

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NAFTOKSİ VEYA KİNOLİNOKSİ GRUPLARI İÇEREN YENİ HEGZADEKA
SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER**

DOKTORA TEZİ

Özge KURT

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

TEMMUZ 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NAFTOKSİ VEYA KİNOLİNOKSİ GRUPLARI İÇEREN YENİ HEGZADEKA
SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER**

DOKTORA TEZİ

**Özge KURT
(509092226)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK

TEMMUZ 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509092226 numaralı Doktora Öğrencisi **Özge KURT**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“NAFTOKSİ VEYA KİNOLİNOKSİ GRUPLARI İÇEREN YENİ HEGZADEKA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

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

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tülay BAL
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **10 Haziran 2015**
Savunma Tarihi : **02 Temmuz 2015**

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim boyunca bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkanı sağlayan, her konuda desteğini benden esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK'a,

Gerek tez çalışmalarında gerekse öğrencilik hayatımda bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR, Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Ozan Sanlı ŞENTÜRK, Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Doç. Dr. Hatice AKIN DİNÇER, Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Dr. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Dr. H. Yasemin YENİLMEZ, Dr. Hande R. P. KARAOĞLU, Dr. Altuğ Mert SEVİM, Uzman Dr. Barbaros AKKURT, Dr. Şennur ÖZÇELİK, Armağan ATSAY ve İlgin NAR'a,

Tez çalışmalarım sırasında yardımını benden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya,

Tek kristal analizini yapan ve deneysel çalışmalarım süresince bana her konuda destek olan Kerem KAYA'ya,

Desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen ve bugünlerimi borçlu olduğum canım annem Jale KURT, babam Ali Cengiz KURT, ağabeyim Özgür KURT, bana ablam kadar yakın Senem KURT ve biricik yeğenim Levin KURT'a

Sonsuz teşekkürler...

Bu çalışma TÜBİTAK 109T163 no'lu proje ve İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Temmuz 2015

Özge Kurt
(Yüksek Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Ftalosiyanınların Keşfi ve Tarihçesi	3
2.2 Ftalosiyanınların Yapısı ve Numaralandırılması.....	4
2.3 Ftalosiyanınların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	8
2.4 Ftalosiyanınların Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi	10
2.4.1 Ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları.....	10
2.4.2 Ftalosiyanınların IR spektrumları	12
2.4.3 Ftalosiyanınların NMR spektrumları	12
2.4.4 Ftalosiyanınların kütle spektrumları	12
2.5 Ftalosiyanınlarında Agregasyon ve Çözünürlük	13
2.6 Ftalosiyanınların Genel Sentez Yöntemleri	14
2.6.1 Sübstitüe olmamış ftalosiyanınlar	15
2.6.1.1 Metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) sentezi	15
2.6.1.2 Metalli ftalosiyanın (MPc) sentezi	16
2.6.2 Sübstitüe olmuş ftalosiyanınlar	17
2.6.2.1 Tetrasübstitüe ftalosiyanınlar	17
2.6.2.2 Oktasübstitüe ftalosiyanınlar.....	19
2.6.2.3 Hegzadeka sübstitüe ftalosiyanınlar.....	21
2.6.3 Asimetrik sübstitüe ftalosiyanınların sentezi	23
2.7 Ftalosiyanınların Saflaştırılması.....	25
2.8 Ftalosiyanınların Başlıca Kullanım Alanları	26
2.8.1 Boyar madde ve pigment	26
2.8.2 Katalizör.....	27
2.8.3 Sıvı kristal	28
2.8.4 Optik veri depolama.....	29
2.8.5 Elektrokromik görüntüleme	30
2.8.6 Kimyasal sensör	31
2.8.7 Nonlineer optik cihazlar.....	31
2.8.8 Tıbbi uygulamalar	32
2.8.8.1 Fotodinamik terapi (PDT).....	32
2.8.8.2 Floresans biyo görüntüleme	36
2.8.8.3 Bor nötron yakalama terapisi (BNCT).....	38

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	41
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE KİMYASALLAR	45
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	45
4.2 Kullanılan Kimyasallar.....	45
5. DENEYSEL KISIM	47
5.1 3,6-dihidroksi-4,5-dikloroftalonitril Sentezi [110].....	47
5.2 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (1) Sentezi [111].....	47
5.3 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakis(hekziloksi)-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakloro-ftalosiyanimato çinko (II) (2) Sentezi [112]	48
5.4 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakloro-ftalosiyanim (3) Sentezi [112].....	48
5.5 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (4) Sentezi [112] ..	49
5.6 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato çinko (II) (5) Sentezi [112]	50
5.7 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato kobalt (II) (6) Sentezi [113]	51
5.8 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato bakır (II) (7) Sentezi [113]	52
5.9 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato mangan (III) klorür (8) Sentezi [113].....	53
5.10 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato indiyum (III) klorür (9) Sentezi [113].....	54
5.11 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanim (10) Sentezi [112].....	55
5.12 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (11) Sentezi	55
5.13 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato çinko (II) (12) Sentezi	56
5.14 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato kobalt (II) (13) Sentezi	57
5.15 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato bakır (II) (14) Sentezi.....	58
5.16 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanim (15) Sentezi	59
5.17 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (16) Sentezi	60
5.18 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato çinko(II) (17) sentezi.....	61
5.19 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(1-metil-kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato çinko(II) tetraiyodür (18) sentezi	62
5.20 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato mangan (III) klorür (19) sentezi	62

5.21 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)- tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato indiyum (III) klorür (20) sentezi	63
5.22 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)- tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyenin (21) sentezi...	64
5.23 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (22) Sentezi [114]....	65
5.24 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25- oktakishekziloksiftalosiyeninato çinko(II) (23) sentezi [114]	66
5.25 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25- oktakishekziloksiftalosiyeninato çinko(II) oktaiyadür (24) sentezi [114]	66
5.26 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25- oktakishekziloksiftalosiyeninato mangan (III) klorür (25) sentezi	67
5.27 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25- oktakishekziloksiftalosiyenin (26) sentezi	68
6. SONUÇ VE YORUMLAR	71
6.1 Dikloroftalonitril ve Buna Ait Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	72
6.2 2-naftol Bağlı Ftalonitriller ve Bunlara Ait Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	76
6.3 6-hidroksikinolin Bağlı Ftalonitriller ve Bunlara Ait Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	86
6.4 Kloro ve Naftoksi Grupları İçeren Ftalosiyeninlerin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi	93
6.5 Kloro ve Naftoksi Grupları İçeren Ftalosiyeninlerin Voltametrik Özelliklerinin İncelenmesi	96
6.6 Kloro ve Naftoksi Grupları İçeren Ftalosiyeninlerin Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	100
6.7 Kinolinoksi Grupları İçeren ZnPc (23) ve QZnPc (24) Ftalosiyeninlerinin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi	104
6.8 Sonuç	108
KAYNAKLAR	111
EKLER.....	121
ÖZGEÇMİŞ.....	179

KISALTMALAR

KOH	: Potasyum Hidroksit
TBAB	: Tetrabutylamonyumbromür
PDT	: Fotodinamik Terapi
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: N,N-Dimetilformamid
P	: Porfirin
Pc	: Ftalosiyanin
ZnPc	: Çinko ftalosiyanin
MPc	: Metalli ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
Li₂Pc	: Lityum ftalosiyanin
Sub-Pc	: Subftalosiyanin
Super-Pc	: Süperftalosiyanin
LnPc₂	: Lantanit Ftalosiyanin
NPc	: Naftoftalosiyanin
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbitali
LUMO	: En düşük boş molekül orbitali
MW	: Mikrodalga
EN	: Erime Noktası
NLO	: Non-lineer optik
BNCT	: Bor nötron yakalama terapisi
LB	: Langmuir-Blodgett
MLCT	: Metalden Liganda Yük Geçişi
LMCT	: Liganddan Metale Yük Geçişi
FT-IR	: Fourier Transform Infra Red
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür
MALDI-TOF	: Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu
¹H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
¹³C NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
CV	: Döngülü voltametri
SWV	: Kare Dalga voltametri
TBAP	: Tetrabutylamonyumperklorat
DNA	: Deoksiribonükleik asit
BSA	: Bovine serum albumin
AO	: Acridine orange
SYBR	: Syber green

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 : 2, 3, 5 ve 10 bileşikleri için absorpsiyon, uyarılma ve emisyon spektrumlarına ait veriler (THF).....	95
Çizelge 6.2 : 6-9 no'lu ftalosiyanin bileşiklerine ait elektrokimyasal parametreler..	96
Çizelge 6.3 : 24 bileşiğinin K_b , K_{sv} ve n değerleri.....	108
Çizelge B.1 : 4 no'lu bileşiğin örnek ve kristal verileri.....	177

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Ftalosiyaninin ilk sentez reaksiyonu.	3
Şekil 2.2 : Tetrapirel türevi makrosiklik bileşikler (a) porfirin, (b) porfirazin, (c) tetrabenzoporfirin ve (d) ftalosiyanin.	4
Şekil 2.3 : Metallsiz ftalosiyanin (a), metalli ftalosiyaninin (b) şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.4 : Ftalosiyanin molekülünün yaygın olarak rastlanılan geometrik yapıları (a) kare düzlem yapı, (b) kare piramit yapı, (c) oktahedral yapı.	6
Şekil 2.5 : Ftalosiyaninlerin az karşılaşılan geometrileri ve örnekleri.	6
Şekil 2.6 : Subftalosiyanin ve süperftalosiyaninlerin yapısı.....	7
Şekil 2.7 : Ftalosiyaninlerin adlandırılmasının şematik gösterimi.	7
Şekil 2.8 : Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerin gösterimi.	8
Şekil 2.9 : (a) α -MPc ve (b) β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi. .	9
Şekil 2.10 : Metalli ve metallsiz Pc'lerin UV absorpsiyon pikleri.	10
Şekil 2.11 : Metalli ftalosiyaninin basitleştirilmiş enerji diyagramı.	11
Şekil 2.12 : Monomerden dimer ve trimer yapıları geçişte gözlenen H ve J tipi agregasyonun şematik gösterimi.	14
Şekil 2.13 : Dilyum ftalosiyaninden MPc sentez şeması.	15
Şekil 2.14 : Metallsiz ftalosiyanin için sentez şeması.	16
Şekil 2.15 : Metalli ftalosiyanin sentez şeması.....	17
Şekil 2.16 : 3-ve 4-süstitüe ftalonitrilden başlanarak tetra süstitüe Pc sentezi.	18
Şekil 2.17 : Tetrasüstitüe ftalosiyaninin yapısal izomerleri.....	19
Şekil 2.18 : Oktasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezine bir örnek.	19
Şekil 2.19 : 4,5-dikloro ftalonitril sentezi sentezi.....	20
Şekil 2.20 : Farklı gruplar taşıyan okta süstitüe ftalosiyaninler.	21
Şekil 2.21 : Hegzadeka süstitüe ftalosiyanin bileşiğine bir örnek.	21
Şekil 2.22 : Suda çözünür hegzadeka süstitüe çinko ftalosiyanin.	22
Şekil 2.23 : Suda çözünür kuaternize hegzadeka süstitüe çinko ftalosiyanin.....	23
Şekil 2.24 : İki farklı ftalonitrilden asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi.....	24
Şekil 2.25 : Subftalosiyanin yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi.....	24
Şekil 2.26 : Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanin örneği.	25
Şekil 2.27 : Ticari olarak kullanılan pigmentler.	27
Şekil 2.28 : Merkaptanların uzaklaştırılmasında verimi arttırmak için farklı bir yolla sentezlenen asimetrik kobalt ftalosiyanin.	28
Şekil 2.29 : Hegzagonal kolon şeklindeki Pc molekülleri.	29
Şekil 2.30 : CD-R arka yüzü ve kesiti.	30
Şekil 2.31 : Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme.....	30
Şekil 2.32 : NLO incelemelerinde kullanılan hegzadekafloroftalosiyanin bileşikleri.	32
Şekil 2.33 : Fotodinamik terapinin uygulanışı.....	33
Şekil 2.34 : Fotoalgılayıcı ve oksijen molekülü arasındaki enerji transferi.	34
Şekil 2.35 : Oksijenin triplet ve singlet haldeki elektron dizilişi.....	34
Şekil 2.36 : Photofrin esaslı bileşenler.	35

Şekil 2.37 : İkinci nesil PDT fotoalgılayıcılarından birkaçı.	36
Şekil 2.38 : Fotoalgılayıcı olarak kullanılan bazı bileşiklerin absorpsiyon ve doku geçirgenliği spektrumunun şematik gösterimi.	36
Şekil 2.39 : La Jolla Blue ticari isimli silisyum (IV) ftalosiyanın.	37
Şekil 2.40 : Suda çözünür bakır sülfotalosiyanın bileşiği.	37
Şekil 2.41 : BNCT şematik gösterimi.	38
Şekil 2.42 : Bor içeren porfirinler.	39
Şekil 5.1 : 3,6-dihidroksi-4,5-dikloroftalonitril sentezi.	47
Şekil 5.2 : 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril sentezi.	47
Şekil 5.3 : 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakloro-ftalosiyanınato çinko(II) sentezi.	48
Şekil 5.4 : 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakloro-ftalosiyanın sentezi.	49
Şekil 5.5 : 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) ftalonitril sentezi.	49
Şekil 5.6 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanınato çinko(II) sentezi.	50
Şekil 5.7 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanınato kobalt (II) sentezi.	51
Şekil 5.8 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanınato bakır (II) sentezi.	52
Şekil 5.9 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanınato mangan (III) klorür sentezi.	53
Şekil 5.10 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanınato indiyum (III) klorür sentezi.	54
Şekil 5.11 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanın sentezi.	55
Şekil 5.12 : 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(naftalen-2-iloksi) ftalonitril sentezi.	56
Şekil 5.13 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanınato çinko (II) sentezi.	57
Şekil 5.14 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanınato kobalt (II) sentezi.	58
Şekil 5.15 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanınato bakır (II) sentezi.	59
Şekil 5.16 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanın sentezi.	60
Şekil 5.17 : 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(kinolin-6-iloksi) ftalonitril sentezi.	60
Şekil 5.18 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanınato çinko (II) sentezi.	61
Şekil 5.19 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(1-metil-kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanınato çinko (II) tetraiyodür sentezi.	62
Şekil 5.20 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanınato mangan (III) klorür sentezi.	63

Şekil 5.21 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato indiyum (III) klorür sentezi.	64
Şekil 5.22 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyenin sentezi... ..	65
Şekil 5.23 : 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(kinolin-6-iloksi) ftalonitril sentezi.....	65
Şekil 5.24 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato çinko (II) sentezi.	66
Şekil 5.25 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(1-metil-kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato çinko (II) oktaiyodür sentezi.	67
Şekil 5.26 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato mangan (III) klorür sentezi.	68
Şekil 5.27 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyenin sentezi.	69
Şekil 6.1 : Tez dahilde sentezlenen dört yeni ftalonitril türevi.....	72
Şekil 6.2 : 2 ve 3 numaralı ftalosiyenin türevlerinin eldesi.	73
Şekil 6.3 : 2 no'lu bileşiğe ait MALDI-TOF kütle spektrumu.	73
Şekil 6.4 : 3 no'lu bileşiğe ait ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	75
Şekil 6.5 : 3 nolu bileşiğin THF içerisinde farklı derişimlerdeki UV-Vis spektrumları: 14 x 10 ⁻⁶ (A), 12 x 10 ⁻⁶ (B), 10 x 10 ⁻⁶ (C), 8 x 10 ⁻⁶ (D), 6 x 10 ⁻⁶ (E) ve 4 x 10 ⁻⁶ (F) mol dm ⁻³	76
Şekil 6.6 : 4 ve 11 numaralı ftalonitril türevinin sentezi.	77
Şekil 6.7 : 4 bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı ile aydınlatılan molekül yapısı..	77
Şekil 6.8 : 4 no'lu bileşiğe ait ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	78
Şekil 6.9 : 4 no'lu ftalonitrilden 5-10 numaralı ftalosiyenin türevlerinin eldesi.	79
Şekil 6.10 : 5-10 bileşiklerinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumları.	80
Şekil 6.11 : 5-10 bileşiklerine ait izomer yapıları.....	81
Şekil 6.12 : 11 no'lu bileşiğe ait ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).	83
Şekil 6.13 : 11 no'lu bileşiğe ait ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).	83
Şekil 6.14 : 11 no'lu ftalonitrilden 12-15 no'lu ftalosiyeninlerin eldesi.	84
Şekil 6.15 : 12-15 bileşiklerinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumları.	85
Şekil 6.16 : 14 nolu bileşiğin THF içinde farklı derişimlerdeki UV-Vis spektrumu.	85
Şekil 6.17 : 16 ve 22 no'lu bileşikler için sentez şeması.	86
Şekil 6.18 : 16 ve 22 no'lu bileşiklerin DMSO-d ₆ çekilen ¹ H NMR spektrumu.....	87
Şekil 6.19 : 16 no'lu ftalonitrilden 17, 19-21 no'lu ftalosiyeninlerin eldesi.	89
Şekil 6.20 : 17-21 no'lu ftalosiyeninlerin THF içerisindeki UV-Vis spektrumları... ..	90
Şekil 6.21 : 22 no'lu ftalonitrilden 23, 25 ve 26 no'lu ftalosiyeninlerin eldesi.....	91
Şekil 6.22 : 23 no'lu bileşiğin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumu (iç grafik: piridin ilave edilerek çekilen absorpsiyon grafiği).....	92
Şekil 6.23 : 24 no'lu bileşiğin su içerisinde farklı derişimlerdeki UV-Vis spektrumları: 14 x 10 ⁻⁶ (A), 12 x 10 ⁻⁶ (B), 10 x 10 ⁻⁶ (C), 8 x 10 ⁻⁶ (D), 6 x 10 ⁻⁶ (E) ve 4 x 10 ⁻⁶ (F) mol dm ⁻³	93
Şekil 6.24 : 2 ve 5 bileşiklerinin THF içindeki uyarılma ve emisyon spektrumları (Uyarılma dalgaboyu=660 nm, konsantrasyon=1,0x10 ⁻⁶ M).....	94
Şekil 6.25 : 3 ve 10 bileşiklerinin THF içindeki uyarılma ve emisyon spektrumları (Uyarılma dalgaboyu=675 nm, konsantrasyon=1,0x10 ⁻⁶ M).....	94
Şekil 6.26 : 2, 5, 2-naftol ve 2 ile 2-naftolün karışımına ait uyarılma ve emisyon spektrumları.....	95
Şekil 6.27 : 6 no'lu kobalt ftalosiyenin (a) CV ve (b) SWV diyagramları.....	97

Şekil 6.28 :	7 no'lu bakır ftalosiyanınin (a) CV ve (b) SWV diyagramları.....	98
Şekil 6.29 :	8 no'lu mangan ftalosiyanınin klorür CV ve SWV diyagramları.....	99
Şekil 6.30 :	9 no'lu indiyum ftalosiyanınin klorür'ün CV diyagramı.	99
Şekil 6.31 :	6'nın spektroeletrokimyası. (a) $E_{app} = -0.40$ V. (b) $E_{app} = -1.40$ V. (c) $E_{app} = 0.75$ V (iç grafik: 1.10 V). (d) kromatisite diyagramı: $\square$: $[Co^{II}Pc^{-2}]$, $\circ$: $[Co^IPc^{-2}]^{-1}$, $\triangle$: $[Co^IPc^{-3}]^{-2}$, $\star$: $[Co^{III}Pc^{-2}]^{+1}$	101
Şekil 6.32 :	7'nin spektroeletrokimyası. a) $E_{app} = -0.75$ V. b) $E_{app} = -1.30$ V. c) $E_{app} = 0.75$ V. d) kromatisite diyagramı $\square$: $[Cu^{II}Pc^{-2}]$, $\circ$: $[Cu^{II}Pc^{-3}]^{-1}$; $\triangle$: $[Cu^{II}Pc^{-4}]^{-2}$; $\star$: $[Cu^{II}Pc^{-1}]^{+1}$	102
Şekil 6.33 :	8'in spektroeletrokimyası a) $E_{app} = -0.30$ V. b) $E_{app} = -1.10$ V. c) $E_{app} = 1.10$ V. d) kromatisite diyagramı: $\square$: $[Cl-Mn^{III}Pc^{-2}]$, $\circ$: $[Cl-Mn^{II}Pc^{-2}]^{-1}$; $\triangle$: $[Cl-Mn^IPc^{-3}]^{-2}$; $\star$: $[Cl-Mn^{III}Pc^{-1}]^{+1}$	103
Şekil 6.34 :	9'un spektroeletrokimyası a) $E_{app} = -0.70$ V. b) $E_{app} = -1.20$ V. c) $E_{app} = 1.00$ V. d) kromatisite diyagramı: $\square$: $[Cl-In^{III}Pc^{-2}]$, $\circ$: $[Cl-In^{III}Pc^{-3}]^{-1}$; $\triangle$: $[Cl-In^{III}Pc^{-4}]^{-2}$; $\star$: $[Cl-In^{III}Pc^{-1}]^{+1}$	104
Şekil 6.35 :	23 ve 24 no'lu bileşiklerin uyarılma ve emisyon spektrumları (Çözücü 23 için THF, 24 için su, uyarılma dalgaboyu = 23 için 650 nm, 24 için 655 nm, konsantrasyon = $1,0 \times 10^{-6}$ M).	105
Şekil 6.36 :	24 no'lu bileşiğin sulu ortamda DNA ilavesiyle elde edilen floresans emisyon spektrumu (iç grafik: K_b hesabı için çizilen grafik).....	106
Şekil 6.37 :	24 no'lu bileşiğin sulu ortamda BSA ilavesiyle elde edilen floresans emisyon spektrumu (iç grafik: K_b hesabı için çizilen grafik).....	106
Şekil 6.38 :	SYBR-DNA karışımına 24 no'lu bileşiğin sulu çözeltisi ilave edilerek alınan floresans emisyon spektrumu (iç grafik: K_{sv} hesabı için çizilen grafik).	107
Şekil 6.39 :	AO-BSA karışımına 24 no'lu bileşiğin sulu çözeltisi ilave edilerek alınan floresans emisyon spektrumu (iç grafik: K_{sv} hesabı için çizilen grafik).	108
Şekil A.1 :	2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	122
Şekil A.2 :	2 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$).....	122
Şekil A.3 :	2 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$).....	123
Şekil A.4 :	2 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	123
Şekil A.5 :	2 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (MeOH).	124
Şekil A.6 :	3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	124
Şekil A.7 :	3 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$).....	125
Şekil A.8 :	3 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$).....	125
Şekil A.9 :	3 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	126
Şekil A.10 :	3 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).....	126
Şekil A.11 :	4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	127
Şekil A.12 :	4 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$).....	127
Şekil A.13 :	4 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$).....	128
Şekil A.14 :	4 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	128
Şekil A.15 :	4 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).	129
Şekil A.16 :	5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	129
Şekil A.17 :	5 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$).....	130
Şekil A.18 :	5 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$).....	130
Şekil A.19 :	5 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	131
Şekil A.20 :	5 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).	131
Şekil A.21 :	6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	132

Şekil A.22 : 6 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	132
Şekil A.23 : 6 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.	133
Şekil A.24 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	133
Şekil A.25 : 7 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	134
Şekil A.26 : 7 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl ₃).....	134
Şekil A.27 : 8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	135
Şekil A.28 : 8 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	135
Şekil A.29 : 8 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).....	136
Şekil A.30 : 9 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	136
Şekil A.31 : 9 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	137
Şekil A.32 : 9 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	137
Şekil A.33 : 9 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	138
Şekil A.34 : 9 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).....	138
Şekil A.35 : 10 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	139
Şekil A.36 : 10 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	139
Şekil A.37 : 10 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	140
Şekil A.38 : 10 bileşiğine ait MALDI-TOF spektrumu.....	140
Şekil A.39 : 10 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).....	141
Şekil A.40 : 11 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	141
Şekil A.41 : 11 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	142
Şekil A.42 : 11 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	142
Şekil A.43 : 11 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	143
Şekil A.44 : 11 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.	143
Şekil A.45 : 12 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	144
Şekil A.46 : 12 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	144
Şekil A.47 : 12 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	145
Şekil A.48 : 12 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	145
Şekil A.49 : 12 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl ₃).....	146
Şekil A.50 : 13 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	146
Şekil A.51 : 13 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	147
Şekil A.52 : 13 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).....	147
Şekil A.53 : 14 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	148
Şekil A.54 : 14 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	148
Şekil A.55 : 14 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl ₃).....	149
Şekil A.56 : 15 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	149
Şekil A.57 : 15 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	150
Şekil A.58 : 15 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	150
Şekil A.59 : 15 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	151
Şekil A.60 : 15 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl ₃).....	151
Şekil A.61 : 16 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	152
Şekil A.62 : 16 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	152
Şekil A.63 : 16 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	153
Şekil A.64 : 16 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	153
Şekil A.65 : 16 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl ₃).....	154
Şekil A.66 : 17 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	154
Şekil A.67 : 17 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	155
Şekil A.68 : 17 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	155
Şekil A.69 : 17 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	156
Şekil A.70 : 17 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).....	156
Şekil A.71 : 18 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	157

Şekil A.72 : 18 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	157
Şekil A.73 : 18 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	158
Şekil A.74 : 18 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).....	158
Şekil A.75 : 19 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	159
Şekil A.76 : 19 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	159
Şekil A.77 : 19 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).....	160
Şekil A.78 : 20 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	160
Şekil A.79 : 20 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	161
Şekil A.80 : 20 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	161
Şekil A.81 : 20 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	162
Şekil A.82 : 20 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).....	162
Şekil A.83 : 21 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	163
Şekil A.84 : 21 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	163
Şekil A.85 : 21 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	164
Şekil A.86 : 21 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	164
Şekil A.87 : 21 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DCM).	165
Şekil A.88 : 22 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	165
Şekil A.89 : 22 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	166
Şekil A.90 : 22 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	166
Şekil A.91 : 22 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	167
Şekil A.92 : 22 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl_3).....	167
Şekil A.93 : 23 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	168
Şekil A.94 : 23 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	168
Şekil A.95 : 23 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	169
Şekil A.96 : 23 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	169
Şekil A.97 : 23 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).....	170
Şekil A.98 : 24 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	170
Şekil A.99 : 24 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	171
Şekil A.100 : 24 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (DMSO- d_6).	171
Şekil A.101 : 24 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	172
Şekil A.102 : 24 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O).	172
Şekil A.103 : 25 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	173
Şekil A.104 : 25 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	173
Şekil A.105 : 25 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).....	174
Şekil A.106 : 26 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	174
Şekil A.107 : 26 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	175
Şekil A.108 : 26 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	175
Şekil A.109 : 26 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.....	176
Şekil A.110 : 26 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).....	176
Şekil B.1 : 4 bileşiğinin kristal istiflenmesi.	177

NAFTOKSİ VEYA KİNOLİNOKSİ GRUPLARI İÇEREN YENİ HEGZADEKA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER

ÖZET

Tetrapirel bileşiklerinin en yaygın ve önemli üyesi olan ftalosiyanın (Pc) ve porfirinler (P), yüzyılı aşkın bir süredir birçok bilim dalının ilgisini çekmiştir. Porfirinler ya moleküler sistemlerde doğal olarak bulunmakta ya da orijinal sentetik ürünlerdir, ftalosiyanınlar ise laboratuvar çalışmalarından elde edilen tamamen sentetik maddelerdir.

Ftalosiyanınlar 20. yüzyılın başlarında bir rastlantı sonucu bulunmuşlardır. Ftalosiyanın sözcüğü, “nafta (kaya yağı)” ve “siyanin (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiş olup “ftalosiyanın” (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından yeni bir organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır.

Ftalosiyanınlar, 1,3 konumundan aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik marosiklik yapılardır. Fonksiyonel organik malzeme olan ftalosiyanınlar ve türevleri yaygın olarak yeşil ve mavi boyar madde kullanılmalarının yanında eşsiz optik, elektronik, katalitik ve yapısal özellik gösterirler. Boyar madde ve pigment olarak kullanımların yanı sıra, son yıllarda fotokopi makinelerinde ve lazer yazıcılarda fotoaktif iletken, kimyasal sensör, optik kayıt ortamı, Langmuir-Blodgett filmlerinde gaz sensörü, fotokromik/elektrokromik malzemeler, katalizör, sıvı kristaller, nonlineer optik maddeler ve fotodinamik terapi gibi farklı bilimsel ve teknolojik alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Ftalosiyanınların pek çok uygulamaları, onların karakteristik π -konjugasyonlarından kaynaklanmaktadır. Boyar madde özelliği, molar soğurma (ϵ) kapasitesinin çok yüksek olması nedeniyle çok az bir miktarının bile oldukça şiddetli renkler vermesinden, fotodinamik terapi aracı olması ise sahip olduğu 18- π elektron sisteminin kırmızı lazer ışığıyla aktifleşmesi-pasifleşmesi yeteneğinden ileri gelmektedir. Katalizör özelliği, özellikle petrol ürünlerinde istenmeyen kükürtlü bileşiklerin disülfid, sülfat gibi zararsız ürünlere dönüştürülüp uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

Şiddetli renk veren bu bileşikler Hückel kuralına uygun olan belirgin aromatik özellik gösterirler. Aromatikliğin 4 benzen ünitesi ile çoğalması sadece görünür bölgedeki yüksek absorpsiyon için değil aynı zamanda çoğunlukla düzlemsel olan katı haldeki ftalosiyanınlara yüksek termal ve kimyasal kararlılık için de gereklidir. Ftalosiyanınlar, halka boşluklarında 2 hidrojen atomu veya farklı oksidasyon basamaklarında 70'e yakın metal ve yarı metal katyonunu içerebilirler.

Tetra ve okta-sübstittüe ftalosiyanınlarla kıyaslandığında, herbir benzen ünitesinde üç farklı sübstittüent taşıyan hegzadeka-sübstittüe ftalosiyanınlar daha nadir olarak çalışılmışlardır.

Bu tez çalışması kapsamında, benzen halkasına bağlı iki veya üç farklı sübstitüenti içeren metalli ve metalsiz hegzadeka-sübstitüe ftalosiyaninlerin hazırlanması mikrodalga enerjisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyaninlerde hekziloksi, naftoksi ve kinolinoksi gruplarının olması hem polar hem de apolar çözücülerde çözünmelerini sağlar. Kinolinoksi gruplarının kuaternize edilmesiyle de amfifilik ftalosiyaninlere ulaşılır. Bu grupların sübstitüent olarak ilave edilmesi yalnızca ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü arttırmaz, aynı zamanda sterik engel oluşturarak, moleküllerinin çözücü içindeki agregasyonunu önler bu da PDT uygulamaları için üstün fotofiziksel özellikler sağlar.

Tezin birinci aşamasında, non-periferal konumlarında hekziloksi ve periferal konumlarında klor gruplarını taşıyan çinko ve metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için öncelikle 2,3-dikloro-5,6-disiyan-1,4- hidrokinon'un $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ile indirgenme reaksiyonu sonucunda 3,6-dihidroksi-4,5-dikloroftalonitril bileşiği elde edilmiştir. Sonrasında, tetrabutilamonyum bromür varlığında KOH çözeltisi içinde 6 saat boyunca 120 °C'deki, 3,6-dihidroksi-4,5-dikloroftalonitril ve hekziliyodür'ün yer değiştirme reaksiyonuyla 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (**1**) bileşiği sentezlenmiştir. Bu reaksiyon şartları, çeşitli alkil ve alkoksi ftalonitril türevlerinin sentezinde etkili olarak kullanılmaktadır. Kloro ile naftoksi sübstitüentlerin floresans verimliliğine olan etkilerini araştırmak ve aralarında bir karşılaştırma yapabilmek için, **1** bileşiğinin de ftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir. Çinko ftalosiyanin (**2**), **1** bileşiğinin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile 1-hegzanol, susuz çinko tuzu ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ve DBU varlığında 160 °C'de 18 saat tutularak sentezlenmiştir. Bileşik **2** silika jel üzerinden 1:5 etilasetat/n-hekzan karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırılmış ve %15.5 verim ile elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda, başlangıç maddesine ait $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması siklotetramerizasyonun gerçekleştiğini kanıtlanmıştır. Çinko ftalosiyanin **2** bileşiğinin THF içinde alınan UV-Vis spekturumunda keskin Q bandı absorpsiyonu 728 nm'de gözlenmiştir. Dinitril **1** bileşiğinin metalsiz (**3**) ftalosiyanine dönüştürülmesi 1-hegzanol çözücüsü içinde ve lityum metali varlığında gerçekleştirilmiştir. Li_2Pc kompleksi su ve asit karşısında kararsızdır ve kolaylıkla metalsiz hale geçebilir. **2** ve **3** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, hekziloksi gruplarından kaynaklanan kimyasal kaymalar beklendiği gibi 4,94-0,91 ppm aralığında gözlenmiştir.

Amaçlanan hegzadeka sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezindeki ikinci aşama 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**4**)'i elde etmektir. **4** bileşiği 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril'deki bir klor grubu ile 2-naftol'deki -OH grubunun 45 °C'de ve N_2 atmosferinde 24 saatte yer değiştirme reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Ürün sıcak etanolde kristallendirilerek saflaştırılmış ve %48 verim ile açık sarı iğne kristaller halinde elde edilmiştir. Yüksek sıcaklık durumunda, her iki klor grubu da ayrılmış ve 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**11**) bileşiği sentezlenmiştir. Bu reaksiyon, kuru DMF içinde azot gazı altında ve 110 °C'de, 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril ile 2-naftol arasındaki baz katalizli nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonu ile potasyum karbonat kullanılarak %51 verimle gerçekleştirilmiştir.

4 no'lu ftalonitril türevinin, 1,8-diazobisiklo[5,4,0]-7-ene varlığında, 1-hegzanol ve susuz metal tuzları [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2 , InCl_3] kullanılarak 160 °C 'de 20-30 dakika süresince mikrodalga enerjisi altındaki siklotetramerizasyonu, sırasıyla (**5-9**) no'lu metalli ftalosiyaninleri vermiştir. **4** bileşiğinin 1-hegzanol içinde ve lityum metali varlığındaki halka kapanması

gerçekleştirilmiş sonrasında HCl ile asitlendirilerek metallsiz türevi (**10**) elde edilmiştir. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu FT-IR, kütle spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, ¹H NMR ve ¹³C NMR gibi yapısal analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Yapısal olarak simetrik olan hegzadeka sübstitüe metalli ftalosiyeninler (Zn(II), Co(II), Cu(II)) (**12-14**) ilgili metal tuzları (Zn(CH₃COO)₂, CoCl₂ ve Cu(CH₃COO)₂), DBU ve 1-hegzanol kullanılarak **11** no'lu ftalonitrilden sentezlenmiştir. Metallsiz türevi (**15**) ise **11** bileşiğinin 1-hegzanol içinde ve lityum metali varlığındaki halka kapanması gerçekleştirilmiş sonrasında HCl ile asitlendirilerek elde edilmiştir. Ürünler, silikajel üzerinden THF/n-hekzan, CHCl₃, ve CHCl₃/n-hekzan gibi çözücü karışımları kullanılarak kolon ve/veya preparatif kromatografisi sonrasında saf olarak elde edilmişlerdir. Elde edilen koyu yeşil renkli ürünler dietiler, aseton, CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF ve DMSO gibi polar ve apolar organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptirler.

Bu çalışmanın üçüncü kısmında, non-periferale konumlarında hegziloksi ve periferale konumlarında 6-kinolinoksi gruplarını taşıyan hegzadeka sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Son bölümde sentezlenen bu ftalonitriller, kinolinoksi gruplarının kuaternize edilmesiyle Pc'lerin suda çözünürlük kazanması için tasarlanmıştır. Suda çözünür ftalosiyeninlerin sentezi için ilk aşama 3,6-bis(hegziloksi)-4-kloro-5(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (**16**)'in elde edilmesidir. **16** bileşiği, 3,6-bis(hegziloksi)-4,5-dikloroftalonitril'in bir klor grubunun 6-hidroksikinolin'in -OH grubuyla, kuru DMF içerisinde 45 °C'de azot atmosferi altında 24 saatte, yer değiştirmesi sonucunda elde edilmiştir. Bileşik **16** silika jel üzerinden 1:1 THF/n-hekzan karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırılmış ve %49 verim ile elde edilmiştir. Yüksek sıcaklık durumunda, her iki klor grubu da ayrılmış ve 3,6-bis(hegziloksi)-4,5-bis(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (**22**) bileşiği sentezlenmiştir. Bu reaksiyon, kuru DMF içinde azot gazı altında ve 110 °C'de, 3,6-bis(hegziloksi)-4,5-dikloroftalonitril ile 6-hidroksikinolin arasındaki nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonu ile potasyum karbonat kullanılarak %52 verimle gerçekleştirilmiştir.

Hegzadeka sübstitüe metalli ftalosiyeninler (Zn (II), Mn(III) ve In (III)) (**17, 19, 20**), ftalonitril türevinin (**16**) 1-hegzanol içerisinde uygun metal tuzları ve DBU katalizörlüğünde mikrodalga enerjisi ile sentezlenmişlerdir. **17-21** no'lu bu ftalosiyenin türevleri izomer karışımı halinde elde edilmiştir. Yapısal olarak simetrik olan hegzadeka sübstitüe metalli ftalosiyeninler (Zn(II), Mn(III)) (**23, 25**) ilgili metal tuzları (Zn(CH₃COO)₂, ve MnCl₂), DBU ve 1-hegzanol kullanılarak **22** no'lu ftalonitrilden sentezlenmiştir.

Çinko ftalosiyenin (**17, 23**) türevlerinin kuaternizasyonu kloroformun çözücü ve metil iyodürün aşırısının metilleme ajanı olarak kullanıldığı, karanlıkta oda sıcaklığında 5 gün süren reaksiyon ile gerçekleştirilmiştir. Dört ve sekiz adet kuaterner amonyum grubuna sahip higroskopik ftalosiyenin türevleri (**18, 24**) % 50 gibi yüksek bir verimle elde edilmiştir. Kuaternize ürünler su, metanol ve DMSO' da çözünürlük göstermekte, kloroformda çözünürlük göstermemektedirler.

Sonuç olarak, bu çalışmada 4 yeni ftalonitril türevi ile bunlara ve **1** no'lu ftalonitril türevine ait toplam 21 ftalosiyenin bileşiği olmak üzere 25 yeni bileşik sentezlenmiştir. **2** ve **5** no'lu çinko ftalosiyenin ile **3** ve **10** no'lu metallsiz ftalosiyeninlerde görülen floresans emisyon şiddetindeki değişim ve naftoksi grubu ile ftalosiyenin halkası arasında gerçekleşen enerji transferi prosesi araştırılmıştır. Redoks aktif ve redoks

inaktif metal iyonuna sahip olan **6-9** no'lu metalli ftalosiyenin ise elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışları incelenmiştir.

Ayrıca **23** no'lu çinko ftalosiyenin türevi ile bu kompleksin kuaterner türevi olan **24** no'lu suda çözünür çinko ftalosiyenin türevinin floresans verimliliği araştırılmış, floresansta yaptığı sönmelenme ile DNA ve BSA (bovine serum albumin) gibi biyolojik moleküllere bağlanabilme kapasitesi incelenmiştir. **24** bileşiğinin floresans spektroskopisinde gerçekleştirilen titrasyon ölçümleri ve alınan olumlu sonuçlar biyolojik uygulamalar için umut vericidir.

NOVEL HEXADECA SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES CONTAINING NAPHTHOXY OR QUINOLINOXY GROUPS

SUMMARY

Phthalocyanines (Pc's) and porphyrins (P's), as the most common and important tetrapyrrole derivatives have been at the focus of multidisciplinary interests for more than one century. Porphyrins are either naturally occurring molecular systems or original synthetic products, whereas phthalocyanines derive exclusively from synthetic laboratory work.

Phthalocyanines were discovered by accident at the beginning of the 20th century. The word "phthalocyanine" is derived from the combination of Greek words 'naphtha' (rock oil) and 'cyanine' (dark blue) and it was first used by Prof. Reginald P. Linstead of the Imperial College of Science and Technology in 1933 to describe a new series of organic compounds.

Phthalocyanines are 18 π -electron aromatic macrocycles comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. Phthalocyanine and its derivatives are a class of organic functional materials that display interesting catalytic, optical, and electronic properties in addition to their widespread use as blue and green colorants. Apart from their traditional use as dyes and pigments, during the last few years, phthalocyanines have been intensively studied due to their applications in many scientific areas such as photoconducting agents in photocopying devices, chemical sensors, data storage systems, electrocatalyst, electrochromic materials, liquid crystals, non-linear optical devices and photodynamic therapy.

Most of the applications of phthalocyanines derive from their characteristic π -conjugation systems. Dyeing stuff properties result from intense colors even in very small amount due to high molar extinction coefficient and also to be used as a photodynamic therapy agent is based on that having 18- π electron system's activation-deactivation ability by laser light. The catalytic activity of phthalocyanines is used to convert and to remove unwanted sulfur effluents to less deleterious disulphides and sulphates in oil sweetening.

These intensely colored Pc compounds exhibit a pronounced aromatic character according to the Hückel rule. The combination of aromaticity in an extended π -system including four fused benzenoid aromatics is essential not only for strong color in the visible range of $\lambda \sim 650\text{-}750$ nm but also especially in the solid state for an excellent thermal and chemical stability of mostly planar Pcs. The Pc can contain in the center two protons or about 70 metals and metalloids as cations in different oxidation states.

When compared to tetra- or octa-substituted phthalocyanines, the hexadeca-substituted phthalocyanines, especially those having three different substituents on each benzo group are relatively scarce studied.

Within the scope of this study, the preparation of novel hexadeca amphiphilic metallo and metal-free phthalocyanines carrying two or three different substituents on each

benzo group has been achieved by using microwave irradiation. As the introduction of hexyloxy, naphthoxy and quinolinoxy substituents, phthalocyanines become soluble both polar and apolar solvents. The introduction of these groups not only enhances the solubility, but also prevents its molecular aggregation in solution for steric reasons, thus potentially providing exceptional photophysical characteristics for PDT applications. In addition to that quaternized quinolinoxy substituents render them water solubility and amphiphilicity.

In the first part of this thesis, we report on the synthesis and characterisation of zinc and metal-free phthalocyanines which carry hexyloxy groups on the non-peripheral positions and chloro groups on the peripheral positions. For this purpose, first we prepared 4,5-dichloro-3,6-dihydroxyphthalonitrile by reduction reaction of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. After that, 4,5-dichloro-3,6-bis(hexyloxy)phthalonitrile (**1**) was obtained through displacement reaction of 4,5-dichloro-3,6-dihydroxyphthalonitrile with 1-iodohexane in presence of tetrabutylammonium bromide in KOH solution at 120 °C for 6 hours. This reaction has been effectively used in the preparation of variety of alkyl and alkoxy phthalonitrile derivatives. In order to make a comparison between the influences of the substituents on the fluorescence, it was decided to synthesize pc derivatives of compound **1**. The zinc phthalocyanine (**2**) was synthesized by cyclotetramerisation of **1** in anhydrous 1-hexanol using anhydrous zinc salt ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) and an N-donor base DBU at 160 °C for 18 hours. Compound **2** was purified by column chromatography on silica gel with 1:5 ethylacetate/n-hexane as the eluent and obtained in 15.5% yield. Cyclotetramerisation of the phthalonitrile derivative was confirmed by the disappearance of the sharp $\text{C}\equiv\text{N}$ vibration of the reactant. The UV-Vis absorption spectra of zinc phthalocyanine **2** in THF exhibited intense Q absorption at 728 nm. Conversion of the dinitrile **1** into the metal-free Pcs (**3**) was accomplished in a mixture of 1-hexanol in the presence of lithium. Li_2Pc complexes are unstable towards water and acid, and can easily be converted to the metal-free Pcs. In the ^1H NMR spectrum of **2** and **3**, chemical shifts due to the alkyl protons were observed between 4.33 and 0.93 ppm as expected.

The second part in the synthesis of the target hexadeca substituted phthalocyanines was to obtain 4-chloro-5-(2-naphthoxy)-3,6-bis-(hexyloxy)phthalonitrile (**4**). Compound **4** was prepared by displacement of the one chloro group of 4,5-dichloro-3,6-bis(hexyloxy)phthalonitrile with the -OH function of the 2-naphthol at 45 °C in dry DMF under N_2 atmosphere for 48 hours. The product was purified by recrystallization from hot ethanol and obtained as light yellow needle in 48% yield. In case of high temperature, both chloro groups were substituted and 4,5-bis(2-naphthoxy)-3,6-bis-(hexyloxy)phthalonitrile (**11**) was obtained. This was accomplished by base-catalyzed nucleophilic aromatic displacement reaction between 4,5-dichloro-3,6-bis(hexyloxy)phthalonitrile and 2-naphthol in dry DMF using potassium carbonate as the base at 110 °C for 8 h under N_2 atmosphere. The product was purified by column chromatography on silica gel by using dichloromethane/petroleum ether mixture as the eluent and obtained as dark yellow solid in 51% yield.

Cyclotetramerization of phthalonitrile **4** in the presence of 1,8-diazobicyclo[5,4,0]-7-ene and anhydrous metal salts [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2 , InCl_3] at 160 °C in 1-hexanol for 20 minutes or 30 minutes under microwave irradiation gave metallophthalocyanines (**5-9**) respectively. The cyclization of **4** was achieved by using lithium in 1-hexanol, and then acidification with HCl resulted with the formation of

metal-free derivative (**10**). Characterization of the products was carried out a combination of methods including FT-IR, elemental analysis, mass spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, ^1H NMR and ^{13}C NMR. The symmetrically hexadeca-substituted metallophthalocyanines (Zn(II), Co(II), Cu(II)) (**12-14**) were obtained from the phthalonitrile derivative **11** and corresponding anhydrous metal salts ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 and $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) catalyzed by DBU in 1-hexanol using microwave irradiation. Metal-free derivative (**15**) was accomplished in a mixture of 1-hexanol in the presence of lithium and then acidification with HCl. The newly synthesized phthalocyanines were obtained purely after column and/or preparative chromatography on silica gel by using THF/n-hexane, CHCl_3 , and CHCl_3 /n-hexane mixture as the eluents. The dark green products are extremely soluble in polar and apolar solvents such as acetone, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, DMF and DMSO.

In the third part of this work, we describe the synthesis and characterization hexadeca-substituted phthalocyanine derivatives, which carry 6-quinolinoxy groups on the peripheral and hexyloxy substituents on the non-peripheral positions. The latter phthalonitriles were designed to make phthalocyanines soluble in water by quaternization of quinolinoxy groups. The first part in the synthesis of the target water soluble phthalocyanines was to obtain 4-chloro-5-(6-quinolinoxy)-3,6-bis-(hexyloxy)phthalonitrile (**16**). Compound **16** was prepared by displacement of the one chloro group of 4,5-dichloro-3,6-bis(hexyloxy)phthalonitrile with the -OH function of the 6-hydroxyquinoline at 45 °C in dry DMF under N_2 atmosphere for 24 hours. Compound **16** was purified by column chromatography on silica gel with 1:1 THF/n-hexane as the eluent and obtained in 49% yield. In case of high temperature, both chloro groups were substituted and 4,5-bis(6-quinolinoxy)-3,6-bis-(hexyloxy)phthalonitrile (**22**) was obtained. This was accomplished by base-catalyzed nucleophilic aromatic displacement reaction between 4,5-dichloro-3,6-bis(hexyloxy)phthalonitrile and 6-hydroxyquinoline in dry DMF using potassium carbonate as the base at 110 °C for 6 h under N_2 atmosphere.

Then, the hexadeca-substituted metallophthalocyanines (Zn(II), Mn(III), In(III)) (**17**, **19**, **20**) were prepared from the phthalonitrile derivative **16** and corresponding anhydrous metal salts catalyzed by DBU in 1-hexanol under microwave irradiation. The formation of metal-free phthalocyanine (**21**) was carried out by using lithium in 1-hexanol, and then acidification with HCl. Metal and metal-free phthalocyanines (**17**, **19-21**) were obtained as a statistical mixture of four regioisomers owing to the various possible positions of the 6-quinolinoxy and chloro side-chains relative to one another. This new complexes show good solubility in organic solvents such as diethylether, CHCl_3 , THF, CH_2Cl_2 . Intense stretching bands of NH groups appeared at 3297 cm^{-1} in the FT-IR spectrum of **21**. MALDI-TOF mass spectra of the phthalocyanines the presence of the characteristic peaks at $m/z = 2089.62\text{ [M]}^+$ (**17**), $2228.55\text{ [M-Cl+DHB]}^+$ (**19**), $2292.70\text{ [M-Cl+DHB]}^+$ (**20**) and 2026.38 [M]^+ (**21**) confirmed the proposed structure.

The symmetrically hexadeca-substituted metallophthalocyanines (Zn(II), Mn(III)Cl) (**23**, **25**) were obtained from the phthalonitrile derivative **22** and corresponding anhydrous metal salts ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2) catalyzed by DBU in 1-hexanol under microwave irradiation. The cyclization of **22** by using lithium in 1-hexanol, and then acidification with HCl resulted with the formation of metal-free phthalocyanine (**26**). These phthalocyanines are soluble to a certain extent in polar and apolar solvents such as acetone, THF, diethylether, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMSO, and DMF.

The structure of the synthesized compounds was characterized by FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis and MALDI-TOF mass spectroscopic methods. The IR spectra of phthalocyanines **23**, **25**, **26** confirmed the structures of target compounds by exhibiting the disappearance of $\text{C}\equiv\text{N}$ band at 2233 cm^{-1} and the presence of aromatic CH stretching bands at 3059 cm^{-1} . Intense stretching bands of NH groups appeared at 3293 cm^{-1} in the FT-IR spectrum of **26**. The absorption peaks belong to Q-band of **23**, **25** and **26** observed around 732, 800 and 728 nm.

Quaternarization of zinc phthalocyanines (**17**, **23**) was achieved by reaction with excess methyl iodide as methylating agent in chloroform at room temperature in the dark for 5 days. The hygroscopic phthalocyanine products (**18**, **24**) with four and eight quaternary ammonium groups were obtained in high yields ($\sim 50\%$). Quaternized products were soluble in water, methanol and DMSO, but insoluble in chloroform.

In conclusion, four novel phthalonitrile derivatives and twenty one new phthalocyanines were synthesized in this study. The influences of the substituents on the hexadeca-substituted phthalocyanine framework and metal ion on the spectroscopic and photophysical properties were investigated. The energy transfer to zinc (**2**, **5**) and metal-free (**3**, **10**) phthalocyanine core and radiative decays of the naphthol emission and phthalocyanine core were examined. In addition to redox active and inactive metal ion, electrochemical and spectroelectrochemical studies on **6-9** metallophthalocyanines were reported in this work.

The fluorescence emission and excitation spectra of zinc phthalocyanine **23** and its water soluble derivative **24** was also examined. The quenching effect of quaternized zinc phthalocyanine (**24**) on the fluorescence intensity and the interaction between **24** and DNA/BSA (bovine serum albumin) were investigated. The results indicated that this water soluble zinc phthalocyanine can be used for biological and medicinal applications.

1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri grubunda yer alan ve tetrapirel türevleri olarak sınıflandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler son yıllarda hem laboratuvar çalışmalarında, hem de endüstriyel uygulamalarda ön plana çıkmıştır [1-3]. Bu bileşiklerin sahip olduğu düzlemsel geometri, gösterdiği yüksek simetri ve halka üzerinde elektronların delokalizasyonu bunun en önemli nedeni olmuştur. Ftalosiyaninler önceleri boyar madde ve pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılırken, son yıllarda fotoiletken malzeme olarak fotokopi aletlerinde, elektro ve fotokataliz işlemlerinde, kimyasal sensörlerde, fotobiyoloji ve medikal çalışmalar dâhil çok çeşitli alanlarda kullanımları ile dikkat çekmektedir [4].

Genel olarak ftalosiyaninler UV-vis spektrumlarında 650-720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300-400 nm arasında daha düşük şiddette B (SORET) bandı olarak adlandırdığımız karakteristik pikler verirler [5]. Süstitüe olmamış ftalosiyaninlere ait Q bandında, porfirinlere kıyasla kırmızıya kayma ve absorpsiyon şiddetinde artma gözlenmiştir. Bu özellik ftalosiyaninlerin ikinci nesil fotoalgılayıcılar olarak düşünölmelerini sağlamıştır. Geliştirilen teknolojiler ışığında agregasyona uğramayan ve amfifilik özellikteki ftalosiyaninler, kanserin Fotodinamik Terapi (PDT) uygulamalarında alternatif bir yardımcı olarak kullanılmaktadır [6,7].

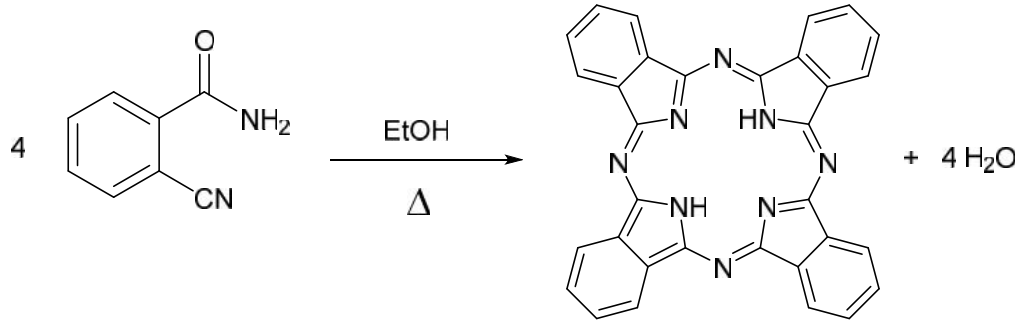
Ultraviyole ve görünür bölgede yüksek moleküler absorpsiyon katsayısına sahip süstitüe olmamış ftalosiyaninler, ısıya, kimyasallara ve oksidasyona karşı direnç göstermek gibi mükemmel özelliklere sahiptirler. Ancak, makrohalkalar arasındaki moleköl içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücöde çözünlörlüklerinin olmaması, kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır [8-10]. Ftalosiyaninler periferel veya non-periferel konumlarına karboksilat, sulfonat, glikoz, karboranil ve kuaternize edilmiş amino gibi hidrofilik gruplarının ilave edilmesi ile su ve DMSO gibi polar çözücölerde çözünlörlök kazanırken, uzun alkil veya hacimli lipofilik grupların ilave edilmesi ile apolar çözücölerde ve yağda çözünlömesi sağlanabilmektedir. Özellikle polar ortamlarda agregasyon eğilimi fazla olmasına rağmen hidrofilik gruplar içeren

foto algılayıcıların suda çözünürlükleri onların ekstra avantajlarıdır. Agregasyonu engellemek için çeşitli yöntemler vardır. Bunlardan önemli olanlardan biri periferel veya non-periferel konumlara hacimli grupların ilave edilmesi diğeri ise merkeze aksiyal olarak ligant koordine edebilme kabiliyetine sahip olan Si, Al, Ga, In gibi metallerin yerleştirilmesidir [11-14]. Bu nedenle zenginleştirilmiş özelliklere sahip yeni ftalosiyanınların sentezi için çok fazla çaba harcanmaktadır [15].

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninlerin Keşfi ve Tarihçesi

Ftalosiyaninler ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac adlı iki araştırmacı tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile *o*-siyanobenzamid sentezi çalışılırken beklenmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 2.1) [16]. Ancak sentez sırasında az verimle oluşan bu mavi renkli bileşik o yıllarda pek dikkat çekmemiştir.



Şekil 2.1 : Ftalosiyaninin ilk sentez reaksiyonu.

1927 yılında Fribourg Üniversitesi'nde çalışan H. De Diesbach ve E.von der Wied *o*-dibromobenzen, bakır siyanür (CuCN) ve piridini reaksiyona sokarak renksiz dinitril bileşimini sentezlemeye çalıştıkları sırada %23 verimle, mavi renkli, bakır ftalosiyanini elde etmişlerdir.

Ftalosiyaninlerin ilk endüstriyel keşfi ise 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi'nde reaktör içerisinde ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken gerçekleşmiştir. Scottish Dyes Ltd. Şirketi ticari çıkarları doğrultusunda Dunsworth ve Drescher isimli iki çalışanını mavi-yeşil renkteki bu safsızlığı bulması için görevlendirmiştir. Dunsworth ve Drescher'in araştırmaları yan ürün olarak oluşan bu maddenin reaktörden sızan demir metali ile oluşan bir ftalosiyanin kompleksi olduğu ispatlanmıştır [17,18]. Bunun üzerine 16 Mayıs 1928 tarihinde British Patent'e başvuru yapılmış ve ftalosiyanin ile ilgili ilk patent 1929 yılında GB 322169 numarasıyla kayıt altına alınmıştır [19].

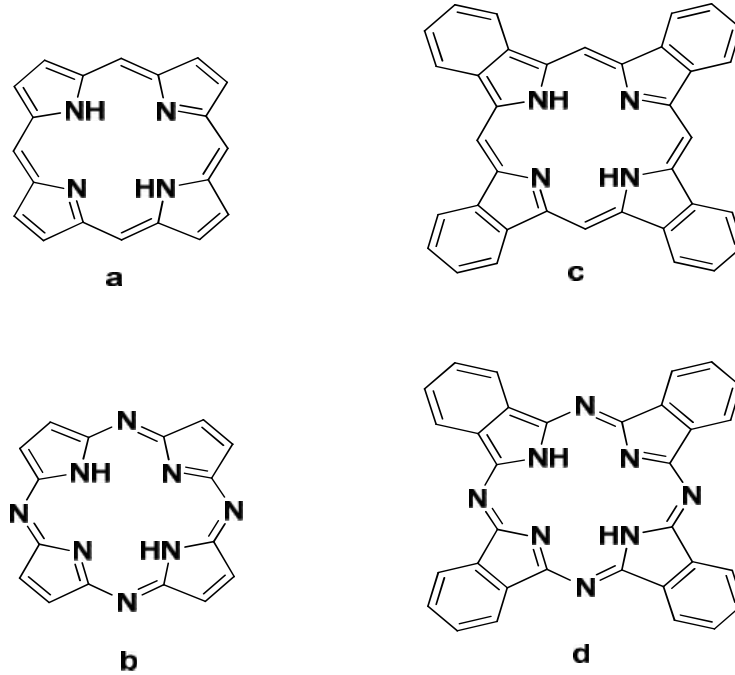
1929-1934 yılları arasında Linstead ve ekibinin yaptığı çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı farklı yöntemle aydınlatılmış, metalli ve metalsiz birçok türevinin sentezi rapor edilmiştir [20]. İlk kez 1933 yılında R.P. Linstead, bu yapı için Yunanca karşılıkları naphtha (mineral yağı) ve cyanine (koyu mavi) olan sözcüklerden türetilen “ftalosiyanin” terimini kullanmıştır [21].

1930’lu yıllardan 1950’lere kadar, başta X-ışını ve absorpsiyon çalışmaları olmak üzere ftalosiyaninlerin, polimorfizm, magnetik, katalitik, yükseltgenme ve indirgenme, fotoiletkenlik, yarı iletkenlik, çözünürlük gibi özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır [22].

1963-1975 arasındaki 12 yıl boyunca toplamda 3500 kadar makale ve patent başvurusu yapılmış olan ftalosiyaninler, her yıl ortaya konulan yeni bilimsel çalışmalarla ilerleyişini ve önemini devam ettirmektedir.

2.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı ve Numaralandırılması

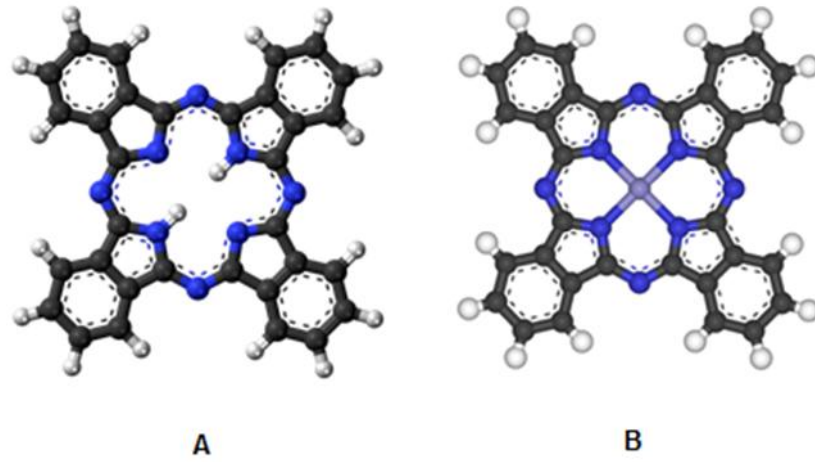
En az dokuz üyeli ve en az üç heteroatoma sahip halkalı bileşikler makrosiklik bileşikler olarak tanımlanır. Bu tanıma uyan tetrapirel türevi bileşikler pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirinleri kapsamaktadır (Şekil 2.2) [4].



Şekil 2.2 : Tetrapirel türevi makrosiklik bileşikler (a) porfirin, (b) porfirazin, (c) tetrabenzoporfirin ve (d) ftalosiyanin.

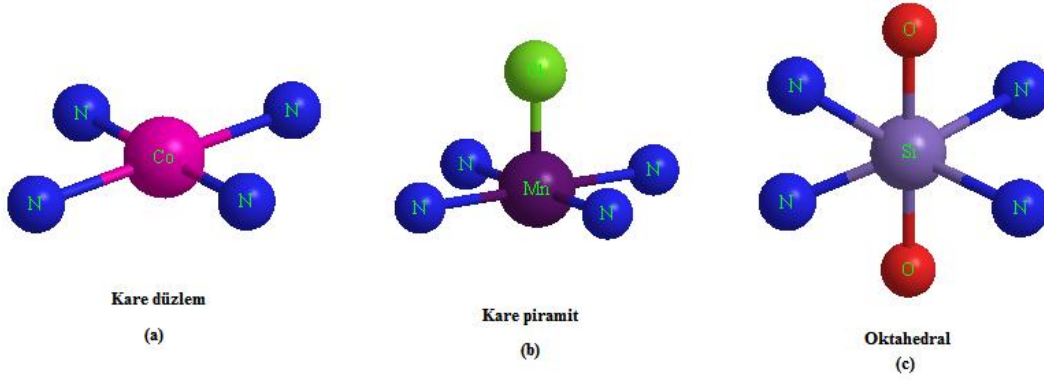
Ftalosiyeninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B 12 gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik ürünlerdir. Diğer adı tetrabenzoporfirazin olan ftalosiyeninlerin porfirinden farkı, yapısında bulunan benzo grupları ve mezo konumlarda bulunan dört aza grubudur [23].

Ftalosiyeninler 1,3 konumunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik ve düzlemsel yapılardır. Rengi maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyeninler, periyodik tablodaki geçiş metallerinin hemen hepsiyle kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptir. Metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen tüm metal ve yarı metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu metalli ftalosiyenin (MPc) türevi sentezlenebilir (Şekil 2.3). Şimdiye kadar yapılan çalışmalara bakıldığında 70' e yakın sayıda element, ftalosiyeninlerin merkez atomu olarak kullanılmıştır [24-26].



Şekil 2.3 : Metalsiz ftalosiyenin (a), metalli ftalosiyenin (b) şematik gösterimi.

