

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HEKZADEKA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN X-IŞINI
KRİSTALLOGRAFİSİ VE NMR SPEKTROSKOPİSİ İLE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Armağan ATSAY

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

EYLÜL 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HEKZADEKA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN X-IŞINI
KRİSTALLOGRAFİSİ VE NMR SPEKTROSKOPİSİ İLE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Armağan ATSAY
(509092206)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK

EYLÜL 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509092206 numaralı Doktora Öğrencisi Armağan ATSAY, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “HEKZADEKA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN X-IŞINI KRİSTALLOGRAFİSİ VE NMR SPEKTROSKOPİSİ İLE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

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

Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ramazan ÖZTÜRK
Fatih Üniversitesi

Teslim Tarihi : 31 Temmuz 2015
Savunma Tarihi : 08 Eylül 2015

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim boyunca bana yol gösteren, her konuda desteğini benden esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK’a, Gerek tez çalışmalarında gerekse öğrencilik hayatımda bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Ahmet GÜL’e,

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN ve diğer anorganik bölümü öğretim üyesi ve elemanlarına,

Tez çalışmalarım sırasında benden yardımını esirgemeyen Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN’a,

Doktora süreci boyunca her zaman yanımda olan ve her konuda yardımcı olan arkadaşlarım Ilgın NAR, Ufuk Saim GÜNAY, Dr. Hande R. P. KARAOĞLU, Dr. Nürüfe CEYLAN’a

NMR alanında çalışmaya başladığım ilk günden bu yana çok şey öğrendiğim ve karşılaştığım zorluklarda her zaman destek olan Dr. Mauro A. CREMONINI’ye, ve araştırmalarım sırasındaki kristallografi çalışmalarında katkı sağlayan Prof. Vickie McKEE’ye,

2214-A programı kapsamında yurtdışı araştırma bursumu sağlayan TÜBİTAK’a ve kuramsal hesaplarda kullanılan kaynakları sağlayan Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi’ne,

Bugünlere kadar yetişmemde büyük emeği olan ve her zaman yanımda olan anne ve babama,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma TÜBİTAK 109T163 nolu proje ve İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Eylül 2015

Armağan ATSAY
(Yüksek Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Ftalosiyanın Tarihçesi	3
2.2 Ftalosiyanın Yapısal Özellikleri	4
2.3 Ftalosiyanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	8
2.4 Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri	10
2.4.1 Metallsız ftalosiyanın sentezi	11
2.4.2 Metalli ftalosiyanın sentezi	12
2.4.3 Tetra-süstitüe ftalosiyanın sentezi	13
2.4.4 Okta-süstitüe ftalosiyanın sentezi	14
2.4.5 Hekzadeka-süstitüe ftalosiyanın sentezi	15
2.5 Ftalosiyanın UV-Vis Spektroskopisi	16
2.6 Diamanyetik Bileşiklerin NMR Spektroskopisi	20
2.7 Paramanyetik Bileşiklerin NMR Spektroskopisi	22
2.7.1 Fermi kontakt etkileşimi	23
2.7.2 Dipolar etkileşim	23
2.8 Ftalosiyanın Baziklikleri	25
2.9 Ftalosiyanın Bazı Kullanım Alanları	28
2.9.1 Pigment ve boyar madde olarak kullanımı	28
2.9.2 Sensör olarak kullanımı	28
2.9.3 Ftalosiyanın katalizör olarak kullanımı	30
2.9.4 Ftalosiyanın optik veri depolamada kullanımı	31
2.10 Fotodinamik Kanser Tedavisi	31
2.10.1 Fotodinamik kanser tedavisinin tarihçesi	31
2.10.2 Fotodinamik kanser tedavisinin temeli	32
2.10.3 Fotodinamik terapide kullanılan fotoalgılayıcılar	35
3. AMAÇ ve KAPSAM	37
4. KULLANILAN MALZEME ve CİHAZLAR ve YÖNTEMLER	39
4.1 Cihazlar	39
4.2 Kimyasallar	39
4.3 Kristalografi Analizi	39
4.4 Kuramsal Hesaplar	40
5. DENEYSEL KISIM	41
5.1 4,5-dikloro-3,6-dihidroksiftalonitril Sentezi (2)	41

5.2 3,6-dietoksi-4,5-dikloroftalonitril(3), 3,6-dibütoksi-4,5-dikloroftalonitril(4), 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (5) ve bileşikleri için genel sentez metodu	41
5.3 4,5-dikloro-3,6-dietoksiftalonitril (3).....	42
5.4 3,6-dibütoksi-4,5-dikloroftalonitril (4).....	42
5.5 4,5-dikloro-3,6-bis(hekziloksi)ftalonitril (5)	42
5.6 3,6-dibütoksi-4-kloro-5-(3-(dietilamino)fenoksi)ftalonitril(6) ve 4-kloro-5-(3-(dietilamino)fenoksi)-3,6-bis(hekziloksi)ftalonitril(7) bileşikleri için genel sentez yöntemi.....	43
5.7 3,6-dibütoksi-4-kloro-5-(3-(dietilamino)fenoksi)ftalonitril (6).....	43
5.8 4-kloro-5-(3-(dietilamino)fenoksi)-3,6-bis(hekziloksi)ftalonitril (7)	44
5.9 4,5-bis(3-(dimetilamino)fenoksi)-3,6-dietoksiftalonitril (8), 3,6-dibütoksi-4,5-bis(3-(dietilamino)fenoksi)ftalonitril (9) ve 4,5-bis(3-(dietilamino)fenoksi)-3,6-bis(hekziloksi)ftalonitril (10) bileşiklerinin genel sentez yöntemi	44
5.10 4,5-bis(3-(dimetilamino)fenoksi)-3,6-dietoksiftalonitril (8)	45
5.11 3,6-dibütoksi-4,5-bis(3-(dietilamino)fenoksi)ftalonitril (9)	45
5.12 4,5-bis(3-(dietilamino)fenoksi)-3,6-bis(hekziloksi)ftalonitril (10).....	46
5.13 6 ve 7 nolu ftalonitril bileşiklerinin çinko ftalosiyanın türevlerinin sentezi için genel sentez yöntemi.....	46
5.14 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-3,9(10),16(17),23(24)tetrakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]-1,4,8,11,15,18,23,24-oktakisbütoksiftalosiyaninatoçinko(II) (6Zn)	47
5.15 2.10 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-3,9(10),16(17),23(24)tetrakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]-1,4,8,11,15,18,23,24-oktakishekziloksiftalosiyaninatoçinko(II) (7Zn)	47
5.16 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaetoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dimetilamino-(fenoksi)]ftalosiyaninatoçinko(II) (8Zn)	47
5.17 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyanın (9H ₂).....	48
5.18 Metalli ftalosiyanın türevleri için genel sentez yöntemi	49
5.19 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyaninatoçinko(II) (9Zn)	50
5.20 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyaninatonikel(II) (9Ni)	50
5.21 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyaninatokobalt(II) (9Co).....	50
5.22 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyaninatomangan(III) klorür (9Mn).....	50
5.23 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyaninatomağnezyum(II) (9Mg).....	51
5.24 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyaninatobakır(II) (9Cu)	51
5.25 Oktakishekziloksiftalosiyaninatoçinko(II) bileşiğinin sentezi (10Zn).....	51
5.26 Kuaternize suda çözünür ftalosiyanın türevlerin sentezi için genel sentez yöntemi.....	52
5.27 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilmetilamino-(fenoksi)]ftalosiyanın okta iyodür(9H ₂ Q).....	53
5.28 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilmetilamino-(fenoksi)]ftalosiyaninatoçinko(II) okta iyodür(9ZnQ).....	53

5.29 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilmetilamino-(fenoksi)]ftalosiyanimatonikel(II) okta iyodür(9NiQ)	53
5.30 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilmetilamino-(fenoksi)]-1,4,8,11,15,18,23,24-oktakishekziloksiftalosiyanimatoçinko(II) okta iyodür bileşiğinin sentezi(10ZnQ)	53
5.31 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-3,9(10),16(17),23(24)tetrakis-[3-dietilmetilamino-(fenoksi)]-1,4,8,11,15,18,23,24-oktakisbutoksiftalosiyanimatoçinko(II) tetra iyodür (6ZnQ)	54
6. SONUÇLAR.....	55
6.1 Ftalonitril türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu	55
6.2 Ftalosiyanın türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu.....	58
6.3 Sentezlenen Ftalosiyanın Kompleklerinin UV-Vis Araştırmaları	61
6.4 Sentezlenen Ftalosiyanın Komplekslerinin Protonlanması ile İlgili Araştırmalar	65
6.5 Sentezlenen Ftalosiyanın komplekslerinin NMR araştırmaları	71
6.6 Ftalosiyanın komplekslerinin kristal yapılarının incelenmesi	83
KAYNAKLAR.....	89
EKLER	99
ÖZGEÇMİŞ	137

KISALTMALAR

TBAB	: Tetrabütilamonyumbromür
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: N,N-Dimetilformamid
THF	: Tetrahidrofuran
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
Pc	: Ftalosiyenin
Sub-Pc	: Subftalosiyanine
Süper-Pc	: Süperftalosiyenin
LnPc₂	: Lantanit bisftalosiyenin
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbitali
LUMO	: En düşük boş molekül orbitali
MW	: Mikrodalga
FT-IR	: Fourier Transform Infra Red
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
MALDI-TOF	: Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu
NIR	: Yakın Kızılötesi Bölgesi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
B3LYP	: Becke, 3-parametre, Lee-Yang-Parr fonksiyoneli
TPSS	: Tao, Perdew, Staroverov, ve Scuseria Fonksiyoneli
HSQC	: Heteronuclear single Quantum Coherence
INADEQUATE	: Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 : Ftalosiyanin komplekslerinin kloroform içerisindeki Q bandı absorbanları.....	62
Çizelge 6.2 : ^9Co kompleksinin ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları ve ^9Zn diamanyetik türevine göre belirlenen paramanyetik kimyasal kaymaları.	80

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : a) Mavi renkli ftalosiyanin b) Yeşil renkli ftalosiyanin.....	4
Şekil 2.2 : Ftalosiyanindeki dört izoindol ünitesi.....	5
Şekil 2.3 : Ftalosiyanin halkasının süstitüe edilebilir konumlarının numaralandırılması.	5
Şekil 2.4 : A) Metalsiz ve B) Metalli ftalosiyanin yapısı.	6
Şekil 2.5 : Tip 1(a-g) ve Tip 2(h-m) ftalosiyanin komplekslerinin geometrileri.	7
Şekil 2.6 : Subftalosiyanin (SubPc) ve Süperftalosiyanin (SuperPc).....	8
Şekil 2.7 : α -PtPc ve β -H ₂ Pc moleküllerin kristal yapıdaki istiflenmesi.	10
Şekil 2.8 : Ftalosiyanin sentezinde kullanılan bazı başlangıç maddeleri.	11
Şekil 2.9 : Metalsiz ftalosiyanin sentezi.	12
Şekil 2.10 : Metalli ftalosiyanin sentezi.	13
Şekil 2.11 : Nonperiferal ve periferal tetra süstitüe ftalosiyaninlerde oluşan yapı izomerleri.	14
Şekil 2.12 : Suda çözünür heksadeka süstitüe ftalosiyanin kompleksleri.	16
Şekil 2.13 : Metalli ftalosiyanine genel UV-Vis spektrumu.....	17
Şekil 2.14 : NIR bölgede absorbands gösteren ftalosiyaninlerin yapısı.....	18
Şekil 2.15 : H ve J tipi agregasyonda enerji seviyeleri.....	19
Şekil 2.16 : Ftalosiyanin halkasındaki A) tekli ve B) beşli akım döngüsü.....	21
Şekil 2.17 : ZnPc bileşiğinin sülfürik asit ile protonlanması.....	26
Şekil 2.18 : Protonlanmış ftalosiyanin moleköl yapıları a) [H ₄ Ph ₈ Pc]Br ₂ b) ZnCl(Ph ₈ PcH).....	27
Şekil 2.19 : LnPc ₂ UV-Vis spektrumu a) nötral b) yükseltgenmiş c) indirgenmiş.	30
Şekil 2.20 : a) Zeolitin yapısı b) ftalosiyanin hapsedilmiş zeolit modeli.	31
Şekil 2.21 : Tetrabromo-floressein bileşiğinin yapısı.....	32
Şekil 2.22 : Singlet oksijen oluşumu.	33
Şekil 2.23 : Fotoalgılayıcı ve oksijen molekölü arasındaki enerji transferi.....	34
Şekil 2.24 : Hematoporfirin protoporfirin ve hidroksietilvinildötoroporfirinin.....	35
Şekil 2.25 : Fotoalgılayıcı ve oksijen molekölü arasındaki enerji transferi.....	36
Şekil 5.1 : 2 bileşiğinin sentezi.	41
Şekil 5.2 : 3, 4 ve 5 bileşiklerinin sentezi.	42
Şekil 5.3 : 6 ve 7 bileşiklerinin sentezi.	43
Şekil 5.4 : 8, 9 ve 10 bileşiklerinin sentezi.	45
Şekil 5.5 : 6Zn ve 7Zn ftalosiyanin komplekslerinin sentezi.....	46
Şekil 5.6 : 8Zn ftalosiyanin kompleksinin sentezi.	48
Şekil 5.7 : 9H ₂ ftalosiyanin bileşiğinin sentezi.....	49
Şekil 5.8 : 9Zn, 9Mg, 9Ni, 9Co, 9Mn ve 9Cu bileşiklerinin sentezi.....	49
Şekil 5.9 : 10Zn çinko ftalosiyanin kompleksinin sentezi.	52
Şekil 5.10 : 9Ni, 9Zn, 9H ₂ ve 10Zn ftalosiyaninlerin kuaternize türevlerinin sentezi.	52
Şekil 6.1 : Çıkış maddeleri ve ftalosiyanin başlangıç maddelerinin yapıları.....	56
Şekil 6.2 : 9 bileşiğinin 2D-INADEQUATE spektrumu (Aromatik bölge).	57
Şekil 6.3 : 8 ve 9 bileşiklerinin X-Işını yapıları.	58

Şekil 6.4 : 6Zn, 7Zn, 8Zn ve 10Zn bileşiklerinin yapıları.....	58
Şekil 6.5 : 8 bileşiğinin n-bütanol lityum metali ile reaksiyonundan oluşan ftalosiyanın türevlerinin kütle spektrumu.....	59
Şekil 6.6 : 9 bileşiğinin ftalosiyanın türevleri.....	61
Şekil 6.7 : 9H2 bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumu.....	63
Şekil 6.8 : 10ZnQ bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumu.....	63
Şekil 6.9 : DPBF'in 10ZnQ varlığında DMF içerisindeki fotooksidasyonu.....	64
Şekil 6.10 : 10Zn bileşiğinin farklı çözücülerdeki Q bandı bölgesi UV-Vis spektrumu.....	65
Şekil 6.11 : 10Zn bileşiğinin diklorometan çözeltisinin gün ışığı altında ve aerobik koşullarda UV-Vis spektrumunun zamanla değişimi.....	67
Şekil 6.12 : ZnPc.HCl MgPc.HCl komplekslerinin optimize geometrileri ve bazı metal kompleksleri için hesaplanan termodinamik değerler.....	68
Şekil 6.13 : ZnPc, MgPc ve HCl ile protonlanmış türevlerinin B3LYP, Def2-TZVP seviyesinde hesaplanan MO diyagramları.....	69
Şekil 6.14 : A) 9Zn B) 9Zn.HCl bileşiklerinin CDCl ₃ içerisindeki ¹ H NMR spektrumları.....	70
Şekil 6.15 : 7Zn bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu (piridin-d ₅ , 500 MHz).....	72
Şekil 6.16 : 9 nolu ftalosiyanın türevlerinin proton ve karbon atomlarının numaralandırılması.....	72
Şekil 6.17 : 9, 9Zn, 9Mg, 9Ni ve 9H2 bileşiklerinin ¹ H NMR larının yapı ile ilişkilendirilmesi.....	73
Şekil 6.18 : 9Zn bileşiğinin farklı derişimlerdeki ¹ H-NMR spektrumu.....	74
Şekil 6.19 : 9Zn, 9Mg, 9Ni ve 9H2 bileşiklerinin ¹³ C NMR larının yapı ile ilişkilendirilmesi.....	75
Şekil 6.20 : 9H2 bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki ¹³ C-NMR spektrumları (Aromatik bölge).....	76
Şekil 6.21 : Metallsiz ftalosiyandeki N-H tautomerizasyonu.....	76
Şekil 6.22 : 9Mn ve 9Cu komplekslerinin ¹ H NMR spektrumları.....	78
Şekil 6.23 : 9Co ve 9Zn komplekslerinin ¹ H NMR spektrumları.....	79
Şekil 6.24 : Sübstitüentsiz A) Cu(II) ve B) Co(II) ftalosiyanın komplekslerinin hesaplanan spin yoğunlukları.....	81
Şekil 6.25 : 9Co bileşiğinin CDCl ₃ içerisindeki çözeltisine piridin-d ₅ ilavesi ile zamanla ¹ H NMR spektrumunun değişmesi.....	82
Şekil 6.26 : 9H2 ve 9Ni komplekslerinin üstten ve yandan görünümü.....	83
Şekil 6.27 : 9H2 ve 9Ni bileşiklerinde merkez ftalosiyanın halkasının benzo ünitelerinin burkulması (Görüntüde sadelik açısından sübstitüentler gösterilmemiştir.).....	84
Şekil 6.28 : 9H2, 9Ni, 9Zn ve 8Zn komplekslerinde bazı seçilmiş bağ uzunlukları.....	85
Şekil 6.29 : 8Zn ve 9Zn komplekslerinin yapılarının üstten(A) ve yandan(B) görünümü.....	86
Şekil 6.30 : 9Zn kompleksinin merkez ftalosiyanın halkasındaki düzlemsellikten sapma (görüntüde sadelik açısından sübstitüentler gösterilmemiştir).....	87
Şekil A.1 : 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	100
Şekil A.2 : 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	100
Şekil A.3 : 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	100
Şekil A.4 : 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	101
Şekil A.5 : 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	101
Şekil A.6 : 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	101
Şekil A.7 : 8 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	102

Şekil A.8 : 9 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	102
Şekil A.9 : 10 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	102
Şekil A.10 : 6Zn bileşiğinin FT-IR spektrumu.	103
Şekil A.11 : 7Zn bileşiğinin FT-IR spektrumu.	103
Şekil A.12 : 8Zn bileşiğinin FT-IR spektrumu.	103
Şekil A.13 : 9Zn bileşiğinin FT-IR spektrumu.	104
Şekil A.14 : 9Mg bileşiğinin FT-IR spektrumu.	104
Şekil A.15 : 9Co bileşiğinin FT-IR spektrumu.	104
Şekil A.16 : 9Cu bileşiğinin FT-IR spektrumu.	105
Şekil A.17 : 9Ni bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	105
Şekil A.18 : 9H ₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	105
Şekil A.19 : 9Mn bileşiğinin FT-IR spektrumu.	106
Şekil A.20 : 9H ₂ Q bileşiğinin FT-IR spektrumu.	106
Şekil A.21 : 10Zn bileşiğinin FT-IR spektrumu	106
Şekil A.22 : 3 bileşiğinin EI-MS kütle spektrumu.	107
Şekil A.23 : 4 bileşiğinin EI-MS kütle spektrumu.	107
Şekil A.24 : 5 bileşiğinin EI-MS kütle spektrumu.	108
Şekil A.25 : 6 bileşiğinin EI-MS kütle spektrumu.	108
Şekil A.26 : 7 bileşiğinin EI-MS kütle spektrumu.	109
Şekil A.27 : 9 bileşiğinin EI-MS kütle spektrumu.	109
Şekil A.28 : 10 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	110
Şekil A.29 : 6Zn bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	110
Şekil A.30 : 7Zn bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	111
Şekil A.31 : 8Zn bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	111
Şekil A.32 : 9H ₂ bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.....	112
Şekil A.33 : 9Zn bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	112
Şekil A.34 : 9Ni bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	113
Şekil A.35 : 9Co bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.....	113
Şekil A.36 : 9Cu bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.....	114
Şekil A.37 : 9Mn bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	114
Şekil A.38 : 10Zn bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.....	115
Şekil A.39 : 3 bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	115
Şekil A.40 : 4 bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	116
Şekil A.41 : 5 bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	116
Şekil A.42 : 6 bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	117
Şekil A.43 : 7 bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	117
Şekil A.44 : 8 bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	118
Şekil A.45 : 9 bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	118
Şekil A.46 : 10 bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	119
Şekil A.47 : 6Zn bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	119
Şekil A.48 : 6ZnQ bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	120
Şekil A.49 : 7Zn bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	120
Şekil A.50 : 8Zn bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	121
Şekil A.51 : 9H ₂ bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.....	121
Şekil A.52 : 9H ₂ Q bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.....	122
Şekil A.53 : 9Zn bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	122
Şekil A.54 : 9ZnQ bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	123
Şekil A.55 : 9Ni bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	123
Şekil A.56 : 9NiQ bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.....	124
Şekil A.57 : 9Mg bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu.	124

Şekil A.58 : 9Co bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.	125
Şekil A.59 : 9Mn bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.....	125
Şekil A.60 : 10Zn bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.....	126
Şekil A.61 : 10ZnQ bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.	126
Şekil A.62 : 9Zn.HCl bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.	127
Şekil A.63 : 6Zn, 7Zn ve 8Zn komplekslerinin CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu.	127
Şekil A.64 : 9 türevi ftalosiyanın komplekslerinin CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu.	128
Şekil A.65 : 9ZnQ, 9NiQ ve 9H2Q komplekslerinin sudaki UV-Vis spektrumu.	128
Şekil A.66 : 10Zn kompleksinin değişik çözücülerdeki UV-Vis spektrumu.	129
Şekil A.67 : 10ZnQ kompleksinin değişik çözücülerdeki UV-Vis spektrumu.	129
Şekil A.68 : 8 ve 9 bileşiklerinin kristal verileri.....	130
Şekil A.69 : 8Zn 9H2, 9Ni ve 9Zn bileşiklerinin kristal verileri.....	130
Şekil A.70 : 8 bileşiğinin birim hücrenin a, b ve c eksenini doğrultusunda görünümü.	131
Şekil A.71 : 9 bileşiğinin birim hücrenin a, b ve c eksenini doğrultusunda görünümü.	132
Şekil A.72 : 8Zn bileşiğinin birim hücrenin a, b ve c eksenini doğrultusunda görünümü.....	133
Şekil A.73 : 9H2 bileşiğinin birim hücrenin a, b ve c eksenini doğrultusunda görünümü.....	134
Şekil A.74 : 9Ni bileşiğinin birim hücrenin a, b ve c eksenini doğrultusunda görünümü.....	135
Şekil A.75 : 9Zn bileşiğinin birim hücrenin a, b ve c eksenini doğrultusunda görünümü.....	136

HEKZADEKA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN X-IŞINI KRİSTALLOGRAFİSİ VE NMR SPEKTROSKOPİSİ İLE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Tetrapirel türevleri olan porfirinler, porfirazinler ve ftalosiyanınlar son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde yoğun bir şekilde araştırmalar yapılan konulardan birini oluşturmaktadır. Tamamen sentetik bileşikler olan ftalosiyanınlar sahip oldukları mavi veya yeşil renkleri dolayısıyla pigment ve boyar madde olarak kullanım alanı yanında enerji dönüşümü, optik veri depolanma, gaz sensör, sıvı kristal ve tümörlere karşı fotodinamik terapi uygulamaları gibi pek çok kullanım alanları vardır. Sübstitüe olmamış 18- π elektron sistemine sahip aromatik ftalosiyanın molekülünün çözünürlüğü çok düşüktür ve herhangi bir organik çözücüde çözünürlüğe sahip değildir. Periferel veya nonperiferel konumlardan sübstitüe edilerek ftalosiyanınlar çözünür hale getirilebilirler. Ftalosiyanın makrohalkası tamamen sübstitüe edildiğinde sekiz periferel ve sekiz nonperiferel toplam 16 konumdan sübstitüe edilebilir. Literatürde hegzadeka sübstitüe ftalosiyanınlar üzerine yapılan çalışmalara tetra ve okta sübstitüe türevlerine göre daha az rastlanmaktadır. Bu anlamda bu tip ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesi önemlidir.

Günümüzde ftalosiyanınların uygulama alanlarından biri Fotodinamik Terapide (PDT) fotoalgılayıcı ajan olarak kullanımlarıdır. Ftalosiyanınlar ikinci nesil PDT ajanları olarak bu alanda yerini almıştır. PDT uygulamasında kullanılacak bileşiğin suda çözünür olması ve yüksek singlet oksijen üretimi kuantum verimine sahip olması istenmektedir. Suda çözünürlük ftalosiyanın makrohalkasını katyonik, anyonik veya iyonik olmayan gruplar ile sübstitüe ederek sağlanabilir. Ftalosiyanınların sudaki çözümlerinde agregasyon eğilimlerinin yüksek olması, singlet oksijen quantum verimlerini düşürdüğü için istenmeyen bir durumdur. Bu açıdan hegzadeka sübstitüe ftalosiyanınlarda sterik olarak halkanın etrafı kalabalık olduğundan agregasyon eğilimlerinin düşük olması beklenmektedir.

Bu çalışmada nonperiferel konumlarda alkoksi grupları ve peripherel konumlarda kuaternize edilebilir 3-(diethylamino)phenoxy grupları içeren hegzadeka sübstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlenmiştir. Sonraki aşamada sentezlenen ftalosiyanın komplekslerindeki dietilamino grupları kuaternize edilerek PDT ajanı olarak uygulama potansiyeli olan suda çözünür amfifilik karaktere sahip ftalosiyanın türevleri elde edilmiştir.

Hedeflenen ftalosiyanın komplekslerinin eldesi için gerekli olan ftalonitril türevlerinin sentezi üç basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk basamakta 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4,benzokinon bileşiği 4,5-dikloro-3,6-dihidroksiftalonitrile indirgenmiştir. Ardından -OH grubu alkil iyodürler (n-iyodoheksan, n-iyodobütan ve iyodoetan) ile alkillenerek 4,5-dikloro-3,6-dialkoksiftalonitril bileşikleri elde edilmiştir. Son adımda ise 4,5-dikloro-3,6-dialkoksiftalonitril bileşiğindeki bir tane veya iki tane klor grubunun 3-(dietilamino)fenol bileşiğinin -OH fonksiyonu ile nükleofilik aromatik yerdeğiştirme

reaksiyonundan hedeflenen bileşikler elde edilmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirildiğinde klor gruplarından sadece birinin yerdeğiştirdiği ürünler **6** ve **7** bileşikler, 110 °C de gerçekleştirildiğinde ise ana ürün olarak iki tane klor grubunda yer değiştirdiği ürünler **8**, **9** ve **10** ftalonitril türevleri elde edilmiştir. Elde edilen ftalonitril bileşiklerinin yapıları FT-IR, EI-MS, MALDI-TOF MS, ¹H ve ¹³C NMR spektroskopik metodları ile karakterize edilmiştir. **8** ve **9** bileşiklerinin yapıları ayrıca tek Kristal X-Işını kırınımı ile de aydınlatılmıştır.

6, **7**, **8** ve **10** ftalonitril bileşiklerinin ftalosiyanın türevlerinin sentezi n-pentanol içerisinde katalitik miktarda DBU ve çinko asetat varlığında mikrodalga ile ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. **9H2** ftalosiyanın türevinin sentezi ise Linstead metodu ile gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonda çözücü olarak n-pentanol kullanıldığında nonperiferal konumlarındaki bütoksi gruplarının reaksiyon ortamındaki lityum-pentoksit ile transterifikasyonundan n-pentoksi veya n-bütoksi içeren ftalosiyanın bileşiklerinin karışımı olarak elde edildiği belirlenmiştir. Elde edilen ürünler karışımı normal kromatografik yöntemlerle ayırlamadığından bu reaksiyonda çözücü olarak n-bütanol kullanılmıştır. Önce n-bütanol içerisinde lityum metali ile **9** bileşiğinin siklotetramerizasyonu gerçekleştirilmiştir, ardından asetik asit ile lityum metali çıkarılarak **9H2** bileşiği elde edilmiştir. **9Zn**, **9Ni**, **9Co**, **9Cu**, **9Mn** ve **9Mg** metalli ftalosiyanın türevleri **9H2** bileşiğinin DMF içerisinde ilgili metal tuzları (Zn(OAc)₂, NiCl₂, CoCl₂, CuCl₂, MnCl₂ and MgCl₂) ile kaynatılması ile elde edilmişlerdir. **9H2**, **9Zn**, **9Ni** ve **10Zn** bileşiklerinin metil iyodür ile kuaternizasyonu sonucu oktakatyonik suda çözünür türevleri **9H2Q**, **9ZnQ**, **9NiQ** ve **10ZnQ** bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşikler periferal konumdaki sekiz tane katyonik kuaternize amonyum grubu ve nonperiferal konumlarda n-heksiloksi veya n-butoksi gibi alkoksi grupları içerdiğinden amfifilik karaktere sahiptirler.

Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanın kompleksleri tamamen süstitüe olduğundan farklı polaritedeki birçok organik çözücüde çözünürlükleri oldukça yüksektir. Sentezlenmiş olan tüm ftalosiyanın kompleksleri FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF, ¹H and ¹³C NMR spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmişlerdir. MALDI-TOF kütle spektrumlarından ftalosiyanın bileşiklerine ait moleküler iyon pikleri gözlenmiştir. Bu çalışmadaki metalli ftalosiyanınların mangan ftalosiyanın kompleksi hariç diğerlerinin kloroform çözeltilerinde UV-Vis spektrumlarında Q bandı 740 nm civarında gözlenmiştir. **9Mn** kompleksinde ise Q bandı 823 nmde gözlenmiştir. **9H2** bileşiğinde süstitüsyon deseninden dolayı Q bandında bir yarılma gözlenmemiş olup, 765 nmdeki maksimum absorbansa eşlik eden 740 nmde bir omuz gözlenmiştir.

Sentezlenen bütün çinko ftalosiyanın kompleksleri **6Zn**, **7Zn**, **8Zn**, **9Zn**, **10Zn** ve **9Mg** ftalosiyanın kompleksi çözelti halinde yüksek proton ilgisi göstermiştir. Bu bileşiklerin mezo konumlarındaki azot atomlarının protonlanması ile UV-Vis spektrumlarında Q bandından daha kırmızı bölgede ayrıca bir absorbans daha gözlenmiştir. Benzer davranış diğer metal komplekslerinde (**9Ni**, **9Cu**, **9Co**, **9Mn**) gözlenmemiştir. Koordine olan metali ftalosiyanın halkasının protona karşı olan ilgisine etkisini incelemek amacıyla hesaplamalı kimya yöntemleriyle süstitüentsiz bakır(II), çinko(II), nikel(II) ve magnezyum(II) ftalosiyanın kompleksleri modellenerek termodinamik hesaplar yapılmıştır. Teorik hesapların sonucunda elde edilen veriler çinko(II) ve magnezyum(II) ftalosiyanın için halkanın protonlanması istemli iken bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinde istemsiz olduğunu göstermiştir. Bu durum deneysel olarak UV-Vis spektrumlarında gözlenen davranışın teorik olarak elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermiştir.

İzomer karışımı olarak elde edilen **6Zn** ve **7Zn** komplekslerinin NMR spektrumları süstitüsyon açısından simetrik olan **9Zn** ve **10Zn** türevlerine göre daha karışiktır. Metalsiz ftalosiyanınlerde halka içindeki N-H protonları genelde TMS e göre daha yüksek alanda yani eksi ppm bölgesinde yayvan olarak gözlenir. **9H2** metalsiz ftalosiyanın bileşigindeki halka içi N-H protonları yapı tüm konumlardan süstitüe olduğu için ftalosiyanın halkasının aromatikliğinin azalmasından 0,4 ppm de gözlenmiştir. Bu maddelerin ¹³C NMR spektrumlarına bakıldığında **9Zn** ve **9Mg** kompleksleri birbirine çok benzerken **9Ni** ve **9H2** türevlerinde özellikle halka üzerindeki karbon atomlarının kimyasal kaymalarında farklılık olduğu görölmektedir.

Paramanyetik metal içeren **9Co** kompleksinin simetrik yapıda olması, düşük agregasyon eğiliminin olması, paramanyetik merkezin anizotropiye sahip olması ve paramanyetik merkezin elektron durulma süresinin kısa olması (10⁻¹¹ s) bu kompleksi yüksek çözünürlük NMR araştırmalarının yapılabirliği açısından uygun kılmaktadır. **9Co** kompleksinin ¹H NMR spektrumunda bütün protonlar gözlenmiştir, ¹³C NMR spektrumunda ise paramanyetik merkeze en yakın olan karbon atomu hariç yapıdaki diğeri bütün karbon sinyalleri gözlenmiştir. **9Co** bileşiginde yapıdaki bütün protonlar pozitif paramanyetik kimyasal kayma gösterirken ¹³C NMR spektrumunda halka içi karbon atomları negatif paramanyetik kimyasal kayma göstermiştir. Yapıdaki bütün protonlar süstitüentler üzerinde bulunmaktadır ve paramanyetik merkeze en yakın proton kobalt atomuna göre yedi bağ uzaklığında bulunmaktadır. Bu yüzden proton NMR spektrumunda gözlenen paramanyetik kimyasal kaymalar temelde dipolar etkileşimlerden ileri geldiği yani pseudokontakt kayma oldukları söylenebilir. Ancak karbon NMR da ise özellikle halka üzerinde bulunan karbon atomları için paramanyetik kimyasal kaymalarda her iki mekanizmanın (dipolar etkileşimler ve Fermi-kontakt etkileşimler) katkısı bulunmaktadır.

9Co kompleksinin CDCl₃ içerisindeki NMR çözeltisine piridin damlatıldığında proton NMR spektrumunda gözlenen sinyallerinin dimanyetik türevindeki kimyasal kayma değerlerine doğru gittiği gözlenmiştir. Bu durum merkez kobalt atomuna piridin ile etkileştiğini ve spin yoğunluğunun piridin üzerine dağılarak merkezin anizotropisinin düştüğünü göstermektedir. Çözeltiye piridin ilavesi ile aynı zamanda paramanyetik moleküle ait sinyallerin yanında ikinci bir tür olarak diamanyetik bir maddeye ait başka bir grup NMR sinyallerinde oluştuğu gözlenmiştir. Bu çözelti aerobik şartlarda yaklaşık iki hafta bekletildiğinde paramanyetik bileşiklere ait sinyallerin tamamen kaybolduğu ve ortamda diamanyetik türlere ait sinyallerin oluştuğu görölmüştür. Bu durum bazik ortamda kompleksteki kobalt merkezinin kimyasal olarak kobalt(II) den kobalt(III) e yükseltgendiğine işaret etmektedir.

Bu çalışmada sentezlenen kuaternize ftalosiyanın kompleksleri **9H2Q**, **9ZnQ**, **9NiQ** ve **10ZnQ** sudaki çözeltisinin UV-Vis spektrumunda DMSO ve DMF çözeltisinde olduğu gibi keskin Q bandı göstermiştir. Bu durum kompleklerin sulu ortamda bile agregasyon eğilimlerinin düşük olduğunu göstermektedir. Suda çözünür ve düşük agregasyon eğilimlerinin olmaları bu maddeleri potansiyel PDT ajanı olarak uygulanabilirliği açısından avantajlı kılmaktadır. Bu anlamda özellikle çinko kompleksleri önem kazanmaktadır. **9ZnQ** ve **10ZnQ** komplekslerinin ışık ile uyarıldığında singlet oksijen ürettikleri kalitatif olarak belirlenmiştir.

9H2, **9Ni**, **9Zn** and **8Zn** komplekslerinin yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Bütün yapıların kristallerinde birim hücreleri tirkililik sistemde olup uzay grupları da P₁ dir. Sadece **9Zn** kompleksi birim hücrede iki molekül içerirken diğeri birim hücrede bir molekül içermektedir. Bir başka deyişle

9Zn kompleksinde asimetrik ünite molekülün kendisine tekabül ederken diğerlerinde molekülün yarısına takebül etmektedir. **8Zn** kompleksinde merkez çinko atomuna eksenel konumlardan iki tane THF molekülü koordine olmuşken **9Zn** kompleksinde ise eksenel konumdan bir tane piridin molekülü koordine olmuştur. **9Zn** kompleksinde merkez çinko metali beşinci koordinasyon dolayısıyla ftalosiyanin halkasındaki sekiz azot atomunun oluşturduğu düzlemin 0,5 Å yukarısında olduğu görülürken **8Zn** kompleksinde çinko aynı düzlem içerisinde bulunmaktadır. **9H2** ve **9Ni** kompleksleri benzer birim hücreye sahipken ftalosiyanin halkası etrafındaki süstitüentlerin yönelimlerinin aynı olmadığı görülmüştür.

Elde edilen ftalosiyanin kompleksleri tüm konumlardan süstitüe olduğu için süstitüentlerin düzlemsel ftalosiyanin yapısı üzerindeki sterik baskısı nedeni ile bu tür komplekslerde düzlemsellikten sapmaları beklenmektedir. Bu anlamda çözümlenmiş olan kristal yapılarının analizi yapıldığında süstitüentlerin yönelimine göre ftalosiyanin halkası üzerindeki sekiz azot atomunun oluşturduğu düzleme göre benzo ünitelerinin 7-12 derece civarında bir açıyla burkulduğu veya eğildiği görülmüştür. Diğer önemli bir noktada kristal yapıdaki istiflenmeye bakıldığında ftalosiyanin merkezleri arasındaki en kısa π - π uzaklığı örneğin **9H2** bileşiği için 9,89 Å olduğu görülmektedir. Yani süstitüentlerin makrohalka etrafında oluşturduğu sterik kalabalık dolayısıyla ftalosiyanin halkaları yakın etkileşime girememektedir. Burada gözlenen durum bu bileşiklerin çözelti halinde de agregasyon eğilimlerinin düşük olmasını açıklamaktadır.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL PROPERTIES OF HEXADECA-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES BY X-RAY CRYSTALLOGRAPHY AND NMR SPECTROSCOPY

SUMMARY

Porphyrins, porphyrazines and phthalocyanines are a group of tetrapyrrole derivatives which are one of the class of compounds for intensive research on both basic and applied sciences in recent years. They have found applications as dyes and pigments due to their intense color. They are also used in energy conversion, optical data storage, gas sensor and liquid crystal application and photodynamic therapy against tumors. Unsubstituted phthalocyanine, 18- π electron aromatic system, has rigid planar structure and has low solubility in any solvent. To overcome this low solubility, phthalocyanines can be substituted from peripheral and non-peripheral positions such as alkyl and alkoxy groups. Overall phthalocyanine molecule can be fully substituted from sixteen positions. This type of substitution, hexadeca substituted phthalocyanines, are relatively less studied when compared to -tetra or -octa substituted counterparts; therefore, synthesis and studies of structural properties of hexadeca substituted phthalocyanine complexes are important.

Today, one of the application areas of these phthalocyanines is photosensitizers in photodynamic therapy (PDT). They are considered as the second generation PDT agents. The compounds to be used in PDT should be water soluble and should have high singlet oxygen generation quantum yields. Water solubility can be achieved by substituting the macrocycle with cationic, anionic or nonionic groups. One of the disadvantages of a phthalocyanine PDT agent is aggregation tendency of these complexes in aqueous media. For this purpose, fully substituted phthalocyanines are expected to show low aggregation tendency due to sterical congestion around phthalocyanine macrocycle.

In this work, synthesis of hexadeca substituted metal-free and metallo phthalocyanines carrying hydrophobic alkoxy groups on non-peripheral positions and quaternizable 3-(diethylamino)phenoxy hydrophilic groups on peripheral positions have been given. Their properties and structural features are investigated by spectroscopic methods. Quaternization of diethyl amino substituents yields water soluble derivatives of the complexes for potential PDT agents.

The synthesis of phthalonitrile derivatives for target phthalocyanine complexes was achieved in three steps starting from 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone. In the first step, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone reduced to 4,5-dichloro-3,6-dihydroxyphthalonitrile, and then the subsequent alkylation of the OH groups with n-alkyl iodide (n-iodohexane, n-iodobutan and iodoetan) yielded 4,5-dichloro-3,6-dialkoxyphthalonitrile derivatives. In the last step, the displacement of one or two chloro groups of 4,5-dichloro-3,6-dialkoxyphthalonitrile with the OH function of 3-(diethylamino)phenol or 3-(dimethylamino)phenol by nucleophilic aromatic substitution reaction gave the desired phthalonitrile derivatives. When this reaction was carried out at room temperature, one of the chloro groups of 4,5-dichloro-3,6-

dialkoxyphtalonitrile displaced with the OH function of 3-(diethylamino)phenol and compounds **6** and **7** were obtained. When the reaction was heated at 110 °C the main product was doubly displaced phthalonitrile derivatives **8**, **9** and **10**. The structure of phthalonitrile compounds were characterized by FT-IR, EI-MS, MALDI-TOF MS, ¹H and ¹³C NMR spectroscopic methods. Compounds **8** and **9** were also characterized by single crystal X-ray diffraction.

The synthesis of zinc phthalocyanine derivatives of phthalonitrile compounds **6**, **7**, **8** and **10** has been achieved by microwave irradiation in n-pentanol in the presence of catalytic amount of DBU and zinc acetate as metal salt. The synthesis of **9H2** metal free phthalocyanine has been achieved by Linstead method starting with **9** phthalonitrile derivative in n-butanol and lithium metal followed by the demetallation of lithium with acetic acid. When this reaction is carried out in n-pentanol and lithium metal, in-situ generated lithium pentoxide gives transesterification reaction with the butoxy group on nonperipheral positions of the phthalocyanine, so the obtained phthalocyanine products are mixtures of compounds which carry butoxy or pentoxy groups on non-peripheral positions. Synthesis of metallo phthalocyanine derivatives **9Zn**, **9Ni**, **9Co**, **9Cu**, **9Mn** and **9Mg** have been achieved by refluxing metal-free derivative **9H2** in DMF with corresponding metal salts (Zn(OAc)₂, NiCl₂, CoCl₂, CuCl₂, MnCl₂ and MgCl₂). The diethylamino groups of **9H2**, **9Zn**, **9Ni** and **10Zn** have been quaternized with methyl iodide to give water-soluble octa-cationic derivatives **9H2Q**, **9ZnQ**, **9NiQ** and **10ZnQ**. Zinc derivatives are especially important for potential PDT agents.

Due to high substitution the synthesized phthalocyanine complexes are very soluble in common organic solvents. All of the synthesized phthalocyanine complexes have been characterized by FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF, ¹H and ¹³C NMR spectroscopic methods. In MALDI-TOF spectra, they showed corresponding molecular ion peaks for the phthalocyanine complexes. UV-Vis spectroscopy of the metallo phthalocyanine complexes in chloroform showed Q band absorption around 740 nm except manganese phthalocyanine which showed Q band at 823 nm. In the case of **9H2**, metal-free phthalocyanine, the splitting of Q band absorption was not observed. The absorption maxima of **9H2** was observed at 765 nm with an accompanying shoulder at 740 nm.

All of the synthesized zinc phthalocyanine complexes **6Zn**, **7Zn**, **8Zn**, **9Zn**, **10Zn** and magnesium **9Mg** have shown high proton affinity. In UV-Vis spectroscopy of chloroform or dichloromethane solution, additional red shifted band relative to Q band around 800 nm was observed due to acidic impurities in these solvents. This is attributed to protonation of meso nitrogens of phthalocyanine macrocycle. This behavior was not observed in case of nickel, cobalt, manganese and copper phthalocyanine derivatives. To understand the effect of coordinated metal on proton affinity of phthalocyanine derivatives, thermodynamic calculations have been performed with Density Functional Theory (DFT) computational chemistry methods. Unsubstituted copper(II), zinc(II), nickel(II) and magnesium(II) phthalocyanines have been modelled for this purpose. The calculations are performed using B3LYP functional and on Def2-TZVP level of theory. The obtained results showed that the protonation of the ring is favored in case of zinc(II) and magnesium(II) phthalocyanine, but it is not favored in case of nickel and copper. Overall the theoretical results are in harmony with the experimental observations. Furthermore, protonated form of **9Zn** showed a signal at 15 ppm in ¹H NMR spectrum, and methylene protons of n-butoxy chain on nonperipheral position of the phthalocyanine

molecule was observed as diastereotopic. This implies that the two faces of the phthalocyanine molecule are not identical, and one negatively charged ion is coordinated to zinc center from the axial position. It can be concluded that the zinc complexes synthesized in this work function as proton sensor in solution.

^1H and ^{13}C NMR studies of diamagnetic phthalocyanines synthesized in this work showed the expected signals. Among the synthesized complexes, **6Zn** and **7Zn** were obtained as a mixture of four constitutional isomers; hence, their NMR spectra were more complex compared to symmetric **9Zn** and **10Zn** derivatives. Metal-free phthalocyanine inner N-H protons were normally observed in negative chemical shift region as broad signals. N-H protons of **9H2** complex were observed at 0.4 ppm in ^1H NMR spectra. This is because of the reduction of the aromaticity of the phthalocyanine molecule due to highly substitution. When we look at the ^{13}C NMR spectra, **9Zn** and **9Mg** complexes have shown very similar spectra. **9Ni** and **9H2** complexes differ from these two in several ways. The closest carbon atoms to the phthalocyanine center in ^{13}C NMR of **9H2** is not observed at room temperature due to N-H tautomerization. However, when the spectra is acquired at 55 °C, it is observed as a broad signal at 149 ppm. ^{13}C NMR spectra of **9Ni** complex 7 ppm upfield shift is observed for the closest carbon atom to the metal center with respect to **9Zn** and **9Mg** derivatives. From NMR point of view, this implies that the coordination character of Ni metal is different from that of Zn and Mg.

For paramagnetic molecules, the nature of the detectability of the NMR signals and their shifts depend on the electron relaxation times of the paramagnetic center and the spin delocalization pathways from metal center to the nuclei in question. Among paramagnetic metal containing **9** phthalocyanine derivatives, **9Co** complex has small magnetic anisotropy and cobalt center has fast electron relaxation time (10^{-11} s), the structure is symmetrically substituted and has low aggregation tendency. All these features of the complex make it suitable candidate for liquid state high resolution NMR research. Experimentally all of the proton NMR signals are observed in NMR spectra of **9Co**. In ^{13}C NMR spectra of **9Co** only the signal of the closest carbon atom to the metal center is not observed at room temperature. This is probably due to the fast relaxation of this carbon atom. The closest proton is seven bonds away from the metal center, so the observed hyperfine chemical shifts can be considered as pseudocontact chemical shifts. The pseudocontact chemical shift arises from the dipolar interactions between the nuclei and the paramagnetic center, so it depends on the distance between the cobalt center and the nuclei in question. All of the proton signals showed positive paramagnetic chemical shifts with respect to diamagnetic zinc derivative **9Zn**. For example, the observed paramagnetic chemical shifts for nonperipheral substituent *n*-butoxy chain are 4.39, 2.25, 1.38 and 0.65 ppm respectively from O-CH₂ protons to CH₃ protons. Qualitatively, this is in agreement with the distances of the protons with respect to the metal center.

All proton chemical shifts of the **9Co** were towards the diamagnetic positions with the addition of pyridine to NMR solution of **9Co** in CDCl₃. In addition, the linewidths of the signals increased. On the other hand, with the addition of pyridine to the NMR solution additional signals were observed except from paramagnetic complex. The observed signals probably belong to the different species and diamagnetic. This solution was kept in aerobic conditions for two weeks and its NMR spectra were acquired. The spectrum showed that while the intensity of the signals from paramagnetic species decreased, the intensity of the signals from diamagnetic species

increased. This implies that the cobalt center was chemically oxidized from cobalt(II) to cobalt(III) in basic media.

Quaternized water soluble derivatives, **9H2Q**, **9ZnQ**, **9NiQ** and **10ZnQ**, have shown sharp Q band in water similar to DMSO or DMF solutions. This implies that the low aggregation tendency of these complexes, and this makes them possible candidate for PDT applications. The singlet oxygen generation capability of quaternized water soluble phthalocyanine derivatives was detected qualitatively by monitoring the disappearance of the 415 nm absorbance of 1,3-diphenylisobenzofuran (DPBF). UV–Vis spectra of a solution containing DPBF and the phthalocyanine derivative (**10ZnQ** or **9ZnQ**) were recorded in 5 s intervals while the sample was being irradiated at 650 nm. During this process the phthalocyanine absorption did not change, while the absorption of DPBF at 415 nm decreased, which confirms that **10ZnQ** is an efficient singlet oxygen generator.

Suitable single crystals of **9H2**, **9Ni**, **9Zn** and **8Zn** are obtained and the structures are characterized with X-Ray diffraction. All the complexes were crystallized in triclinic unit cell and in P₁ space group. Only **9Zn** complex has two molecules in unit cell and one of these molecules corresponds to asymmetric unit. The other complexes contain only one molecule in unit cell and asymmetric unit is half of the molecule. While **8Zn** complex has two THF molecules coordinated to zinc metal and its coordination geometry is octahedral, **9Zn** complexes have one pyridine molecule coordinated to zinc center and its coordination geometry is square pyramidal. **9Zn** complex is highly disordered on alkyl chains but the phthalocyanine core structure is very well defined and the zinc metal is 0.45 Å above the plane of eight nitrogens of phthalocyanine macrocycle. **9H2** and **9Ni** crystallize in very similar unit cell and they only differ in the conformations of the substituents.

The structures are fully substituted; therefore, due to steric congestion around phthalocyanine macrocycle, distortion of planar core is expected in these types of phthalocyanine molecules. The analysis of solid state structures indicates that phthalocyanine macrocycle distortion dictated by the conformation of substituents on benzo units is observed as tilt or twist of benzo units with respect to the plane of eight phthalocyanine nitrogens. Furthermore, due to full substitution, phthalocyanine-phthalocyanine distances in solid state are larger; hence, π - π interactions are diminished. For example, the closest distance in between phthalocyanine-phthalocyanine pi-pi centers is 6.89 Å for **9H2**. This also agrees with the low aggregation tendency of these complexes in liquid state.

1. GİRİŞ

Doğada bulunan profirin bileşiğinin sentetik analogu olan ftalosiyaninler, sahip oldukları olağanüstü kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı büyük ilgi çekmiş, keşfedildikleri ilk günden bugüne üzerinde çok sayıda araştırma yapılmış ve günümüzde de bu bileşikler üzerine hala yoğun bir şekilde araştırmalar yapılmaktadır [1].

Tetrapirel türevi olan ftalosiyanin makrohalkası, 18 π -elektron sistemine sahip birbirlerine 1,3- konumlarından aza köprüleri ile bağlanmış 4 tane izoindol ünitesi içeren, düzlemsel yapıda aromatik bir bileşiktir [1]. Ftalosiyanin makrohalkası merkezindeki iki hidrojen atomu yerine periyodik cetveldeki 70 ten fazla metal ve yarımetal katyonunu bağlama yeteneğine sahiptir [1]. Lityum sodyum ve çinko gibi metal katyonları asidik ortamda ftalosiyanin içerisinden halka parçalanmadan çıkarılabilirken, Cu(II), Co(II) ve Fe(II) gibi metal katyonları makrohalkaya çok kuvvetli bir şekilde koordine olurlar ve bu katyonların ftalosiyanin makrohalkası parçalanmadan çıkarıldığı bugüne kadar rapor edilmemiştir. [2]

Sübstitüentsiz metalli ve metalsiz ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmedikleri için yapılan birçok çalışmada periferel veya nonperiferel konumlara istenen sübstitüentler bağlanarak çözünür ftalosiyaninler elde edilmektedir [3-8]. Bu anlamda ftalosiyanin makrohalkasındaki dört benzo ünitesinin herbirinde birer tane veya ikişer tane sübstitüent içeren türevleri olan -tetra ve -oktasübstitüe ftalosiyaninler üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır [9]. Periferel ve nonperiferel konumlarının tamamen sübstitüe olduğu hegzadeka sübstitüe ftalosiyaninler üzerine ise -tetra ve -okta sübstitüe türevlerine nazaran daha az araştırma yapılmıştır. [10]. Ftalosiyaninlerin sübstitüe edilmesiyle çözünürlüğünün artmasının yanında spektral ve elektrokimyasal özellikleri de önemli ölçüde değişmektedir [11].

Ftalosiyaninlerin elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özellikleri ve bu özelliklerin merkezdeki metal atomunu değiştirerek veya değişik sübstitüentler bağlanarak amaca göre modifiye edilebilmesi onlara klasik boya ve pigment olarak

kullanımının dışında oldukça farklı uygulama alanları yaratmıştır[2, 12, 13]. Bu uygulama alanlarına örnek olarak, yarı iletkenler [14], elektrokromik araçlar [15], gaz sensörler [16,17], likit kristal malzemeler [18-20], moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler [21-23], Langmuir-Blodgett filmler [24,25] alanlarındaki kullanımları verilebilir. Ayrıca ftalosiyanın son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanlarından biride, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotoalgılayıcı olarak kullanılmalarıdır [26,27]. Ancak ftalosiyanın fotodinamik kanser tedavisinde kullanımı sudaki çözünürlükleri ile sınırlıdır. Ftalosiyaninleri suda çözünür kılmak için periferik veya nonperiferik konumlara hidrofilik karakterli sülfonat [28], karboksilat [29], kuaternize amino grubu [30-32], fosfonat [33] veya karbonhidrat grupları [34] gibi gruplar içeren süstitüentler bağlanır. Suda çözünür ftalosiyanın eldesi için bir başka yol da hidrofilik grubun ekstenel konumda ftalosiyanın halkası içindeki metale koordine olması ile olur [35-37]. Ftalosiyaninler özellikle sulu ortamda agrege olmaktadır ve bu da ftalosiyanın PDT uygulamalarında singlet oksijen kuantum verimlerini düşürmektedir. Bu anlamda ftalosiyanın makrohalkası hacimli gruplarla tamamen süstitüe edildiği zaman sulu ortamda düşük agregasyon eğilimi gösterdiği rapor edilmiştir [39-40].

2. GENEL BİLGİLER

Ekler bölümünde verilen çizelge ve şekiller, bulundukları bölümün adı altında numaralandırılır. (Örnek: **Çizelge A.1, Çizelge A.2, Şekil A.1, Şekil A.2**)

Çizelge ve şekillerde gerekli ise 8 yazı boyutuna kadar küçültülebilir.

Çizelgeler tezde kullanılan yazı karakteriyle yazılır, şekillerde kullanılan yazı karakteri tez boyunca kendi içerisinde tutarlı olmalıdır.

Çizelgeler ve şekiller sayfa düzeni esaslarına uymak şartı ile metinde ilk söz edildikleri yerden hemen sonraya mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilmelidir (Şekil 2.1). Çizelge ve şekillerden önce, ilgili çizelge ya da şekile atıfta bulunulmalıdır (Çizelge 1.1).

2.1 Ftalosiyanın Tarihçesi

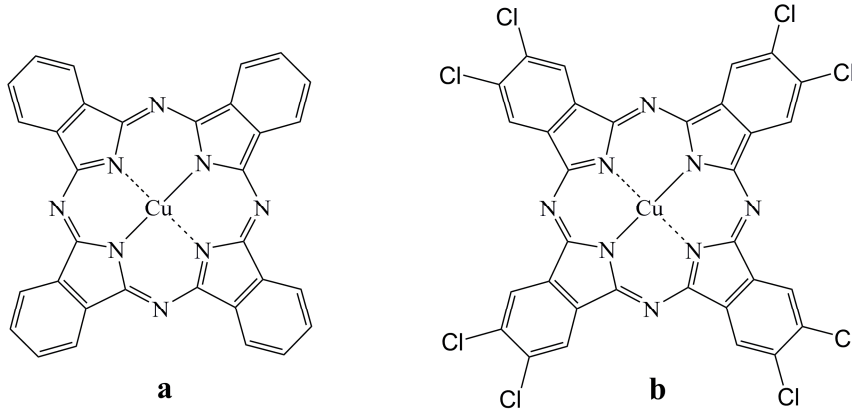
Ftalosiyanın ilk defa orto disüstitüe benzen türevlerinin kimyasal reaksiyonu sırasında, renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkmıştır. 1907 yılında Braun ve Tcherniac, Londra’da South Metropolitan Gas Company adlı şirkette çalışırken, ftalimid ve asetikasitten orto-siyanobenzamid hazırlanırken çözünmeyen bir madde saptadılar. Benzer bir şekilde Diesbach ve Von der Weid 1927’de Friburg Üniversitesi’nde piridin içinde bakırsiyanür ve orto-dibromobenzenin reaksiyonu sırasında sıradışı bir şekilde kararlı mavi bir madde elde ettiler. Bugünkü bilgilerimiz ışığında bu yan ürünleri metallsiz ftalosiyanın ve bakır(II) ftalosiyanın oldukları bilinmektedir. [2].

Endüstriyel olarak ftalosiyanın ilk defa keşfedilmesi ise 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi’nde reaktör içerisinde ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid üretimi sırasında gerçekleşmiştir. Daha sonra yapılan incelemeler sonucu yan ürün olarak oluşan bu maddenin reaktörün yapısından gelen demir metali ile oluşan bir ftalosiyanın kompleksi olduğu belirlenmiştir [41,42]. Bunun üzerine ftalosiyanın ile ilgili ilk patent 1929 yılında GB 322169 numarasıyla kayıt altına alınmıştır [43].

Tamamıyla tesadüfi olarak keşfedilen ftalosiyanın yapısı 1929 yılında Linstead’ın çalışmaları sonucunda aydınlatılmış ve birçok metalli türevi sentezlenmiş ve sentez

yöntemleri geliştirilmiştir [44]. 1933 yılında R.P. Linstead, ilk kez bu bileşik için “ftalosiyanın” kelimesini kullanmıştır [45].

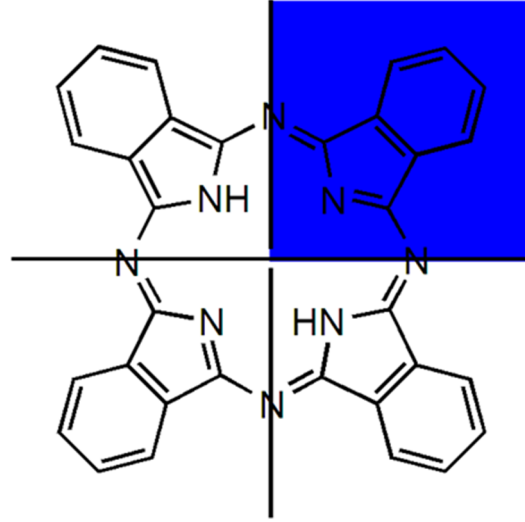
Bakır ftalosiyanınların endüstriyel üretimine, 1935 yılında Imperial Chemical Industries tarafından başlanmıştır ve üretim ftalik anhidrid, üre ve metal tuzlarından çıkılarak gerçekleştirilmiştir. 1936 ve 1937 yıllarında I.G.Farben Endüstrisi ve Du Pont şirketi bu gelişmeleri takip etmişlerdir. Ftalosiyanınların en önemlisi olan ve manastır mavisi olarak isimlendirilen CuPc, şu an tüm dünyada üretilmektedir. Işığa, kimyasallara ve ısıya dayanıklılığı gibi üstün özelliklerinden dolayı, CuPc, endüstriyel olarak boyama, plastik, tekstil ve daha da önemlisi baskı mürekkebi olarak kullanılmaktadır. Periferal konumlarda, hidrojenin klor ve bromla yer değiştirmesiyle yeşil pigment olarak kullanılan bakır ftalosiyanın elde etmek mümkündür [46].



Şekil 2.1 : a) Mavi renkli ftalosiyanın b) Yeşil renkli ftalosiyanın.

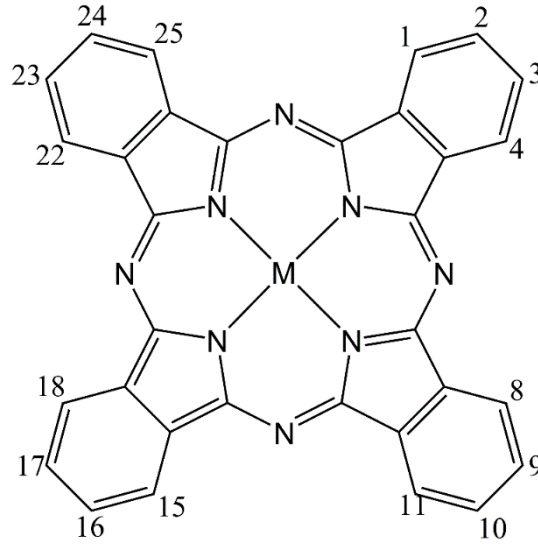
2.2 Ftalosiyanınların Yapısal Özellikleri

Ftalosiyanınların yapısı doğal olarak bulunan profirin molekülüne (Klorofil A, Vitamin B12) benzer olmasına rağmen tamamen sentetik bileşiklerdir ve doğada bulunmazlar. Ftalosiyanın makrohalkaları 1,3 konumlarından azo köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik ve düzlemsel yapılardır (Şekil 2.2) [1].



Şekil 2.2 : Ftalosiyanindeki dört izoindol ünitesi.

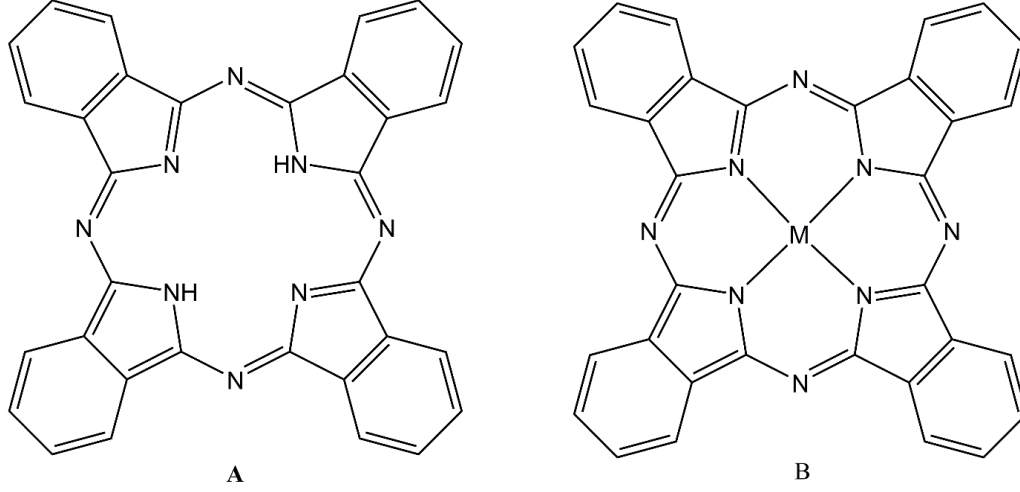
Şekil 2.3’de ftalosiyanin halka sisteminde süstitüe edilebilir konumların numaralandırması görölmektedir. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı konumlar periferel (β) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı konumlar ise non-periferel (α) konumları olarak isimlendirilir [2]. Ftalosiyaninler 8 periferel ve 8 nonperiferel olmak üzere toplam 16 konumdan süstitüe edilebilirler.



Şekil 2.3 : Ftalosiyanin halkasının süstitüe edilebilir konumlarının numaralandırılması.

Ftalosiyaninler molar absorplama katsayılarının (ϵ) oldukça yüksek olması dolayısıyla oldukça şiddetli renklere sahiptir [47]. Süstitüentsiz ftalosiyaninlerin renkleri mavi ve yeşil olarak dikkat çekmektedir [2]. Ftalosiyanin makrohalkası periyodik tablodaki geçiş metallerinin hemen hemen hepsiyle ve bazı yarı metallerle kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptir. Ftalosiyaninlerin iki değerli geçiş metalleri ile

oluşturduğu komplekslerin geometrileri kare düzlem yapıdadır. Metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) molekülü D_{2h} simetrisine sahipken metalli ftalosiyanınlar (MPc) D_{4h} simetrisine sahiptir (Şekil 2.4) [2].



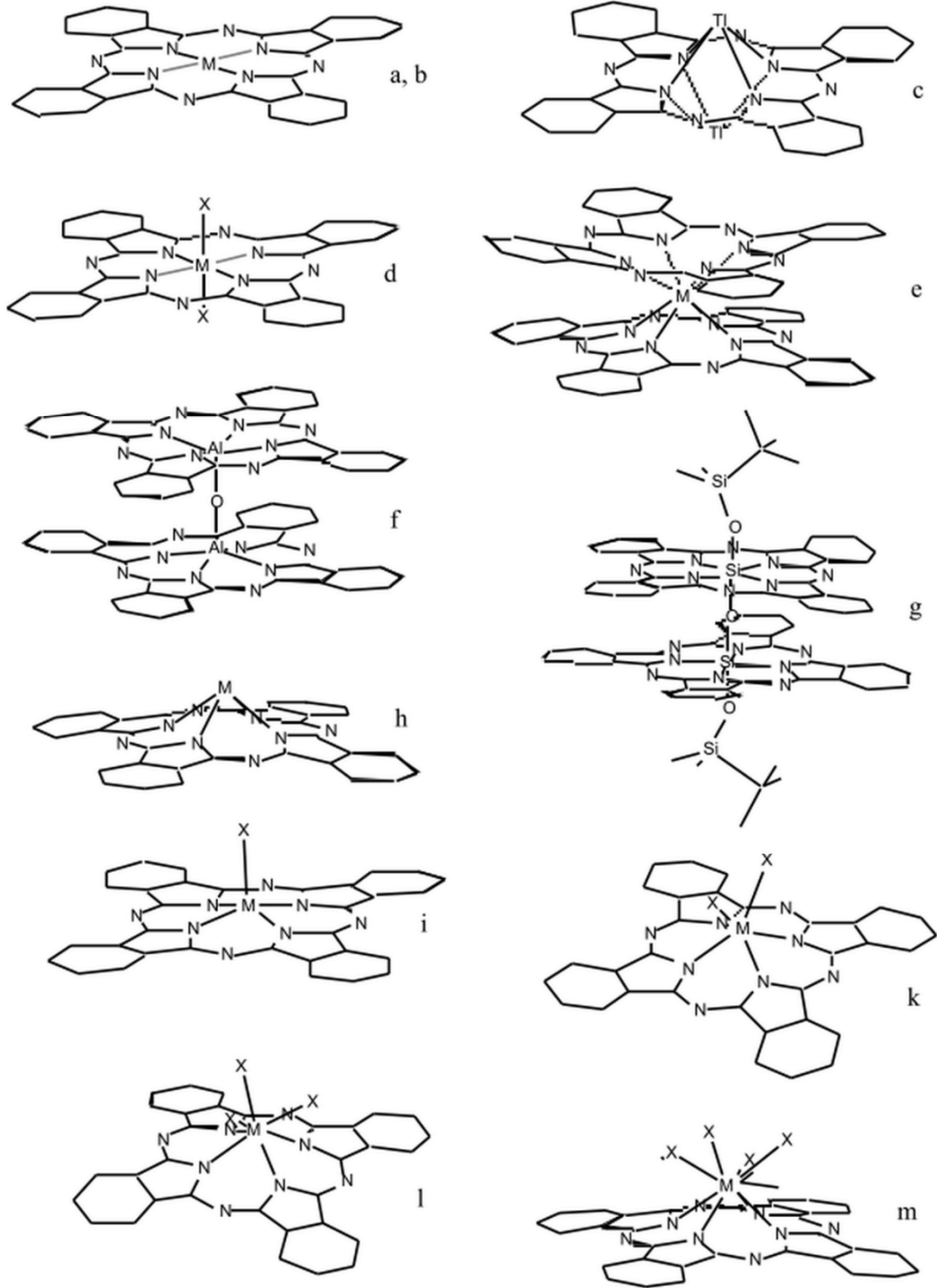
Şekil 2.4 : A) Metalsiz ve B) Metalli ftalosiyanın yapısı.

Ancak koordine olan metalin koordinasyon özelliklerine bağlı olarak çok farklı geometrilerde ftalosiyanın kompleksleri elde edilmiştir. Bu güne kadar X-Işını kırınımı ile yapıları aydınlatılmış komplekslerin yapıları gözönüne alındığında ftalosiyanın komplekslerinin geometrileri açısından Tip 1 ve Tip 2 olarak iki sınıfa ayrılabilir [48].

Tip 1 tarzı yapılar düzlemsel ftalosiyanın halkasının iki yüzü ftalosiyanın halkası düzlemine göre birbirine eşdeğer veya benzer olan yapılardır. Bu gruptaki yapılara metalsiz ftalosiyanın, metalli ftalosiyanın, bistalyumftalosiyanın, transdisubstitüeftalosiyanınler örnek olarak verilebilir (Şekil 2.5 a-d). Ayrıca transdisubstitüe olup eksenel konumlarda farklı iki ligand içeren kompleksler (Şekil 2.5e) ve ftalosiyanın dimer kompleksleri (Şekil 2.5f-g) bu sınıfa dahildir [48].

