İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA İLE NONPERİFERAL SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Didem EVREN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA İLE NONPERİFERAL SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Didem EVREN
(509111007)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509111007 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Didem EVREN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"Mikrodalga ile Nonperiferal Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Atıf KOCA .....
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **7 Haziran 2013**

Aileme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkanı tanıyan, her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT'a,

Çalışmam boyunca bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL, Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR, Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Sayın Prof. Dr. Ali CİHAN, Sayın Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Araş. Gör. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. H. Yasemin YENİLMEZ, Araş. Gör. Dr. Barbaros AKKURT, Araş. Gör. Dr. Yasin ARSLANOĞLU, Araş. Gör. Dr. A. Mert SEVİM, Araş. Gör. Dr. Şennur ÖZÇELİK, Araş. Gör. Dr. Rabia Zeynep USLU KOBAK, Araş. Gör. Dr. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Armağan ATSAY, Araş. Gör. Ilgın NAR'a,

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca gerek laboratuar gerek ders aşamasında, her türlü desteği ile her daim yanımda olan değerli arkadaşlarım Melike Büşra ZORLU, Pınar Sinem OMURTAG, Sibel ARIKAN ve Birgül SAĞLAM'a,

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteği ile hep yanımda olan canım annem ve babama ve kardeşime sonsuz teşekkürler.

Mayıs 2013 Didem EVREN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1 Tetrapirol Makrohalkaları 3
2.2 Ftalosiyaninler 4
2.3 Ftalosiyaninlerin Yapısı 5
2.4 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 8
2.5 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması 9
2.6 Ftalosiyanin Başlagıç Maddeleri 11
2.7 Ftalosiyaninlerin Sentezi 11
2.7.1 Metal içeren ftalosiyaninlerin sentezi 11
2.7.2 Metalsiz ftalosiyanin sentezi 12
2.7.3 Tetrasübstitüe ftalosiyanin sentezi 13
2.7.4 Oktasübstitüe ftalosiyanin sentezi 16
2.7.5 Mikrodalga yöntemiyle ftalosiyanin sentezi 18
2.7.5.1 Mikrodalga yönteminin temeli 18
2.7.5.2 Mikrodalga yönteminin avantajları 19
2.7.5.3 Ftalosiyanin sentezinde mikrodalga yönteminin kullanımı 20
2.8 Ftalosiyanin Karakterizasyonu 21
2.8.1 Ftalosiyaninlerin IR spektrumları 22
2.8.2 Ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumları 22
2.8.3 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları 22
2.9 Ftalosiyaninlerin başlıca uygulama alanları 24
2.9.1 Pigment ve boyar madde olarak kullanımları 24
2.9.2 Sensör olarak kullanımı 25
2.9.3 Ftalosiyaninlerin katalizör olarak kullanımları 26
2.9.4 Optik veri depolamada kullanımı 27
2.9.5 Moleküler yarı iletken olarak kullanımı 28
2.9.6 Elektrokromik görüntüleme 28
2.9.7 Sıvı kristal olarak kullanımı 29
2.9.8 Fotodinamik kanser tedavisi 30
2.9.8.1 Fotodinamik terapinin temeli 30
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI 31
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER 33
4.1 Kullanılan Cihazlar 33
4.2 Kullanılan Maddeler 33
5. DENEYSEL KISIM 35
5.1 3-((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril (1) 35
5.2 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato çinko (II) (2) 35
5.3 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) (3) 36

5.4 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato bakır (II) (4) 37
5.5 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato mangan(III) klorür (5) 38
5.6 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (6) 39
6. SONUÇ VE YORUMLAR 41
KAYNAKLAR 49
EKLER 53
ÖZGEÇMİŞ 69

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
FT-IR : Fourier Transform Infra Red
^{1}H NMR : Proton Nükleer Manyetik Rezonans
^{13}C NMR : KarbonNükleer 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
DBU : 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en
DMAE : 2-(N,N-dietilamino)etanol

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 : 2-6 bileşiklerine ait çeşitli analiz sonuçları..... 45

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin. 3
Şekil 2.2 : *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında metalsiz ftalosiyanin eldesi. 4
Şekil 2.3 : Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerin gösterimi. 5
Şekil 2.4 : Sandviç türü çift katlı (Pc_2M) veya üç katlı (Pc_3M_2) kompleksinin yapısı. 6
Şekil 2.5 : Eksenel olarak sübstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin yapısı. 7
Şekil 2.6 : Subftalosiyanin ve süperftalosiyaninlerin yapısı. 7
Şekil 2.7 : Naftaloftalosiyanin, antrasenftalosiyanin ve fenantroftalosiyaninler. 8
Şekil 2.8 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı. 8
Şekil 2.9 : α-MPc ve β-MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi. 9
Şekil 2.10 : Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması. 9
Şekil 2.11 : Ftalosiyaninlerin şematik olarak adlandırılması. 10
Şekil 2.12 : Ftalosiyanin sentezi için bazı başlangıç maddeleri. 11
Şekil 2.13 : Metalli ftalosiyanin sentezi için temel başlangıç maddeleri. 12
Şekil 2.14 : Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri. 13
Şekil 2.15 : 4-nitroftalonitril sentezi. 14
Şekil 2.16 : Tetrasübstitüe Ftalosiyaninin Yapısal İzomerleri. 15
Şekil 2.17 : 3-nitroftalonitrilin sentezi. 16
Şekil 2.18 : 4,5-dikloro ftalonitril sentezi sentezi. 17
Şekil 2.19 : Non-periferal Okta-sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi (H_2Pc-onp-C_n). 17
Şekil 2.20 : Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma. 19
Şekil 2.21 : Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanin sentezi. 21
Şekil 2.22 : MPc'lerin enerji diyagramı. 23
Şekil 2.23 : Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV absorpsiyon pikleri. 23
Şekil 2.24 : Bir $LnPc_2$'nin UV-vis spektrumu a) nötral yeşil hali b) yükseltgenmiş kırmızı hali c) indirgenmiş mavi hali 26
Şekil 2.25 : Metal ftalosiyanin molekülü hapsedilmiş zeolit modeli. 27
Şekil 2.26 : Fotodinamik terapinin şematik olarak gösterimi. 30
Şekil 5.1 : 3-((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)** sentezi. 35
Şekil 5.2 : Çinko ftalosiyanin **(2)** bileşiği. 36
Şekil 5.3 : Kobalt ftalosiyanin **(3)** bileşiği. 37
Şekil 5.4 : Bakır ftalosiyanin **(4)** bileşiği. 38
Şekil 5.5 : Mangan ftalosiyanin **(5)** bileşiği. 39
Şekil 5.6 : İndiyum ftalosiyanin **(6)** bileşiği. 40
Şekil 6.1 : 3-((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)**. 41
Şekil 6.2 : 1bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO). 42
Şekil 6.3 : 1bileşiğine ait kütle spektrumu. 42
Şekil 6.4 : Tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninler (**2**-**6**) 43
Şekil 6.5 : 5 bileşiğinin kütle spektrumu. 45

Şekil 6.6 : ZnPc (**2**), CuPc (**4**), MnPc (**5**), CoPc (**3**) ve InPc (**6**)'nin THF içindeki çözeltileri..... 46
Şekil 6.7 : 2 nolu bileşiğin THF içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları. 47
Şekil 6.8 : ZnPc(**2**), CoPc(**3**), CuPc(**4**), MnPc(**5**), InPc(**6**)'nin Uv-vis spektrumları. 47
Şekil A. 1: 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu. 57
Şekil A. 2: 1 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO)..... 57
Şekil A. 3: 1 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (d-DMSO). 58
Şekil A. 4: 1 bileşiğine ait ^{19}F NMR spektrumu (d-DMSO). 58
Şekil A. 5: 1 bileşiğine ait kütle spektrumu. 59
Şekil A. 6: 2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu 59
Şekil A. 7: 2 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO)..... 60
Şekil A. 8: 2 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF)..... 60
Şekil A. 9: 2 bileşiğine ait kütle spektrumu. 61
Şekil A. 10: 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu 61
Şekil A. 11: 3 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF)..... 62
Şekil A. 12: 3 bileşiğine ait kütle spektrumu 62
Şekil A. 13: 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu. 63
Şekil A. 14: 4 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF)..... 63
Şekil A. 15: 4 bileşiğine ait kütle spektrumu. 64
Şekil A. 16: 5 bileşiğine ait FT-IRspektrumu. 64
Şekil A. 17: 5 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF)..... 65
Şekil A. 18: 5 bileşiğine ait kütle spektrumu. 65
Şekil A. 19: 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu. 66
Şekil A. 20: 6 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO)..... 66
Şekil A. 21: 6 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF)..... 67
Şekil A. 22: 6 bileşiğine ait kütle spektrumu. 67

MİKRODALGA İLE NONPERİFERAL SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

ÖZET

Tetrapirol türevlerinin önemli bir üyesi olan ftalosiyaninler, 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π-elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Ftalosiyaninler ilk defa 1907 yılında, o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak tesadüfen bulunmuşlardır.

Ftalosiyanin molekülünün merkezi, periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonları ile koordine edilebilme özelliğine sahiptir. Bu özellik sayesinde, makromolekülün çok değişik özelliklere sahip olması sağlanabilmektedir. Bugüne dek ftalosiyaninlerin sentezinde merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılmıştır. Kare düzlem ftalosiyanin halkasının koordinasyon sayısı dörttür. Ftalosiyaninler, daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi sonucu kare piramit, kare düzlem ya da oktahedral yapılar elde edilir. Bu tip durumlarda merkez metal atomu klorür, su veya piridin gibi ligandlarla eksenel olarak koordine olur. Ftalosiyaninler lantanit ve aktinitler ile sandviç yapı kompleksi oluştururlar. Bu yapıda iki ftalosiyanin halkasının sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu bulunur.

Ayrıca elektrofilik ve nükleofilik sübstitüsyon tepkimelerinin aromatik bileşiklerde kolaylıkla gerçekleşebilmesinin, ftalosiyaninlere de uyarlanabilmesi gözönüne alındığında, oldukça fazla sayıda bileşiğin kolaylıkla hazırlanabileceği görülmektedir.

Ftalosiyaninler, şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ bantları ile beraber düzlemsel heteroaromatik π-konjuge sisteminden ötürü genellikle mavi-yeşil renktedirler. Bu sebeple ftalosiyaninler boya ve pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ayrıca, ftalosiyaninler gösterdikleri eşsiz optik, elektronik, katalitik ve yapısal özellikleriyle ilgi çekici makrosiklik bileşiklerdir. Bu eşsiz özelliklerinden ötürü, tıptan (fotodinamik terapi, PDT) endüstriye (katalizörler, fotoiletkenler, non-lineer optik) bir çok değişik uygulamaya sahiptirler.

Son yıllarda ftalosiyaninler optik spektrumun kırmızı bölgesindeki (600-800 nm) kuvvetli absorpsiyon özelliklerinden ötürü kanser tedavisinde fotodinamik terapi (PDT) yöntemi olarak kullanılmaktadır. Ancak ftalosiyaninlerin bu uygulamalar için kullanılabilmesi için, bileşiklerin polar çözücülerde iyi çözünmesi gerekmektedir.

Ftalosiyanlerin periferal ve/veya non-periferal konumlarına çeşitli substitüentlerin bağlanması ve koordinasyon boşluğuna farklı metallerin ilave edilmesi ile istenilen amaca yönelik moleküller sentezlenebilmektedir. Bu esneklik sayesinde, ftalosiyaninlerle ilgili her yıl binlerce çalışma literatüre kazandırılmaktadır.

Doğada bulunmayan ftalosiyaninler, tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyaninlere çeşitli işlevsel grupların ilave edebilmek için, özellikle ftalonitril türevlerine nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları uygulanmaktadır. Bu amaçla, periferal-tetra

sübstitüe ftalosiyanin eldesi için 4-nitroftalonitril, periferal-okta sübstitüe ftalosiyanin sentezi için 4,5-dikloroftalonitril, non-periferal tetra sübstitüe ftalosiyanin sentezi için 3-nitroftalonitril ve non-periferal okta sübstitüe ftalosiyanin sentezi için 3,6-dihidroksiftalonitril başlangıç maddeleri kullanılır. Burada, sodyum karbonat ve potasyum karbonat gibi bir baz varlığında DMF veya DMSO gibi kuvvetli polar bir çözücü içerisinde reaksiyon gerçekleştirilir. Bağlanan grup olarak genellikle alkol, tiyol veya aktif metilen grupları içeren bileşikler tercih edilmektedir.

Kimyasal reaksiyonlarda mikrodalga ile ısıtma teknolojisi, son zamanlarda, geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Bu durum, daha çok mikrodalga yönteminin hızlı ve homojen olarak ısıtma soğutma yeteneği, daha kısa süreli reaksiyon imkanı ve kolay kontrol edilebilir yüksek verimli reaksiyon olanağı sağlamak gibi avantajlarından dolayıdır.

Bu çalışmada non-periferal konumda dört adet 7-triflorometilkinolin grubu bulunan yeni tip çözünür metalli ftalosiyaninlerin mikrodalga ile sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen yeni ürünlerin karakterizasyonu kütle spektroskopisi, UV-Vis spektroskopi, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve ^{19}F-NMR gibi yapısal analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında, 3-((7-(trifloromethil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril (**1**), 3-nitroftalonitrilin, 4-hidroksi-7-trifloromethilkinolin ile kuru DMF içerisinde ve susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında 45 ^{o}C' de azot atmosferi altında 48 saatte, nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir.

1 bileşiğinin IR spektrumunda aromatik C-H, C≡N ve C-O-C titreşim pikleri sırasıyla 3070, 2240 ve 1245 cm^{-1}'de gözlenmiştir. **1** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.20-8.99 ppm arasında gözlenmiştir. Ayrıca, bileşiğe ait kütle spektrumunda moleküler iyon piki 339'da tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın ikinci kısmında nonperiferal tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. 3-((7-(Trifloromethil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril (**1**) bileşiğinin uygun metal tuzları (($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, $MnCl_2$ ve $InCl_3$)) ile mikrodalga içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonundan hedeflenen metalli ftalosyaninler (Zn (**2**), Co (**3**), Cu (**4**), MnCl (**5**), InCl (**6**)) sentezlenmiştir (Şekil 2). Elde edilen ftalosiyaninler (**2**-**6**) THF, kloroform, CH_2Cl_2, etilasetat, DMF ve DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedirler.

Sonuç olarak bu çalışmada 1 tane ftalonitril bileşiği ve 5 tane metalli ftalosiyanin bileşiği olmak üzere toplam 6 bileşik sentezlenmiştir.

MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS OF NONPERIPHERAL SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanines, an important class of the tetrapyrrole derivatives, are 18 π-electron aromatic macrocycles comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges.

Phthalocyanines were discovered by chance in 1907, as a minor impurity during the synthesis of o-cyanobenzamide by Braun and Tcherniac at the South Metropolitan Gas Company (United Kingdom). Professor Linstead was the first one to characterize the chemical structure of phthalocyanine molecule, using the word "phthalocyanine" for the first time. The word phthalocyanine describes the name from the Greek words naphta (rock oil) and cyanine (blue).

The core of a phthlacyanine is capable of coordinating almost all metal ions and this in turn enables the macrocycle to have a great range of properties. To date, as central atoms in Pcs, more than seventy different elements have been used. The coordinated number of square planar Pc ring is four. The phthalocyanines coordinated to the metals which prefer higher coordination number, result square pyramidal or octahedral structures. In such cases, central metal atom is coordinated to ligands like chloro, aqua or pyridine in axial positions. Phthalocyanines form sandwich complexes with lanthanides and actinides. In their structures, one central atom, coordinated to eight nitrogen atoms of Pc ring, is present.

The solubility of phthalocyanine molecules is very important for the investigation of their physical and chemical properties. The characteristics of phthalocyanines depend on the nature of the substituents (electron withdrawing or electron donating), the metal ion in the core of the phthalocyanine. In order to improve the solubility of the phthalocyanine, different kinds of solubility-enhancing substituents such as alkoxyl, phenoxyl, alkyl, crown ether and macrocyclic groups can be introduced to peripheral positions of the phthalocyanine ring.

If it is considered that electrophilic and nucleophilic substitution reactions can easily be applied to aromatic systems, phthalocyanines will also have a wide range of substitution opportunities.

Phthalocyanines are generally blue-green in color due to the intense $\pi \rightarrow \pi^*$ bands associated with the planar heteroaromatic π-conjugation system. As a consequence, phthalocyanines have been used extensively in dyes and pigments. Morever, phthalocyanines are interesting class of macrocyclic compounds which exhibit unique optical, catalytic, electronic and structural properties. Due to their properties, they have lots applications ranging from biomedical (photodynamic theraphy, PDT) to industrial (catalysts, photoconductors, non-linear optics).

In recent years, due to their intense absorption in the red region (600-800 nm) of the optical spectrum, it is possible to use phthalocyanine molecules for the

photodynamic therapy of cancer (PDT). PDT is an effective and alternative cancer treatment which is a combination of light source and a photosensitizing drug, in the presence of molecular oxygen. Each term is harmless by itself, but their combination can produce singlet oxygen to kill tumor cells. For PDT applications, water soluble phthalocyanine derivatives are the most promising photosensitizers. For using these molecules in such applications a good solubility in polar solvents is expected.

Addition of several substituents to the peripheral and/or non-peripheral positions of phthalocyanines, along with inclusion of several metals into the core, specially designed macrocycles are possible upon application. Due to this flexibility, thousands of studies are performed on these macrocycles.

Phthalocyanines are synthetic materials. Unlike porphyrin molecule, which are commonly found in nature such as chlorophyll, hemoglobin and vitamin B_{12}, phthalocyanines can not be found in nature.

Nucleophilic substitution is more commonly performed on phthalocyanine ring, especially on the precursors. For this purpose, 4-nitrophthalonitrile (peripheral tetra subsitution), 4,5-dichlorophthalonitrile (peripheral octa substitution), 3-nitrophthalonitrile (non-peripheral tetra substitution), and 3,6-dihydroxyphthalonitrile (non-peripheral octa substitution) are used as precursors. Sodium or potassiumcarbonate is the common base used in these reactions and polar solvents like DMF or DMSO are used. Generally alcohols, thiols or compounds having active methylene groups are used as the substrates.

During recent years, the use of microwave irradiation in chemical reactions has become increasingly popular. Generally, in the laboratories, microwaves have been used to speed up chemical reactions and as a consequence the reactions complete in few minutes instead of hours. Recently, microwave heating technology in chemical reactions is emerging as a promising potential alternative to conventional methods. This is mainly because of the inherent advantages of rapidity in homogeneously heating and cooling abilities, enhanced reaction rate with lower reaction time and easy controllability with improved yield. After using microwave irradiation for the chemical reactions less side product formation is observed, the product is obtained in higher yield and also the purification step for the product is easier.

In this work, it is aimed to synthesize metallo phthalocyanines containing four 7-triflouromethylquinoline groups in nonperipheral positions using microwave irradiation. Characterization of the new products involved a combination of methods including mass spectroscopy, UV-Vis spektroscopy, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and ^{19}F-NMR.

In the first part of the study, 3-((7-(Trifluoromethyl)quinolin-4-yl)oxy)phthalonitrile was prepared from 3-nitrophthalonitrile and 4-hydroxy-7-trifluoromethylquinoline by the nucleophilic displacement reaction in the presence of K_2CO_3 at 45 ^{o}C in dry DMF under N_2 atmosphere for 48 hours.

In the IR spectrum of compound **1**, stretching vibrations of aromatic C-H, C≡N ve C-O-C appeared at 3070, 2240 and 1245 cm^{-1} respectively. In the ^{1}H-NMR spectrum of compound **1,** aromatic protons were observed at 7.20-8.99 ppm. Moreover, in the mass spectrum of compound **1**, molecular ion peak was observed at 339.

In the second part of this work, nonperipheral tetrasubstituted metallo phthalocyanines were synthesized. The microwave assited synthesis of the desired metallo phthalocyanines (Zn (**2**), Co (**3**), Cu (**4**), MnCl (**5**), InCl (**6**)) were achieved by the reaction of 3-((7-(trifluoromethyl)quinolin-4-yl)oxy)phthalonitrile (**1**) with corresponding metal salts ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, $MnCl_2$ ve $InCl_3$) (Figure 2). These new phthalocyanines (**2-6**) show good solubility in common solvents such as THF, chloroform, CH_2Cl_2, ethylacetate, DMF, DMSO.

In conclusion, one phthalonitrile derivative and corresponding five metallophthalocyanines were obtained in this study.

1. GİRİŞ

Ftalosiyaninler (Pc) ilk kez 1907 yılında, o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak tesadüfen bulunmuşlardır. Yunanca'da ftalosiyanin sözcüğü naphtha (mineral yağ) ve cyanine (koyu mavi) anlamına gelmektedir.

Ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler, porfirazinler ve porfirinler tetrapirol türevlerinin üyeleri olup, son yıllarda hem temel bilimde hem de uygulamalı çalışmalarda oldukça ilgi çeken konulardan biri olmuştur.

Ftalosiyaninler dört adet isoindol ünitesinden oluşan 18 π-elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Periferal pozisyonlara sübstitüentler ilave edilerek, ftalosiyanin halkalarının konjuge 18 π-elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırılabilmekte ve böylece çözünürlüklerinin kolaylaştırılması sağlanabilmektedir.

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

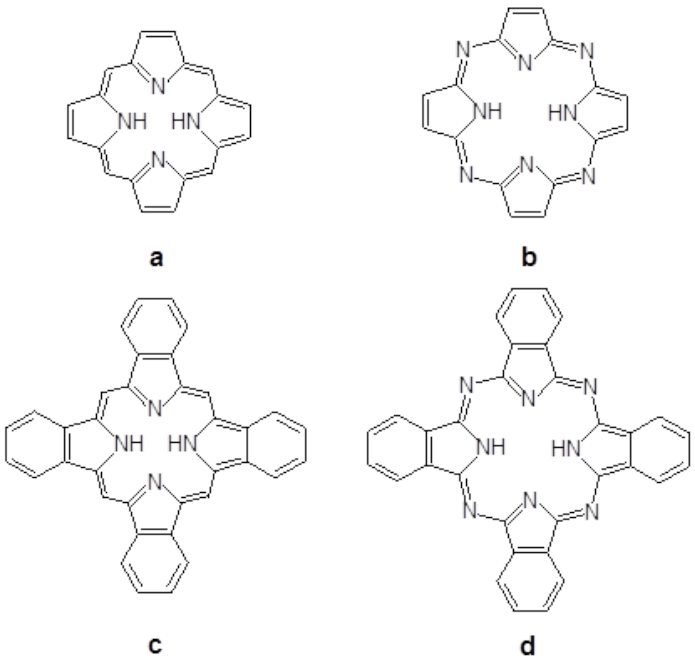
Ftalosiyaninler 70'den fazla metalik ve ametalik iyonu halka boşluğuna kabul edebilecek kabiliyettedirler. Metalli ftalosiyaninlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ile ürün verimi arttığından, metalli ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksek oranda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

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Tetrapirol Makrohalkaları

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

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

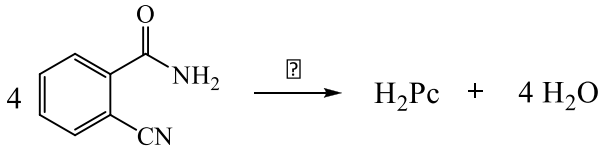


Şekil 2.1: a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin.

