

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALKİL OKSİ/TİYO GRUPLARI TAŞIYAN YENİ ALTIN(III)
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cemre BİLAL

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALKİL OKSİ/TİYO GRUPLARI TAŞIYAN YENİ ALTIN(III)
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Cemre BİLAL
(509121006)**

**Kimya Anabilim Dalı
Kimya Programı**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜL

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509121006 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Cemre BİLAL** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ALKİL OKSİ/TİYO GRUPLARI TAŞIYAN YENİ ALTIN(III) FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ahmet GÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

.....
Prof. Dr. Kasım ŞENER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **15 Aralık 2014**

Savunma Tarihi : **20 Ocak 2015**

Geleceğime,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında her türlü kolaylığı sağlayan, bana yol gösteren, bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e; Çalışmalarım süresince desteğini ve tecrübesini benden esirgemeyen değerli hocam Dr. A. Mert SEVİM'e;

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan ve bana her türlü imkanı sağlayan değerli hocalarım, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR, Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Prof. Dr. Ozan Sanlı ŞENTÜRK, Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Doç. Dr. Ayfer KALKAN, Doç. Dr. Yasin ARSLANOĞLU, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Araş. Gör. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Araş. Gör. Dr. H. Yasemin YENİLMEZ, Araş. Gör. Dr. Hande R. P. KARAOĞLU, Uzman Dr. Barbaros AKKURT'a;

Deneysel çalışmalarım sırasında her konuda bana yardımcı olan Araş. Gör. Armağan ATSAY ve Araş. Gör. Ilgın NAR'a;

Yüksek lisans ile hayatıma giren, laboratuvar çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen Başak Sezgi BİLEN, Z. Neslihan EROL, Ekrem KAPLAN, Ahmet ŞİRİN, Altuğ BAYRAM, Mehmet Ali AYDEMİR, Murat DESDE ve Esra TUNÇEL'e;

Lisans hayatımdan beri hep yanımda olup kendimi iyi hissetmemi sağlayan Merve DELMİDAN'a;

Herzaman yanımda olup beni destekleyen Onur UYANIK'a;

Hayatım boyunca her daim yanımda olan anneannem Letafet KÖSEGİL, dayım Cem KÖSEGİL, teyzem Nuray AKINCI, eniştem Nusret AKINCI, kuzenlerim Nurbala AKINCI ve Can AKINCI'ya;

Başarılarımda ve başarısızlıklarımda her zaman yanımda duran, maddi manevi her türlü desteği veren babam Mustafa BİLAL ve annem Nurdan BİLAL'e sonsuz teşekkürler.

Ocak 2015

Cemre BİLAL
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Ftalosiyaninlerin Tarihsel Keşfi	3
2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	5
2.3 Genel Özellikler.....	6
2.4 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri.....	7
2.5 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri	9
2.6 Ftalosiyaninlerin Manyetik Özellikleri.....	10
2.7 Ftalosiyaninlerin Karakterizasyonu	10
2.7.1 Ftalosiyaninlerin IR spektrumları	11
2.7.2 Ftalosiyaninlerin ¹ H-NMR spektrumları.....	11
2.7.3 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları.....	11
2.8 Ftalosiyaninlerin Başlangıç Maddeleri	13
2.9 Ftalosiyaninlerin Sentezi	14
2.9.1 Metal içeren fталosiyaninlerin sentezi	14
2.9.2 Metalsiz fталosiyanin sentezi.....	15
2.9.3 Tetrasübstitüe fталosiyanin sentezi	16
2.9.4 Oktasübstitüe fталosiyanin sentezi.....	18
2.9.5 Eksenel olarak sübstitüe fталosiyaninlerin sentezi	19
2.9.6 Asimetrik sübstitüe fталosiyaninlerin sentezi	19
2.9.7 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi	20
2.9.8 Subftalosiyanin yöntemi	20
2.9.9 Polimerik destek yöntemi	21
2.10 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları	21
2.10.1 Pigment ve boyar madde olarak kullanımı	21
2.10.2 Fotodinamik terapi	22
2.10.3 Katalizör.....	25
2.10.4 Sensör olarak kullanımı	26
2.10.5 Optik veri depolamada kullanımı.....	27
2.10.6 Moleküler yarı iletken olarak kullanımı	28
2.10.7 Elektrokromik görüntüleme	28
2.10.8 Sıvı kristal olarak kullanımı.....	29
2.11 Tetrapirollerin Altın Kompleksleri ve Özellikleri	30
2.11.1 Tetradentat dianyonik ligandlar ile altın(III) bileşikleri	31
2.11.2 Altın(III) fталosiyanin.....	32
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	35

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	37
4.1 Kullanılan Cihazlar	37
4.2 Kullanılan Maddeler	37
5. DENEYSEL KISIM	39
5.1 4-Nitroftalimid Sentezi [87]	39
5.2 4-Nitroftalamid [87].....	39
5.3 4-Nitroftalonitril (1) [87]	40
5.4 4-Hekziltiyo Ftalonitril'in Sentezi(2) [88].....	40
5.5 4-Pentiloksi Ftalonitril Sentezi (3) [89]	41
5.6 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-hekziltiyo)ftalosiyanın Sentezi (4) [88] .	41
5.7 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-pentiloksi)ftalosiyanın Sentezi (5)	42
5.8 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakishekziltiyoftalosiyanınato-Au(III) Sentezi (6).....	42
5.9 2(3),9(10),16(17),23(24)- tetrakis pentiloksiftalosiyanınato-Au(III) Sentezi (7).....	43
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR	45
6.1 4-hekziltiyo-ftalonitril (2) [88]	45
6.2 4-pentiloksi ftalonitril (3) [89]	46
6.3 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-hekziltiyo)ftalosiyanın (4) [88]	47
6.4 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-pentiloksi)ftalosiyanın (5)	49
6.5 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-hekziltiyo)ftalosiyanınato-Au(III) (6)	50
6.6 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-pentiloksi)ftalosiyanınato-Au(III) (7)	53
KAYNAKLAR.....	55
EKLER.....	63
ÖZGEÇMİŞ	81

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
Li₂Pc	: Lityum Ftalosiyanin
LnPc₂	: Lantanit Ftalosiyanin
Ac	: Antrasen
Phc	: Fenantren
Nc	: Naftalosiyanin
p	: Periferal
np	: Nonperiferal
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DCM	: Diklorometan
HOMO	: En Yüksek Dolu Molekül Orbital
LUMO	: En Düşük Boş Molekül Orbital
FT-IR	: Fourier Transform Infra Red
¹H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
PDT	: Fotodinamik Terapi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür
LB	: Langmuir-Blodgett
MLCT	: Metalden Liganda Yük Geçişi
LMCT	: Liganddan Metale Yük Geçişi
MALDI-TOF	: Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu
WORM	: Bir Kere Yazılıp Çok Kez Okunan Diskler
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
FAB	: Hızlı Atom Bombardmanı
DBN	: 1,5-Diazabisiklo(4.3.0)non-5-ene
HpD	: Hematoporfirin
EPR	: Elektron Paramagnetik Rezonans
DMAE	: N,N-dimetilamino-etanol
Op	: Oktaperiferal
Onp	: Oktanonperiferal

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Metalsiz ve metalli ftalosiyaninler	3
Şekil 2.2: Naftaloftalosiyanin, antrasenftalosiyanin ve fenantroftalosiyaninler.....	5
Şekil 2.3: Ftalosiyaninlerin adlandırılması	6
Şekil 2.4: (a) kare düzlemsel (b) kare piramit (c) oktahedral	9
Şekil 2.5: MPc'lerin enerji diyagramı.	12
Şekil 2.6: Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV absorpsiyon pikleri.	12
Şekil 2.7: Ftalosiyanin sentezi için bazı başlangıç maddeleri.	13
Şekil 2.8: MPc'nin sentez şeması: başlangıç maddeleri ve şartlar, i. metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, ii.üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip çözücü ile ısıtma, iii. metal tuzu ile etanolde ısıtma.	14
Şekil 2.9: Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri.	15
Şekil 2.10: 4-nitroftalonitril sentezi.	16
Şekil 2.11: Tetrasüstitüe ftalosiyaninin yapısal izomerleri.....	17
Şekil 2.12: 4,5-dikloro ftalonitril sentezi sentezi.	18
Şekil 2.14: Eksenel olarak süstitüe edilmiş silisyum ftalosiyaninlerin sentezi	19
Şekil 2.15: İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi.	20
Şekil 2.16: Subftalosiyanin yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi.	20
Şekil 2.17: Polimerik destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanin sentezi. ...	21
Şekil 2.18: Tip1 ve Tip2 mekanizmaları için modifiye jablonski diyagramı (P= porfirin).	23
Şekil 2.19: Bazı ikinci jenerasyon fotohissediciler.	24
Şekil 2.20: Aksiyal pozisyonlarında süstitüent taşıyan fotohissedici ftalosiyaninler.	24
Şekil 2.21: Fotohissedici çinkoftalosiyaninler.	25
Şekil 2.22: Bir LnPc ₂ 'nin UV-vis spektrumu a) nötral yeşil hali b) yükseltgenmiş kırmızı hali c) indirgenmiş mavi hali.....	27
Şekil 2.23: Altın(III) porfirin bileşiklerinin şematik gösterimi	31
Şekil 2.24: Suda çözünen porfirin liganları hariç altın(III) porfirin sentezi için izlenen yol	31
Şekil 2.25: Suda çözünen porfirin liganları ile sentezlenen altın(III) porfirin sentezi için izlenen yol	31
Şekil 2.26: Schiff bazı ve bis(pridil)karboksamid liganları ile altın(III) sentezi için izlenen yol	32
Şekil 2.27: Beklenen altın Pc bileşiği	32
Şekil 2.28: Altın kompleksleri.	33
Şekil 5.1: 4-Nitro ftalimid.	39
Şekil 5.2: 4-Nitro ftalamid.	39
Şekil 5.3: 4-Nitro ftalonitril.	40
Şekil 5.4: 4-Hekziltiyo-ftalonitril'in sentezi.....	40
Şekil 5.5: 4-Pentiloksi-ftalonitril'in sentezi.....	41

Şekil 5.6: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-hekziltiyo)ftalosiyenin	41
Şekil 5.7: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-pentiloksi)ftalosiyenin	42
Şekil 5.8: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakishekziltiyoftalosiyeninato-Au(III).....	43
Şekil 5.9: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakispentiloksiftalosiyeninato-Au(III), X=Cl ⁻ ya da CH ₃ COO ⁻	43
Şekil 6.1: 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	46
Şekil 6.2: 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	46
Şekil 6.3: 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	47
Şekil 6.4: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	48
Şekil 6.5: 4 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	48
Şekil 6.6: 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	49
Şekil 6.7: 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	49
Şekil 6.8: 5 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	50
Şekil 6.9: 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	51
Şekil 6.10: 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	51
Şekil 6.11: 6 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	52
Şekil 6.12: 6 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.	52
Şekil 6.13: 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	53
Şekil 6.14: 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	53
Şekil 6.15: 7 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 6.16: 7 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.	54
Şekil A.1: 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu	64
Şekil A.2: 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu	65
Şekil A.3: 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu	66
Şekil A.4: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	67
Şekil A.5: 4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	68
Şekil A.6: 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu	69
Şekil A.7: 5 UV-Vis spektrumu.....	70
Şekil A.8: 5 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	71
Şekil A.9: 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu	72
Şekil A.10: 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	73
Şekil A.11: 6 bileşiğinin ¹ H-NMRspektrumu.....	74
Şekil A.12: 6 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu	75
Şekil A.13: 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu	76
Şekil A.14: 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	77
Şekil A.15: 7 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	78
Şekil A.16: 7 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu	79

ALKİL OKSİ/TİYO GRUPLARI TAŞIYAN YENİ ALTIN(III) FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Sentetik bir tetrapirel türevi olan ftalosiyanınler dört izoindol biriminin 1,3-konumlarından aza köprüleriyle birbirine bağlanmasıyla oluşan 18- π elektronlu düzlemsel aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanınlerin zengin koordinasyon kimyası araştırmacıların yüksek teknoloji malzemesi olarak uygulamaları için istenilen özellikleri verecek özel ürünler tasarlayıp sentezlemelerine olanak sağlamaktadır. Bu sebepten dolayı malzeme biliminde geniş uygulama alanı bulmaktadırlar. Bunlara örnek olarak katalizörler, kanser tedavisinde foto dinamik eleman, optik bilgi depolama sistemleri, kimyasal sensörler, sıvı kristal malzemeler, non-lineer optik malzemeler, Langmuir-Blodgett filmleri gibi uygulama alanları verilebilir. Ancak bu uygulamalar için bileşiklerin polar çözücülerde iyi çözünmesi gerekmektedir.

Periferal olarak substituent içermeyen metalsız ve metalli ftalosiyanınlerin organik solventlerde ve sulu ortamlarda çözünmemesi, uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Periferal konumlara substitüentlerin ilave edilmesiyle moleküller arası mesafe arttığından çözünürlük artmaktadır. Süstitüentlerin büyüklüğü ve yapısının yanında süstitüentlerin neden olduğu simetrisinin değişmesi de çözünürlüğü etkilemektedir. Genellikle, tetra süstitüe ftalosiyanınler, periferal konumlardaki süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan dört yapısal izomerlerinden ve yüksek dipole sahip olduklarından, oktasüstitüe ftalosiyanınlerden daha çok çözünürlüğe sahiptirler.

Ftalosiyanın molekülünün merkezi, periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonları ile koordine edilebilme özelliğine sahiptirler. Bu özellik sayesinde makro molekülün çok değişik özelliklere sahip olması sağlanabilmektedir. Literatürde Altın(III) kompleks yapılarına ait çok sayıda çalışma bulunmasına karşın altın(III) tetrapirel türevleri yapıları ile ilgili çalışma sayısı kısıtlıdır. Bu altın(III) bileşikler düzlemsel yapıları ile organik lipofilik katyonlar olarak davranırlar. Bu sayede de fiziksel koşullar altında daha kararlıdırlar ve anti-kanser aktiviteleri ile ümit vaadederler.

Literatürde tetrapirel türevlerinden biri olan porfirinlerin Au(III) komplekslerine ait çalışmalar görülmüştür. Bu çalışmada da periferal konumlardan hekziltiyo ve pentiloksi substitüe edilmiş yeni Altın(III)Pc'lerin sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Vis, IR ve ¹H-NMR ve MALDI-TOF yardımıyla aydınlatılmıştır.

Çalışmanın ilk bölümünde 4-nitroftalonitril (1) ile hekzantiyol kullanılarak 4-(hekziltiyo)ftalonitril (2) ve 4-nitroftalonitril (1) ile n-pentanol kullanılarak 4-(pentiloksi)ftalonitril (3) başlangıç ligandları sentezlenmiştir.

(2) bileşiğinin IR spektrumunda aromatik C-H, $C\equiv N$, C=C, C=C-H ve C-S-C titreşim pikleri sırasıyla 3104, 2231, 1470, 1597 ve 825 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (3) bileşiğinin IR spektrumunda $C\equiv N$, C=C, C=C-H, alifatik C-H gerilme titreşimleri ve C-O-C eterik gerilme titreşimi sırasıyla 2231, 1492, 1597, 2957-2872 ve 1250 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında metalsiz ftalosiyanın türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. 4-(hekziltiyo)ftalonitril (2) ve 4-(pentiloksi)ftalonitril (3) başlangıç ligandaları n-pentanol içerisinde DBU varlığında siklotetramerizasyonu sonucu metalsiz ftalosiyaninler (4) ve (5)'i oluşturmuşlardır.

(4) ve (5) bileşiklerinin IR spektrumunda keskin $C\equiv N$ titreşim bandının kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyonunu gerçekleştirdiğini göstermektedir. 1H -NMR spektrumları incelendiğinde N-H'a ait protonlar eksi bölgede görülmüştür. (4) bileşiği için 7 ppm de, (5) bileşiği için 4.16 ppm de gözlenmiştir. Eksi bölgedeki N-H protonları bileşiklerin metalsiz ftalosiyanın olduğunu göstermektedir.

Çalışmanın son kısmında ise substitue metalsiz ftalosiyaninler (4,5) dioksanda çözülerek, sodyum asetat ve asetik asit varlığında, $K[AuCl_4]$ ile reaksiyonu sonucunda yeni Au(III) ftalosiyaninler elde edilmiştir (6,7).

(6) ve (7) bileşiklerinin IR spektrumunu incelendiğinde 3291 cm^{-1} deki N-H titreşim pikinin kaybolması bileşiklerin metalli ftalosiyanın olduğunu göstermektedir. 1H -NMR spektrumunda N-H'a ait protonların kaybolması da ftalosiyanınin kavitesine metalin yerleştiğini gösterir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW GOLD(III) PHTHALOCYANINES CARRYING ALKYL OXY/THIO GROUPS

SUMMARY

Phthalocyanines are synthetic tetrapyrrolic rings consisting of a planar macrocycle with an 18- π electron system and comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. Rich coordination chemistry of phthalocyanines allows researchers to use these designed and synthesized as a high technology material. For these reasons, they find wide application in materials science as catalyst, as photosensitizers, in cancer therapy, in optical-data storage systems, in chemical sensors, as liquid crystals, in nonlinear optics and as Langmuir-Blodgett films. For such applications a good solubility in polar solvents is preferred. Metal-free phthalocyanines and metalphthalocyanines not including peripheral substituents are not soluble in organic solvents. This restricts the application areas. As intermolecular distance is increased by adding substituents to peripheral positions resolution increases.

Many metal phthalocyanines can be synthesized as a result of displacement of two hydrogen atoms with almost all metal ions. Today, close to 70 a number of different elements use phthalocyanin as the central atom.

Used in the characterization of organic compounds conventional methods such as elemental analysis, IR and UV-Vis are also used in the characterization of phthalocyanines. Especially in the visible zone, position of the Q-band is affected by substituents and central metal atom. Thus, this technique plays an important role in the characterization of phthalocyanines.

NMR is a technique useful for soluble phthalocyanine derivatives. However, due to the phthalocyanine compounds have strong propensity to aggregation in solution, leads to the expansion in NMR spectrum and prevents a good yield of the spectrum.

Recent advances in mass spectrometry facilitates characterization of phthalocyanines. In particular, the Fast Atom Bombardment (FAB), and Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization (MALDI), have started to create a significant place for characterization of high molecular mass phthalocyanines.

Applications of peripherally unsubstituted metal-free and metallo phthalocyanines are limited due to their insolubility in most organic solvents and aqueous media. Phthalocyanines possess a large conjugated π -system which leads to π -stacking (aggregation) between planar macrocycles, which provides decreasing in the distances between the macrocycles. The solubility of phthalocyanines can be improved by introduction of substituents on the periphery of the molecule, since these substituents increase the distance between the stacked phthalocyanines. The size and the nature of the substituents are not the only criteria for the solubility of the substituted phthalocyanines; the change in symmetry caused by the substituents is

also important. Usually, tetra-substituted phthalocyanines (Pcs) are more soluble than corresponding octa-substituted Pcs due to the formation of four constitutional isomers and the high dipole moment that results from the unsymmetrical arrangement of the substituents on the periphery.

Gold and its complexes have long been known to display unique biological and medicinal properties. Extensive cell-based (in vitro) and animal (in vivo) studies have revealed the potent anti-cancer activities of diverse classes of gold(I) and gold(III) complexes. Most of the reported anti-cancer active gold complexes are highly cytotoxic and unstable under physiological conditions, which hamper their development to be launched clinically. Several clinical reports showed that lipophilic organic cations are promising anti-cancer drug candidates targeting to mitochondria. Through metal–ligand coordination, gold(I) and gold(III) ions can form stable lipophilic cations containing organic ligands having tunable lipophilicity and diverse functionalities. The present highlight summarizes the recent development of lipophilic gold(III) cations and gold(I) complexes with promising anti-cancer activities.

Gold is most commonly found as the neutral metal or in its +1 (d^{10}) or +3 (d^8) oxidation states. This observation can be rationalized by the fact that as a third-row transition metal, gold(II) (d^9) has a large crystal field splitting. Hence, in a square planar or Jahn–Teller distorted octahedral coordination geometry, as can be generally seen for MPcs, the unpaired electron is easily ionized, because it occupies a high energy dx^2-y^2 orbital. Thus, paramagnetic gold(II) species tend to disproportionate into gold(I) and gold(III) species.

The core of a phthalocyanine is capable of coordinating almost all metal ions and this in turn enables the macrocycle to have a great range of properties. Although there have been gold(III) complexes reported in the literature, limited number of studies for gold(III) tetrapyrrole derivatives. These gold(III) compounds behave as organic lipophilic cations with a planar structure, are stable under physiological conditions, and possess certain promising anti-cancer activities.

Studies of the gold(III) complexes of the porphyrins is one tetrapyrrole derivative were observed in the literature. The purpose of this study is synthesizing peripheral hexylthio and pentyloxy substituted new gold(III) phthalocyanines. All new compounds were characterized by $^1\text{H-NMR}$, IR, UV-VIS and MALDI-TOF.

In the first part of this work 4-(hexylthio)phthalonitrile (**2**) and 4-(pentyloxy)phthalonitrile (**3**) were chosen as starting material. (**2**) was prepared from 4-nitrophthalonitrile (**1**) and hexanethiol and n-pentanol by nucleophilic substitution in DMSO at room temperature in the presence of anhydrous K_2CO_3 . (**3**) was prepared from 4-nitrophthalonitrile (**1**) and n-pentanol by nucleophilic substitution in DMF at room temperature in the presence of anhydrous K_2CO_3 .

In the IR spectrum of compound (**2**), stretching vibrations of aromatic C-H, $\text{C}\equiv\text{N}$, C=C, C=C-H and C-S-C appear at 3104, 2231, 1470, 1597 and 825 cm^{-1} .

In the IR spectrum of compound (**3**), stretching vibrations of aromatic $\text{C}\equiv\text{N}$, C=C, C=C-H, stretching vibrations of aliphatic C-H and C-O-C appear at 2231, 1492, 1597, 2957-2872 and 1250 cm^{-1} .

In the second part of this work, we synthesized metal-free phthalocyanines derivatives. Metal-free phthalocyanines derivatives (**4**) and (**5**) were prepared by the

cyclotetramerisation of (2) and (3) in the presence of the corresponding DBU in n-pentanol.

A diagnostic feature of the phthalocyanine formation from the cyano derivatives is the disappearance of sharp intense $C\equiv N$ vibration bands of precursors in the IR spectrum of compound (4) and (5).

In the 1H -NMR spectrum of (4) and (5) N-H proton was found in the negative zone. N-H protons were observed at 7 ppm for compound (4) and 4.16 ppm for compound (5). N-H protons of compound in the negative zone indicates that metal-free phthalocyanine.

In the last part of this work, we synthesis the new Au(III)Pcs (6,7) with reaction from dioxane dissolved substituted metal-free phthalocyanines (4,5) and $K[AuCl_4]$ in the presence of sodium acetat and acetic acid.

In the IR spectrum of compounds (6) and (7), vibration peak of N-H disappear at 3291 cm^{-1} . The disappearance of the N-H peak indicates that the metallo phthalocyanine compound.

In the 1H -NMR spectrum of compounds (6) and (7), the disappearance of the N-H peak indicates that the metal is settled cavity of the phthalocyanine.

1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşiklerinde, metal iyonu elektron verici (donör) gruplarla bağ oluşturmaktadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks ya da koordinasyon bileşiği denir. Koordinasyon bileşikleri, anorganik bileşiklerden veya organik bileşiklerin anorganik bileşiklerle olan reaksiyonları sonucunda oluşurlar. Koordinasyon bileşiklerinin veya metal komplekslerinin, genellikle merkezinde bir metal atomu bulunur ve iyonlar veya moleküller bu metal atomunu çevreler.

Tetrapirrol türevleri olarak adlandırılan porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, geçen yüzyılın son çeyreğinde hem temel bilimlerde hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan biri olmuştur [1]. Bu gruptan porfirinler biyolojik açıdan önem taşımakla beraber zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamalarıyla da ilgi çekmektedirler [2].

Ftalosiyanin ilk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gas Company (Londra) 'da asetik asit ve ftalimit'den o-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir [3]. Benzer şekilde Diesbach ve Von der Weid 1927'de Fribourg üniversitesinde o-dibromobenzen'in bakır siyanürle piridin içerisinde 200⁰C de ısıtılması esnasında mavi renkli bir ürün olarak ftalosiyanin bileşiğini elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [4]. Ftalosiyanineldesesi ile ilgili bir başka çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır. 1929 yılında aynı firma ftalik anhidrit, amonyak ve metal tuzundan ftalosiyanin sentezinin patentini almıştır [5].

Tamamen sentetik ürün olan ftalosiyaninler genellikle uygun başlangıç maddelerinden, bir metalin kalıp etkisi ile elde edilirler. Ftalosiyaninlerin özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli sübstitüentler eklenir.

Ftalosiyaninlere sübstitüent bağlamaktansa, sübstitüe edilmiş başlangıç maddelerinden ftalosiyanin üretmek daha kolaydır. Metalsiz ftalosiyaninler, alkali veya toprak alkali ftalosiyaninlerin metallerinin çıkarılmasıyla elde edilirler.

Ftalosiyaninlerin halka boşluklarına 70' ten fazla metal ve ametal katyonu bağlanabilir. Ayrıca ftalosiyanin halkasına uygun bir sübstitüent bağlanarak organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırılır. Periferel ve non-periferel konumlara sübstitüentlerin bağlanması ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü arttırması yanında spektral ve elektrokimyasal özelliklerini de önemli ölçüde değiştirmektedir [6].

Günümüzde ftalosiyaninler ilaç sanayinde, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayinde, suların sertliğinin giderilmesinde, stabilizatör maddelerin sentezinde, boyar madde olarak tekstil sanayinde, katalizör olarak polimerizasyon reaksiyonlarında, antioksidan ve dezenfektan olarak kullanılmaktadırlar.

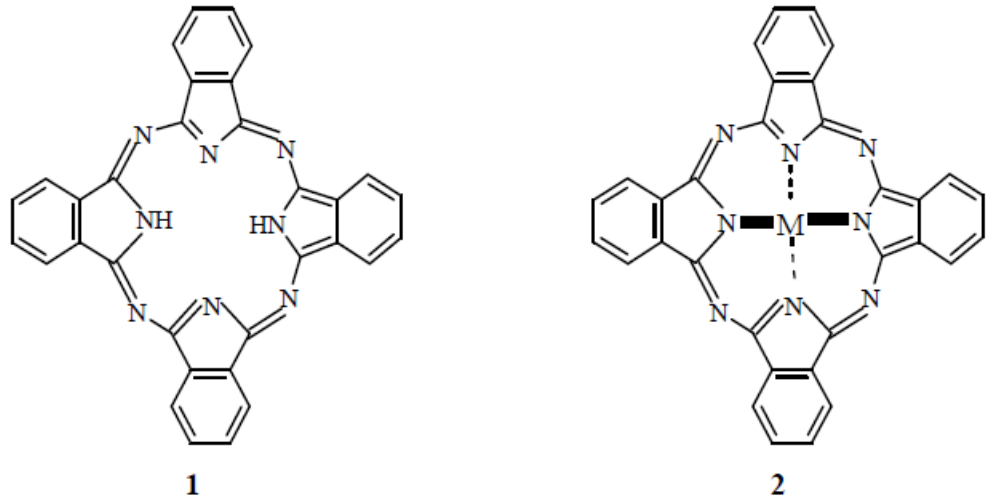
Ftalosiyaninlerin elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özellikleri ve bu özelliklerin amaca göre modifiye edilebilmesi onlara klasik kullanımlarının dışında oldukça farklı uygulama alanları yaratmıştır. Bu uygulama alanlarına, bilgi teknolojisi, yarı iletkenler [7], elektrokromik araçlar [8], gaz sensörler [9], likit kristal malzemeler [10], moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler [11], Langmuir-Blodgett filmler [12] ve pek çok katalitik prosesler örnek olarak verilebilir [13]. Ayrıca ftalosiyaninlerin son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanlarından biri de, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotoalgılayıcı olarak kullanılmalarıdır [14]. Ancak ftalosiyaninlerin fotodinamik kanser tedavisinde kullanımı sudaki çözünürlükleri ile sınırlıdır. Ftalosiyaninlerin sudaki çözünürlüğünü arttırmak için ftalosiyanindeki benzen halkası üzerine hidrofilik karakterli sülfonat [15], karboksilat [16], kuaternize amino grubu [17] ve fosfonat [18] gibi gruplar içeren sübstitüentler bağlanır. Suda çözünür ftalosiyanineldesi için bir başka yolda hidrofilik grubun ftalosiyanin halkası içindeki metale (Ti, Si, V gibi) aksiyal pozisyonda koordine olması ile olur [19].

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninlerin Tarihsel Keşfi

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk modern çalışmalar Alfred Werner ve Sophus Meds Jorgensen ile başlar.

Ftalosiyanin (Pc) Yunanca *naphtha* (mineral yağı) ve *cyanine* (koyu mavi) kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen metalsiz ve metalli ftalosiyaninler teknolojik ürünler sınıfına girmektedirler.



Şekil 2.1: Metalsiz ve metalli ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan 18 π elektronlu düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır.