Ftalosiyeninler çoğunlukla düzlemsel yapıya sahip makrosiklik yapılardır. Metalli ftalosiyeninler, örneğin Co, Ni, Pt vs düzlemsel yapıda ve D_{4h} simetrisindedir, koordinasyon sayısı dördür. Daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller (Al, Si, Sn, Ti, V gibi) iki ya da bir eksenel ligand (klor, su ya da piridin vs.) ile koordine edilebilir. Böylece kare piramit ya da oktahedral yapılar oluşur (Şekil 2.4) [27]. Ayrıca yedi koordinasyonlu, farklı geometrileri olan sıradışı yapılar ile koordinasyon sayısı sekiz olan dimerik yapıya sahip sandviç tipi ftalosiyenin kompleksleri de oluşturulabilmektedir (Şekil 2.5) [28].

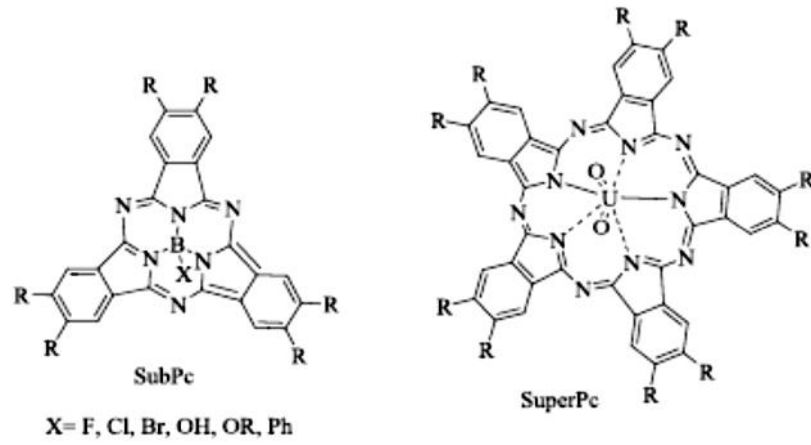


Şekil 2.4 : Ftalosiyanin molekülünün yaygın olarak rastlanılan geometrik yapıları (a) kare düzlem yapı, (b) kare piramit yapı, (c) oktahedral yapı.

	<u>Geometrisi</u>	<u>Koordinasyon sayısı</u>	<u>Örneği</u>
	Başlıklı üçgen prizma	7cis	PcNbCl ₃
	Küp	8cis/8bis	[Pc ₂ Nd][NBu ₄]
	Kare antiprizma	8cis/8bis	Pc ₂ Lu, Pc ₂ Zr

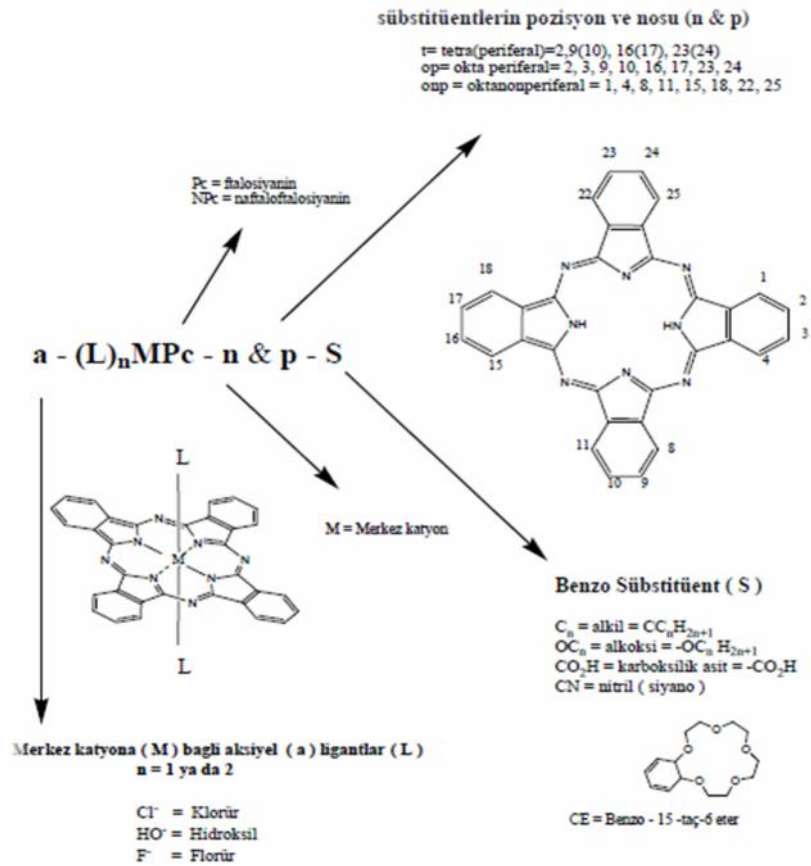
Şekil 2.5 : Ftalosiyaninlerin az karşılaşılan geometrileri ve örnekleri.

Dört izoindol ünitesinden oluşan ftalosiyaninlere ek olarak, merkezde bor atomu ve buna bağlı üç izoindol ünitesinden oluşmuş subftalosiyaninler (SubPc) ve merkezde uranyum atomu ve buna bağlı beş izoindol ünitesinden oluşmuş olan süperftalosiyaninler (SuperPc) ftalosiyanin türevleri arasındadır (Şekil 2.6). Subftalosiyaninler, ftalosiyaninlerin en düşük homologlarıdır. Ftalonitril ile BCl₃ veya başka boron bileşiklerinin reaksiyonu sonucu oluşur [29]. Subftalosiyaninlerin delokalize olmuş 14- π -elektronu içerirken, süperftalosiyaninler, 22- π elektrona sahip konjuge makrosikliklerdir. Çoğu ftalosiyaninlerde metal-azot bağı uzunluğu yaklaşık 1.85-2.05 Å iken süperftalosiyaninlerde uranil-azot bağı uzunluğu 2.5-2.6 Å civarındadır [30,31].



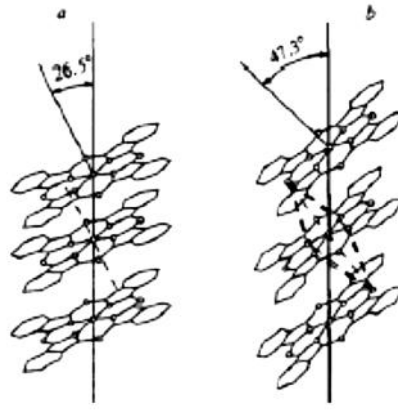
Şekil 2.6 : Subftalosiyanın ve süperftalosiyanın yapısı.

Şekil 2.7’de ftalosiyanın halka sisteminin kabul edilen numaralandırması ve farklı konumların isimlendirilmesi gösterilmektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun karbon atomu vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel (p) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları non-periferel (np) konumlar olarak adlandırılır [4].



Şekil 2.7 : Ftalosiyanın adlandırılmasının şematik gösterimi.

Üretim şekline göre farklılık gösteren birçok tek kristal yapıli ftalosiyenin bileşiiği Tek Kristal X-Işını Kırınımı yöntemiyle açıklanmıştır. Latin alfabesinin ilk harfleriyle gösterilen bu kristal yapıları Moser ve Thomas tarafından α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, π -, X- ve R- harfleriyle tanımlanmıştır [17,34]. Bunların en önemlileri α -formu ve β -formudur (Şekil 2.9). Bu yapılar kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösterirler. β -formu en çok rastlanan yapıdır ve α -formuna göre termodinamik kararlılığı daha yüksektir. Bununla beraber α -formu yüksek sıcaklığa ısıtılır veya polar çözücülerle muamele edilirse kolayca β -formuna dönüşür. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütölmesiyle elde edilir [35].



Şekil 2.9 : (a) α -MPc ve (b) β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.

Ftalosiyeninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Bazı metal kompleksleri vakum altında 900 °C'de dahi stabildirler [36]. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksitleyici reaktiflerle (HNO_3 ve KMnO_4) yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler.

Metalli ftalosiyeninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Lityum ftalosiyenin diğer metalli ftalosiyeninlerden farklı olarak alkol içerisinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, lityum ile tuzun katyonu yer değiştirerek yeni bir ftalosiyenin elde edilir [37]. İkinci tip kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdırlar, klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Yapısında bulunan metal ile arasındaki

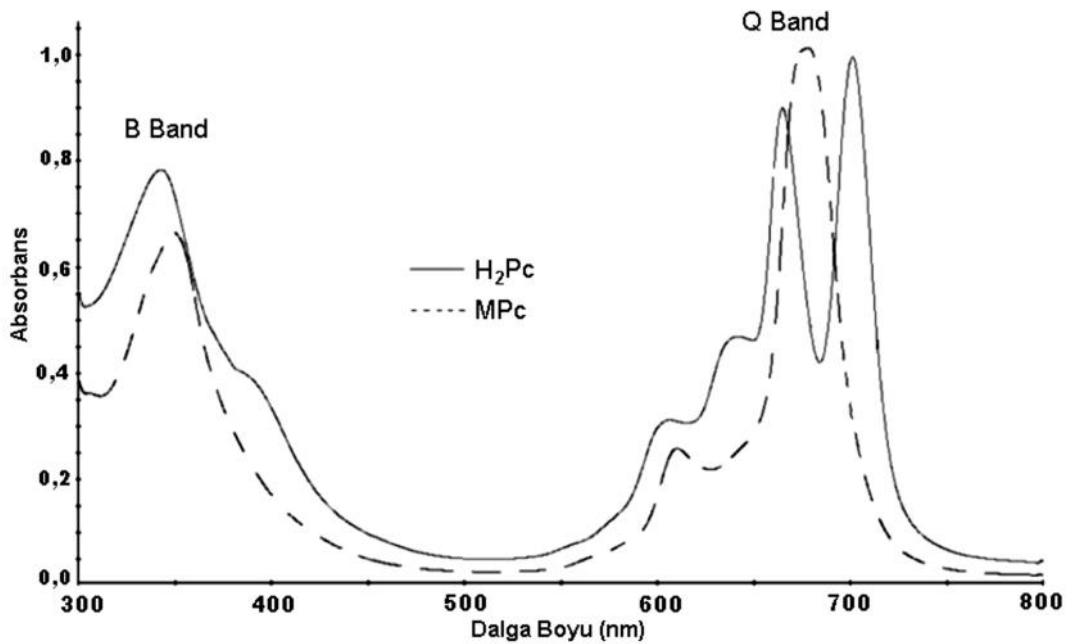
bağın çok sağlam olması nedeniyle bu tip ftalosiyaninleri asitlerle muamele ederek halka içindeki metali çıkarmak zordur [1].

2.4 Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi

2.4.1 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları

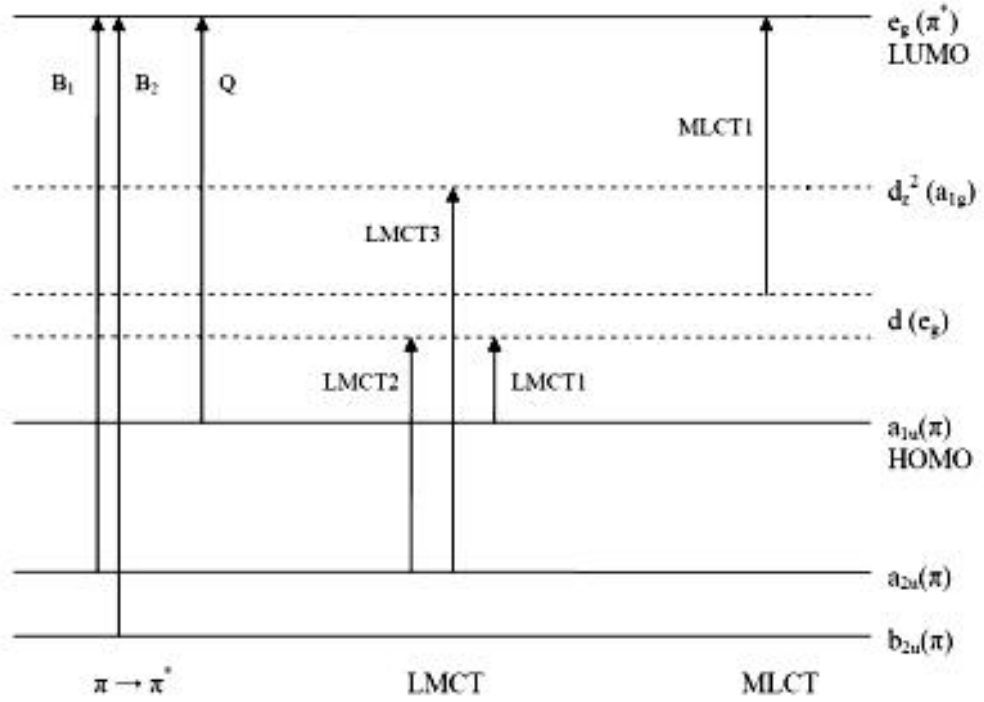
Ftalosiyaninlerin π -elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle, ultraviyole ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Bilinen organik çözücülerde 10^{-4} – 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV-Vis ölçümlerinde Pc'lerin absorpsiyon spektrumları 300-400 nm arasında B bandı (ya da Soret bandı) ve 600-800 nm arasında ise Q bandı olmak üzere iki ana bant içerir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen ve 600-800 nm'de görülen Q bantları ftalosiyaninlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verirler (Şekil 2.10). Metallsiz ftalosiyaninlerde Q bandı ikiye yarılrken, metalli ftalosiyaninlerde tek ve daha şiddetli bir bant görülür. Bu farkın nedeni; metalli ftalosiyaninlerden metallsiz ftalosiyaninlere geçişte simetrisinin azalması (D_{4h} 'dan D_{2h} 'e geçiş) ve LUMO'da dejenerasyon olması sonucu metallsiz ftalosiyaninlerde Q bandında yarıma gözlenmesidir [1,17]. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki π - π^* geçişinden kaynaklanır. B bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.11).



Şekil 2.10 : Metalli ve metallsiz Pc'lerin UV absorpsiyon pikleri.

B ve Q bantları ftalosiyanin bileşiğinin kompleksine ait olan bantlar değil ftalosiyanin çekirdeğine ait olan bantlardır, çünkü metal atomundaki etkileşiminden oluşan d-d geçişlerinin soğurma değerleri, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine göre çok daha düşüktür (Şekil 2.11) [1,4].



Şekil 2.11 : Metalli ftalosiyaninin basitleştirilmiş enerji diyagramı.

Metalli ftalosiyaninlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri merkez atomu, çözücü, agregasyon, π konjugasyonu, molekülün simetrisi, ftalosiyanin halkasına bağlı gruplara göre değişmektedir. Yüksek derişimde veya polar çözücülerin kullanılmasına bağlı olarak agregasyon artar ve bu durum Q bandının solunda bir omuz oluşmasına ve dolayısıyla Q bandının şiddetinde bariz bir azalma gözlenmesine neden olur. Çözücülerin doğasında agregasyonu etkiler. MPc türevlerinin çeşitli çözücülerde alınan spektrumlarında agregasyonun diklormetan<piridin<1-bütanol<etanol<metanol sıralamasıyla arttığı görülmektedir [38].

Periferal ve non-periferal konumlardaki büyük ve hacimli gruplar ftalosiyanin halkalarının birbirlerine yaklaşımlarını kısıtlatacaklarından dolayı agregasyonu azaltırlar. Simetrik ftalosiyanin bileşikleri, asimetrik ftalosiyanin bileşiklerine nazaran agregasyon göstermeye daha yatkındırlar.

2.4.2 Ftalosiyeninlerin IR spektrumları

Metalsiz ftalosiyeninler ile metalli ftalosiyeninler arasındaki temel fark 3298 cm^{-1} civarında görülen N-H gerilme titreşim bandıdır. Tetra ve okta sübstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin hepsinde aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı $3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmektedir. Fakat tamamen sübstitüe olmuş hegzadeka ftalosiyeninlerde Pc halkasından kaynaklanan bir C-H gerilme bandı görülmez.

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

2.4.3 Ftalosiyeninlerin NMR spektrumları

Çözünebilen ftalosiyenin türevleri arttıkça, bu maddelerin NMR ölçümlerinin yapılabilmesi mümkün hale gelmiştir. Metalsiz ftalosiyenlere ait ^1H -NMR spektrumlarında, ftalosiyenin halkasının aromatik yapısının bir kanıtı olarak, manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymaların kuvvetli alan bölgesinde geniş ve yayvan bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca çözücü derişimine ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır [2].

Halkaya eklenen sübstitüentler ve eksenel konumdaki ligantlarla metalli ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumu daha da karmaşık hale gelir. Sübstitüentlerin yapısına ve konumuna göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron verici gruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici gruplar kuvvetli alana kaydırır. Ayrıca elektron verici non-periferal sübstitüentler içeren ftalosiyeninlerde ^1H -NMR spektrumlarına ait sinyaller aynı grupları içeren periferal sübstitüe türevlerine göre genellikle daha düşük alana kaymaktadır [39].

2.4.4 Ftalosiyeninlerin kütle spektrumları

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

Ftalosiyeninlerin kütle spektrumlarından, moleküler iyonların kararlılığı ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metal ftalosiyeninlerin spektrumları başlıca $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{++}$ moleküler iyonlarını gösterirler. $M = Pt^{+2}$, Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} ve Ni^{+2} olduğunda metalin ayrılması ve ftalosiyenin molekülünün parçalanması temel işlem değildir. Buna karşılık $M = Mn^{+2}$ olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[Mn(Pc)]^+$ ve $[Mn(Pc)]^{++}$ iyonlarının kararlı olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı üç değerli metal komplekslerinin kütle spektrumunda $[M = Al^{+3}, Mn^{+3}]$ kararlı moleküler iyonlar görülür. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin kararlılıklarının metale göre değiştiğini göstermektedir [40].

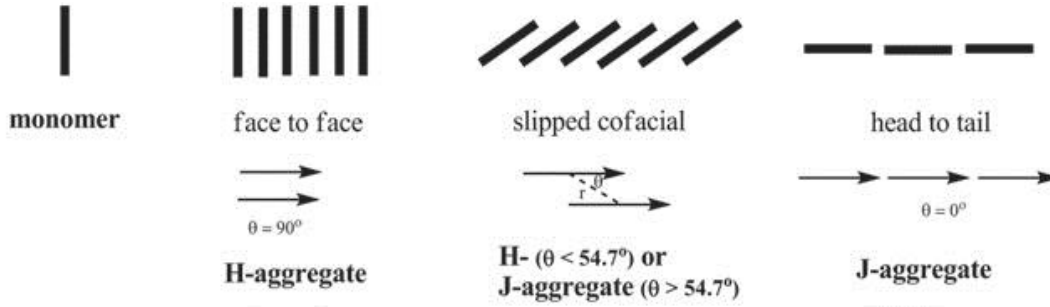
2.5 Ftalosiyenlerde Agregasyon ve Çözünürlük

Çözelti içerisindeki moleküllerin kümeleşerek birleşmesine agregasyon adı verilir. Monomer yapılardan dimer ve büyük kompleks yapılara Pc halkalarının üst üste istiflenmesi ile Pc agregasyonu oluşur. Pc halkalarındaki bu etkileşim kimyasal bağlar oluşmadan gerçekleşir. Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması, bandın yarılması ve genişlemesi şeklinde açığa çıkar. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde eksenel konumlardaki ligandlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır. Metalli ftalosiyenlerde görülen agregasyon, merkezdeki metale bağlı olarak $Cu > H > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$ şeklinde azalır [38].

Agregasyon, sentezlenen bileşiklerin kullanım alanlarını kısıtlayan, özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için aşılması gereken ciddi bir engeldir. Düzlemsele yakın ftalosiyenin halkalarının agregasyonu, özellikle yapının farklı organik çözücülerde çözünmesini olumsuz yönde etkiler ve PDT uygulamaları için bir dezavantaj oluşturur.

Moleküllerin kümelenirken yaptığı açılar agregasyonun H-tipi mi yoksa J-tipi mi olduğunu belirler [41]. Birbirlerine paralel olarak sıralanan monomer molekülleri H tipi agregasyon olarak adlandırılan sandwich yapıları oluşturur. Bu durumlarda ftalosiyenin Q bandı hipsokromik (maviye) kayma göstererek, daha kısa dalga boyunda çıkacaktır. Bunun nedeni H agregatın elektronik geçişler için izinli olan uyarılmış halinin enerjisi monomerin uyarılmış halinin enerjisinden büyük olmasıdır. J tipi agregasyonda ise moleküllerin yatay düzlemdeki açısı 0° olur. Bu yapıda monomer molekülleri, birinin baş kısmı diğerinin kuyruk kısmına gelecek şekilde

düzenlenir (Şekil 2.12). Bu absorpsiyonun spektrumu batokromik (kırmızıya) kayma göstererek, daha uzun dalga boylu bölgede görülür [42].



Şekil 2.12 : Monomerden dimer ve trimer yapılarına geçişte gözlenen H ve J tipi agregasyonun şematik gösterimi.

Bilindiği gibi çoğu Pc türevinin organik çözücülerdeki ve sudaki çözünürlüğü düşüktür. Bunun nedeni Pc moleküllerinin hacimli ve düzlemsel yapılarından dolayı kolayca kümelenmeleridir. Pc'in çözünürlüğü halkanın periferik ve aksel konumlarına bu kümelenme eğilimini azaltacak çeşitli süstituentlerin eklenmesiyle artırılabilir. Örneğin lipofilik alkil, alkoksi, fenoksi gibi grupların eklenmesiyle yapısal engelden dolayı dimerik yapıların oluşmasının önüne geçilir, bu da organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırır [43]. Benzer şekilde periferik konumlara amin, karboksilik asit, sülfonik asit veya kuarternar amonyum gruplarının eklenmesiyle, ftalosiyanın geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde çözünürlüğü sağlanmaktadır [44-47].

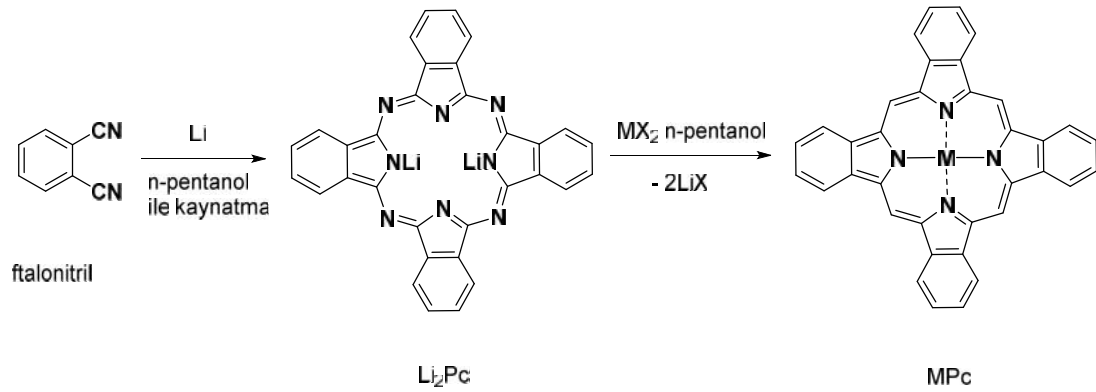
Ftalosiyanın çözelti ortamındaki monomer-dimer dengesini çözücü türü belirlemektedir. Polar çözücülerin kullanılması durumunda agregasyon arttığı için Q bandının solunda bir omuz oluşur ve dolayısıyla Q bandının şiddetinde belirgin bir azalma görülür. Kloroformla karşılaştırıldığında n-hegzanda agregasyon daha azdır. Bunun nedeni n-hegzanın düşük dielektrik sabitine sahip olması ve ftalosiyanın arasında zayıf bir perdeleme etkisi göstermesidir. Q bandı kloroform, etanol, metanol gibi polar çözücülerde maviye kayarken, n-hegzan, benzen gibi polar olmayan çözücülerde kırmızıya kaymaktadır.

2.6 Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanın periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir. Örneğin ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, isoindolindiimin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden biri, bir metal tuzu varlığında

ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyanın türevini oluşturur.

Elektrovalent ftalosiyaninlerden de metal değişimiyle metalli ftalosiyaninler (MPc) sentezlenebilir. Örneğin dilyumlanmış ftalosiyaninler değişik metal tuzlarıyla metalli ftalosiyanin verirler (Şekil 2.13). Bu sentez genellikle bir çözücü içerisinde gerçekleştirilir. Eğer alkali-metal ftalosiyaninli reaksiyon karışımına hidroklorik asit, su veya metanol gibi proton vericiler eklenirse metalsiz ftalosiyaninler (H₂Pc) oluşur.



Şekil 2.13 : Dilyum ftalosiyaninden MPc sentez şeması.

Ftalosiyanın sentezindeki önemli bir husus da reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri ortamdan dikkatli bir şekilde uzaklaştırmaktır. Sentez süresince istemeyerek de olsa metal-iyon safsızlıklarının olması, ftalosiyanın elektronik davranışını etkiler.

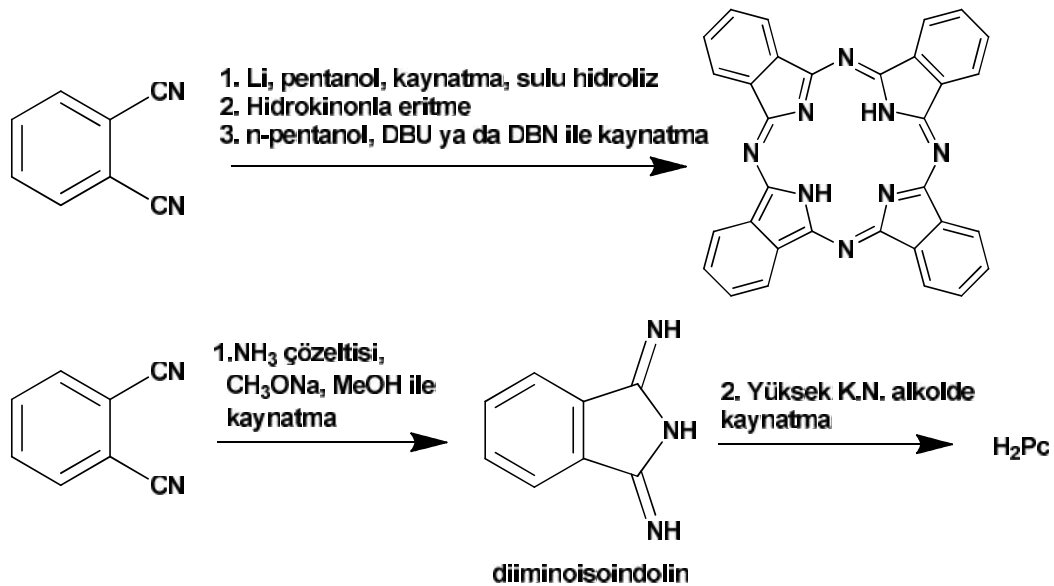
Aşağıda çeşitli ftalosiyaninler hazırlamak için uygun sentez yöntemleri belirtilmiştir.

2.6.1 Sübstitüe olmamış ftalosiyaninler

2.6.1.1 Metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc) sentezi

Ftalosiyanın araştırma laboratuardaki sentezinde yaygın olarak kullanılan çıkış maddesi ftalonitril (1,2- disiyanobenzen) bileşiğidir. Endüstriyel olarak üretiminde daha ekonomik olduğu için ftalik anhidrit kullanılır. Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc) elde edilir. Benzer olarak ftalonitrilin n-pentanol veya n-hegzanol içerisinde 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) siklotetramerizasyonu sonucu H₂Pc sentezlenebilir. İlave olarak, metalsiz ftalosiyanın, ftalonitrilin n-pentanol veya n-hegzanol içerisinde çözünmüş lityum metali çözeltisi ile kaynatılması sonucu da elde

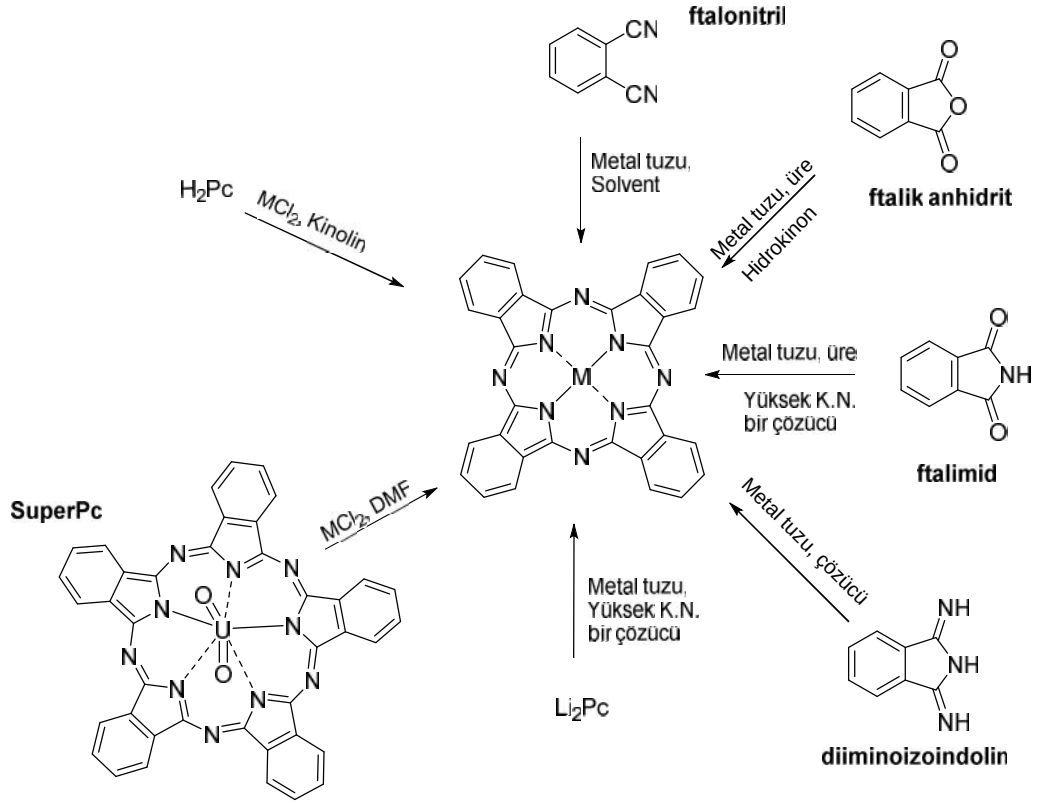
edilebilir [48]. Metalsiz ftalosiyanin elde edilmesinde kullanılan diğer bir çıkış maddesi de diiminoizindolindir. Diiminoizindolin ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan elde edilir. Diiminoizindolinden H₂Pc'ye daha ılımlı koşullarda geçilebilir. Tüm bu reaksiyon şartları Şekil 2.14'de görüldüğü gibi özetlenebilir.



Şekil 2.14 : Metalsiz ftalosiyanin için sentez şeması.

2.6.1.2 Metalli ftalosiyanin (MPc) sentezi

Metalli ftalosiyanin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoizindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Farklı bir yöntem olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir [49]. Ancak bu yöntemin dezavantajı, H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi ve yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin (klornaftalen, kinolin,...) gerekmesidir. Bu yöntemlerin haricinde subftalosiyanin veya süper ftalosiyaninden de MPc elde etmek mümkündür. Yukarıda anlatılan sentez yöntemlerinin özeti şematik olarak Şekil 2.15'de görülmektedir.



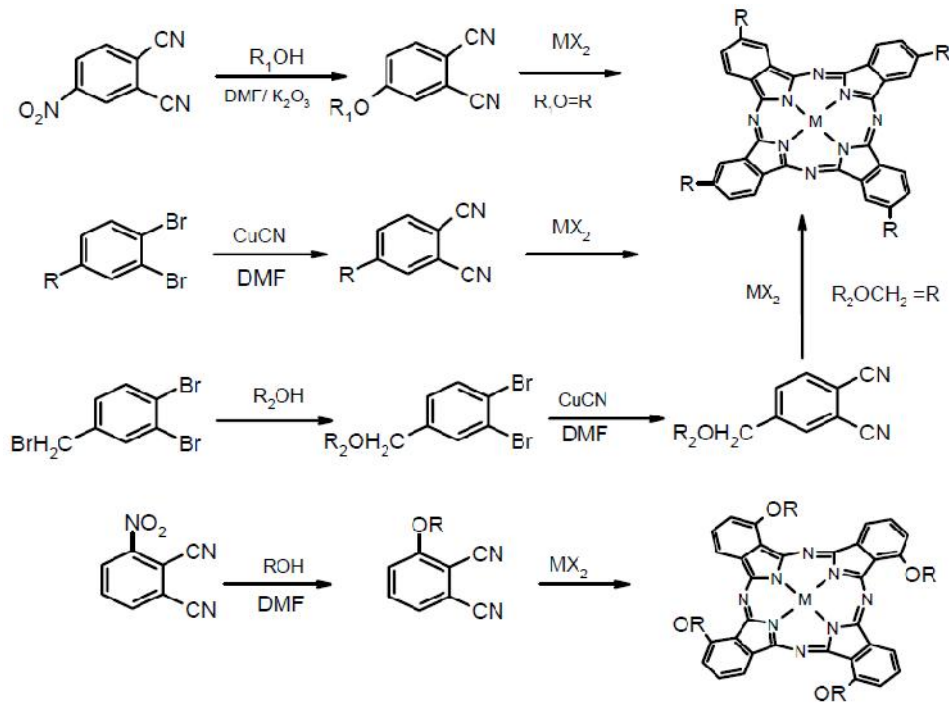
Şekil 2.15 : Metalli ftalosiyanin sentez şeması.

2.6.2 Sübstitüe olmuş ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyanin çekirdeği etrafındaki periferel sübstituentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesiyle ve metalli ftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksenal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir [50].

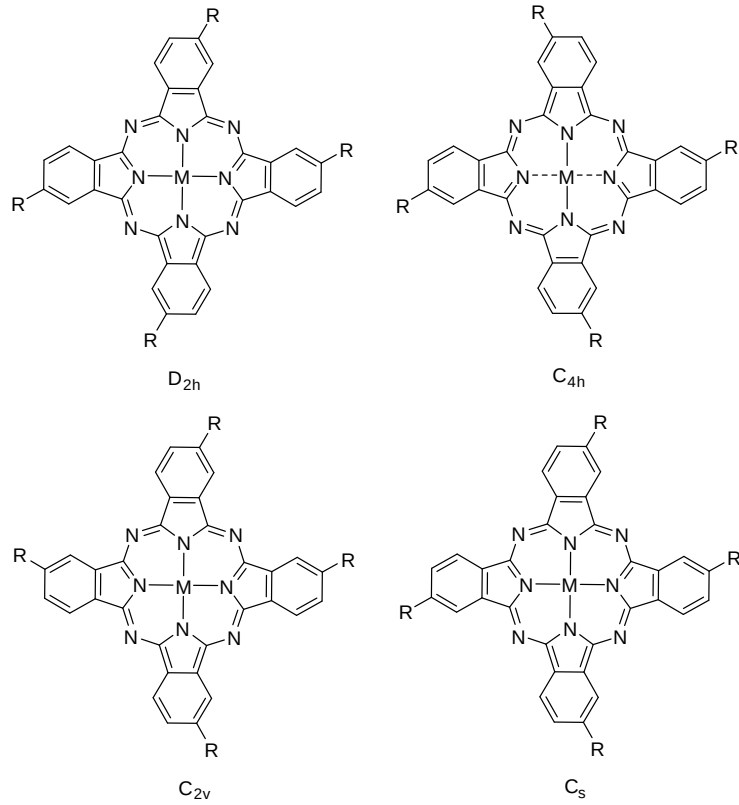
2.6.2.1 Tetrasübstitüe ftalosiyaninler

Tetrasübstitüe ftalosiyaninler sübstituentlerin makrosiklik yapı üzerindeki konumlarına göre periferel ve non-periferel olmak üzere iki gruba ayrılırlar: Periferel sübstitüe ftalosiyaninler, 4-sübstitüe ftalonitrilden başlanarak sentezlenirken, non-periferel sübstitüe ftalosiyaninlerde başlangıç maddesi olarak 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 : 3-ve 4-süstitüe ftalonitrilden başlanarak tetra süstitüe Pc sentezi.

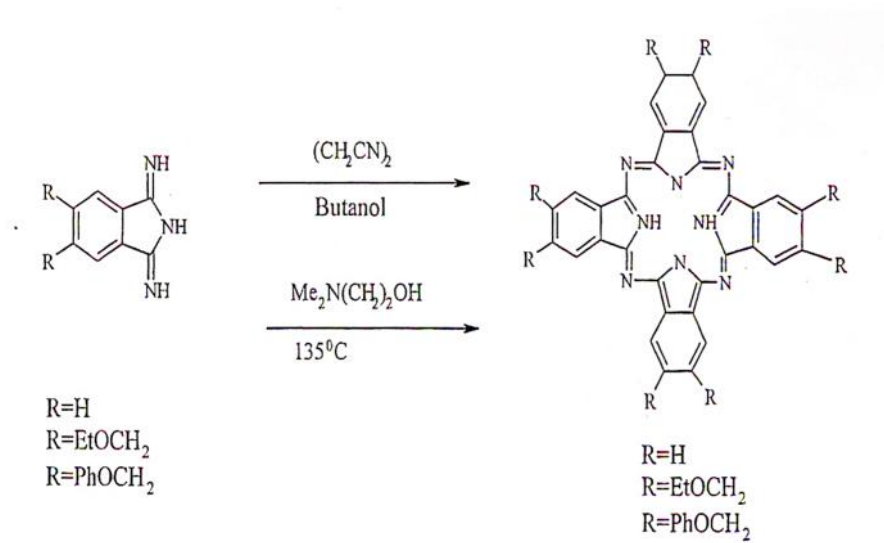
Tetrasüstitüe Pc, çok kullanılan organik çözücülerde çözünür olmalarından dolayı en çok çalışılan ftalosiyanın türevlerinden biridir. Tetrasüstitüe ftalosiyanınler dört farklı (D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s) simetride ve istatistiki olarak 4:2:1:1 oranında yapısal izomer karışımı şeklinde sentezlenirler (Şekil 2.17). Bu izomerlerin ayrılması için kromatografi teknikleri kullanılarak az miktarlarda fakat saf maddeler elde edilebilir. Tetra süstitüe ftalosiyanınlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü okta süstitüe analoglarına nazaran daha yüksektir. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipolmoment ile açıklanır. Uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo süstitüentlerinin periferik konumlarda ftalosiyanınlere bağlanması bu bileşiklerin apolar çözücülerdeki çözünürlüğünü artırmaktadır [51-56].



Şekil 2.17 : Tetrasüstitüe ftalosiyaninin yapısal izomerleri.

2.6.2.2 Oktasüstitüe ftalosiyaninler

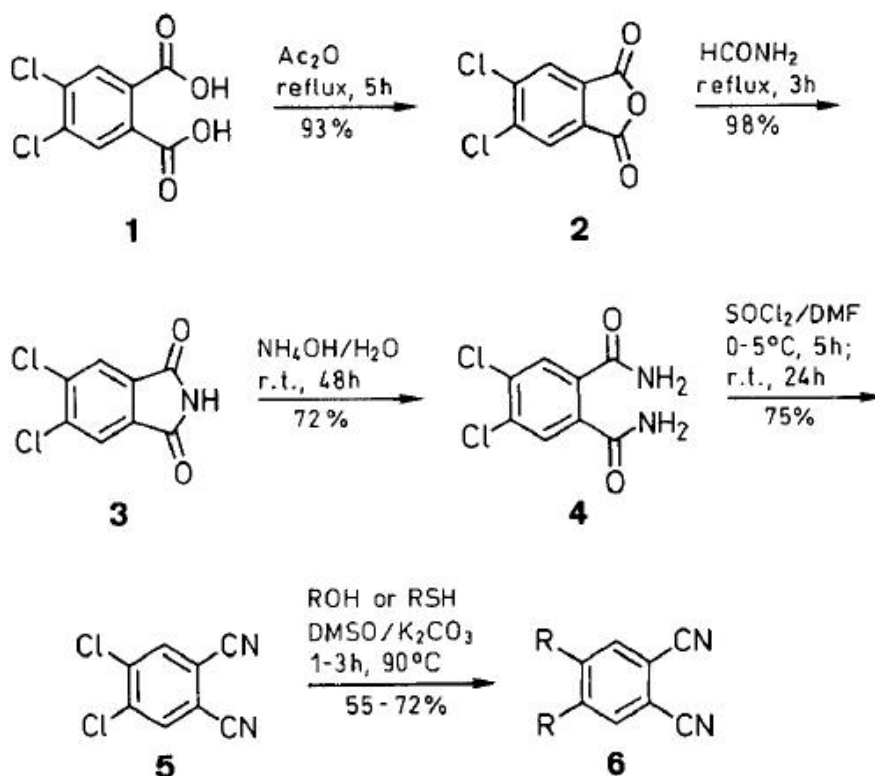
Periferal konumda sekiz adet süstitüent içeren ftalosiyaninler iki yöntemle elde edilebilmektedir. İlk yöntemle örnek olarak Hanack ve arkadaşlarının 1980 yılında yapmış oldukları çalışma verilebilir. Başlangıç maddesi olarak 5,6-bis(etoksimetil)-,3-diiminoizoidolin kullanılmıştır (Şekil 2.18). Reaksiyon verimleri %80'dir [57].



Şekil 2.18 : Oktasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezine bir örnek.

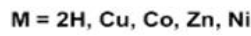
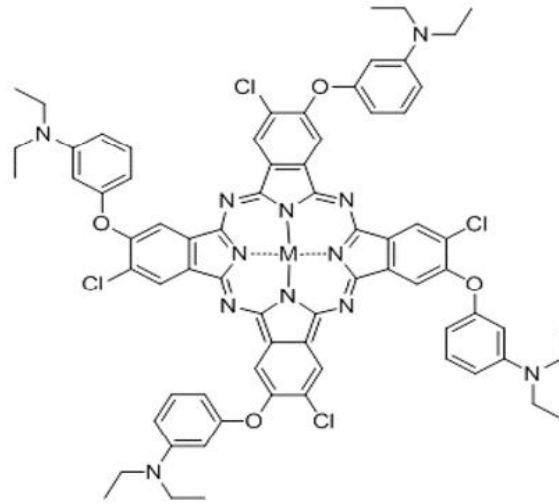
İkinci yöntemin reaksiyon verimi daha yüksek olduğu için daha çok tercih edilmektedir. Tek-izomerli ftalosiyeninler olan periferik okta(op)-süstitüe ftalosiyeninler 4,5- disüstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilirler [58]. Bu yöntemde, başlangıç maddesi olarak 4,5-dikloroftalik asitten yola çıkılmakta ve dört adımda 4,5-dikloroftalonitril sentezlenmektedir (Şekil 2.19) [48].

Son kademe görüldüğü gibi, 4,5-dikloroftalonitril bileşiği, 4-nitroftalonitrille aynı koşullarda reaksiyona sokularak amaçlanan disüstitüe ftalonitril türevleri sentezlenmektedir.



Şekil 2.19 : 4,5-dikloro ftalonitril sentezi.

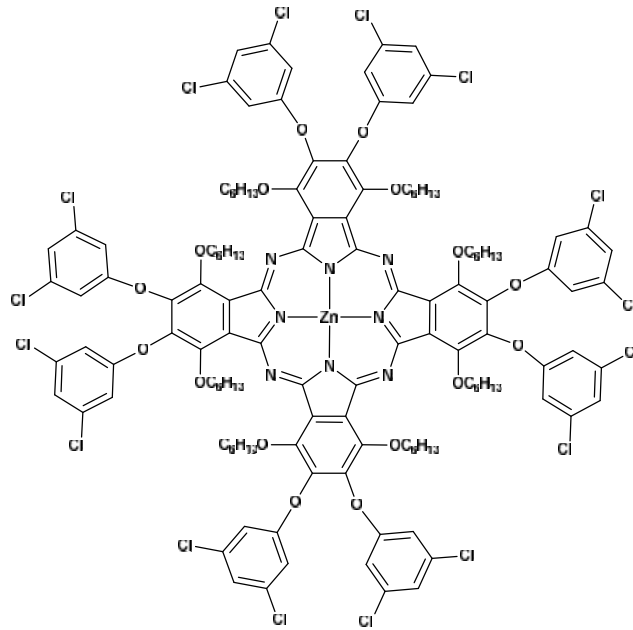
Yapısal izomerlere sahip olan ve herbir benzen halkasında iki farklı grup taşıyan oktasüstitüe Pc türevleri de literatürde yerini almıştır (Şekil 2.20) [59]. Bunun için baz olarak Na_2CO_3 kullanılmış ve 4,5-dikloroftalonitril bileşiğinin sadece bir klorunun 3-dietilamino-fenol bileşiği ile yer değiştirilmesi sağlanmıştır.



Şekil 2.20 : Farklı gruplar taşıyan okta süstitüe ftalosiyanınlar.

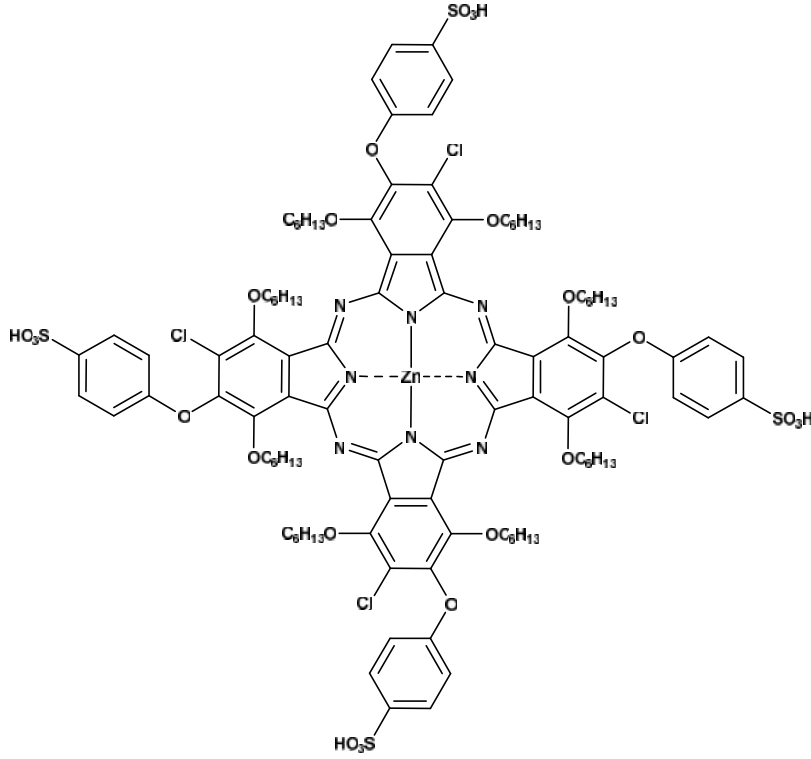
2.6.2.3 Hegzadeka süstitüe ftalosiyanınlar

Henüz üzerinde çok fazla çalışma bulunmayan hegzadeka süstitüe Pc türevlerinin sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Benzen halkalarındaki periferel ve non-periferel konumların farklı süstitüentlerle tamamen dolu olması, kimyasal ve optik özellikleri farklı yapılar oluşturulmasını ve ftalosiyanınin amaca göre modifiye edilmesini sağlamaktadır. 2008 yılında Al-Raqa ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada 3,4,5,6-tetrasüstitüeftalonitril bileşiğinden metal tuzu varlığında hegzadeka süstitüe ftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.21) [60].



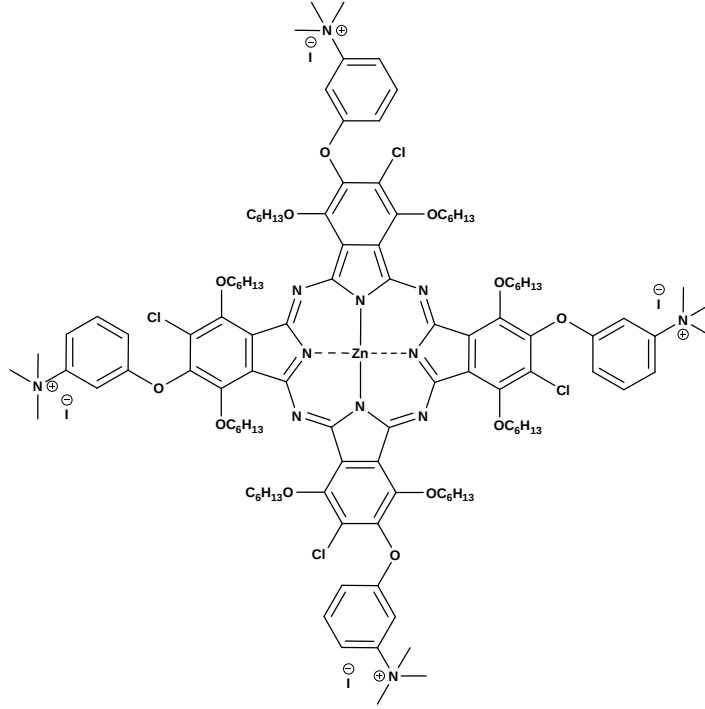
Şekil 2.21 : Hegzadeka süstitüe ftalosiyanın bileşiğine bir örnek.

Benzensülfonikasıit gruplarını içeren ve suda çözünür özelliğe sahip hegzadeka sübstitüe çinko ftalosiyanin (Şekil 2.22), yüksek singlet oksijen verimi ile PDT uygulamalarında fotoalgılayıcı olarak kullanılma potansiyeline sahiptir [47].



Şekil 2.22 : Suda çözünür hegzadeka sübstitüe çinko ftalosiyanin.

Dietilaminofenoksi gruplarını içeren ve bu grupların kuaternize edilmesiyle suda çözünür özellik kazanan hegzadeka sübstitüe çinko ftalosiyanin (Şekil 2.23), agregasyon göstermemesi ve singlet oksijen veriminin yüksek olması ile PDT uygulamaları için iyi bir fotoalgılayıcı özellik göstermektedir [61].

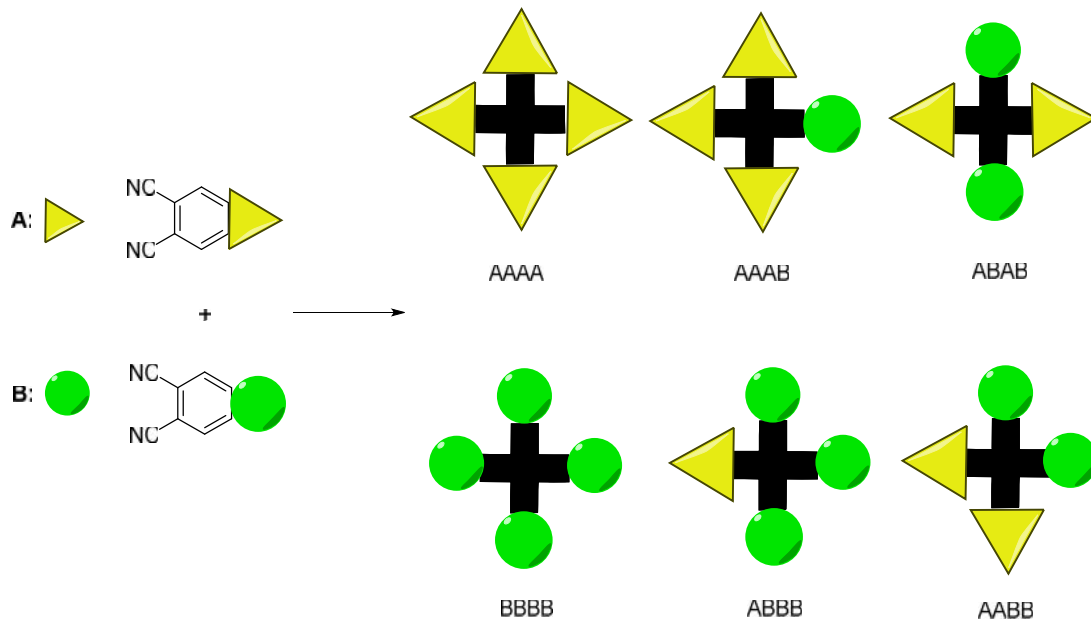


Şekil 2.23 : Suda çözünür kuaternize hegzadeka sübstitüe çinko ftalosiyanin.

2.6.3 Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

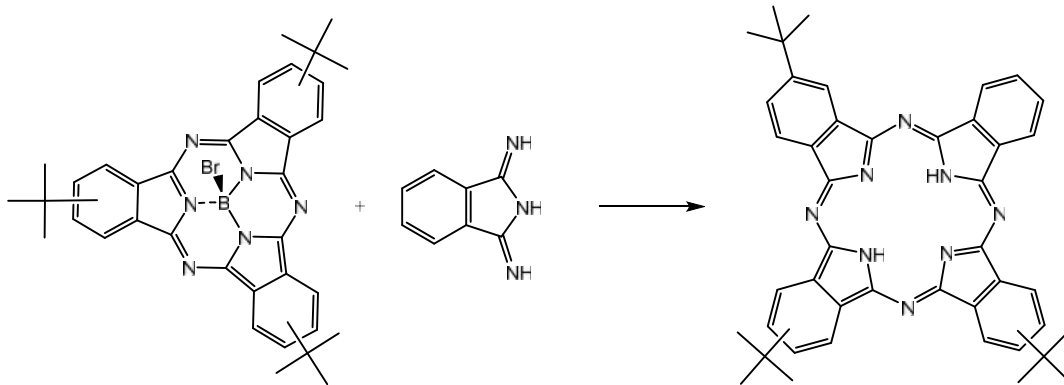
Dört izoindolin biriminden en az birinin farklı sübstitüentler içermesi durumunda gerçekleşen tetramerizasyon reaksiyonu ile asimetrik ftalosiyaninler elde edilmektedir. Farklı sübstitüentler taşıyan asimetrik ftalosiyaninlerin sentezlenmesindeki amaç, makrosiklik halkanın çözünürlük, reaktivite, elektrofiziksel ve elektrokimyasal gibi özelliklerin aynı zamanda tek bir üründe geliştirilmesi ve uygulamaya yönelik olarak şekillendirilmesidir [62-64].

Asimetrik yapılar genellikle A ve B grubu içeren iki farklı ftalonitril türevinden yola çıkılarak sentezlenirler. Seçiciliğin tam anlamıyla sağlanamadığı bu yöntem istatistiksel kondenzasyon denir ve temelde altı farklı ürün elde edilir (Şekil 2.24). İstenilen ürünü ayırabilmek için kromatografik teknikler kullanılır. Bu yöntem seçilmiş bir ürüne ulaşılmasını sağlamaktansa hedeflenen ürünün verimini arttırmak için kullanılır. İstatistiksel kondenzasyon, genellikle AAAB veya ABBB tipi ftalosiyaninlerin hazırlanması için kullanılmaktadır. Bu yöntemde reaktiviteleri birbiriyle benzerlik gösteren iki farklı ftalonitril türevinin 3:1 (A:B) oranında reaksiyona sokulması sağlanır. Böylelikle AAAA % 33, AAAB % 44 verimle elde edilirken, diğer çapraz kondenzasyon ürünleri ise % 23 oranında elde edilir.



Şekil 2.24 : İki farklı ftalonitrilden asimetrik ftalosiyanın sentezi.

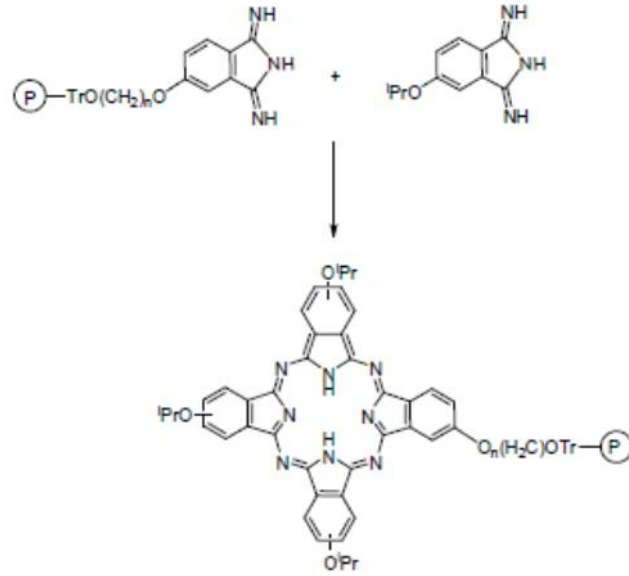
Bir diğer yöntem ise halka boşluğunda bor halojenür bulunan gergin yapıdaki subftalosiyanın kullanılmasıdır. Subftalosiyanın yöntemi AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyanın sentezi için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ilk olarak Kobayashi ve grubu tarafından 1990 yılında uygulanmıştır (Şekil 2.25) [65]. Subftalosiyanın ile birlikte farklı süstitüe grup içeren bir iminoizindolinin fazlası alınarak (yaklaşık yedi katı), DMSO:1-kloronaftalen (2:1) karışımında, 80–90 °C’de karıştırılması sonucu asimetrik ftalosiyanın oluşur.



Şekil 2.25 : Subftalosiyanın yöntemi ile asimetrik ftalosiyanın sentezi.

Başka bir yöntemde ise fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile farklı bir fonksiyonel grup içeren ftalonitrilin kondenzasyonu söz konusudur (Şekil 2.26). Leznoff ve Hall’un 1982 yılında

geliştirdiği bu yöntemle oluşan asimetrik ftalosiyaninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmek de mümkün olabilmektedir [32].



Şekil 2.26 : Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanin örneği.

2.7 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması

Çözünürlüğü az olan sübstitüe olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyaninler kısıtlı tekniklerle saflaştırılabilir. Genellikle süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asit içinde çözüp, buzlu suda tekrar çöktürmeyle saflaştırılabilmektedirler. Bu klasik saflaştırma yöntemleri organik bileşiklerin saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmamakta olup, ftalosiyanin bileşikleri yüksek sıcaklığa (450 °C üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından bu bileşiklere uygulanabilmektedir.

Sübstitüe olmuş bazı ftalosiyaninlerde bu yöntem uygulanamaz. Örneğin; tetra-t-bütilftalosiyanin, 1,4,8,11,15,18,22,25-oktametoksiftalosiyanin ve 2,3-naftalosiyanin derişik sülfürik asit içinde bozulmaktadır. Hatta ftalosiyanin molekülündeki benzen halkaları sülfolanmaktadır veya oktabenzo-2,3-naftilsiyaniyatobakır(II) gibi bazı ftalosiyaninler ise derişik sülfürik asitte çözünmektedir. Bu sebeplerle, sübstitüe ftalosiyaninlerin konsantre sülfürik asitte çözülüp tekrar çöktürülmeleri işlemi pek sağlıklı sonuçlar vermemektedir.

Çözünürlüğü iyi olan metalli ftalosiyaninler ekstraksiyon, kromatografi ve kristallendirme yoluyla saflaştırılabilirken, az çözünen metalli ftalosiyaninler için bu

yöntemler uygulanamaz. Çeşitli çözücüler ile yıkanarak saflaştırılabilirler. Ancak bu uygulamada çözünür olmayan safsızlıklarda madde ile birlikte kalacaktır.

Çözünürlüğü artırılmış süstitüe ftalosiyanınlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Alümina veya silikajelin absorban olarak kullanıldığı kolon veya preparatif tabaka kromatografisi tekniği uygulanabilir. Ftalosiyanınlerin kuvvetli agregasyon özelliğinden dolayı kromatografik yöntemler uygulanırken bantların birbirine girmesi gibi zorluklar yaşanmaktadır.

Jel-permütasyon kromatografisi molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Bu yöntemde karşılaşılan muhtemel sorun ise polimerik ftalosiyanınlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaşmasıdır.

Bir diğer yöntem ise sıvı kromatografisi (LC) tekniğidir. Literatürde ilk kez 1993 yılında Hanack ve grubu, tetra-*tert*-bütilsüstitüenikel(II) ftalosiyanın bileşğini, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve orta basınçlı sıvı kromatografisi (MPLC) kullanarak saflaştırmış; hatta C_{2v} ve C_s yapısal izomerlerini ayrı ayrı elde etmiştir [66].

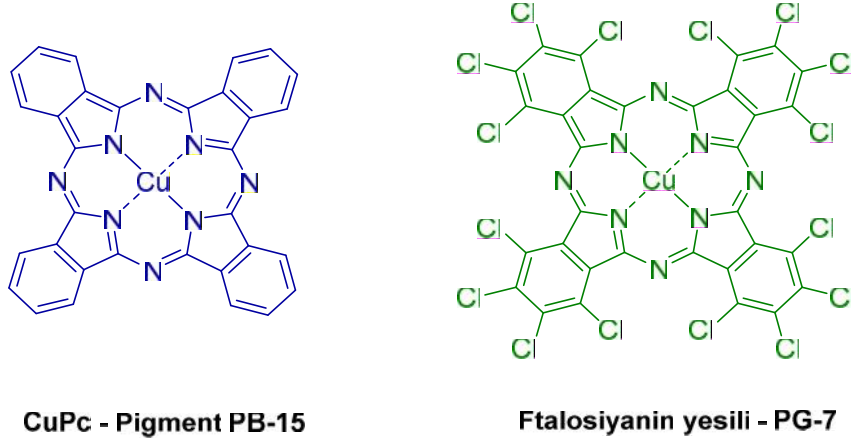
2.8 Ftalosiyanınlerin Başlıca Kullanım Alanları

Fonksiyonel organik materyaller sınıfına giren metalsiz ve metalli ftalosiyanınler günümüzde çok önem kazanmıştır [67]. Ftalosiyanınler periferel ve non-periferel konumdaki süstitüe gruplar sayesinde gaz ve kimyasal sensör, sıvı kristal, non-lineer optik ve fotodinamik terapi (PDT) alanlarında geniş bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır. Bu bakımdan yeni ftalosiyanın türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir. Süstitüe olmamış ftalosiyanın bileşikleri suda ve organik çözücülerde çözünmediklerinden ftalosiyanın kimyasındaki araştırmaların önemli bir amacı da çözünür ürünler elde etmektir [61,68-71].

2.8.1 Boyar madde ve pigment

Keşfedildiğinden beri ftalosiyanınler, son derece yoğun mavi ve yeşil rengi, yüksek boyama gücü, ışığa karşı dayanıklılığı ve kimyasal kararlılığı nedeniyle boyar madde ve pigment olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [12]. Dünya çapındaki 80.000 tonluk ftalosiyanın üretimini %95'i renklendirici olarak bunun da %40'lık kısmı yazıcı mürekkeplerinde, yaklaşık %30'u boya ve cilalarda, %20'si plastiklerde ve geri kalan %10 kısmı ise diğer materyallerin (tekstil, kağıt, vb.) boyanmasında

kullanılmaktadır [72]. Bakır ftalosiyanin bileşiği günümüzde en çok üretilen sentetik renklendiricilerden biridir (Şekil 2.27).



