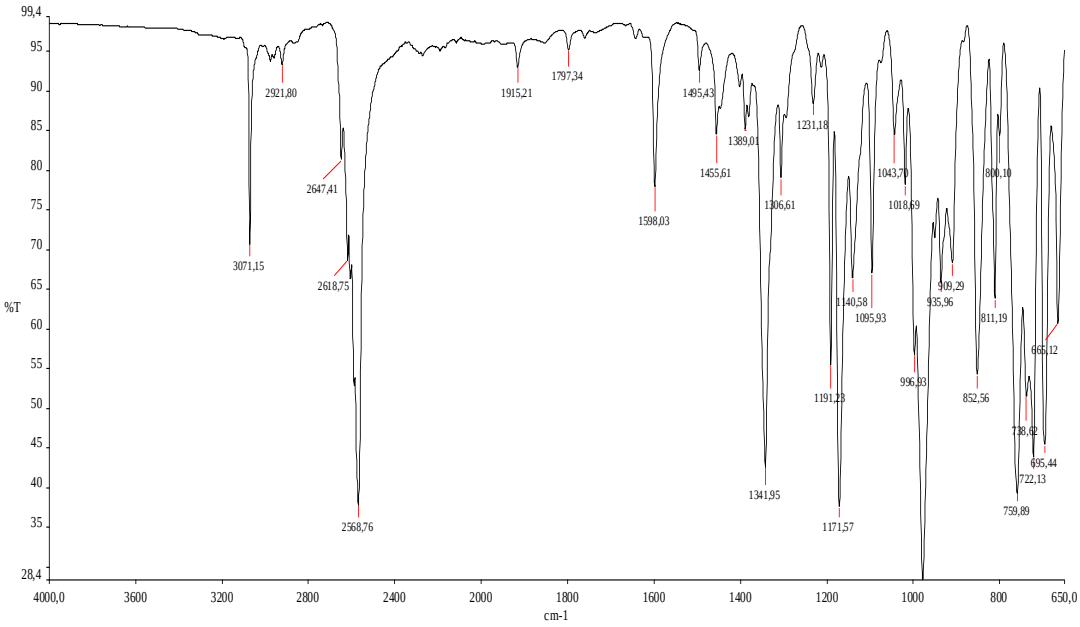
2-merkaptopiridin bileşiğinin 4-nitroftalonitril ile bazik ortamdaki reaksiyonundan oluşan 4-(2-piridiltiyo)ftalonitril (**4**) bileşiğinin FT-IR spektrumundaki aromatik CH pikleri 3094-3021 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Karakteristik nitril piki 2230 cm^{-1}'de görülmüş, ayrıca C-S-C bağına ait pik 1115 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

4 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde çekilen ^1H NMR spektrumunda ise aromatik pikler δ 7,73-6,21 ppm arasında gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda ise karakteristik C≡N piki 115,54 ppm'de; aromatik karbon pikleri 162,38-121,62 ppm aralığında gözlenmiştir. Bileşiğin GC-MS kütle spektrumunda moleküler iyon $[M]^+$ piki 237,0'da görülmüştür.

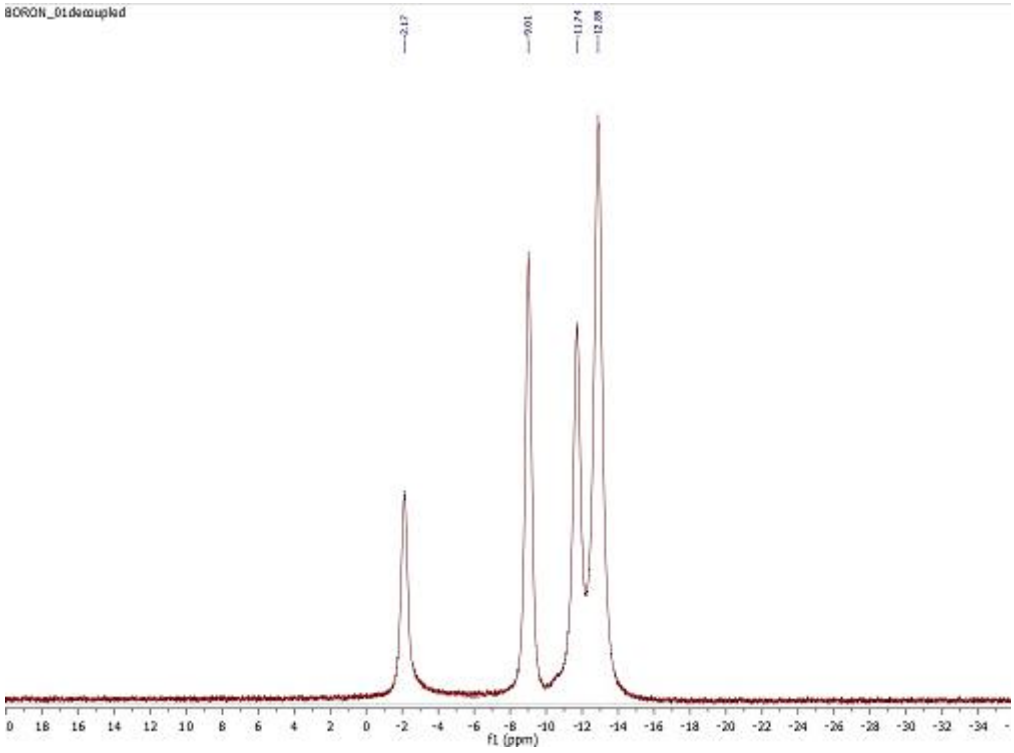
1-(2-p-tosiloksi)metil-o-karboran (**5**) sentezi için dekaboran kuru asetonitrilde kaynatma sıcaklığında reaksiyona sokulmuş ve karboran-asetonitril kompleksi elde edilmiştir. Oluşan kompleks yapıya aynı reaksiyon ortamında propargil tosilat eklenmiş ve tekrar kaynatılmıştır. Hedeflenen o-karboran bileşiği (**5**) kolon kromatografisi kullanılarak saf olarak elde edilmiştir. **5** bileşiğine ait FT-IR spektrumundaki en belirgin pik olan BH piki 2568 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Ayrıca B-C piki 1341 cm^{-1}'de; aromatik CH piki 3071; alifatik CH piki 2921 cm^{-1}'de gözlenmiştir (Şekil 6.6).



Şekil 6.6 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

5 bileşiğinin $CDCl_3$'te alınan ^1H NMR spektrumunda $C_{carborane}$-H piki 3,48 ppm'de singlet olarak, aromatik protonların pikleri 7,75-7,39 ppm aralığında dublet olarak ve -OCH_2 piki 3,85 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda ise $C_{carborane}$-H piki 58,31 ppm'de, CH_2- $C_{carborane}$ piki 68,74 ppm'de gözlenmiştir. Ayrıca aromatik karbonlara ait piklerde 146,38-125,46 ppm aralığında tespit edilmiştir. ^{11}B NMR spektrumunda ise sırasıyla -2.17, -9.01, -11.74, -12.89 ppm'de

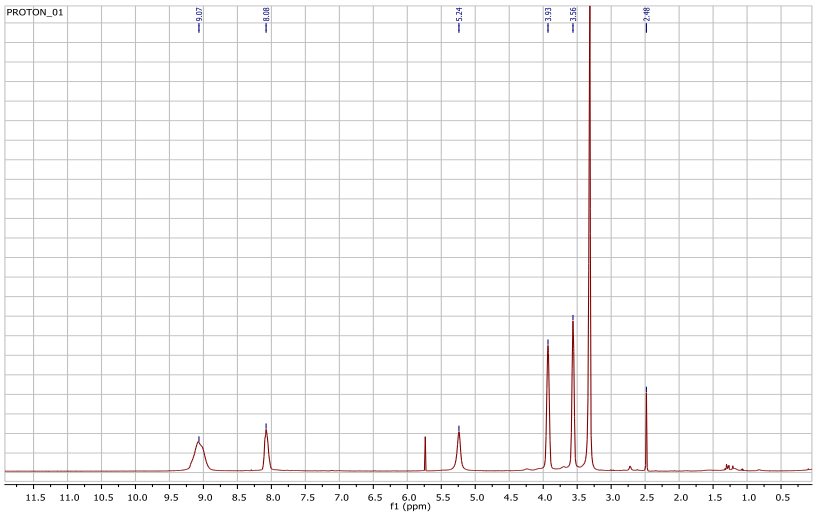
her biri dublet olan pikler gözlenmiştir (Şekil 6.7). Bileşiğin GC-MS de alınan kütle spektrumundaki moleküler iyon $[M]^+$ piki 328,1'de görülmüştür.



Şekil 6.7 : 5 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$).

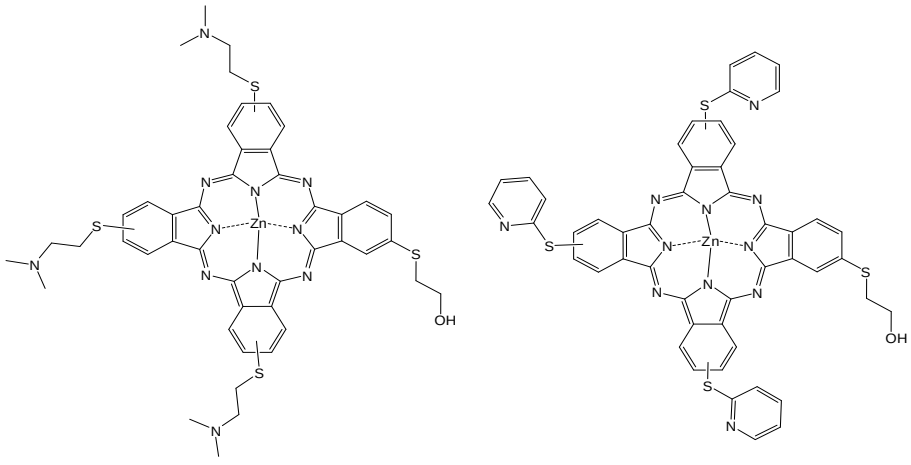
6.2 Farklı Gruplar İçeren Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

İlk olarak simetrik sübstitüe ftalosiyanin sentezi kısmında merkez metal iyonunun çinko olduğu, periferal substitüentlerinde 2-hidroksietiltia grubu olacak şekilde literatüre uygun olarak simetrik yapıda tetrasübstiüe ftalosiyanin (**6**) sentezlenmiştir. **6** bileşiği çinkoasetat varlığında azot atmosferinde kuru piridin içerisinde 140 °C'de hazırlanmıştır. Elde edilen simetrik ftalosiyanin bileşiği DMF, DMSO, piridin gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Bileşiğin FT-IR spektrumundaki en belirgin fark **2** bileşiğinin spektrumunda bulunan 2228 cm^{-1}'deki C≡N pikinin kaybolmasıdır. OH grubuna ait gerilme piki 3204 cm^{-1}'de, alifatik CH gruplarına ait pik ise 2921cm^{-1}'de gözlenmiştir. d_6-DMSO içerisinde alınan ^1H NMR spektrumundaki OH grubuna ait proton 5,24 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 6.8). Ayrıca DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumundaki karakteristik Q ve B bandı pikleri sırasıyla 689 ve 365 nm'de tek bir pik olarak ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.8 : 6 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO).

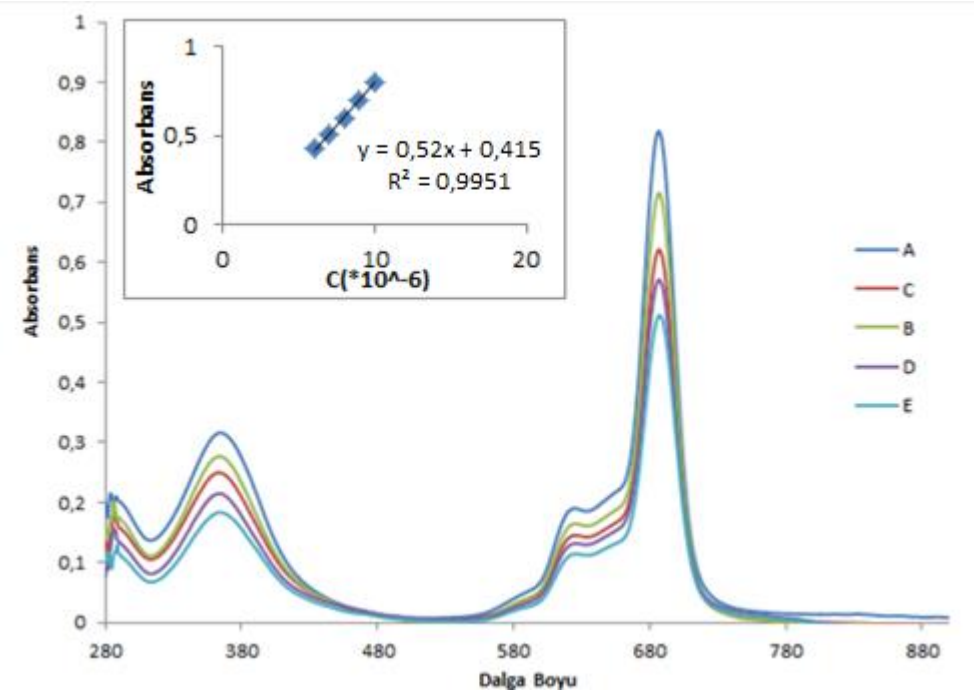
Çalışmanın bir sonraki aşamasında ise farklı sübstitüentler içeren iki yeni tip asimetrik metaloftalosiyanin ve bunların kuaternize edilmiş yapılarının sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin (A_3B) sentezi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi, polimer destekli yöntem ve son olarak subftalosiyanin yöntemi olmak üzere üç başlık altında toplanabilir. Bu metotlar içerisinde en yaygın olarak kullanılanı ise iki farklı ftalonitrilin veya diiminoizoindolinin istatistiksel kondenzasyonudur. Bu çalışmada **2** (**B**), **3** (**A**) veya **4 (A)** numaralı ftalonitrillerin istatistiksel kondenzasyonu ile A_3B tipli iki farklı asimetrik ftalosiyanin sentezlenmiştir (**7**, **8**) (Şekil 6.9). Her bir ftalonitrilin çözünürlük özellikleri birbirinden farklı olmasından ötürü istenilen asimetrik ftalosiyanini (A_3B) reaksiyon karışımından ayırmak nispeten daha kolaydır.



Şekil 6.9 : Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninler (**7, 8**).

2 ve **3** nolu bileşiklerin metal tuzu ile ($Zn(CH_3COO)_2$) DBU varlığında 1-pentanol içerisinde istatistiksel kondenzasyonu ile asimetrik ftalosiyanin elde edilmiştir (**7**). Bu reaksiyon için farklı stokiyometrik oranlar denenmiş ve en iyi sonuç 1:3 (**2/3**) oranında elde edilmiştir. Elde edilen asimetrik ftalosiyanin (**7**) preparetif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırılmıştır ve DMF, DMSO, piridin gibi organik çözücülerde çözünmektedir. **7** nolu bileşiğin FT-IR spektrumunda başlangıç maddelerine ait 2228 cm^{-1}'deki C≡N pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu sonuç siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Alifatik CH_2 gruplarına ait gerilme titreşimleri 2925-2853 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Ayrıca OH grubuna ait gerilme titreşimi 3350 cm^{-1}'de görülmüştür. Bileşiğin d_6-DMSO içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar 9,29-7,73 ppm aralığında multiplet; OH grubuna ait proton 5,31 ppm de singlet; OCH_2 grubuna ait protonlar 4,11 ppm de multiplet; SCH_2 grubuna ait protonlar 3,60 ve 3,47 ppm de multiplet olarak gözlenmiştir. Bileşiğin DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda karakteristik Q bandı 687 nm'de, B bandı ise 349 nm'de görülmüştür.

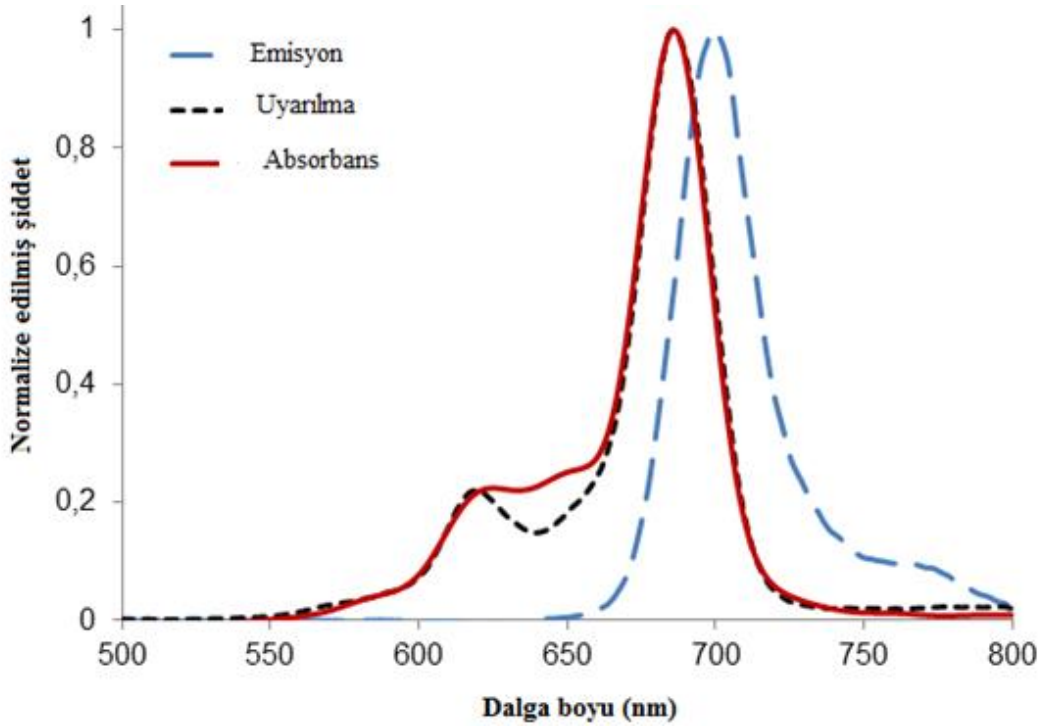
Ftalosiyanin bileşikleri ile aromatik makrosiklik yapılar arasındaki etkileşimlerin bir göstergesi olan agregasyon davranışları absorpsiyon çalışmaları ile tespit edilebilir. Agregasyon derişime, çözücüye, sübstitüente, metal iyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. Çalışmanın bu kısmında, **7** bileşiğinin DMF içerisindeki agregasyon davranışı, farklı derişimlerde incelenmiştir. DMF içerisinde derişim arttıkça, bu artışa paralel olarak Q bandının absorpsiyon şiddetinde artış ve bununla beraber agregasyon türlerinden ötürü yeni bir bandın oluşmadığı gözlenmiştir. Bu incelemede $2x10^{-6}$ mol/L ve $10x10^{-6}$ mol/L derişim aralığında **7** no'lu Zn ftalosiyanin türevinin Lambert-Beer kanununa uyduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.10).



Şekil 6.10 : **7** nolu bileşiğin DMF içerisinde farklı derişimlerdeki UV-vis spektrumları: 10 x 10^{-6} (A), 8 x 10^{-6} (B), 6 x 10^{-6} (C), 4 x 10^{-6} (D), 2 x 10^{-6} mol/L

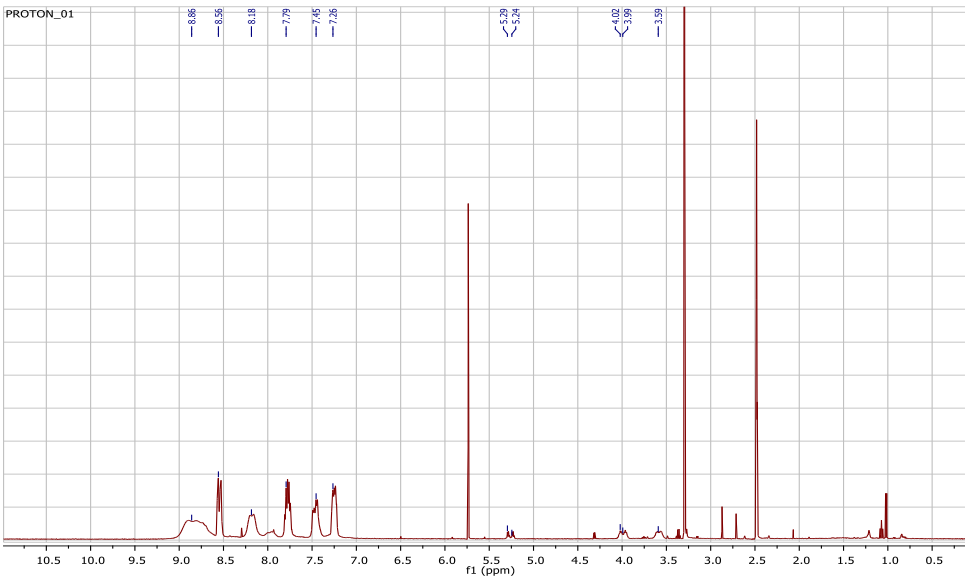
Çinko asimetrik ftalosiyanin kompleksinin **(7)** floresans davranışı DMF içerisinde incelenmiştir. **7** bileşiği DMF'de 615 nm'de uyarılmış floresans emisyon piki 697 nm'de görülmüştür. Floresans uyarılma spektrumu absorbsiyon spektrumuna oldukça benzemektedir (Şekil 6.11).