Ftalosiyaninler pigment olarak çok kısa zamanda büyük ilgi çekmiş ve 1935’li yıllardan sonra birçok fabrika tarafından endüstriyel olarak üretilerek piyasaya sunulmuştur. Suda çözünen ilk ftalosiyanin boyası ftalosiyaninlerin polisulfonatlarıdır. Diğer türevleri, piridil ftalosiyanin türevlerinin amonyum tuzları ve sulfonil klorürlü olanlarıdır. Günümüzde ftalosiyaninler yazıcı mürekkebi, boya,

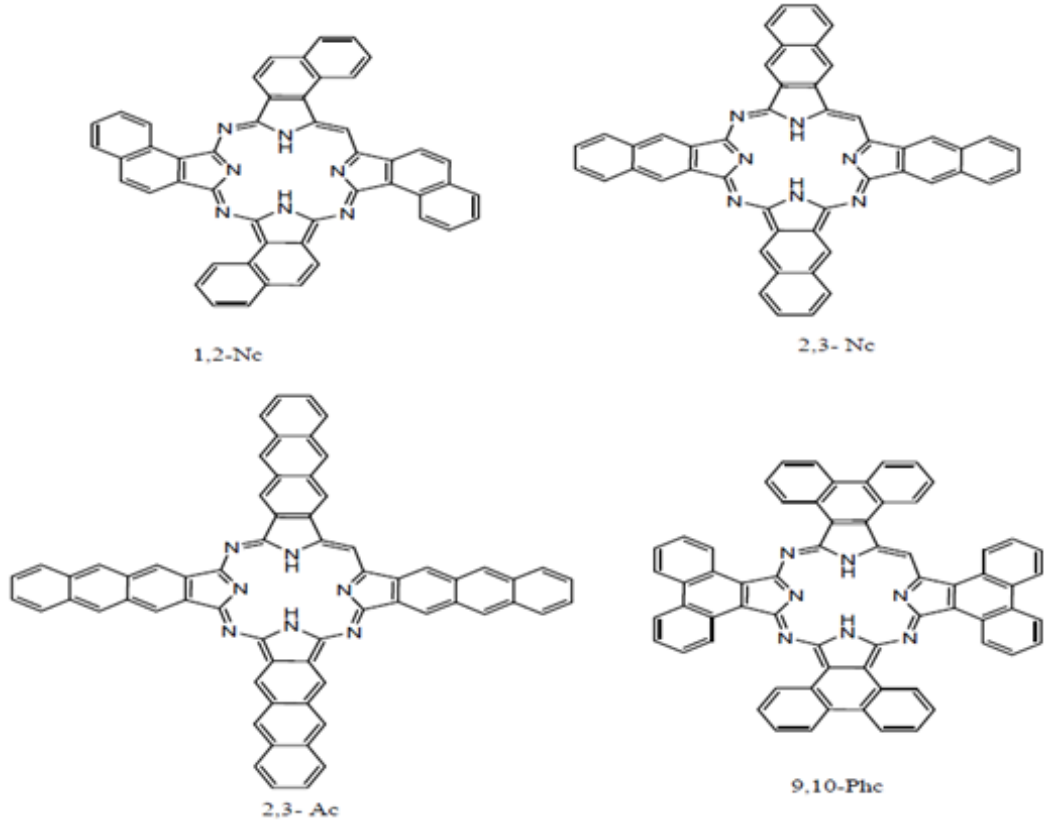
plastikler ve tekstilde renklendirici olarak önemli yer tutar. Yeşilimsi mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyanın renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak çok önemlidir. Ayrıca yüksek kaliteli mürekkeplerin üretiminde (tükenmez kalemelerde, ink jetlerde v.b) ve tekstil boyası olarak kullanılmaktadırlar. Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında son zamanlarda malzeme biliminde de çeşitli uygulamaları bulunmaktadır.

Ftalosiyanınların üzerindeki belirli iki boyutlu π -elektron delokalizasyonu fiziksel özelliklerinin artmasına neden olur. Bu nedenle ftalosiyanınlar, kimyasal ve termal olarak sağlam, olağanüstü optik ve elektiriksel davranışlar gösteren bileşiklerdir. Kullanım alanlarını arttıran diğer dikkate değer özellikleri çok yönlülükleri ve özelliklerinin amaca göre değiştirilebilirliğidir; birçok kimyasal modifikasyonlar Pc halkasına uygulanabilmektedir. Bu suretle fiziksel özelliklerinde istenilen değişiklikler yapılabilmektedir. Ftalosiyanınlar, halka boşluklarına 70'ten fazla metal ve ametal katyonları birleştirme kabiliyetine sahiptirler. Ayrıca, sistemin elektronik yapısını değiştiren geniş bir süstitüent karışımını makrosiklin yapısına bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik kısımlıysa ftalosiyanınlarınbellirili organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasına yardımcı olur. Ftalosiyanınların önemli özelliklerini değiştirmekte kullanılan yaklaşım ise moleküler yapılarındaki rasyonel değişimlerdir. Böylece çeşitli benzer ftalosiyanınlere öncülük eden halkaya birçok yapısal değişiklikler kazandırılır. En çok bilinen yaklaşımlar π -sisteminin büyümesi, izoindol ünitelerinin sayısının değişimi [20] ve bazı izoindol ünitelerinin diğer heterosiklik kısımlarla değişimidir. Substitüe olmamış Pc bileşiklerinin suda ve organik çözücülerde çözünürlüklerinin çok düşük olması, yapılacak araştırmalar ve kullanım alanları açısından engel teşkil etmektedir. Bu amaçla periferel pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi çözünürlük problemini ortadan kaldırırken farklı uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu açıdan başka metal iyonları bağlayabilecek donör grupları taşıyan makro hetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır.

Ftalosiyanın ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyanın halkasının koordinasyon sayısı dördttür. Ftalosiyanın daha yüksek bir

koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit yada oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klor, su yada piridin gibi iki yada bir eksensel ligand ile koordine edilir. Eksenselsüstitüsyon çözünürlüğü artırır ve moleküller arası etkileşimleri azaltır bu da molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar [21].

Lantanit ve aktinitlerle beraber iki ftalosiyanın halkası sandviç yapı kompleksini oluştururlar. Bunlar kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler. Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı ilave türevleri naftalen Pc, antrasen (2,3 -Ac) ve fenantren(9, 10-Phc) Pc' de ftalosiyanın ailesine dahildir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftalosiyanın (1,2Nc) ve 2,3-naftalosiyanın (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.2).



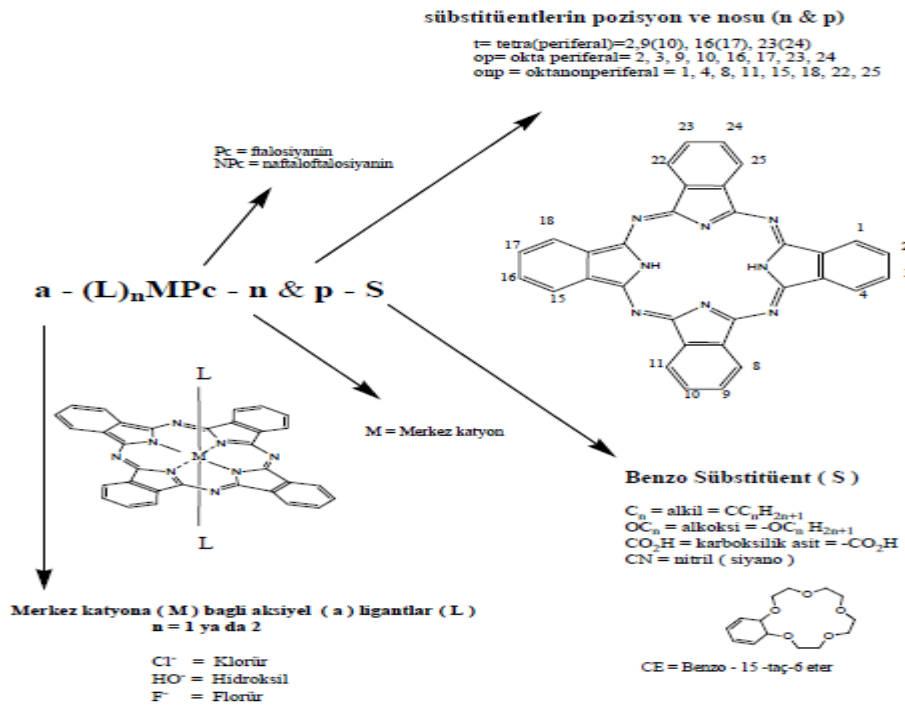
Şekil 2.2: Naftaloftalosiyanın, antrasenftalosiyanın ve fenantroftalosiyanınlar

2.2 Ftalosiyanınların Adlandırılması

Şekil 2.3 Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılmasını göstermektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferel ve 1,4,8,11,15,18,22,25

numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdedir. t –kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-sübstitüe bir Pc’ye ifade eder.Örneğin metalsiz tetra-terciyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış olan sübstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferel olmayan tetra-sübstitüe Pc’lerin madde özellikleriyle ilgili rapor yoktur. Buna karşıt olarak, periferel ve periferel olmayan sübstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)-sübstitüe ftalosiyeninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla Op ve On kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilftalosiyeninato Nikel(II), NiPc-onp-C₆olarak kısaltılır ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil sübstitüentini gösterir (örneğin hekzil, -C₆H₁₃).

Merkez metal atomuna bağlı her eksenel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24oktadesiloksiftalosiyeninatosilisyum (IV) dihidroksit, a-(HO)₂ S : Pc-op-OC₁₂.



Şekil 2.3: Ftalosiyeninlerin adlandırılması

2.3 Genel Özellikler

1. Ftalosiyeninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400–500 °C’ ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C’ den önce bozunmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı

- dayanıklılırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozunur.
2. Bozunmadan süblimleşir ve kolay kristallenirler. Böylece, çok saf ürünler elde edilebilir.
 3. Makrosiklik halkadaki $(4n+2)$ kuralına uyan 18π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur.
 4. Ftalosiyanın molekülünün periferik konumlarına çeşitli substituentlerin ve makro halkanın koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle farklı özellikler kazandırmak mümkündür.
 5. 70'den fazla değişik metal ile metaloftalosiyanınlar sentezlenmiştir. Metal iyonun metaloftalosiyanınların fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, metalin özelliklerine oldukça bağlıdır.

2.4 Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanınlar aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid ve nitril türevlerinden hazırlanabilir. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanın sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyanın sentezi için gerekli diğer bir şart da karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyanın molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoisoindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyanınların eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenden dolayı metalsiz ftalosiyanınların eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyanınlara kıyasla daha düşüktür.

Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan, iminoisoindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanınların oluşumunu sağlar. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metalli ftalosiyanınların genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani elektrovalent ftalosiyanınlar genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik

anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülünden ayrılır ve metalsiz ftalosiyenin elde edilir.

İkinci tip kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır, klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyenin molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyenin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1.35 °A'dur. Metallerin iyon çapı bu değerlerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyeninden kolayca ayrılabilir.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının da ftalosiyenin komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal, (-2) değerlikli ftalosiyenin ile iki bağ yapar; geriye kalan bağlar ise ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur. Örneğin; demir(III) klorür ile ftalonitril reaksiyona sokulduğunda klorodemir-Pc elde edilir.

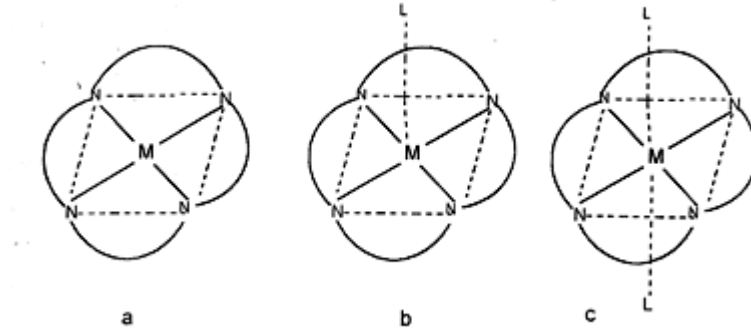
Ftalosiyenin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem molekülünün varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu v.s. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı koplanmalıdır. 4 koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl₂'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyenin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyenin kafesinin yapısal kararlılığını gösterir.

Ftalosiyenler pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır. Örneğin, kobalt ftalosiyenin, sülfat atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyenler benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir. Ftalosiyenin varlığında benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir.

Ftalosiyenler kolayca sülfonlanabilir fakat nitrik asitle bozunduklarından nitrolanamazlar. Ftalosiyenin sisteminin aromatik karakteri benzeninkinden yaklaşık 15 kat daha büyük olan magnetik anizotropi ile gösterilir.

2.5 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninlerin çoğunda, makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyaninler düzlemsel yapıdadırlar ve koordinasyon sayısı dördür. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal, tetrahedral veya oktahedral yapılar oluşur [22-23] (Şekil 2.4). Ftalosiyaninlerin çoğunun erime noktası yoktur. Vakumda 400-500 °C’de bozunmadan süblimleşirler. Bazı ftalosiyanin molekülleri 900 °C’de dahi kararlıdır.



Şekil 2.4: (a) kare düzlemsel (b) kare piramit (c) oktahedral

Ftalosiyaninlerin kristal yapısı üretim farklılıklarına göre farklı formda olabilirler. En önemli kristal yapılar α -formu ve termodinamik kararlılığı yüksek olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküllerin azotları olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşur. Ftalosiyaninlerin rengi kimyasal ve kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Porfirin ve sübstitüent içermeyen kobalt ftalosiyanin (CoPc) [24,25] moleküllerinin röntgen yapı analizlerinde pirolik α,β -karbon bağının β,β -karbon bağından oldukça uzun olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler, π - elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir. Bu makrosiklik halka 16 atomu ve $18-\pi$ elektron sistemiyle *Hückel* kuralına göre aromatik yapıdadır. Halkaya iki proton veya metal iyonu bağlanmasıyla bileşik nötralleşir. Ftalosiyaninlerin π elektronlarına sahip olmaları, UV-Vis bölgede farklı absorpsiyon değerlerine sahip olmasını sağlar. Q bantları olarak adlandırılan şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 600–700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metallsiz Pc’leri ayırt etmek için kullanılır. Metallsiz Pc’ler bu bölgede iki eşit bant oluştururken metalli Pc’ler şiddetli tek bir bant verirler. Metalli Pc’lerde

$\pi \rightarrow \pi^*$ çözücü konsantrasyonu, polarite ve merkezi metal atomuna bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir.

2.6 Ftalosiyanınların Manyetik Özellikleri

Birbirine komşu radikal konumları olan polimerler ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir. Bazı paramanyetik metalli ftalosiyanınların katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü rapor edilmiştir. MnPc'in β -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyettir. MnPc ve tetrasiyanoeten ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur [26].

B-CuPc'in kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [27]. Diklormetan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanın sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyanınların manyetik özellikler gösterir. Kısmen pirolizlenmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerdekinden daha yüksektir.

2.7 Ftalosiyanınların Karakterizasyonu

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

NMR çözünür ftalosiyanın türevleri için kullanışlı bir tekniktir. Ancak ftalosiyanın bileşiklerinin çözeltide kuvvetli agregasyon yapma eğilimlerinden dolayı NMR spektrumunda genişlemeye neden olmakta ve iyi bir spektrum eldesini engellemektedir.

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

2.7.1 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 $3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ civarında, C-C gerilme titreşim bandı $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmektedir.

2.7.2 Ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumları

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

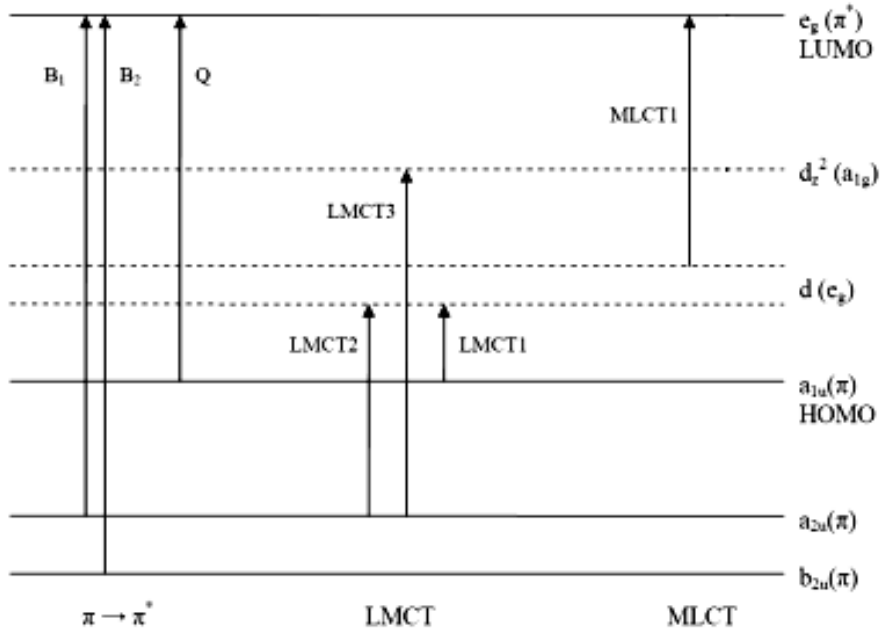
Halkaya eklenen süstitüentler ve eksenel konumdaki ligantlarla metalli ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumu daha da karmaşık hale gelir. Süstitüentlerin yapısına ve konumuna göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron verici gruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici gruplar kuvvetli alana kaydırır. Ayrıca elektron verici non-periferik süstitüentler içeren ftalosiyaninlerde ^1H -NMR spektrumlarına ait sinyaller aynı grupları içeren periferik süstitüe türevlerine göre genellikle daha düşük alana kaymaktadır [28].

Metalsiz ftalosiyaninlere ait ^1H -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 [29].

2.7.3 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları

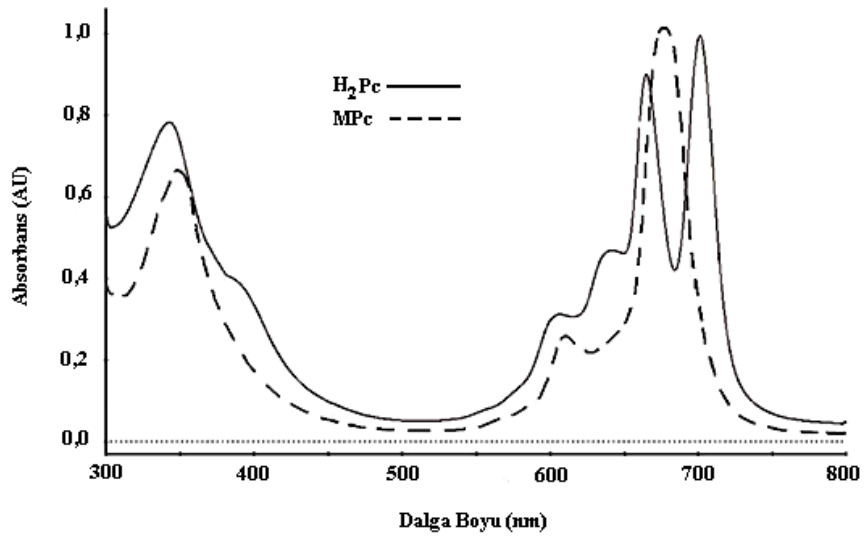
Ftalosiyaninlerin kimyasal ve elektronik özellikleri 18π -elektron sisteminden kaynaklanmaktadır. Genel olarak ftalosiyaninler UV-vis spektrumlarında $650\text{-}720\text{ nm}$ arasında şiddetli Q bandı, $300\text{-}400\text{ nm}$ arasında daha düşük şiddette B (SORET) bandı olarak adlandırdığımız karakteristik pikler verirler [30]. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi\text{-}\pi^*$ geçişinden

kaynaklanır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.5). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LCMT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilmektedir [31].



Şekil 2.5: MPc'lerin enerji diyagramı.

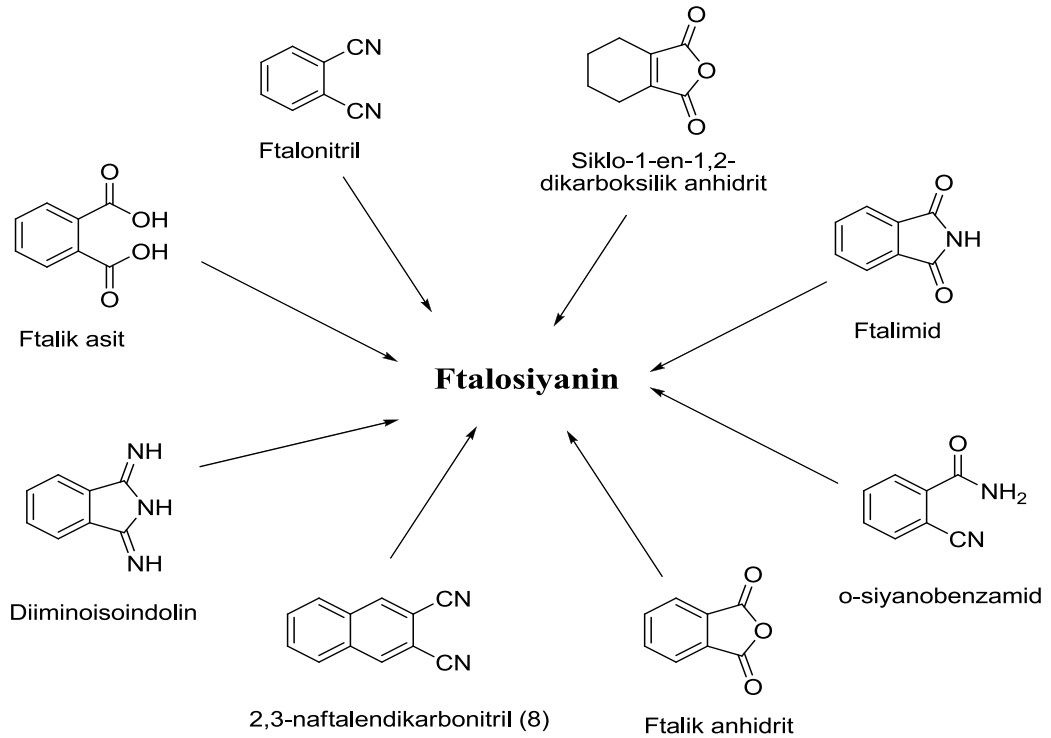
Molekülün simetrisi Q bandının şeklini belirlemede etkilidir. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc'lerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, D_{2h} moleküler simetriye sahip metallsiz Pc'lerde Q bandı ikiye yarılmaktadır(Şekil 2.6) [32].



Şekil 2.6: Metalli ve metallsiz ftalosiyanınların 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, periferel ve non-periferel 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 [33]. 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 periferel 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-periferel konumdaki elektron verici gruplar Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur [34]. Periferel 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.

2.8 Ftalosiyaninlerin Başlangıç Maddeleri



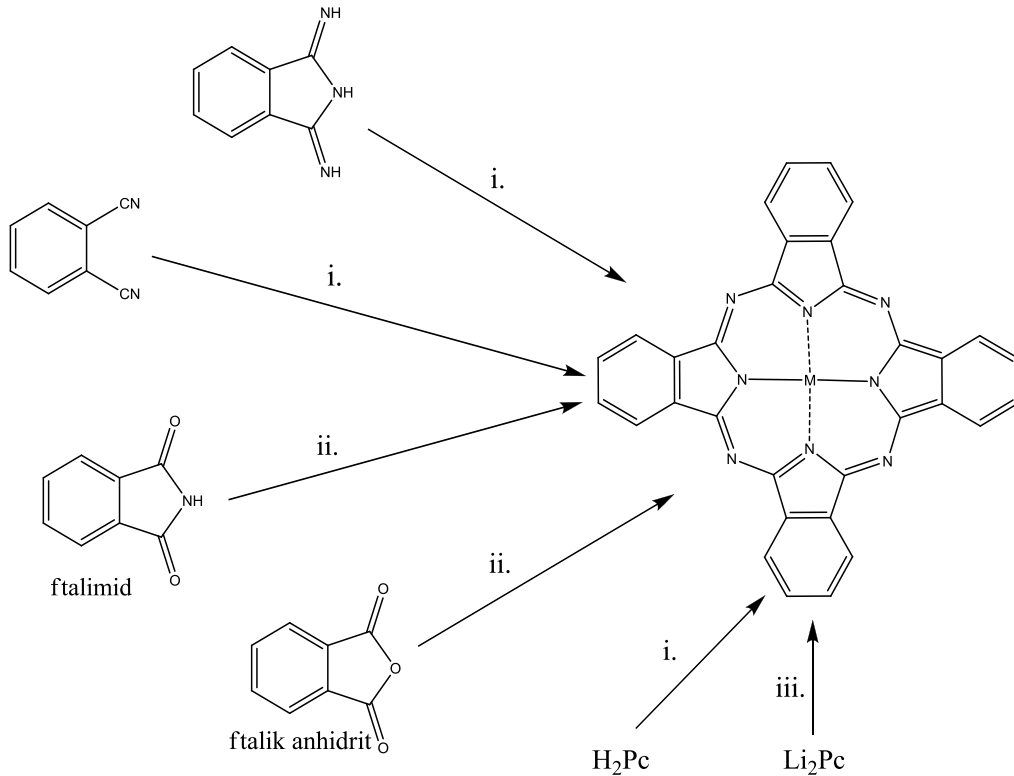
Şekil 2.7: Ftalosiyanin sentezi için bazı başlangıç maddeleri.

Pek çok alanda kullanım alanı bulan ftalosiyaninler, ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisoindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden sentezlenirler (Şekil 2.7). Ftalosiyanin sentezi için, başlangıç maddesinde orto süstitüsyon olmalı ve bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında çift bağ veya kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağın oluşmasını sağlayan bir düzenlenme olması gerekmektedir.

2.9 Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.9.1 Metal içeren ftalosiyaninlerin sentezi

Metalli ftalosiyanin, ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu varlığında sentezlenebilir (Şekil 2.8). Ayrıca MPc, metal tuzu ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da elde edilebilir. Buna ek olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc'nin klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerde, metal tuzuyla gerçekleştirilen reaksiyonundan MPc oluşturulabilir.

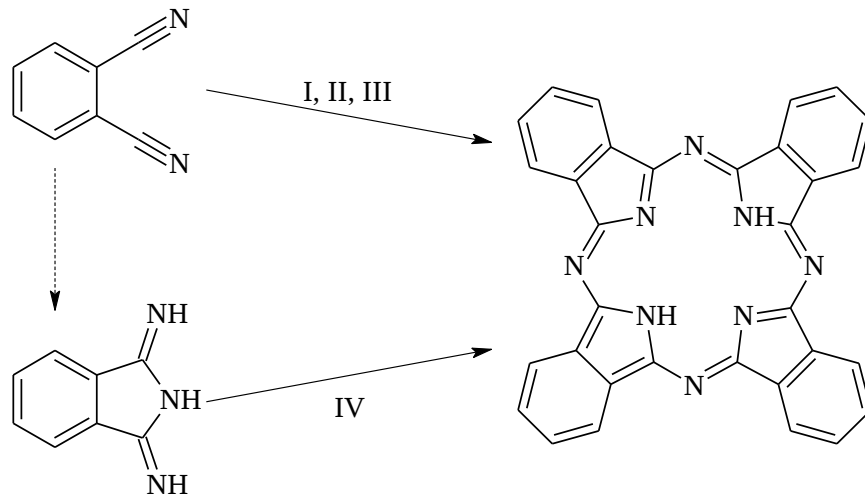


Şekil 2.8: MPc'nin sentez şeması: başlangıç maddeleri ve şartlar, i. metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, ii.üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip çözücü ile ısıtma, iii. metal tuzu ile etanolde ısıtma.

2.9.2 Metalsiz ftalosiyanin sentezi

Metalsiz ftalosiyanin sentezi, metalli ftalosiyaninlerde kullanılan başlangıç maddelerinin büyük çoğunluğunun, metal kullanılmadan siklotetramerizasyona uğratılmasıyla gerçekleştirilebilir. [35].

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 2.9) [35].



Şekil 2.9: Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri.

Metot I: ftalonitril ve bazdan metalsiz ftalosiyanin

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

Metot II: Merkez metal iyonunun çıkartılması ile metalsiz ftalosiyanin

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

Metot III: İndirgeyici kullanılarak ftalonitrilden metalsiz ftalosiyanin

Ftalonitrilden siklotetramerizasyonla metalsiz ftalosiyanın eldesi için iki elektron ve iki proton gerekmektedir. Bu hidrokinon veya 1,2,3,6-tetrahidropiridin gibi uygun organik indirgeyicilerle, ftalonitrilin eridiği sıcaklıkta ($>180\text{ }^{\circ}\text{C}$) sağlanabilir.