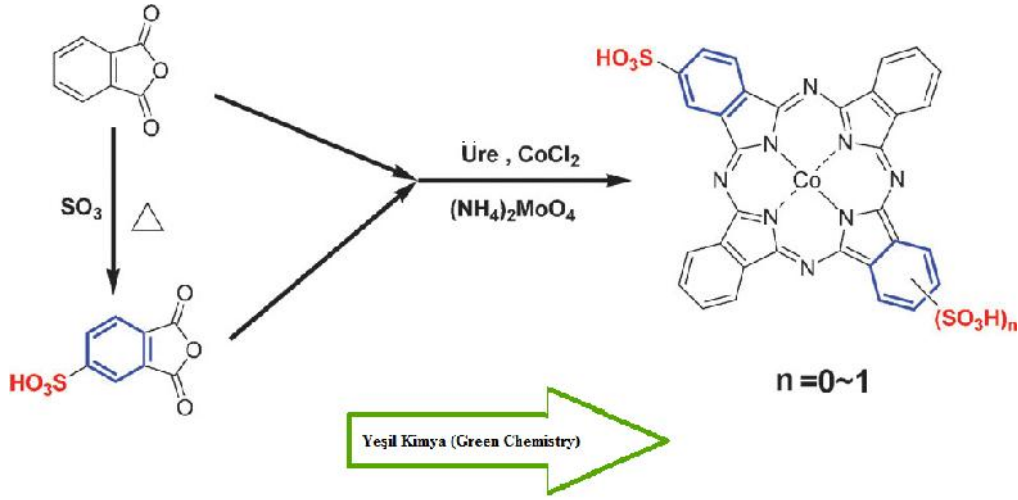
Şekil 2.27 : Ticari olarak kullanılan pigmentler.

Süstitüe olmamış CuPc mavi pigment olarak kullanılırken, klor ile tamamen veya kısmen süstitüe olmuş CuPc PG-7 ticari adıyla yeşil pigment olarak satılmaktadır. Otomobil kaplamaları, deterjanların renklendirilmesi, selüloz, asetat, polietilen, ve polipropilen gibi polimerlerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır.

2.8.2 Katalizör

Ftalosiyanin bileşikleri birçok metalle koordinasyon yapabilir ve kullanılan metalin özelliklerine göre kataliz etkisi gösterebilir. Oksijenin reaktifliği, uygun bir metalli ftalosiyanin ile kompleksleşmesi sayesinde artar. Özellikle redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir.

Bu duruma verilebilecek en güzel örnek “Meroks Yöntemi”dir. Bu yöntemde ticari önemi yüksek olan LPG, kerosen, jet yakıtı gibi düşük kaynama noktasına sahip petrol ürünlerinde bulunan kokulu kükürt bileşikleri bir heterojen oksidatif katalizör kullanılarak uzaklaştırılır. Meroks prosesinde FePc veya CoPc bileşiği katalizör olarak kullanılmakta ve metantiyol (CH_3SH), etantiyol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) gibi merkaptanların oksijenle disülfürlere dönüşmeleri esasına dayanmaktadır. Oksijen kaynağı olarak proste hava kullanılmaktadır. Bu işlemin daha etkili olabilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonlarında önemlidir [21].



Şekil 2.28 : Merkaptanların uzaklaştırılmasında verimi arttırmak için farklı bir yolla sentezlenen asimetrik kobalt ftalosiyanın.

2014 yılında yayınlanan bir makaleye göre, ftalit anhidrit (PA) ve sülfolanmış ftalik anhidrit (SPA) reaksiyona sokularak sülfonik asit ucu içeren suda çözünür asimetrik CoPc (Şekil 2.28) sentezlenmiştir [73]. Sonrasında aktif kömür yatağına adsorplanan CoPc kompleksi ile diğer endüstriyel katalizörler karşılaştırılmış ve verimin %93'lere yükseldiği görülmüştür.

2.8.3 Sıvı kristal

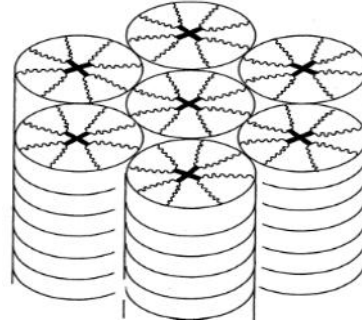
1888 yılında Avusturyalı bir biyolog olan Reinitzer, kolesterol üzerine yaptığı çalışmalar esnasında, maddelerden birinin diğer maddelerden farklı olarak iki erime noktasına sahip olduğunu keşfetmiş ve deney sonuçlarını Otto Lehmann ile paylaşmıştır [74]. Farklı sıcaklıklara ısıtılan kolesterol benzoat bileşiğine birçok kristalografik ve mikroskopik incelemelerde bulunmuştur. Çıkan neticelerde bulutumsu ve akışkan halde kristal yapılar olduğu görülmüş ve böylece sıvı kristaller ilk kez Lehmann tarafından tanımlanmıştır [75]. Sıvı kristal maddeler aynı anda hem katının hem de sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler.

Keşfinden 80 yıl sonra 1960'lı yıllarda bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğini gözlemlemişlerdir. Bu keşif sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına sebep olmuştur. Moleküllerin yapıları daha uzun ve ince olduğundan dolayı bu maddeler sıradan sıvılardan farklıdır. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ve kalite kontrol

cihazlarının ekranlarında, otomotiv sektöründe ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar [76].

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

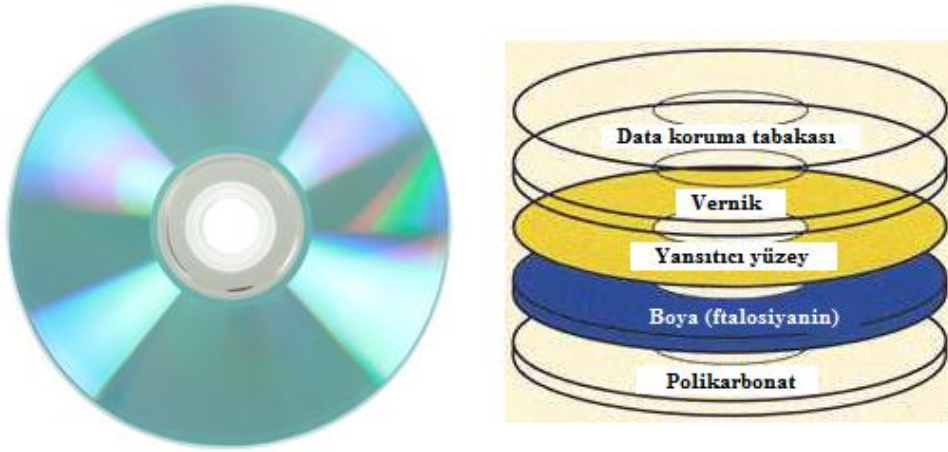
Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferik konumlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik moleküllerden oluşmaktadırlar (Şekil 2.29) [77]. Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluşturmakta ve bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemli hale gelmektedir [78-80].



Şekil 2.29 : Hegzagonal kolon şeklindeki Pc molekülleri.

2.8.4 Optik veri depolama

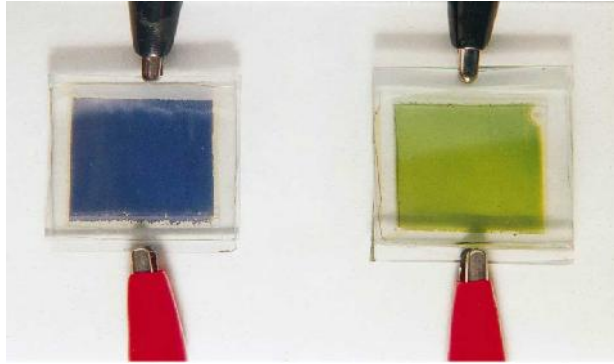
Kompakt diskler (CD) üzerine optik veri depolanması son otuz yılda bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir yere sahip olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye yönelik olmuştur [81]. Yüksek kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (CD-R) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında ilgi çekici malzemeler olmuşlardır (Şekil 2.30). İnce film haline getirilen ftalosiyanimler malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirmektedirler. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemini gerçekleştirmektedir [82].



Şekil 2.30 : CD-R arka yüzü ve kesiti.

2.8.5 Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir (Şekil 2.31) [83].

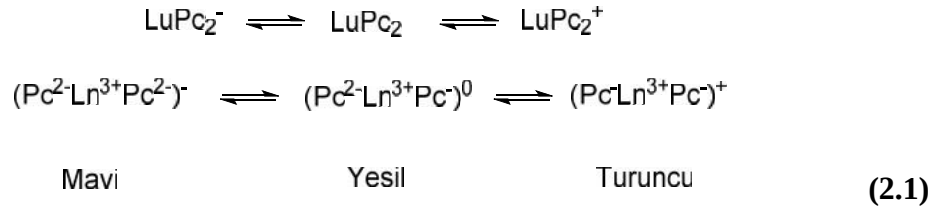


Şekil 2.31 : Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme.

Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. Akıllı malzemeler, pencerelerden geçen ışığın ve ısıнын miktarını kontrol edilebilir, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların rengini otomatik olarak değiştirebilir.

En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyeninler nadir toprak metallerinin bisftalosiyeninleridir. Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Bisftalosiyenin indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{LnPc}^{1-}]$ dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyenin halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşimden

kaynaklanmaktadır. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri denklem 2.1’de gösterilebilir [82]:



2.8.6 Kimyasal sensör

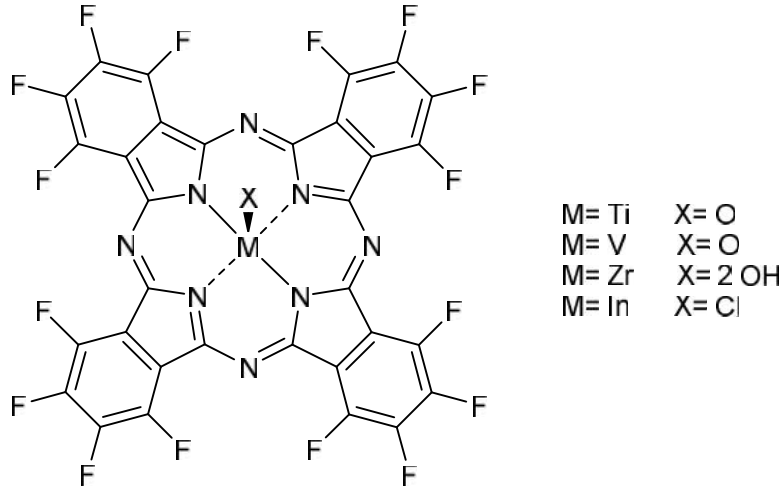
Başta radikal lantanid bisftalosiyeninler olmak üzere ftalosiyeninler ve metal kompleksleri; yarı iletkenlik, elektriksel, optik ve redoks özellikleri nedeniyle sensör uygulamalarında sıkça kullanılmaktadırlar [84]. Ftalosiyeninler tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında halojen (Cl_2 , Br_2 ve I_2), ozon (O_3) ve azotoksit (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [85]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyeninler en çok çalışılan sensörlerdir. Ftalosiyeninler elektron veren veya elektron çeken gazlara maruz kaldığında, UV-Vis spektrumları değişmektedir. Örneğin NO_x gazı gibi elektron çekici gazlar Q bandının daha yüksek dalga boyuna kaymasına ve ince filmin renginin yeşilden kırmızıya dönmesine sebep olmaktadır. Bu reaksiyon geri dönüşümlüdür birkaç saat sonra madde tekrar geri kazanılabilmektedir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ve farklı organik yarı iletkenlere sahip ftalosiyeninlerin hazırlanabilmesi, ftalosiyeninlerin en büyük avantajıdır.

2.8.7 Nonlineer optik cihazlar

Lineer optik sistemdeki geçişlerin yüksek sayısı yanında, ftalosiyeninler; kolaylıkla polarize edilebilen, oldukça konjüge -elektronları ağının varlığı nedeniyle non-lineer optik (NLO) özellikler de sergilerler. NLO sistemde, ftalosiyeninlerin optik özellikleri materyalle etkileşen ışımının yoğunluğuyla değişir ve böyle bir olay, fotonları işleyen fotonik cihazların kavranmasında aynı fonksiyonların daha hızlı algılanması için elektronların yerine faydalı bir şekilde kullanılabilir [34].

Hekzaadekafluoroftalosiyenin bileşiklerinin ($\text{F}_{16}\text{PcTiO}$, F_{16}PcVO , $\text{F}_{16}\text{PcZr}(\text{OH})_2$, ve $\text{F}_{16}\text{PcInCl}$) optik sınırlayıcı etkisi üzerine Danilo Dini ve Michael Hanack’ın yaptığı

ortak bir çalışmada değişik süstitüentler taşıyan benzer ftalosiyanin bileşikleri ile florlu ftalosiyanin bileşiklerinin optik özellikleri karşılaştırılmıştır (Şekil 2.32) [86].



Şekil 2.32 : NLO incelemelerinde kullanılan hegzadekafloroftalosiyanin bileşikleri.

Bu incelemeler sonucunda flor gibi elektron çekici atomların varlığının, ftalosiyanin bileşiklerinin optik sınırlayıcı etkileri üzerine belirgin bir ilerleme sağladıkları tespit edilmiştir. Bu ilerleme, optik sınırlayıcı etkiyi sağlayan elektronik geçişler içerisindeki uyarılmış haller ile ilişkili olan geçiş dipol momentinin büyümesi ile ilişkilendirilmiştir. Ftalosiyanin halkasına flor gibi elektron çekici atomların bağlanması ile 532 nm'deki optik sınırlandırılma sürecinde, çeşitli büyüklüklerde ve moleküler dipol momentin yönelimlerinde artış kaydedilmiştir [87].

2.8.8 Tıbbi uygulamalar

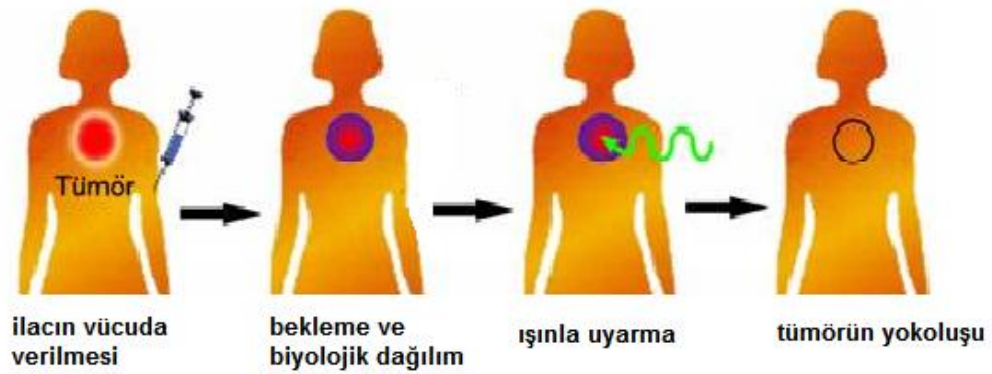
Optik, katalitik ve elektronik özellikleriyle birçok uygulama alanında yer bulan ftalosiyaninler, biyolojik aktiviteleri sayesinde de tıp alanında ilgi görmektedir.

2.8.8.1 Fotodinamik terapi (PDT)

Bütün dünyada yaygın olarak görülen kanserin tedavisinde kullanılan üç temel yöntem; ameliyat, kemoterapi, ve radyoterapidir. Bu üç yöntemin uygulanmasından sonra hastanın iyileşmesi haftalar veya aylar sürebildiği gibi şiddetli ağrıları da olabilir. Kullanılan kuvvetli kemoterapi ilaçları veya vücuda verilen radyo ışınları sonrasında hastalarda genellikle yorgunluk, mide bulantısı, saç dökülmesi, halsizlik gibi şikayetler görülmektedir. Bazı durumlarda kanserli hücreler yok edilmeye çalışılırken, normal hücreler de zarar görmektedir.

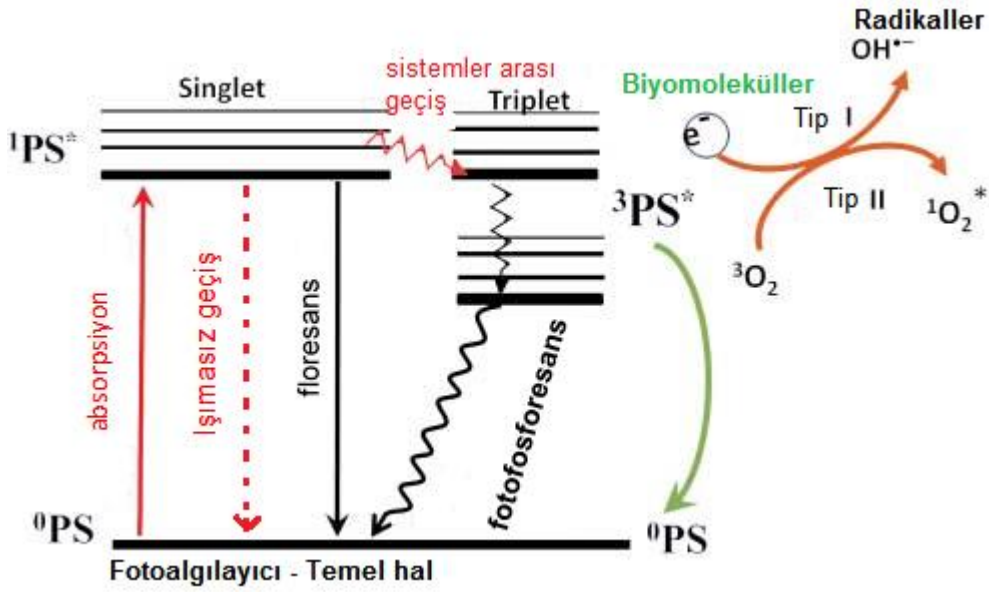
Fotodinamik terapi (PDT), başta cilt, yutak ve akciğer kanseri olmak üzere onkoloji alanında ve akne tedavisi ile dermatoloji bölümündeki hastalarda kullanılan bir yöntemdir [88]. PDT, mevcut kanser tedavi yöntemlerinden farklı olarak bazı avantajlara ve üstünlüklere sahiptir [89-91]. Bu yöntem üç bileşenden oluşmaktadır: fotoalgılayıcı, ışık ve oksijen. Fotodinamik terapinin bileşenleri tek başlarına zararsız olmalarına rağmen ışık etkisi ile oluşan singlet oksijen hastalıklı hücrelerin yok edilmesini sağlar. PDT böylece spesifik olarak hasta dokuyu tedavi edebilir. PDT genel olarak hasta tarafından iyi bir şekilde tolere edilebilir, böylece birden fazla defa uygulanabilir ve diğer terapi yöntemleriyle birlikte kullanılabilir [92].

Yöntemin uygulanması genel olarak üç aşamadan oluşmaktadır: ilk olarak fotoalgılayıcının vücuda verilmesi, ikinci basamak ilacın doku üzerinde dağılımı için gerekli zamanın tanınması ve son olarak kırmızı veya yakın infrared bölge ışınlı uyarılması (Şekil 2.33) [93]. II. Tip fotoalgılayıcılarla $^1\text{O}_2$ tedavi edilecek alanda üretilir ve aktive edilmiş türlerle hastalıklı dokunun yok edilmesi sağlanır [94].



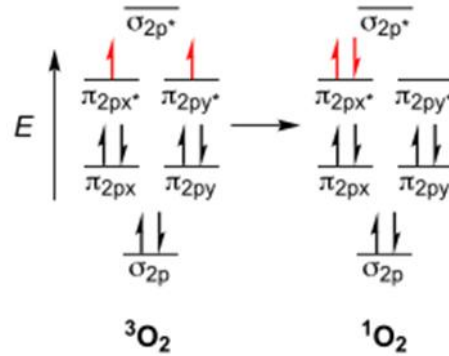
Şekil 2.33 : Fotodinamik terapinin uygulanışı.

Fotoalgılayıcının etkinliği, fotooksidatif reaksiyonlara dayanmaktadır. Fotoalgılayıcı ışımayla singlet halin triplet hale sistemiçi dönüşüm prosesi üzerinden uyarılır. Fotoalgılayıcının etkinlik gösterebilmesi için triplet hal durumunu uzun süreyle koruması gerekmektedir (Şekil 2.34).



şekil 2.34 : Fotoalgilayıcı ve oksijen molekülü arasındaki enerji transferi.

Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekinden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur (şekil 2.35). Oksijenin dış kabuk orbitallerindeki elektronların bir tanesinin ters spinli olarak dönmesiyle oluşan singlet oksijen oldukça reaktiftir [95]. Singlet oksijen ile biyomoleküller arasındaki reaksiyon tümörlü hücreyi doğrudan yok edebilir. Bununla beraber hücre yıkımına sebep olan singlet oksijen damarlarda hasarlara da sebep olabilir [89,96].



şekil 2.35 : Oksijenin triplet ve singlet haldeki elektron dizilişi.

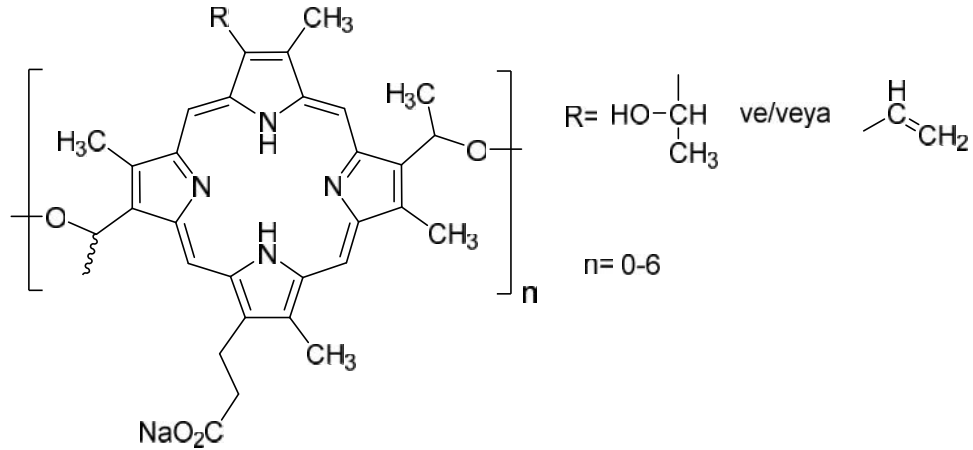
Kullanılacak olan ilaç (fotoalgilayıcı) aşağıdaki özellikleri sağlamalıdır;

- a) izomer karışımı olmayan, saf, kolay sentezlenebilen bir madde olmalı,
- b) karanlıkta düşük toksik etki sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli,

- c) kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli,
- d) sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmeli,
- e) yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır.

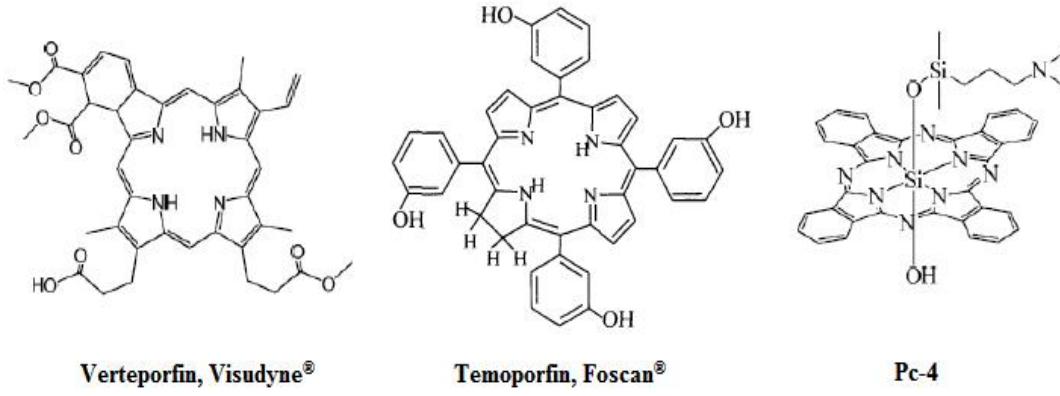
PDT’de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki etmektedir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip, sağlıklı hücrelere en az zararı veren kanserli hücreleri ise yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktadır [97,98].

Birinci nesil fotoalgılayıcılar hematoporfirin türevi (HpD) bileşiklerdir. Oligomerik bileşenlerinin tümör dokularına olan yüksek ilgileri nedeniyle, PDT’de HpD’nin kısmi saflaştırılmış versiyonu olan ‘photofrin’ kullanılmaktadır (Şekil 2.36). Bu bileşikler 590-680 nm arasında maksimum absorbansa sahiptir. Dokulara nüfuz etme derinliğini geliştirmek için daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yapan bileşikler araştırılmıştır [89,90,96,97].



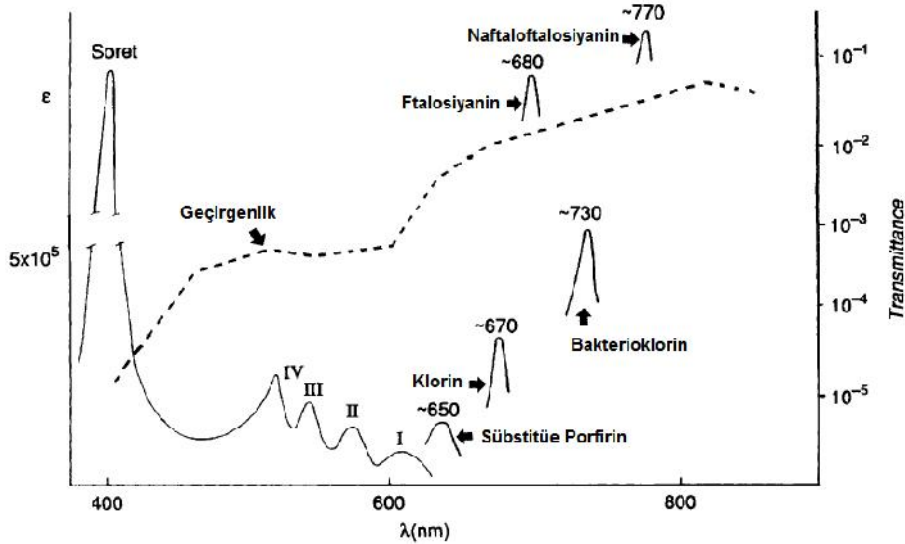
Şekil 2.36 : Photofrin esaslı bileşenler.

Birinci nesil fotoalgılayıcıların dezavantajları nedeni ile PDT’nin etkinliğinin artırılması için ikinci nesil fotoalgılayıcılar geliştirilmiştir. İkinci nesil PDT fotoalgılayıcılar Visudyne gibi porfirin türevleri, Foscan gibi klorin türevi ve Pc-4 gibi ftalosiyanın türevlerini içerir (Şekil 2.37) [99].



Şekil 2.37 : İkinci nesil PDT fotoalgılayıcılarından birkaçı.

Ftalosiyanın bileşikler ikinci nesil foto algılayıcılar olarak bilinmektedir [94]. Bu bileşiklerin uzun dalgaboyundaki ışığı absorplayabilmeleri (yaklaşık 700 nm civarında), yüksek triplet hal kuantum verimlerine (yield) ve triplet halde uzun ömürlere (lifetime) sahip olmaları, ışık kullanılmadığı zaman herhangi bir toksik etkilerinin olmaması bu maddelerin fotodinamik terapide etkin olarak kullanılabilirliğini arttırmaktadır [98,100]. Ftalosiyanınlar, porfirinlerden farklı olarak her bir pirol ünitesinde ilave benzen halkasına sahip oldukları için daha çok kırmızıya doğru kayma gösterirler (Şekil 2.38).



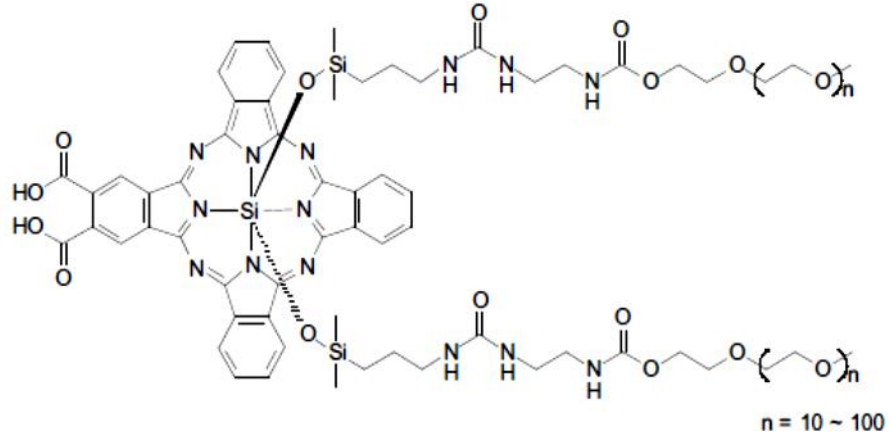
Şekil 2.38 : Fotoalgılayıcı olarak kullanılan bazı bileşiklerin absorpsiyon ve doku geçirgenliği spektrumunun şematik gösterimi.

2.8.8.2 Floresans biyo görüntüleme

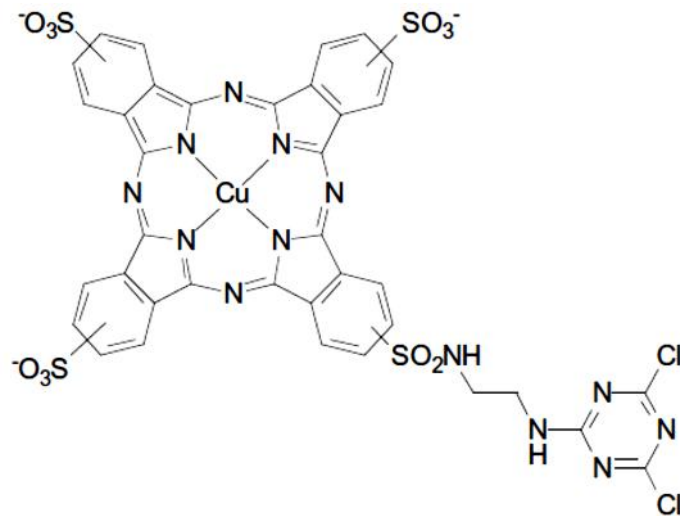
Boyar madde ve pigment olarak kullanılmasına rağmen ftalosiyanınların biyogörüntülemeye renklendirici olarak kullanılmasına yönelik yapılan çalışmalar az

sayıdadır. Ftalosiyeninler genelde hidrofobiktir ve sulu ortamda agregasyon eğilimi gösterirler yada biyo-bağlanma için fonksiyonel grup içermezler [101]. La Jolla Blue ticari olarak bu amaçla kullanılan ilk ftalosiyenin boyasıdır (Şekil 2.39). Biyo-bağlanma için eksenel konumlarda iki tane polietilen glikol zinciri ve benzen halkasında iki tane serbest karboksilik asit birimi içerir ve birimler suda çözünürlüğü sağlar. Peptid ve protein gibi farklı moleküller ftalosiyenin halkasına bağlanabildiğinden biyo-görüntüleme ve biyoanalitik uygulamalarda kullanılabilmektedir [102,103].

Bu amaçla kullanılan bir diğer metalli ftalosiyenin türevi Renzoni ve arkadaşları tarafından 1990'larda sentezlenen, eksenel konumlar yerine doğrudan benzen halkasına bağlı suda çözünürlüğü sağlayan sülfö grupları içeren bakır ftalosiyenindir (Şekil 2.40) [104].



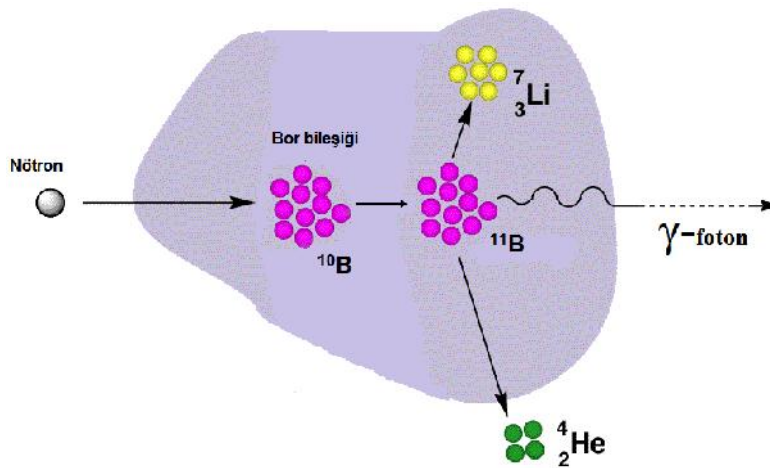
Şekil 2.39 : La Jolla Blue ticari isimli silisyum (IV) ftalosiyenin.



Şekil 2.40 : Suda çözünür bakır sülföftalosiyenin bileşiği.

2.8.8.3 Bor nötron yakalama terapisi (BNCT)

Bor Nötron Yakalama Tedavisi (BNCT), çeşitli tümörlerin, özellikle glioblastoma ve melanoma beyin tümörlerinin, tedavisinde kullanılan iki bileşenli radyasyon tedavi yöntemidir. Birinci bileşeni tümör hücrelerinde toplanan kararlı bor izotopudur (^{10}B), ikinci bileşeni ise düşük enerjili nötron kaynağıdır. Tümör hücrelerinin içindeki veya hemen bitişiğindeki ^{10}B , nötron kaynağından gelen nötronları yakaladıktan sonra parçalanmakta ve açığa çıkan yüksek enerji yüklü parçacıklar (^7Li ve ^4He) (Şekil 2.41) sadece tümör hücrelerine zarar vermektedir [105]. Çoğunlukla etraftaki normal hücreler zarar görmemektedir. BNCT üzerine yapılan araştırmalar yüksek bor içeren spesifik bileşiklerin tümör hücrelerinde seçici olarak birikebilmesini hedefleyen yeni ajanların sentezlemesi ve kanser hücreleri üzerine maksimum yoğunlukta termal nötronların ulaşması için nötron demetinin ve yoğunluğunun uygun olarak seçilmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır.

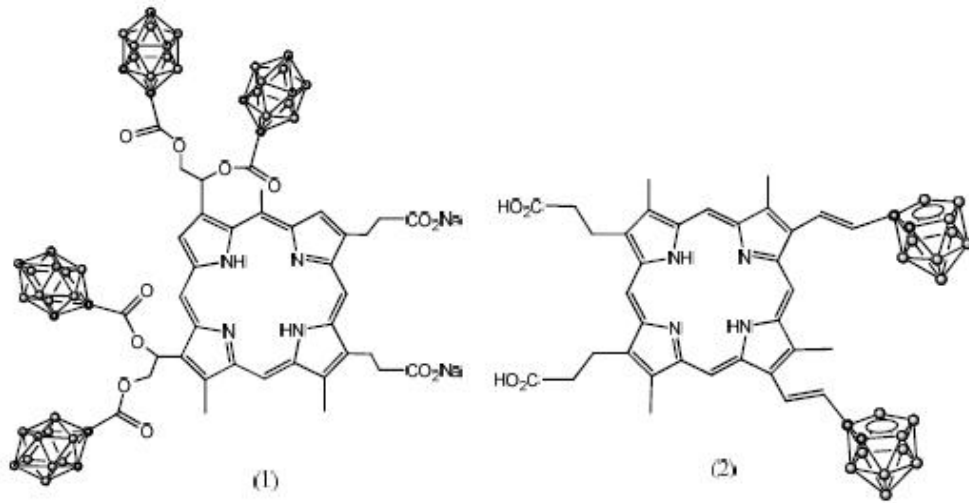


Şekil 2.41 : BNCT şematik gösterimi.

BNCT'nin fiziksel temeli basittir. Nükleer reaksiyon temelinde ikili bileşenli bir sistemdir. Kararlı bor izotopuna (^{10}B), düşük enerjili veya termal nötronlar ışınladığında Helyum-4 (^4He) (yani α partikülü) ve Lityum-7 (^7Li) çekirdekleri meydana gelir. Bu yüksek enerji yüklü parçacıklar çok uzağa hareket edemezler ve tümör hücrelerine tüm enerjilerini bırakırlar, böylece direkt DNA'ya zarar vererek hücrelerin yeniden üremesine engel olurlar. ^{10}B 'un ışınlaması sonucu oluşan bu ürünler yüksek doğrusal enerji aktarım (lineer energy transfer) karakteristiklerine sahiptirler (He partikül yaklaşık $150 \text{ keV}\mu\text{m}^{-1}$; Li ise yaklaşık $175 \text{ keV}\mu\text{m}^{-1}$). Bu ürünlerin yol uzunluğu $4.5\text{-}10 \mu\text{m}$ arasındadır ve bu uzunluk da yaklaşık bir hücrenin çapı kadardır [106].

1950 ve 1960'lı yılların başlarından beri BNCT'de klinik olarak kullanılan bileşiklerde istenilen özellikler düşük toksiteye, yüksek tümör/beyin oranına ve 20-35 µg bor/g 10B konsantrasyonuna sahip olmasıdır. BNCT'de kullanılan bor içeren bileşikler 4-dihidroksiborilfenilalanin (BPA) ve sodyum merkpto-undekahidrododekaborat ($\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}$, BSH) bileşikler ve türevleridir [107]. Son yıllarda seçici tümör hedeflemenin ön plana çıkması ile daha önce tasarlanan ve sentezlenen yapılardan farklı olarak tümör hücresi seçiciliğini sağlayacak (folik asit gibi) daha çok biyokimyasal ve fizyolojik esaslara (lipozomlar, lipidler, DNA bağlayıcıları, hormonlar) sahip bileşikler sentezlenmektedir.

Bütün bu bileşiklerin dışında BNCT için bor ve karboran içeren porfirinler ve ftalosiyeninler üzerinde de çalışılmıştır [108,109]. Porphirinler, tümör hücrelerinde seçici alınımla ve bozunmadan kalma özellikleri gösterdiği için bor içeren türevlerinin sentezi üzerinde durulmuştur. BOPP (Şekil 2.42 (1)) ve VCDP (Şekil 2.42 (2)) bileşikler hayvanlar üzerinde denenmiştir ve *in vivo* çalışmaları hücreler üzerinde gerekli tümör derişim seviyesi sağlandığında toksik etki gösterdiğini ortaya çıkarmıştır [37].



Şekil 2.42 : Bor içeren porfirinler.

Kimyasal olarak porfirinlere benzeyen ftalosiyeninler de bor taşıyıcıları olarak kullanılan bileşiklerdendir. Henüz BNCT'de başarı sağlayamayan ftalosiyenin bileşikler, biyoaktivite potansiyeline sahip olduğu için bor bileşiklerince zengin ftalosiyenin türevleri bu amaç için sentezlenmeye devam edilmektedir.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Koordinasyon kimyasının önemli bir kısmını oluşturan ve tetrapirel türevleri olarak adlandırılan porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle pek çok bilim kolunun ilgi odağı olmaktadır. Bu özellikler başta boyar madde olmak üzere katalizör, gaz sensörü, sıvı kristal, optik veri toplanması, lazer teknolojisi için kızıl ötesi, ve non-linear optik malzeme gibi çok geniş spektrumlu bir uygulama alanı açmıştır. İstenilen amaca yönelik özellikteki bileşiklerin sentezi için tetrapirel halka sistemleri yeni substituentlerin ilavesi, merkezdeki metal iyonunun değiştirilmesi ile modifiye edilmektedir. Bu çalışmada, hem periferel ve hem de non-periferel konumlarda farklı substituentler içeren hegzadeka substitüe metalli ve metallsiz ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Ftalosiyaninlerde bulunan kinolin grupları kuaternerleştirilerek fotodinamik kanser terapisinde kullanım potansiyeli araştırılabilecek suda çözünür pc lere ulaşılması sağlanmıştır. Elde edilen bütün ftalosiyaninler karakterize edilmiş, voltametrik ve spektroeletrokimyasal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında non-periferel konumlarında hekziloeksi ve periferel konumlarında kloro gruplarını taşıyan hegzadeka substitüe simetrik çinko ve metallsiz ftalosiyaninler (2, 3) sentezlenmiştir. Bu nedenle ilk olarak 3,6-bis(hekziloeksi)-4,5-dikloroftalonitril (1) bileşiğı 3,6-dihidroeksi-4,5-dikloroftalonitrilden yola çıkılarak hazırlanmışlardır. Daha sonra hazırlanan bu ftalonitrilin susuz çinko asetat ile kapalı tüp içerisinde azot altında 18 saat 160 °C'deki reaksiyonundan çinko (2) ftalosiyanin elde edilmiştir. 1 bileşiğinin lityum metali ile 1-hegzanol içerisindeki reaksiyonundan yeşil renkli lityum ftalosiyanin (Li_2Pc) elde edilmiş daha sonra metallsiz türevine (3) geçilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında baz olarak K_2CO_3 kullanılarak 3,6-bis(hekziloeksi)-4,5-dikloroftalonitril bileşiğindeki aktif iki klorun önce birinin 2-naftol bileşiğı ile yer değiştirmesi sağlanmıştır. Bu reaksiyon sonucu oluşan 4 no'lu ftalonitrilin uygun şartlarda siklotetramerizasyonu ile metalli ve metallsiz (5-10) ftalosiyanin türevlerine geçilmiştir. Daha sonra reaksiyon sıcaklığı 110 °C'ye artırılarak iki klor grubunun da

yer değiştirmesi sağlanmış ve **11** no'lu ftalonitril türevi elde edilmiştir. Metalli ftalosiyeninler (Zn(II), Co(II), Cu(II)) (**12-14**) ilgili metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), DBU ve 1-hegzanol kullanılarak 11 bileşiğinden sentezlenmiştir. Ayrıca bu ftalonitril bileşiğinin N_2 altında 150 °C'de lityum hegzanolat çözeltisi içerisinde kaynatılarak Li_2Pc bileşiği, sonrasında asitlendirmek suretiyle metalsiz türevi (**15**) de sentezlenmiştir. Oluşan ftalosiyeninlerin (**12-15**), 5-**10** no'lu Pc türevlerinden farkı, izomer karışımı halinde değil, tek bir simetrik yapı olarak elde edilmeleridir. Sentezlenen bütün ftalosiyenin kompleksleri, kolon ve/veya preparatif kromatografisi tekniğiyle silikajel üzerinden farklı oranlarda yürütücü karışımları kullanılarak saflaştırılmıştır.

Son bölümde, 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (**16**) bileşiği, çalışmanın birinci kısmında sentezlenmiş olan 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (**1**) bileşiğindeki bir klor grubu ile 6-hidroksikinolin bileşiğindeki fonksiyonel -OH grubunun yer değiştirmesiyle, K_2CO_3 'ın baz olarak kullanıldığı aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Hedeflenen metalli ftalosiyeninler (Zn (II), Mn(III) ve In (III)) (**17, 19, 20**), ftalonitril türevinin (**16**) 1-hegzanol içerisinde uygun metal tuzları ve DBU katalizörlüğünde mikrodalga enerjisi ile sentezlenmişlerdir. Sıcaklığın 110 °C'ye arttırıldığı durumda, 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (**1**) bileşiğindeki aktif iki klorun her ikisinin de 6-hidroksikinolin bileşiği ile yer değiştirmesi sağlanmış ve 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (**22**) bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiğin uygun şartlarda siklotetramerizasyon reaksiyonları ile metalli ve metalsiz (Zn(II), Mn(III) ve 2H) (**23, 25, 26**) ftalosiyenin türevlerine geçilmiştir.

Ayrıca sentezlenen **17** ve **23** no'lu ftalosiyenin türevlerinin kloroform içerisinde metil iyodür ile karanlıkta oda sıcaklığında 5 gün bekletilmesi sonucu suda çözüner kuarternize amonyum grupları içeren çinko ftalosiyenin türevleri (**18, 24**) sentezlenmiştir. Bu bileşikler hem hidrofobik hem de hidrofilik özellik taşıyan gruplar iğerdiği için amfifilik karaktere sahiptir.

Sonuç olarak tez kapsamında 4 tane yeni ftalonitril bileşiği ve bunların metalli, metalsiz ftalosiyeninleri ile bir kısmının kuarternize türevleri olmak üzere toplamda 25 tane literatürde bulunmayan bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm ftalonitril bileşiklerinin ve ftalosiyeninlerin yapıları FT-IR, UV-Vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca **1** ve **4** no'lu ftalonitril

türevlerinden sentezlenen **2**, **5-9** numaralı metalli ftalosiyanin bileşikleri ile **3** ve **10** no'lu metalsiz ftalosiyaninlerin farklı çözücü ve THF'teki farklı derişimlerdeki agregasyon eğilimleri de incelenmiştir.

Bunlara ek olarak periferel konumlarda dört naftoksi ve dört kloro sübstitüentleri içeren metalli ftalosiyaninlerin (**6-9**) elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışları incelenmiştir. Çinko (**5**) ve metalsiz (**10**) ftalosiyaninde görülen floresans emisyon şiddetindeki değişim ve naftol grubu ile ftalosiyanin halkası arasında gerçekleşen enerji transferi prosesi araştırılmıştır. Ayrıca **23** no'lu çinko ftalosiyanin ve onun kuarternier türevi olan **24** no'lu suda çözünür çinko ftalosiyanin bileşiklerinin floresans spektroskopisiyle emisyon ve uyarılma spektrumları incelenmiştir. Titrasyon ölçümlerindeki sönümlenme ile DNA ve BSA moleküllerine bağlanma potansiyeli araştırılmıştır.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE KİMYASALLAR

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre	: Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (ATR)
Ultraviyole-Visible Spektrometresi	: Scinco S-3100 spektrofotometre
¹ H NMR ve ¹³ C NMR Spektrometresi	: Agilent VNMRS 500 MHz
Kütle Spektrometresi	: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS
Floresans Spektrometresi	: Perkin Elmer LS55 spektrofotometre
Potansiyostat/Galvanostat	: Gamry Reference 600
Mikrodalga Sentez Cihazı	: CEM Discover SP
Tek Kristal X-Ray Cihazı	: Bruker D8 Venture

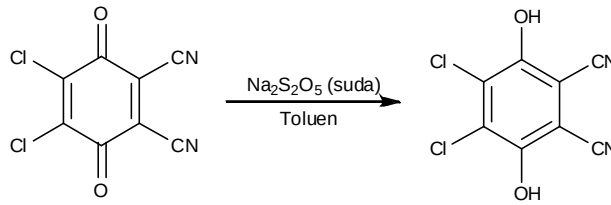
4.2 Kullanılan Kimyasallar

2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-hidrokinon, sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), toluen, aseton, n-hekzan, tetrabütilamonyumbromür (TBAB), hekzil iyodür, potasyum hidroksit (KOH), etilasetat, kloroform (CHCl_3), petrol eteri, çinko (II) asetat, 1-hegzanol, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU), metanol, metalik lityum, tetrahidrofuran (THF), hidroklorik asit (HCl), dimetil formamid (DMF), 2-naftol, potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum sülfat (Na_2SO_4), etanol, kobalt (II) klorür, diklorometan (CH_2Cl_2), bakır (II) asetat, mangan (II) klorür, indiyum (III) klorür, dietileter, 6-hidroksikinolin, metil iyodür (CH_3I), bovine serum albumin (BSA), deoksiribonükleik asit (DNA), acridine orange (AO), syber green (SYBR).

5. DENEYSEL KISIM

5.1 3,6-dihidroksi-4,5-dikloroftalonitril Sentezi [110]

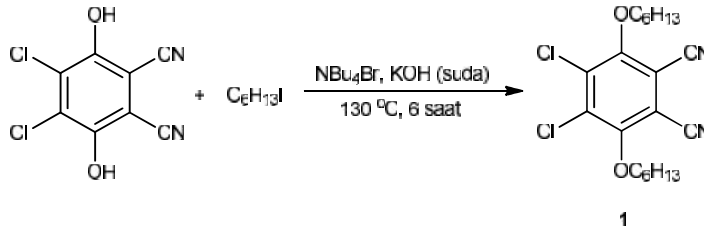
2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-hidrokinon (10 g, 44,05 mmol) 75 ml tolüen içerisinde çözülür. Daha sonra 100 ml suda çözünen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (14,8 g, 78,00 mmol) bu çözeltiye eklenerek oda sıcaklığında 20 dk karıştırılır. Reaksiyon karışımı süzülür. Ardından soğuk su ve hekzan ile yıkanır. Ürün vakumda kurutularak aseton-su karışımında kristallendirmek suretiyle saflaştırılır. Krem renkli toz halinde ürün elde edilir (Şekil 5.1). Verim: 9,7 g (%96), $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (229,02 g/mol).



Şekil 5.1 : 3,6-dihidroksi-4,5-dikloroftalonitril sentezi.

5.2 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (1) Sentezi [111]

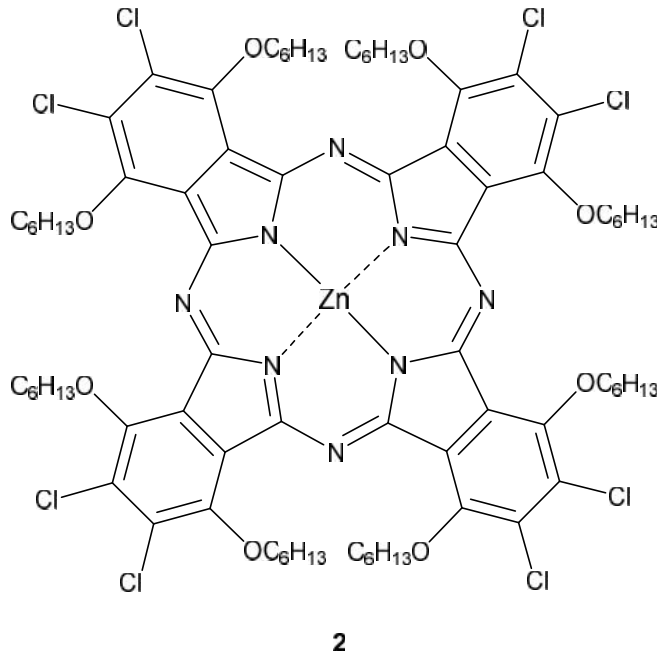
3,6-dihidroksi-4,5-dikloroftalonitril (3,69 g, 0,0161 mol), 22 ml 1,9 M KOH çözeltisi içerisinde çözülür. Tetrabütülamonyumbromür (1,04 g, 3,22 mmol) ve hegzil iyodür (8,43 g, 39,74 mmol) ilave edilir. Tepkime karışımı azot altında 130 °C'de 6 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonunda organik kısım etilasetat ile ekstrakte edilir ve çözücü uçurulduktan sonra kolon kromatografisi ile 2:1 kloroform/petrol eteri karışımı kullanılarak silikajel üzerinden saflaştırılır. Açık sarı renkli saf ürün elde edilir (Şekil 5.2). Verim: 5,69 g (%89), $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (397,34 g/mol).



Şekil 5.2 : 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril sentezi.

5.3 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakis(hekziloksi)-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakloro-ftalosiyanimato çinko (II) (2) Sentezi [112]

3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (1) (0,2 g, 0,5 mmol) ve susuz çinko asetat (23 mg, 0,125 mmol), katalitik miktarda DBU varlığında 1 ml 1-hegzanol içinde ve kapalı tüpte azot altında 18 saat süre ile 160 °C’de karıştırılır. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol-su karışımına ilave edilerek çöktürülür. Süzildükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Ürün silika jel üzerinden önce 1:5 etilasetat/n-hekzan sonra etilasetat kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Şekil 5.3). Verim: 32 mg (%15,5), E.N. > 200 °C, $C_{80}H_{104}Cl_8N_8O_8Zn$ (1654,73 g/mol).

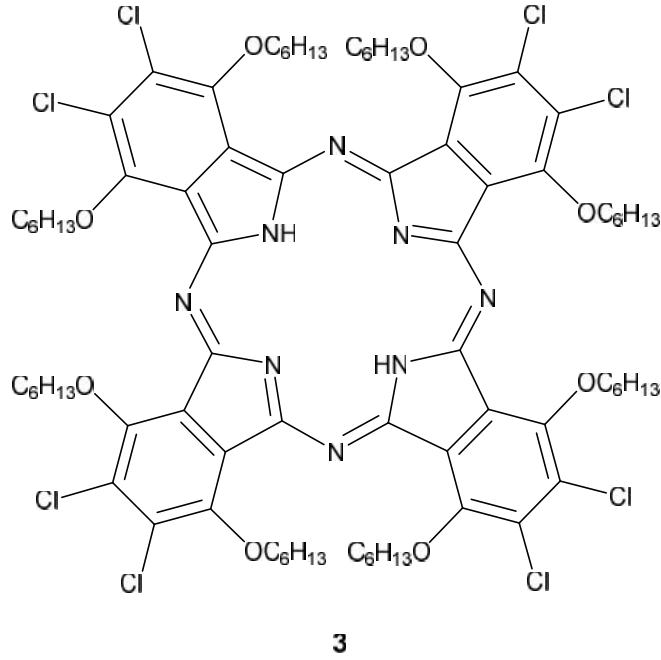


Şekil 5.3 : 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakloro-ftalosiyanimato çinko(II) sentezi.

5.4 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakloro-ftalosiyanimato (3) Sentezi [112]

Lityum metali (18 mg, 2,6 mmol) kapalı bir tüpte 1 ml 1-hegzanol içinde çözülür. 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (1) (0,2 g, 0,5 mmol) karışıma ilave edilir ve 2 saat boyunca 150 °C’de ısıtılır. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su-metanol karışımında santrifüj edilerek çöktürülür, süzülür ve metanolle yıkanır. THF ile çözülür ve 2 M HCl çözeltisi ile çöktürülür. Oluşan metallsiz ftalosiyanimato süzülür ve 1:10 THF/n-hekzan kullanılarak silikajel üzerinden

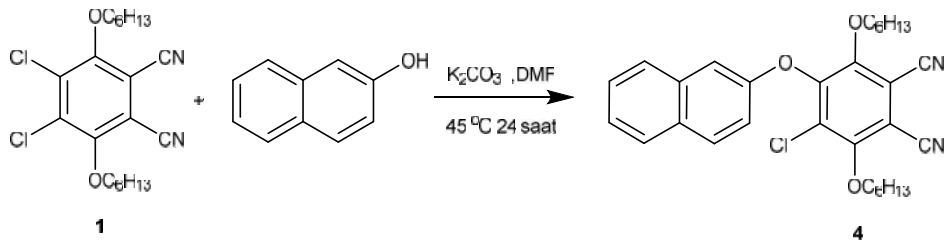
preparatif TLC ile saflaştırılır. H₂Pc kompleksi yeşil renkli olarak elde edilir (Şekil 5.4). Verim: 45 mg (%23), C₈₀H₁₀₆Cl₈N₈O₈ (1591,37 g/mol).



Şekil 5.4 : 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksi-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakloro-ftalosiyanin sentezi.

5.5 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (4) Sentezi [112]

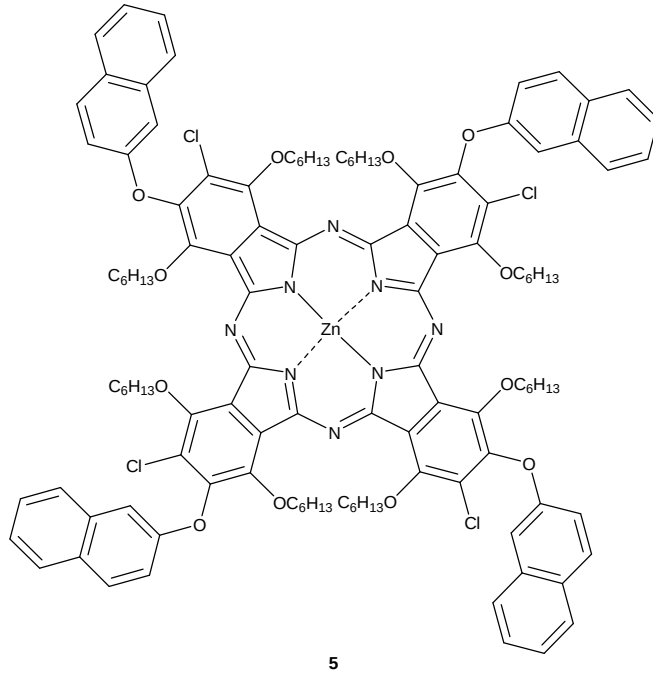
3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (**1**) (1,2 g, 3 mmol) N₂ atmosferinde 10 ml kuru DMF’de çözülür ve 2-naftol (0,43 g, 3 mmol) ilave edilerek, 15 dakika karıştırdıktan sonra, susuz K₂CO₃ (1,44 g, 10 mmol) bir saat süre ile reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Tepkime karışımı 24 saat boyunca 45 °C’de azot altında karıştırılır. Karışım buzlu suya dökülür. Etil asetat ile ekstrakte edilir. Na₂SO₄ üzerinden kurutulup, süzülüp, çözücü uçurulur. Elde edilen sarı renkli karışım etanol ile kristallendirilir ve beyaz renkli saf ürün elde edilir (Şekil 5.5). Verim: 728 mg (%48), E.N. 46-47 °C, C₃₀H₃₃ClN₂O₃ (505,05 g/mol).



Şekil 5.5 : 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) ftalonitril sentezi.

**5.6 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-
tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato çinko (II)
(5) Sentezi [112]**

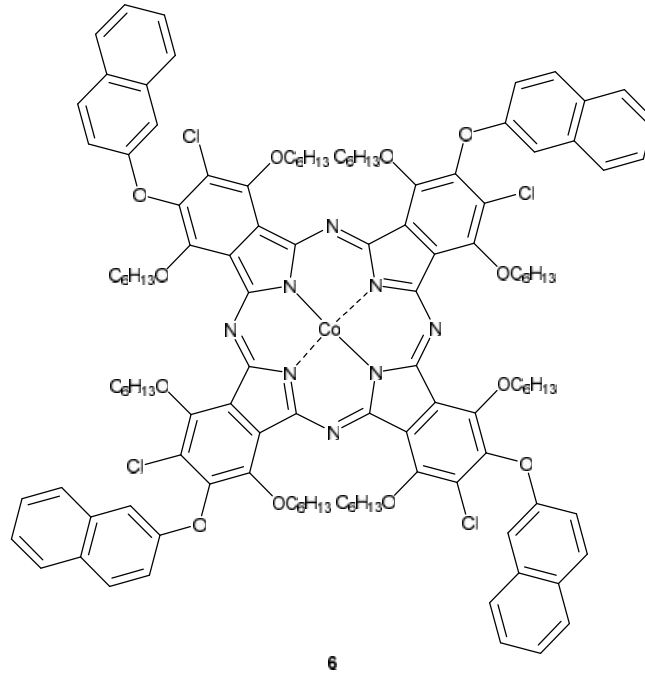
3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**4**) (0,1 g, 0,19 mmol) ve susuz çinko asetat (14 mg, 0,0767 mmol) kapalı bir tüpte 2 ml 1-hegzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Başlangıç maddeleri kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 15 dakika süre 160 °C’de 200 W altında tutulur. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzildükten sonra metanolle yıkanıp vakumda kurutulur. Ürün 1:1 THF/n-hekzan kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. ZnPc kompleksi yeşil renkli bir izomer karışımı halinde elde edilir (Şekil 5.6). Verim: 40 mg (%40), E.N. > 200 °C, C₁₂₀H₁₃₂Cl₄N₈O₁₂Zn (2085,57 g/mol).



Şekil 5.6 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato çinko(II) sentezi.

5.7 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato kobalt (II) (6) Sentezi [113]

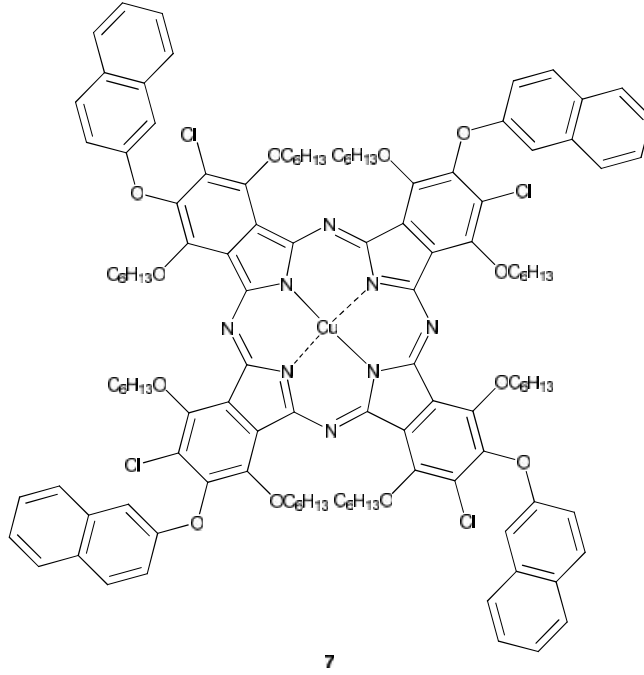
3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**4**) (0,13 g, 0,25 mmol) ve kobalt klorür (10 mg, 0,08 mmol) kapalı bir tüpte 1 ml 1-hegzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon karışımı kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 15 dakika boyunca 160 °C’de 200 W altında tutulur. Oluşan mavi-yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzildükten sonra CH₂Cl₂ ile çözülüp Na₂SO₄ üzerinden kurutulur ve çözücü uçurulur. Madde 1:1 CHCl₃/n-hekzan kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. CoPc kompleksi mavi renkli bir izomer karışımı halinde elde edilir (Şekil 5.7). Verim: 40 mg (%31), E.N. > 200 °C. C₁₂₀H₁₃₂Cl₄N₈O₁₂Co (2079,12 g/mol).



Şekil 5.7 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato kobalt (II) sentezi.

5.8 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato bakır (II) (7) Sentezi [113]

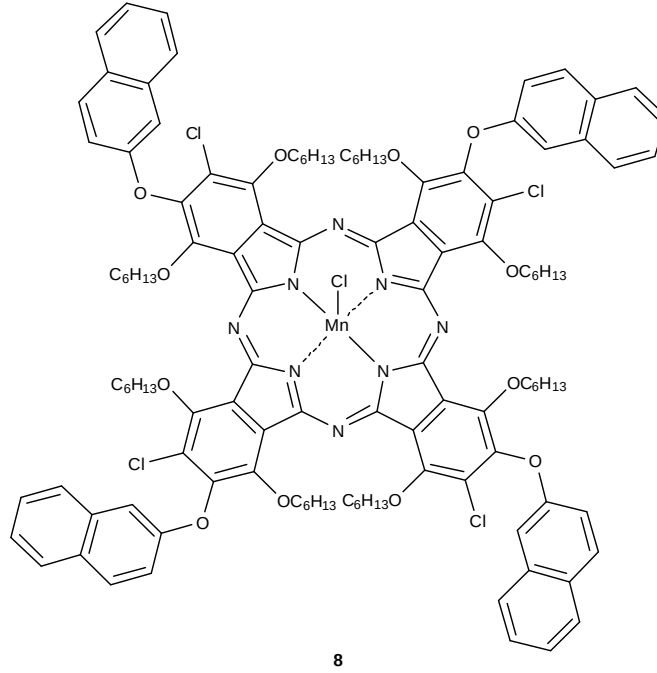
3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**4**) (0,13 g, 0,25 mmol) ve bakır asetat (13 mg, 0,08 mmol) kapalı bir tüpte 1 ml 1-hegzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon karışımı kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 15 dakika, 200 W, 160 °C’de tutulur. Oluşan mavi-yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzülükten sonra CH₂Cl₂ ile çözülüp Na₂SO₄ üzerinden kurutulur ve çözücü uçurulur. Madde 1:1 CHCl₃/n-hekzan kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. CuPc kompleksi yeşil renkli bir izomer karışımı halinde elde edilir (Şekil 5.8). Verim: 40 mg (%30), E.N. > 200 °C. C₁₂₀H₁₃₂Cl₄N₈O₁₂Cu (2083,74 g/mol).



Şekil 5.8 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato bakır (II) sentezi.