2.2 Ftalosiyaninler

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

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



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

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

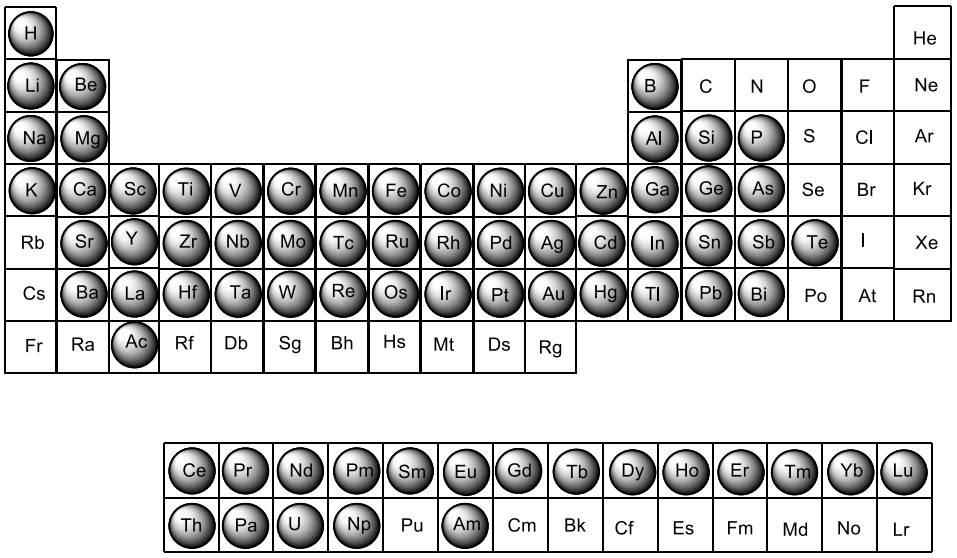
- Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler.
- Havada 400-500 ^{o}C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 ^{o}C den önce bozunmaz.
- Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik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

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

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

2.3 Ftalosiyaninlerin Yapısı

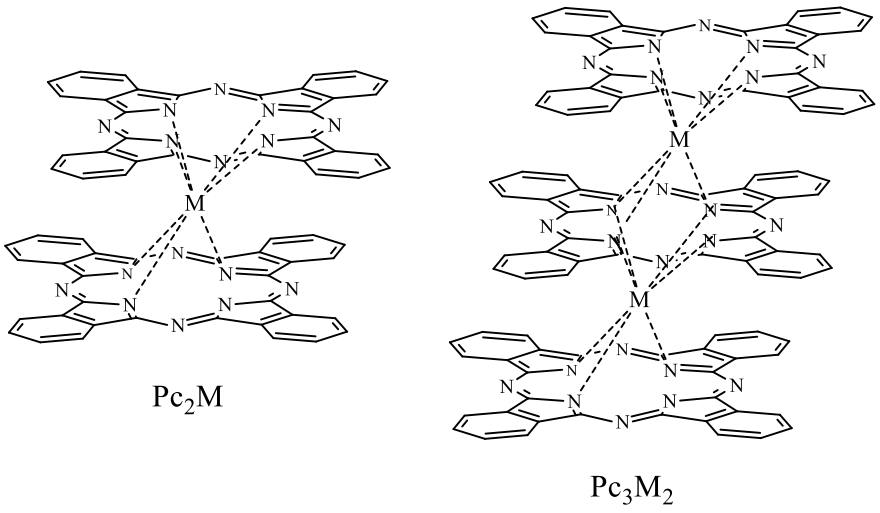
Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırabileceğimiz ftalosiyaninlerde koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde en güvenilir yöntem olarak X-ışını kristalografisi kullanılmaktadır. Robertson,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



Şekil 2.3: Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerin gösterimi.

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

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



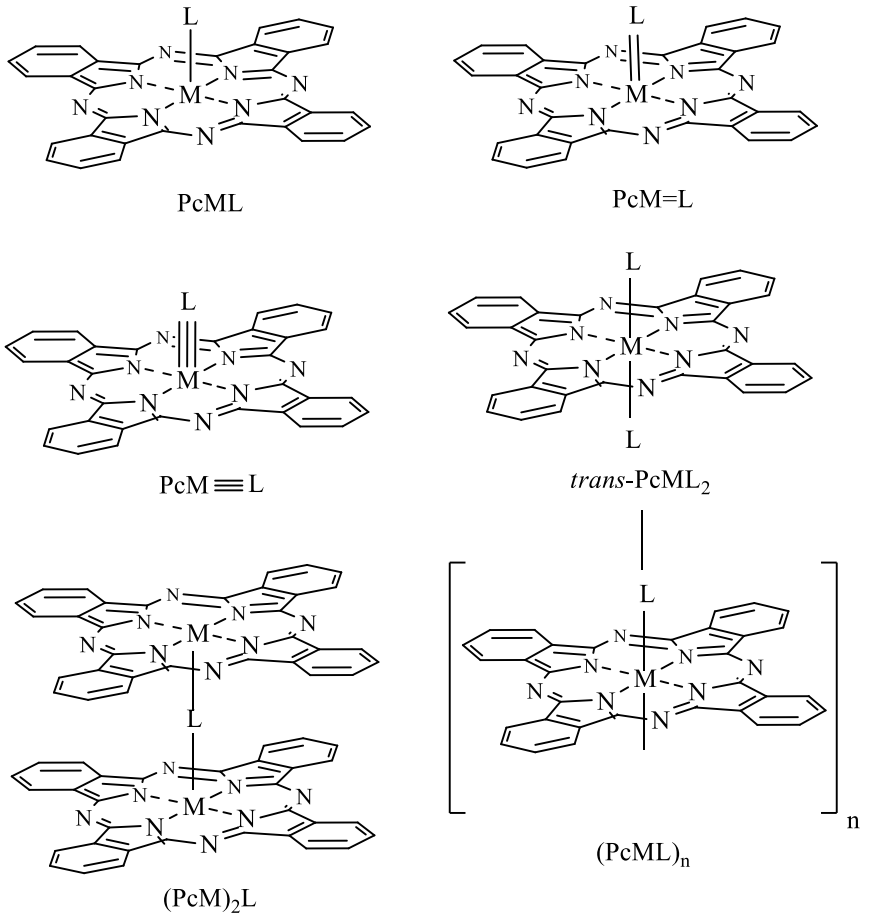
Pc_2M Pc_3M_2

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

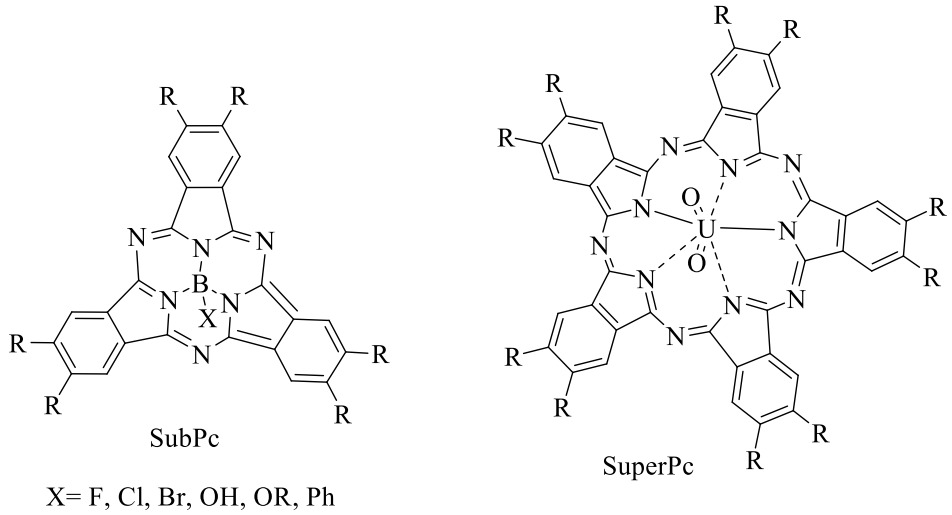
Ayrıca merkez metal atomunun su, klor veya piridin gibi bir veya daha fazla sayıda eksenel ligant ile koordinasyonundan yüksek koordinasyon sayılı kompleksler oluşturulabilir (Şekil 2.5) [7].

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

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



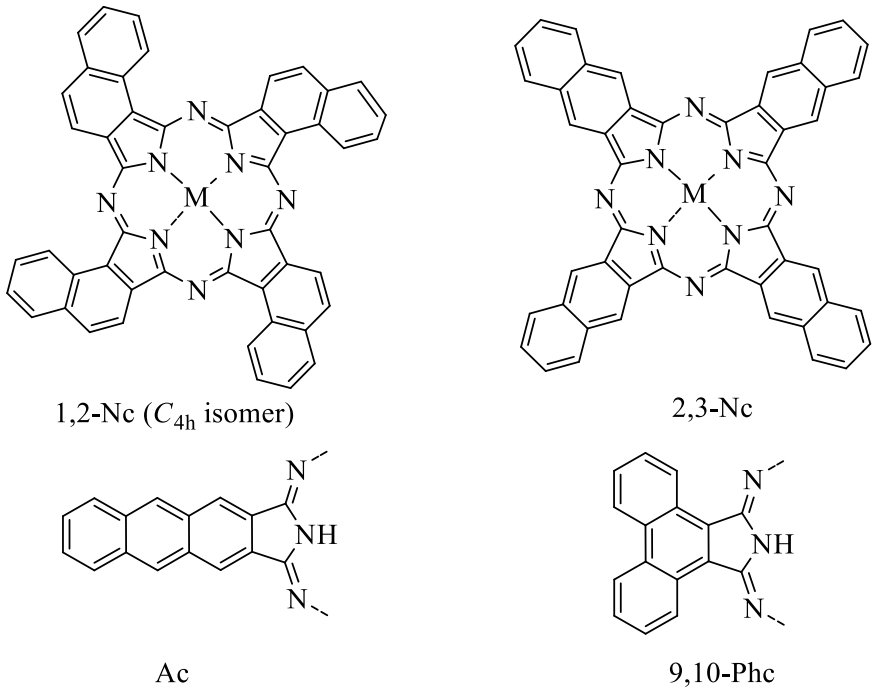
Şekil 2.5 : Eksenel olarak sübstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin yapısı.



Şekil 2.6 : Subftalosiyanin ve süperftalosiyaninlerin yapısı.

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

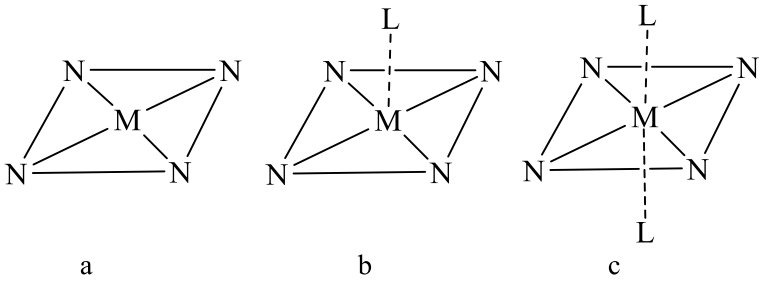
Naftalosiyaninler (NPc), ilave π-elektron sistemleri nedeni ile ilgi çekici moleküllerdir ve genellikle koyu yeşil renkte kristalin yapılardır. İlave π-elektron sistemi nedeniyle NPc' lerin redoks potansiyelleri, elektriksel iletkenlikleri, fotoiletkenlikleri ve katalitik aktiviteleri farklılık göstermektedir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



Şekil 2.7 : Naftaloftalosiyanin, antrasenftalosiyanin ve fenantroftalosiyaninler.

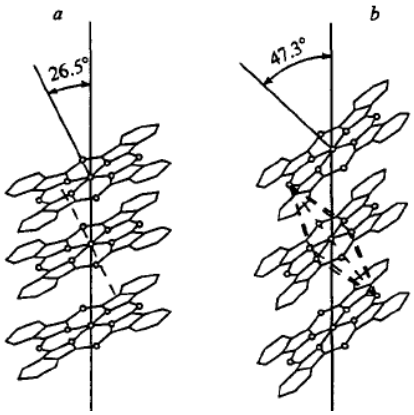
2.4 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

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



Şekil 2.8 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı.

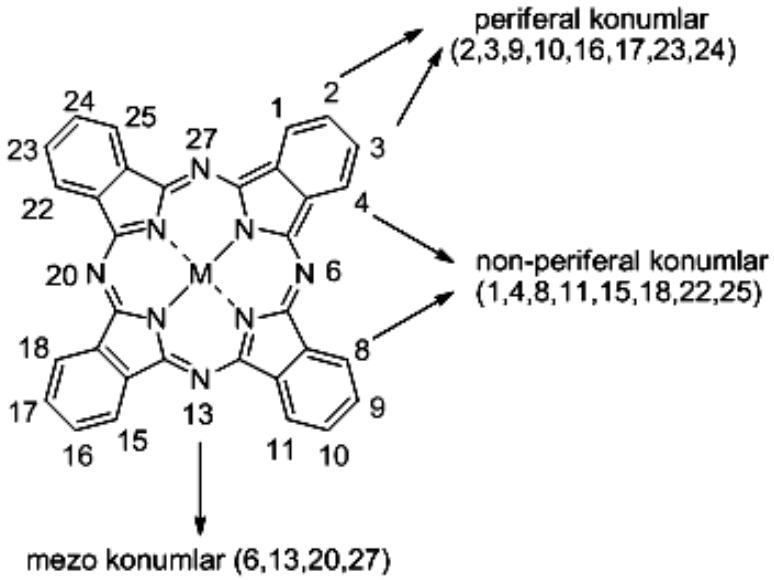
Ftalosiyanin bileşiklerinin üretim şekline göre değişen birçok kristal yapısı mevcuttur [13]. En önemli kristal yapıları α-formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β-formudur. β-formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral yapıya sahiptir. Bununla beraber α-formu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



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

2.5 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

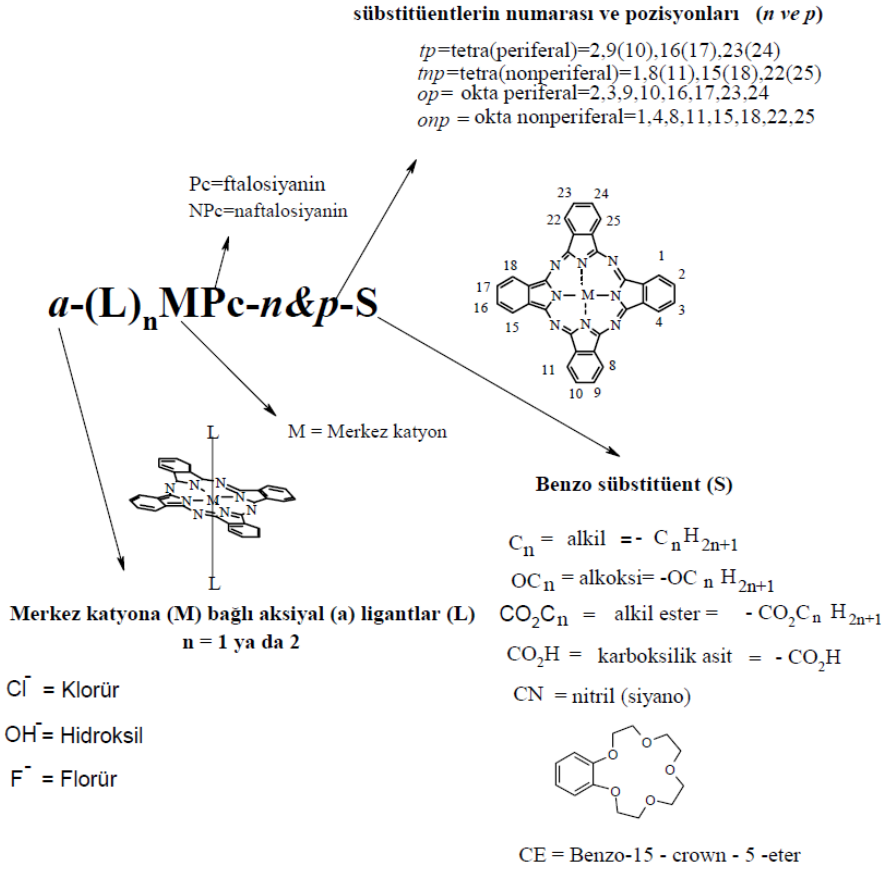
Ftalosiyanin halkasının farklı konumları farklı isimler almaktadırlar. Şekil 2.10' da ftalosiyanin halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması ve farklı konumları gösterilmektedir.



Şekil 2.10 : Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması.

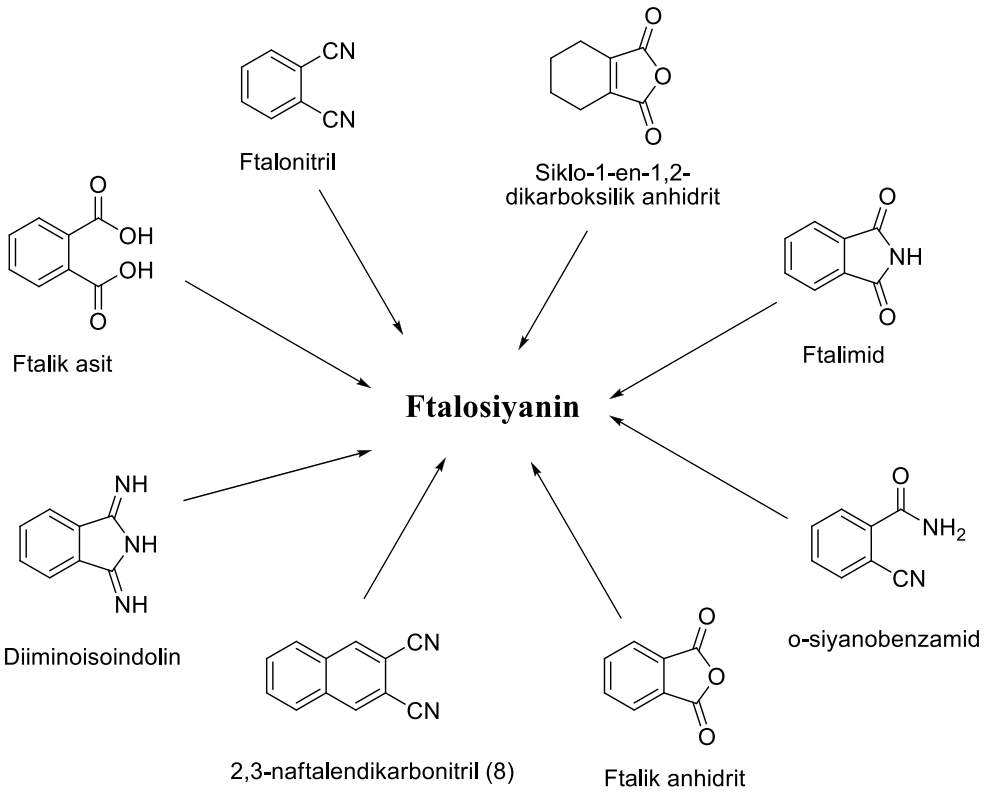
Ftalosiyaninlerde benzen üniteleri üzerinde 16 farklı konum bulunmaktadır (1-4, 8-9, 15-18, 22-25). Benzo grubunun halkaya uzak konumları periferal konum (p), yakın

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



Şekil 2.11 : Ftalosiyaninlerin şematik olarak adlandırılması.

2.6 Ftalosiyanin Başlagıç Maddeleri



Şekil 2.12 : Ftalosiyanin sentezi için bazı başlangıç maddeleri.

Ftalosiyaninler, ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisoindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevleri gibi bir çok başlangıç maddesinden sentezlenebilirler (Şekil 2.12). Ftalosiyanin sentezi için, başlangıç maddesinde orto sübstitüsyon olmalı ve bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında çift bağ veya kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağın oluşmasını sağlayan bir düzenlenme olması gerekmektedir.

2.7 Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.7.1 Metal içeren ftalosiyaninlerin sentezi

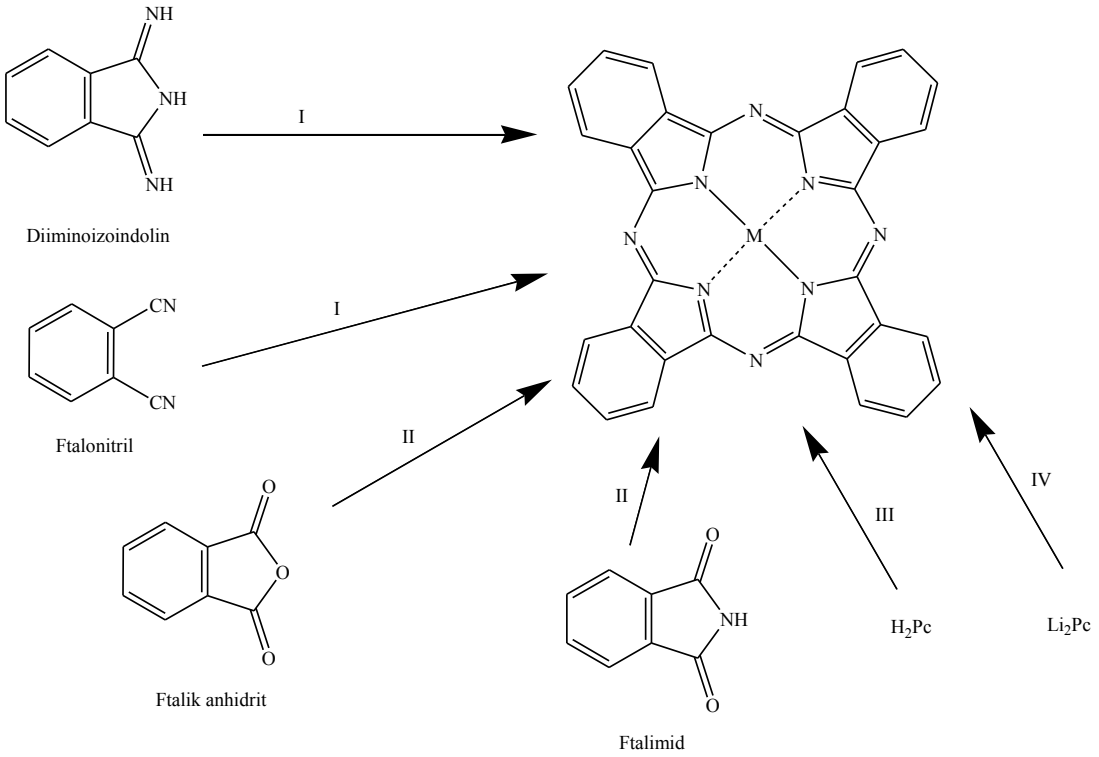
Metalsiz ftalosiyaninlerde olduğu gibi metalli ftalosiyaninlerin sentezi için birden fazla yöntem vardır (Şekil 2.13). Hangi sentez yöntemi kullanılırsa kullanılsın hepsinin ortak özelliği, çok basamaklı olması ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. Metalli ftalosiyaninler için kullanılan sentez yöntemleri;

I. İminoizoindolin veya ftalonitril yapılarını metal tuzlarıyla birlikte DMF, pentanol, hegzanol gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde kaynatarak

II. Ftalimid veya ftalik anhidrit yapılarını yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde molibdat katalizörü yardımıyla üre ve metal tuzlarıyla kaynatarak

III. Metalsiz ftalosiyaninlere istenilen metal ilavesiyle

IV. Li_2Pc'yi etanolde kaynatma. Burada lityumun istenilen metalle sübstitüsyonu sağlanarak metalli ftalosiyanin elde etmek mümkündür.