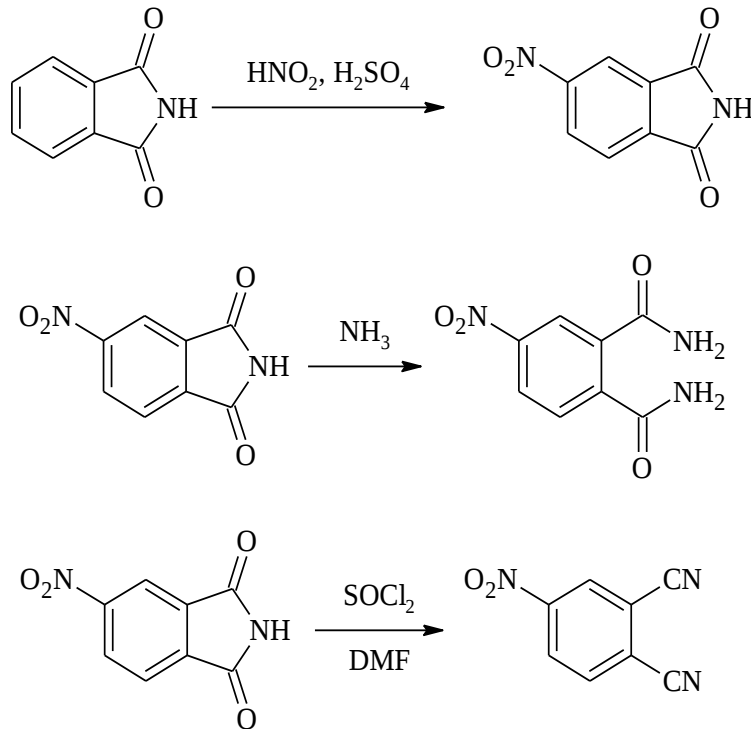
Metot IV: Diiminoizindolinden metalsiz ftalosiyanın

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

2.9.3 Tetrasüstitüe ftalosiyanın sentezi

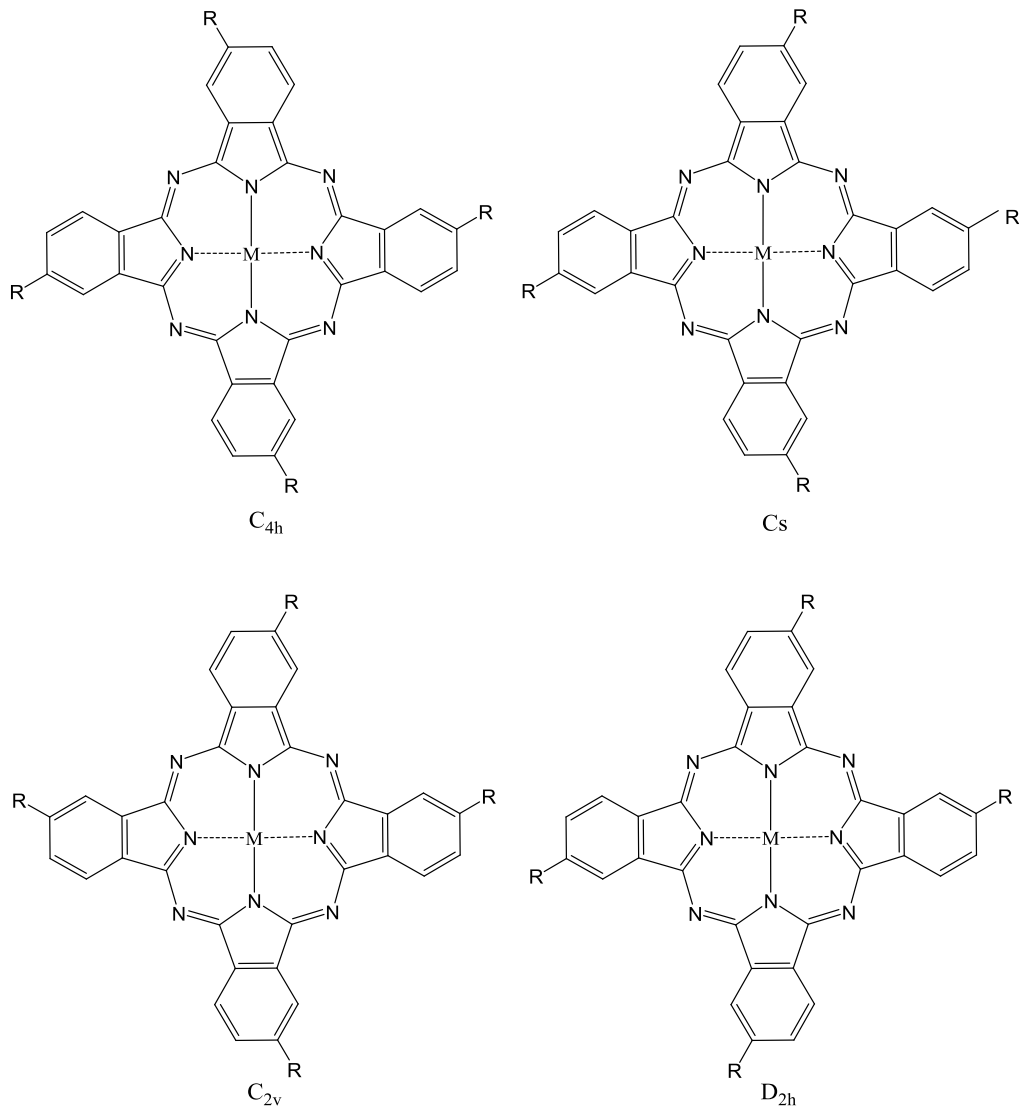
Tetra süstitüe ftalosiyanınler süstitüentlerin makrosiklik yapıdaki pozisyonuna göre periferel ve non-periferel olmak üzere ikiye ayrılır.

Periferel konumda tetrasüstitüe ftalosiyanınlerin 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 2.10) [36]. 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 2.10: 4-nitroftalonitril sentezi.

Tetra-süstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde monosüstitüe 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 2.11). Bu izomerlerin ayrılmasında kromatografik yöntemler kullanılabilmektedir bununla beraber izomer karışımlarını çözünürlük ve agregasyon özelliklerinin birbirine çok benzer olması nedeni ile birbirinden ayırmak genellikle oldukça güçtür. İzomer karışımlarının kristal düzeni çözünürlüğü arttırmaktadır. Bununla beraber çok düzenli hacimli malzeme yada ince film oluşumu için izomer varlığı dezavantaj oluşturmaktadır.



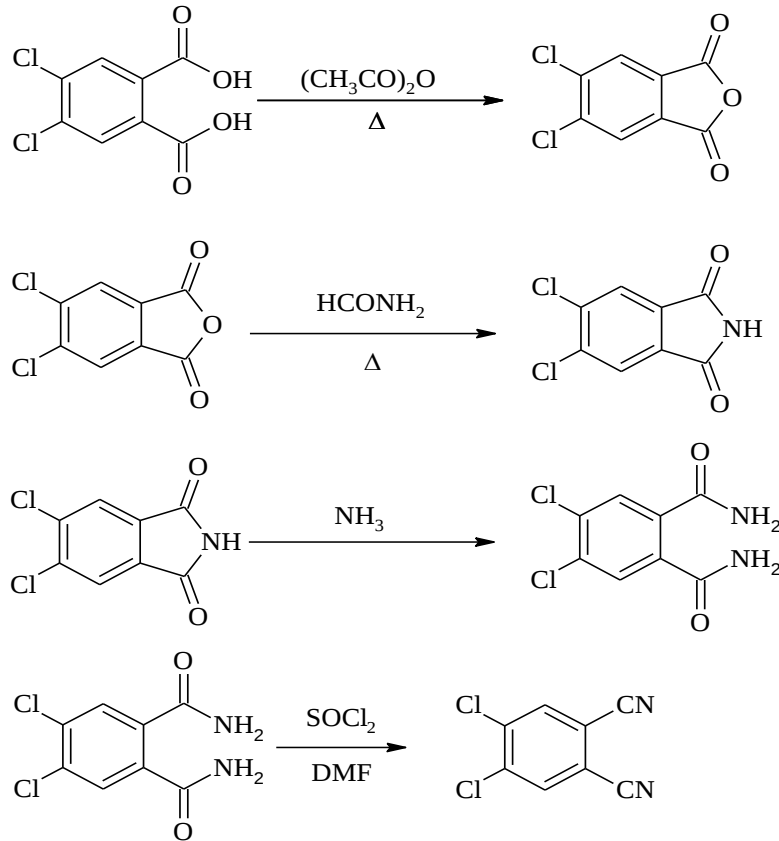
Şekil 2.11: Tetrasüstitüe ftalosiyenin yapısal izomerleri.

Non-periferale tetrasüstitüe ftalosiyenler, periferale tetrasüstitüe türevlerine göre nispeten daha yenidir; bu amaçla 3-nitroftalonitril bileşiği sıklıkla kullanılmaktadır.

2.9.4 Oktasübstitüe ftalosiyenin sentezi

Periferal konumda sekiz adet süstitüent içeren ftalosiyeninler 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 süstitüe edilmekte, ardından Rosenmund-Von Braun sentezi ile benzen halkasına bağlı bromo grupları nitrile dönüştürülmektedir [37].

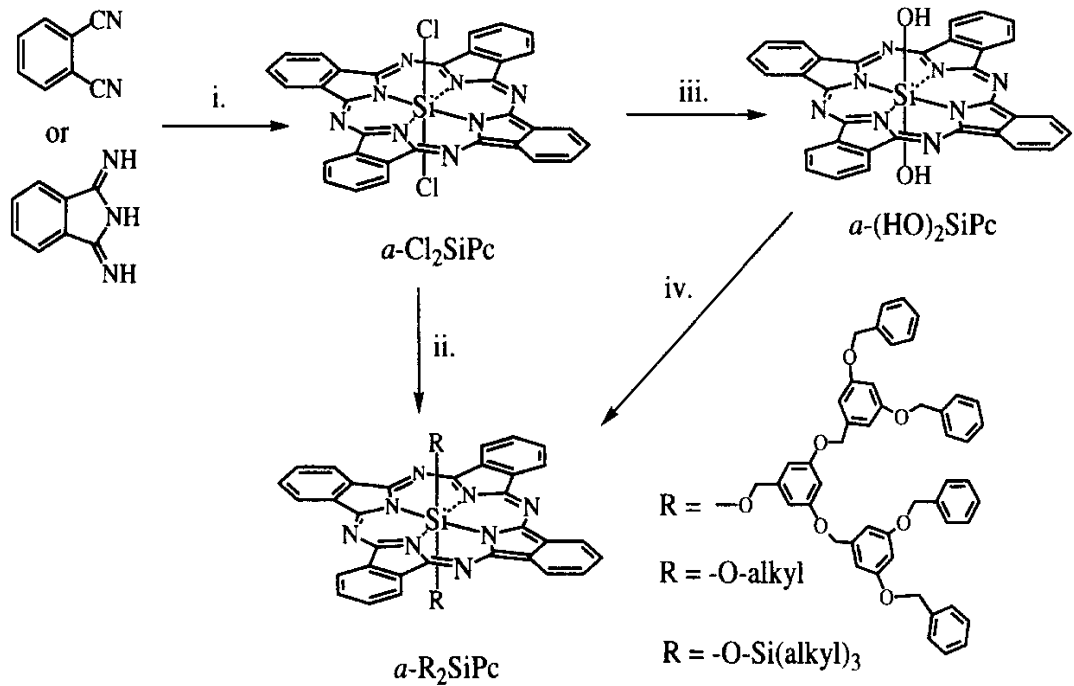
İkinci yöntemin reaksiyon verimi daha yüksek olduğu için daha çok tercih edilmektedir. Bu yöntemde, başlangıç maddesi olarak 4,5-dikloroftalik asitten yola çıkılmakta ve dört adımda 4,5-dikloroftalonitril sentezlenmektedir (Şekil 2.12) [38]. Bu bileşik, 4-nitroftalonitrille aynı koşullarda reaksiyona sokularak disübstitüe ftalonitril türevleri sentezlenmektedir.



Şekil 2.12: 4,5-dikloro ftalonitril sentezi sentezi.

2.9.5 Eksenel olarak süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

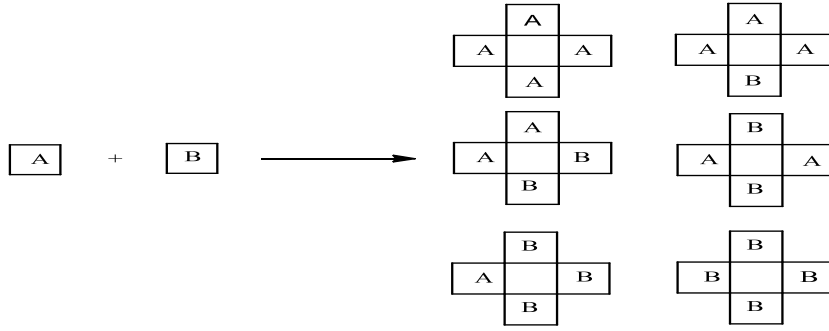
Metalli ftalosiyaninlerin merkezindeki iyonun eksenel konumlarına ligandların bağlanması mümkündür. Eksenel süstitüsyon, çözünürlüğü artırır ve moleküllerin yüz yüze etkileşimini azaltır. Bu nedenle bu tip bileşikler optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilgi çekmektedir. Genelde kovalent bağlı eksenel ligandlar merkez iyonunun yükseltgenme basamağının 3+ veya 4+ olmasını gerektirir. Si, Ge ve Sn içeren ftalosiyaninlerin çok sayıda eksenel süstitüe türevi mevcuttur [39].



Şekil 2.13: Eksenel olarak süstitüe edilmiş silisyum ftalosiyaninlerin sentezi

2.9.6 Asimetrik süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Asimetrik ftalosiyaninlerin sentezinde genellikle A ve B gibi iki farklı başlangıç maddesinden yola çıkılarak AAAA, AABB, ABAB, ABAB, AAAB ve ABAB gibi iki farklı izoindolin ünitesi içeren altı farklı madde karışımı oluşur (Şekil 2.15). Hedeflenen ürünün türüne göre farklı sentez yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyanin yaklaşımı ve polimer destekli sentez yöntemidir.



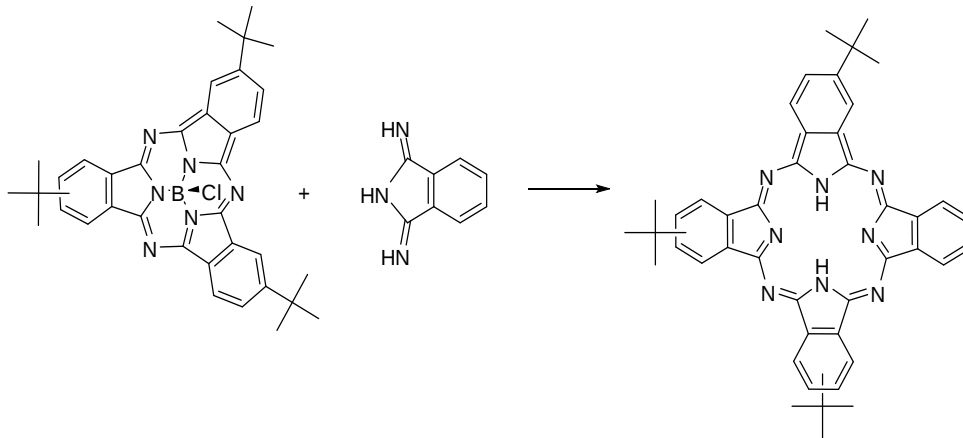
Şekil 2.14: İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyanın sentezi.

2.9.7 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi

Temelde seçiciliği olmayan bu yöntemde altı farklı ürün elde edilmekte, istenilen makro halkayı ayırmak kromatografik teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntem kullanılarak seçilmiş bir ürüne ulaşılamaz, ancak hedeflenen ürünün verimini arttırmaya çalışılır. İstatistiksel kondenzasyon, genellikle bir farklı ve üç aynı izoindol birimlerini içeren (AAAB veya BAAA) ftalosiyanın hazırlanması için kullanılmaktadır [40]. Aynı reaktiviteye sahip iki ftalonitril türevinin 3:1 oranında reaksiyona sokulmasıyla A_4 33 %, A_3B 44 % ve diğer çapraz kondenzasyon ürünleri ise 23 % oranında elde edilirler. Genellikle 3:1 molar oranı istenilen ürün 10-20 % verimle sentezlenmektedir [40].

2.9.8 Subftalosiyanın yöntemi

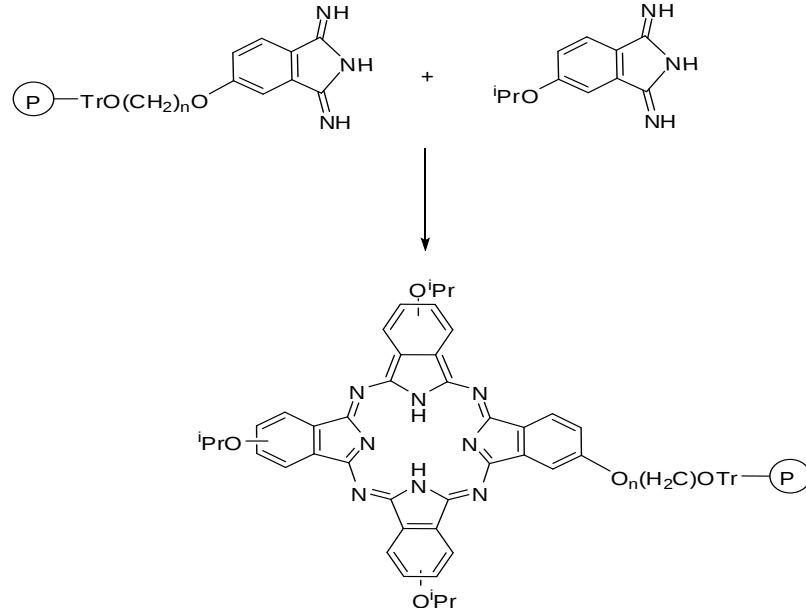
Asimetrik sübstitüe ftalosiyanın hazırlanmasında kullanılan yöntemlerden biride subftalosiyanın yöntemidir [41]. AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyanın sentezi için kullanılan bu yöntem ilk defa Kobayashi ve grubu tarafından 1990 yılında uygulanmıştır (Şekil 2.16) [42].



Şekil 2.15: Subftalosiyanın yöntemi ile asimetrik ftalosiyanın sentezi.

2.9.9 Polimerik destek yöntemi

AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyenin sentezi için kullanılan yöntem Leznoff ve Hall tarafından geliştirilmiştir (Şekil 2.17) [43]. Bu metotta, bir diiminoizindolin veya ftalonitrilin (B) çözünmeyen bir polimere bağlanması sağlanıp farklı bir diiminoizindolin (A) ile reaksiyonu sağlanır. Daha sonra hedeflenen asimetrik yapı polimer desteğinden kopartılır, verim yaklaşık 20-25 % civarındadır.



Şekil 2.16: Polimerik destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyenin sentezi.

2.10 Ftalosiyenin Uygulama Alanları

Ftalosiyenin parlak mavi veya yeşil renkli olmaları, kimyasal kararlılıkları, ısıya ve ışığa karşı dayanıklı olmaları nedeniyle ftalosiyenler ticari alanda kaliteli ürünlerdir. Ftalosiyenlerin kullanım alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

2.10.1 Pigment ve boyar madde olarak kullanımı

İlk defa 1907 yılında A. Braun ve J.Tcherniac tarafından asetik asit ve ftalimit bileşiklerinden *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. 1928 yılında ise İskoçya’da Scottish Dyes Ltd. Şirketi’ nin Grangemouth tesislerinde, ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimit üretimi sırasında yeşilimsi mavi renkte bir yan ürün olarak oluştuğu gözlemlenmiştir. Bakır ftalosiyenin bileşiği Monastral Blue (Manastır Mavisî) ticari ismi ile ilk kez 1930’ların ortalarında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Bakır

ftalosiyaninin çözünür olmaması, kararlı bir yapıya sahip olması ve boyamada gösterdiği üstün kaliteden dolayı bulunduğu ilk yıllarda mavi pigment olarak kullanılmıştır. The New York Times'ın 1935 yılındaki bir sayısında bakır ftalosiyaninin bulunuşu uzun bir aradan sonra yeni bir mavi pigmentin keşfi olarak yorumlanmıştır [44].

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

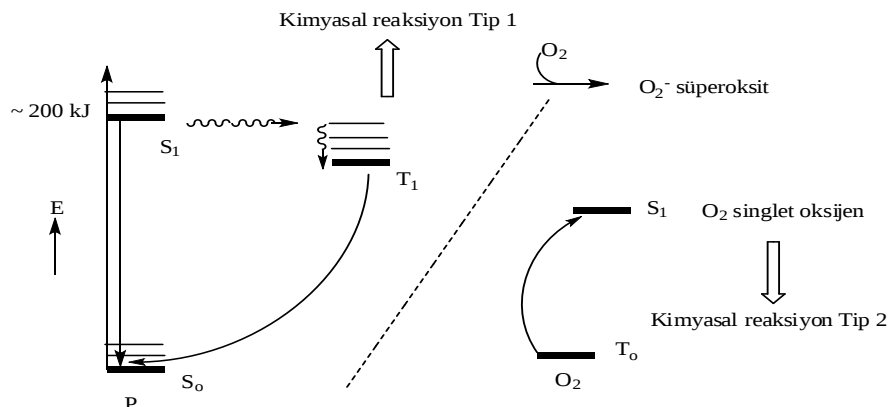
2.10.2 Fotodinamik terapi

Işığın, tek başına veya kimyasal bir madde ile birlikte olan faydalı ve terapik etkisi insanoğlu tarafından uzun yıllardır bilinmektedir. Örneğin solaryum, eski Yunan ve Roma yerli mimarisinin bir örneğidir. Hindistan da ise furokomarin adlı kimyasal maddeyi içeren bitkiler güneş ışığı altında vitiligo denilen bir cilt hastalığının tedavisinde kullanılmaktaydı [45]. Finsen'in fototerapi ile ilgili çalışmaları ışığın modern tıpta da kullanılabileceğinin bir kanıtı olmuştur. Fotodinamik etki ilk olarak Raab tarafından 1900 yılında keşfedilmiştir. 1913 yılında Meyer Betz, fotodinamik etkiyi insan vücudunda gözleyebilmek için kendine 200 mg hematoporfirin enjekte edip güneş ışığına çıktığında yüzünde ve ellerinde birtakım zararların oluştuğunu gözlemiştir. Auler ve Banzer 1942 yılında, porfirin verilmiş denek hayvanını UV ışık altına incelemiştir. Daha sonraki yıllarda Diamond ve grubu hassaslaştırılmış tümörlere görünür ışık ile zarar verilebileceğini tespit ederken, 1976 yılında ilk klinik uygulamalara başlanmıştır. 1993 yılından beri fotofirin Kanada, Amerika, Japonya ve bazı Avrupa ülkelerinde, çeşitli kanser türlerinin tedavisi için kullanılmaktadır. Günümüzde daha etkili fotohissedicilerin keşfi için çalışmalar devam etmektedir.

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

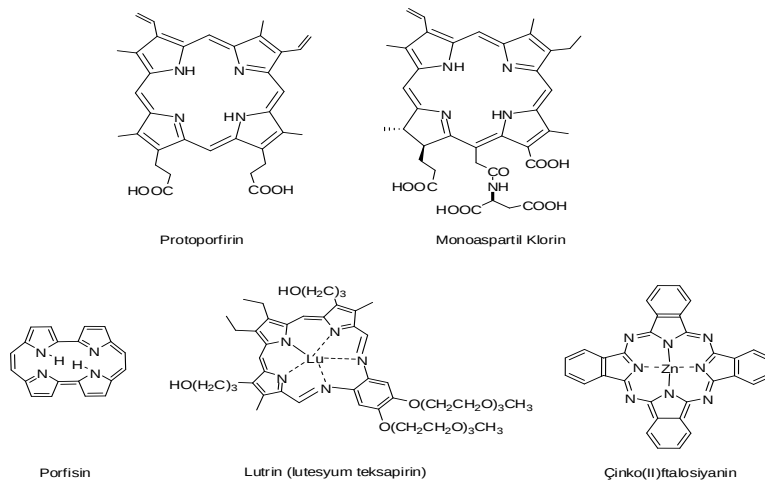
PDT diğer cerrahi, radyoterapi ve kemoterapi yöntemlerinden daha avantajlıdır çünkü ışıkla tedaviyi içeren bu yöntemde yan etkiler yoktur. Ancak tek dezavantajı, fotohissedici sağlıklı hücrede yerleşebileceği için hastanın tedaviden sonra belirli bir süre karanlıkta kalması gerekmektedir.

Dokunun yıkımı için Tip 1 ve Tip 2 olmak üzere iki oksidatif mekanizma bulunmaktadır [46]. Bunlardan Tip 1'de fotohissedici, biomolekülle (veya oksijen) etkileşime girmekte ve hidrojen atomu (veya elektron) radikaller oluşturmak için transfer olmaktadır. Tip 2'de ise fotohissedicinin triplet uyarılmış halinden dioksijen molekülünün triplet ($^3\Sigma_g$) temel haline enerji transferi sonucunda singlet oksijen ($^1\Delta_g$) üretilmektedir (Şekil 2.18).



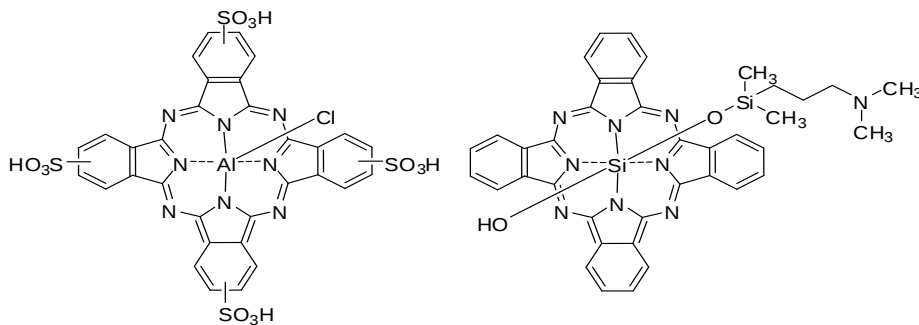
Şekil 2.17: Tip 1 ve Tip 2 mekanizmaları için modifiye Jablonski diyagramı (P=porfirin).

PDT’de genellikle porfirin türü malzemeler kullanılmaktadır. Bu tür bileşikler aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle avantajlıdır. Hematoporfirin (HpD) ve onun daha saf versiyonları olan fotofirin, fotosan ve fotohem gibi birinci jenerasyon olarak adlandırılan bileşikler PDT’de kullanılan ilk maddelerdir. Bu tür birinci jenerasyon fotohissedicilerin üç dezavantajı vardır. Seçiciliklerinin düşük olması, kırmızı bölgede zayıf absorpsiyon yapmaları (dolayısıyla derinlerde bulunan tümörlerin iyileştirilmesi daha zordur) ve fotohissedicilerin kompleks karışımları halinde bulunmasıdır. Sentezlenmekte olan yeni hissedicilerin pek çoğu, porfirin türü bileşikler, ftalosiyaninler, teksafirinler ve porfisinlerden oluşmaktadır (Şekil 2.19).



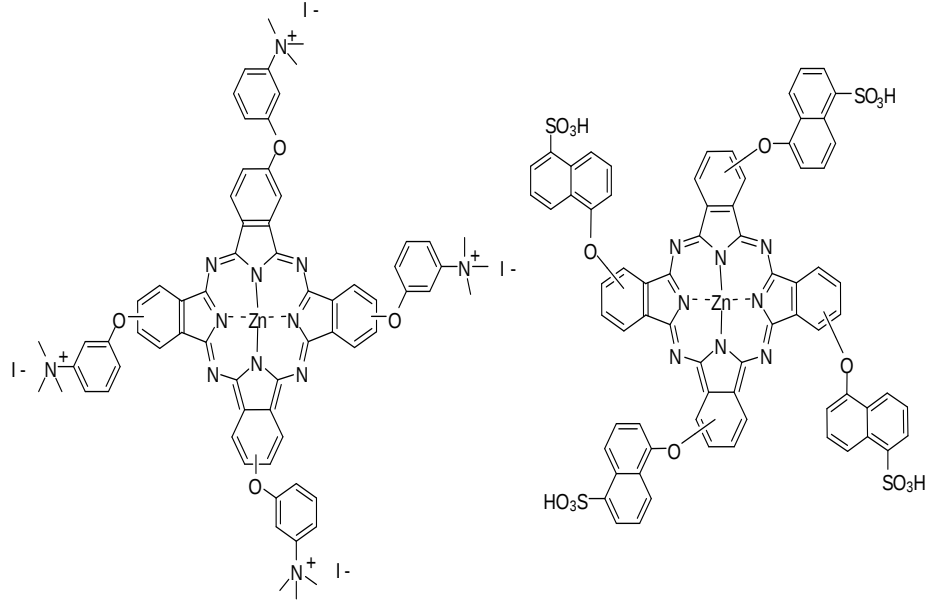
Şekil 2.18: Bazı ikinci jenerasyon fotohissediciler.

Bu grupta yer alan bileşiklerde ikinci jenerasyon fotohissedicilerdir. Ftalosiyaninlerin, çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların fotohissedici kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için silikon, germanyum veya kalay ftalosiyaninlere aksiyel pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferel pozisyonlarından hacimli süstitüentler eklenmektedir (Şekil 2.20).



Şekil 2.19: Aksiyel pozisyonlarında süstitüent taşıyan fotohissedici ftalosiyaninler.

Ayrıca çinko ve aliminyum gibi diamanyetik metaller PDT’de daha fazla tercih edilmektedir (Şekil 2.21). Fotohissedici olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için hem suda hem de yağda çözünebilmesi gerekir. Son yıllarda bu amaca yönelik olarak asimetrik süstitüe ftalosiyeninler sentezlenmektedir.



Şekil 2.20: Fotohissedici çinkoftalosiyeninler.

2.10.3 Katalizör

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

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve grubu tarafından pahalı platin elektrotların yerine MPc ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [47].

Ftalosiyeninler pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedirler. Uygun metaller ftalosiyenin oluşturulduğunda oksijenin reaktivliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen

kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyeninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntem, Merox işlemi olarak bilinir ve yöntemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyenin bağlanmakta ve silikajelden oluşan kolloidal tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyeninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler [47].