Tip 2 ftalosiyanın kompleksleri ise ftalosiyanın halkasının iki yüzünün birbirinden farklı olması ile ayırt edilmektedir. Bu tip komplekslerde bir yüzey ftalosiyanın halkasının kendisi iken diğer yüzey halka dışından koordine olmuş bir metal veya bu metale koordine olan diğer ligandlar şeklinde kendini göstermektedir. Bu gruptaki komplekslere örnek olarak ftalosiyanine halka dışından koordine olan metal veya bu metale ftalosiyanın halkasına göre diğer taraftan mono, cis-di, cis-tri, cis-tetra, şeklinde koordine olan ligandlar içeren ftalosiyanın kompleksleri verilebilir (Şekil 2.5h-m). Bu tip komplekslerde şekilsel olarak optik lenslere benzetilerek ftalosiyanın

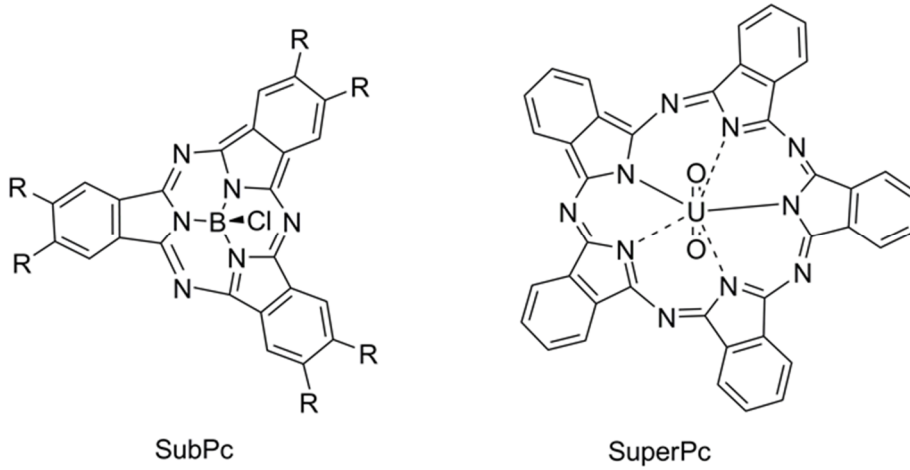
makrohalkasının bir tarafı içbükey yüzü (concave side) ve zıt tarafıda dışbükey yüzü (convex side) olarak isimlendirilmektedir [48].



Şekil 2.5 : Tip 1(a-g) ve Tip 2(h-m) ftalosiyanın komplekslerinin geometrileri.

Diğer taraftan merkezde koordine olan metale bağlı olarak halka yapısı üç veya beş izoindol ünitesinden olan ftalosiyanın bileşikleride mevcuttur. Merkezde bor atomunun bulunduğu üç izoindolin ünitesinden oluşmuş yapılara subftalosiyanınlar

(SubPc) [49,50] ve merkezde uranil katyonunun bulunduğu beş izoindol biriminden oluşan yapılar süperftalosiyeninler (SüperPc) [51,52] olarak isimlendirilirler (Şekil 2.6). Ftalonitrilin uranil iyonu varlığında kondenzasyonu beş isoindol birimi içeren ve süperftalosiyenin (SpC_{UO2}) adı verilen bir makro halka oluşumu ile sonuçlanır. Konjuge 18 π -elektron sistemine sahip ftalosiyeninlerden farklı olarak, süper ftalosiyeninler 22 π -elektron sistemine sahiptirler. Çoğu ftalosiyeninlerde metal-azot bağı uzunluğu yaklaşık 1.85-2.05 Å iken süperftalosiyeninlerde uranil-azot bağı uzunluğu 2.5-2.6 Å civarındadır [51].



Şekil 2.6 : Subftalosiyenin (SubPc) ve Süperftalosiyenin (SuperPc).

Ayrıca ftalosiyenin makrohalkasındaki benzo ünitesi yerine yerine naftalen, antrasen veya fenantren grupları bulunduran genişletilmiş π -sistemine sahip ftalosiyeninlerde mevcuttur [1].

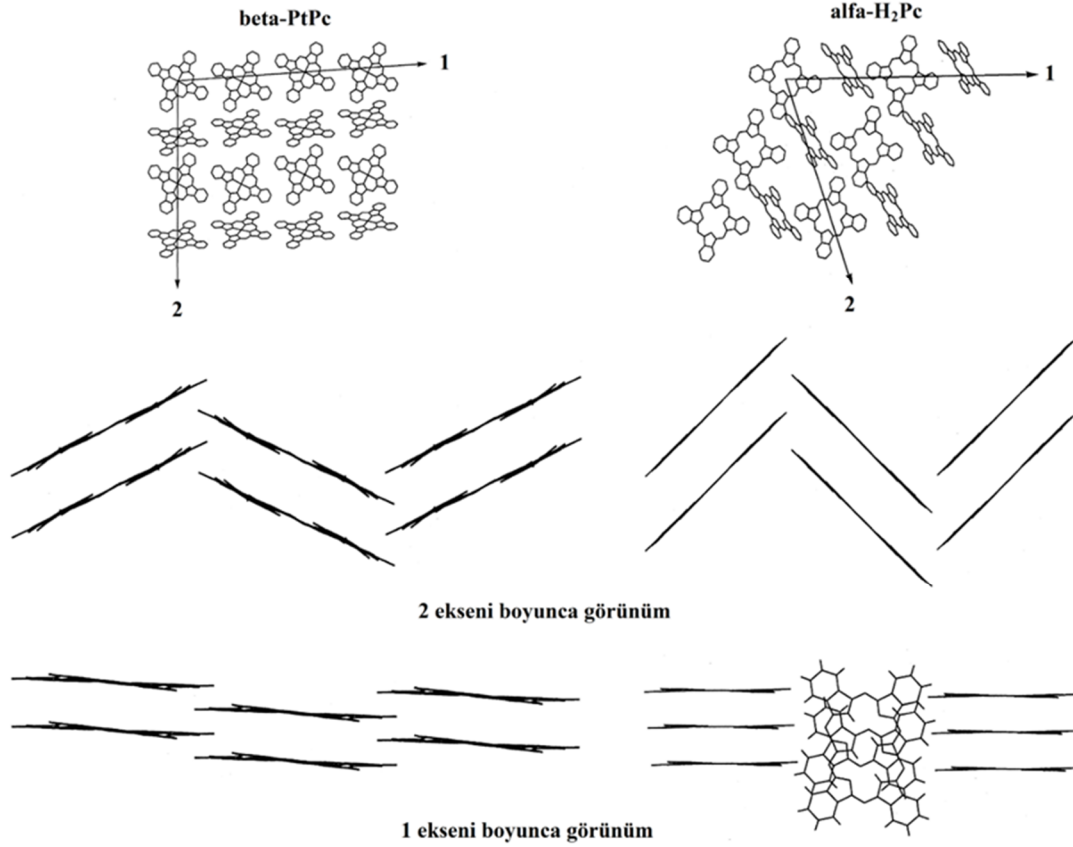
2.3 Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyenin ve porfirin moleküllerinin en önemli ortak özelliği herikisinin dört pirol ünitesi içeriyor olmasıdır. Porfirinde pirol üniteleri metal köprüleriyle birbirine bağlarken ftalosiyeninde aza köprüleri ile birbirine bağlıdır. Bu bileşiklerde halkanın merkezine iki tane hidrojen atomu veya dört azot atomunu ile etkileşecek şekilde metaller ve yarımetaller (K, Ti, Fe, Co, Pb, Sn, Sb) bağlanabilmektedir. Makrohalkalardaki karşılıklı iki azot arasındaki mesafe metalsız ftalosiyeninde 3,8 Å iken porfirinde ise 4,103 Å uzaklığındadır. Buradan aza köprüleri ile birbirine bağlı olan bir halkanın iç çapının daha küçük olduğu görülmektedir [48]. İç çaplardaki bu farklılık bu bileşiklerin kimyasal özelliklerinede yansımaktadır örneğin bakır(II)porfirin kompleksinde koordine olan bakır metali asidik ortamda kolayca

halka içinden çıkarılabilirken bakır(II)ftalosiyanın halka parçalanmadan metalin çıkarılması mümkün olmamaktadır [53].

Süstitüent içermeyen ftalosiyanınler düzlemsel yapıda olmaları nedeniyle organik çözücülerde çözünürlükleri çok düşüktür [54]. Derişik H_2SO_4 içerisinde mezo konumlarındaki azotların protonlanması sonucu çözölmektedirler ancak bu durumda da bileşğin kimyası değıştiğı için bu çözeltileri kullanışlı olmamaktadır [9]. Ftalosiyanınlerin kuvvetli oksitleyici reaktiflerle parçalanarak yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüştükleri rapor edilmiştir [55]. Ftalosiyanınler periferel veya non-periferel konumlardan süstitüe edilerek süstitüentlerin doğasına bağılı olarak organik çözücülerde veya suda çözünür hale getirilebilirler [8]. Süstitüentsiz ftalosiyanınler yüksek vakum altında ve 500 °C'nin üzerinde süblimleşirler. Bakır ftalosiyanın kompleksinin vakum altında 800 °C sıcaklıkta kararlı oldu ları rapor edilmiştir [56].

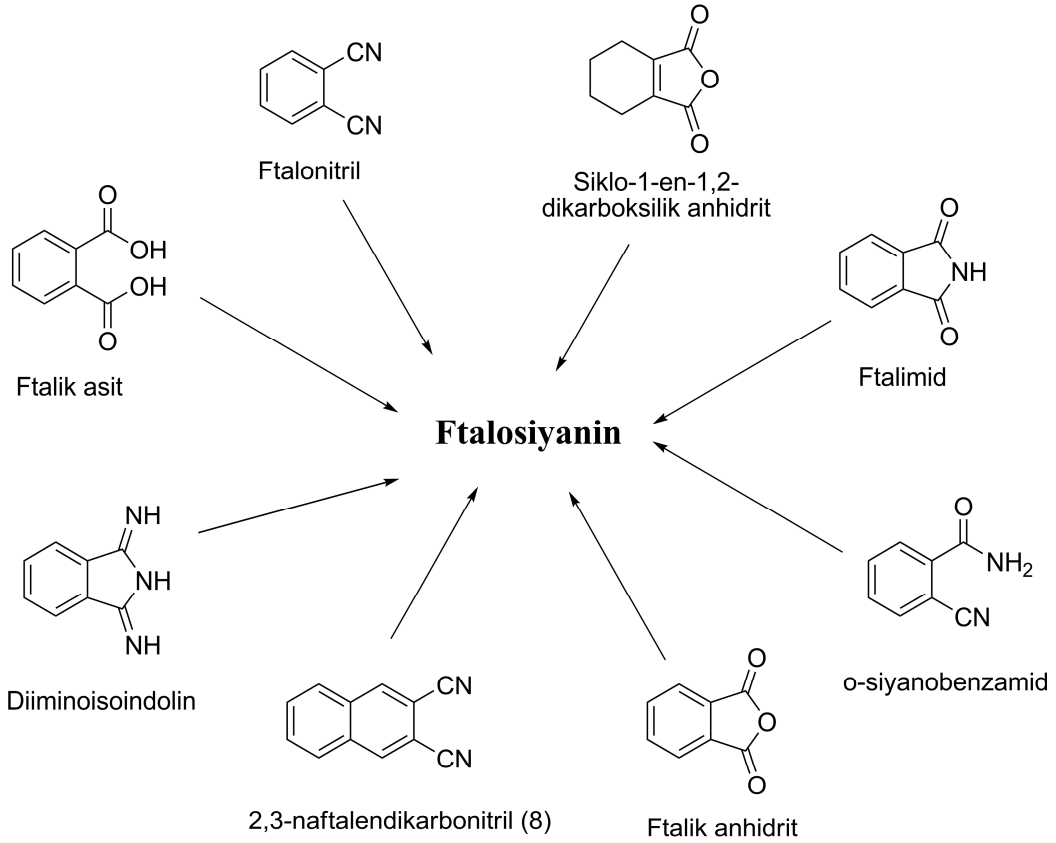
Ftalosiyanın bileşikleri katı halde moleküllerin istiflenmelerine göre birçok farklı şekilde kristallenebilirler. Latin alfebesinin ilk harfleriyle gösterilen bu kristal yapıları Moser ve Thomas tarafından α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, π -, X- ve R- harfleriyle tanımlanmıştır [41]. Bu kristal yapılarından en önemli olanları α -formu ve β -formudur (Şekil 2.7)[57]. Bu yapılar fiziksel özellikleri açısından birbirinden farklılıklar göstermektedir.



Şekil 2.7 : α -PtPc ve β -H₂Pc moleküllerin kristal yapıdaki istiflenmesi.

2.4 Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanın sentezi için kullanılan başlangıç bileşiğinde orto süstitüsyon olması, bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında çift bağ olması yada kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağın oluşumuna imkan sağlayan bir düzenlenme olması gereklidir. Ftalosiyanın sentezi ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisoindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden başlanarak siklotetramerizasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilebilir (Şekil 2.8). Endüstriyel olarak ftalosiyanın bileşiklerinin üretiminde daha ekonomik olduğu için ftalik anhidrit türevlerinden sentezi gerçekleştirilir. Ancak bilimsel araştırmalardaki sentezinde ise reaksiyon verimlerinin çok daha iyi olması, oluşan yan ürünlerin daha az olması ve süstitüe ftalosiyanın eldesi amaçlandığında yapının modifiye edilmesine imkan verdiği için en çok kullanılan başlangıç bileşiği ftalonitril türevleridir (1,2-disiyanobenzen) [58].



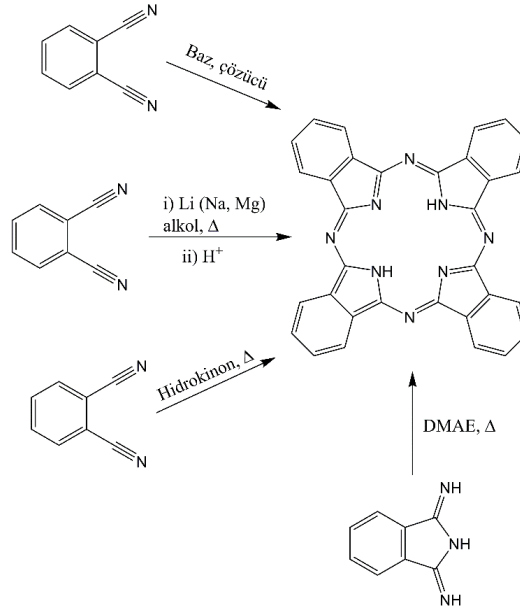
Şekil 2.8 : Ftalosiyanin sentezinde kullanılan bazı başlangıç maddeleri.

2.4.1 Metallsız fталosiyaninlerin sentezi

Ftalonitril bileşiğinin bir baz ile (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en, (DBU), 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN veya NH_3 ile) n-pentanol veya n-hekzanol gibi bir çözücü içerisinde ısıtılması ile direk olarak metallsız fталosiyanin elde edilebilir. DBU ve DBN gibi bazlar kullanarak yapılan sentez metodu Tomado metodu olarak isimlendirilmektedir [59]. Metallsız fталosiyanin fталonitril bileşiği N,N-dimetilaminoetanol gibi bazık bir çözücü içerisinde ısıtılmasıyla da direk olarak sentezlenebilir [9].

Bazı labil metal iyonları (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Be^{2+} , Ag^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{2+}) asidik ortamda fталosiyanin halkası içerisinde kolayca çıkabilmektedir [60]. Bu durumdan yararlanılarak önce metalin kalıp etkisiyle fталonitrilin siklotetramerizasyonu gerçekleştirilerek ardından da asit ile metal atomu çıkarılarak metallsız fталosiyanin sentezi gerçekleştirilir. Bu metod Linstead metodu olarak bilinmektedir ve en yaygın olarak lityum, sodyum veya magnezyum alkoksitleri kullanılmaktadır. Metal alkoksit türevleri genellikle n-pentanol içerisine metal ilave edilerek in situ olarak oluşturulduktan sonra fталonitrilin siklotetramerizasyonu gerçekleştirilmektedir.

Reaksiyon sonucunda oluşan metalli ftalosiyaninden metal iyonu asidik ortamda çıkarılarak metallsiz ftalosiyaninler elde edilebilir [61,62].



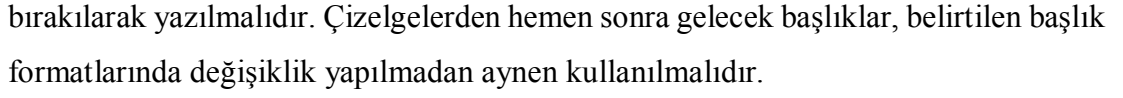
Şekil 2.9 : Metallsiz ftalosiyanin sentezi.

Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metallsiz ftalosiyanin oluşumu iki elektron ve iki proton gerektirmektedir. Bu şartlar uygun bir organik indirgeme ajani hidrokinon veya 1,2,3,6-tetrahidropiridin kullanılarak sağlanabilmektedir. Daha ucuz olduğu için yaygın olarak bu amaçla hidrokinon kullanılmaktadır. Bu reaksiyondan ftalonitril hidrokinon ile ftalonitrilin erime noktasının ($> 180\text{ }^{\circ}\text{C}$) üzerine ısıtılarak gerçekleştirilir [63].

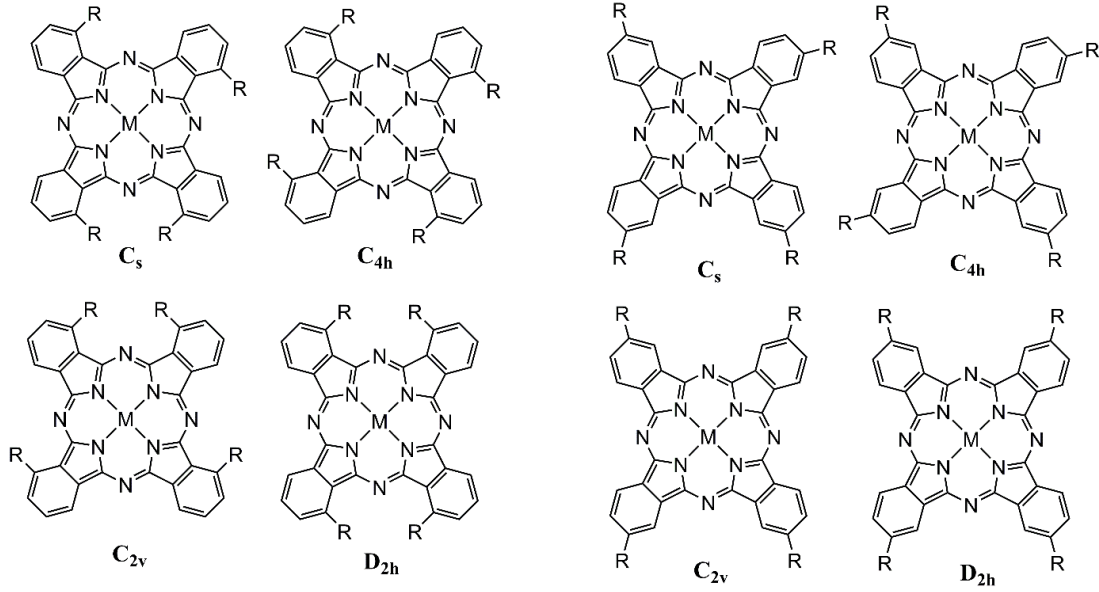
Metallsiz ftalosiyanin bileşiği 1,3-diiminoizindolin bileşiğinin DMAE içerisinde kaynatılması ilede sentezlenebilmektedir [64].

2.4.2 Metalli ftalosiyaninlerin sentezi

Metalli ftalosiyanin sentez yöntemleri şematik olarak Şekil 2.8 de gösterilmiştir. Metalli ftalosiyanin türevleri, kalıp etkisi gösteren metal iyonu varlığında ftalonitril veya diiminoizindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir. Buna ilave olarak metalli ftalosiyaninler, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit, ftalimid veya ftalik asit kullanılarak da sentezlenebilir. Farklı bir yöntem olarak, metallsiz ftalosiyanin veya lityum ftalosiyaninin metallenmesi ile de gerçekleştirilebilir [9]. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur. Ancak bu yol, H_2Pc 'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi



istatistiki olarak beklenenden daha fazla oluşmasına hatta sadece bu izomerin oluşmasına sebep olabilmektedir. [9].



Şekil 2.11 : Nonperiferal ve periferal tetra sübstitüe ftalosiyanimlerde oluşan yapı izomerleri.

Oluşan yapı izomerlerinin çözünürlük ve özelliklerinin birbirine çok benzer olması dolayısıyla ayrılması çoğu durumda mümkün olmamaktadır. Genellikle izomer karışımı olarak ayrılmadan karakterize edilip kullanılmaktadırlar. Bazı durumlarda C_{4h} izomeri çözünürlüğünün diğerlerine göre daha az olması nedeni ile karışımdan ayrılabilir [64]. Tetra sübstitüe ftalosiyanimlerde tüm izomerlerin birbirinden saf olarak ayrılmaları, bu amaç için geliştirilmiş özel kolonlar kullanılarak HPLC methodlarıyla mümkün olmuştur [64].

Tetrasübstitüe ftalosiyanimler, üzerinde en çok çalışılan ftalosiyanim türevleri arasındadır. Tetra sübstitüe ftalosiyanimlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü okta sübstitüe analoglarına nazaran daha yüksektir. Bu davranış tetra-sübstitüe ftalosiyanimlerin izomer karışımı olmasından dolayı, katı haldeki yapılarının düzensiz olması ve ftalosiyanim halkası etrafındaki sübstitüent deseninin simetrik olmamasından dolayı yüksek bir dipol momente sahip olmasıyla açıklanmaktadır [64].

2.4.4 Okta-sübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi

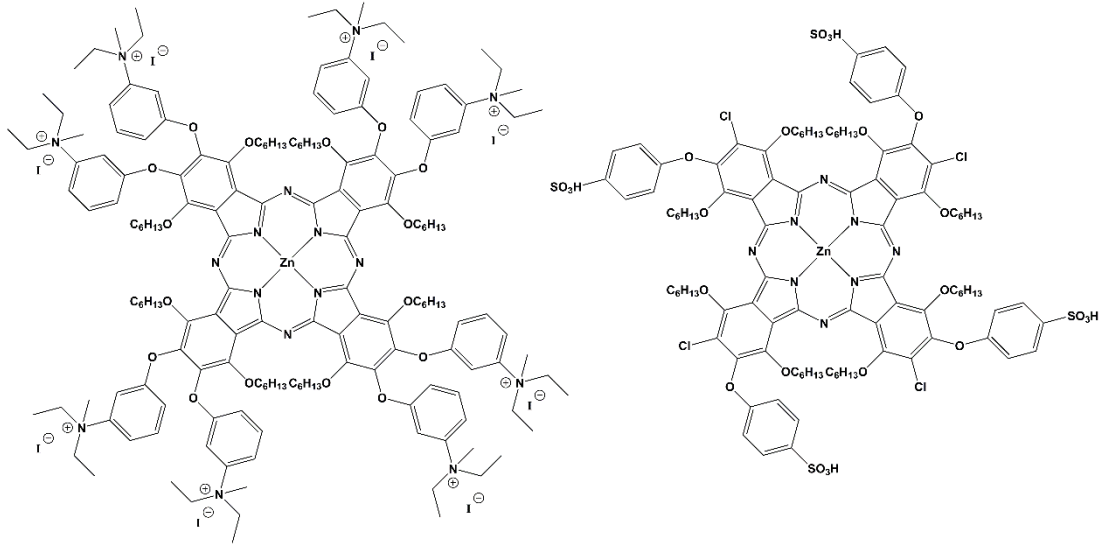
1,4,8,11,15,18,22,25- konumlarından alkil veya alkoksi grupları ile sübstitüe olmuş ftalosiyanimler bazı özellikleri nedeniyle oldukça ilgi çekicidirler. Birincisi bu ftalosiyanimler organik çözücülerde oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptirler. İkincisi

bu bileşikler başlangıç bileşiğinin simetrik olması nedeni ile tek bir izomer olarak elde edilirler. Bunlara ilaveten -pentil veya -pentoksi grubundan daha uzun alkil veya alkoksi grubu ile süstitüe olmuş türevleri likit kristal özellik göstermektedir. Non-periferal alkoksi grupları ftalosiyanınlerin Q-bandı absorbandsında (> 750 nm) büyük oranda kırmızıya kaymaya sebep olmaktadır [9]. Bu tür bileşikler için en yaygın sentez metodu Linstead metodu olarak verilebilir. Ancak bu metodla alkoksi süstitüe ftalosiyanın türevleri sentezlenirken transterifikasyon reaksiyonu olmaması için çözücü olarak süstitüente uygun alkol seçilmesine dikkat edilmelidir. Transterifikasyon reaksiyonu non-periferal konumlardan alkoksi süstitüe ftalosiyanınlerin hazırlanmasında problem oluşturmaktadır. Transterifikasyon reaksiyon ortamında siklotetramerizasyon gerçekleşmeden önce ftalonitril türevi üzerinde gerçekleşmektedir [9,66]. Metalli okta-süstitüe ftalosiyanın türevlerinin sentezi ise Linstead metodu ile hazırlanan metalsiz ftalosiyanınin metallenmesi ile yapılabilmektedir. Ayrıca 3,6- konumlarından süstitüe olan ftalonitril türevlerinin metalin kalıp etkisi ile siklotetramerizasyonundan da elde edilebilirler.

2,3,9,10,16,17,23,24- süstitüsyon desenine sahip okta-süstitüe ftalosiyanın türevleri üzerine çok fazla sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu tür ftalosiyanın komplekslerinin sentezi siklotetramerizasyon reaksiyonu için sterik olarak engel olmadığından kolaylıkla birçok yöntemle sentezlenebilirler. 4,5- konumlarından süstitüe olan ftalonitril türevlerinden başlanarak Linstead metodu ile veya metalin kalıp etkisiyle siklotetramerizasyonundan sentezlenebilirler. Ayrıca 4,5 süstitüe diiminoisindol türevlerinden de sentezleri gerçekleştirilebilir [9].

2.4.5 Hekzadeka-süstitüe ftalosiyanınlerin sentezi

Tetra ve okta süstitüe türevlerine nazaran bu bileşikler üzerine yapılan çalışmalara literatürde daha az rastlanmaktadır. Hekzadeka süstitüe ftalosiyanınlerin çözünlüklerinin yüksek olması ve agregasyon eğilimlerinin düşük olması nedeni ile ilgi çekici ftalosiyanın türevleri arasındadırlar. Bu tip bileşiklerin sentezi için kullanılabilecek metodlar, sterik olarak halkanın etrafı kalabalık olduğu için oldukça sınırlıdır. Yine sterik engelden dolayı hekzadeka alkil süstitüe ftalosiyanınlerin oldukça düşük verimlerle elde edildikleri rapor edilmiştir [9,40,67].

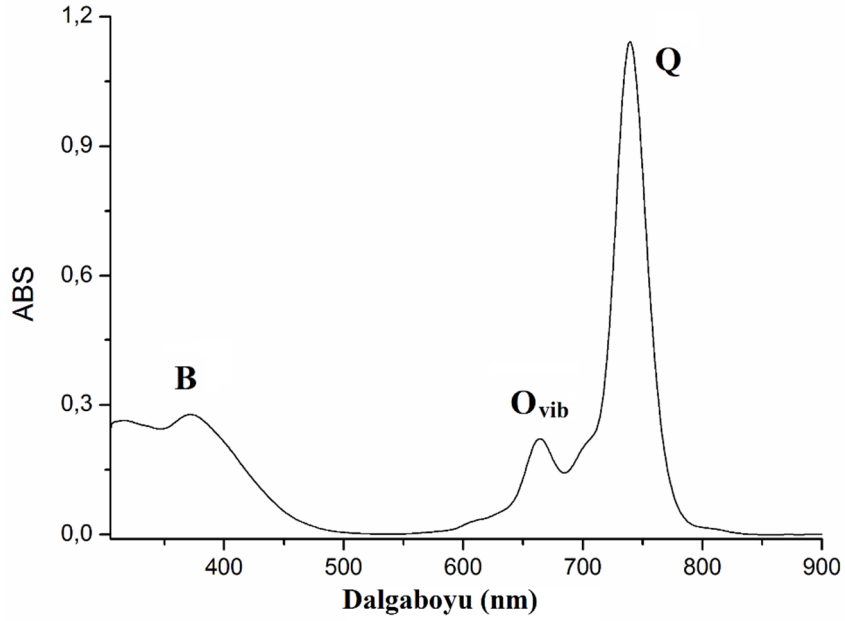


Şekil 2.12 : Suda çözünür hekzadeka süstitüe ftalosiyanin kompleksleri.

Bu tür komplekslerin sentezi 3,4,5,6- konumlarından süstitüe olmuş ftalonitril türevlerinin Linstead metodu veya DBU gibi bazlar varlığında metal kalıp etiki ile siklotetramerizasyonundan gerçekleştirilebilir. Günümüzdeki bu tür bileşikler üzerine yapılan araştırmalara bakıldığında, literatürde amfifilik karatere sahip suda çözünür ve agregasyon eğilimi düşük olan PDT uygulamalarında fotoalgılayıcı olarak potansiyel kullanılabilecek hekzadeka süstitüe ftalosiyaninlere örnekler bulunmaktadır (Şekil 2.12) [38,68].

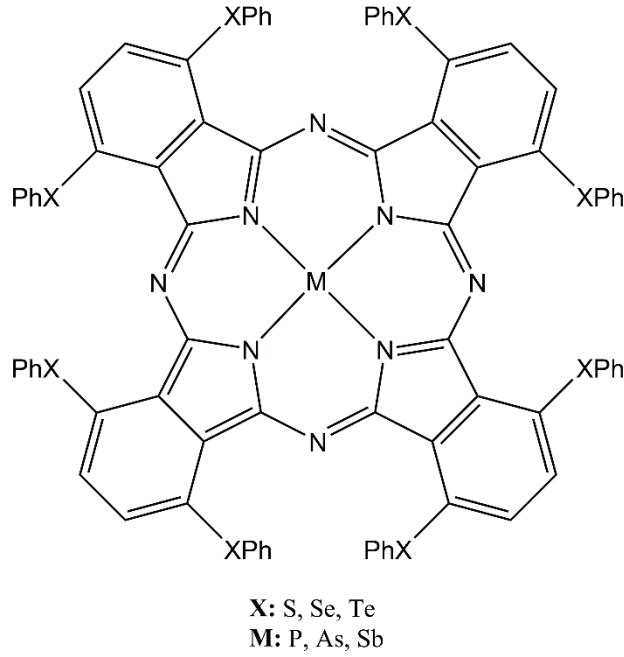
2.5 Ftalosiyaninlerin UV-Vis Spektroskopisi

18- π elektron sistemine saip olan ftalosiyaninler ultraviyole ve görünür bölgede karakteristik absorpsiyon gösterirler. Burada gözlenen geçişler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Temelde göze çarpan 300-400 nm arasında B bandı (Soret bandı) ve 600-800 nm arasında ise Q bandı olmak üzere iki ana bant gözlenmektedir. Ayrıca, Q bandına eşlik eden Q bandından daha mavi bölgede titreşimsel bir band (Q_{vib}) gözlenir (Şekil 2.13) [69]. Metalsiz ftalosiyaninlerde Q bandı simetrinin D_{4h} tan D_{2h} a düşmesi nedeniyle ikiye yarılmaktadır. Süstitüe metalsiz ftalosiyaninlerde Q bandındaki ikiye yarılmanın her durumda gözlenmediği belirtilmiş ve absorbans 800 nm civarına doğru kaydığında metalli ftalosiyaninlere benzer tek bir band şeklinde görüldüğü, yarılmanın tamamen kaybolduğu rapor edilmiştir[70].



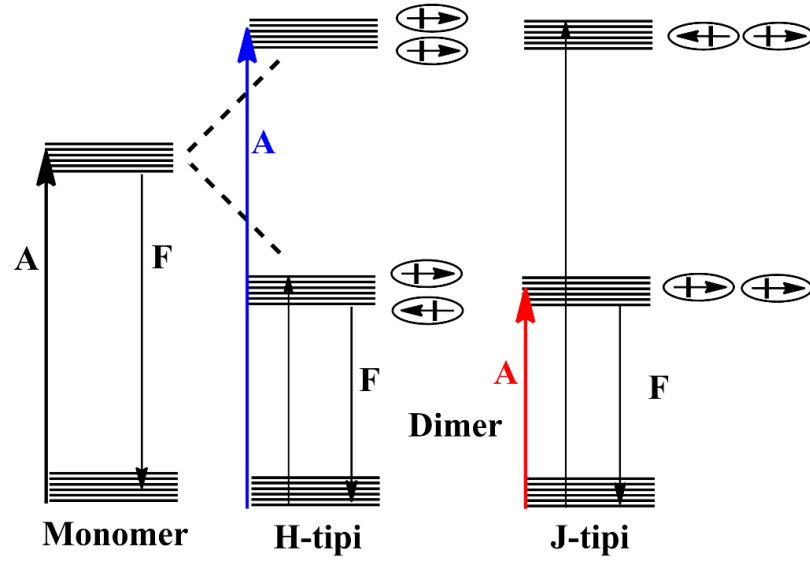
Şekil 2.13 : Metalli ftalosiyanine genel UV-Vis spektrumu.

Ftalosiyanin halkasının süstitüe edilmesi süstitüentin doğasına ve konumuna bağlı olarak ftalosiyanin Q bandı absorbans maksimumunun maviye veya kırmızıya kaymasına sebep olmaktadır. Metalsiz ftalosiyanin bileşiği 8 tane nonperiferal konumlarından elektron verici bütoksi grubu ile süstitüe edildiğinde Q bandının $-1,4 \text{ cm}^{-1}$ oranında kırmızıya kaydığı görülmüştür. Diğer taraftan, aynı grup ile periferal konumlardan süstitüe edildiğinde ise $0,06 \text{ cm}^{-1}$ oranında maviye kaydığı görülmüştür. Buraya göre nonperiferal konumlardan süstitüsyonun periferal konumlardan süstitüsyona göre ftalosiyanin halkasının Q bandı absorbansında meydana gelen kaymada çok daha etkili olduğu görülmektedir. Genel olarak elektron verici gruplarla non-periferal süstitüsyonun Q bandının büyük oranda kırmızıya kaymasına, periferal konumlardan süstitüsyonun ise çok az bir oranda maviye kaymasına sebep olduğu söylenebilir. Ftalosiyanin bileşiği elektron çekici gruplar ile süstitüe edildiğinde ise elektron verici gruplara göre tersi davranış gösterdiği rapor edilmiştir [70].



Şekil 2.14 : NIR bölgede absorbans gösteren ftalosiyanın yapısı.

Ftalosiyanın Q bandı absorbansı molekülün HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı ile ilişkilidir. Bu açıdan düşünülecek olursa ftalosiyanın halkasında HOMO nun enerjisini arttıran bir etki veya LUMO nun enerjisini azaltan bir etki ftalosiyanın Q bandının daha kırmızıya kaymasına sebep olmaktadır. Ftalosiyanın makrohalkası nonperiferal konumlardan 6A grubu elementleri ile (S, Se, Te) süstitüe edildiğinde bunların yaptığı etki HOMO yu daha kararsız kılarak enerjisini arttırıcı yönde olmaktadır. Feniltiyo-, fenilseleno-, feniltellüro- süstitüentleri ile nonperiferal konumlardan süstitüe olan ftalosiyanın komplekslerinin Q bandı absorbansları sırasıyla 809, 811 ve 835 nm de gözlenmiştir. Aynı komplekslerde ftalosiyanın merkezine 5A grubu elementleri (P, As, Sb) koordine olduğunda merkez atomun elektronegatifliğinden dolayı LUMO nun enerjisini azalttığı ve bu komplekslerin absorbansının 1000 nm nin ötesinde yakın infrared bölgede (NIR) olduğu rapor edilmiştir (Şekil 2.14) [71]. Buradan görüldüğü gibi ftalosiyanın halkasına koordine olan merkez metali süstitüsyon deseni ve süstitüe olan grupların doğası değiştirilerek kullanım amacına uygun olarak istenilen bölgede Q absorbansına sahip ftalosiyanın dizayn edilmesi mümkün olmaktadır [71].



Şekil 2.15 : H ve J tipi agregasyonda enerji seviyeleri.

Çözelti halinde düzlemsel ftalosiyanın moleküllerinden ikisi bir araya gelerek moleküller arası kuvvetler aracılığıyla etkileşerek dimerleşebilirler veya ikiden fazla molekül etkileşerek oligomerleşebilir, bu duruma agregasyon adı verilir. Agregasyon düzlemsel yapıdaki moleküllerde çözelti halinde sıkça gözlenen bir durumdur ve çözelti halinde maddelerin renklerinin farklı görünmesine sebep olabilmektedir. Agregasyon dinamik bir olaydır ve çözelti halinde monomer dimer ile veya daha yüksek agregatlar ile denge halinde bulunmaktadır. Agregasyon H ve J tipi olarak iki farklı şekilde olabilmektedir. H tipi agregasyon düzlemsel moleküllerin ideal durumda sandviç şeklinde üstüste gelmesiyle olurken, J tipi agregasyon ise yine ideal durumda düzlemsel moleküllerin aynı düzlem üzerinde yan yana gelmeleri şeklinde olmaktadır. Bu durum çözelti halinde bileşiklerin UV-Vis spektrumlarında değişikliklere sebep olmaktadır. H tipi agregasyon ftalosiyanın Q bandının maviye kaymasına sebep olurken, J tipi agregasyon ise Q bandının kırmızıya kaymasına sebep olmaktadır. UV-Vis spektrumlarında gözlenen bu durum monomer ve dimer hallerinin enerji diyagramlarına bakılarak anlaşılabilir (Şekil 2.15). Monomer halinde iken madde tek bir uyarılmış hale sahiptir ancak dimer halinde geçiş momentlerinin birbirine paralel veya zıt olarak yöneldiği iki farklı enerji düzeyine sahiptir. H tipi agregasyonda dimerdeki iki molekülün geçiş momentlerinin paralel olarak yönlendiği yüksek enerjili olan geçişler izinli geçişlerdir. Bu durum monomere göre dimerde absorbandsın daha maviye kaymasına sebep olmaktadır. J tipi agregasyonda ise moleküllerin geçiş momentlerinin paralel yönlendiği düşük enerjili olan geçişler izinlidir ve absorbandsın monomere göre daha kırmızıya kaymasına sebep olmaktadır [72]. Agregasyon,

özellikle fotodinamik terapide uygulama açısından düşünüldüğünde fotoalgılayıcının singlet oksijen kuantum verimlerini düşürdüğü için istenmeyen bir durumdur [73].

2.6 Diamanyetik Bileşiklerin NMR Spektroskopisi

Diamanyetik bileşiklerde kimyasal kayma değeri çekirdeğin dış manyetik alana, B_0 göre ne derece perdelendiğine bağlıdır. Bir çekirdek etrafındaki etkin yerel manyetik alan (B_{local}) eşitlik 2.1 de görüldüğü şekilde dış manyetik alan ile ilişkilidir. Burada σ perdeleme sabitini göstermektedir[74].

$$B_{local} = B_0(1 - \sigma) \quad (2.1)$$

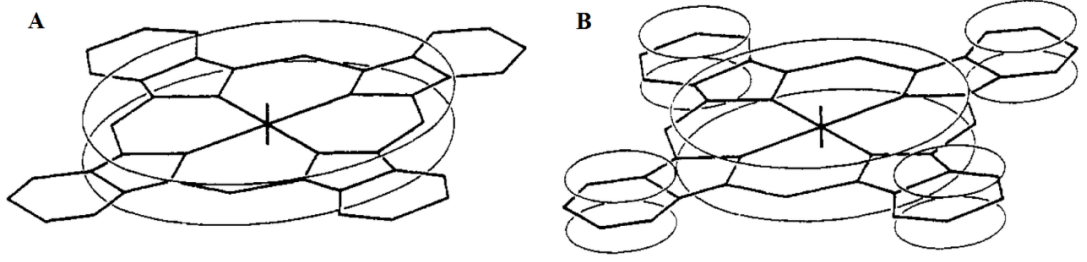
Perdeleme sabitinin artması etkin yerel manyetik alanın azalmasına ve daha düşük bir frekansta geçişe sebep olmaktadır (yüksek alana kayma veya daha negatif kimyasal kayma değeri) [74].

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} + \sigma' \quad (2.2)$$

Perdeleme sabiti üç farklı bileşene ayrılabilir ve bunlar σ_{dia} , σ_{para} ve σ' katkılarıdır (eşitlik 2.2). σ_{dia} diamanyetik katkı olmakla beraber çekirdeğin etrafındaki küresel simetrik orbitallerde (s orbitalleri) bulunan elektronların oluşturduğu ilave manyetik alandır. σ_{para} ise paramanyetik katkı olup, çekirdeğin etrafındaki küresel olmayan orbitallerde (örneğin p orbitalleri) bulunan elektronların oluşturduğu ilave manyetik alandan ileri gelmektedir. Çekirdeğin kimyasal kaymasına diamanyetik katkı genellikle pozitif yönde olurken, paramanyetik katkı negatif yönde katkı sağlamaktadır. Paramanyetik katkı temelinde düşük enerjili paramanyetik hallerin (low-lying paramagnetic states) varlığıyla ilişkilidir. Proton NMR düşünüldüğünde p orbitallerinde elektron varlığı söz konusu olmadığı için paramanyetik katkının bir önemi olmadığı söylenebilir ancak, diğer çekirdeklerin C-13, N-15 gibi kimyasal kaymalarında ise belirleyici olan baskın etki paramanyetik terimden gelmektedir [74].

σ' ise komşu gruplardan ileri gelen perdeleme katkısıdır. Bu katkıda temelde diamanyetik ve delokalize π sistemleri (halka akımı) ve karbonil grubu (anizotropik etkiler) gibi komşu gruplar tarafından oluşturulan ilave manyetik alandan ileri gelmektedir. Bu etki çekirdeğin komşu gruba göre uzaydaki konumuna bağlı olarak çekirdeğin perdeleneğine veya antiperdeleneğine sebep olabilir. Porfirinlerin ve ftalosiyanın proton NMR spektrumlarında gözlenen farklılık genellikle perdeleme

sabitinin bu bileşiklerdeki halka akımı nedeniyle σ' bileşenindeki değişimden ileri geldiği söylenebilir [74].



Şekil 2.16 : Ftalosiyanin halkasındaki A) tekli ve B) beşli akım döngüsü.

Ftalosiyanin bileşiğindeki halka akımı üç silisyum ftalosiyanin halkasının oksijen köprüleri ile birbirine bağlı oligomeri kullanılarak modellenmiştir. Kantitatif olarak halka akımının açıklanması için yapılan bu çalışmada akım-döngüsü (current-loop) modeli [75] kullanılarak deneysel olarak gözlenen kimyasal kaymalar akım döngü modeli ile modellenerek hesaplanmıştır. Burada yapılan çalışmada halka akımı ftalosiyanin üzerinde tekli döngü ve ftalosiyanin halkasının merkezinde bir döngü ve dört tane benzo ünitesi üzerinde de dört ayrı döngü olmak üzere beşli döngü (Şekil 2.16) olarak iki farklı şekilde modellenmiştir. Kullanılan modellerden beşli döngü modelinin elde edilen deneysel sonuçlarla dahi iyi uyumlu olduğu görülmüştür. Ftalosiyanin molekülündeki bağ uzunluklarına bakıldığında, benzen ünitelerine ait bağ uzunlukları benzen molekülünün kendisine çok benzer olduğu görülürken, ftalosiyanindeki benzen ünitelerini ftalosiyanin halkasının iç kısmına bağlayan C-C bağ uzunluğunun tekli bağ uzunluğunda olmasının beşli döngü modeli ile uyumlu olduğu belirtilmiştir [76].

Ftalosiyanin halkasının kendisinin çözünürlüğünün olmaması nedeniyle çözelti halinde NMR çalışmaları mümkün değilken süstitüe olmuş çözünür ftalosiyanin türevleri arttıkça, bu maddelerin NMR ölçümlerinin yapılabilmesi mümkün olmuştur. Ftalosiyanin halkasındaki halka akımı en belirgin olarak metalsiz ftalosiyaninlerde halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymalarının kuvvetli alan bölgesinde görülmesiyle anlaşılmaktadır ve halka içindeki protonlar, N-H tautomerizasyonu dolayısıyla yayvan olarak gözlenmektedir [77,78]. Ayrıca halka içindeki N-H sinyallerinin kimyasal kaymaları çoğu durumda negatif bölgede gözlenirken özellikle birçok konumdan süstitüe edilmiş ftalosiyaninlerde pozitif bölgeye doğru kaymaktadır ve bu durum süstitüsyon nedeni ile ftalosiyanindeki halka akımının

azalmasının bir göstergesi olarak yorumlanmaktadır [70]. Halkadaki N-H protonlarının kimyasal kaymaları sıcaklığa ve derişime bağı olarak değışiklik göstermektedir. Ftalosiyanın halkasının sahip olduğı manyetik anizotropi halkaya süstitüe olan çekirdeklerin kimyasal kaymalarında başlangıç bileşikleri olan ftalonitril türevlerindeki göre daha düşük alana kaymasına sebep olmaktadır [79].

2.7 Paramanyetik Bileşiklerin NMR Spektroskopisi

Paramanyetik moleküllerin nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ile incelenmesi NMR spektroskopisinin gelişiminin başlangıcında bir süre ihmal edilmiştir. İlk defa çözelti halindeki paramanyetik bir kompleksin NMR spektrumu 1958 de yayınlanmıştır [80]. Günümüzde ise bazı durumlar hariç tüm paramanyetik moleküllerin NMR spektrumları alınabilmektedir. Paramanyetik moleküllerin NMR spektrumları diamanyetik moleküllerin nmr spektrumları kadar net çözümlenmemektedir ve spin-spin eşlenmeleri çoğı durumda gözlenmez. Pik yarı genişlikleri 1 ile birkaç bin Hz arasındadır ve kimyasal kayma değıerleri eşlenmemiş elektron ve çekirdeğın etkileşmesinin sonucu normal diamanyetik analoglarına göre çok daha geniş bir aralığa yayılmıştır. Paramanyetik moleküllerin NMR analizlerinden incelenen yapı hakkında çok fazla bilgi alınabilir. Bu tür bileşiklerin spektrumu yapı hakkında eşlenmemiş elektronların yapı üzerindeki dağılımı hakkında ve incelenen yapıdaki reaktif merkezler hakkında bilgi verir [81].

Paramanyetik komplekslerde gözlenen kimyasal kaymalar (δ_{obs}) diamanyetik (δ_{dia}) ve paramanyetik (δ_{para}) katkıların toplamı olarak verilebilir [82].

Buradaki diamanyetik katkı sözkonusu kompleksin eşlenmemiş elektron içermediğı durumda gözlenen katkıdır. Bu bilgi metal kompleksleri için ligandın kendisinin ve diamanyetik bir metal ile oluşturduğı kompleksin (çinko(II)) gibi NMR sonucundan elde edilebilir. Paramanyetik katkı (δ_{para}) ise genellikle hyperfine shift (δ_{hf}) yada homojen bir çözelti içerisinde moleküllerin hareketlerinden dolayı molekülün tüm yönlendirmelerinin averaj olduğı düşünülecek olursa isotropic shift (δ_{iso}) olarak bilinir. Paramanyetik kimyasal kayma iki farklı mekanizmadan ileri gelmektedir. Bunlar Fermi-kontakt (Fermi contact) ve dipolar (pseudo contact) etkileşimlerdir [83].

2.7.1 Fermi kontakt etkileşimi

Bu mekanizma ile ortaya çıkan paramanyetik kimyasal kayma dış manyetik alana ilave olarak eşlenmemiş elektron tarafından çekirdek üzerinde oluşturulan ilave manyetik alana tekabül etmektedir. Buradaki manyetik moment çekirdek üzerindeki spin yoğunluğundan ileri gelmektedir. Molekül üzerindeki spin fazlalığı dış manyetik alanla aynı yönde olup -1/2 değerindedir ancak incelenen çekirdek üzerindeki spin fazlalığı pozitif veya negatif olabilir. Spin fazlalığı -1/2 ise manyetik alana katkı pozitif olurken spin fazlalığının değeri +1/2 ise katkısı negatif olacaktır. Buradaki kimyasal kayma değeri sözkonusu çekirdek üzerindeki spin yoğunluğunun miktarına bağlı olarak değişecektir. Herbir s orbital için spin yoğunluğu ρ aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$\rho = \Psi_{-\frac{1}{2}}(0)^2 - \Psi_{\frac{1}{2}}(0)^2 \quad (2.3)$$

$\Psi(0)$ değerleri sözkonusu çekirdekten sıfır uzaklıktaki yani çekirdek üzerindeki -1/2 ve +1/2 spinlerin moleküler orbital dalga fonksiyonlarını göstermektedir. Spin yoğunluğu bir elektrona göre normalize edildiğinde kontakt kapling sabiti A ile orantılı olmaktadır. A değeri çekirdek ile eşlenmemiş elektronun birbirleri ile ne derece etkileştiğini ifade etmektedir.

$$\delta_{sol}^{con} = \frac{A g \mu_B S(S+1)}{\hbar 3 \gamma_I k T} \quad (2.4)$$

Çözelti halinde kontakt etkileşimi yukarıdaki eşitlikle verilmektedir. Burada A değeri enerjiye karşılık gelmektedir ve SI birim sisteminde joule olarak ifade edilir bazı durumlarda ise Hertz/saniye veya radian/saniye kullanmak daha uygun olmaktadır. Bunun içinde Planck sabitine h veya $\hbar$ ($\hbar = h/2\pi$) ile bölünür. g değeri serbest elektron için $g_e = 2.0023$, μ_B Bohr magnetonu, S spin kuantum sayısı, γ_I çekirdeğin jromanyetik sabiti, k Boltzman sabiti ve T ise mutlak sıcaklığı ifade etmektedir [84].

2.7.2 Dipolar etkileşim

Dipolar etkileşimlerden ileri gelen kimyasal kayma ise çekirdeğin manyetik momentinin, eşlenmemiş elektronun manyetik momenti ile uzaysal (dipolar) etkileşimi sonucu ortaya çıktığı bir durumdur. Dipolar etkileşimin hesaplanması pratikte oldukça zordur. Çünkü, uzayın herbir noktasındaki eşleşmemiş elektrondan gelen spin yoğunluğu ile incelenen çekirdek arasındaki etkileşim enerjisinin integrasyonunu

gerektirmektedir. Çoğu durumda gerçekte spin yoğunluğunun uzaysal dağılımı bilinmemektedir. Ancak dipolar etkileşimler bazı durumlarda yaklaşımsal olarak tahmin etmek mümkün olabilmektedir. Bir yaklaşımda, paramanyetik metal içeren bir komplekste eşlenmemiş elektronun metal merkez üzerinde olduğu farzedilmektedir. Bu yaklaşım metal merkezli noktasal dipol-noktasal dipol yaklaşımıdır (metal-centered point-dipole-point-dipole approximation). Gerçektede bu yaklaşımdan her zaman katkı gelmektedir ve bu yaklaşım bazı durumlarda baskın olmaktadır [84].

$$\delta^{pc} = \frac{1}{12\pi r^3} (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.5)$$

Dipolar etkileşimden ileri gelen kimyasal kayma anizotropinin eksenel olduğu durum için yukarıdaki eşitlikle verilmektedir. Burada r sözkonusu çekirdek ile paramanyetik merkez arasındaki uzaklık, $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ ise eksenel durumdaki moleküler süsseptibilite tensörü değerleri, θ ise moleküler z eksenini ile metal-çekirdek vektörü arasındaki açıyı ifade etmektedir. Dipolar etkileşimden ileri gelen kimyasal kayma psöydokontakt kayma δ^{pc} (pseudocontact shift) olarak isimlendirilmektedir ve ayrıca literatürde dipolar kayma (dipolar shift) veya izotropik dipolar kayma (isotropic dipolar shift) olarakta geçmektedir. Yukarıdaki eşitliğe bakıldığında χ değeri izotropik olduğu durumda psöydokontakt kaymanın sadece katı halde gözleneceği, χ değerinin izotropik olması durumunda ise çözelti halinde de gözleneceği anlaşılmaktadır [84].

Ptatikte χ tensorünün değerleri deneysel olarak ölçülmesi zordur ve çoğu durumda bilinmemektedir. Bu yüzden χ tensörü electron g değerlerinin fonksiyonu olarak ifade edilir (eşitlik 2.6). Eşlenmemiş bir electron varsa g değerleri EPR spektroskopisi ile kolayca ölçülebilir ve g tensörünün yönleri tek kristal EPR ölçümleri ile belirlenebilir.

$$\delta^{pc} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{4\pi 9kT} (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \frac{1}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.6)$$

Noktasal dipol-noktasal dipol yaklaşımının biraz daha geliştirilmesi için eşlenmemiş elektronun en azından metal kompleksindeki donör atomlar üzerinde dağıldığı farzedilmiştir. Bu yaklaşımla eşlenmemiş electron sadece metal atomu üzerinde değilde molekül üzerindeki bir kafes içerisinde belirli atomlar üzerinde dağılmış olarak modellenmektedir. Bir başka deyişle tek bir noktasal dipol olarak değil çoklu noktasal dipoller olarak ele alınmıştır. Bu yaklaşımda ligand-merkezli katkılarda modellenmektedir. Bu şekilde yapılan modellemelerde örneğin 4f orbitalleri ile yapılan hesapsal denemelerde herhangi bir iyileşme gözlenmezken 3d metalleri içeren

maddelerde hesapsal sonuçların deneysel verilerle daha iyi uyduğu görülmektedir. 3d elektronlarında 700 pm den daha kısa mesafelerde metal merkezli noktasal dipol yaklaşımı geçerliliği yitirdiği görülmektedir. Bu durumda özellikle ligand-merkezli katkıların önemi artmaktadır [84].

Deneysel olarak gözlenen paramanyetik kayma değerleri bu her iki katkının (Fermi-kontakt, psöydokontakt) toplamı şeklinde görülür. Bu iki mekanizmadan gelen etki çekirdeğin kimyasal kaymasına aynı yönde veya her ikisi de birbirine zıt yönde olacak şekilde katkı sağlayabilir. Bu iki mekanizmadan gelen etkiyi birbirinden ayırmak pratikte oldukça zordur. Ancak bazı durumlarda birinin katkısı diğerine göre ihmal edilebilecek kadar az olabilir[83].

Günümüzde NMR alanında yapılan çalışmaların büyük bir kısmını 3 boyutlu protein yapılarının çözülmesi üzerine yapılan araştırmalar oluşturmaktadır. Bu alanda özellikle paramanyetik metaller ile işaretlenmiş proteinler kullanılarak veya doğal proteinlerde olmayan paramanyetik metal içeren kelatlar proteine bağlanarak protein yapılarının çözülmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır [85]. Bu alanda özellikle kobalt(II) de uzun mesafelerde pseudo kontakt (dipolar) etkileşimi gösterdiği için yaygın olarak uygulanan bir metal iyonudur [86].

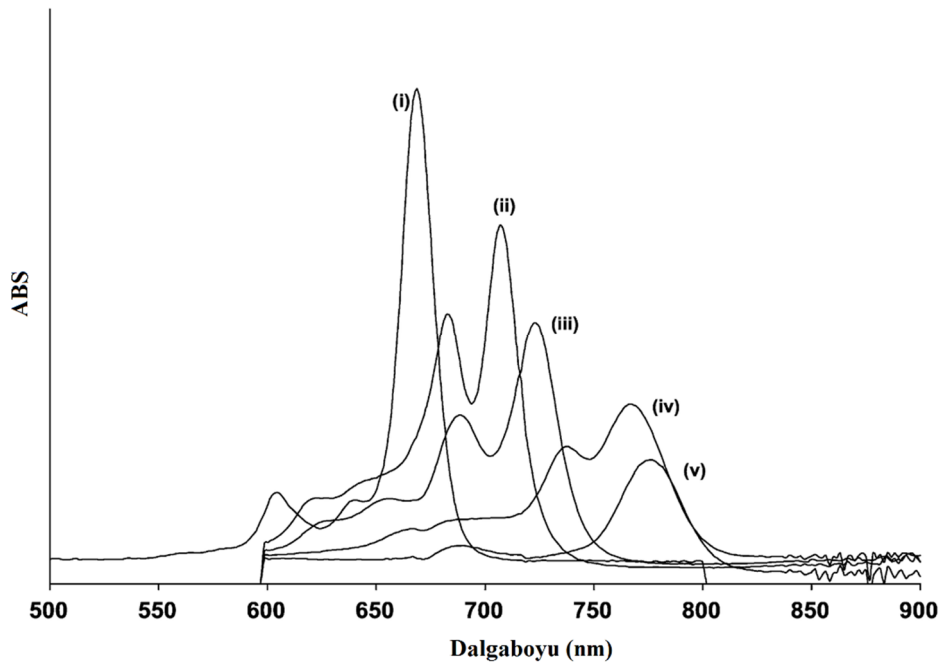
Doğal olarak bulunan porfirin bileşikleri biyolojik açıdan önemli olduğu için bu bileşiklerin paramanyetik metal içeren kompleksleri üzerinde elektron paramanyetik rezonans (EPR) ve nükleer manyetik rezonans çalışmaları bulunmaktadır[82]. Son zamanlarda paramanyetik lantanit iyonları içeren ftalosiyanın kompleksleri üzerine NMR araştırmaları yapılmıştır [87,88] ancak paramanyetik geçiş metalleri içeren ftalosiyanın kompleksleri üzerinde detaylı herhangi bir NMR çalışması bulunmamaktadır.

2.8 Ftalosiyanın Baziklikleri

Profirin molekülü ile karşılaştırıldığında ftalosiyanın makrohalkasının daha rijit bir yapıya sahip olması dolayısıyla bazikliği oldukça düşüktür ve bu sebeple literatürde ftalosiyanın asit baz tepkimeleri üzerine çok fazla sayıda çalışma bulunmamaktadır. Porfirin molekülü sadece halka içindeki pirol azotlarından protonlanırken ftalosiyanın halka içindeki ve halka dışındaki azot atomlarından olmak üzere iki farklı konumdan protonlanabilir. Metalli ve süstitüe ftalosiyanınlar

düşünüldüğünde ftalosiyanin halkasındaki mezo konumundaki azotların bazikliğinin koordine olan metale ve sübstitüentlerin halka üzerindeki yarattığı etkiye bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir [89-91].

Aynı sübstitüsyona sahip nikel(II) bakır(II), magnezyum(II) ftalosiyaninlerin asetik asit ile protonlanması üzerine yapılan bir çalışmada magnezyum ftalosiyanin türevinin diğerlerine göre çok daha kolay protonlandığı rapor edilmiştir. Burada koordine olan metale farklılık göstermesi metal ftalosiyanin arasındaki M-N bağının magnezyum türevinde bakır ve nikel türevine göre iyonik karakterinin fazla olması nedeniyle ftalosiyanindeki azot atomlarının bazikliğini arttırdığı şeklinde yorumlanmıştır ve burada yapılan çalışma ftalosiyanin halkasının bazikliğinin merkez atomuna bağlı olduğu göstermektedir [89].



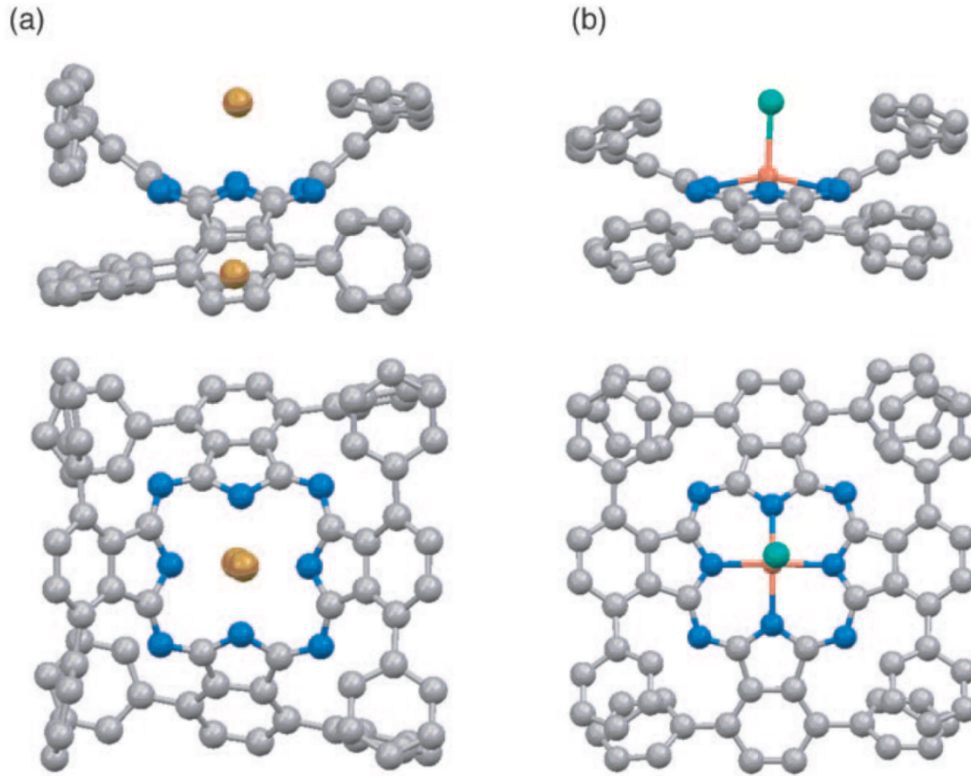
Şekil 2.17 : ZnPc bileşiğinin sülfürik asit ile protonlanması.

Sübstitüentsiz çinko ftalosiyaninin DMF içerisindeki çözeltisine sülfürik asit ilave edilerek UV-Vis spektroskopisi ile protonlanması incelenmiştir ve sülfürik asit derişimine bağlı olarak UV-Vis spektrumunun değiştiği rapor edilmiştir (Şekil 2.17) [90]. Buraya bakıldığında halkanın sülfürik asit derişiminin artmasıyla absorbansın giderek kırmızıya kaydığı görülmektedir. Burada halkanın 1, 2, 3 ve 4 tane protonlandığı belirtilmiştir. Çinko ftalosiyaninin Q bandında yarılma gözlenmezken 1, 2 ve 3 tane protonlandığında ftalosiyanin halkasının simetrisinin bozulması nedeniyle Q bandının ikiye yarıldığı görülürken, 4 tane protonlandığı zaman yarılmanın kaybolduğu görülmektedir. Elektron verici gruplarla periferik konumlardan sübstitüe

olan çinko ftalosiyenin bileşiklerinin süstitüent içermeyen türevine göre daha kolay protonlandığı belirtilmiştir [90].

Literatürde yeralan diğer bir çalışmada ise nonperiferal konumlardan fenil grupları ile okta-süstitüe çinko(II) ve metalsiz ftalosiyenin bileşiklerinin protonlanmaları araştırılmıştır. Burada incelen ftalosiyenin türevinde düzlemsel ftalosiyenin yapısının nonperiferal konumlardaki rijit fenil gruplarının sterik etkisi nedeniyle eğer şeklinde bozulmasından dolayı halka azotlarının bazikliğinin arttığı belirtilmiş ve bu komplekslerin protonlanmış hallerinin yapıları X-Işını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır (Şekil 2.18) [55]. Çinko türevinde mezo konumlardaki bir azot atomlarından biri protonlanırken merkez metal atomuna klor grubunun koordine olduğu görülmüştür. Burada mezo azotuna bağlı hidrojen proton NMR spektrumunda 12,3 ppmde gözlenmiştir. Metalsiz ftalosiyeninde ise halka içindeki azot atomlarının iki tane protonlandığı görülmüştür ve proton NMR spektrumunda halka içindeki hidrojenler singlet olarak 6,4 ppm de görülmüştür [91].

sınırlıdır. Yine sterik engelden dolayı hekzadeka alkil süstitüe ftalosiyeninlerin oldukça düşük verimlerle elde edildikleri rapor edilmiştir [9,40,67].



Şekil 2.18 : Protonlanmış ftalosiyenin molekül yapıları a) $[H_4Ph_8Pc]Br_2$ b) $ZnCl(Ph_8PcH)$.

2.9 Ftalosiyenin Bazı Kullanım Alanları

2.9.1 Pigment ve boyar madde olarak kullanımı

Bakır ftalosiyenin çözünür olmaması çok kararlı olması ve boyamada gösterdiği üstün kaliteden dolayı bulunduğu ilk yıllarda mavi pigment olarak kabul görmüştür ve Monasral Blue (Manastır Mavisi) ismi ile 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. The New York Times'ın 1935 yılındaki bir sayısında bakır ftalosiyenin bulunuşy 100 yıl aradan sonra ilk olarak bir mavi pigmentin keşfi olarak okuyuculara duyurulmuştur [45].

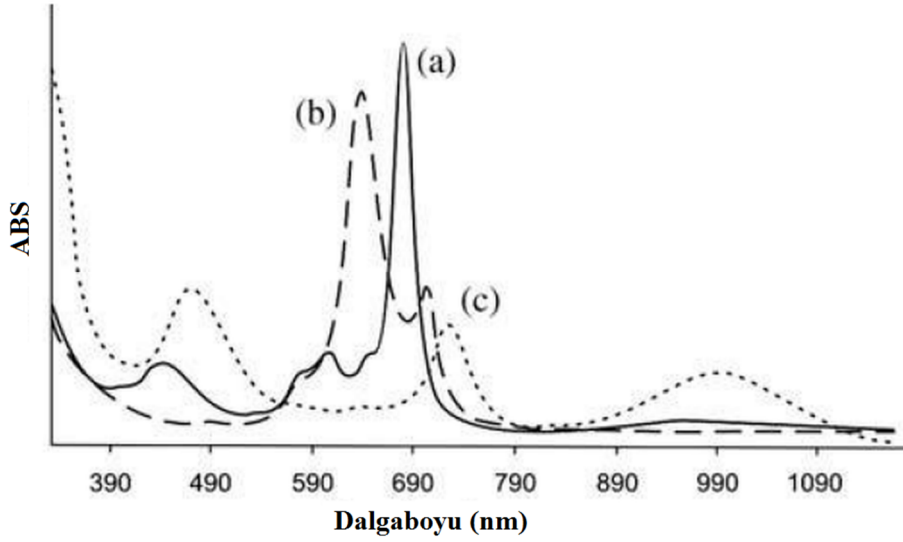
Ftalosiyenler pigment olarak kullanıldığı gibi boyar maddelerin pek çok çeşidinde de kullanılırlar. Direkt ve reaktif boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan suda çözünen boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarda bağlanan çözücülerde çözünen boyalar, azoreaktif boyalar, reaktif olmayan azo boyaları, sülfür boyaları ve vat boyaları bunlara örnek olarak verilebilir. Çeşitli ftalosiyen pigmentler, boyaları renklendirmede, baskı mürekkeplerinde, plastikler ve tekstil boyalarında kullanılır. İnce partiküllü iyi dispers olan ftalosiyen pigmentler de polimer çözeltisinin içine ilave edilir, sonra işlem yapılır. Bakır ftalosiyenin sülfonatların türevleri ile difenil guniadin tükenmez kalemler renklendirici olarak kullanılır. Bakır ftalosiyen pigmentleri, deterjanların, sabunların ve diğer temizleyicilerin renklendirilmesinde, dokunmuş veya dokunmamış cam elyafın üzerine kaplanan polimerlerin renklendirilmesinde kullanılır [92].

2.9.2 Sensör olarak kullanımı

Ftalosiyenler zengin elektriksel, optik ve redoks özelliklerine sahip olmaları ve farklı metaller ile koordine edilerek ve farklı sübstituentler bağlanarak yapılarının kolayca istenilen hedefe göre kolayca modifiye edilebiliyor olması nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça kullanışlı malzemelerdir [93]. Gaz sensörü olarak kullanılan ftalosiyenlerde elektron verici veya elektron çekici gazlara maruz kaldığında iletkenliklerinde veya absorpsiyon özelliklerinde meydana gelen değişim farklı metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir [94,95]. Ftalosiyenlerin indirgen ve yükseltgen gazlara karşı dirençli olmaları nedeniyle bu alanda sensör uygulamaları açısından en çok araştırılan maddeler arasındadır. Ftalosiyenlerin en büyük avantajlarından birisi bu tür özelliklerinin oda sıcaklığında gözlemlenebilir olmasıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Ftalosiyeninlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir [96]. Merkezdeki metal atomu veya eksenel konumda bulunan ligandlar ftalosiyenin molekülünün kimyasal özelliklerini etkileyebilmektedir. Ayrıca pek çok simetrik ve asimetrik ftalosiyenin molekülünün sentezi mümkündür. Bu yüzden istenilen özelliklere sahip ftalosiyeninlerin tasarlanabiliyor olması, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısının artmasını sağlamaktadır. Geniş ftalosiyenin ailesi içinde özellikle double-decker ftalosiyeninler, eşsiz elektrokromikfizikokimyasal özellikleri nedeniyle bu uygulamalar için çok daha uygun bileşiklerdir. Kendi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişikliğin bile kolaylıkla ölçülebilmesini sağlamaktadır.