7 bileşiğinin absorpsiyon ve uyarılma spektrumlarının maksimumlarındaki yakınlık, temel ve uyarılmış hallerinin nükleer konfigürasyonlarının benzer olduğunu göstermiştir. Bu maksimumların DMF içerisindeki **7** bileşiği için absorbsiyon, floresans uyarılma ve emisyon spektrumları literatürdeki örneklerle uyum içerisindedir. Bileşik için gözlenen Stokes kayması 14 nm'dir. Sübstitüe olmamış çinko ftalosiyanine kıyasla kuantum veriminin (ϕ_F =0,25), **7** nolu bileşiğin ϕ_F değerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir ve 0,13 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.11 : 7 bileşiğine ait absorbans, uyarılma ve emisyon spektrumları (DMF içerisinde 615 nm ile uyarılmıştır).

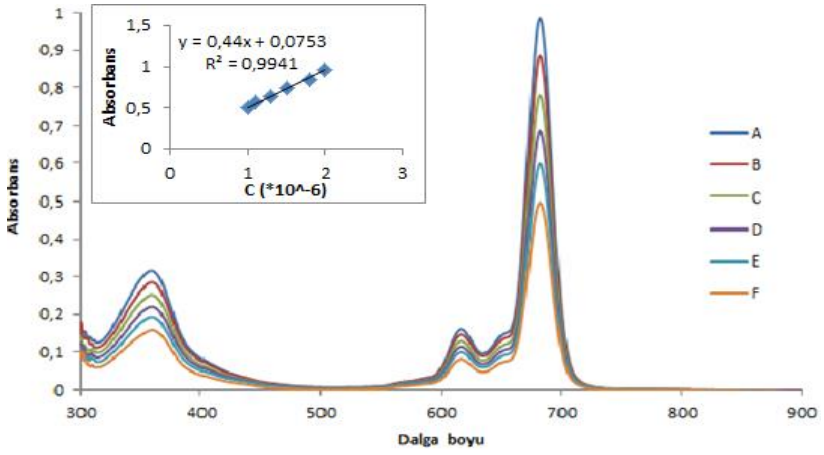
Diğer bir çinko asimetrik ftalosiyanin bileşiği ise **2** ve **4** nolu bileşiklerin yine istatistiksel kondenzasyonu ile piridin uçlu türevi olarak sentezlenmiştir (**8**). **8** bileşiği 1:3 oranındaki başlangıç maddelerinin (**2**/**4**) siklotetramerizasyonu ile çinkoasetat varlığında, kuru 1-pentanol içerisinde kaynatılarak elde edilmiştir. Sentezlenen asimetrik ftalosiyanin kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır ve THF, DMF, DMSO, piridin gibi birçok organik çözücüde çözünmektedir. **8** bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında başlangıç maddelerine ait 2230 cm^{-1} deki pikin kaybolması siklotetramerizasyonun oluştuğunu kanıtlamaktadır. Aromatik CH gerilme titreşimleri 3043 cm^{-1}'de gözlenirken **2** nolu bileşiğe ait alifatik CH pikleri 2917 ve 2845 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bileşiğin d_6-DMSO'da alınan ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlara ait pikler 8,51-6,94 ppm aralığında gözlenirken OH grubuna ait proton piki 5,29 ppm'de, alifatik protonlara ait piklerse 3,96 ve 3,56 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 6.12).



Şekil 6.12 : 8 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO).

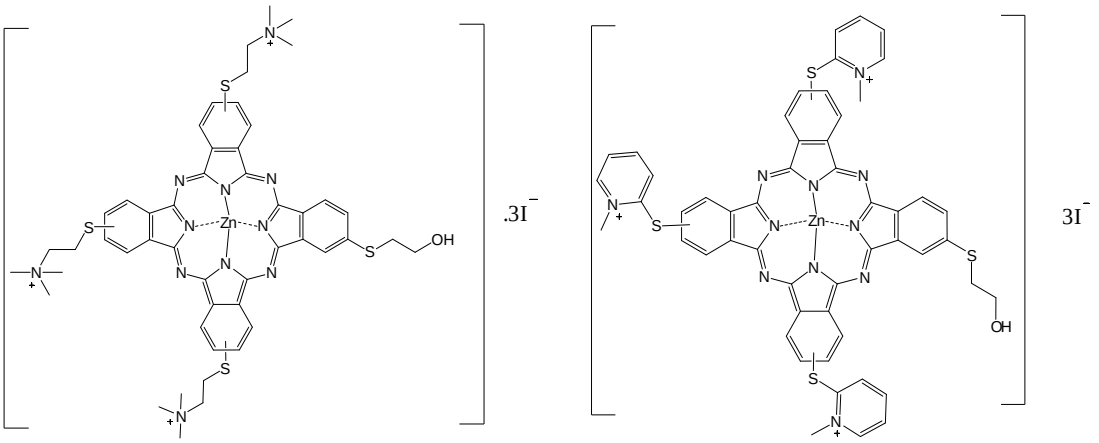
Aynı bileşiğin d_6-DMSO'da alınan ^{13}C NMR spektrumunda piridin grubuna ait karbon pikleri 160,64 ve 150,14 ppm'de, aromatik karbon pikleri ise 138,31-121,62 ppm aralığında gözlenmiştir. Bileşiğin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda Q bandı 684,0 nm'de pik verirken, B bandı 352,0 nm'de pik vermiştir.

8 bileşiğinin THF içerisindeki agregasyon davranışı 1 x 10^{-5} ve 2 x 10^{-5} mol/L derişim aralığında incelenmiştir. THF içerisindeki derişimin artmasıyla doğru orantılı olarak Q bandının şiddetinin de arttığı gözlenmiştir ve **8** bileşiğinin Lambert-Beer kanununa uyduğu belirlenmiştir (Şekil 6.13).



Şekil 6.13 : 8 nolu bileşiğin THF içerisinde farklı derişimlerdeki UV-vis spektrumları: 2,0 x 10^{-5} (A), 1,8 x 10^{-5} (B), 1,5 x 10^{-5} (C), 1,3 x10^{-5} (D), 1,1 x 10^{-5} (E), 1,0 x 10^{-5} (F); mol/L

Bu bölümdeki çalışmanın ikinci kısmında ise elde edilen saf çinko asimetrik ftalosiyaninlerin PDT ve BNCT araştırmalarında kullanılabilmesi için suda çözünürlükleri sağlanmıştır. Suda çözünür ftalosiyaninler anyonik, katyonik ve nötr olmak üzere üç şekilde elde edilebilirler. Anyonik suda çözünürlük için sülfonlama yapılırken, katyonik yapıda suda çözünürlüğe kuaternize olmuş amonyum tuzları örnek verilebilir. Nötr yapıdaki suda çözünür ftalosiyaninler ise polietilenglikol ya da glukoz gibi organik yapılarla sübtitüe edilerek sağlanabilir. Bu çalışmada da suda çözünürlük kuaternize amonyum grupları ile sağlanmıştır. Bu amaçla **7** ve **8** numaralı bileşikler in THF içerisinde metil iyodürün aşırısı katılarak 5 saat kaynatılmasıyla **9** ve **10** numaralı katyonik yapıda suda çözünür ftalosiyaninler elde edilmiştir (Şekil 6.14). Elde edilen bileşikler su, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir.

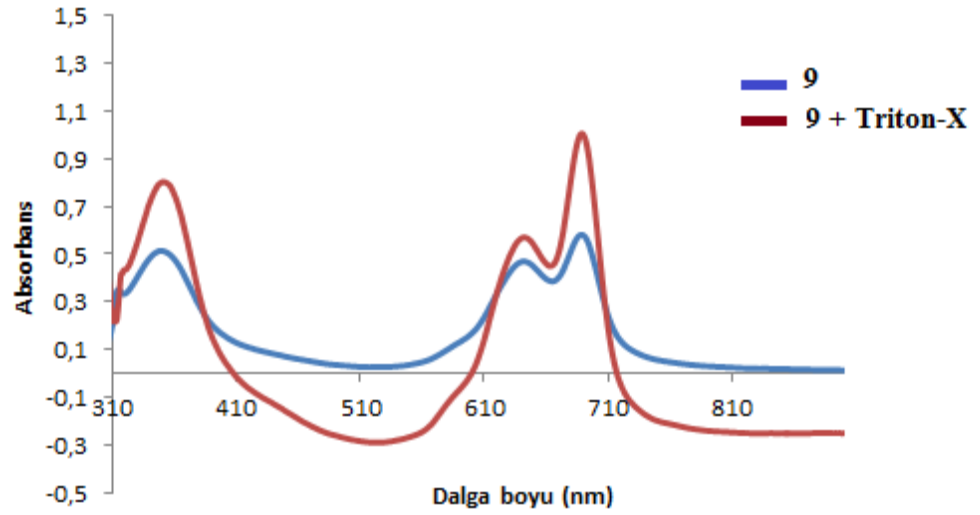


9 **10**

Şekil 6.14 : Kuarternize asimetrik ftalosiyaninler (**9, 10**).

7 bileşiği metil iyodürle THF içerisinde geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Çökelti THF ile yıkanır ve **9** bileşiği saf olarak elde edilir. Bileşiğin FT-IR spektrumundaki en büyük fark 2920 cm^{-1}'deki kuaterner amonyum tuzuna ait CH_3 gruplarının gerilme titreşimleridir. **9** bileşiğinin d_6-DMSO içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda ise alifatik protonlara ait pikler 3,97-3,68 ppm aralığında gözlenmiştir. OH grubuna ait proton piki 5,81 ppm'deyken aromatik gruplara ait protonlar 9,38-7,28 ppm aralığında tespit edilmiştir. Bileşiğin su içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda agregasyon nedeniyle görülemeyen Q bandındaki pik yüzey aktif madde Triton-X 'in

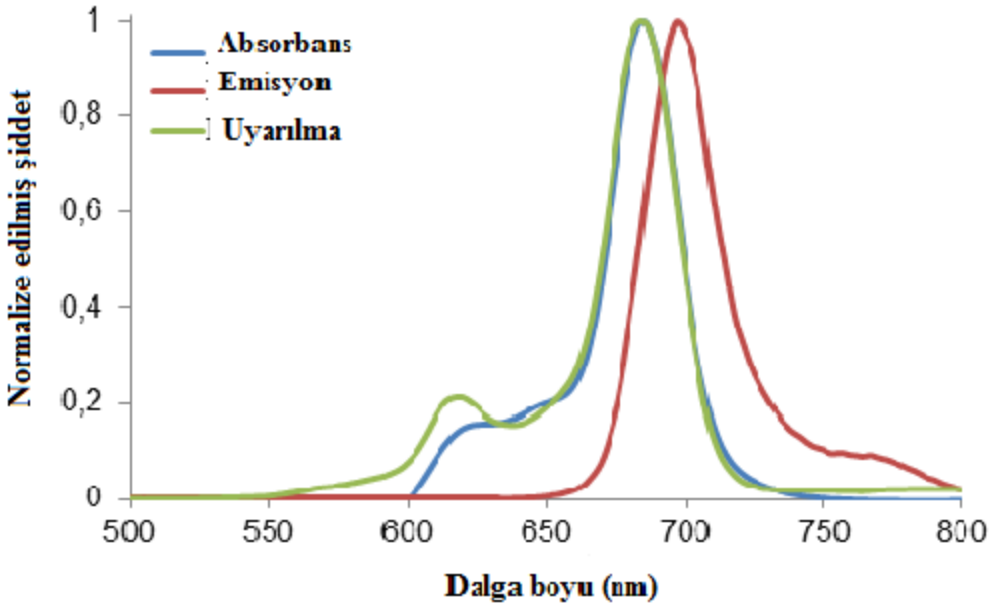
eklenmesiyle agregasyonun azalmasıyla beraber gözlenmiş ve 685 nm'de çıkmışır (Şekil 6.15) .



Şekil 6.15 : 9 bileşiğinin su içerisinde alınan UV-Vis spektrumu.

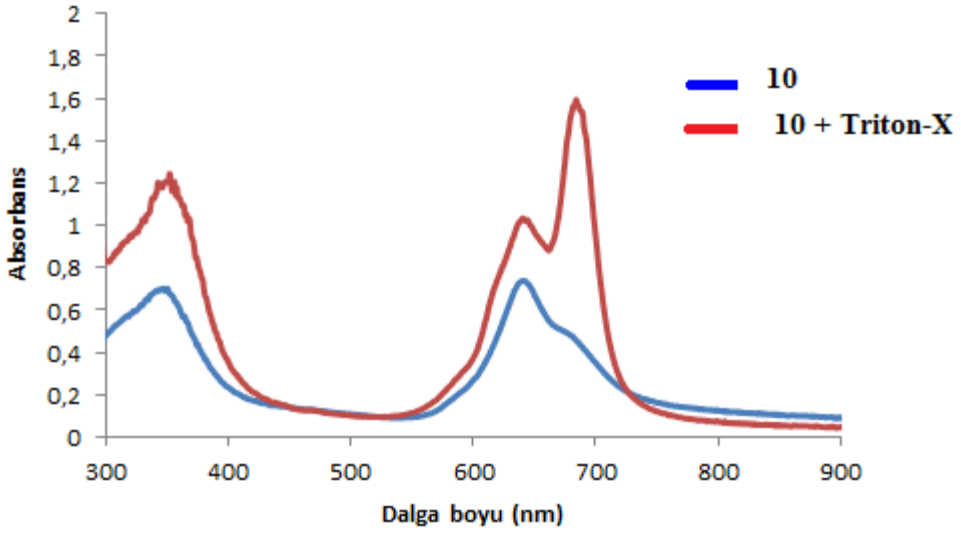
9 bileşiğinin floresans davranışı DMF içerisinde incelenmiştir. **9** bileşiği DMF'de 615 nm'de uyarılmış ve bunun sonucunda floresans emisyon piki 695 nm'de görülmüştür. Floresans uyarılma spektrumu absorbsiyon spektrumuna benzemektedir (Şekil 6.16).

9 bileşiğinin DMF içerisinde alınan floresans grafiğinde Stokes kayması 13,5 nm olarak gözlenmiş ve bileşiğin ϕ_F değeri 0,16 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.16 : 9 bileşiğine ait absorbans, uyarılma ve emisyon spektrumları (DMF içerisinde 615 nm'de uyarılmıştır).

10 numaralı katyonik çinko ftalosiyanin bileşiği **8** numaralı çinko ftalosiyanin türevinden sentezlenmiştir. Reaksiyon yine metil iyodürün aşırısında THF içerisinde 5 saat süreyle kaynatılmasıyla elde edilmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumunda **8** numaralı bileşikten çok büyük bir farkı olmadığı görülmüştür. **10** bileşiğinin d_6-DMSO içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda ise en büyük fark **8** bileşiğinde olmayan 4,64 ppm'deki alifatik protonlara ait piklerdir. Bileşiğin su içerisinde alınan UV-vis spektrumunda agregasyon nedeniyle görülemeyen Q bandındaki pik Triton-X'in eklenmesiyle gözlenmiş ve 680 nm'de çıkmışır (Şekil 6.17).

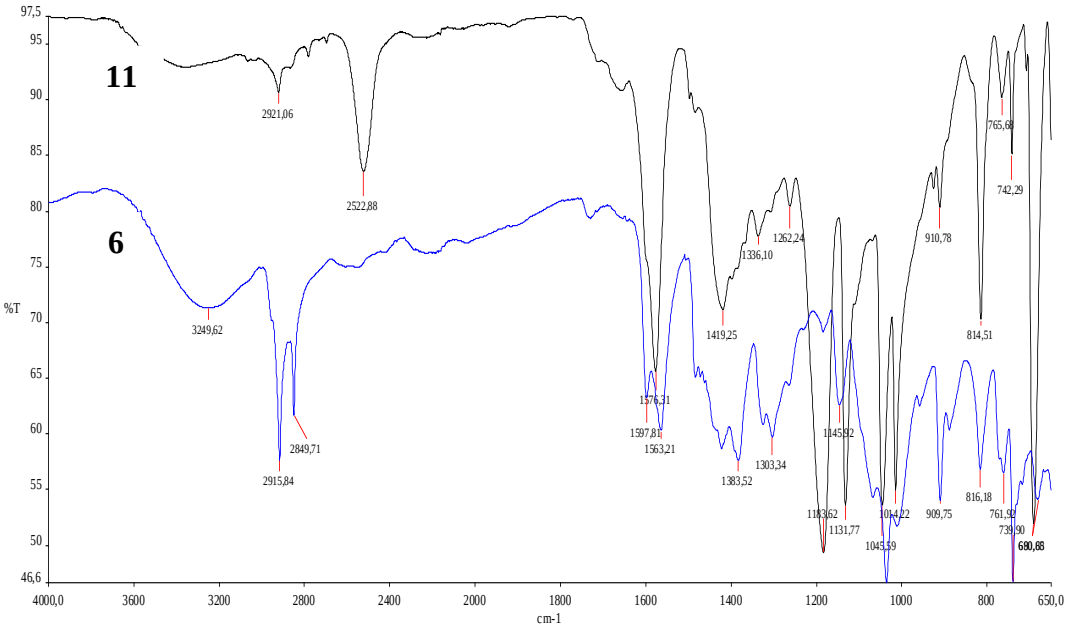


Şekil 6.17 : 10 bileşiğinin su içerisinde alınan UV-Vis spektrumu.

6.3 Karboranil Sübstitüe Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

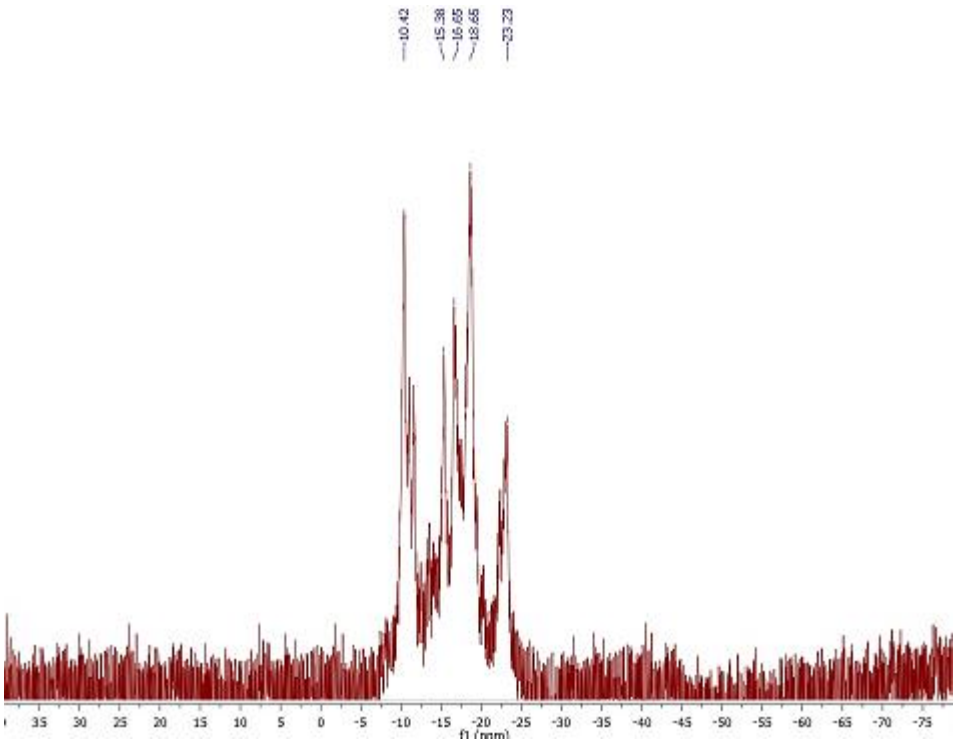
Ftalosiyaninler pek çok ileri teknolojik uygulamalarının yanında biyolojik ve tıbbi alanda ortaya çıkan uygulamalar açısından da dikkat çeken bir bileşik grubudur. Bor Nötron Yakalama Tedavisi (BNCT) hedef hücreye yönelik kimyasal etkenden ve bu kimyasalın tümörlü doku içerisindeyken ışınlanmasından oluşan iki bileşenli etkili bir tedavi yöntemidir. Çalışmanın üçüncü kısmında BNCT yöntemi için bor atomunu yoğun olarak içeren ve hedef hücre için seçici davranan çözünür ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır ve karboran sübstitüe simetrik ve asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir (**11, 12**). Bu amaçla Williamson eter sentezi yöntemi kullanılmıştır.

Simetrik tetra karboran sübstitüeli ftalosiyanin sentezi için **5** ve **6** numaralı bileşikler DMF içerisinde stokiyometrik olarak eklenen sodyum metoksitle birlikte 5 saat süreyle kaynatılır. Nötralizasyon için asitlendirilip DMF'i uçurulan karışım su ve eterle yıkanır ve böylece **11** bileşiği saf olarak elde edilir. Bileşik metanol, DMF, DMSO gibi organik çözülerde çözünmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumunda ki en büyük fark 2522 cm^{-1}'deki BH pikinin görülmesidir. Ayrıca **6** bileşiğinin 3204 cm-1'de görülen OH piki kaybolmuştur (Şekil 6.18).