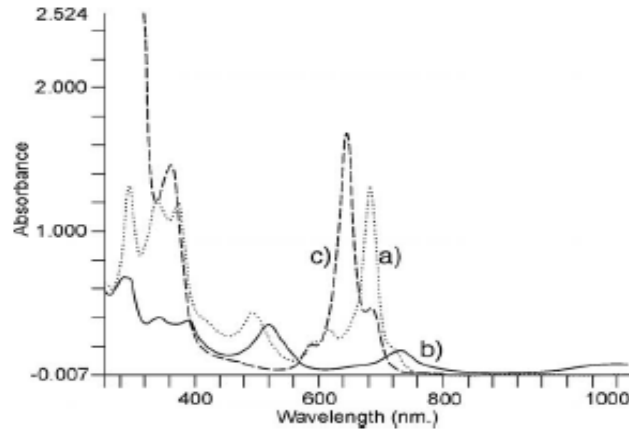
Heterojen reaksiyonlara örnek olarak, kobalt ftalosiyeninli elektrotlar kullanılarak karbondioksitin önce karbonmonoksit daha sonra da karbonmonoksitin metanole indirgenmesi, kükürtdioksitin kalay ftalosiyenin ile yükseltgenmesi ve klorlu aromatiklerin sülfonik asit gruplarına sahip suda çözünür demir ftalosiyenin ile yok edilmesi verilebilir.

2.10.4 Sensör olarak kullanımı

Ftalosiyeninlerin elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesiyle sensör olarak kullanımları sağlanmaktadır. Farklı molekülerin neden olduğu bu değişim farklı metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir [48-52]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli olan ftalosiyeninler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyeninlerin bu konudaki en büyük avantajıdır. Ftalosiyeninler 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 [52-54]. Merkezde bulunan metal atomu veya eksenel pozisyonundaki ligandlar ftalosiyeninlerin kimyasal özelliklerini değiştirebilmektedir. Değişik özelliklere sahip ftalosiyeninlerin sentezlenmesi, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısında artışa neden olmaktadır. Geniş ftalosiyenin ailesi içinde özellikle double-decker ftalosiyeninler, 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.

Ftalosiyanınlerelektron veren veya elektron çeken gazlara maruz kaldığında, UV-Vis spektrumları değişmektedir [48,50,51]. Ftalosiyanınlerin bu özelliklerinden yararlanarak optik gaz sensörleri geliştirilmiştir. Bisftalosiyanın nadir toprak elementleri ile oluşturduğu metalli ftalosiyanınlerin optik özelliklerdeki değişim diğer metal ftalosiyanın 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 [49]. 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 2.22).



Şekil 2.21: Bir LnPc₂'nin UV-vis spektrumu a) nötral yeşil hali b) yükseltgenmiş kırmızı hali c) indirgenmiş mavi hali

2.10.5 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 [55]. Yüksek kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyanınler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanınler 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 [56].

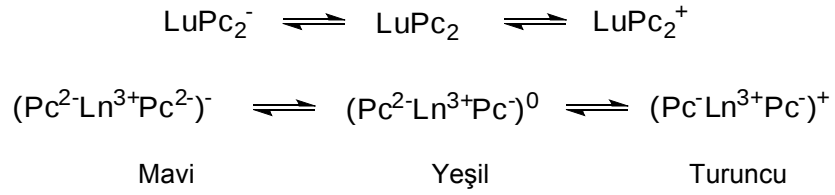
2.10.6 Moleküler yarı iletken olarak kullanımı

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

2.10.7 Elektrokromik görüntüleme

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

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyanimler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında da kullanılmaktadırlar. Nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanim bileşiklerien çok kullanılan elektrokromik ftalosiyanimlerdir. LnPc_2 genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, LnHPc_2 formülü ile gösterilen mavi renkli ürüne geçilebilir. Bisftalosiyaniminin indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^2\text{-LnPc}^{1-}]$ oldukça farklı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanim halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilmektedir [56].



2.10.8 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 farklıdır. 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 ftalosiyanimlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarından kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanim metal kompleksleri diskotik metallomezojenler arasında en çok çalışılmış konulardan birisidir.

Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferik pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik moleküllerden oluşmaktadırlar [57-59]. 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 [60-61]. Dolayısıyla bu tür malzemeler, yarı iletken aletlerde, transistörlerde, güneş hücrelerinde veya ışık yayan diyotlarda kullanım alanı bulmaktadır [62-63]. Ftalosiyanim 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 ftalosiyanimler çok geniş sıcaklık aralığında (> 200 °C) kolon şeklinde mezofazlar oluşturabilmektedirler [64,65]. Merkezdeki π -orbitalleri, elektronları delokalize etmekte ve disk düzlemine dikey halde uzamasına neden olmaktadır. 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 vermektedir.

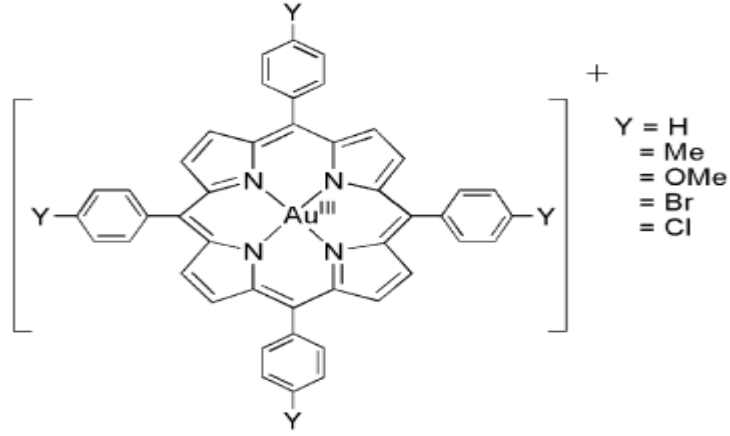
2.11 Tetrapirollerin Altın Kompleksleri ve Özellikleri

Altın genellikle nötr metal yada +1 (d^{10}) yada +3 (d^8) oksidasyon basamakları halinde bulunur. Altın (II) (d^9) geniş kristal alan yarılmasına sahiptir. Bundan dolayı MPc'ler için genellikle kare-düzlemsel yada Jahn-Teller bozuk oktahedral koordinasyon geometrisindedir. Yüksek enerjili $d_{x^2-y^2}$ orbitalinden dolayı paylaşılmamış elektronlar kolaylıkla iyonize olabilirler. Bundan dolayıda paramanyetik altın (II) türleri belli bir oran olmadan altın(I) ve altın(III) türleri haline gelmeye eğilimlidirler [66].

Altın ve kompleksleri biyolojik ve medikal özelliklerinden dolayı büyük bir öneme sahiptir. Altın (III) kompleksleri anti-kanser aktivitelerinden dolayı uzun yıllar boyunca incelenmişlerdir. Çeşitli altın(I) ve altın (III) kompleksleri ile anti kanser aktivitelerine yönelik *in vivo* ve *in vitro* çalışmalar yapılmıştır. Anti kanser aktiviteye sahip altın kompleksleriyle yapılan çalışmaların çoğunda bu bileşiklerin yüksek sitotoksite gösterdiği ve fizyolojik koşullar altında kararsız olduğu belirtilmiştir. Ayrıca çözeltilerdeki düşük stabiliteleri bunların klinik uygulamalarda kullanımını engellemiştir. Altın-ligand koordinasyonu sayesinde, altın(III) iyonları lipofilik katyonlar oluşturmak için kalıp olarak kullanılabilirler [67].

Metal-ligand koordinasyonu sayesinde, altın(I) ve altın(III) iyonları çeşitli fonksiyonel organik ligandlar içeren lipofilik katyonlar olabilirler. Çeşitli klinik araştırmaları ise lipofilik organik katyonların mitokondriyi hedefleyen anti- kanser ilaçlardan olabileceğini göstermiştir. Chi-Ming Che ve çalışma grubunun [67] yapmış oldukları daha önceki çalışmalarında mono katyonik altın(III) bileşiklerini sentezlemek için porfirin içeren düzlemsel tetradentat ligandlar, Schiff bazı ve bis(piridil)karboksamid ligandlar kullanmışlardır. Bu altın(III) bileşikleri düzlemsel yapıları ile organik lipofilik katyonlar olarak davranırlar. Bu sayede de fiziksel koşullar altında daha kararlıdır ve anti- kanser aktiviteleri ile ümit vaadedirler [68].

Ftalosiyaninlere benzer yapıdaki porfirin altın kompleksleri altın(III) kompleksleri olarak elde edilirler ve çözelti içinde kimyasal ya da elektrokimyasal olarak altın (II) bileşiklerine indirgenebilirlerse de izole edilemezler [69].

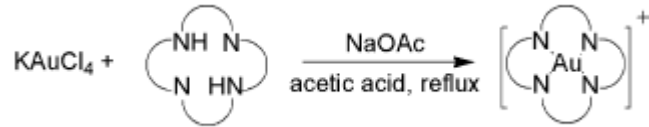


Şekil 2.22: Altın(III) porfirin bileşiklerinin şematik gösterimi

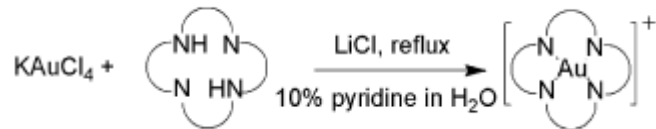
2.11.1 Tetradentat dianyonik ligandlar ile altın(III) bileşikleri

Altın(III) bileşiklerinin sentezi porfirin [70,71-76], shiff bazı [77-79] ve bis(pridil)karboksamid [77,80] ligandları ile literatürde mevcuttur. Bu altın(III) bileşiklerinin sentezinde Fleischer, Jurisson ve Che gruplarının katkıları vardır.

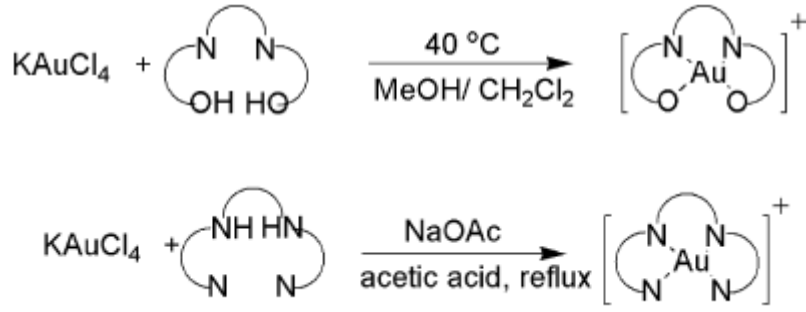
Raymond Wai-Yin Sun, Chi-Ming Che çalışmalarında altın(III) porfirin bileşiğini, porfirin ligandına asetik asit içerisinde sodyum asetat varlığında, $K[Au(III)Cl_4]$ ya da $nBu_4N[Au(III)Cl_4]$ ile muamele ederek sentezlemişleridir. Kolon kromatografisi ile saflaştırdıktan sonra aseton içerisinde LiCl ile reaksiyona sokulur ve %60-70 verimle Cl tuzları olarak altın(III) porfirin bileşikleri saf olarak elde edilmiş olur [67].



Şekil 2.23: Suda çözünen porfirin liganları hariç altın(III) porfirin sentezi için izlenen yol



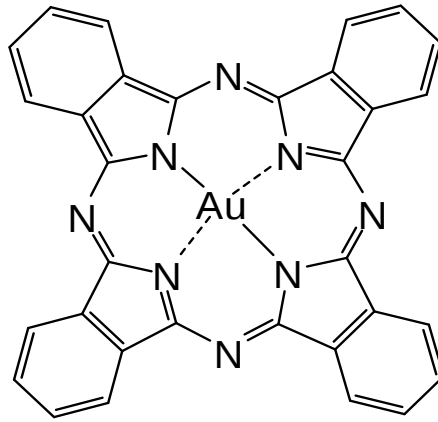
Şekil 2.24: Suda çözünen porfirin liganları ile sentezlenen altın (III) porfirin sentezi için izlenen yol



Şekil 2.25: Schiff bazı ve bis(pridil)karboksamid liganları ile altın(III) sentezi için izlenen yol

2.11.2 Altın(III) ftalosiyanin

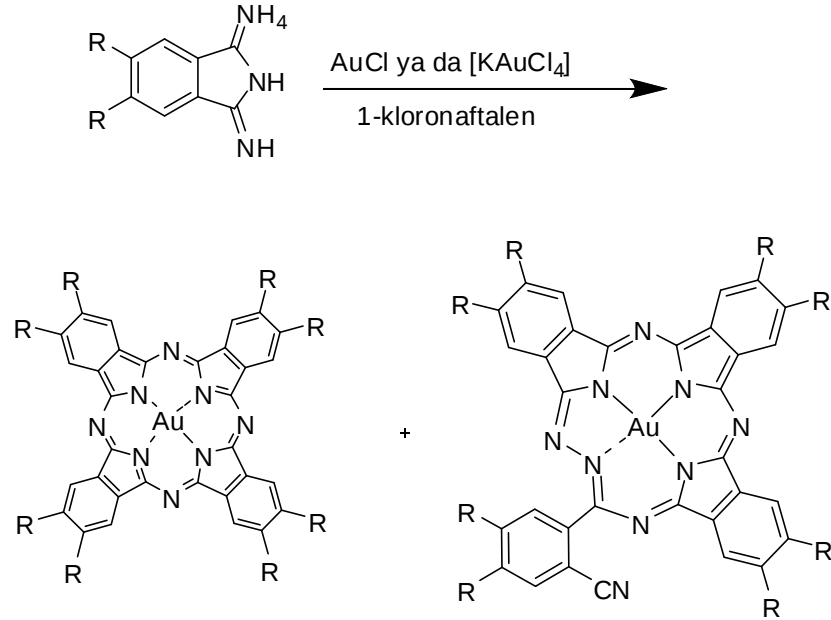
Metalli ftalosiyaninler pigment, mikro elektronikler, dijital-data depolama, kataliz ve PDT gibi uygulamalarıyla geniş kullanım alanına sahip fonksiyonel moleküler maddelerdir [81,82]. Neredeyse bütün geçiş metalleri ile MPc kompleksleri sentezlenmiştir [82,83]. Uygulamalarının önemlerine rağmen bazı MPc kompleksleri az ilgi görmüştür. Buna örnek olan MPc’lerde biride altın ftalosiyanindir. Altın(II) ftalosiyanin bileşiği 1965 [84] yılında substitue olmayan 1,3-diiminoizindolin ve altın tozu yada AuBr ile tepkimeye sokularak sentezlenmiştir. Bileşik paramanyetik altın(II) kompleksinin nadir bir örneğidir [85]. Yapının analizi sadece UV-Vis spektroskopisi ve EPR ile sınırlı kalmıştır [84]. Bütün substitue olmamış metal ftalosiyaninlerde olduğu gibi, düşük çözünürlüğü dolayısıyla başka karakterizasyon ve reaktivitesi ile ilgili çalışmalar yapılamamıştır. Merkez altın iyonunun oksidasyon durumu yapının substitue olmamasından kaynaklı çözünmemesi durumundan daha önceden bulunamamıştır.



Şekil 2.26: Beklenen altın Pc bileşiği

Chemistry a europen journal’da çıkan çalışmada da [86], spektroskopik özellikleri, elektronik yapıları ve merkez iyonun oksidasyon durumunu ve bunun altın(II) ye oranını karşılaştırmak amacıyla daha çözünebilir AuPc’ler sentezlemeyi amaçlamışlardır.

İlgili bileşiğin sentezi için başlangıç maddesi olarak 5,6-disubstitue 1,3diiminoizoidolin seçilmiştir. Çözünebilir altın ftalosiyanın bileşiği amaçlandığından 1,3 diiminoizoidolin p-tert-butilfenil ve p- tert- bütülfeniloksi ile substitue edilmiştir. Altın kaynağı olarak AuCl yada K[AuCl₄] kullanmışlardır. 1,3 diiminoizoidolin ve altın tuzu 1-kloronaftalen içerisinde 200 °C de kondenzasyon reaksiyonu sonucu yeşil ve mavi bileşiklerin karşımından oluşan bir ürün verirler. Bu elde edilen bileşikler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrılabilmişlerdir [86].



Şekil 2.27: Altın kompleksleri.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

İlk kez 1907’ de o-siyanobenzamid’ in sentezi sırasında yan ürün olarak keşfedilmesinden bu yana ftalosiyaninler ve metal türevleri üzerine pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyaninlerin sahip oldukları kimyasal ve termal kararlılıkla birlikte birçok kimyasal ve fiziksel özellik göstermeleri, ftalosiyaninlerin kullanım alanlarını gün geçtikçe arttırmaktadır. Genel olarak, fotoiletkenler, foto dinamik kanser tedavisi, optik bilgi depolama, sıvı kristal, kimyasal sensör ve lazer boyalar gibi alanlarda kullanılmaktadırlar. Pc’lerin kullanımını kısıtlayıcı özellik ya makrosiklik yapının periferik konumlarına yada şayet merkez atomu, üzerine ilave aksiyelligandlar eklenebilme fırsatını veriyorsa bu konumlara, hacimli veya uzun zincirli ligandlar ekleyerek giderilebilir.

Ftalosiyanin molekülünün merkezi, periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonları ile koordine edilebilme özelliğine sahiptirler. Bu özellik sayesinde makromolekülün çok değişik özelliklere sahip olması sağlanabilmektedir. Literatürde Au(III) iyonunun makro moleküller ile oluşturduğu yeni kompleks yapılar görülmüştür. Bu çalışmada da Au(III) ile ftalosiyaninlerin oluşturduğu yeni komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında 4-nitroftalonitril (1) bileşiğinin potasyum karbonat bazı (K_2CO_3) varlığında, DMSO içerisinde oda sıcaklığında azot atmosferi altında hekzantiyol ile reaksiyonu sonucu 4-hekziltiyoftalonitril (2) bileşiği ve yine potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında, DMF içerisinde oda sıcaklığında azot atmosferi altında n-pentanol ile reaksiyonu sonucu 4-pentiloksiftalonitril (3) bileşiği sentezlendi.

Çalışmanın ikinci kısmında (2) bileşiğinin azot (N_2) atmosferi altında DBU ilave edilerek, 144 °C sıcaklıkta, pentanol içerisindeki siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-hekziltiyo)ftalosiyanin bileşiği (4) sentezlendi. Ayrıca bu kısmında (3) bileşiğinin azot (N_2) atmosferi altında DBU ilave edilerek, 144 °C sıcaklıkta, pentanol içerisindeki siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-pentiloksi)ftalosiyanin bileşiği (5)

sentezlendi. Çalışmanın son kısmında hedeflenen 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-hekziltiyo)ftalosiyanimato-Au(III) (**6**) ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-pentiloksi)ftalosiyanimato-Au(III) (**7**) bileşikleri, çalışmanın ikinci kısmında sentezlenmiş olan öncül metalsiz türevlerin (**4,5**) dioksan (C₄H₈O₂) çözücü ortamında, asetik asit (CH₃COOH) ve sodyum asetat (CH₃COONa) tamponu varlığında, altın tuzu K[AuCl₄] ile reaksiyona sokulması ile sentezlenmiştir.

Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR ve MALDI-TOF teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	:	Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi	:	Scinco UV-Vis Spektrometre
^1H NMR	:	Varian Unity Inova 500 MHz

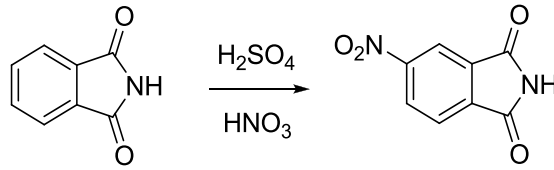
4.2 Kullanılan Maddeler

Sülfürik asit (H_2SO_4), dumanlı nitrik asit (HNO_3), ftalimid, tiyonil klorür (SOCl_2), %32'lik amonyak, sodyum bikarbonat (NaHCO_3), kalsiyum klorür (CaCl_2), potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum sülfat (Na_2SO_4), etanol, metanol, dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), kloroform (CHCl_3), diklormetan (CH_2Cl_2), aseton, hidroklorik asit (HCl), 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undec-7-en (DBU), dioksan($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), THF, toluen, potasyum tetrakloraurat(III) $\text{K}[\text{AuCl}_4]$, sodyum asetat (CH_3COONa), asetik asit (CH_3COOH)

5. DENEYSEL KISIM

5.1 4-Nitroftalimid Sentezi [87]

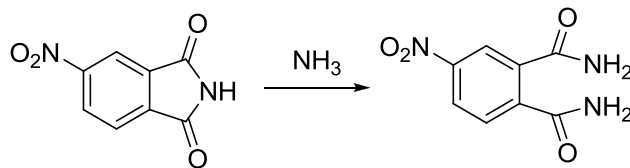
200 mL sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak ftalimid (40 g, 0,272 mol) porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C'yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. Yarım saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C'ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılan reaksiyon karışımı 0 °C'ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkteki çökelti önce süzülür nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır ve yaklaşık 750 mL etil alkolden kristallendirilir. Sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır ve vakumda kurutulur (Şekil 5.1). Verim: 39 g (%75), E.N. 194-196 °C, C₈H₄N₂O₄ (192,13 g/mol).



Şekil 5.1: 4-Nitro ftalimid.

5.2 4-Nitroftalamid [87]

30 g 4-nitro ftalimid 168 mL %32'lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon süresince 4-nitroftalimidin rengi sarı iken 4-nitroftalamid oluştuğunda renk beyazlaşır. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzülür, nötralleşinceye kadar soğuk saf su ve soğuk THF ile yıkanır (Şekil 5.2). Verim: 24 g (% 73), E.N. 197 °C, C₈H₇N₂O₃(179,15 g/mol).



Şekil 5.2: 4-Nitro ftalamid.

5.3 4-Nitroftalonitril (1) [87]

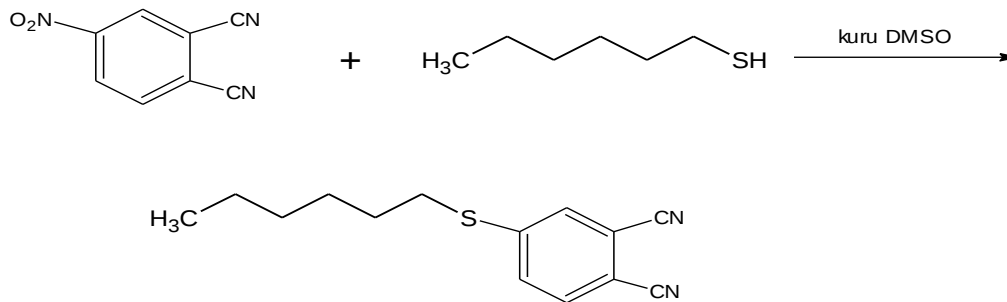
70 mL kuru dimetilformamid üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0 °C ye soğutulur ve 7,3 mL tiyonil klorür iç sıcaklık 5 °C yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 10 g (48 mmol) 4-nitroftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında bu karışıma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



Şekil 5.3: 4-Nitro ftalonitril.

5.4 4-Hekziltiyo Ftalonitril'in Sentezi(2) [88]

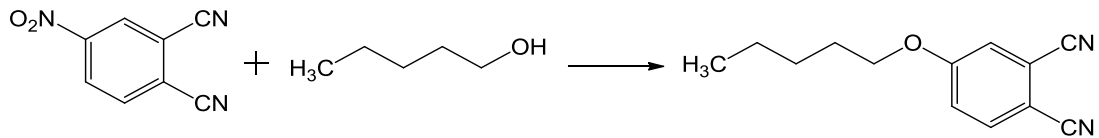
10 mL kuru DMSO üç boyunlu bir balona azot gazı verilerek oda sıcaklığında ilave edilir. Daha sonra 1 g (0.0058 mol) 4-nitroftalonitril ve 0.8 mL (0.0058 mol) hekzantiyol ekleyerek karışım 10 dakika kadar karıştırılır. Daha sonra bu karışıma 1.2 g (0.0087 mol) potasyum karbonat porsiyonlar halinde 2 saat içinde ilave edilir. Kuvvetli ve etkili bir karıştırma ile karışım oda sıcaklığında azot ortamında 16 saat karıştırılır. Bu sırada başlangıçtaki yeşil renk, sarı üzerinden kahverengiye döner. Bu süre sonunda karışım 300 mL buzlu suya dökülür ve yaklaşık 1-1.5 saat buzdolabında bekletildikten sonra süzülür ve saf suyla yıkanarak 70-75 °C de vakum etüvünde kurutulur (Şekil 5.4). $C_{14}H_{16}N_2S$ verim: 1.26 g (%90) E.N. 80 °C



Şekil 5.4:4-Hekziltiyo-ftalonitril'in sentezi

5.5 4-Pentiloksi Ftalonitril Sentezi (3) [89]

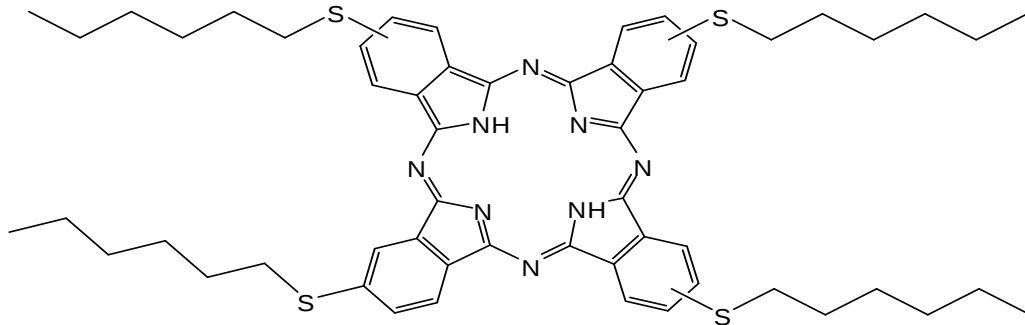
60 mL kuru DMF üç boyunlu bir balona azot gazı verilerek oda sıcaklığında ilave edilir. Daha sonra 2 g (11 mmol) 4-nitroftalonitril ve 8 mL n-pentanol ekleyerek karışım 10 dakika kadar karıştırılır. Daha sonra bu karışıma 2 g (14 mmol) potasyum karbonat porsiyonlar halinde ilave edilir. Kuvvetli ve etkili bir karıştırma ile karışım oda sıcaklığında azot ortamında 72 saat karıştırılır. Bu süre sonunda karışım 200 ml buzlu suya dökülür ve elde edilen süspansiyon CHCl_3 ile ekstrakte edilir. Organik faz kuru madde elde edilene kadar buharlaştırılır (Şekil 5.5). Verim: 1.26 g (%63) $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$



Şekil 5.5: 4-Pentiloksi-ftalonitril'in sentezi

5.6 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-hekziltiyo)ftalosiyenin Sentezi (4) [88]

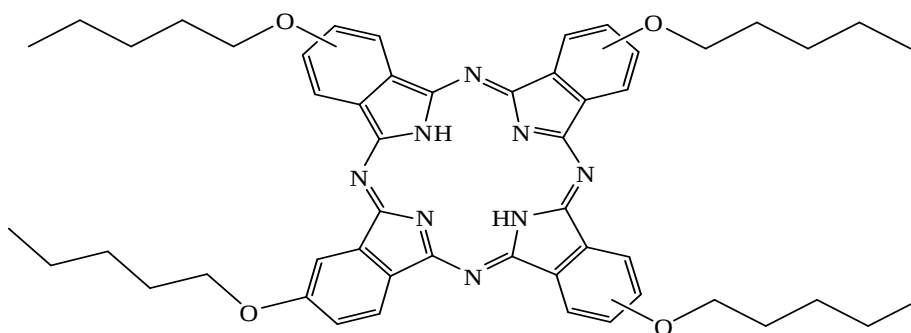
0.244 g (1 mmol) 4-hekziltiyo ftalonitril ve 0.03 g (0.5mmol) DBU, 1mL n-pentanol içinde bir ftalosiyenin tüpü içerisinde çözülür. Bu karışım azot ortamında bir yağ banyosunda $144\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 24 saat karıştırılır. Bu süre sonunda koyu yeşil renkli karışım elde edilir. Bu karışıma 15 mL metanol ilave edilir, karıştırılarak çökme sağlanır ve süzülür. Koyu yeşil renkteki madde sırasıyla 10 mL metanol , 10 mL saf su ve tekrar 5 mL metanol ile yıkanır. TLC ile saflık kontrolü yapılır (Toluen). Son olarak madde kolon kromatografisi (yürütücü: (Toluen)) ile saflaştırıldıktan sonra bir evaporatör ile çözücüsü uzaklaştırılarak kurutulur(Şekil 5.6). $\text{C}_{56}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{S}_4$ verim: 152 mg (% 62.3)



Şekil 5.6: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-hekziltiyo)ftalosiyenin

5.7 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-pentiloksi)ftalosiyenin Sentezi (5)