5.9 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato mangan (III) klorür (8) Sentezi [113]

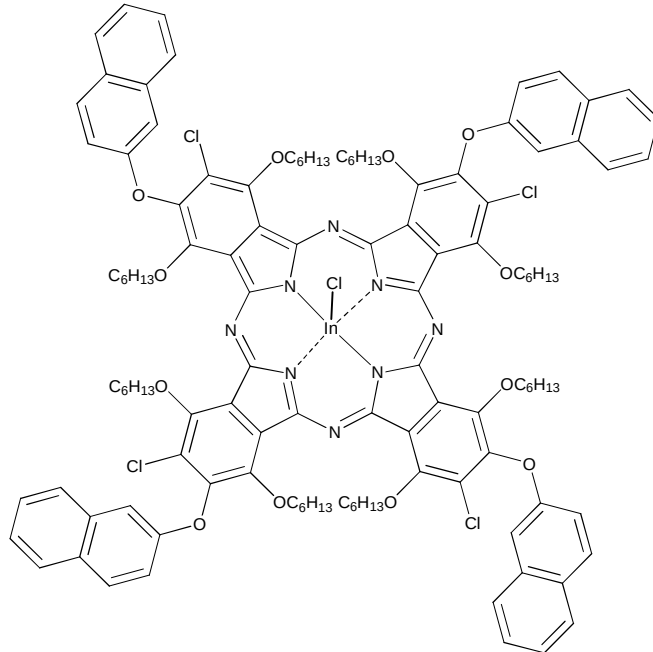
3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**4**) (0,13 g, 0,25 mmol) ve mangan klorür (10 mg, 0,08 mmol) kapalı bir tüpte 1 ml 1-hegzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon karışımı kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 20 dakika 160 °C’de 200 W altında tutulur. Oluşan kırmızı süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su-metanol karışımında çöktürülür. Süzildükten sonra CH₂Cl₂ ile çözülür ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulup çözücü uçurulur. Madde önce kolon kromatografisi (yürütücü sistemi 1:1 THF/n-hekzan), daha sonra ise preparatif TLC (yürütücü sistemi 1:10 THF/n-hekzan) kullanılarak saflaştırılır. MnPcCl kompleksi kırmızı renkli bir izomer karışımı halinde elde edilir (Şekil 5.9). Verim: 25 mg (%19), C₁₂₀H₁₃₂Cl₅N₈O₁₂Mn (2110,58 g/mol).



Şekil 5.9 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato mangan (III) klorür sentezi.

5.10 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato indiyum (III) klorür (9) Sentezi [113]

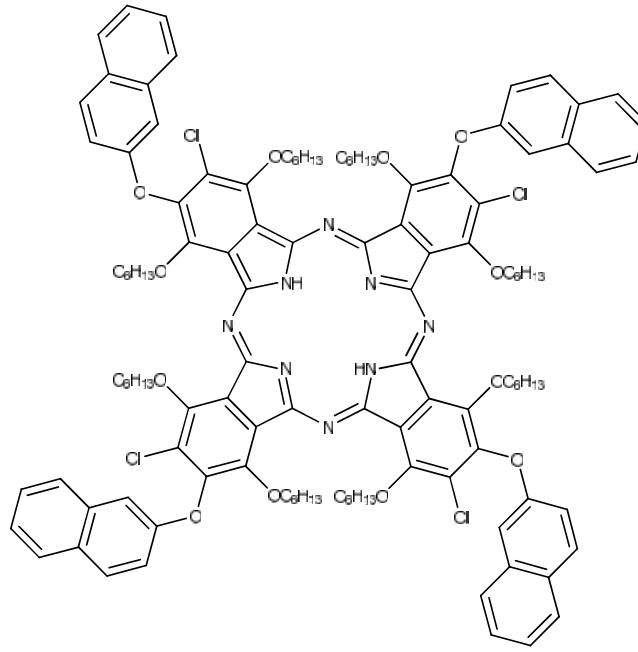
3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**4**) (0,151 g, 0,3 mmol) ve susuz indiyum triklorür (30 mg, 0,13 mmol) kapalı bir tüpte 1 ml 1-hegzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon karışımı kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 30 dakika 160 °C’de 200 W altında tutulur. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su-metanol karışımında çöktürülür. Süzildükten sonra CH₂Cl₂ ile çözülür ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulup çözücü uçurulur. Madde önce kolon kromatografisi (yürütücü sistemi 1:2 THF/n-hekzan), daha sonra ise preparatif TLC (yürütücü sistemi 1:10 THF/n-hekzan) kullanılarak saflaştırılır. InPcCl kompleksi açık yeşil renkli bir izomer karışımı halinde elde edilir (Şekil 5.10). Verim: 30 mg (%22), C₁₂₀H₁₃₂Cl₅N₈O₁₂In (2170,46 g/mol).



Şekil 5.10 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato indiyum (III) klorür sentezi.

5.11 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyenin (10) Sentezi [112]

Lityum metali (18 mg, 2,6 mmol) kapalı bir tüpte 1 ml 1-hegzanol içinde çözülür. 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**4**) (0,130 g, 0,26 mmol) karışıma ilave edilir ve 2 saat boyunca 150 °C’de ısıtılır. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su-metanol karışımında santrifüj edilerek çöktürülür, metanolla yıkanır ve süzülür. Çökelti THF ile çözüldükten sonra 2 M HCl çözeltisi damla damla ilave edilir. Oluşan metallsiz ftalosiyenin süzülür ve 1:10 THF/n-hekzan kullanılarak silikajel üzerinden preparatif TLC ile saflaştırılır. H₂Pc kompleksi yeşil renkli bir izomer karışımı halinde elde edilir (Şekil 5.11). Verim: 32 mg (%25), C₁₂₀H₁₃₄Cl₄N₈O₁₂ (2022,21 g/mol).



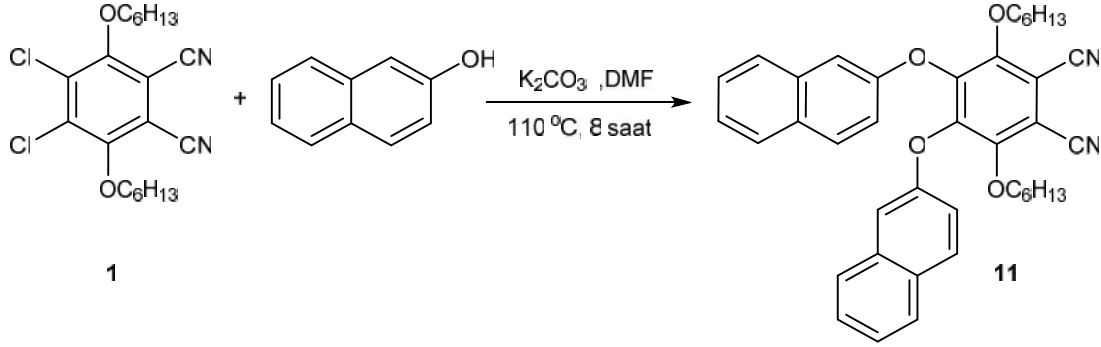
10

Şekil 5.11 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(naftalen-2-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyenin sentezi.

5.12 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (11) Sentezi

3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (**1**) (1,2 g, 3 mmol) N₂ atmosferinde 10 ml kuru DMF’de çözülür ve 2-naftol (1,728 g, 12 mmol) ilave edilerek, 15 dakika karıştırdıktan sonra, susuz K₂CO₃ (2,88 g, 20 mmol) bir saat süre ile reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Tepkime karışımı 8 saat boyunca 110 °C’de

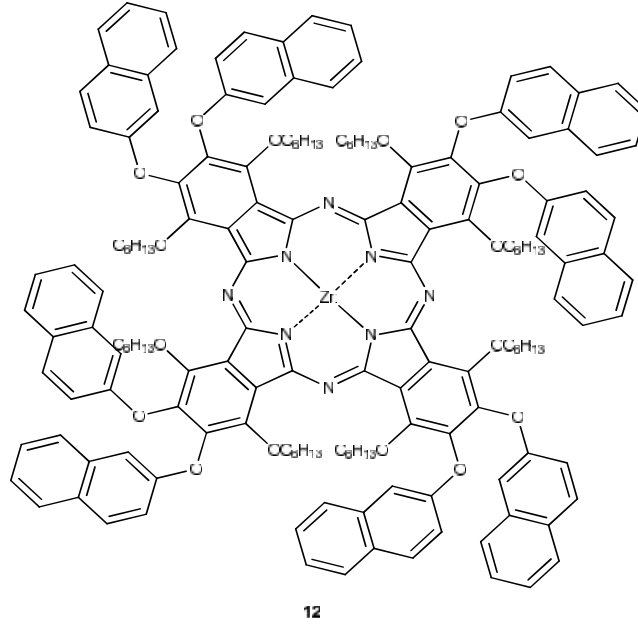
azot atmosferinde karıştırılır. Karışım buzlu suya dökülür ve etil asetat ile ekstrakte edilir. Na₂SO₄ üzerinden kurutulup, süzülüp, çözücü uçurulur. Elde edilen sarı renkli karışım 2:1 diklorometan/petrol eteri ile silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Şekil 5.12). Verim: 936 mg (%51), E.N. 55-56 °C, C₄₀H₄₀N₂O₄ (612,76 g/mol).



Şekil 5.12 : 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(naftalen-2-iloksi) ftalonitril sentezi.

5.13 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato çinko (II) (12) Sentezi

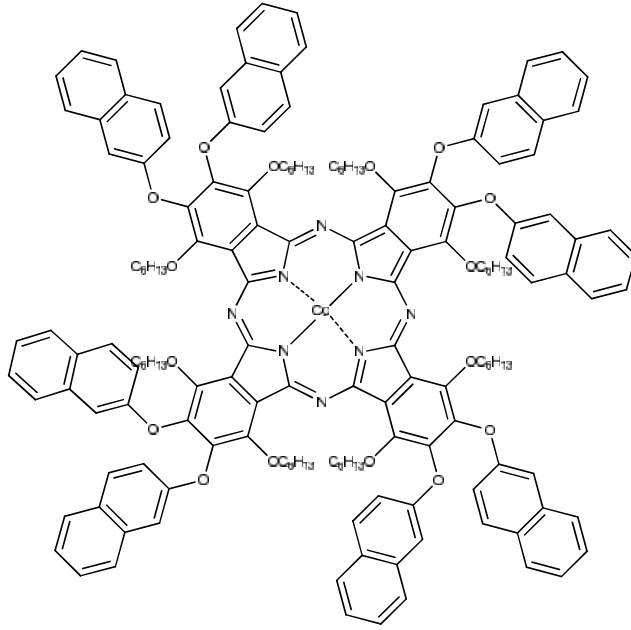
3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**11**) (0,1 g, 0,16 mmol) ve susuz çinko asetat (14 mg, 0,0767 mmol) kapaklı bir tüpte 2 ml 1-hegzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Başlangıç maddeleri kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 15 dakika süre ile 160 °C’de 200 W’da tutulur. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzildükten sonra metanolla yıkanıp vakumda kurutulur. Ürün 1:1 THF/n-hekzan kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. ZnPc kompleksi yeşil renkli olarak elde edilir (Şekil 5.13). Verim: 40 mg (%32), C₁₆₀H₁₆₀N₈O₁₆Zn (2516,41 g/mol).



Şekil 5.13 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyaninato çinko (II) sentezi.

5.14 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyaninato kobalt (II) (13) Sentezi

3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**11**) (0,13 g, 0,21 mmol) ve kobalt klorür (10 mg, 0,08 mmol) kapalı bir tüpte 1 ml 1-hegzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon karışımı kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 15 dakika 155 °C ve 200 W'ta tutulur. Oluşan mavi-yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzüldükten sonra CH_2Cl_2 ile çözülüp Na_2SO_4 üzerinden kurutulur ve çözücü uçurulur. Madde kolon kromatografisi (1:2 CHCl_3 :n-hekzan) ile silikajel üzerinden saflaştırılır. CoPc kompleksi mavi renkli olarak elde edilir (Şekil 5.14). Verim: 34 mg (%26), $\text{C}_{160}\text{H}_{160}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Co}$ (2509,96 g/mol).

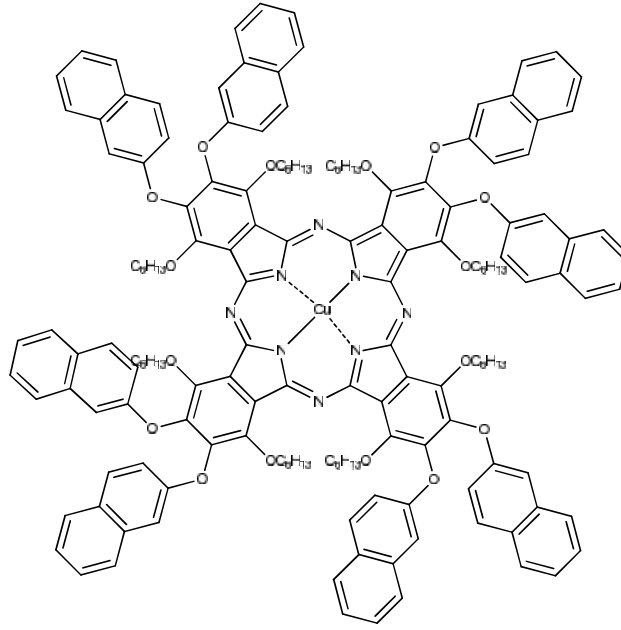


13

Şekil 5.14 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato kobalt (II) sentezi.

5.15 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato bakır (II) (14) Sentezi

3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**11**) (0,13 g, 0,21 mmol) ve bakır asetat (13 mg, 0,08 mmol) kapalı bir tüpte 1 ml 1-hegzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon karışımı kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 15 dakika, 200 W, 155 °C’de tutulur. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürülür. Süzildükten sonra CH_2Cl_2 ile çözülüp Na_2SO_4 üzerinden kurutulur ve çözücü uçurulur. Madde kolon kromatografisi yöntemiyle 2:5 CHCl_3 /n-hekzan karışımı kullanılarak silikajel üzerinden saflaştırılır. CuPc kompleksi yeşil renkli olarak elde edilir (Şekil 5.15). Verim: 40 mg (%30), $\text{C}_{160}\text{H}_{160}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Cu}$ (2514,57 g/mol).

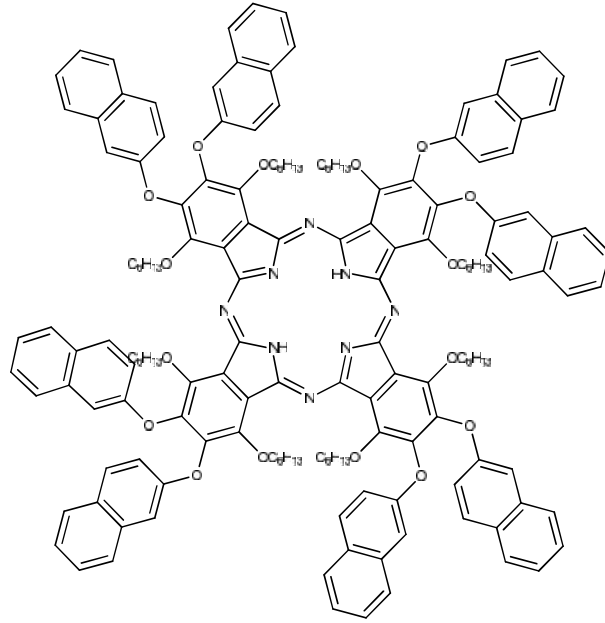


14

Şekil 5.15 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato bakır (II) sentezi.

5.16 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanın (15) Sentezi

Lityum metali (18 mg, 2,6 mmol) kapalı bir tüpte 1 ml 1-hegzanol içinde çözülür. 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**11**) (0,11 g, 0,18 mmol) karışıma ilave edilir ve 2 saat boyunca 150 °C'de ısıtılır. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su-metanol karışımında santrifüj edilerek çöktürülür, metanolla yıkanır ve süzülür. Çökelti THF ile çözüldükten sonra 2 M HCl çözeltisi damla damla ilave edilir. Oluşan metalsiz ftalosiyanın kolon kromatografisi (yürütücü sistemi 1:2 THF:n-hekzan), daha sonra preparatif TLC (yürütücü sistemi 1:10 THF:n-hekzan) kullanılarak saflaştırılır (Şekil 5.16). H₂Pc kompleksi yeşil renkli olarak elde edilir. Verim: 25 mg (%22), C₁₆₀H₁₆₂N₈O₁₆ (2453,04 g/mol).

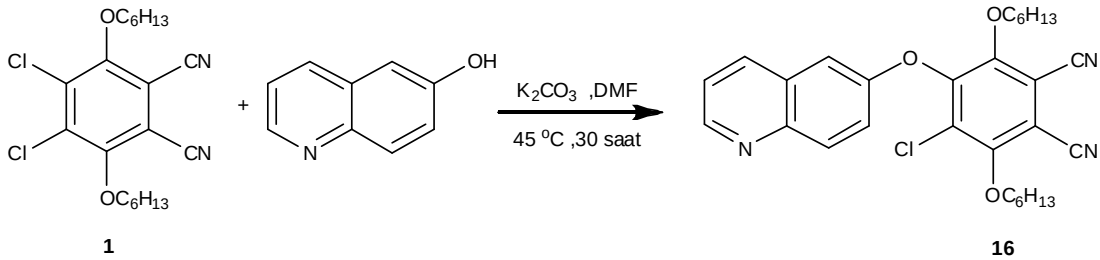


15

Şekil 5.16 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(naftalen-2-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyenin sentezi.

5.17 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (16) Sentezi

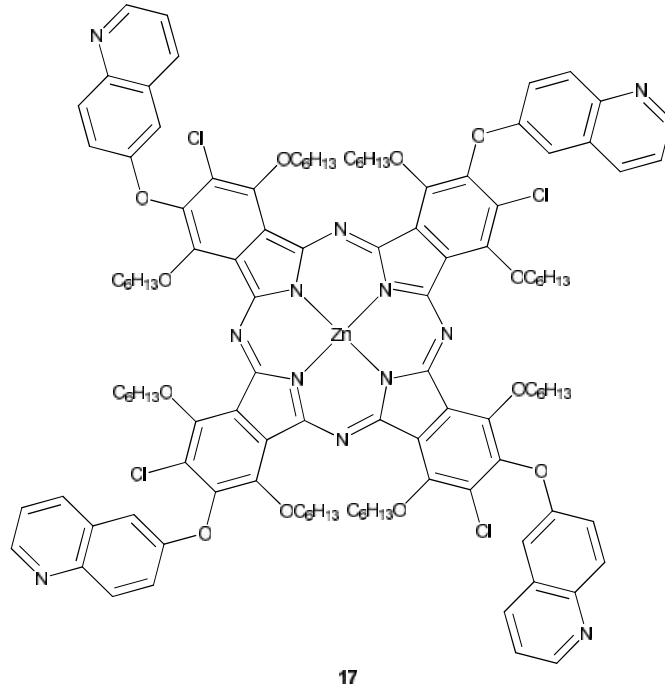
3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (**1**) (0,8 g, 2 mmol) N₂ atmosferinde 10 ml kuru DMF’de çözülür ve 6-hidroksikinolin (0,43 g, 3 mmol) ilave edilerek, 15 dakika karıştırdıktan sonra, susuz K₂CO₃ (1,44 g, 10 mmol) bir saat süre ile reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Tepkime karışımı 24 saat boyunca 45 °C’de azot altında karıştırılır. Karışım buzlu suya dökülür. Diklorometan ile ekstrakte edilir. Na₂SO₄ üzerinden kurutulup, süzülüp ve çözücü uçurulur. Elde edilen sarı renkli karışım 1:1 THF/n-hekzan karışımı kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisiyle saflaştırılır (Şekil 5.17). Verim: 495 mg (%49), E.N. 40-42 °C, C₂₉H₃₂ClN₃O₃ (506,04 g/mol).



Şekil 5.17 : 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(kinolin-6-iloksi) ftalonitril sentezi.

5.18 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato çinko(II) (17) sentezi

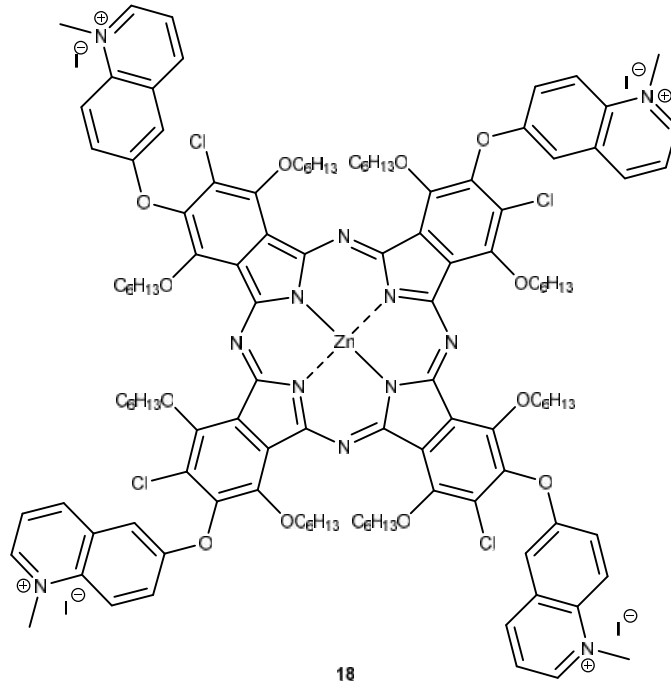
3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (**16**) (0,13 g, 0,26 mmol) ve susuz çinko asetat (17 mg, 0,087 mmol) kapalı bir tüpte 2 ml 1-hegzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Başlangıç maddeleri kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 10 dakika süreyle 160 °C'de 200 W altında tutulur. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suda çöktürülür. Yağmsı çökelti dietil eter ile ekstrakte edilir. Na₂SO₄ üzerinden kurutulur, süzülür ve çözücü uçurulur. Ürün 1:1 THF:n-hekzan kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. ZnPc kompleksi yeşil renkli bir izomer karışımı halinde elde edilir (Şekil 5.18). Verim: 45 mg (%33), C₁₁₆H₁₂₈Cl₄N₁₂O₁₂Zn (2089,52 g/mol).



Şekil 5.18 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato çinko (II) sentezi.

**5.19 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(1-metil-kinolin-6-iloksi)-
3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-
oktakishekziloksiftalosiyanimato çinko(II) tetraiyodür (18) sentezi**

50 mg (0,024 mmol) (17) bileşiği kapaklı bir tüp içerisinde 5 ml kloroform ile çözülür ve üzerine metil iyodürün aşırısı ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 5 gün süre ile karanlıkta bekletilir. Reaksiyon sonucunda dipte oluşan çökelek santrifüjlenerek ayrılır ve ortamda bulunan organik safsızlıkları uzaklaştırmak için dietileter ve kloroform ile yıkanır. Vakumda kurutulur ve ürün yeşil renkli bir izomer karışımı halinde elde edilir. Verim: 30 mg (%47), $C_{120}H_{140}Cl_4I_4N_{12}O_{12}Zn$ (2657,28 g/mol).

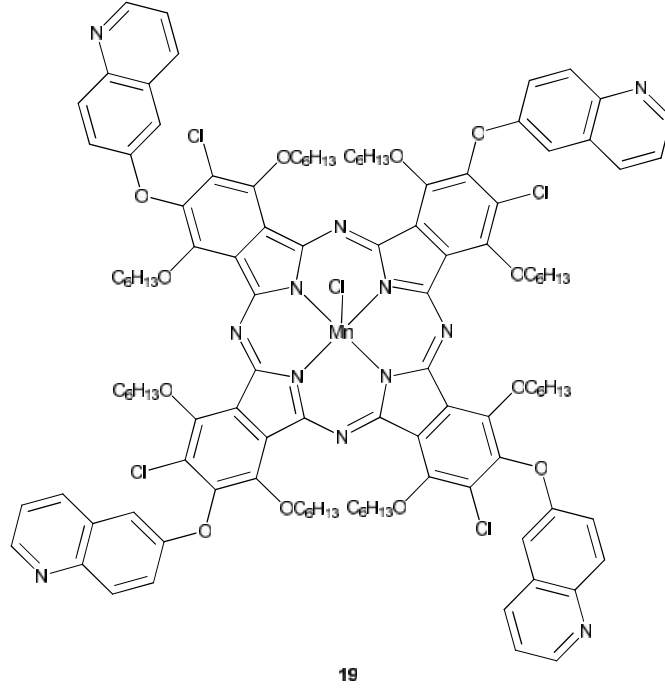


Şekil 5.19 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(1-metil-kinolin-6-iloksi)-
3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-
oktakishekziloksiftalosiyanimato çinko (II) tetraiyodür sentezi.

**5.20 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-
tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato mangan
(III) klorür (19) sentezi**

3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (16) (0,13 g, 0,26 mmol) ve susuz mangan klorür (17 mg, 0,087 mmol) kapalı bir tüpte 2 ml 1-hegzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Başlangıç maddeleri kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 20 dakika süreyle

160 °C’de 200 W altında tutulur. Oluşan kırmızı süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suda çöktürülür. Yağimsı çökelti dietil eter ile ekstrakte edilir. Na₂SO₄ üzerinden kurutulur, süzülür ve çözücü uçurulur. Ürün 1:1 THF:n-hekzan kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. MnPcCl kompleksi kırmızı renkli bir izomer karışımı halinde elde edilir (Şekil 5.20). Verim: 35 mg (%26), C₁₁₆H₁₂₈Cl₅N₁₂O₁₂Mn (2114,53 g/mol).

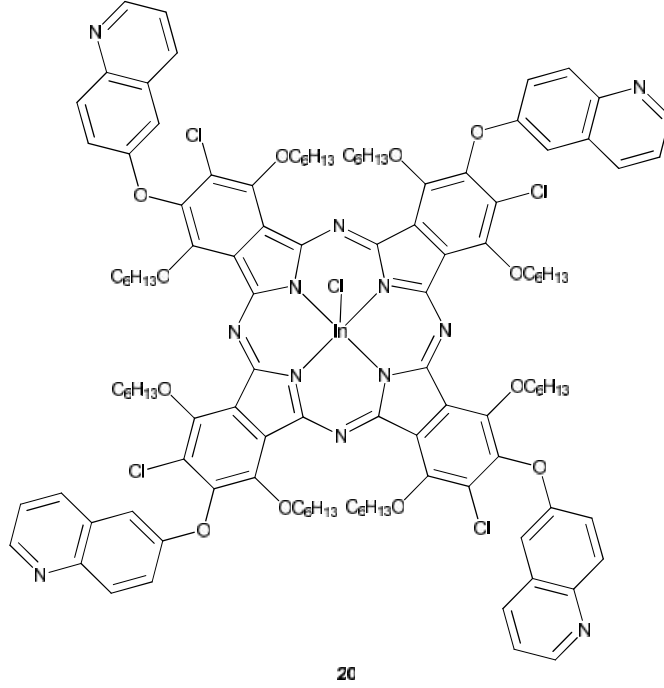


Şekil 5.20 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato mangan (III) klorür sentezi.

5.21 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato indiyum (III) klorür (20) sentezi

3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (**16**) (0,13 g, 0,26 mmol) ve susuz indiyum triklorür (17 mg, 0,087 mmol) kapalı bir tüpte 2 ml 1-hegzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Başlangıç maddeleri kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 20 dakika süreyle 160 °C’de 200 W altında tutulur. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suda çöktürülür. Yağimsı çökelti dietil eter ile ekstrakte edilir. Na₂SO₄ üzerinden kurutulur, süzülür ve çözücü uçurulur. Ürün 1:1 THF:n-hekzan kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. InPcCl

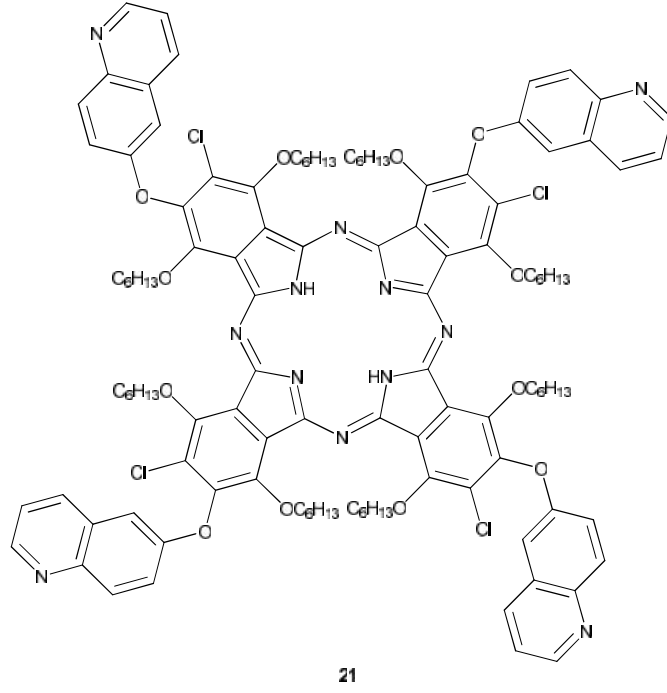
kompleksi yeşil renkli bir izomer karışımı halinde elde edilir (Şekil 5.21). Verim: 40 mg (%28), $C_{116}H_{128}Cl_5N_{12}O_{12}In$ (2174,41 g/mol).



Şekil 5.21 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyaniato indiyum (III) klorür sentezi.

5.22 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyani (21) sentezi

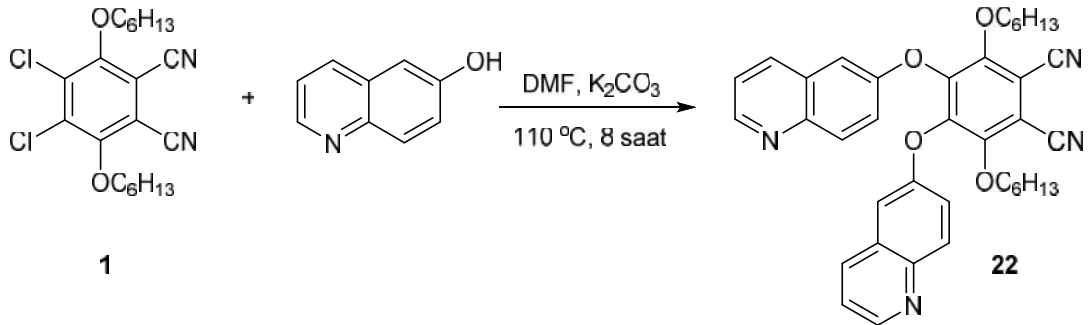
Lityum metali (18 mg, 2,6 mmol) kapalı bir tüpte 1 ml 1-hegzanol içinde çözülür. 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (**16**) (0,13 g, 0,26 mmol) karışıma ilave edilir ve 2 saat boyunca 150 °C’de ısıtılır. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su-metanol karışımında santrifüj edilerek çöktürülür, metanolla yıkanır ve süzülür. Çökelti THF ile çözüldükten sonra 2 M HCl çözeltisi damla damla ilave edilir. Oluşan metalsiz ftalosiyani süzülür ve 1:10 THF/n-hekzan kullanılarak silikajel üzerinden preparatif TLC ile saflaştırılır. H_2Pc kompleksi yeşil renkli bir izomer karışımı halinde elde edilir (Şekil 5.22). Verim: 40 mg (%30), $C_{116}H_{130}Cl_4N_{12}O_{12}$ (2026,16 g/mol).



Şekil 5.22 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(kinolin-6-iloksi)-3,9(10),16(17),23(24)-tetrakloro-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyenin sentezi.

5.23 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (22) Sentezi [114]

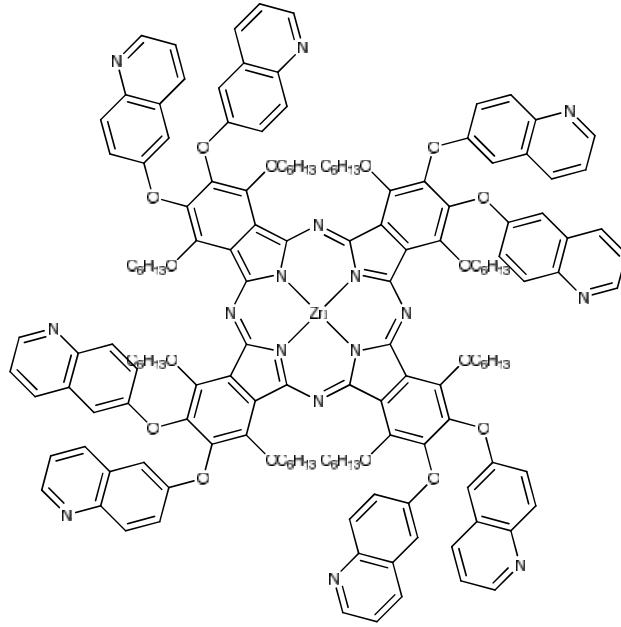
3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (**1**) (1,19 g, 3 mmol) N₂ atmosferinde 10 ml kuru DMF’de çözülür ve 6-hidroksikinolin (1,75 g, 12 mmol) ilave edilerek, 15 dakika karıştırdıktan sonra, susuz K₂CO₃ (2,88 g, 20 mmol) bir saat süre ile reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Tepkime karışımı 8 saat boyunca 110 °C’de azot altında karıştırılır. Karışım buzlu suya dökülür ve diklorometan ile ekstrakte edilir. Na₂SO₄ üzerinden kurutulup, süzülüp, çözücü uçurulur. Elde edilen karışım 1:1 THF/n-hekzan ile silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırılır ve kahverengi saf ürün elde edilir. (Şekil 5.23). Verim: 958 mg (%52), E.N. 97-98 °C, C₃₈H₃₈N₄O₄ (614,73 g/mol).



Şekil 5.23 : 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(kinolin-6-iloksi) ftalonitril sentezi.

5.24 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato çinko(II) (23) sentezi [114]

3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (22) (0,11 g, 0,18 mmol) ve susuz çinko asetat (17 mg, 0,087 mmol) kapalı bir tüpte 2 ml 1-hegzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Başlangıç maddeleri kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 15 dakika süre 160 °C’de 200 W altında tutulur. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suda çöktürülür. Yağimsı çökelti dietil eter ile ekstrakte edilir. Na₂SO₄ üzerinden kurutulup, süzülüp, çözücü uçurulur. Ürün 1:1 THF:n-hekzan kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Verim: 30 mg (%27), C₁₅₂H₁₅₂N₁₆O₁₆Zn (2524,31 g/mol).



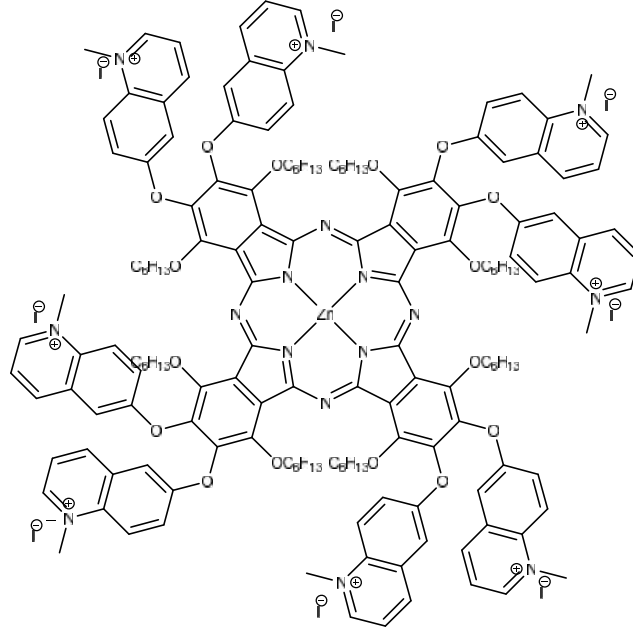
23

Şekil 5.24 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato çinko (II) sentezi.

5.25 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato çinko(II) oktaiyadür (24) sentezi [114]

50 mg (0,02 mmol) (23) kapaklı bir tüp içerisinde 5 ml kloroformda çözülerek üzerine metil iyodürün aşırısı ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 5 gün süre ile karanlıkta bekletilir. Reaksiyon sonucunda dipte oluşan çökelek santrifüjlenerek ayrılır ve ortamda bulunan organik safsızlıkları uzaklaştırmak için dieter ve

kloroform ile yıkanır. Vakumda kurutulur ve ürün yeşil renkli toz halinde elde edilir (Şekil 5.25). Verim: 22 mg (%30), $C_{160}H_{176}I_8N_{16}O_{16}Zn$ (3659,82 g/mol).

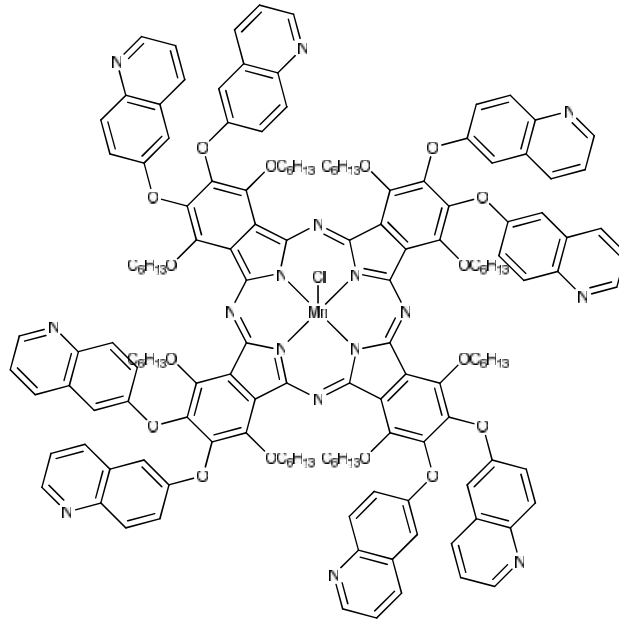


24

Şekil 5.25 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(1-metil-kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato çinko (II) oktaiyodür sentezi.

5.26 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyanimato mangan (III) klorür (25) sentezi

3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (**22**) (0,13 g, 0,21 mmol) ve susuz mangan klorür (17 mg, 0,087 mmol) kapalı bir tüpte 2 ml 1-hegzanol içinde çözülür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda DBU ilave edilir. Başlangıç maddeleri kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga fırında 20 dakika süreyle 160 °C'de 200 W altında tutulur. Oluşan kırmızı süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suda çöktürülür. Yağimsı çökelti dietil eter ile ekstrakte edilir. Ürün 4:1 THF:n-hekzan kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. $MnPcCl$ kompleksi kırmızı renkli olarak elde edilir (Şekil 5.26). Verim: 40 mg (%30), $C_{152}H_{152}ClMnN_{16}O_{16}$ (2549,32 g/mol).

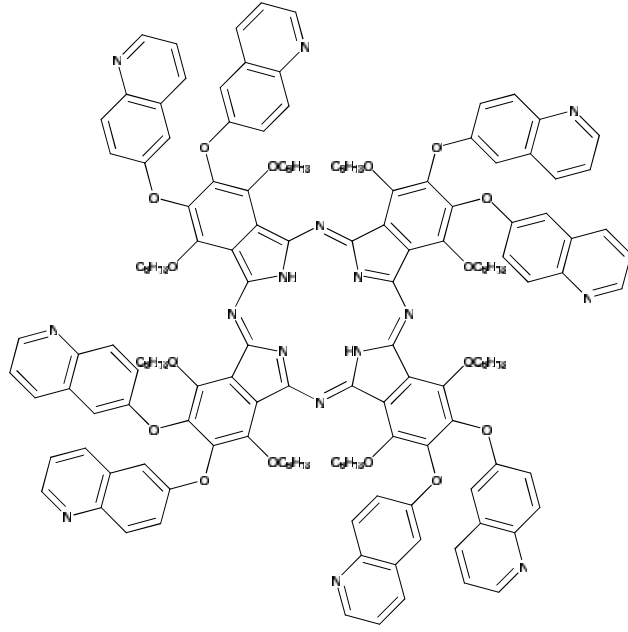


26

Şekil 5.26 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyeninato mangan (III) klorür sentezi.

5.27 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakishekziloksiftalosiyenin (26) sentezi

Lityum metali (18 mg, 2,6 mmol) kapalı bir tüpte 1 ml 1-hegzanol içinde çözülür. 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (**22**) (0,13 g, 0,21 mmol) karışıma ilave edilir ve 2 saat boyunca 150 °C'de ısıtılır. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su-metanol karışımında santrifüj edilerek çöktürülür ve metanolle yıkanır. Süzülen ve kurutulan çökelti THF ile çözüldükten sonra 2 M HCl çözeltisi damla damla ilave edilir. Oluşan metalsiz ftalosiyenin 2:1 THF/n-hekzan kullanılarak silikajel üzerinden preparatif TLC ile saflaştırılır. H₂Pc kompleksi yeşil renkli toz halinde elde edilir (Şekil 5.22). Verim: 40 mg (%30), C₁₅₄H₁₅₆N₁₆O₁₆ (2460,95 g/mol).



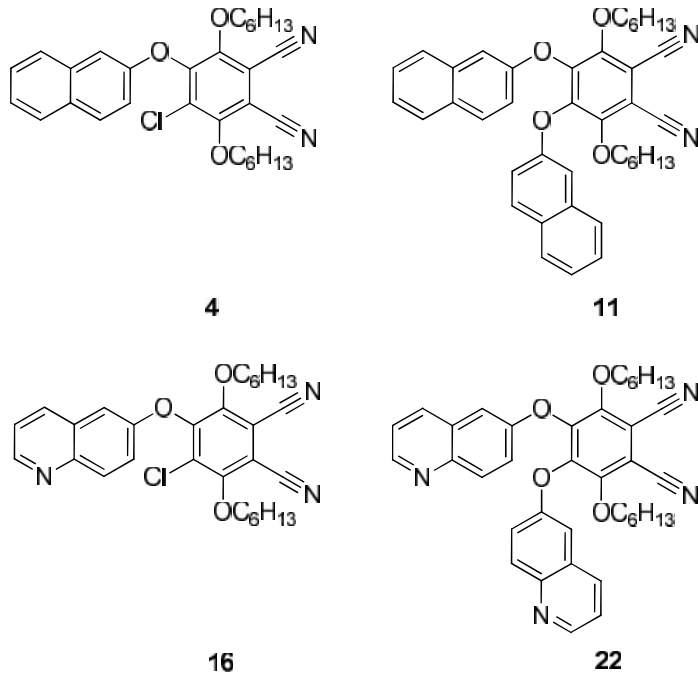
26

Şekil 5.27 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kinolin-6-iloksi)-1,4,8,11,15,18,22,25-oktakisekziloksiftalosiyenin sentezi.

6. SONUÇ VE YORUMLAR

Bu çalışma üç ana bölüm ve beş alt bölümden oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmında, 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (**1**) literatüre göre sentezlenmiş ve sonrasında bu bileşiğe ait çinko (**2**) ve metalsiz (**3**) ftalosiyanın türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci bölümde, 2-naftol grubu kullanılarak farklı reaksiyon şartlarında 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**4**) ile 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**11**) ve bunlara ait ftalosiyanın türevleri sırasıyla (**5-10**) ve (**12-15**) elde edilmiştir. Son bölümde ise, 6-hidroksikinolin grubu kullanılarak 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (**16**) ve bu bileşiğe ait ftalosiyanın türevleri (**17-21**) ile 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (**22**) ve bu ftalonitrile ait ftalosiyanın türevleri (**23-25**) sentezlenmiştir. Naftoksi ve kinolinoksi süstitüentlerini içeren dört yeni ftalonitril türevi Şekil 6.1’de toplu olarak gösterilmiştir. Çalışmanın tümünde elde edilen yeni bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle spektroskopisi ve UV-Vis gibi spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.

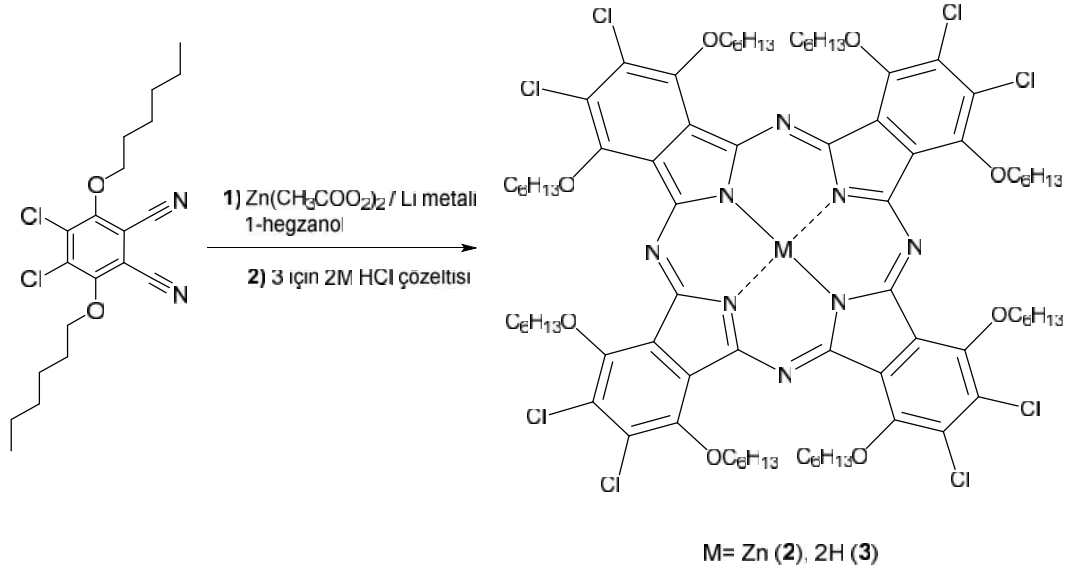
(**2**) ve (**5**) no’lu çinko ftalosiyanın ile (**3**) ve (**10**) no’lu metalsiz ftalosiyanınde görülen floresans emisyon şiddetindeki değişim ve naftol grubu ile ftalosiyanın halkası arasında gerçekleşen enerji transferi prosesi araştırılmıştır. Periferik konumda 2-naftoksi ve kloro süstitüentleri içeren metalli ftalosiyanınlerin (**6-9**) elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışları incelenmiştir. Ayrıca **23** no’lu çinko ftalosiyanın ve onun kuarternier türevi olan **24** no’lu suda çözünür çinko ftalosiyanın bileşiklerinin floresans spektroskopisiyle emisyon ve uyarılma spektrumları incelenmiştir. Titrasyon ölçümlerindeki sönümlenme ile DNA ve BSA moleküllerine bağlanma potansiyeli araştırılmıştır.



Şekil 6.1 : Tez dahilde sentezlenen dört yeni ftalonitril türevi.

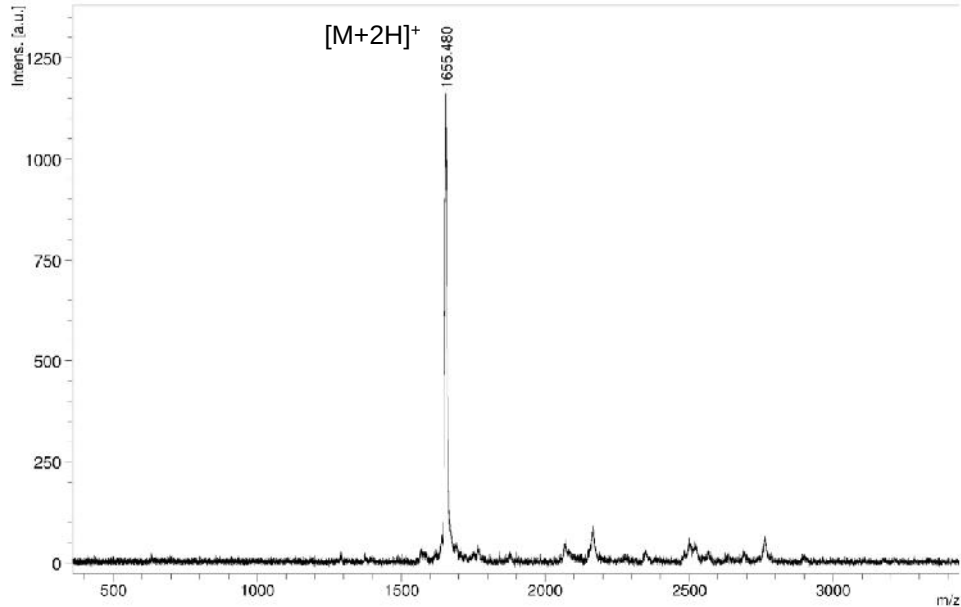
6.1 Dikloroftalonitril ve Buna Ait Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Başlangıç maddesi olan 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (**1**) bileşiği, 1-iyodohekzan, faz transfer katalizörü tetrabutylamonyumbromür (TBAB) ve 3,6-dihidroksi-4,5-dikloroftalonitril reaksiyonu sonucunda [47] no'lu literatüre göre sentezlenmiştir. **1** no'lu bileşik 1-hegzanol içerisinde, susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve DBU varlığında % 15,5 verimle çinko ftalosiyanın (**2**) türevine dönüştürülmüş (Şekil 6.2). Yeşil renkli çinko ftalosiyanın bileşiği 1:5 etilasetat/n-hekzan karışımından oluşan yürütücü ile silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile saf olarak elde edilmiştir. Elde edilen bileşik kloroform, aseton, THF ve DMF'te yüksek çözünürlük göstermektedirler. Bu ftalosiyanınin FT-IR spektrumunda, **1** bileşiğine ait 2236 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. **2** bileşiğinin IR spektrumda $2955\text{-}2856\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri görülmüştür.



Şekil 6.2 : 2 ve 3 numaralı ftalosiyanin türevlerinin eldesi.

2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda hekziloksi grubuna ait alifatik O-CH₂, OCCH₂ gruplarına ait protonlar 4,18 ve 2,21 ppm de sırasıyla triplet ve pentet olarak, alifatik CCH₂C ve CH₃ gruplarına ait protonlar ise 1,58-0,96 ppm aralığında ve 0,88 ppm de multipler ve triplet olarak gözlenmiştir. Bu bileşiğin MALDI-TOF yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise $[\text{M}+2\text{H}]^+$ piki 1655,48' de tespit edilmiştir (Şekil 6.3). Bileşiğin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda Q bandı 728 nm'de ve B bandı 337 nm'de çıkmıştır.



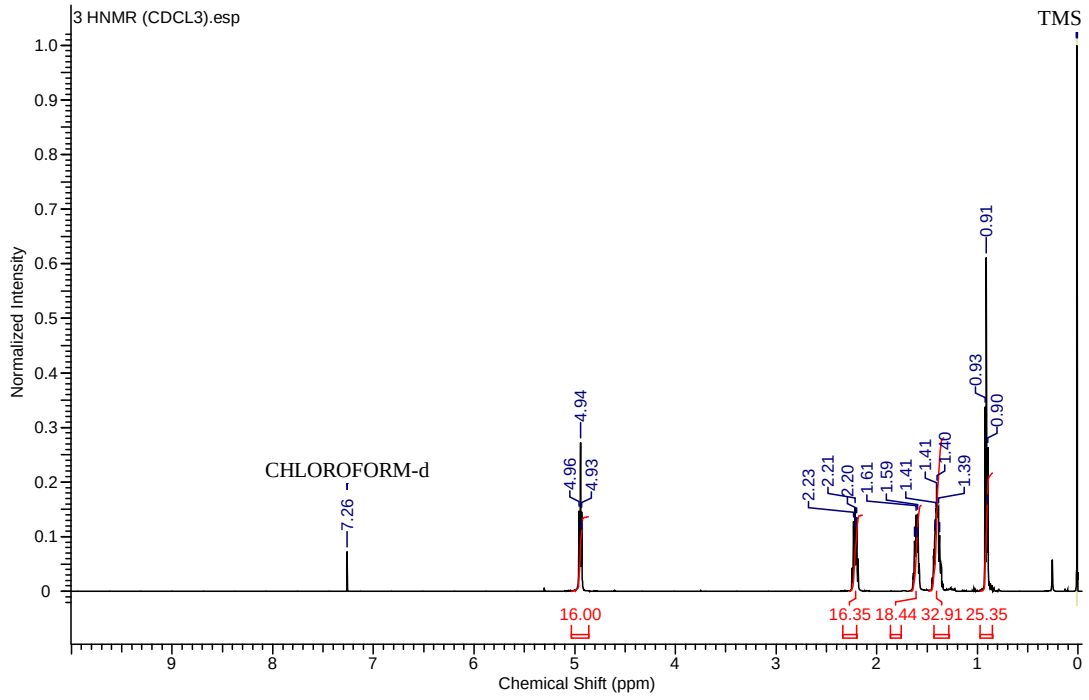
Şekil 6.3 : 2 no'lu bileşiğe ait MALDI-TOF kütle spektrumu.

Metalsiz ftalosiyaninler genellikle, ftalonitril veya diiminoizoindolin gibi ftalik asit türevlerinin siklotetramerizasyonu ile hazırlanmaktadır. Diğer bir yol ise ftalonitril

ile lityum alkoksitten önce alkali metal ftalosiyanınin hazırlanması ve ardından mineral asit ile muamele edilerek demetalizasyon ile metalsiz ftalosiyanınin elde edilmesidir. Bu tezde ilk yöntem denenmiş fakat sonuç alınamamış ve ikinci yöntem takip edilmiştir. 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (**1**) bileşiğinin lityum metali ile 1-hegzanol içerisindeki reaksiyonundan yeşil renkli lityum ftalosiyanın (Li_2Pc) elde edilmiş daha sonra metalsiz türevine (**3**) geçilmiştir. Lityum metali 1-hegzanol'de çözüldükten sonra bu karışıma **1** numaralı bileşik eklenmiş ve renk hızlı bir şekilde yeşile dönmüştür. Karışım bu haliyle kaynama sıcaklığında 2 saat karıştırılıp oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine HCl eklendiğinde lityum ftalosiyaninden metalsiz ftalosiyanine dönüşüm sağlanmıştır. 1:10 THF/n-hekzan kullanılarak silikajel üzerinden preparatif TLC ile saflaştırılan metalsiz ftalosiyanın **3** % 30 verimle elde edilmiştir (Şekil 6.2). Ürünün THF, kloroform, etilasetat ve dietileter gibi çözücülerde yüksek çözünürlüğü bulunmaktadır. **3** bileşiğinin FT-IR spektrumunda, 3299 cm^{-1} 'de NH, $2954\text{-}2857\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik CH grubuna ait titreşimler görülmektedir.

Bu bileşiğin MALDI-TOF yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon $[\text{M}]^+$ piki $1591,82$ de gözlenmiştir.

3 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda beklendiği şekilde alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ 4,94 (t, 16H, O- CH_2), 2,21 (p, 16H, - CH_2 -), 1,69 (p, 16H, - CH_2 -), 1,40 (m, 32H, - CH_2 -), 0,91 (t, 24H, - CH_3) ppm bölgelerinde toplam 104H gözlenmiştir (Şekil 6.4).



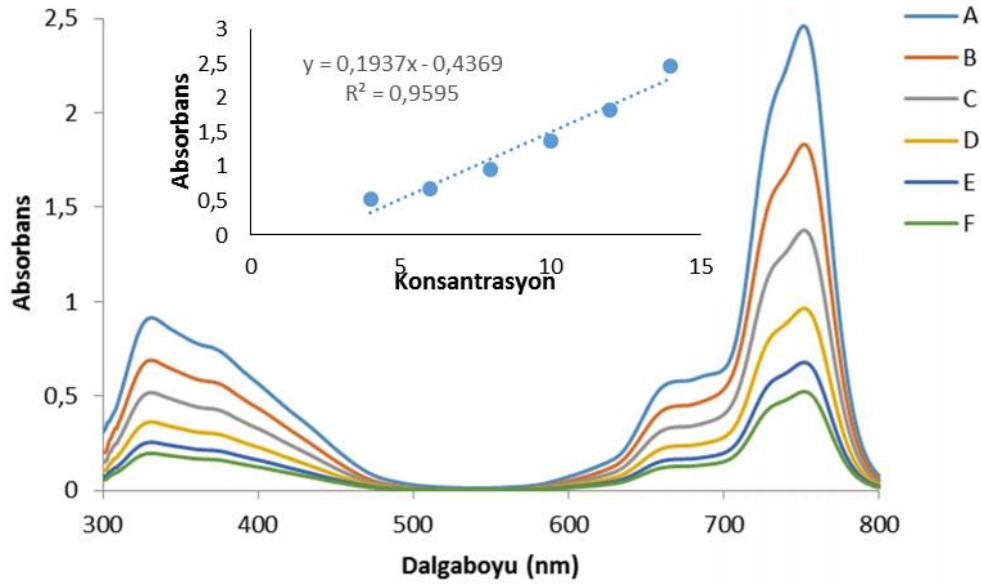
Şekil 6.4 : 3 no'lu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

Metalsiz ftalosiyanimlere ait ^1H -NMR spektrumlarında halka içindeki N-H grubuna ait pikler spektrumun eksi bölgesinde (-2 ve -9 ppm arasında) geniş bir pik olarak gözlenmektedir. Bu olayın sebebi, ftalosiyanim halkasının aromatik yapısının bir kanıtı olarak, manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymaların yüksek alan bölgesinde gözlenmesidir. Bazı durumlarda gözlenmemektedir [115-118].

UV-Vis spektrumları ftalosiyanim bileşiklerinin tanınmasında ayırt edici bir özellik göstermektedir. Ftalosiyanim bileşikleri, UV bölgede $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan biri 600–800 nm (Q-band)' de, diğeri 300–350 nm (B-band)'de olmak üzere iki pik vermektedir. Q bandı molekülün simetrisine bağlı olarak D_{4h} yapısındaki metalli ftalosiyanimlerde tek bir tane absorpsiyon piki şeklinde gözlenirken, D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyanimler aynı aralıkta eşit şiddette iki pik şeklinde gözlenmektedir. Bu çalışmada sentezlenen metalsiz ftalosiyanim türevlerinin çoğunda Q bandında ikiye yarılmaya gözlenmemiştir. Yarılmamanın gözle görülür ölçüde azaldığı bu durum Q bandının uzun dalgaboyuna kaymasıyla [119,120] veya ftalosiyanim moleküllerinin agregasyonu [121] açıklanmaktadır.

Ftalosiyanim bileşikleri ile aromatik makrosiklik yapılar arasındaki etkileşimlerin bir göstergesi olan agregasyon davranışları absorpsiyon çalışmaları ile tespit edilebilir. Agregasyon derişime, çözücüye, substitüente, metal iyonuna ve sıcaklığa bağlıdır.

Çalışmanın bu kısmında, **2** ve **3** bileşiğinin THF içersindeki agregasyon davranışı, farklı derişimlerde incelenmiştir. THF içersinde derişim arttıkça, bu artışa paralel olarak Q bandının absorpsiyon şiddetinde artışı ve agregasyon türlerinden ötürü yeni bir bandın oluşmadığı gözlenmiştir. 4×10^{-6} ve 14×10^{-6} M derişim aralığında yapılan bu incelemede **3** no'lu metalsiz ftalosiyanın türevinin Lambert-Beer kanununa uyduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.5).



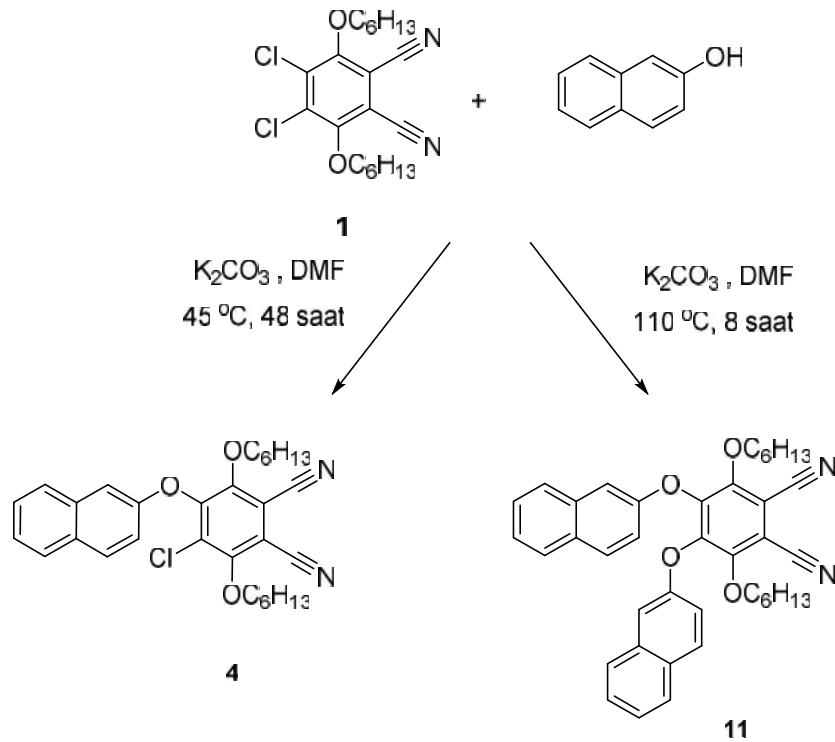
Şekil 6.5 : **3** nolu bileşiğin THF içersinde farklı derişimlerdeki UV-Vis spektrumları: 14×10^{-6} (A), 12×10^{-6} (B), 10×10^{-6} (C), 8×10^{-6} (D), 6×10^{-6} (E) ve 4×10^{-6} (F) mol dm⁻³.

6.2 2-naftol Bağlı Ftalonitriller ve Bunlara Ait Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışmanın ikinci kısmında, 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) (**4**) bileşiği, 2-naftol bileşiğindeki -OH grubunun 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril'deki klor grubu ile yer değiştirme yeteneğinden yararlanarak, K₂CO₃ varlığında kuru DMF içersinde aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna göre sentezlenmiştir (Şekil 6.6). Ürün karışımı etanol üzerinden kristallendirilmiş ve beyaz renkli saf ürün % 48 verim ile elde edilmiştir. İğne biçimindeki kristallerden alınan örneğin erime noktası ölçülmüş ve 46-47 °C'de eridiği gözlenmiştir.

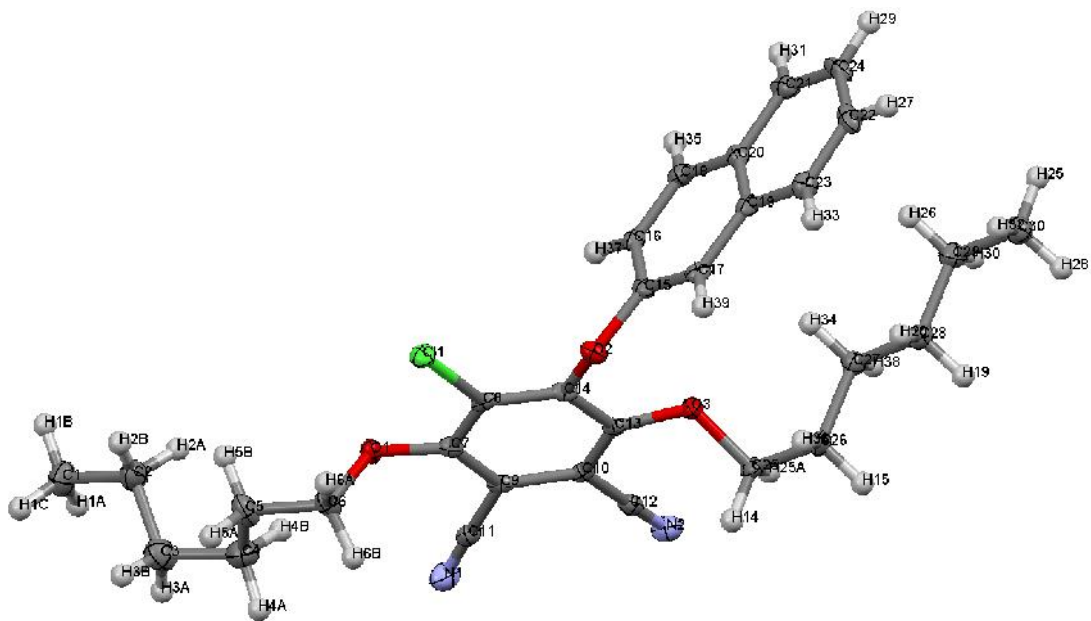
Reaksiyon sıcaklığı ve stokiometrik oran artırılarak, 2-naftol bileşiğindeki -OH grubunun, 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril'deki her iki klor grubu ile yer

değiştirmesi sağlanmış ve 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**11**) bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 6.6).