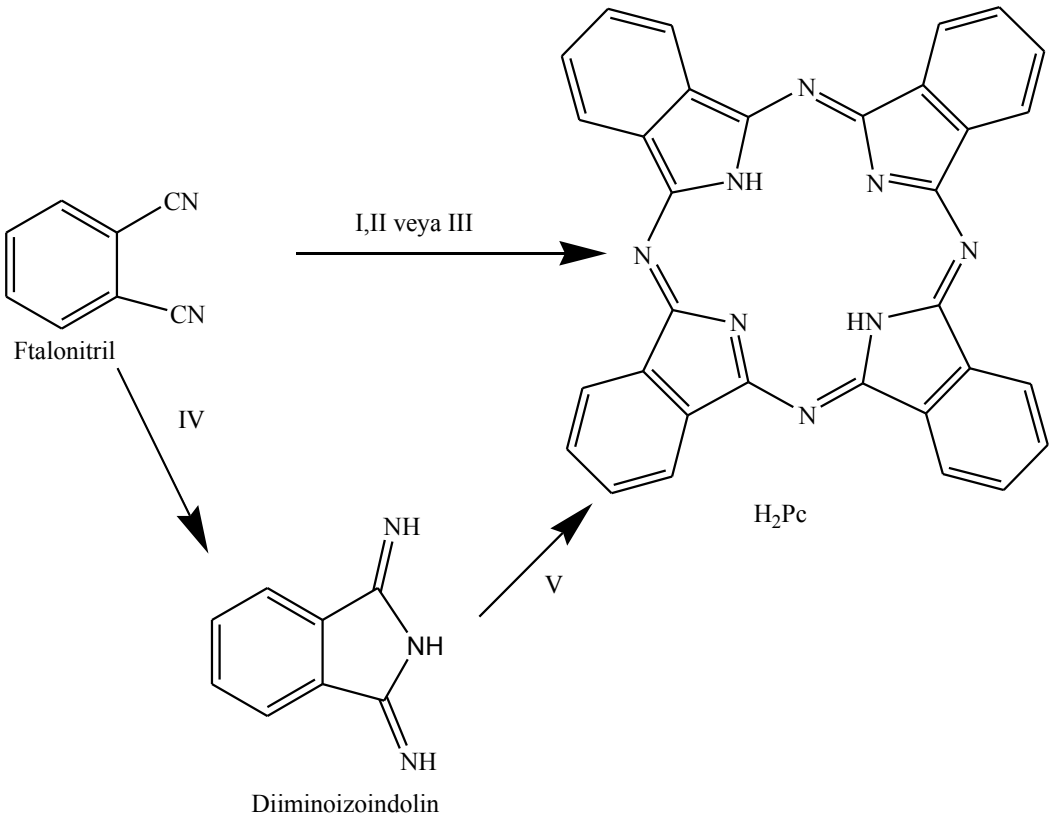


Şekil 2.13 : Metalli ftalosiyanin sentezi için temel başlangıç maddeleri.

2.7.2 Metalsiz ftalosiyanin sentezi

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

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



Şekil 2.14 : Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri.

I. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma ve hidroliz
II. Hidrokinon ile kaynatma
III. DBU, pentanolde kaynatma
IV. Geri soğutucu altında amonyak, metanol, sodyum metoksit ile kaynatma
V. Yüksek kaynama noktasına sahip alkolde geri soğutucu altında kaynatma

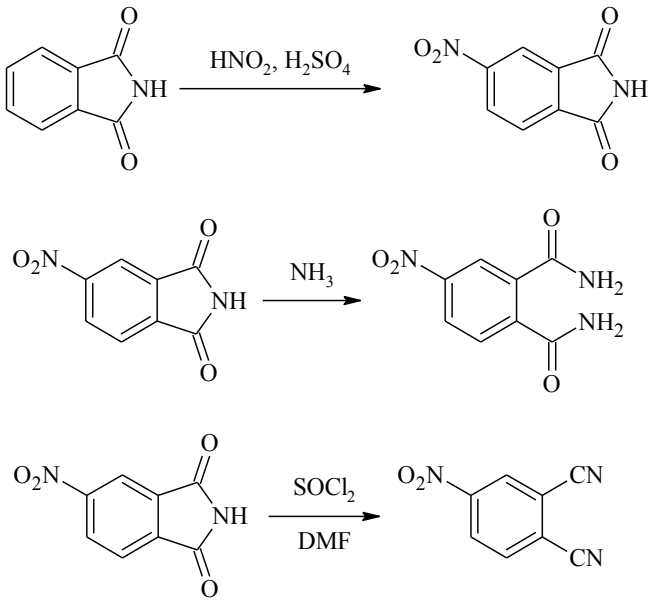
2.7.3 Tetrasübstitüe ftalosiyanin sentezi

Tetra sübstitüe ftalosiyaninler yapılarında dört tane sübstitüent içermelerinden dolayı birçok organik çözücüde yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Fiziksel, kimyasal, biyolojik ve elektrokimyasal alanda çok kullanılır.

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

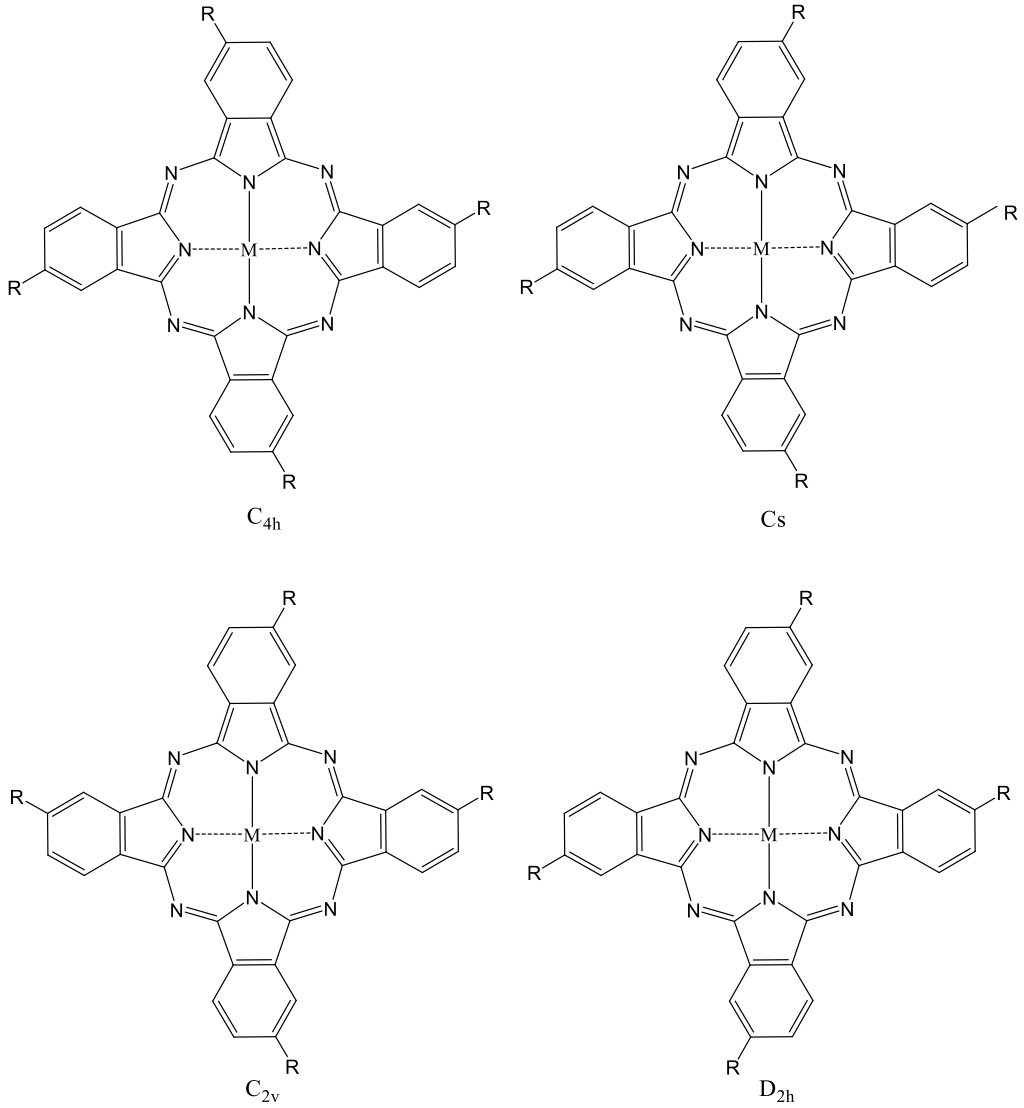
Periferal konumda tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde en çok kullanılan yöntem, ftalimidden çıkılarak 4-nitroftalonitril bileşiğinin üç kademe sonunda sentez edilmesi ve bu bileşiğin baz katalizli nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonuna uğratılmasıdır (Şekil 2.15) [15]. 4-nitroftalonitril, DMSO veya DMF gibi kuvvetli polar bir çözücü içinde çeşitli nükleofillerle reaksiyona girebilir. Nükleofillerdeki

asidik proton Na_2CO_3 veya K_2CO_3 gibi bir baz yardımıyla koparılır. Nükleofil halkaya saldırarak nitro grubu sodyum nitrit şeklinde ayrılmaktadır [16,17].



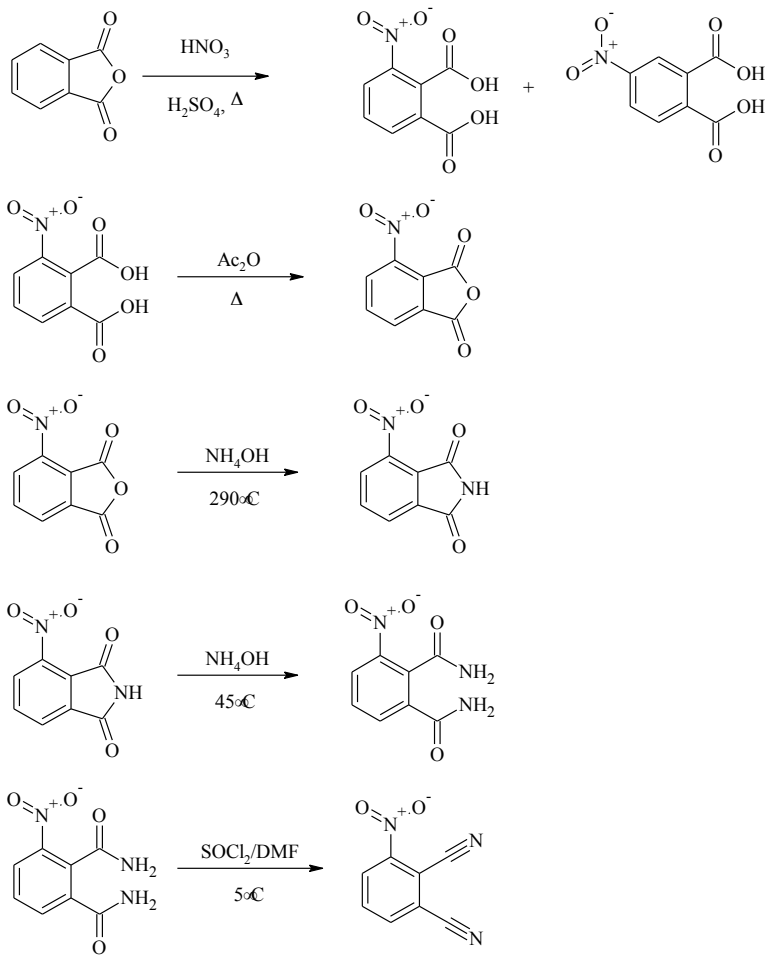
Şekil 2.15 : 4-nitroftalonitril sentezi.

Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde monosübstitüe bir başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu sonucunda D_{2h}, C_{4h}, C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı istatistiki olarak 4:2:1:1 oranında yapısal izomeri karışım şeklinde elde edilir (Şekil 2.16). Bu izomerlerin ayrılmasında kromotografik yöntemler kullanılabilmektedir ancak izomer karışımlarının çözünürlük ve agregasyon özelliklerinin birbirine çok benzer olması nedeni ile birbirlerinden ayırılması genellikle güçtür. İzomer karışımlarının kristal düzeni çözünürlüğü arttırmaktadır. Bununla beraber çok düzenli hacimli malzeme yada ince film oluşumu için izomer varlığı dezavantaj oluşturmaktadır.



Şekil 2.16 : Tetrasübstitüe ftalosiyaninin yapısal izomerleri.

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

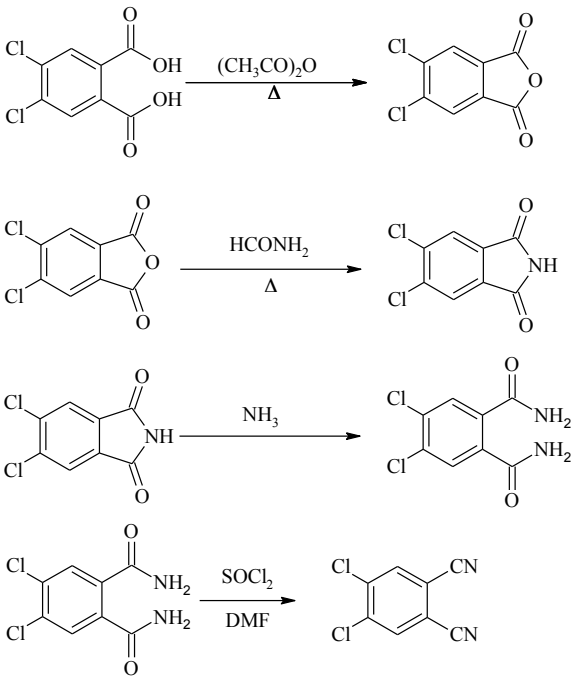


Şekil 2.17 : 3-nitroftalonitrilin sentezi.

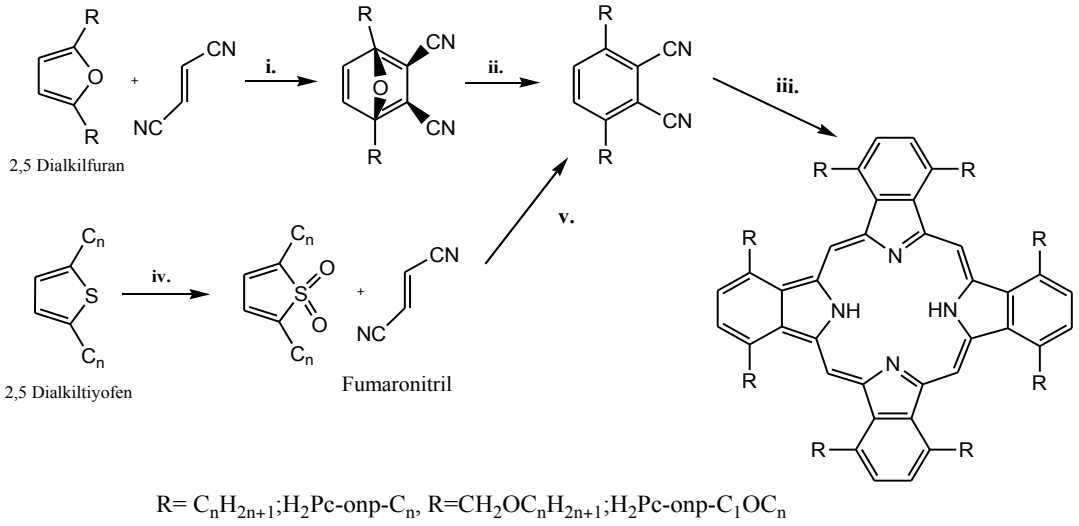
2.7.4 Okta sübstitüe ftalosiyanin sentezi

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

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



Şekil 2.18 : 4,5-dikloro ftalonitril sentezi.



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

Şekil 2.19 : Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi (H_2Pc-onp-C_n).

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

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

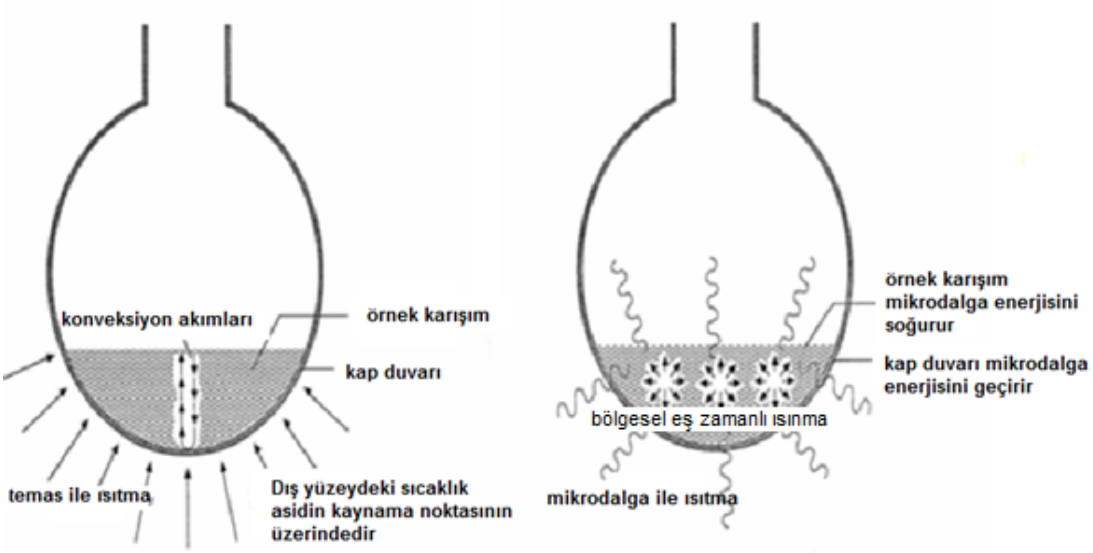
2.7.5 Mikrodalga yöntemiyle ftalosiyanin sentezi

2.7.5.1 Mikrodalga yönteminin temeli

Mikrodalga ile ısıtma, bazı maddelerin elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürmesini temel almaktadır ve bu yöntem geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Kimyasal reaksiyonlar için oldukça önemli ve avantajlı bir yöntemdir. Mikrodalga enerjisi iyon göçüyle veya dipollerin dönmesiyle meydana gelir ve molekülün yapısında herhangi bir değişikliğe yol açmamaktadır. Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumda IR ve radyo dalgaları arasında yer almaktadır ve 0.01-1 m dalga boyuna karşılık 30 MHz-300 GHz arasında değişen frekansa sahiptirler.

Mikrodalga enerjisi, bazı katı ve sıvıların elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme özelliğini kullanmaktadır. Bu enerji, gıda maddelerinin ısıtılmasında son 50 yıldır kullanılmaktadır fakat organik reaksiyonlardaki kullanımı 1980' lerin ortalarında başlamıştır. Mikrodalga teknolojisi kullanılarak, kimyasal reaksiyonlar için bir çok yeni imkanlar yaratılmış ve geleneksel yöntemlerle gerçekleştirilemeyen tepkimelerin yapılması mümkün hale getirilmiştir. Mikrodalga yöntemi kullanılarak, daha kısa sürede, daha verimli reaksiyonlar yapılabilmekte ve çözücüsüz ortamda da reaksiyon gerçekleşebilmektedir.

Geleneksel ısıtma yöntemleriyle (kondüksiyon ile ısıtma) kimyasal reaksiyonlar bir dış ısıtma kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, ısının çözücüye ve reaktiflere ulaşması için önce reaksiyon kabının ısınması gerekmektedir. Kullanılan maddelerin ısıl iletkenlikleri düşük olduğu için bu yöntem oldukça yavaştır. Kabın ısınması ve ısının iletilmesi sırasında konveksiyon akımlarından dolayı bir sıcaklık gradienti meydana gelir ve sadece ısıtılmak istenen sıvının küçük bir kısmı dışardan uygulanan sıcaklığa erişebilir. Dolayısıyla homojen bir ısınma sağlanamaz. İstenen iç sıcaklığa ulaşmak için, kabın yüzeyinin gereğinden fazla ısıtılması gerekmektedir. Mikrodalga ile ısıtma yönteminde ise mikrodalgalar direkt olarak moleküllerle etkileşir ve tüm maddeyi eşzamanlı olarak ısıtıp, sıcaklıkta hızlı bir artışa neden olurlar (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 : Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma.

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

2.7.5.2 Mikrodalga yönteminin avantajları

Geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında, mikrodalga yöntemiyle gerçekleşen reaksiyonlarda ısıtma işlemi çok daha hızlıdır ve ısıtma hızı kolaylıkla değiştirilebildiği için ısı kontrolü de daha kolaydır.

Mikrodalga yöntemiyle ısıtmanın avantajları şu şekilde sıralanabilir:

1. Geleneksel yöntemler ile dıştan içe bir sıcaklık gradienti oluşarak ısıtma sağlanırken, mikrodalga ile homojen bir ısınma sağlanabilmektedir.

2. Mikrodalga reaksiyon kabını ısıtmadan sadece istenen reaksiyon karışımını eş zamanlı olarak ısıttığı için ısı kaybına neden olmaz. Reaksiyon kabı ısınmadığı için reaksiyon sistemi etradında soğutma veya izolasyona gerek kalmaz.

3. Reaksiyon sıcaklığının kontrolü oldukça hızlı yapılabilmektedir ve gerektiğinde anında müdahale edilerek sıcaklık değiştirilebilir.

4. Geleneksel yöntemlerle gerçekleştirilemeyecek reaksiyonların, mikrodalga ile gerçekleşebilme imkanı vardır.

5. Reaksiyon kabı ısınmadığı için 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.

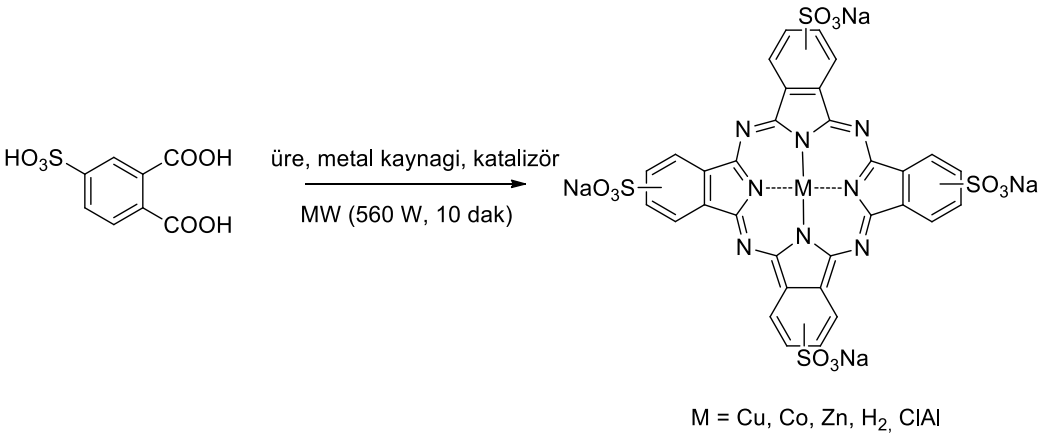
8. Çözücüsüz ortamda da çalışma imkanı sağladığı için, oluşan ürünlerin saflaştırılması da kolaylaşmaktadır ve bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girmektedirler.