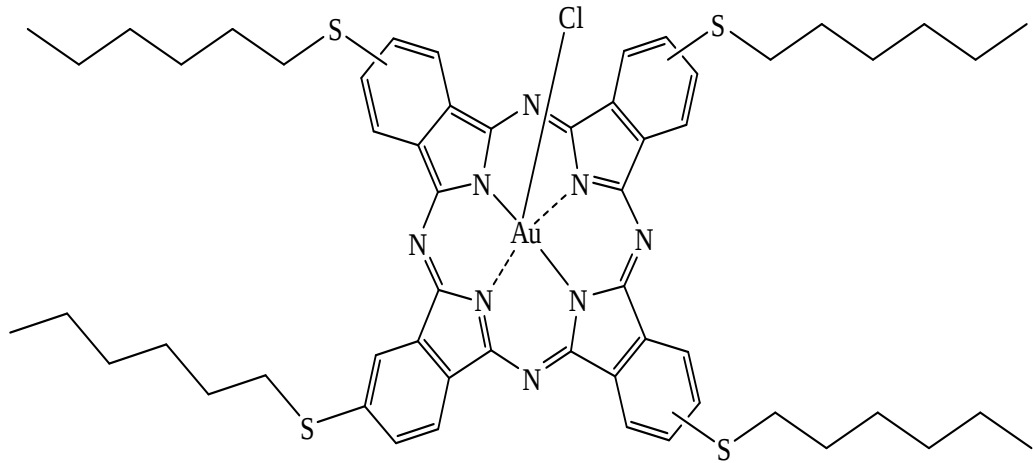
0.214 g (1 mmol) 4-hekziltiyo ftalonitril ve 0.03 g (0.5mmol) DBU, 1mL n-pentanol içinde bir ftalosiyenin tüpü içerisinde çözülür. Bu karışım azot ortamında bir yağ banyosunda 144 °C' ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 24 saat karıştırılır. Bu süre sonunda koyu mavi renkli karışım elde edilir. Bu karışıma 15 mL metanol ilave edilir, karıştırılarak çökme sağlanır ve süzülür. Koyu yeşil renkteki madde sırasıyla 10 mL metanol, 10 mL saf su ve tekrar 5 mL metanol ile yıkanır. Son olarak madde kolon kromatografisi (DCM:metanol (99:1)) ile saflaştırıldıktan sonra bir evaporatör ile çözücüsü uzaklaştırılarak kurutulur (Şekil 5.7). $C_{52}H_{58}N_8O_4$ verim: 112 mg (%52.3)



Şekil 5.7: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-pentiloksi)ftalosiyenin

5.8 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakishekziltiyoftalosiyeninato-Au(III) Sentezi (6)

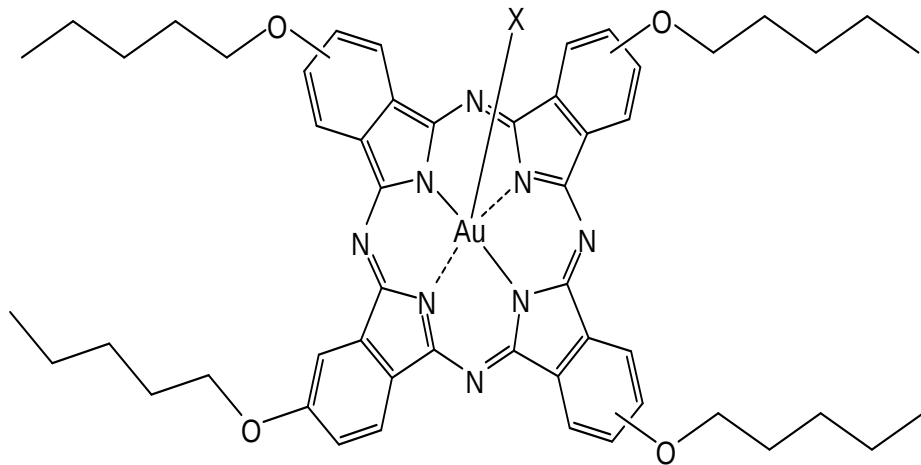
0.024 g (0.064 mmol) $K[AuCl_4]$ ve 0.026 g (0.318 mmol) sodyum asetat 2.5 mL asetik asit içerisinde azot ortamında 80 °C de 15 dk karıştırılır. Karışıma 2.75 mL dioksanda çözülmüş 0.050 g (0.051 mmol) 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakishekziltiyoftalosiyenin damla damla eklenir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra sıcaklık 100 °C' ye yükseltilir ve bu sıcaklıkta 24 saat boyunca refluks edilir. Süre sonunda karışımın rengi koyu yeşilden parlak maviye döner. Karışım önce $CHCl_3$ ile ekstraksiyon yapılır. Organik fazın çözücüsü evaporatör ile uçurulur. Reaksiyona girmeyen metallsiz ftalosiyenin ve elde edilen metalli ftalosiyenini birbirinden ayırmak için kolon kromatografisi (yürütücü: dioksan) ile saflaştırılır. Çözücü evaporatör ile uçurularak katı madde elde edilir (Şekil 5.8). $C_{56}H_{64}N_8S_4Au(III)Cl$ verim: 152 mg (%62.3)



Şekil 5.8: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakishekziltiyoftalosiyanimato-Au(III)

5.9 2(3),9(10),16(17),23(24)- tetrakispentiloksiftalosiyanimato-Au(III) Sentezi (7)

0.020 g (0.053 mmol) $K[AuCl_4]$ ve 0.022 g (0.263 mmol) sodyum asetat 2 mL asetik asit içerisinde azot ortamında 80 °C de 15 dk karıştırılır. Karışıma 2 mL dioksanda çözülmüş 0.022 g (0.026 mmol) 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakispentiloksiftalosiyanimin damla damla eklenir. Bu sıcaklıkta 24 saat boyunca refluks edilir. Karışım önce $CHCl_3$ ile ekstraksiyon yapılır. Organik fazın çözücüsü evaporatör ile uçurulur. Koyu yeşil renkteki madde sırasıyla 10 mL metanol , 10 mL saf su ve tekrar 5 mL metanol ile yıkanır. $C_{52}H_{56}N_8O_4Au(III)Cl$; $C_{52}H_{56}N_8O_4Au(III)CH_3COO$ verim: 152 mg (%62.3)



Şekil 5.9: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakispentiloksiftalosiyanimato-Au(III), X= Cl^- ya da CH_3COO^- .

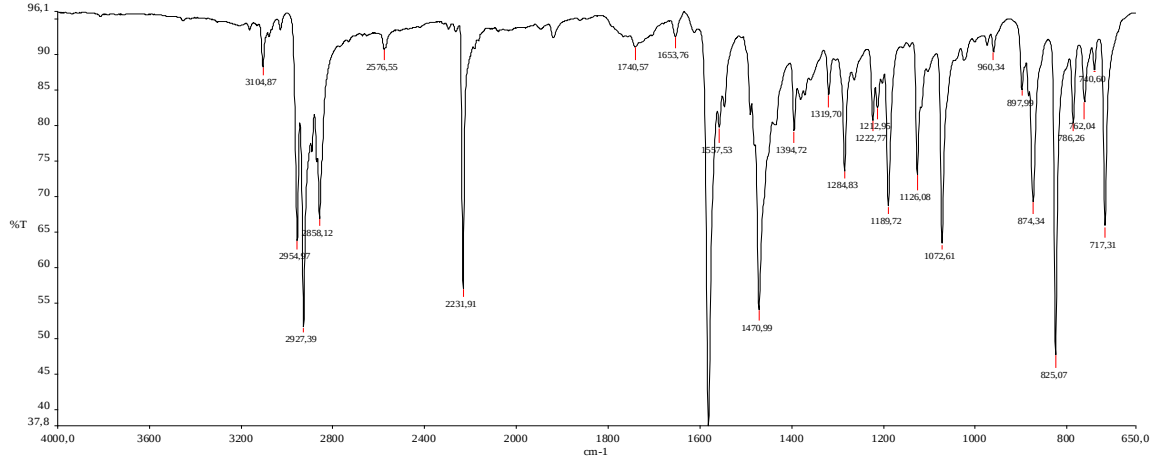
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Tez çalışması üç kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmında hekziltiyo ve pentiloksi sübstitüentleri içeren dinitril türevleri (2) ve (3) baz katalizli ortamda aromatik nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonundan faydalanılarak sentezlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında DBU ve n-pentanol varlığında başlangıç ligandları kullanılarak siklotetramerizasyon reaksiyonları ile simetrik ftalosiyeninler (4) ve (5) elde edilmiştir. Son aşamada ise elde edilen metalsiz ftalosiyeninler dioksanda çözülerek, asetik asit (CH_3COOH) ve sodyum asetat (CH_3COONa) varlığında, altın tuzu $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ kullanılarak (6) ve (7) Au-Pc'ler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı IR, UV-Vis, ^1H NMR, MALDI-TOF gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır.

6.1 4-hekziltiyo-ftalonitril (2) [88]

Organik solventlerde çözünürlüğün iyi olması açısından substituent olarak uzun zincirli hekziltiyo grubu seçilmiştir. Substitueftalosiyenin sentezindeki genel prosedüre uygun şekilde önce substitue ftalonitril türevinin hazırlanması gerekmektedir. Bu amaçla 4- nitroftalonitril ile hekzantiyol kuru DMSO içerisinde K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığında 16 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon sırasında 4-nitroftalonitril bileşiğindeki nitro grubu ile hekzantiyol bileşiğinin aromatik nükleofilik substitüsyonu gerçekleşmiş ve 4-hekziltiyo-ftalonitril (2) bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşik suda çöktürülüp, etil alkolde kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

(2) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde bu bileşiğe ait karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimleri 2231 cm^{-1} 'de tek bir pik halinde gözlenirken, aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimleri 1470 cm^{-1} ve 1597 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca alkil zincirlerine ait alifatik $\text{C}-\text{H}$ pikleri $2954-2858\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülürken, aromatik $\text{C}-\text{H}$ pikleri 3104 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Yine bu bileşiğe ait $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ titreşim piki 825 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

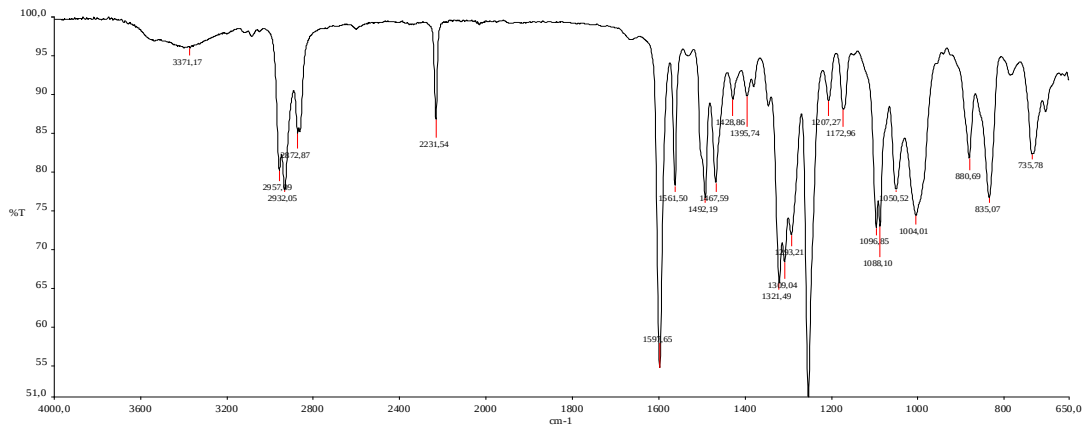


Şekil 6.1: 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

6.2 4-pentiloksi ftalonitril (3) [89]

Dinitril türevinin hazırlanması için yine uzun zincirli bir grup olan pentiloksi grubu seçilmiştir. Bu amaçla 4-nitroftalonitril ile n-pentanol DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığında 72 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon sırasında 4-nitroftalonitril bileşiğindeki nitro grubu ile pentanol bileşiğinin aromatik nükleofilliksubstitüsyonu gerçekleşmiş ve 4-pentiloksi-ftalonitril (3) bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşik buzlu suya dökülüp, $CHCl_3$ ile ekstrakte edilmiştir.

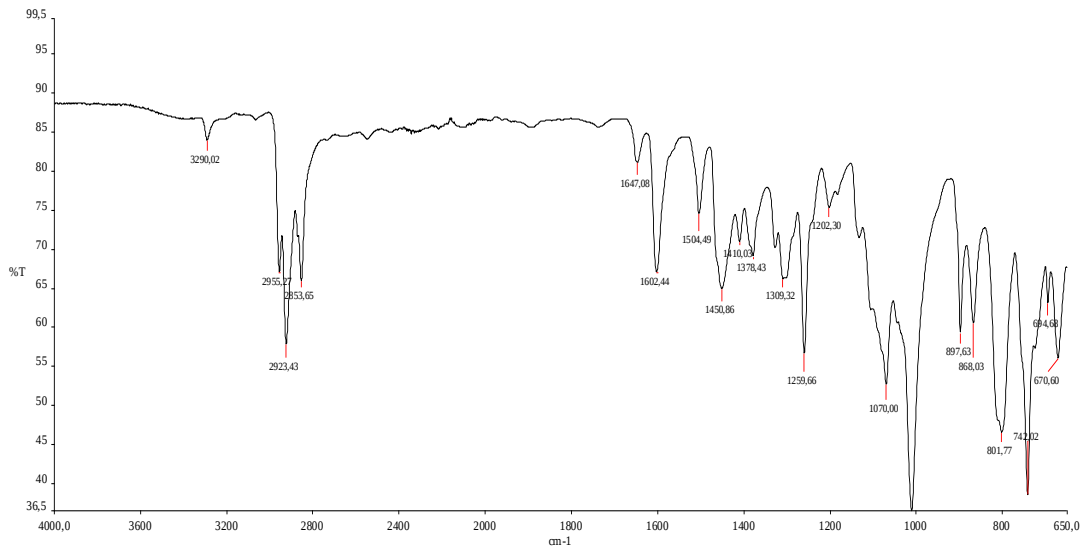
Elde edilen dinitril türevinin (3) IR spektrumu incelendiğinde bu bileşiğe ait karakteristik $C\equiv N$ gerilme titreşimleri 2231 cm^{-1} 'de tek bir pik halinde gözlenmiştir. Ayrıca aromatik $C=C$ ve $C=C-H$ gerilme titreşimleri 1492 cm^{-1} ve 1597 cm^{-1} , alkil zincirlerine ait alifatik $C-H$ pikleri $2957\text{--}2872\text{ cm}^{-1}$ aralığında tespit edilmiştir. Yine bu bileşiğe ait $C-O-C$ eterik gerilme titreşimi 1250 cm^{-1} de gözlenmiştir.



Şekil 6.2: 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

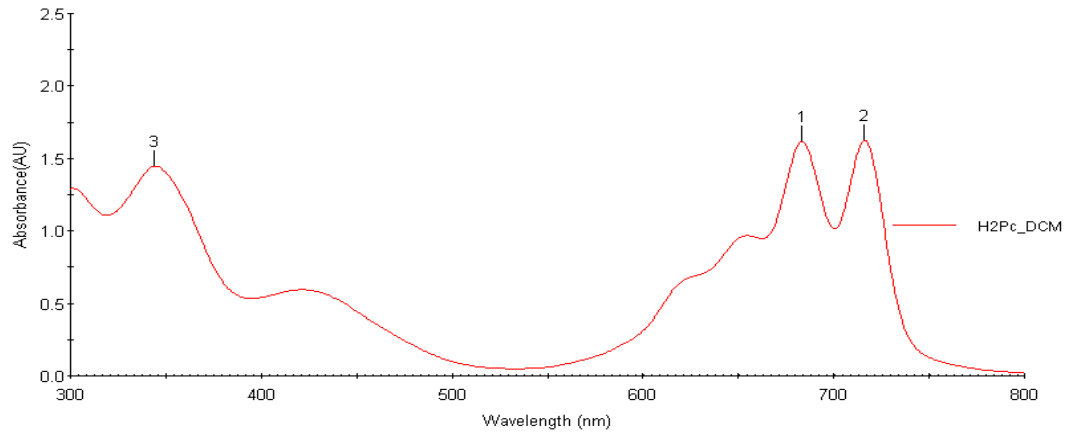
6.3 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-hekziltiyo)ftalosiyenin (4) [88]

Metalsiz ftalosiyeninlerin elde edilme yöntemlerinden biride ftalonitril bileşiğinin yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde, N-donör bir baz (DBU, piridin gibi) ile kaynatılmasıyla sentezlenmeleridir. Bu çalışmada sentezlenen ftalonitril türevlerinden biri olan (2) bileşiğinin azot atmosferi altında pentanol içerisinde DBU varlığında 144 °C’de kaynatılmasıyla hekziltiyo grubu içeren metalsiz ftalosiyenin (4) sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumu incelendiğinde temel farklılık 2231 cm⁻¹ de gözlenen C≡N grubuna ait titreşim pikinin kaybolmasıdır. Bu da siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Ayrıca sentezlenen bileşiğin metalsiz bir ftalosiyenin olduğunu 3290 cm⁻¹ de gözlenen N-H pikinin varlığından anlaşılır.



Şekil 6.3: 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

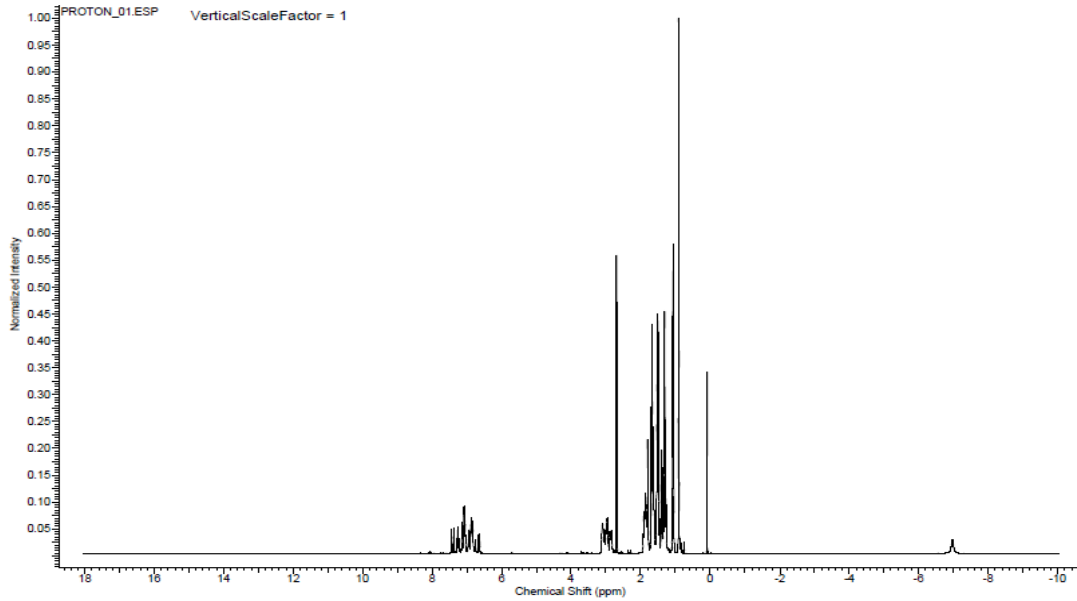
18- π elektronuna sahip ftalosiyeninler, UV-Vis bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler yardımıyla etkin bir şekilde incelenebilmektedir. Diğer bileşiklerin yapı analizinde çok az katkı sağladığı bilinen UV-Vis spektrumları, ftalosiyeninlerin analizinde en önemli araçlardan biri olmuştur. Ftalosiyeninler için 300-400 nm aralığında gözlenen B bandı ve 600-700 nm aralığında gözlenen Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Q bandının bu aralıkta simetrik iki pik halinde bulunması ile ftalosiyenin yapısının metalsiz olduğunu ganlaşılır. (4) bileşiğinin UV-Vis spektrumu DCM içerisinde çekilmiştir ve Q bandları sırasıyla 683 ve 716 nm’dirler. B bandı 350 nm civarındadır.



Şekil 6.4: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.

(4) bileşiğinin $d\text{-CHCl}_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumundayapıya ait karakteristik pikler literatürdeki verilerle uyum içindedir. Aromatik protonlar 6.6-7.4 ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 6.5). Alifatik protonlarda 0.8-2.0 ppm aralığında gözlenmiştir.

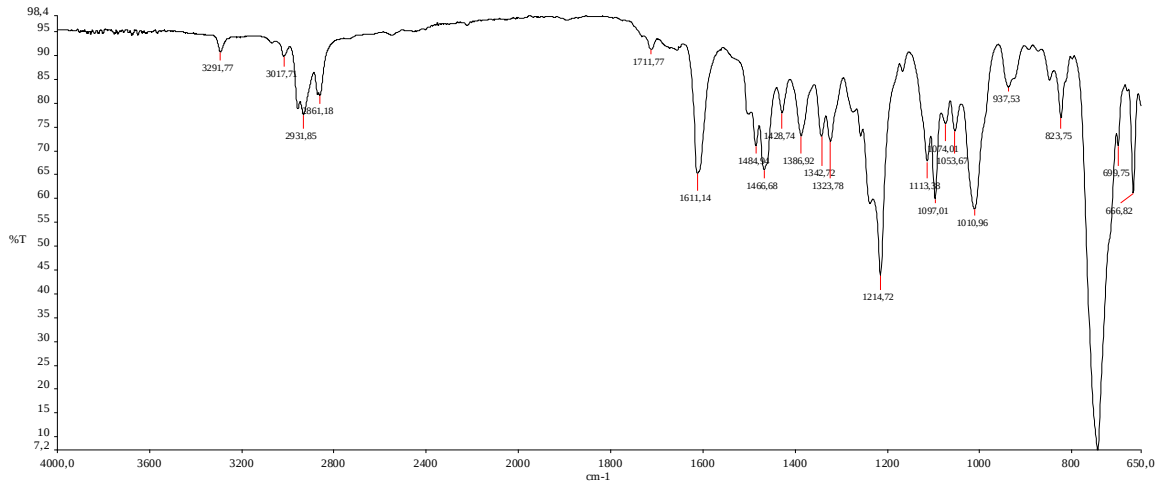
Özellikle bizim için önemli olan metalsiz Pc'ye ait karakteristik N-H'a ait protonun kimyasal kayma değeri beklenildiği gibi manyetik anizotropiden dolayı eksi bölgede yaklaşık -7 ppm de gözlenmiştir. N-H protonu yapının metalsiz bir ftalosiyanin olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.5: 4 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

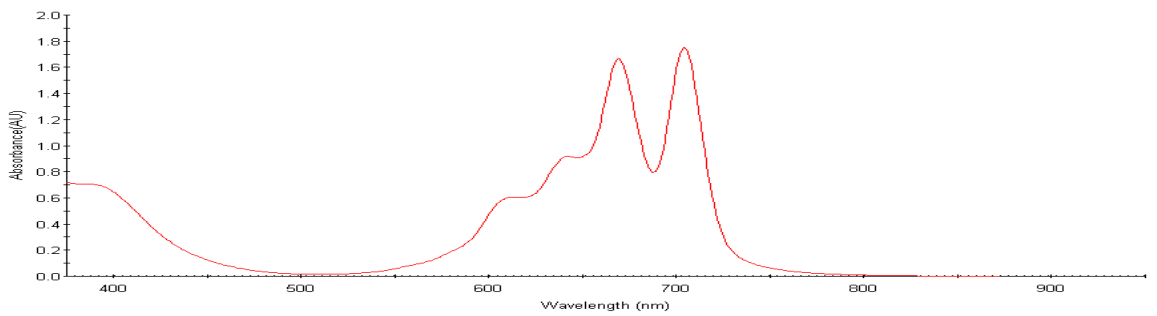
6.4 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-pentiloksi)ftalosiyenin (5)

Başlangıç ligandlarından bir diğeri olan 4-pentiloksiftalonitril (3) bileşiği azot atmosferi altında n-pentanol içerisinde DBU bazı varlığında 144 °C’ de kaynatılmasıyla pentiloksi grubu içeren metalsiz ftalosiyenin (3) sentezlenmiştir (Şekil6.6). Başlangıç ligandının FT-IR spektrumunda 2231 cm⁻¹ de gözlenen C≡N grubuna ait titreşim pikinin kaybolmasından siklotetramerizasyonun gerçekleştiği anlaşılr. Bu da ftalosiyenin oluşumu için en önemli veridir. Ayrıca IR spektrumunda 2931cm⁻¹ civarında alifatik C-H piklerini tespit edilmiştir. Spektrumdaki önemli verilerden biri de 3291 cm⁻¹ N-H gerilme titreşiminin bileşiğin metalsiz ftalosiyenin olduğunu göstermesidir.

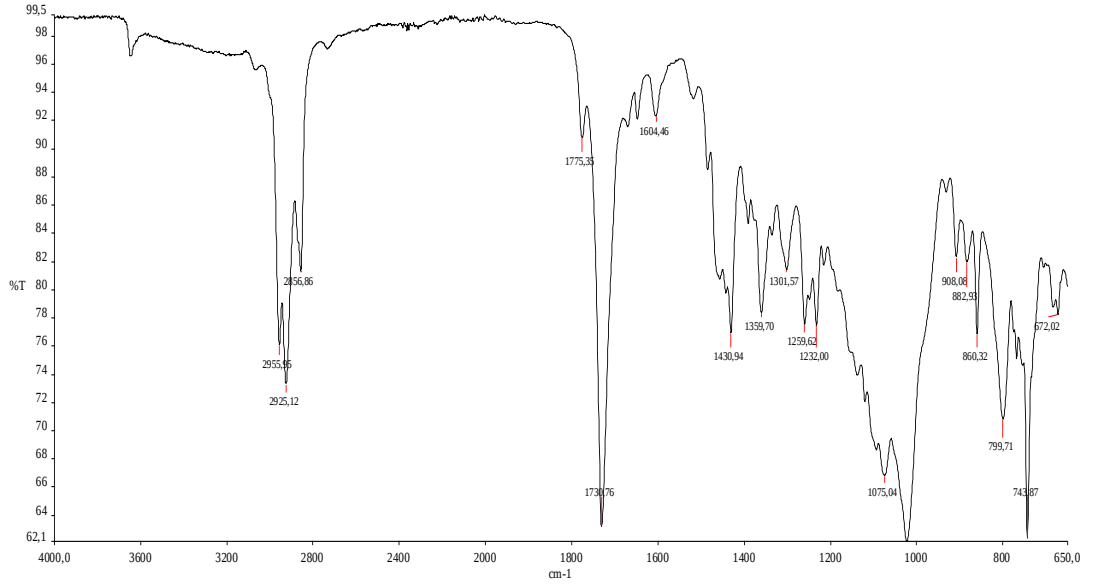


Şekil 6.6: 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Pentiloksi substitue metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin (5) UV-Vis spektrumu DCM içerisinde çekilmiştir. Spektruma bakıldığında Q bandının simetrik olarak yarıldığı görülmüştür. Q bandları sırasıyla 667 ve 703 nm’dirler. Elde edilen bileşiğin metalsiz bir ftalosiyenin olduğunu Q bandındaki simetrik yarılmadan anlaşılmıştır. Bileşiğin B bandı da 350 nm civarındadır.

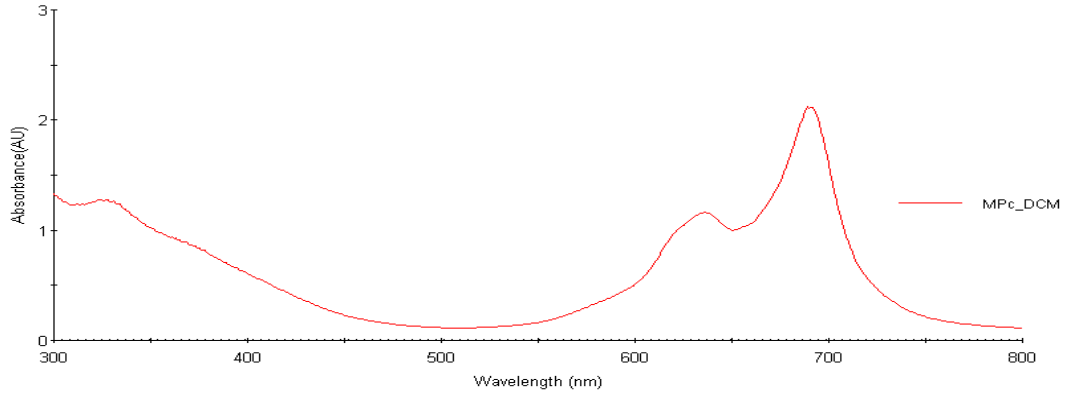


Şekil 6.7: 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



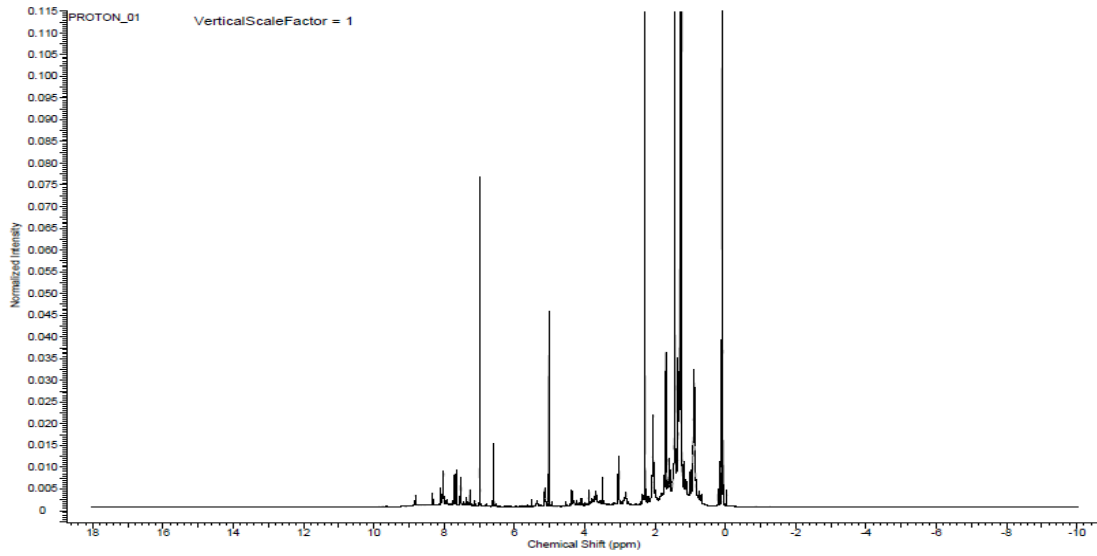
Şekil 6.9: 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Bileşiğin UV-Vis spektrumu DCM içerisinde çekilmiştir ve Q bandı 697 nm'dir. B bandı 350 nm civarındadır. UV-Vis spektrumunda 600-700 nm civarında çıkan Q bandının tek bir pik halinde gözlenmesi sentezlenen bileşiğin metalli bir ftalosiyanın olduğunun kanıtıdır.