Şekil 6.18 : 6 ve **11** nolu bileşiklerin FT-IR spektrumu.

Bileşiğin d_6-DMSO'da alınan ^{1}H NMR spektrumunda 5,24 ppm'deki OH pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. BH grubuna ait protonlar 3,90-2,03 ppm arasında; o-karboran grubundaki CCH protonuna ait pik ise 6,30 ppm'de gözlenir. **11** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumunda ise B atomlarına ait pikler -10,42-(-23,23) ppm aralığında ve her biri dublet olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.19).

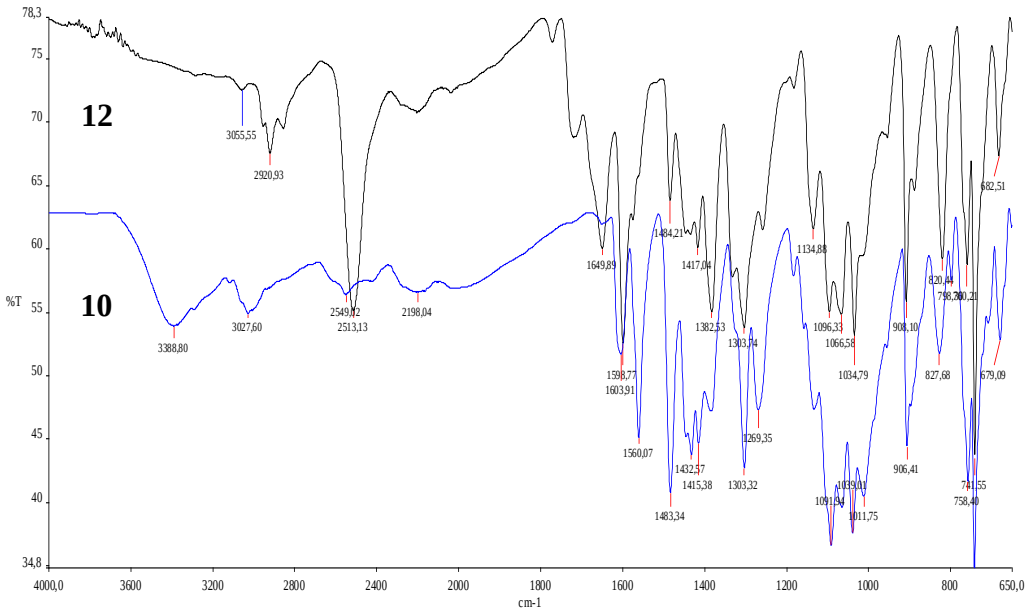


Şekil 6.19 : 11 bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu (d_6-DMSO).

11 bileşiğinin DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda ise Q bandına ait pik 683 nm'de, B bandına ait pik ise 359 nm'de gözlenmiştir.

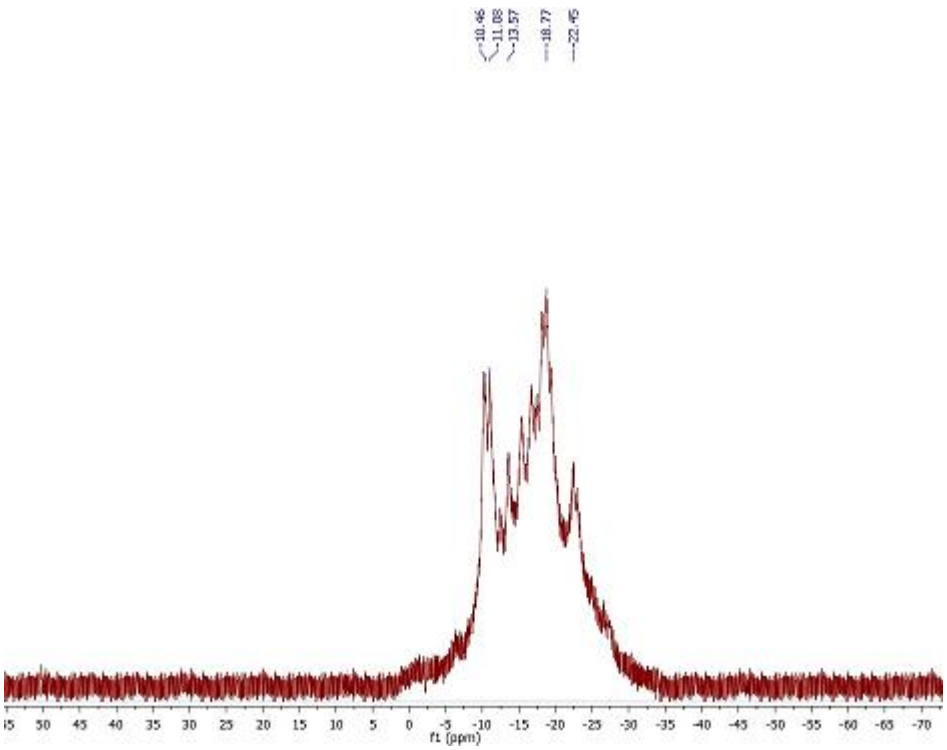
11 bileşiğiyle aynı yöntemle sentezlenen **12** bileşiğinde, **10** numaralı kuaterner yapıdaki çinko ftalosiyaninden yola çıkılmıştır. Bazik ortam oluşturmak için yine stokiyometrik olarak sodyum metoksit kullanılmış ve reaksiyon sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım asetik asit ile nötralleştirilmiştir. Çözücüsü uçurulan kompleks saf olarak elde edilmiştir ve bileşik metanol, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir.

12 bileşiğinin FT-IR spektrumundaki en büyük fark 2513 cm-1'de görülen BH gruplarına ait piktir. Ayrıca **10** bileşiğinde 3338 cm^{-1}'de görülen OH pikinin de kaybolması eterik yapının oluştuğunun kanıtıdır (Şekil 6.20).



Şekil 6.20 : 10 ve **12** nolu bileşiklerin FT-IR spektrumu.

Bileşiğin d_6-DMSO'da alınan ^{1}H NMR spektrumunda 5,32 ppm'deki OH pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. BH grubuna ait protonlar 3,39-1,28 ppm arasında; o-karboran grubundaki CCH protonuna ait pik ise 6,30 ppm'de gözlenir. **11** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumunda ise B atomlarına ait pikler -10,46-(-22,45) ppm aralığında ve her biri dublet olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.21).



Şekil 6.21 : 12 bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu (d_6-DMSO).

6.4 Sonuçlar

Sonuç olarak bu tez kapsamında çeşitli ftalonitril başlangıç maddeleri kullanılarak yeni tip asimetrik ftalosiyaninler elde edilmiş ve bu ftalosiyaninlerin o- karboran türevleri sentezlenmiştir. Bu amaçla 2 adet yeni asimetrik ftalosiyanin türevi izole ve karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen ftalosiyaninlerden o-karboran sübstitüe yapılara geçilmiştir. ^{11}B NMR ve ^{1}H NMR spektrumlarıyla da karboran grubunun ftalosiyanine bağlandığı net olarak gösterilebilmiştir. Ayrıca tetra(hidroksietiltia) sübstitüentli simetrik çinko ftalosiyanin bileşiğinden tetrakarboranil ftalosiyanin bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyaninlerde çinko metal tuzu kullanılmış ve bu metal tuzu yardımıyla verim template etkiden dolayı artmıştır. Sentezlenen bu karboranil türevleri için bundan sonra yapılabilecek çalışmalar, BNCT gibi uygulamalarda etkinliklerinin değerlendirilmesidir.

KAYNAKLAR

[1] **Braun, A., and Tcherniac, J.,** 1907. Uber die Producte der Einwirkung von Acetyanhydrid auf Phthalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709-2714

[2] **Deisbach, D.H., and Weid, V.E.**, 1927. Quelques Sels Complexes des Odinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, **10**, 886-888.

[3] **Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E., and Thomas, A.L., (ICI)**, 1929. Scottish Dyes, *United Kingdom Patent*, **No: GB322169**.

[4] **Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1016-1017.

[5] **Byrne, G.T., Linstead, R.P., and Lowe**, **A.R.,** 1934. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from ocyanobenzamide and phthalimide, *J. Chem. Soc.*, 1017-1022.

[6] **Linstead, P., and Lowe, A.R.,** 1934. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile, *J. Chem. Soc.*, 1022-1027.

[7] **Dent, C.E., and Linstead, R.P.,** 1934. Phthalocyanines. Part IV. Copper Phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1027 -1031.

[8] **Linstead, R.P., and Lowe, A.R.,** 1934. Phthalocyanines. Part V. The Molecular Weight of Magnesium Phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, 1031-1033.

[9] **Dent, C.E., and Linstead, R.P.,** 1934. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1033-1037.

[10] **Robertson, J.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, **29**, 615-621.

[11] **Robertson, J.M.,** 1936. An X-ray Study of the Phthalocyanines. Part II. Quantitative Structure Determination of the Metal-free Compound, *J. Chem. Soc.*, 1195-1209.

[12] **Clarkson, G.J., McKeown, N.B., and Treacher, K.E.**, 1995. Synthesis and Characterization of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains – Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **14**, 1817-1823.

[13] **Duro, J.A., Torre, G., Barbera, J., Serrano, J.L., and Torres, T.**, 1996. Synthesis and Liquid Crystal Behaviour of Metal-Free and Metal Containing Phthalocyanines Substituted with Long-Chain Amid Groups, *Chem. Mater.*, **8**, 1061-1066.

[14] **Arslanoğlu, Y., and Hamuryudan, E.,** 2007. Synthesis and Derivatization of near-IR Absorbing Titanylphthalocyanines with Dimethylaminoethylsulfanyl Substituents, *Dyes and Pigments*, **75**, 150-155.

[15] **Hamuryudan, E., Bayır, Z.A., and Bekaroğlu, Ö.**, 1999. Dioxadiaza Macrocycle Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **43**, 77-81.

[16] **Calvete, M., and Hanack, M.**, 2003. A Binuclear Phthalocyanine Containing Two Different Metals, *Eur. J. Org. Chem.*, **11**, 2080-2083.

[17] **Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Gürek, A.G., and Bekaroğlu, Ö.**, 1997. Synthesis and Characterization of Octakis(Hydroxyl-ethylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 349-353.

[18] **Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P.**,1989. Phthalocyanines Properties and Applicatians, Vol. **1**, VCH, Weinheim.

[19] **Ulmann's Encylopedia of Industrial Chemistry**, 1992, *Phthalocyanines*, Wiley–VCH, Weinheim, Vol.**A20,** 213-413.

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

[21] **Fischer, M.S., Templeto, D., Zalkin, A., and 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-&.

[22] **Mooney, J. R., Choy, C. K., Knox, K., and 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.

[23] **Durmuş, M.**, 2004. Yeni tip non-periferal alkoksi sübstitüe ftalosiyanin türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, *Doktora Tezi*, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.

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

[25] **Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P.**,1993. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. **2**, VCH, Weinheim.

[26] **Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P.**,1993. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. **3**, VCH, Weinheim.

[27] **Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P.**,1996. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. **4**, VCH, Weinheim.

[28] **Hannack, M., and Lang, M.**, 1994. Conducting Stacked Metallo-phthalocyanines and Related-Compounds, *Adv. Mater.*, **6**, 819-833.

[29] **Cook, M.J., Dunn, A.J., Howe, S.D., Thomson, A.J., and Harrison, K.J.,** 1988. Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes with Q-band absorption in the far red or near infrared, *J. Chem. Soc.,Perkin Trans. 1*, 2453-2458.

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

[31] **Hanack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M., and Subramanian, L.R.,** 1993. Separation of Structural Isomers of Tetra-tert butylphthalocyaninatonickel(II), *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., 1993, 58.

[32] **Kornblum, N., Cheng, L., Kerber, R.C., Kestner, M.M., Newton, B.N., Pinnick, H.W., Smith, R.G., and Wade, P.A.,**1976. Displacement of the nitro group of substituted nitrobenzenes-a synthetically useful process, *J. Org. Chem*., **41,** 1560-1564.

[33] **Mauleon, D., Granados, R., and Minguillon, C.,** 1983. 4- Alkoxybenzo nitrilesfrom O-alkyl-4-nitrobenzaldoximes: an elimination-aromatic substitution reaction. *J. Org. Chem*., **48**, 3105–3106.

[34] **Beck, J.R.,** 1972. Direct synthesis of benzo[b]thiophene-2-carboxylate esters involving nitro displacement, *J. Org. Chem*., **37**, 3224-3226.

[35] **Clarkson, G.J., McKeown, N.B., and Treacher, K.E.**, 1995. Synthesis and Characterization of Some Novel Phth alocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains – Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **14**, 1817-1823.

[36] **Shirk, J.S., Pong, R.G.S., Flom, S.R., Heckmann, H., and Hanack, M.,** 2000. Effect of Axial Substitution on the Optical Limiting Properties of Indium Phthalocyanines *J. Phys. Chem. A,* **104**,1438–1449..

[37] **Cammidge, A.N., Cook, M.J., Harrison, K.J., and McKeown, N.B.,** 1991. Synthesis and characterisation of some octa(alkoxymethyl)-phthalocyanines; a new series of discotic liquid crystals, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3053-3058.

[38] **McKeown, N.B., Chambrier, I., and Cook, M.J.,** 1990. Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkyl and 1,4,8,11,15,18,hexaalkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1*, 1169-1177.

[39] **Cammidge, A.N., Tseng, C.H., Chambrier, I., Hughes, D.L., and Cook M.J.,** 2009. Phthalocyanines bearing bulky cycloalkylmethyl substituents on non peripheral sites, *Tetrahedron Letters,* **50**, 5254-5256.

[40] **Aoudia, M., Cheng, G.Z., Kennedy, V.O., Kenney, M.E., and Rodgers, M.A.J.**, 1997. Synthesis of a Series of Octabutoxy- and Octabutoxybenzophthalocyanines and Photophysical Properties of Two Members of the Series, *J. Am.Chem.Soc.*, **119**, 6029-6039.

[41] **Brewis, M., Clarkson, G.J., Holder, A.M., and McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanines Substituted with Dendritic Wedges: Glass-Forming Columnar Mesogens, *Chem. Commun.*, **9**, 969-970.

[42] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S.I., and Osa, T.**, 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogs by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640-9641.

[43] **Sastre, A., Torres, T., and Hanack, M.**, 1995. Synthesis of Novel Unsymmetrical Monoaminated Phthalocyanines, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8501-8504.

[44] **Leznoff, C.C., and Hall, T.W.**, 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3023-3026.

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

[46] **Valencia, C. U., Lemp, E., and 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.

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

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

[49] **Kroenke, W.J., and Kenney, M.E.,** 1964. The Infrared Spectra of Some Tin and Lead Phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, **3(5)**, 696-698.

[50] **Tau, P., and Nyokong, T.**, 2006. Synthesis Electrochemical and Photo-physical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium(IV) Complexes Tetra Substituted at The A and B Positians with Arylthio Groups, *Dalton Trans.*, **37**, 4482-4490.

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

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

[53] **Huang, T.H., Reickhoff, K.E., and Voight, E.M.,** 1982. Shpol'skii Effect and Vibronic Spectra of The Phthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3424.

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

[55] **Yanik, H., Aydin, D., Durmuş, M., and 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.

[56] **Meer, V.B.W., Coker, G., and Chen, S.Y.S.,** 1994. Resonance Energy Transfer: Theory and Data., VCH, New York.

[57] **Förster, T.,** 1959. Transfer mechanisms of electronic excitatian. *Discuss Farady Soc.*, **27**, 7-11.

[58] **Moser, F.H., and Thomas, A.L.**, 1983. The Phthalocyanines, Manufacture and Applications,CRC. Vol II, Boca Raton: Florida.

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

[60] **Jiang, J., Kasuga, K., and Arnold, D.P.,** In: Nalva H.S. editor, 2001. Supramolecular Photoactive and Electroactive Materials, Academic Pres, New York.

[61] **Armstrong, N.R.**, 2000. Phthalocyanines and Porphyrins as Materials, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 414-417.

[62] **Lever, A.B.P**., 1999. The Phthalocyanines - Molecules of Enduring Value; a Two-Dimensional Analysis of Redox Potentials, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 488-499.

[63] **Guillaud, G., Simon, J., and Germain, J.P.**, 1998. Metallophthalocyanines - Gas Sensors, Resistors and Field Effect Transistors, *Coord. Chem. Rev.*, **178**, 1433-1484.

[64] **Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., and Bekaroğlu, Ö**., 1996. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 557-577.

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

[66] **Mukhopadhyay, S., and Hogarth, C.A.**, 1994. Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films, *Adv. Mater.*, **6**, 162-164.

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

[68] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., and Weiss, R.**, 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, **27**, 1287-1291.

[69] **Bonnet, R.**, 1995. Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy, *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 19-33.

[70] **Bonnet, R.**, 2000. Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, Gordon and Breach Science, Amsterdam.

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

[72] **Maiman, T.H.**, 1960. Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, **187**, 493-494.

[73] **Anderberg, B., and Wolbarsht, M.L.**, 1992. Laser weapons: The Dawn of a New Military Age, Plenum Pres, New York.

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

[75] **Lazaro, F., Torres, T., Hauschel, B., and Hanack, M.**, 1998. Hemi porphyrazines as Targets for the Preparation of Molecular Materials: Synthesis and Physical Properties, *Chem. Rev.*, **98**, 563-575.

[76] **Engelkamp, H., Van Nostrum, C.F., Nolte, R.J.M., and Picken, S.J.**, 1998. Shish Kebab-Like Chirality, *Chem. Commun*. , **9**, 979-980.

[77] **Boustani, I., Rubio, A., and Alonso, J.A.,** 2000. Ab Initio Study of Boron-Hydrogen Spheres, in *Contemporary Boron Chemistry*, p. 493-496, Eds. Davidson, M., Hughes, A.K., Marder, T.B. and Wade, K., MPG Boks Ltd, Bodmin, Cornwall.

[78] **Smith, R., and McBroom, R.,** 1992. Boron Oxide, Boric Acid and Borades, in *Kirk-Orthmer Encyclopedia of Chemical Technology* 4 Edition, p.365-413, John Wiley & Sons, NewYork.

[79] **Sariz, K., ve Nuhoğlu, İ.,** 1992. Endüstriyel Hammadde yatakları ve Madenciliği, Anadolu Üniversitesi Basımevi, Eskişehir.

[80] **Larsen, A.S., Holbrey, J.D., Tham, F.S., and Reed, C.A.,** 2000. Designing Ionic Liquids: Imidazolium Melts with Inert Carborane Anions, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7264

[81] **Pindado, G.J., Lancaster, S.J., Thornton-Pett, M., and Bochmann, M.,** 1998. Construction of a Borole Ligand from Coordinated Diene and $B(C_6F_5)_3$ via Successive C−H Activation Steps: A Case of Catalyst Self-Activation, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6816.

[85] **Chizhevsky, I.T., Yanovsky, A.I., and Struchkov, Y.T.,** 1997. Semi-sandwich Platinum Metals Metallocarboranes Derived From nido-$C_2B_9H_{12}^-$: Chemistry and Structural Studies, *J. Organomet. Chem.*, **536/537**, 51.

[86] **Hawthorne, M.F., and Maderna, A.,** 1999. Biomedical Polyhedral Borane Chemistry *Chem. Rev.* **99**, 3421.

[87] **McLemore, D.K., Dixon, D.A., and Strauss, S.H.,** 1999. Density functional theory and fluorocarboranes I. Trends in B_H and B_F distances and dissociation energies for $CB_{11}H_{12}$_*n*F*n*$^-$ anions (*n*_0, 1, 6, 11), *Inorg. Chim. Acta*, **294**, 193.

[88] **Ivanova, S.M., Ivanov, S.V., Miller, S.M., Anderson, O.P., Solntsev, K.A., and Strauss, S.H.,** 1999. Mono-, Di-, Tri-, and Tetracarbonyls of Copper(I), Including the Structures of $Cu(CO)_2$(1-Bn-$CB_{11}F_{11}$) and [$Cu(CO)_4$][1-Et-$CB_{11}F_{11}$], *Inorg. Chem.*, **38**, 3756.

[89] **Jiang, W., Chizhevsky, I.T., Mortimer, M.D., Chen, W., Knobler, C.B., Johnson, S.E., Gomez, F.A., and Hawthorne, M.F.,** 1996. Carboracycles: Macrocyclic Compounds Composed of Carborane Icosahedra Linked by Organic Bridging Groups, *Inorg. Chem.*, **35**, 5417.

[90] **Li, F., Shelly, K., Knobler, C.B., and Hawthorne, M.F.,** 1999. The Synthesis of [Me_4N]$_2$[a^2-$B_{20}H_{16}(NH_3)_2$] and trans-$B_{20}H_{16}(NH_3)_2$ from [Me_3NH][cis-$B_{20}H_{17}NH_3$] and Their Structural Characterization, *Inorg. Chem.*, **38**, 4926.

[91] **Chari, S.L., Chiang, S.H., and Jones, J.M.,** 1982. o-Carboranylcarbene and m-carboranylcarbene, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3138.

[92] **Hoffmann, R., and Lipscomb, W.N.,** 1963. Intramolecular Isomerization and Transformations in Carboranes and Substituted Polyhedral Molecules, *Inorg. Chem.*, **2**, 231.