9. Reaksiyon süresi kısaldığı için zaman tasarrufu sağmaktadır.

2.7.5.3 Ftalosiyanin sentezinde mikrodalga yönteminin kullanımı

Son yıllarda ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi için bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar hız kazanmaktadır. Daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amacıyla yeni yöntemler araştırılmaktadır. Mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar bu yöntemlerin başında yer almaktadır. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaktadır ve bu şekilde kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli olarak gerçekleştirilmektedir. Ayrıca mikrodalga enerjisinin kullanıldığı yöntemle reaksiyonlar çözücüsüz ortamda gerçekleştirilebilmekte ve böylece oluşan

ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu yüzden bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girmektedirler [27-29]. Aleksandra Burczyk ve çalışma arkadaşları tarafında 2005 senesinde bir çalışmada, çözücüsüz ortamda 1.2-ftalonitrilden ya da ftalik anhidrit ve üreden bakır ve kobalt ftalosiyanin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.21) [29]. Klasik yöntemlerle bakır ftalosiyanin bileşiği 15 dakikada %20 verimle sentezlenirken, mikrodalga enerjisinin kullanıldığı yöntemle bakır ftalosiyanin bileşiği aynı sürede %88 verimle elde edilmiştir. Düşük reaksiyon süresi, yüksek verim ve daha kolay prosedür nedeniyle mikrodalga sentez yöntemi klasik yöntemlere göre tercih edilmektedir [30].



Şekil 2.21 : Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanin sentezi.

2.8 Ftalosiyanin Karakterizasyonu

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

NMR, çözünür ftalosiyanin türevleri için kullanışlı bir tekniktir. Ancak ftalosiyanin bileşiklerinin çözeltide kuvvetli agregasyon yapma eğilimleri NMR spektrumunda genişlemeye neden olmakta ve iyi bir spektrum eldesini engellemektedir.

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

2.8.1 Ftalosiyaninlerin IR spektrumları

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

2.8.2 Ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumları

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

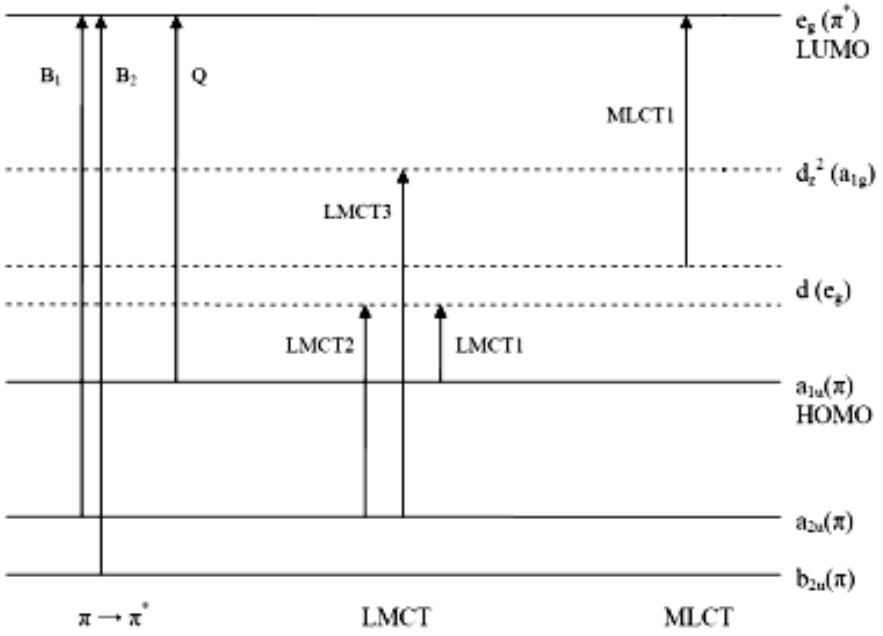
Halkaya eklenen sübstitüentler ve eksenel konumdaki ligantlarla metalli ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumu daha da karmaşık hale gelir. Sübstitüentlerin yapısına ve konumuna göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron verici gruplar sinyalleri düşük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

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

2.8.3 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları

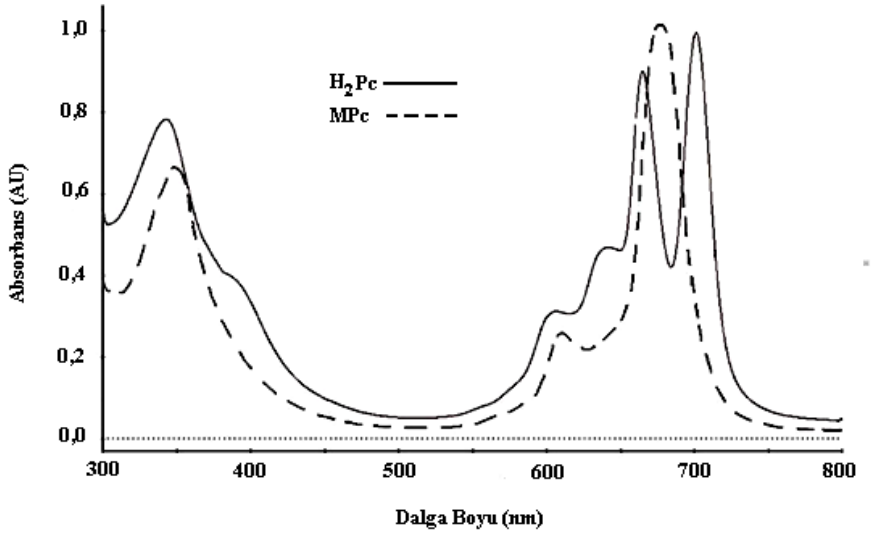
Ftalosiyaninlerin kimyasal ve elektronik özellikleri 18 π-elektron sisteminden kaynaklanmaktadır. Genel olarak ftalosiyaninler UV-vis spektrumlarında 650-720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300-400 nm arasında daha düşük şiddette B (SORET) bandı olarak adlandırdığımız karakteristik pikler verirler [33]. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki π-π^{*} geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki

geçişten kaynaklanır (Şekil 2.22). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LCMT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilmektedir [34].



Şekil 2.22 : MPc'lerin enerji diyagramı.

Molekülün simetrisi Q bandının şeklini belirlemede etkilidir. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc' lerde tek bir absorbsiyon piki görünürken, D_{2h} moleküler simetriye sahip metalsiz Pc' lerde Q bandı ikiye yarılmaktadır (Şekil 2.23) [35].



Şekil 2.23 : Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV absorpsiyon pikleri.

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

2.9 Ftalosiyaninlerin başlıca uygulama alanları

Ftalosiyaninlerin ticari alandaki önemi üç faktöre dayanmaktadır.

I. Parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları,

II. Yüksek kimyasal kararlılıkları,

III. Işığa karşı olan dayanıklılıklarıdır.

2.9.1 Pigment ve boyar madde olarak kullanımları

Ftalosiyaninler molar soğurma katsayılarının yüksek olması nedeniyle (10^5) boyar madde ve pigment olarak kullanılırlar. Ftalosiyanin ilk defa 1907 yılında A. Braun ve J. Tcherniac tarafından asetik asit ve ftalimit bileşiklerinden *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. 1928 yılında ise İskoçya' da Scottish Dyes Ltd. Şirketi' nin Grangemouth tesislerinde, ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimit üretimi sırasında yeşilimsi mavi renkte bir yan ürün olarak oluştuğu gözlemlenmiştir. Bakır ftalosiyanin bileşiği Monastral Blue

(Manastır Mavisi) ticari ismi ile ilk kez 1930'ların ortalarında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Bakır ftalosiyanin çözünür olmaması, kararlı bir yapıya sahip olması ve boyamada gösterdiği üstün kaliteden dolayı bulunduğu ilk yıllarda mavi pigment olarak kullanılmıştır. The New York Times'ın 1935 yılındaki bir sayısında bakır ftalosiyaninin bulunuşu uzun bir aradan sonra yeni bir mavi pigmentin keşfi olarak yorumlanmıştır [38].

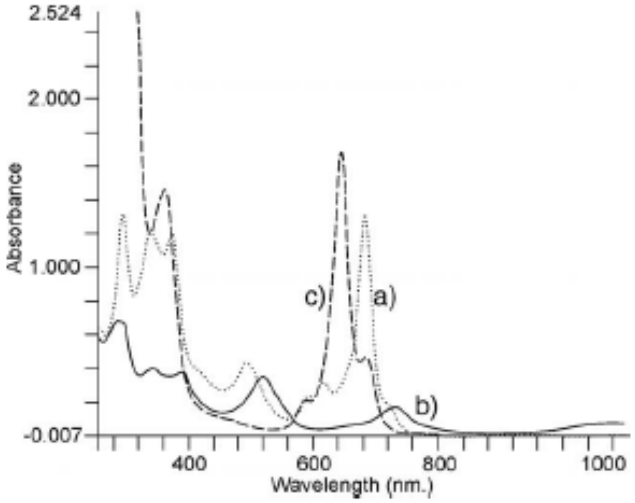
2.9.2 Sensör olarak kullanımı

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

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

Ftalosiyaninler elektron veren veya elektron çeken gazlara maruz kaldığında, UV-Vis spektrumları değişmektedir [40,42,43]. Ftalosiyaninlerin bu özelliklerinden yararlanarak optik gaz sensörleri geliştirilmiştir. Bisftalosiyanin nadir toprak elementleri ile oluşturduğu metalli ftalosiyaninlerin optik özelliklerdeki değişim

diğer metal ftalosiyanin analoglarına göre daha çarpıcıdır. Bu tür komplekslerin ince filmleri NO_x, SO_2, CO, Br_2, Cl_2 ve NH_3 gibi gazlardan belirli şekilde etkilenmektedir [41]. Örneğin NO_x gazı gibi elektron çekici gazlar Q bandının daha yüksek dalga boyuna kaymasına ve ince filmin renginin yeşilden kırmızıya dönmesine sebep olmaktadır. Bu reaksiyon geri dönüşümlüdür birkaç saat sonra madde tekrar geri kazanılabilmektedir. Bununla beraber amonyak gibi elektron donör gazlar ise Q bandının daha kısa dalga boyuna kaymasına ve filmin renginin maviye dönmesine sebep olmaktadırlar (Şekil 2.24).



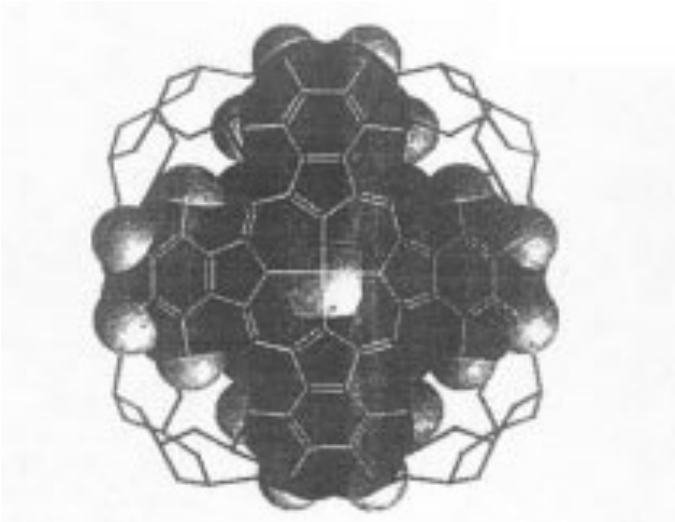
Şekil 2.24 : Bir $LnPc_2$'nin UV-vis spektrumu a) nötral yeşil hali b) yükseltgenmiş kırmızı hali c) indirgenmiş mavi hali.

2.9.3 Ftalosiyaninlerin katalizör olarak kullanımları

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonda katalizör olarak görev alır. Pek çok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Ayrıca, metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımının kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

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

Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonlarında önemlidir (Şekil 2.25) [38].



Şekil 2.25 : Metal ftalosiyanin molekülü hapsedilmiş zeolit modeli.

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

2.9.4 Optik veri depolamada kullanımı

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde önemli bir yapı taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye yönelik olmuştur [47]. Yüksek kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine

verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirmektedirler. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemini gerçekleştirmektedir [48].

2.9.5 Moleküler yarıiletken olarak kullanımı

Ftalosiyaninler yarı iletken malzemelerdir ve optik alanda sahip oldukları potansiyel özelliklerinden ötürü çok geniş bir alanda kullanım alanı bulmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin yarı iletken özellikleri, kimyasal yapıları, ftalosiyanin halkasına bağlı bulunan sübstitüe gruplar, merkez metal atomu ve konjuge sistemlerine göre değişiklik göstermektedir. Ftalosiyanin molekülleri UV-vis bölgede çok iyi optik absorbsiyon özellik göstermektedirler.

2.9.6 Elektrokromik görüntüleme

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

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında da kullanılmaktadırlar. Nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanin bileşikleri en çok kullanılan elektrokromik ftalosiyaninlerdir. $LnPc_2$ genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, $LnHPc_2$ formülü ile gösterilen mavi renkli ürüne geçilebilir. Bisftalosiyaninin indirgenme ürünü olan $[Pc^{2-}LnPc^{1-}]$ oldukça farklı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasının π-elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bir $LnPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilmektedir [48]:

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

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

Mavi Yeşil Turuncu

2.9.7 Sıvı kristal olarak kullanımı

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

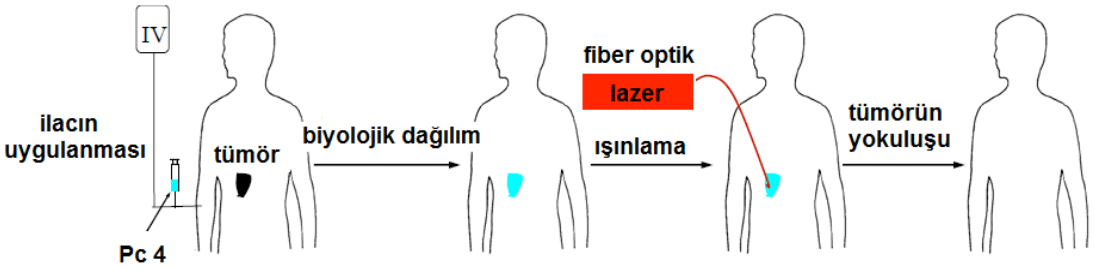
Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilginin sebebi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarından kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanin metal kompleksleri diskotik metallomezojenler arasında en çok çalışılmış konulardan birisidir.

Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferal pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik moleküllerden oluşmaktadırlar [49-51]. Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluşturmakta ve bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemli hale gelmektedir [52-53]. Dolayısıyla bu tür malzemeler, yarı iletken aletlerde, transistörlerde, güneş hücrelerinde veya ışık yayan diyotlarda kullanım alanı bulmaktadır [54-55]. Ftalosiyanin türevlerine dayanan kolon şeklindeki sıvı kristaller, 300-800 nm aralığında şiddetli absorpsiyon yaptıklarından dolayı ve HOMO-LUMO barajlarının (1.5-2.0 eV) düşük olması sebebiyle ilgi çekmektedirler. Bu tür ftalosiyaninler çok geniş sıcaklık aralığında (> 200 ^{o}C) kolon şeklinde mezofazlar oluşturabilmektedirler [56,57]. Merkezdeki π-orbitalleri, elektronları delokalize etmekte ve disk düzlemine dikey halde uzamasına neden olamaktadır. π-orbitalleri komşu moleküllerin maksimum şekilde girişim yapma eğilimi, molekül yığınlarının kendi kendine düzenlenmesine sebep olmakta, kolon eksenleri boyunca yük taşınmasını arttırmakta ve bilginin tek boyutlu yarı iletken bir telden geçmesine izin ermektedir.

2.9.8 Fotodinamik kanser tedavisi

2.9.8.1 Fotodinamik terapinin temeli

Fotodinamik terapi (PDT) hiçbir cerrahi müdahaleye gerek kalmadan minimum zarar ile kanser tedavisinde alternatif bir tedavi yöntemdir. Bu yöntem İngiltere, Almanya, Japonya, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülkede kanser tedavisi için onaylanmıştır. Fotodinamik terapide foto algılayıcı olarak bilinen ışığa duyarlı ilacın hastaya damar yoluyla verilmesinin ardından ilacın tümörlü dokuda birikmesi ve belli dalga boyundaki ışık ile uyarılarak tümörü yok etmesi prensibine dayanır [58,59] (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 : Fotodinamik terapinin şematik olarak gösterimi.

Fotodinamik terapi ameliyat, kemoterapi ve radyoterapi gibi bilinen diğer yöntemlere göre bazı önemli avantajlara sahiptir. Fotodinamik terapide hastaya damar yoluyla verilen ışığa duyarlı ilaç belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir. Daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç, sadece bulunduğu bölgedeki dokunun nerozuna neden olur.

Normal dokulara oranla tümörlü dokularda bu ışığa duyarlı ilacın (fotoalgılayıcı) birikmesi ve muhafaza eğilimi daha çoktur. Fotoalgılayıcılar vücüt sıvısına direkt olarak verileceği için suda çözünür ftalosiyaninler olması gerekir. Bu durum A_3B yapısında suda çözünebilme özelliği gösteren ftalosiyanin bileşikleri elde etmekle mümkün olacaktır. Ftalosiyaninlerin fotodinamik terapide kullanılmasının nedeni ise, ftalosiyaninlerdeki 18-π elektron sisteminin kırmızı laser ışığını absorplayarak aldığı enerjiyle triplet oksijeni singlet oksijene dönüştürüp reaktif hale getirebilmesidir [60].

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

20. yüzyılın başlarında tesadüfen sentezlenmesinden bugüne kadar yaygın bir kullanım alanına sahip olan ve koordinasyon kimyasının dikkat çeken konularından birisi olan ftalosiyaninlerin gelişen teknolojiye paralel olarak önemi her gün artmaktadır. Ftalosiyaninler boyar madde-pigment olarak, optik veri depolama, yakıt pilleri, sıvı kristal, lazer teknolojisi, elektrofotografi ve fotodinamik terapi gibi kulanım alanlarına sahiptirler.

Bu çalışmada mikrodalga yöntemi kullanılarak, non-periferal konumda dört adet 7-triflorometilkinolin grubu bulunan yeni tip çözünür metalli ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen yeni ürünlerin karakterizasyonu kütle spektroskopisi, UV-Vis spektroskopi, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR gibi yapısal analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında, 3-nitroftalonitril ve 4-hidroksi-7-triflorometilkinolinin kuru DMF içerisindeki nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonundan 3-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril (**1**) bileşiği sentezlenmiştir. Reaksiyon potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında azot atmosferi altında 45 ^{o}C' de 48 saatte gerçekleştrilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise nonperiferal tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. 3-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril (**1**) ligandının uygun metal tuzları ile ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, $MnCl_2$ ve $InCl_3$) mikrodalgada gerçekleştirilen reaksiyonundan hedeflenen metalliftalosiyaninler (Zn (**2**), Co (**3**), Cu (**4**), MnCl (**5**), InCl (**6**)) elde edilmiştir. Sentezlenen ftalosiyaninler (**2**-**6**) THF, kloroform, CH_2Cl_2, etilasetat, DMF ve DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedirler.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	:	Perkin-ElmerSpectrumOne FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi	:	Ati-Unicam UV/ Visspektrometre UV2
	:	Scinco UV/ Visspektrometre
^{1}H NMR Spektrometresi	:	Bruker-Spectrospin 250 MHz, Inova 500 spek.
^{13}C NMR Spektrometresi	:	VarianUnityInova 500 MHz
Mikrodalga Sentez Sistem.	:	CEM Discover SP
Kütle Spektrometresi	:	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS spek.

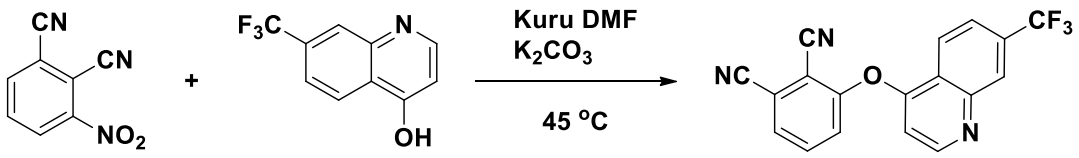
4.2 Kullanılan Maddeler

3-nitroftalonitril ($C_8H_3N_3O_2$), potasyum karbonat (K_2CO_3), dietileter, etanol, metanol, toluen, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), hekzan, kloroform ($CHCl_3$), diklormetan (CH_2Cl_2), çinko asetat, kobalt(II)klorür, bakır(II)asetat , mangan(II)klorür, indiyum(III)klorür, tetrahidrofuran (THF), aseton, etil asetat, n-hekzanol, n-pentanol 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undes-7-en (DBU), 4-hidroksi-7-triflorometilkinolin, 2-(dimetilamino)-etanol.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 3-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril (1)

1,00 g (5,78 mmol) 3-nitroftalonitril bileşiği, 1,80 g (8,45 mmol) 4-hidroksi-7-triflorometilkinolin ve 40 mL kuru DMF azot atmosferinde 45^{o}C sıcaklıkta karıştırılır. Reaksiyon karışımına 2,35 g (17 mmol) K_2CO_3 porsiyonlar halinde yaklaşık 1,5 saat içerisinde ilave edilir. 2 saat sonra azot gazı kesilir ve reaksiyon 48 saat boyunca 45 ^{o}C sıcaklıkta karıştırılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım 200 mL buzlu suya dökülerek ürünün çökmesi sağlanır. Çökelti süzülür ve nötralleşene kadar saf su ile yıkanır. Elde edilen beyaz ürün etanolden kristallendirilir. Ürün THF, DMF, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, aseton ve etilasetat gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Bileşiğe ait FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR UV-vis ve MS spektrumları ektedir. Verim: 1,44 g (%74), E.N. 213 ^{o}C. $C_{18}H_8F_3N_3O$ (339,27 g/mol).



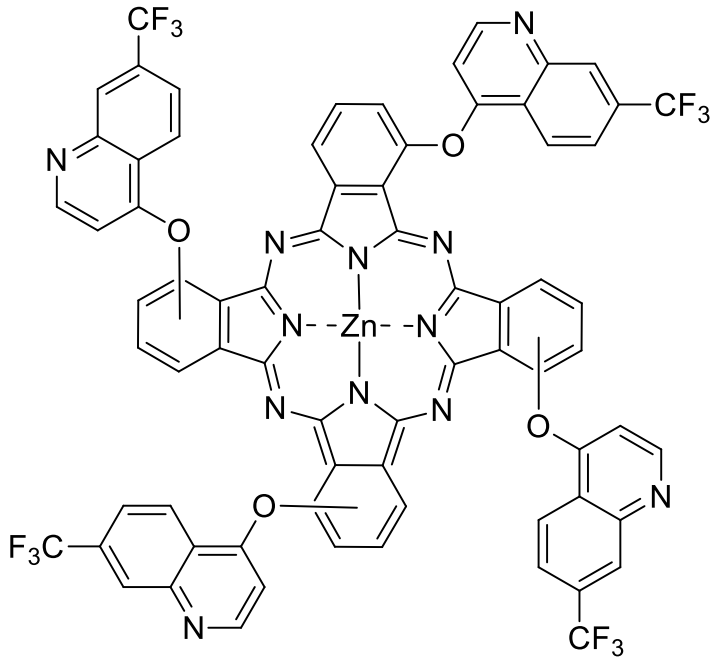
1

Şekil 5.1 : 3-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)** sentezi.