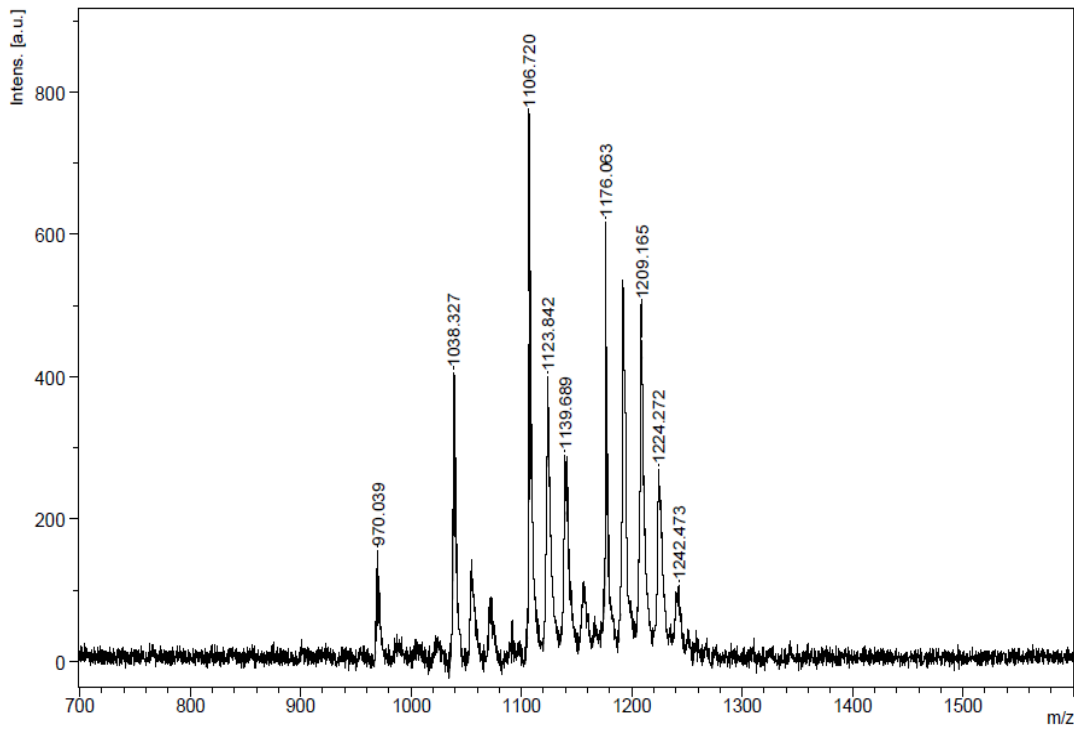
Şekil 6.10: 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.

(6) bileşiğinin d-CHCl₃ içerisinde çekilen ¹H-NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değeri 8.8-6.6 ppm aralığında görülmüştür. Metalsiz ftalosiyanine ait eksi bölgede bulunan N-H protonuna ait pikin kaybolması ftalosiyanın kavitesine metalin yerleştiğini göstermektedir.



Şekil 6.11: 6 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

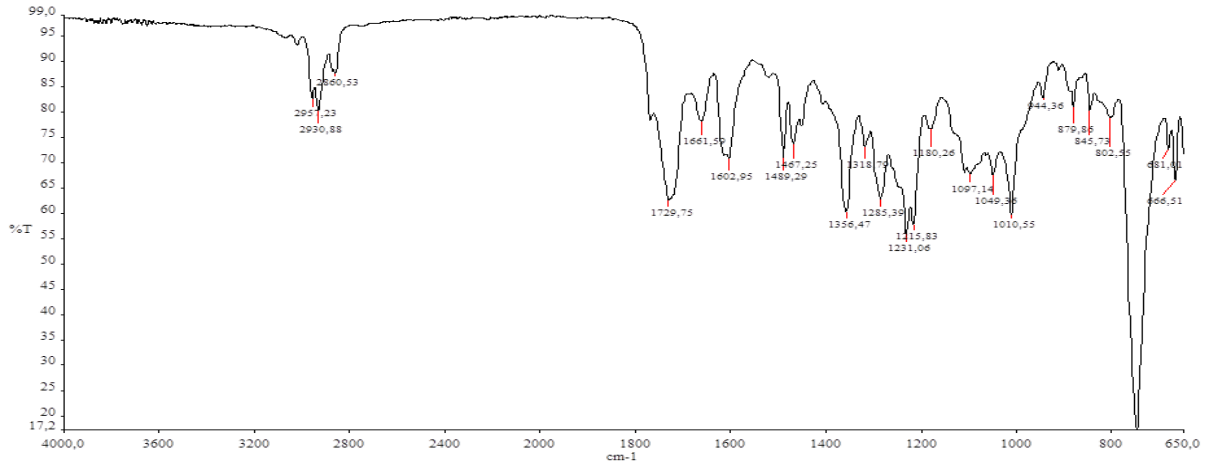
Hekziltiyo-Au(III)Pc'nin MALDI-TOF spektrumu Şekil 6.12'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde yapının varlığını kanıtlayan $[M+2H]^+$ piki 1176.063'de tespit edilmiştir. Ayrıca $[M+Cl]^+$ piki de 1209.165'de görülmüştür. Spektruma bakıldığında yapının varlığını kanıtlayan temel piklerin yanı sıra bir çok parçalanma ürününün pikleride görülmüştür.



Şekil 6.12:6 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.

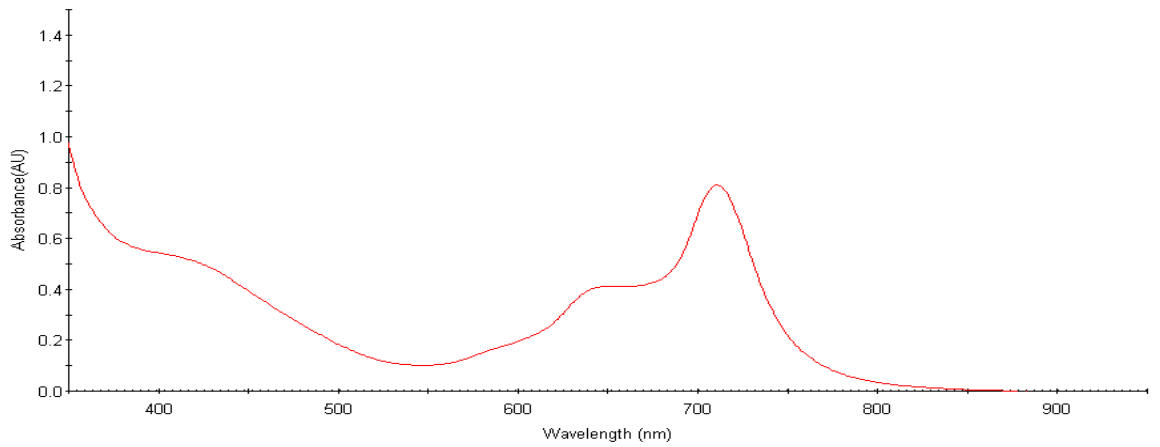
6.6 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-pentiloksi)ftalosiyanimato-Au(III) (7)

2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-pentiloksi) ftalosiyanim (5) dioksan içerisinde çözülerek, asetik asit ve sodyum asetat tamponu varlığında, $K[AuCl_4]$ ile reaksiyona sokularak 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-pentiloksi)ftalosiyanimato-Au(III) (7) sentezlenmiştir. FT-IR spektrumuna bakıldığında 3291 cm^{-1} de gözlenen N-H'a ait titreşim pikinin kaybolması metallsiz ftalosiyanim yapısının metalli ftalosiyanine dönüştüğünü göstermektedir.



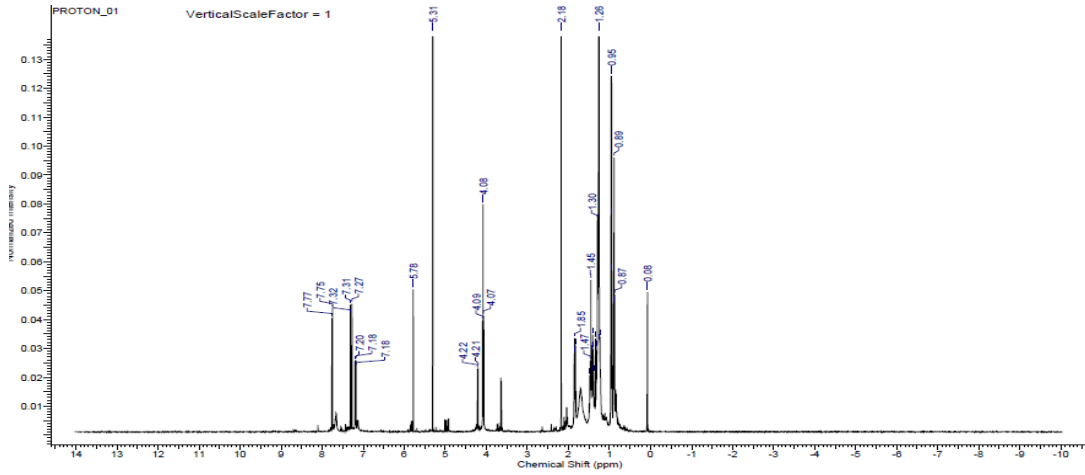
Şekil 6.13: 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

(7) bileşiğinin UV-Vis spektrumu DCM içerisinde çekilmiştir. B bandı 350 nm civarındadır. Q bandı ise 712 nm'dir. Bileşiğin metallsiz ftalosiyanimden metalli ftalosiyanine haline geldiğini Q bandındaki simetrik yarılmının tek bir pike dönmesinden anlaşılmıştır.



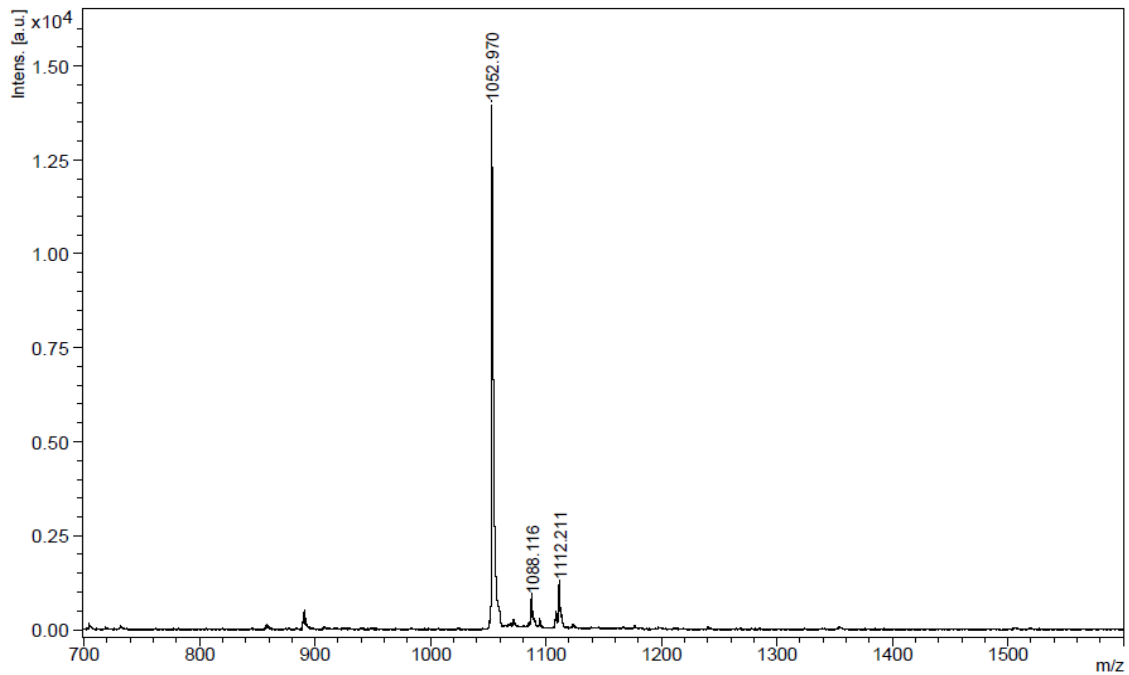
Şekil 6.14: 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.

(7) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.18-7.77 ppm aralığında gözlenmiştir. Metalsiz ftalosiyanine ait olan eksi bölgedeki N-H protonu kaviteye metal yerleşmesinden sonra kaybolmuştur.



Şekil 6.15: 7 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.

Pentiloksi-Au(III)Pc'nin kütle spektrumu Şekil 6.16'da verilmiştir. Spektrum incelendiğinde yapının varlığını kanıtlayan $[\text{M}]^+$ piki 1052.970'de tespit edilmiştir. Ayrıca bileşiğin aksiyel pozisyonuna Cl^- ve CH_3COO^- iyonlarının bağlanmasıyla oluşan yapıların pikleride mevcuttur. Bu pikler sırasıyla 1088.116 ve 1112.211' dir. Kütle spekturumu hedeflenen Pc'nin varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 6.16: 7 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.

KAYNAKLAR

- [1] **Leznoff, C. C., Lever, A.B.P.** (1989) Phthalocyanines Properties and Application, **1**, VCH, Weinheim.
- [2] **Berezin, B.D.** (1978). Coordination Coumpouns of Phorphyrins and Phthalocyanines, Newyork.
- [3] **Braun, A. and Tcherniac, J.** (1907). Uber die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phatamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*,**40**, 2709-2714.
- [4] **De Deisbach, H. and Von der Weid, E.** (1927). Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, **10**, 886-888.
- [5] **Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E and Thomas, A.L. (ICI).** (1929). Scottish Dyes, *United Kingdom Patent*, **No: GB322169**.
- [6] **Eberhardt, W. and Hanack, M.** (1998). Synthesis of hexadecaalkyl-substituted metal phthalocyanines, *Synthesis*, 1760-1764.
- [7] **Hannack, M., Lang, M.** (1994). Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds, *Adv. Mater.*,**6**, 819-833.
- [8] **Schlettwein, D., Wöhrle, D., Jaeger, N.I.** (1989). Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrazinotetraazaporphyrins, *J. Electrochem. Soc.*,**136**, 2882-2886.
- [9] **Dogo, S., Germain, J.P., Maleysson, C., Pauly, A.** (1992). Interaction Of NO₂ with Copper Phthalocyanine Thin-Films .2. Application to Gas Sensing, *Thin Solid Films*, **219**, 251-256.
- [10] **Simon, J., Sirlin, C.** (1989). Mesomorphic Molecular Materials for Electronics, Optoelectronics, Iono-electronics-octaalkyl-phthalocyanine Derivatives, *Pure Apply Chem.*, **61**, 1625-1629.
- [11] **Torre, de la, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T.** (1998). Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *J. Mater. Chem.*,**8**, 1671-1683.
- [12] **Cook, M.J., McKeown, N.B., Simmons, J.M., Thomson, A.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., et al.** (1991). Spectroscopic and X-Ray-Diffraction Study of Langmuir-Blodgett-Films of Some 1,4,8,11,15,18-Hexaalkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)-Phthalocyanines, *J. Mater. Chem.*, **1**, 121-127.
- [13] **Lin, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., Vicente, M.G.H.** (2005). Synthesis and Cellular Studies of Nonagregated Water-Soluble Pthalocyanines, *J. Med. Chem.*, **48**, 1033-1041

- [14] **Boyle, R. W., Leznoff, C. C., Van Lier, J. E.** (1993). Biological-Activities of Phthalocyanines.16.Tetrahydroxy- and Tetraalkylhydroxy-Zinc Phthalocyanines - Effect of Alkyl Chain-Length on Invitro and Invivo Photodynamic Activities, *Br. J. Cancer*, **67**, 1177-1181.
- [15] **Ogunsipe, A., Nyokong, T.** (2005) Photophysical and photochemical studies of sulphonated non-transition metal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*,**173**, 211-220.
- [16] **Kahl, S. B., Li, J.** (1996) Synthesis and Characterization of a Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy, *Inorg. Chem.*,**35**, 3878-3880.
- [17] **Filippis, M. P., Dei, D., Roncucci G.** (2000). Synthesis of a new water-soluble octacationic pthalocyanine derivative for PDT, *Tetrahedron Letters*, **41**, 9143-9147.
- [18] **Sharman, W. M., Kudrevich, S. V., van Lier, J. E.** (1996) Novel water-soluble phthalocyanines substituted with phosphanate moieties on the benzo ring, *Tetrahedron Letters*, **37**, 5831-5834.
- [19] **Zhu, Y. J., Huang, J. D., Jiang, X. J., Sun J. C.** (2006). Novel silicon phthalocyanines axially modified by morpholine: Synthesis, complexation with serum protein and in vitro photodynamic activity, *Inorganic Chemistry Communications*, **9**, 473-477.
- [20] **Torre, G.D.L., Claessens, C.G. and Torres, T.** (2000). Phthalocyanines: The need for selective synthetic approaches, *Eur. J. Org. Chem.*,**16**, 2821-2830.
- [21] **Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel. J., Hanack, M., del Rey, B., Sastre, A. and Torres, T.** (1996). Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties, *Synthesis*, **9**, 1139-1152.
- [22] **Templeton, D.H., Fischer M.S., Zalkin, A. and Calvin, M.** (1971). Structure and chemistry of the porphyrins. The crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated pthalocyanine complex, *J. Am. Chem. Soc.*,**93** (11), 2622-2628.
- [23] **Mooney, J.R.,Choy, C.K., Knox, K. and Kenney, M.** (1975). Determination of the SiPc-O-SiMe bond angle common to the shift reagent compounds $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{PcSiO})_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($x=1-5$) by an induced shift technique and determination of the structure of $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ by x-ray crystallography, *J. Am. Chem. Soc.*,**97**(11), 3033-3038.
- [24] **Lever, A.B.P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P.C. and Ramaswamy, B.S.** (1982). Mapping of the energy levels of metallophthalocyanines via electronic spectroscopy, electrochemistry and photochemistry. In: *ACS Symp. Series*, **201**, 237-252.
- [25] **Hush, N.S., and Woolsey, I.S.** (1971). The electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers, *Mol. Phys.*,**21**, 465.
- [26] **Miller, J. S., Vazquez, C., Calabrese, J. C., Mclean, R. S. ve Epstein, A. J.** (1994),“Cooperative Magnetic Behavior of α -Manganese(III) and β -Manganese(III) phthalocyaninetetracyanoethenide (1/1)”, *Adv. Mat.*,**6**, 217-221.

- [27] **Lee, S., Yudkowsky, M., Halperin, W. P., Ogawa, M. Y. ve Hoffman, B. M.,** (1987), "One- Dimensional Magnetism in Copper Phthalocyanine", *Phys. Rev. B. Cond. Mat.*, **35**, 5003-5007.
- [28] **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.
- [29] **Kalkan, A.** (2003). Yeni bir Ftalosiyenin Porfirazin Hibrit Bileşiminin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [30] **Stillman, M.J., Nyokong, T.** (1989) in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, eds. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, VCH Publishers, New York, **1**.
- [31] **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.
- [32] **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.
- [33] **Özçeşmeci, İ., Okur, A. İ., Gül, A.** (2007). New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthio) functionalities, *Dyes and Pigments*, **75**, 3, 761-765.
- [34] **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.
- [35] **Weiss, R., Fischer, J.** (2003). *The Porphyrin Handbook*, **15**, 63-67.
- [36] **Young, J. G., Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines, *Journal of Organic Chemistry*, **55**, 7, 2155-2159.
- [37] **Weiss, R., Fischer, J.** (2003). *The Porphyrin Handbook*, **15**, 19-26.
- [38] **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.
- [39] **McKeown, N.B.** (1998). Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Press. Cambridge*.
- [40] **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.

- [41] **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.
- [42] **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.
- [43] **Leznoff, C. C., Hall, T. W.** (1982). The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Letters*, **23**, 30, 3023-3026.
- [44] **Thomas, A.L.** (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida.
- [45] **Bonnet, R.** (1995). Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy, *Chem. Soc. Rev.*, **24**, 19-33.
- [46] **Bonnet, R.** (2000). *Chemical Aspects of Photodynamic Therapy*, Gordon and Breach Science, Amsterdam.
- [47] **Thomas, A.L.**, (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida.
- [48] **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.
- [49] **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.
- [50] **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.
- [51] **Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P., Valli, L.** (1999). Gas sensitivity measurements on NO₂ sensors based on copper(II) tetrakis(n-butylaminocarbonyl)phthalocyanine LB films, *Langmuir*, **15**, 5, 1748-1753.
- [52] **Roberts, G.G.** (1990). *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Pres, New York.
- [53] **Mukhopadhyay, S., Hogarth, C. A.** (1994). Gas-sensing properties of phthalocyanine langmuir-blodgett-films, *Advanced Materials*, **6**, 2, 162-164.
- [54] **Petty, M.C.** (1996). *Langmuir-Blodgett Films*, Cambridge University Pres., Cambridge.
- [55] **Emmelius, M., Pawlowski, G., Vollmann, H. W.** (1989). Materials for optical-data storage, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **28**, 11, 1445-1471.

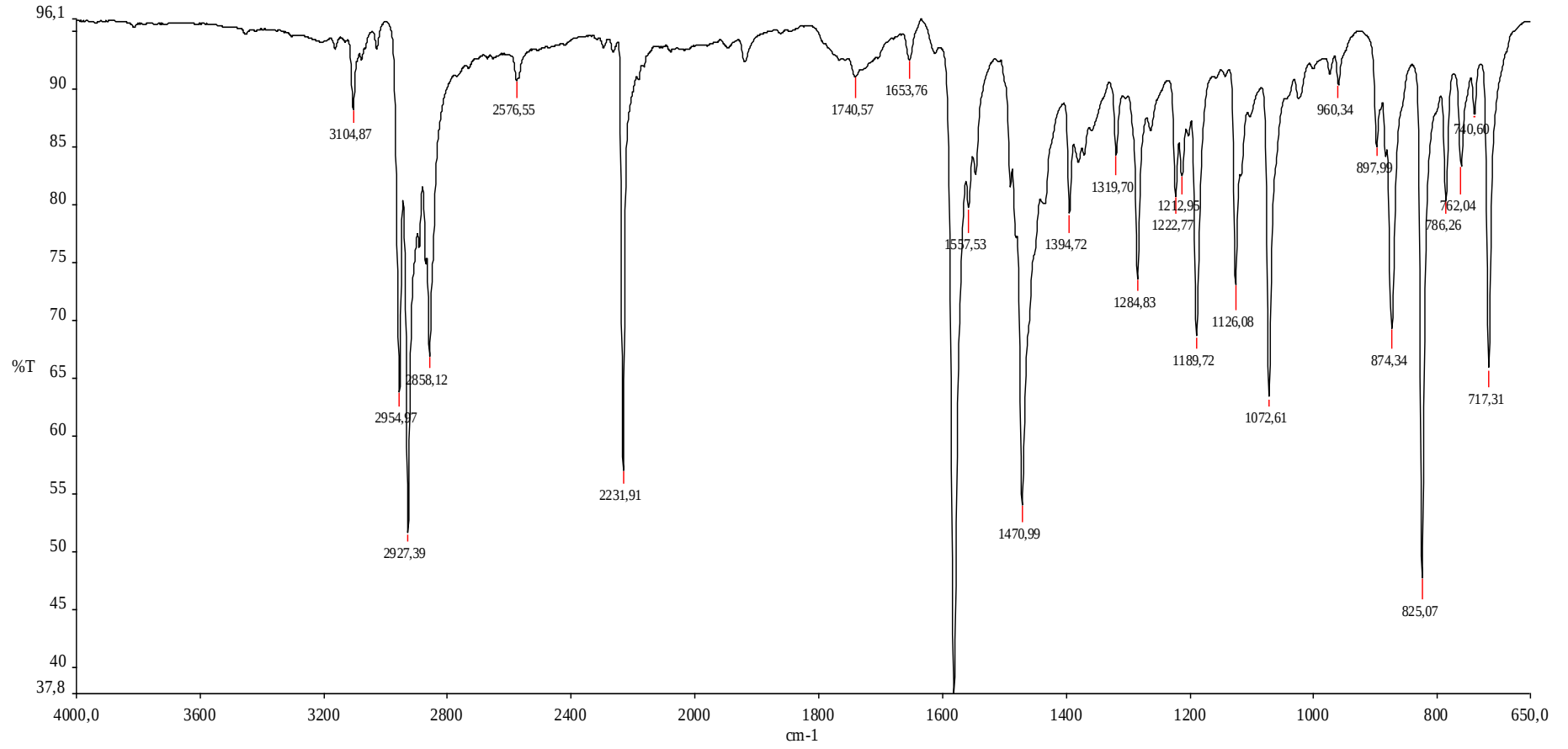
- [56] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.** (1988). Synthesis, structure, and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, **27**, 7, 1287-1291.
- [57] **Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K., Suresh, K. A.** (1977). Liquid-crystals of disc-like molecules, *Pramana*, **9**, 5, 471-480.
- [58] **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-&.
- [59] **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.
- [60] **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.
- [61] **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.
- [62] **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.
- [63] **Schmidt-Mende, L., Fichtenkotter, 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.
- [64] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D., Weber, P.** (1982). Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines - toward liquid-crystalline one-dimensional conductors, *Journal of the American Chemical Society*, **104**, 19, 5245-5247.
- [65] **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.
- [66] **Laguna, A., Laguna, M.** (1999). Coordination chemistry of gold(II) complexes, *Coord. Chem. Rev.*, **193-195**, 837-856.
- [67] **Che, C.M., Sun, R.W.Y.** (2009). The anti-cancer properties of gold(III) compounds with dianionic porphyrin and tetradentate ligands, *Coordination Chemistry Reviews*, **253**, 1682-1691.
- [68] **Che, C.M., Sun, R.W.Y.** (2011) Therapeutic applications of gold complexes: lipophilic gold(III) cations and gold(I) complexes for anti-cancer treatment, *Chem. Commun.*, **47**, 9554-9560.

- [69] **Kadish, K. M., Ou, W. E. Z., Shao, J., Sintic, P. J., Ohkubo, K., Fukuzumi, S., Crossley, M.J.** (2002). Evidence that gold(III)porphyrins are not electrochemically inert: facile generation of gold(II) 5,10,15,20-tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl) porphyrin *Chem. Commun.*, 356-357.
- [70] **Che, C.-M., Sun, R.W.-Y., Yu, W.-Y., Ko, C.-B., Zhu, N., Sun, H.** (2003). Gold(III) porphyrins as a new class of anticancer drugs: cytotoxicity, DNA binding and induction of apoptosis in human cervix epitheloid cancer cells, *Chem. Commun.*, 1718.
- [71] **Fleischer, E.B., Laszlo, A.** (1969). Synthesis of a gold porphyrin, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 373.
- [72] **Timkovich, R., Tulinsky, A.** (1977). Coordination and geometry of gold in chloro(.alpha.,.beta.,.gamma.,.delta.-tetraphenylporphinato) gold(III) *Inorg. Chem.* **16**, 962.
- [73] **Jamin, M.E., Iwamoto, R.T.** (1978). Gold porphyrin complexes. Evidence for electrochemically inert gold (III) *Inorg. Chim. Acta*, **27**, 135.
- [74] **Antipas, A., Dolphin, D., Gouterman, M., Johnson, E.C.** (1978). Porphyrins. Redox potentials, charge transfer transitions, and emission of copper, silver, and gold complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 100, 7705.
- [75] **Ou, Z., Kadish, K.M., Shao, W.E.J., Sintic, P.J., Ohkubo, K., Fukuzumi, S., Crossley, M.J.** (2004). Substituent Effects on the Site of Electron Transfer During the First Reduction for Gold(III) Porphyrins, *Inorg. Chem.* **43**, 2078.
- [76] **Abou-Gamra, Z., Harriman, A., Neta, P.** (1986) Redox chemistry of gold(III) porphyrins in water *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **282**, 2337.
- [77] **Barnholtz, S.L., Lydon, J.D., Huang, G., Venkatesh, M., Barnes, C.L., Ketring, A.R., Jurisson, S.S.** (2001). Syntheses and Characterization of Gold(III) Tetradentate Schiff Base Complexes. X-ray Crystal Structures of [Au(sal₂pn)]Cl·2.5H₂O and [Au(sal₂en)]PF₆, *Inorg. Chem.*, **40**, 972.
- [78] **Sun, R.W.-Y., Yu, W.-Y., Sun, H., Che, C.-M.** (2004). In Vitro Inhibition of Human Immunodeficiency Virus Type-1 (HIV-1) Reverse Transcriptase by Gold(III) Porphyrins *Chem. Bio. Chem.* **5**, 1293.
- [79] **Lo, V.K.-Y., Liu, Y., Wong, M.-K., Che, C.-M.** (2006). Gold(III) Salen Complex-Catalyzed Synthesis of Propargylamines via a Three-Component Coupling Reaction, *Org. Lett.*, **8**, 1529.
- [80] **Cheung, T.-C., Lai, T.-F., Che, C.-M.** (1994). Spectroscopic properties and crystal structure of a gold(III) amide complex: [Au(HL)(Cl₂) (H₂L = 2,2'-bis(2-pyridylcarboxyamide)-1,1'-binaphthyl), *Polyhedron*, **13**, 2073.
- [81] **Leznoff, C. C., Lever, A. B. P.** (1989) Phthalocyanines: Properties and Applications, **1-4**, Wiley, New York.
- [82] **McKeown, N. B.** (1998). Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure, and Function, *Cambridge University Press*, Cambridge.