[93] **Kaesz, H.D., Bau, R., Beall, H.A., and Lipscomb, W.N.,** 1967. Rear rangements in the icosahedral carboranes, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4218.

[94] **Kaczmarczyk, A., Dobrott, R.D., and Lipscomb, W.N.,** 1962. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **48**, 729.

[95] **Grafstein, D., and Dvorak, J.,** 1963. Neocarboranes, a New Family of Stable Organoboranes Isomeric with the Carboranes, *Inorg. Chem.*, **2**, 1128.

[96] **Soloway, A.H., Tjarks, W., Barnum, B.A., Rong, F., and Barth, R.F.,**, 1998. "The chemistry of neutron capture therapy", *Chemical Reviews*, **4**, 1515-1562.

[97] **Ratajski, M.**, Boronated porphyrazines as potential boron neutron capture therapy agent, Doktora tezi, University of Bremen, Germany.

[98] **Kahraman, G.**, Bor nötron yakalama tedavisinde kullanılan hızlandırıcıya dayalı nötron kaynakları, Türkiye atom enerjisi kurumu teknoloji dairesi, Ankara.

[99] **Lee, S.H., Chang, Y.M., Seo, J.S., Nakamura, H., and Yoon, C.M.,** 2011. Synthesis and Biological Data of *ortho*-Carborane Analogs from 4-Aminobenzoic Acid and 4-Hydroxybenzoic Acid as a Potential Boron Neutron Capture Therapy Agent, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **32**, 2139-2142.

[100] **Sivaev, I.B., and Bregadze, V.I.**, 2000. Chemistry of nickel and iron bis(dicarbollides). A review, *Journal of Organometallic Chemistry,* **614-615**, 27-36.

[101] **Semioshkin, A., Tsaryova, O., Zhidkova, O., Bregadze, V., and Wöhrle, D.**, 2006. Reactions of oxonium derivatives of $(B_{12}H_{12})^{2-}$ with phenoles, and synthesis and photochemical properties of a phthalocyaninecontaining four $(B_{12}H_{12})^{2-}$ groups, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **10**, 1293-1300.

[102] **Kalkan, A., and Bayır, Z.A.,** 2008. Bifenil Sübstitüentler İçeren Ftalosiyannler, *İTÜ Dergis.,* **6-1**, 86-97.

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

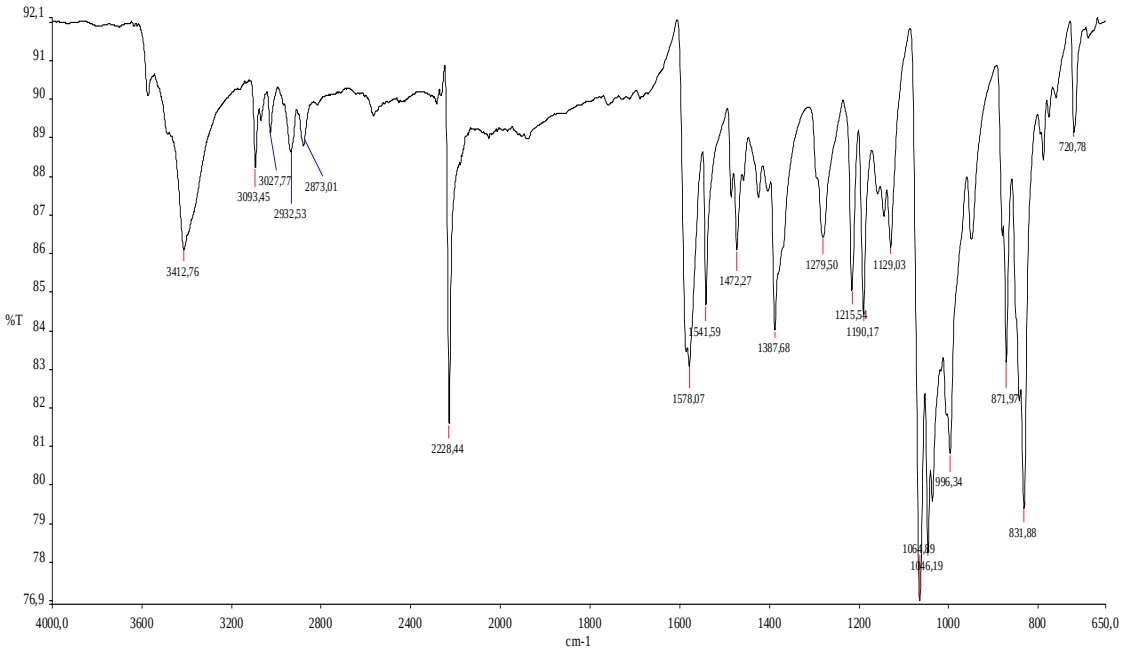
[104] **Dumuolin, F., Durmuş, M., Ahsen, V., and Nyokong, T.,** 2010. Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs, *Coordination Chemistry Reviews*, **254,** 2792-2847.

[105] **Wilson, J.G., Anisuzzaman, A.K.M., Alam, F., and Soloway, A.H.,** 1992. Development of Carborane Synthons: Synthesis and Chemistry of (Aminoalkyl)carboranes, *Inorg. Chem.,* **31**, 1955-1958.

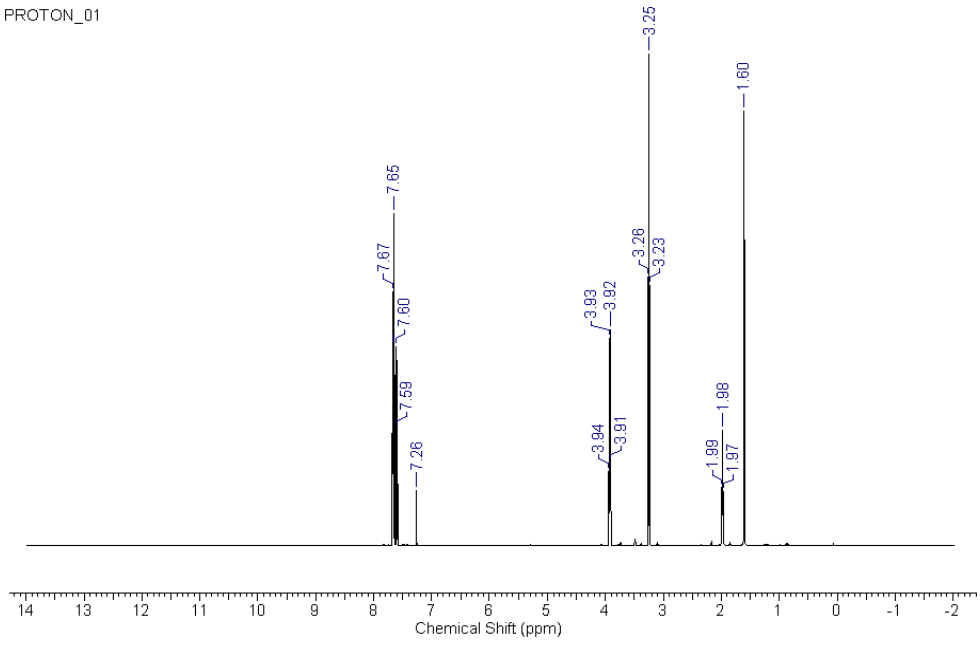
EKLER

EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları

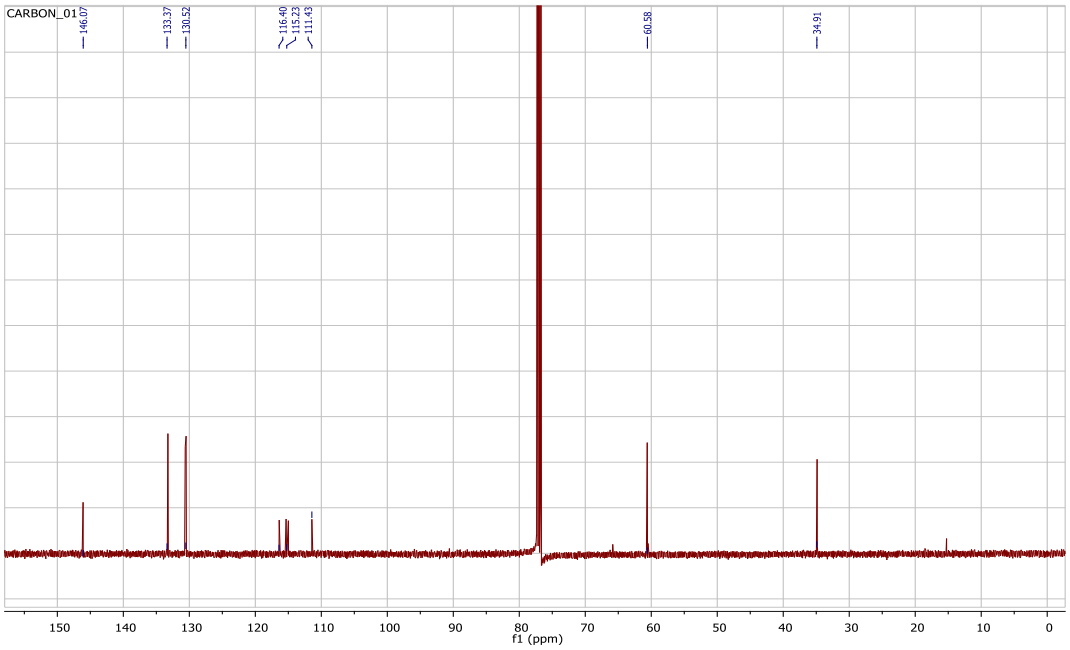
EK A



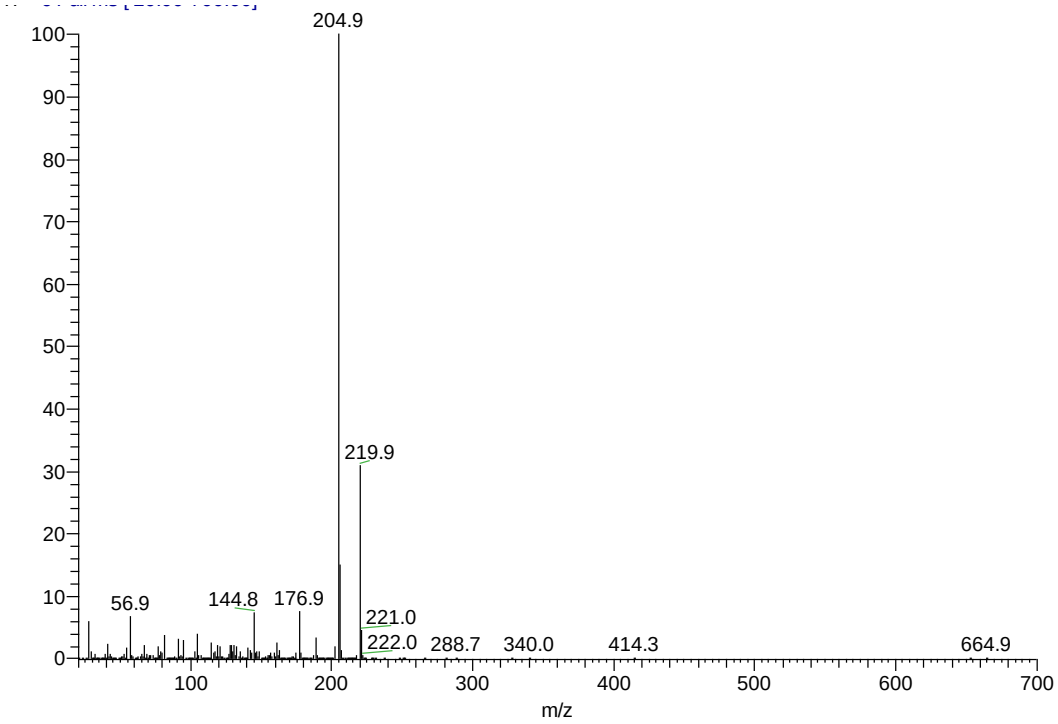
Şekil A.1 : 2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



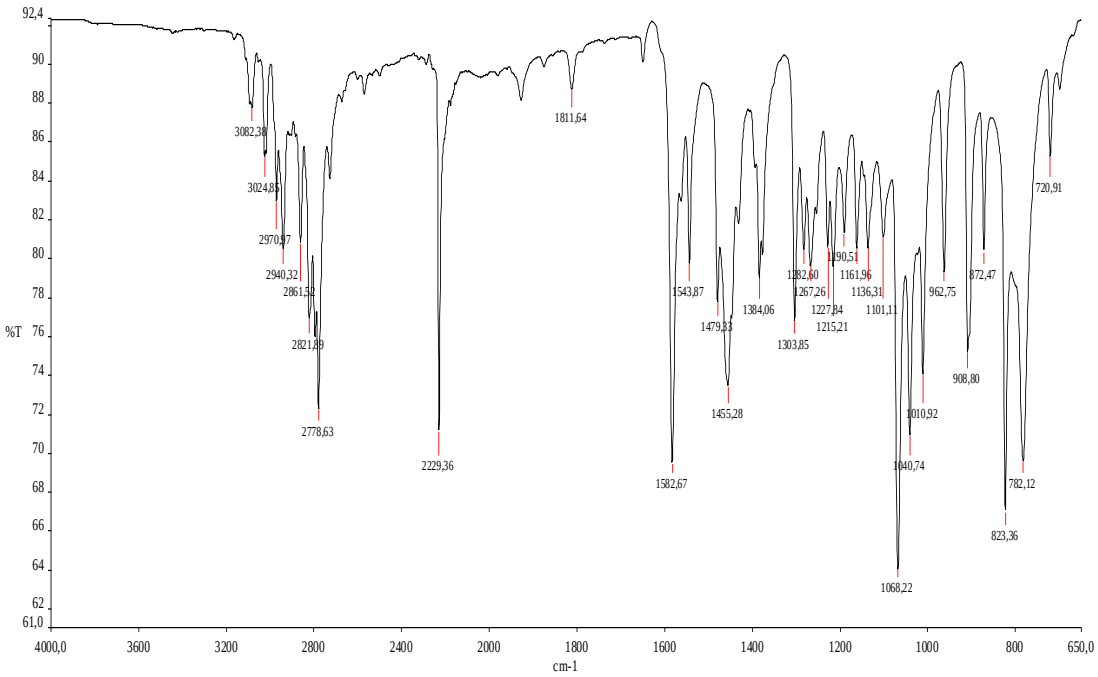
Şekil A.2 : 2 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



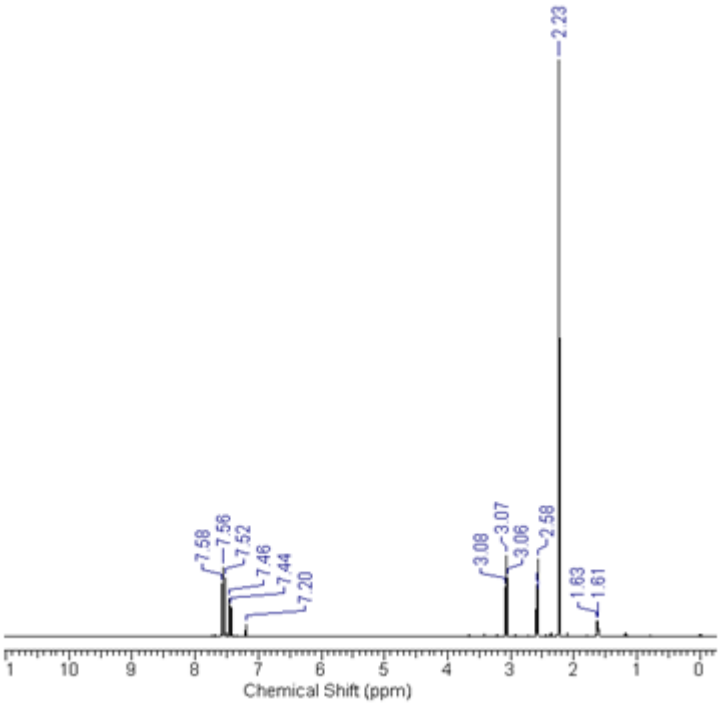
Şekil A.3 : 2 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$).



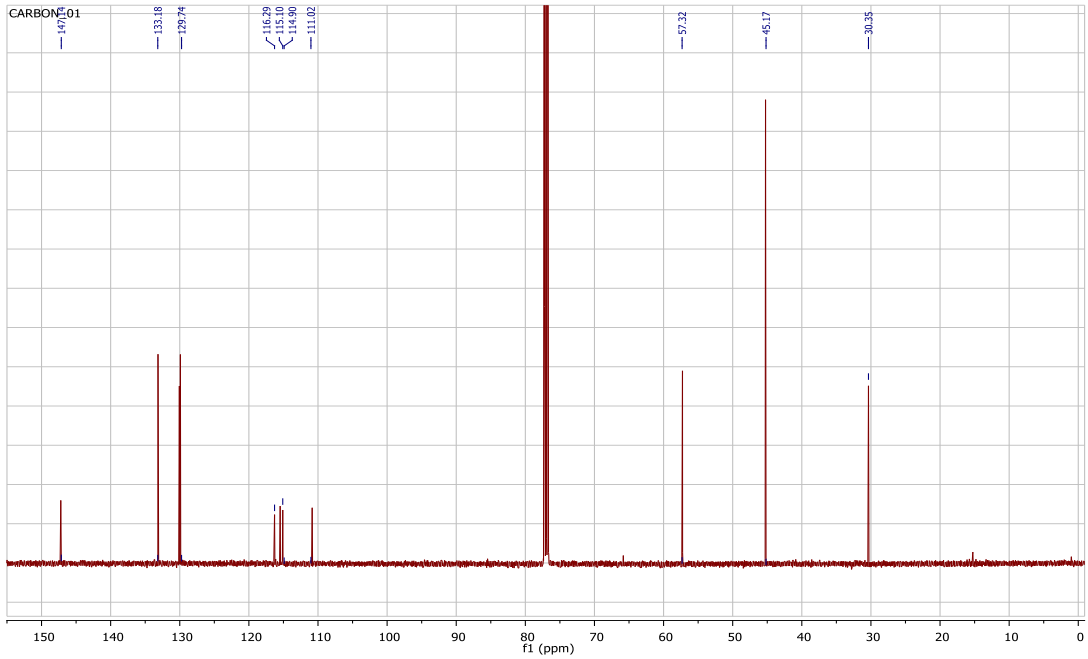
Şekil A.4 : 2 bileşiğine ait GC-MS spektrumu.