5.2 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato çinko (II) (2)

0,30 g (0,88 mmol) 3-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)** ve 0,04 g (0,22 mmol) $Zn(CH_3COO)_2$ bir tüpte 2 mL n-pentanol içinde çözülür. Karışımdan azot geçirilerek katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga cihazında 150 ^{o}C'de 10 dakikada gerçekleştirilir. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1:1 metanol:su karışımına ilave edilerek çöktürülür ve süzüldükten sonra vakumda kurutulur. Madde kolon

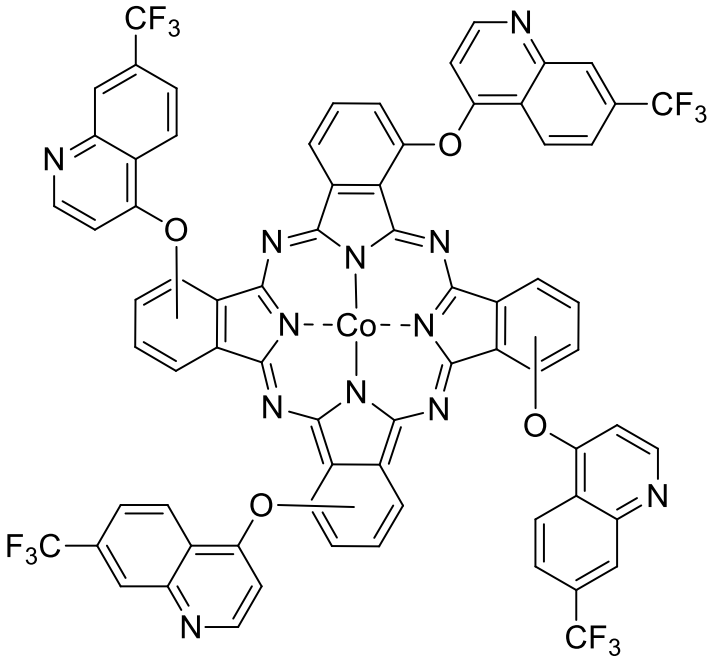
kromotografisi tekniği ile saflaştırılır. Sabit faz olarak silika jel, hareketli faz olarak da THF kullanılır. Bileşik $CHCl_3$, THF, CH_2Cl_2, aseton, DMSO ve DMF gibi bir çok çözücüde oldukça iyi çözünmektedir. Verim: 86,1 mg, % 27. EN. > 200^oC. Bileşiğe ait FT-IR, ^1H NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF spektrumları ektedir. $C_{72}H_{32}F_{12}N_{12}O_4Zn$ (1422,46 g/mol).



Şekil 5.2 : Çinko ftalosiyanin **(2)** bileşiği.

5.3 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) (3)

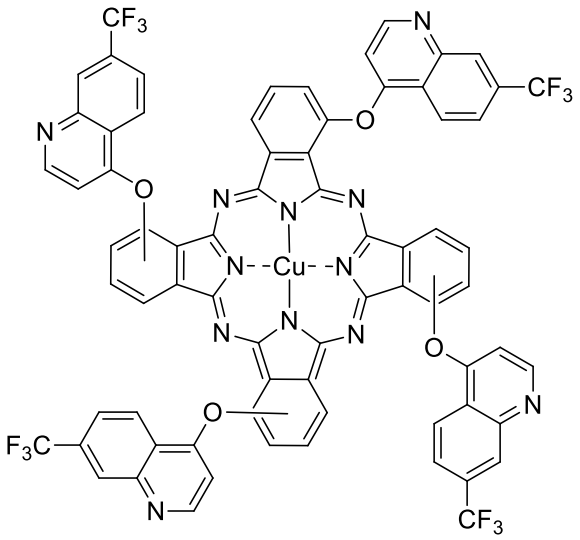
0,30 g (0,88 mmol) 3-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)** ve 0,03 g (0,22 mmol) $CoCl_2$, 2 mL 2-(dimetilamino)-etanol içerisinde azot atmosferi altında mikrodalga fırında 135^oC' de 6 dakika bekletilir. Oluşan koyu mavi süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1:1 metanol:su karışımına ilave edilerek çöktürülür ve süzüldükten sonra vakumda kurutulur. Kobalt ftalosiyanin metanol kullanılarak alümina kolon ile saflaştırılır. Bileşik $CHCl_3$, THF, CH_2Cl_2, aseton, DMSO ve DMF gibi bir çok çözücüde oldukça iyi çözünmektedir. Verim: 95,1 mg, % 30,40. EN. > 200^oC. Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis ve MALDI-TOF spektrumları ektedir. $C_{72}H_{32}CoF_{12}N_{12}O_4$ (1416,02 g/mol).



Şekil 5.3 : Kobalt ftalosiyanin **(3)** bileşiği.

5.4 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato bakır (II) (4)

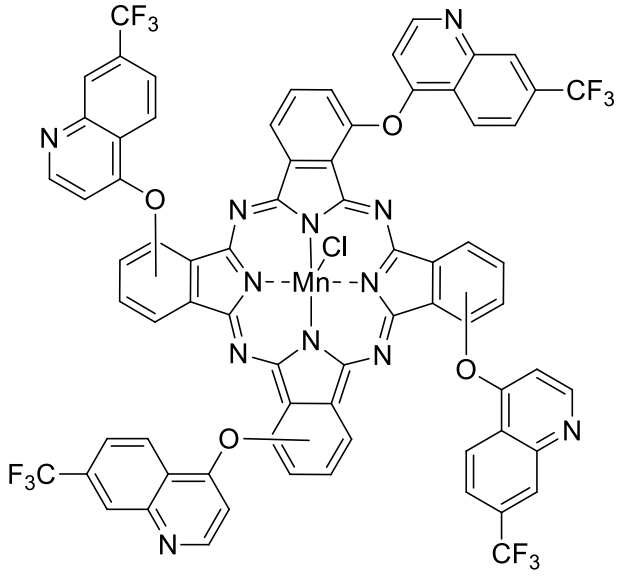
0,30 g (0,88 mmol) 3-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)**, 0,04 g (0,22 mmol) $Cu(CH_3COO)_2$ ve 2 mL 2-(dimetilamino)-etanol bir tüp içinde azot atmosferi altında çözülür. Reaksiyon basınç altında mikrodalga fırında 135^oC' de 6 dakikada gerçekleştirilir. Oluşan mavi süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1:1 metanol:su karışımına ilave edilerek çöktürülür ve süzüldükten sonra vakumda kurutulur. Madde iki kez kolon kromotografisi tekniği kullanılarak saflaştırılır. İlk kolon kromotografisinde, sabit faz olarak silika jel, hareketli faz olarak da THF kullanılır. Daha sonra elde edilen ürün THF ile alümina üzerinden kolon kromotografisiyle saflaştırılır. Bileşik THF,$CHCl_3$, CH_2Cl_2, aseton, DMSO ve DMF gibi bir çok çözücüde oldukça iyi çözünmektedir. Verim: 82,1 mg, % 26,15. EN. > 200^oC. Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis ve MALDI-TOF spektrumları ektedir. $C_{72}H_{32}CuF_{12}N_{12}O_4$ (1420,63 g/mol).



Şekil 5.4 : Bakır ftalosiyanin **(4)** bileşiği.

5.5 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato mangan(III) klorür (5)

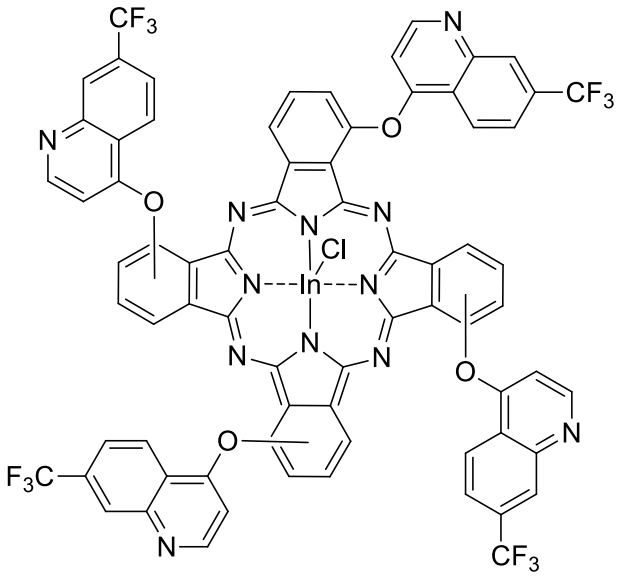
0,30 g (0,88 mmol) 3-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)**, 0,09 g (0,22 mmol) $MnCl_2$ ve 2 mL 2-(dimetilamino)-etanol bir tüpte azot atmosferinde basınç altında mikrodalga fırında 135 ^oC' de 5 dakikada karıştırılır. Oluşan kahverengi süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1:1 metanol:su karışımına ilave edilerek çöktürülür ve süzüldükten sonra vakumda kurutulur. Ürün hiç bir yürütücüde yürümediği için eter, metanol ve n-hekzan gibi çözücülerle yıkanarak saflaştırılır. Bileşik THF, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, aseton, DMSO ve DMF gibi bir çok çözücüde oldukça iyi çözünmektedir. Verim: 114 mg, % 36. EN. > 200^oC. Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis ve MALDI-TOF spektrumları ektedir. $C_{72}H_{32}ClF_{12}MnN_{12}O_4$ (1447,47 g/mol).



Şekil 5.5 : Mangan ftalosiyanin **(5)** bileşiği.

5.6 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (6)

0,30 g (0,88 mmol) 3-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)** ve 0,05 g (0,22 mmol) $InCl_3$ bir tüpte 2 mL n-hekzanol içinde çözülür. Karışımdan azot geçirilerek katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 165^oC' de 3 dakikada gerçekleştirilir. Oluşan kahverengi süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1:1 metanol:su karışımına ilave edilerek çöktürülür ve süzüldükten sonra vakumda kurutulur. Ürün hiç bir yürütücüde yürümediği için eter, metanol ve n-hekzan gibi çözücülerle yıkanarak saflaştırılır. Bileşik THF, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, aseton, DMSO ve DMF gibi bir çok çözücüde oldukça iyi çözünmektedir. Verim: 130 mg, % 39. EN. > 200^oC. Bileşiğe ait FT-IR, ^1H NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF spektrumları ektedir. $C_{72}H_{32}ClF_{12}InN_{12}O_4$ (1507,35 g/mol).

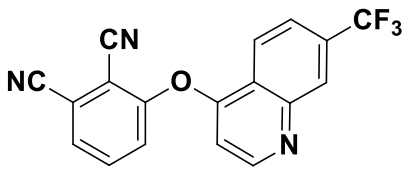


Şekil 5.6 : İndiyum ftalosiyanin **(6)** bileşiği.

6. SONUÇ VE YORUMLAR

Bu çalışmada non-periferal konumlarında dört adet 7-triflorometilkinolin grubu bulunan yeni tip çözünür metalli ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır. Bu nedenle ilk olarak 3-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)** bileşiği sentezlenmiştir. Bu ftalonitril türevinin (**1**) uygun metal tuzları ile mikrodalga fırında gerçekleştirilen reaksiyonları ile hedeflenen ftalosiyaninlere (**2**-**6**) geçilmiştir.

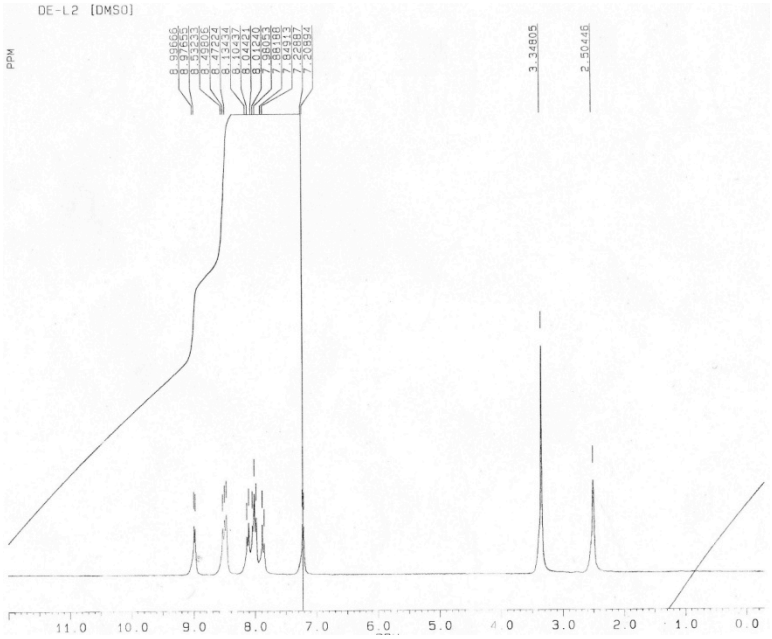
Çalışmanın ilk kısmında 4-hidroksi-7-triflorometilkinolin ve 3-nitroftalonitrilin kuru DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında 45^oC' deki nükleofilik sübstitusyon reaksiyonu sonucunda 3-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 6.1). 48 saat süren reaksiyonun ardından reaksiyon karışımı önce oda sıcaklığına soğutulmuş, ardından buzlu suya dökülerek çöktürülmüştür. Oluşan çökelti nötralleşinceye dek saf su ile yıkanmıştır. % 74 verim ile etanolden kristallendirilen saf ve beyaz renkli kristal ürünün erime noktası 213 ^oC olarak tespit edilmiştir.



1

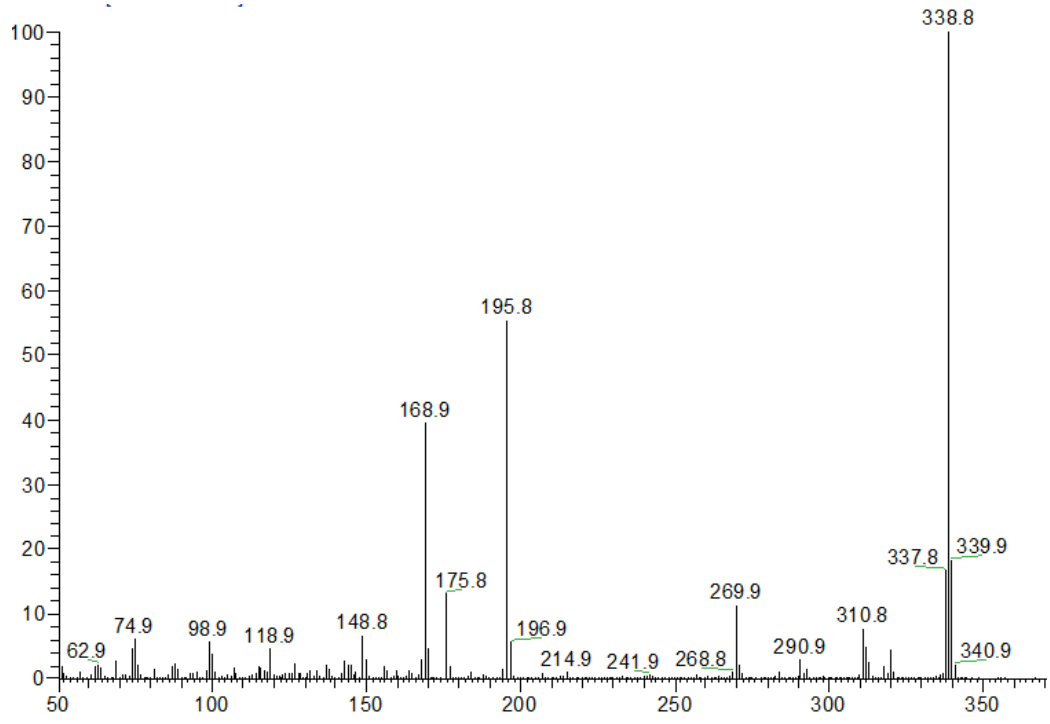
Şekil 6.1 : 3-((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)**.

Elde edilen dinitril türevinin **(1)** IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik C≡N gerilmesi 2240 cm^{-1} de tek pik halinde gözlenmiştir. Ayrıca 3070 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşimleri, 1245 cm^{-1} de ise C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri tespit edilmiştir.



Şekil 6.2 : 1 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO).

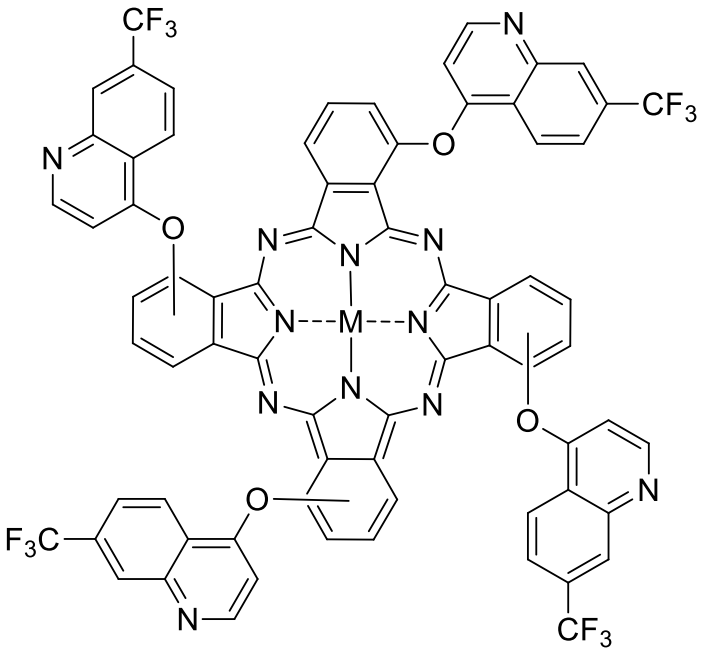
1 bileşiğinin d-DMSO içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 8,99-7,20 ppm aralığında yapıyı destekleyecek şekilde gözlenmiştir (Şekil 6.2). Bu bileşiğin GC-MASS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise 339 moleküler iyon $[M]^{+}$ piki tespit edilmiştir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 : 1 bileşiğine ait kütle spektrumu.

1 bileşiğinin d-DMSO içinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda, benzen ve kinolin halkalarına ait aromatik karbonlar 158,56-108,55 ppm aralığında, C≡N gruplarının karbonları ise 116,44 ve 115,36 ppm'de yapıyı doğrulayacak şekilde tespit edilmiştir. Aynı bileşiğin ^{19}F-NMR spektrumunda CF_3 grundaki flor atomlarına ait sinyal -61,35 ppm'de singlet olarak belirlenmiştir.

Metalli ftalosiyaninler, N,N-dimetilamino-etanol (DMAE) gibi bazik bir çözücü veya n-pentanol gibi bir çözücü içerisinde NH_3, DBU veya DBN gibi bir baz kullanılarak uygun bir metal tuzu varlığında ftalonitrilin ısıtılmasıyla siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucunda sentezlenebilirler. Bu çalışmada sentezlenen dinitril türevinin **(1)** n-pentanol, n-hegzanol veya DMAE çözücülerinden birinin varlığında, uygun metal tuzları kullanılarak mikrodalga cihazındaki reaksiyonu sonucunda 5 yeni çözünür tetra sübstitüe metalli ftalosiyanin bileşiği elde hazırlanmıştır (Şekil 6.4). Çalışmada prosedür olarak mikrodalga enerjisinin kullanılmasının nedeni reaksiyon süresinin geleneksel yönteme göre çok daha kısa oluşu, homojen ve hızlı bir şekilde istenilen sıcaklığa ulaşılması ve daha yüksek verimle reaksiyonun gerçekleştirilebilmesidir.



M= Zn **(2)**, Co **(3)**, Cu **(4)**, MnCl **(5)**, InCl **(6)**

Şekil 6.4 : Tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninler (**2-6**).

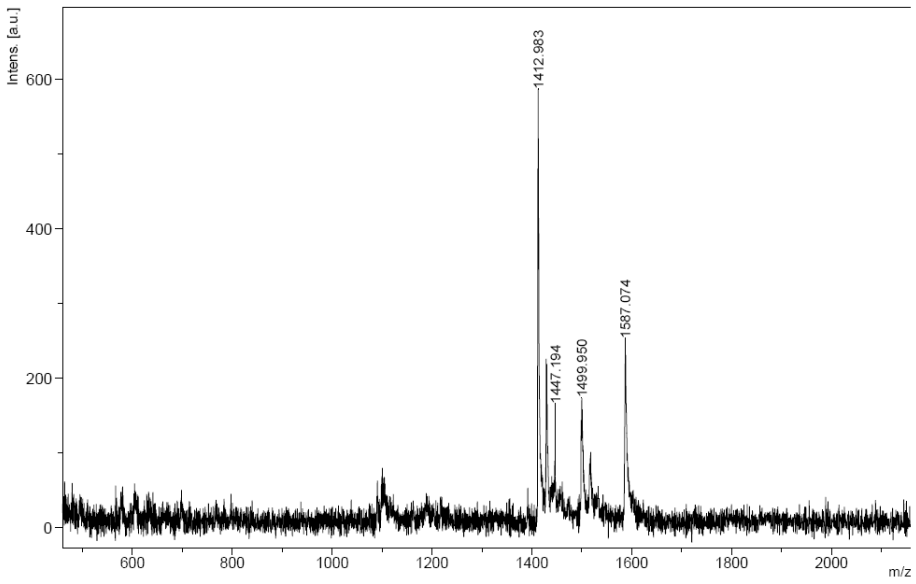
Çinko ftalosiyanin bileşiği (**2**), **1** nolu dinitril bileşiğin susuz çinko asetat ile n-pentanol içinde DBU varlığında mikrodalga cihazında 150 ^oC'de 10 dakika süren

reaksiyonu sonucunda % 27 verimle sentezlenmiştir. **2** bileşiğinin UV-vis spektrumu incelendiğinde ftalosiyanin yapıları için karakteristik bölge olan B ve Q bantları gözlenmiştir. Bileşiğin THF içerisinde alınan UV-vis spektrumunda 338 nm' de B bandı, 685 nm' de ise Q bandına ait absorbsiyon pikleri tespit edilmiştir. **(2)** bileşiğinin IR spektrumunda ftalonitril bileşiğine ait 2240 cm^{-1}' deki keskin C≡N pikinin kaybolması ftalosiyanin oluşumu için en önemli veridir. Ayrıca, IR spektrumunda 3067cm^{-1}' de aromatik C-H, 1260cm^{-1}' de C-O-C gerilme titreşimleri tespit edilmiştir. Çinko ftalosiyanin bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 8,90-7,45 ppm aralığında yapıyı destekler şekilde gözlenmiştir. Ftalosiyanin yapılarının aydınlatılmasında kütle spektroskopisi oldukça etkili bir yöntemdir. **2** nolu bileşiğin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda 1421,92 $[M]^{+}$moleküler iyon piki tespit edilmiştir.

Kobalt ftalosiyanin bileşiği (**3)**, **1** bileşiğinin $CoCl_2$ ile 2-(dimetilamino)-etanol içerisinde mikrodalga fırında 135^{o}C' de 6 dakikada gerçekeştirilen reaksiyonundan % 30 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiğin THF içerisinde alınan UV-vis spektrumunda Q bandı 675 nm'de, B bandı ise 323 nm'de gözlenirken, bileşiğe ait IR spektrumunda da 3071 cm^{-1}' de aromatik C-H gerilme titreşimleri belirlenmiştir. Kobalt ftalosiyanin bileşiğinin (**3**) bileşiğinin MALDI-TOF yöntemiyle alınan kütle spektrumunda ise 1417,07 $[M+1]^{+}$ piki tespit edilmiştir.