Şekil 6.6 : 4 ve 11 numaralı ftalonitril türevinin sentezi.

3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) (**4**) bileşiğinin, 100 K’de çekilen tek kristal X-ışını kırınımı analizi sonucunda yapının düzenlenmesi Şekil 6.7’deki gibidir.

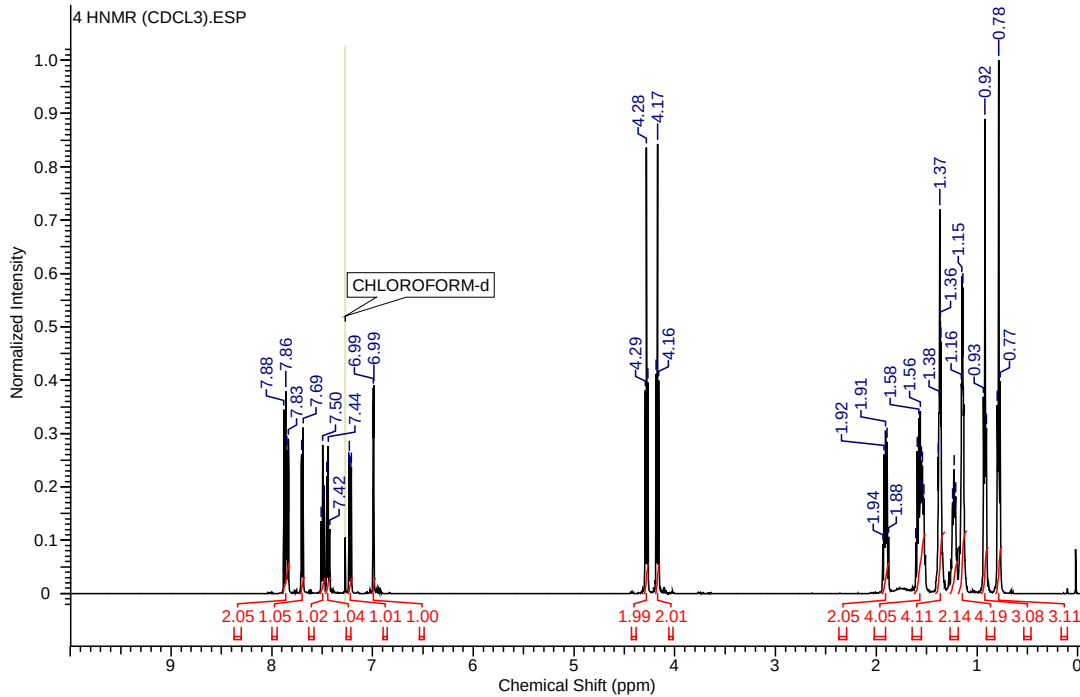


Şekil 6.7 : 4 bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı ile aydınlatılan molekül yapısı.

4 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3058,22 cm^{-1} 'de aromatik CH gruplarına, 2952-2854 cm^{-1} 'de alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri tespit edilmiştir. IR spektrumlarında alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimlerinin bulunması, ftalosiyaninde uzun heksiloksi gruplarının mevcut olduğunu doğrulamaktadır. 2235 cm^{-1} 'de ftalonitril grubunun karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimleri ve 1632 cm^{-1} 'de aromatik halkadaki $\text{C}=\text{C}$, 1161 cm^{-1} 'de $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$) gözlenmiştir.

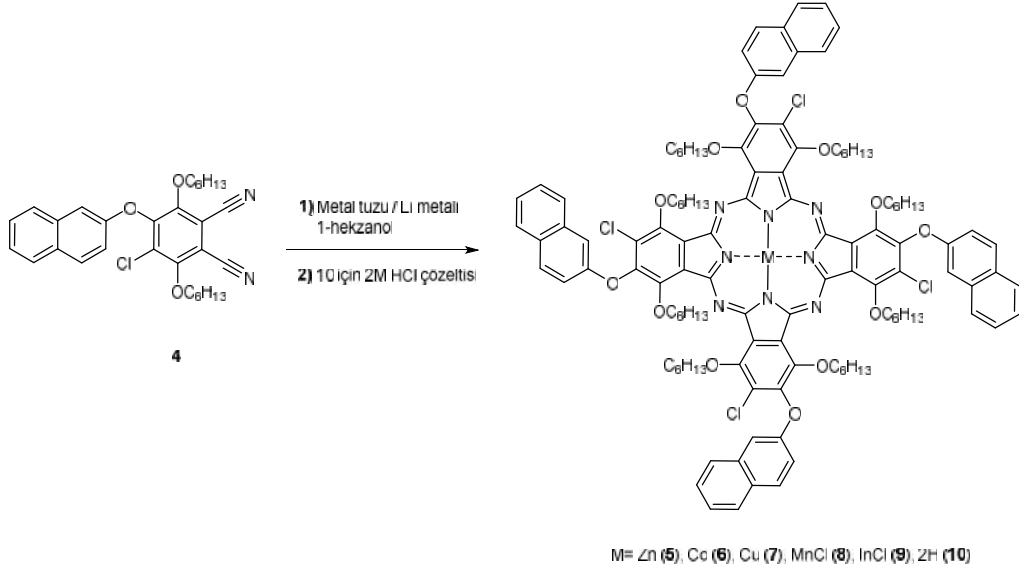
Maddenin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda aromatik yapıya ait 7,86, 7,70, 7,50, 7,44, 7,23 ve 6,99'da sırasıyla multipler, dublet, triplet, dubletin dubleti ve singlet olmak üzere toplam 7 proton tespit edilmiştir. Alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ 4,28 (t, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2$), 4,17 (t, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2$), 1,91 (p, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1,60-1,50 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,40-1,10 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 0,92 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) ve 0,78 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) ppm bölgesinde olmak üzere toplam 26 proton gözlenmiştir (Şekil 6.8).

4 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu da yapıyı destekler niteliktedir. Naftalen grubu ve ftalonitril halkasındaki farklı 16 karbon aromatik bölgede 155,66, 153,87, 152,62, 149,56, 133,84, 130,89, 130,32, 130,19, 127,75, 127,03, 125,07, 116,70, 112,42, 109,84, 108,72, 107,00 ppm'de görülmüştür. Alifatik zincirdeki CH_2 and CH_3 karbonları sırasıyla 76,56, 76,09, 31,38, 31,19, 29,91, 29,67, 25,22, 25,04, 22,46, 22,30, 13,94, 13,81 ppm'de 12 farklı heksiloksi karbonu olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.8 : 4 no'lu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

Bileşiğin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda naftalen grubuna ait 240 ve 326 nm’de iki ayrı absorpsiyon pikine rastlanmıştır. MALDI-TOF yöntemiyle elde edilen kütle spektrumunda ise **4** no’lu bileşiğe ait moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 507’de, buna ek olarak molekül bölünmelerine karşılık gelen pikler $[M-Cl]^+$ ve $[M-C_{10}H_7O]^+$ sırasıyla 471 ve 362’de gözlenmiştir.

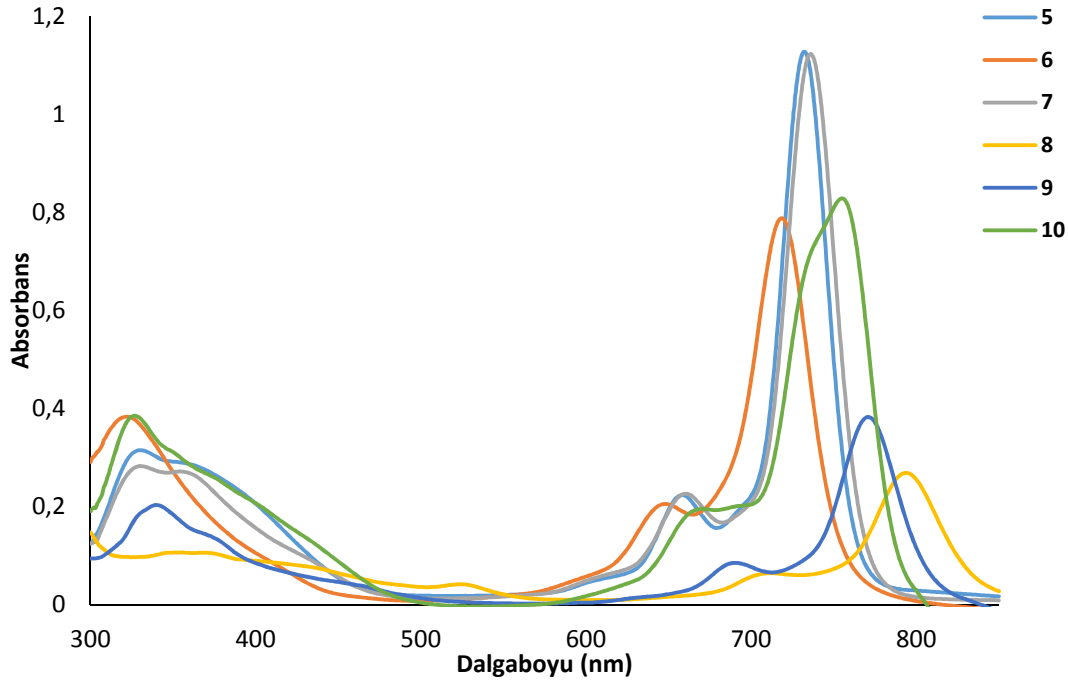


Şekil 6.9 : **4** no’lu ftalonitrilden **5-10** numaralı ftalosiyenin türevlerinin eldesi.

4 bileşiğinin, uygun metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, $MnCl_2$ ve $InCl_3$) ile DBU varlığında 1-hegzanol içerisindeki siklotetramerizasyonu sonucunda metalli ftalosiyenin türevlerine geçilmiştir (Şekil 6.9). Reaksiyonlar kapalı tüp içerisinde, 200 W mikrodalga enerjisi kullanılarak 15-20 dakikada gerçekleştirilmiştir. Lityum metali 1-hegzanol’de çözüldükten sonra bu karışıma **4** numaralı bileşik eklenmiş ve renk hızlı bir şekilde yeşile dönmüştür. Karışım bu haliyle kaynama sıcaklığında 2 saat karıştırılıp oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine HCl eklendiğinde lityum ftalosiyaninden metalsiz ftalosiyanine (**10**) dönüşüm sağlanmıştır. Elde edilen ftalosiyaninler (**5-10**) kolon ve/veya preparatif kromatografi ile saflaştırılmıştır. Bileşiklerin FT-IR spektrumunda, başlangıç maddesine ait 2235 cm^{-1} ’deki $C\equiv N$ pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. **10** bileşiğinin FT-IR spektrumunda, diğerlerinden farklı olarak 3296 cm^{-1} ’de NH, grubuna ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

5 (ZnPc), **6** (CoPc), **7** (CuPc), **8** (MnClPc) ve **9** (InClPc) bileşiklerinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarında Q bandı sırasıyla 732, 718, 736, 794 ve 770, nm’de, B bandı ise 321-340 nm aralığında gözlenmiştir. **10** bileşiğinin THF içerisinde alınan

spektrumunda ise Q bandı 732 nm’de omuz veren bir pik halinde 752 nm’de, B bandı ise 330 nm’de ortaya çıkmıştır (Şekil 6.10).



Şekil 6.10 : 5-10 bileşiklerinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumları.

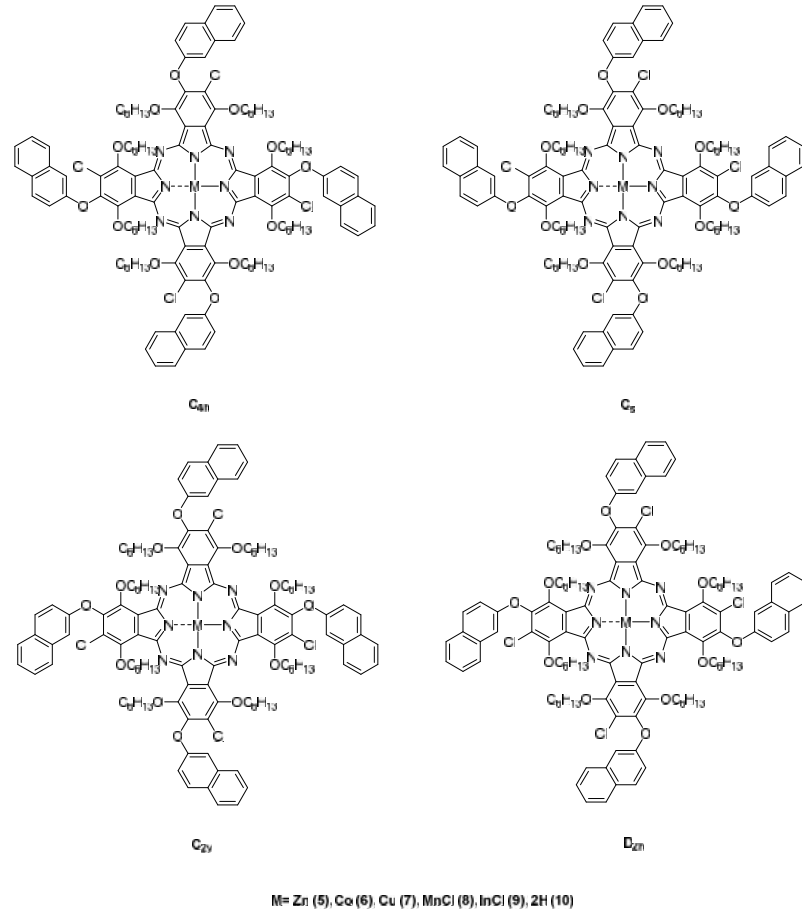
Merkez metal atomu, çözücü, molekülün simetrisi, ftalosiyanin halkasına bağlı gruplar (eksenel, periferel ve non-periferel gruplar) Q bandının yerini ve şiddetini etkileyen başlıca etkenlerdir. Non-periferel konumdaki elektron verici gruplar Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur [122]. Tez kapsamında sentezlenen bütün ftalosiyanin bileşiklerinin non-periferel konumlarında elektron verici hekziloksi süstitüeti olduğundan, Q bandı 700 nm’nin üzerinde gözlenmiştir. Şekil 6.10’da da görüldüğü gibi eksenel konumda klor atomu olan **8** (MnClPc) ve **9** (InClPc) no’lu ftalosiyaninlerin Q bandı, **5**, **6** ve **7** bileşiklerine göre daha da kırmızıya kayarak 800 nm’ye yaklaşmıştır.

5, **9**, **10** nolu ftalosiyanin bileşiklerinin ^1H NMR spektrumları CDCl_3 içerisinde alınmıştır. Buna göre; **5** nolu ftalosiyanin bileşiğine ait ^1H NMR spektrumunda hekziloksi grubundaki O-CH₂ protonuna ait kimyasal kayma 4,80 ve 5,20 ppm civarında ortaya çıkarken buna komşu karbondaki protonlar 2,25-0,68 ppm aralığında 88 proton olarak gözlenmiştir. Aromatik protonların 7,01-7,88 ppm aralığında 28 proton olmak üzere varlığından da söz etmek mümkündür. **9** nolu ftalosiyanin bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda da beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7,84-6,99 (28H, m, Ar-H) ppm aralıklarında gözlenmiştir.

Ayrıca CH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 4,94 (16H, b, O-CH₂-) ppm’de ve hekziloksi zincirinin diğer protonları 1.90-0.67 (88H, b, Alifatik –CH) aralığında çıkmıştır.

Bu bileşiklerin MALDI-TOF kütle spektrumları incelendiğinde sırasıyla şu pikler görülmüştür: **5** bileşiği için 2086,55 [M+2H]⁺, **6** bileşiği için 2080,50 [M+2H]⁺, **7** bileşiği için 2084,07 [M+H]⁺, **8** bileşiği için 2071,55 [M-Cl]⁺ ve 2224,20 [M-Cl+DHB]⁺ pikleri, **9** bileşiği için 2289,74 [M-Cl+DHB]⁺ piki ve **10** bileşiği için 2023,63 [M+2H]⁺ piki.

3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(naftalen-2-iloksi) (**4**) bileşiğinden elde edilen ftalosiyanın türevlerinin tümü D_{2h}, C_s, C_{2v} ve C_{4h} simetrilerinde dört izomer karışımının istatistiki olarak 1:1:2:4 oranında yapısal izomeri karışımı şeklinde elde edilmiştir (Şekil 6.11). Bu dört izomerin çözünürlük ve agregasyon özelliklerinin birbirine çok benzer olmasından dolayı literatürde bu izomerlerin bilinen kromatografik yöntemlerle veya kristallendirme ile birbirinden ayrılması çok fazla başılamamıştır. Bu açıdan bu izomerleri birbirinden ayırmak için çalışılmamıştır.



Şekil 6.11 : **5-10** bileşiklerine ait izomer yapıları.

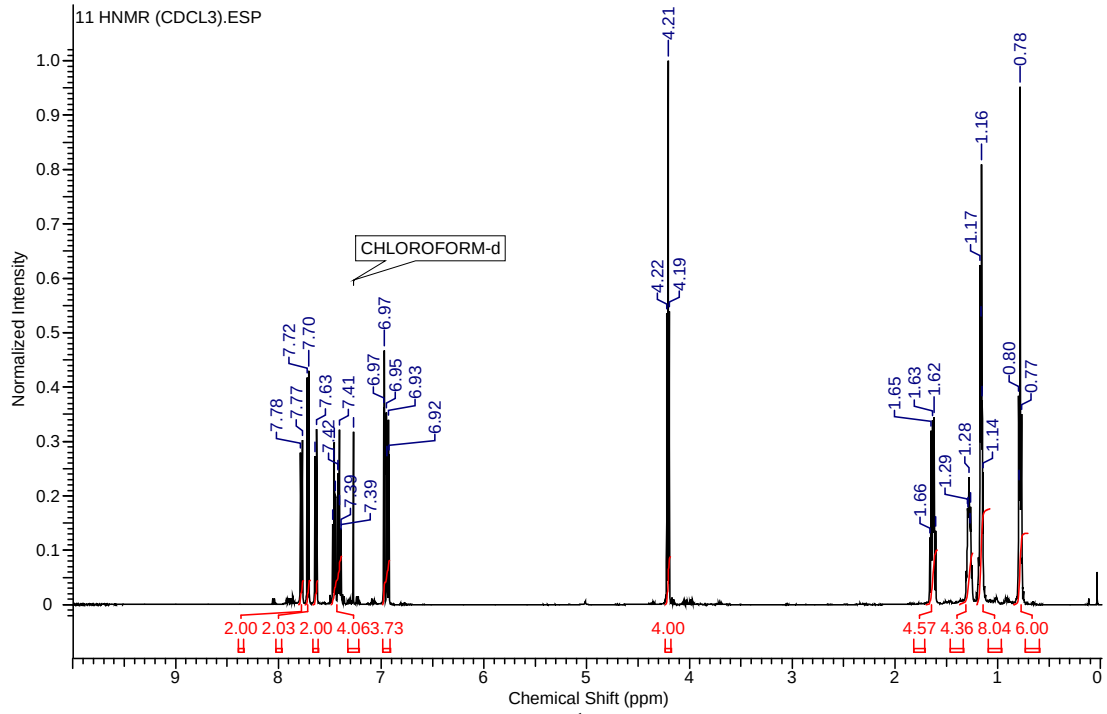
Çalışmanın diğer kısmında, 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**11**) bileşiği, 2-naftol bileşiğindeki -OH grubunun 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril'deki her iki klor grubu ile yer değiştirme yeteneğinden yararlanarak, aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna göre sentezlenmiştir (Şekil 6.6). Reaksiyon 2-naftol bileşiğinin fazlası kullanılarak, kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında, 110 °C'de 8 boyunca karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşik kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve sarı renkli saf ürün % 51 verim ile elde edilmiştir. Bileşiğin erime noktası ölçülmüş ve 55-56 °C'de eridiği gözlenmiştir.

3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(naftalen-2-iloksi) ftalonitril (**11**) bileşiğinin FT-IR spektrumuna göre 2231 cm^{-1} 'de ki pik karakteristik $C\equiv N$ gerilim titreşimine aittir. Aromatik -CH grubunun varlığı 3058 cm^{-1} 'deki pik sayesinde kanıtlanmış olur. Bu durum 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril (**1**) türevinden istenilen başlangıç maddesine dönüşümün gerçekleştiğinin kanıtıdır.

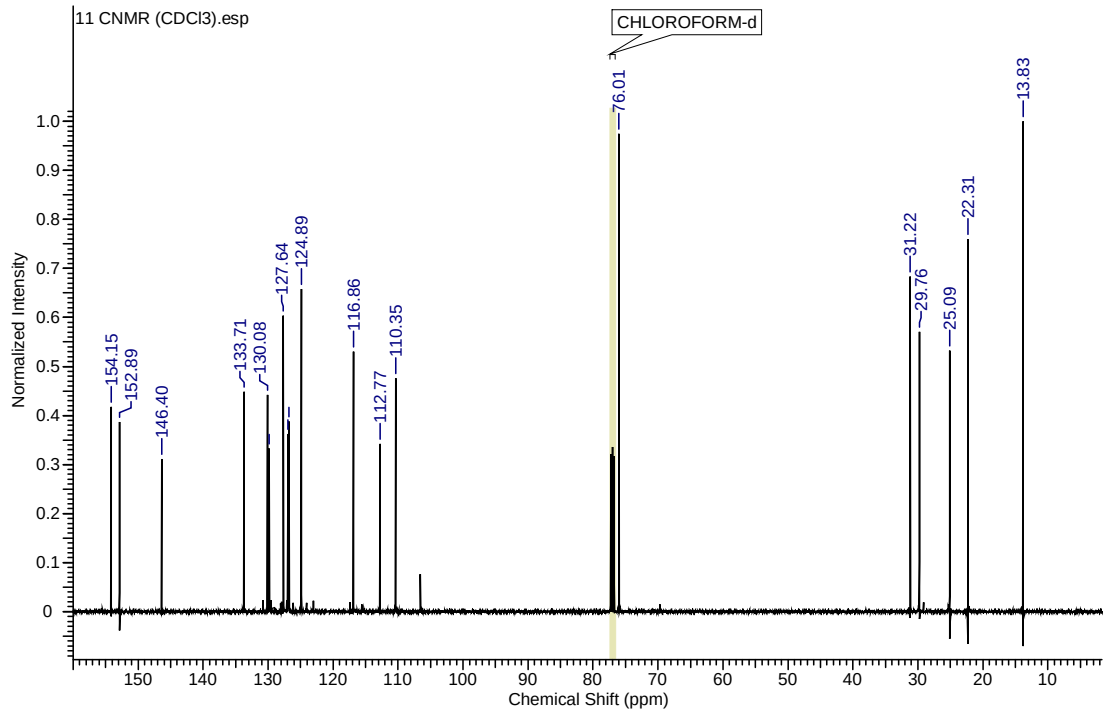
THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 247 ve 322 nm'de iki ayrı absorpsiyon pikine rastlanmıştır. MALDI-TOF yöntemiyle elde edilen kütle spektrumunda ise **11** no'lu bileşiğe ait moleküler iyon piki $[M]^+$ 612,21'de gözlenmiştir.

11 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda aromatik yapıya ait 7,78, 7,70, 7,64, 7,5-7,39 ppm arası, ve 7,0-6,92 ppm arasında sırasıyla dublet, dublet, dublet ve multiplet olmak üzere toplam 14 proton tespit edilmiştir (Şekil 6.12). Alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ 4,21 (t, 4H, O-CH₂), 1,63 (p, 4H, -CH₂-), 1,28 (p, 4H, -CH₂-), 1,20-1,10 (m, 8H, -CH₂-), 0,78 (t, 6H, -CH₃) ppm bölgelerinde toplam 26 proton olarak gözlenmiştir.

11 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu da yapıyı desteklemektedir. Yapı simetrik olduğu için **4** no'lu ftalonitrille kıyaslandığında oksijene komşu karbon atomlarının kimyasal kaymaları aynı değerlerde çıkmıştır. Naftalen grupları ve ftalonitril halkasındaki farklı 12 karbon aromatik bölgede 154,15, 152,89, 146,40, 133,71, 130,08, 129,82, 127,64, 126,81, 124,89, 116,86, 112,77, 110,35, ppm'de görülmüştür. Alifatik zincirdeki CH₂ and CH₃ karbonları sırasıyla 76,01, 31,22, 29,76, 25,09, 22,31, 13,83 ppm'de 6 farklı hekziloksi karbonu olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.13).



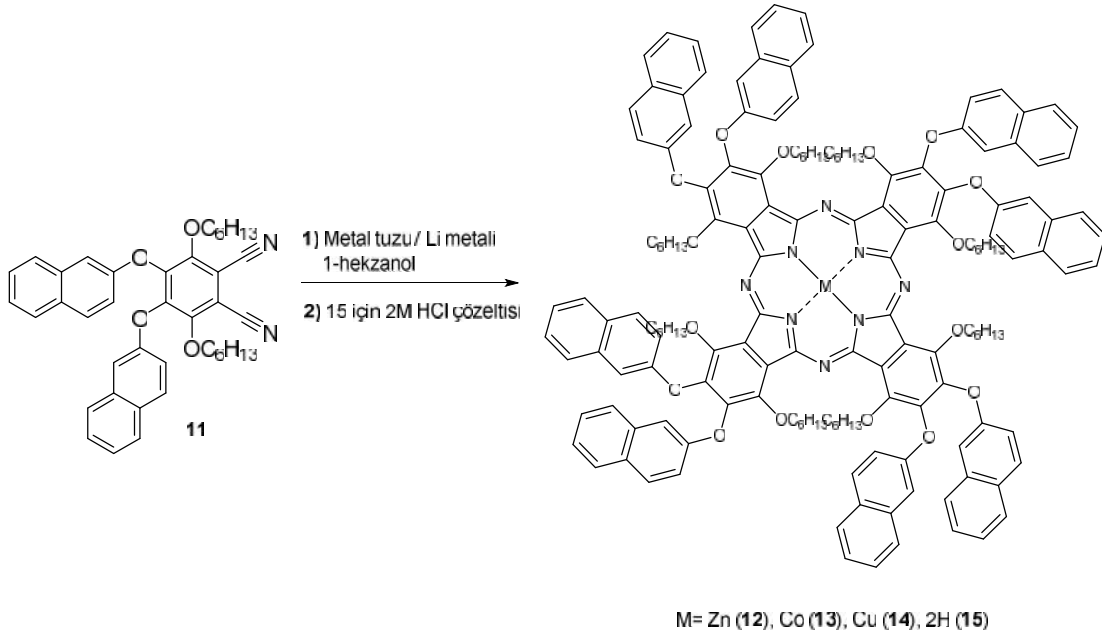
Şekil 6.12 : 11 no'lu bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 6.13 : 11 no'lu bileşiğe ait ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

11 bileşiğinin eldesinden sonra, uygun metal tuzları (Zn(CH₃COO)₂, CoCl₂, Cu(CH₃COO)₂) ile DBU varlığında 1-hegzanol içerisindeki siklotetramerizasyonu sonucunda metalli ftalosiyanın türevlerine geçilmiştir (Şekil 6.14). Reaksiyonlar

kapalı tüp içerisinde, 200 W mikrodalga enerjisi kullanılarak 15-20 dakikada gerçekleştirilmiştir. Lityum metali 1-hegzanol'de çözüldükten sonra bu karışıma **11** numaralı bileşik eklenmiş ve renk hızlı bir şekilde yeşile dönmüştür. Karışım bu haliyle kaynama sıcaklığında 2 saat karıştırılıp oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine HCl eklendiğinde lityum ftalosiyaninden metalsiz ftalosiyanine (**15**) dönüşüm sağlanmıştır.



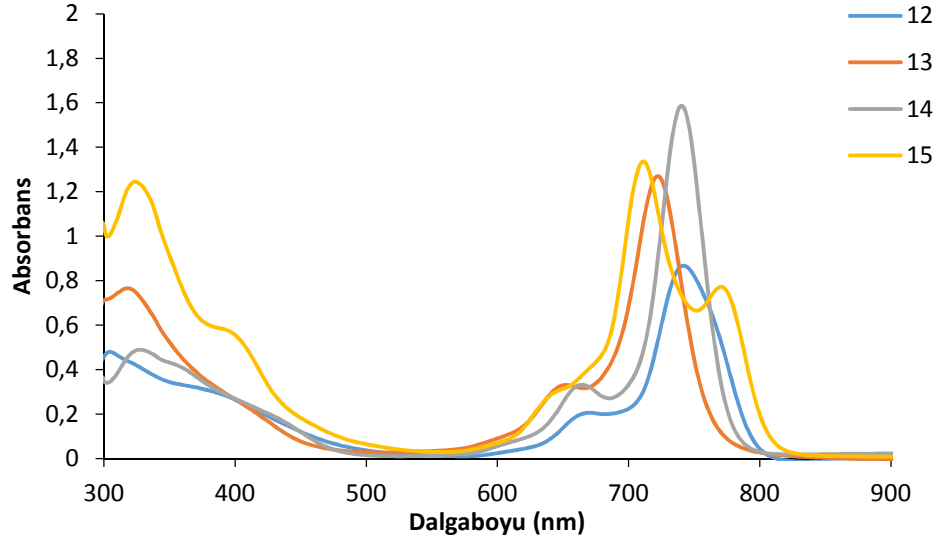
Şekil 6.14 : 11 no'lu ftalonitrilden 12-15 no'lu ftalosiyaninlerin eldesi.

Elde edilen ftalosiyaninler (**12-15**) kolon ve/veya preparatif kromatografi ile saflaştırılmıştır. Bileşiklerin FT-IR spektrumunda, başlangıç maddesine ait 2231 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. **15** bileşiğinin FT-IR spektrumunda, diğerlerinden farklı olarak 3296 cm^{-1} 'de NH, grubuna ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

12 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar 7,82-7,52 ppm, 7,50-7,24 ppm ve 7,12-6,93 ppm aralığında multipler olmak üzere toplam 56H şeklinde gözlenmiştir. Hekziloksi grubunun alifatik $\text{O}-\text{CH}_2$ gruplarına ait protonlar 4,27 ppm de 16 protona eşit olarak yayvan bir pik şeklinde görülmüştür. Diğer alifatik protonlar ise 1,68-1,55 ppm ve 1,40-0,60 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiştir.

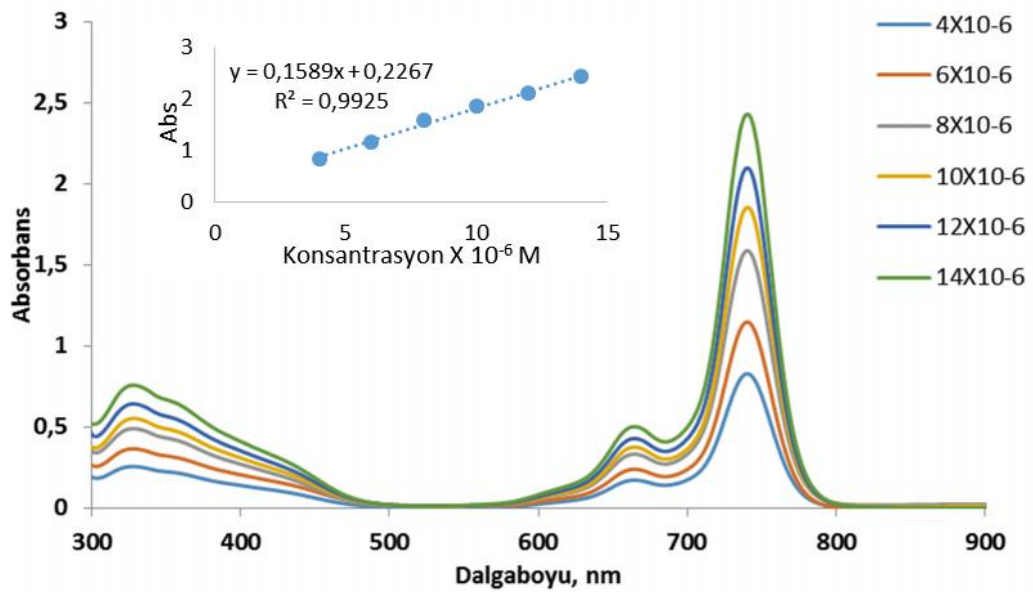
12-15 no'lu komplekslerin MALDI-TOF yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda sırasıyla ZnPc için $[\text{M}+2\text{H}]^+$ piki 2516,21' de, CoPc için $[\text{M}]^+$ piki 2509,73'de, CuPc için $[\text{M}+2\text{H}]^+$ piki 2515,00'da ve H_2Pc için $[\text{M}]^+$ piki 2451,05'de tespit edilmiştir.

Komplekslerin THF içerisinde, aynı derişimde (8×10^{-6} M) alınan UV-Vis spektrumunda Q bandı ZnPc, CoPc ve CuPc (**12-14**) için sırasıyla 742, 722, ve 740 nm ve B bandı 305, 318 ve 328 nm’de görölmüştür (Şekil 6.15). **15** no’lu metalsiz ftalosiyanın için Q bandı belirgin bir şekilde ikiye yarılarak 711 nm ve 771 nm’de ve B bandı 324 nm’de çıkmıştır.



Şekil 6.15 : 12-15 bileşiklerinin THF içerisindeki UV-Vis spektrumları.

14 bileşiğinin THF içerisinde farklı derişimlerde alınan UV-Vis spektrumunda ise agregasyon davranışı incelenmiştir (Şekil 6.16). 740 nm’deki Q bandı şiddetinin doğrusal olarak arttığı ve agregasyon türlerinden ötürü yeni bir bandın oluşmadığı gözlenmiştir.



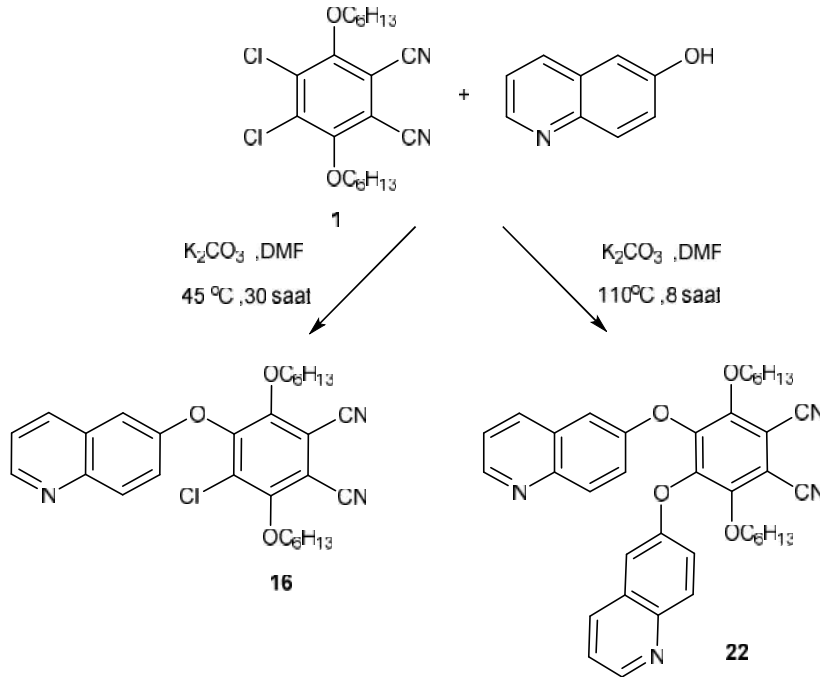
Şekil 6.16 : 14 nolu bileşiğin THF içinde farklı derişimlerdeki UV-Vis spektrumu.

6.3 6-hidroksikinolin Bağlı Ftalonitriller ve Bunlara Ait Ftalosiyenin

Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışmanın üçüncü kısmında, 3,6-bis(hekziloksi)-4-kloro-5(kinolin-6-iloksi) (**16**) bileşiği, 6-hidroksikinolin bileşiğindeki -OH grubunun 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril'deki klor grubu ile yer değiştirme yeteneğinden yararlanarak, K₂CO₃ varlığında kuru DMF içerisinde aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna göre sentezlenmiştir (Şekil 6.17). Reaksiyon 6-hidroksikinolin bileşiği 2:3 stokiyometrik oran kullanılarak, kuru DMF içerisinde K₂CO₃ varlığında, 45 °C'de 30 saat boyunca karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşik kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve sarı renkli saf ürün % 49 verim ile elde edilmiştir. Bileşiğin erime noktası 40-42 °C olarak ölçülmüş.

Reaksiyon sıcaklığı ve stokiyometrik oran artırılarak, 6- hidroksikinolin bileşiğindeki -OH grubunun, 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-dikloroftalonitril'deki her iki klor grubu ile yer değiştirmesi sağlanmış ve 3,6-bis(hekziloksi)-4,5-bis(kinolin-6-iloksi) ftalonitril (**22**) bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 6.17). Reaksiyon, kuru DMF içerisinde K₂CO₃ varlığında 110 °C'de 8 boyunca karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşik kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve kahverengi renkli saf ürün % 52 verim ile elde edilmiştir. Bileşiğin erime noktası ölçülmüş ve 97-98 °C'de eridiği gözlenmiştir.

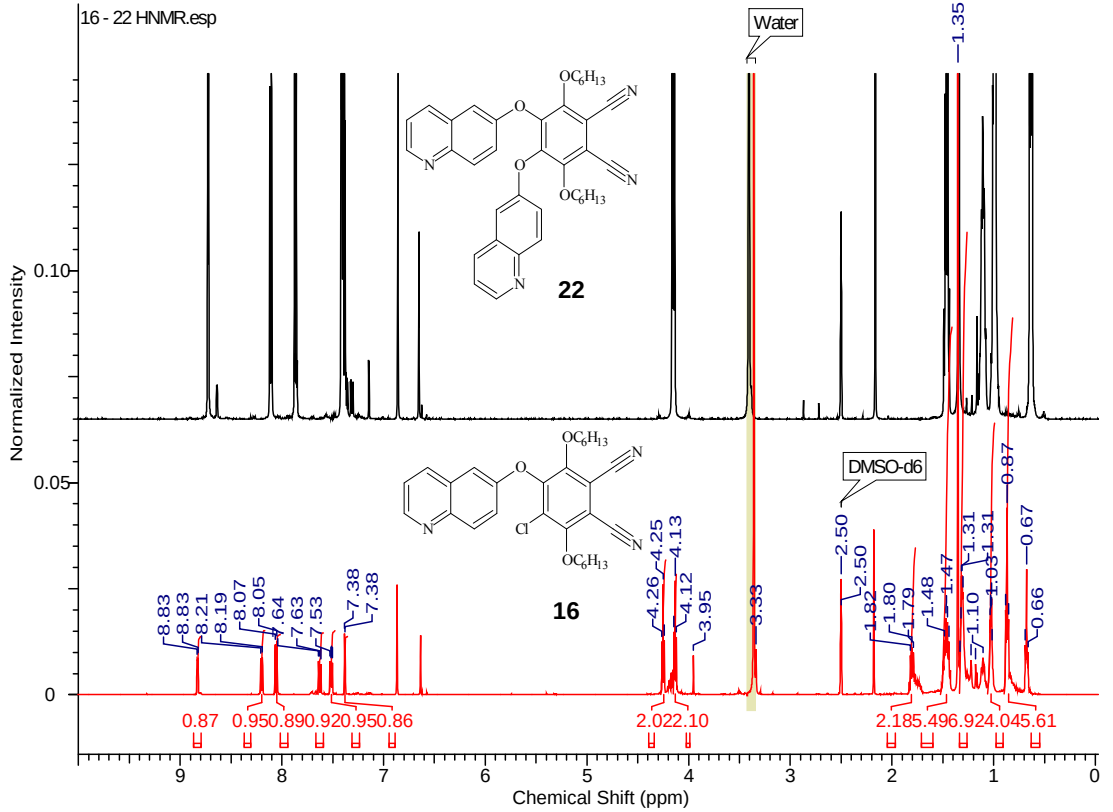


Şekil 6.17 : **16** ve **22** no'lu bileşikler için sentez şeması.

16 ve **22** bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3058,22 cm⁻¹'de aromatik CH gruplarına, 2954-2859 cm⁻¹'de alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri tespit edilmiştir. 2233 cm⁻¹'de ftalonitril grubunun karakteristik C≡N gerilme titreşimleri ve 1622 cm⁻¹'de aromatik halkadaki C=C, 1161 cm⁻¹'de (Ar-O-Ar) gözlenmiştir.

16 no'lu maddenin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumunda aromatik yapıya ait 8,83, 8,20, 8,06, 7,62, 7,52 ve 7,38'de sırasıyla dublet, dublet, dublet, dubletin dubleti ve singlet olmak üzere toplam 6 proton tespit edilmiştir. Alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ 4,25 (t, 2H, O-CH₂), 4,13 (t, 2H, O-CH₂), 1,80 (p, 2H, -CH₂-), 1,50-1,30 (m, 10H, -CH₂-), 1,02 (m, 4H, -CH₂-), 0,87 (t, 6H, -CH₃) ppm bölgesinde olmak üzere toplam 26 proton gözlenmiştir (Şekil 6.18).

22 bileşiğinin Şekil 6.18'da gösterilen ¹H NMR spektrumunda aromatik yapıya ait 8,72, 8,11, 7,87 ve 7,44-7,36 ppm arasında sırasıyla dublet, dublet, dublet ve multipl olmak üzere toplam 12 proton görülmüştür. Alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ 4,15 (t, 4H, O-CH₂), 1,46 (p, 4H, -CH₂-), 1,15-0,95 (m, 12H, -CH₂-), 0,63 (t, 6H, -CH₃) ppm bölgelerinde toplam 26 proton olarak gözlenmiştir.



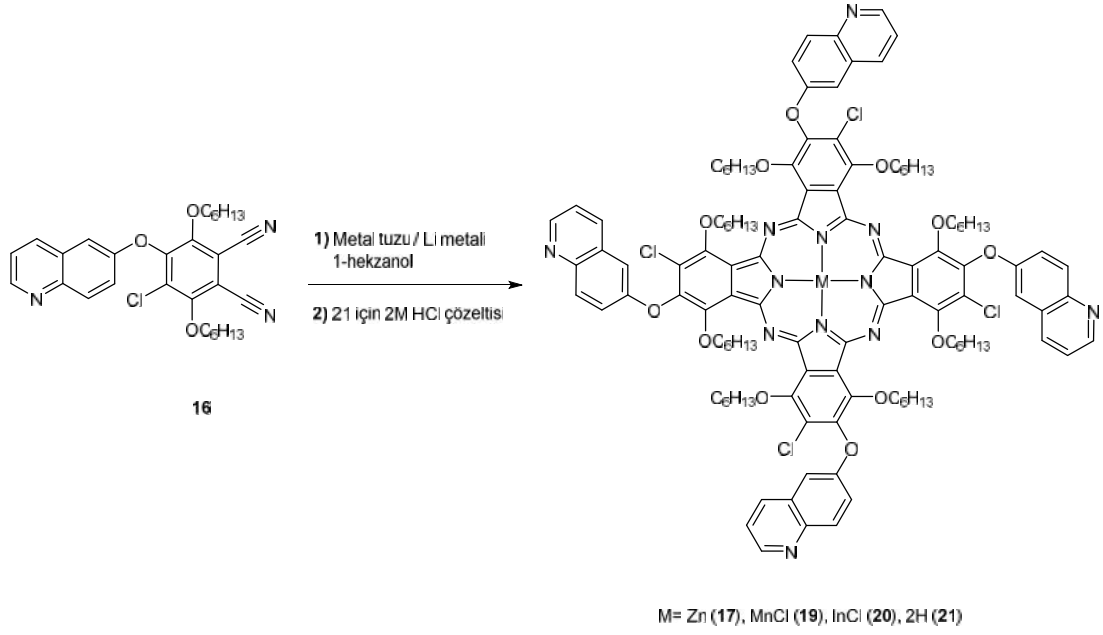
Şekil 6.18 : 16 ve 22 no'lu bileşiklerin DMSO-d₆ çekilen ¹H NMR spektrumu.

16 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu da yapıyı desteklemektedir. Kinolin grubu ve ftalonitril halkasındaki farklı 16 karbon aromatik bölgede 155,28, 153,86, 152,08, 149,50, 139,18, 135,19, 131,31, 130,02, 128,03, 124,90, 122,14, 120,32, 113,06, 109,75, 108,73, 107,12 ppm'de görülmüştür. Alifatik zincirdeki CH_2 and CH_3 karbonları sırasıyla 76,13, 75,55, 30,85, 30,61, 29,40, 29,12, 24,79, 24,59, 21,99, 21,81, 13,87, 13,65 ppm'de 12 farklı hekziloksi karbonu olarak tespit edilmiştir.

22 bileşiğinin dötoro DMSO'da alınan ^{13}C NMR spektrumu da yapıyı desteklemektedir. Yapı simetrik olduğu için **16** no'lu ftalonitrille kıyaslandığında oksijene komşu karbon atomlarının kimyasal kaymaları aynı değerlerde çıkmıştır. Naftalen grupları ve ftalonitril halkasındaki farklı 15 karbon aromatik bölgede 153,90, 152,56, 149,24, 145,98, 144,50, 139,16, 134,99, 130,79, 128,33, 124,88, 121,86, 120,29, 113,30, 110,23, 106,37, ppm'de görülmüştür. Alifatik zincirdeki CH_2 and CH_3 karbonları sırasıyla 75,44, 30,39, 29,15, 24,59, 21,78, 13,61 ppm'de 6 farklı hekziloksi karbonu olarak tespit edilmiştir.

MALDI-TOF yöntemiyle elde edilen kütle spektrumlarında **16** ve **22** no'lu bileşiğe ait $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki sırasıyla 506,27 ve 615,54'de gözlenmiştir. THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda kinolin grubuna ait absorpsiyon bandları **16** için 239 ve 322 nm'de, **22** için ise 246 ve 321 nm'de görülmüştür.

16 bileşiği, uygun metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2 , InCl_3) ile DBU varlığında 1-hegzanol içerisinde reaksiyona sokularak metalli ftalosiyanın türevleri elde edilmiştir (Şekil 6.19). Siklotetramerizasyon reaksiyonu kapalı tüp içerisinde, 200 W mikrodalga enerjisi kullanılarak 15-20 dakikada gerçekleştirilmiştir. Metalsiz ftalosiyanın (**21**) için Li_2Pc ve sonrasında demetalasyon yöntemi kullanılmış. Lityum metali 1-hegzanol'de çözündükten sonra bu karışıma **16** numaralı bileşik eklenmiş ve renk hızlı bir şekilde yeşile dönmüştür. Karışım bu haliyle kaynama sıcaklığında 2 saat karıştırılıp oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine HCl eklendiğinde lityum ftalosiyaninden metalsiz ftalosiyanine (**21**) dönüşüm sağlanmıştır.

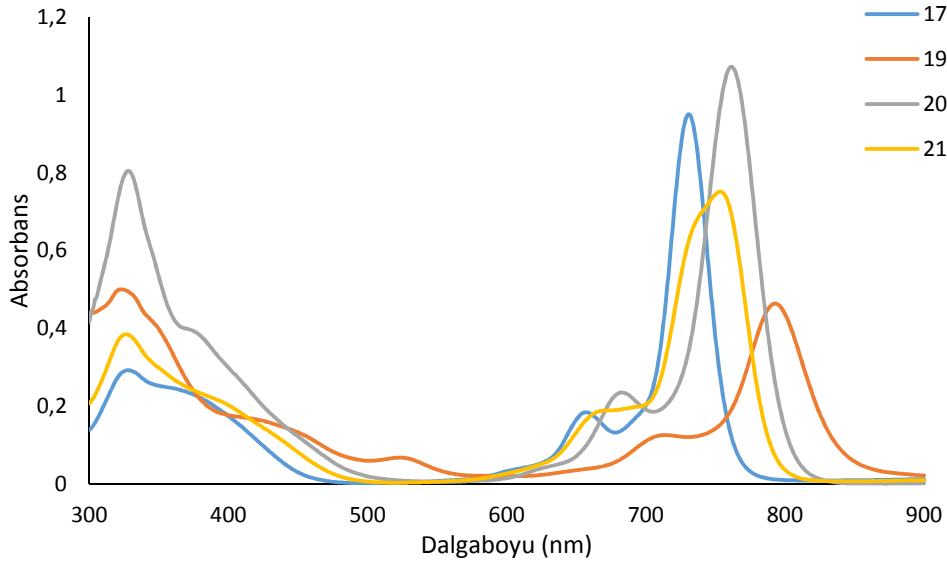


Şekil 6.19 : 16 no'lu ftalonitrilden 17, 19-21 no'lu ftalosiyanınların eldesi.

Sentezlenen **17** no'lu ftalosiyanın türevinin kloroform içerisinde metil iyodürün aşırısı ilave edilerek karanlıkta ve oda sıcaklığında 5 gün bekletilmesi sonucu dört tane kuarternize amonyum grubu içeren suda çözünür çinko ftalosiyanın türevi (**18**) sentezlenmiştir. Reaksiyon balonunda çöken ürün kloroform ve dietileter ile yıkanarak safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Elde edilen ftalosiyanınlar (**17-21**) kolon ve/veya preparatif kromatografi ile saflaştırılmıştır. Bileşiklerin FT-IR spektrumunda, başlangıç maddesine ait 2233 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. **21** bileşiğinin FT-IR spektrumunda, diğerlerinden farklı olarak 3297 cm^{-1} 'de NH, grubuna ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

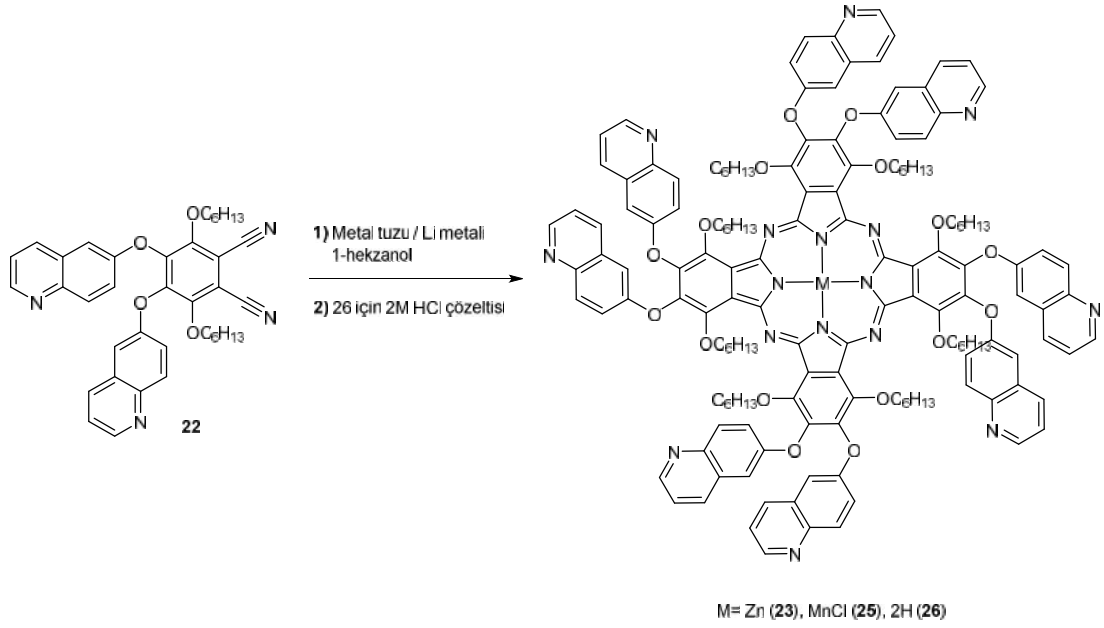
Komplekslerin THF içerisinde, aynı derişimde ($8 \times 10^{-6}\text{ M}$) alınan UV-Vis spektrumunda Q bandı ZnPc, MnClPc, InClPc ve H_2Pc (**17-21**) için sırasıyla 731, 793, 761 ve 753 nm, B bandı ise 328, 323, 328 ve 327 nm'de görülmüştür (Şekil 6.20).



Şekil 6.20 : 17-21 no'lu ftalosiyeninlerin THF içerisindeki UV-Vis spektrumları.

22 bileşiği, uygun metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2) ile DBU varlığında 1-hegzanol içerisinde reaksiyona sokularak metalli ftalosiyenin türevleri elde edilmiştir (Şekil 6.21). Siklotetramerizasyon reaksiyonu kapalı tüp içerisinde, 200 W mikrodalga enerjisi kullanılarak 15-20 dakikada gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu ftalonitril bileşiğinin N_2 altında $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de lityum hegzanolat çözeltisi içerisinde kaynatılmasıyla Li_2Pc bileşiği, sonrasında asitlendirmek suretiyle H_2Pc türevi (**26**) sentezlenmiştir.

Sentezlenen **23** no'lu çinko ftalosiyenin türevinin kloroform içerisinde metil iyodürün aşırısı ilave edilerek karanlıkta ve oda sıcaklığında 5 gün bekletilmesi sonucu sekiz tane kuarternize amonyum grubu içeren suda çözünür çinko ftalosiyenin türevi (**24**) sentezlenmiştir. Reaksiyon balonunda çöken ürün kloroform ve dietileter ile yıkanarak safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanmıştır.

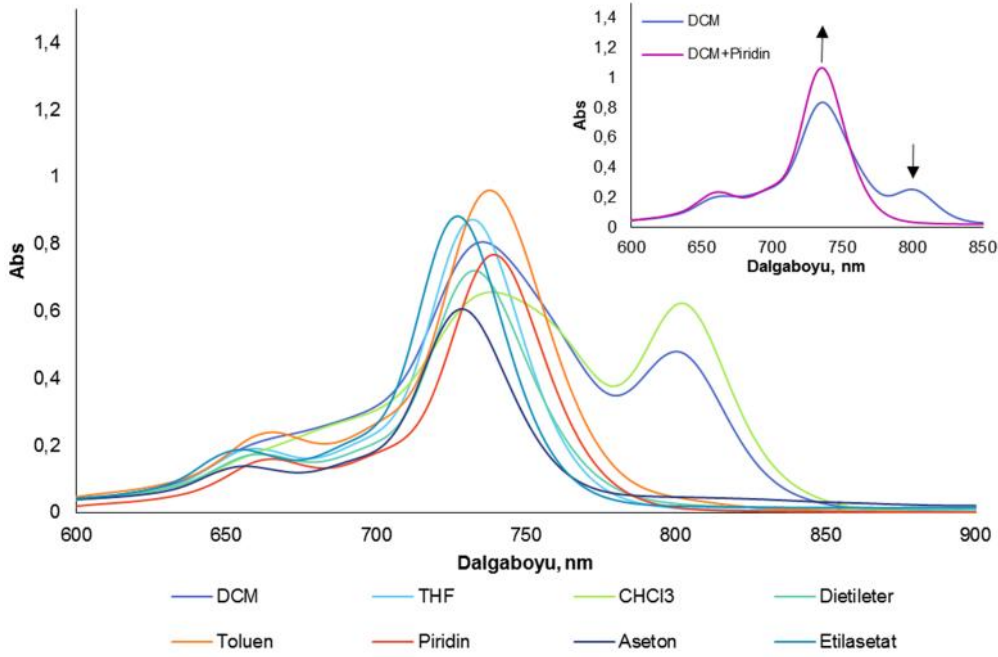


Şekil 6.21 : 22 no’lu ftalonitrilden **23**, **25** ve **26** no’lu ftalosiyeninlerin eldesi.

Elde edilen **23**, **25** ve **26** no’lu ftalosiyeninler kolon ve/veya preparatif kromatografi ile saflaştırılmıştır. Bileşiklerin FT-IR spektrumunda, başlangıç maddesine ait 2231 cm^{-1} ’deki $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. **26** bileşiğinin FT-IR spektrumunda, diğerlerinden farklı olarak 3293 cm^{-1} ’de NH, grubuna ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

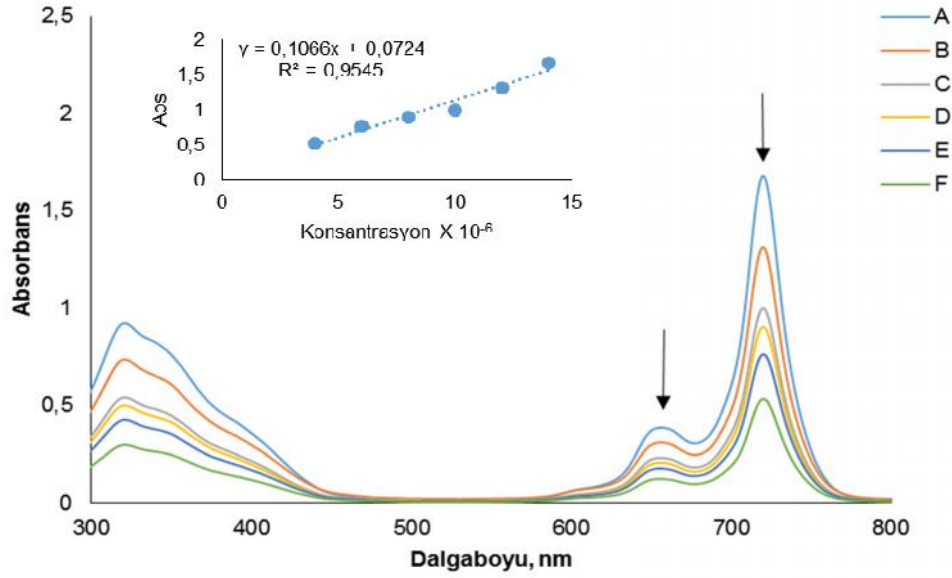
23 bileşiğinin, aynı derişimde (8×10^{-6} M), farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumu Şekil 6.22’de görülmektedir. Çözücünün polar ya da apolar olmasına göre Q bandının yeri beklenildiği gibi birbirinden farklı çıkmıştır. Q bandı kloroform, etilasetat ve aseton gibi polar çözücülerde maviye kayarak 727 nm civarında çıkarken; toluen, dietileter gibi daha az polar çözücülerde kırmızıya kaymış ve 736-739 nm civarında görülmüştür. Bunun dışında DCM ve CHCl_3 ’te Q bandı haricinde uzun dalgaboyunda çıkan bir band daha görülmüştür. Literatürde bu durumu açıklayan iki farklı yaklaşım vardır [61]. Birine göre çözücüde bulunan ve uzaklaştırılamayan asidik safsızlıklar mezo konumdaki azot atomlarını protonlayabilir [123]. Diğer bir makalede Q bandının sağında çıkan bandın sebebi, pc halkalarının çapraz şekilde istiflenmesi sonucu oluşan J tipi agregasyon olarak açıklanmıştır [124]. **23** no’lu bileşiğin DCM içindeki çözeltisine 30 μl piridin ilave ederek aldığımız absorpsiyon spektrumunda Q bandının şiddetinin arttığı bunun yanı sıra 800 nm’deki bandın yok olduğu gözlenmiştir. Şekil

6.22 iç grafikte mavi çizgiyle gösterilen bandın agregasyondan değil, mezo konumdaki azot atomlarının protonlanmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.22 : 23 no’lu bileşiğin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumu (iç grafik: piridin ilave edilerek çekilen absorpsiyon grafiği).

24 bileşiğinin su içerisindeki agregasyon davranışı, farklı derişimlerde incelenmiştir. Su içerisinde derişim arttıkça, bu artışa paralel olarak Q bandının absorpsiyon şiddetinde arttığı ve agregasyon türlerinden ötürü yeni bir bandın oluşmadığı gözlenmiştir. 4×10^{-6} ve 14×10^{-6} M derişim aralığında yapılan bu incelemede 24 no’lu kuaternize çinko ftalosiyanın türevinin Lambert-Beer kanununa uyduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.23). 24 bileşiğinin suda alınan UV-Vis spektrumunda B bandı 321 nm ve Q bandı 720 nm’de görülmüştür. Suda bile agregasyon göstermeyen 24 no’lu bileşiğin UV-Vis ölçümleri, Triton-X gibi bir yüzey aktif maddesi kullanılmasına gerek kalmadan yapılmıştır.

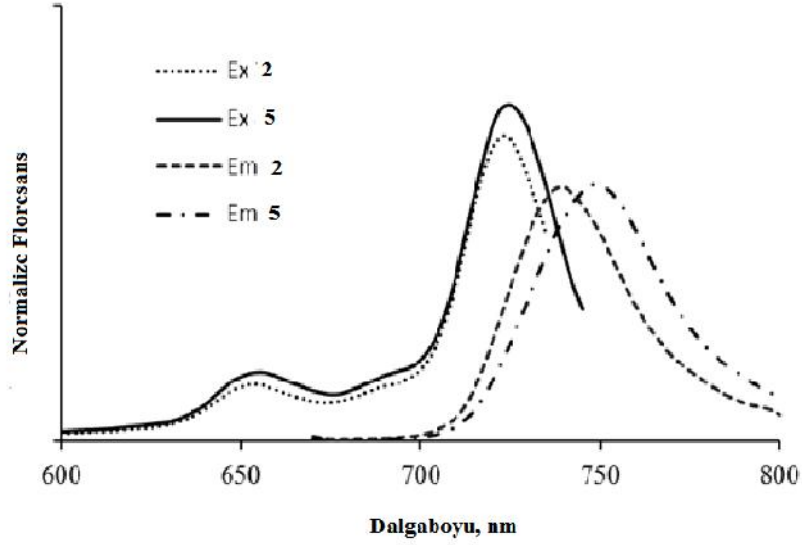


Şekil 6.23 : 24 no'lu bileşiğin su içerisinde farklı derişimlerdeki UV-Vis spektrumları: 14×10^{-6} (A), 12×10^{-6} (B), 10×10^{-6} (C), 8×10^{-6} (D), 6×10^{-6} (E) ve 4×10^{-6} (F) mol dm^{-3} .