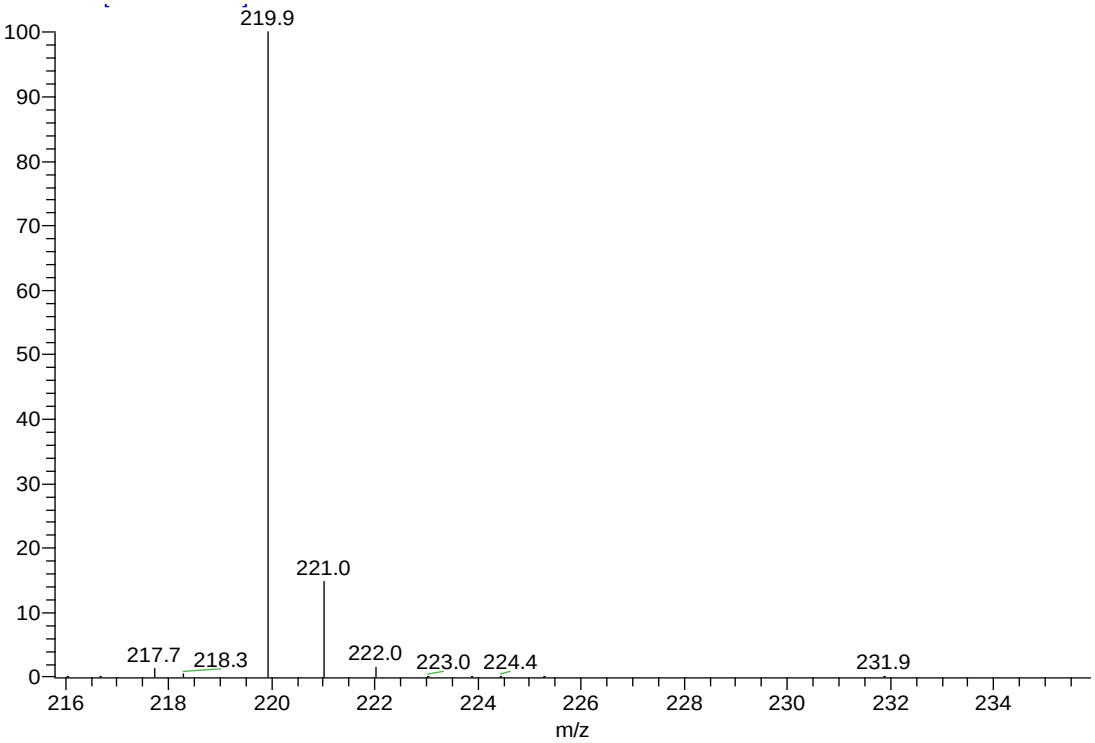
Şekil A.5 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



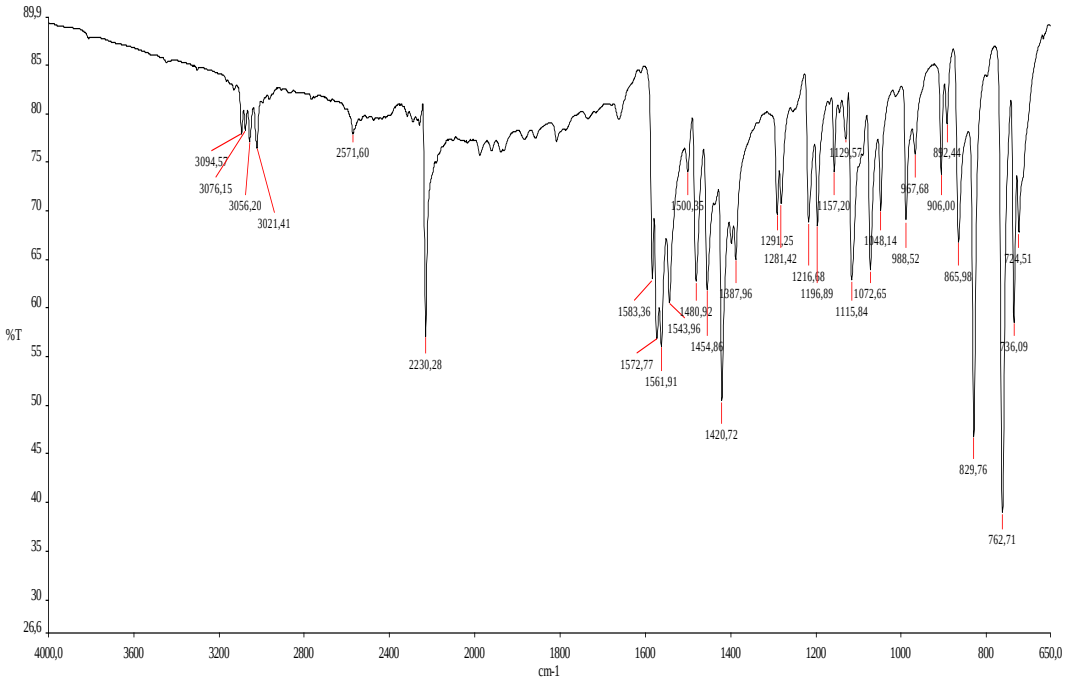
Şekil A.6 : 3 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



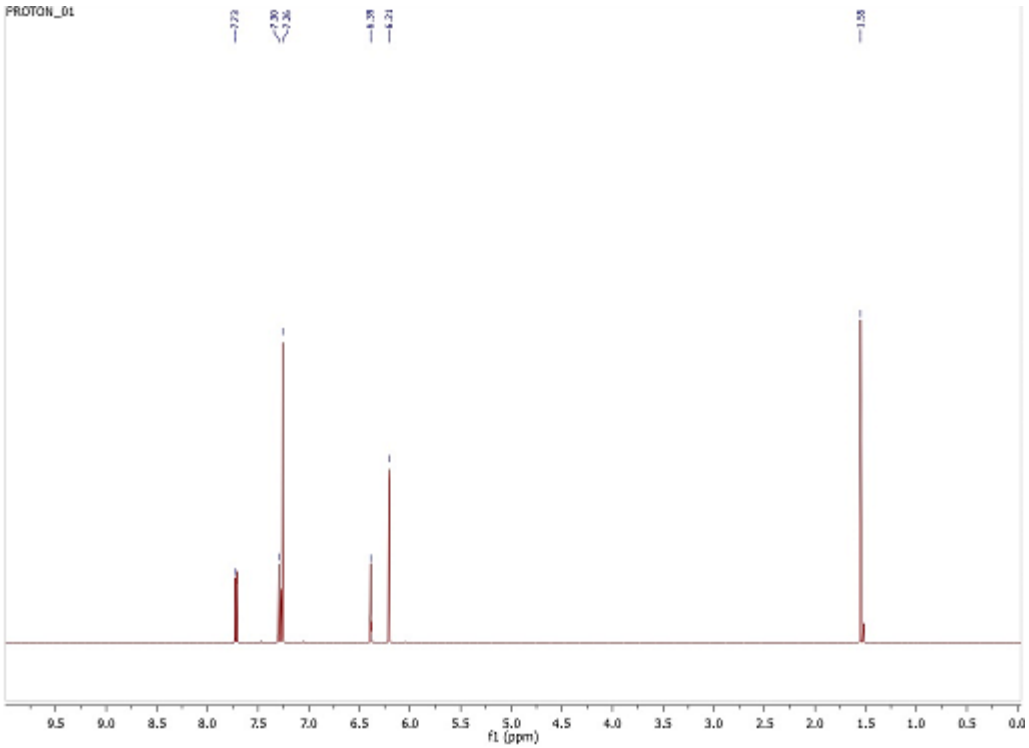
Şekil A.7 : 3 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$).



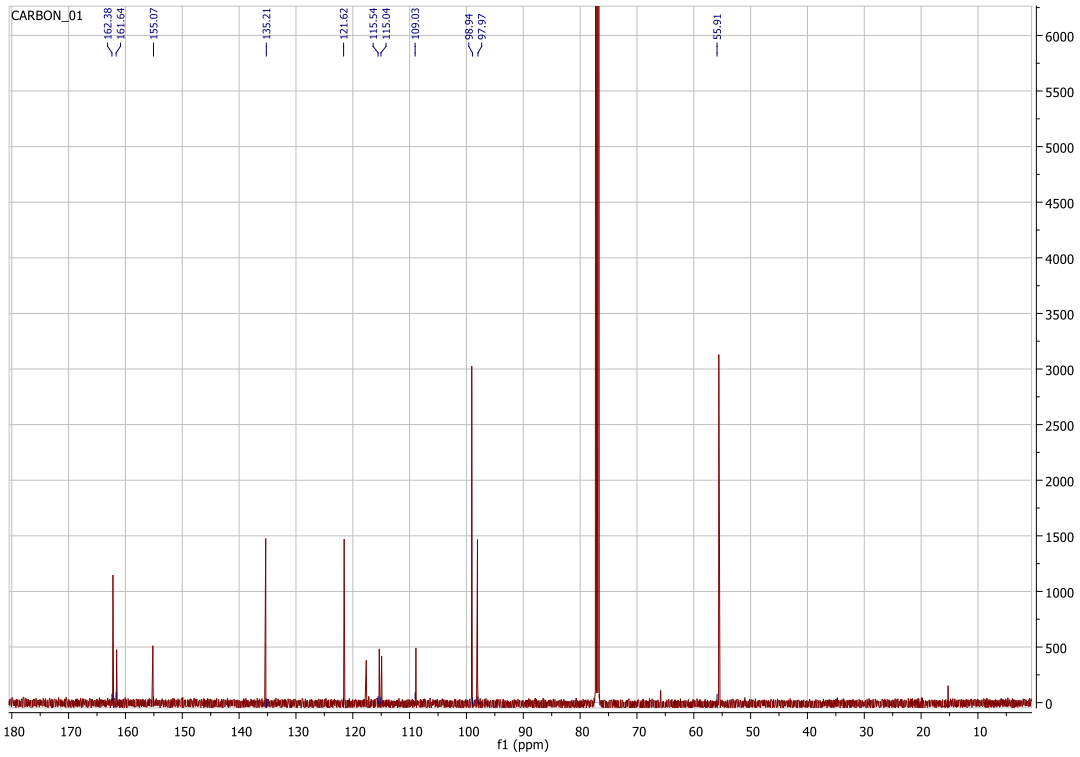
Şekil A.8 : 3 bileşiğine ait GC-MS spektrumu.



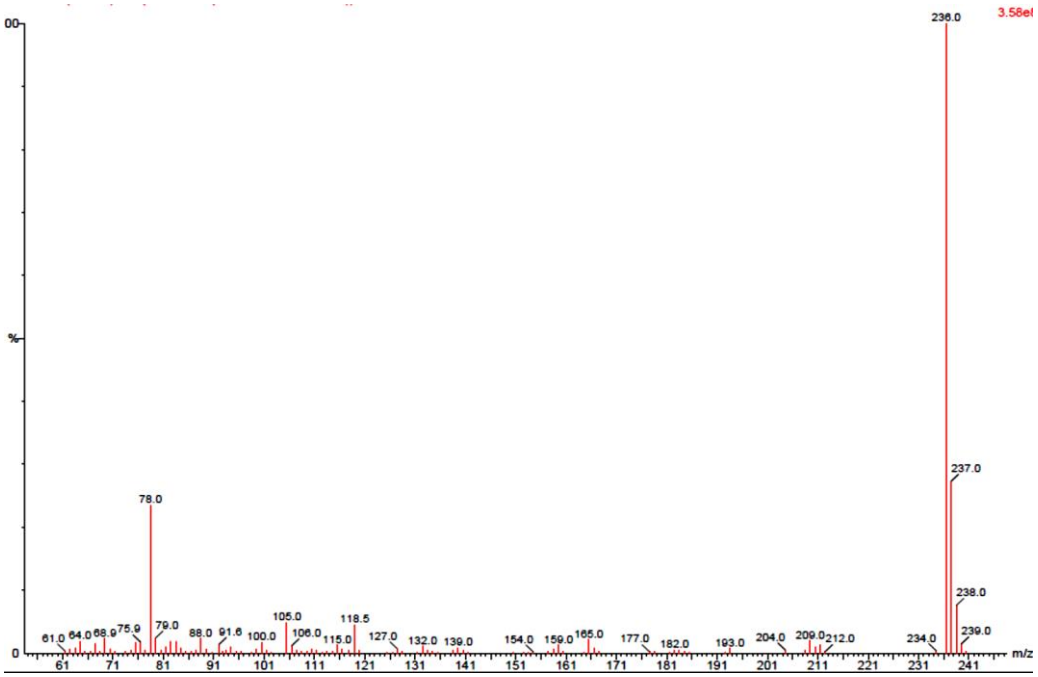
Şekil A.9 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



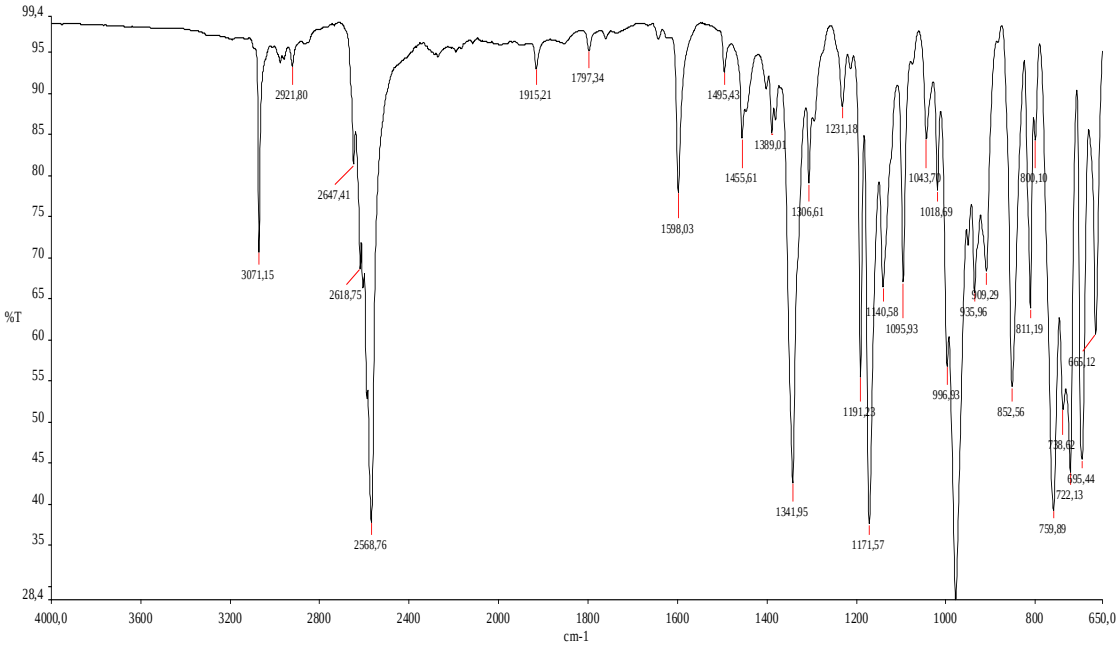
Şekil A.10 : 4 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



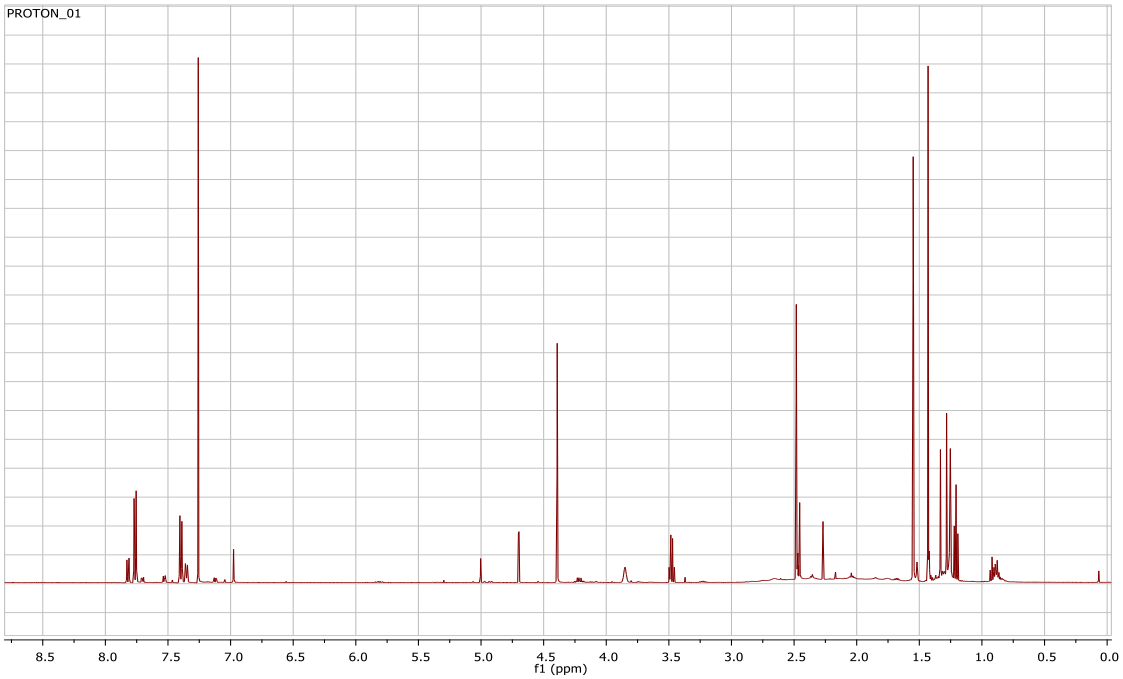
Şekil A.11 : 4 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$).



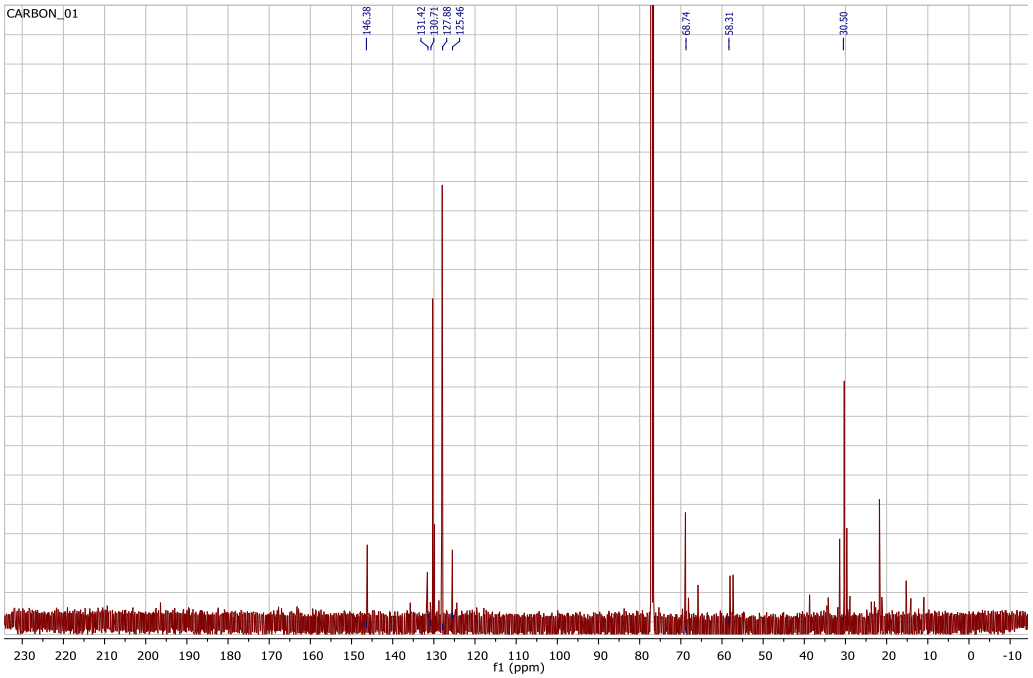
Şekil A.12 : 4 bileşiğine ait GC-MS spektrumu.



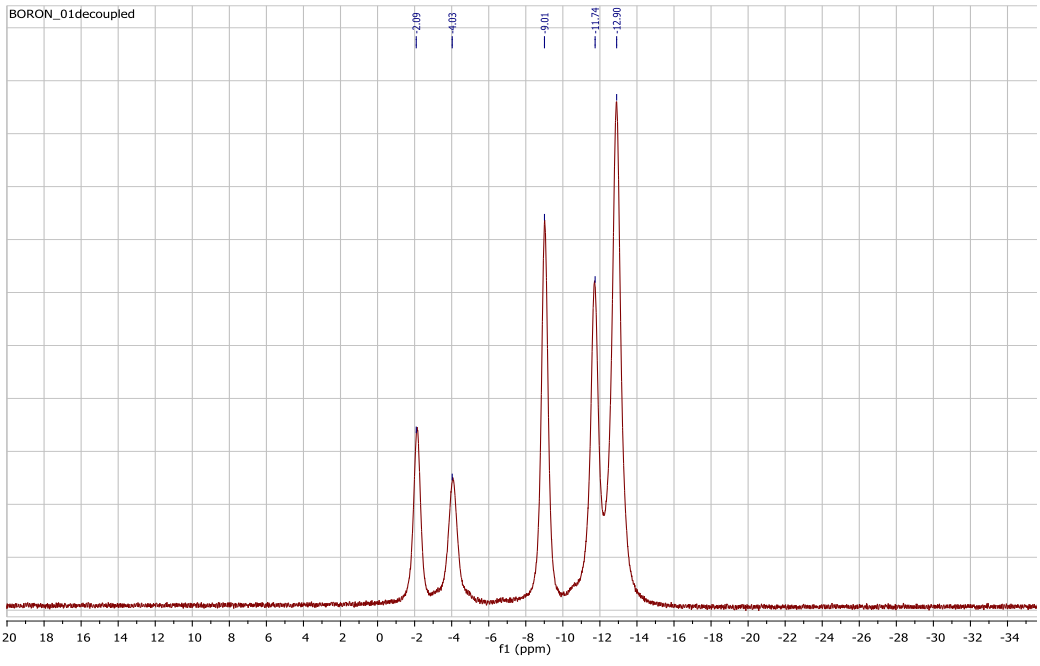
Şekil A.13 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



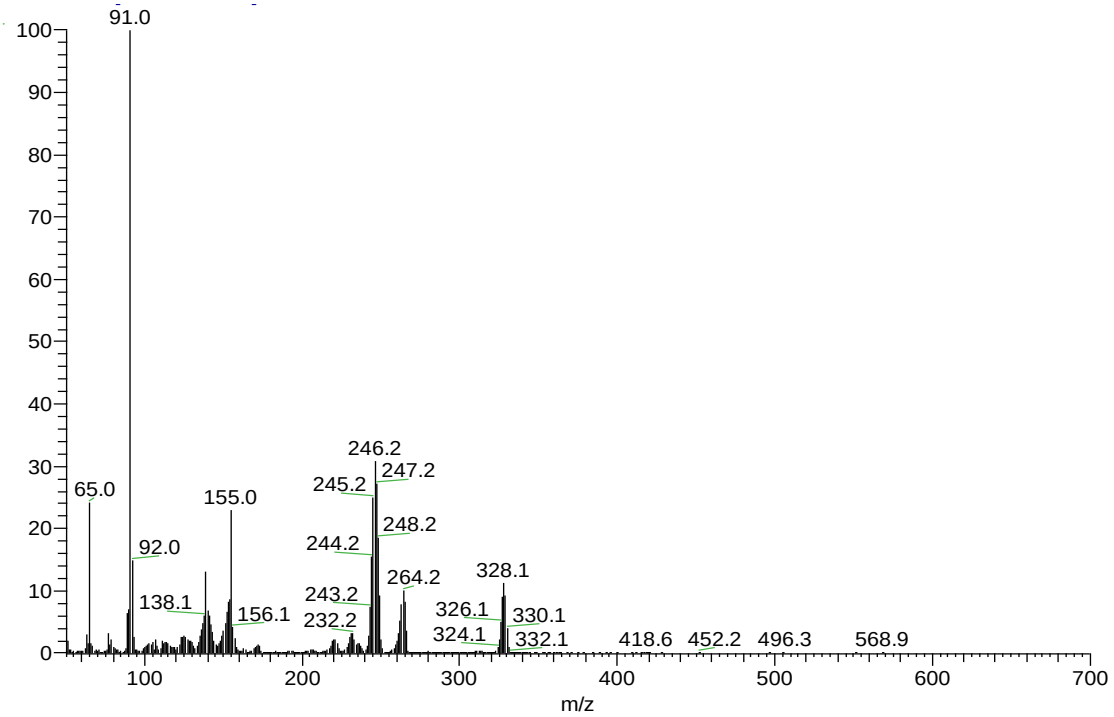
Şekil A.14 : 5 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).