Bakır ftalosiyanin bileşiği (**4)**, **1** nolu bileşiğin susuz bakır asetat ile 2-(dimetilamino)-etanol içinde mikrodalga cihazında 135 ^{o}C'deki 6 dakika süren reaksiyonu sonucu % 26 verimle sentezlenmiştir. Madde nce silka daha sonra alümina kolon kullanılarak saflaştırılmıştr. Mavi renkli bakır ftalosiyaninin THF içerisinde alınan UV-vis spektrumunda B bandı 345 nm'de, Q bandı ise 685 nm'de gözlenmiştir. **4** bileşiğinin IR spektrumunda, 3067 cm^{-1}' de aromatik C-H, 1231cm^{-1}' de ise C-O-C gerilme titreşimleri gözlenmiştir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda bu bileşiğe ait 1420,83 $[M]^{+}$ moleküler iyon piki tespit edilmiştir.

Mangan ftalosiyanin bileşiği **(5)**, mikrodalgada 135 ^{o}C'de 5 dakikada % 36 verimle sentezlenmiştir. Ürünün THF içerisinde alınan UV-vis spektrumunda sırasıyla 343, 567, 731 nm' de yapıya uygun absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Bileşiğin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda, $[M]^{+}$ ve $[M\text{-}Cl]^{+}$ pikleri sırasıyla 1447,19 ve 1412,98' de tespit edilmiştir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5 : 5 bileşiğinin kütle spektrumu.

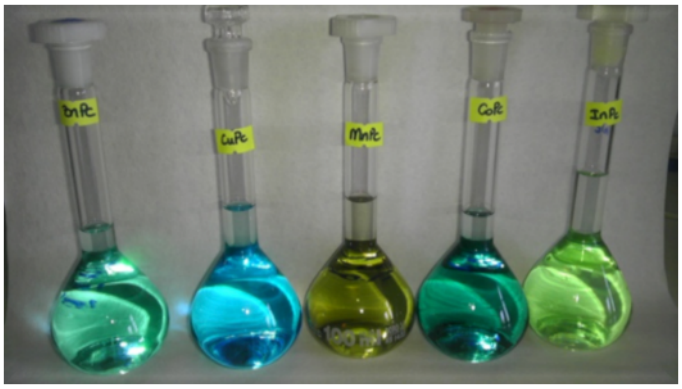
İndiyum ftalosiyanin **(6)** bileşiğinin sentezi, $InCl_3$, n-hekzanol ve DBU varlığında mikrodalga fırında 165 ^oC' de 3 dakikada % 39 verimle geçekleştirmiştir. Bileşiğin THF içerisinde alınan UV-vis spektrumunda Q bandı 707 nm'de, B bandı ise 347 nm'de gözlenmiştir. **6** nolu bileşiğinin MALDI-TOF yöntemiyle alınan kütle spektrumunda 1507,05'te $[M]^+$ moleküler iyon piki ve 1471,43'te ise $[M-Cl]^+$ piki tespit edilmiştir. İndiyum ftalosiyanin (**6**) bileşiğinin IR spektrumunda ise, aromatik C-H ve C-O-C gerilme titreşimleri sırasıyla 3071 cm^{-1} ve 1230 cm^{-1}' de belirlenmiştir. Ayrıca **6** bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 9,24-7,17 ppm aralığında yapıyı destekleyecek şekilde gözlenmiştir.

Sentezlenen **2-6** numaralı metalli ftalosiyaninlerin verim ve UV-Vis değerleriyle ilgili veriler Çizelge 6.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 6.1 : 2-6 bileşiklerine ait çeşitli analiz sonuçları.

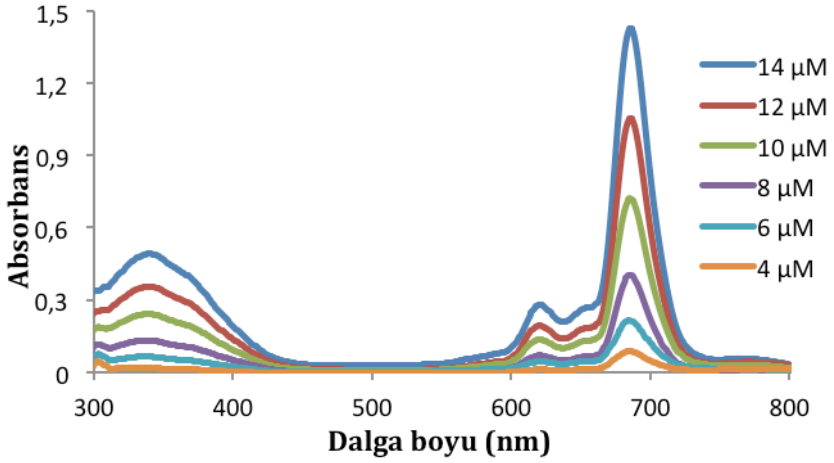
Bileşiğin kodu	UV(B bandı)	UV(Q bandı)	Verim %
2	338 nm	685 nm	27
3	323 nm	675 nm	30,4
4	345 nm	685 nm	26,15
5	343 nm	731 nm	36
6	347 nm	707 nm	39

Elde edilen metalli ftalosiyaninler **(2-6)** THF, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, DMF, DMSO, aseton ve etil asetat gibi bir çok çözücüde oldukça iyi çözünmektedirler (Şekil 6.6).



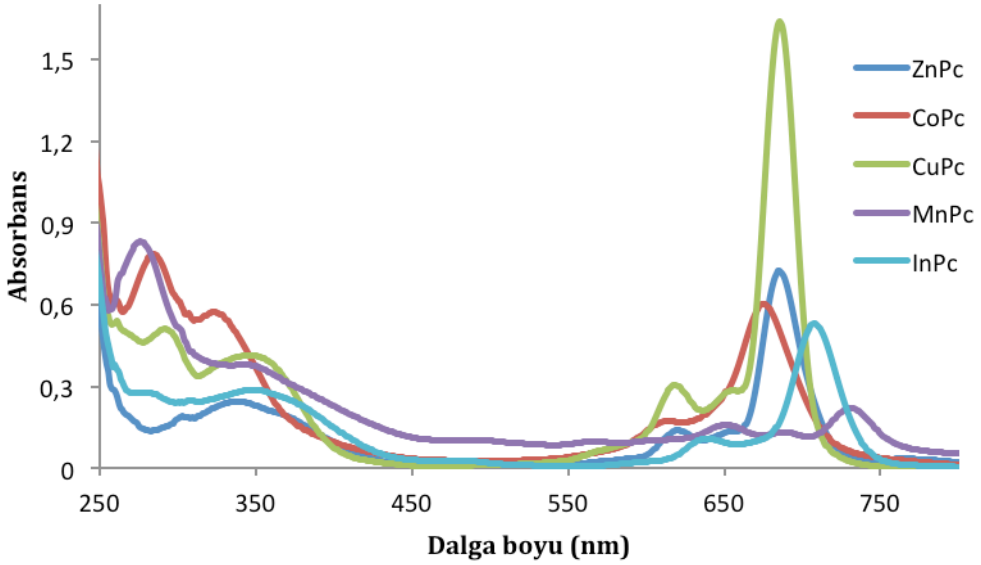
Şekil 6.6 : ZnPc (**2**), CuPc (**4**), MnPc (**5**), CoPc (**3**) ve InPc (**6**)'nin THF içindeki çözeltileri (M= $14x10^{-6}$ mol/L).

UV–Vis spektrumları ftalosiyanin bileşiklerinin tanınmasında ayırt edici bir özellik göstermektedir. Ftalosiyanin bileşikleri, UV bölgede π-π* geçişlerinden kaynaklanan biri 600–700 nm (Q-band)' de, diğeri 300–350 nm (B-band)'de olmak üzere iki pik vermektedir. Ftalosiyanin bileşikleri ile aromatik makrosiklik yapılar arasındaki etkileşimlerin bir göstergesi olan agregasyon davranışları absorpsiyon çalışmaları ile tespit edilebilir. Agregasyon derişime, çözücüye, substituente, metal iyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. Çalışmanın bu kısmında, **2** bileşiğinin THF içersindeki agregasyon davranışı, farklı derişimlerde incelenmiştir. THF içerisinde derişim arttıkça, bu artışa paralel olarak Q bandının absorpsiyon şiddetinde artığı ve agregasyon türlerinden ötürü yeni bir bandın oluşmadığı gözlenmiştir. Bu çalışma ile, $4x10^{-6}$ mol dm^{-3} ve $14x10^{-6}$ mol dm^{-3} derişim aralığında, **2** nolu çinko ftalosiyanin bileşiğinin Lambert-Beer kanununa uyduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.7).



Şekil 6.7 : 2 nolu bileşiğin THF içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları.

Sentezlenen bileşiklerin, THF içerisinde hazırlanan M= $10x10^{-6}$ mol/L konsantrasyondaki çözeltilerine ait UV-vis spektrumları aşağıda görülmektedir (Şekil 6.8).



Şekil 6.8 : ZnPc(**2**), CoPc(**3**), CuPc(**4**), MnPc(**5**), InPc(**6**)'nin Uv-vis spektrumları(M= 10 x 10^{-6} mol/L, çözücü THF).

KAYNAKLAR

[1] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,** (1989). *Phthalocyanines Properties and Applications,* Vol. **1-4**, VCH, Weinheim.

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

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

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

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

[6] **Day, V. W., Marks, T. J., Wachter, W. A.** (1974). Large metal ion-centered template reactions - crystal and molecular-structure of a uranyl complex of cyclopentakis (2-iminoisoindoline) - super phthalocyanine*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society,* 68-68.

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

[8] **Marks, T. J., Stojakovic, D. R.** (1978). Large metal ion-centered template reactions - chemical and spectral studies of superphthalocyanine dioxocyclopentakis(1-ımınoısoındolınato)uranium(vı) and its derivatives*, Journal of the American Chemical Society, **100,*** 6, 1695-1705.

[9] **Hanack, M., Renz, G., Strahle, J., Schmid, S.** (1991). Synthesis and characterization of substituted (1,2-naphthalocyaninato)iron compounds and bisaxially coordinated isocyanide complexes*, Journal of Organic Chemistry, **56,*** 11, 3501-3509.

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

[11] **Fischer, M. S., Templeto.Dh, Zalkin, A., Calvin, M.** (1971). Structure and chemistry of porphyrins - crystal and molecular structure of monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex*, Journal of the American Chemical Society, **93,*** 11, 2622-&.

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

[13] **Kobayashi, N., Lever, A. B. P.** (1987). Cation-induced or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation - crown-ether substituted phthalocyanines*, Journal of the American Chemical Society, **109,*** 24, 7433-7441.

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

[15] **Young, J. G., Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and characterization of substıtuted phthalocyanınes*, Journal of Organic Chemistry, **55,*** 7, 2155-2159.

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

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

[18] **George, R. D., Snow, A. W.** (1995). Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra-alpha-substituted phthalocyanines*, Journal of Heterocyclic Chemistry, **32,*** 2, 495-498.

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

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

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

[22] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A.** (1993). A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines*, Synthesis-Stuttgart,* 2, 194-196.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[35] **Orti, E., Bredas, J. L., Clarisse, C.** (1990). Electronic-structure of phthalocyanines - theoretical investigation of the optical-properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, *Journal of Chemical Physics,* ***92,*** 2, 1228-1235.

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

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

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

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

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

[41] **Souto, J., Aroca, R., Desaja, J. A.** (1994). Gas-adsorption and electrical-conductivity of langmuir-blodgett-films of terbium bisphthalocyanine*, Journal of Physical Chemistry,* ***98,*** 36, 8998-9001.

[42] **Campbell, D., Collins, R. A.** (1995). Spectral response of monoclinic and triclinic lead phthalocyanine to nitrogen-dioxide*, Thin Solid Films,* ***261,*** 1-2, 311-316.

[43] **Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P., Valli, L.** (1999). Gas sensitivity measurements on NO_2 sensors based on copper(II) tetrakis(n-butylaminocarbonyl)phthalocyanine LB films*, Langmuir,* ***15,*** 5, 1748-1753.

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

[45] **Mukhopadhyay, S., Hogarth, C. A.** (1994). Gas-sensing properties of phthalocyanine langmuir-blodgett-films*, Advanced Materials,* ***6,*** 2, 162-164.

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

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

[48] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.** (1988). Synthesis, structure, and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanıne*, Inorganic Chemistry,* ***27,*** 7, 1287-1291.

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

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

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

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

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

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

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

[56] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D., Weber, P.** (1982). Discotic mesophases obtained from subsituted metallophthalocyanines - toward liquid-crystalline one-dimensional conductors*, Journal of the American Chemical Society, **104,*** 19, 5245-5247.

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

[58] **Bonnett, R.** (1995). Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy*, Chemical Society Reviews, **24,*** 1, 19-33.

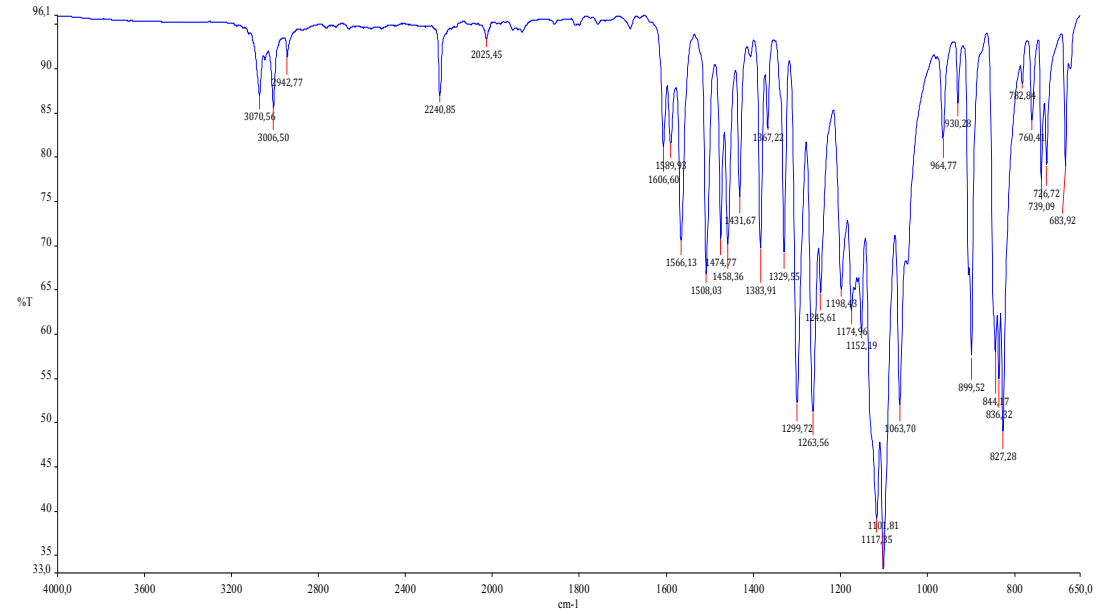
[59] **Dougherty, T. J., Gomer, C. J., Henderson, B. W., Jori, G., Kessel, D., Korbelik, M., Moan, J., Peng, Q.** (1998). Photodynamic therapy*, Journal of the National Cancer Institute Photodynamic therapy, **90,*** 12, 889-905.

[60] **Baumgartner, R., Krammer, B., Pottier, R., Stepp, H.**(2006). Photodynamic Therapy with Ala, RSC Publishing.

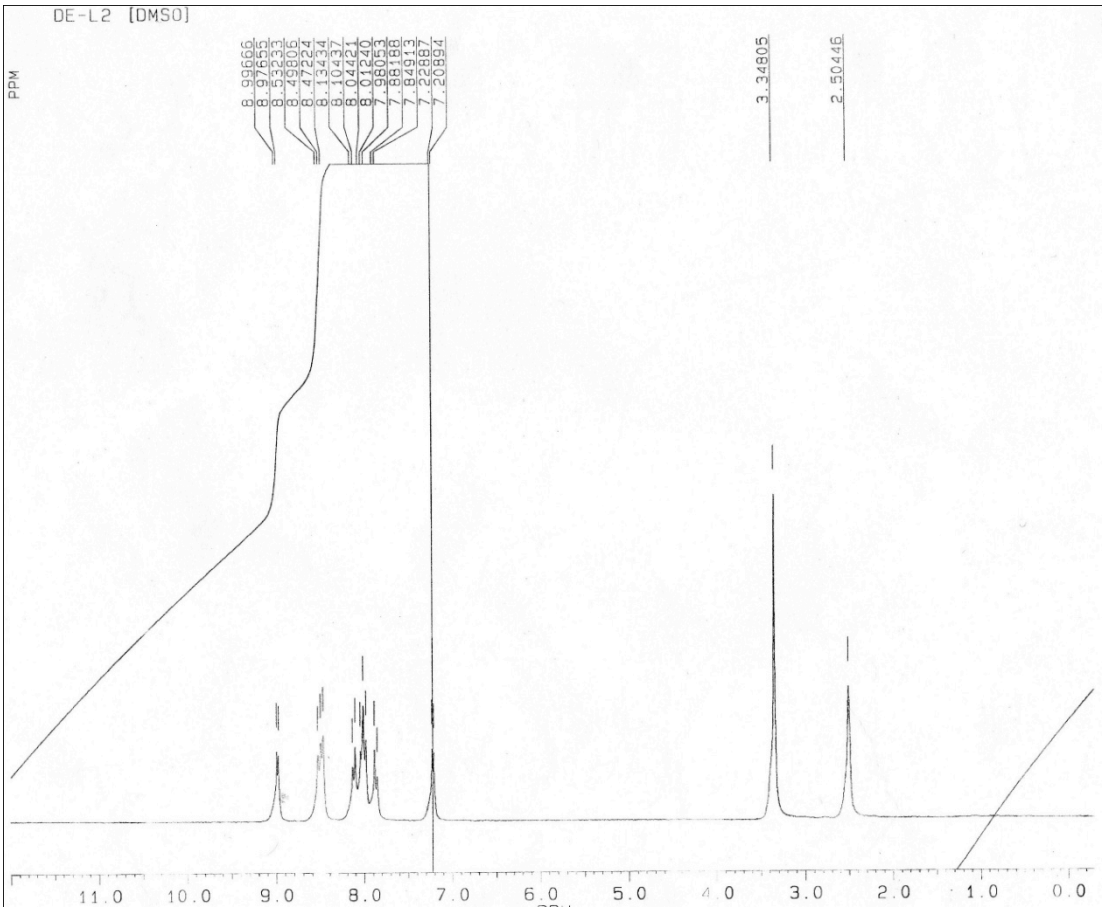
EKLER

EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları.

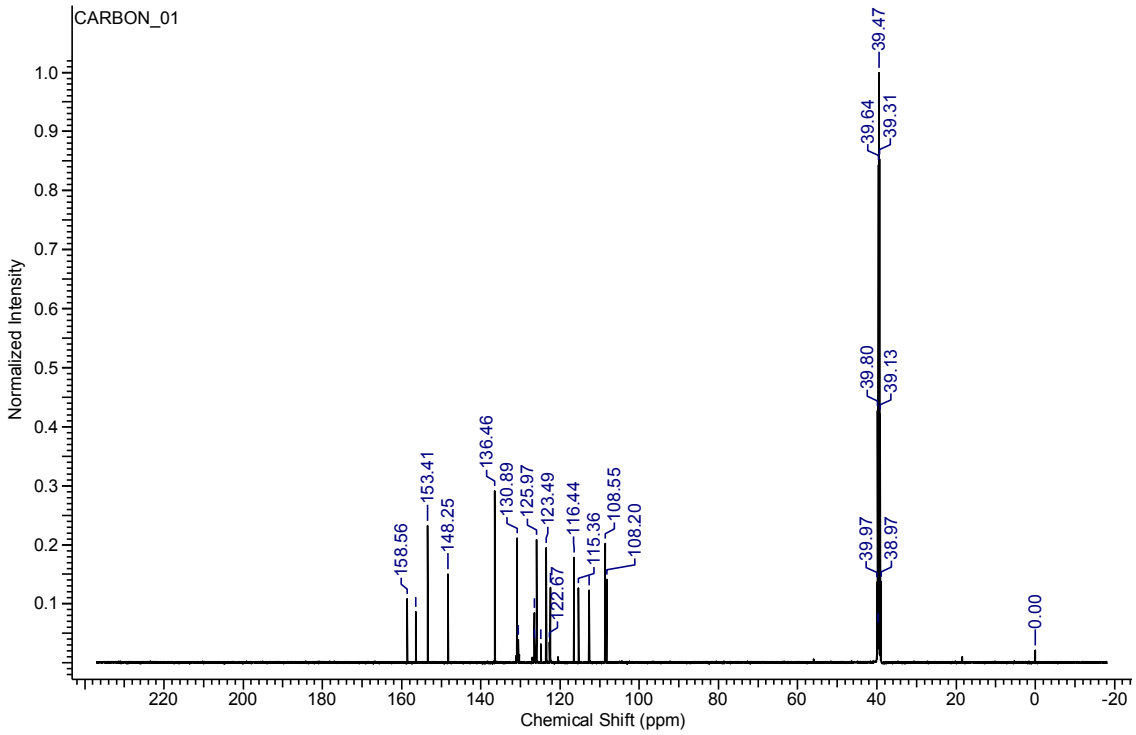
EK A



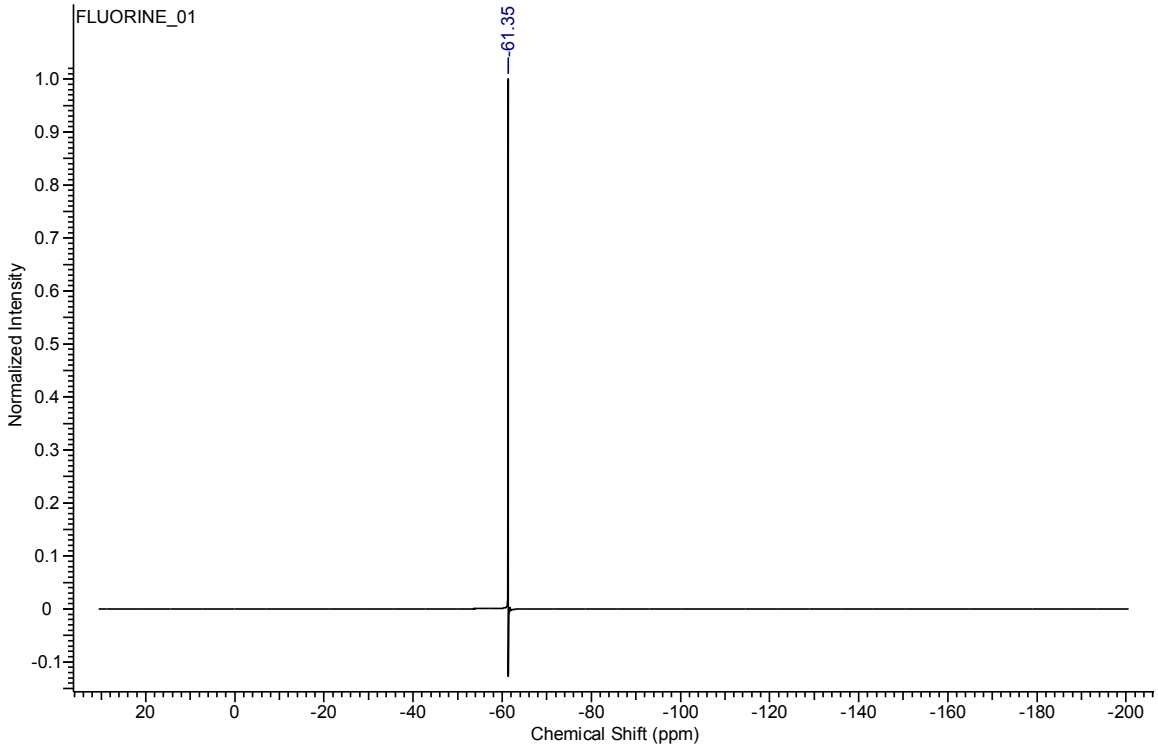
Şekil A. 1: 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



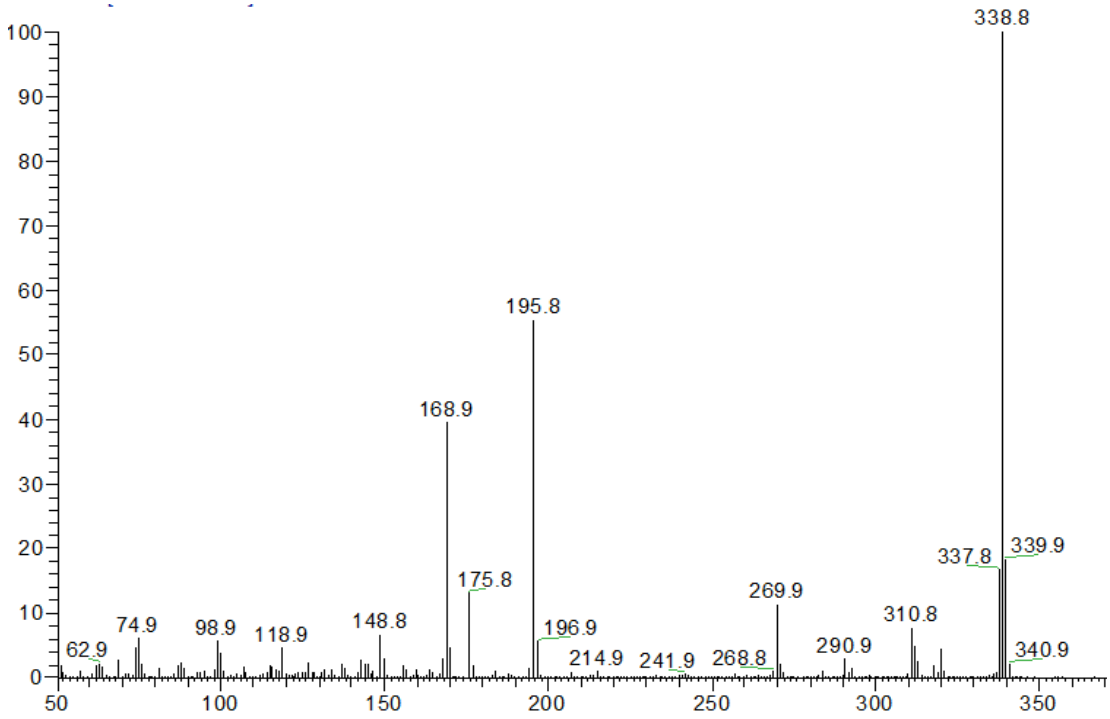
Şekil A. 2: 1 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO).