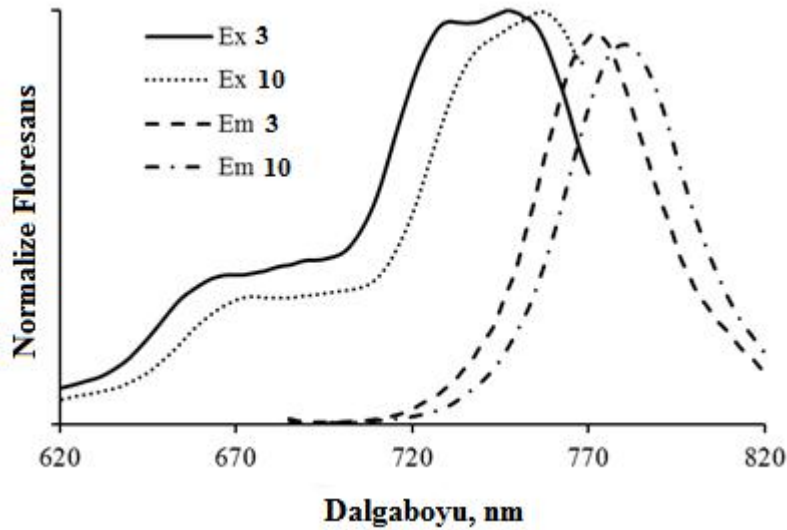
6.4 Kloro ve Naftoksi Grupları İçeren Ftalosiyanın Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

Bilindiği gibi kobalt iyonu floresans etkinliğini azaltırken, çinko iyonu floresans etkinliğini arttırmaktadır. Bu sebeple çalışmanın bu kısmında sadece çinko ve metalsiz ftalosiyanın fotofiziksel özellikleri incelenmiş, komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumları, floresans kuantum verimleri, floresans ömürleri ve naftalen grubunun ftalosiyanın halkasına olan enerji transferi çalışması irdelenmiştir.

Naftoksi grubu içermeyen kloro süstitüe 2 (ZnPc) ve 3 (H₂Pc) ile naftoksi süstitüe 5 (ZnPc) ve 10 (H₂Pc) bileşiklerinin floresans özelliklerini incelemek için THF içerisinde floresans uyarılma ve emisyon spektrumları çekilmiştir.



Şekil 6.24 : 2 ve 5 bileşiklerinin THF içindeki uyarılma ve emisyon spektrumları (Uyarılma dalgaboyu=660 nm, konsantrasyon= $1,0 \times 10^{-6}$ M).



Şekil 6.25 : 3 ve 10 bileşiklerinin THF içindeki uyarılma ve emisyon spektrumları (Uyarılma dalgaboyu=675 nm, konsantrasyon= $1,0 \times 10^{-6}$ M).

Çinko ftalosiyanın bileşiklerinin 660 nm’de uyararak elde ettiğimiz emisyon spektrumunda 2 bileşiği için 739 nm ve 5 bileşiği için 750 nm’de ftalosiyaninden kaynaklanan şiddetli emisyon piklerini görebiliriz (Şekil 6.24). Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin 675 nm’de uyararak elde ettiğimiz emisyon spektrumunda ise 3 bileşiği için 772 nm ve 10 bileşiği için 780 nm’de ftalosiyaninden kaynaklanan şiddetli emisyon piklerini görebiliriz (Şekil 6.25). Komplekslerin “Stokes kayması” diye bilinen maksimum emisyon ve absorpsiyon dalga boyları arasındaki fark 11-18 nm arasında

değişmekte olup literatürdeki ftalosiyanın kompleksleri için gözlenen değerlerle uyumludur. (Çizelge 6.1).

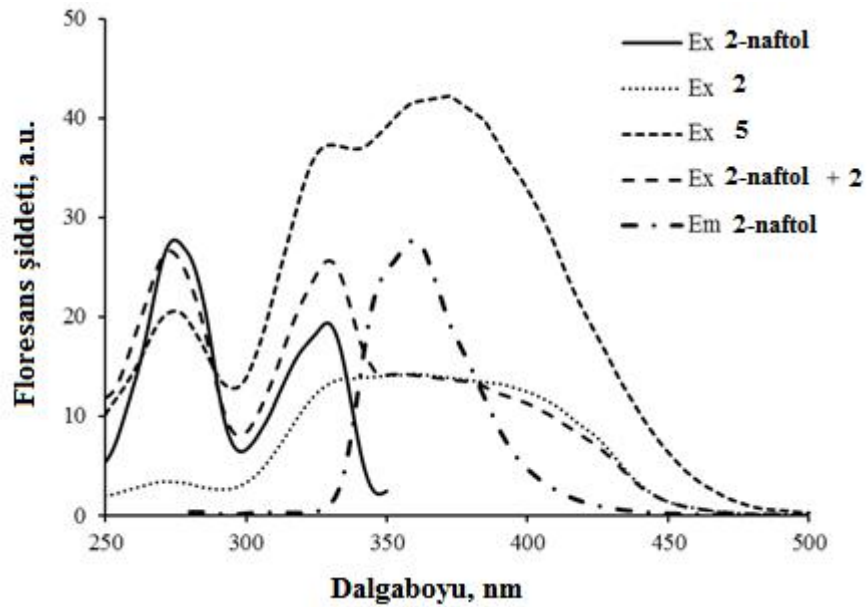
Çizelge 6.1 : 2, 3, 5 ve 10 bileşikleri için absorpsiyon, uyarılma ve emisyon spektrumlarına ait veriler (THF).

Bileşik.	Q band $\lambda_{\max}$, (nm)	$\log \epsilon$	Uyarılma λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes kayması (nm)	Φ_F	τ_F (ns)	τ_o (ns)	k_F ($s^{-1} \times 10^8$) ^a
2	728	5.33	724	739	11	0.042	0.16	3.81	2.63
3	730, 751	5.37, 5.44	746	772	21	0.037	0.10	2.89	3.72
5	732	5.27	730	750	18	0.059	0.05	0.85	11.75
10	732, 752	5.25, 5.30	756	780	28	0.057	0.20	3.65	2.85
ZnPc	666 ^b	5.19 ^b	666 ^b	673 ^b	7 ^b	0.25 ^b	2.72 ^b	10.9 ^b	0.92 ^b

^a k_F (floresans sönümlenme hız sabiti) değeri $k_F = \Phi_F/\tau_F$ kullanılarak hesaplanmıştır

^b [125].

Enerji transferi kendini naftalen grubunun floresansının azalması ya da düşük enerji bölgesine kayması ve ftalosiyanın kısmına denk gelen floresans yoğunluğundaki artış ile gösterir. 2-naftol bileşiği 275 nm ve 327 nm’de iki absorpsiyon bandı ve 275 nm ile uyarıldığında 356 nm’de emisyon bandı vermektedir (Şekil 6.26). 2-naftol bileşiğinin emisyon spektrumu ile 2 ve 5 no’lu ftalosiyanın bileşiklerinin uyarılma spektrumları çakışmaktadır bu da pc halkasına bir enerji transferi olduğunun bir kanıtıdır. Burada naftalen grupları anten vazifesi görevi görürken, ftalosiyanın çekirdeği enerji tutucu grup işlevi görmektedir.



Şekil 6.26 : 2, 5, 2-naftol ve 2 ile 2-naftolün karışımına ait uyarılma ve emisyon spektrumları.

6.5 Kloro ve Naftoksi Grupları İçeren Ftalosiyanın Voltametrik

Özelliklerinin İncelenmesi

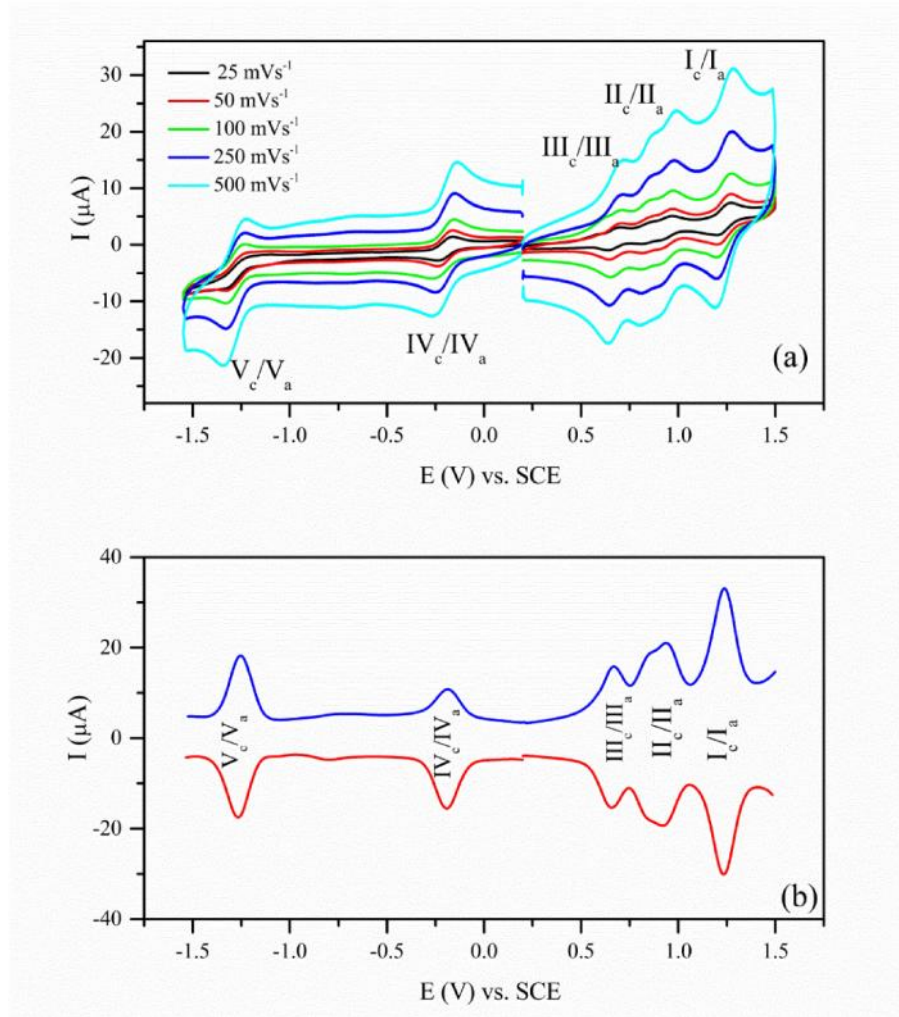
Döngüsel voltametri (CV), kare dalga voltametre (SWV) ve kontrollü potansiyel kulometri (CPC) ölçümleri için yüzey alanı 0,071 cm² olan platin disk çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrotu olarakta doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. SCE çift köprülü bir sistemle ayrı bir çözeltide tutulmuştur.

Metalloftalosiyanın redoks potansiyelleri halka ve metal merkez atomu üzerinde toplanmıştır. Co⁺² ve Mn⁺³ merkez metal atomuna sahip **6** ve **8** redoks aktif iken, Cu⁺² ve In⁺³ metal atomuna sahip **7** ve **9** redoks inaktiftir. Çizelge 6.2’de **6-9** no’lu ftalosiyanın bileşiklerine ait elektrokimyasal parametreler verilmiştir.

Çizelge 6.2 : **6-9** no’lu ftalosiyanın bileşiklerine ait elektrokimyasal parametreler.

Bileşik	Redoks prosesleri	^a E _{1/2} (V)	^b aE _p (mV)	^c I _{p,a} /I _{p,c}	^d aE _{1/2}
7 (DCM)	[Cu ^{II} Pc ¹⁻] ¹⁺ / [Cu ^{II} Pc ⁰] ²⁺	1.15	63	0.98	1.48
	[Cu ^{II} Pc ²⁻] / [Cu ^{II} Pc ¹⁻] ¹⁺	0.84	60	1.00	
	[Cu ^{II} Pc ²⁻] / [Cu ^{II} Pc ³⁻] ¹⁻	-0.64	61	0.97	
	[Cu ^{II} Pc ³⁻] ¹⁻ / [Cu ^{II} Pc ⁴⁻] ²⁻	-1.02	64	0.91	
9 (DCM)	[Cl-In ^{III} Pc ¹⁻] ¹⁺ / [Cl-In ^{III} Pc ⁰] ²⁺	1.19	100	0.74	1.37
	[Cl-In ^{III} Pc ²⁻] / [Cl-In ^{III} Pc ¹⁻] ¹⁺	0.87	70	0.76	
	[Cl-In ^{III} Pc ²⁻] / [Cl-In ^{III} Pc ³⁻] ¹⁻	-0.50	70	0.85	
	[Cl-In ^{III} Pc ³⁻] ¹⁻ / [Cl-In ^{III} Pc ⁴⁻] ²⁻	-0.86	140	0.92	
8 (DCM)	[Cl-Mn ^{III} Pc ¹⁻] ¹⁺ / [Cl-Mn ^{IV} Pc ¹⁻] ²⁺	1.41	110	0.52	0.90
	[Cl-Mn ^{III} Pc ²⁻] / [Cl-Mn ^{III} Pc ¹⁻] ¹⁺	0.95	60	0.98	
	[Cl-Mn ^{III} Pc ²⁻] / [Cl-Mn ^{II} Pc ²⁻] ¹⁻	0.05	95	0.94	
	[Cl-Mn ^{II} Pc ²⁻] ¹⁻ / [Cl-M ^{II} Pc ²⁻] ²⁻	-0.90	140	0.42	
	[Cl-Mn ^I Pc ²⁻] ¹⁻ / [Cl-Mn ^I Pc ³⁻] ³⁻	-1.40	174	0.34	
6 (DCM)	[Co ^{III} Pc ¹⁻] ²⁺ / [Co ^{III} Pc ⁰] ³⁺	1.24	71	0.74	0.85
	[Co ^{II} Pc ¹⁻] ¹⁺ / [Co ^{III} Pc ¹⁻] ²⁺	0.94 (0.85)	67	0.88	
	[Co ^{II} Pc ²⁻] / [Co ^{II} Pc ¹⁻] ¹⁺	0.66	64	0.98	
	[Co ^{II} Pc ²⁻] / [Co ^I Pc ²⁻] ¹⁻	-0.19	75	0.91	
	[Co ^I Pc ²⁻] ¹⁻ / [Co ^I Pc ³⁻] ²⁻	-1.28	67	0.90	
6 (DMSO)	[Co ^{II} Pc ¹⁻] ¹⁺ / [Co ^{III} Pc ¹⁻] ²⁺	0.96	82	0.68	0.76
	[Co ^{II} Pc ²⁻] / [Co ^{II} Pc ¹⁻] ¹⁺	0.50	64	0.94	
	[Co ^{II} Pc ²⁻] / [Co ^I Pc ²⁻] ¹⁻	-0.26	68	0.92	
	[Co ^I Pc ²⁻] ¹⁻ / [Co ^I Pc ³⁻] ²⁻	-1.16	73	0.86	
	[Co ^I Pc ²⁻] ¹⁻ / [Co ^I Pc ³⁻] ²⁻	-1.90		0.53	

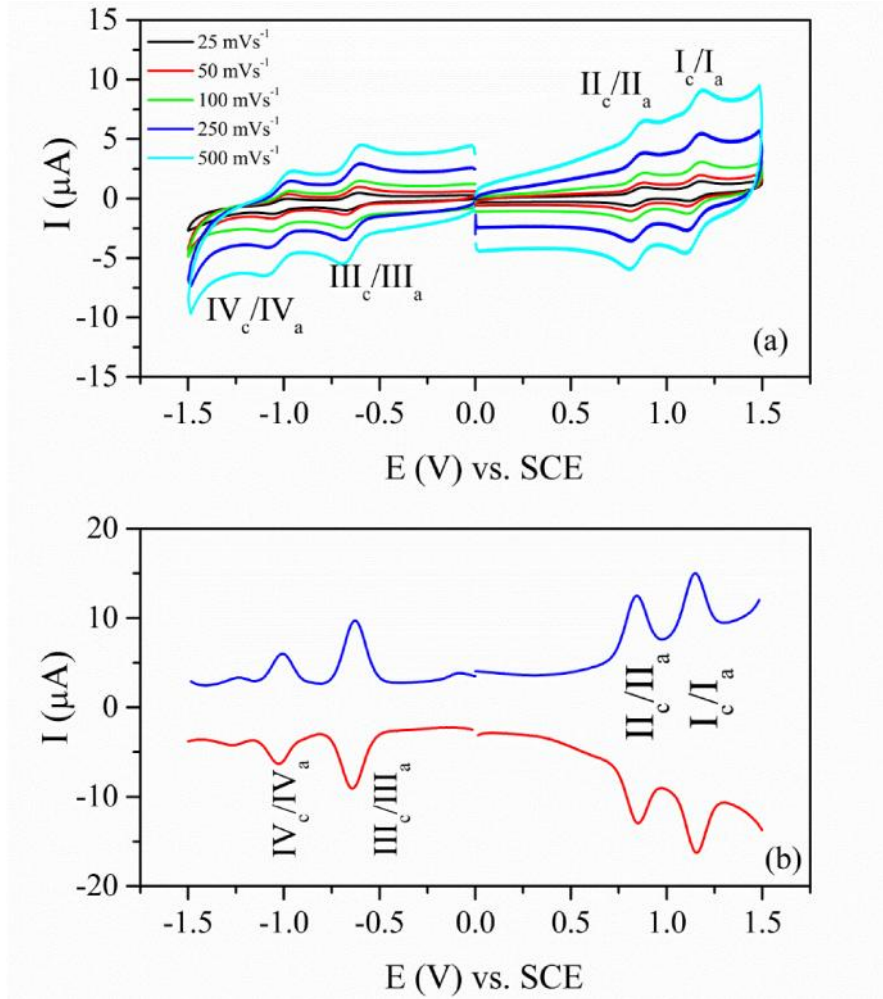
6 no'lu Co(II)Pc bileşiğinin DCM/TBAP çözücü sisteminde alınan CV ve SWV diyagramlarında iki adet tersinir yükseltgenme, bir adet tersinmez yükseltgenme ve iki adet tek elektronlu tersinir indirgenme çifti gözlenmektedir (Şekil 6.27). Bu bileşiğin ilk indirgenmesi merkez metali olan kobalt kaynaklı olup (IV_c/IV_a) $-0,19$ V'da gerçekleşmektedir ve $-1,19$ V'da (V_c/V_a) gerçekleşen diğer indirgenme çifti ise literatürde bilinen CoPc halkasına ait bilgilere uygun olduğu görülmektedir. Üç ayrı yükseltgenme ise I_a/I_c 1.24 V, II_a/II_c 0.94 V, III_a/III_c 0.66 V'da gözlenmektedir. I_a/I_c ve III_a/III_c yükseltgenme çifti elektrokimyasal olarak tersinir iken, II_a/II_c bir adet tersinmez yükseltgenme verir (Şekil 6.27).



Şekil 6.27 : 6 no'lu kobalt ftalosiyanınin (a) CV ve (b) SWV diyagramları.

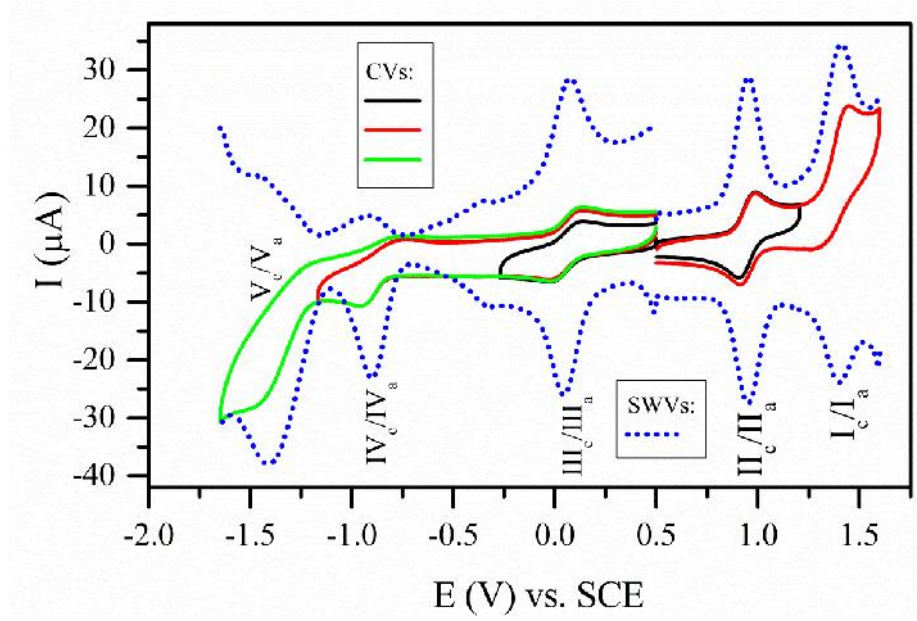
7 nolu Cu(II)Pc bileşiğinin CV ve SWV ölçümleri Şekil 6.28'de gösterilmiştir. DCM/TBAP içerisinde alınan CV ölçümlerinde bileşiğe ait iki tane indirgenme ve iki tane yükseltgenme çifti görülmektedir. Cu^{+2} metal atomu redoks inaktif olduğu için görülen bütün redoks prosesleri halka temelli elektron transferleridir. İlk indirgenme

reaksiyonu ($\text{III}_a/\text{III}_c$) -0.64 V 'da ($\Delta E_p = 61 \text{ mV}$ ve $I_{p_a}/I_{p_c} = 0.97$), tersinir olarak gözlenirken ikinci indirgenme reaksiyonu (IV_a/IV_c) -1.02 V 'da ($\Delta E_p = 64 \text{ mV}$ ve $I_{p_a}/I_{p_c} = 0.91$) kimyasal olarak quasi-tersinir olarak belirlenmiştir.



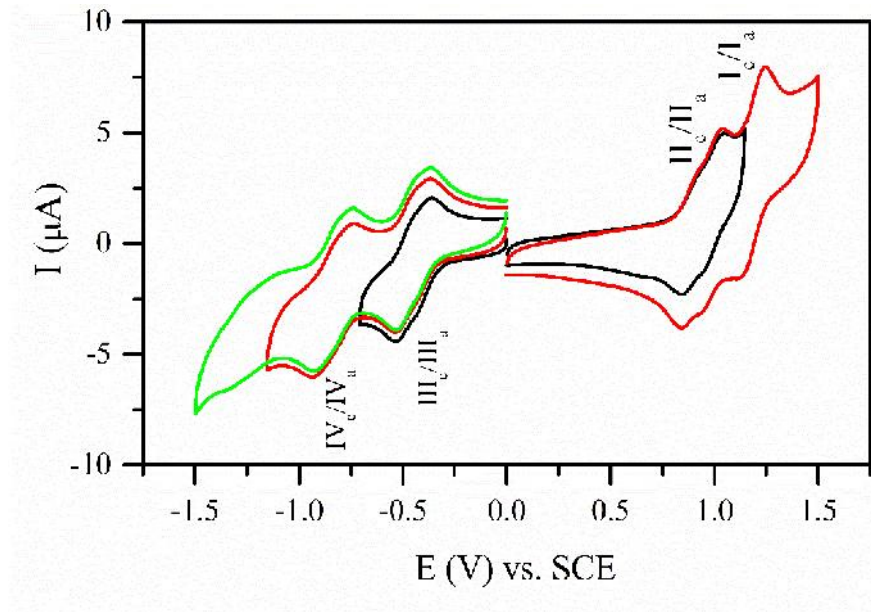
Şekil 6.28 : 7 no'lu bakır ftalosiyanınin (a) CV ve (b) SWV diyagramları.

8 no'lu Mn(III)ClPc bileşiğinin DCM/TBAP çözücü sisteminde alınan CV ve SWV diyagramlarında redoks aktif metal iyonundan kaynaklanan elektron transferi de görülmektedir (Şekil 6.29). Üç adet indirgenme reaksiyonu, -0.90 V (IV_a/IV_c), ve -1.40 V (V_a/V_c) 'da görülmüştür. İki adet yükseltgenme reaksiyonu, 1.41 V (I_a/I_c) ve 0.95 V (II_a/II_c)'da belirlenmiştir. **7** ve **9** ile kıyaslandığında ilk indirgenme reaksiyonu kolaylıkla gerçekleşmiştir ve ilk indirgenme çifti ($\text{III}_a/\text{III}_c$) 0.05 V 'a kaymıştır. Ayrıca, elektron transferinin kolay gerçekleşmesi sayesinde birinci indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu arasındaki fark $0,90 \text{ V}$ 'a inmiştir.



Şekil 6.29 : 8 no'lu mangan ftalosiyanınin klorür CV ve SWV diyagramları.

9 no'lu In(III)ClPc bileşiğinin CV diyagramında redoks inaktif metal iyonundan dolayı sadece halka temelli elektron transferi görülmektedir (Şekil 6.30). DCM/TBAP içerisinde alınan CV ölçümlerinde bileşiğe ait iki tane indirgenme ve iki tane yükseltgenme süreci gözlenmektedir. -0.50 V ($\text{III}_a/\text{III}_c$) ve -0.86 V (IV_a/IV_c) 'da görülen iki adet indirgenme reaksiyonu kimyasal olarak tersinir iken, 1.19 V (I_a/I_c) ve 0.87 V (II_a/II_c)'de görülen iki yükseltgenme reaksiyonu kimyasal olarak tersinmez olarak görülmüştür (Şekil 6.30). Kimyasal olarak tersinmez reaksiyonu, In^{+3} metal katyonundan eksenel kloro ligandının kopmasına bağlı olarak gelişmiş olabilir.

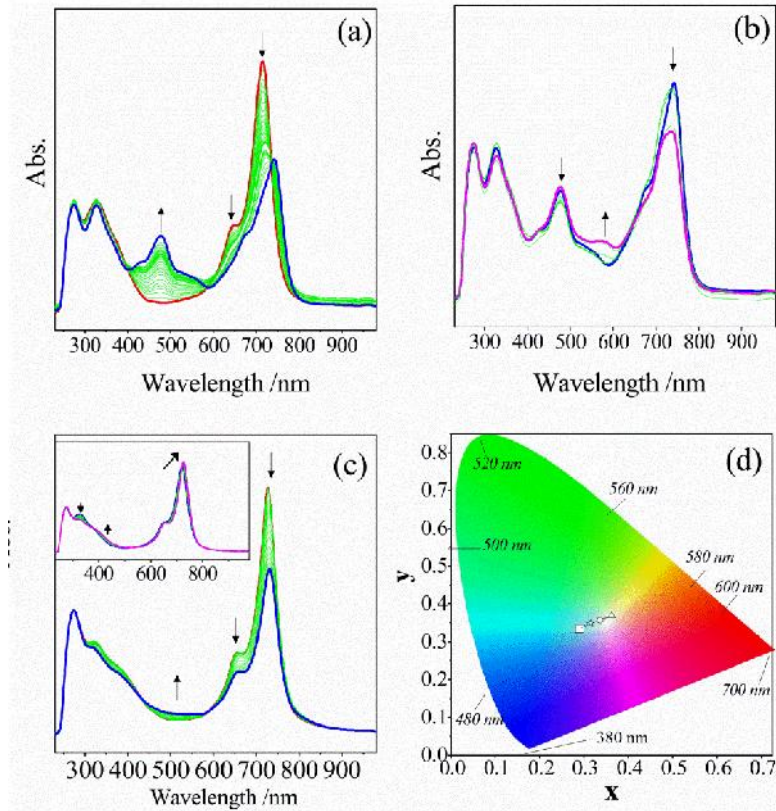


Şekil 6.30 : 9 no'lu indiyum ftalosiyanınin klorür'ün CV diyagramı.

6.6 Kloro ve Naftoksi Grupları İçeren Ftalosiyanın Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Spektroelektrokimya ve kromatisite çalışmaları OceanOptics QE65000 diode array spektrofotometresi ile yapılmıştır. Spektroelektrokimyasal ölçümlerde üç elektrot içeren ince quartz spektroelektrokimyasal hücre, çalışma elektrodu olarak ince platin kafes tel, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrotu olarakta doymuş klomel eletrot (SCE) sistemi kullanılmıştır.

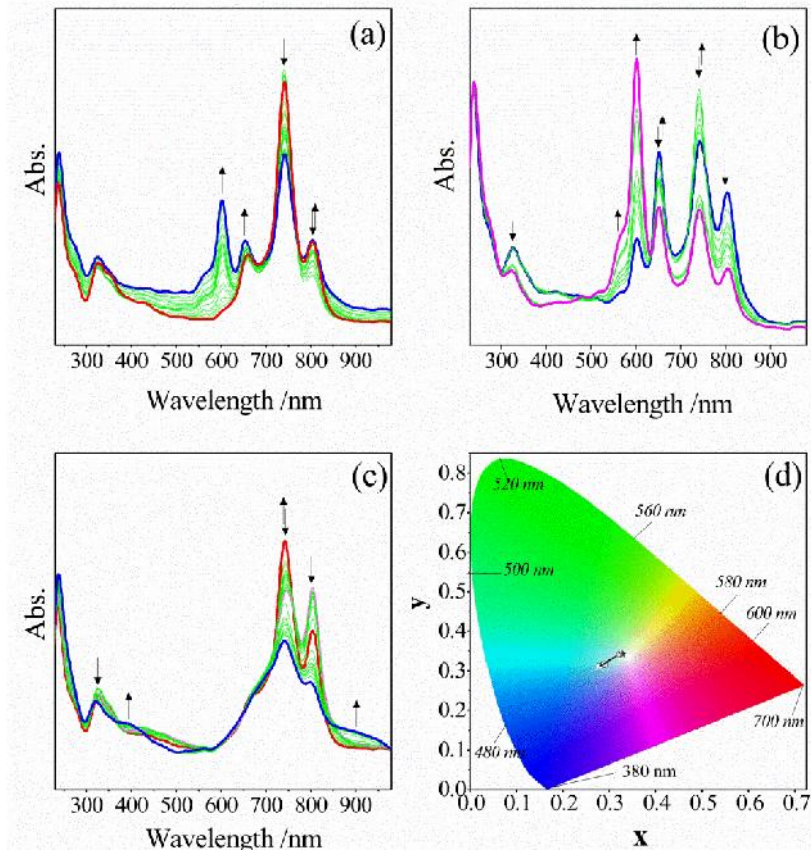
Bileşik **6**'ya ait spektral değişiklikler Şekil 6.31'de gösterilmektedir. Ölçümler DCM/TBAP çözücü karışımında alınmıştır. -0,40 V potansiyelinde gerçekleşen kontrollü potansiyel indirgemeleri boyunca Q bandının 720 nm'den 743 nm'ye kaydığı ve 478 nm'de yeni bir band oluşumu gözlenmektedir (Şekil 6.31a). Bu spektral değişiklikler birinci indirgenme reaksiyonun $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{-1}$ prosesi olduğunu işaret etmektedir. İkinci indirgenme reaksiyonunda Q bandının şiddetinde azalma ve 582 nm'de yeni bir band oluşumu gözlenmiştir (Şekil 6.31b). Halka temelli birinci yükseltgenme işlemi boyunca Q bandında herhangi bir kayma olmadan şiddetinde azalma gözlenirken, 550 nm'de yeni bir band oluşmaktadır (Şekil 6.31c). 1,10 V potansiyelinde gerçekleşen kontrollü potansiyel yükseltgenmeleri boyunca Q bandının 720 nm'den 726 nm'ye kaydığı ve şiddetinde bir artma olduğu gözlenmektedir (Şekil 6.31c iç grafik). Mavi renkteki nötral **6** bileşinin rengi, indirgenme reaksiyonu boyunca önce yeşile, daha sonrasında ise sarıya dönmüştür. Yükseltgenme işlemi sırasında herhangi bir renk değişikliği gözlenmemiştir (Şekil 6.31d).



Şekil 6.31 : 6'nın spektroeletrokimyası. (a) $E_{app} = -0.40$ V. (b) $E_{app} = -1.40$ V. (c) $E_{app} = 0.75$ V (iç grafik: 1.10 V). (d) kromatisite diyagramı: $\square$: $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]$, $\circ$: $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{-1}$, $\triangle$: $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{-3}]^{-2}$, $\star$: $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{-2}]^{+1}$.

Bileşik 7'ye ait DCM/TBAP çözücü karışımı içindeki spektral değişiklikler Şekil 6.32'de gösterilmektedir. Herhangi bir potansiyel uygulanmadığında 7 no'lu bileşik 325 nm'de B bandı, 803 nm'de bir omuz ile beraber 740 nm'de Q bandı vermektedir. -0,75 V potansiyelinde gerçekleşen kontrollü potansiyel indirgemeleri boyunca Q bandının yerinin değişmeden şiddetinin azaldığı ve 605 nm'de yeni bir band oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 6.32a). Bu keskin band dianyonik komplekste de gözlenmiştir. İkinci indirgenme reaksiyonunda 605 nm'deki bandın şiddeti daha da artmış ve 563 nm'de yeni bir band oluşumu gözlenmiştir (Şekil 6.32b). 740 nm'deki Q bandında ve 803 nm'deki bandta herhangi bir değişme olmamıştır. Birinci yükseltgenme işlemi boyunca Q bandında herhangi bir kayma olmadan şiddetinde azalma gözlenirken, 900 nm'de geniş ve yeni bir band oluşmaktadır (Şekil 6.32c). İkinci yükseltgenme işleminde, yükseltgenmiş komplekslerin bozunmasından dolayı bütün bandların şiddetinin azaldığı görülmektedir. Şekil 6.32d'de CuPc bileşiğinin nötral, anyonik ve katyonik türlerinin renklerini göstermektedir. Mavi renkteki nötral 7 bileşinin rengi,

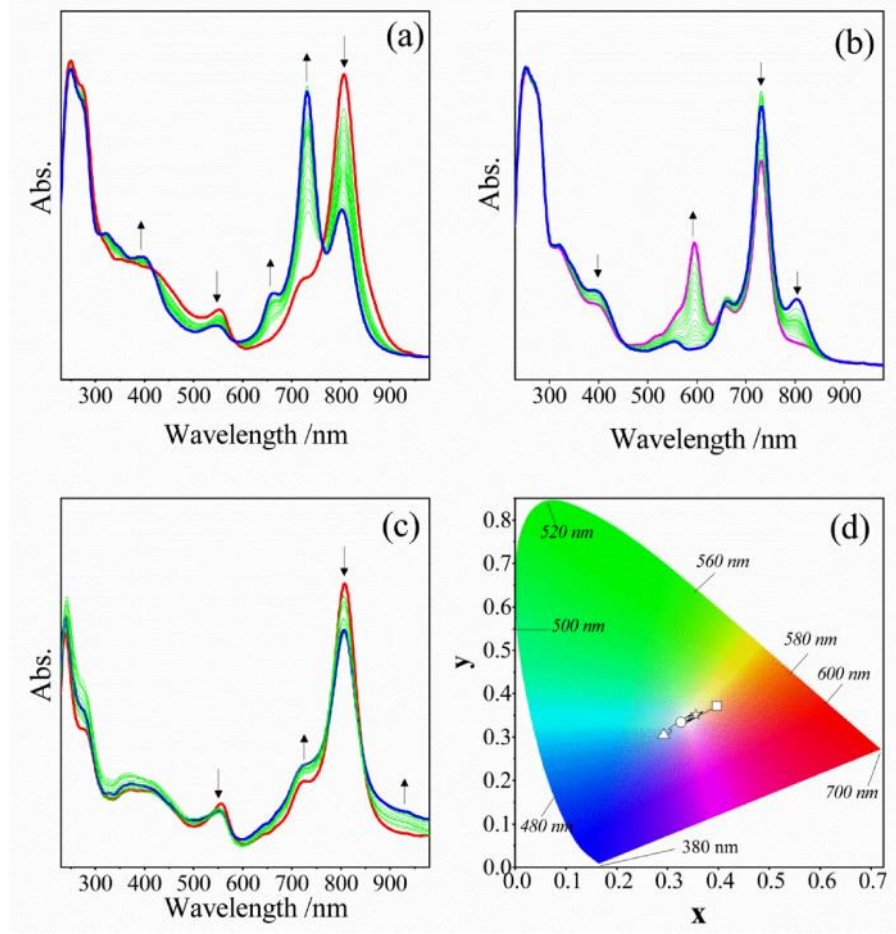
ilk indirgenme reaksiyonda önce mavimsi yeşile, daha sonrasında ise yeşile dönmüştür. Yükseltgenme işlemi sırasında ise rengin sarıya döndüğü gözlenmemiştir.



Şekil 6.32 : 7'nin spektroeletrokimyası. a) $E_{app} = -0.75$ V. b) $E_{app} = -1.30$ V. c) $E_{app} = 0.75$ V. d) kromatisite diyagramı $\square$: $[Cu^{II}Pc^{-2}]$, $\circ$: $[Cu^{II}Pc^{-3}]^{-1}$, $\triangle$: $[Cu^{II}Pc^{-4}]^{-2}$; $\star$: $[Cu^{II}Pc^{-1}]^{+1}$.

6 ve 7 komplekslerine göre farklı sonuçlar elde edilen bileşik 8'e ait DCM/TBAP karışımı içerisindeki spektral değişiklikler Şekil 6.33'de gösterilmektedir. -0,30 V potansiyelinde gerçekleşen kontrollü potansiyel indirgemeleri boyunca Q bandı 800 nm'den 750 nm'ye kaydı ve 554 nm'deki Mn^{+3} bandının azaldığı gözlenmektedir (Şekil 6.33a). Q bandında görülen bu maviye kayma, birinci indirgenme reaksiyonun $[Cl-Mn^{III}Pc^{-2}]/[Cl-Mn^{II}Pc^{-2}]^{-1}$ prosesi olduğunu ve +3 olan oksidasyon basamağının +2'ye düştüğünü işaret etmektedir. İkinci indirgenme reaksiyonunda Q bandının şiddetinde azalma ve 600 nm'de yeni bir band oluşumu gözlenmiştir (Şekil 6.33b). Halka temelli birinci yükseltgenme işlemi boyunca Q bandında herhangi bir kayma olmadan şiddetinde azalma gözlenirken, 950 nm'de yeni bir band oluşmaktadır (Şekil 6.33c). Kırmızı renkteki nötral 8 bileşinin rengi, indirgenme reaksiyonu boyunca önce

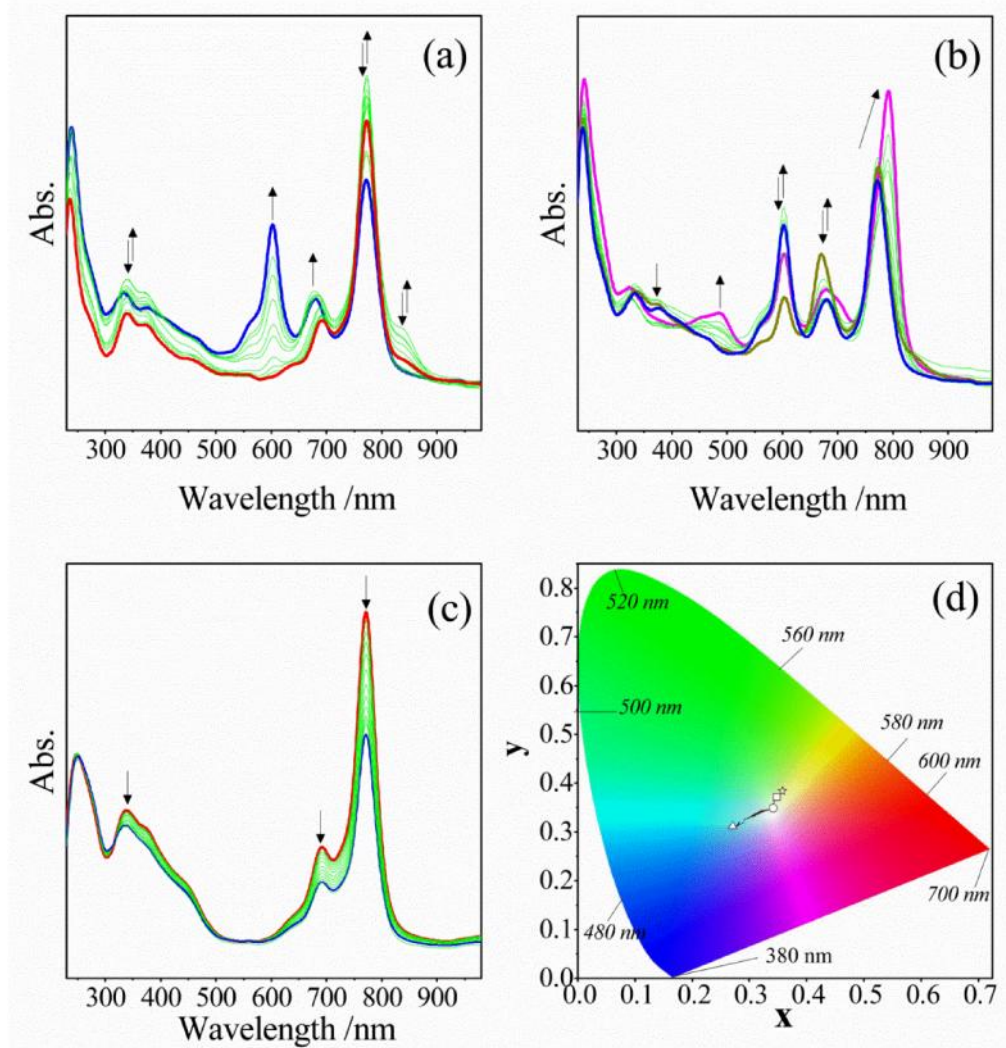
mora, daha sonrasında ise maviye dönmüştür. Yükseltgenme işlemi sırasında ise renk tekrar değişerek sarı olmuştur. (Şekil 6.33d).



Şekil 6.33 : 8'in spektroeletrokimyası a) $E_{app} = -0.30$ V. b) $E_{app} = -1.10$ V. c) $E_{app} = 1.10$ V. d) kromatisite diyagramı: $\square$: $[Cl-Mn^{III}Pc^{-2}]$, $\circ$: $[Cl-Mn^{II}Pc^{-2}]^{-1}$; $\triangle$: $[Cl-Mn^IPc^{-3}]^{-2}$; $\star$: $[Cl-Mn^{III}Pc^{-1}]^{+1}$.

DCM/TBAP karışımı içerisinde alınan bileşik 9'a ait spektral değişiklikler Şekil 6.34'de gösterilmektedir. Nötral kompleks 838 nm'de çıkan bir omuz ile beraber 772 nm'de Q bandı ve 337 nm B bandı vermektedir. -0,70 V potansiyelinde gerçekleşen kontrollü potansiyel indirgemeleri boyunca Q bandının yerinin değişmeden şiddetinin azaldığı ve 602 nm'de yeni bir band oluştuğu gözlenmektedir. Ayrıca 337 nm ve 838 nm'deki bandlarda sabit olmayan bazı değişiklikler görülmüştür (Şekil 6.34a). Band şiddetinde görülen sabit olmayan bu azalmalar, farklı anyonik türlerin oluştuğunun bir işaretidir. İkinci indirgenme reaksiyonunda Q bandının yerinin kaydığı ve şiddetinde artma olduğu görülmüştür (Şekil 6.34b). Halka temelli birinci yükseltgenme işlemi boyunca Q bandında herhangi bir kayma olmadan şiddetinde azalma gözlenirken, 950 nm'de yeni bir band oluşmaktadır (Şekil 6.34c). Yeşil renkteki nötral 9 bileşinin rengi,

indirgenme reaksiyonu boyunca önce sarıya, daha sonrasında ise maviye dönmüştür. Yükseltgenme işlemi sırasında ise renk değişerek sarımsı yeşil olmuştur. (Şekil 6.34d).

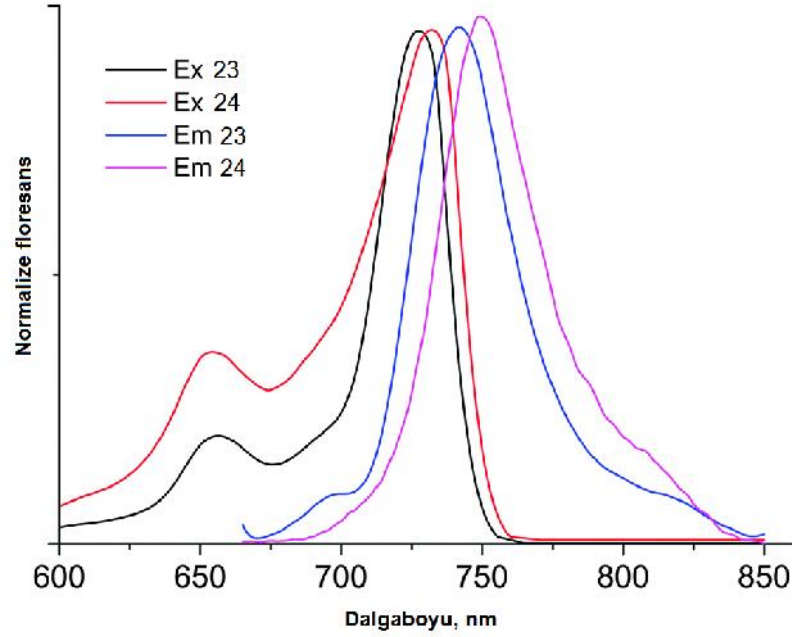


Şekil 6.34 : 9'un spektroeletrokimyası a) $E_{app} = -0.70$ V. b) $E_{app} = -1.20$ V. c) $E_{app} = 1.00$ V. d) kromatisite diyagramı: $\square$: $[\text{Cl-In}^{\text{III}}\text{Pc}^{-2}]$, $\circ$: $[\text{Cl-In}^{\text{III}}\text{Pc}^{-3}]^{-1}$; $\triangle$: $[\text{Cl-In}^{\text{III}}\text{Pc}^{-4}]^{-2}$; $\star$: $[\text{Cl-In}^{\text{III}}\text{Pc}^{-1}]^{+1}$.

6.7 Kinolinoksi Grupları İçeren ZnPc (23) ve QZnPc (24) Ftalosiyanın Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

23 no'lu çinko ftalosiyanın ve onun kuarterner türevi olan **24** no'lu suda çözünür çinko ftalosiyanın bileşiklerinin floresans spektroskopisiyle emisyon ve uyarılma spektrumları incelenmiştir. Ayrıca **24** no'lu bileşiğin DNA ve BSA moleküllerine bağlanma potansiyeli, floresans ve UV-Vis spektroskopisi kullanılarak yapılan titrasyon ölçümlerindeki sönümlenme ile hesaplanmıştır.

23 bileşiğinin 650 nm’de uyararak elde ettiğimiz THF içindeki emisyon spektrumunda 741 nm’de ftalosiyaninden kaynaklanan şiddetli emisyon piklerini görebiliriz (Şekil 6.35). 655 nm’de uyararak elde ettiğimiz, kuaternize çinko ftalosiyanin (**24**) bileşiğine ait emisyon spektrumunda ise 750 nm’de ftalosiyaninden kaynaklanan şiddetli emisyon piklerini görebiliriz (Şekil 6.35). Komplekslerin “Stokes kayması” diye bilinen maksimum emisyon ve absorpsiyon dalga boyları arasındaki fark 9 ve 30 nm olarak hesaplanmıştır.

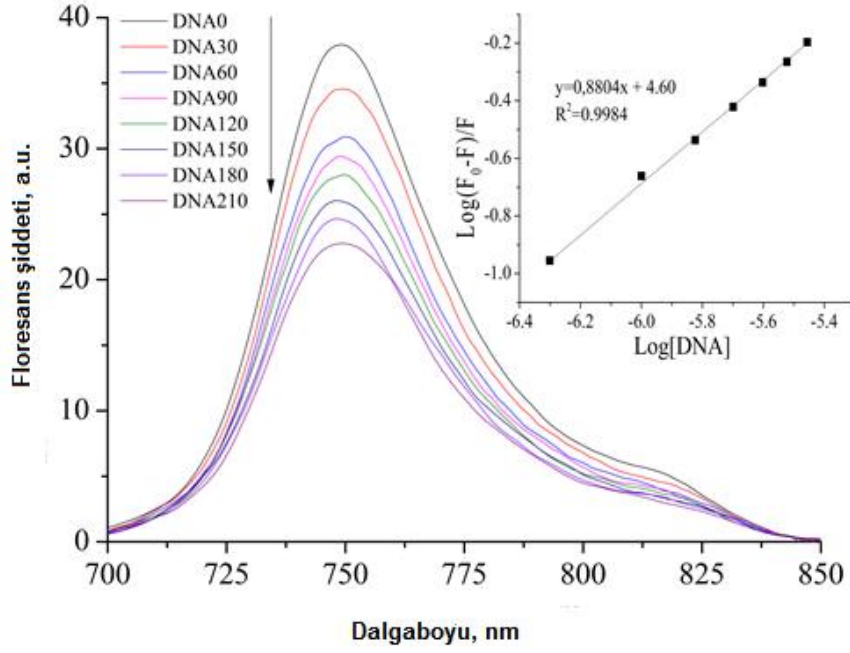


Şekil 6.35 : **23** ve **24** no’lu bileşiklerin uyarılma ve emisyon spektrumları (Çözücü **23** için THF, **24** için su, uyarılma dalgaboyu = **23** için 650 nm, **24** için 655 nm, konsantrasyon= $1,0 \times 10^{-6}$ M).

Serum albumin, memelilerin kan plazmasında en çok bulunan protein türüdür [126]. Hormon, uzun zincirli yağ asidi, geçiş metalleri ve çeşitli başka maddeleri yapısına bağlayarak kanda taşınımını sağlamaktadır [127,128]. Ftalosiyaninler, nükleik asitlerle (DNA, RNA) ve bazı proteinlerle (BSA, HSA, lizozom, α - β - ve γ -globulinler) olan etkileşimi sayesinde biyoteknoloji ve ilaç kimyası gibi alanlarda da yer bulabilmektedir.

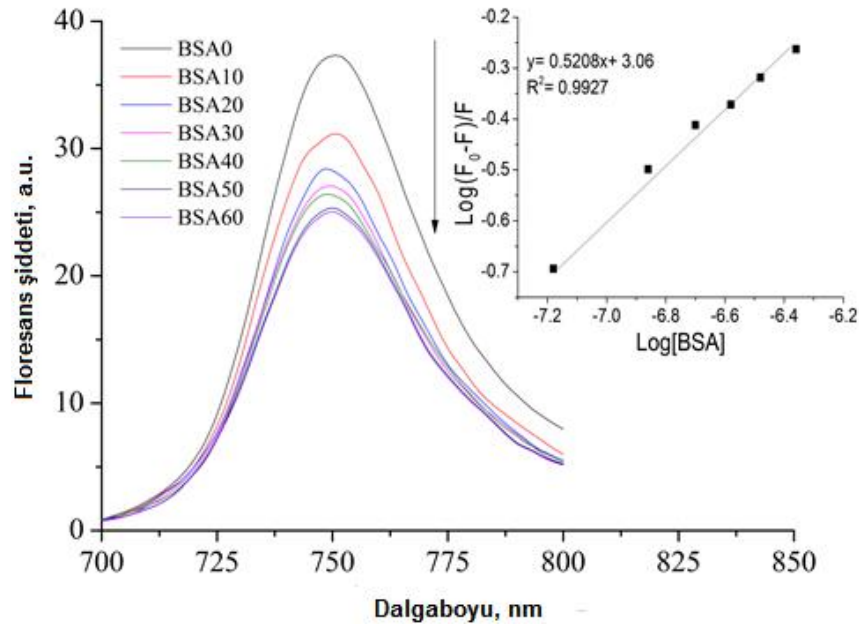
Bileşiklerin biyolojik moleküllere bağlanmasıyla ortaya çıkan floresans spektrumlarındaki karakteristik değişiklikler, bu komplekslerin hücre içinde belirlenmesine imkan sağlamaktadır. Bu çalışmada **24** no’lu bileşiğin sulu çözeltisine sırasıyla DNA ve BSA çözeltileri eklenerek emisyon spektrumları elde edilmiş ve K_b (bağlanma katsayısı) değeri hesaplanmıştır.

Şekil 6.36’da görüldüğü gibi, DNA eklendikçe ftalosiyanın floresans şiddetinde meydana gelen azalma DNA-**24** kompleksinin oluştuğunu göstermektedir. K_b değeri de aralarda bir bağlanma gerçekleştiğini desteklemektedir.



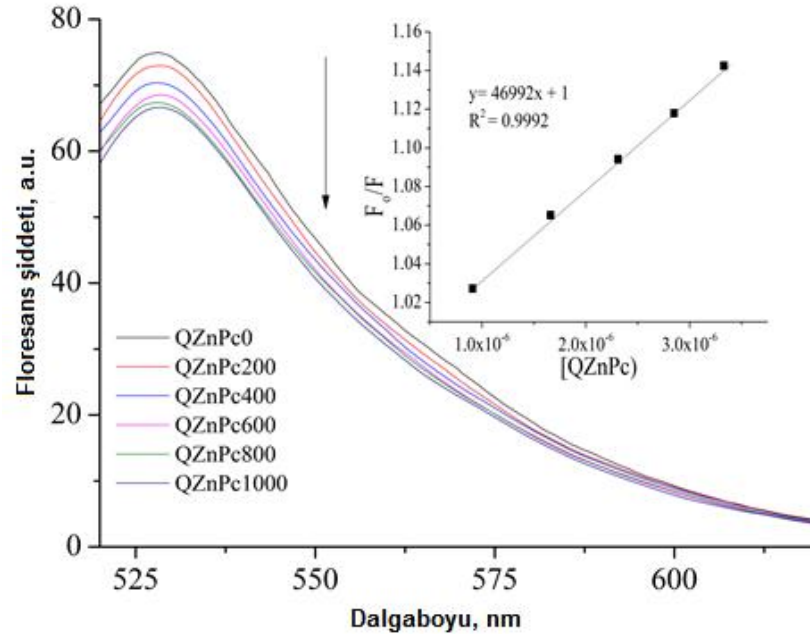
Şekil 6.36 : **24** no’lu bileşiğin sulu ortamda DNA ilavesiyle elde edilen floresans emisyon spektrumu (iç grafik: K_b hesabı için çizilen grafik).

BSA eklendikçe ftalosiyanın floresans şiddetinde bir azalma meydana gelmiş ve bu durum ftalosiyanın ile BSA arasında bir etkileşim olduğunu göstermiştir (Şekil 6.37).



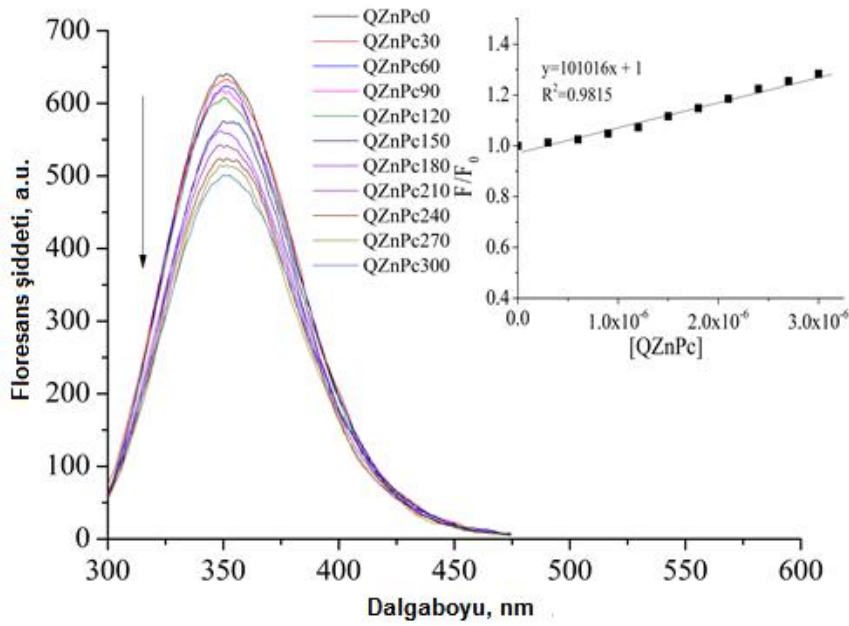
Şekil 6.37 : **24** no’lu bileşiğin sulu ortamda BSA ilavesiyle elde edilen floresans emisyon spektrumu (iç grafik: K_b hesabı için çizilen grafik).

Floresans sönümlenme çalışmasında ise BSA'ya acridine orange, DNA'ya SYBR-Gold bileşikler ilave edilerek titrasyon ölçümleri yapılmış ve K_{sv} değerleri elde edilmiştir. SYBR bileşiği DNA'ya bağlandığı zaman floresans spektrumunda 527 nm'de bir emisyon vermektedir. Bu karışıma **24** bileşiği eklendikçe, ftalosiyanin SYBR ile DNA'ya bağlanmak için yarışmakta ve bağlandıkça bu karışımın emisyonunda bir sönümlenme gerçekleşmektedir (Şekil 6.38).



Şekil 6.38 : SYBR-DNA karışımına **24** no'lu bileşiğin sulu çözeltisi ilave edilerek alınan floresans emisyon spektrumu (iç grafik: K_{sv} hesabı için çizilen grafik).

Floresans boyar maddesi olan acridine orange (AO) bileşiği BSA'ya bağlandığı zaman floresans spektrumunda 351 nm'de bir emisyon vermektedir. Bu karışıma **24** bileşiği eklendikçe, ftalosiyanin AO ile BSA'ya bağlanmak için yarışmakta ve bağlandıkça bu karışımın emisyonunda bir sönümlenme gerçekleşmektedir (Şekil 6.39).



Şekil 6.39 : AO-BSA karışımına **24** no'lu bileşiğin sulu çözeltisi ilave edilerek alınan floresans emisyon spektrumu (iç grafik: K_{sv} hesabı için çizilen grafik).

24 no'lu bileşik için hesaplanan K_b , K_{sv} ve n değerleri Çizelge 6.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 6.3 : **24** bileşiğinin K_b , K_{sv} ve n değerleri.

	$K_b (x10^3)(L \times mol^{-1})$	$K_{sv} (x10^3)(L \times mol^{-1})$	n
BSA	1.15 ± 0.6	101.02 ± 0.6	0.52 ± 0.2
DNA	39.81 ± 0.6	46.99 ± 0.6	0.9 ± 0.2

6.8 Sonuç

Sonuç olarak bu doktora tezi kapsamında, periferel ve non-periferel konumlarda farklı substitüentler içeren hegzadeka süstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyeninler sentezlenmiştir. Ftalosiyeninlerde bulunan kinolin grupları kuaternerleştirilerek fotodinamik kanser terapisinde kullanım potansiyeli araştırılabilecek suda çözünür pc lere ulaşılması sağlanmıştır. Elde edilen bütün ftalosiyeninler karakterize edilmiş, bunlardan bazılarının fotofiziksel, voltametrik ve spektroeletrokimyasal özelliklerinin incelenmesi yapılmıştır.

Yapılan çalışmalarda non-periferel konumlarında hegziloksi ve periferel konumlarında kloro ya da dört naftoksi ile dört kloro süstitüentlerini içeren çinko ve metalsiz ftalosiyeninlerin fotofiziksel ölçümlerinde, **2, 3, 5** ve **10** numaralı bileşiklere ait emisyon ve uyarılma spektrumları elde edilmiştir. Ayrıca naftalen grupları

üzerinden ftalosiyanin çekirdeğine bir enerji transferi gerçekleştiği gözlenmiştir. Burada naftalen grupları anten vazifesi görerek donör özellik gösterirken, ftalosiyanin çekirdeği enerji tutucu grup işlevi görmektedir. Bu sonuçlar periferik konumdaki naftoksi gruplarının elektromagnetik radyasyonun belli bir fraksiyonunda enerji absorplayarak ftalosiyanine aktarılması (light-harvesting) amacıyla kullanılabileceğini göstermiştir.

Buna ek olarak, non-periferik konumlarında hekziloksi ve periferik konumlarda naftoksi ve kloro süstituentlerini içeren kobalt (6), bakır (7), mangan klorür (8) ve indiyum klorür (9) ftalosiyaninlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışları incelenmiştir. Metal atomu temelli redoks reaksiyonları gerçekleşen 6 ve 8 bileşiklerinin düşük elektrik potansiyellerinde bile verdiği olumlu sonuçlar elektrokataliz ve elektroalgılayıcı uygulamalarında kullanılmasına imkan sağlayacaktır. Halka temelli redoks reaksiyonları veren 7 ve 9 bileşiğinin, spektroeletrokimyasal ölçümlerde gösterdiği şiddetli absorpsiyon bandları bu bileşiklerin görüntüleme ve optoelektronik alanlarında muhtemel bir aday olduğunu göstermektedir.

Ayrıca periferik konumlarda kinolinoksi içeren 23 no'lu çinko ftalosiyanin ve onun kuarterner türevi olan 24 no'lu suda çözünür çinko ftalosiyanin bileşiklerinin floresans spektroskopisiyle emisyon ve uyarılma spektrumları incelenmiştir. Tıbbi uygulamalardaki etkinliğini görmek için titrasyon ölçümlerindeki sönümlenme ile DNA ve BSA moleküllerine bağlanma potansiyeli araştırılmıştır. Suda bile agregasyon göstermeyen 24 no'lu bileşiğin floresans ölçümleri, Triton-X gibi bir yüzey aktif maddesi kullanılmasına gerek kalmadan su içerisinde alınmıştır. Alınan iyi sonuçlar da BSA'ya kuvvetli ve kararlı bir bağlanma sağlayan kuaternize çinko ftalosiyanin (24) bileşiğinin tıp ve kanser araştırmalarında kullanılmak üzere bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.** (1996). *Phthalocyanines: properties and applications*. VCH.
- [2] **Bekaroğlu, Ö.** (1996). Phthalocyanines containing macrocycles. *Applied Organometallic Chemistry*, 10(8):605-622.
- [3] **Purcell, K.F., Kotz, J.C.** (1980). *Inorganic Chemistry*. Saunders.
- [4] **Mckeown, N.B.** (1998). *Phthalocyanine materials: synthesis, structure, and function*. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press.
- [5] **Stillman, M.J., Nyokong, T.** (1989). *Phthalocyanines : properties and applications*. New York, NY: VCH.
- [6] **Mckeown, N.B.** (1999). Phthalocyanine-containing dendrimers. *Advanced Materials*, 11(1):67-69.
- [7] **Lukyanets, E.A.** (1992). *Mol Cryst Liq Cryst C*, 1.
- [8] **Sugimori, T., Okamoto, S., Kotoh, N., Handa, M., Kasuga, K.** (2000). Phthalocyanines obtained from phthalonitriles with phenyl derivatives: A new method for the synthesis of the phthalonitriles by use of Suzuki-coupling reaction. *Chemistry Letters*, (10):1200-1201.
- [9] **Kobayashi, N., Muranaka, A.** (2000). A mutually perpendicular phthalocyanine pentamer obtained by a one-step reaction. *Chemical Communications*, (19):1855-1856.
- [10] **Cook, M.J., Dunn, A.J., Howe, S.D., Thomson, A.J., Harrison, K.J.** (1988). Octa-Alkoxy Phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives - Dyes With Q-Band Absorption In The Far Red or Near-Infrared. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, (8):2453-2458.
- [11] **Arslanoğlu, Y., Hamuryudan, E.** (2007). Synthesis and derivatization of near-IR absorbing titanylphthalocyanines with dimethylaminoethylsulfanyl substituents. *Dyes and Pigments*, 75(1):150-155.
- [12] **Löbbert, G.** (1992). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim: VCH.
- [13] **Hanack, M., Gül, A., Hirsch, A., Mandal, B.K., Subramanian, L.R., Witke, E.** (1990). Synthesis and Characterization of Soluble Phthalocyanines: Structure-Property Relationship. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 187(1):365-382.
- [14] **Kobayashi, N., Shirai, H., Hojo, N.** (1984). Iron (III) phthalocyanines: oxidation and spin states of iron in iron phthalocyanines with carboxyl groups. *Journal of The Chemical Society-dalton Transactions*, (10):2107-2110.
- [15] **Kalkan, A.** (2007). *Bifenil sübstitüentler içeren ftalosiyeninler*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- [16] **Braun, A., Tcherniac, J.** (1907). Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40(2):2709-2714.
- [17] **Moser, F.H., Thomas, A.L.** (1983). *The Phthalocyanines: Properties*. CRC Press.
- [18] **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.
- [19] **Dandridge, A.G., Drescher, H.a.E., Thomas, J.** (1929). G.B. Patent. GB 1928-14415. GB 322169.
- [20] **Linstead, R.P.** (1934). Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. *Journal of the Chemical Society*, (28):1016-1017.
- [21] **Thomas, A.L.** (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*. Taylor & Francis.
- [22] **Hunger, K.** (2007). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley.
- [23] **Gregory, P.** (1991). *High-technology Applications of Organic Colorants*. Plenum Press.
- [24] **Sener, M.K., Gul, A., Kocak, M.B.** (2003). Synthesis of tetra(tricarbethoxy)- and tetra(dicarboxy)-substituted soluble phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7(9-10):617-622.
- [25] **Dincer, H.A., Gul, A., Kocak, M.B.** (2007). Tuning of phthalocyanine absorption ranges by additional substituents. *Dyes and Pigments*, 74(3):545-550.
- [26] **Sesalan, B.S., Koca, A., Gul, A.** (2008). Water soluble novel phthalocyanines containing dodeca-amino groups. *Dyes and Pigments*, 79(3):259-264.
- [27] **Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R.** (2003). *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines : spectroscopic and electrochemical characterization*. Academic Press.
- [28] **Engel, M.K.** (2003). *Phthalocyanines: Structural Characterization*. Elsevier Science.
- [29] **Rodriguez Morgade, M.S., De La Torre, G., Torres, T.** (2003). *Design and Synthesis of Low-Symmetry Phthalocyanines and Related Systems*. California: Academic Press.
- [30] **Marks, T.J., 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(6):1695-1705.
- [31] **Mckeown, N.B.** (2003). *The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines*. California: Academic Press.
- [32] **Leznoff, C.C., Hall, T.W.** (1982). The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. *Tetrahedron Letters*, 23(30):3023-3026.