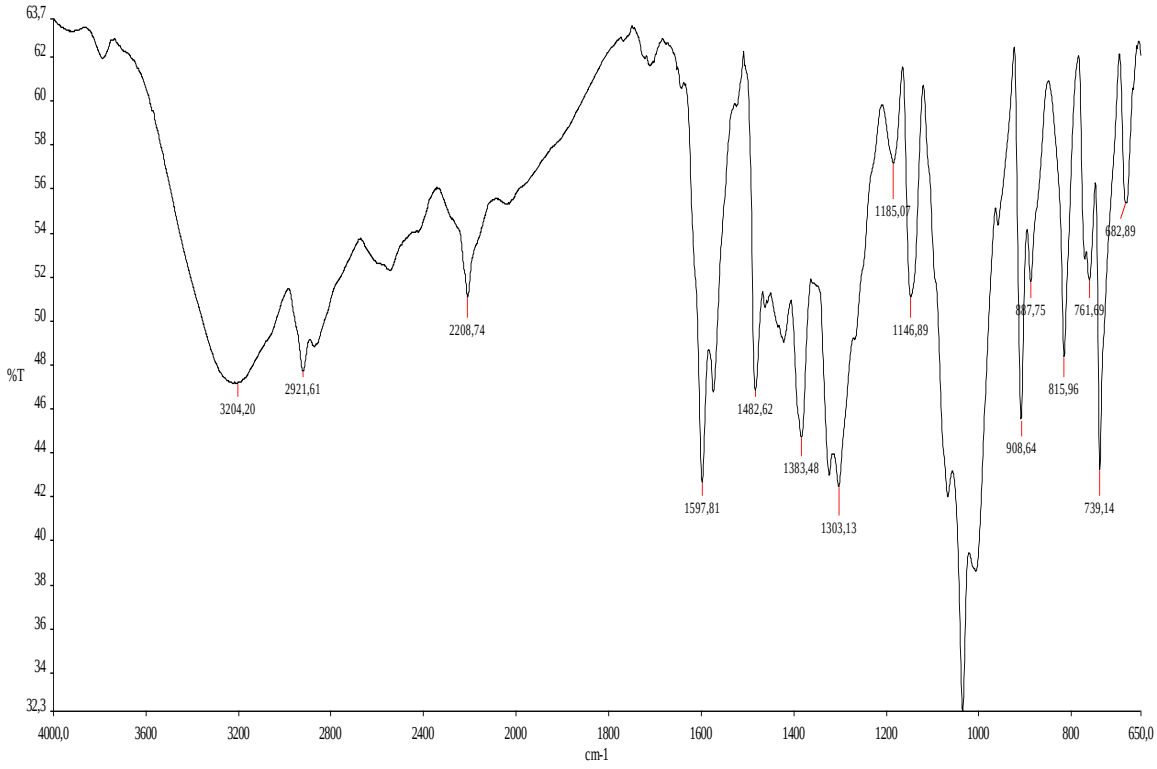
Şekil A.15 : 5 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$).



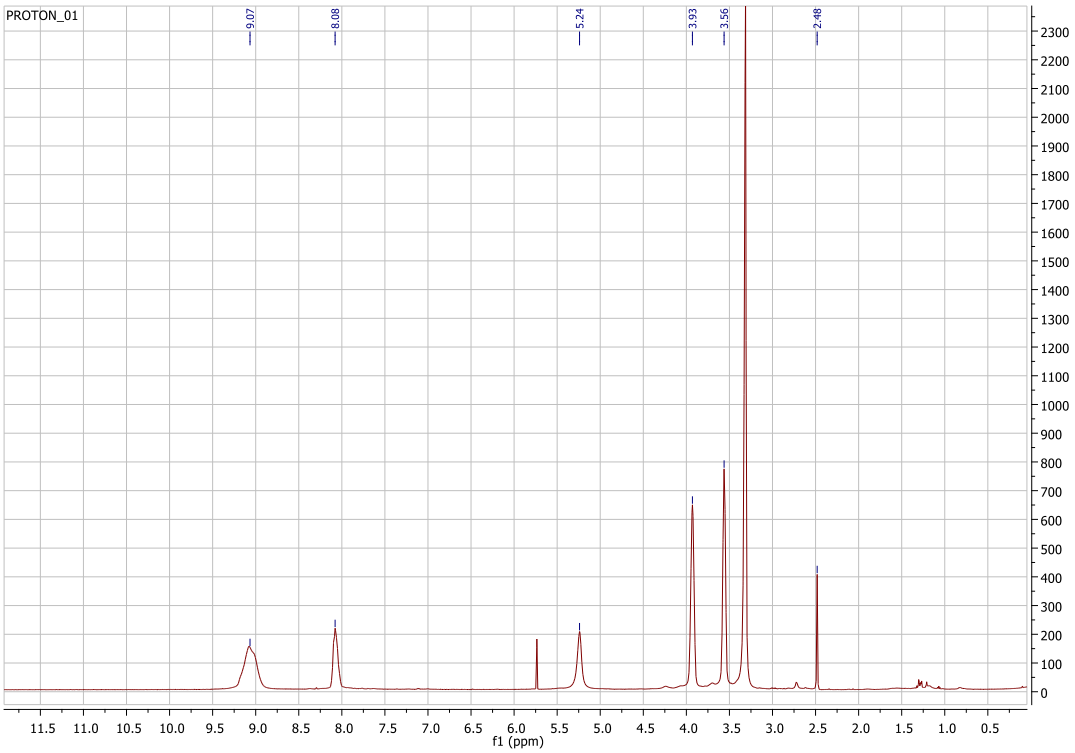
Şekil A.16 : 5 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$).



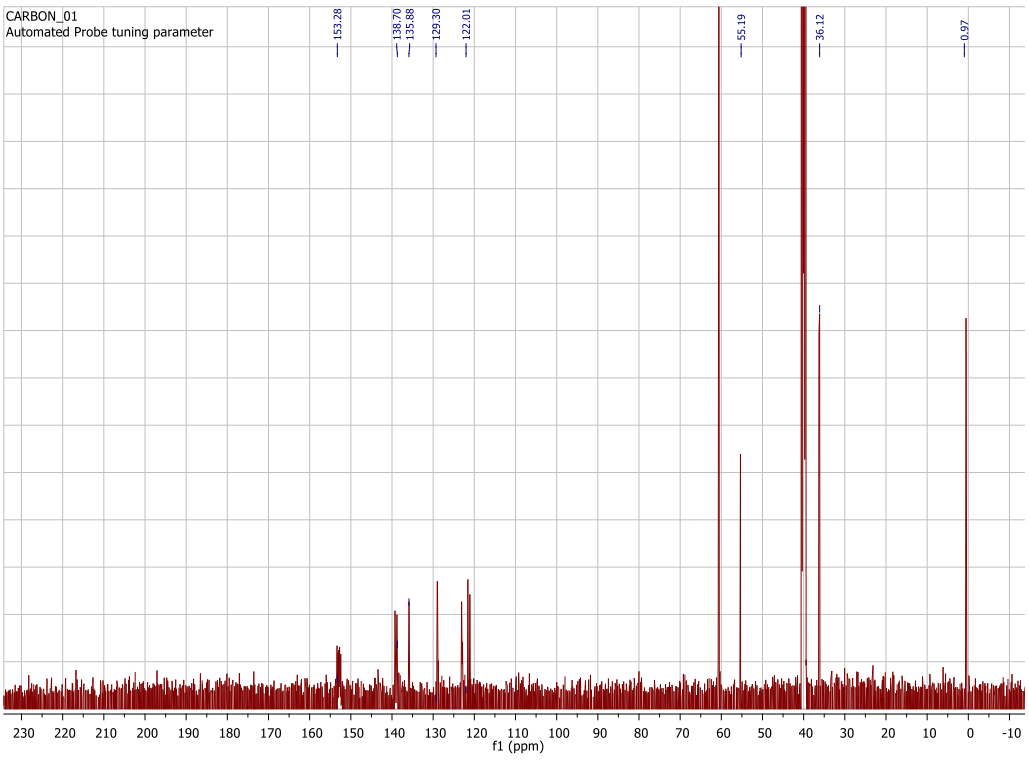
Şekil A.17 : 5 bileşiğine ait GC-MS spektrumu.



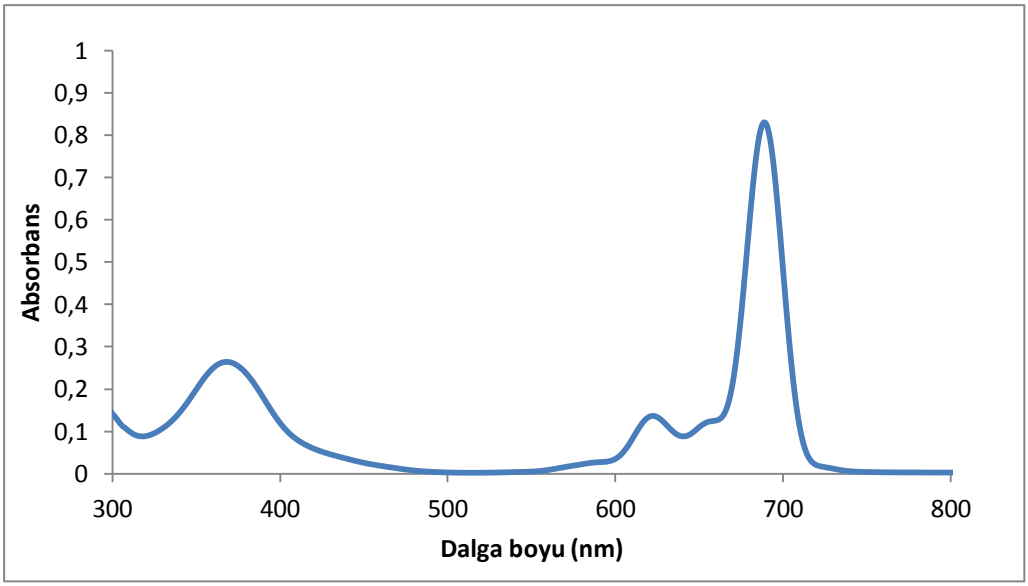
Şekil A.18 : 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



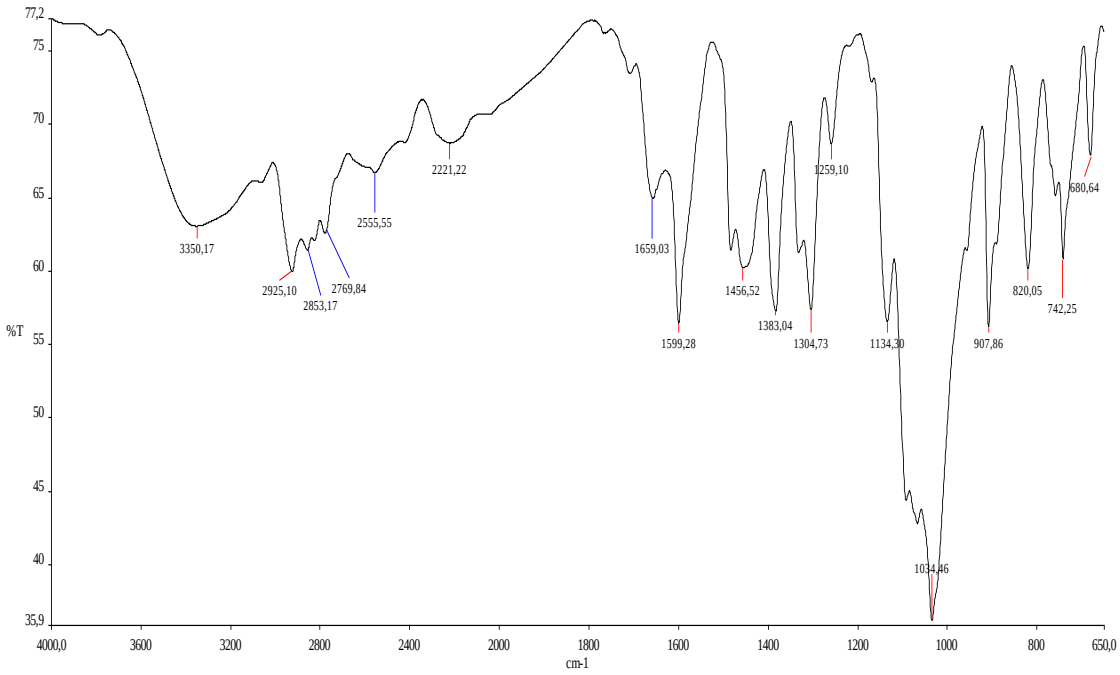
Şekil A.19 : 6 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO).



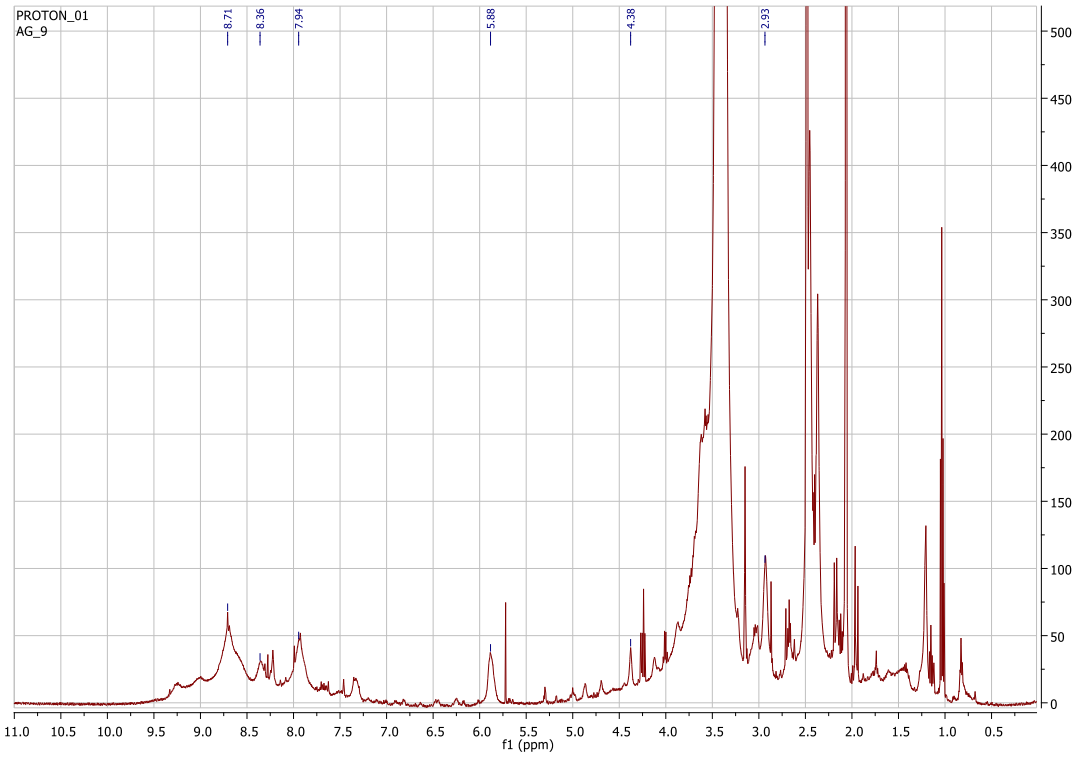
Şekil A.20 : 6 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (d_6-DMSO).



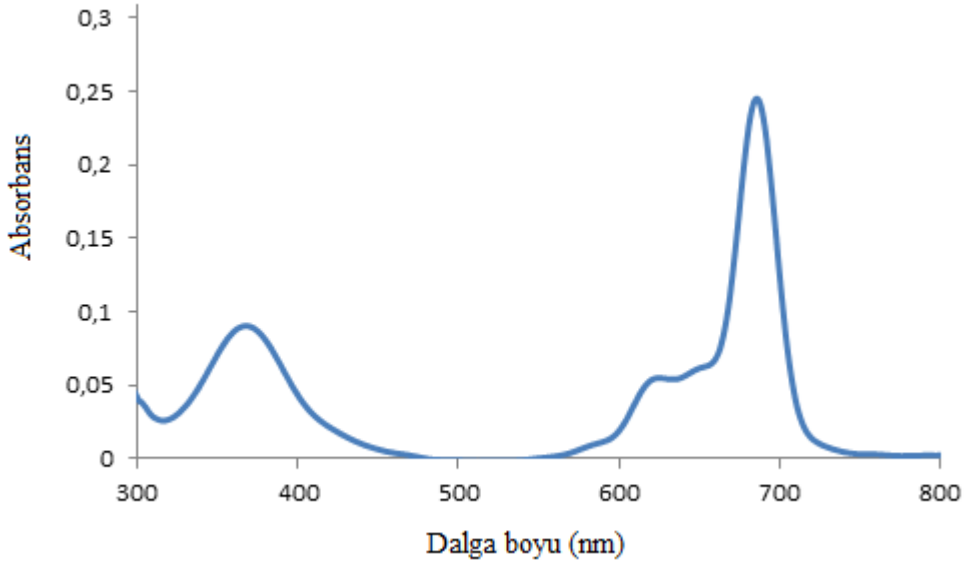
Şekil A.21 : 6 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).



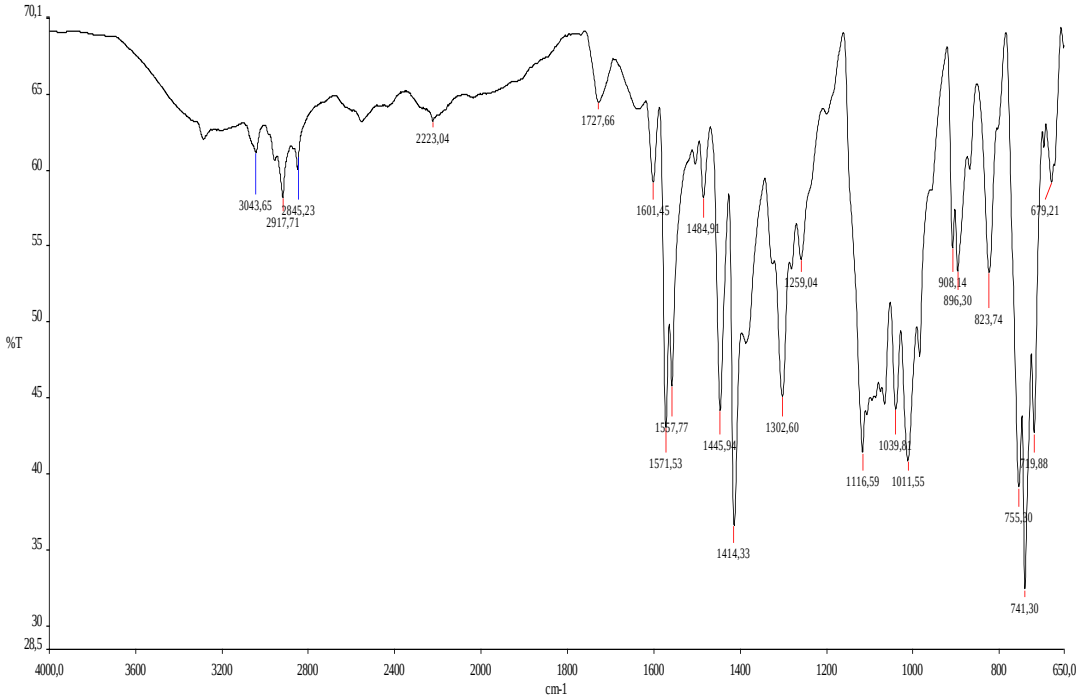
Şekil A.22 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



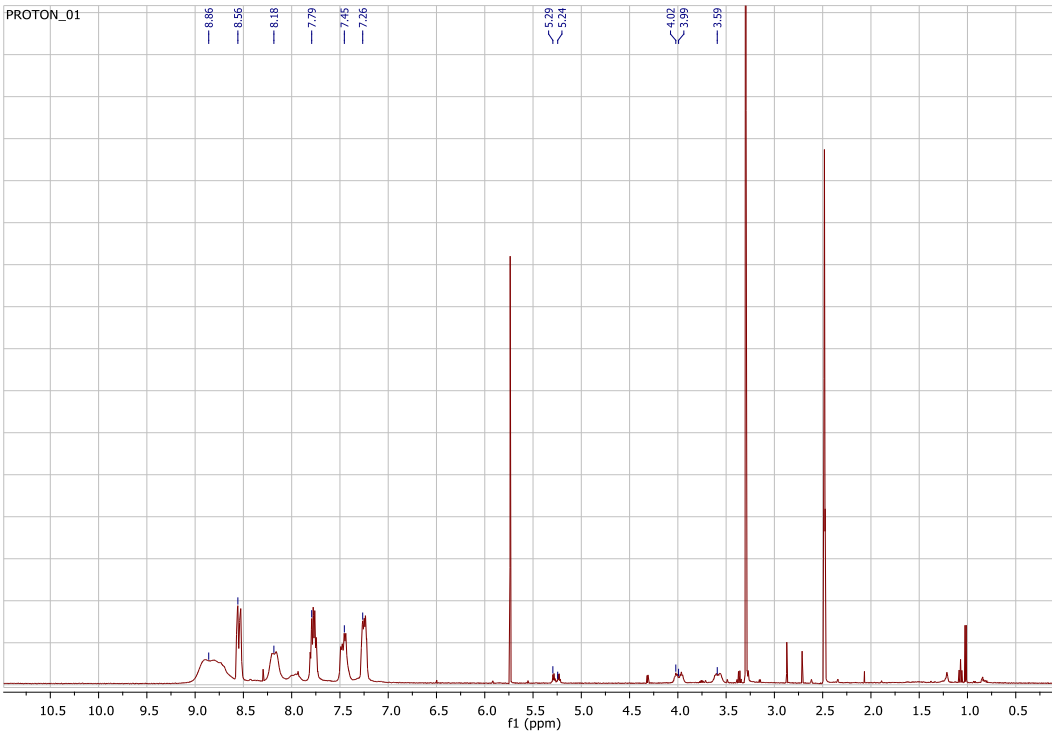
Şekil A.23 : 7 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO).