Ftalosiyeninler elektron veren veya elektron çeken gazlara maruz kaldığında UV-Vis spektrumlarında değişim meydana gelmektedir [94] bu özelliklerinden yararlanarak optik gaz sensörleri tasarlanmıştır.. Ftalosiyeninlerin nadir toprak elementleri ile oluşturduğu radikalik bisftalosiyenin komplekslerinin (LnPc_2) optik özelliklerindeki değişim diğer geçiş metali ftalosiyenin analoglarına göre daha belirgindir. Ayrıca bu bileşikler mikroelektroniklerle uyumlu film haline getirilebilmektedir. LnPc_2 komplekslerinde iki ftalosiyenin halkasına ortada trivalent lantanit iyonu koordine olmuştur ve nötral halde eşlenmemiş bir elektron iki ftalosiyenin halkası üzerine delokalize olmuş durumdadır. Bu tür komplekslerin ince filmleri NO_x , SO_2 , CO , Br_2 , Cl_2 ve NH_3 gibi gazlardan etkilenmektedir. Örneğin NO_x gazı gibi elektron çekici gazlar Q bandının daha yüksek dalga boyuna kaymasına ve filmin renginin yeşilden kırmızıya dönmesine neden olurken, amonyak gibi elektron verici gazlara maruz kaldığında ise Q bandının daha kısa dalga boyuna kaymasına ve filmin renginin maviye dönmesine neden olmaktadır. Burada gözlenen olay tersinirdir ve birkaç saat sonra madde tekrar eski rengine geri dönebilmektedir (Şekil 2.19) [96].



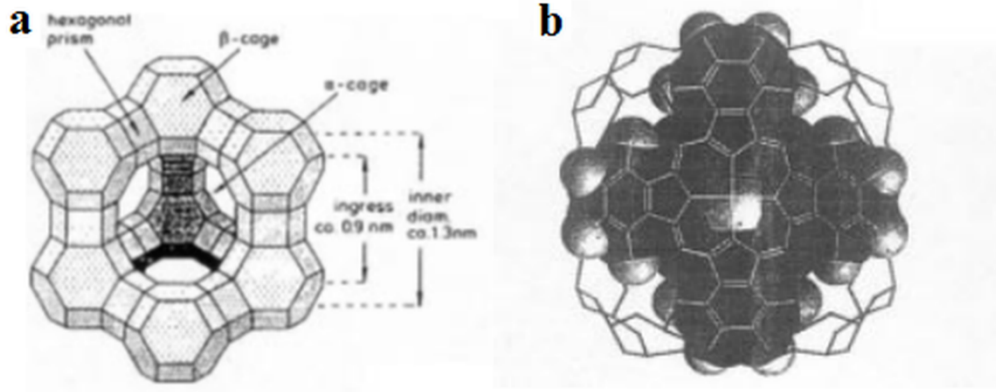
Şekil 2.19 : LnPc₂ UV-Vis spektrumu a) nötral b) yükseltgenmiş c) indirgenmiş.

2.9.3 Ftalosiyaninlerin katalizör olarak kullanımı

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Ayrıca, metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [45].

Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir [45].(Şekil 2.20).



Şekil 2.20 : a) Zeolitin yapısı b) ftalosiyanın hapsedilmiş zeolit modeli.

Kobalt ftalosiyanınli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksitide daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, Kalay ftalosiyanın ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür $\text{FePc-}t\text{-SO}_3\text{H}$ kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [45].

2.9.4 Ftalosiyanınlerin optik veri depolamada kullanımı

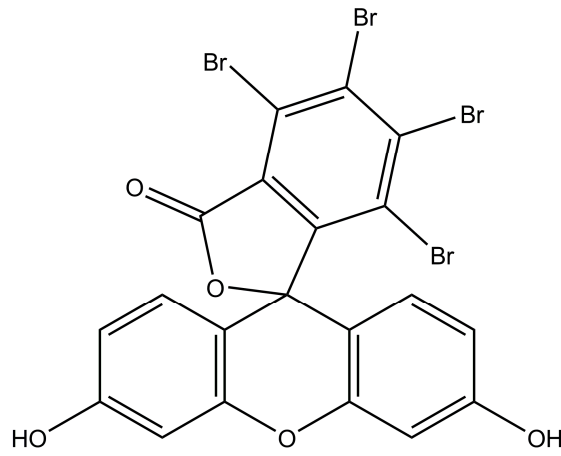
Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyanınler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilebilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir Mangan kobalt kurşun gibi birçok metalli ftalosiyanın türevi lazer veri depolama disklerinde kullanılmaktadır [45].

2.10 Fotodinamik Kanser Tedavisi

2.10.1 Fotodinamik kanser tedavisinin tarihçesi

1887 yılında Münih Üniversitesi Farmakoloji Enstitüsünün müdürü olan Herman von Tappeiner PDT üzerindeki ilk bilimsel araştırmalara yol gösteren deneylere tesadüfen girmiştir. 1897 yılında tezine başlayan Genç öğrencisi Oscar Raab'a araştırma konusu

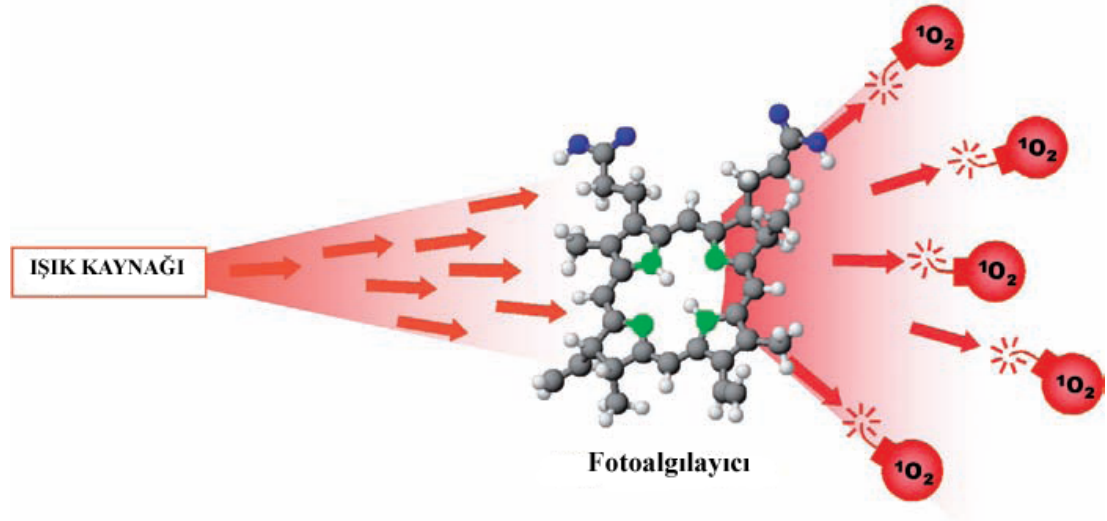
olarak sıtmaya karşı potansiyel ajanların araştırılması görevini vermiştir. Raab akridinin infusoria kültürleri üzerindeki zehirliliğini incelerken, akridinin etkinliğinin ışık varlığında önemli ölçüde arttığını gözlemleyerek, şaşırtıcı buluşunu gerçekleştirmiştir. Bu buluş yeni bir fenomene yol açmıştır. Sonraki takip eden birkaç yıl içerisinde ışık etkisi ile toksisitesi artan birkaç kimyasal bulunmuştur. Bunların arasında en kuvvetli etkiyi gösteren tetrabromo-fluorescein (eozin) (Şekil 2.21) olmuştur ve klinik olarak kullanıma uygun bulunmuştur. Eozin ile yapılan fotodinamik terapinin ilk klinik uygulaması 1903 yılında Hermann von Tappeiner ve Albert Jesionek tarafından malignan deri lezyonlarının tedavisi için yapılmıştır [97].



Şekil 2.21 : Tetrabromo-floressein bileşiğinin yapısı.

2.10.2 Fotodinamik kanser tedavisinin temeli

Fotodinamik terapi prensipte kemoterapinin değişik bir adaptasyonudur. Bir fotoalgılayıcı, ışık ve oksijen hastalıklı dokunun yok edilmesi için birlikte çalışırlar. Photoalgılayıcı tek başına etkisizdir fakat absorbladığı ışık enerjisini oksijen molekülüne aktararak kimyasal olarak aktif singlet oksijen üretir. (Şekil 2.22) Bu şekilde ışık etkisi ile oluşan singlet oksijen hastalıklı hücreleri öldürür. Aktifleştirici ışıkta (görünür bölge veya yakın infrared) tek başına bir etkisi yoktur ve zararsızdır [97].

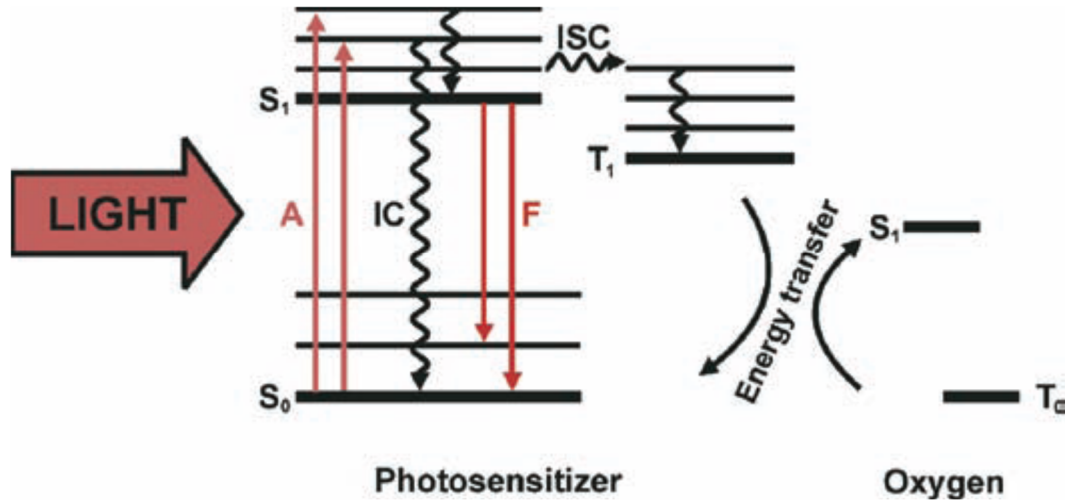


Şekil 2.22 : Singlet oksijen oluşumu.

Bir fotoalgılayıcı ışık enerjisini absorblayarak uyarılır ve bu şekilde yapısında enerjiyi depolar. Uyarılmış fotoalgılayıcı molekülün temel hale dönebilmesi için birkaç farklı yol vardır. Bunlardan biri fazla enerjinin ısı olarak salınmasıdır. Diğer bir yol ise uyarılmış molekülün floresans yaparak temel hale dönmesidir. Bu durumda yüksek enerjili hal ile temel enerjili hal arasındaki enerji farkına sahip ışık fotonu yayınlanır. Enerji fazlasının ısı olarak veya ışık olarak salınması nanosaniyeler içerisinde gerçekleşen olaylardır [97].

Uyarılmış fotoalgılayıcı molekülün temel hale dönebileceği bir başka yol da, uyarılmış elektronun spin değiştirmesi, sistemler arası geçiş ile olur. Fizikokimyasal kurala göre singlet haldeki elektronlar triplet hale geçemezler. Bu durum spin yasaklı geçiş olarak ifade edilir. Ancak uyarılmış yüksek enerjili hallerdeki sistemler singlet ve triplet haller arasındaki enerji farkının az olması bu tür spin yasaklı geçişlerin olmasına bir ölçüde izin verir. Burada fotodinamik terapinin mekanizması ile de alakalı olan birinci uyarılmış singlet halinden (S_1) molekülün en düşük enerjili triplet (T_1) haline belirli bir oranda geçiş olur. (Şekil 2.23) Yine triplet halinden singlet temel haline geçişte yasaklı geçiş olduğu için molekül bu enerji düzeyinde mikro ya da milisaniyeler mertebesinde kalabilir. Oksijen molekülünün temel enerji düzeyi ise çoğu moleküllerin aksine triplettir. (T_0). Burada enerji transferi uyarılmış fotoalgılayıcının triplet halinden oksijen molekülünün triplet haline olur. Bu iki triplet hali arasındaki geçiş izinli bir geçiş olduğundan oldukça etkindir. Fotoalgılayıcıdan aldığı enerji ile oksijen uyarılmış singlet haline geçer. Benzer şekilde oksijenin singlet uyarılmış

halinden temel enerji düzeyi olan triplet haline dönmesi yasaklı geçiş olduğundan bu seviyede mikrosaniyeler mertebesinde kalabilir. Bu durumda oldukça reaktif olan singlet oksijenin hücrelerin bileşenlerinde bulunan çifte bağlarla reaksiyona girip dokunun yıkımı için gerekli süreyi tanır [97,98].



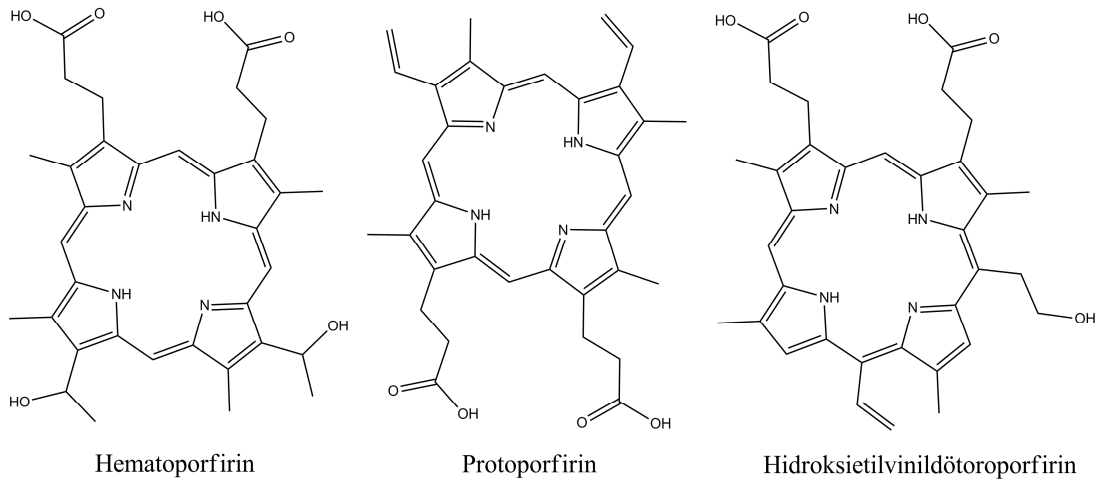
Şekil 2.23 : Fotoalgılayıcı ve oksijen molekülü arasındaki enerji transferi.

Oldukça reaktif olan singlet oksijen 10-20 nm mesafede etkili olabilir daha uzaktaki yerlerde etkili olamaz [99]. Oksidasyon prosesi proteinlerin aktifliğini kaybetmesi ve lipid peroksidasyonu ile sonuçlanır. Singlet oksijenin hücreye vermiş olduğu zarar sonucu hücrenin metabolitik durumu açısından, fonksiyonları ve yapısı geri dönüşümsüz bir şekilde zarar görmüştür. Bundan sonra hücrenin ölümü ise nekroz (necrosis) yoluyla veya programlı bir şekilde gerçekleşen (apoptosis) iki farklı şekilde olabilir. Nekroz yoluyla olan hücre ölümü hücre zarının yok olmasıyla pasif bir şekilde gerçekleşir. Apoptoz yoluyla olan hücre ölümünde ise hücre, zarı ile kaplı parçacıklara bölünür ve bu parçacıklar diğer komşu hücreler tarafından tüketilirler veya geri dönüştürülürler. Ölümcül dozda fotodinamik terapi uygulandığında her iki mekanizmanında bir arada olduğu gözlenmiştir [97].

İkinci bir tip doku yıkımında ise fotoalgılayıcı, direk olarak elektron/hidrojen transfer ederek iyonlar oluşturur, ya da bir substrattan elektron/hidrojen ayrılmasıyla serbest radikaller oluşur oluşan bu radikaller oksijen molekülü ile etkileşerek oldukça reaktif oksijen türleri (süperoksit ve peroksit anyonları gibi) oluşturur daha sonra oluşan bu radikaller hedef hücrelere saldırır [100].

2.10.3 Fotodinamik terapide kullanılan fotoalgılayıcılar

Klinik olarak fotodinamik terapide kullanılan ilk fotoalgılayıcı bir hematoporfirin türevi olan Photofrin (HpD) ve onun saflaştırılmış fraksiyonudur. HpD ilk olarak Lipson ve grubu tarafından hematoporfirinin asetillenmesi ve alkali hidrolizi ile nötralleştirilmesi sonucu hazırlanmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan karışımda değişik hematoporfirin, protoporfirin, hidroksietilvinildötoroporfirin (Şekil 2.24) ve ayrıca kompleks dimerik ve oligomerik fraksiyonların ester eter ve karbon karbon bağlı hematoporfirinler olduğu bilinmektedir [60].



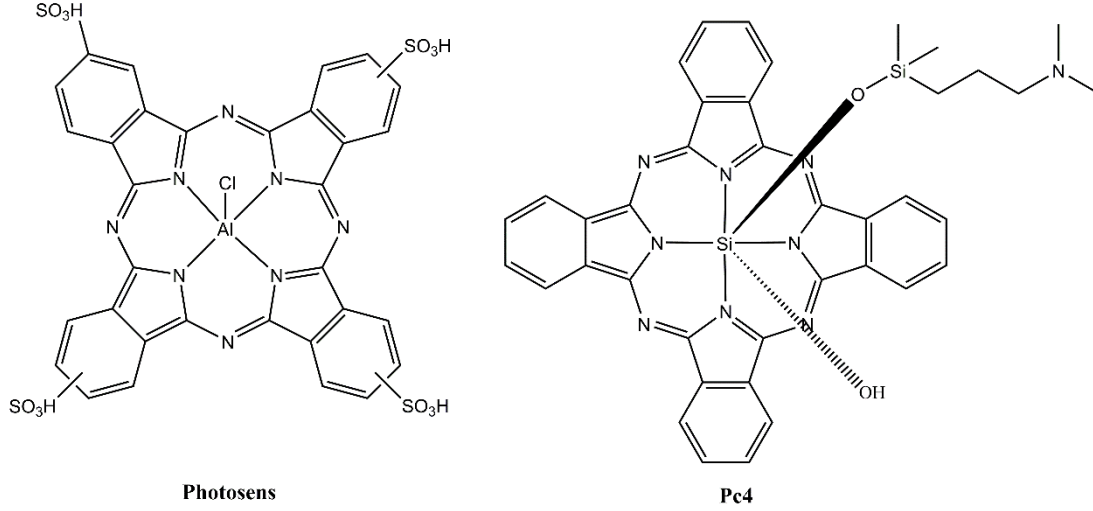
Şekil 2.24 : Hematoporfirin protoporfirin ve hidroksietilvinildötoroporfirinin.

HPD ile yapılan PDT uygulamalarında bazı kanser türleri için tedavi edici olduğu kanıtlanmış olsada fluoresans kuantum verimi ve reaktif oksijen türleri üretimindeki etkinliği oldukça düşüktür.

HpD den daha etkin karışım halinde olmayan, kimyasal bileşimleri kesin olarak belli ikinci nesil yeni fotoalgılayıcı bileşikler sentezlenmiştir. İkinci nesil fotoalgılayıcılar modifiye edilmiş porfirinler, klorinler, bakterioklorinler ftalosiyeninler, naftalosiyeninler ve purpurinlerdir [47].

Ftalosiyenindeki pirol halkası benzene halkasına konjuge olmuştur ve porfirindeki metin köprüleri yerine aza köprüleri ile birbirine bağlıdır. Bu durumda absorpsiyon maksimumunun uzun dalga boyuna kaymasına sebep olur. Ftalosiyeninlerin Q bantları bu yüzden Soret bantlarına göre daha şiddetlidir. Porfirinlerin absorpsiyonu 630 nm civarında iken ftalosiyeninlerin absorpsiyon maksimumu tipik olarak 680 nm civarındadır. Fotodinamik terapide uzundalga boyundaki ışığın dokuya olan girginliği daha yüksektir [101].

Etkin fotoalgılayıcılık için triplet halinin ömrünün uzun olması gerekmektedir. Bu amaçla fotodinamik terapide diamanyetik metallerin çinko veya aliminyum ftalosiyanimleri tercih edilir. Bakır(II), kobalt(II), demir(II), nikel(II) gibi metal içeren ftalosiyanimleri daha kısa triplet yaşam sürelerine sahiptirler ve düşük fototoksisite gösterirler bu yüzden fotoalgılayıcı olarak kullanılmaya uygun değildirler [47].



Şekil 2.25 : Fotoalgılayıcı ve oksijen molekülü arasındaki enerji transferi.

Ftalosiyanimler genellikle hidrofobik bileşikler olmasına rağmen ftalosiyanimdeki benzen halkası üzerindeki periferik ve non periferik konumlara sülfonik asit, karboksilik asit ve amino grupları bağlanarak suda çözünür türevleri sentezlenebilmektedir. Suda çözünür ftalosiyanimlerde karşılaşılan bir problemde polar ortamda çözündüklerinde agregasyona uğramalarıdır buda fotokimyasal aktivitenin düşmesine neden olur. Bu sorunu çözebilmek için silikon, germanyum veya kalay ftalosiyanimlere konum konumlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferik konumlarından hacimli süstitüentler eklenmektedir

Klinik uygulamalar açısından bakılacak olursa kloroalüminyum ftalosiyanim bileşiğinin sülfolanmasıyla sentezlenen izomerik karışım fotosens, (Photosens) Sovyetler Birliğinde uygulandığı görülmüştür [47]. Fotodinamik terapide umut vaat edici olan diğer bir ftalosiyanim bileşiği ise Pc4 olarak isimlendirilen silisyum ftalosiyanim türevi olmuştur (Şekil 2.25). Pc4 bileşiği izomer karışımı olmaması ve eksenel konumlardan ligand bağlı olduğu için avantajlıdır. Pc4 bileşiğinin in vivo ve in vitro çalışmalarından bu alanda uygulama için umut vaat edici sonuçlar verdiği görülmüştür [101].

3. AMAÇ ve KAPSAM

Ftalosiyeninler üzerine çok sayıda bilimsel makale ve kitap yazılmıştır. Bugün itibarı ile Web of Science veritabanına anahtar kelime olarak ftalosiyenin kelimesi girildiğinde 2010 yılından günümüze 9400'ün üzerinde bilimsel çalışma yayınlandığı görülmektedir. Bu durum bize günümüzde de ftalosiyeninler üzerinde yapılan araştırmaların yoğun bir şekilde devam ettiğini göstermektedir.

Ftalosiyenin molekülleri birçok farklı şekilde süstitüe edilebilmektedir örneğin periferel ve nonperiferel konumlardan -tetra veya -okta süstitüe ftalosiyeninler üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Tüm konumlarından süstitüe edilmiş ftalosiyenin türevleri üzerine yapılan çalışmalar literatürde diğerlerine göre daha az sayıda bulunmaktadır. Bu çalışmada hedeflenen bileşikler tüm konumlarından süstitüe olmuş yani hegzadeka süstitüe ftalosiyeninlerdir ve bu bileşiklerin kimyasal ve yapısal özelliklerinin incelenmesi önemlidir.

Bu çalışmada nonperiferel konumlarda alkoksi zinciri ve periferel konumlarda dietilaminofenoksi grupları içeren hegzadeka süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi üzerinde durulmuştur. Sentezlenen komplekslerin süstitüsyon deseninin ve merkeze koordine olan metalin bu maddelerin çözelti halindeki davranışlarına ve yapısal özelliklerine etkisi UV-Vis ve NMR spektroskopisi ile araştırılması amaçlanmıştır.

Paramanyetik maddelerin NMR çalışmalarının yapılması paramanyetik merkezin doğasına bağlıdır ve bazı durumlarda durulma sürelerinin çok kısa olması sebebi ile hiçbir sinyal gözlenemezken bazı durumlarda pseudokontakt veya fermi-kontakt kimyasal kaymaların belirlenebilmesi mümkün olmaktadır ve buradan elde edilen sonuçlarda maddelerin çözelti halindeki yapısal özellikleri ve davranışları hakkında bilgi verebilmektedir. Bu çalışmada hegzadeka süstitüe paramanyetik metal içeren mangan(III), kobalt(II) and copper(II) ftalosiyenin kompleksleri sentezlenmiş olup bu maddelerin çözelti halinde NMR araştırmaları yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar kalitatif anlamda değerlendirilmiştir.

Sentezlenmiş olan çinko ve magnezyum ftalosiyenin komplekslerinin çözelti ortamında proton ilgisinin yüksek olduğu gözlenirken nikel, bakır, kobalt ve mangan türevlerinde bu davranış gözlenmemiştir. Bu durum değişik çözücülerde UV-Vis

spektroskopisi ile ve ayrıca NMR spektroskopisi ile araştırılmıştır. Deneysel olarak gözlenen bu davranış aside karşı olan bu ilginin ftalosiyanin halkasına koordine olan metale bağlı olduğunu göstermiştir. Bu durum ayrıca hesaplamalı kimya yöntemleride kullanılarak teorik olarakta modellenmiştir. Deneysel olarak gözlenen davranışlar teorik hesaplamalı kimya yöntemleriyle desteklenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin periferik gruplarında bulunan tersiyer amin uçları metil iyodür ile kuaternize edilerek oktakatyonik türevleri elde edilmiştir. Bu maddelerin oktakatyonik yapıdan dolayı sudaki çözünürlükleri yüksek olması ve ftalosiyanin makrohalkasının tüm konumlardan süstitüe olmuş olmasından dolayı agregasyon eğilimleri düşüktür. Periferik konumlarda katyonik kuaterner amonyum ve nonperiferik konumlarda heksiloksi veya bütoksi gibi alkoksi grupları içeren bu maddelerin amfifilik karakterde olması dolayısıyla ve agregasyon eğilimlerinin düşük olması dolayısıyla potansiyel PDT ajanı olarak kullanılabilmesi öngörülmektedir.

Elde edilmiş olan heksadeka süstitüe komplekslerinden bazılarının Tek Kristal X-Işını kırınımı analizine uygun kristalleri elde edilerek yapıları aydınlatılmıştır. Çözümlenen yapılar katı halde bu bileşiklerin yapısal özellikleri hakkında bilgi elde edilmesi açısından önemlidir ve bu süstitüsyon deseninde kristal yapılar hakkında literatürde çok veri bulunmamaktadır. Buradan elde edilen veriler analiz edilerek süstitüsyon deseninin düzlemsel ftalosiyanin halkası üzerinde oluşturduğu bozunma ve bozunmanın ne şekilde olduğu ayrıca katı halde bu moleküllerin istiflenmeleri hakkında bilgi elde edilmiştir.

4. KULLANILAN MALZEME ve CİHAZLAR ve YÖNTEMLER

4.1 Cihazlar

Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi	: Scinco S-3100 UV/ Vis spektrometre
NMR Spektrometresi	: Agilent VNMRs 500 MHz
X-Işını Tek Kristal Cihazı	: Bruker D8 Venture
Kütle Spektrometresi	: Bruker Daltonics Omnistar LT spectrometer (MALDI-TOF),
Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi	: Perkin Elmer Clarus 500

4.2 Kimyasallar

Asetik asit, aseton, çinko(II)asetat ($Zn(OAc)_2$), mangan (II) klorür ($MnCl_2$), kobalt(II) klorür ($CoCl_2$), bakır(II) klorür ($CuCl_2$), nikel(II) klorür ($NiCl_2$), magnezyum klorür ($MgCl_2$), bakır(I) klorür ($CuCl$), lityum metali (Li), 1,8-diazabisiklo [5. 4. 0] undek-7-en (DBU), diklorometan (CH_2Cl_2), dimetil formamid (DMF), dietileter, dimetil sülfoksit (DMSO), etil alkol, etilasetat, hekzan, kloroform ($CHCl_3$), magnezyum sülfat ($MgSO_4$), metil alkol, 1-bütanol, 1-pentanol, 1-hekzanol, potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum sülfat (Na_2SO_4), hidroklorik asit (HCl), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), toluen, tetrahidrofuran (THF), tetrabütilamonyum bromür (TBAB), 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ), sodyum metabisülfat ($Na_2S_2O_5$).

4.3 Kristalografi Analizi

X-ray kristallografisine uygun tek kristaller ftalosiyanın başlangıç maddeleri olan 8 ve 9 nolu bileşikler için oda sıcaklığında doymuş kloroform çözeltilerinin yavaş yavaş buharlaşması ile elde edilmiştir. 8Zn kompleksinin kristali bir damla THF içeren doymuş kloroform çözeltisine metanolün yavaş yavaş difüzyonu ile elde edilmiştir. 9Zn kompleksinin kristalide 8Zn kompleksine benzer şekilde hazırlanmıştır ancak THF yerine piridin kullanılmıştır. 9H2 ve 9Ni komplekslerinin tek kristalleri ise

doğun etil asetat çözeltilerine metanolün yavaş yavaş diffüzyonu ile elde edilmişlerdir.

Kristtalografik bilgi Bruker D8 Venture tek kristal X-ray difraktometresinde toplanmıştır. Cihaz PHOTON 100 CMOS dedektörüne sahiptir. Ölçümlerde kullanılan X ışını MoK α ışınıdır ($\lambda=0.71073$ Å). Toplanan difraksiyon bilgisi absorpsiyon etkisine karşı multiscan tekniği kullanılarak düzeltilmiştir. Maddelerin yapılarının çözümü SHELXL 2013 programı kullanılarak yapılmıştır [102]. Bu çalışmada geçen bütün kristal yapılarının görselleri MERCURY 3.5.1 programı ile hazırlanmıştır [103].

4.4 Kuramsal Hesaplar

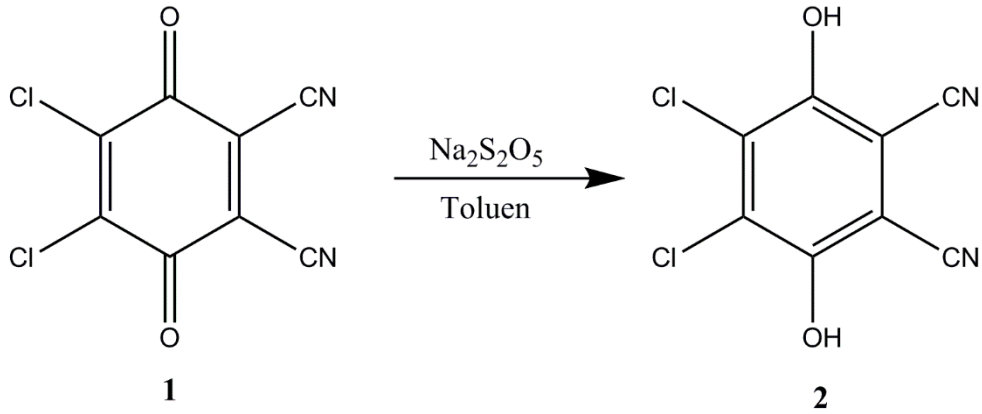
Bu çalışmada kullanılan hesapsal kaynaklar Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi tarafından sağlanmıştır (UHEM). Proje No: 4002752013.

Bu tezde yeralan kuramsal termodinamik hesaplamalar Gaussian 09 [104] programı kullanılarak Yoğunluk Fonksiyonları Teorisi (Density Functional Theory) çerçevesinde B3LYP/Def2TZVP [105-107] metodu ile gerçekleştirilmiştir. Bakır ve kobalt ftalosiyanın için spin yoğunlukları yine Yoğunluk Fonksiyonları Teorisi çerçevesinde ORCA [108] programı ile TPSS/Def2-SVP [109] metodu ile hesaplanmıştır.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 4,5-dikloro-3,6-dihidroksiftalonitril Sentezi (2)

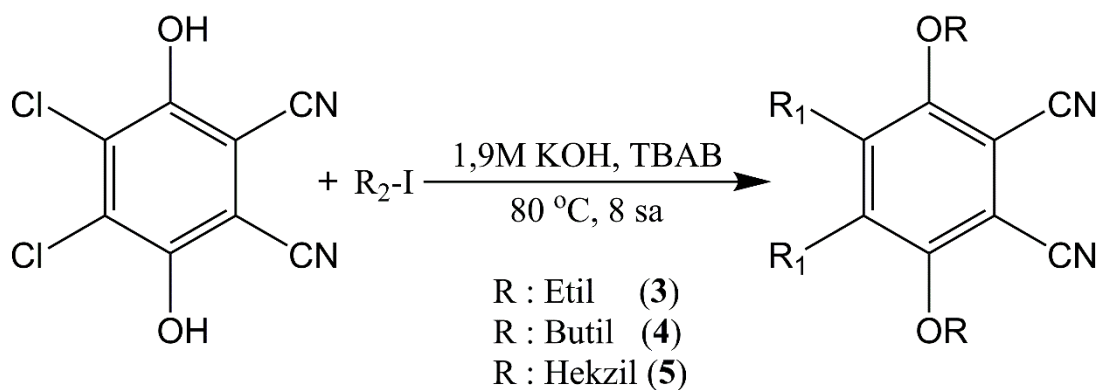
2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-hidrokinon (6 gr, 26,43 mmol) yeterli miktarda toluende çözülür ve 102 ml suda çözünen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (8,81 gr, 46,3mmol) bu çözeltiye eklenerek oda sıcaklığında 20 dk karıştırılır. Reaksiyon karışımı süzülerek soğuk su ve hekzan ile yıkanır. Ürün vakumda kurutulduktan sonra aseton-su karışımından kristallendirilir. Verim: 5,83 gr, 96% FTIR cm^{-1} , 3195 (OH), 2253 (CN).



Şekil 5.1 : 2 bileşiğinin sentezi.

5.2 3,6-dietoksi-4,5-dikloroftalonitril(3), 3,6-dibütoksi-4,5-dikloroftalonitril(4), 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (5) ve bileşikleri için genel sentez metodu

4,5-Dikloro-3,6-dihidroksiftalonitril (2 g, 8.7 mmol) bileşiği 10 ml 1.9M KOH içerisinde çözülür ve tetrabütil amonyum bromür (1.04 g, 2.18 mmol) ilave edildir ardından 1-iodoetan (3.06 g, 19.65 mmol) veya 1-iodobütan (3.62 g 19.65 mmol) veya 1-iodohekzan (4.5 g 19.65 mmol) ilave edildir. Reaksiyon karışımı kapalı bir kap içerisinde 8 saat süre ile 80 °C sıcaklıkta karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının su fazının üzerinde biriken balmumu kıvamındaki madde süzgeç kağıdı ile süzülerek su ile yıkandıktan sonra vakumda kurutulur. Kolon kromatografisi ile sabit faz olarak silikajel, hareketli faz olarakta kloroform/hekzan 2/1 kullanılarak saflaştırılır.



Şekil 5.2 : 3, 4 ve 5 bileşiklerinin sentezi.

5.3 4,5-dikloro-3,6-dietoksiftalonitril (3)

Verim : % 92, FTIR (ν , cm^{-1}): 2986, 2940, 2869 (R-H), 2238 (CN), 1246, 1036 (Ar-O-R), ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ , ppm 4,28 (4H, q, $J = 7$ Hz), 1,50 (6H, t, $J = 7$ Hz) ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ , ppm 155,23, 135,47, 112,16, 108,99, 72,50, 15,51, EI-MS (m/z): 284 [M^+].

5.4 3,6-dibütoksi-4,5-dikloroftalonitril (4)

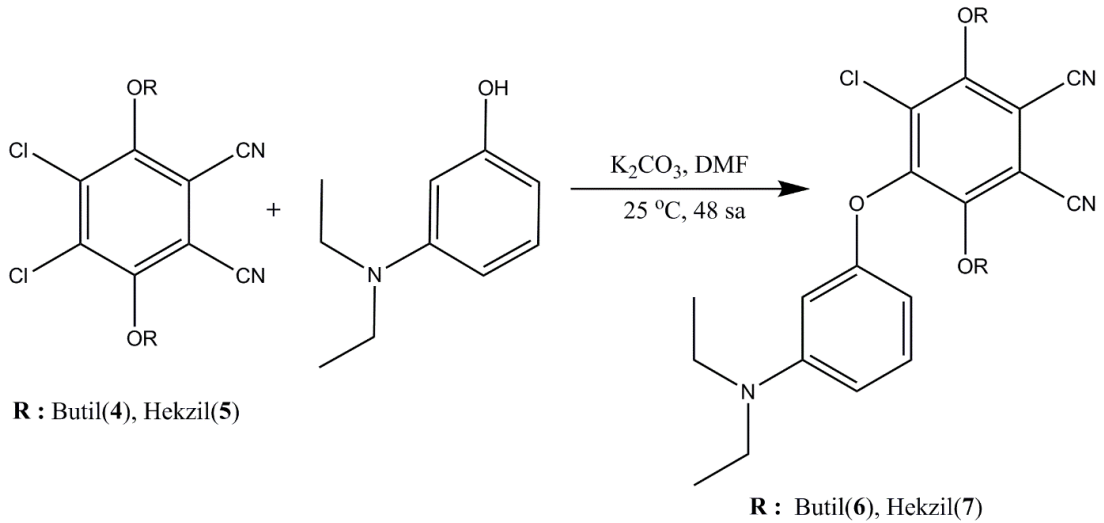
Verim: % 85 , FTIR (ν , cm^{-1}): 2958, 2932, 2873 (R-H), 2233 (CN), 1240, 1057 (Ar-O-R), ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ , ppm 4,22 (4H, t, $J = 6,5$ Hz), 1,86 (4H, p, $J = 6,5$ Hz), 1,55 (4H, sex, $J = 7,35$ Hz), 0,99 (6H, t, $J = 7,35$ Hz), ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ ppm 155,34, 135,34, 112,16, 108,79, 76,37, 31,94, 18,87, 13,70. EI-MS (m/z): 340 [M^+].

5.5 4,5-dikloro-3,6-bis(hekziloksi)ftalonitril (5)

Verim: %80 FTIR (ν , cm^{-1}): 2955, 2938, 2870 (Alifatik C-H), 2236 (CN), 1246, 1036 (Ar-O-R), ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ , ppm 4,21 (4H, t, $J = 6,5$ Hz), 1,87 (4H, m), 1,51 (4H, m), 1,37-1,34 (8H, m), 0,91 (6H, m), ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ , ppm 155,33, 135,31, 112,16, 108,76, 76,67, 31,40, 29,90, 25,23, 22,49, 13,97.

5.6 3,6-dibütoksi-4-kloro-5-(3-(dietilamino)fenoksi)ftalonitril(6) ve 4-kloro-5-(3-(dietilamino)fenoksi)-3,6-bis(hekziloksi)ftalonitril(7) bileşikleri için genel sentez yöntemi

Üç boyunlu bir balon içerisinde 4,5-dikloro-3,6-bis(alkoksi)ftalonitril (1 mmol) ve 3-(dietilamino) fenol (3 mmol) bileşikleri susuz DMF ile çözülür. 2 saat içerisinde 10 mmol K₂CO₃ porsiyonlar halinde ilave edildikten sonra reaksiyon oda sıcaklığında 2 gün daha karıştırılır. Reaksiyon karışımı yeterli miktarda kloroform ile çözülüp 3 defa 1M NaOH çözeltisi ile ve ardından 3 defa da doymuş tuz çözeltisi ile ekstraksiyon yapılır. Daha sonra organik faz sodyum sülfat ile kurutulur ve çözücü buharlaştırılır. Ürün sabit faz olarak silikajel yürütücü olarak kloroform kullanılarak kolon kromatografisi ile kısmen saflaştırıldıktan sonra kolon kromatografisi ile yürütücü olarak 1/4 etilasetat/n-hekzan sabit faz olarakta silikajel kullanılarak saflaştırılır.



Şekil 5.3 : 6 ve 7 bileşiklerinin sentezi.

5.7 3,6-dibütoksi-4-kloro-5-(3-(dietilamino)fenoksi)ftalonitril (6)

Verim: % 65, FTIR (v, cm⁻¹): 3073 (Ar-H), 2963, 2932, 2873 (R-H), 2233 (CN), 1190 (Ar-O-Ar), 1172, 1019 (Ar-O-R). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ, ppm 7,06 (1H, t, J= 8,3 Hz), 6,41 (1H, dd, J= 8,3, 2,4 Hz), 6,23 (1H, t, J= 2,4 Hz), 5,87 (1H, dd, J= 8,1, 2,4 Hz), 4,23 (2H, t, J=6,5 Hz), 4,14 (2H, t, J= 6,5 Hz), 3,33 (4H, q, J= 7,1 Hz), 1,86 (2H, m), 1,63-1,52 (4H, m), 1,35 (2H, sm), 1,15 (6H, t, J= 7,1 Hz), 0,99 (3H, t, J= 7,5 Hz), 0,86 (3H, t, J= 7,5 Hz). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ ppm, 157,70, 155,46, 152,78, 149,97, 149,40, 131,03, 130,10, 112,54, 108,43, 107,33, 106,53, 101,00,

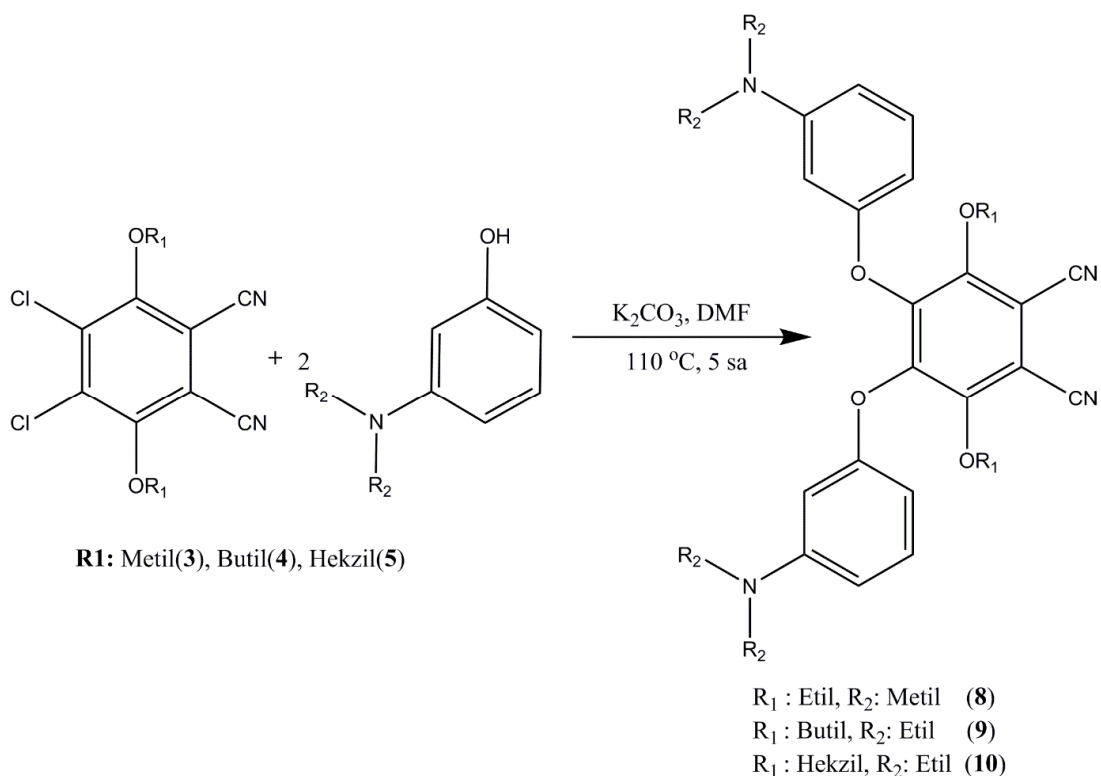
99,00, 76,17, 75,68, 44,44, 31,97, 31,79, 18,89, 18,72, 13,72, 13,62, 12,45. EI-MS (m/z): 469 [M]⁺

5.8 4-kloro-5-(3-(dietilamino)fenoksi)-3,6-bis(hekziloksi)ftalonitril (7)

Verim: % 65, FTIR (v, cm⁻¹): 3073 (Ar-H), 2963, 2932, 2873 (R-H), 2233 (CN), 1190 (Ar-O-Ar), 1172, 1019 (Ar-O-R). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ, ppm 7,06 (1H, t, J= 8,3 Hz), 6,41 (1H, dd, J= 8,3, 2,4 Hz), 6,23 (1H, t, J= 2,4 Hz), 5,87 (1H, dd, J= 8,1, 2,4 Hz), 4,23 (2H, t, J=6,5 Hz), 4,14 (2H, t, J= 6,5 Hz), 3,33 (4H, q, J= 7,1 Hz), 1,86 (2H, m), 1,63-1,52 (4H, m), 1,35 (2H, sm), 1,15 (6H, t, J= 7,1 Hz), 0,99 (3H, t, J= 7,5 Hz), 0,86 (3H, t, J= 7,5 Hz) ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ ppm, 157,70, 155,46, 152,78, 149,97, 149,40, 131,03, 130,10, 112,54, 108,43, 107,33, 106,53, 101,00, 99,00, 76,17, 75,68, 44,44, 31,97, 31,79, 18,89, 18,72, 13,72, 13,62, 12,45. EI-MS (m/z): 469 [M]⁺

5.9 4,5-bis(3-(dimetilamino)fenoksi)-3,6-dietoksiftalonitril (8), 3,6-dibütoksi-4,5-bis(3-(dietilamino)fenoksi)ftalonitril (9) ve 4,5-bis(3-(dietilamino)fenoksi)-3,6-bis(hekziloksi)ftalonitril (10) bileşiklerinin genel sentez yöntemi.

3,6-dialkoksi-4,5-dikloroftalonitril (3.5 mmol) susuz DMF içerisinde çözülür ve üzerine 3-(dietilamino)fenol (3,48 g, 21 mmol) ilave edilerek 15 dakika karıştırılır. Daha sonra K₂CO₃ (6 g, 45 mmol) porsiyonlar halinde 2 saat süre içerisinde ilave edildilip reaksiyon sıcaklığı 110 °C ye çıkarılır ve bu sıcaklıkta 5 saat daha karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı etil asetat ile çözülür ve 30 ml 1M NaOH çözeltisi ile 3 defa ekstrakte edildikten sonra 3 defada 30 ml doymuş tuz çözeltisi ile ekstraksiyon yapılır ve organik faz Na₂SO₄ ile kurutulduktan sonra çözücü vakumda uzaklaştırılır. Kalan kahverengi yağimsı madde kolon kromatografisi ile sabit faz olarak silikajel hareketli faz olarak etil asetat/hekzan 1/10 kullanılarak saflaştırılır.



Şekil 5.4 : 8, 9 ve 10 bileşiklerinin sentezi.

5.10 4,5-bis(3-(dimetilamino)fenoksi)-3,6-dietoksiftalonitril (8)

Verim: % 44, FTIR (ν , cm^{-1}): 3073 (Ar-H), 2967, 2932, 2875 (R-H), 2233 (CN), 1190 (Ar-O-Ar), 1170, 1023 (Ar-O-R). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ , ppm 7,02 (2H, t, $J=8,2$ Hz), 6,36 (2H, dd, $J=8,3, 2,3$ Hz), 6,02 (2H, t, $J=2,3$ Hz), 5,91 (2H, dd, $J=8, 2,3$ Hz), 4,23 (4H, q, $J=7,1$ Hz), 2,87 (12H, s), 1,31 (6H, t, $J=7,1$ Hz) ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ ppm, 157,74, 152,67, 151,72, 146,88, 129,62, 112,97, 107,73, 106,04, 102,84, 100,42, 71,57, 40,35, 15,48, MS: m/z 542 $[\text{M}]^+$

5.11 3,6-dibütoksi-4,5-bis(3-(dietilamino)fenoksi)ftalonitril (9)

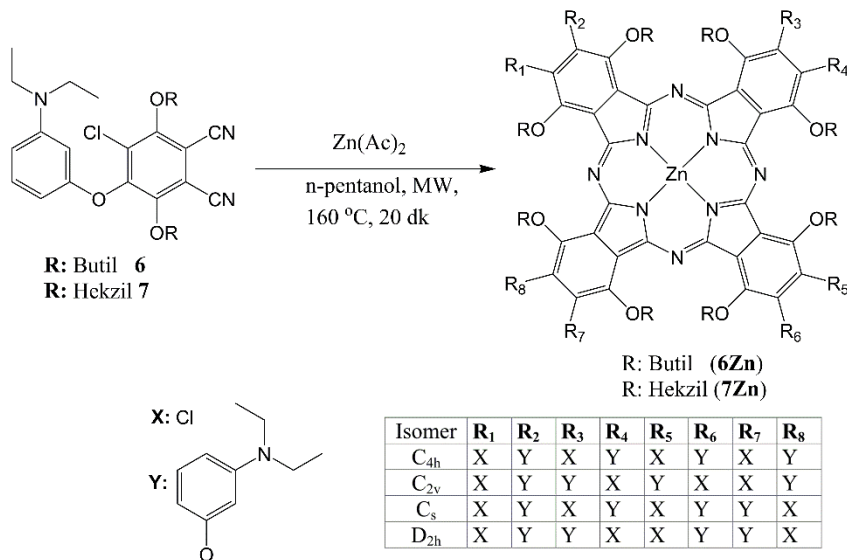
Verim: % 50, FTIR (ν , cm^{-1}): 3073 (Ar-H), 2965, 2934, 2872 (R-H), 2232 (CN), 1191 (Ar-O-Ar), 1172, 1021 (Ar-O-R). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ , ppm 7,01 (2H, t, $J=8,2$ Hz), 6,35 (2H, dd, $J=8,4, 2,4$ Hz), 6,02 (2H, t, $J=2,4$ Hz), 5,89 (2H, dd, $J=8,1, 2,3$ Hz), 4,14 (4H, t, $J=6,5$ Hz), 3,24 (8H, q, $J=7,2$ Hz), 1,62 (4H, m), 1,38 (4H, m), 1,09 (12H, t, $J=7,1$ Hz), 0,86 (6H, t, $J=7,4$ Hz), ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ ppm, 158,04, 152,85, 149,05, 146,88, 129,69, 112,96, 107,01, 105,69, 101,60, 99,63, 75,49, 44,34, 31,88, 18,77, 13,65, 12,45, MS: m/z 598 $[\text{M}]^+$

5.12 4,5-bis(3-(dietilamino)fenoksi)-3,6-bis(hekziloksi)ftalonitril (10)

Verim: %42, FTIR (ν , cm^{-1}): 3073 (Ar-H), 2966, 2930, 2871 (R-H), 2233 (CN), 1198 (Ar-O-Ar), 1172, 1021 (Ar-O-R). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ , ppm 7,02 (2H, t, $J=8,3$ Hz), 6,35 (2H, dd, $J=8,5, 2,4$ Hz), 6,03 (2H, t, $J=2,4$ Hz), 5,90 (2H, dd, $J=8,9, 2,4$ Hz), 4,15 (4H, t, $J=6,5$ Hz), 3,25 (8H, q, $J=7,1$ Hz), 1,65 (4H, m), 1,34 (4H, m), 1,27-1,21 (8H, m), 1,10 (12H, t, $J=7,1$ Hz), 0,85 (6H, t, $J=7,2$ Hz), ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ ppm, 158,16, 152,97, 149,16, 146,97, 129,80, 113,08, 107,09, 105,80, 101,68, 99,70, 75,90, 44,45, 31,48, 29,93, 25,30, 22,56, 14,06, 12,58. MS: m/z 655,73 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 677,78 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

5.13 6 ve 7 nolu ftalonitril bileşiklerinin çinko ftalosiyanın türevlerinin sentezi için genel sentez yöntemi

0,2 mmol 6, 7 nolu ftalonitril türevleri ve 0,098 g (0,093 mmol) çinko asetat tuzu ile birlikte 3 ml n-pentanol içerisinde 1,8-diazabisikloundek-7-en (DBU) varlığında mikrodalga ile 160 °C de 20 dakika ısıtılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1/1 metanol/su karışımı içerisine dökülerek çöktürülür ve santrifüjlenerek ayrılır. Ürün metanol ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutulur. Geriye kalan katı madde kolon kromatografisi ile yürütücü olarak 1/3 etil asetat/hekzan sabit faz olarak da nötral alumina kullanılarak saflaştırılır.



Şekil 5.5 : **6Zn** ve **7Zn** ftalosiyanın komplekslerinin sentezi.

5.14 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-3,9(10),16(17),23(24)tetrakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]-1,4,8,11,15,18,23,24-oktakisbütoksiftalosiyanimatoçinko(II) (6Zn)

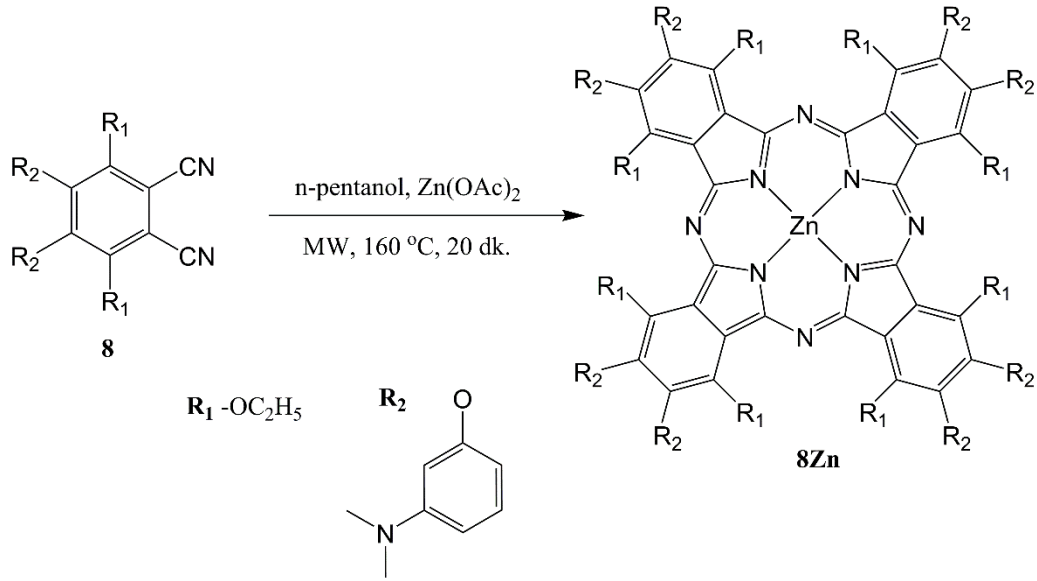
Verim: % 30. FTIR, cm^{-1} 3078 (Ar-H), 2955, 2927, 2857 (R-H), 1267,1025 (Ar-O-R), 1199 (Ar-O-Ar); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ , ppm 7,13-7,04 (4H, m), 6,67-6,60 (4H, m), 6,46-6,24 (8H, comp), 5,17-4,81 (16H, m), 3,43-3,34 (16H, m), 2,21-1,50 (80H, comp), Kütle $[\text{m/z}]$: 1945,15 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 2098,92 $[\text{M}+\text{DHB}+\text{H}]^+$

5.15 2.10 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-3,9(10),16(17),23(24)tetrakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]-1,4,8,11,15,18,23,24-oktakishekziloksiftalosiyanimatoçinko(II) (7Zn)

Verim: % 35. FTIR (ν , cm^{-1}): 3078 (Ar-H), 2955, 2927, 2857 (R-H), 1267,1025 (Ar-O-R), 1199 (Ar-O-Ar); ^1H NMR (500 MHz, piridin- d_5): δ , ppm 7,28-7,20 (4H, m), 6,96-6,90 (4H, m), 6,55-6,47 (8H, comp), 5,53-5,26 (16H, m), 3,29-3,22 (16H, m), 2,47-2,04 (16H, m), 1,74-1,18 (24H, m), 1,10-1,05 (24H, m), 0,85-0,80 (24H, m), Kütle $[\text{m/z}]$: 2168,79 $[\text{M}+\text{H}]^+$

5.16 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaetoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dimetilamino-(fenoksi)]ftalosiyanimatoçinko(II) (8Zn)

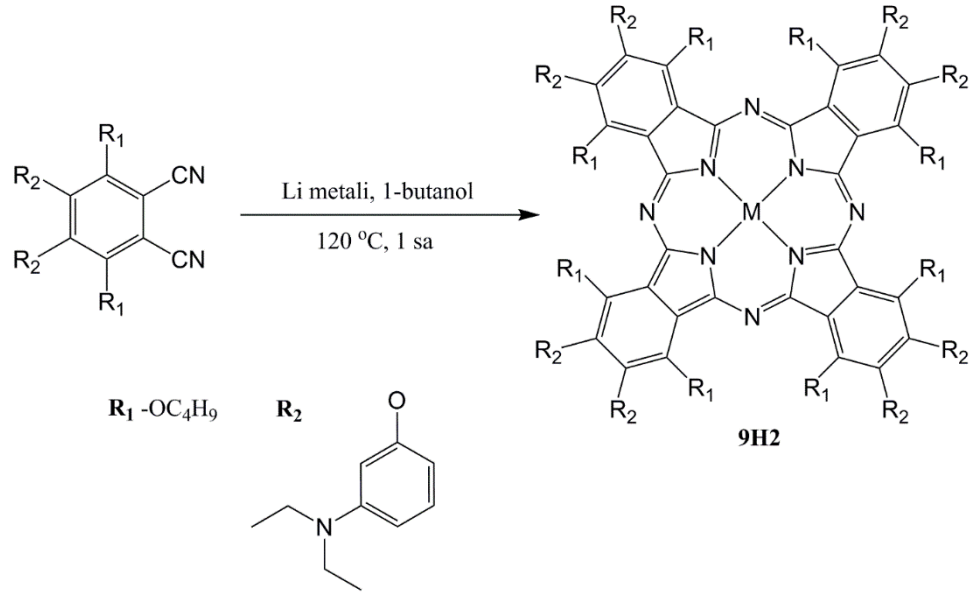
0,5 g (0,92 mmol) 4,5-bis(3-(dimetilamino)fenoksi)-3,6-dietoksiftalonitril ve 0,06 g (0,46 mmol) çinko(II) asetat tuzu ile birlikte 2 ml n-pentanol içerisinde 1,8-diazabisikloundek-7-en (DBU) varlığında mikrodalga ile 160 °C de 20 dakika ısıtılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol içerisine dökülerek çöktürülür ve santrifüjlenerek ayrılır. Ayrılan koyu yeşil renkli katı kurutulduktan sonra, ürün kolon kromatografisi ile sabit faz olarak nötral alumina, hareketli faz olarakta 3/1 etil asetat/hekzan kullanılarak saflaştırılır. Verim: 0.11g 20 %. FTIR, cm^{-1} (Aromatik C-H), 2955, 2925, 2853 (alifatik C-H), 12697,1028 (Ar-O-R), 1201 (Ar-O-Ar); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ , ppm 7,04 (8H, t, $J= 8,3$ Hz), 6,44-6,36 (24H, comp), 5,02 (16H, q, $J= 7,1$ Hz), 2,84 (48H, s), 1,39 (24H, t, $J= 7,1$ Hz). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ ppm, 159,73, 152,10, 151,64, 146,29, 144,29, 129,14, 127,71, 106,93, 104,38, 101,56, 71,67, 40,64, 15,74. Kütle $[\text{m/z}]$: 2011,80 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 2166,49 $[\text{M}+\text{DHB}+\text{H}]^+$



Şekil 5.6 : 8Zn ftalosiyanın kompleksinin sentezi.

5.17 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyanın (9H2)

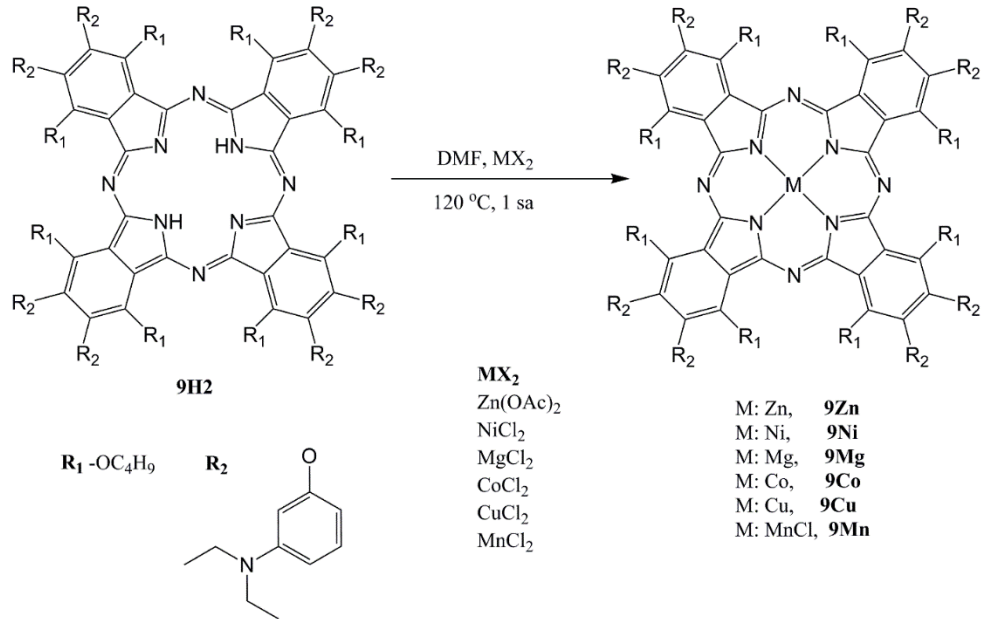
1,2 g (172 mmol) kesilmiş lityum metali parçaları n-bütanol içerisine atılarak gaz çıkışı bitinceye kadar karıştırılır. Elde edilen lityum bütoksit çözeltisi içerisine 3,6-dibütoksi-4,5-bis(3-(dietilamino)fenoksi)ftalonitril (2 g, 3.36 mmol) ilave edilerek 1 saat süre ile geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak 1/1 metanol/su karışımına dökülerek çöktürülür ve süzülür. Süzüntü bol miktarda metanol ile yıkanarak saflaştırılır ve vakum altında kurutulur. Elde edilen lityum ftalosiyanın 50 ml diklorometan içerisinde çözülür ve üzerine 5 ml asetik asit ilave edilip 2 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırılır. Karışıma metanol ilave edilip ve ürün çöktürülür. Çöken madde süzülerek NaHCO₃ çözeltisi ile nötrleşinceye kadar yıkandıktan sonra metanol ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Ürün kolon kromatografisi ile sabit faz olarak nötral alumina, hareketli faz olarak 1/1 etil asetat/hekzan kullanılarak saflaştırılır. Verim: 0.39 g % 34, FTIR, cm⁻¹ 3300 (N-H), 3071, 3032 (Ar-H), 2960, 2930, 2871 (R-H), ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ, ppm 7,05 (8H, t, J= 8,3 Hz), 6,49 (8H, t, J= 2,4 Hz), 6,39-6,33 (16H, comp), 4,88 (16H, t, J= 6,9 Hz), 3,32 (32H, q, J= 7 Hz), 1,83 (16H, m), 1,36 (16H, sex, J= 7,5 Hz), 1,13 (48H, t, J= 7 Hz) 0,77 (24H, t, J= 7,5 Hz), 0,39 (2H, b) ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ, ppm 160,27, 149,03, 147,15, 144,99, 129,34, 125,72, 106,13, 102,81, 100,59, 76,26, 44,44, 32,20, 19,12, 14,03, 12,63. MS: m/z 2397,03 [M+H]⁺



Şekil 5.7 : 9H2 ftalosiyanın bileşiğinin sentezi.

5.18 Metalli ftalosiyanın türevleri için genel sentez yöntemi

Metalsiz ftalosiyanın **9H2** (0,25 g 0,1 mmol) ve yaklaşık 5 ekivalent metal tuzu (Zn(OAc)_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 , MgCl_2) 5 ml DMF içerisinde çözülerek geri soğutucu altında 1 saat süre ile kaynatılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı 20 ml su içerisine dökülerek çöktürülür ve süzülür. Kalan katı metanol ile yıkanarak vakumda kurutulur. Metalli ftalosiyanın türevleri kolon kromatografisi ile sabit faz olarak alumina hareketli faz olarakta $\frac{1}{2}$ etil asetat/ hekzan kullanılarak saflaştırılır.



Şekil 5.8 : 9Zn, 9Mg, 9Ni, 9Co, 9Mn ve 9Cu bileşiklerinin sentezi.

5.19 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyanimatoçinko(II) (9Zn)

Verim: %68. FTIR, cm^{-1} 3079, 3028 (Ar-H), 2960, 2929, 2870 (R-H) ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ , ppm 7,03 (8H, t, $J=8,1$ Hz), 6,48 (8H, t, $J=2,3$ Hz), 6,34 (8H, pseudo-t, $J=2,5$ Hz), 6,32 (8H, pseudo-t, $J=2,4$ Hz), 4,95 (16H, t, $J=7$ Hz), 3,32 (32H, q, $J=7$ Hz), 1,83 (16H, m), 1,35 (16H, m), 1,14 (48H, t, $J=7$ Hz), 0,76 (48H, t, $J=7,4$ Hz), ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ , ppm 160,37, 151,94, 149,00, 146,86, 144,34, 129,26, 127,49, 106,07, 102,83, 100,75, 76,31, 44,44, 32,25, 19,14, 14,07, 12,62. MS: m/z 2460,883 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 2614,71 $[\text{M}+\text{DHB}+\text{H}]^+$

5.20 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyanimatonikel(II) (9Ni)

Verim %73. FTIR, cm^{-1} 3075, 3032 (Ar-H), 2963, 2931, 2871 (R-H). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ , ppm 7,03 (8H, t, $J=8,3$ Hz), 6,47 (8H, t, $J=2,4$ Hz), 6,35 (8H, dd, $J=8,4, 2,4$ Hz), 6,32 (8H, dd, $J=8,1, 2,1$ Hz), 4,77 (16H, t, $J=6,8$ Hz), 3,32 (32H, q, $J=7,1$ Hz), 1,78 (16H, m), 1,33 (16H, m), 1,14 (48H, t, $J=7,1$ Hz), 0,76 (48H, t, $J=7,5$ Hz), ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ , ppm 160,31, 149,04, 146,34, 145,04, 144,5, 129,33, 126,17, 106,11, 102,79, 100,62, 76,05, 44,44, 32,15, 19,14, 14,07, 12,62. MS: m/z 2453,31 $[\text{M}+\text{H}]^+$

5.21 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyanimatokobalt(II) (9Co)

Verim %71. FTIR, cm^{-1} 3078 (Ar-H), 2955, 2927, 2857 (R-H), 1267, 1025 (Ar-O-R), 1199 (Ar-O-Ar); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ , ppm 9,4 (16H, b), 8,45 (8H, b), 8,08 (8H, b), 7,76 (8H, b), 6,98 (8H, b), 4,12 (16H, b), 3,78 (32H, q), 2,76 (16H, b), 1,52 (48H, b), 1,42 (24H, b). MS: m/z 2454,298 $[\text{M}+\text{H}]^+$

5.22 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyanimatomangan(III) klorür (9Mn)

Verim %73 FTIR, cm^{-1} 3079 (Ar-H), 2962, 2932, 2869 (R-H). MS: m/z 2485,84 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 2450,20 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$

5.23 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyaniatomagnezyum(II) (9Mg)

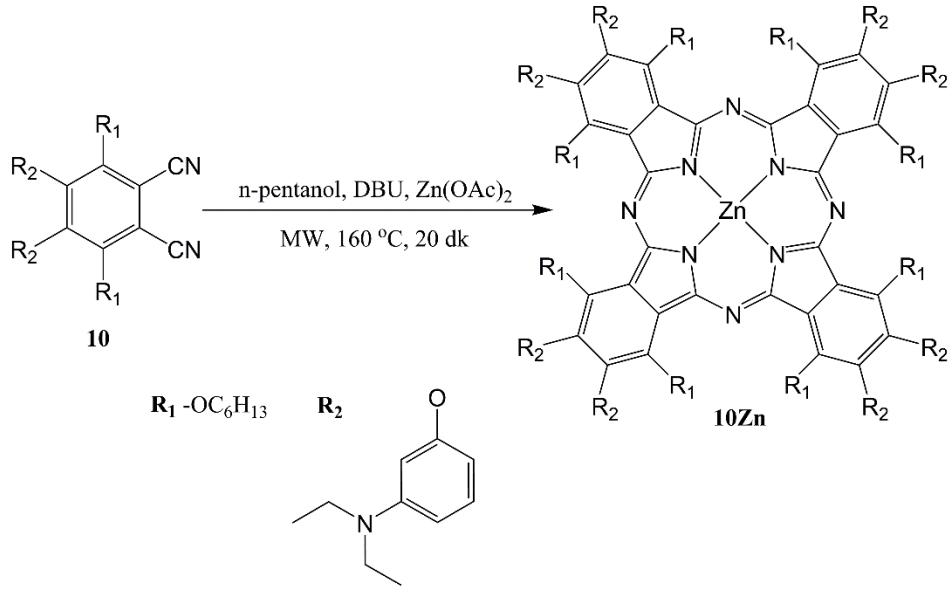
Verim %69 FTIR, cm^{-1} 3054 (Ar-H), 2962, 2929, 2870 (R-H), 1203 (R-O-Ar), ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ , ppm 7,01 (8H, t, $J=8,3$ Hz), 6,48 (8H, b), 6,34-6,31 (16H, m), 4,92 (16H, t, $J=6,8$ Hz), 3,28 (32H, q, $J=7$ Hz), 1,80 (16H, m), 1,32 (16H, m), 1,10 (48H, t, $J=7$ Hz) , 0,72 (48H, t, $J=7,4$ Hz), ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ , ppm 160,42, 152,41, 148,98, 146,81, 144,14, 129,25, 128,01, 106,13, 102,97, 100,86, 76,24, 44,47, 32,30, 19,14, 14,07, 12,57.