- [33] **Gürek, A.** (1996). *Tetratiya-makrohalkaları içeren yeni tip ftalosiyanimler.* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [34] **Dini, D., Hanack, M.** (2003). Physical Properties of Phthalocyanine-based Materials. In: Kadish, K., Guillard, R. & Smith, K.M. (eds.). *The Porphyrin Handbook*. Academic Press.
- [35] **Durmuş, M.** (2004). *Yeni tip non periferik alkoksü süstitüe ftalosiyanim türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması.* (Doktora Tezi). G.Y.T.E. , Kocaeli.
- [36] **Rosenthal, I.** (1991). Phthalocyanines as photodynamic sensitizers. *Photochemistry and Photobiology*, 53(6):859-&.
- [37] **Birsöz, B.** (2013). *Tibbi uygulamalar için bor içeren ftalosiyanimler.* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [38] **Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G., Richoux, M.C.** (1982). Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen. *Coordination Chemistry Reviews*, 44(1):83-126.
- [39] **Tau, P., Nyokong, T.** (2006). Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium(IV) complexes tetra-substituted at the [small alpha] and [small beta] positions with arylthio groups. *Dalton Transactions*, (37):4482-4490.
- [40] **Günsel, A.** (2008). *Oksijen köprülü fonksiyonel ftalosiyanimlerin sentez ve karakterizasyonu.* (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi.
- [41] **Zhang, X.F., Xi, Q.A., Zhao, J.** (2010). Fluorescent and triplet state photoactive J-type phthalocyanine nano assemblies: controlled formation and photosensitizing properties. *Journal of Materials Chemistry*, 20(32):6726-6733.
- [42] **Antonov, L., Gergov, G., Petrov, V., Kubista, M., Nygren, J.** (1999). UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. *Talanta*, 49(1):99-106.
- [43] **Snow, A.W., Jarvis, N.L.** (1984). Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanine compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 106(17):4706-4711.
- [44] **Atsay, A., Koca, A., Kocak, M.B.** (2009). Synthesis, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of water-soluble phthalocyanines. *Transition Metal Chemistry*, 34(8):877-890.
- [45] **Choi, C.F., Tsang, P.T., Huang, J.D., Chan, E.Y.M., Ko, W.H., Fong, W.P., Ng, D.K.P.** (2004). Synthesis and in vitro photodynamic activity of new hexadeca-carboxy phthalocyanines. *Chemical Communications*, (19):2236-2237.
- [46] **Dincer, H.A., Gul, A., Kocak, M.B.** (2004). A novel route to 4-chloro-5-alkyl-phthalonitrile and phthalocyanines derived from it. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8(10):1204-1208.
- [47] **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.

- [48] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A.** (1993). A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis*, (2):194-196.
- [49] **Wöhrle, D., Meyer, G., Wahl, B.** (1980). Polymeric phthalocyanines and their precursors .1. Reactive octafunctional phthalocyanines from 1,2,4,5-tetracyanobenzene. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 181(10):2127-2135.
- [50] **Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H., Kalz, W.** (1986). Spin states in iron(iii) phthalocyanines studied by mossbauer, magnetic-susceptibility, and electron-spin-resonance measurements. *Inorganic Chemistry*, 25(15):2539-2545.
- [51] **Clarkson, G.J., Mckeown, N.B., Treacher, K.E.** (1995). Synthesis and characterization of some novel phthalocyanines containing both oligo(ethyleneoxy) and alkyl or alkoxy side-chains - novel unsymmetrical discotic mesogens. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, (14):1817-1823.
- [52] **Duro, J.A., Delatorre, G., Barbera, J., Serrano, J.L., 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(5):1061-1066.
- [53] **Kalkan, A., Bayir, Z.A.** (2003). Synthesis and characterisation of unsymmetrical porphyrazines containing bis(hydroxyethylthio) substituents. *Monatshefte Fur Chemie*, 134(12):1555-1560.
- [54] **Sener, M.K., Koca, A., Gul, A., Kocak, M.B.** (2007). Synthesis and electrochemical characterization of biphenyl-malonic ester substituted cobalt, copper, and palladium phthalocyanines. *Polyhedron*, 26(5):1070-1076.
- [55] **Dincer, H.A., Cerlek, H., Gul, A., Kocak, M.B.** (2005). Synthesis and spectral properties of tetra- and octa-substituted lead phthalocyanines. *Main Group Chemistry*, 4(3):209-215.
- [56] **Ozturk, R., Guner, S., Aktas, B., Gul, A.** (2005). Synthesis, characterization and EPR studies of supramolecular porphyrazines. *Supramolecular Chemistry*, 17(3):233-241.
- [57] **Pawlowski, G., Hanack, M.** (1980). Synthesis and properties of a new kind of one-dimensional conductors .4. A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis-Stuttgart*, (4):287-289.
- [58] **Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroglu, O.** (1986). Preparation of a novel, soluble copper phthalocyanine with crown-ether moieties. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, (12):932-933.
- [59] **Karaoglu, H.R.P., Koca, A., Kocak, M.B.** (2012). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical characterization of novel soluble phthalocyanines bearing chloro and quaternizable bulky substituents on peripheral positions. *Dyes and Pigments*, 92(3):1005-1017.

- [60] **Al-Raqa, S.Y., Solleman, A.S., Joraid, A.A., Alamri, S.N., Moussa, Z., Aljuhani, A.** (2008). Preparation and optical properties of novel symmetrical hexadecachlorinatedphthalocyaninato zinc(II) spin coated thin films. *Polyhedron*, 27(4):1256-1261.
- [61] **Atsay, A., Gul, A., Kocak, M.B.** (2014). A new hexadeca substituted non-aggregating zinc phthalocyanine. *Dyes and Pigments*, 100:177-183.
- [62] **De La Torre, G., Claessens, C.G., Torres, T.** (2000). Phthalocyanines: The need for selective synthetic approaches. *European Journal of Organic Chemistry*, (16):2821-2830.
- [63] **Torres, T.** (2000). *Perspectives in the selective synthesis of phthalocyanines and related compounds*. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines.
- [64] **Fernandez-Lazaro, F., Maya, E.M., Nicolau, M., Torres, T.** (1999). Advances in Porphrin Chemistry. St. Petersburg.
- [65] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S., Osa, T.** (1990). New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 112(26):9640-9641.
- [66] **Hanack, M., Meng, D., Beck, A., Sommerauer, M., Subramanian, L.R.** (1993). Separation of structural isomers of tetra-tert-butylphthalocyaninatonicel(II). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1):58-60.
- [67] **Elmali, D., Altindal, A., Ozkaya, A.R., Salih, B., Bekaroglu, O.** (2011). Synthesis and characterization, novel across adjacent ring formed phthalocyanine. *Dalton Transactions*, 40(3):651-660.
- [68] **Gursoy, S., Cihan, A., Kocak, M.B., Bekaroglu, O.** (2001). Synthesis of new metal-free and metal-containing phthalocyanines with tertiary or quaternary aminoethyl substituents. *Monatshefte Fur Chemie*, 132(7):813-819.
- [69] **Karaoglu, H.R.P., Gul, A., Kocak, M.B.** (2008). Synthesis and characterization of a new tetracationic phthalocyanine. *Dyes and Pigments*, 76(1):231-235.
- [70] **Ozcesmeci, M., Ozcesmeci, I., Hamuryudan, E.** (2010). Synthesis and characterization of new polyfluorinated dendrimeric phthalocyanines. *Polyhedron*, 29(13):2710-2715.
- [71] **Sener, M.K., Gul, A., Kocak, M.B.** (2008). Novel phthalocyanines with naphthalenic substituents. *Transition Metal Chemistry*, 33(7):867-872.
- [72] **Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S.G., Kazarin, A., Suvorova, O.N.** (2012). Practical applications of phthalocyanines - from dyes and pigments to materials for optical, electronic and photo-electronic devices. *Macroheterocycles*, 5(3):191-202.
- [73] **Zhu, L., Jing, X., Song, L., Liu, B., Zhou, Y., Xiang, Y., Xia, D.** (2014). Solid-phase synthesis and catalytic sweetening performance of sulfonated cobalt phthalocyanine from sulfonated phthalic anhydride mixture. *New Journal of Chemistry*, 38(2):663-668.

- [74] **Reinitzer, F.** (1888). Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshefte Fur Chemie*, 9(1):421-441.
- [75] **Lehmann, O.** (1889). Über fließende krystalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4:462-472.
- [76] **Castellano, J.A.** (2005). *Liquid Gold: The Story of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*. World Scientific.
- [77] **Cook, M.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., Mckeown, N.B., 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*, (14):1086-1088.
- [78] **Fox, M.A., Grant, J.V., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C.Y., Bard, A.J.** (1998). Effect of structural variation on photocurrent efficiency in alkyl-substituted porphyrin solid-state thin layer photocells. *Chemistry of Materials*, 10(7):1771-1776.
- [79] **Herwig, P., Kayser, C.W., Mullen, K., Spiess, H.W.** (1996). Columnar mesophases of alkylated hexa-peri-hexabenzocoronenes with remarkably large phase widths. *Advanced Materials*, 8(6):510-8.
- [80] **Liu, C.Y., Pan, H.L., Tang, H.J., Fox, M.A., Bard, A.J.** (1995). Effect of structural order on the dark current and photocurrent in zinc octakis(beta-decoxyethyl)porphyrin thin-layer cells. *Journal of Physical Chemistry*, 99(19):7632-7636.
- [81] **Emmelius, M., Pawlowski, G., Vollmann, H.W.** (1989). Materials for optical-data storage. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 28(11):1445-1471.
- [82] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.** (1988). Synthesis, structure, and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 27(7):1287-1291.
- [83] **Collins, G.C.S., Schiffrin, D.J.** (1982). The electrochromic properties of lutetium and other phthalocyanines. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 139(2):335-369.
- [84] **Kobayashi, N., Lever, A.B.P.** (1987). Cation-induced or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation - crown-ether substituted phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 109(24):7433-7441.
- [85] **Young, J.G., Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines. *Journal of Organic Chemistry*, 55(7):2155-2159.
- [86] **Dini, D., Barthel, M., Hanack, M.** (2001). Phthalocyanines as active materials for optical limiting. *European Journal of Organic Chemistry*, (20):3759-3769.
- [87] **De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T.** (1998). Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications. *Journal of Materials Chemistry*, 8(8):1671-1683.

- [88] **Kalka, K., Merk, H., Mukhtar, H.** (2000). Photodynamic therapy in dermatology. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 42(3):389-413.
- [89] **Dolmans, D., Fukumura, D., Jain, R.K.** (2003). Photodynamic therapy for cancer. *Nature Reviews Cancer*, 3(5):380-387.
- [90] **Dougherty, T.J., Gomer, C.J., Henderson, B.W., Jori, G., Kessel, D., Korbelik, M., Moan, J., Peng, Q.** (1998). Photodynamic therapy. *Journal of the National Cancer Institute*, 90(12):889-905.
- [91] **Henderson, B.W., Dougherty, T.J.** (1992). How does photodynamic therapy work. *Photochemistry and Photobiology*, 55(1):145-157.
- [92] **Miller, J.D., Baron, E.D., Scull, H., Hsia, A., Berlin, J.C., Mcconnick, T., Colussi, V., Kenney, M.E., Cooper, K.D., Oleinick, N.L.** (2007). Photodynamic therapy with the phthalocyanine photosensitizer Pc 4: The case experience with preclinical mechanistic and early clinical-translational studies. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 224(3):290-299.
- [93] **Karaoglu, H.R.P.** (2012). *Dietilaminofenoksi grupları içeren oktasüstitüe ftalosiyeninler*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [94] **Bonnett, R.** (1995). Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews*, 24(1):19-33.
- [95] **Chen, Y.W., Xu, S.J., Li, L., Zhang, M.H., Shen, J.Q., Shen, T.** (2001). Active oxygen generation and photo-oxygenation involving temporfin (m-THPC). *Dyes and Pigments*, 51(2-3):63-69.
- [96] **Macdonald, I.J., Dougherty, T.J.** (2001). Basic principles of photodynamic therapy. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5(2):105-129.
- [97] **Huang, Z.** (2005). A review of progress in clinical photodynamic therapy. *Technology in Cancer Research & Treatment*, 4(3):283-293.
- [98] **Nyman, E.S., Hynninen, P.H.** (2004). Research advances in the use of tetrapyrrolic photosensitizers for photodynamic therapy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 73(1-2):1-28.
- [99] **Oleinick, N.L., Morris, R.L., Belichenko, T.** (2002). The role of apoptosis in response to photodynamic therapy: what, where, why, and how. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 1(1):1-21.
- [100] **Jori, G.** (1992). Far-red absorbing photosensitizers: their use in the photodynamic therapy of tumors. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 62(3):371-378.
- [101] **Sürgün, S.** (2013). *Non-periferal ve periferal süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [102] **Devlin, R.F., Dandliker, W.B., Arrhenius, P.O.G.** (2000). U.S. Patent. US6060598-A.
- [103] **Walker, G.T., Nadeau, J.G., Linn, C.P., Devlin, R.F., Dandliker, W.B.** (1996). Strand displacement amplification (SDA) and transient state fluorescence polarization detection of Mycobacterium tuberculosis DNA. *Clinical Chemistry*, 42(1):9-13.

- [104] **Renzone, G.E., Theodore, L.J., Schindele, D.C., Leznoff, C.C., Stanton, T.H., Andersen, N.H.** (1996). U.S. Patent. US5346670-A1; EP434727-A4; CA1337754-C; US5494793-A.
- [105] **Hawthorne, M.F.** (1993). The role of chemistry in the development of boron neutron-capture therapy of cancer. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 32(7):950-984.
- [106] **Soloway, A.H., Tjarks, W., Barnum, B.A., Rong, F.G., Barth, R.F., Codogni, I.M., Wilson, J.G.** (1998). The chemistry of neutron capture therapy. *Chemical Reviews*, 98(4):1515-1562.
- [107] **Barth, R.F., Coderre, J.A., Vicente, M.G.H., Blue, T.E.** (2005). Boron neutron capture therapy of cancer: Current status and future prospects. *Clinical Cancer Research*, 11(11):3987-4002.
- [108] **Gottumukkala, V., Luguya, R., Fronczek, F.R., Vicente, M.G.H.** (2005). Synthesis and cellular studies of an octa-anionic 5,10,15,20-tetra 3,5-(nido-carboranylmethyl)phenyl porphyrin (H₂OCP) for application in BNCT. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 13(5):1633-1640.
- [109] **Ozawa, T., Santos, R.A., Lamborn, K.R., Bauer, W.F., Koo, M.S., Kahl, S.B., Deen, D.F.** (2004). In vivo evaluation of the boronated porphyrin TABP-1 in U-87 MG intracerebral human glioblastoma xenografts. *Molecular Pharmaceutics*, 1(5):368-374.
- [110] **Al-Raqa, S.Y.** (2008). The synthesis and photophysical properties of novel, symmetrical, hexadecasubstituted Zn phthalocyanines and related unsymmetrical derivatives. *Dyes and Pigments*, 77(2):259-265.
- [111] **Fox, J.P., Goldberg, D.P.** (2003). Octalkoxy-substituted phosphorus(V) triazatetrazabenzcorroles via ring contraction of phthalocyanine precursors. *Inorganic Chemistry*, 42(25):8181-8191.
- [112] **Kurt, O., Ozcesmeci, I., Gul, A., Kocak, M.B.** (2014). Synthesis and photophysical properties of novel hexadeca-substituted phthalocyanines bearing three different groups. *Journal of Organometallic Chemistry*, 754:8-15.
- [113] **Kurt, O., Koca, A., Gul, A., Kocak, M.B.** (2015). Synthesis, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of novel hexadeca-substituted phthalocyanines with three different groups. *Synthetic Metals*, 206:72-83.
- [114] **Kurt, O., Ozcesmeci, I., Sesalan, B.S., Kocak, M.B.** (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.
- [115] **Dabak, S., Bekaroglu, O.** (1997). Synthesis of phthalocyanines crosswise-substituted with two alkylsulfanyl and two amino groups. *New Journal of Chemistry*, 21(2):267-271.
- [116] **Nas, A., Kantekin, H., Durmus, M., Gumrukcuoglu, N.** (2014). Unmetallated and metallated phthalocyanines bearing oxadiazole groups: Synthesis, photophysical and photochemical studies. *Journal of Luminescence*, 154:15-21.

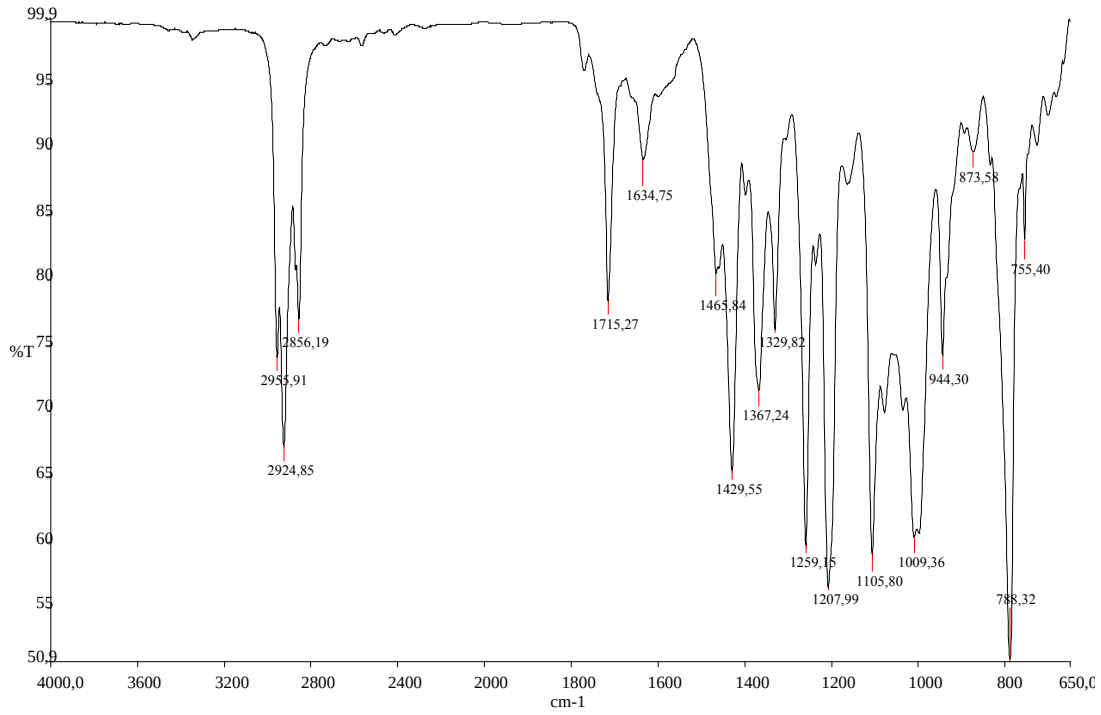
- [117] **Kantekin, H., Rakap, M., Gok, Y., Sahinbas, H.Z.** (2007). Synthesis and characterization of new metal-free and phthalocyanine nickel(II) complex containing macrocyclic moieties. *Dyes and Pigments*, 74(1):21-25.
- [118] **Bilgin, A., Gök, Y.** (2006). Synthesis and characterization of new metal-free and metallophthalocyanines containing macrobicyclic moieties. *Supramolecular Chemistry*, 18(6):491-499.
- [119] **Kobayashi, N., Ogata, H., Nonaka, N., 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(20):5123-5134.
- [120] **Kobayashi, N., Nakajima, S., Ogata, H., Fukuda, T.** (2004). Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry of tetra-tert-butylated tetraazaporphyrins, phthalocyanines, naphthalocyanines, and anthracocyanines, together with molecular orbital calculations. *Chemistry-a European Journal*, 10(24):6294-6312.
- [121] **Vannostrum, C.F., Picken, S.J., Nolte, R.J.M.** (1994). Construction of a multiwired molecular cable of micrometer length by a self-assembly process. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 33(21):2173-2175.
- [122] **Yanık, H., Aydın, D., Durmuş, M., Ahsen, V.** (2009). Peripheral and non-peripheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 206(1):18-26.
- [123] **Kasuga, K., Yashiki, K., Sugimori, T., 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*, 9(9):646-650.
- [124] **Sessler, J.L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Pantos, G.D., Torres, T., Guldi, D.M.** (2006). Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative. *Tetrahedron*, 62(9):2123-2131.
- [125] **Saka, E.T., Durmus, M., Kantekin, H.** (2011). Solvent and central metal effects on the photophysical and photochemical properties of 4-benzyloxybenzoxy substituted phthalocyanines. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696(4):913-924.
- [126] **Serum albumin (t.y.).** *Wikipedia*. Erişim: 04 Temmuz 2015, https://en.wikipedia.org/wiki/Serum_albumin
- [127] **Kragghansen, U.** (1981). Molecular aspects of ligand-binding to serum-albumin. *Pharmacological Reviews*, 33(1):17-53.
- [128] **Peters, T.** (1985). Serum-albumin. *Advances in Protein Chemistry*, 37:161-245.

EKLER

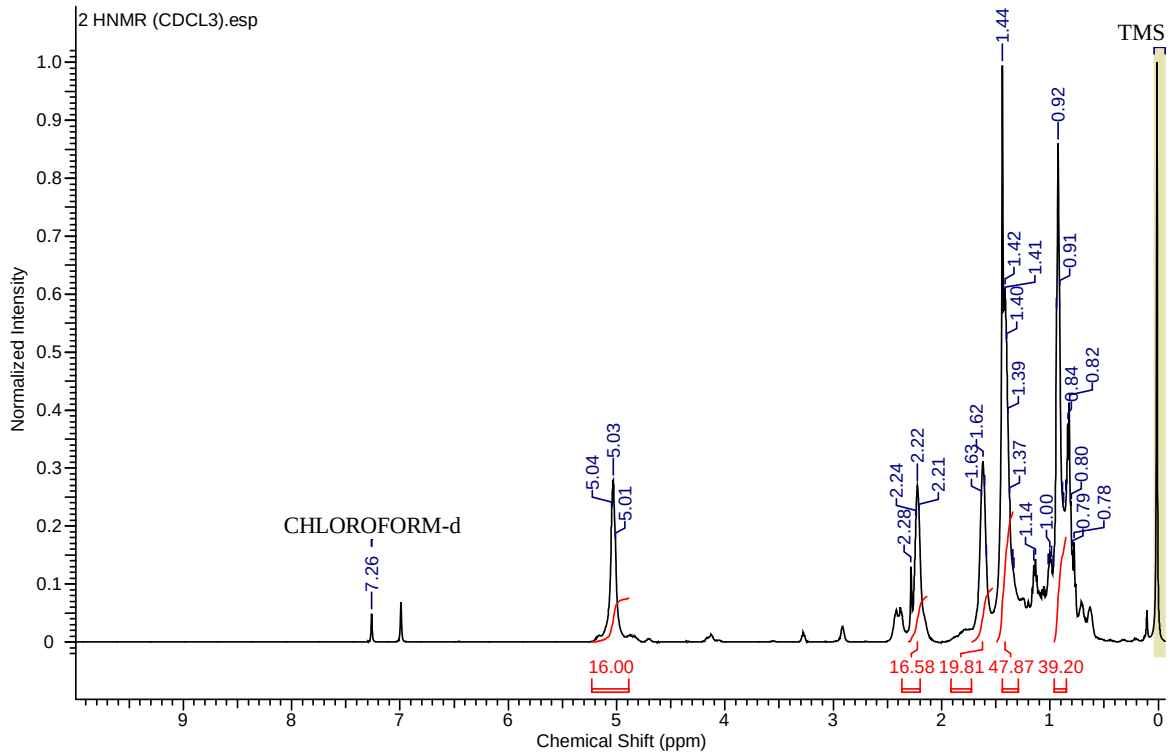
EK A: Sentezlenen bileşiklere ait spektroskopik analiz sonuçları

EK B: 4 no'lu ftalonitril türevine ait tek kristal X-ışınımı analiz verileri

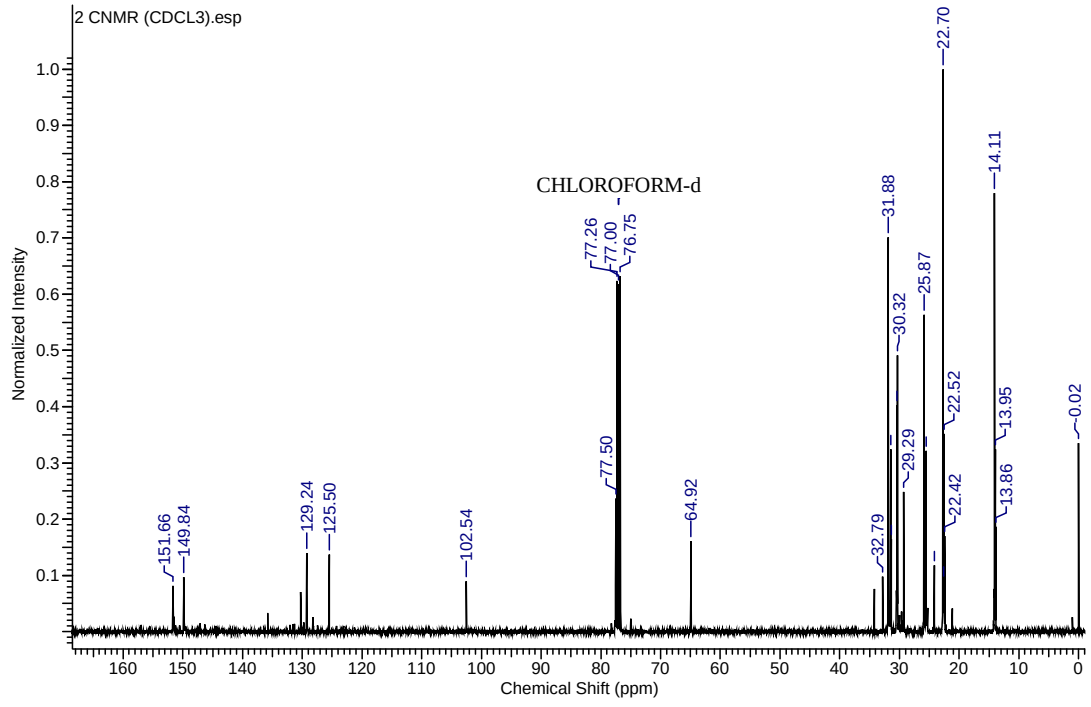
EK A



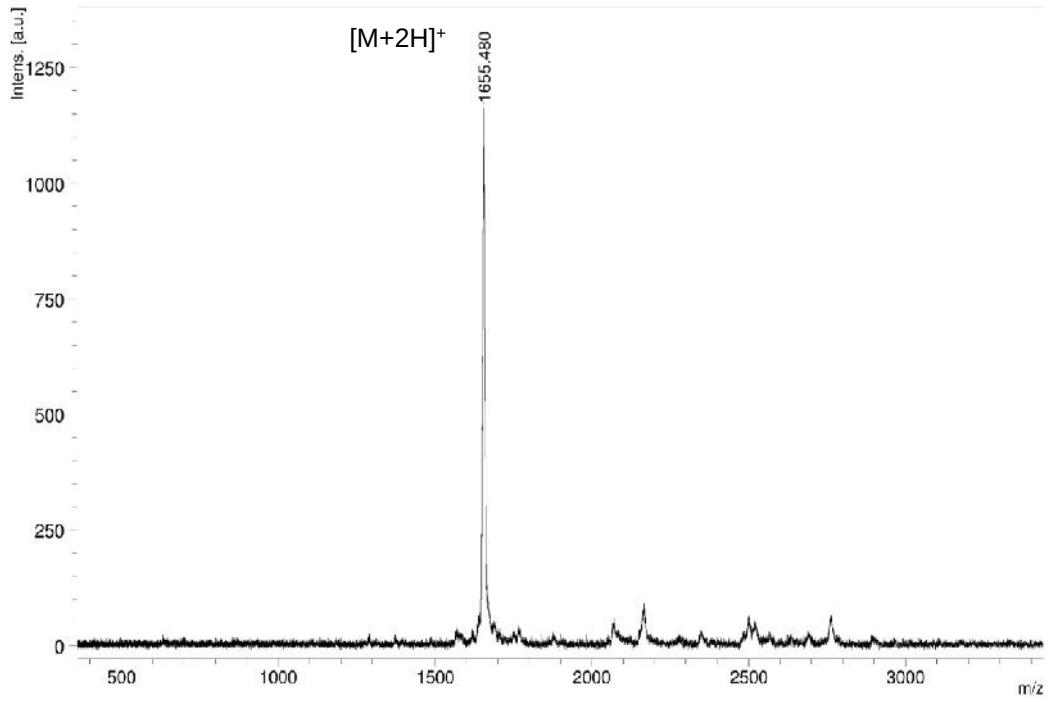
Şekil A.1 : 2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



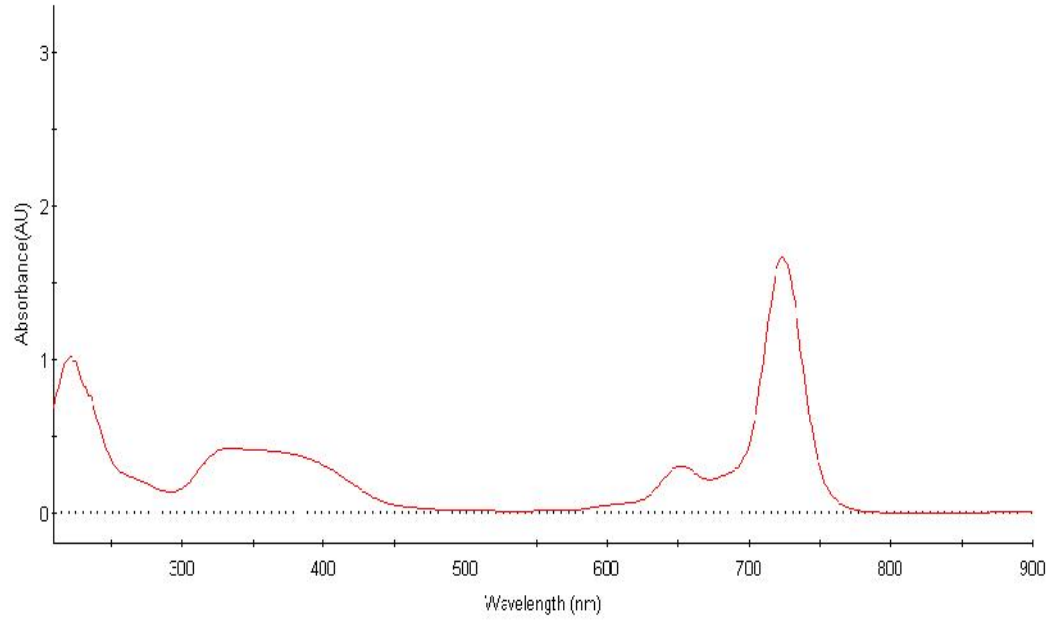
Şekil A.2 : 2 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



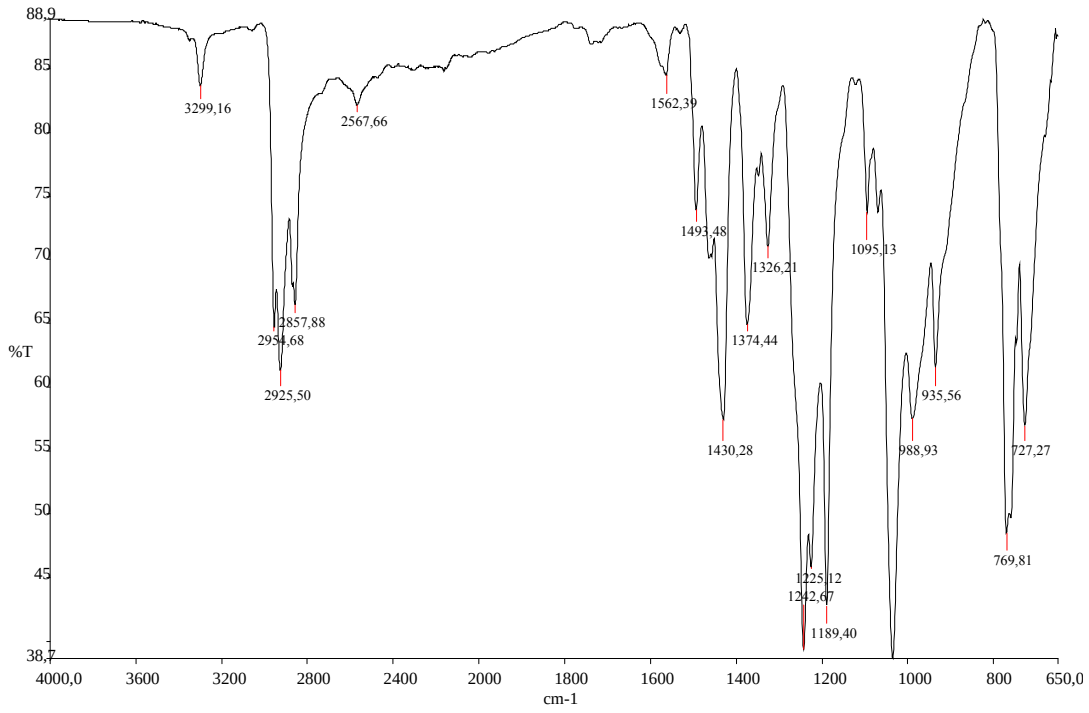
Şekil A.3 : 2 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).



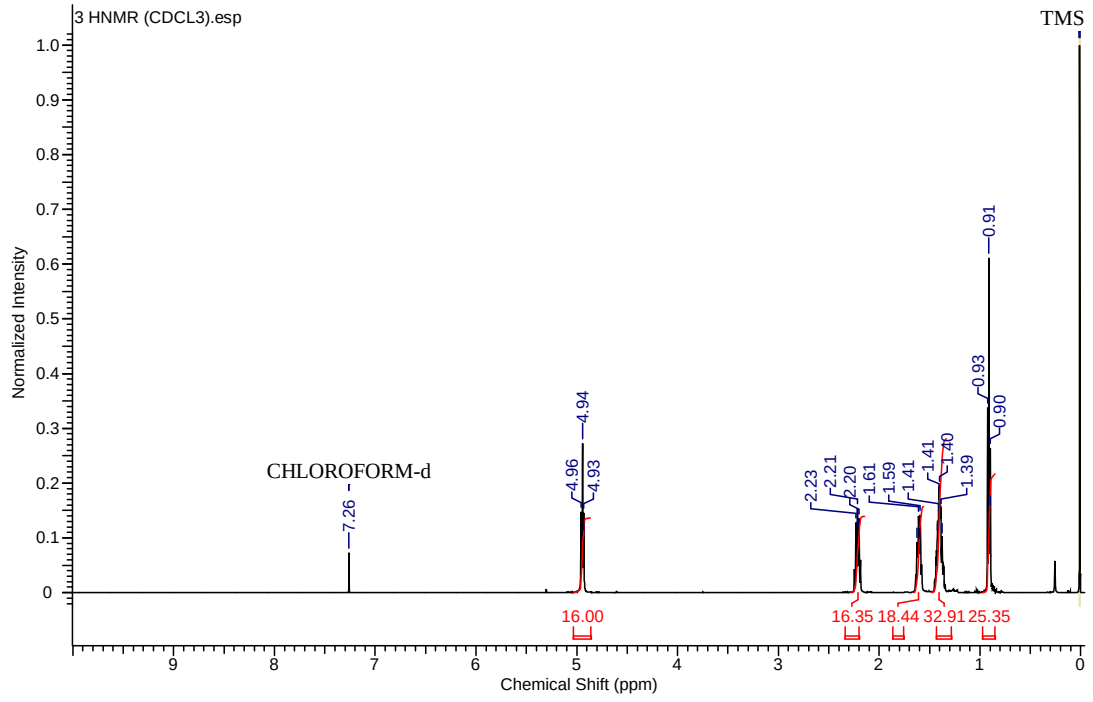
Şekil A.4 : 2 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



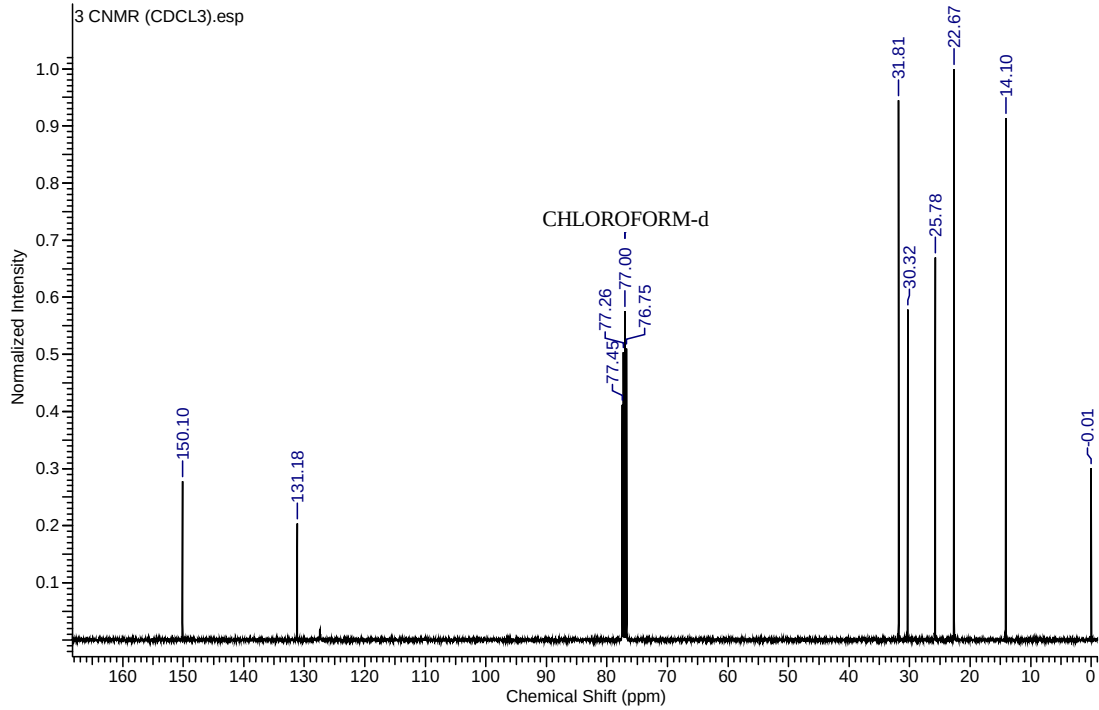
Şekil A.5 : 2 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (MeOH).



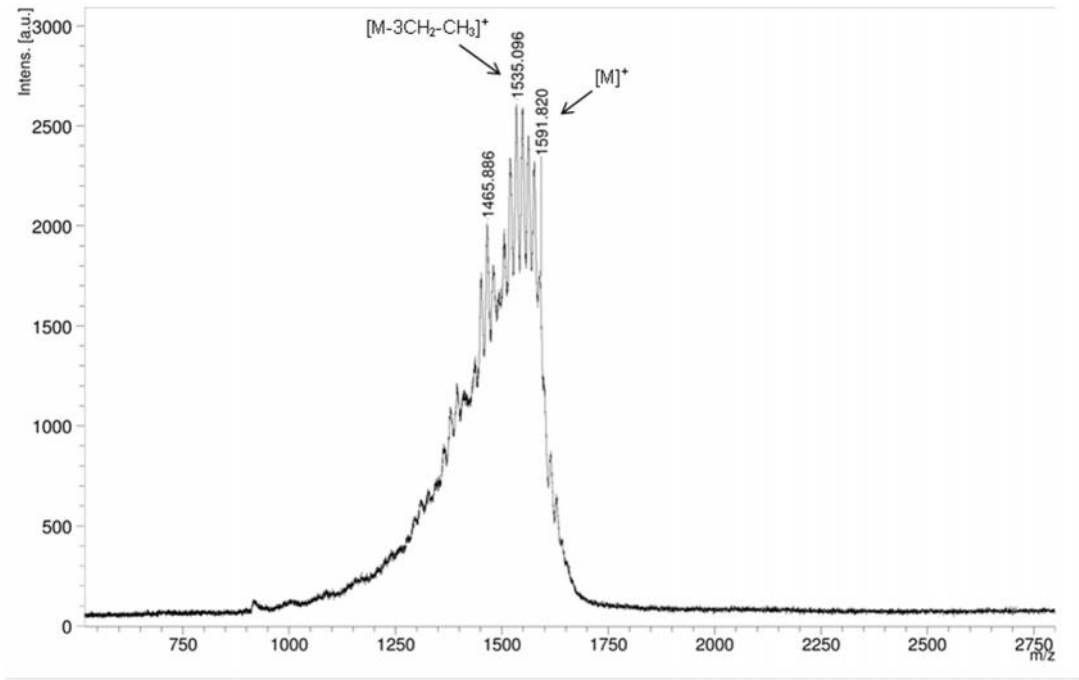
Şekil A.6 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



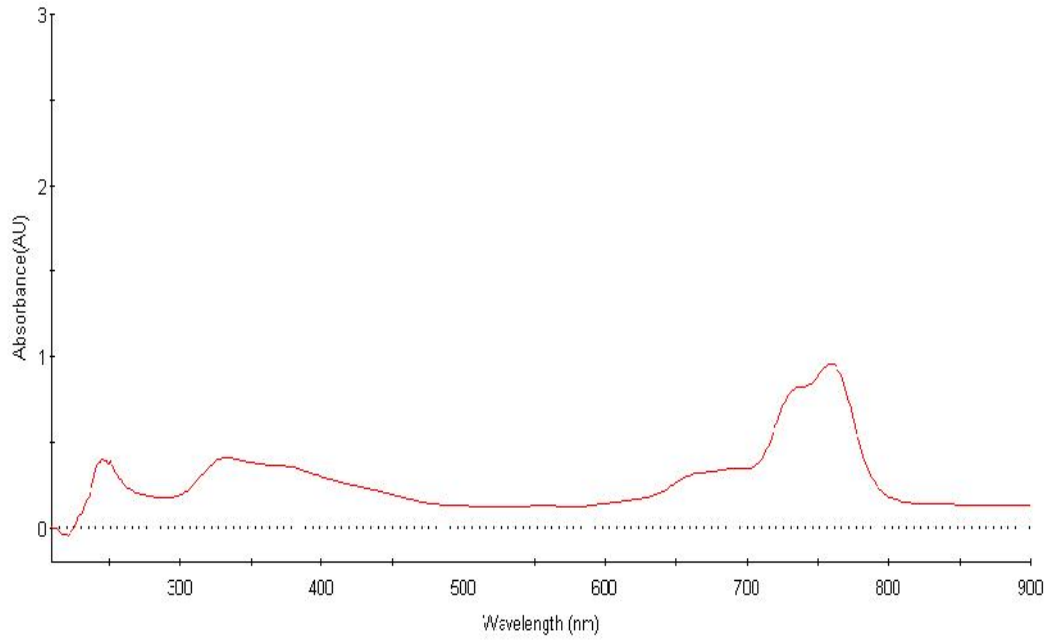
Şekil A.7 : 3 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



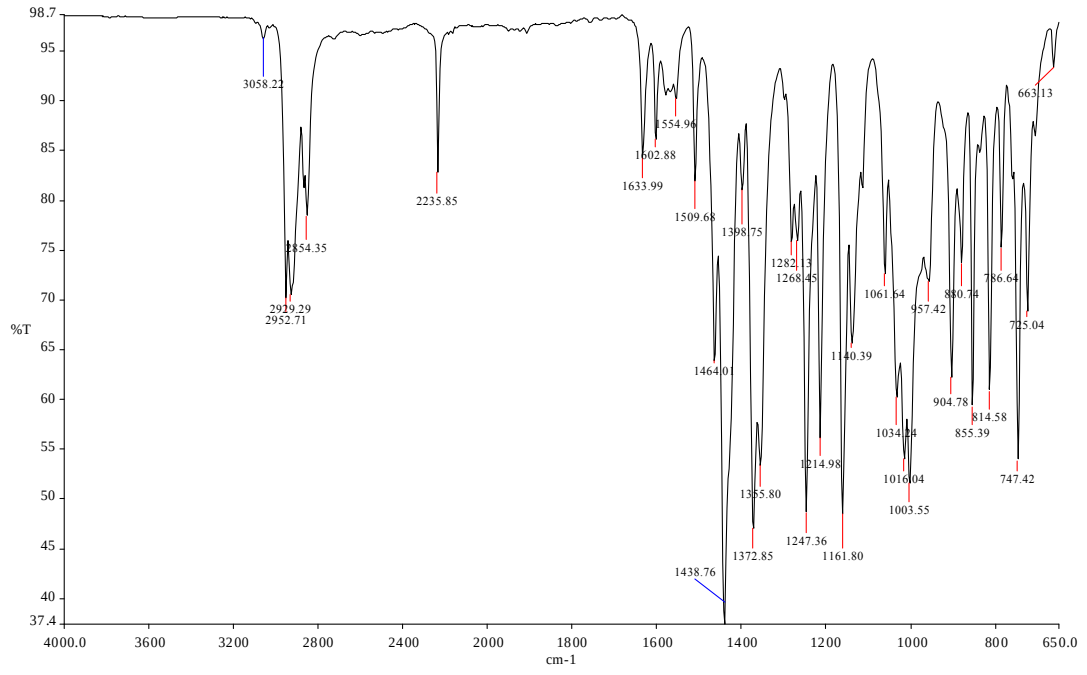
Şekil A.8 : 3 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).



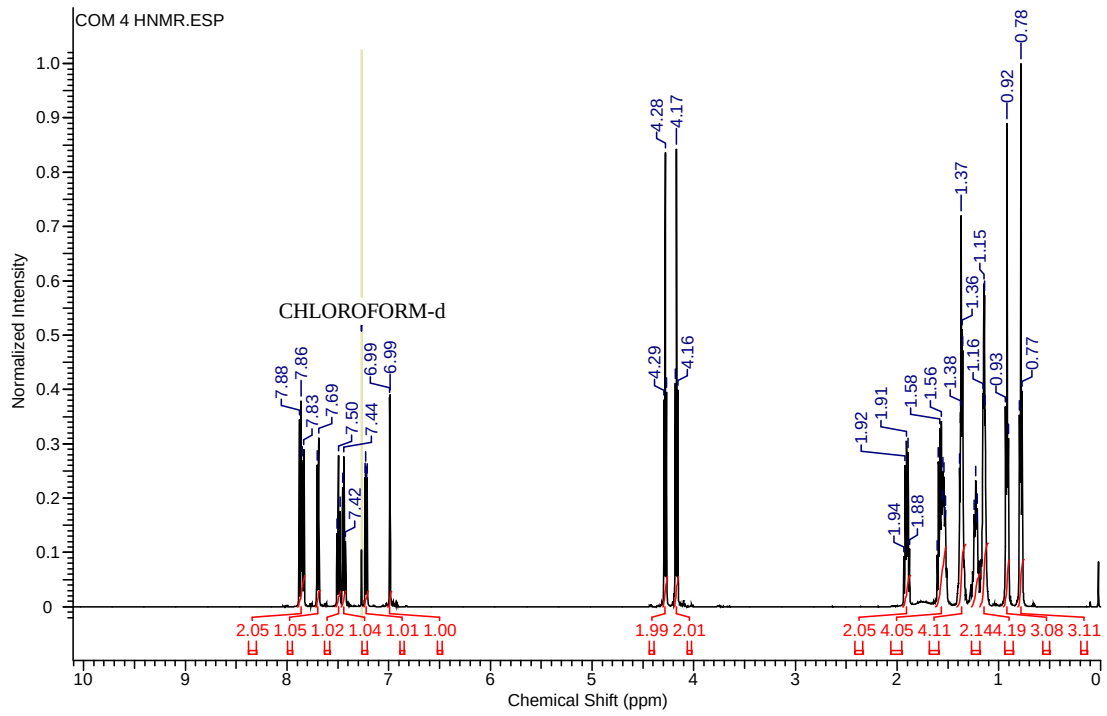
Şekil A.9 : 3 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



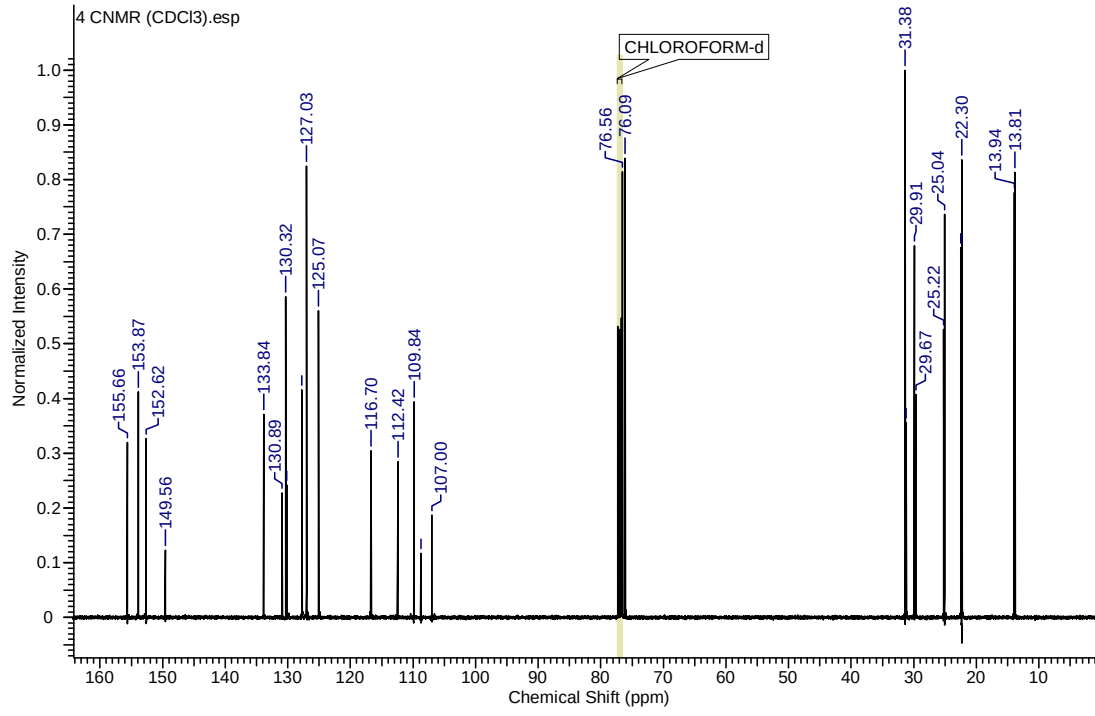
Şekil A.10 : 3 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$).



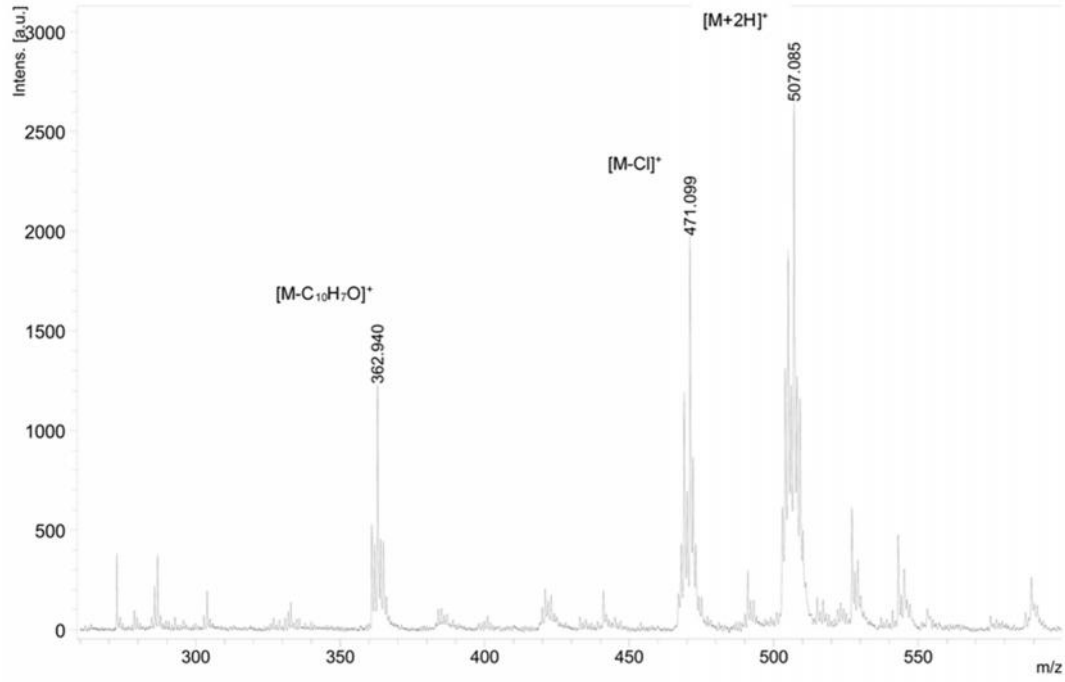
Şekil A.11 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



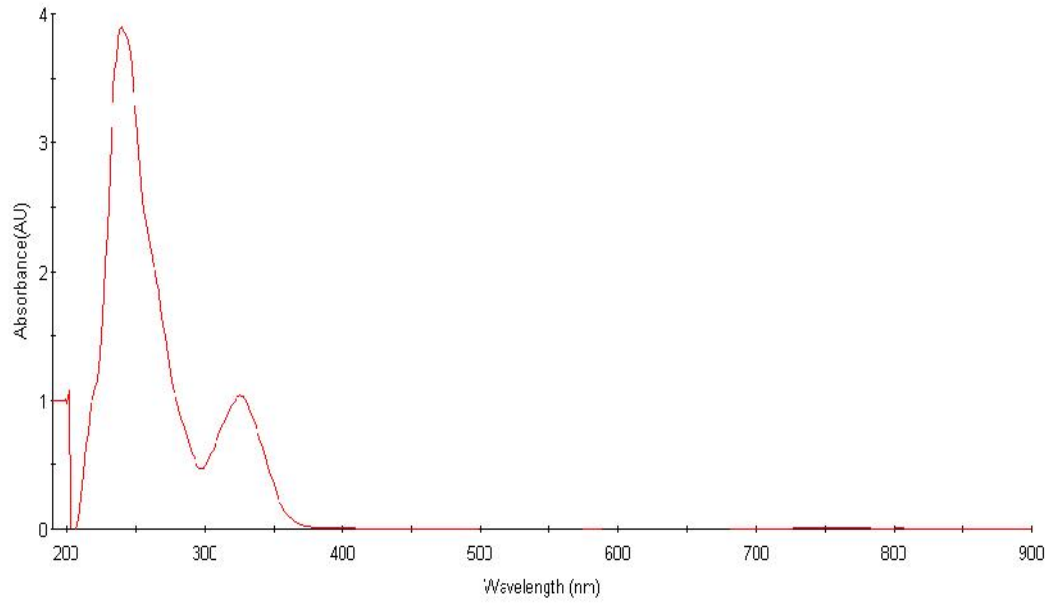
Şekil A.12 : 4 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



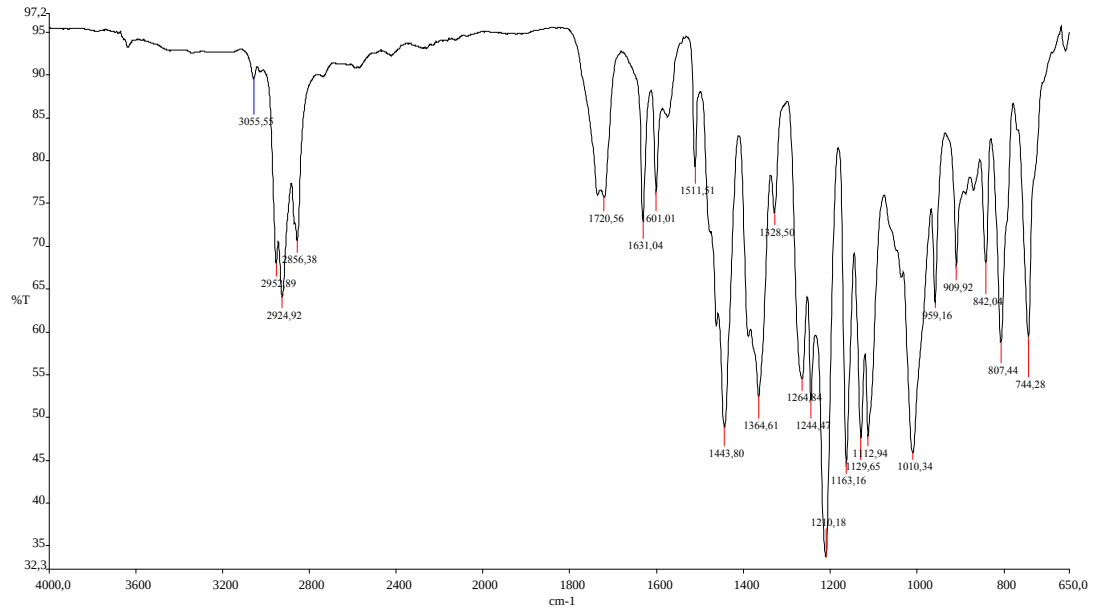
Şekil A.13 : 4 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



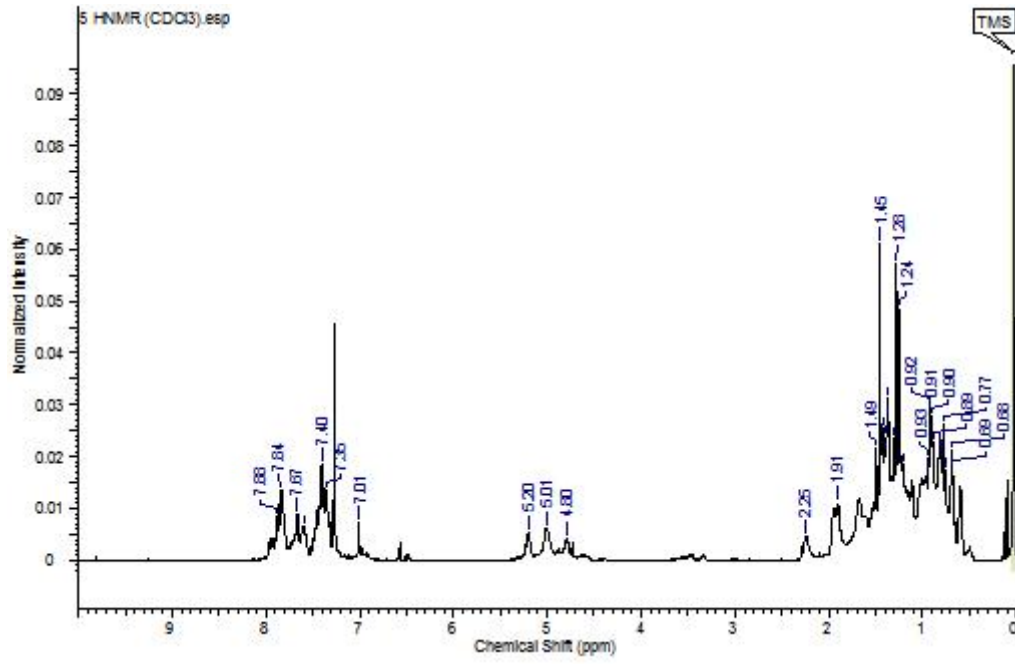
Şekil A.14 : 4 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



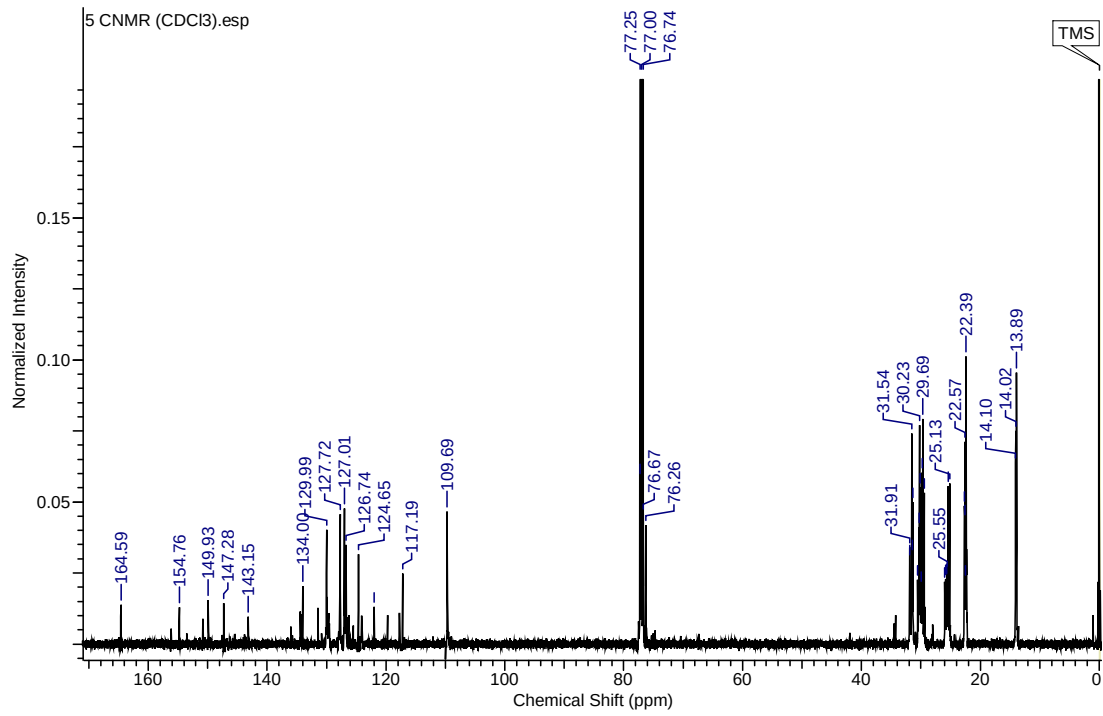
Şekil A.15 : 4 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).