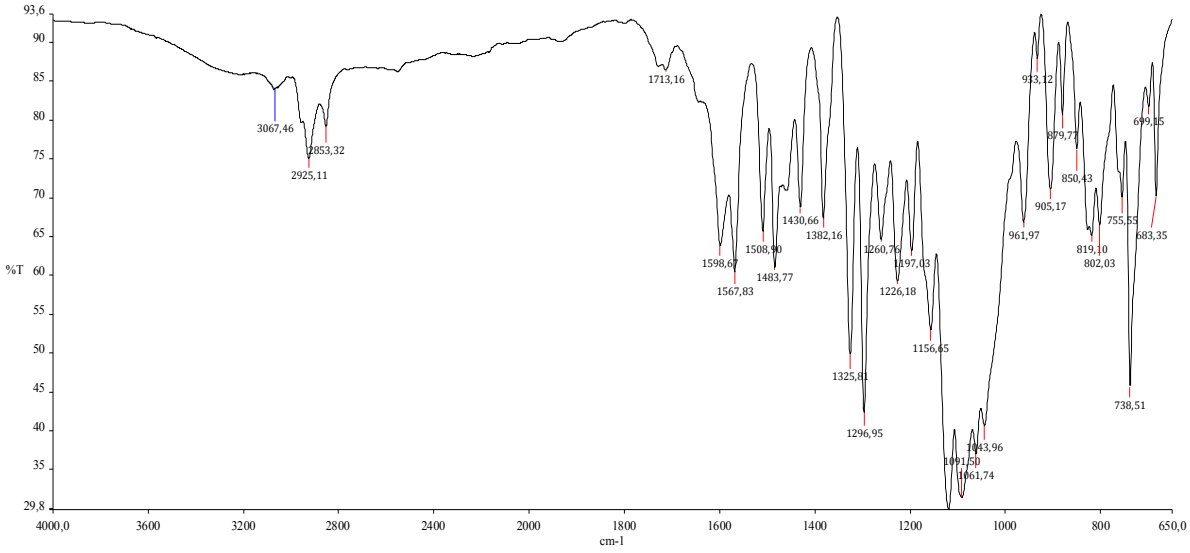
Şekil A. 3: 1 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (d-DMSO).



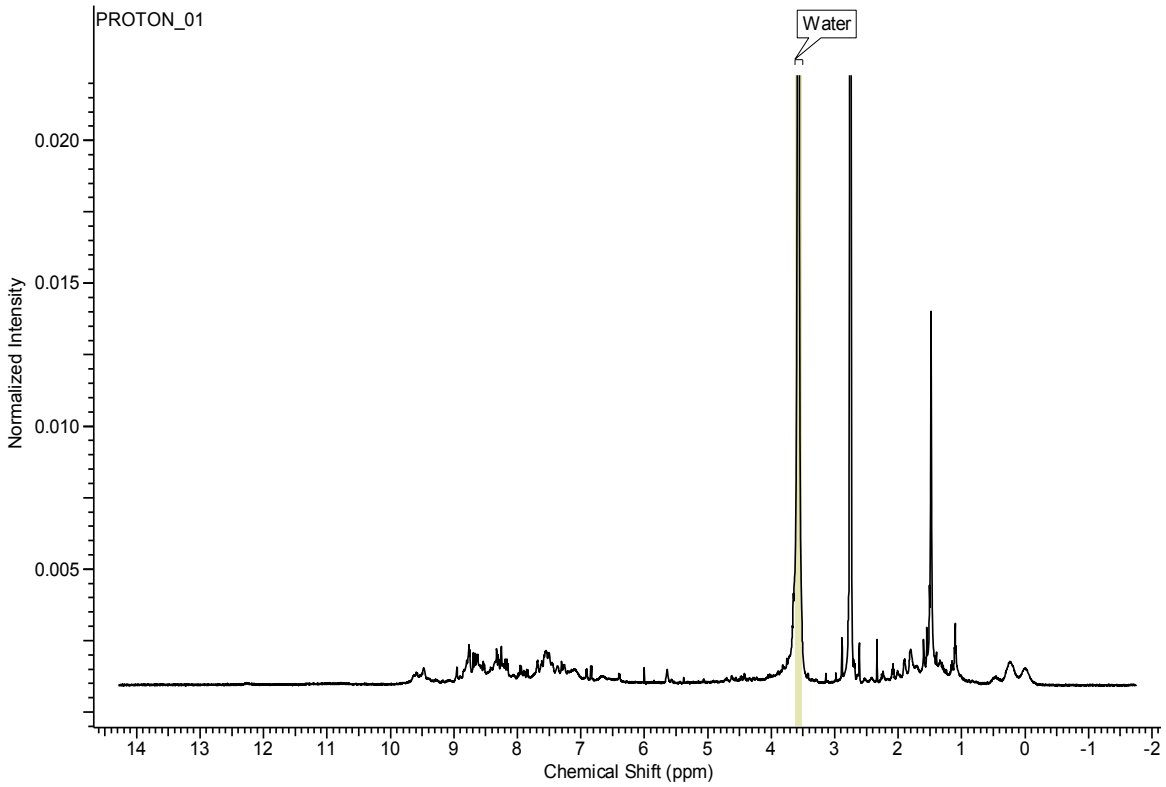
Şekil A. 4: 1 bileşiğine ait ^{19}F NMR spektrumu (d-DMSO).



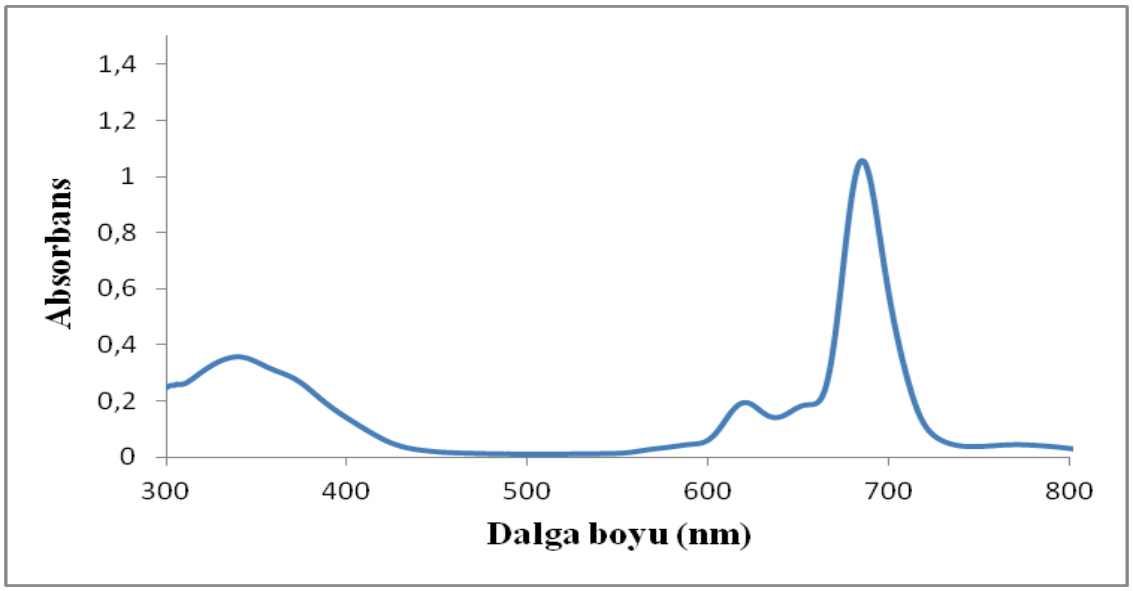
Şekil A. 5: 1 bileşiğine ait kütle spektrumu.



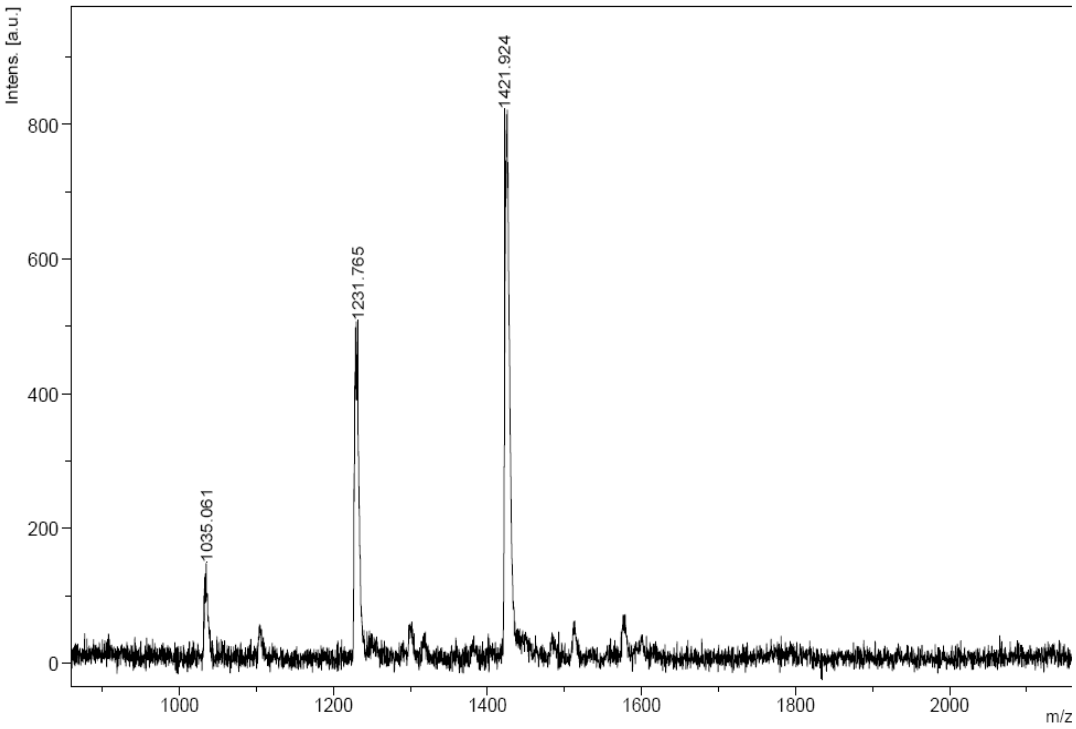
Şekil A. 6: 2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



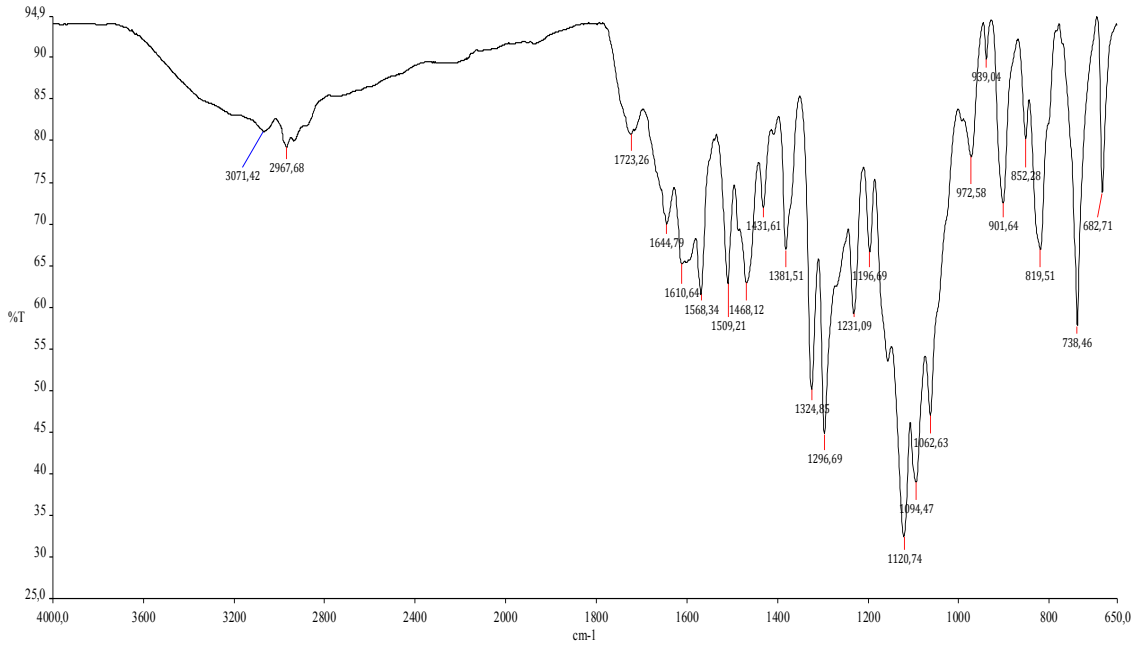
Şekil A. 7: 2 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO).



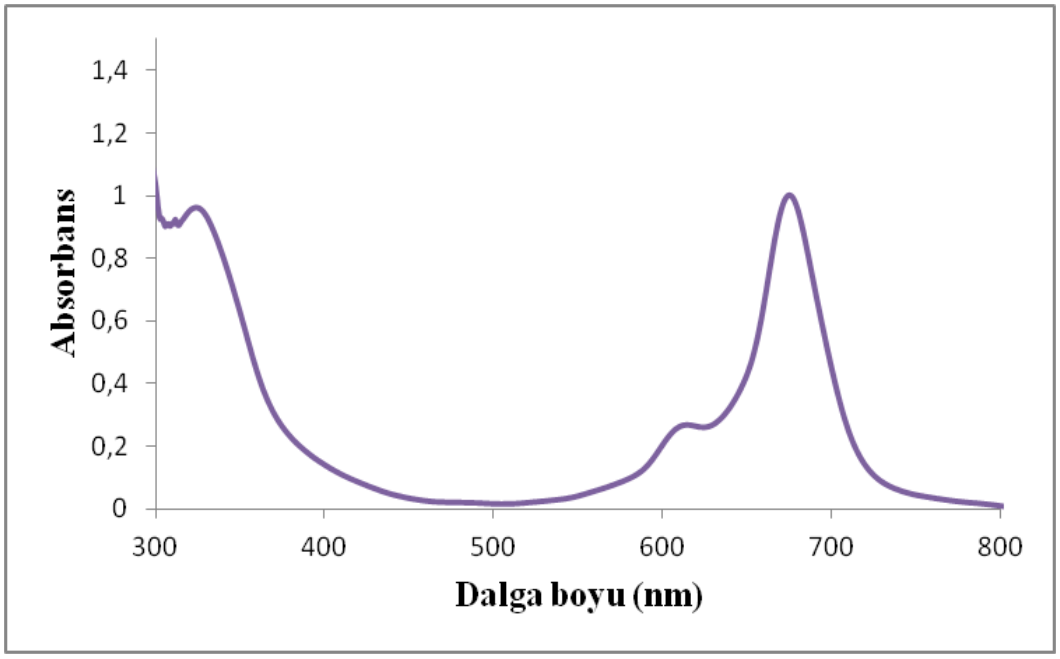
Şekil A. 8: 2 bileşiğine ait UV-Visspektrumu (THF).



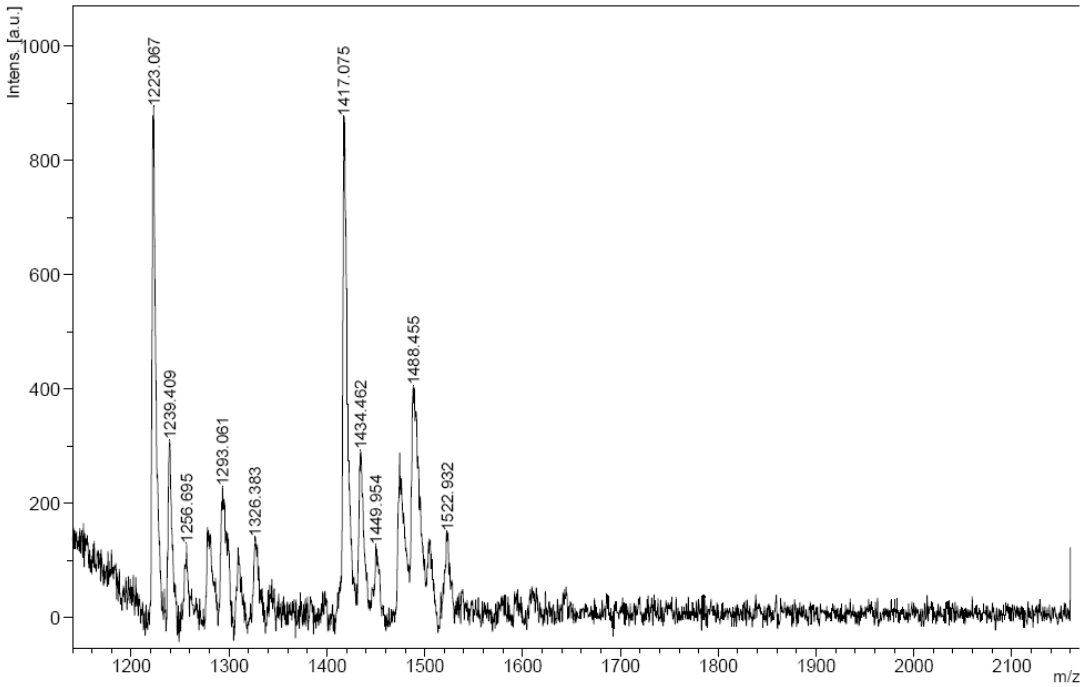
Şekil A. 9: 2 bileşiğine ait kütle spektrumu.



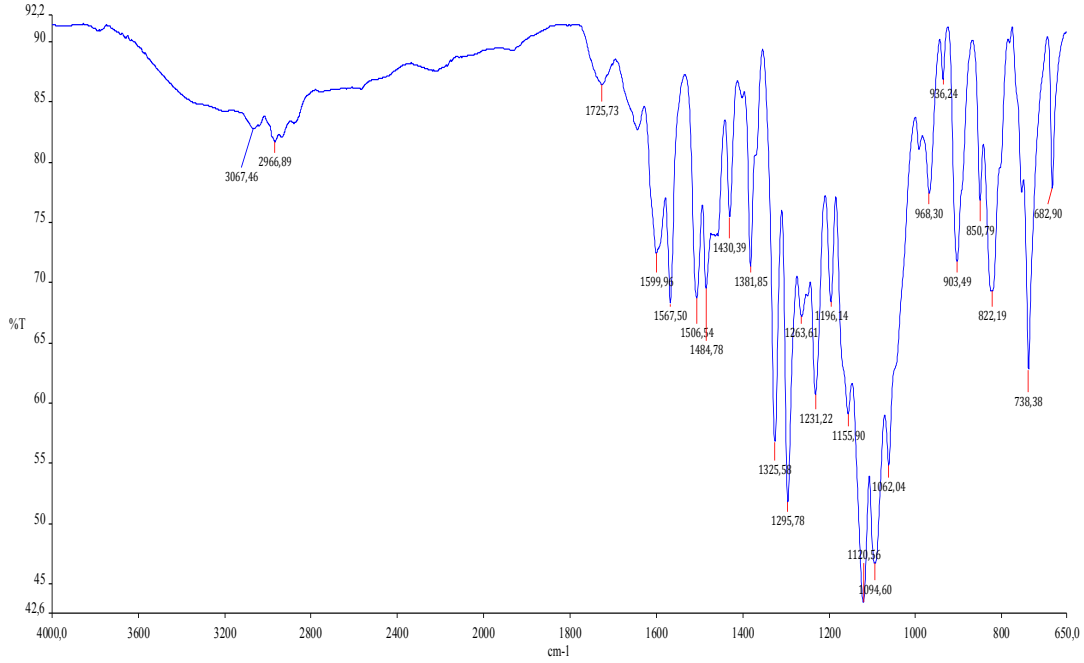
Şekil A. 10: 3 bileşiğine ait FT-IRspektrumu.