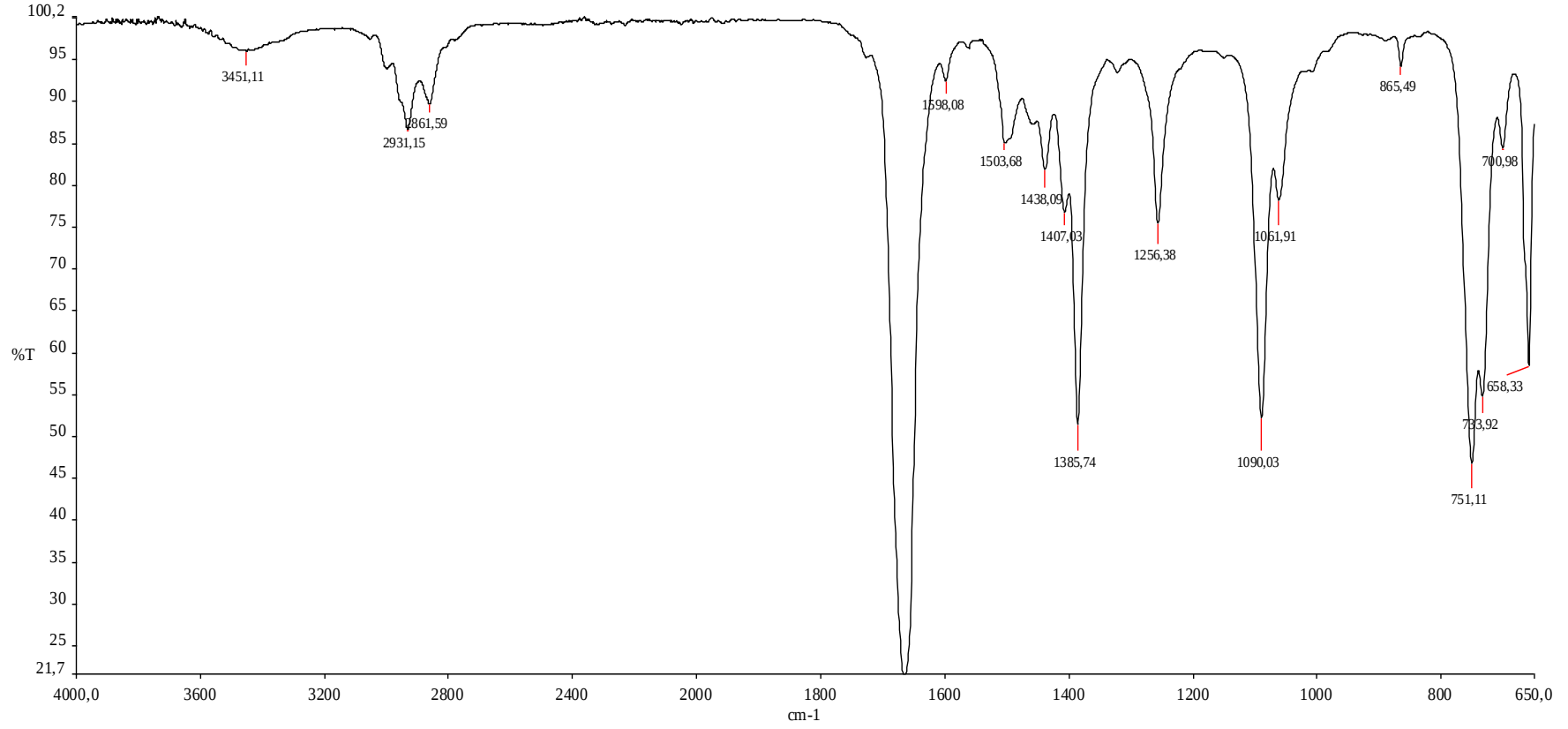
- [83] **Stillman, M. J., Nyokong, T.** (1989) in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, (Eds.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), Wiley, New York, **1**, 133–289.
- [84] **MacCragh, A., Koski, W. S.** (1965). The Phthalocyanine of Gold¹ *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2496–2497.
- [85] **Laguna, A., Laguna, M.** (1999). Coordination chemistry of gold(II) complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **193–195**, 837–856.
- [86] **Wong, E.W.Y., Miura, A., Wright, M.D., He, Q., Walsby, C.J., Shimizu, S., Kobayashi, N., Leznoff D.B.** (2012). Gold(II) Phthalocyanine Revisited: Synthesis and Spectroscopic Properties of Gold(III) Phthalocyanine and an Unprecedented Ring-Contracted Phthalocyanine Analogue *Chem. Eur. J.*, **18**, 12404–12410.
- [87] **Kalkan, A., Bayır, Z.A.** (2008). Bifenil Süstitüentler İçeren Ftalosiyannler, *İTÜ Dergisi.*, **6-1**, 86-97.
- [88] **Gürol, İ., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö.** (1994) Synthesis of Tetra alkyIthio-substituted phthalocyanines and complexation with Ag' and Pd". *J Chem Soc Dalton Trans*, 495- 500.
- [89] **Bo, S., Tang, D., Liu, X., Zhen, Z.** (2008). Synthesis, spectroscopic properties and electrochemistry of (2,9,16,23-tetrasubstituted phthalocyaninato) erbium complexes, *Dyes and Pigments*, **76**, 35-40.

EKLER

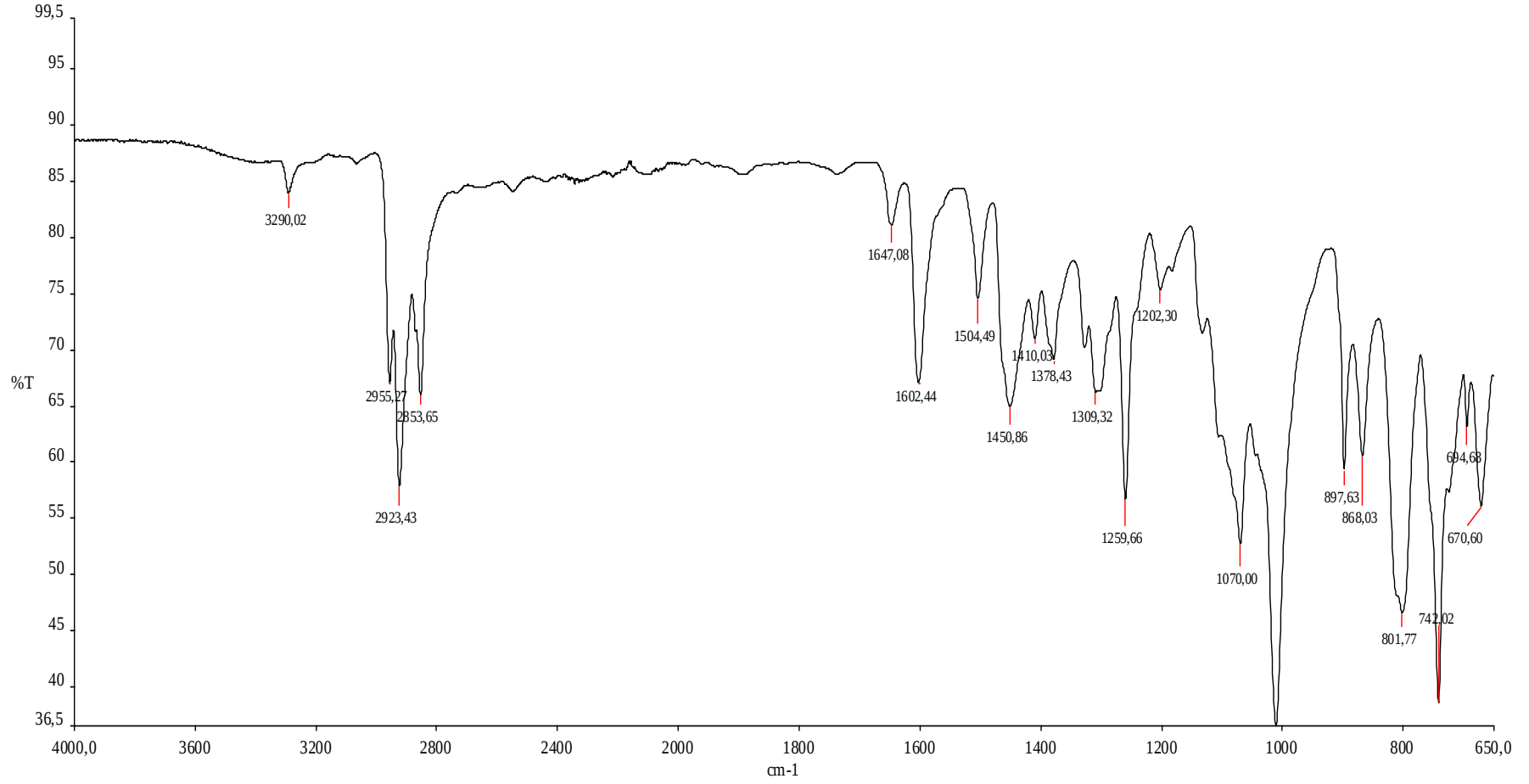
EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları



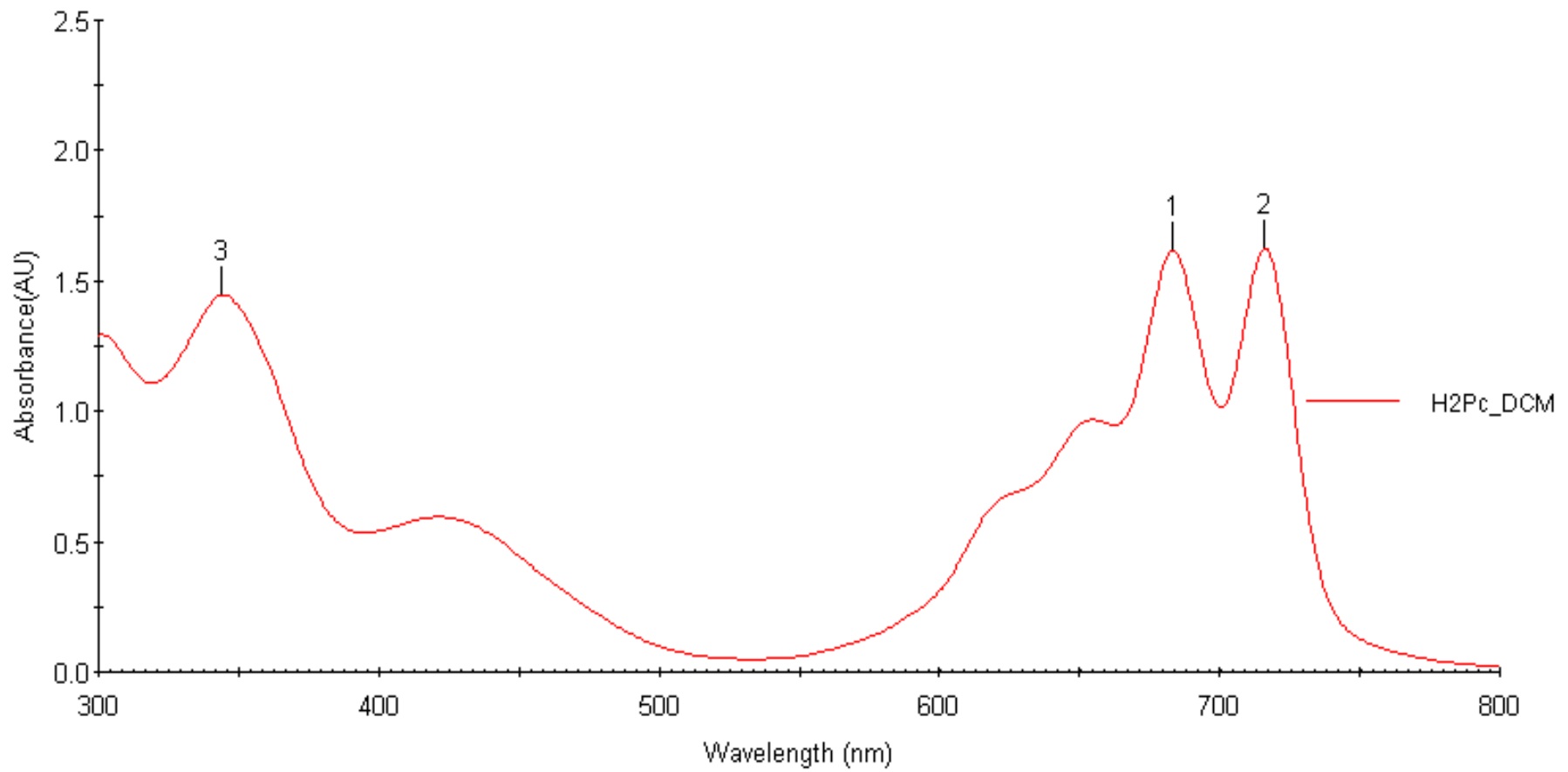
Şekil A.1: 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu



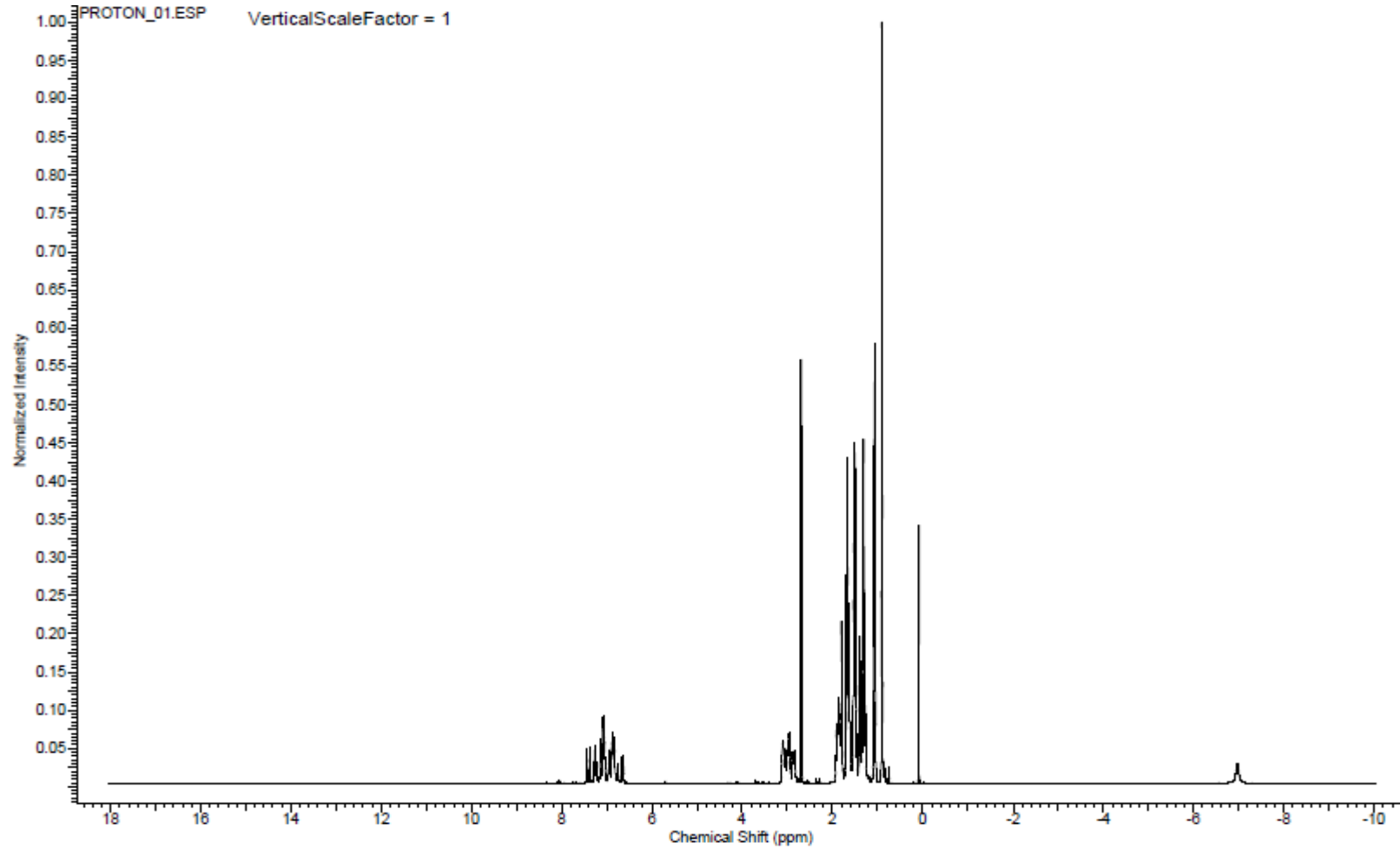
Şekil A.2: 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu



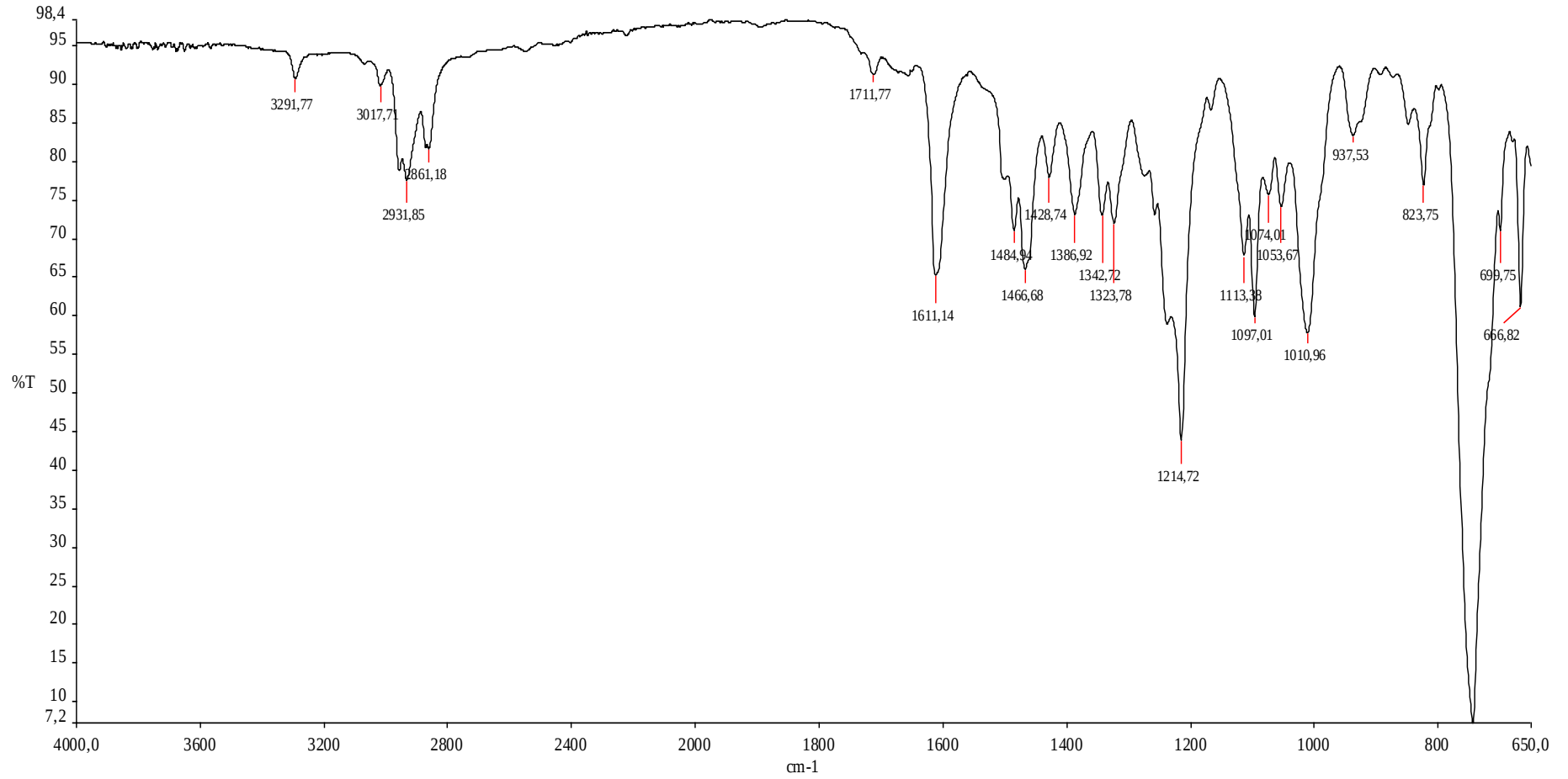
Şekil A.3: 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu



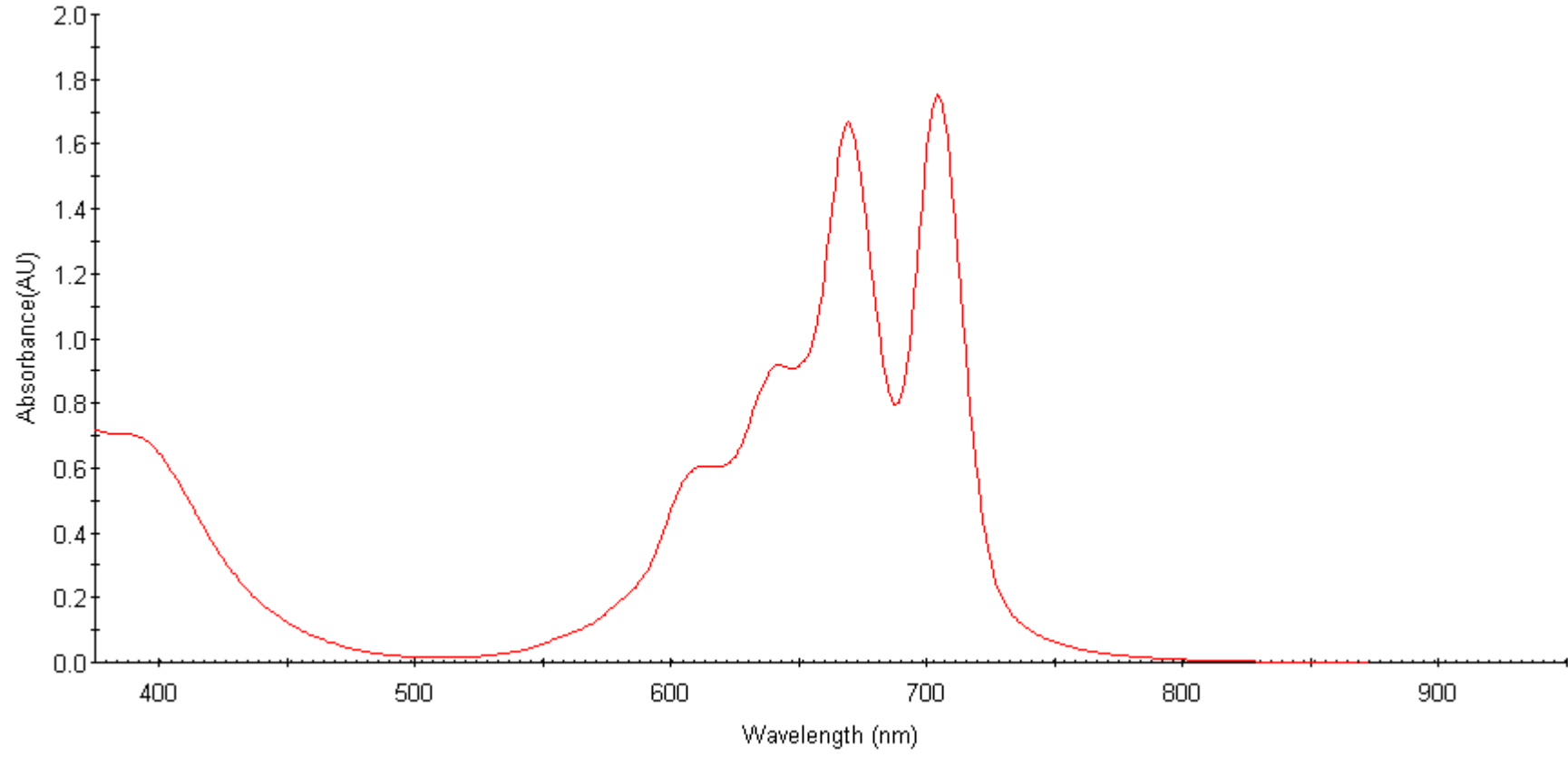
Şekil A.4: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



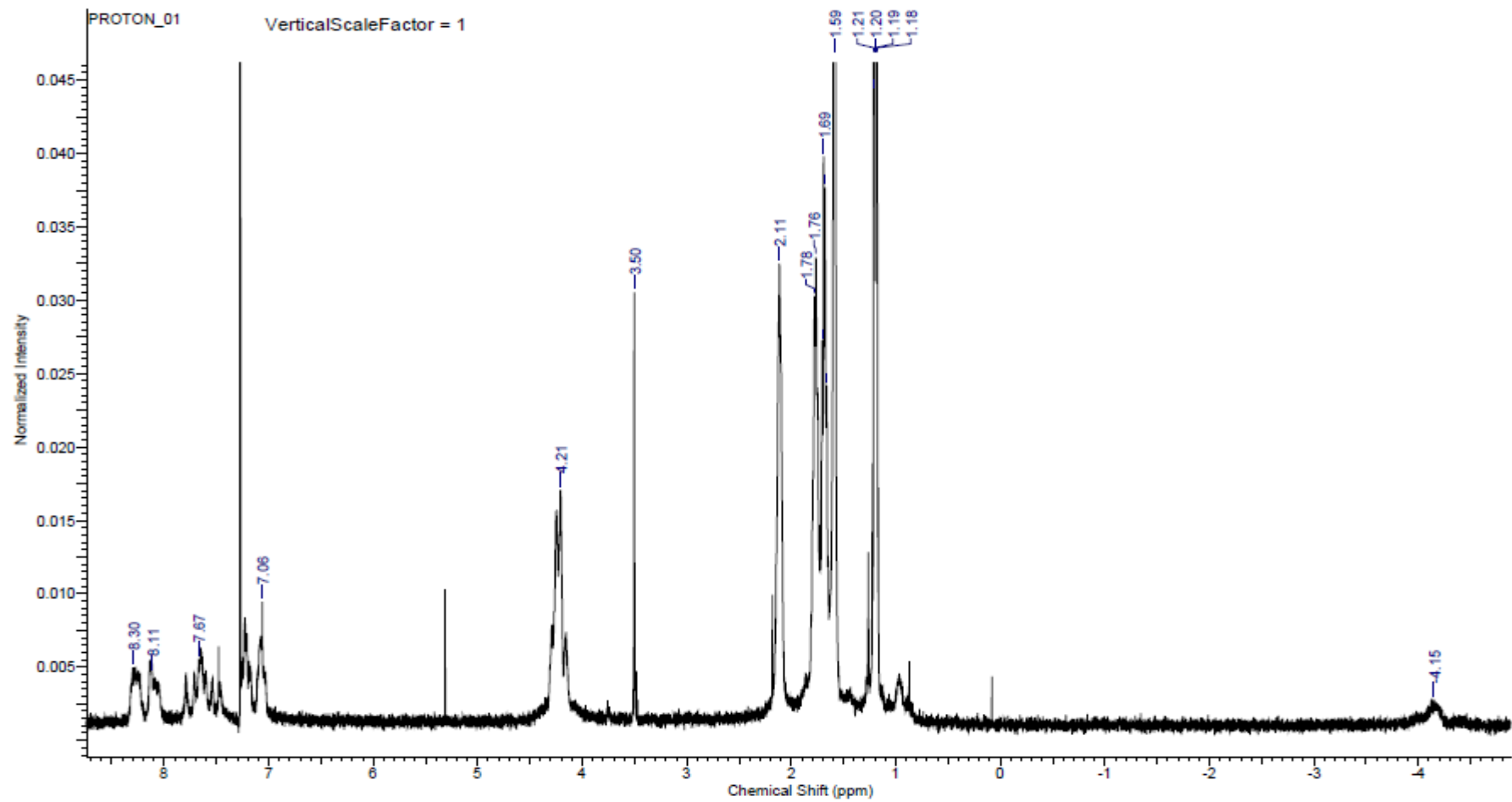
Şekil A.5: 4 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