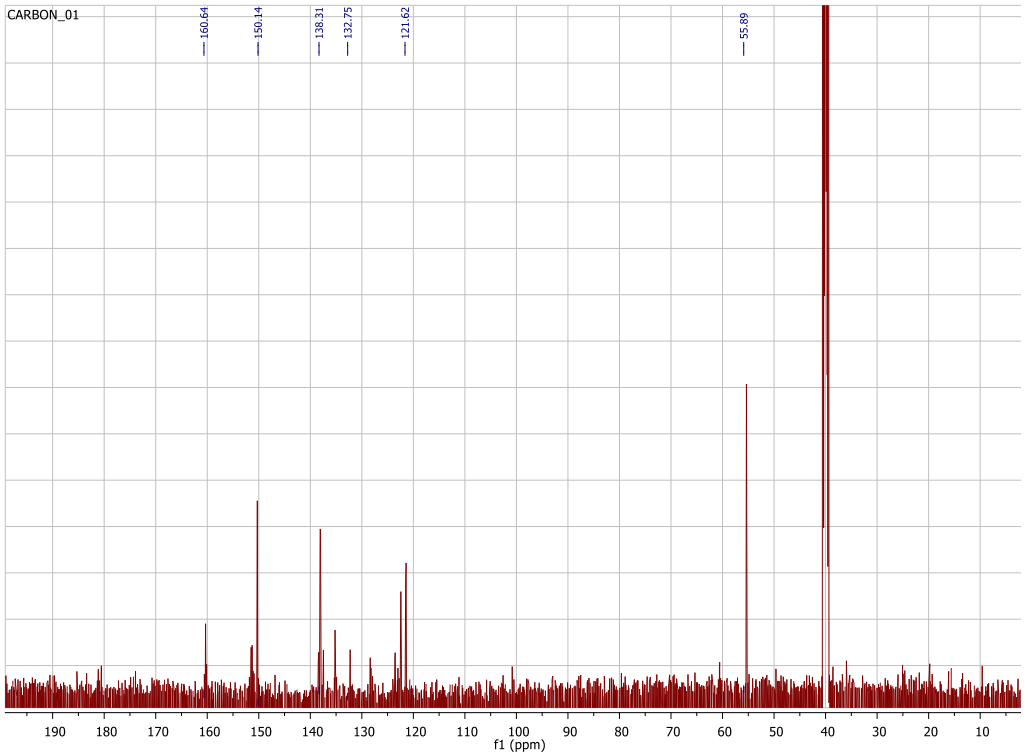
Şekil A.24 : 7 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).



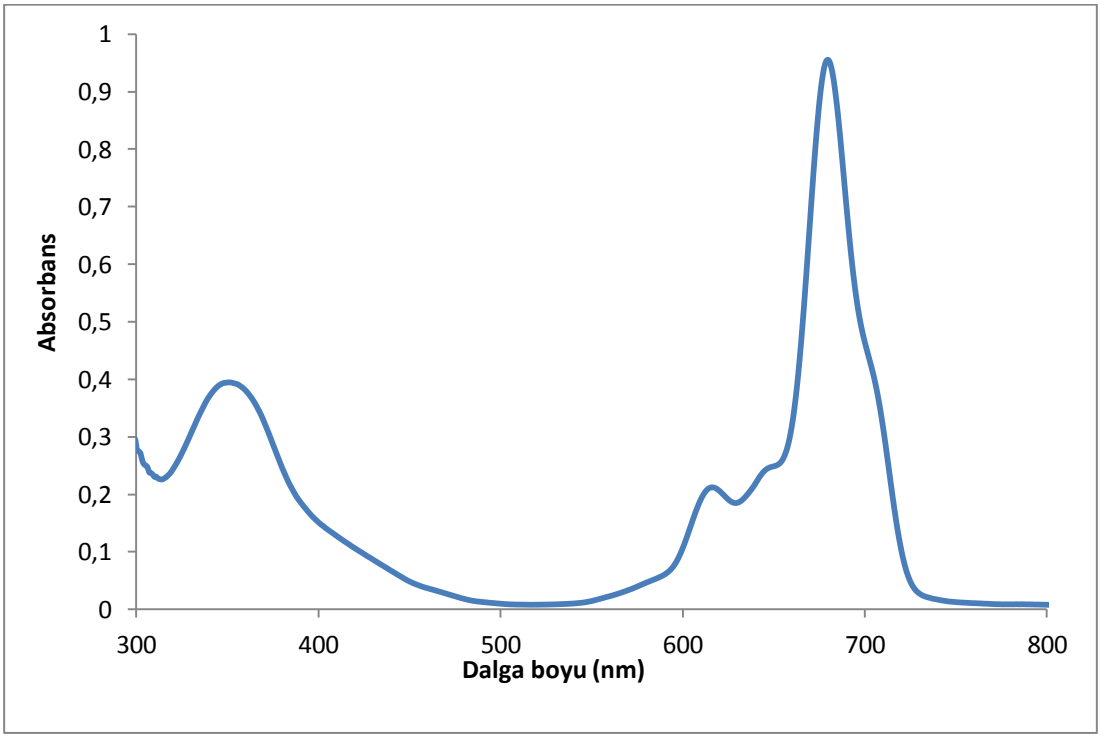
Şekil A.25 : 8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



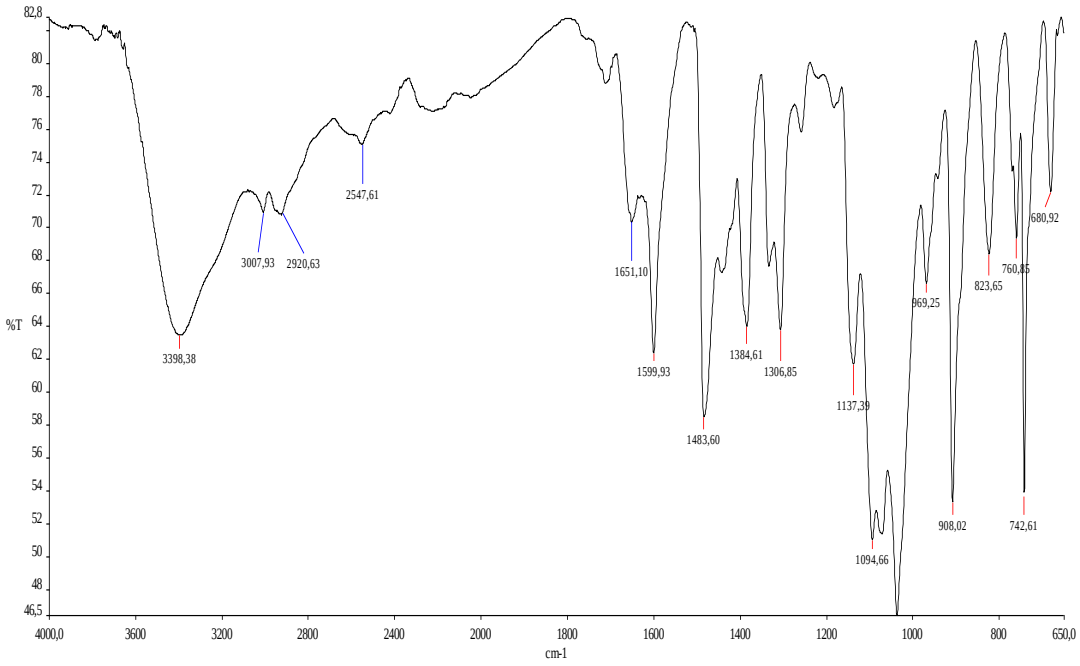
Şekil A.26 : 8 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO).



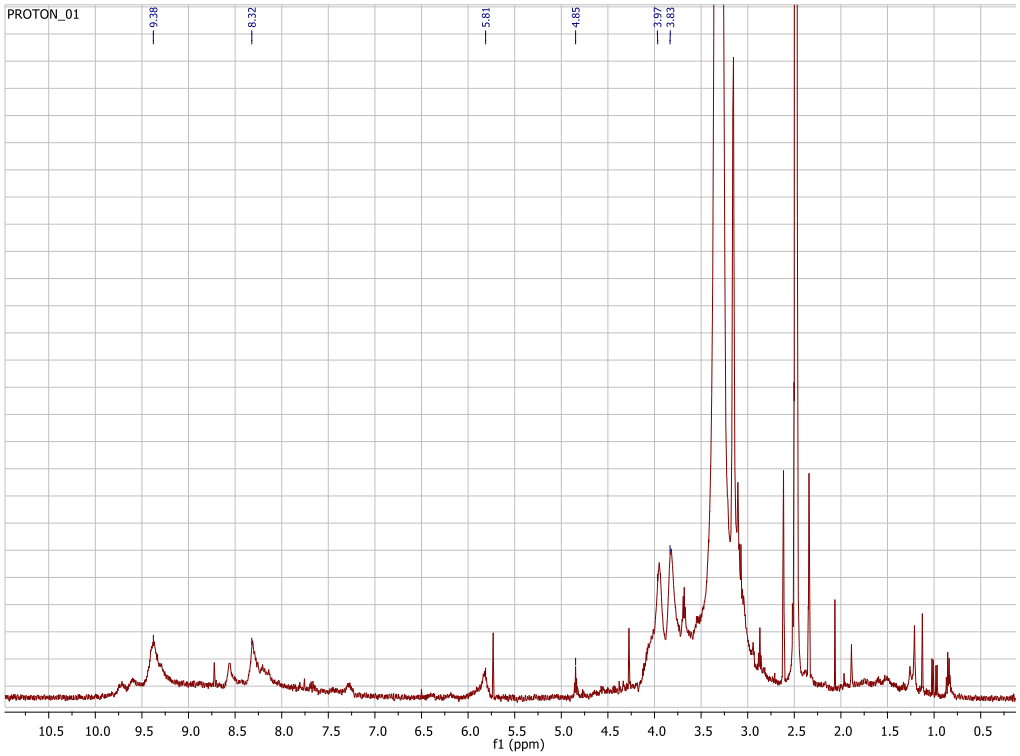
Şekil A.27 : 8 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (d_6-DMSO).



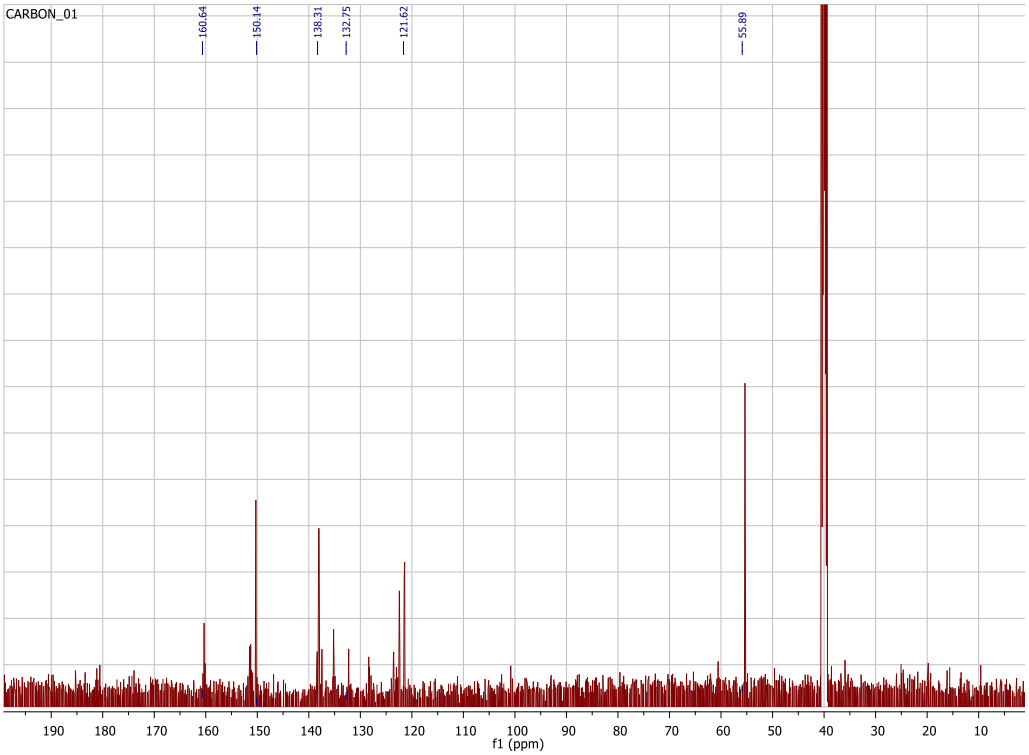
Şekil A.28 : 8 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).



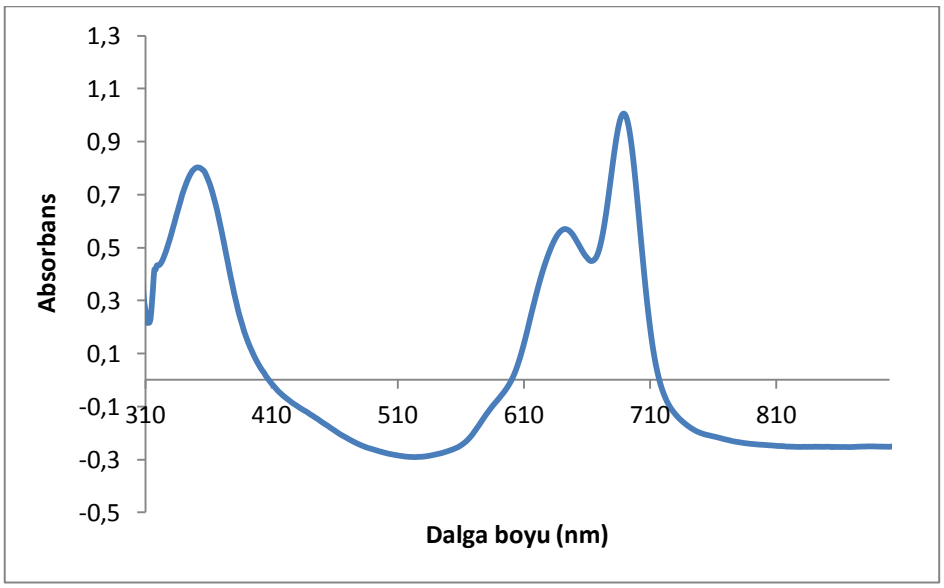
Şekil A.29 : 9 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



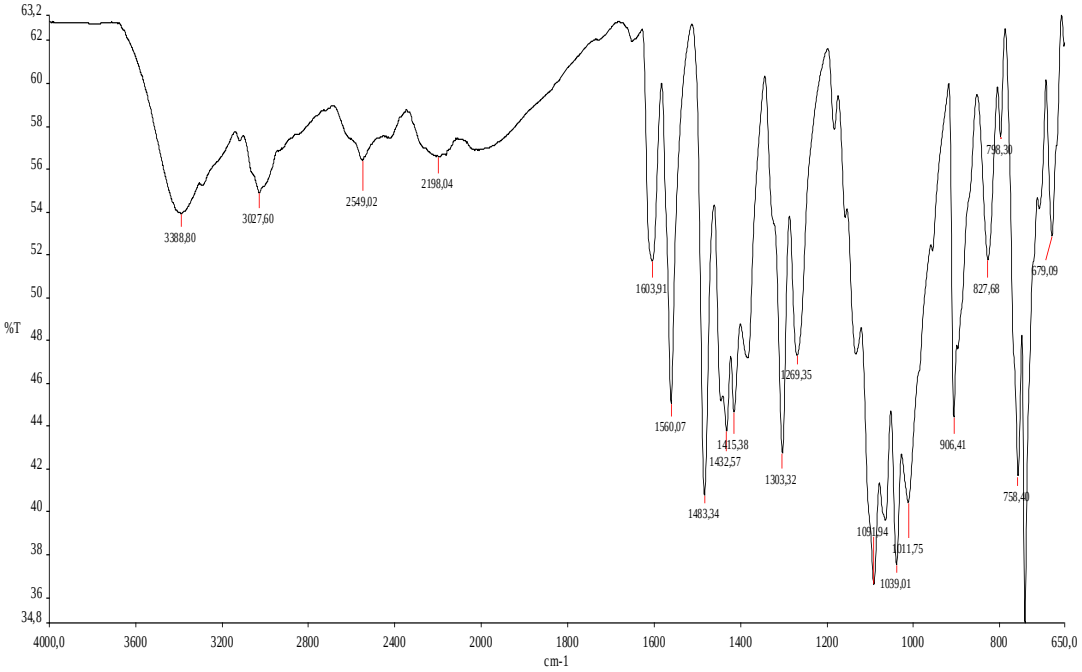
Şekil A.30 : 9 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO).



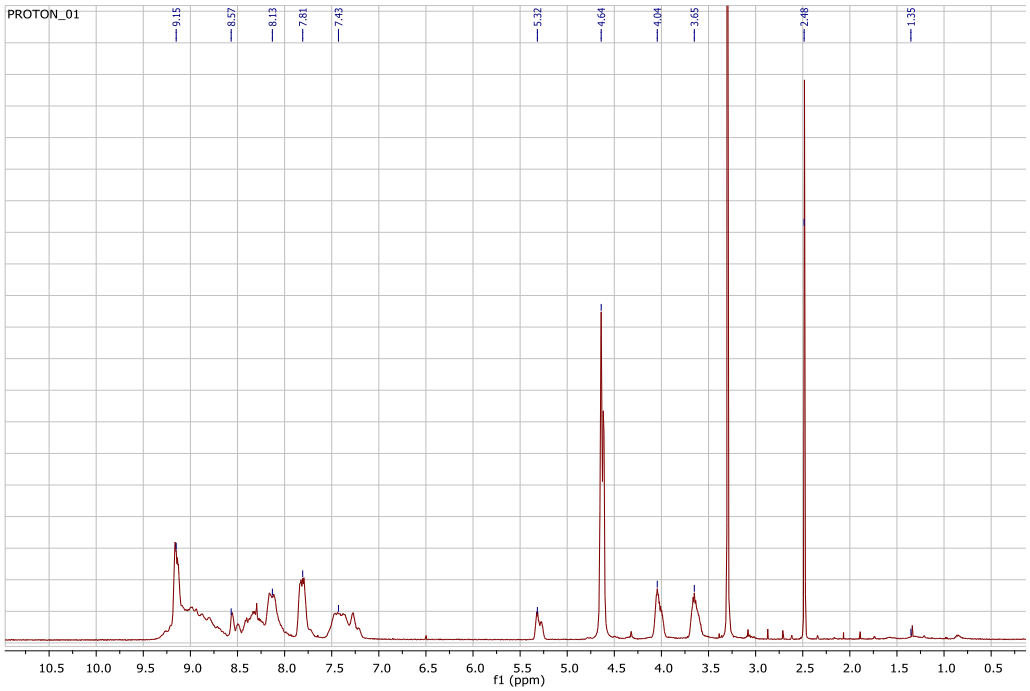
Şekil A.31 : 9 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (d_6-DMSO).



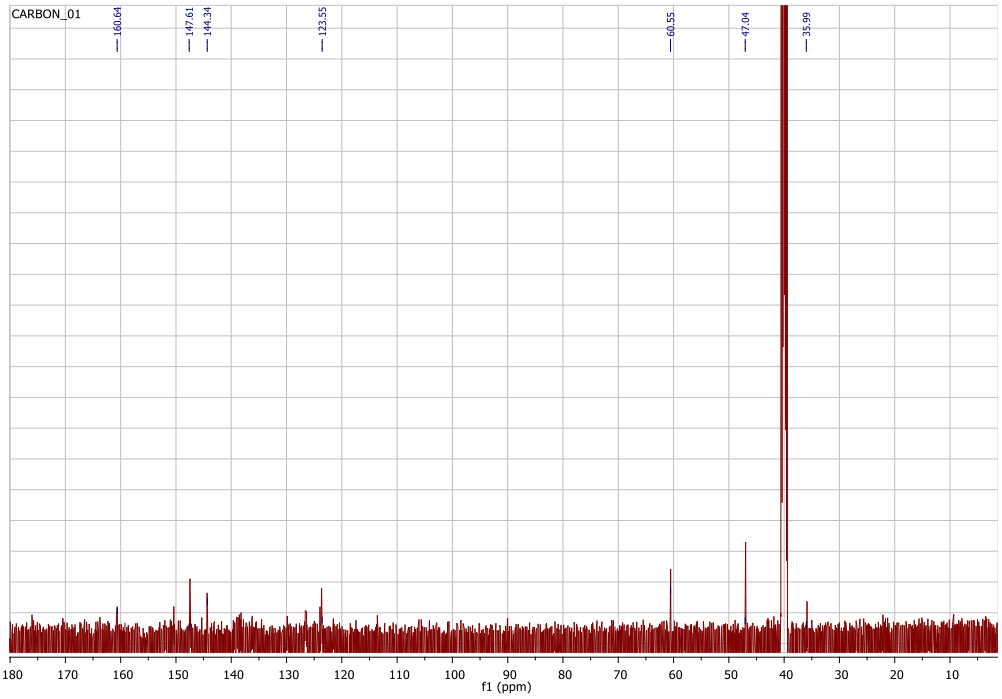
Şekil A.32 : 9 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O).