5.24 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilamino-(fenoksi)]ftalosiyaniatobakır(II) (9Cu)

Verim : 25 mg % 4. FTIR, cm^{-1} 3079 (Ar-H), 2962, 2932, 2869 (R-H). MS: m/z 2457,90 $[\text{M}+\text{H}]^+$

5.25 Oktakishekziloksiftalosiyaniatoçinko(II) bileşiğinin sentezi (10Zn)

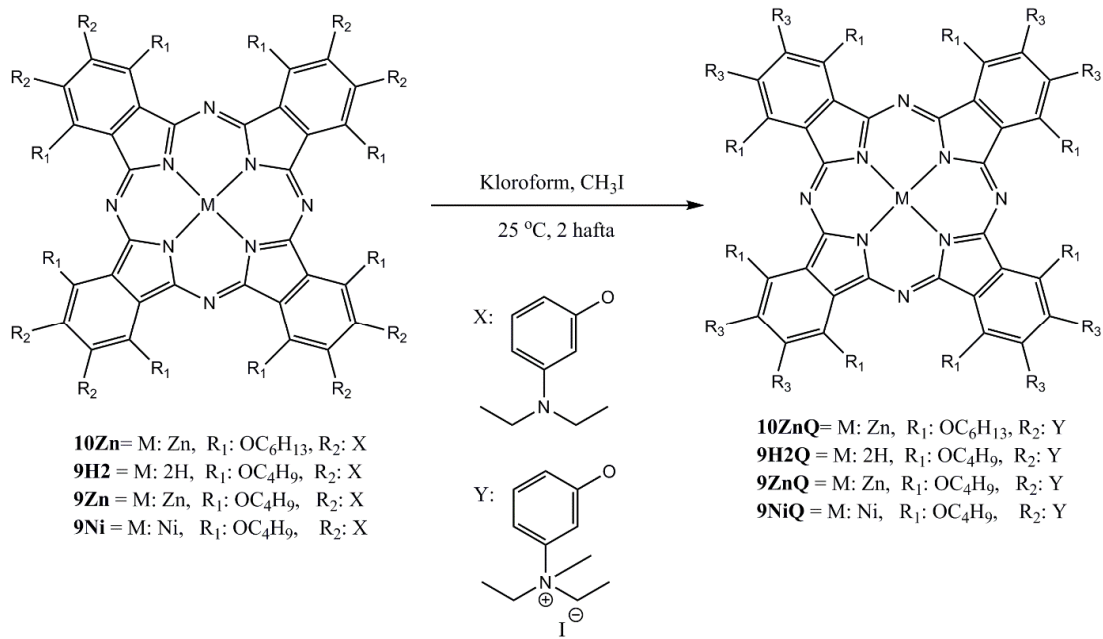
0,1 gram (0,15 mmol) 4,5-bis(3-(dietilamino)fenoksi)-3,6-bis(hekziloksi)ftalonitril **9** ve 0.014 gram (0,076 mmol) susuz çinko asetat n-pentanol içerisinde DBU varlığında $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de mikrodalga ile 20 dakika ısıtılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol içerisine dökülerek ürün çöktürülür ve santrifüjlenerek ayrılır. Madde kolon kromatografisi ile sabit faz olarak nötral alümina hareketli faz olarakta 1/1 diklorometan/etil asetat kullanılarak saflaştırılır. Verim 21,6 mg %21. FTIR (ν , cm^{-1}): 3068 (Ar-H), 2961, 2922, 2870, (R-H), 1242, 1023 (Ar-O-R), 1200 (Ar-O-Ar) . ^1H NMR (CDCl_3 δ): 7,01 (8H, t, $J=8,3$ Hz), 6,45 (8H, t, $J=2,4$ Hz), 6,33 (16H, pseudo-dd, $J=8,3, 2,2$ Hz), 4,93 (16H, t, $J=7,12$ Hz), 3,3 (32H, q, $J=7$ Hz), 1,82 (16H, quin, $J=7$ Hz), 1,34-0,72(104H, comp); ^{13}C NMR (piridin- d_5 δ): 161,58, 153,54, 150,09, 148,24, 145,49, 130,54, 129,04, 124,32, 107,00, 103,17, 101,14, 77,81, 44,97, 32,73, 31,37, 30,49, 30,42, 30,11, 26,73, 23,47, 23,44, 14,83, 13,25, 13,14; Kütle [m/z]: 2684,89 $[\text{M}+\text{H}]^+$



Şekil 5.9 : 10Zn çinko ftalosiyanın kompleksinin sentezi.

5.26 Kuaternize suda çözünür ftalosiyanın türevlerin sentezi için genel sentez yöntemi

6Zn, 9H2, 9Ni, 9Zn ve **10Zn** ftalosiyanın türevleri kloroformda çözülür ve üzerine metil iyodürün aşırısı (100 kat) ilave edilerek oda sıcaklığında 2 hafta süre ile karanlıkta karıştırılır. Reaksiyon sonunda dipte oluşan çökelek süzülerek alınıp etil asetat kloroform ve sıcak kloroform ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutulur.



Şekil 5.10 : 9Ni, 9Zn, 9H2 ve 10Zn ftalosiyanınlerin kuaternize türevlerinin sentezi.

5.27 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilmetilamino-(fenoksi)]ftalosiyanın okta iyodür(9H2Q)

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ, ppm 7,7 (8H, b), 7,55 (8H, b), 7,46 (8H, b), 7,39 (8H, b), 4,84 (16H, b), 4,05 (16H, b), 3,85 (16H, b), 3,47 (24H, b), 1,67 (16H, b), 1,21 (16H, b), 0,96 (48H, m), 0,69 (24H, t), 0,29 (2H, b). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ, ppm 159,64, 147,04, 142,92, 142,63, 131,78, 126,78, 116,53, 116,48, 110,32, 76,45, 63,96, 46,37, 32,12, 19,02, 14,28, 8,58.

5.28 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilmetilamino-(fenoksi)]ftalosiyanınatoçinko(II) okta iyodür(9ZnQ)

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ, ppm 7,76 (8H, b), 7,52 (8H, b), 7,45 (8H, b), 7,41 (8H, b), 4,94 (16H, b), 4,05 (16H, b), 3,85 (16H, b), 3,47 (24H, b), 1,67 (16H, b), 1,21 (16H, b), 0,97 (48H, m), 0,69 (24H, t). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ, ppm 159,89, 152,03, 146,38, 142,56, 141,67, 131,70, 128,91, 116,52, 116,29, 110,26, 76,44, 63,94, 46,25, 32,17, 19,04, 14,30, 8,55.

5.29 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisbütoksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilmetilamino-(fenoksi)]ftalosiyanınatonikel(II) okta iyodür(9NiQ)

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ, ppm 7,73 (8H, b), 7,53 (8H, t), 7,44 (8H, d), 7,36 (8H, d), 4,75 (16H, b), 4,04 (16H, b), 3,83 (16H, b), 3,45 (24H, b), 1,64 (16H, quin), 1,18 (16H, sex), 0,95 (48H, t), 0,67 (24H, t). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ, ppm 159,67, 146,18, 145,20, 142,59, 142,30, 131,74, 127,29, 116,44, 116,37, 110,28, 76,22, 63,95, 55,38, 46,31, 40,49, 32,07, 19,00, 14,25, 8,53.

5.30 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[3-dietilmetilamino-(fenoksi)]-1,4,8,11,15,18,23,24-oktakishekziloksiftalosiyanınatoçinko(II) okta iyodür bileşiğinin sentezi(10ZnQ)

Verim: % 81 FTIR (ν, cm⁻¹): 2953, 2926, 2855 (R-H), 1274, 1235 (Ar-O-Ar), 1119 (Ar-O-Ar); UV-Vis (H₂O) (nm): 351, 648, 714, ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ, ppm 7.32-7.72 (32H, m), 4.93 (16H, b), 4.02 (16H, b), 3.80 (16H, b), 3.42 (24H, b), 1.69 (16H, b), 1.29-0.9 (96H, m), 0.7 (24H, m), ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ,

ppm 159.72, 152.05, 149.07, 146.45, 142.58, 131.63, 128.90, 116.82, 116.27, 110.03, 76.65, 63.86, 46.32, 31.49, 29.99, 25.46, 22.36, 14.31, 8.56.

5.31 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-3,9(10),16(17),23(24)tetrakis-[3-dietilmetilamino-(fenoksi)]-1,4,8,11,15,18,23,24-oktakisbutoksiftalosiyanimatoçinko(II) tetra iyodür (6ZnQ)

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ, ppm 7,99 (4H, dd), 7,67-7,54 (8H, m), 7,26-7,16 (4H, m), 5,15-4,81 (16H, m), 4,18 (8H, m), 3,94 (8H, m), 3,58 (12H, m), 2,18-0,66 (80H, m).

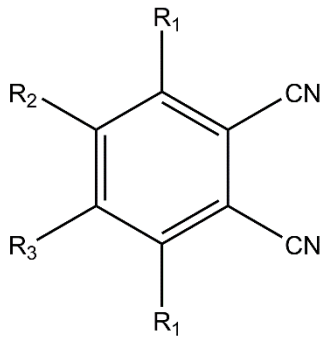
6. SONUÇLAR

6.1 Ftalonitril türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu

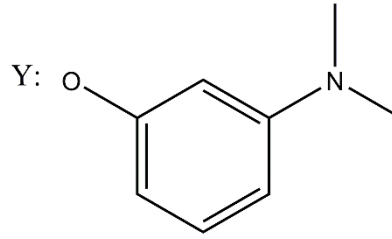
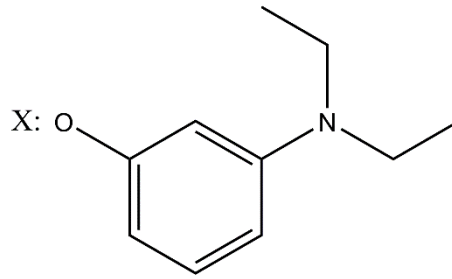
Bu çalışmada hedeflenen hegzadeka sübstitüe ftalosiyanın komplekslerinin sentezi için gerekli olan çıkış maddeleri ve ftalosiyanın başlangıç maddeleri olan ftalonitril türevlerinin yapıları Şekil 6.1 de görülmektedir. Hedeflenen dinitril türevlerinin sentezi için ilk olarak 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ile 4,5-dikloro-3,6-dihidroksi ftalonitrile (**2**) indirgenmiştir[110]. Bir sonraki adımda faz transfer katalizörü olarak tetrabutylamonyum bromür varlığında **2** nolu ftalonitril bileşiğinin 1-iyodoetan, 1-iyodobütan ve 1-iyodohekzan ile reaksiyonundan sırası ile **3**, **4** ve **5** nolu 3- ve 6- konumlarında alkoksi grupları içeren ftalonitril bileşikler elde edilmiştir. **3**, **4** ve **5** bileşiklerinin FTIR spektrumunda 2900 cm^{-1} bölgesinde alkil gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenirken çıkış maddesi olan 4,5-dikloro-3,6-dihidroksi bileşiğine ait 3195 cm^{-1} de gözlenen yayvan OH grubuna ait titreşimsel gerilim bandının kaybolduğu gözlenmiştir. Bileşiklerin EI-MS spektrumunda **3**, **4** ve **5** bileşikler için moleküler iyon pikleri 284, 340, 396 Daltonda gözlenmiştir.

4 ve **5** bileşikler oda sıcaklığında K_2CO_3 varlığında ve kuru DMF içerisinde 3-(dietilamino)fenol ile nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu sonucu **3**, **4**, **5** ve **6** konumlarında 3 farklı sübstitüent içeren **6** ve **7** nolu ftalonitril bileşikler elde edilmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında yapıldığında klor gruplarından sadece birinin yer değiştirdiği gözlenmiştir iki klor grubunun da yer değiştirdiği ürün oluşumu gözlenmemiştir. Bu bileşiklere ait EI-MS spektrumunda moleküler iyon pikleri **6** ve **7** bileşikler için 469 ve 525 Daltonda gözlenmiştir.

8, **9** ve **10** ftalonitril türevlerinin sentezi yine **6** ve **7** nin sentezine benzer şekilde ancak reaksiyon şartları değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Bunun içinde reaksiyon yine K_2CO_3 varlığında ve kuru DMF içerisinde reaksiyon sıcaklığı $110\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ve 5 saat süre ile karıştırılarak hedeflenen ürünler elde edilmişlerdir.



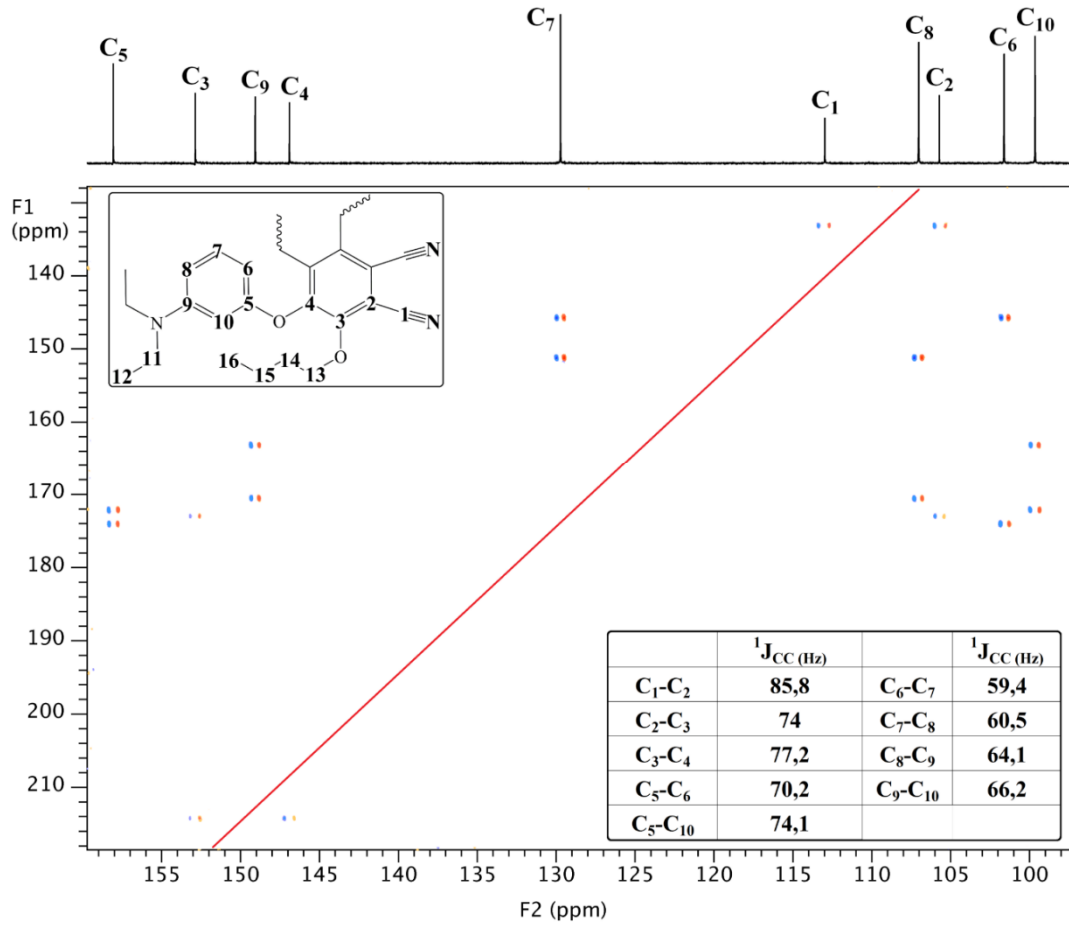
- 2 R₁= OH, R₂= R₃= Cl
- 3 R₁= OC₂H₅, R₂= R₃= Cl
- 4 R₁= OC₄H₉, R₂= R₃= Cl
- 5 R₁= OC₆H₁₃, R₂= R₃= Cl
- 6 R₁= OC₄H₉, R₂= Cl, R₃= X
- 7 R₁= OC₆H₁₃, R₂= Cl, R₃= X
- 8 R₁= OC₂H₅, R₂= R₃= Y
- 9 R₁= OC₄H₉, R₂= R₃= X
- 10 R₁= OC₆H₁₃, R₂= R₃= X



Şekil 6.1 : Çıkış maddeleri ve ftalosiyenin başlangıç maddelerinin yapıları.

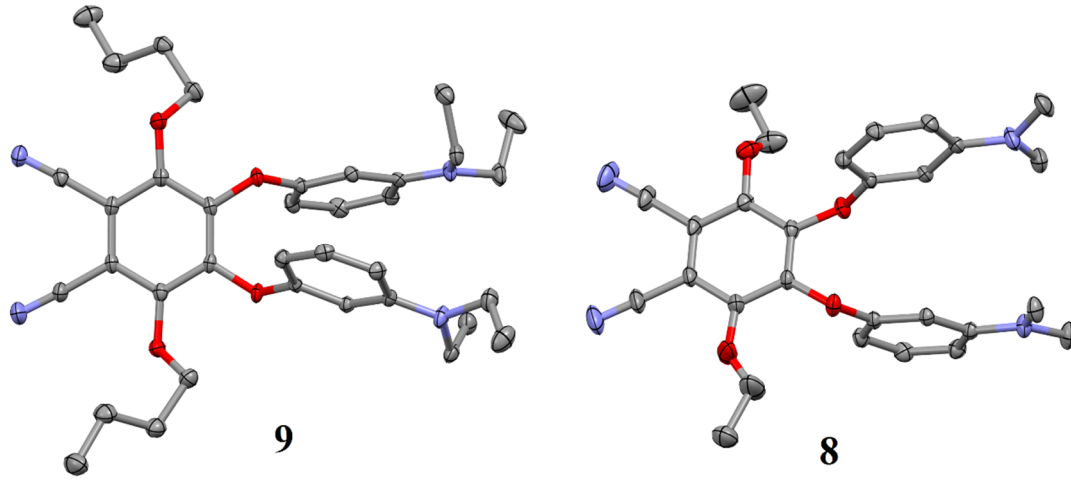
Sentezlenen **6**, **7**, **8**, **9** ve **10** nolu ftalonitril türevlerinin yapıları FT-IR, Kütle Spektroskopisi, ¹H ve ¹³C NMR ile aydınlatılmıştır. Spektroskopik verilerin beklenen yapılar ile uyumlu olduğu görülmüştür. İlgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir. Elde edilen bileşikler yapısal olarak birbirine çok benzer olduğu için bu bileşiklerin FT-IR spektrumlarında birbirine oldukça benzer olduğu görülmüştür. FT-IR spektrumlarında parmak izi bölgesi dışındaki en belirgin nitril gruplarına ait gerilmeler 2233 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Alkil gruplarına ait C-H gerilmeleri ise 2966-2870 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. **8** ve **9** bileşiklerinin EIMS spektrumunda 542, 598 de moleküler iyon pikleri gözlenirken, **10** bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumunda [M+H]⁺ piki 655,73 de gözlenirken [M+Na]⁺ pikide 677,78 de gözlenmiştir.

8 nolu ftalonitril bileşiği için INADEQUATE (Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment) deneyi ile tüm ¹³C sinyalleri deneysel olarak eşleştirilmiştir. Ayrıca bir bağ carbon-carbon (¹J_{CC}) spin-spin kapling değerleri de belirlenmiştir ve Şekil 6.2 deki tabloda aromatik bölge için ¹J_{CC} değerleri görülmektedir. ¹J_{CC} değerleri karbon atomlarının hibritleşmesine bağlıdır ve s karakteri arttıkça zaman ¹J_{CC} değerleride buna paralel olarak artmaktadır. C₁ ve C₂ karbonları arasındaki ¹J_{CC} 85,8 Hz olarak bulunmuştur ve bu da sp-sp² hibritleşmiş karbonlar arasındaki kapling değerleri ile uyumludur [111].



Şekil 6.2 : **9** bileşiğinin 2D-INADEQUATE spektrumu (Aromatik bölge).

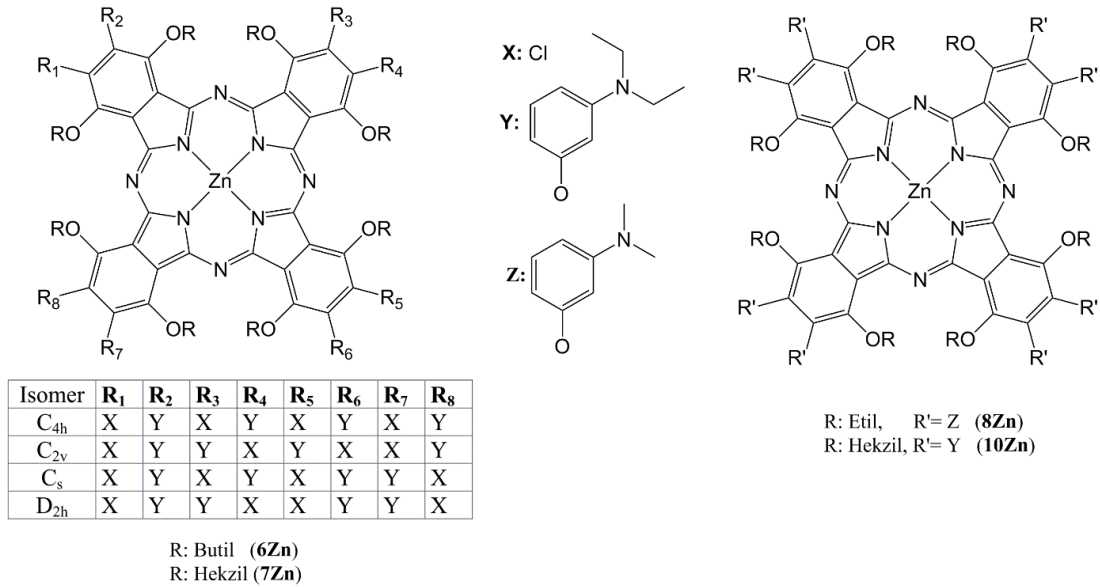
8 ve **9** dinitril türevlerinin yapıları ayrıca tek kristal X-Işını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. **8** bileşiği için uygun kristaller doymuş etil asetat çözeltisinin oda sıcaklığında yavaş yavaş buharlaşması ile elde edilirken **9** bileşiği için ise bileşiğin eriyik halinin yavaş yavaş oda sıcaklığına soğutulması ile elde edilmiştir. **9** bileşiği 100 K sıcaklığında ölçüm yapılmıştır ancak **8** bileşiğine ait kristallerin yapısı 100 K sıcaklığında bozulduğundan oda sıcaklığında ölçüm yapılmıştır. Yapıları aydınlatılan maddelerin termal elipsoid gösterimleri Şekil 6.3 de görülmektedir. **9** bileşiği ortorombik kristal sisteminde Pbca uzay grubunda kristal yapısına sahiptir ve birim hücrede sekiz adet molekül içermektedir. **8** bileşiği ise monoklinik birim hücrede kristallenmiş uzay grubunda $P 2_1/n$ dir ve birim hücrede dört adet molekül bulunmaktadır.



Şekil 6.3 : 8 ve 9 bileşiklerinin X-Işını yapıları.

6.2 Ftalosiyanın türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu

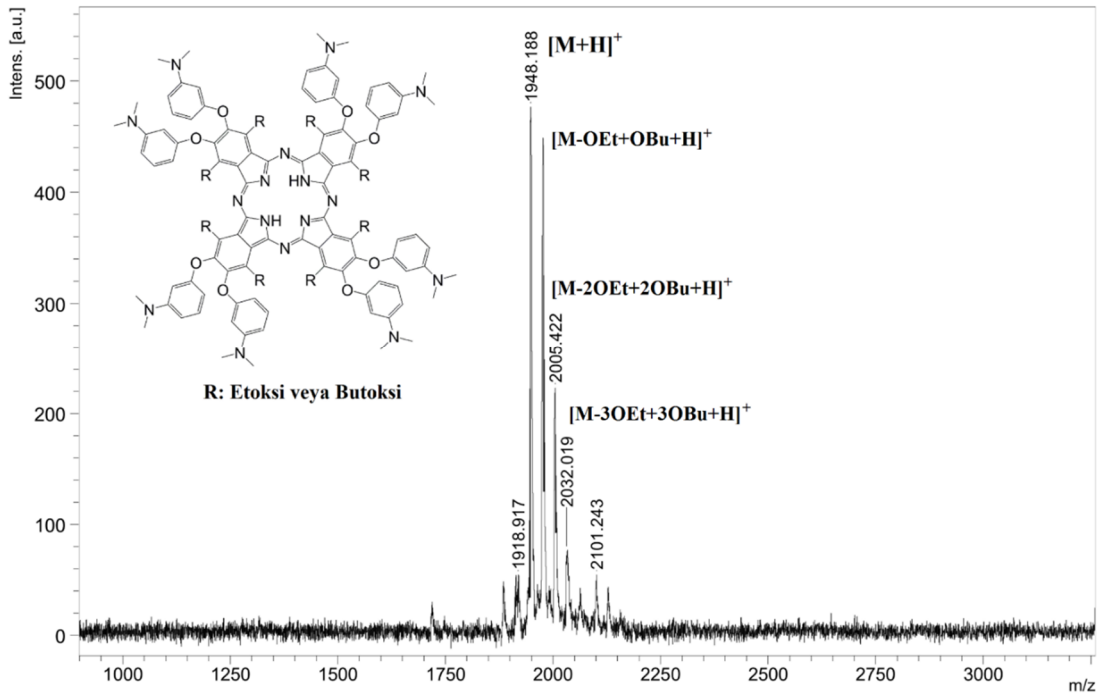
6 ve 7 nolu ftalonitril türevleri n-pentanol içerisinde katalitik miktarda DBU varlığında ve metal tuzu olarak çinko asetat ile mikrodalga ile 160 °C de 20 dakika süre ile ısıtıldığında çinko(II) ftalosiyanın türevleri **6Zn** ve **7Zn** elde edilmiştir. Elde edilen bileşikler 4 farklı yapı izomerinin karışımı olarak elde edilmiştir ve yapıları Şekil 6.4 te görülmektedir. İzomer karışımlarının ayrılması için herhangi bir çalışma yapılmamıştır.



Şekil 6.4 : 6Zn, 7Zn, 8Zn ve 10Zn bileşiklerinin yapıları.

Her iki bileşiğin yapıları da FT-IR, Maldi-TOF kütle spektroskopisi ve ^1H NMR ile karakterize edilmiştir. **6Zn** ve **7Zn** için Maldi-TOF kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$ kütleleri sırası ile 1945,15, 2168,79 olarak gözlenmiştir.

8Zn ve **10Zn** ftalosiyanınların yapıları Şekil 6.4 te görülmektedir. Bu bileşiklerin sentezi de yine **6Zn** ve **7Zn** türevlerine benzer şekilde mikrodalga ile sentezlenmiştir. **8** ve **10** nolu ftalonitril bileşiklerinden çıkılarak metalsiz ftalosiyanın türevlerinin sentezi için aynı şartlarda mikrodalga ile ısıtarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda karakterize edilebilecek miktarda metalsiz ftalosiyanın oluşumu gözlenmemiştir. Bunun nedeni olarak ta yapıların her konumdan sübstitüe olması, sterik olarak siklotetramerizasyonu yani halkalanmayı zorlaştırmasından ileri geldiği söylenebilir [112]. Metalsiz ftalosiyanın türevlerinin sentezi için lityum metali ile n-bütanol veya n-pentanol içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise elde edilen ürünlerde çözelti solventi ile yani pentanol veya bütanol ile ftalosiyanın non-periferale konuma karşılık gelen etoksi veya hekziloksi grubunun yer değiştirdiği ürünler karışımı olduğu gözlenmiştir.



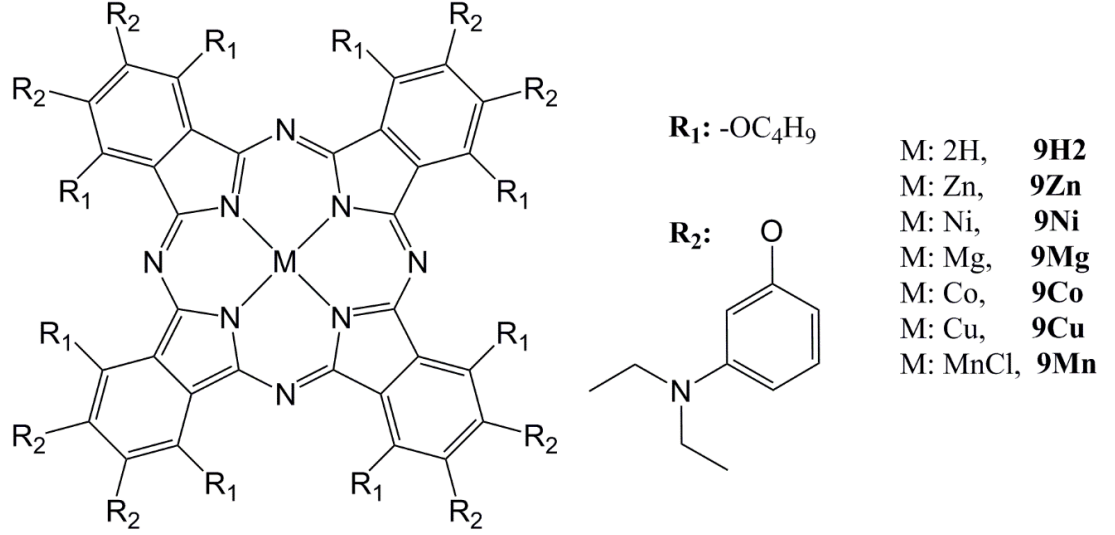
Şekil 6.5 : **8** bileşiğinin n-bütanol lityum metali ile reaksiyonundan oluşan ftalosiyanın türevlerinin kütle spektrumu.

Örneğin **8** bileşiğinin n-bütanol içerisinde lityum metali ile reaksiyonundan elde edilen ürünlere ait MALDI-TOF kütle spektrumu Şekil 6.5 da görülmektedir. Moleküle ait $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki 1948,188 daltonda görülmesine rağmen bunun yanında ftalosiyanın

molekölün non-periferal konumundaki bir etoksi grubunun bir bütoksi ile değiştiği ve benzer şekilde toplamda non-periferal konumlardaki sekiz alkoksi grubundan -etoksi gruplarının altı taneye kadar -bütoksi grubu ile değiştiği moleküllere karşılık gelen pikler görülebilmektedir. Birbirine benzer ürünler karışımı şeklinde olan bu maddenin ^1H NMR spektrumuna da bakıldığında non-periferal konumdaki -etoksi grubuna ait OCH_2 protonları için kuartet bir sinyal görülmesi gerekirken çok daha karmaşık çoklu sinyaller görülmüştür. Reaksiyon benzer şekilde n-pentanol ile yapıldığında etoksi gruplarının n-pentoksi ile yer değiştirdiği ürünlerin elde edildiği görülmüştür ancak periferal konumlardaki ariloksi gruplarının reaksiyon ortamındaki alkoksi grupları ile yer değiştirdiği görülmemiştir. Elde edilen ürün karışımı içerisinde istenen molekülün kromatografik yöntemlerle ayrılması mümkün olmamıştır. Buradan çıkan sonuca göre non-periferal konumdaki alkoksi grubu neyse onun alkolünün kullanılarak reaksiyonun gerçekleştirilmesi gerekmektedir[9]. Örneğin **8** bileşiğinin ftalosiyanın türevini hazırlamak için etanol içerisinde lityum ile reaksiyon yapılması gerekirken **10** bileşiğinin metalsiz ftalosiyanın türevini hazırlamak için hekzanol içerisinde reaksiyonun gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ancak burada düşük kaynama noktalı alkollerle reaksiyon yapmak gerektiğinde örneğin etanol ile reaksiyon yapılmak istendiğinde etanolün kaynama noktası ftalosiyanın oluşumu için yeterli olmayabilir veya reaksiyon sürelerinin uzamasına sebep olabilir [113].

Şekil 6.6 de görülen **9** nolu ftalosiyanın türevlerinin sentezi için **9** nolu dinitril türevinin n-bütanol içerisinde lityum metali ile siklotetramerizasyonundan lityum ftalosiyanın elde edilmiş ve asetik asit ile lityum metali çıkarılarak metalsiz ftalosiyanın türevi sentezlenmiştir. Burada reaksiyonda non-periferal konumdaki bütoksi grubunun alkolü yani n-bütanol kullanılmıştır bu açıdan reaksiyon ürün profilinde herhangi bir karışıklık olmamıştır ayrıca periferal konumlardaki ariloksi ile bütoksinin yerdeğişmesiyle oluşan herhangi bir ürün gözlenmemiştir. Metalli ftalosiyanın türevleri ise metalsiz ftalosiyanın DMF içerisinde metal tuzları varlığında (MnCl_2 , $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, NiCl_2 , MgCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2) 1 saat süre ile kaynatılarak metalsiz ftalosiyanın metallenmesi ile elde edilmişlerdir. Elde edilen bütün komplekslerin yapıları FTIR, MALDI-TOF kütle, UV-Vis, ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen komplekslerin MALDI-TOF kütle spektrumlarında moleküllere ait $[\text{M}+\text{H}]^+$ pikleri **9H2**, **9Zn**, **9Ni**, **9Co**, **9Mn** ve **9Cu** için sırası ile 2397,03, 2460,883, 2453,31, 2454,298, 2485,84, 2457,90 daltonda

gözlenmiştir. **9H2** ftalosiyanin bileşiğinin FTIR spektrumuna bakıldığında karakteristik ftalosiyanin halkasına ait N-H gerilme titreşimleri 3300 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bunun yanısıra 2900 cm^{-1} civarında alkil gruplarına ait siddetli gerilme titreşimleri 2960 , 2930 ve 2871 cm^{-1} de gözlenmiştir. **9H2** bileşiği metallendirildiği zaman 3300 cm^{-1} deki N-H gerilmelerine ait bandın kaybolduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.6 : 9 bileşiğinin ftalosiyanin türevleri.

Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanin kompleksler dört tane veya sekiz tane tersiyer amin grubu içerdiğinden bu grupların metil iyodür ile kuaternize edildiğinde suda çözünür tetra veya okta katyonik türevleri hazırlanabilir. Kuaternizasyon için kompleks kloroform veya diklorometan gibi aprotik bir çözücü içerisinde çözülerek ve metil iyodürün aşırı ile oda sıcaklığında iki hafta süre ile karanlıkta karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Örneğin **6Zn** kompleksi kuaternize edildiğinde elde edilen tetrakasyonik türevi suda yeterli çözünürlüğe sahip olmadığı görülmüştür. Ancak oktakasyonik olan **9ZnQ** ve **10ZnQ** türevleri ise özellikle PDT uygulama potansiyeli olması açısından önemlidir ve suda yeterli çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür.

6.3 Sentezlenen Ftalosiyanin Kompleklerinin UV-Vis Araştırmaları

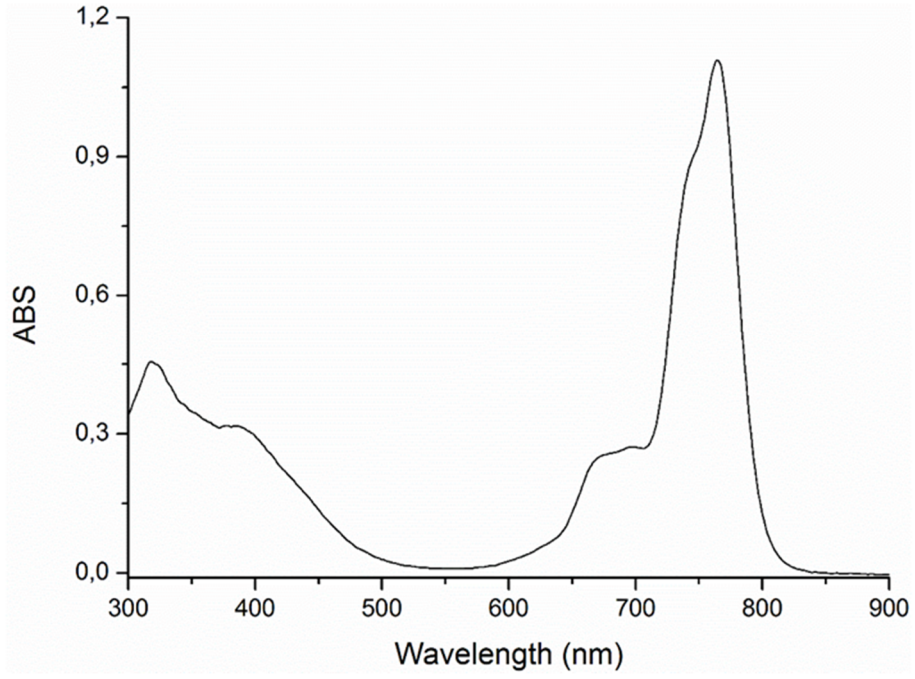
Ftalosiyaninlerde gözlenen Q bandı absorbanısı HOMO-LUMO geçişi olarak düşünüldüğünde, Q bandının kırmızıya kayması demek HOMO-LUMO arasındaki enerji farkının azalması anlamına geldiği anlaşılır. Bu durum iki farklı şekilde kendini gösterebilir birincisi HOMO yu kararsızlaştıran yani enerjisini arttıran etki ikincisi ise LUMO'nun enerjisini azaltan bir etki olabilir. Ftalosiyanin makrohalkası non-periferale

konumdan alkoksi gibi elektron verici gruplarla substitüe edildiğinde Q bandı absorbandsının kırmızıya kaydığı gözlenmiştir. Ftalosiyanın makrohalkası periferel konumdan süstitüe olduğunda ise gözlenen etki non-periferel süstitüsyona kıyasla çok küçük oranda olmaktadır. Alkoksi gibi elektron verici gruplarla periferel konumdan süstitüsyonun Q bandı absorbandsını az miktarda maviye kaydırıldığı belirtilmiştir [70].

Çizelge 6.1 : Ftalosiyanın komplekslerinin kloroform içerisindeki Q bandı absorbandsları.

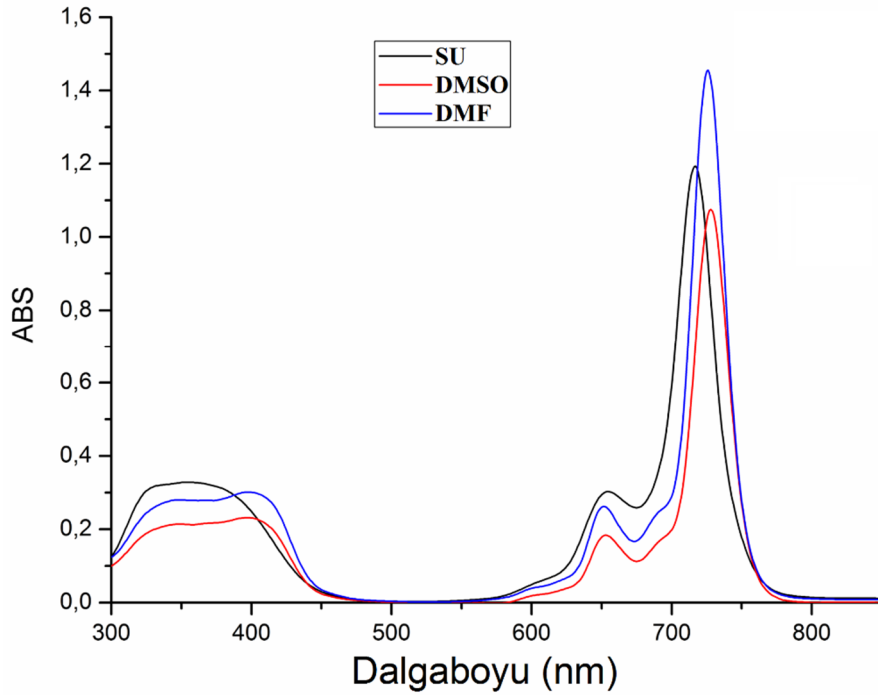
Kompleks	Q bandı (nm)	Protonlanmış Q Bandı (nm)
Zn	737	802
7Zn	737	804
8ZnC	738	800
9Zn	739	805
10Zn	739	808
9H2	765, 740(omuz)	-
9Ni	736	-
9Cu	748	-
9Co	735	-
9Mn	823	-
9Mg	740	804

Sentezlenen ftalosiyanın komplekslerinin kloroform içerisindeki Q bandı abosbandsları Çizelge 6.1 de görülmektedir. Buradaki değerlere bakıldığında örneğin çinko türevleri için absorbands değeri 737 nm civarında görülmüştür. **6Zn** ve **7Zn** türevleri ile **8Zn**, **9Zn** ve **10Zn** komplekslerinin absorbandsları karşılaştırıldığında ve süstitüsyon deseni göz önünde bulundurulduğunda **6** ve **7** komplekslerinde dört tane ariloksi grubu yerine klor grubunun olması dikkate değer bir farklılık yaratmadığı görülmektedir



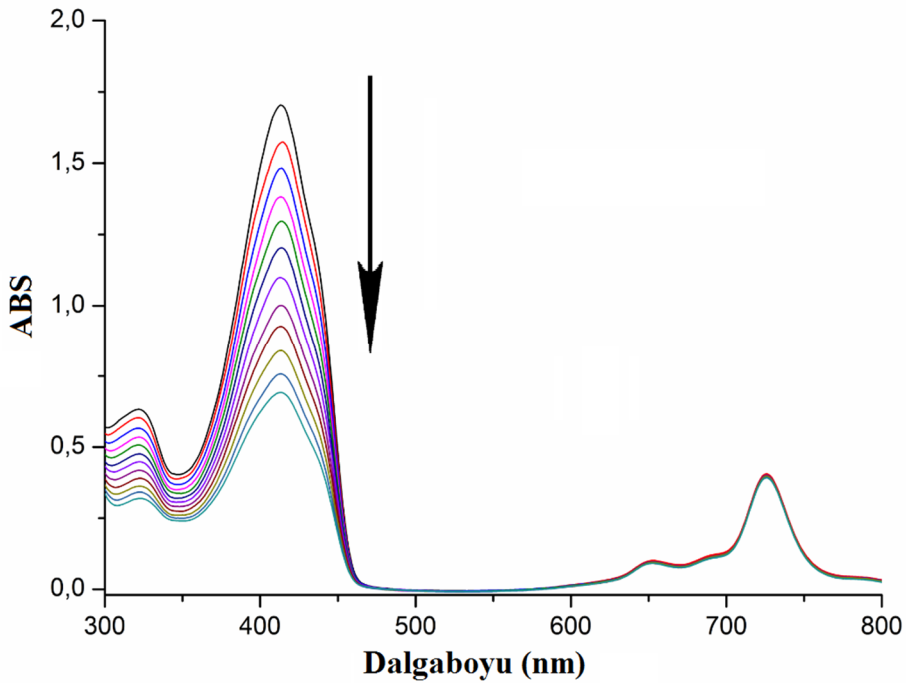
Şekil 6.7 : 9H2 bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-is spektrumu.

Metalsiz ftalosiyenlerde Q bandı absorpsiyonu kırmızıya kaydıkça Q bandında gözlenen yarılmanın azaldığı hatta absorbans 800 nm civarına geldiğinde belirgin bir yarılmanın gözlenmediği rapor edilmiştir [70]. **9H2** metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin Q bandında belirgin bir yarılma gözlenmezken, 765 nm deki maksimum absorbansa eşlik eden 740 nmde bir omuz gözlenmiştir (Şekil 6.7).



Şekil 6.8 : 10ZnQ bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumu.

Suda çözünür ftalosiyanın kompleksleri özellikle Fotodinamik Terapide uygulama potansiyellerinin olması açısından önemlidir ve bu tip ftalosiyanın PDT de ikinci nesil fotoalgılayıcı olarak uygulama alanı bulmuşlardır [47]. Ftalosiyanın komplekslerinin bu amaçla kullanımında karşılaşılan dezavantajlardan biri sulu çözeltilerinde agregasyona uğramaları dolayısıyla singlet oksijen üretimi kuantum verimlerinin düşmesidir [47]. **10ZnQ** kompleksinin Şekil 6.8 de farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumu görülmektedir. Şekilde kompleksin DMSO, DMF ve sudaki absorbansının oldukça benzer olduğu görülmektedir. Su gibi polar ortamda bile Q bandı absorbansının keksin olarak gözlenmiş olması agregasyon eğiliminin düşük olduğuna işaret etmektedir



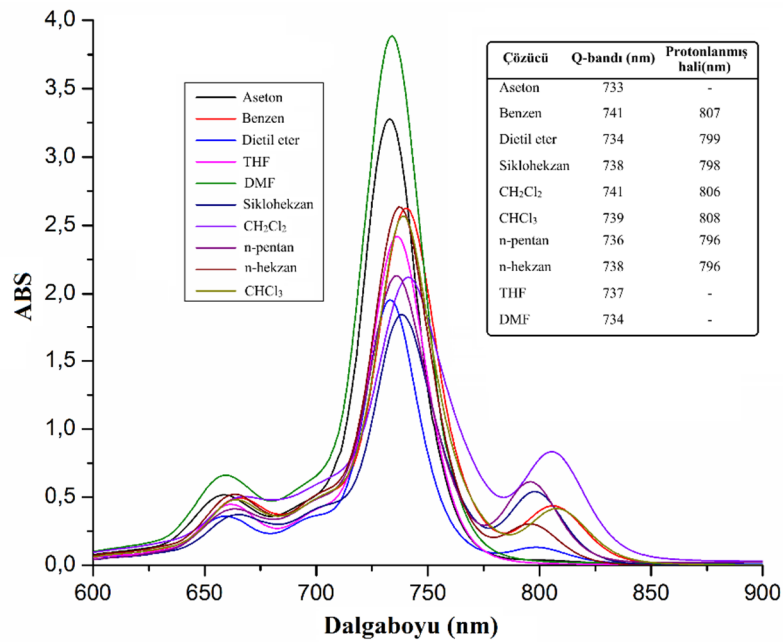
Şekil 6.9 : DPBF'in **10ZnQ** varlığında DMF içerisindeki fotooksidasyonu.

10ZnQ bileşiğinin singlet oksijen üretme kabiliyeti DMF içerisinde kalitatif olarak UV-Vis spektroskopisi ile 415 nmdeki 1,3-difenilizobenzofurana (DPBF) ait absorbansın kaybolması ile incelenmiştir. Bunun için 1 μ M **10ZnQ** ve 50 μ M DPBF içeren çözelti 5 saniyelik süreler ile 650 nm dalga boyunda lazer ile uyarılmıştır. Her bir uyardıktan sonra UV-Vis spektrumu kaydedilmiştir (Şekil 6.9). Bu süreçte 415 nmdeki DPBF e ait absorbans azalırken **10ZnQ** kompleksine ait absorbansın değişmeden sabit kaldığı gözlenmiştir. Aynı deney karanlıkta veya çözelti ortamında **10ZnQ** bileşiği yok iken tekrarlandığında 415 nmdeki DPBF e ait absorbansta herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bütün bunlar bize **10ZnQ** kompleksinin singlet oksijen

ürettiğini göstermektedir. Bu deney yine aynı koşullarda **9ZnQ** veya kuaternize olmayan türevler **9Zn** ve **10Zn** ile tekrarlandığında yine singlet oksijen ürettikleri gözlenmiştir.

6.4 Sentezlenen Ftalosiyanın Komplekslerinin Protonlanması ile İlgili Araştırmalar

Bu çalışma kapsamında sentezlenen ftalosiyaninler içerisinde bütün çinko ftalosiyanin türevlerinin ve **9Mg** magnezyum ftalosiyanin türevinin çözelti halinde aside karşı çok hassas olduğu gözlenmiştir. Bakır, mangan, nikel ve kobalt ftalosiyaninler için benzer davranış gözlenmemiştir. Bu durum UV-Vis spektrumunda Q bandı absorbansının ikiye yarılması ve kırmızıya kayması şeklinde kendini göstermektedir. Kloroform çözeltisinde gözlenen absorbans değerleri Çizelge 6.1 de verilmiştir. **10Zn** kompleksinin non-periferik konumlarda -hekziloksi grupları ve periferik konumlarda -dietilaminofenoksi grubu içeriyor olması dolayısıyla geniş polarite aralığında birçok çözücüde çözünürlüğü yüksektir. Buda bize birçok farklı çözücü içerisinde UV-Vis çalışmalarının yapılmasına olanak sağlamıştır.



Şekil 6.10 : **10Zn** bileşiğinin farklı çözücülerdeki Q bandı bölgesi UV-Vis spektrumu.

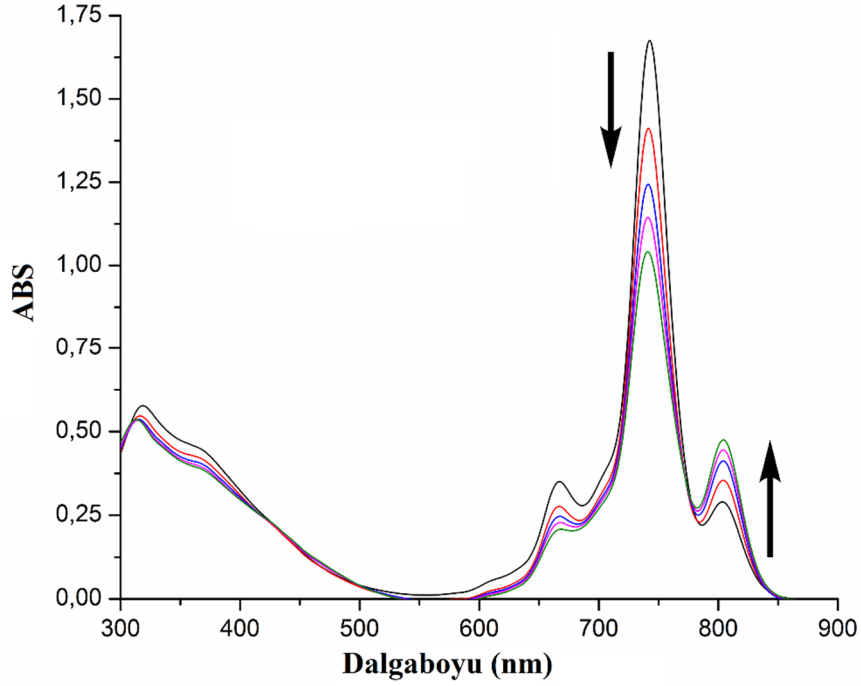
10Zn kompleksinin farklı çözücülerdeki Q-bandı bölgesi UV-Vis spektrumu ve absorbans değerleri Şekil 6.10 de görülmektedir. Buraya bakıldığında aseton, THF ve DMF hariç diğer çözücülerde 800 nm civarında Q bandından daha kırmızı bölgede

farklı bir absorbans daha gözlenmektedir. Literatürde bu durum iki farklı şekilde açıklanmaktadır. Birincisi J-tipi agregasyondur ve bazı özel durumlarda gözlenmektedir. J-tipi agregasyon moleküllerin geçiş dipol momentlerinin etkileşmesine ve absorbansın daha uzun dalga boyuna kaymasına neden olmaktadır [72]. Söz konusu kompleksin tüm konumlardan hacimli süstitüentler ile süstitüe olduğu başka bir deyişle ftalosiyanin makrohalkasının etrafı sterik olarak kalabalık olduğu göz önüne alınırsa bu kompleks için herhangi bir tür agregasyon beklenen bir durum değildir [114].

Q bandında kırmızıya kaymaya sebep olabilecek ikinci etki ise mezo konumdaki azotlardan birinin protonlaması olabilir [38,90]. Deneysel olarak bu durumun halkanın protonlanmasından kaynaklandığının anlaşılması için ilk olarak kloroform çözeltisi piridin ile titrasyon yapılarak UV-Vis ile takip edildiğinde 808 nmdeki absorbansın azaldığı 739 nmdeki Q bandı absorbansının şiddetinin arttığı görülmüştür. Bunun tersi olarak ta kloroform çözeltisine trifluoroasetik asit ilave ederek titrasyon yapıldığında 808 nm deki absorbansın şiddeti artarken 739 nmdeki Q bandının şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca **10Zn** kompleksinin kloroform çözeltisine katı K_2CO_3 ilave edilerek çalkalandıktan sonra tekrar UV-Vis spektrumu alındığında yine 808 nm de gözlenen absorbansın kaybolduğu görülmüştür. Bütün bunlar bize UV-Vis spektrumunda görülen 808 nm deki absorbansın ftalosiyanin makrohalkasındaki mezo azot atomlarından birinin protonlanmasından kaynaklandığını işaret etmektedir.

Burada ilginç olan husus normalde UV-Vis spektroskopisi ile çalışırken ftalosiyanin çözeltilerinin derişimleri 10^{-5} - 10^{-6} molar aralığındadır. Bu derişimlerde çözücüler içerisinde bulunan eser miktardaki safsızlıklar bile söz konusu ftalosiyanin kompleksleri ile UV-Vis çalışırken yanlış çıkarımlarda bulunmaya sebep olabilir. Örneğin burada kullanılan benzen çözücüsünün içerisinde safsızlık olarak benzoik asit bulunmaktadır üretici firmanın verdiği safsızlık değeri $\leq 0,0014$ tür bu değer yaklaşık olarak 10^{-4} molar benzoik asit derişimine karşılık gelmektedir. Buradan asidik safsızlığın derişiminin söz konusu ftalosiyanin çözeltisinin derişiminden çok yüksek olduğu görülmektedir. Kullanılan solventler arasında diklorometan ve kloroformun asiditesi en yüksek olan solventlerdir, çünkü bu solventler açık havada ve ışığa maruz kaldığında bozularak HCl ürettikleri bilinmektedir [115]. Örneğin **10Zn** kompleksinin diklorometan çözeltisi hazırlanarak gün ışığı altında bekletilerek yarım saatlik zaman aralıklarında UV-Vis spektrumu alındığında 806 nmdeki absorbans artarken Q bandı

absorbansının azaldığı görülmüştür (Şekil 6.11). Ayrıca çözeltinin rengi yeşil iken zamanla sarı ve kahverengiye dönüştüğü de gözle görülebilmektedir. Bu da bize kloroform ve diklorometan çözücülerinde asitliğin nereden geldiğini açıklamaktadır. Buradaki sonuçlara bakılarak **10Zn** kompleksinin çözelti ortamında bir proton sensörü gibi davrandığı söylenebilir. Bu çalışmada sentezlenen bütün çinko(II) ftalosiyanın kompleksleri ve bunların yanı sıra **9Mg** magnezyum kompleksi de çözelti ortamında UV-Vis spektroskopisinde benzer davranış göstermiştir.

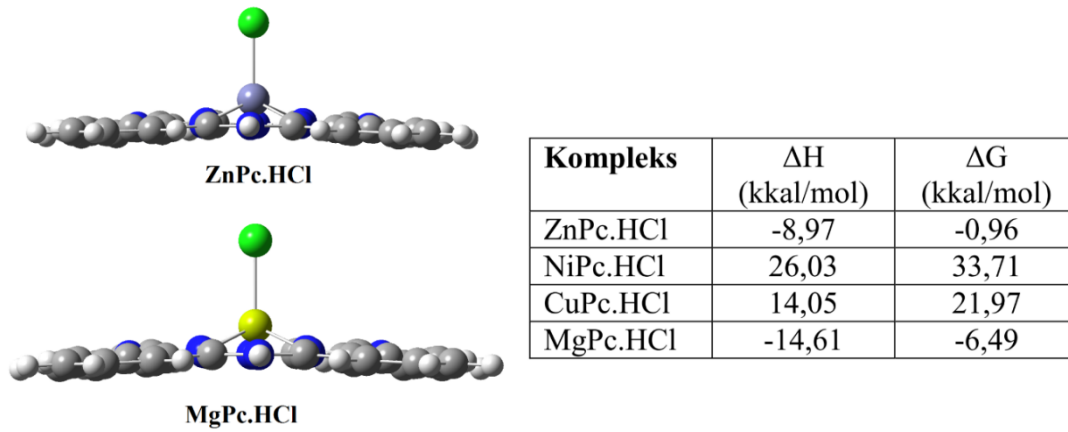


Şekil 6.11 : 10Zn bileşiğinin diklorometan çözeltisinin gün ışığı altında ve aerobik koşullarda UV-Vis spektrumunun zamanla değişimi.

Ftalosiyanın halkasındaki mezo azot atomlarının protona karşı ilgisinin yüksek olmasının bir açıklaması elektron verici gruplarla bütün konumlardan süstitüe olmuş olması dolayısıyla –tetra veya –okta süstitüe türevlerine göre elektronca daha zengin olması ve bunun sonucu olarakta mezo azot atomlarının bazikliğini artması şeklinde yorumlanabilir [90]. İkinci bir açıklama ise mezo azot atomuna bağlı bir proton non-periferal konumdaki hekziloksi grubunun eterik oksijeni ile hidrojen bağı yapması ve sisteme termodinamik anlamda ekstra kararlılık katmasıdır [116]. Literatürde yer alan bir diğer benzer çalışmada ise 1,4,8,11,15,18,22,25-oktafenilçinko(II)ftalosiyanın kompleksinin HCl ile protonlanarak hazırlanan kristal yapıları ftalosiyanın halkasının mezo azot konumlarından protonlandığı ve merkez çinko atomununa da beşinci

koordinasyon olarak eksenel konumdan bir klor atomunun koordine olduğu gösterilmiştir [91].

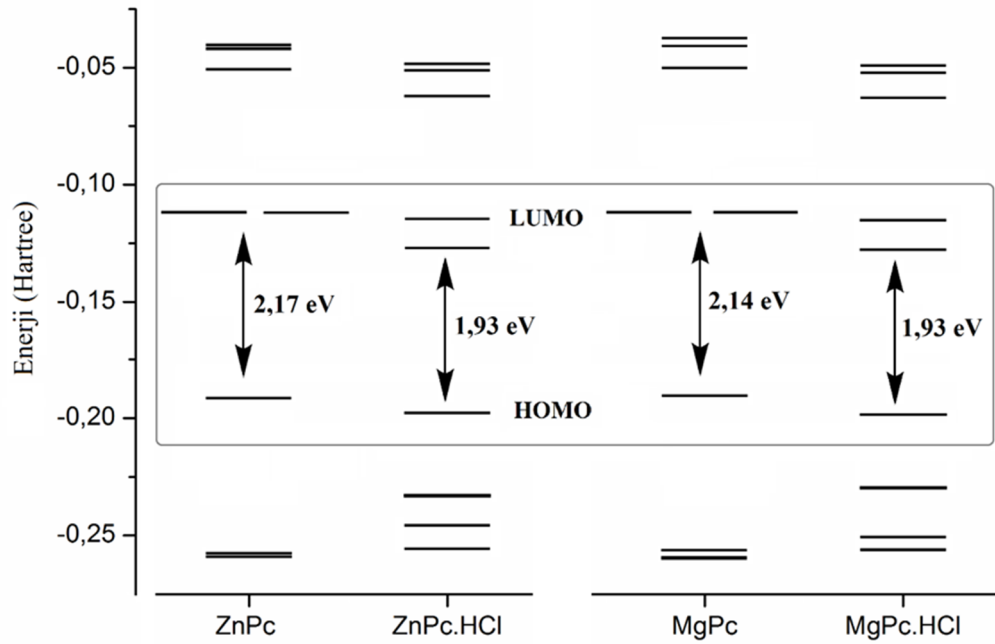
9Cu, **9Ni**, **9Co** komplekslerinin diklorometan çözeltileri ışığa maruz bırakılarak 2 güne kadar bekletildiğinde ve belirli zaman aralıklarında UV-Vis spektrumları alındığında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum bize ftalosiyanine koordine olan merkez metal atomunun önemini de işaret etmektedir. Bu amaçla termodinamik açıdan metalin etkisini incelemek amacıyla hesaplamalı kimya metodları ile süstitüentsiz metalli ftalosiyaninler modellenerek termodinamik hesaplamaları yapılmıştır. Modelleme $MPc + HCl \rightarrow MPc.HCl$ şeklinde bir reaksiyon üzerinden yapılmıştır. Burada metalli ftalosiyanın ve HCl reaksiyona girenler, ürün ise mezo azotu konumundan bir proton ve merkez metal atomuna bir tane klor atomu koordine edilerek modellenmiştir. Her bir maddenin geometrileri DFT metodu ile B3LYP fonksiyoneli kullanılarak ve basis set olarak da Def2-TZVP seviyesinde optimize edilmiştir. Ardından optimize edilen her bir geometri için frekans hesapları yapılmıştır. Frekans hesaplarının sonucunda hiçbir madde için negatif titreşim frekansı görülmemiştir. Bu da elde edilen geometrilerin bir enerji minimumuna karşılık geldiğini göstermektedir. Optimize edilmiş ZnPc.HCl ve MgPc.HCl komplekslerinin geometrileri ve modellenen metal kompleksleri için elde edilen termodinamik değerler Şekil 6.12 de görülmektedir.



Şekil 6.12 : ZnPc.HCl MgPc.HCl komplekslerinin optimize geometrileri ve bazı metal kompleksleri için hesaplanan termodinamik değerler.

Metal komplekslerinin protonlanmış hallerinin (MPc.HCl) optimize edilmiş geometrilerine bakıldığında çinko(II) ve magnezyum(II) ftalosiyanın komplekslerinde metal atomunun koordinasyon küresinin kare piramit yapıda olduğu ve merkez metal

atomunun beşinci koordinasyon nedeni ile ftalosiyanın düzleminin biraz yukarısında olduğu görülmektedir. Bakır ve nikel ftalosiyanın komplekslerinde optimize edilen geometrilerde bu durum gözlenmemiştir. Teorik olarak hesaplanan termodinamik değerler kalitatif anlamda çinko(II) ve magnezyum(II) ftalosiyanın kompleksin protonlanması istemli iken bakır(II) ve nikel(II) ftalosiyanın için istemsiz olduğunu göstermektedir. Koordine olan metal atomu üzerinden düşünülecek olursa DFT hesaplarından elde edilen sonuçlar deneysel olarak UV-Vis spektrumlarında maddelerin gösterdiği davranış ile uyumluluk içerisinde.

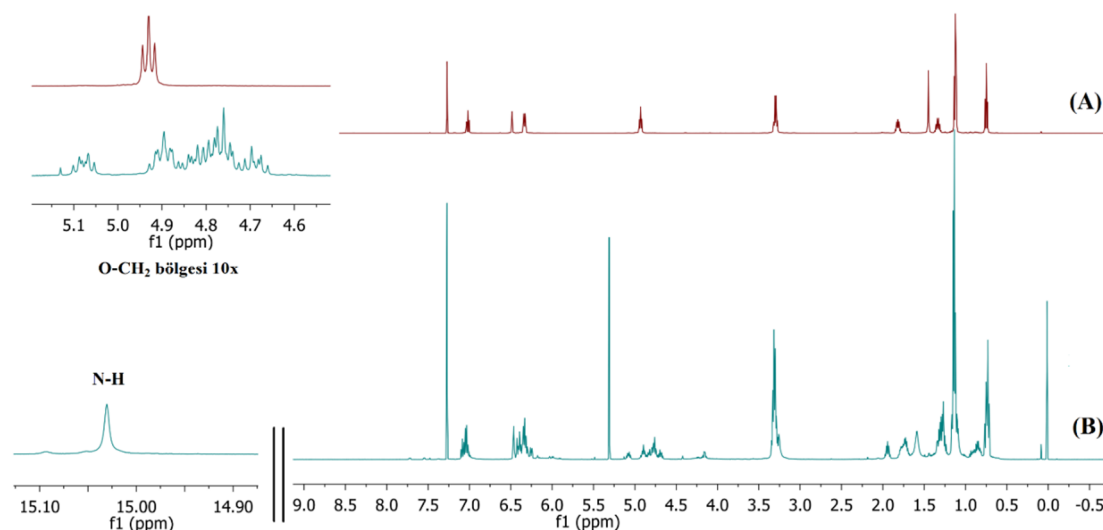


Şekil 6.13 : ZnPc, MgPc ve HCl ile protonlanmış türevlerinin B3LYP, Def2-TZVP seviyesinde hesaplanan MO diyagramları.

DFT hesaplarının sonucunda elde edilen ZnPc ve MgPc ve protonlanmış hallerinin moleküler orbital enerji diyagramlarına bakıldığında (Şekil 6.13) her iki molekül içinde protonlandığında HOMO-LUMO arasındaki enerji farkının azaldığı görülmektedir. Ayrıca ZnPc ve MgPc için LUMO eş enerjili iki orbital iken protonlandığı zaman bu eş enerjiliğin bozulduğu, LUMO nun ikiye ayrıldığı görülmektedir. Buradan elde edilen sonuçlar UV-Vis spektrumunda Q bandının protonlandığında ikiye ayrılmasını ve protonlanmış halinde absorbansının daha kırmızıya kayması ile paralellik göstermektedir.

Çözelti halinde gözlenen bu protonlanma eğilimi $^1\text{H-NMR}$ ile gözlemek açısından yapılan çalışmada örneğin **10Zn** veya **9Zn** bileşiğinin CDCl_3 içerisindeki NMR

çözeltilisini trifluoroasetik asit veya asetik asit ile titrasyon yapmaya çalıştığımızda maddenin yağimsı şekilde çökmeye başladığı görülmüştür. Bu çökelmenin muhtemel nedeni de bu komplekslerin yapısında bulunan dietilamino sübstitüentlerinin kuaternerleşmesinden ve katyonik hale gelerek kloroform içerisinde çözünmeyen türlere dönüşmesi olabilir. Bu şekilde yapılan NMR çalışmasından olumlu sonuç alınamamıştır. Ancak Şekil 6.11 daki UV-Vis çalışmasından esinlenilerek **9Zn** kompleksinin diklorometan veya kloroform içerisinde çözeltisi hazırlanıp bu çözelti ışık altında 1 gün bekletilmiştir ve bu sürenin sonunda çözeltinin renginin yeşilden kahverengiye döndüğü görülmüştür. Daha sonra çözücüsü uçurularak geriye kalan kahverengi maddenin CDCl_3 içerisinde NMR analizi yapılmıştır. Yapılan NMR analizi sonucu elde edilen kahverengi maddenin **9Zn** kompleksinin protonlanmış hali olduğunu göstermiştir



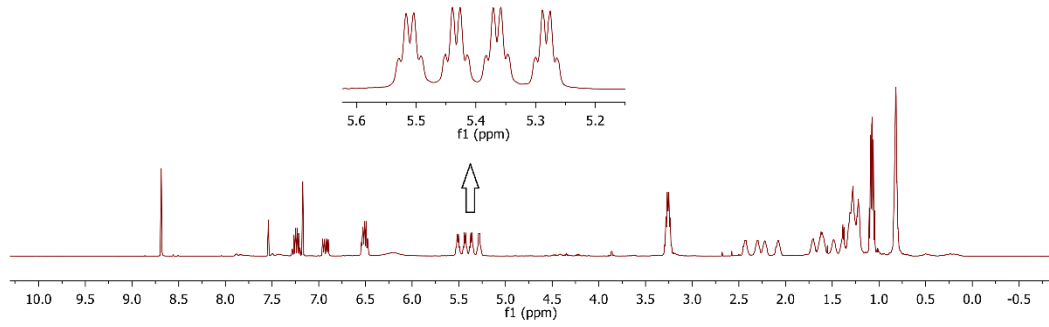
Şekil 6.14 : A) **9Zn** B) **9Zn.HCl** bileşiklerinin CDCl_3 içerisindeki ^1H NMR spektrumları.