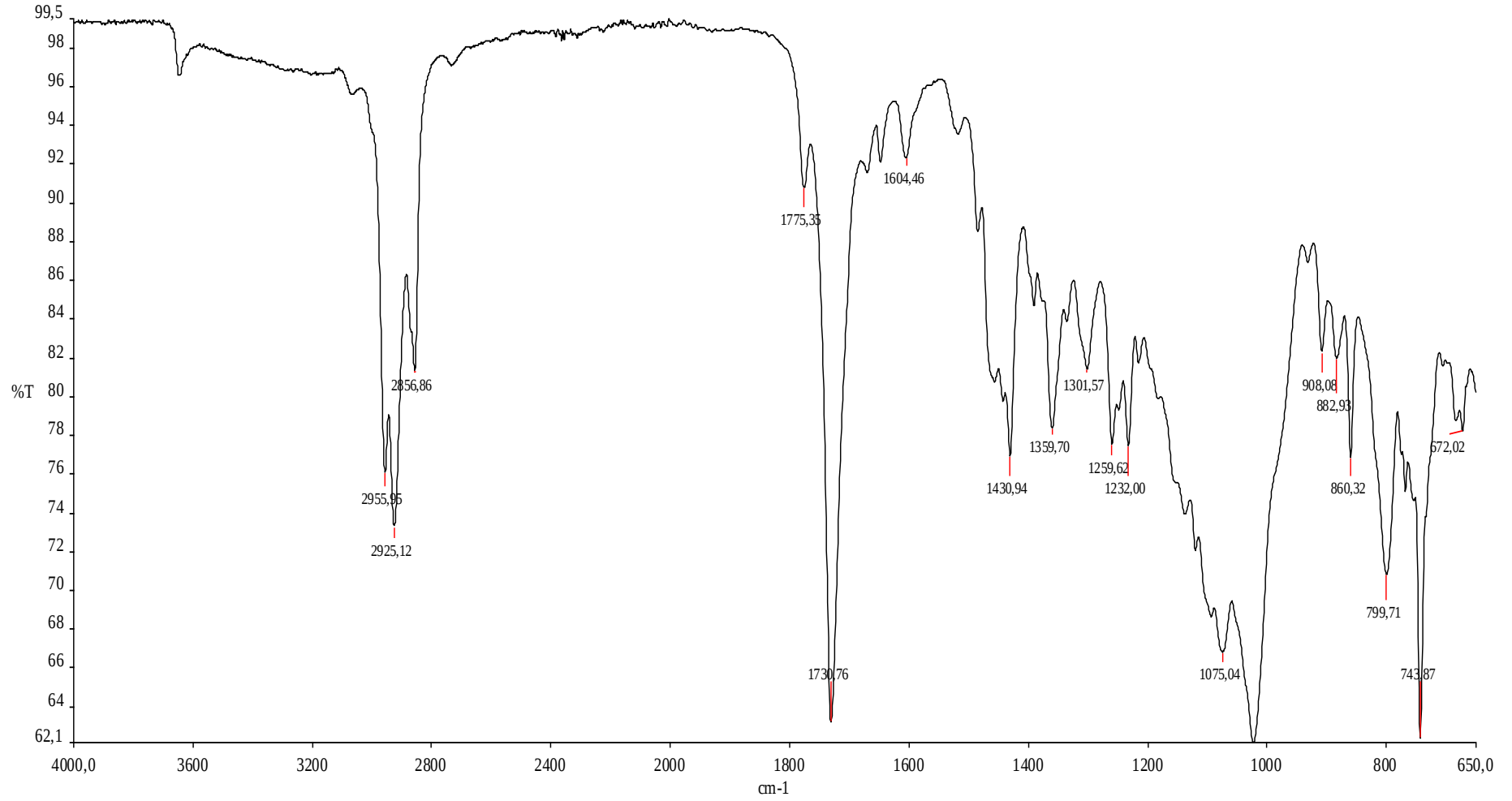
Şekil A.6: 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu



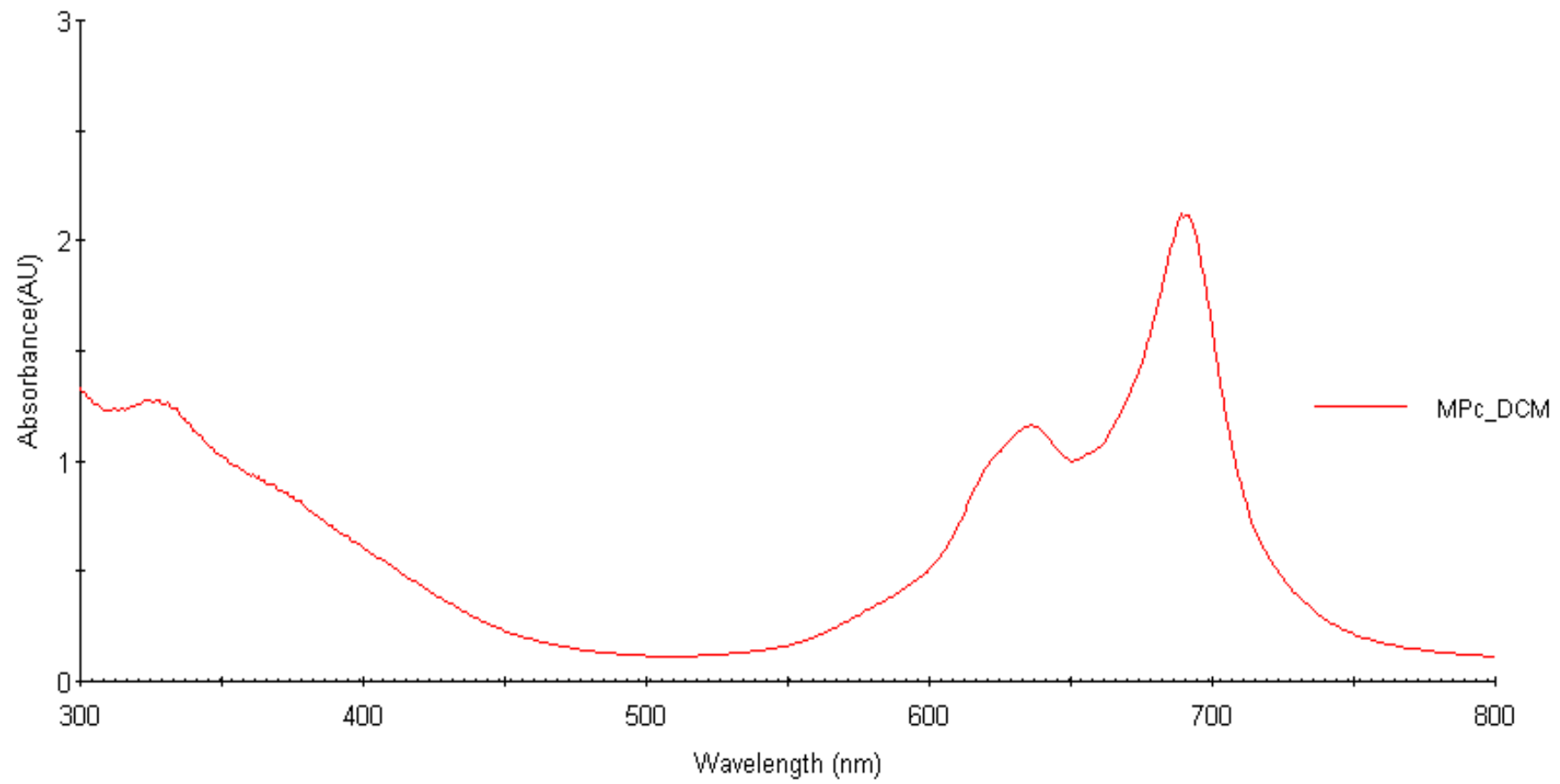
Şekil A.7: 5 UV-Vis spektrumu



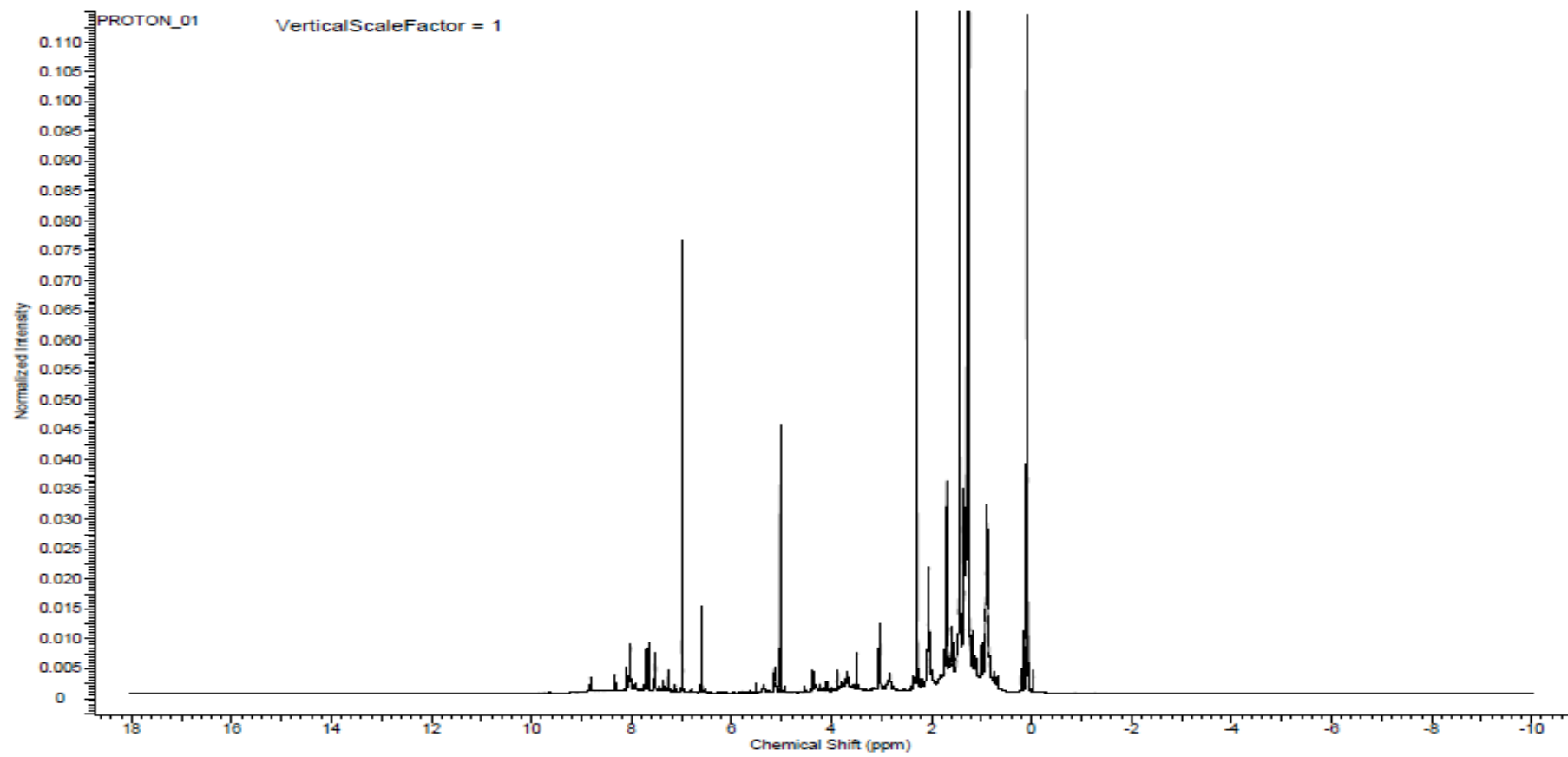
Şekil A.8: 5 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



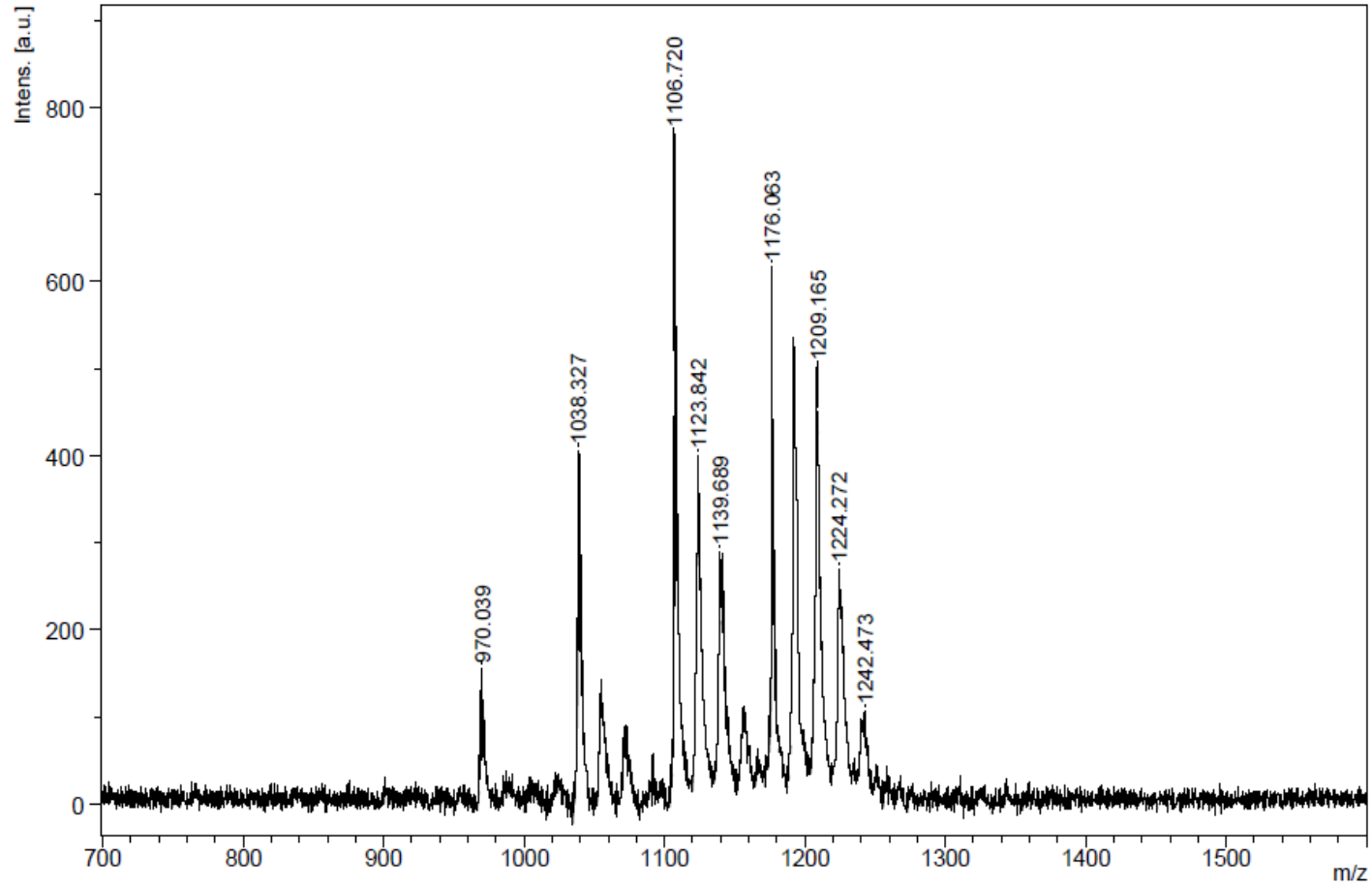
Şekil A.9: 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil A.10: 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

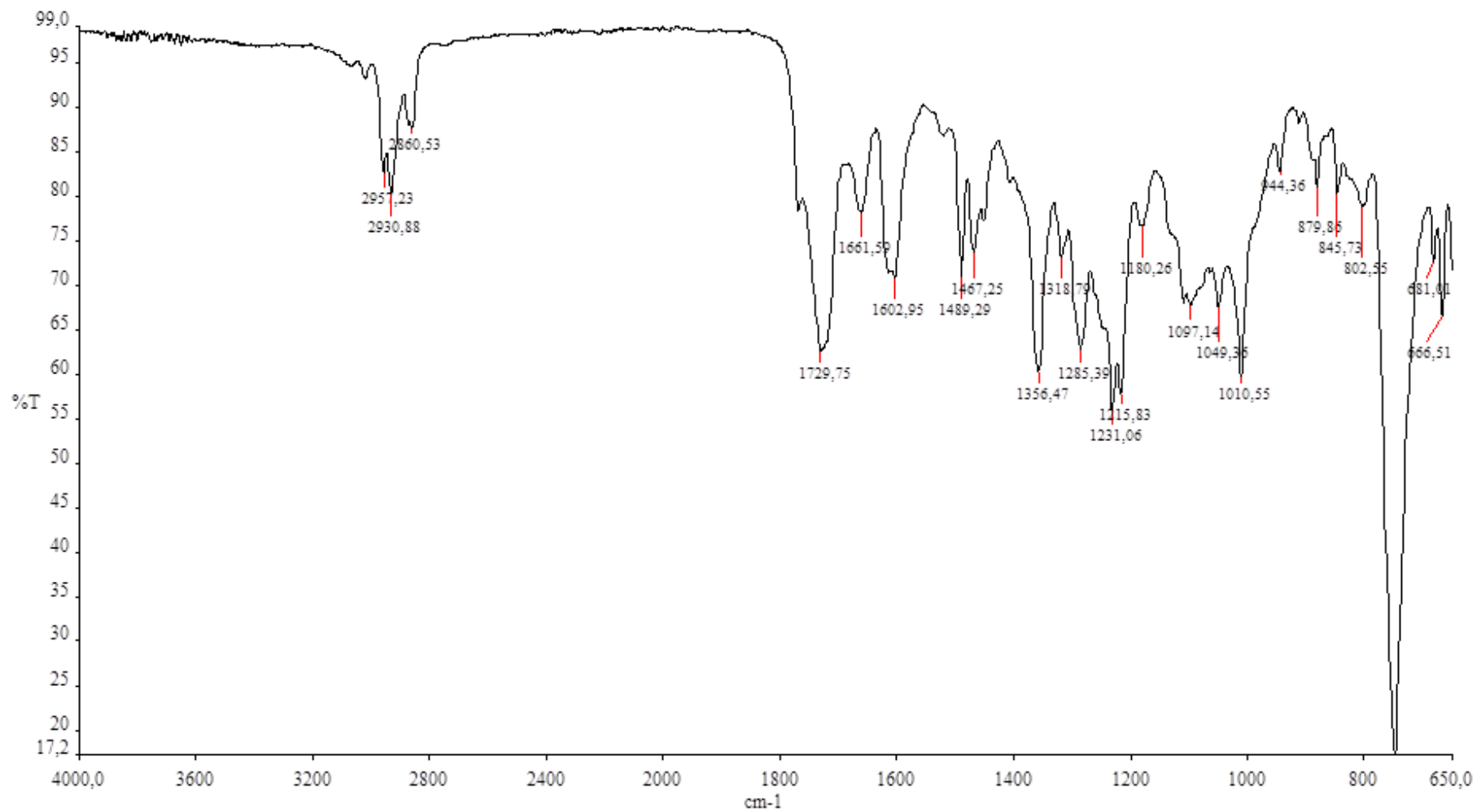


Şekil A.11: 6 bileşiğinin ^1H -NMRspektrumu

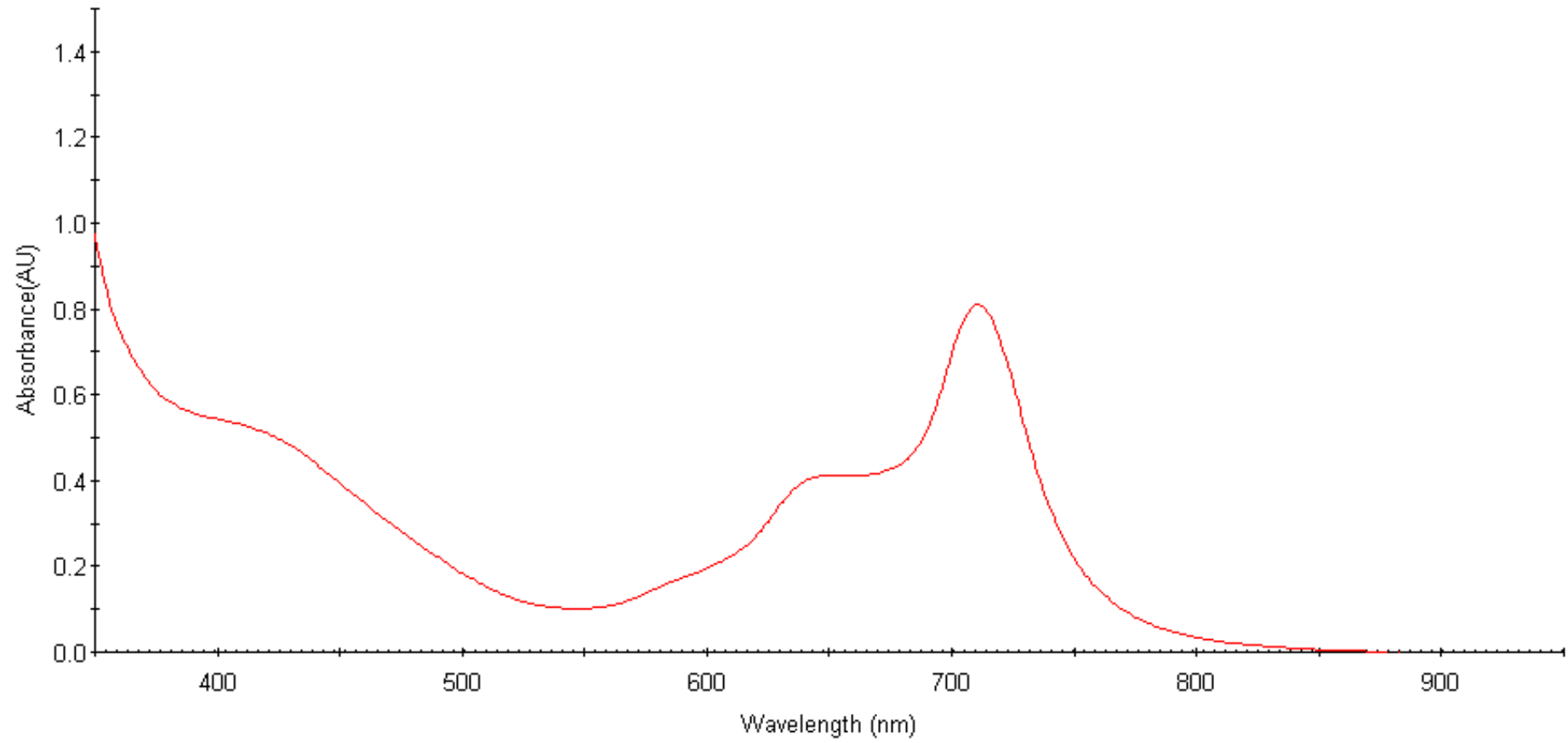


m/z	SN	Quality Factor	Res.	Intensity	Area
970.039				155.00	
1038.327				406.00	
1106.720				445.00	
1123.842				400.00	
1139.689				277.00	
1176.063				616.00	
1191.711				378.00	
1209.165				450.00	
1224.272				270.00	
1242.473				107.00	

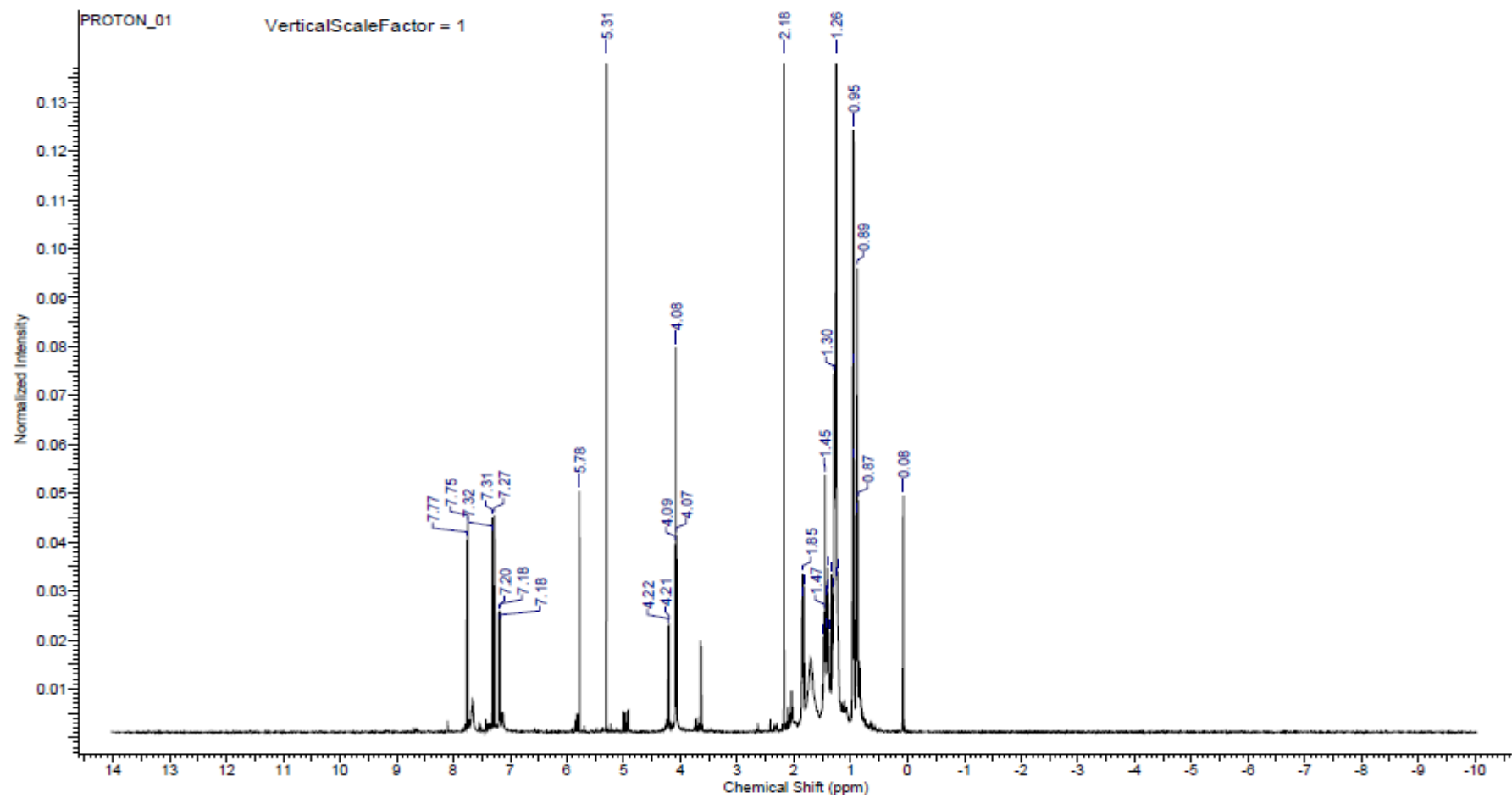
Şekil A.12: 6 bileşığının MALDI-TOF spektrumu



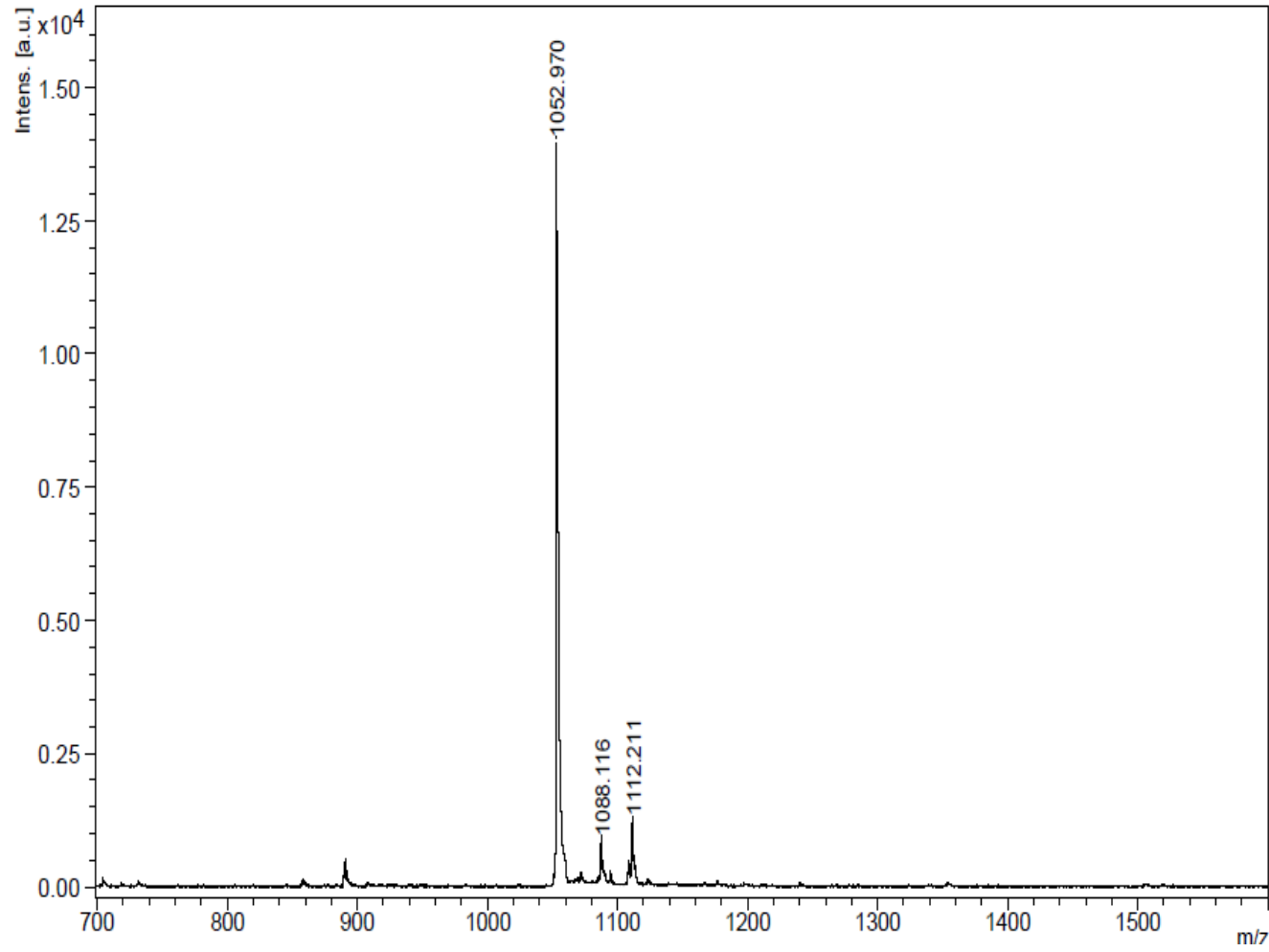
Şekil A.13: 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil A.14: 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Şekil A.15: 7 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



m/z	SN	Quality Factor	Res.	Intensity	Area
1052.970				13943.00	
1088.116				583.00	
1112.211				841.00	

Şekil A.16: 7 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Cemre BİLAL

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul–01.09.1989

Adres: Deniz Köşkleri Mah. Eski Londra Asv. No:107/14 Avcılar/İstanbul

E-Posta: cemrebilal@gmail.com

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü