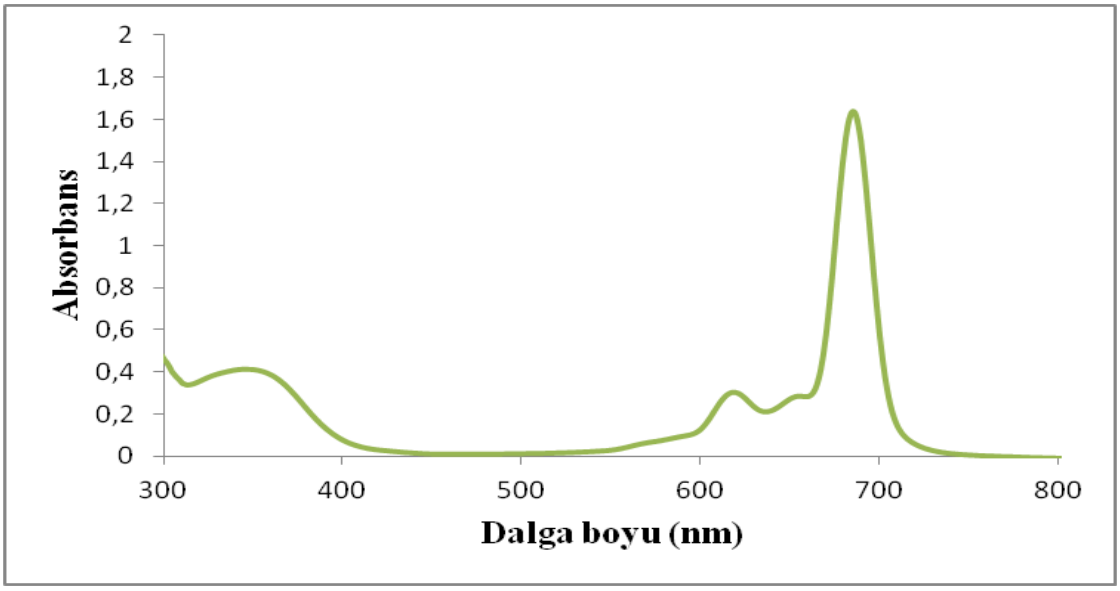
Şekil A. 11: 3 bileşiğine ait UV-Visspektrumu (THF).



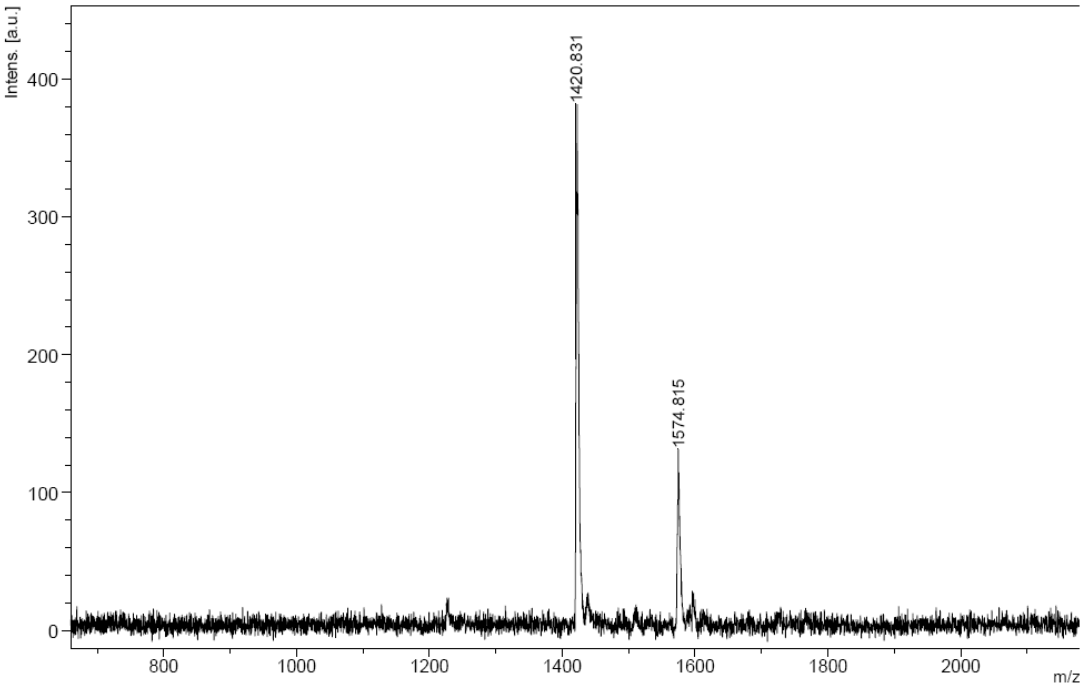
Şekil A. 12: 3 bileşiğine ait kütle spektrumu.



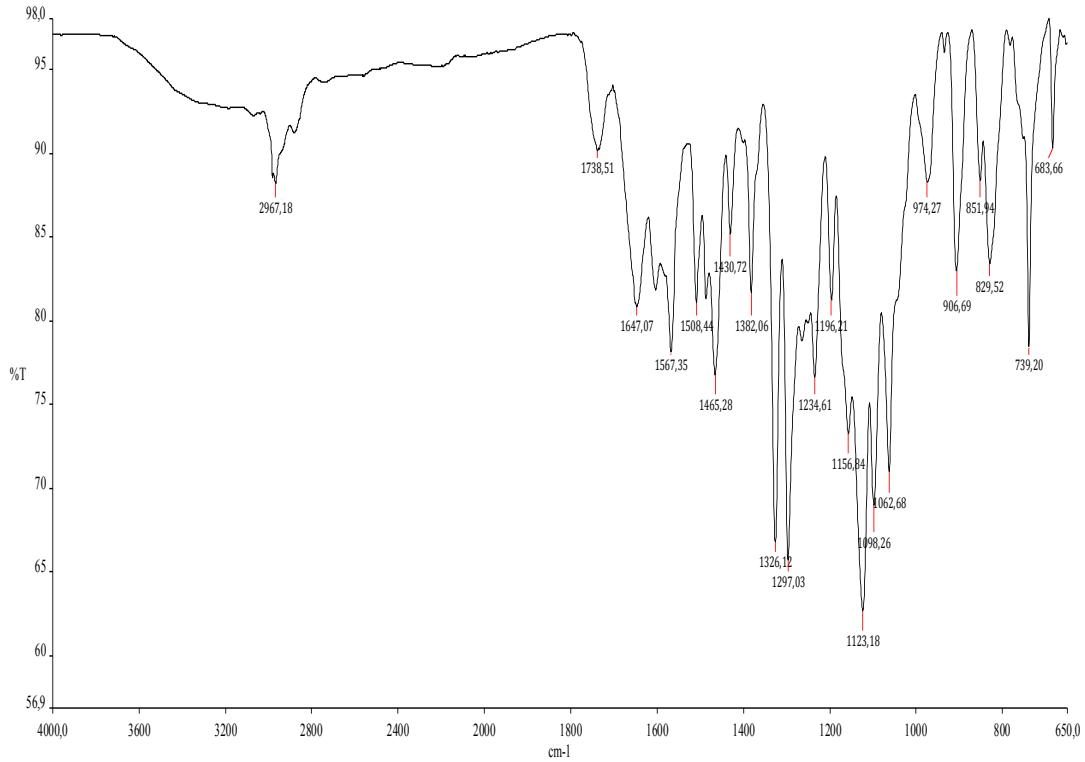
Şekil A. 13: 4 bileşiğine ait FT-IRspektrumu.



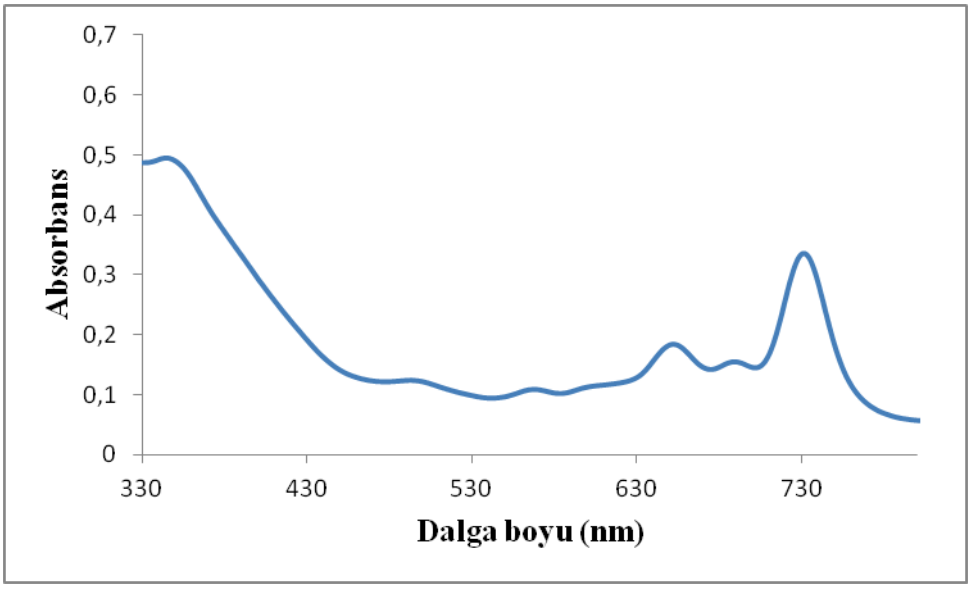
Şekil A. 14: 4 bileşiğine ait UV-Visspektrumu (THF).



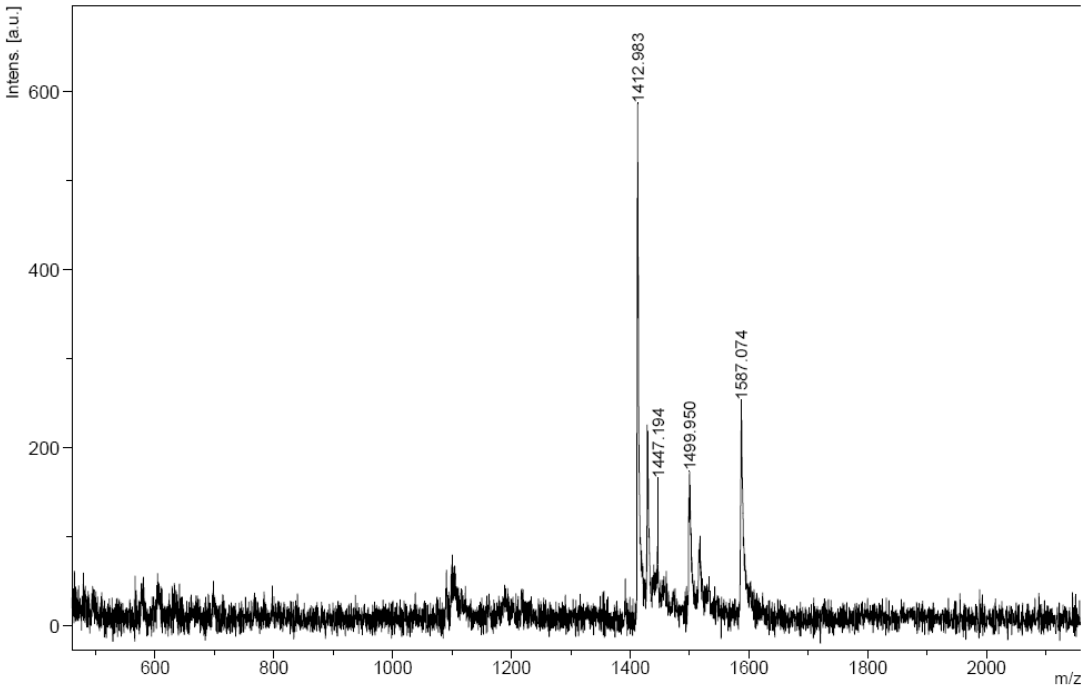
Şekil A. 15: 4 bileşiğine ait kütle spektrumu.



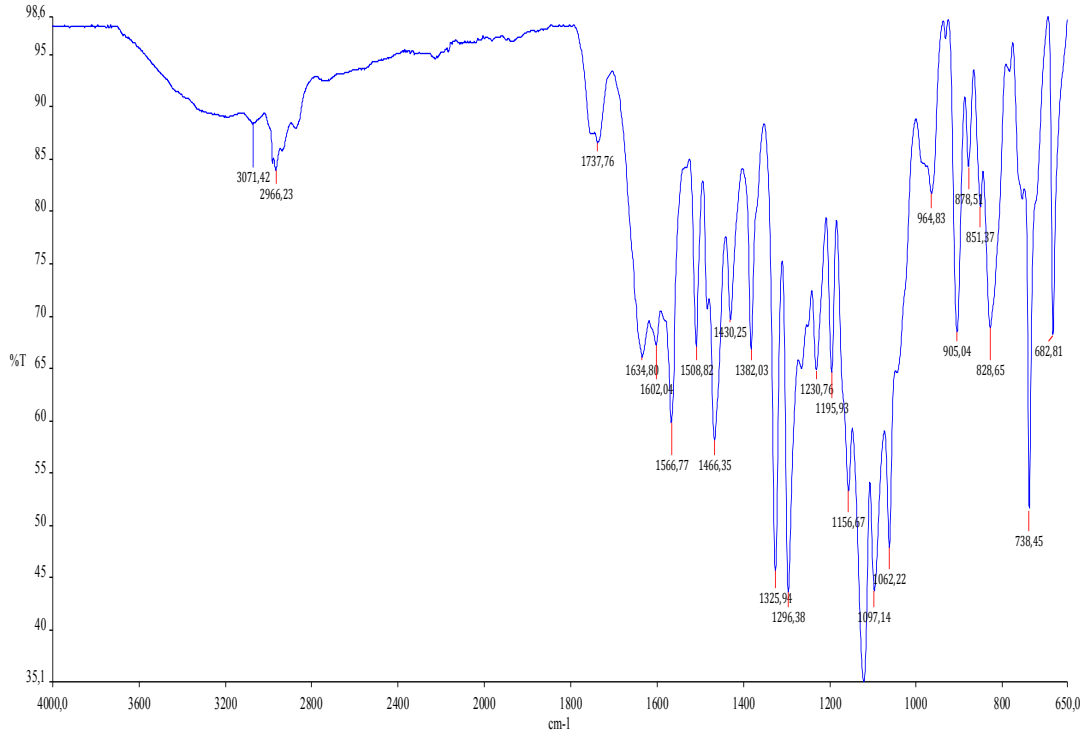
Şekil A. 16: 5 bileşiğine ait FT-IRspektrumu.



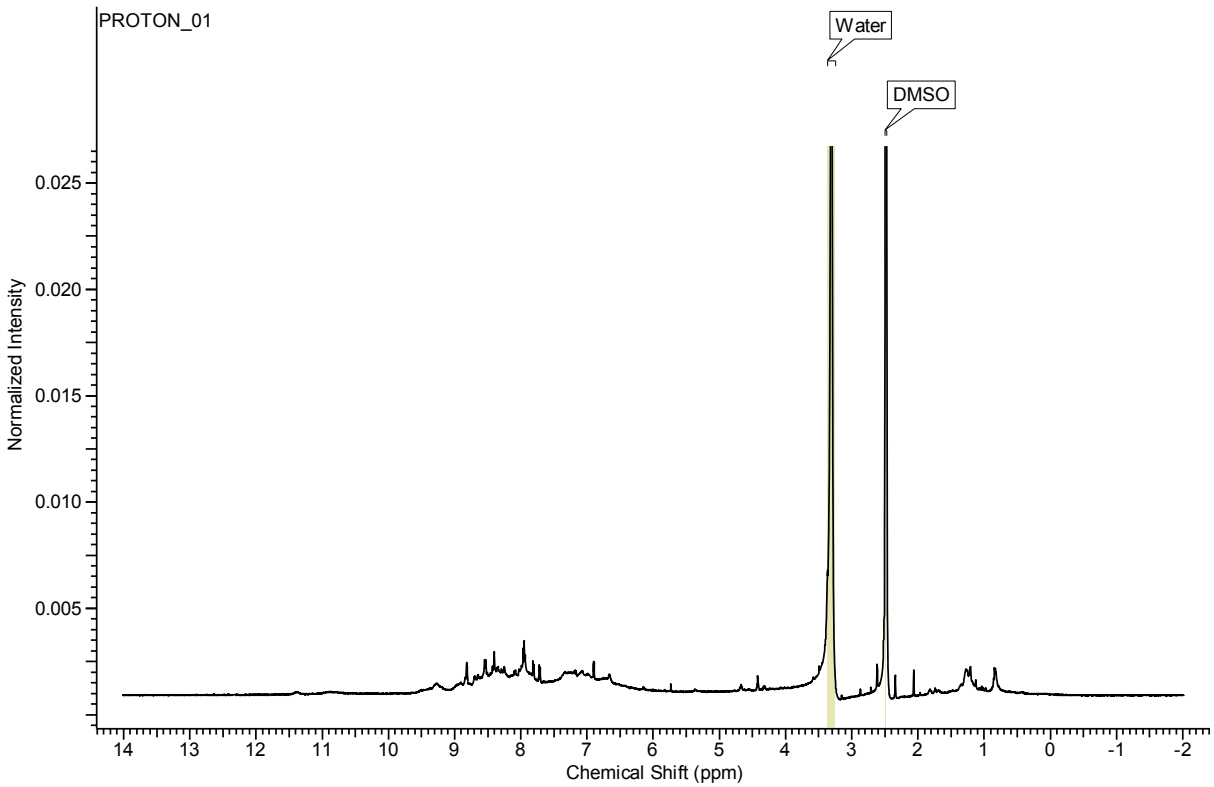
Şekil A. 17: 5 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).



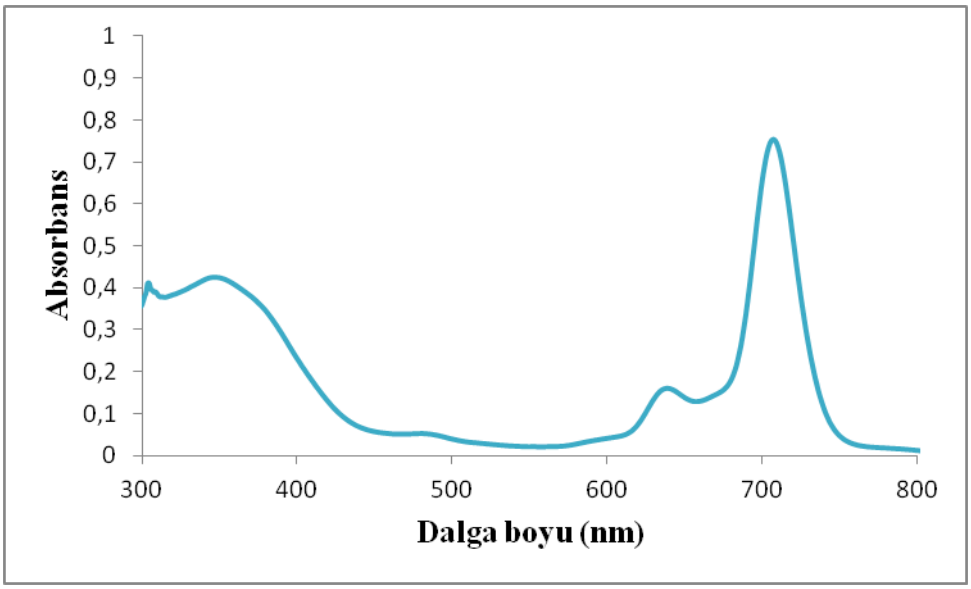
Şekil A. 18: 5 bileşiğine ait kütle spektrumu.



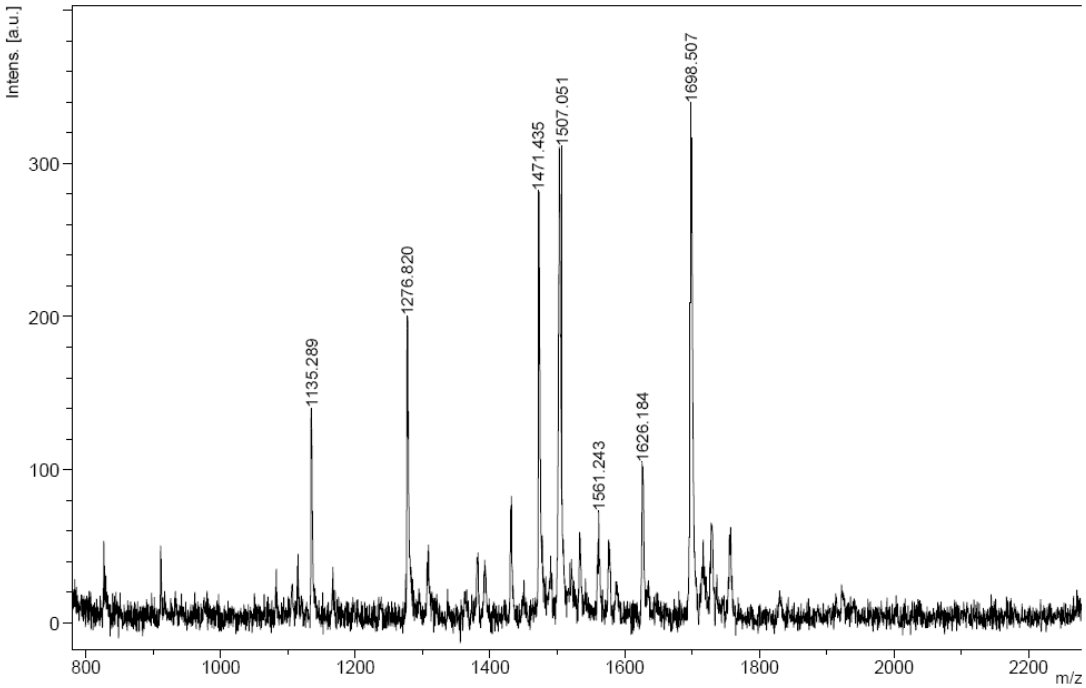
Şekil A. 19: 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



Şekil A. 20: 6 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO).



Şekil A. 21: 6 bileşiğine ait UV-Visspektrumu (THF).



Şekil A. 22: 6 bileşiğine ait kütle spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Didem EVREN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul – 15.09.1988

Adres: Altıntepe Mah. Zambak Sok. Yeşilbahçe apt. 10/4 Bostancı/İstanbul

E-Posta: didemevren@hotmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü (2006-2011)

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

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Evren D.**, Burat A.K., 2012: Synthesis and Characterization of Novel Water Soluble Phthalocyanines Bearing Trifluoromethylquinoline Groups, *4th Eu CheMS Chemistry Congress*, August 26-30, 2012 Prag, Çek Cumhuriyeti.

- **Evren D.**, Burat A.K., Sesalan B.Ş., Durmuş M., 2012:Photochemical, Photophysical and Biological Properties of Novel Water Soluble Phthalocyanines Bearing Trifluoromethylquinoline Groups, *4th EuCheMS Chemistry Congress*, August 26-30, 2012 Prag, Çek Cumhuriyeti.

- **Evren D.**, Burat A.K., 2012: Yeni Tip Triflorometilkinolin Sübstitüe Suda Çözünür Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *26. Ulusal Kimya Kongresi*, 1-6 Ekim 2012 Muğla, Türkiye.

- **Evren D.**, Burat A.K., Özçeşmeci İ., Sesalan B.Ş., (2013). Synthesis of Novel Tetracationic Phthalocyanines and Investigation of Their DNA Binding Properties, *Dyes and Pigments, **96***, 475-482.

- **Evren D.**, Özçeşmeci İ., Sesalan B.Ş., Burat A.K. (2013). Investigation of the biological properties of water solublequinoline substituted phthalocyanines, *Synthetic Metals*, ***168***, 31-35.