Şekil 6.14 de **9Zn** kompleksinin HCl ile protonlanmış halinin (**9Zn.HCl**) ^1H -NMR spektrumu görülmektedir. Buraya bakıldığında ilk göze çarpan 15,05 ppm de yeni bir sinyal gözlenmiş olmasıdır. Bileşiğin 2 boyutlu ^1H - ^{15}N HSQC spektrumu alındığında 15,05 ppm deki protonun bağlı bulunduğu azot atomunun -248,64 ppm de olduğu belirlenmiştir. Bu da bize halkanın mezo azotu konumundan protonlandığını göstermektedir ve ayrıca proton sinyalinin 15,05 ppmde gözlenmesi bütoksi grubundaki eterik oksijen atomu ile hidrojen bağı yaptığına işaret etmektedir [116]. Diğer taraftan ftalosiyanın halkasına en yakın olan protonlar non-periferik konumdaki -bütoksi grubunun OCH_2 protonlarıdır ve bu protonlar **9Zn** kompleksinde 4,95 ppm

de tek bir triplet olarak görülmektedir. **9Zn** kompleksi mezo azot konumundan tek bir protonla protonlandığı zaman merkezin simetrisi D_{4h} tan C_{2v} ye değişecektir bu anlamda **9Zn** kompleksinde özdeş olan sekiz OCH_2 grubu tek bir triplet olarak görülürken **9Zn.HCl** durumunda sinyaller üst üste çakışmadığı takdirde dört farklı triplet olarak görülmesi beklenir. Ancak Şekil 6.14 de genişletilmiş olarak görülen OCH_2 grubuna ait sinyaller beklenenden çok daha karmaşık bir spin deseni olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu da bize ftalosiyanın makrohalkasının iki yüzünün birbirine eşdeğer olmadığına işaret etmektedir. Yani merkez çinko atomuna eksenel konumdan klor atomunun koordine olduğunu göstermektedir. Bu durumda merkezin çinko(II) ftalosiyanın halkasının protonlandığı zaman simetrisinin D_{4h} tan C_s ye değiştiğini ve bir OCH_2 grubundaki protonlarının birbiriyle özdeş olmadığını yani diastereotopik olduğunu göstermektedir [117]. Kısaca özetlemek gerekirse çözelti halinde **9Zn.HCl** bileşiğinin proton NMR spektrumu kompleksin mezo azot konumundan mono protonlandığını ve merkez çinko atomuna eksenel konumdan bir klor koordine olduğunu göstermektedir.

6.5 Sentezlenen Ftalosiyanın komplekslerinin NMR araştırmaları

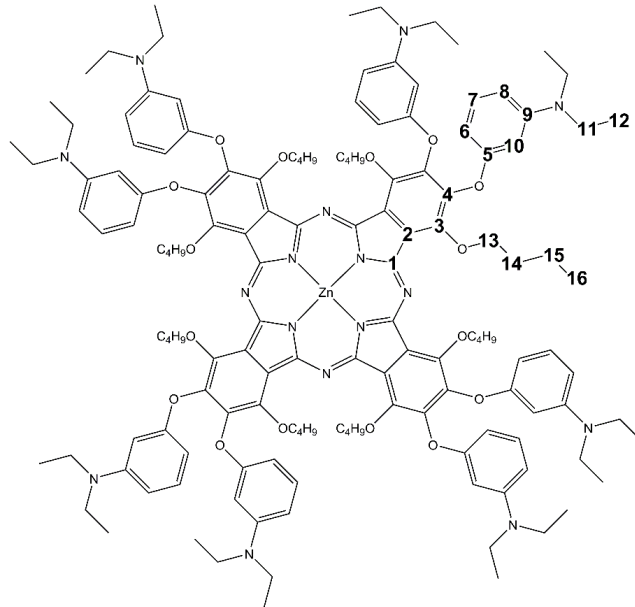
Elde edilen **6Zn** ve **7Zn** ftalosiyanın kompleksleri dört farklı izomer karışımı olarak elde edilmişlerdir. Bu komplekslerin ^1H -NMR spektrumlarına bakıldığında NMR spektrumları karışık olduğu görülmektedir. **7Zn** bileşiği için ^1H NMR spektrumu Şekil 6.15 de görülmektedir. **6Zn** ve **7Zn** kompleksleri için dört farklı izomer göz önünde bulundurulduğunda C_{4h} isomeri için 1, D_{2h} isomeri için 2, C_{2v} isomeri için 2, C_s isomeri için 4 farklı benzo ünitesi ve dolayısıyla buna paralel olarak örneğin benzo ünitesinin -non-periferal konumlardaki heksiloksi grubundaki $-OCH_2$ protonları için 14 farklı kimyasal kayma değeri beklenir ancak buradaki kimyasal farklılıklar çok küçük olduğundan sinyaller üstüste binmiştir. Dolayısıyla herbir izomere ait olan kimyasal kaymalar ayrı ayrı gözlenememiştir.



Şekil 6.15 : **7Zn** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (piridin- d_5 , 500 MHz).

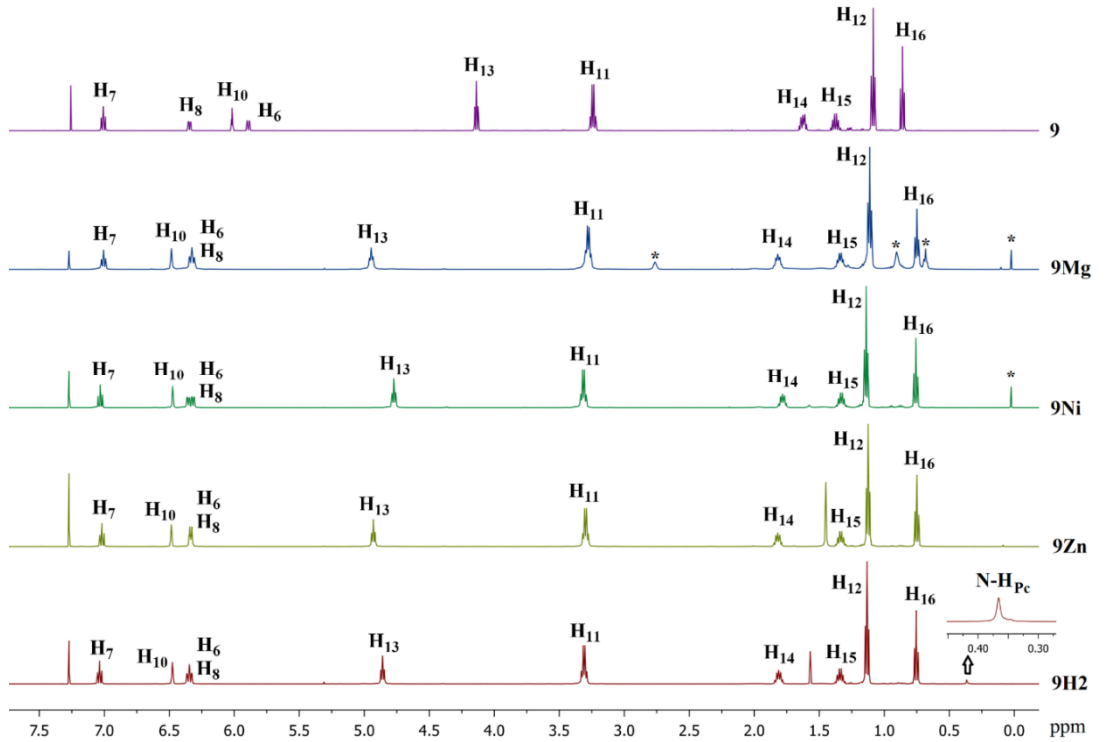
Hekziloksi grubundaki O-CH₂ protonları simetrik olduğu düşünüldüğünde tek bir triplet olarak görülmesi beklenen sinyal 5,27-5,53 ppm aralığında 4 farklı kuartet benzeri çoklu sinyaller olarak görülmüştür. **6Zn** bileşiği içinde yine ^1H -NMR spektrumu benzer şekilde görülmüştür.

Bu çalışmada sentezlenen **6Zn** ve **7Zn** haricindeki diğer ftalosiyanın kompleksleri sübstitüsyon açısından simetriktir ve izomer karışımı halinde değildirler. Bu açıdan çok sayıda metal kompleksi yapılan **9** türevlerinin NMR araştırmaları örnek olarak bu kısımda detaylı olarak incelenmiştir. Bütün NMR sonuçlarının açıklanmasında kullanılan **9** nolu ftalosiyanın türevlerinin proton ve karbon atomlarının numaralandırılması Şekil 6.16 da verilmiştir.



Şekil 6.16 : **9** nolu ftalosiyanın türevlerinin proton ve karbon atomlarının numaralandırılması.

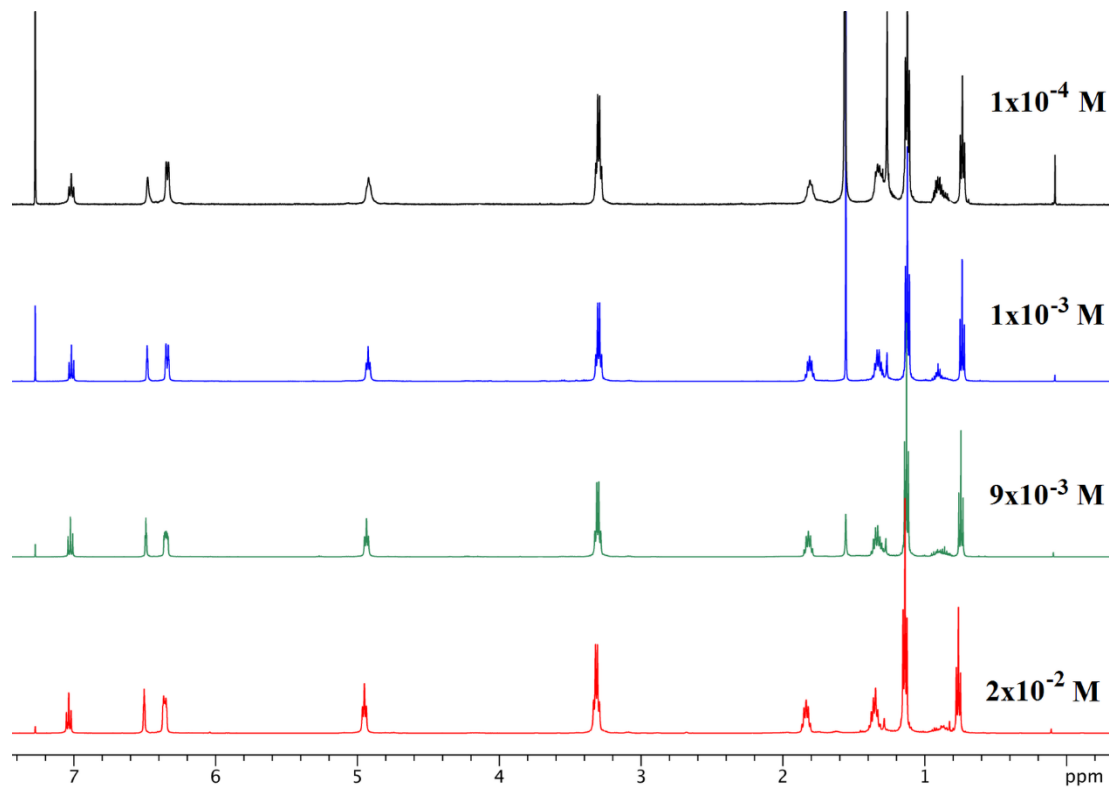
Proton NMR spektrumlarının, **9** bileşiği ve **9** bileşiğinin diamanyetik ftalosiyanin türevlerinin yapıları ile ilişkilendirilmesi Şekil 6.17 te görülmektedir. Buraya bakıldığında metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşiklerinin proton NMR spektrumlarının birbirine oldukça benzer olduğu görülmektedir. Ftalosiyanin başlangıç maddesi olan **9** bileşiğinin proton NMR spektrumu ftalosiyanin türevleri ile karşılaştırılacak olursa bazı sinyallerin genel olarak daha düşük alana kaydığı görülmektedir. Örneğin ftalosiyanin halkasına en yakın olan H₁₃ protonu **9** bileşiğinde 4,14 ppmde gözlenirken ftalosiyanin komplekslerinde 4,95 ppm civarında gözlenmiştir. Buradaki fark ftalosiyanin makrohalkasındaki aromatik halka akımından ileri gelmektedir [76]. Metalsiz ftalosiyanin kompleksinde halka içi N-H protonları 0,39 ppm de gözlenmiştir. Literatürde yer alan birçok örnekte N-H protonları negatif ppm bölgesinde gözlemlendiği rapor edilmiştir [118-121]. Bu durum ftalosiyanin makrohalkasındaki sübsitüsyon deseni dolayısıyla makrohalkadaki düzlemsel yapının kısmen bozulmasından dolayı ftalosiyanin halkasının aromatikliğinin azalmasından ileri geldiği şeklinde açıklanmıştır [70].



Şekil 6.17 : **9**, **9Zn**, **9Mg**, **9Ni** ve **9H2** bileşiklerinin ¹H NMR larının yapı ile ilişkilendirilmesi.

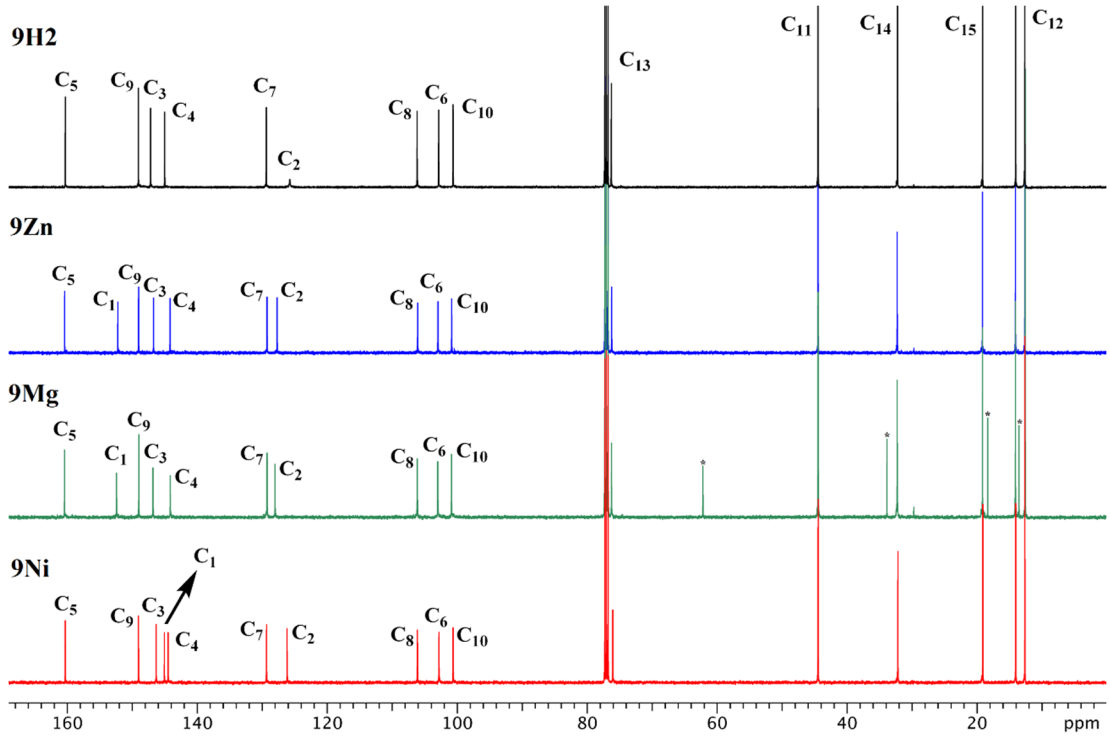
Ftalosiyaninlerde agregasyon birçok şekilde kendini gösterebilmektedir. Ftalosiyanin molekülün düzlemsel yapısından dolayı en çok karşılaşılan H-tipi agregasyon örneğinin

UV-Vis spektroskopisinde Q bandı absorbansının şiddetinin azalması ve maviye kayması olarak kendini göstermektedir. NMR spektroskopisinde ise proton NMR düşünüldüğünde proton t_1 ve t_2 durulma sürelerinin azalmasından dolayı piklerin yayvanlaşması ile kendini göstermektedir ve kimyasal kaymaların değişmesine sebep olmaktadır. Hatta bazı uç durumlarda piklerdeki aşırı yayvanlaşmadan dolayı proton NMR da sinyallerin belirlenmesi bile mümkün olmamaktadır[36]. Bu çalışmada sentezlenen bileşikler tüm konumlardan süstitüe oldukları için agregasyon eğilimlerinin düşük olması beklenmektedir. Bu durumu NMR ile incelemek açısından örneğin **9Zn** kompleksi ele alınarak $CDCl_3$ içerisinde farklı derişimlerde proton NMR spektrumları alınmıştır (Şekil 6.18). Spektrumlara bakıldığında piklerin yayvanlaşmasında ve kimyasal kaymalarında dikkate değer bir farklılık görülmemektedir, bu da bize incelenen komplekslerin ölçüm alınan derişim aralığında agregasyon eğilimin düşük olduğunu göstermektedir. Ftalosiyanın makrohalkasının tüm konumlardan süstitüe olması dolayısıyla sterik açıdan kalabalık olduğu düşünülürse bu kompleksler için agregasyon eğiliminin düşük olması zaten beklenen bir durumdur.



Şekil 6.18 : **9Zn** bileşiğinin farklı derişimlerdeki ^1H -NMR spektrumu.

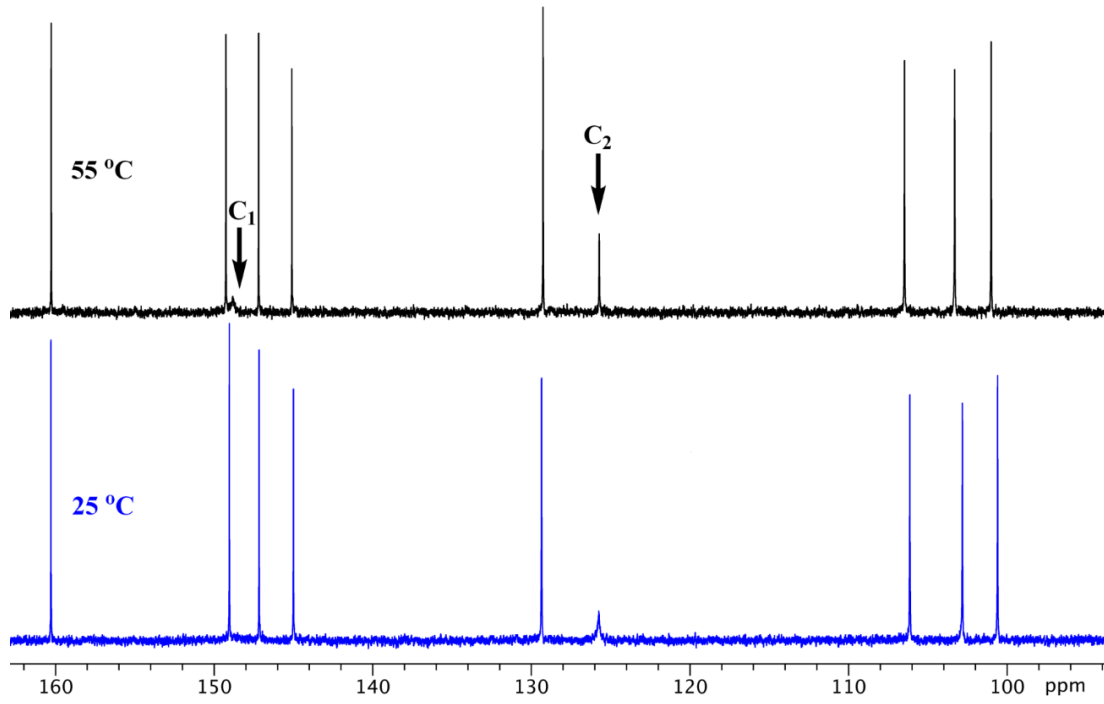
Sentezlenen komplekslerin hepsi hegzadeka sübstitüe ftalosiyenin türevleri olduğu için makrohalka üzerinde proton bulunmamaktadır ftalosiyenin halkasının merkezi hakkında bilgi elde etmek açısından sadece proton NMR spektrumu yeterli değildir. Bu yüzden ^{13}C NMR spektrumlarının incelenmesi ftalosiyenin makrohalkasının merkezi ile ilgili bilgi elde edilmesi açısından önemlidir. **9H2**, **9Zn**, **9Mg** ve **9Ni** ftalosiyenin komplekslerinin 25 °C deki ^{13}C -NMR spektrumlarının yapı ile ilişkilendirilmesi Şekil 6.19 te görülmektedir. Yapıları sübstitüsyon açısından simetrik olduğu için ftalosiyenin halkasındaki örneğin merkeze en yakın olan sekiz tane C_1 karbonu simetrik açıdan eşdeğerdir ve deneysel olarak bu karbon atomu için tek bir sinyal gözlenmiştir, bu da NMR spektrumlarının yapı ile ilişkilendirilmesini kolaylaştırmaktadır.



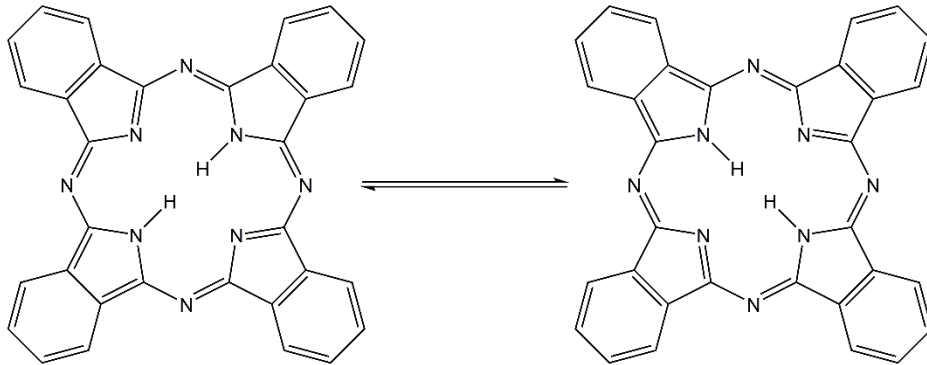
Şekil 6.19 : 9Zn, 9Mg, 9Ni ve 9H2 bileşiklerinin ^{13}C NMR larının yapı ile ilişkilendirilmesi.

9H2 ftalosiyenin bileşiğinin 25 °C deki ^{13}C -NMR spektrumuna bakıldığında C_1 sinyali gözlenememiştir ve C_2 sinyali diğer karbon sinyallerine göre daha yayvan olarak gözlenmiştir. Şekil 6.20 da **9H2** bileşiğinin 25 °C ve 55 °C deki CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C spektrumlarının aromatik bölgesi görülmektedir. Buraya bakıldığında 25 °C de C_2 sinyali yayvan olarak görülürken C_1 sinyali gözlenememiştir. 55 °C deki spektruma bakıldığında ise C_2 sinyalinin daha keskin olarak gözleendiği ve 149 ppmde

C₁ sinyalinin yayvan bir sinyal olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum ftalosiyanın makrohalkasındaki N-H tautomerizasyonundan kaynaklanmaktadır [122]. C₁ ve C₂ sinyalleride halka içindeki N-H a en yakın karbon atomları olarak N-H tautomerizasyonundan (Şekil 6.21) merkeze göre uzaklıklarına bağlı olarak etkilendikleri görülürken C₃ ve C₄ sinyalleri için herhangi bir farklılık görülmemektedir. Yani incelenen sıcaklık aralığında ¹³C-NMR açısından düşünüldüğünde N-H tautomerizasyonundan etkilenmedikleri görülmüştür.



Şekil 6.20 : 9H2 bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki ¹³C-NMR spektrumları (Aromatik bölge).

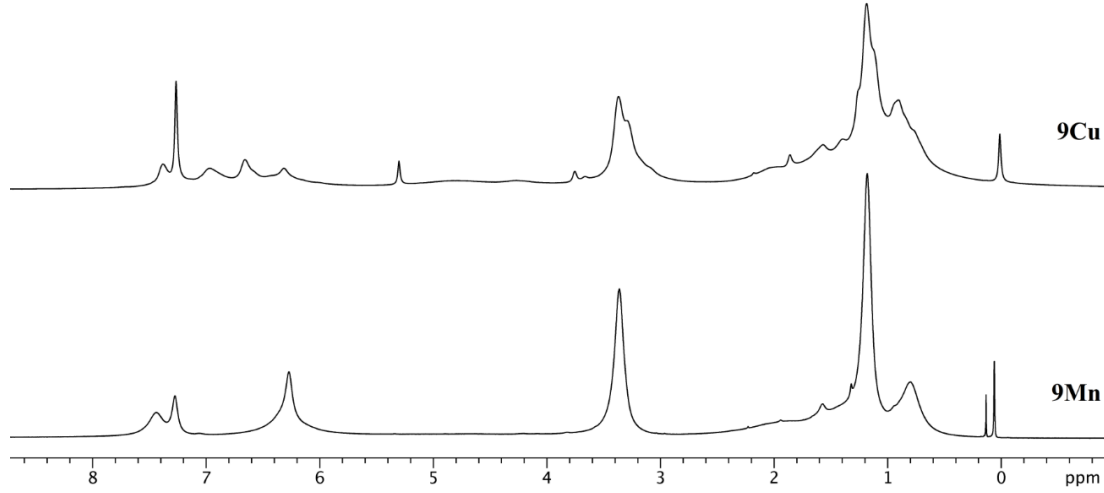


Şekil 6.21 : Metalsiz ftalosiyandeki N-H tautomerizasyonu.

Metalli ftalosiyanın türevleri olan nikel(II), çinko(II) ve magnezyum(II) komplekslerinin spektrumlarına bakıldığında 9Mg ve 9Zn komplekslerinin ¹³C-NMR

spektrumlarının çok benzer olduğu görülürken **9Ni** türevinde özellikle ftalosiyanın makrahalkasındaki koordine olan metale en yakın C₁ ve C₂ karbonları arasındaki farklılıklar göze çarpmaktadır. **9Zn**, **9Mg** ve **9Ni** komplekslerinde koordine olan metale en yakın olan C₁ karbonu sırası ile 151,94, 152,4, 145,04 ppmde gözlenmiştir. Burada nikel kompleksinde C₁ karbonu diğ rl rine göre 7 ppm daha yüksek alanda gözlendiği görülmektedir. Bu durum çinko ve mağnezyum türevine göre kuvvetli Ni-N bağından dolayı perdeleme sabitindeki paramanyetik katkının azalmasından ileri geldiği şeklinde açıklanmaktadır [123]. Ftalosiyanın komplekslerinin X-Ray yapılarına bakıldığında ve koorinde olan metal ile ftalosiyanın merkez azot atomu arasındaki bağ uzunluklarına bakıldığında M-N bağının çinko ve mağnezyum türevlerine göre nikel(II) komplekslerinde daha kısa olduğu yani Ni-N bağının daha kuvvetli olduğu ile paralellik göstermektedir [123]. Yine s bstit entsiz ftalosiyanın kompleksleri ile yapılan teorik geometri optimizasyonlarında Zn, Mg ve Ni kompleksleri için elde edilen M-N bağ uzunlukları sırası ile 2,0002, 2,0012 ve 1,9192 Angstrom olarak bulunmuştur. Burada ftalosiyanın halkasındaki karbonların ¹³C-NMR spektrumları analiz edildiğinde koordine olan metalin doğası ve koordinasyon kabiliyeti ile ilgili bilgi elde etmenin mümkün olduğu görülmektedir. Burada dikkate değer bir başka nokta ise daha önce açıklanan UV-Vis spektrumu incelenirken Zn ve Mg türevlerinin aside karşı olan davranışlarının benzerlik gösterdiği ancak Ni türevinin benzer davranış göstermediği belirtilmişti. Burada ise ¹³C-NMR açısından düşünüldüğünde özellikle ftalosiyanın halkasındaki dört karbon atomu göz önüne alındığında **9Zn** ve **9Mg** bileşiklerinin kimyasal kaymaları birbirine benzerlik gösterirken **9Ni** kompleksinin farklı olduğu görülmektedir. Bu anlamda komplekslerin aside karşı olan ilgilerinin komplekslerin ¹³C- NMR spektrumunda gözlenen ftalosiyanın halkasındaki karbon atomlarının kimyasal kaymaları ile paralellik gösterdiği söylenebilir.

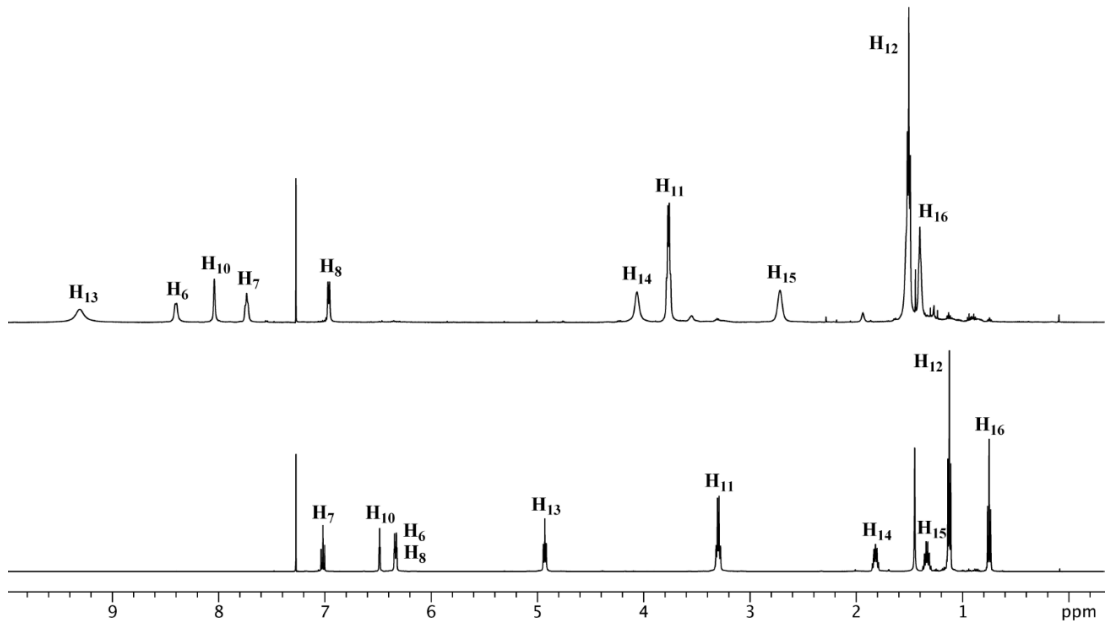
9Mn, **9Cu** komplekslerinde merkez metal atomu d⁴ ve d⁹ elektron konfigürasyonuna sahiptirler sırası ile 4 ve 1 tane eşleşmemiş elektron içermektedirler ve bu kompleksler paramanyetiktir [124]. Bu komplekslere ait ¹H-NMR spektrumları şekil 6.22 de görülmektedir.



Şekil 6.22 : 9Mn ve 9Cu komplekslerinin ^1H NMR spektrumları.

Spektrumda paramanyetik merkezden dolayı proton durulma sürelerinin çok kısılmasından dolayı proton NMR sinyallerinin çok yayvanlaştığı başka bir deyişle spektrumun çözünürlüğünün azaldığı görülmektedir. Bu durumda yapılarda bulunan protonların tamamı gözlenemezken her bir sinyalin de yapı ile ilişkilendirilmesi mümkün olmamaktadır. Ancak **9Co** bileşiğinde merkez metal atomu d^7 elektron konfigürasyonuna sahiptir ve eşlenmemiş 1 elektron içermektedir. Bu kompleksin proton NMR spektrumu diamanyetik analogu olan **9Zn** ile karşılaştırmalı ve yapı ile ilişkilendirilmiş olarak Şekil 6.23 da görülmektedir. Buraya bakarak kobalt kompleksinin **9Cu** ve **9Mn** türevlerine nazaran NMR araştırmaları açısından daha uygun olduğu görülmektedir. Paramanyetik merkezin doğası dikkate alındığında yani paramanyetik merkezlerin elektron durulma süreleri göz önüne alındığında beklenen bir durumdur [83].

9Co kompleksinde süstitüsyon deseninden dolayı ftalosiyanın halkası üzerinde direk bağlı bir proton bulunmamaktadır ve yapıdaki protonlar süstitüentler üzerinde olan protonlardır. Bu açıdan gözlenen paramanyetik kaymalar temelde ağırlıklı olarak dipolar etkileşimden ileri geldiği söylenebilir. Yani merkez metal atomuna en yakın proton metalin 7 bağ uzağındadır ve gözlenen kimyasal kaymalar pseudokontakt kayma olması beklenmektedir. Pseudokontakt kaymalar $1/r^3$ ile ters orantılıdır. Bu anlamda proton NMR spektrumlarının incelenmesi ile çözelti halinde yapı ile ilgili bilgi elde edilmesinin mümkün olduğu söylenebilir. [83].



Şekil 6.23 : 9Co ve 9Zn komplekslerinin ^1H NMR spektrumları.

9Co kompleksinin proton ve karbon NMR kimyasal kaymaları ve **9Zn** diamanyetik türevine göre hesaplanan paramanyetik kayma değerleri Çizelge 6.2 de görülmektedir. Buradaki tabloya bakıldığında spektrum üzerinde de görüldüğü gibi proton NMR da gözlenen paramanyetik kaymaların hepsi pozitif olduğu görülmektedir. Gözlenen kimyasal kaymaların daha önce belirtildiği gibi pseudokontakt kaymalar olduğu göz önüne alındığında kalitatif anlamda protonların paramanyetik kaymaları ile söz konusu proton ve paramanyetik metal merkezin arasındaki uzaklıkla bir ilişkisi olduğu söylenebilir. Örneğin paramanyetik merkeze en yakın olması gereken H_{13} protonu 4,39 ppm pseudokontakt kayma gösterirken komşusu H_{14} 2,25 ve H_{15} ve H_{16} da sırası ile 1,38 ve 0,65 ppm paramanyetik kayma göstermektedir. Burada açıkça merkezden uzaklaştıkça paramanyetik kaymanın azaldığı görülmektedir. Buradan çıkan sonuçlara bakıldığında kobalt kompleksi için gözlenen paramanyetik kaymalar bize çözelti halinde molekülün yapısı hakkında bilgi vermektedir.

Heteroatomlardaki paramanyetik kaymaların doğası örneğin p orbitallerinde de elektron bulunan karbon atomu sadece 1s orbitalinde elektronu bulunan protona göre daha karmaşıktır. [RefLuchinat]. Bunun yanı sıra ftalosiyanın halkasının konjuge bir sistem olması dolayısıyla ve ftalosiyanın merkezindeki paramanyetik geçiş metalindeki eşlenmemiş elektron spini yoğunluğu halka üzerine σ veya π bağları üzerinden dağılabilir.

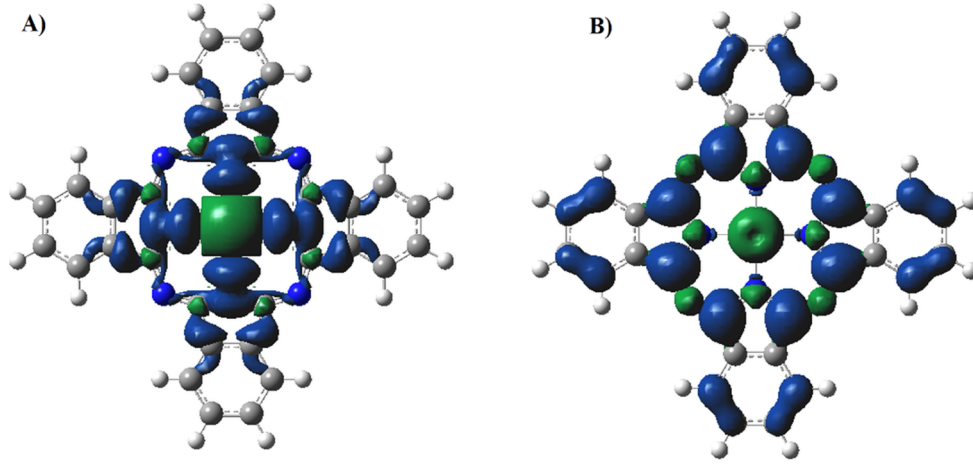
Çizelge 6.2 : **9Co** kompleksinin ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları ve **9Zn** diamanyetik türevine göre belirlenen paramanyetik kimyasal kaymaları.

	9Zn ^1H-δ (ppm)	9Co ^1H-δ (ppm)	$\delta_{(\text{para})}$ (ppm) $\delta_{\text{Co}} - \delta_{\text{Zn}}$	9Zn ^{13}C-δ (ppm)	9Co ^{13}C-δ (ppm)	$\delta_{(\text{para})}$ (ppm) $(\delta_{\text{Co}} - \delta_{\text{Zn}})$
1	-	-	-	152,21	-	-
2	-	-	-	127,69	101,47	-26,22
3	-	-	-	146,73	145,68	-1,05
4	-	-	-	144,18	138,73	-5,45
5	-	-	-	160,39	158,93	-1,46
6	6,33	8,4	2,07	102,94	104,61	1,67
7	7,02	7,74	0,72	129,25	130,41	1,16
8	6,34	6,96	0,62	106,05	106,92	0,87
9	-	-	-	149,02	150,04	1,02
10	6,48	8,04	1,56	100,83	102,19	1,36
11	3,30	3,77	0,47	44,45	44,94	0,49
12	1,13	1,51	0,38	12,63	13,04	0,41
13	4,93	9,32	4,39	76,22	78,38	2,16
14	1,82	4,07	2,25	32,27	34,97	2,70
15	1,34	2,72	1,38	19,16	20,58	1,42
16	0,75	1,4	0,65	14,08	14,86	0,78

Özellikle ftalosiyanın halkası üzerindeki karbon atomlarında gözlenecek olan paramanyetik kaymalara fermi-kontakt ve dipolar etkileşim mekanizmalarının her ikisinden de katkı olacaktır. Bu iki farklı mekanizmadan gelen katkıların birbirinden ayrılması ve çözülmesi pratikte oldukça zordur. Sübstitüentsiz kobalt(II) ve bakır(II) ftalosiyanın kompleksleri için hesaplanan spin yoğunlukları bir başka deyişle eşlenmemiş elektronun bulunduğu SOMO orbitali Şekil 6.24 de görülmektedir. Burada her iki metal kompleksinde de eşlenmemiş bir elektron bulunmaktadır. Kobalt(II) d^7 elektron konfigürasyonuna sahipken, bakır(II) d^9 elektron konfigürasyonuna sahiptir ve eşlenmemiş elektronlar kobalt ve bakır için sırası ile d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinde bulunmaktadır [125]. Şekilde de görüldüğü gibi kobalt kompleksinde eşlenmemiş elektron konjuge sisteme göre π bağları üzerinden delokalize olabilirken bakır kompleksinde σ bağları üzerinden delokalize olabilmektedir [126].

Kobalt ftalosiyanın kompleksinin karbon NMR spektrumuna bakıldığında ise paramanyetik merkeze en yakın olan ftalosiyanın makrohalkasındaki C_1 karbonu oda sıcaklığında durulma süresinin çok kısa olması nedeniyle gözlenememiş, yapıdaki diğer bütün karbon atomları gözlenebilmiştir. Gözlenen karbon sinyallerinden C_2 , C_3 ,

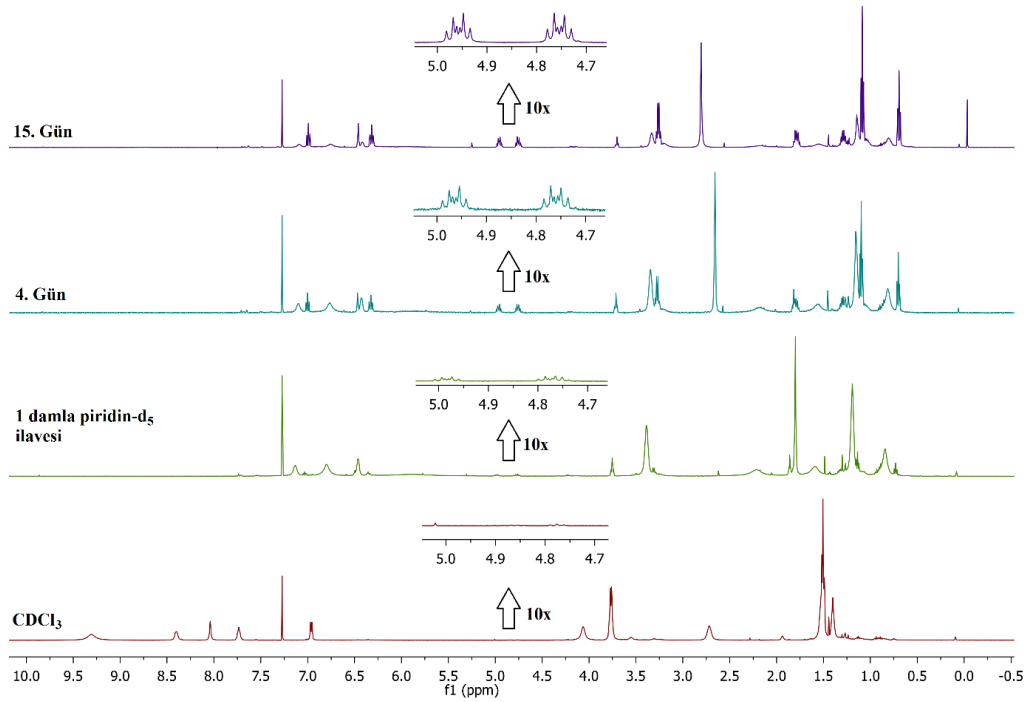
C₄ ve C₅ karbonlarının paramanyetik kaymaları negatif olarak gözlenirken diğer karbon atomları için pozitif olarak gözlenmiştir. Bu durum daha öncede açıklandığı gibi dipolar ve fermi-kontakt mekanizmalarının her ikisinin de katkısı olduğunu göstermektedir ancak hangi mekanizmadan ne kadar katkı geldiği bilinmemektedir.



Şekil 6.24 : Süstitüentsiz **A)** Cu(II) ve **B)** Co(II) ftalosiyenin hesaplanan spin yoğunlukları.

9Co kompleksi için proton NMR da gözlenen pseudokontakt kaymalar metal merkezin anizotropik olmasına bağlıdır. Bu durum merkez kobalt atomunun koordinasyon çevresine de bağlı olduğundan örneğin kloroform çözeltisi içerisine piridin gibi koordine olan bir solvent ilave edilerek pseudokontakt kaymalarda meydana gelen değişimler incelenebilir. Bu amaçla **9Co** ftalosiyenin kompleksinin CDCl₃ içerisindeki çözeltisine bir damla piridin-d₅ damlatıldığında ilk anda 4 gün sonra ve 15 gün sonra proton NMR spektrumları alındığında spektrumda oluşan değişiklikler Şekil 6.25 de görülmektedir. Burada iki farklı olay meydana geldiği görülmektedir. Birincisi pseudokontakt kaymalar açısından düşünüldüğünde CDCl₃ içerisine piridin damlatıldığı ilk anda alınan spektrumlar karşılaştırıldığında spektrumda yayvan olarak görülen sinyaller diamanyetik türevi olan **9Zn** kompleksine yaklaştığı görülmektedir. Merkez kobalt atomunun piridin ile etkileştiği düşünülürse metalin koordinasyon çevresi değişmektedir ve buna bağlı olarak ta paramanyetik merkez metal atomunun anizotropisi azalmaktadır. Bundan dolayı pseudokontakt kaymalar azalmakta ve proton kimyasal kayma değerleri diamanyetik türevine yaklaşmaktadır. Paramanyetik merkezin anizotropisinin azalması kobaltın eksenel konumdan piridin ile etkileştiği düşünülürse metalin d₂₂ orbitalinde bulunan eşlenmemiş elektrondan gelen spin

yoğunluğu σ bağı aracılığıyla piridin halkası üzerine dağılması şeklinde açıklanabilir [127].



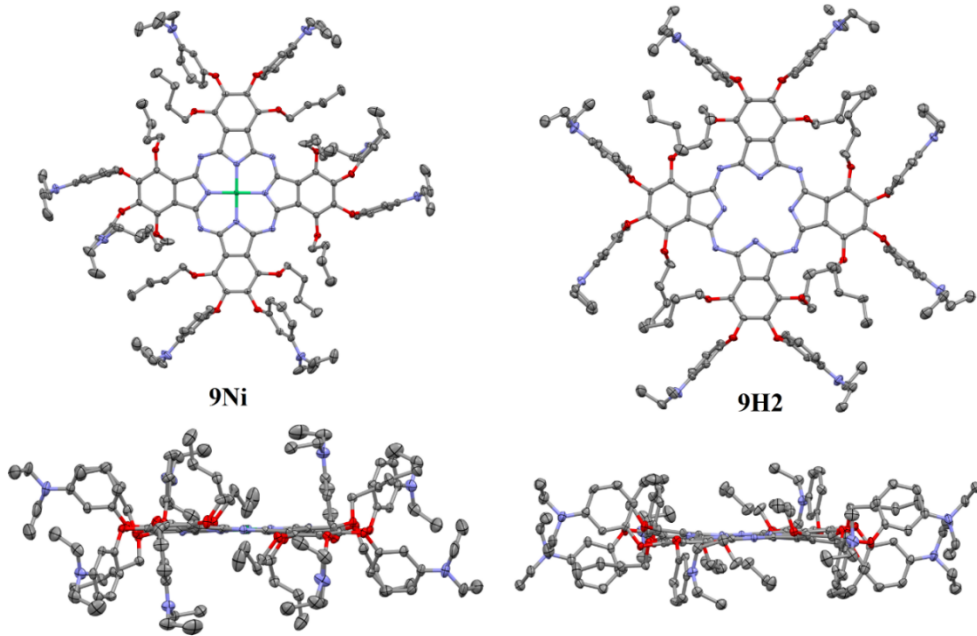
Şekil 6.25 : **9Co** bileşiğinin CDCl_3 içerisindeki çözeltisine piridin- d_5 ilavesi ile zamanla ^1H NMR spektrumunun değişmesi.

Şekil 6.25 da gözlenen ikinci olay ise **9Co** çözeltisine piridin ilave edildiği anda paramanyetik türlere ait gözlenen sinyallerin yanında diamanyetik türlere ait sinyallerin de gözlenmesidir. 4 gün ve 15 gün sonraki spektrumlara bakıldığında diamanyetik türlere ait sinyallerin şiddetlerinin arttığı ve zamanla ortamdaki paramanyetik türlere ait sinyallerin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bu durum merkezdeki kobalt(II) nin bazik ortamda kimyasal olarak kobalt(III) türevine yükseltgenmesi ile açıklanabilir. Çözücülerdeki oksijen ve bazik olan piridin ile cobalt(II) ftalosiyenin kompleksinin kobalt(III) ftalosiyenin türevine dönüştüğü söylenebilir. Örneğin Şekil 6.25 da büyütülmüş olarak verilen 5 ppm civarındaki bütoksi grubundaki O-CH_2 protonlarına ait sinyaller **9Zn**, **9Ni**, **9H2** türevinde olduğu gibi triplet olarak değilde iki farklı multiplet sinyal olarak gözlenmişlerdir. Bu durum O-CH_2 protonlarının diastereotopik olduğunu yani ftalosiyenin halkasının iki yüzünün eşit olmadığını göstermektedir. Bu durum da merkezin kobalt(III) e yükseltgendiği düşünülecek olursa anlam kazanmaktadır. Yük dengesinin sağlanması açısından merkez kobalt atomuna koordine olan negatif yüklü grubun bulunması gerekmektedir. Deneyisel verilere göre ilginç olan bir başka hususta kobalt(II) ftalosiyenin

kompleksinin bazik ve inert olmayan ortamda kimyasal olarak ve tersinmez bir şekilde kobalt(III) e yükseltgendiği NMR ile kalitatif anlamda değerlendirilebilmiştir.

6.6 Ftalosiyanin komplekslerinin kristal yapılarının incelenmesi

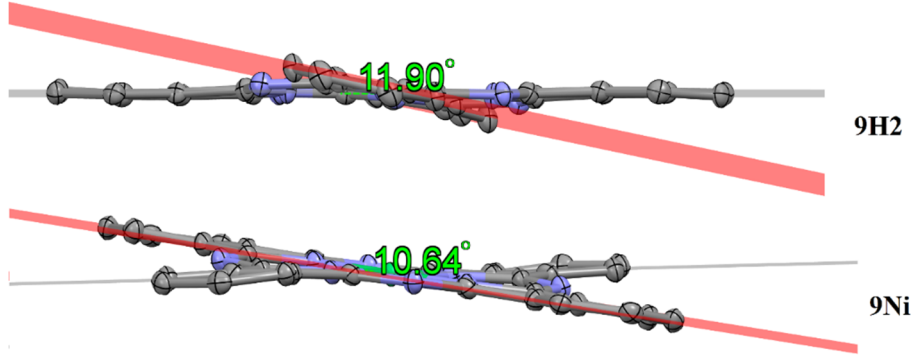
Bu tez kapsamında sentezlenen **9H2**, **9Zn**, **9Ni** ve **8Zn** ftalosiyanin komplekslerinin X-Ray kristalografik analizi için uygun kristalleri elde edilmiştir ve yapıları aydınlatılmıştır. Moleküllerin şekilleri katı haldeki istiflenme düzenlerini etkileyen bir unsurdur. Süstitüe olmuş olan ftalosiyaninlerde süstitüentlerin düzlemsel ftalosiyanin halkası üzerinde oluşturduğu sterik baskı nedeni ile rijit (rigid) halkasının düzlemselliğinin bozulduğu bilinmektedir [114]. Örneğin nonperiferal konumlardan fenil grupları ile süstitüe olmuş ftalosiyanin bileşiğinin eğer şeklinde (saddle shaped) bozulmaya uğradığı rapor edilmiştir [91]. Bu anlamda bu çalışmada geçen ftalosiyanin komplekslerinin her konumdan süstitüe olması ve literatürde hekzadeka ftalosiyaninler üzerine yapılan çalışmaların –tetra ve -okta türevlerine göre oldukça az olması nedeni ile bu komplekslerin kristal yapılarının analiz edilmesi ile süstitüentlerin ftalosiyanin halkasının düzlemselliğine etkisi ve katı halde bu maddelerin istiflenmelerine etkisinin araştırılması açısından oldukça önemlidir



Şekil 6.26 : **9H2** ve **9Ni** komplekslerinin üstten ve yandan görünümü.

Şekil 6.26 de **9H2** ve **9Ni** ftalosiyanin bileşiklerinin elipsoid gösterimleri görülmektedir. Her iki madde de Triklirik sistemde P₁ uzay grubunda

kristallenmiştir ve birim hücrede bir molekül içermektedir. Her iki molekülünde birim hücrenin çok benzer olduğu görülmektedir ancak sübstituentlerin konformasyonlarında farklılık olduğu görülmektedir. Örneğin periferik konumlardaki bir benzo ünitesi üzerindeki ariloksi grubu ftalosiyanın düzlemine göre **9H2** bileşiğinde aynı tarafa yönelmiş olarak görülürken bu durum **9Ni** bileşiğinde her bir benzo ünitesindeki iki ariloksi grubu birbirine zıt olarak yönlendiği görülmektedir



Şekil 6.27 : 9H2 ve 9Ni bileşiklerinde merkez ftalosiyanın halkasının benzo ünitelerinin burkulması (Görüntüde sadelik açısından sübstituentler gösterilmemiştir.).

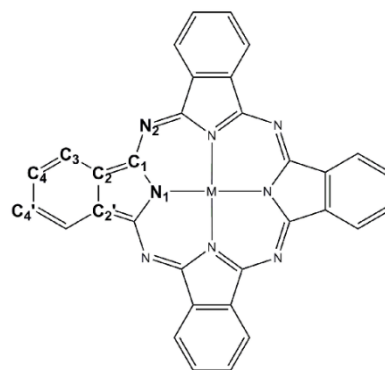
Sübstituent deseninin düzlemsel olan ftalosiyanın makrohalkası üzerinde oluşturduğu sterik etki ile benzo ünitelerinde ftalosiyanın düzlemine göre burkulmaya veya benzo ünitesinin eğilmesine sebep olmaktadır. **9H2** ve **9Ni** komplekslerinde ftalosiyanın halkasındaki karşılıklı iki benzo üniteleri bir düzlem üzerine oturtulduğu düşünülürse ve burada oluşan iki düzlem arasındaki burkulma açıları Şekil 6.27 de görülmektedir.

Diğer önemli bir noktada aromatik yapılar olan ftalosiyanın moleküllerinin katı haldeki istiflenmelerinde π - π etkileşimleri önemli rol oynamaktadır [57]. Buradaki sözkonusu komplekslerde ftalosiyanın halkası her konumdan sübstitüe olduğundan ve katı halde bu sübstituentler aromatik merkez ftalosiyanın halkalarının birbirine yaklaşmasını engellediğinden bu maddelerin kristal yapılarında ftalosiyanın makrohalkalarının birbirinden çok uzak olduğu görülmektedir. Buradan çıkan sonuçlar daha önce de belirtildiği gibi çözelti ortamında maddelerin agregasyon eğilimlerinin düşük olması ile paralellik göstermektedir [114].

Şekil 6.28 da X-Ray analizinden ftalosiyanın makrohalkasının merkezi için yapıların belirlenen ortalama bağ uzunlukları görülmektedir. Buraya bakıldığında metalli

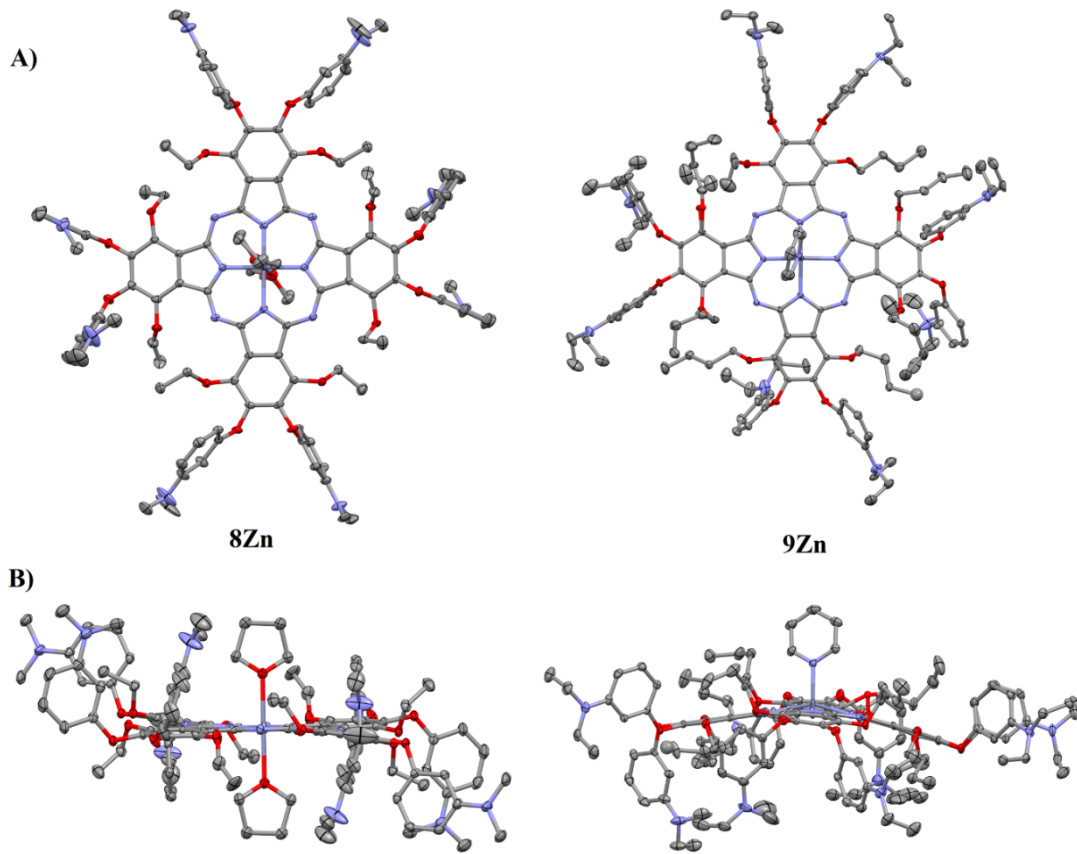
ftalosiyeninlerde M-N₁ bağ uzunluklarında nikel kompleksinde bağ uzunluğu çinko türevine göre 0,1 Å kadar daha kısa olduğu görülmektedir, yani nikel kompleksinde çinko kompleksine göre daha kuvvetli koordine olduğu görülmektedir. Buradaki verilere göre çinkonun ftalosiyenin halkasına koordinasyon karakterinin nikel ile karşılaştırıldığında daha iyonik olduğu söylenebilir. Bu durum daha önce belirtildiği gibi çinko kompleksi ile nikel kompleksinin aside karşı ilgilerinin farklı olması ilede paralellik göstermektedir.

	9H2 (±0.0044)	9Ni (±0.0038)	9Zn (±0.0045)	8Zn (±0.0042)
M-N₁	-	1.901	2.038	2,000
N₁-C₁	1.363	1.375	1.367	1,360
C₁-C₂	1.455	1.453	1.461	1,465
C₁-N₂	1.324	1.318	1.333	1,336
C₂-C_{2'}	1.398	1.398	1.402	1,414
C₂-C₃	1.392	1.398	1.396	1,394
C₃-C₄	1.391	1.393	1.389	1,392
C₄-C_{4'}	1.391	1.398	1.395	1,397
M-O_{THF}	-	-	-	2,403
M-N_{Py}	-	-	2.070	-



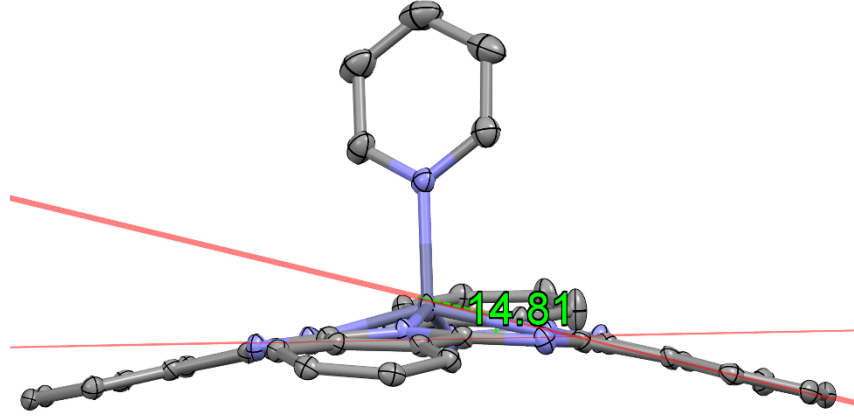
Şekil 6.28 : 9H2, 9Ni, 9Zn ve 8Zn komplekslerinde bazı seçilmiş bağ uzunlukları.

9Zn kompleksinde merkez çinko metal atomuna eksenel konumdan bir tane piridin koordine olurken **8Zn** kompleksinde ise eksenel konumdan iki tane THF molekülü koordine olmuş halde kristallendikleri görülmektedir (Şekil 6.29). Merkez çinko metalinin ftalosiyenindeki kare düzlem yapıdaki geometriden ziyade 5. ve 6. koordinasyona istekli olduğunu göstermektedir. Örneğin sentezlenen çinko komplekslerinde agrege olan çözeltilerine piridin gibi koordine olan bir solvent damlatıldığında piridin aksiyel konumdan ftalosiyenin kompleksi ile etkileşirken agregasyonun azaldığı gözlenmiştir ancak aynı durum nikel kompleksi için gözlenmemiştir. Merkez nikel metalinin d⁸ elektron düzeninde olduğu düşünülürse kare düzlem geometriye yatkın olması ile uyumluluk içerisinde.



Şekil 6.29 : 8Zn ve 9Zn komplekslerinin yapılarının üstten(A) ve yandan(B) görünümü.

9Zn kompleksinde alkil gruplarının birçok konumda düzensizlik gösterdiği belirlenmiştir. Ftalosiyanın makrohalkasındaki süstitüentlerin konformasyonu **9H2** ve **9Ni** türevine göre yine farklılık göstermektedir. **9Zn** kompleksinde merkez çinko atomu ftalosiyanın makrohalkasındaki metale koordine olan 4 azot atomunun oluşturduğu düzlem içerisinde değil 0,459 Angstrom yukarısında bulunduğu saptanmıştır. Ftalosiyanın makrohalkasındaki bozulma diğer **9H2** ve **9Ni** türevlerinden farklılık göstermektedir. Merkez metal atomunun 5. koordinasyona doğru ftalosiyanın merkezi 5. koordinasyona doğru dıştaki benzo üniteleride ters tarafa olacak şekilde büküldüğü görülmektedir (Şekil 6.30). Ftalosiyanın halkasındaki sekiz azot atomunun bir düzlem üzerine oturtulduğu düşünülürse en fazla bir benzo ünitesinin 14,8 derece açı ile eğildiği görülmüştür. Halkadaki düzlemsellikte meydana gelen bozulmada süstitüentlerin etkisinin yanısıra merkez metal atomunun 5. koordinasyona gitmesinde etkili olduğu söylenebilir. **8Zn** kompleksinde ise her iki eksenel konumdan simetrik bir şekilde THF molekülü koordine olduğundan çinko atomu ftalosiyanın düzleminin üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 6.30 : 9Zn kompleksinin merkez ftalosiyanın halkasındaki düzlemsellikten sapma (görüntüde sadelik açısından süstitüentler gösterilmemiştir).

Sonuç olarak bu çalışmada toplam 5 tane yeni ftalonitril bileşiği sentezlenmiş ve bu maddelerin 5 tanesi suda çözünür olmak üzere toplam 17 tane ftalosiyanın türevi sentezlenmiştir. Suda çözünür çinko ftalosiyanın türevlerinin singlet oksijen ürettikleri kalitatif olarak belirlenmiş ve agregasyon eğilimlerinde düşük olması sebebi ile PDT ajanı olarak kullanılabilme potansiyeline sahip oldukları

öngörülmektedir. Sentezlenen komplekslerde çinko ve magnezyum ftalosiyanınların proton ilgisinin yüksek olduğu görülmüştür ve bu durum asiditesi yüksek olan kloroform diklorometan gibi çözücülerde Q bandına ilaveten daha kırmızı bölgede 800 nm civarında bir başka absorbans olarak kendini göstermiştir. Metalli ftalosiyanınların proton ilgileri hesaplamalı kimya yöntemleriyle modellenmiş, deneysel olarak gözlenen davranışların teorik olarak elde edilen sonuçlarla paralellik gösterdiği görülmüştür. Sentezlenmiş olan çinko ftalosiyanın türevlerinin çözelti halinde proton sensörü gibi davrandığı gözlenmiştir. Elde edilen paramanyetik metal içeren kompleksler arasında kobalt ftalosiyanın türevinin NMR çalışmalarına uygun olduğu ve çözelti halinde maddenin yapısı hakkında bilgi verdiği gösterilmiştir. Kobalt ftalosiyanın kompleksinin ayrıca bazik ortamda metal merkezinin +2 den +3 e yükseltgendiği NMR ile doğrulanmıştır. Sentezlenen kompleksler arasında iki tane çinko, nikel ve metalsiz ftalosiyanın olmak üzere toplam dört tane ftalosiyanın molekülünün X-Işını kırınımı analizine uygun kristalleri elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Burada elde edilen veriler bu maddelerin katı haldeki istiflenmeleri ve süstitüsyon deseninin ftalosiyanın halkası üzerinde oluşturduğu sterik etki hakkında bilgiler vermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.** (1996). *Phthalocyanines: properties and applications*. Vol 1-4,VCH.
- [2] **McKeown, N.B.**, (1998). Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Pres*.Cambridge.
- [3] **Özgür, N., Nar, I., Gül, A. and Hamuryudan, E.** (2015). A new unsymmetrical phthalocyanine with a single o-carborane substituent, *Journal of Organometallic Chemistry*. 781, 53-58.
- [4] **Kalkan, A., Aytekin, A. and Bayır, Z.** (2006). Metallophthalocyanines with rod-shaped substituents, *Transition Metal Chemistry*. 31, 720-723.
- [5] **Zorlu, Y., Dumoulin, F., Bouchu, D., Ahsen, V. and Lafont, D.** (2010). Monoglycoconjugated water-soluble phthalocyanines. Design and synthesis of potential selectively targeting PDT photosensitisers, *Tetrahedron Letters*. 51, 6615-6618.
- [6] **Karaoğlu, H.R.P., Koca, A. and Koçak, M.B.** (2013). The synthesis and electrochemistry of novel, symmetrical, octasubstituted phthalocyanines, *Synthetic Metals*. 182, 1-8.
- [7] **Dinçer, H.A., Şener, M.K., Koca, A., Gül, A. and Koçak, M.B.** (2008). Synthesis, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of soluble lead phthalocyanines, *Electrochimica Acta*. 53, 3459-3467.
- [8] **Dumoulin, F., Durmuş, M., Ahsen, V. and Nyokong, T.** (2010). Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs, *Coordination Chemistry Reviews*. 254, 2792-2847.
- [9] **McKeown, N.B.** (2003). 98 - The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines. In: Kadish, K., Guillard, R. & Smith, K.M. (eds.). *The Porphyrin Handbook*. Academic Press.
- [10] **Eberhardt, W. and Hanack, M.**, 1998. Synthesis of hexadecaalkyl-substituted metal phthalocyanines, *Synthesis*, 1760-1764.
- [11] **Li, R., Zhang, X., Zhu, P., Ng, D.K.P., Kobayashi, N. and Jiang, J.** (2006). Electron-Donating or -Withdrawing Nature of Substituents Revealed by the Electrochemistry of Metal-Free Phthalocyanines, *Inorganic Chemistry*. 45, 2327-2334.
- [12] **Gregory, P.** (2000). Industrial applications of phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 04, 432-437.
- [13] **Jiang, J.** (Ed.). (2010). *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [14] **Zhang, Y., Cai, X., Bian, Y. and Jiang, J.** (2010). Organic Semiconductors of Phthalocyanine Compounds for Field Effect Transistors (FETs), *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*. 135, 275-321.

- [15] **Nagel, S., Lener, M., Keil, C., Gerdes, R., Lapok, L., Gorun, S.M. and Schlettwein, D.** (2011). Electrochromic Switching of Evaporated Thin Films of Bulky, Electronic Deficient Metallo-Phthalocyanines, *The Journal of Physical Chemistry C*. 115, 8759-8767.
- [16] **Patois, T., Sanchez, J.-B., Berger, F., Fievet, P., Segut, O., Moutarlier, V., Bouvet, M. and Lakard, B.** (2013). Elaboration of ammonia gas sensors based on electrodeposited polypyrrole—Cobalt phthalocyanine hybrid films, *Talanta*. 117, 45-54.
- [17] **Pochekailov, S., Nožár, J., Nešpůrek, S., Rakušan, J. and Karásková, M.** (2012). Interaction of nitrogen dioxide with sulfonamide-substituted phthalocyanines: Towards NO₂ gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 169, 1-9.
- [18] **Duro, J.A., De La Torre, G., Barberá, J., Serrano, J.L. and Torres, T.** (1996). Synthesis and Liquid-Crystal Behavior of Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines Substituted with Long-Chain Amide Groups, *Chemistry of Materials*. 8, 1061-1066.
- [19] **Erdoğan, B.S., Atila, D., Gürek, A.G. and Ahsen, V.** (2014). Liquid crystalline alkylthia-substituted novel phthalocyanines: synthesis and characterization, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 18, 139-148.
- [20] **Kamei, T., Kato, T., Itoh, E. and Ohta, K.** (2012). Discotic liquid crystals of transition metal complexes 47: synthesis of phthalocyanine-fullerene dyads showing spontaneous homeotropic alignment, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 16, 1261-1275.
- [21] **Chen, Y., O'flaherty, S.M., Hanack, M. and Blau, W.J.** (2003). New axially aryloxy substituted gallium phthalocyanines for nonlinear optics, *Journal of Materials Chemistry*. 13, 2405-2408.
- [22] **Díaz-García, M.A.** (2009). Nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 13, 652-667.
- [23] **De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F. and Torres, T.** (1998). Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications, *Journal of Materials Chemistry*. 8, 1671-1683.
- [24] **Roy, D., Das, N.M., Shakti, N. and Gupta, P.S.** (2014). Comparative study of optical, structural and electrical properties of zinc phthalocyanine Langmuir-Blodgett thin film on annealing, *RSC Advances*. 4, 42514-42522.
- [25] **Albouy, P.A.** (1994). Structure of Langmuir-Blodgett Films of Copper Phthalocyanine Derivatives, *The Journal of Physical Chemistry*. 98, 8543-8548.
- [26] **Allen, C.M., Sharman, W.M. and Van Lier, J.E.** (2001). Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 5, 161-169.

- [27] **Tuncel, S., Dumoulin, F., Gailer, J., Sooriyaarachchi, M., Atilla, D., Durmus, M., Bouchu, D., Savoie, H., Boyle, R.W. and Ahsen, V.** (2011). A set of highly water-soluble tetraethyleneglycol-substituted Zn(II) phthalocyanines: synthesis, photochemical and photophysical properties, interaction with plasma proteins and in vitro phototoxicity, *Dalton Transactions*. 40, 4067-4079.
- [28] **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.
- [29] **Liu, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M. and Vicente, M.G.H.** (2005). Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines, *Journal of Medicinal Chemistry*. 48, 1033-1041.
- [30] **Karaoğlu, G.K., Gümrükçü, G., Koca, A. and Gül, A.** (2011). The synthesis, characterization, electrochemical and spectroelectrochemical properties of a novel, cationic, water-soluble Zn phthalocyanine with extended conjugation, *Dyes and Pigments*. 88, 247-256.
- [31] **Bayır, Z.A.** (2005). Synthesis and characterization of novel soluble octa-cationic phthalocyanines, *Dyes and Pigments*. 65, 235-242.
- [32] **Sesalan, B.Ş., Koca, A. and Gül, A.** (2008). Water soluble novel phthalocyanines containing dodeca-amino groups, *Dyes and Pigments*. 79, 259-264.
- [33] **Sharman, W. M., Kudrevich, S. V., van Lier, J. E.**, 1996 Novel water-soluble phthalocyanines substituted with phosphanate moieties on the benzo ring, 37, 5831-5834.
- [34] **Koifman, O.I., Hanack, M., Syrbu, S.A. and Lyubimtsev, A.V.** (2013). Phthalocyanine conjugates with carbohydrates: synthesis and aggregation in aqueous solutions, *Russian Chemical Bulletin*. 62, 896-917.
- [35] **Mantareva, V., Angelov, I., Kussovski, V., Dimitrov, R., Lapok, L. and Wöhrle, D.** (2011). Photodynamic efficacy of water-soluble Si(IV) and Ge(IV) phthalocyanines towards *Candida albicans* planktonic and biofilm cultures, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 46, 4430-4440.
- [36] **Bıyıkhoğlu, Z.** (2013). Water-soluble axially disubstituted non-aggregated silicon phthalocyanines and their electrochemical properties, *Dyes and Pigments*. 99, 59-66.
- [37] **Brasseur, N., Ouellet, R., Madeleine, C.L. and Lier, J.E.V.** (1999). Water-soluble aluminium phthalocyanine-polymer conjugates for PDT: photodynamic activities and pharmacokinetics in tumour-bearing mice, *British Journal of Cancer*. 80, 1533-1541.
- [38] **Atsay, A., Gül, A. and Burkut Koçak, M.** (2014). A new hexadeca substituted non-aggregating zinc phthalocyanine, *Dyes and Pigments*. 100, 177-183.

- [39] **Güzel, E., Atsay, A., Nalbantoglu, S., Şaki, N., Dogan, A.L., Gül, A. and Koçak, M.B.** (2013). Synthesis, characterization and photodynamic activity of a new amphiphilic zinc phthalocyanine, *Dyes and Pigments*. 97, 238-243.
- [40] **Kurt, O., Ozcesmeci, I., Sebnem Sesalan, B. and Burkut Kocak, M.** (2015). The synthesis and investigation of binding properties of a new water soluble hexadeca zinc(ii) phthalocyanine with bovine serum albumin and DNA, *New Journal of Chemistry*. 39, 5767-5775.
- [41] **Moser, F.H., Thomas, A.L.** (1983). *The Phthalocyanines: Properties*. CRC Press.
- [42] **De Diesbach, H., Von Der Weid, E.** (1927). Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, 10(1):886-888.
- [43] **Dandridge, A.G., Drescher, H.a.E., Thomas, J.** (1929). G.B. Patent. GB 1928-14415. GB 322169.
- [44] **Linstead, R.P.** (1934). Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. *Journal of the Chemical Society*, (28):1016-1017.
- [45] **Thomas, A.L.** (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*. CRC, Boca Raton, Florida.
- [46] **Klopp, I., Hetzenegger, J. and Böttcher, P.** (2004). Chlorinated copper phthalocyanine pigments, . US6794504 B2
- [47] **Wainwright, M.** (2009), *Photosensitizers in biomedicine* Wiley, Oxford.
- [48] **Engel, M.K.** (1998). ChemInform Abstract: Single-Crystal and Solid-State Molecular Structures of Phthalocyanine Complexes, *ChemInform*. 29.
- [49] **Dang, J.D., Fulford, M.V., Kamino, B.A., Paton, A.S. and Bender, T.P.** (2015). Process for the synthesis of symmetric and unsymmetric oxygen bridged dimers of boron subphthalocyanines ([small mu]-oxo-(BsubPc)2s), *Dalton Transactions*. 44, 4280-4288.
- [50] **González-Rodríguez, D., Torres, T., Guldi, D.M., Rivera, J., Herranz, M.Á. and Echegoyen, L.** (2004). Subphthalocyanines: Tuneable Molecular Scaffolds for Intramolecular Electron and Energy Transfer Processes, *Journal of the American Chemical Society*. 126, 6301-6313.
- [51] **Marks, T.J. and Stojakovic, D.R.** (1978). Large metal ion-centered template reactions. Chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolinato)uranium(VI) and its derivatives, *Journal of the American Chemical Society*. 100, 1695-1705.
- [52] **Silver, J. and Jassim, Q.a.A.** (1988). Reactions that involve collapse of the 'superphthalocyanine' dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolinato)uranium(VI) to either phthalocyanine or metal phthalocyanine, *Inorganica Chimica Acta*. 144, 281-288.
- [53] **Alzeer, J., Roth, P.J.C. and Luedtke, N.W.** (2009). An efficient two-step synthesis of metal-free phthalocyanines using a Zn(ii) template, *Chemical Communications*. 1970-1971.

- [54] **Ghani, F., Kristen, J. and Riegler, H.** (2012). Solubility Properties of Unsubstituted Metal Phthalocyanines in Different Types of Solvents, *Journal of Chemical & Engineering Data*. 57, 439-449.
- [55] **Linstead, R.P. and Weiss, F.T.** (1950). 582. Phthalocyanines and related compounds. Part XXI. The oxidation of phthalocyanine, tetrabenzporphyrin, and allied substances, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 2981-2987.
- [56] **Lawton, E.A.** (1958). The Thermal Stability of Copper Phthalocyanine, *The Journal of Physical Chemistry*. 62, 384-384.
- [57] **Engel, M.K.** (2003). 122 - Single-Crystal Structures of Phthalocyanine Complexes and Related Macrocycles. In: Kadish, K., Guillard, R. & Smith, K.M. (eds.). *The Porphyrin Handbook*. Academic Press.
- [58] **Sharman, W.M. and Van Lier, J.E.** (2003). 97 - Synthesis of Phthalocyanine Precursors, *The Porphyrin Handbook*. In: Kadish, K., Guillard, R. & Smith, K.M. (eds.). *The Porphyrin Handbook*. Academic Press.
- [59] **Tomoda, H., Saito, S. and Shiraishi, S.** (1983). Synthesis Of Metallophthalocyanines From Phthalonitrile With Strong Organic Bases *Chemistry Letters*. 12, 313-316.
- [60] **Lever, A.B.P.** (1965). The Phthalocyanines, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Volume 7, 27-114.
- [61] **Brewis, M., Clarkson, G.J., Humberstone, P., Makhseed, S. and Mckeown, N.B.** (1998). The Synthesis of Some Phthalocyanines and Naphthalocyanines Derived from Sterically Hindered Phenols, *Chemistry – A European Journal*. 4, 1633-1640.
- [62] **Mckeown, N.B., Chambrier, I. and Cook, M.J.** (1990). Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. 1169-1177.
- [63] **Snow, A.W. and Jarvis, N.L.** (1984). Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanine compounds, *Journal of the American Chemical Society*. 106, 4706-4711.
- [64] **Sommerauer, M., Rager, C. and Hanack, M.** (1996). Separation of 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, *Journal of the American Chemical Society*. 118, 10085-10093.
- [65] **Kasuga, K., Kawashima, M., Asano, K., Sugimori, T., Abe, K., Kikkawa, T. and Fujiwara, T.** (1996). Preparation of One Structural Isomer of Tetra-substituted Phthalocyanine, 1,8,15,22-Tetra(3'-pentoxy)phthalocyanine, and a Crystal Structure of Its Nickel(II) Complex, *Chemistry Letters*. 25, 867-868.
- [66] **Cook, M.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., Mckeown, N.B. and Thomson, A.J.** (1987). 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-alkyl phthalocyanines: new discotic liquid crystal materials, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1086-1088.

- [67] **Al-Raqa, S.Y.** (2008). The synthesis and photophysical properties of novel, symmetrical, hexadecasubstituted Zn phthalocyanines and related unsymmetrical derivatives, *Dyes and Pigments*. 77, 259-265.
- [68] **Guzel, E., Atsay, A., Nalbantoglu, S., Saki, N., Dogan, A.L., Gul, A., Kocak, M.B.** (2013). Synthesis, characterization and photodynamic activity of a new amphiphilic zinc phthalocyanine. *Dyes and Pigments*, 97(1):238-243.
- [69] **Mack, J. and Stillman, M.J.** (2003). 103 - Electronic Structures of Metal Phthalocyanine and Porphyrin Complexes from Analysis of the UV–Visible Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectra and Molecular Orbital Calculations, In: Kadish, K., Guillard, R. & Smith, K.M. (eds.). *The Porphyrin Handbook*. Academic Press. 43-116.
- [70] **Kobayashi, N., Ogata, H., Nonaka, N. and Luk'yanets, E.A.** (2003). Effect of Peripheral Substitution on the Electronic Absorption and Fluorescence Spectra of Metal-Free and Zinc Phthalocyanines, *Chemistry – A European Journal*. 9, 5123-5134.
- [71] **Furuyama, T., Satoh, K., Kushiya, T. and Kobayashi, N.** (2014). Design, Synthesis, and Properties of Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements Showing Main Absorption and Fluorescence beyond 1000 nm, *Journal of the American Chemical Society*. 136, 765-776.
- [72] **Snow, A.W.** (2003). 109 - Phthalocyanine Aggregation. In: Kadish, K., Guillard, R. & Smith, K.M. (eds.). *The Porphyrin Handbook*. Academic Press.
- [73] **Makhseed, S., Machacek, M., Alfadly, W., Tuhl, A., Vinodh, M., Simunek, T., Novakova, V., Kubat, P., Rudolf, E. and Zimcik, P.** (2013). Water-soluble non-aggregating zinc phthalocyanine and in vitro studies for photodynamic therapy, *Chemical Communications*. 49, 11149-11151.
- [74] **Medforth, C.J.** (2003). 35 - NMR Spectroscopy of Diamagnetic Porphyrins. In: Kadish, K., Guillard, R. & Smith, K.M. (eds.). *The Porphyrin Handbook*. Academic Press.
- [75] **Ellis, J., Jackson, A.H., Kenner, G.W. and Lee, J.** (1960). Porphyrin nuclear magnetic resonance spectra, *Tetrahedron Letters*. 1, 23-27.
- [76] **Janson, T.R., Kane, A.R., Sullivan, J.F., Knox, K. and Kenney, M.E.** (1969). Ring-current effect of the phthalocyanine ring, *Journal of the American Chemical Society*. 91, 5210-5214.
- [77] **Cook, M.J., Cracknell, S.J., Moore, G.R., Osborne, M.J. and Williamson, D.J.** (1991). Solution phase ¹H and ¹³C-NMR studies of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkylphthalocyanines, *Magnetic Resonance in Chemistry*. 29, 1053-1060.
- [78] **Ceyhan, T. and Bekaroğlu, Ö.** (2002). The Synthesis of New Phthalocyanines Substituted with 12-Membered Diazadioxo Macrocycles, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*. 133, 71-78.

- [79] **Chambrier, I., Cook, M.J., Mayes, D.A. and Macdonald, C.** (2003). NMR spectroscopic evidence for the self-association of some asymmetrically substituted phthalocyanines in solution, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 07, 426-438.
- [80] **McConnell, H.M. and Holm, C.H.** (1958). Proton Resonance Shifts in Paramagnetic Metal Aromatic Complexes, *The Journal of Chemical Physics*. 28, 749-750.
- [81] **Schwarzhaas, K.E.** (1970). NMR Spectroscopy of Paramagnetic Complexes, *Angewandte Chemie International Edition in English*. 9, 946-953.
- [82] **Kadish, K.M., Smith, K.M., Guliard, R.** (2013). *Handbook of Porphyrin Science*, Volume 6, World Scientific Publishing Company.
- [83] **Bertini, I., Parigi, G., Luchinat C.,** (2001). Relaxation, *Current Methods in Inorganic Chemistry*. 2, 75-118.
- [84] **Bertini, I., Luchinat C.,** (1996). The hyperfine shift, **Lever, A.B.P.** (eds), *Coordination Chemistry Reviews*. 150, 29-75.
- [85] **Liu, W.-M., Overhand, M. and Ubbink, M.** (2014). The application of paramagnetic lanthanoid ions in NMR spectroscopy on proteins, *Coordination Chemistry Reviews*. 273–274, 2-12.
- [86] **Nguyen, T.H.D., Ozawa, K., Stanton-Cook, M., Barrow, R., Huber, T. and Otting, G.** (2011). Generation of Pseudocontact Shifts in Protein NMR Spectra with a Genetically Encoded Cobalt(II)-Binding Amino Acid, *Angewandte Chemie International Edition*. 50, 692-694.
- [87] **Ishikawa, N., Iino, T. and Kaizu, Y.** (2003). Study of ¹H NMR Spectra of Dinuclear Complexes of Heavy Lanthanides with Phthalocyanines Based on Separation of the Effects of Two Paramagnetic Centers, *The Journal of Physical Chemistry A*. 107, 7879-7884.
- [88] **Damjanovic, M., Katoh, K., Yamashita, M. and Enders, M.** (2013). Combined NMR Analysis of Huge Residual Dipolar Couplings and Pseudocontact Shifts in Terbium(III)-Phthalocyaninato Single Molecule Magnets, *Journal of the American Chemical Society*. 135, 14349-14358.
- [89] **Kasuga, K., Yashiki, K., Sugimori, T. and Handa, M.** (2005). Bathochromic shift of the Q-bands of octakis(p-t-butylbenzyloxy)phthalocyanines with magnesium(II), nickel(II) and copper(II) in a solvent mixture of chloroform and acetic acid, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 09, 646-650.
- [90] **Ogunsipe, A. and Nyokong, T.** (2004). Effects of substituents and solvents on the photochemical properties of zinc phthalocyanine complexes and their protonated derivatives, *Journal of Molecular Structure*. 689, 89-97.
- [91] **Honda, T., Kojima, T., Kobayashi, N. and Fukuzumi, S.** (2011). Crystal Structures and Electronic Properties of Saddle-Distorted and Protonated Phthalocyanines, *Angewandte Chemie International Edition*. 50, 2725-2728.
- [92] **Löbbert, G.** (1992). Phthalocyanines, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 20, VCH Publishers, Weinheim, 213-241.

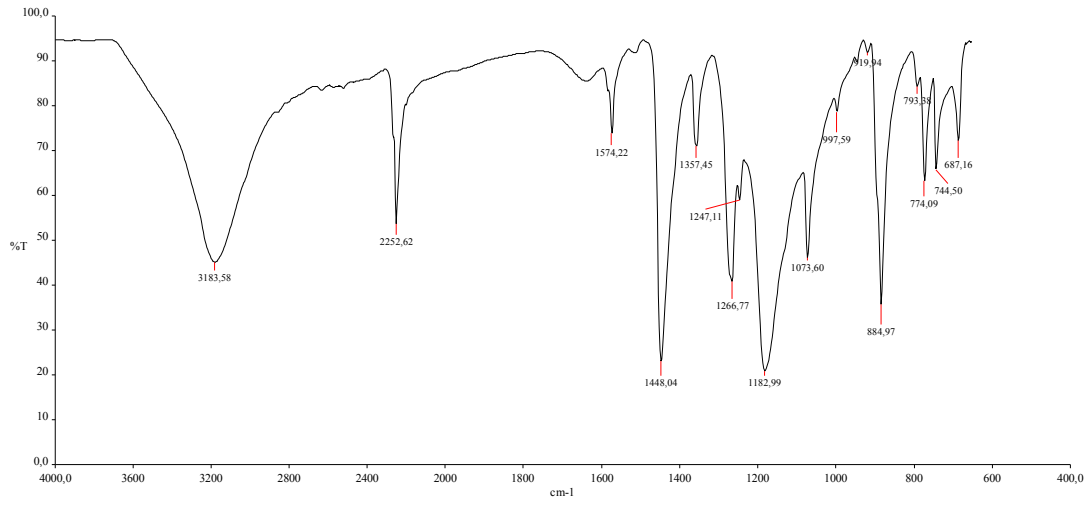
- [93] **Rodriguez-Mendez, M. L., In, Grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V.,** editors. Encyclopedia of Sensors. American Scientific Publishers, New York.
- [94] **Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P., Valli, L.,** (1999). Gas Sensitivity Measurements on NO₂ Sensors Based on Copper(II) Tetrakis(N-Butylaminocarbonyl)Phthalocyanine LB Films, *Langmuir*, 15, 1748-1753.
- [95] **Souto, J., de Saja, J. A., Gobernado, M. I., Rodriguez-Mendez, M. L., Aroca, R.,** (1993). NO(X) Gas-Detection with Langmuir-Blodgett Monolayers of Tetra-Tert-Butyl Phthalocyanine Complexes, *Sens. Actuators B Chem.*, 16, 306-311.
- [96] **Rodriguez-Méndez, M.L., Gay, M. and De Saja, J.A.** (2009). New insights into sensors based on radical bisphthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 13, 1159-1167.
- [97] **Baumgartner, R., Krammer, B., Pottier, R., Stepp, H.,** 2006. Photodynamic Therapy with Ala, RSC Publishing.
- [98] **Gomer, C. J.,** (1991), Preclinical examination of first and second generation photosensitizers used in photodynamic therapy, *Photochem. Photobiol.*, 54, 1093–1107.
- [99] **Moan, J., and Berg, K.,** (1991). The photodegradation of porphyrins in cells can be used to estimate the lifetime of singlet oxygen, *Photochem. Photobiol.*, 53, 549-533.
- [100] **Bonnet, R.,** (2000). Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, Gordon and Breach Science, Amsterdam.
- [101] **Allen, C.M., Sharman, W.M. and Van Lier, J.E.** (2001). Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 05, 161-169.
- [102] **Sheldrick, G.M.** (2008). A short history of SHELX, *Acta Crystallographica Section A*. 64, 112-122.
- [103] **Macrae, C.F., Bruno, I.J., Chisholm, J.A., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., Van De Streek, J. and Wood, P.A.** (2008). Mercury CSD 2.0– new features for the visualization and investigation of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*. 41, 466-470.
- [104] **Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R. ; Fox, D.J.** (2009). Gaussian 09, Wallingfor CT.
- [105] **Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G.** (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*. 37, 785-789.
- [106] **Becke, A.D.** (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*. 98, 5648-5652.

- [107] **Weigend, F. and Ahlrichs, R.** (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 7, 3297-3305.
- [108] **Neese, F.** (2012). The ORCA program system, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2, 73-78.
- [109] **Tao, J., Perdew, J.P., Staroverov, V.N. and Scuseria, G.E.** (2003). Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids, *Physical Review Letters*. 91, 146401.
- [110] **Fox, J.P. and Goldberg, D.P.** (2003). Octalkoxy-Substituted Phosphorus(V) Triazatetrazabenzcorroles via Ring Contraction of Phthalocyanine Precursors, *Inorganic Chemistry*. 42, 8181-8191.
- [111] **Frei, K. and Bernstein, H.J.** (1963). Carbon—Carbon Spin-Coupling Constants in Characteristic CC-Bond Types, *The Journal of Chemical Physics*. 38, 1216-1226.
- [112] **Kobayashi, N., Higashi, R. and Tomura, T.** (1997). Phthalocyanines Containing Silicons in Their Peripheral Substituent Groups, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 70, 2693-2698.
- [113] **Contakes, S.M., Beatty, S.T., Dailey, K.K., Rauchfuss, T.B. and Fenske, D.** (2000). π -Complexes of Phthalocyanines and Metallophthalocyanines, *Organometallics*. 19, 4767-4774.
- [114] **Mckeown, N.B., Li, H. and Helliwell, M.** (2005). A non-planar, hexadeca-substituted, metal-free phthalocyanine, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 09, 841-845.
- [115] **Munoz, Z., Cohen, A.S., Nguyen, L.M., McIntosh, T.A. and Hoggard, P.E.** (2008). Photocatalysis by tetraphenylporphyrin of the decomposition of chloroform, *Photochemical & Photobiological Sciences*. 7, 337-343.
- [116] **Honda, T., Kojima, T. and Fukuzumi, S.** (2011). Control of electron-transfer reduction by protonation of zinc octabutoxyphthalocyanine assisted by intramolecular hydrogen bonding, *Chemical Communications*. 47, 7986-7988.
- [117] **Sosa-Vargas, L.X., Chambrier, I., Macdonald, C.J., Coles, S.J., Tizzard, G.J., Cammidge, A.N. and Cook, M.J.** (2013). Synthesis and characterization of some octaalkyl substituted lead phthalocyanines and unexpected variations in lead lability arising from the position of substituents and their chain length, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 17, 511-521.
- [118] **Birsöz, B., Nar, I. and Gül, A.** (2014). Synthesis, characterization and electrochemical investigation of phthalocyanines carrying 96 boron atoms, *Journal of Organometallic Chemistry*. 755, 64-71.
- [119] **Özçeşmeci, İ., Burat, A.K. and Bayır, Z.A.** (2014). Synthesis and photophysical properties of novel unsymmetrical metal-free and metallophthalocyanines, *Journal of Organometallic Chemistry*. 750, 125-131.

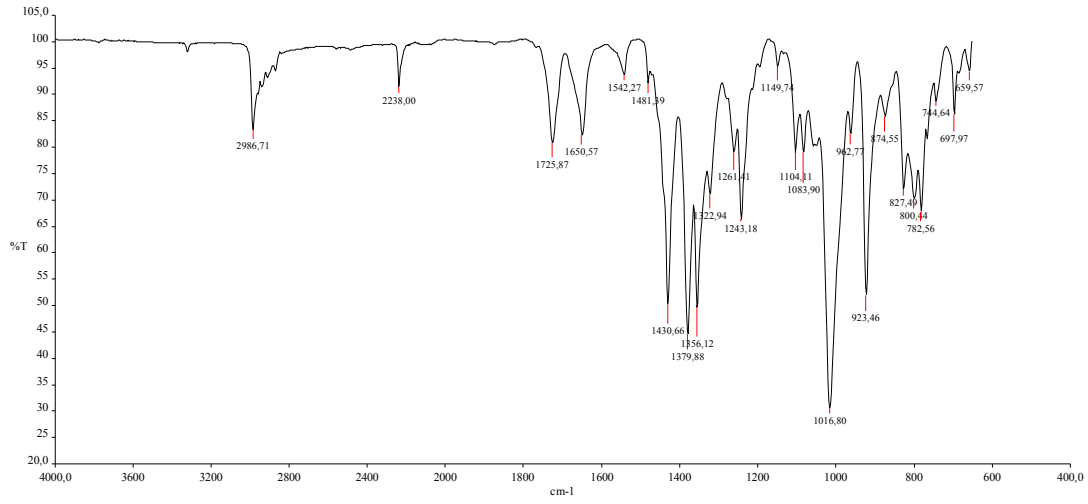
- [120] **Zorlu, Y., Un, I. and Dumoulin, F.** (2009). Octasolketal-substituted phthalocyanines: synthesis and systematic study of metal effect and substitution pattern on ^{13}C NMR, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 13, 760-768.
- [121] **Selçukoğlu, M. and Hamuryudan, E.** (2007). Novel phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy-substituents, *Dyes and Pigments*. 74, 17-20.
- [122] **Abraham, R.J., Hawkes, G.E. and Smith, K.M.** (1974). N-H tautomerism in porphyrins: an NMR study, *Tetrahedron Letters*. 15, 1483-1486.
- [123] **Kawano, K., Ozaki, Y., Kyogoku, Y., Ogoshi, H., Sugimoto, H. and Yoshida, Z.-I.** (1978). Nuclear magnetic resonance spectra of nitrogen-15 enriched octaethylporphyrin and its derivatives, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1319-1325.
- [124] **Kadish, K.M., Smith, K.M., Guliard, R.** (Eds), (2013). *NMR and EPR Techniques Handbook of Porphyrin Science*, World Scientific Publishing Company.
- [125] **Liao, M.-S. and Scheiner, S.** (2001). Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, *The Journal of Chemical Physics*. 114, 9780-9791.
- [126] **Heucher, R., Chandramouli, G.V.R. and Manoharan, P.T.** (1998). Magnetic and Spectroscopic Investigations of Tetra(4-t-butyl)phthalocyano Complexes of Cobalt(II) and Copper(II), *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 02, 423-427.
- [127] **Shirazi, A. and Goff, H.M.** (1982). Carbon-13 and proton NMR spectroscopy of four- and five-coordinate cobalt(II) porphyrins: analysis of NMR isotropic shifts, *Inorganic Chemistry*. 21, 3420-3425.

EKLER

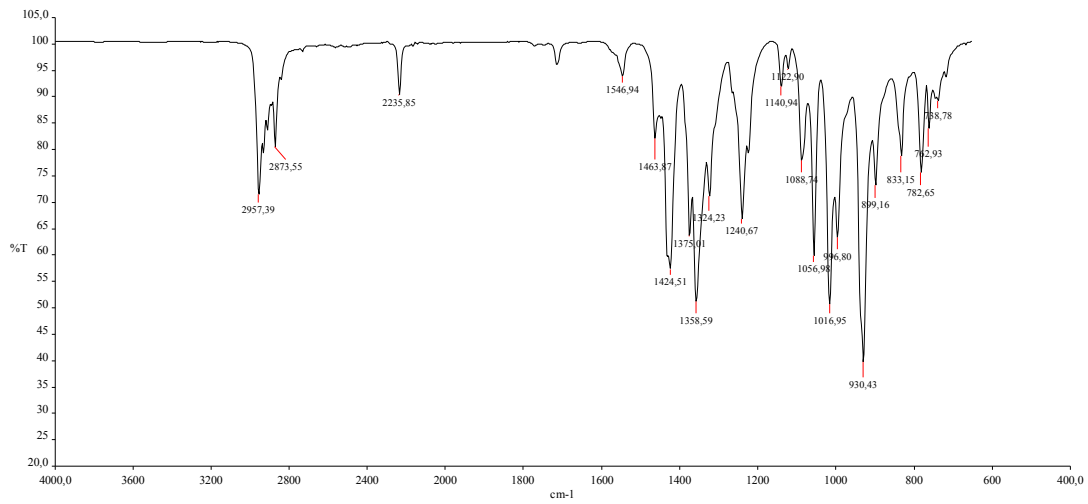
EK A: Sentezlenen bileşiklere ait spektroskopik ve kristallografik veriler



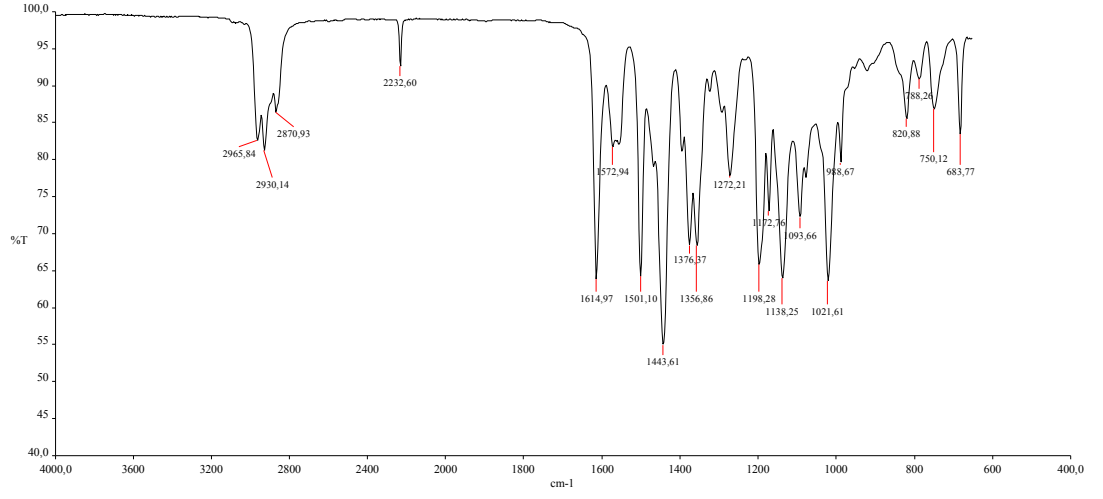
Şekil A.1 : 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



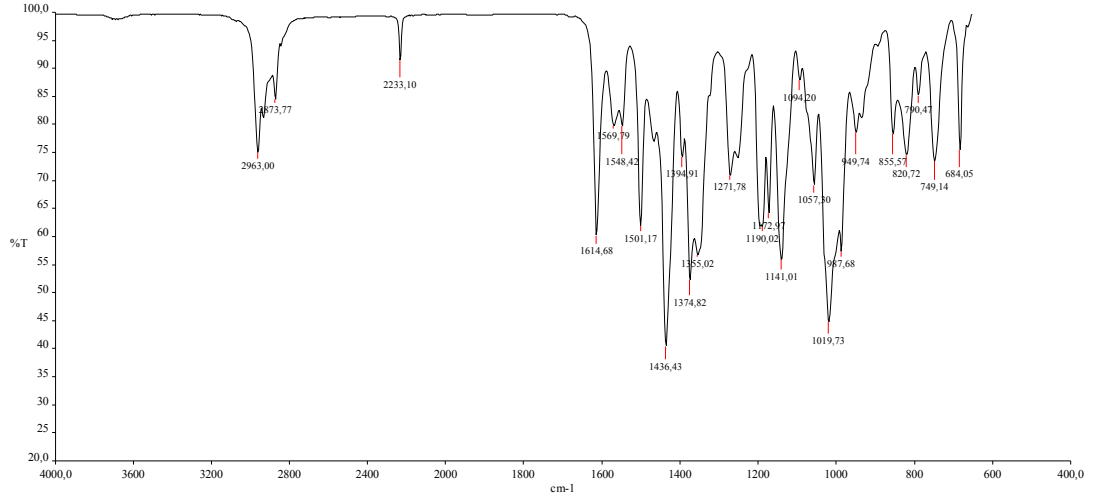
Şekil A.2 : 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



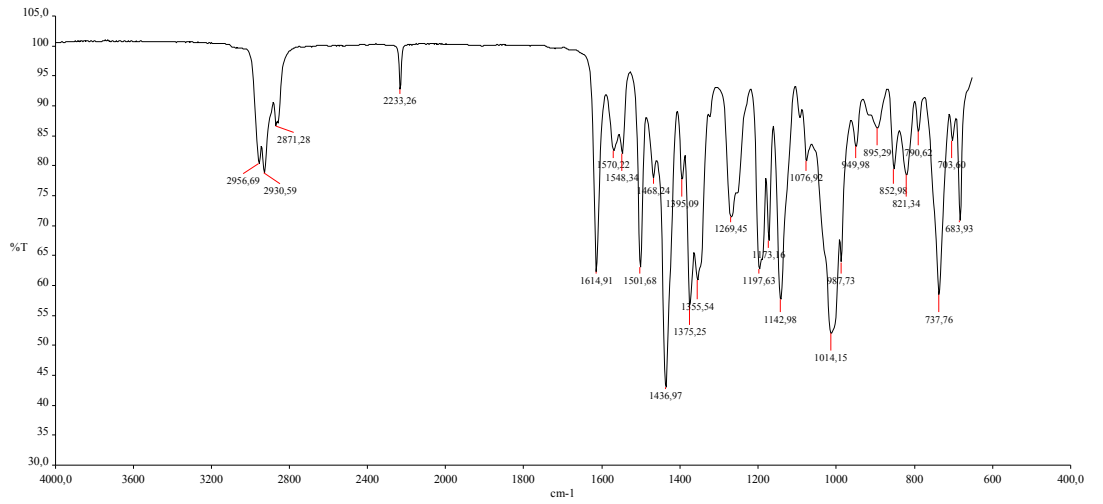
Şekil A.3 : 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



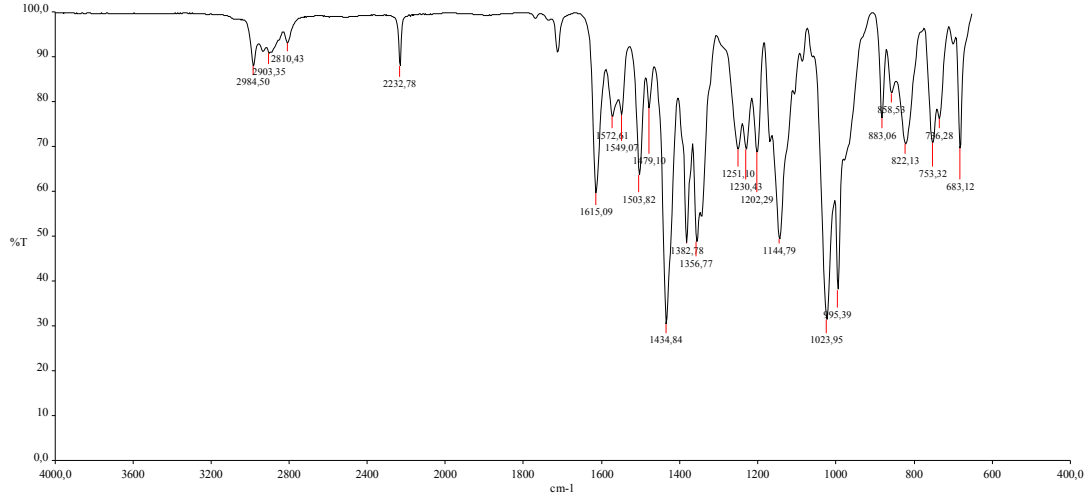
Şekil A.4 : 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



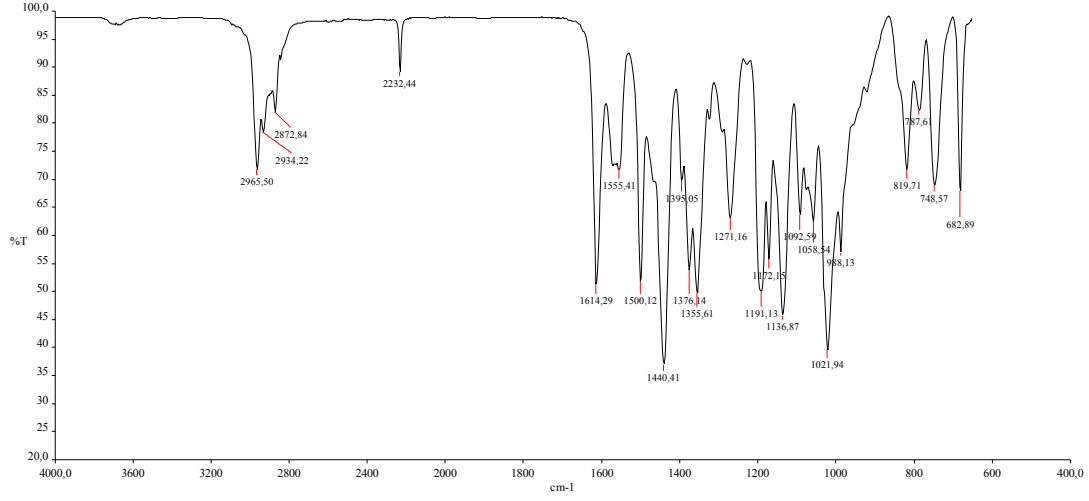
Şekil A.5 : 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



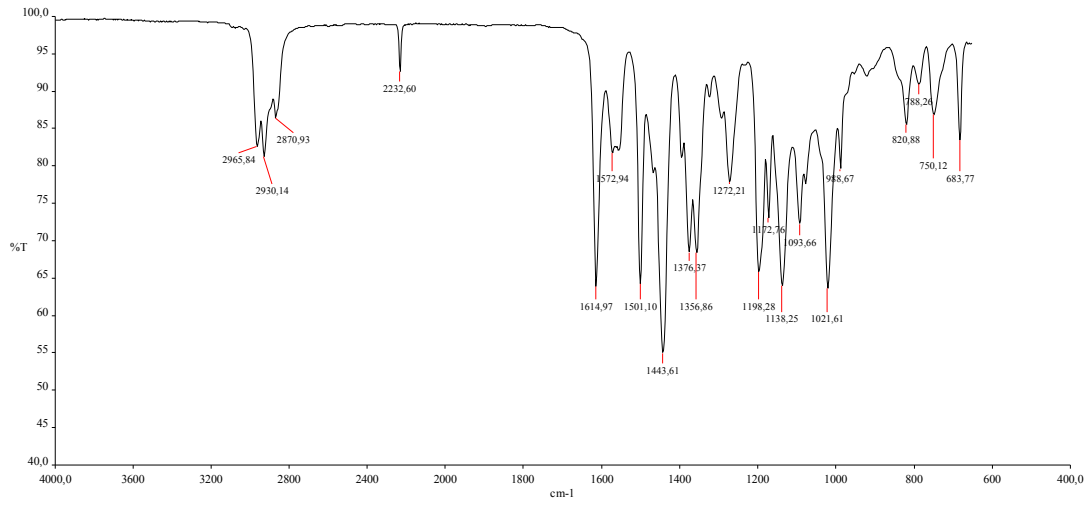
Şekil A.6 : 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



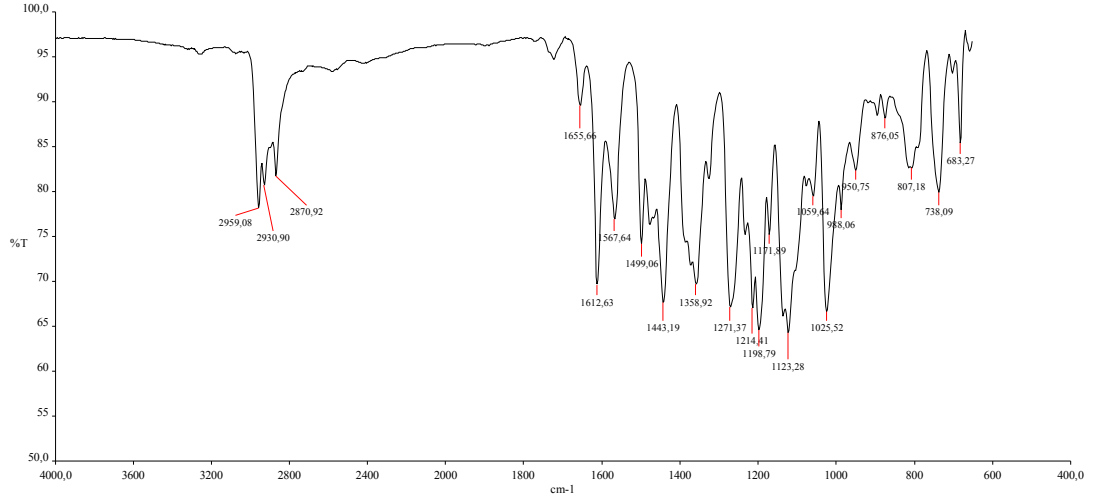
Şekil A.7 : 8 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



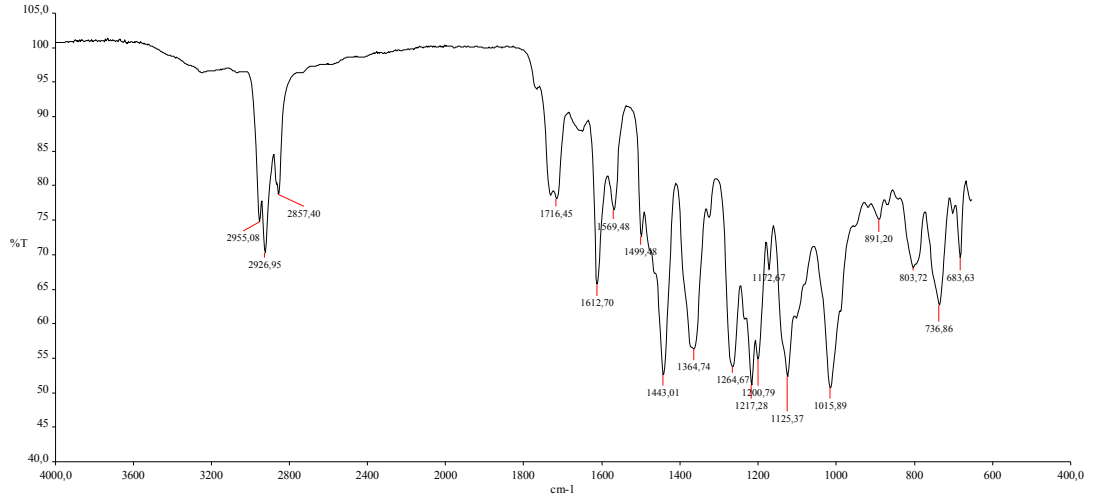
Şekil A.8 : 9 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



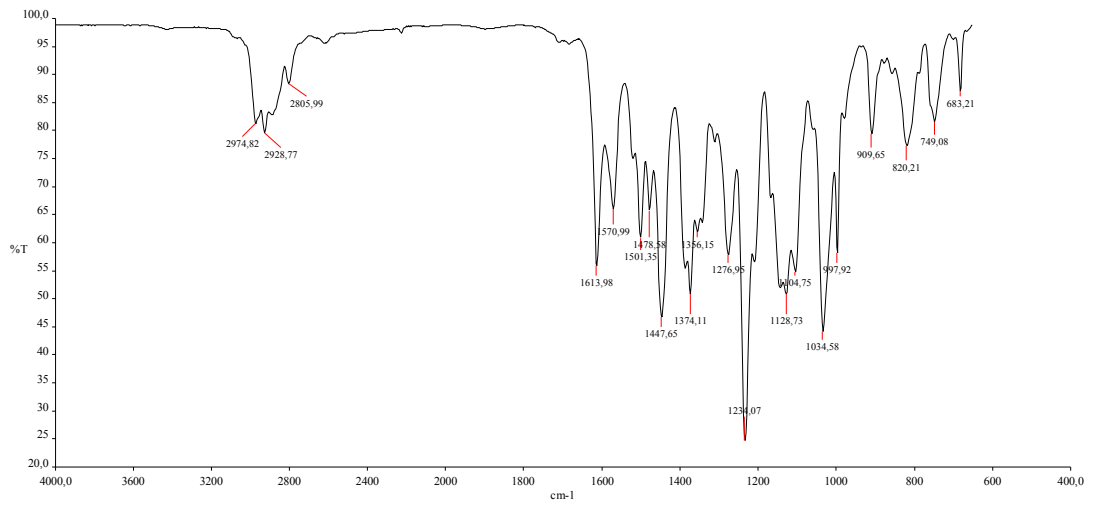
Şekil A.9 : 10 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



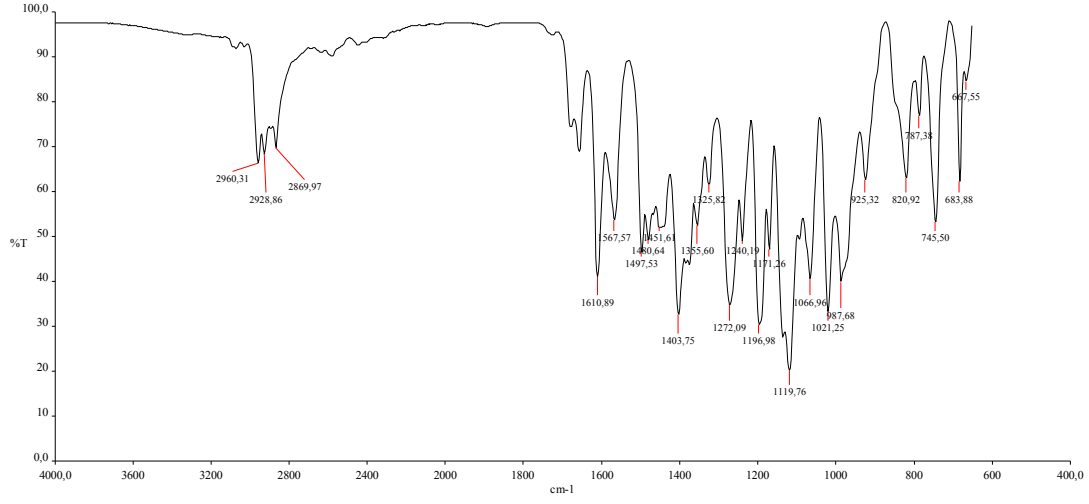
Şekil A.10 : 6Zn bileşiğinin FT-IR spektrumu.



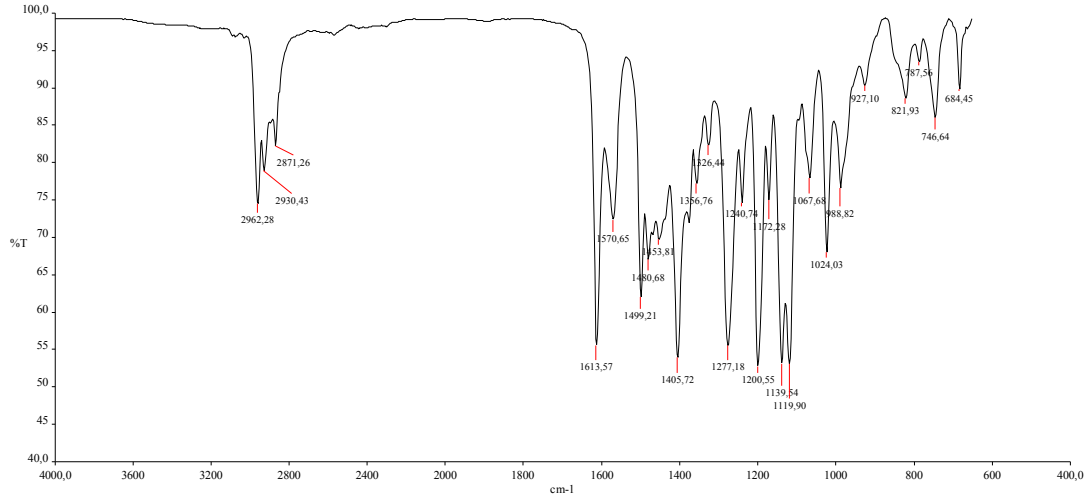
Şekil A.11 : 7Zn bileşiğinin FT-IR spektrumu.



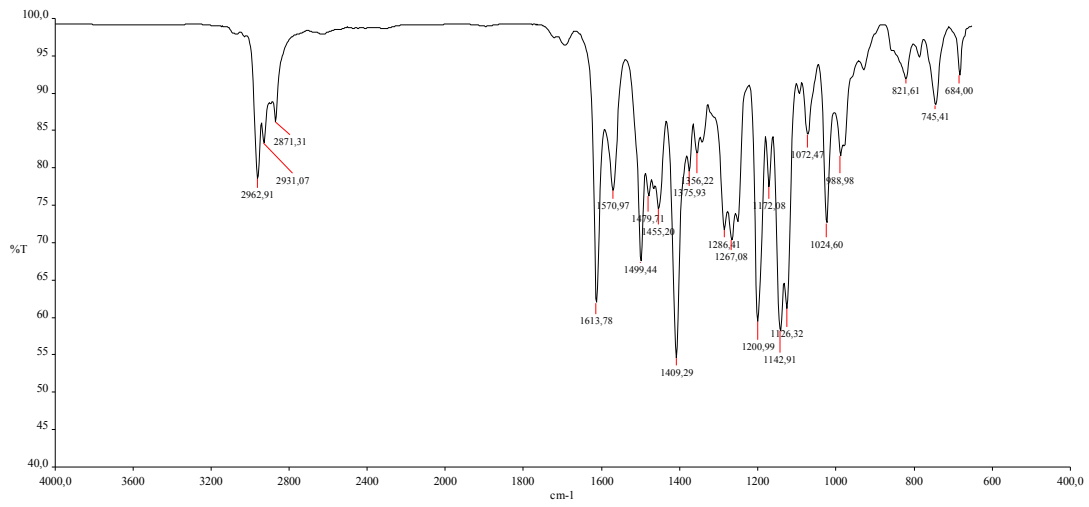
Şekil A.12 : 8Zn bileşiğinin FT-IR spektrumu.



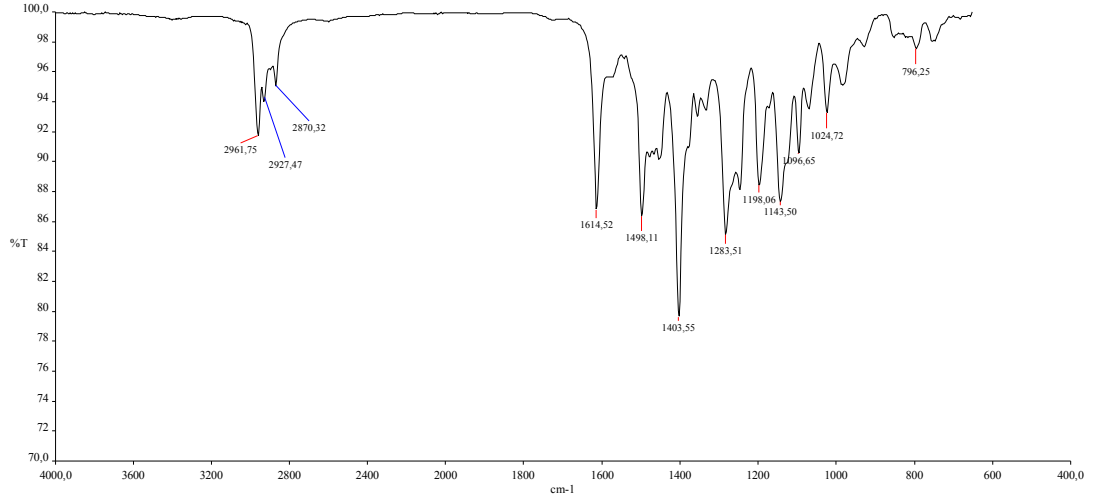
Şekil A.13 : 9Zn bileşiğinin FT-IR spektrumu.



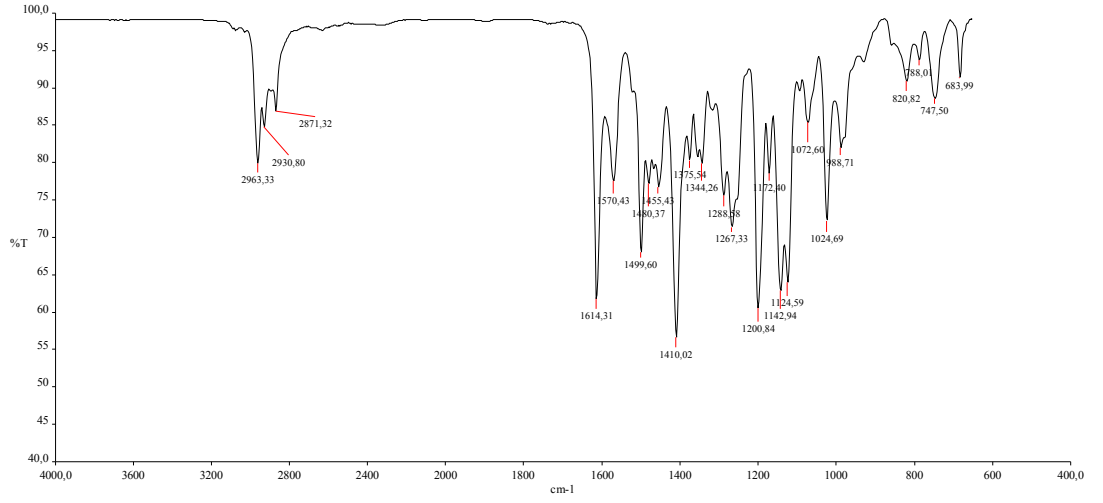
Şekil A.14 : 9Mg bileşiğinin FT-IR spektrumu.



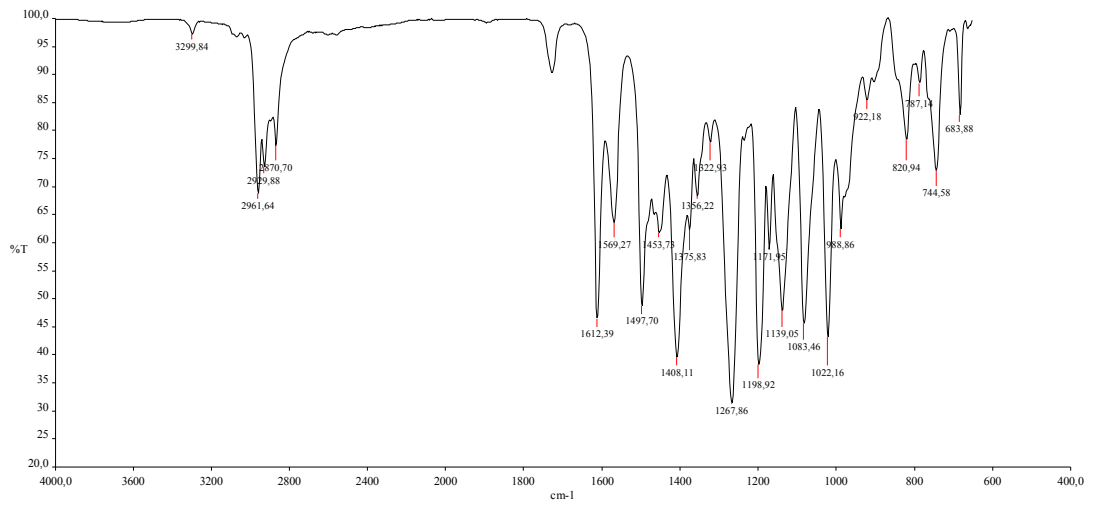
Şekil A.15 : 9Co bileşiğinin FT-IR spektrumu.



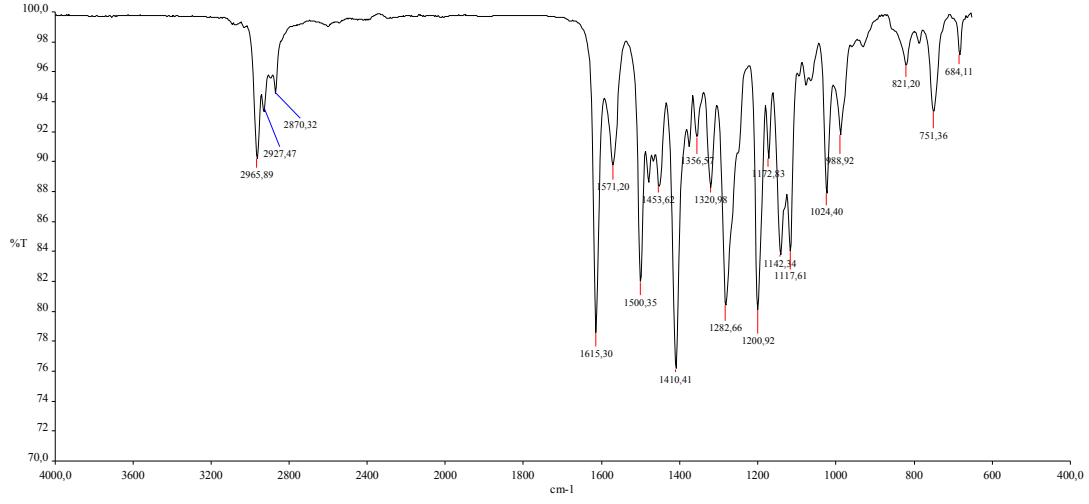
Şekil A.16 : 9Cu bileşiğinin FT-IR spektrumu.



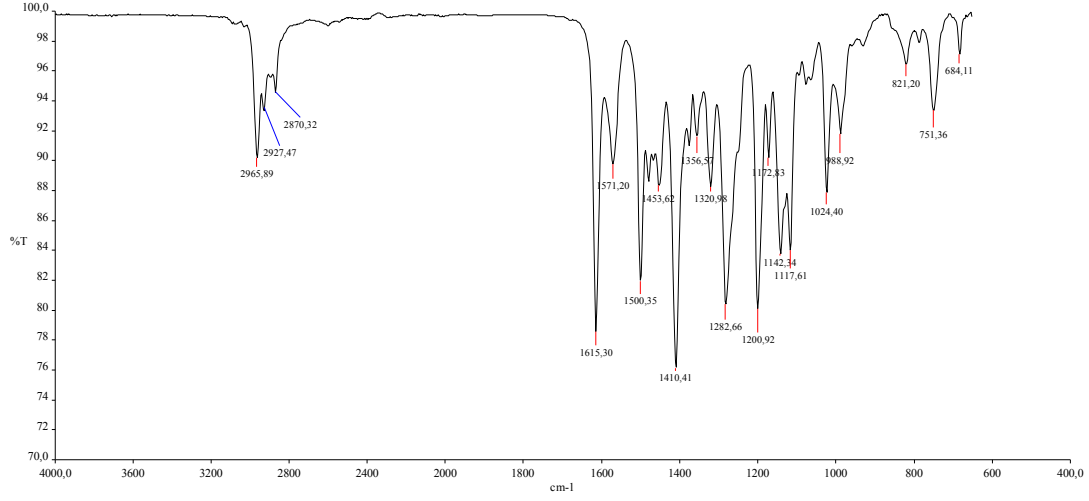
Şekil A.17 : 9Ni bileşiğinin FT-IR spektrumu.



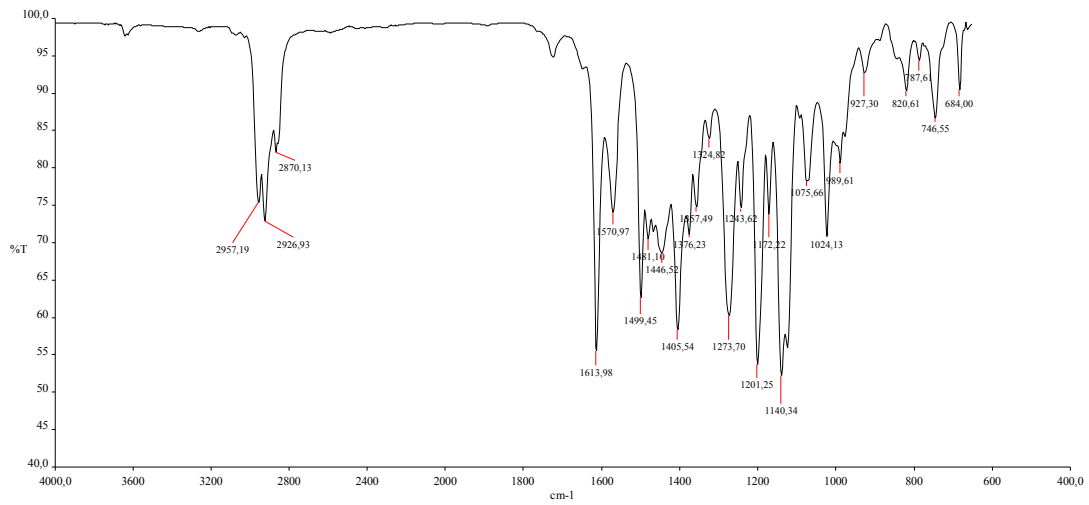
Şekil A.18 : 9H2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



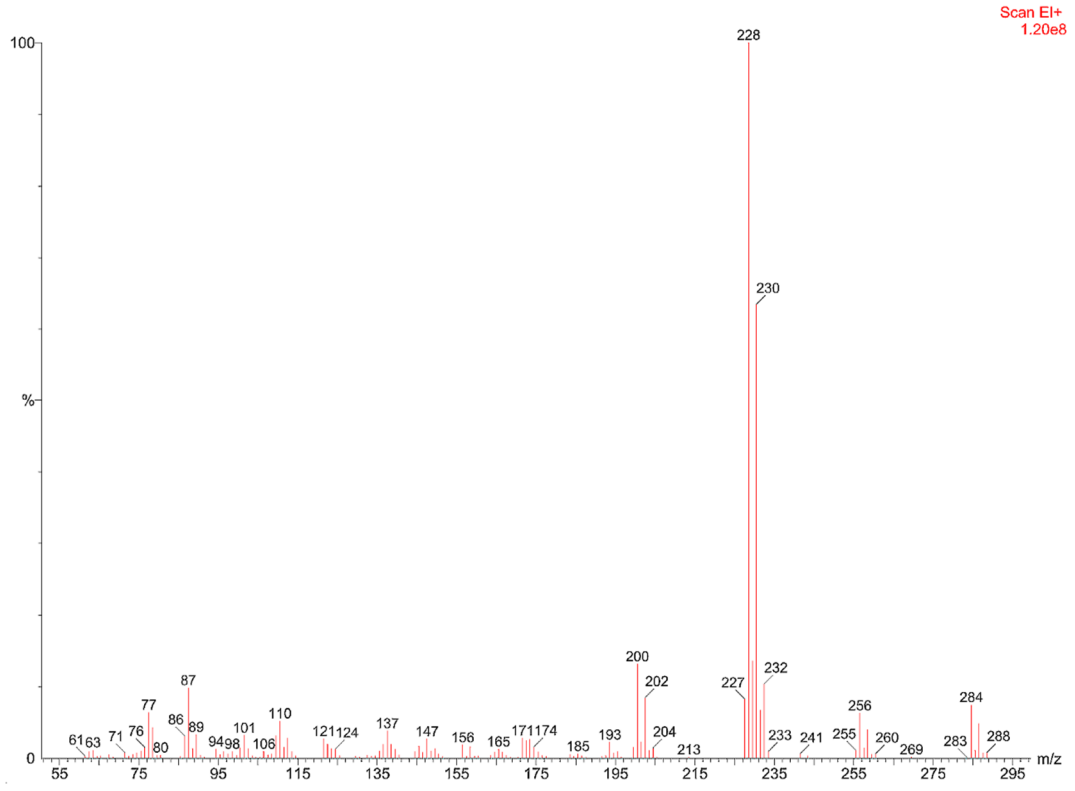
Şekil A.19 : 9Mn bileşiğinin FT-IR spektrumu.



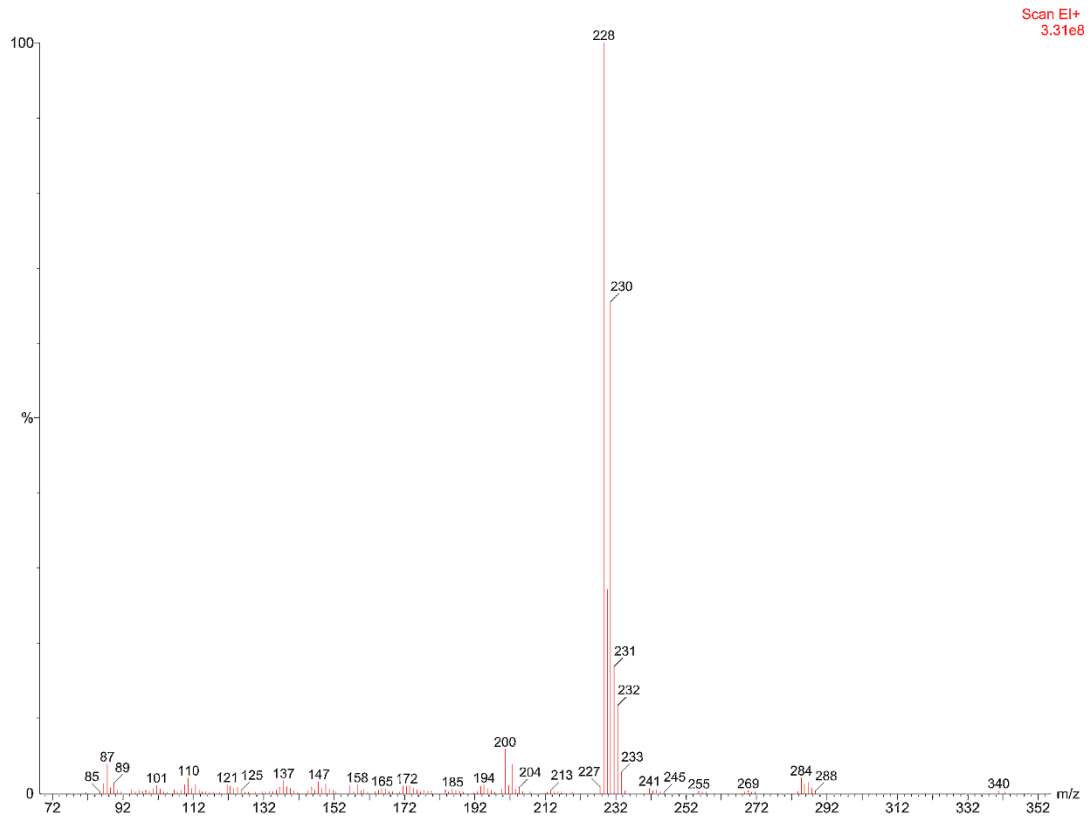
Şekil A.20 : 9H2Q bileşiğinin FT-IR spektrumu.



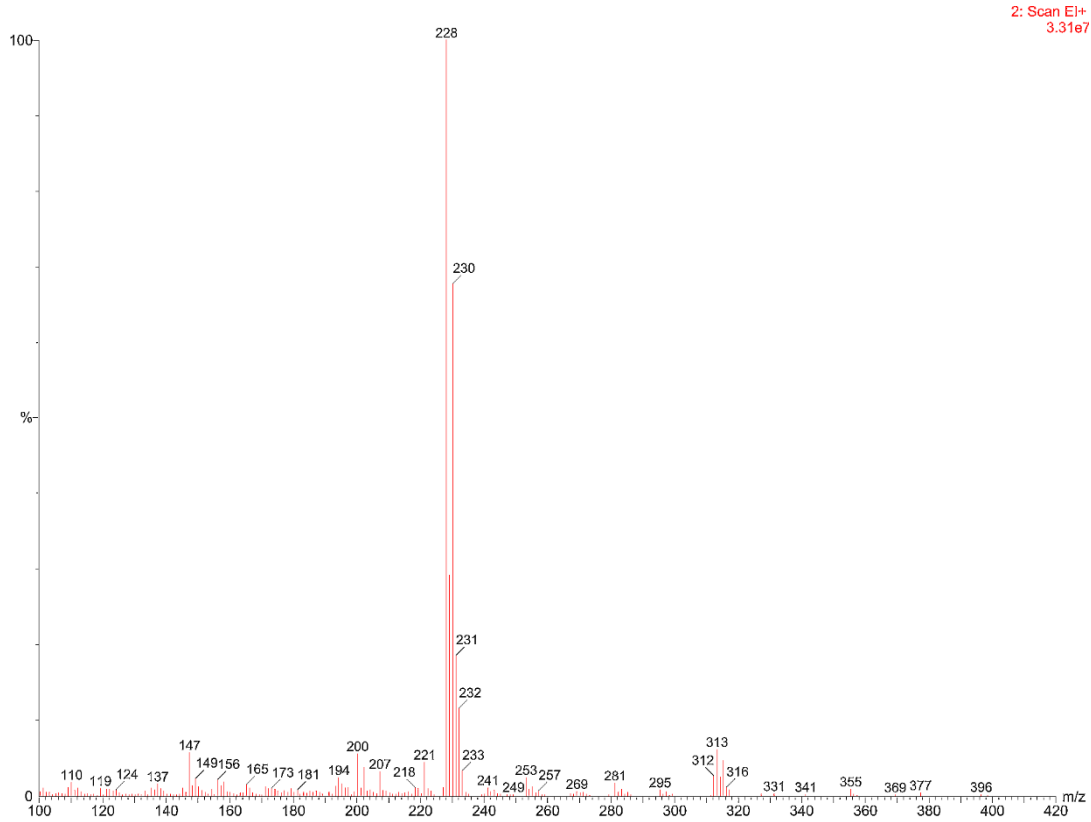
Şekil A.21 : 10Zn bileşiğinin FT-IR spektrumu.