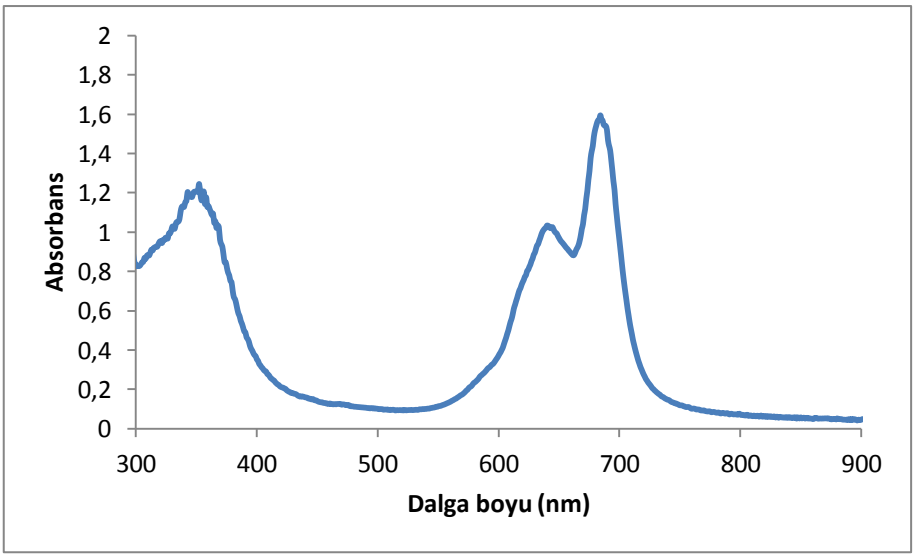
Şekil A.33 : 10 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



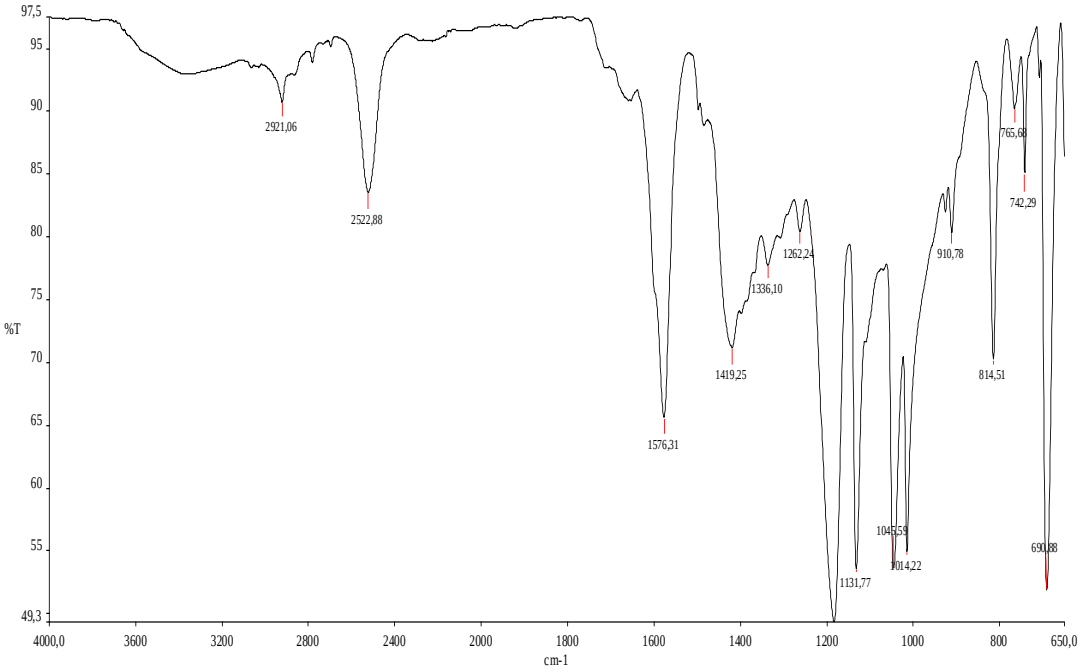
Şekil A.34 : 10 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO).



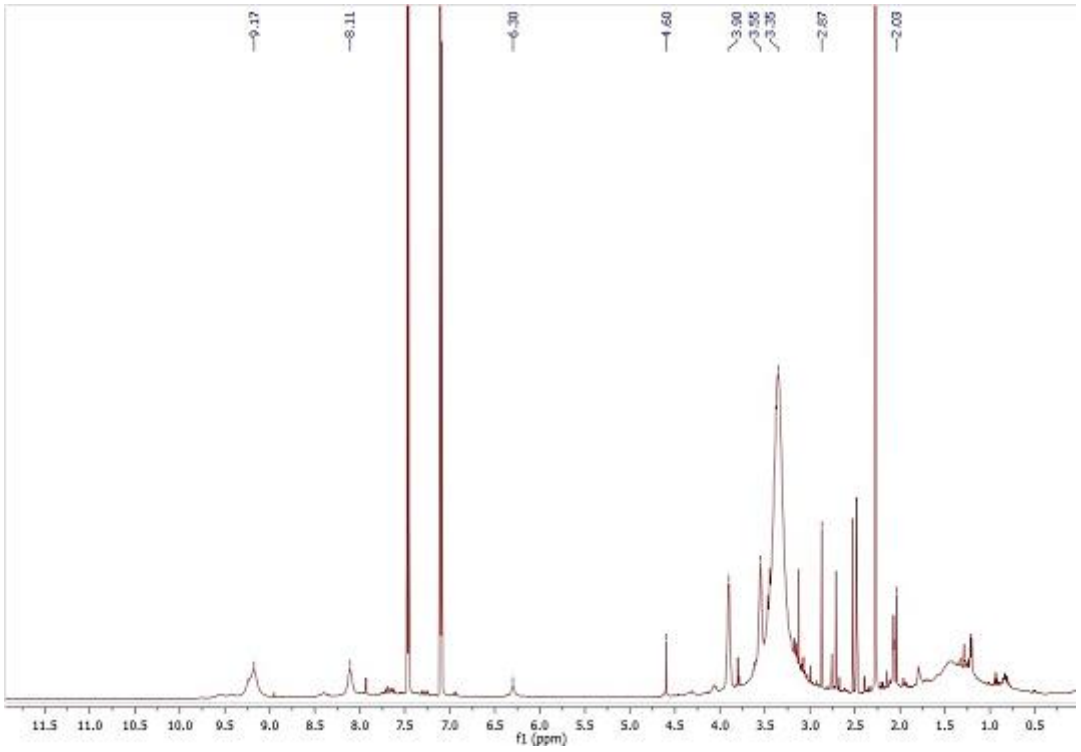
Şekil A.35 : 10 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (d_6-DMSO).



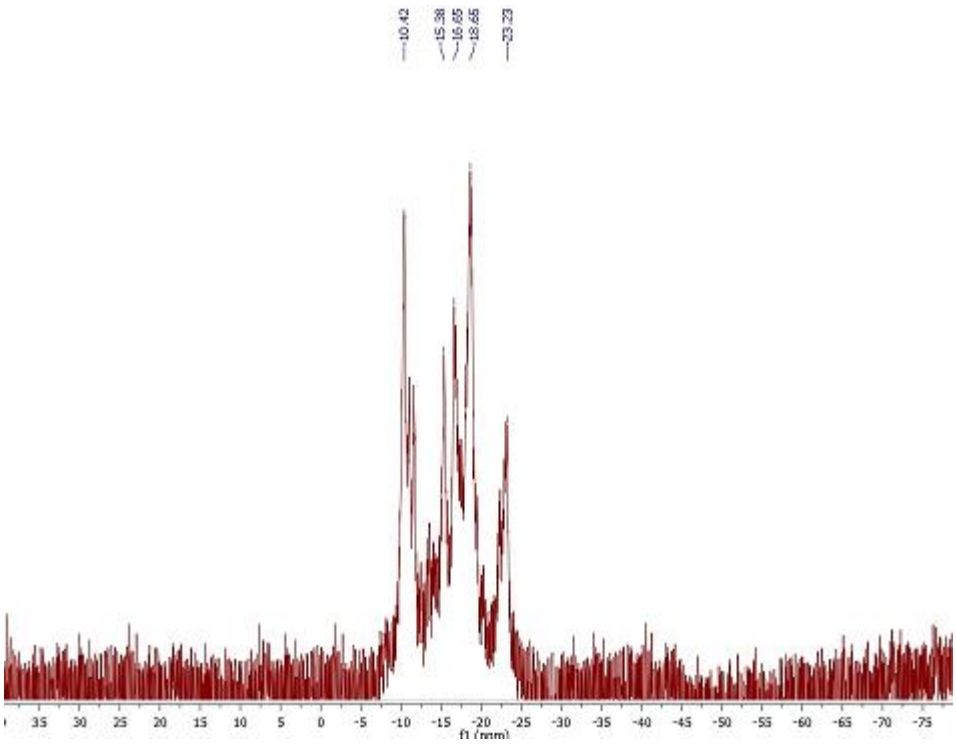
Şekil A.36 : 10 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O).



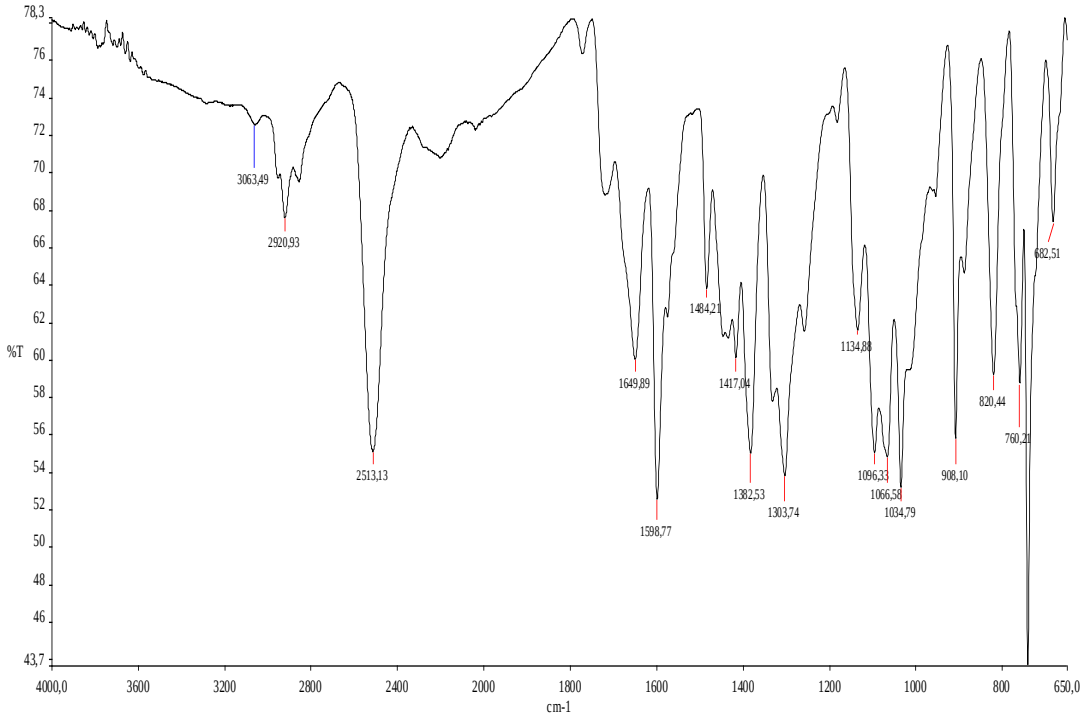
Şekil A.37 : 11 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



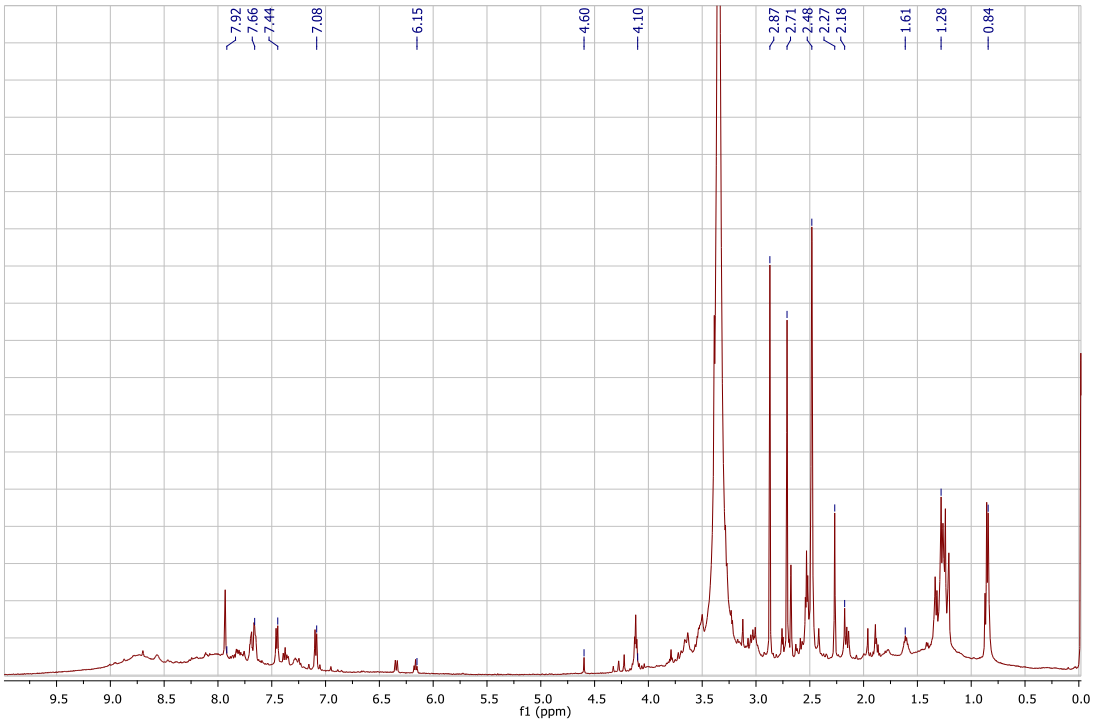
Şekil A.38 : 11 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO).



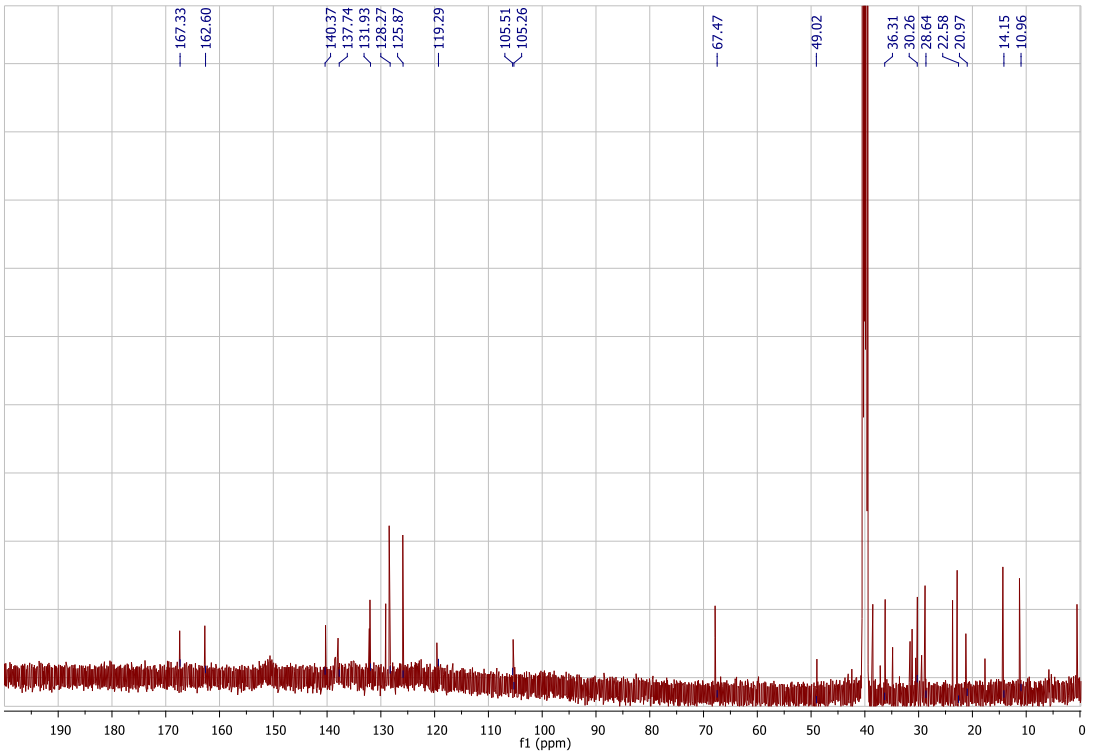
Şekil A.39 : 11 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu (d_6-DMSO).



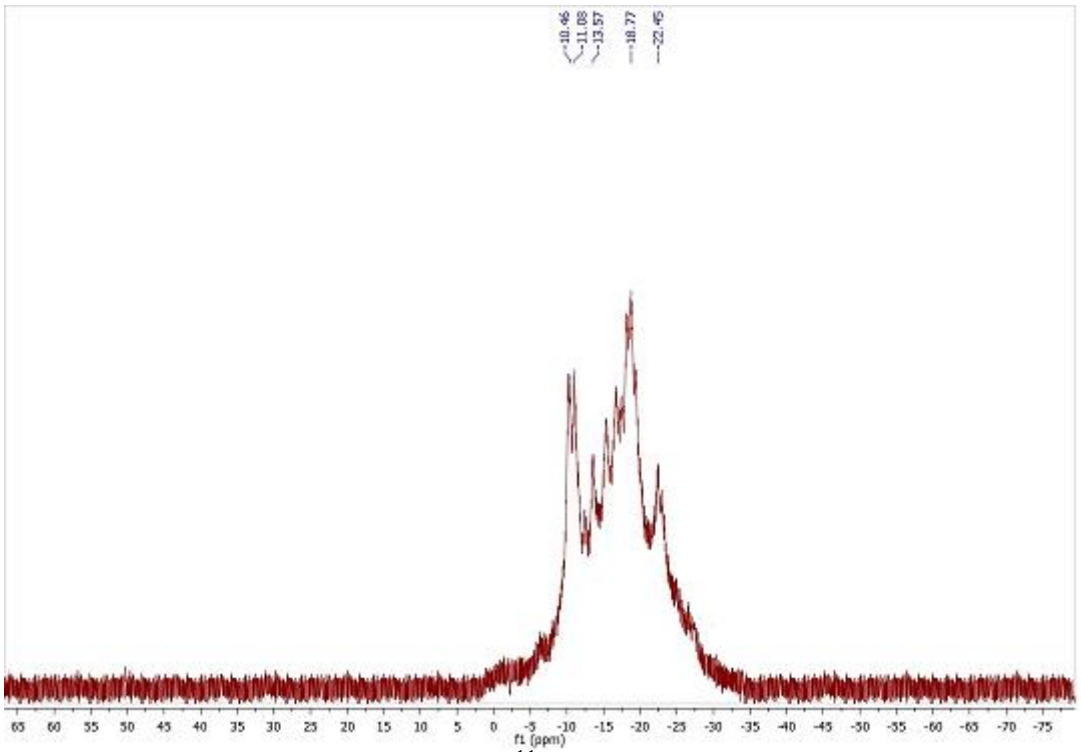
Şekil A.40 : 12 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



Şekil A.41 : 12 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d_6-DMSO).



Şekil A.42 : 12 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (d_6-DMSO).



Şekil A.43 : 12 bileşiğine ait ^{11}B NMR spektrumu (d_6-DMSO).



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sibel ARIKAN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul – 01.03.1987

Adres: İnönü Mah. Hakan Cad. Yüce Sok. Özge Sit. A-1 Daire 28 Sefaköy, Küçükçekmece/İSTANBUL

E-Posta: arikans87@gmail.**com**

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü (2005-2011)

Yüksek Lisans : İstanbul Teknik Ünivesitesi, Kimya Programı (2011-2013)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Arikan S., Arslanoglu Y., Gül A.,** 2012: Synthesıs and Characterızatıon of an A_3B Type Water-Soluble Unsymmetrıcal Phthalocyanıne, *4th Eu CheMS Chemistry Congress*, August 26-30, 2012 Prag, Çek Cumhuriyeti.