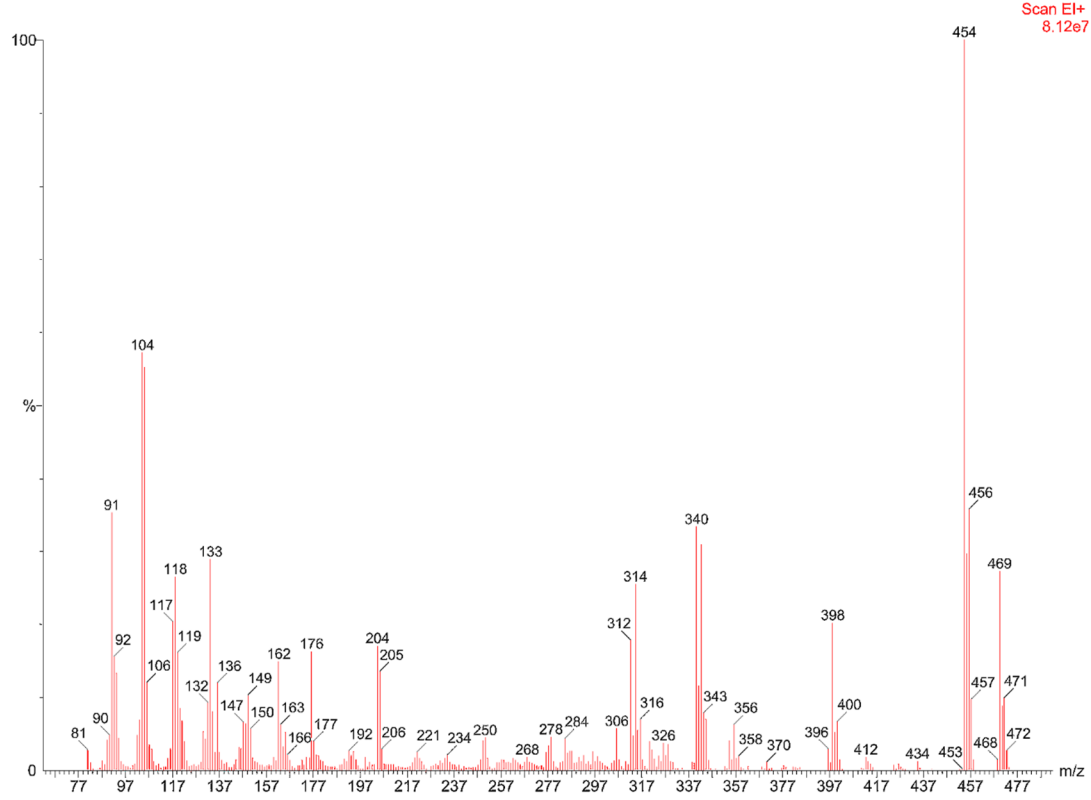
Şekil A.22 : 3 bileşiğinin EI-MS kütle spektrumu.



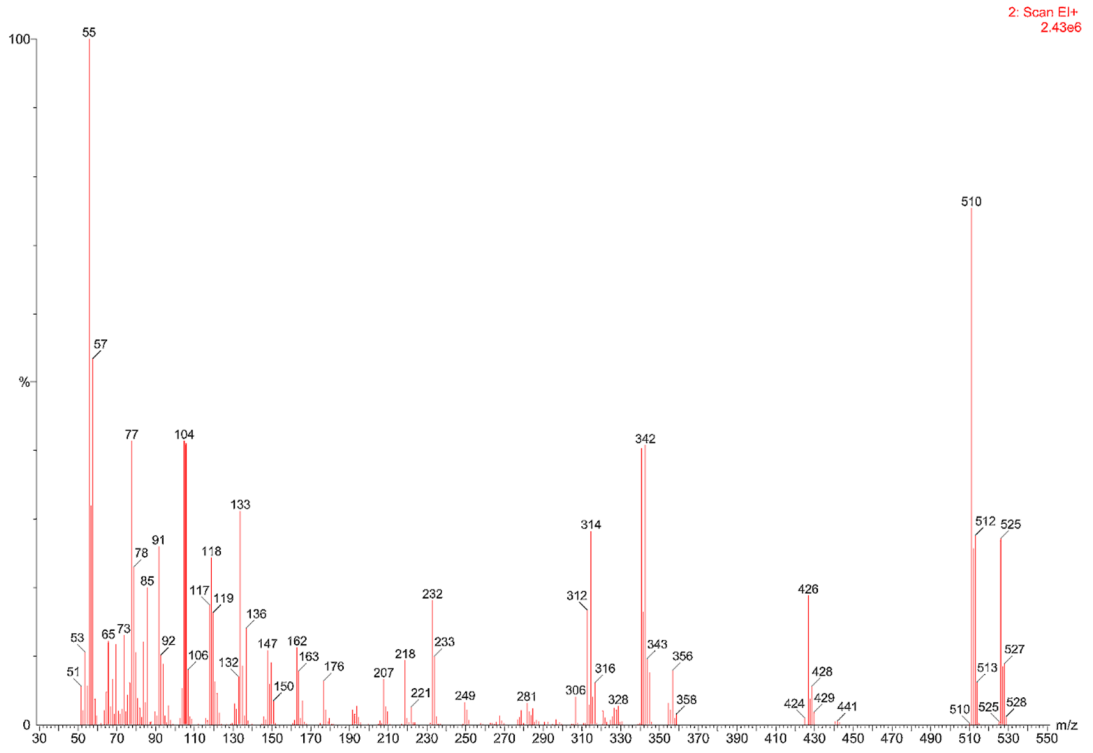
Şekil A.23 : 4 bileşiğinin EI-MS kütle spektrumu.



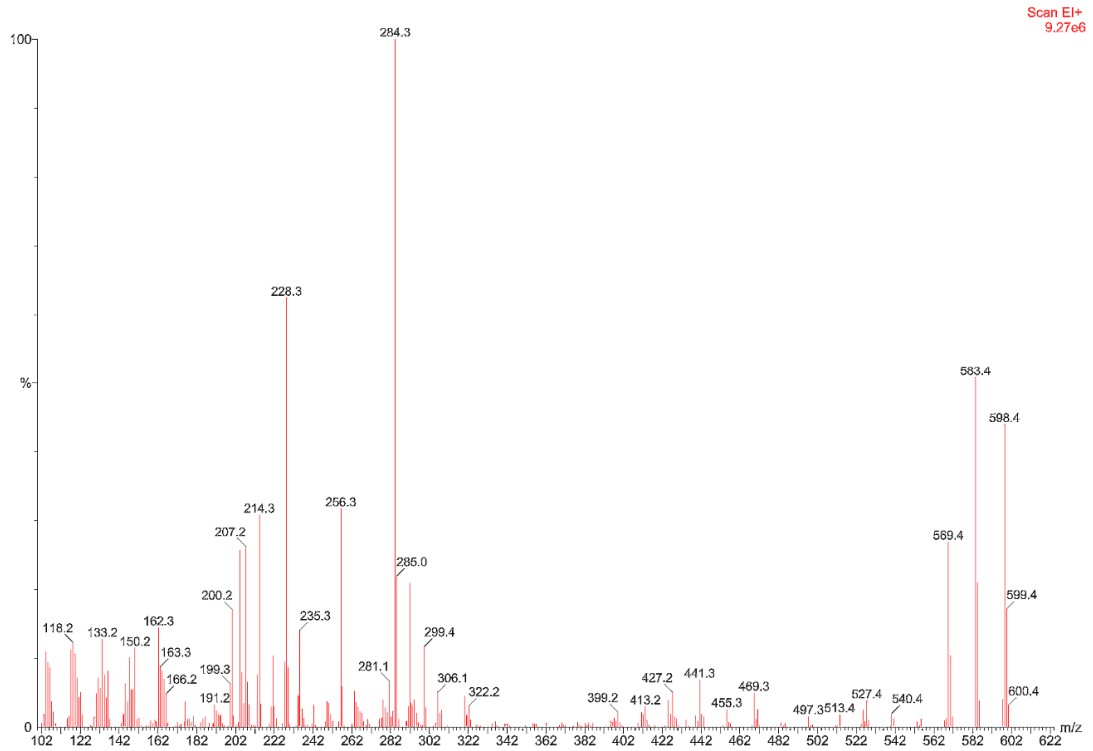
Şekil A.24 : 5 bileşiğinin EI-MS kütle spektrumu.



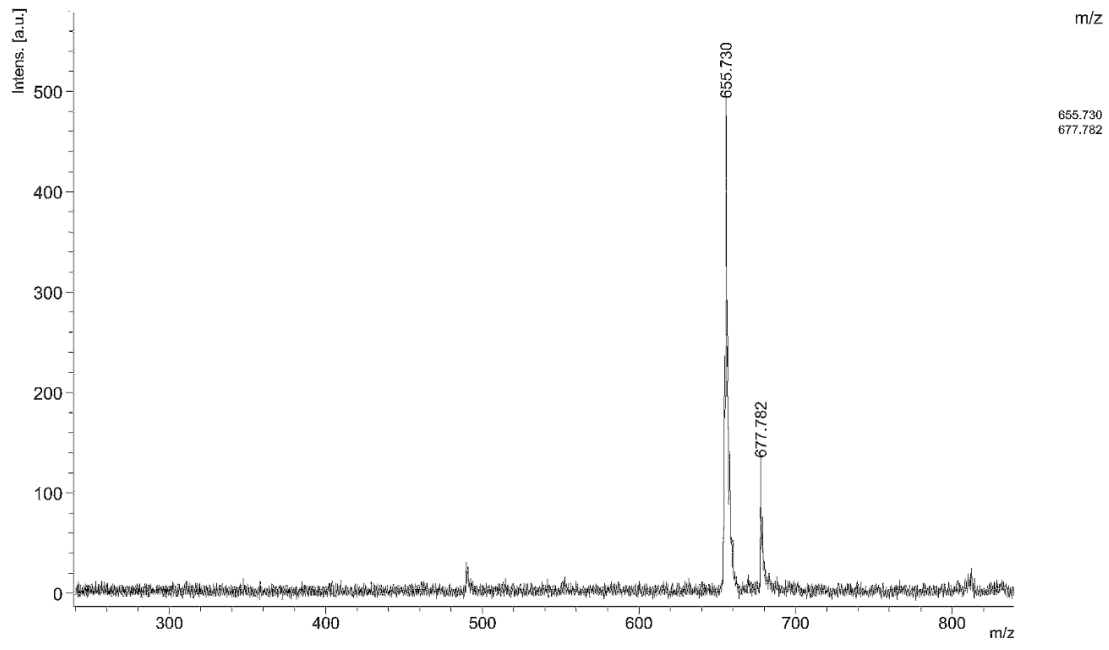
Şekil A.25 : 6 bileşiğinin EI-MS kütle spektrumu.



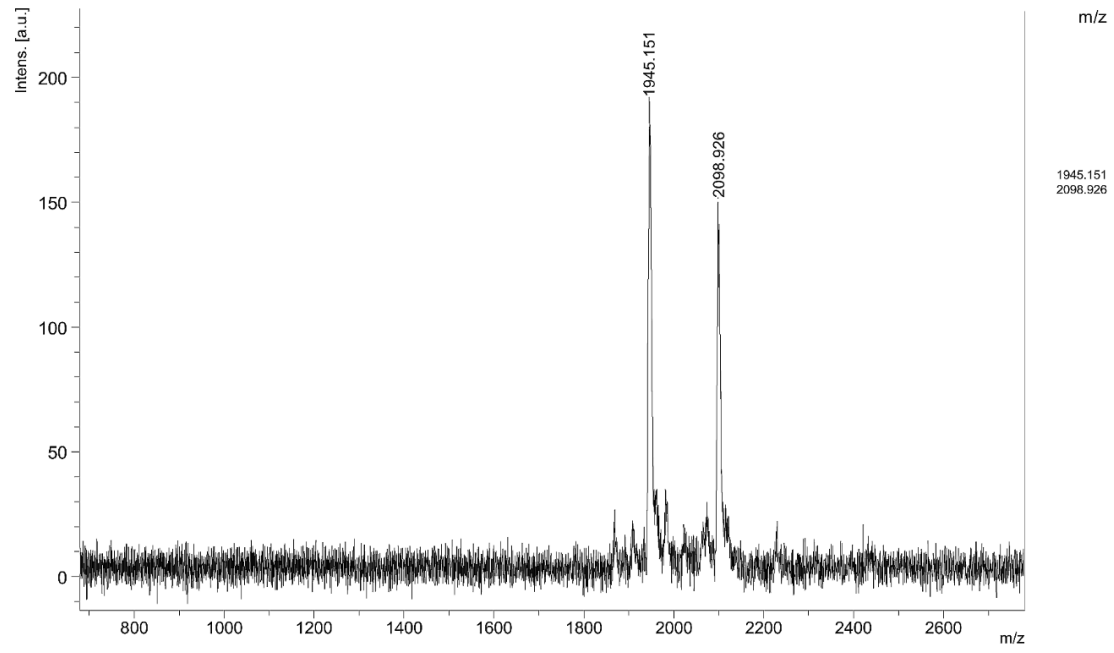
Şekil A.26 : 7 bileşiğinin EI-MS kütle spektrumu.



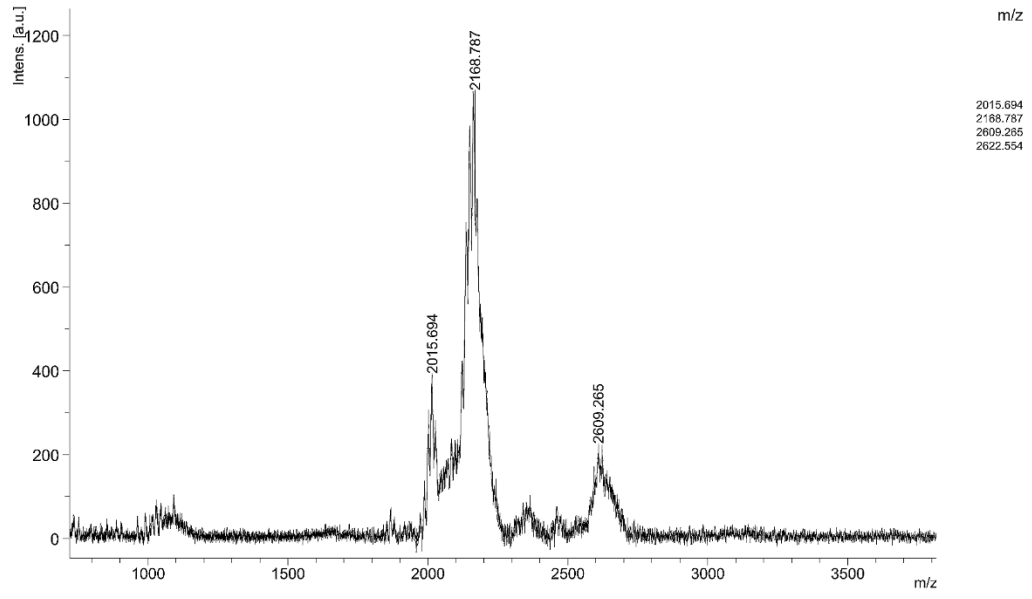
Şekil A.27 : 9 bileşiğinin EI-MS kütle spektrumu.



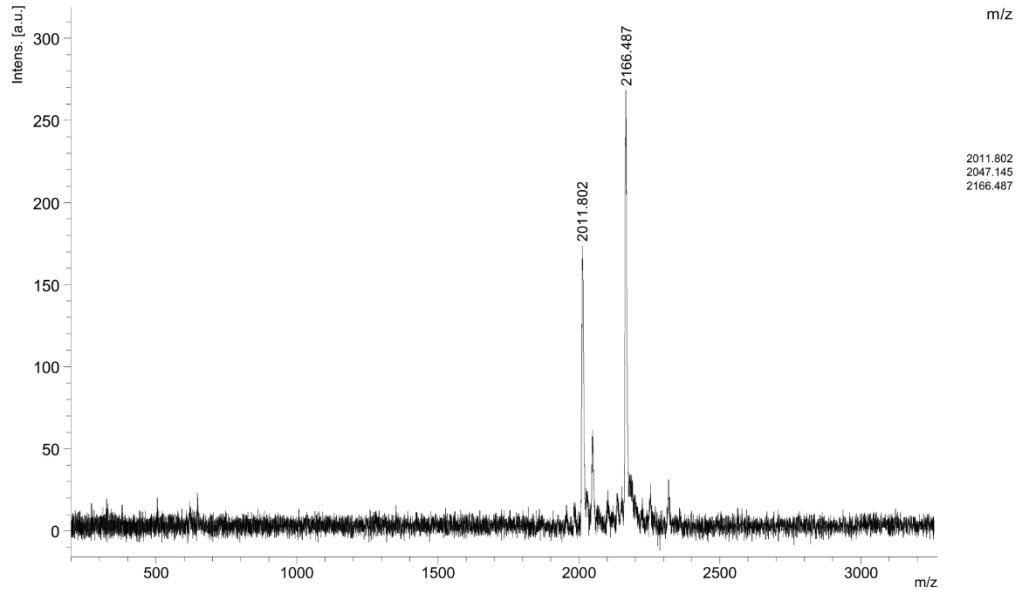
Şekil A.28 : 10 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



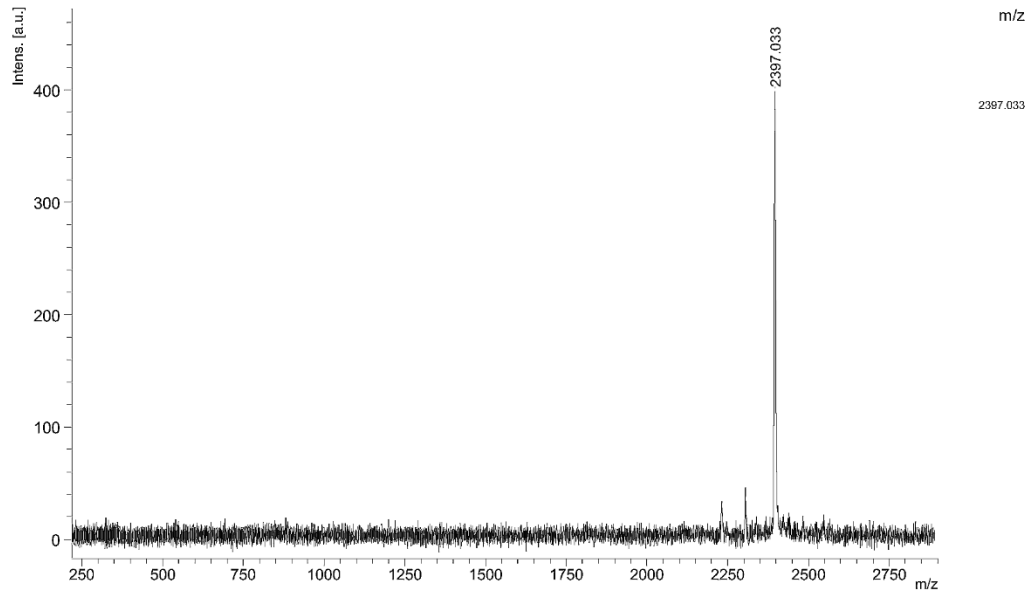
Şekil A.29 : 6Zn bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



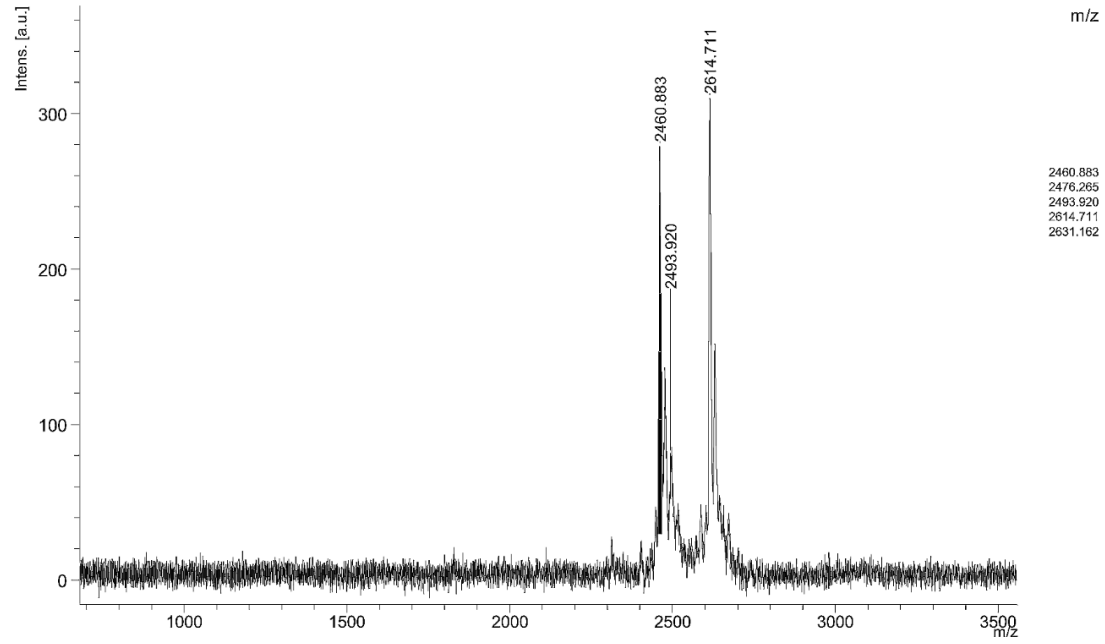
Şekil A.30 : 7Zn bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



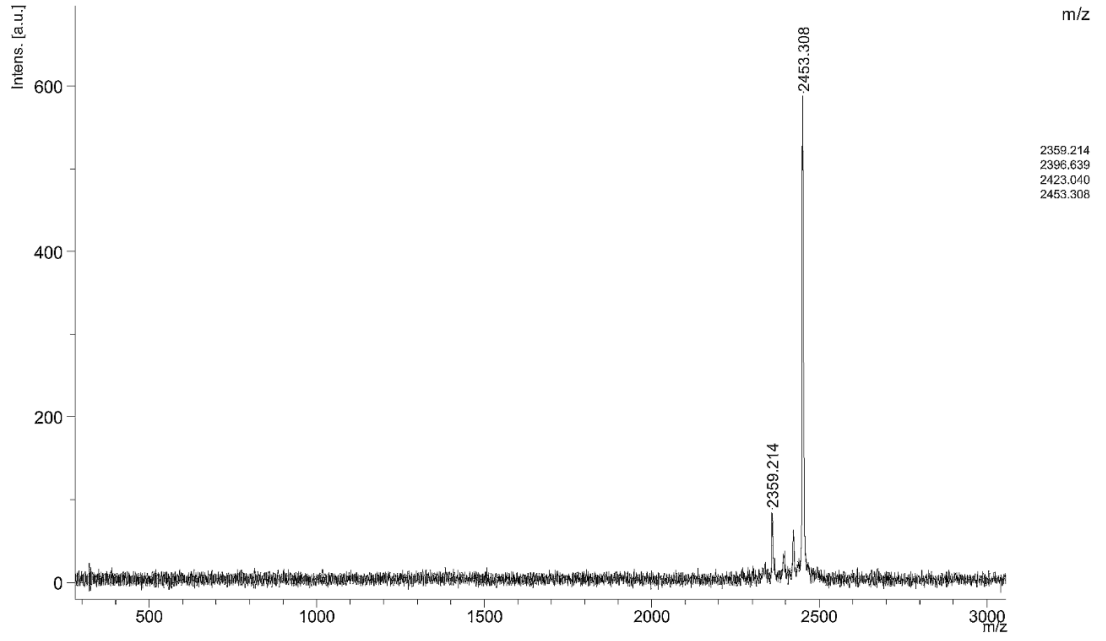
Şekil A.31 : 8Zn bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



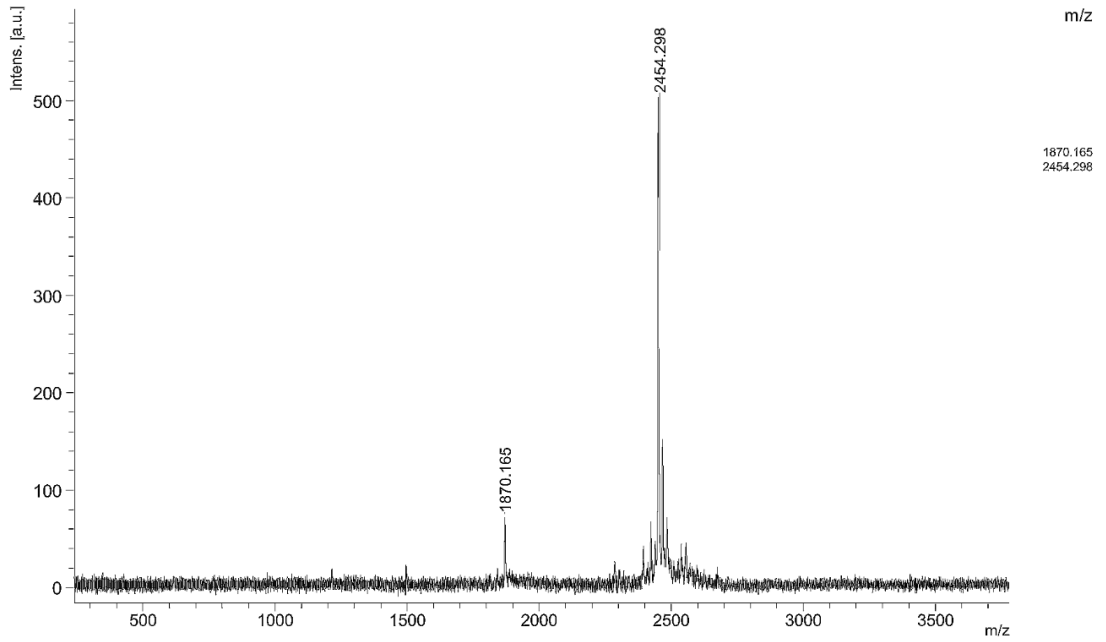
Şekil A.32 : 9H2 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



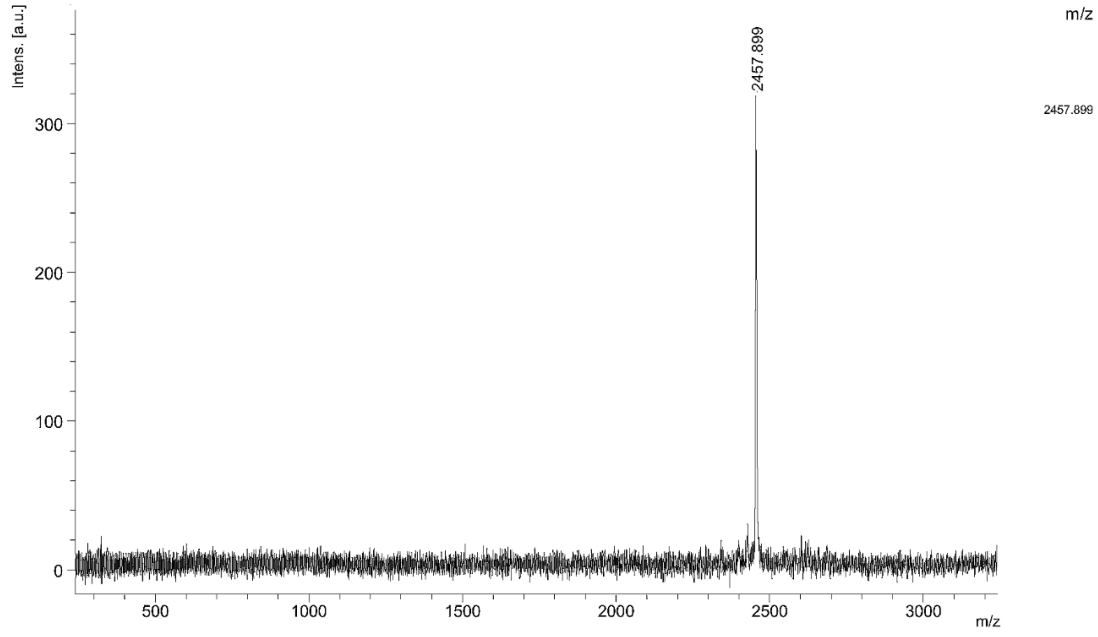
Şekil A.33 : 9Zn bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



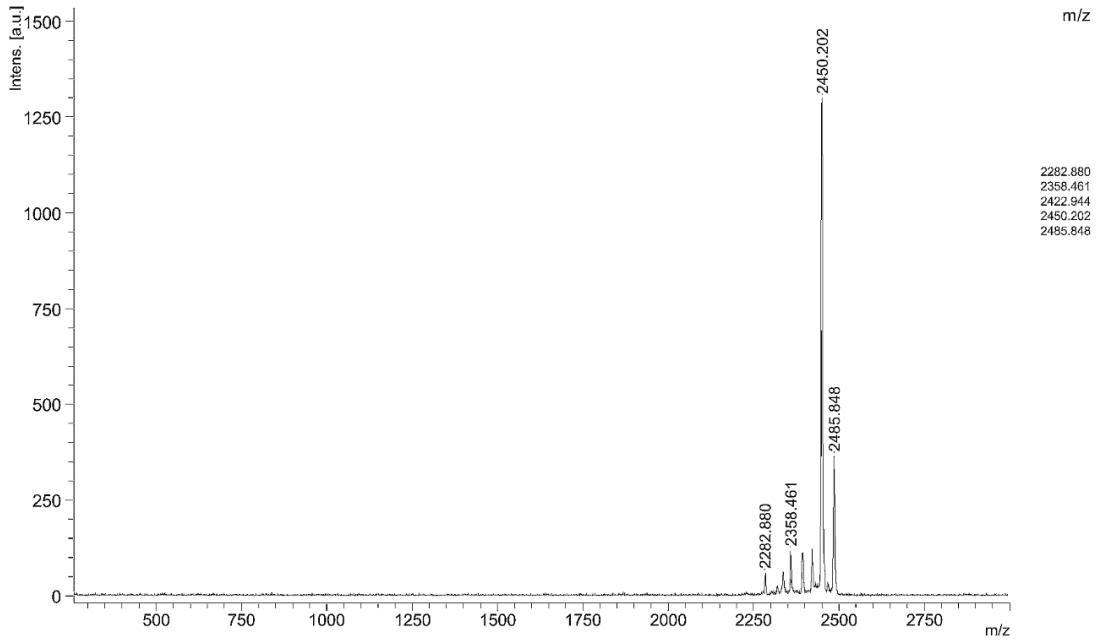
Şekil A.34 : 9Ni bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



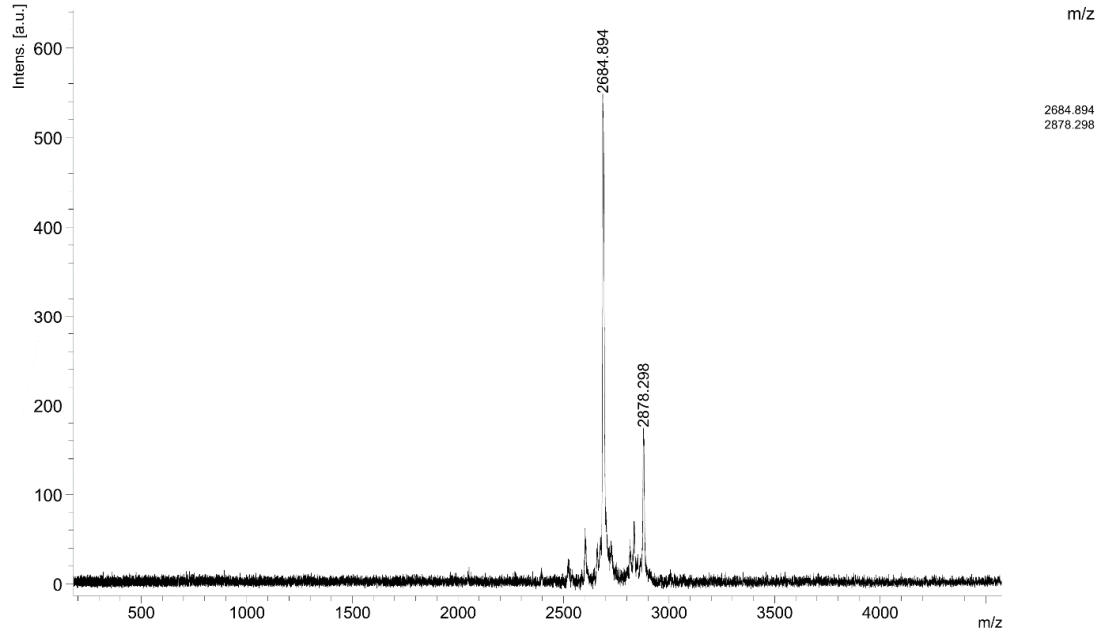
Şekil A.35 : 9Co bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



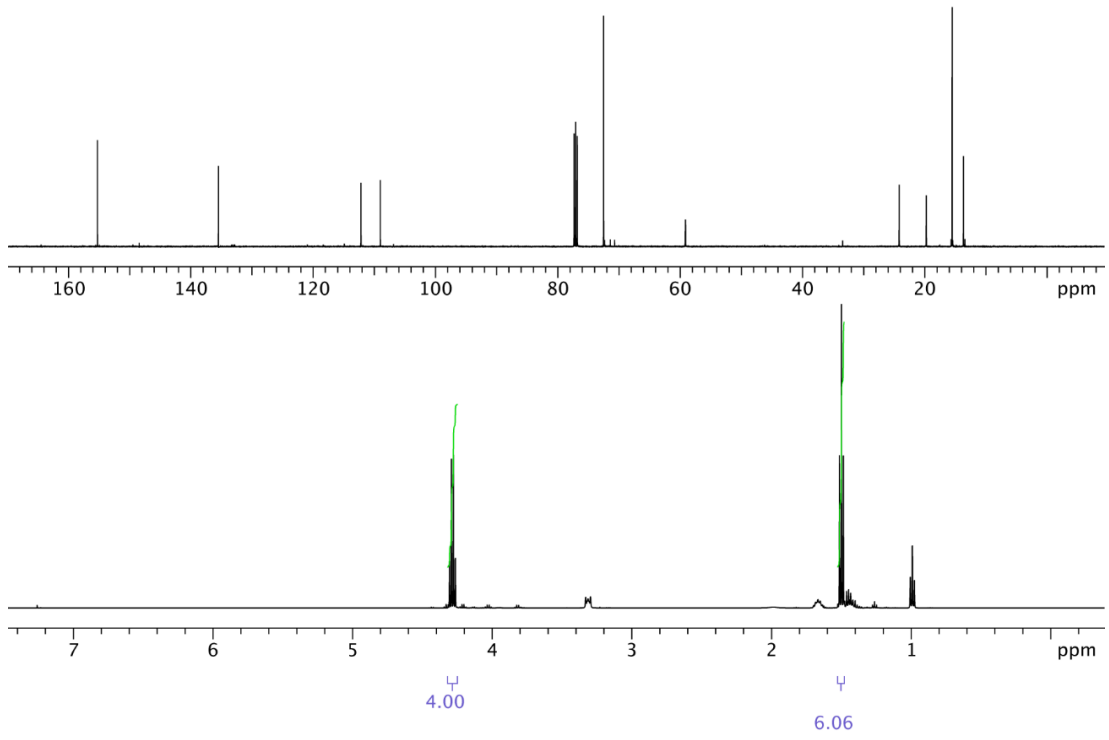
Şekil A.36 : 9Cu bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



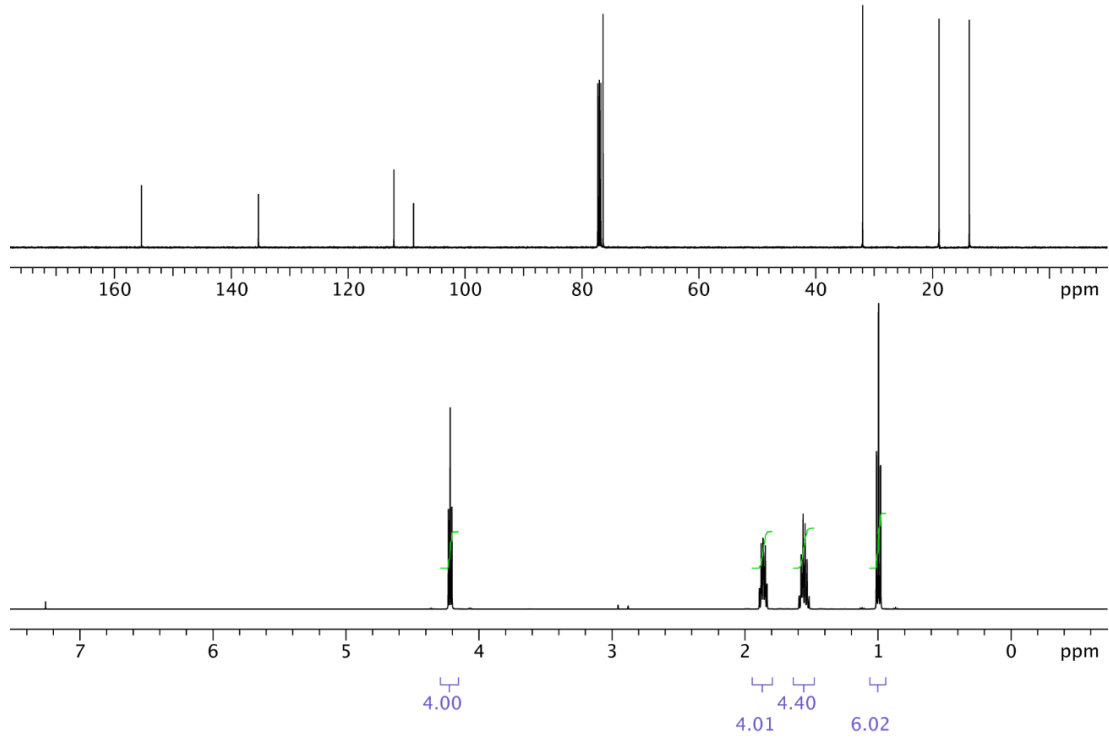
Şekil A.37 : 9Mn bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



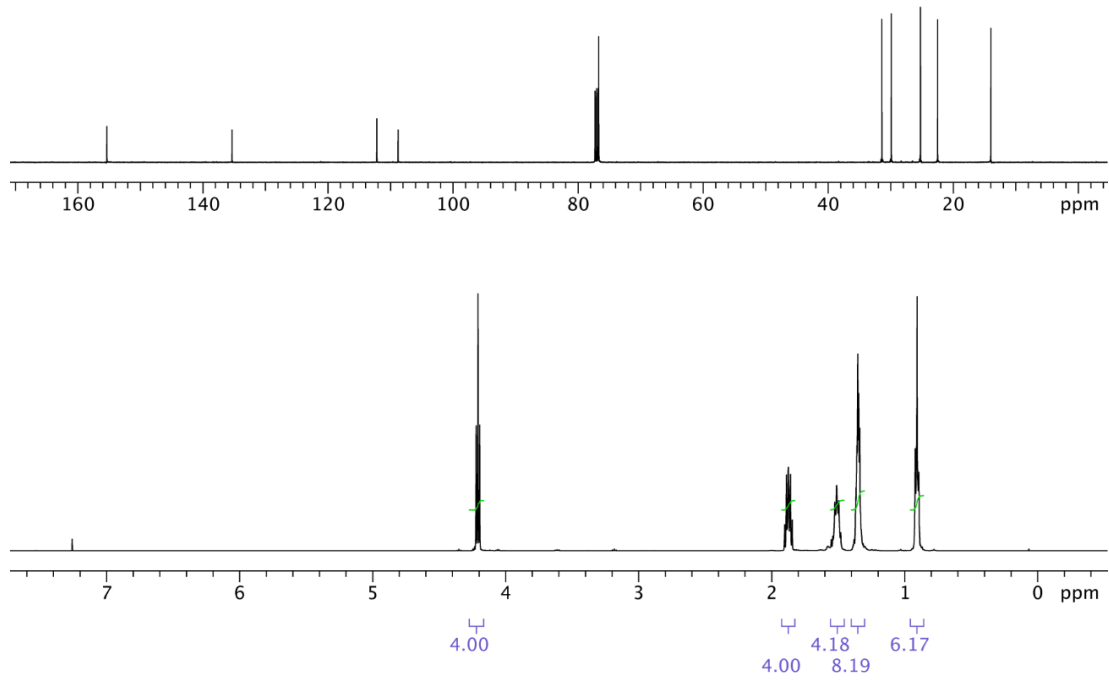
Şekil A.38 : 10Zn bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu..



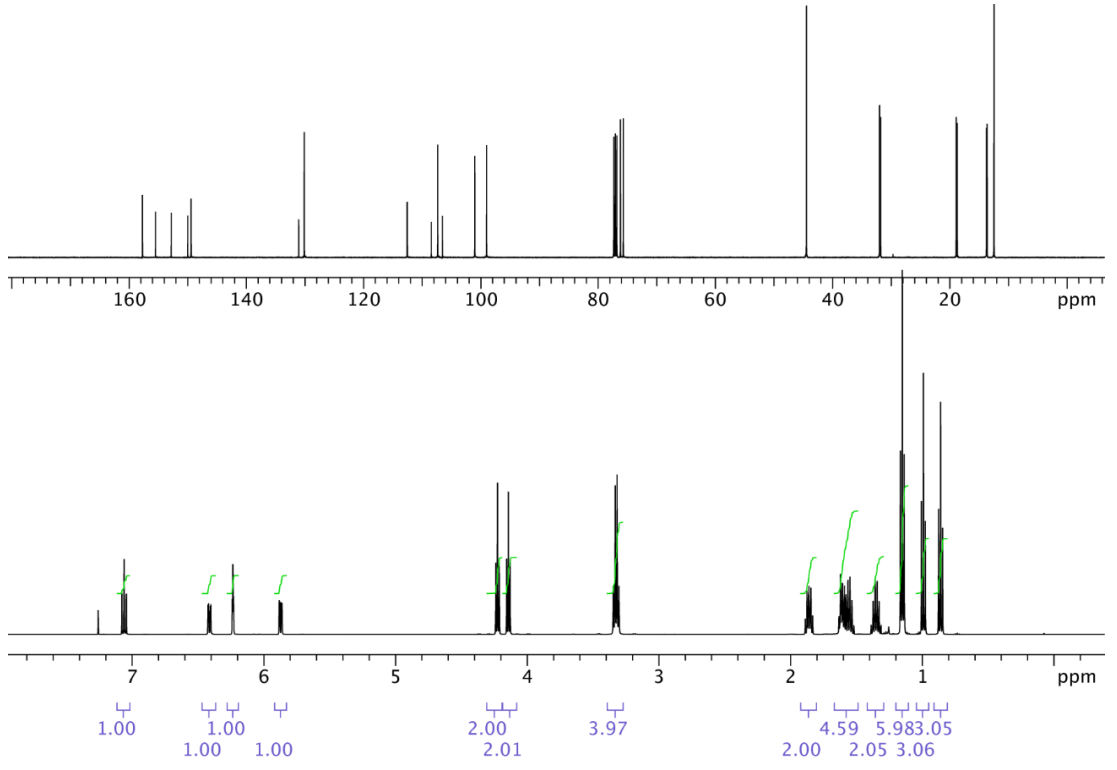
Şekil A.39 : 3 bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



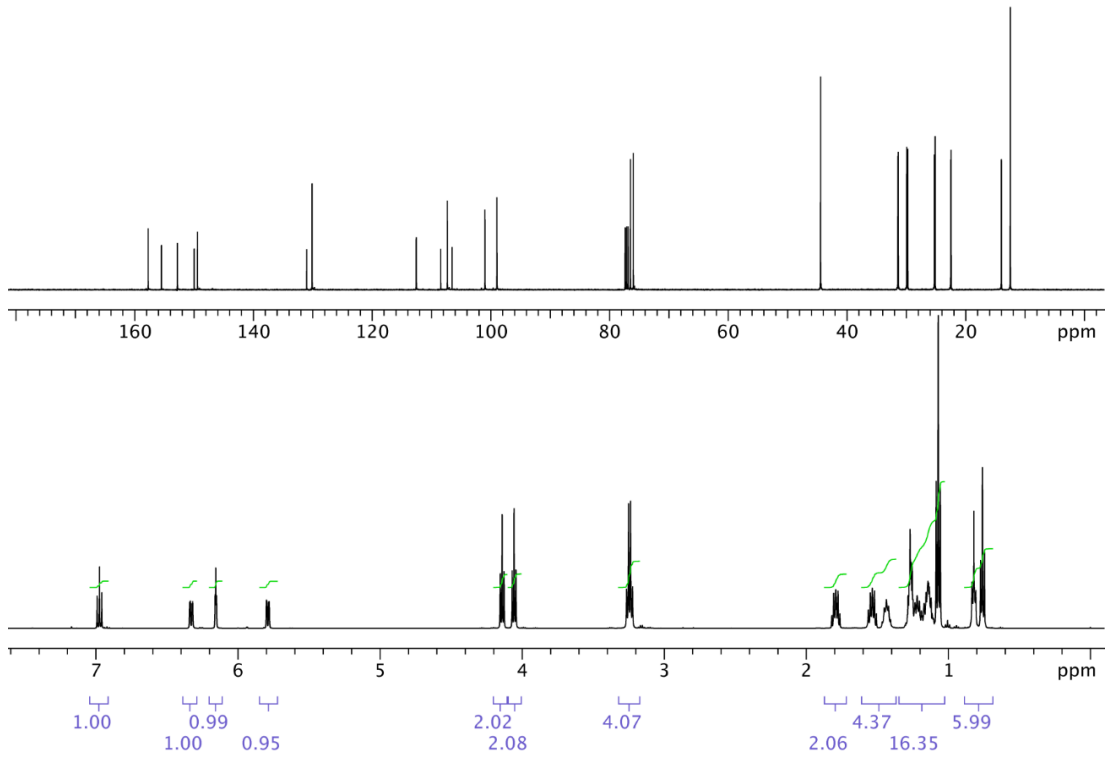
Şekil A.40 : 4 bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



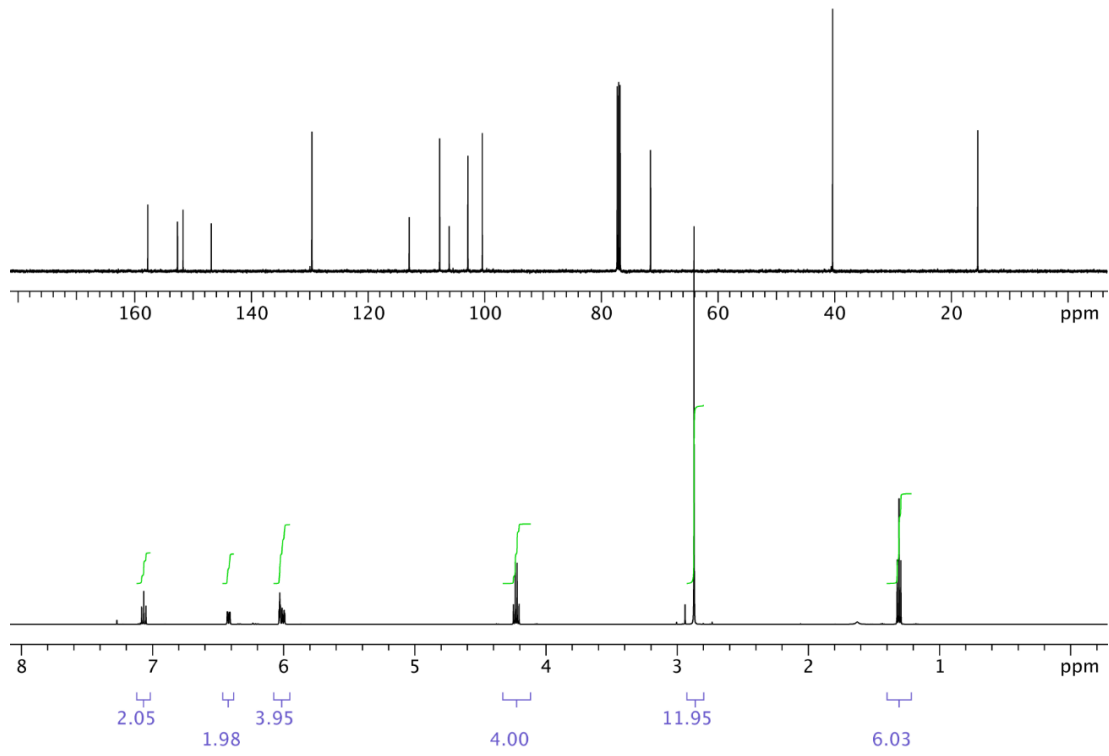
Şekil A.41 : 5 bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



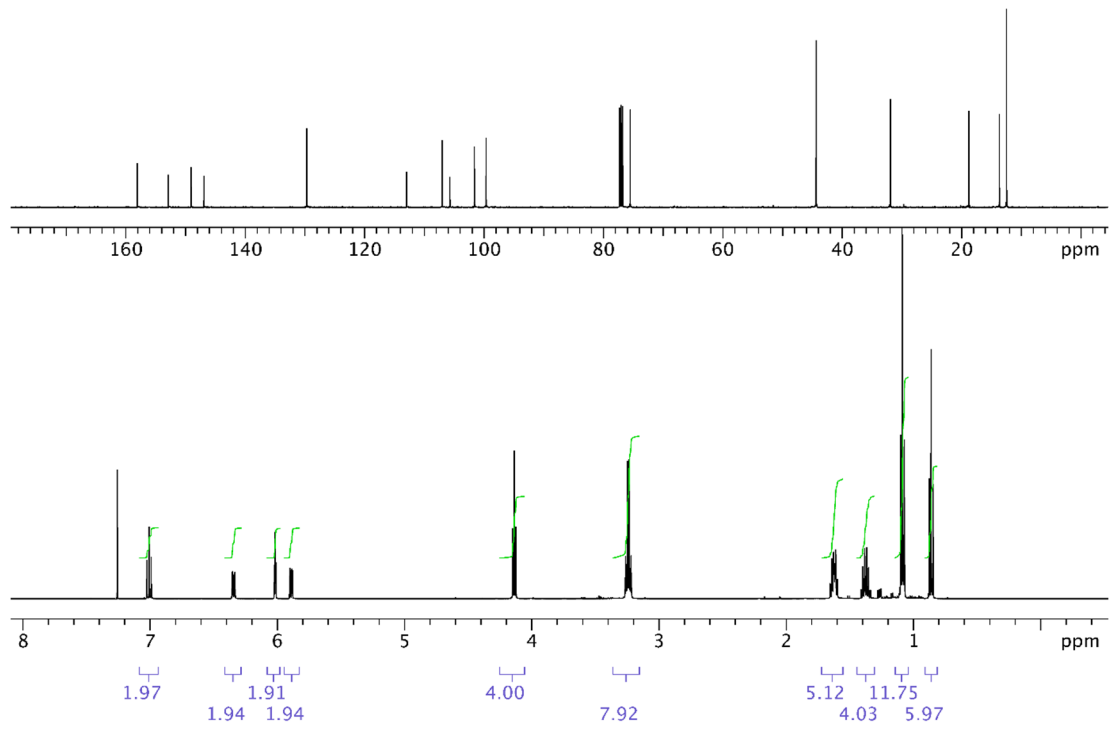
Şekil A.42 : 6 bileşiğinin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu.



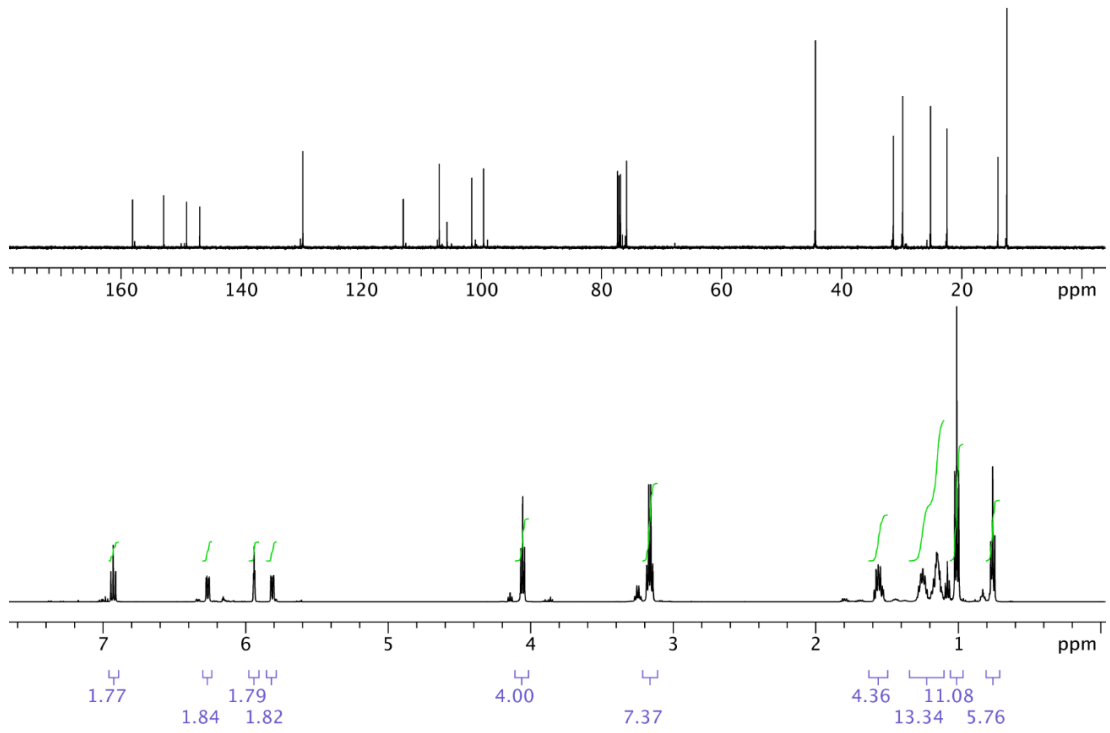
Şekil A.43 : 7 bileşiğinin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu.



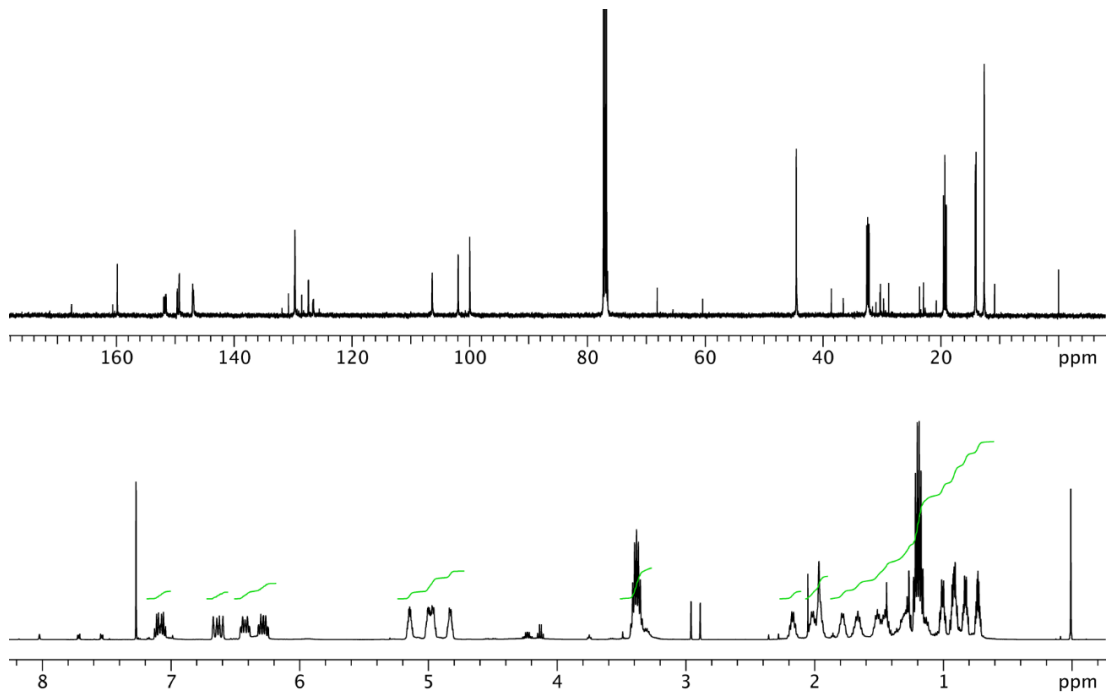
Şekil A.44 : 8 bileşiğinin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu.



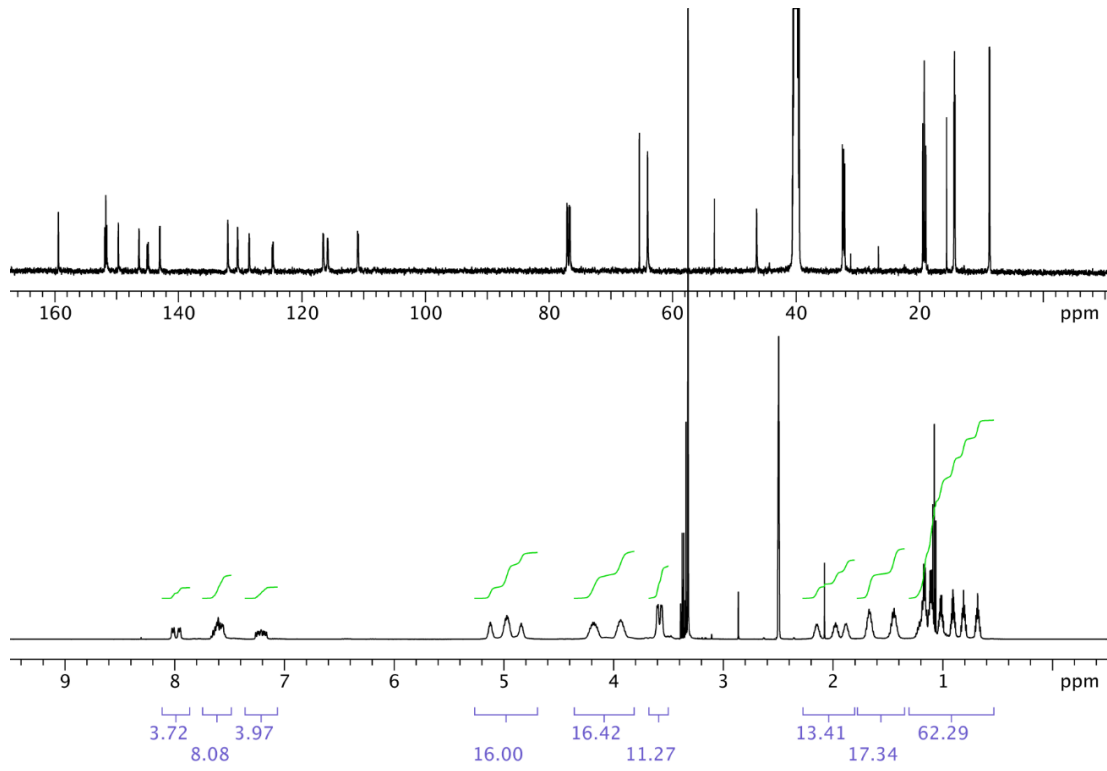
Şekil A.45 : 9 bileşiğinin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu.



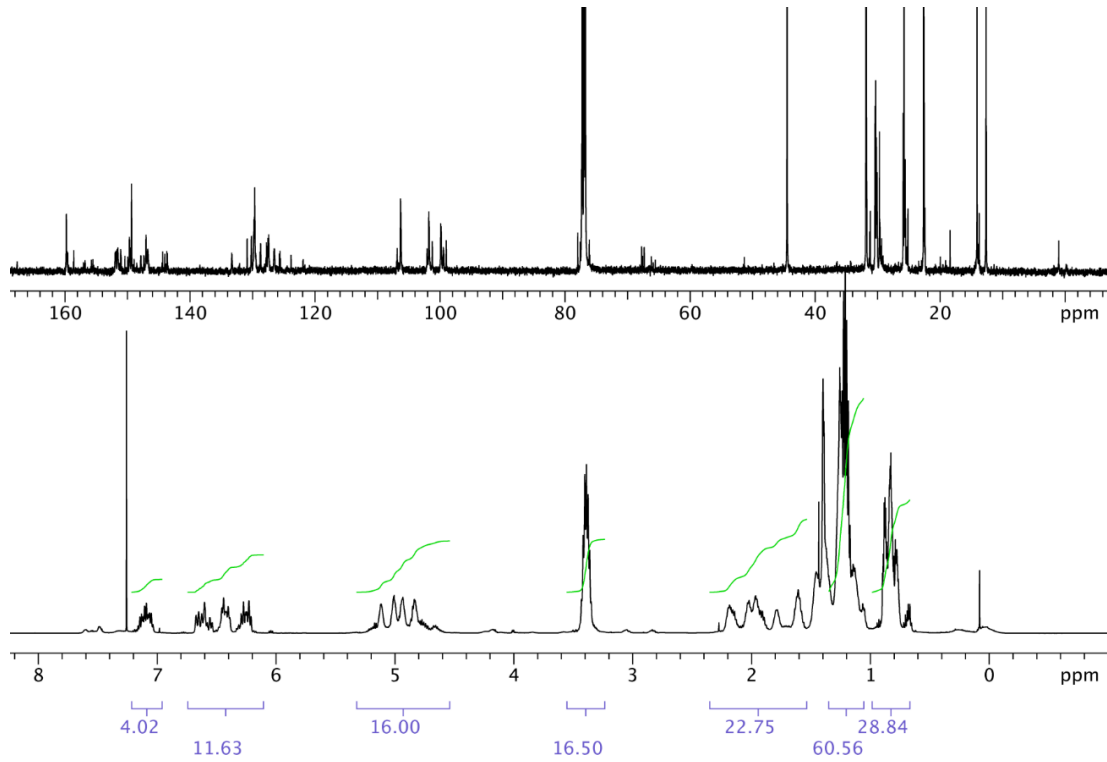
Şekil A.46 : 10 bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



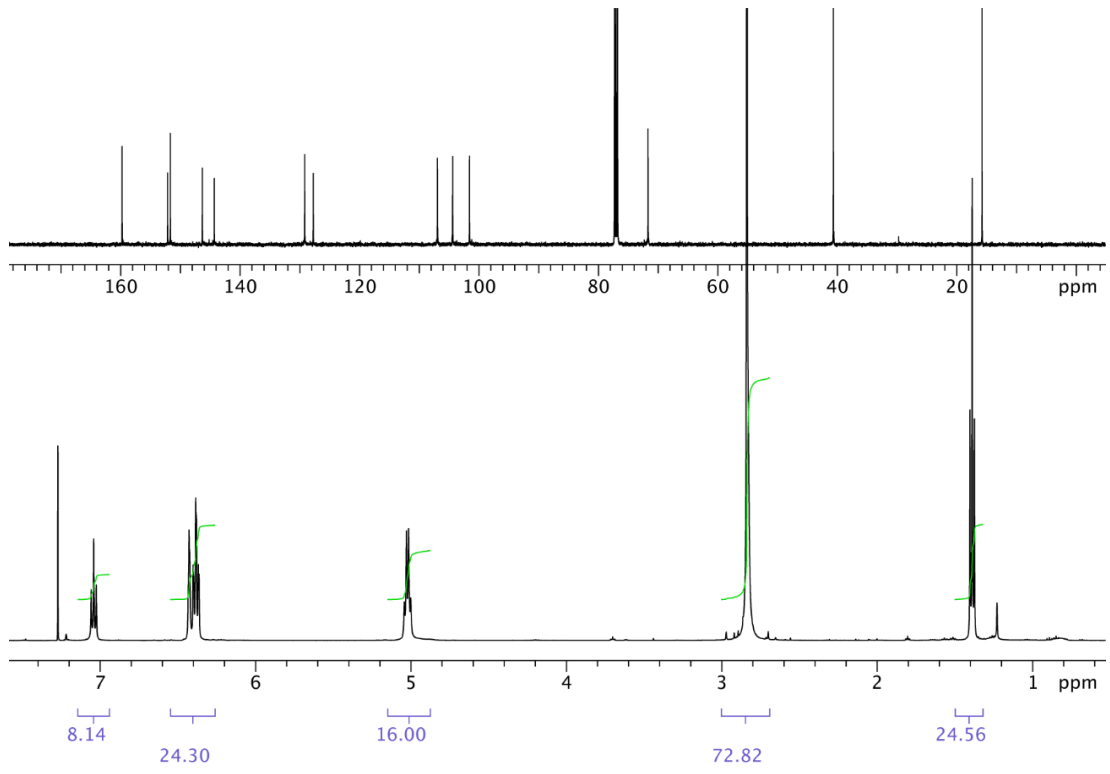
Şekil A.47 : 6Zn bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



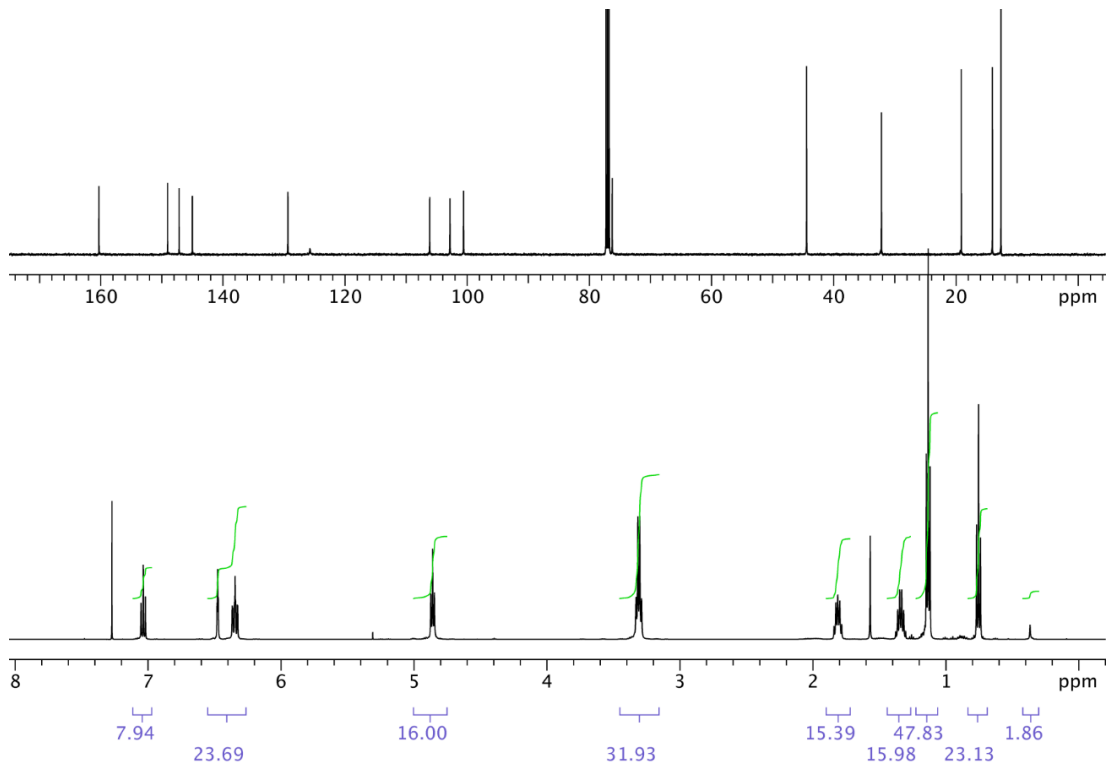
Şekil A.48 : 6Zn bileşiğinin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu.



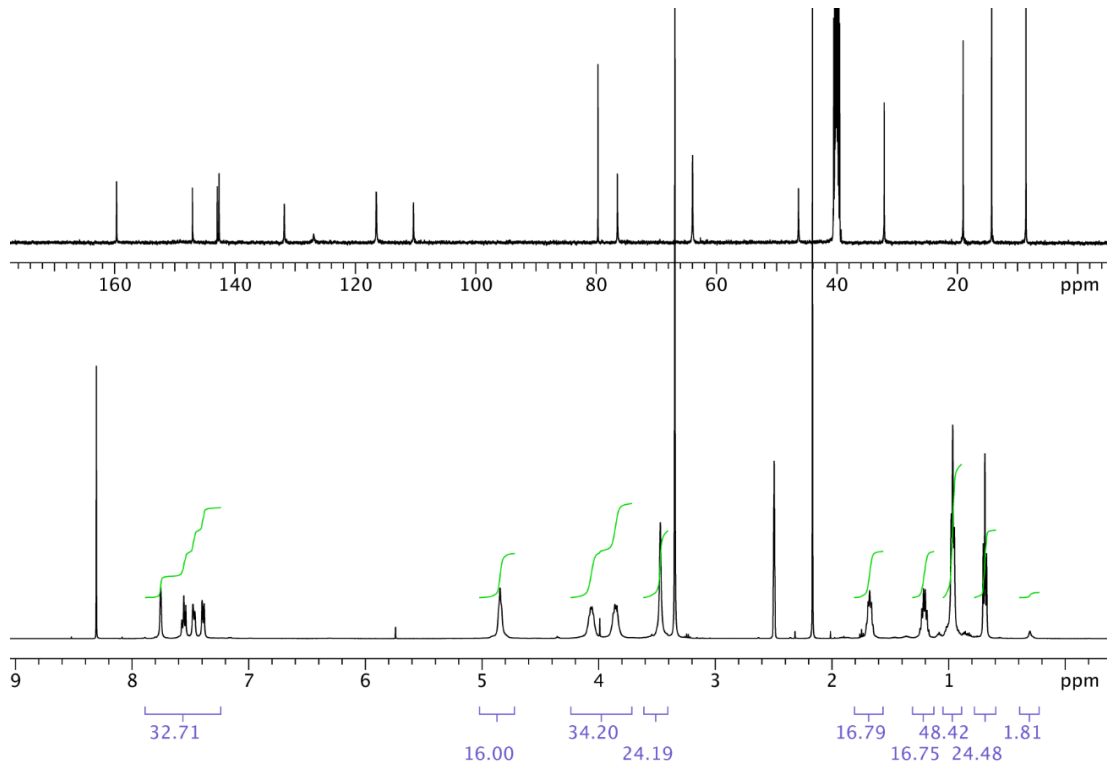
Şekil A.49 : 7Zn bileşiğinin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu.



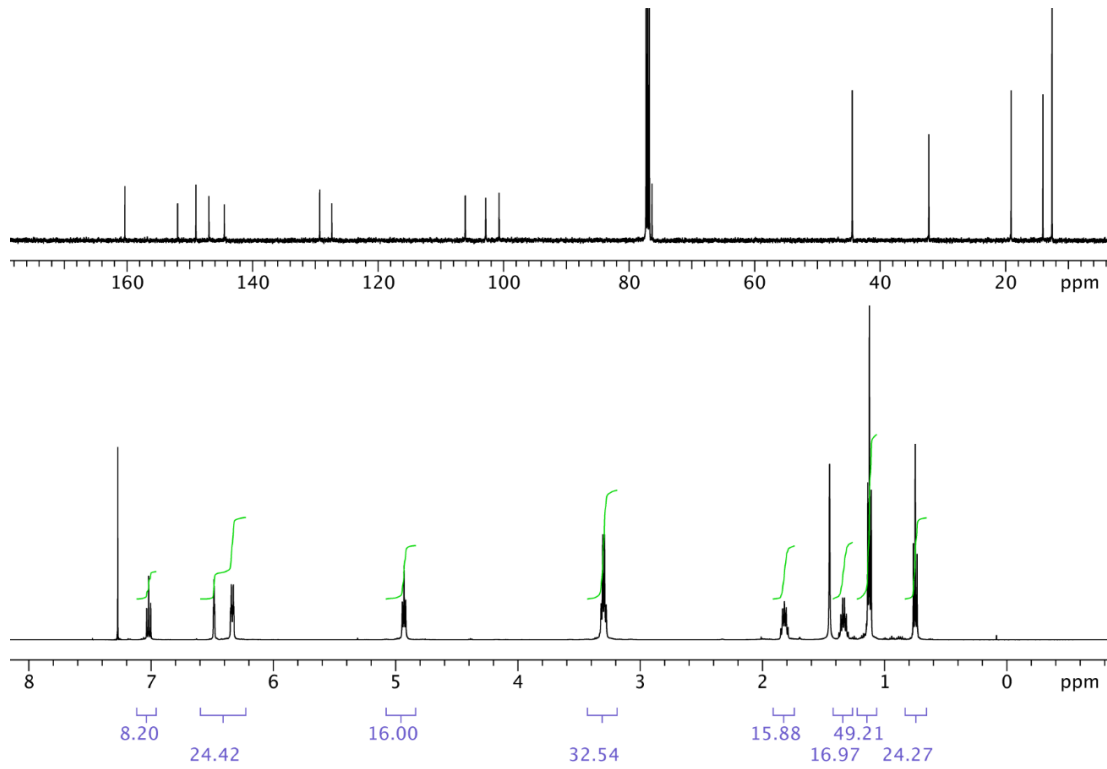
Şekil A.50 : 8Zn bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



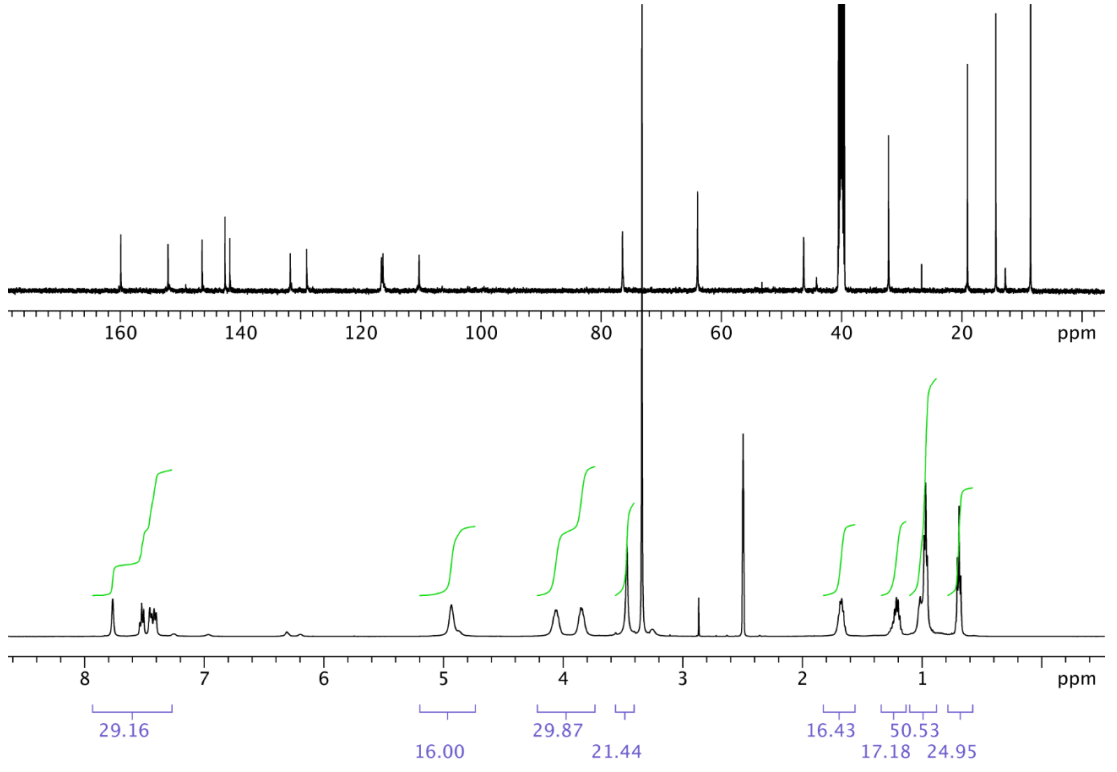
Şekil A.51 : 9H2 bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



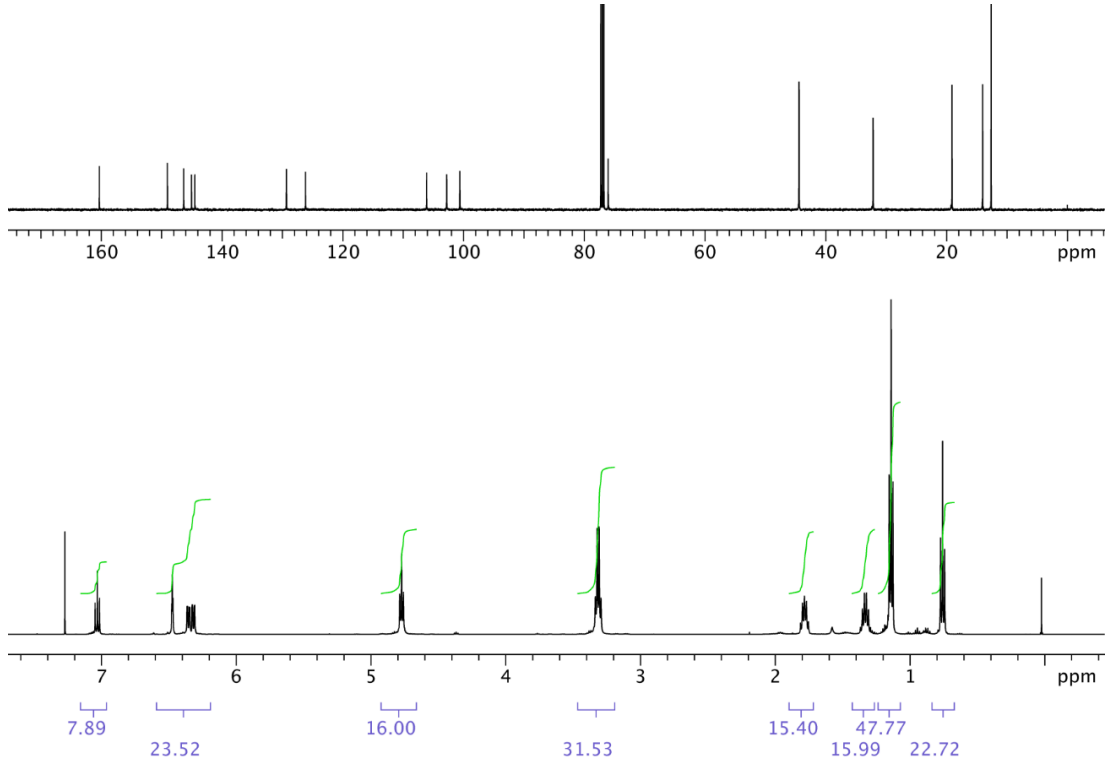
Şekil A.52 : 9H2Q bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



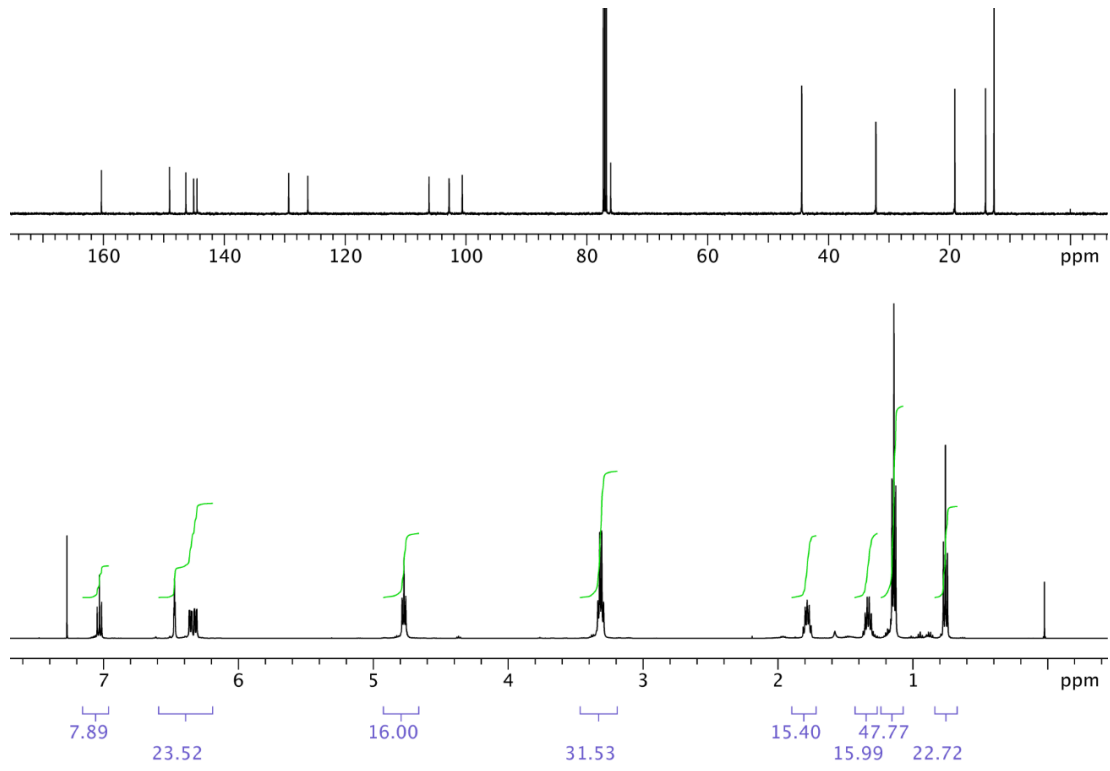
Şekil A.53 : 9Zn bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



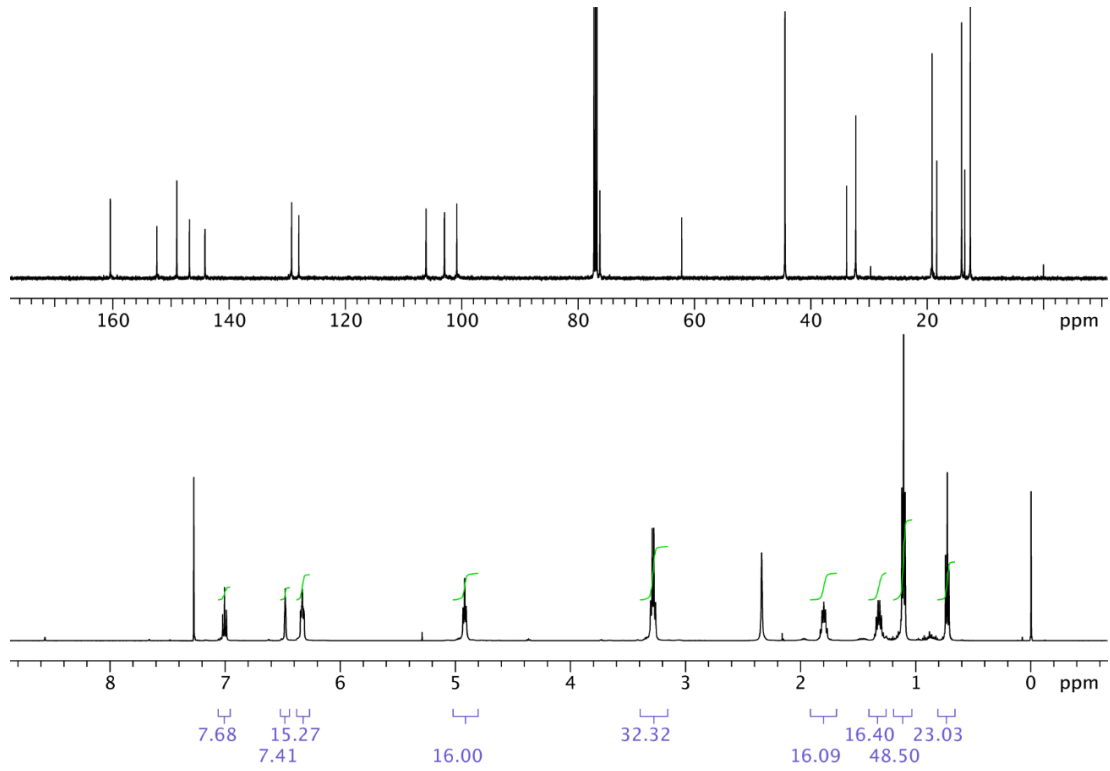
Şekil A.54 : 9ZnQ bileşiğinin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu.



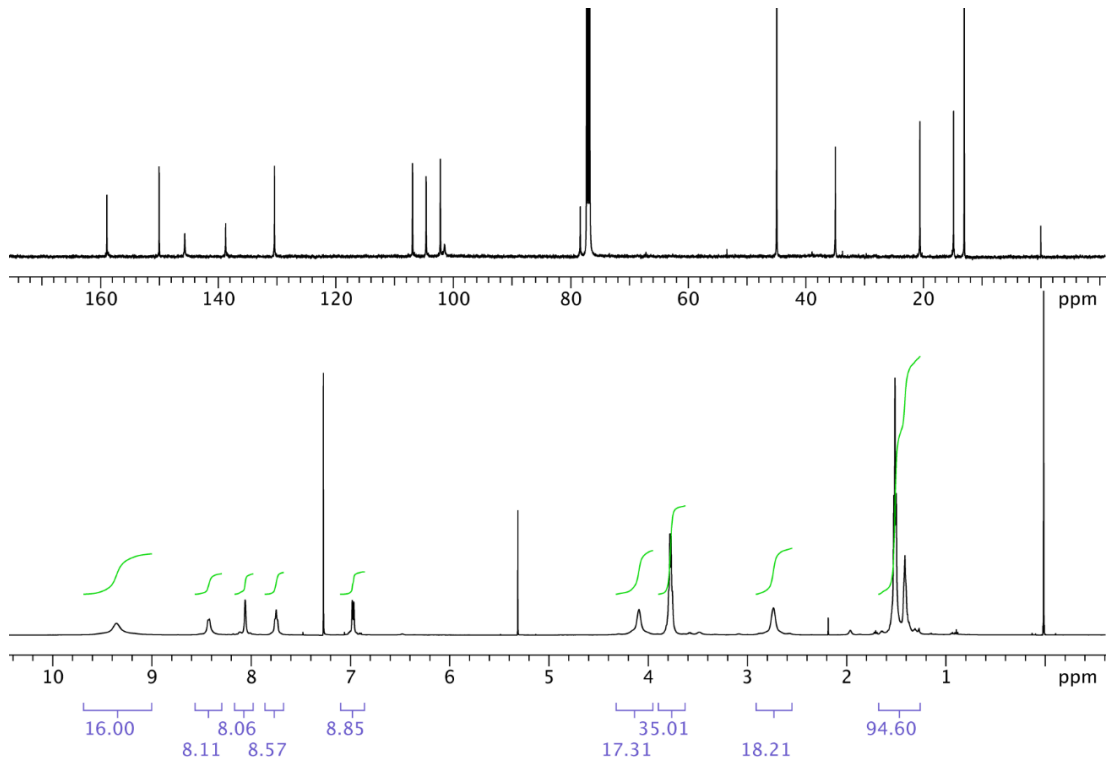
Şekil A.55 : 9Ni bileşiğinin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu.



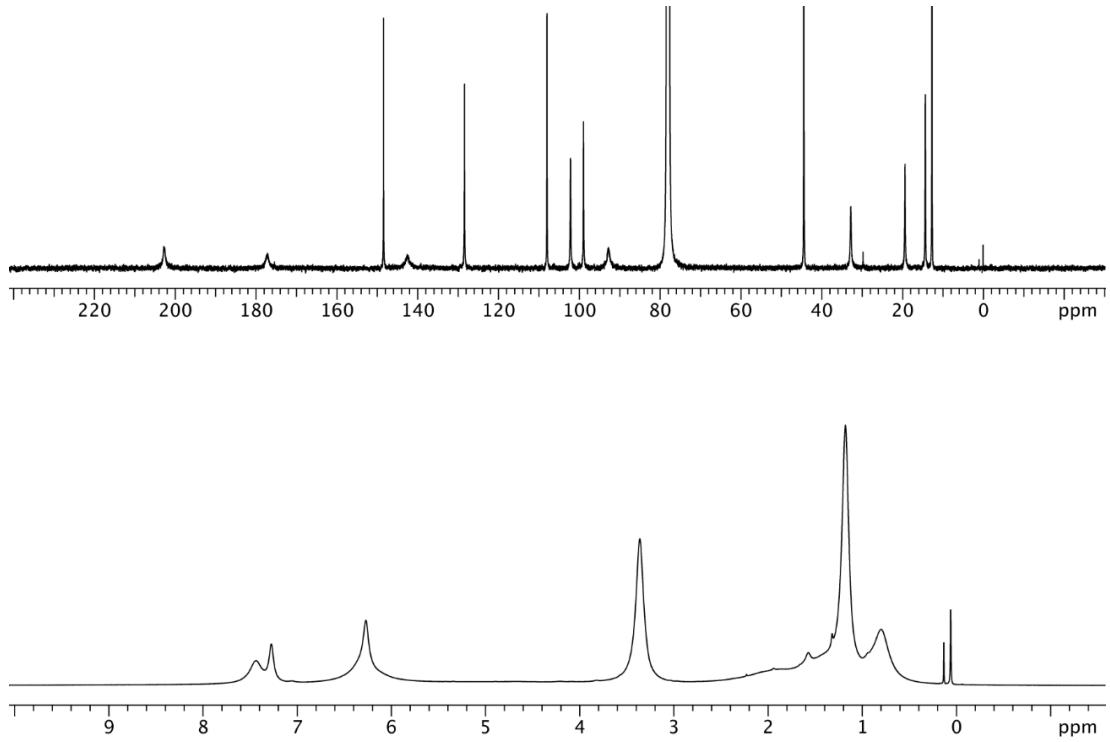
Şekil A.56 : 9NiQ bileşiğinin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu.



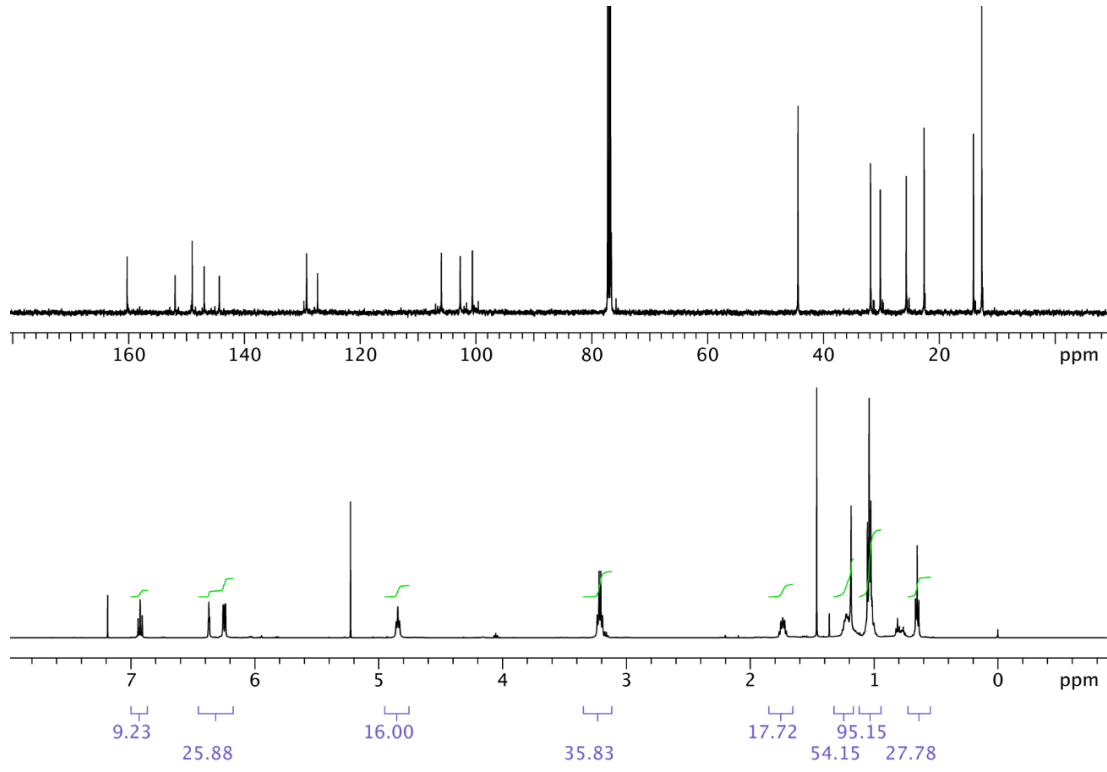
Şekil A.57 : 9Mg bileşiğinin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu.



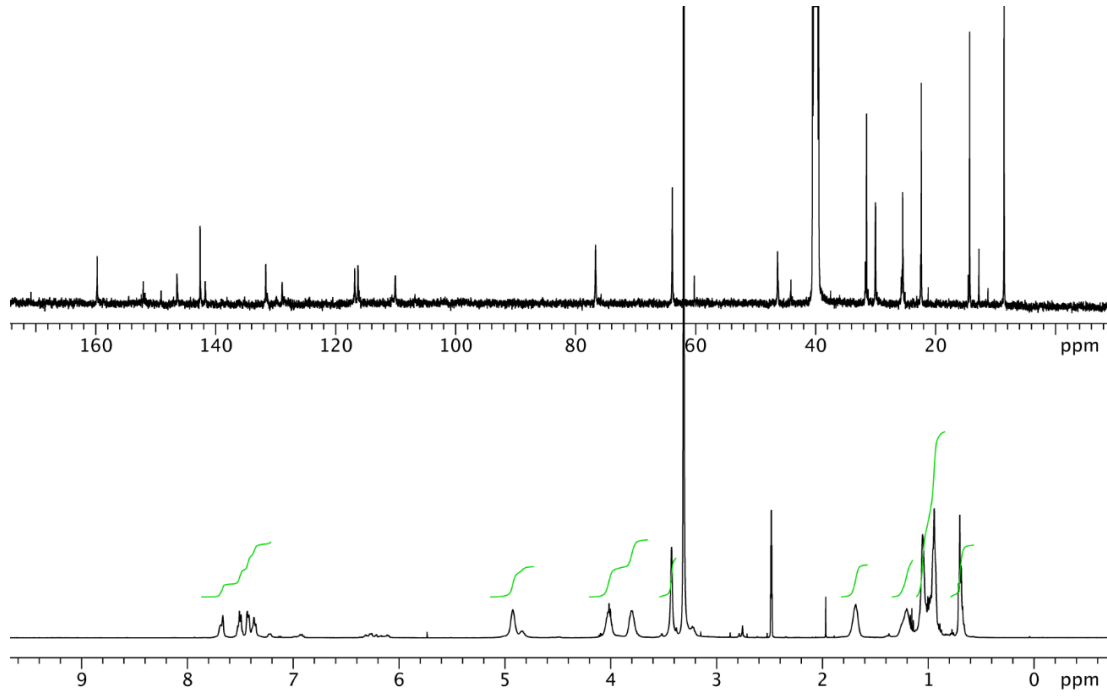
Şekil A.58 : 9Co bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



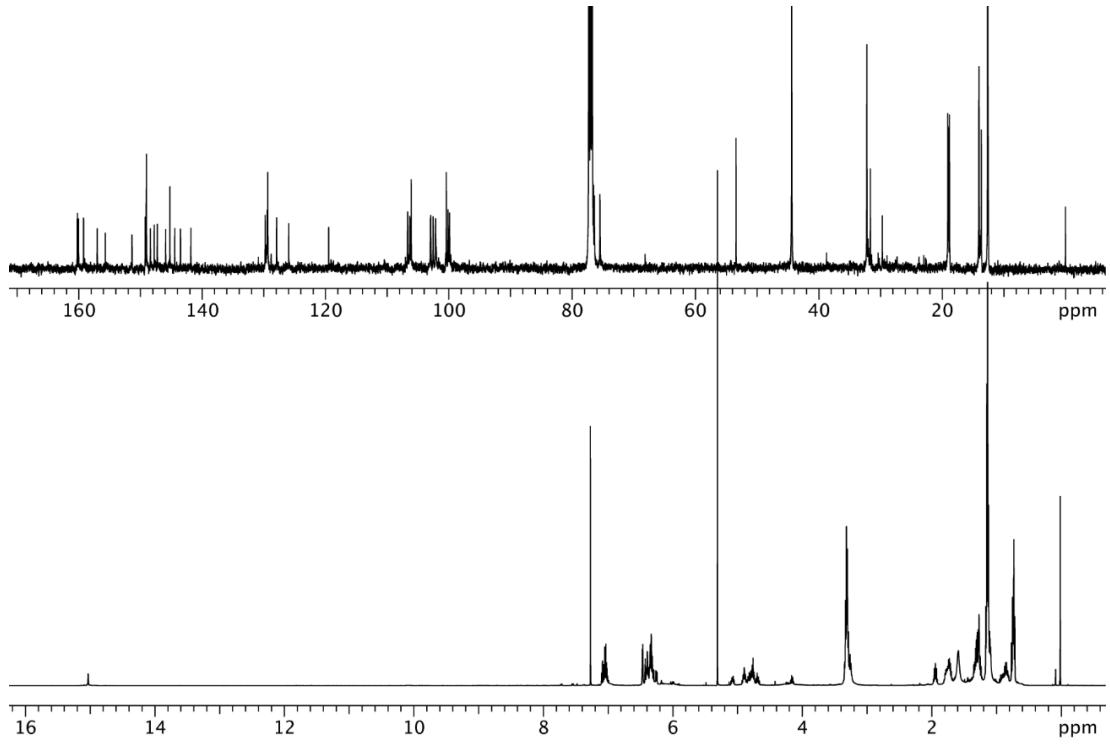
Şekil A.59 : 9Mn bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



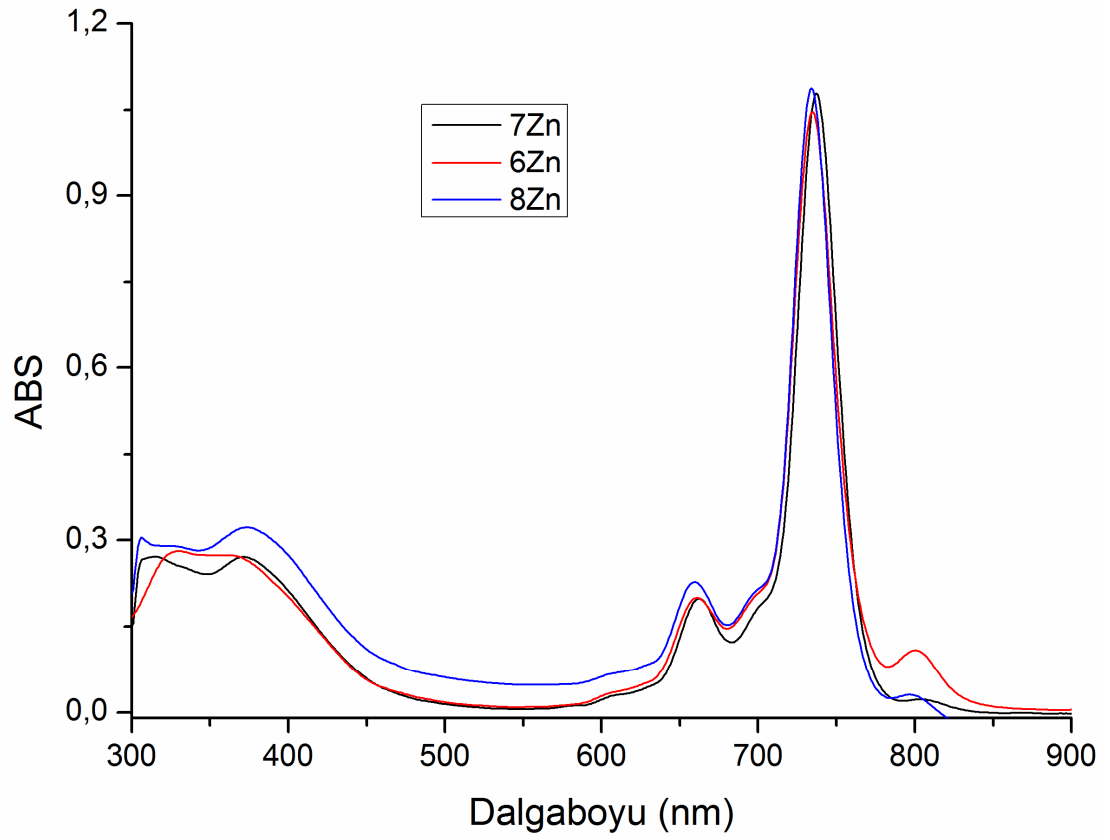
Şekil A.60 : 10Zn bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



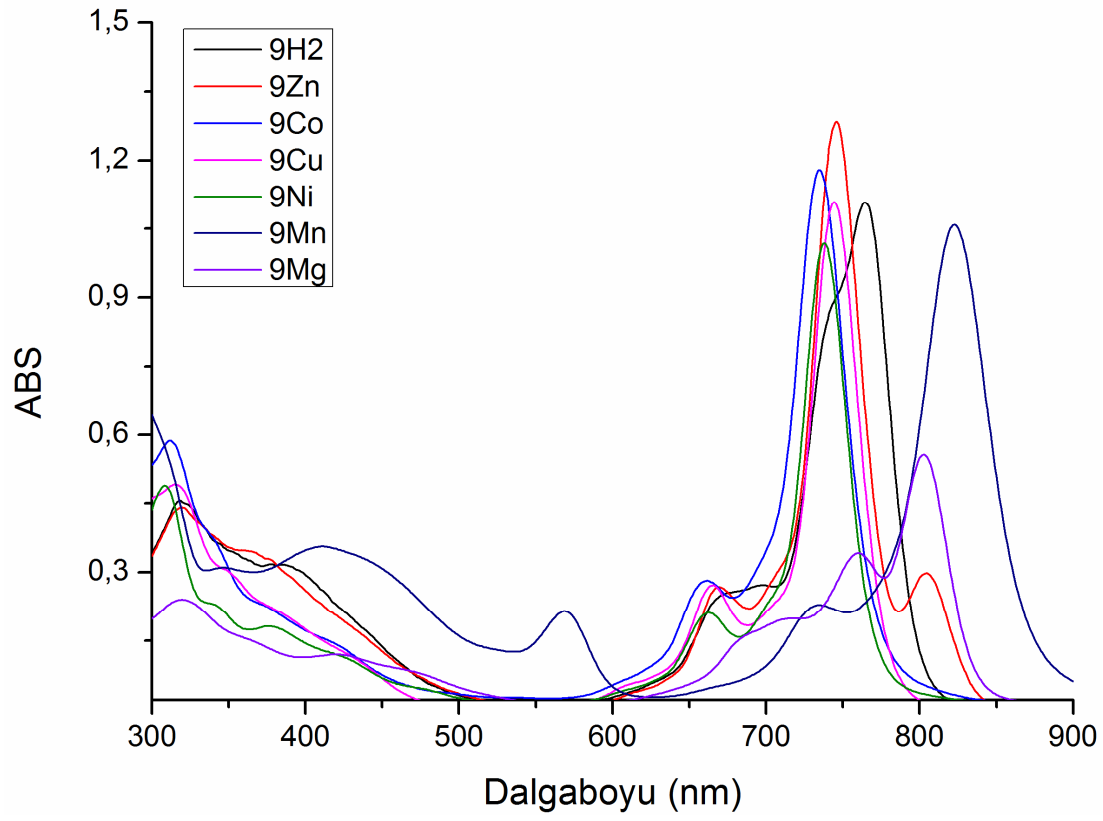
Şekil A.61 : 10ZnQ bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



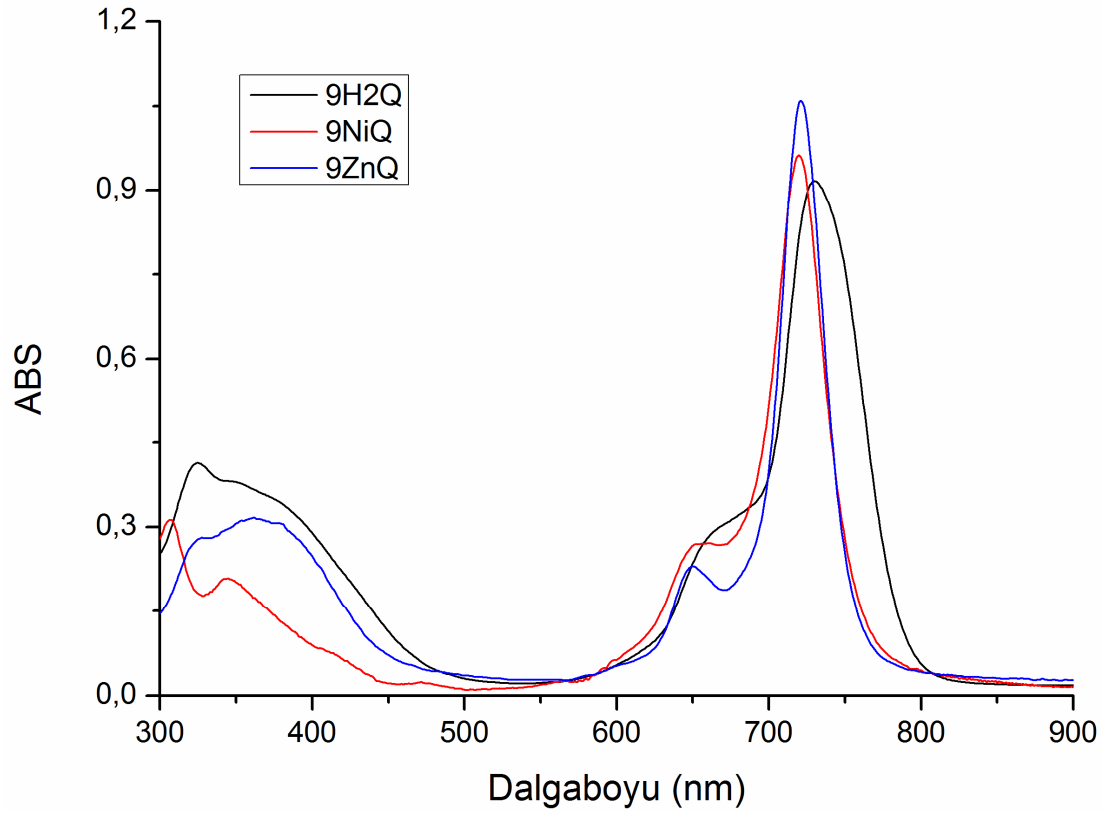
Şekil A.62 : 9Zn.HCl bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu.



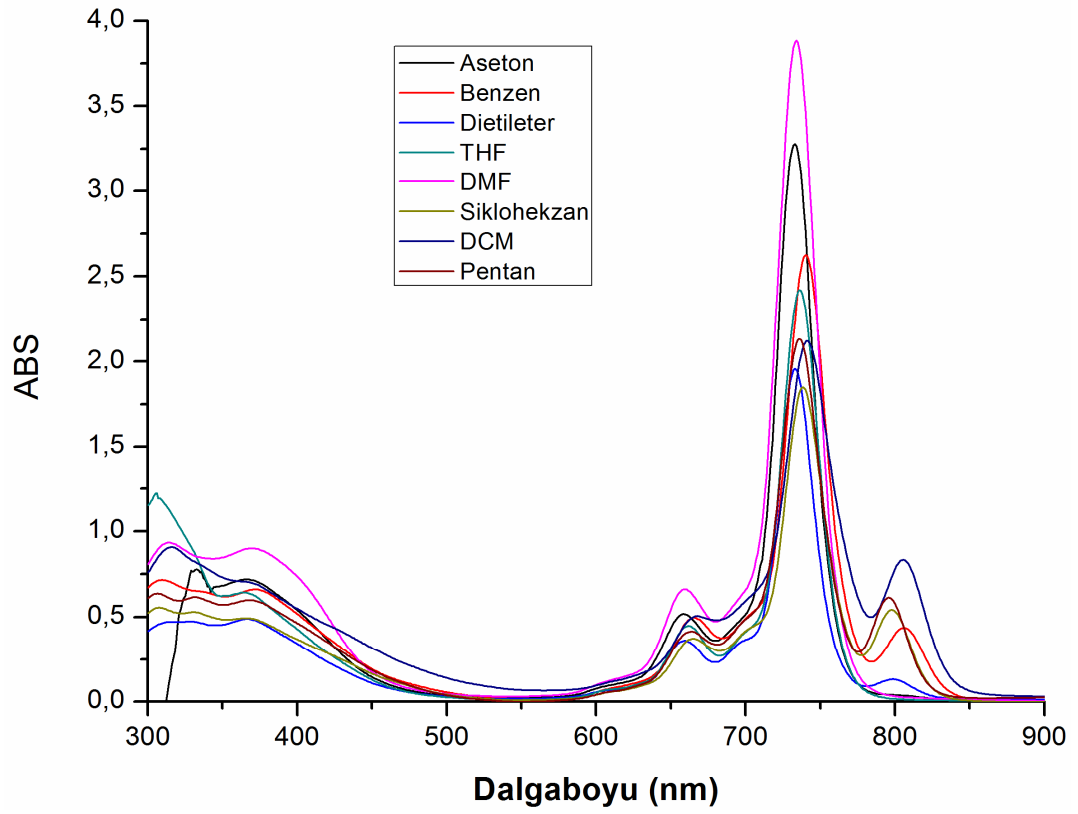
Şekil A.63 : 6Zn, 7Zn ve 8Zn komplekslerinin CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu.



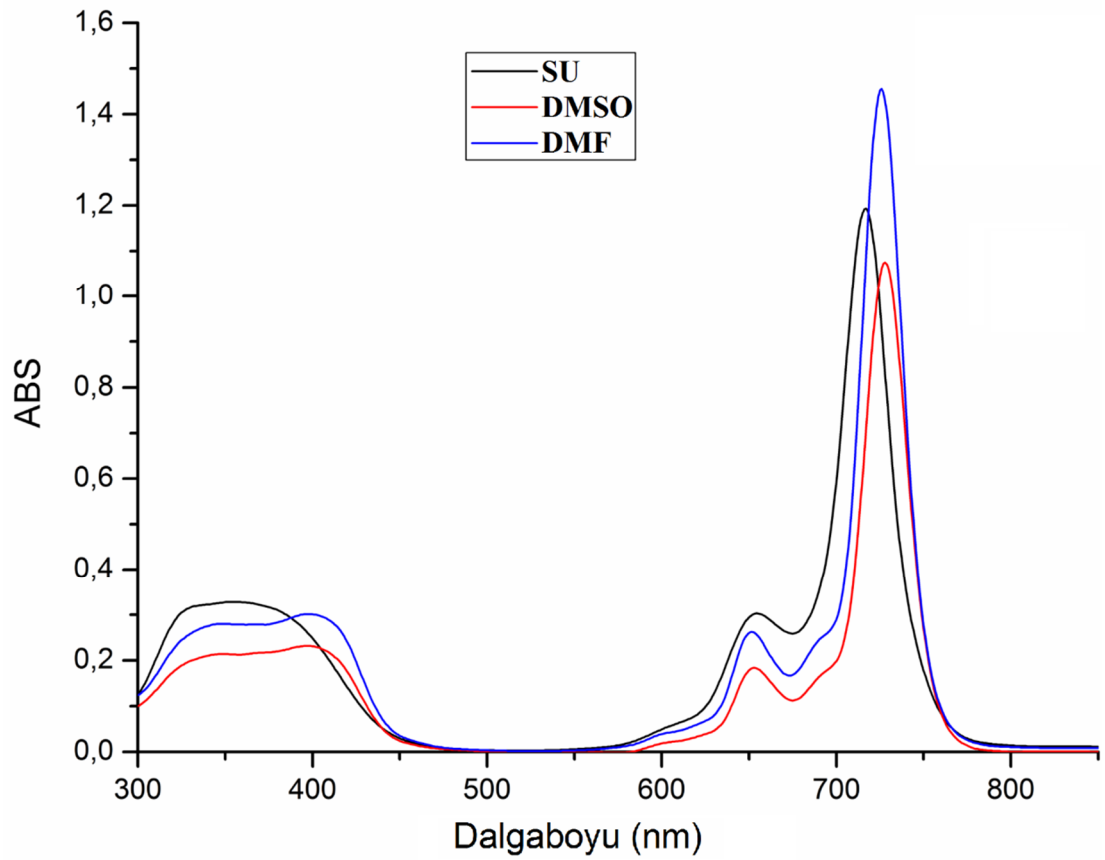
Şekil A.64 : 9 türevi ftalosiyanın komplekslerinin CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu.



Şekil A.65 : 9ZnQ, 9NiQ ve 9H2Q komplekslerinin sudaki UV-Vis spektrumu.



Şekil A.66 : 10Zn kompleksinin değişik çözücülerdeki UV-Vis spektrumu.



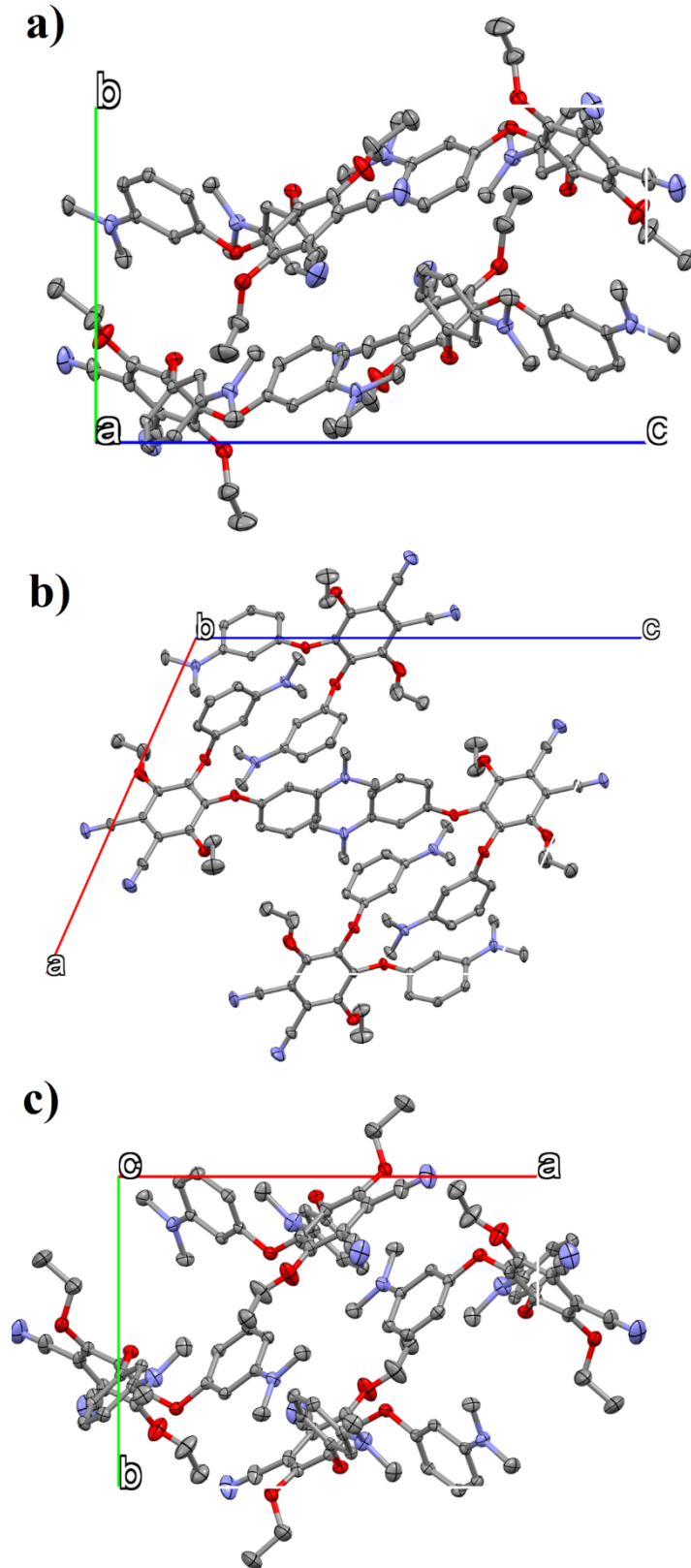
Şekil A.67 : 10ZnQ kompleksinin değişik çözücülerdeki UV-Vis spektrumu.

	8	9
Kimyasal Formül	C ₂₈ H ₃₀ N ₄ O ₄	C ₁₄₄ H ₁₈₆ N ₁₆ O ₁₆
Formül ağırlığı(g/mol)	486,56	598,77
T(K)	298	100
$\lambda(\text{\AA})$	0,71073	0,71073
Kristal sistemi	Monoklinik	Ortorombik
Uzay grubu	P 21/n	Pbca
Birim hücre boyutları: ($\text{\AA}$, °)		
a	15,404(3)	16,6789(15)
b	10,4278(19)	13,7380(13)
c	18,651(3)	28,765(3)
α	90	90
β	113,893(5)	90
γ	90	90
V($\text{\AA}^3$)	2739,4(9)	6591,1(10)
Z	4	8
ρ (g cm ⁻³)	1,18	1,207
Kristal boyutları (mm)	0,08x0,12x0,2	0,1x0,21x0,25
θ aralığı(°)	2,60 – 22,996	2,63 – 27,589
R1, wR2 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0,0611	0,0491
	0,1813	0,1304
GOF on F ²	1,042	1,026
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e $\text{\AA}^{-3}$)	0,26/-0,24	0,787/-0,211

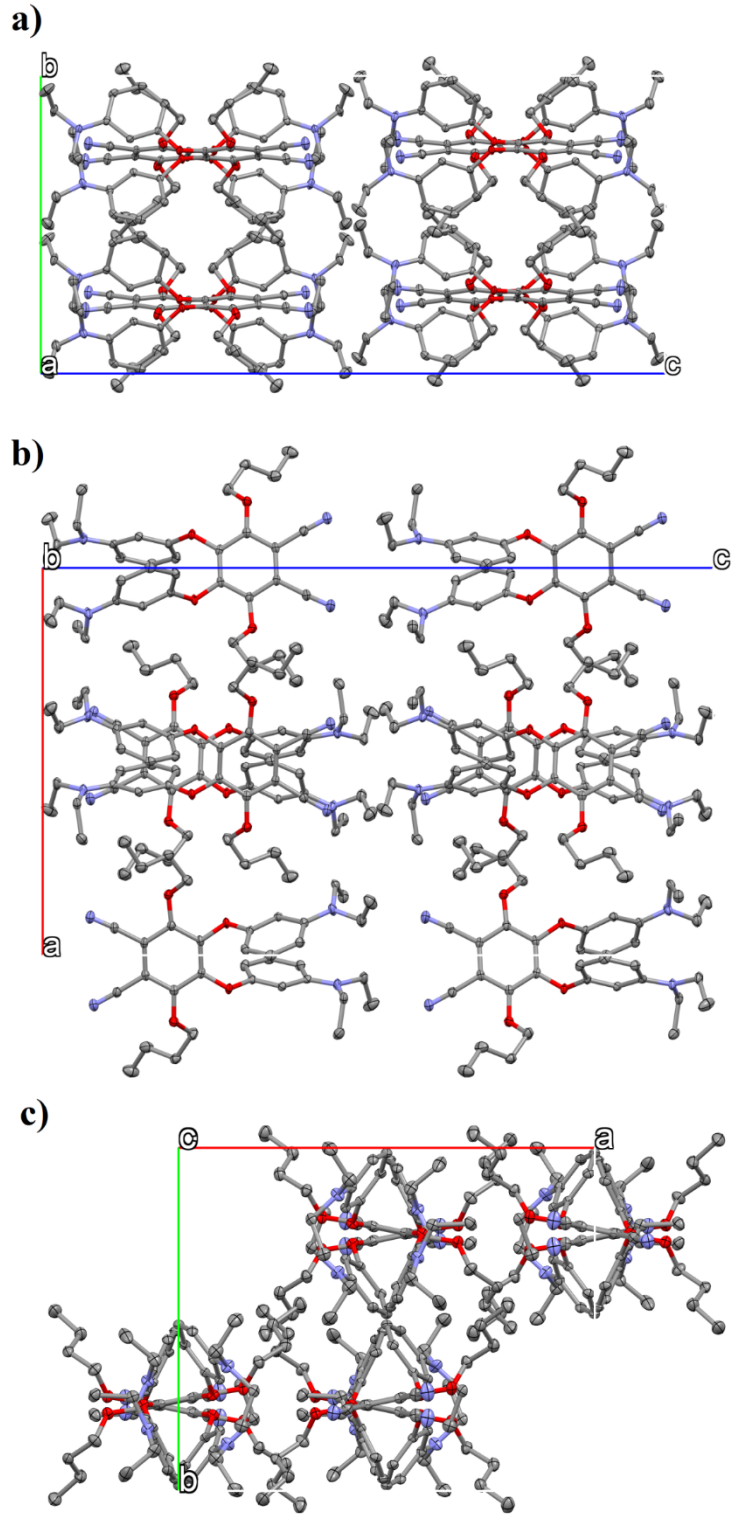
Şekil A.68 : 8 ve 9 bileşiklerinin kristal verileri.

	9H2	9Ni	9Zn	8Zn
Kimyasal Formül	C ₁₄₄ H ₁₈₆ N ₁₆ O ₁₆	C ₁₄₄ H ₁₈₆ N ₁₆ O ₁₆	C ₁₄₉ H ₁₈₉ N ₁₇ O ₁₆	C ₁₃₀ H ₁₄₀ N ₁₆ O ₂₀
Formül ağırlığı(g/mol)	2397,10	2453,77	2359,6	2311,98
T(K)	100	100	100	100
$\lambda(\text{\AA})$	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Kristal sistemi	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik
Uzay grubu	P-1	P-1	P-1	P-1
Birim hücre boyutları: ($\text{\AA}$, °)				
a	12,9403(19)	12,7781(8)	18,5071	11,9709(12)
b	14,291(2)	12,8706(8)	18,6058	14,0179(14)
c	19,695(3)	22,3757(14)	21,9118	19,2120(2)
α	77,103(4)	84,066(19)	74,879	78,348
β	89,420(4)	85,736(2)	69,047	81,566
γ	67,505(4)	64,22(18)	75,635	71,627
V($\text{\AA}^3$)	3268,7(8)	3294,2(4)	6701,17	2984,59
Z	1	1	2	1
ρ (g cm ⁻³)	1,218	1,237	1,259	1,32
Kristal boyutları (mm)	0,05x0,09x0,15	0,06x0,11x0,22	0,06x0,07x0,3	0,06x0,08x0,11
θ aralığı(°)	2,60 - 25,408	2,63 - 25,403	2,51 to 25,396	2,32 to 25,431
R1, wR2 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0,0590	0,0491	0,0565	0,0533
	0,1659	0,1313	0,1257	0,1225
GOF on F ²	0,988	1,034	1,005	0,979
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e $\text{\AA}^{-3}$)	0,61/-0,33	0,825/-0,423	0,955/-0,549	0,43/-0,359

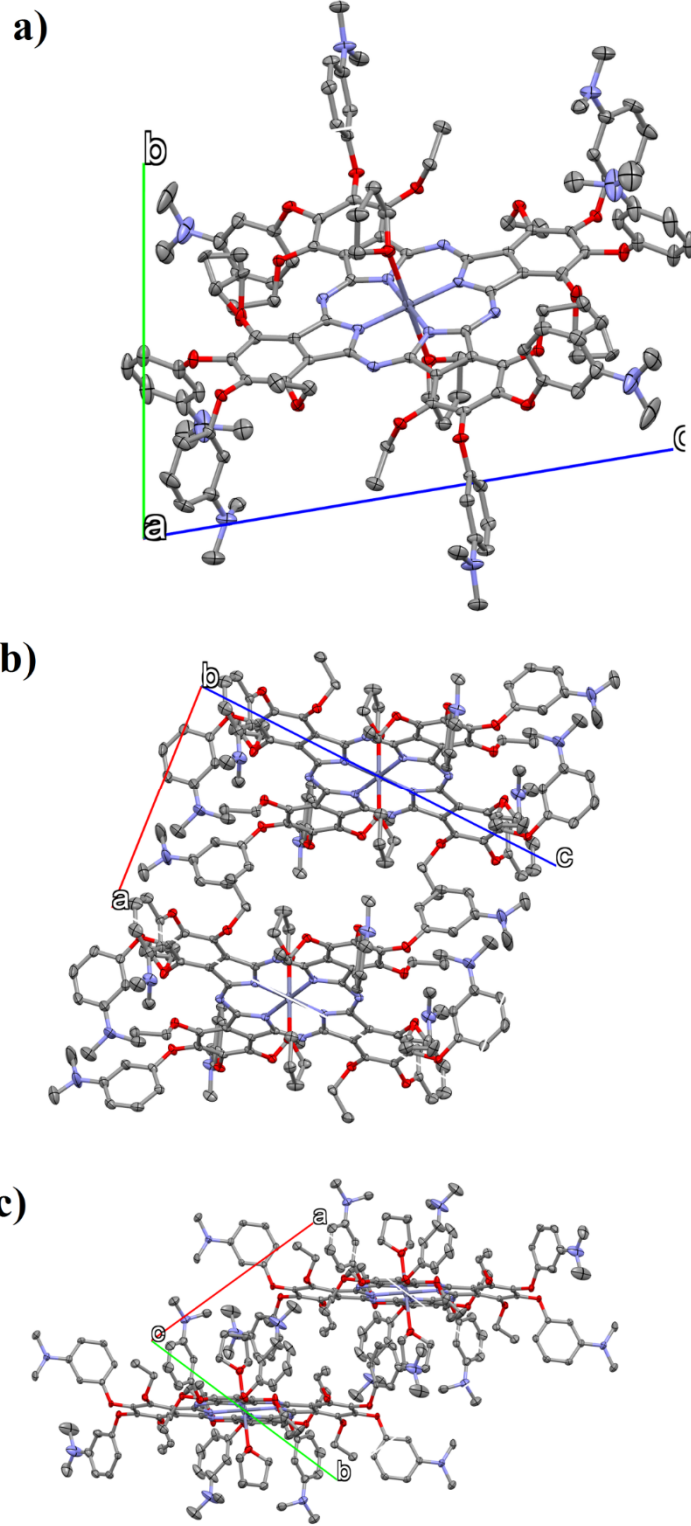
Şekil A.69 : 8Zn 9H2, 9Ni ve 9Zn bileşiklerinin kristal verileri.



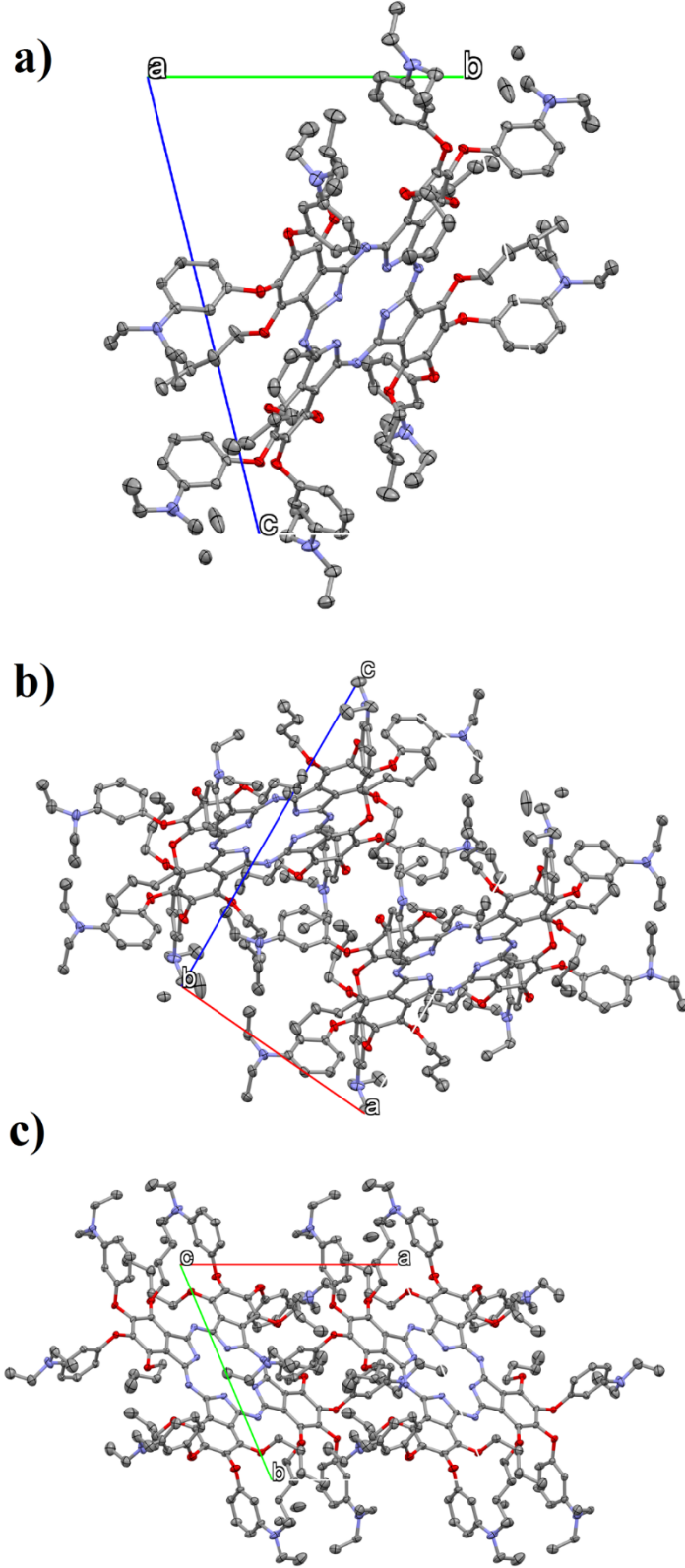
Şekil A.70 : 8 bileşiğinin birim hücresinin a, b ve c eksenine doğrultusunda görünümü.



Şekil A.71 : 9 bileşiğinin birim hücresinin a, b ve c eksenî doğrultusunda görünümü.

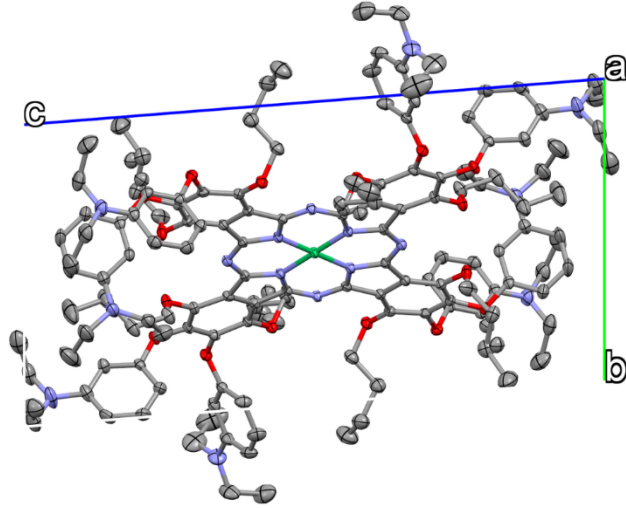


Şekil A.72 : **8Zn** bileşiğinin birim hücresinin a, b ve c eksenine doğrultusunda görünümü.

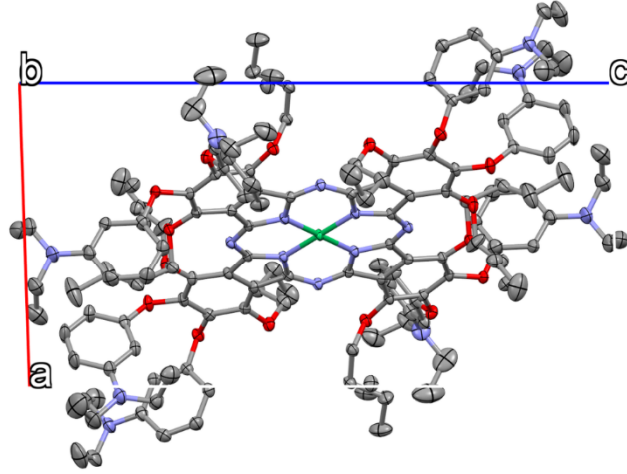


Şekil A.73 : 9H2 bileşiğinin birim hücresinin a, b ve c eksenine doğrultusunda görünümü.

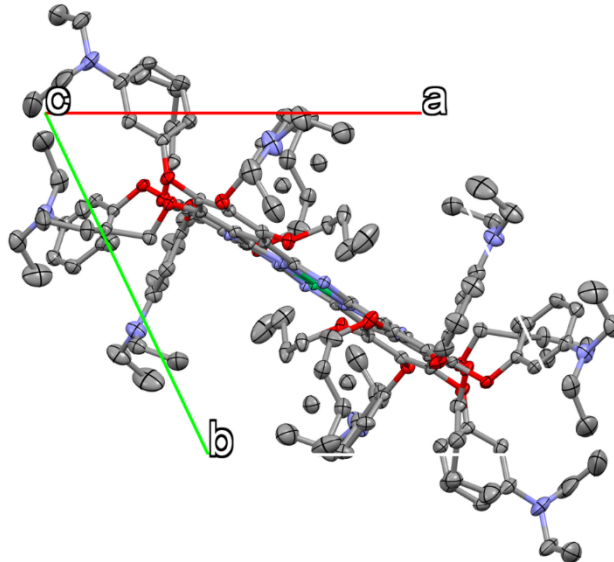
a)



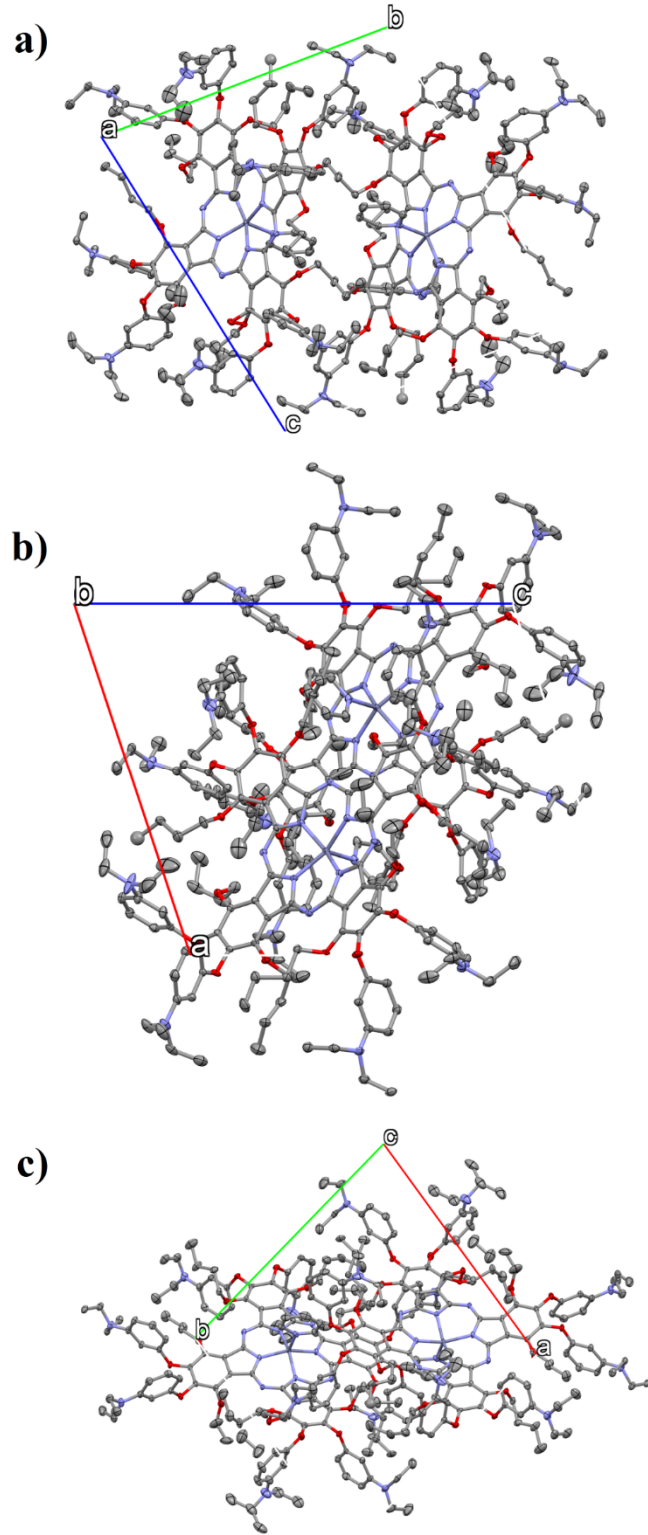
b)



c)



Şekil A.74 : 9Ni bileşiğinin birim hücrenin a, b ve c eksenine doğrultusunda görünümü.



Şekil A.75 : 9Zn bileşiğinin birim hücresinin a, b ve c eksenini doğrultusunda görünümü.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Armağan ATSAY
Doğum Tarihi ve Yeri : Biga 02.10.1982
E-posta : aatsay@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2005, Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği
- **Yükseklisans** : 2009, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Atsay A., Gül A., Koçak, M. B., 2014.** A new hexadeca substituted non-aggregating zinc phthalocyanine, *Dyes and Pigments*, 177-183.
- **Atsay A., Gül A., Koçak, M. B., 2010.** A New substitution pattern on Phthalocyanines: Three different substituent on each benzo group, 3rd EuCheMS Chemistry Congress, Nürnberg, Germany.
- **Atsay A., Gül A., Koçak, M. B., 2011.** İki Farklı Grupla Hegzadeka Sübstitüe Yeni Bir Ftalosiyanin Sentezi Ve Karakterizasyonu, 25. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, Türkiye.
- **Atsay A., Gül A., Koçak, M. B., 2011.** Solvent Effects on the UV-Vis Spectra of a Zinc Phthalocyanine Fully Substituted with Amphiphilic Groups, 14th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes, Helsinki, Finland
- **Atsay A., Tekin A., Gül A., Koçak, M. B., 2014.** An Experimental and Theoretical Study of a Hexadeca-substituted Zinc Phthalocyanine, International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines-8, İstanbul, Türkiye.