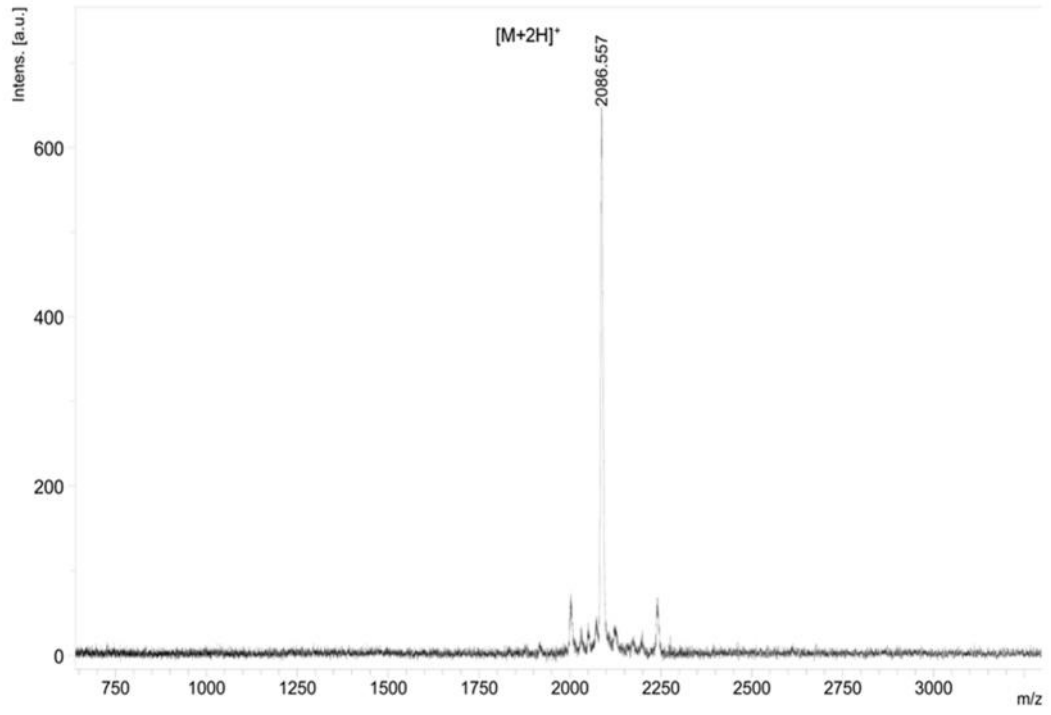
Şekil A.16 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



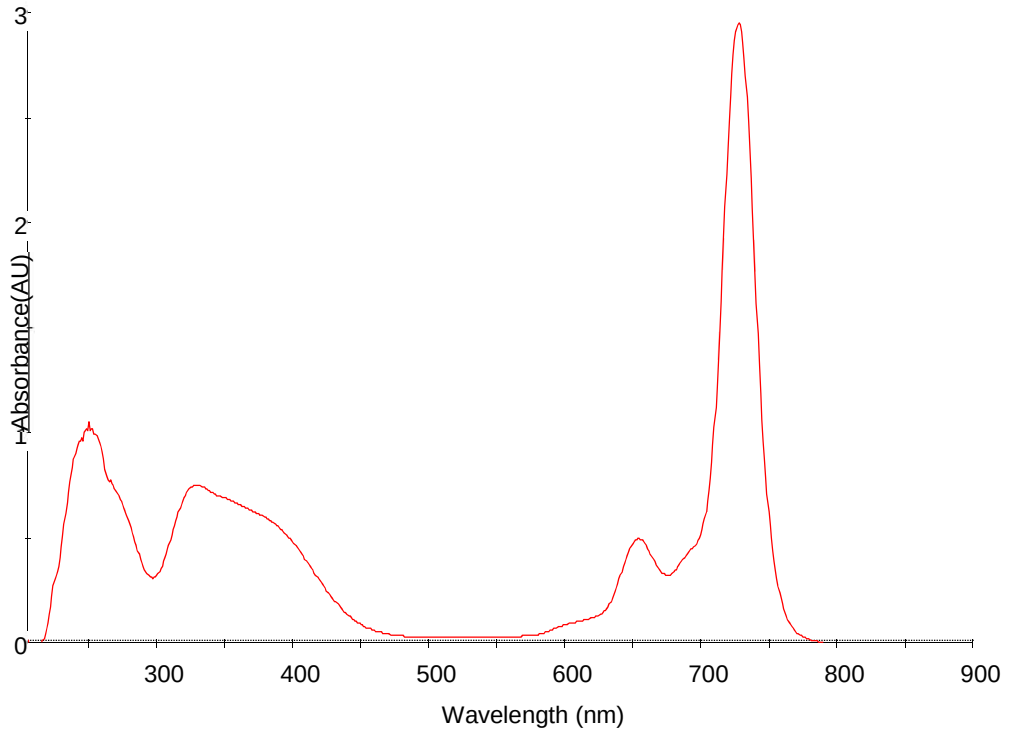
Şekil A.17 : 5 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



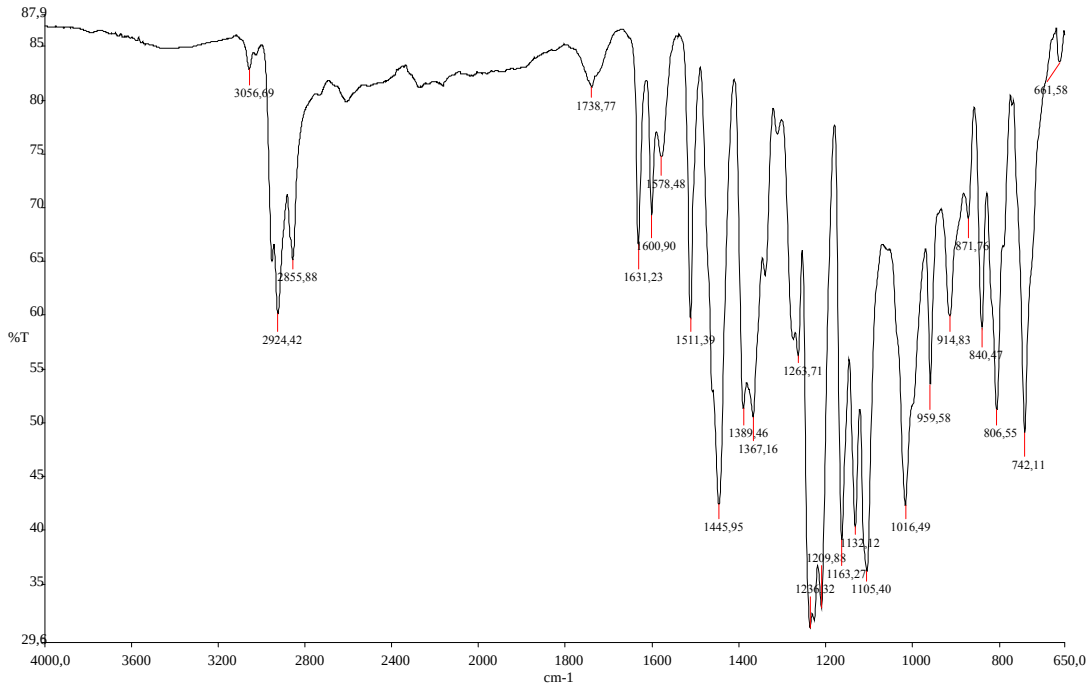
Şekil A.18 : 5 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



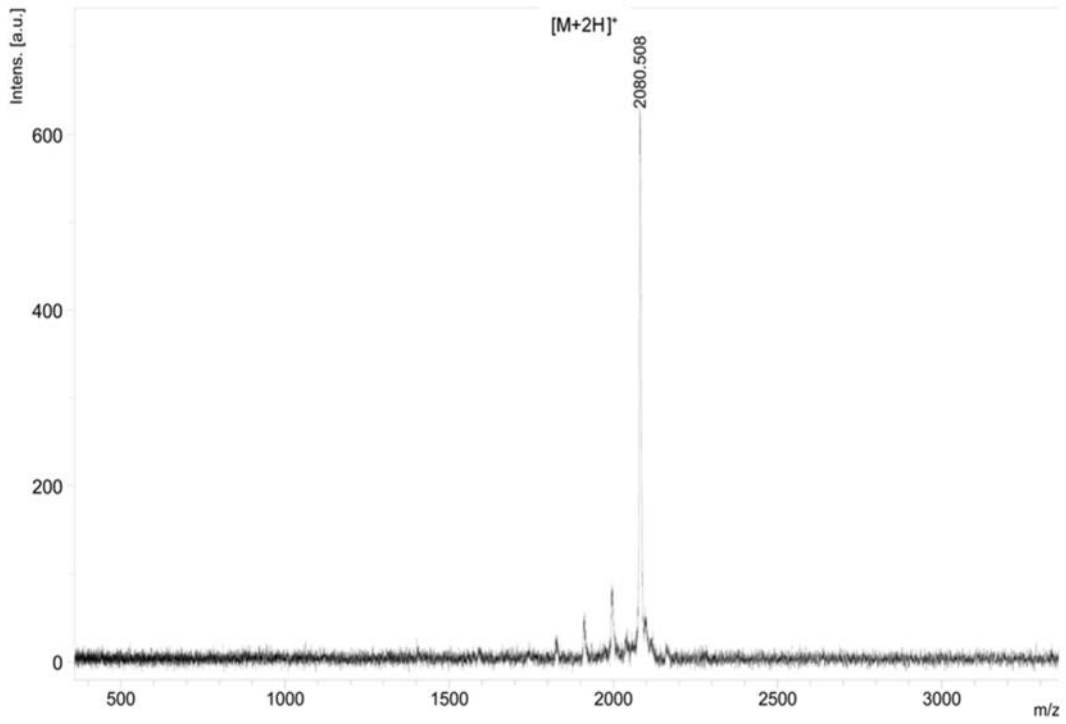
Şekil A.19 : 5 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



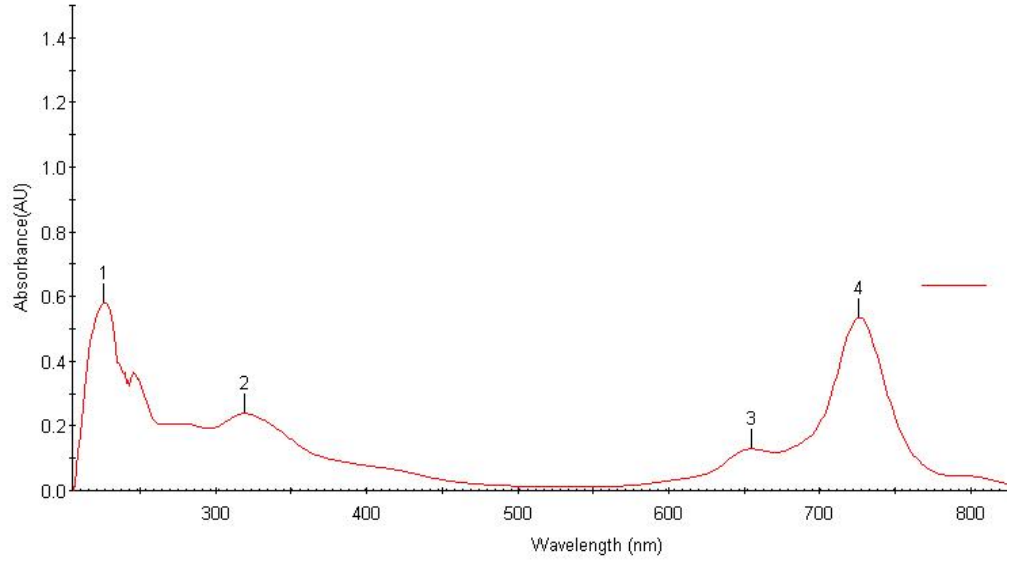
Şekil A.20 : 5 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).



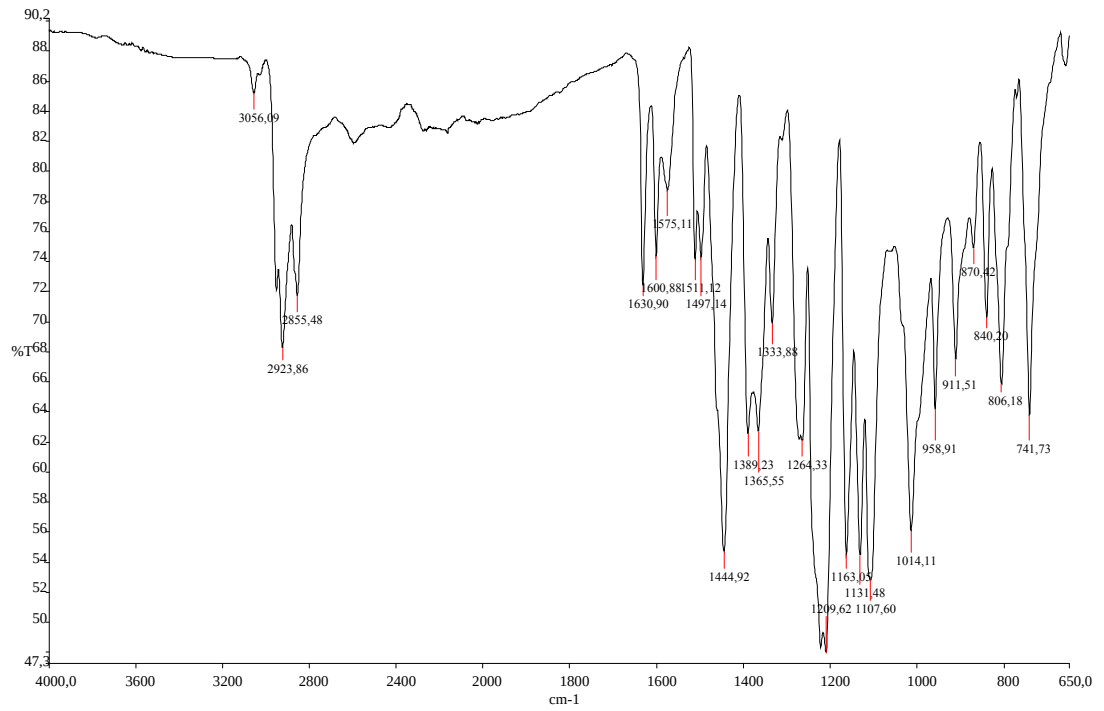
Şekil A.21 : 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



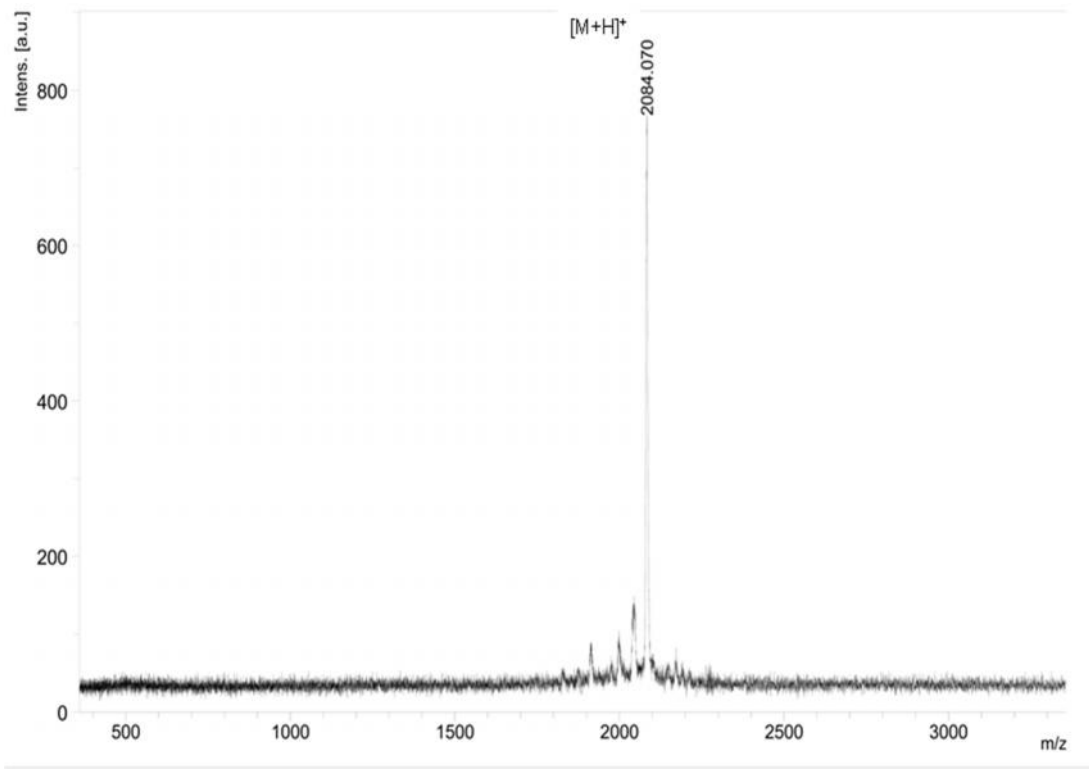
Şekil A.22 : 6 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



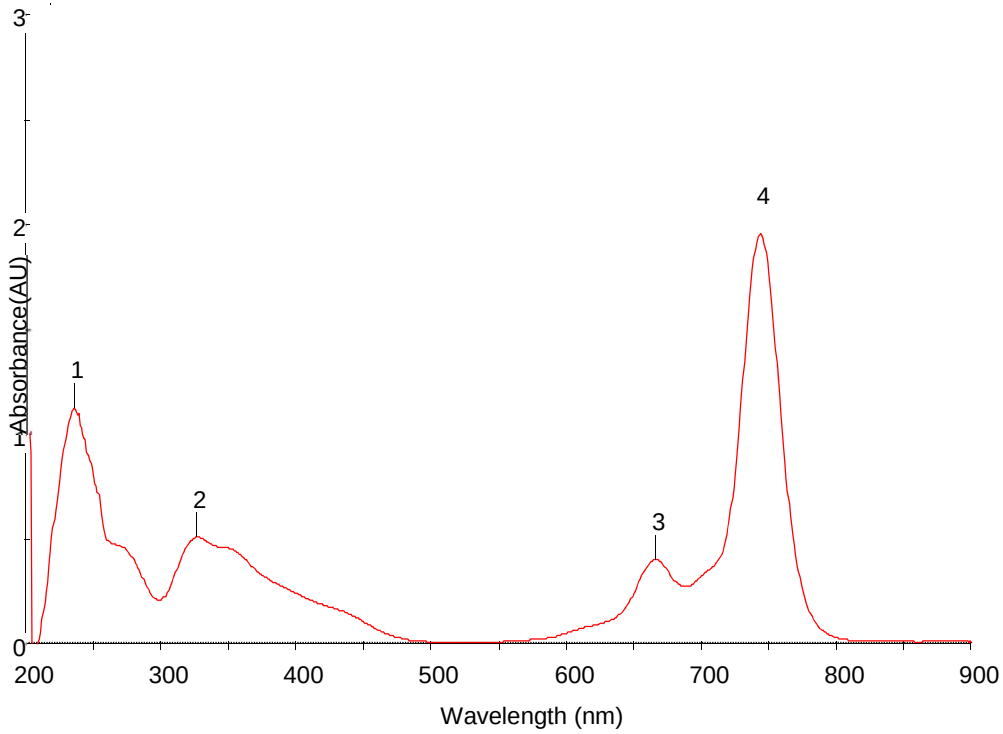
Şekil A.23 : 6 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.



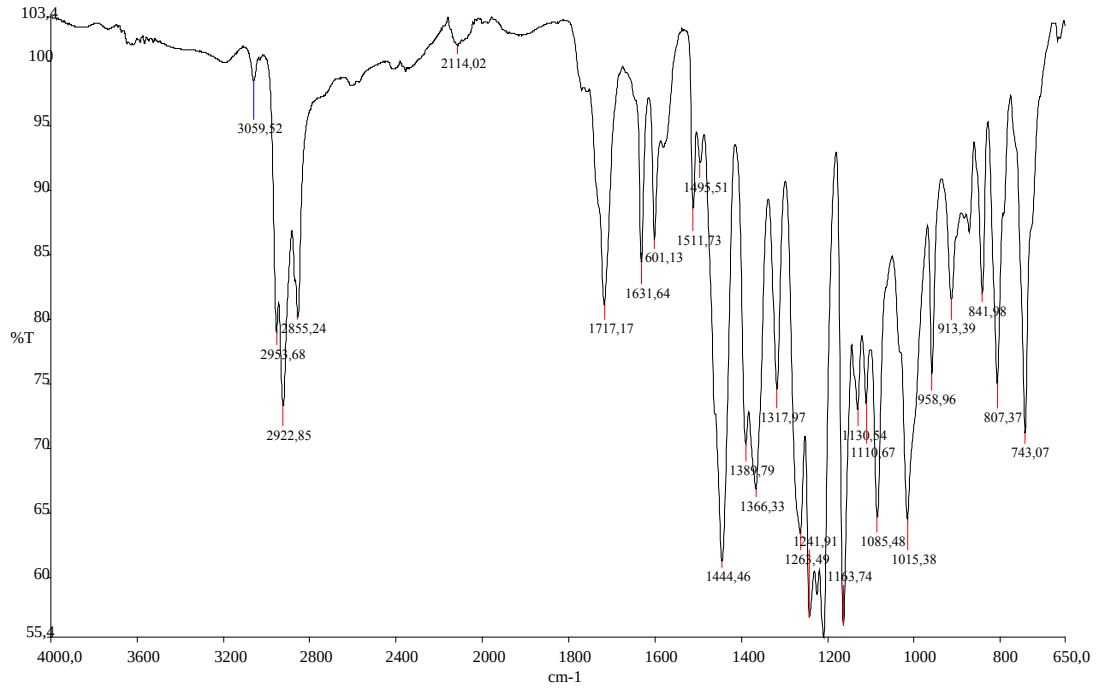
Şekil A.24 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



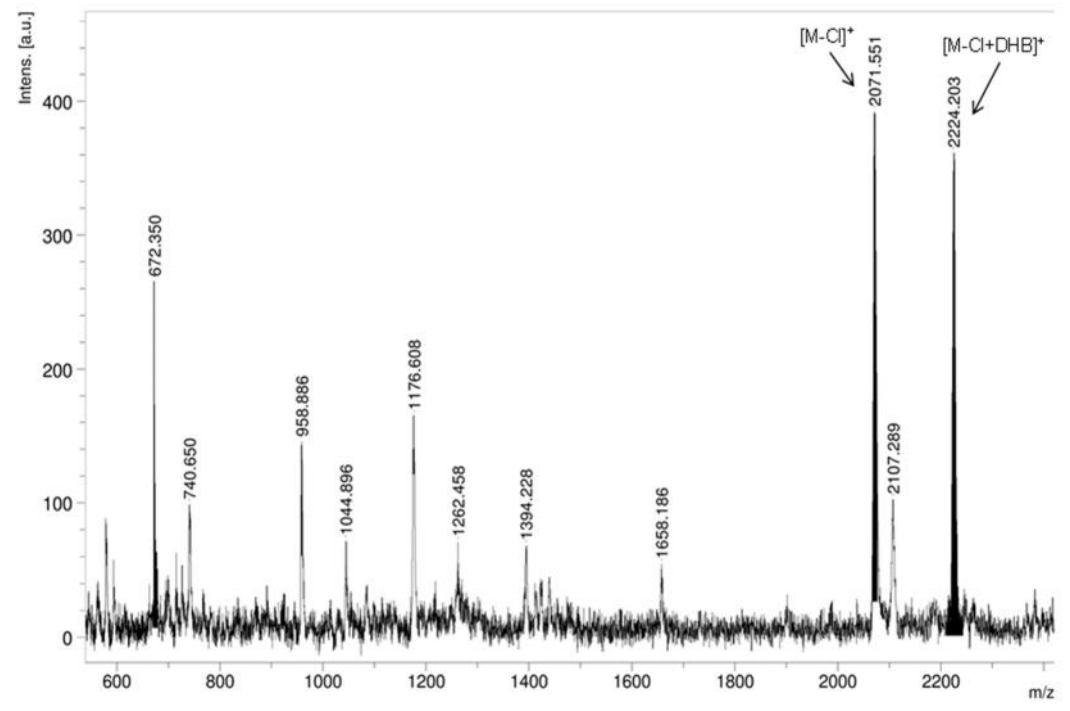
Şekil A.25 : 7 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



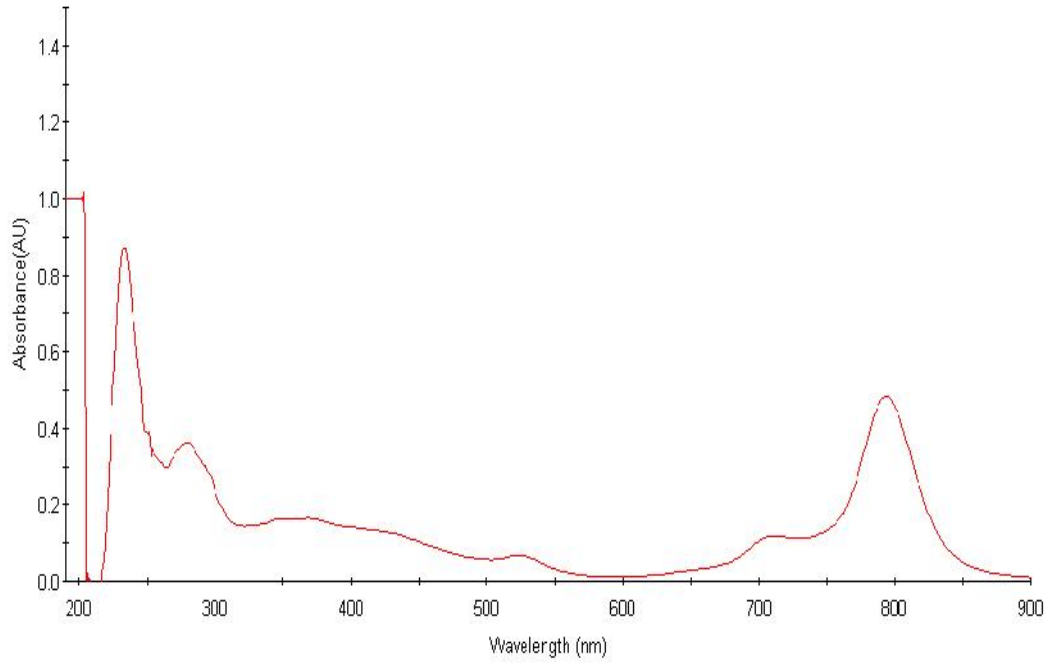
Şekil A.26 : 7 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl_3).



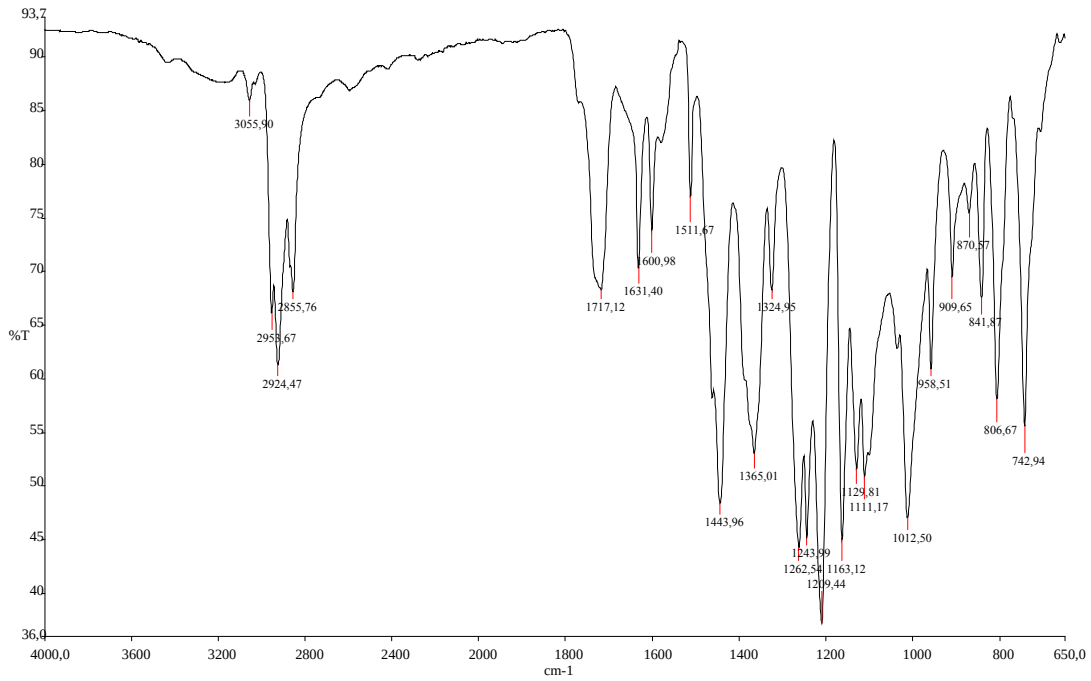
Şekil A.27 : 8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



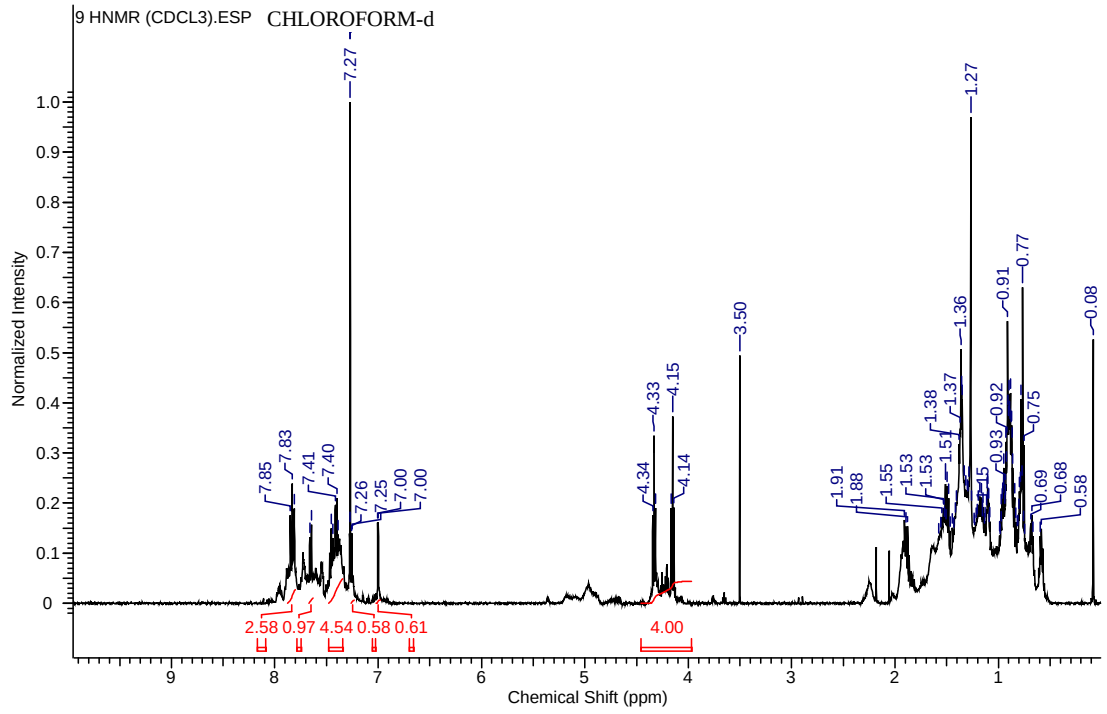
Şekil A.28 : 8 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



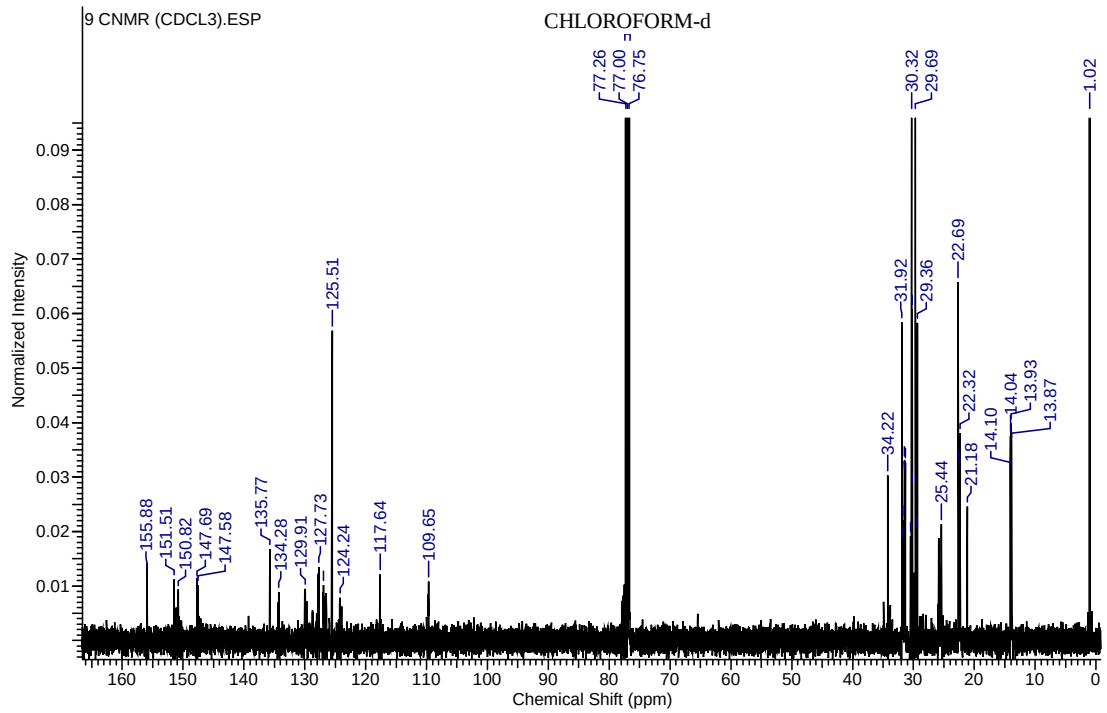
Şekil A.29 : 8 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).



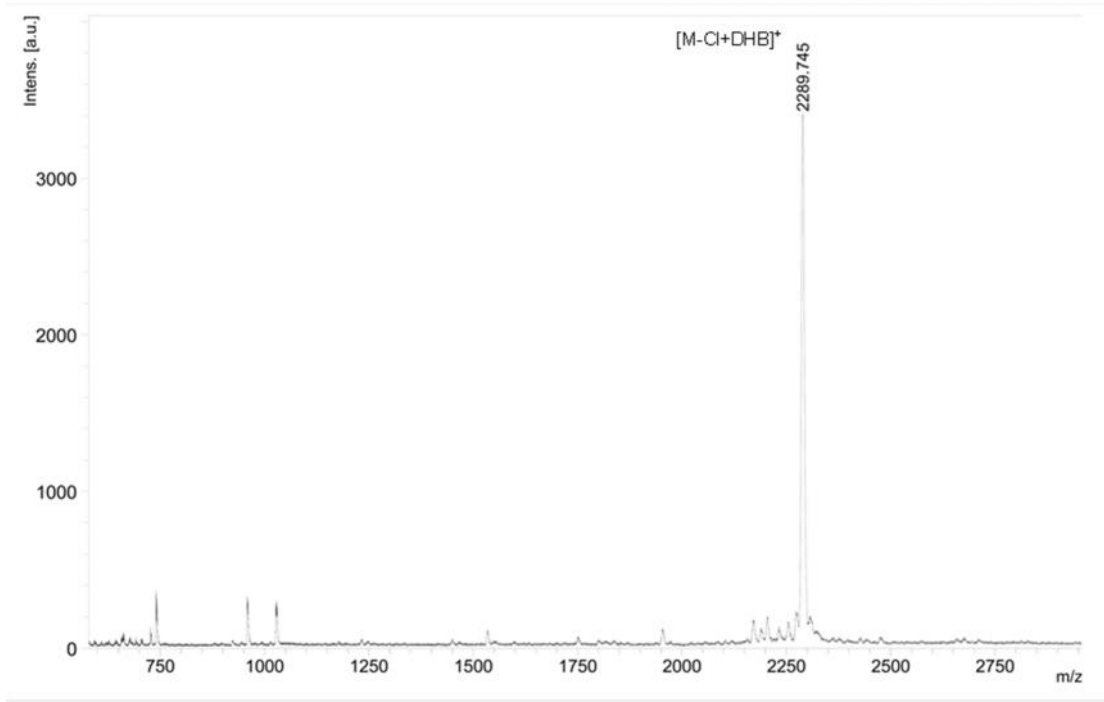
Şekil A.30 : 9 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



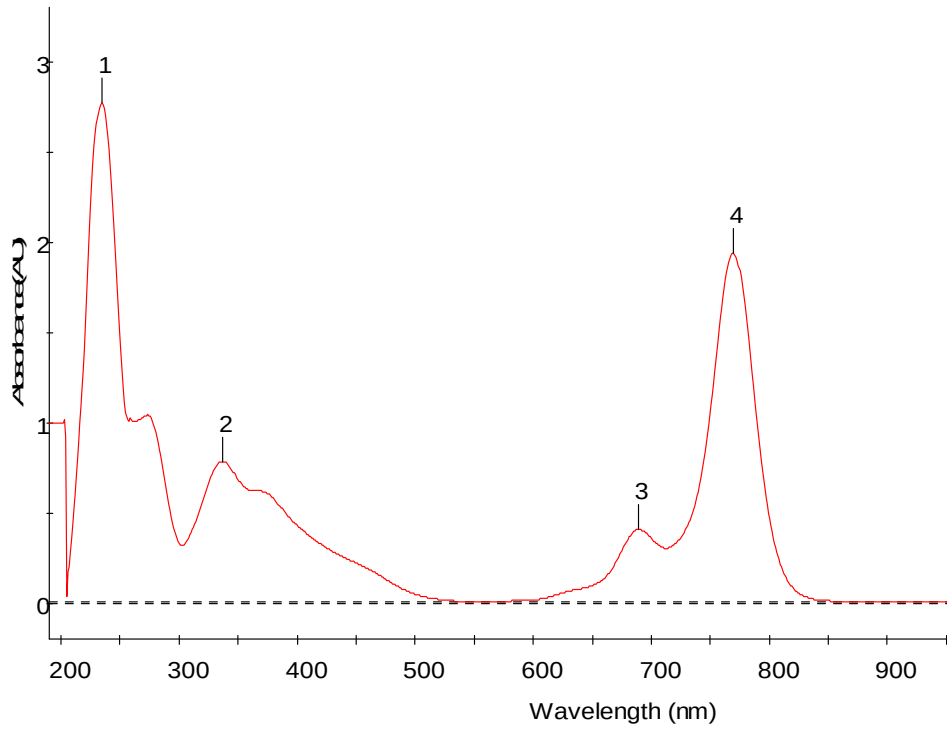
Şekil A.31 : 9 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



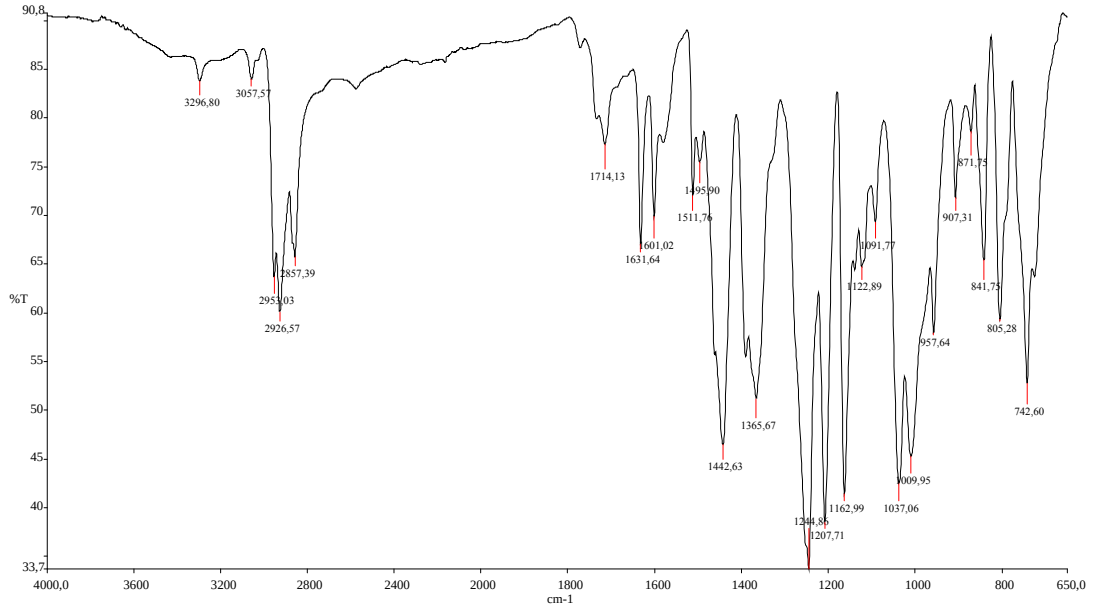
Şekil A.32 : 9 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



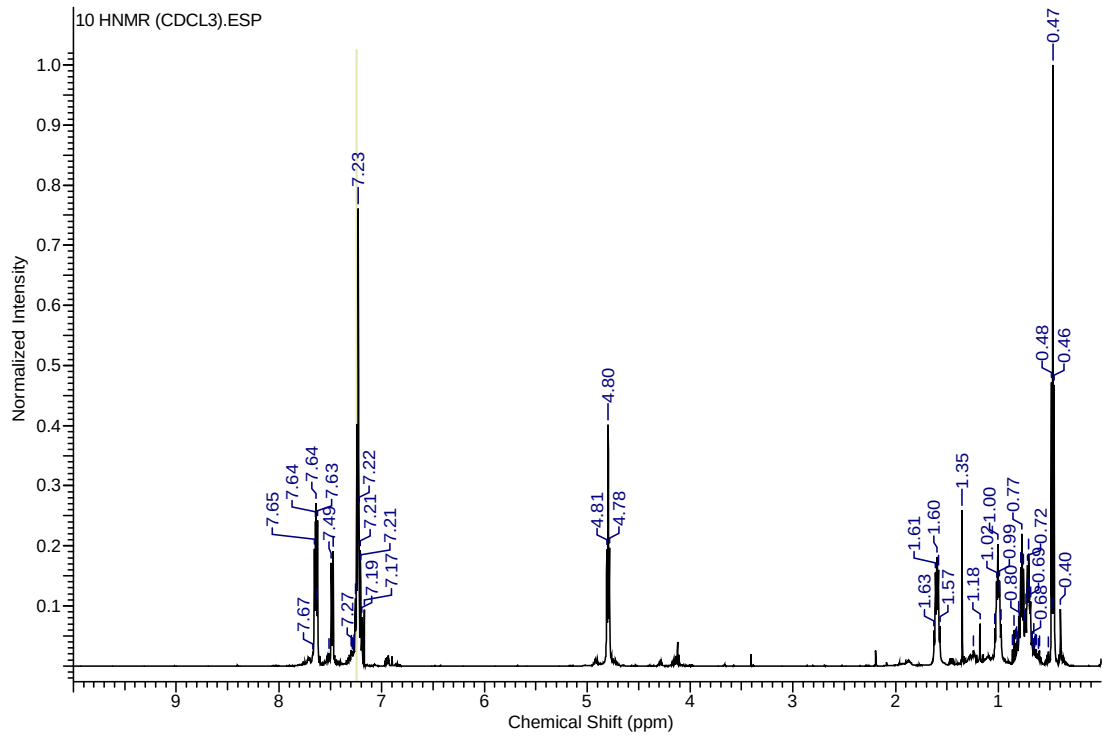
Şekil A.33 : 9 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



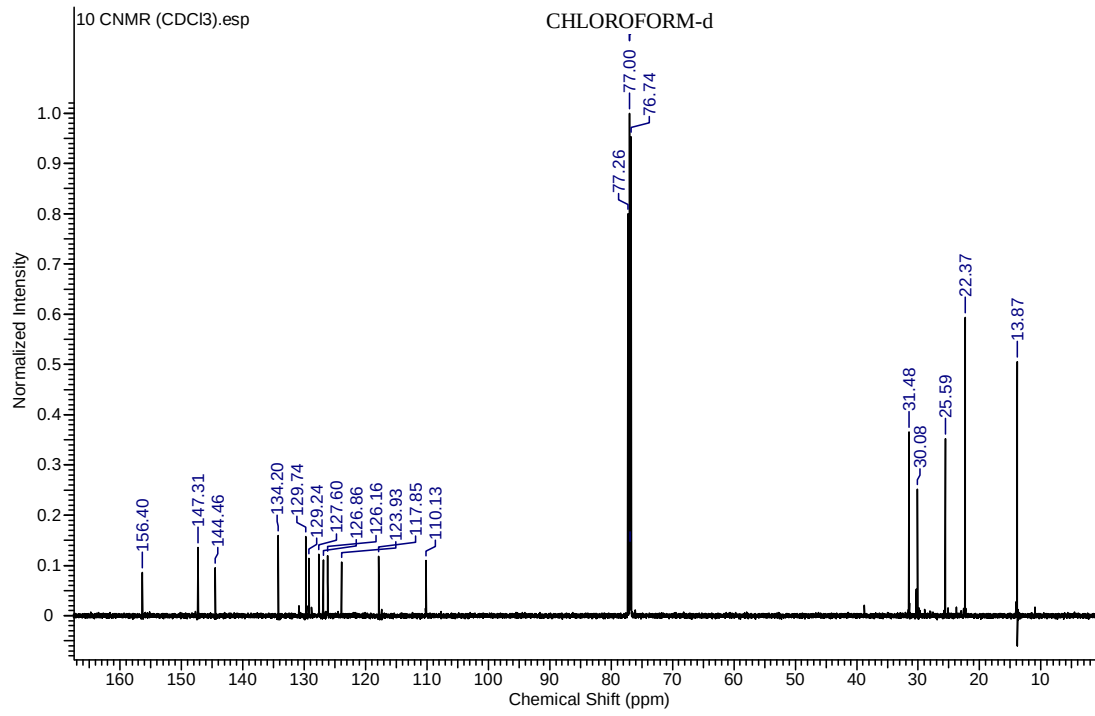
Şekil A.34 : 9 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).



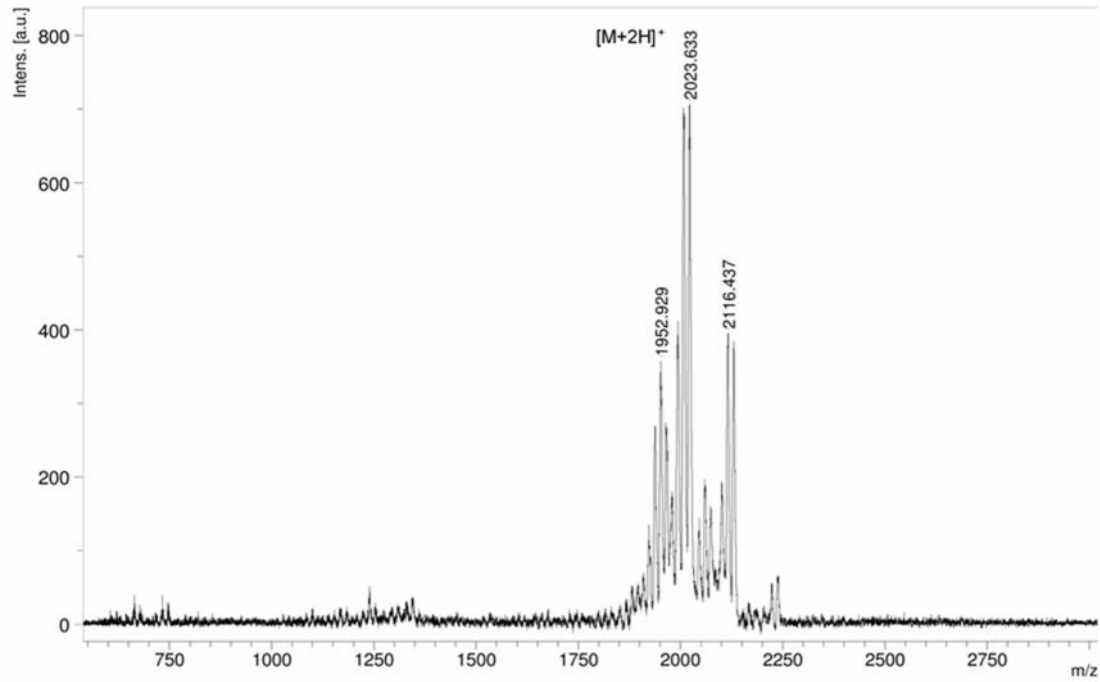
Şekil A.35 : 10 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



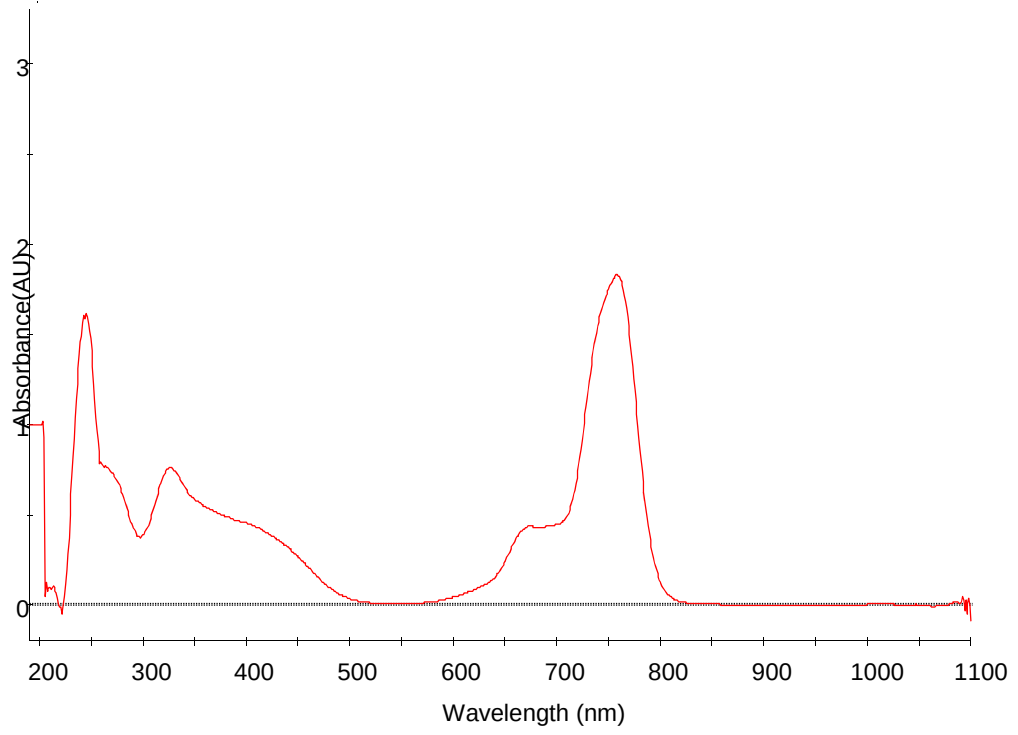
Şekil A.36 : 10 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



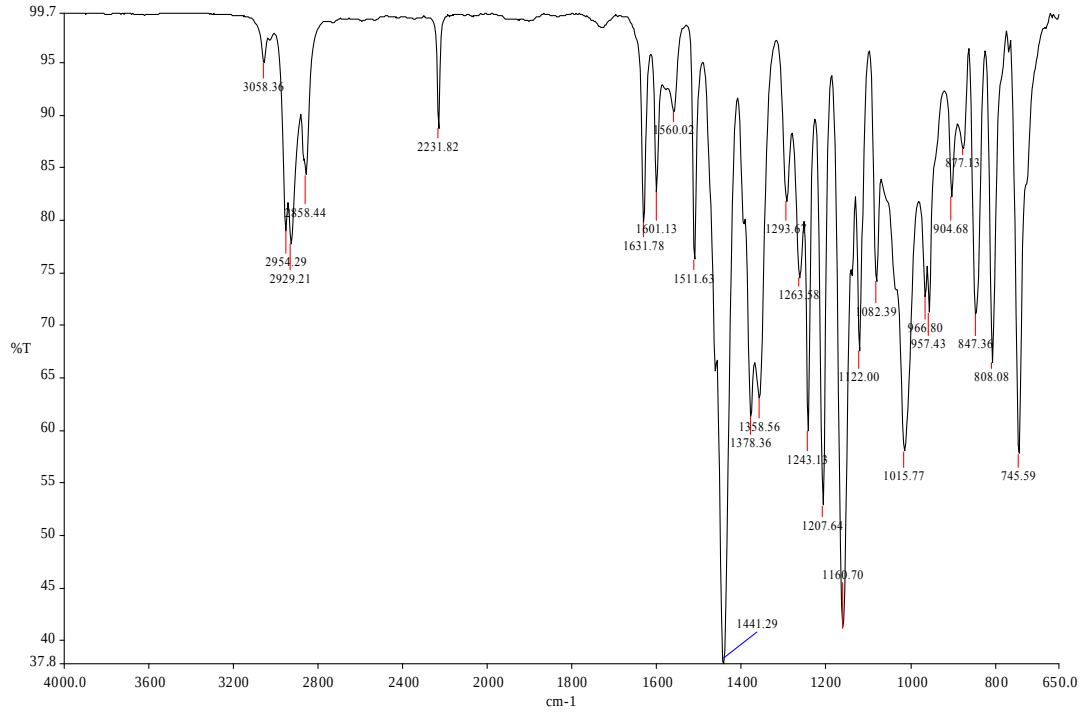
Şekil A.37 : 10 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



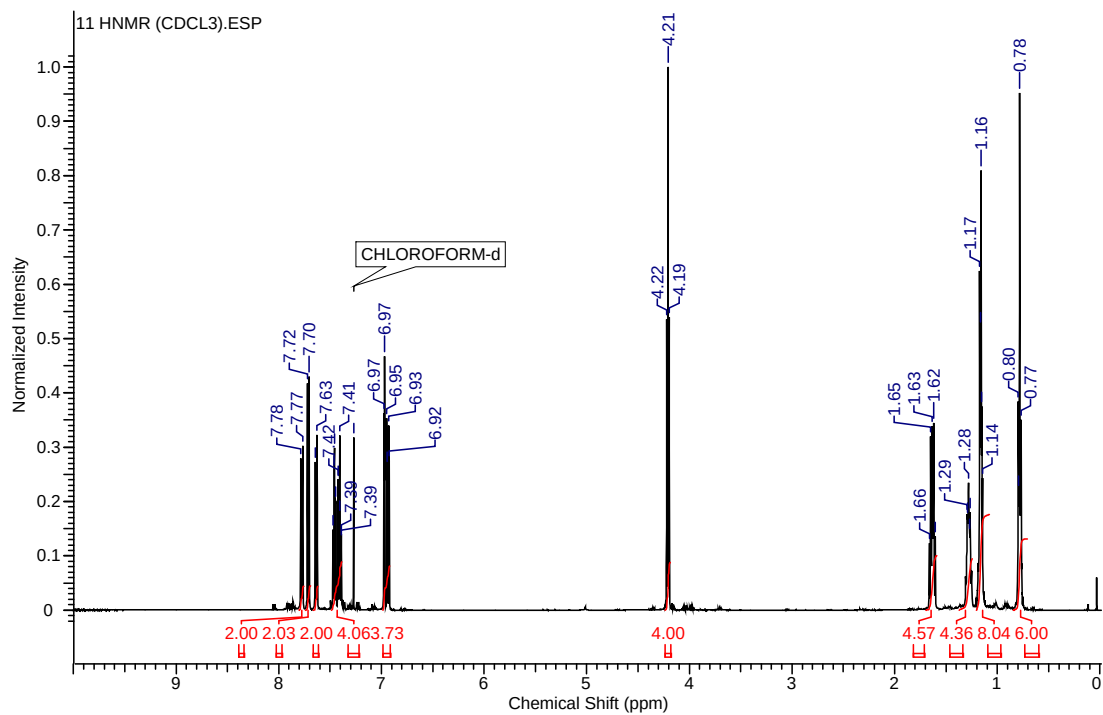
Şekil A.38 : 10 bileşiğine ait MALDI-TOF spektrumu.



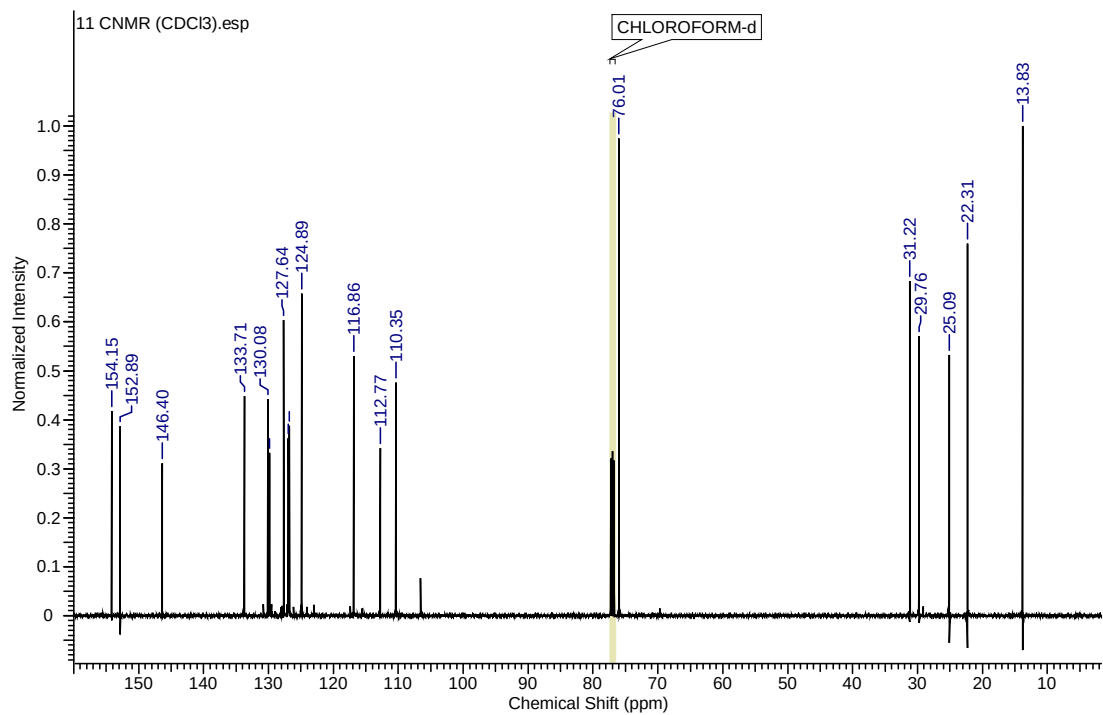
Şekil A.39 : 10 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).



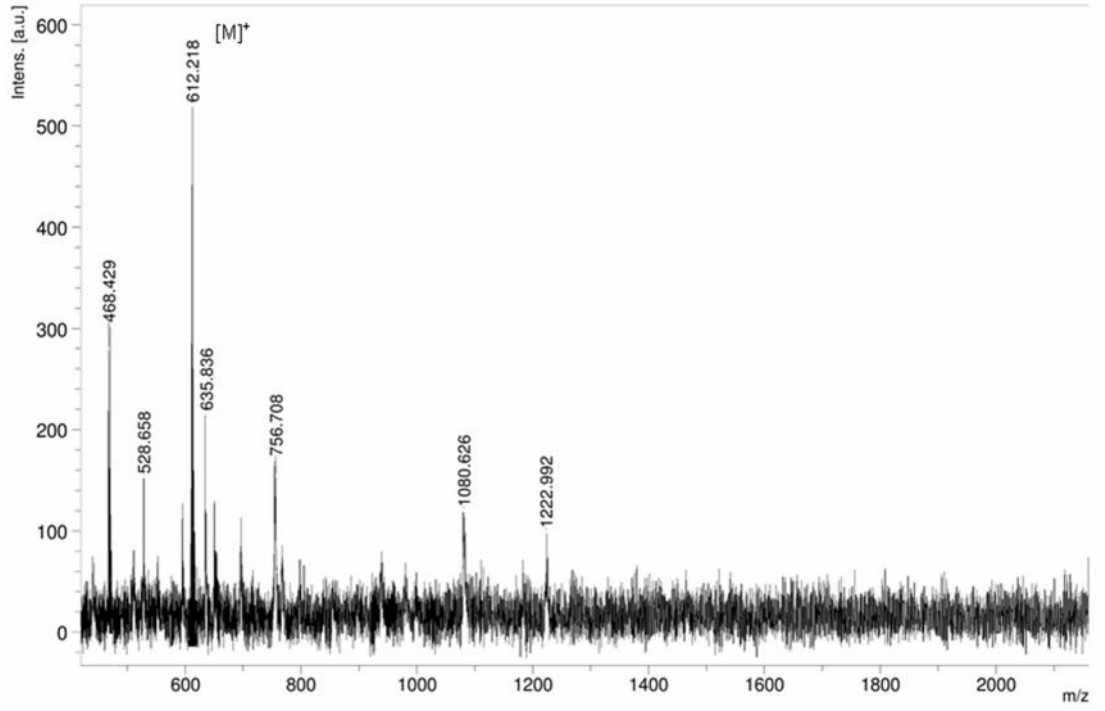
Şekil A.40 : 11 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



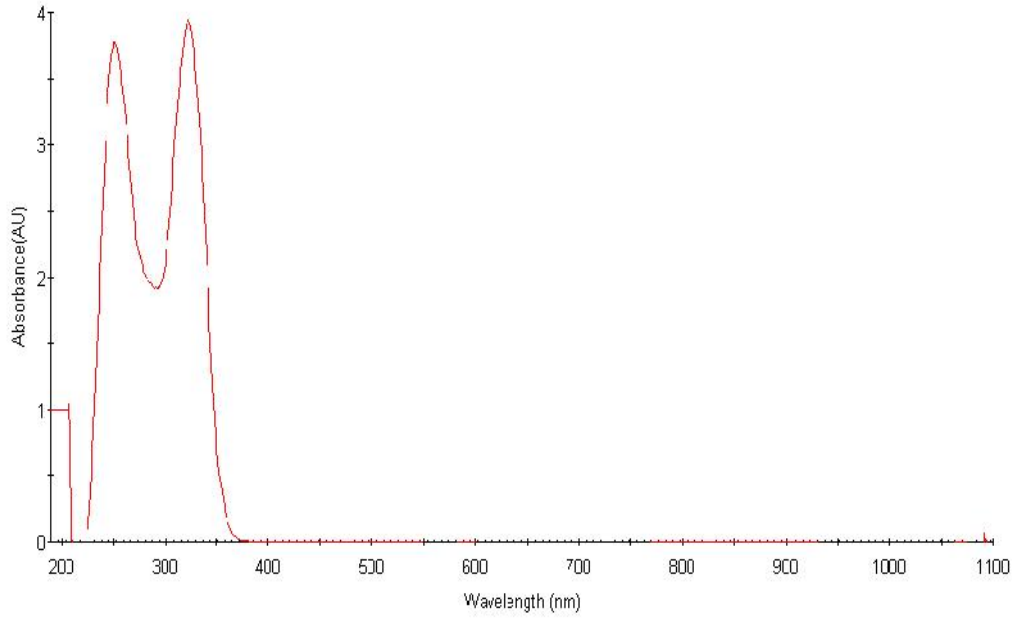
Şekil A.41 : 11 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



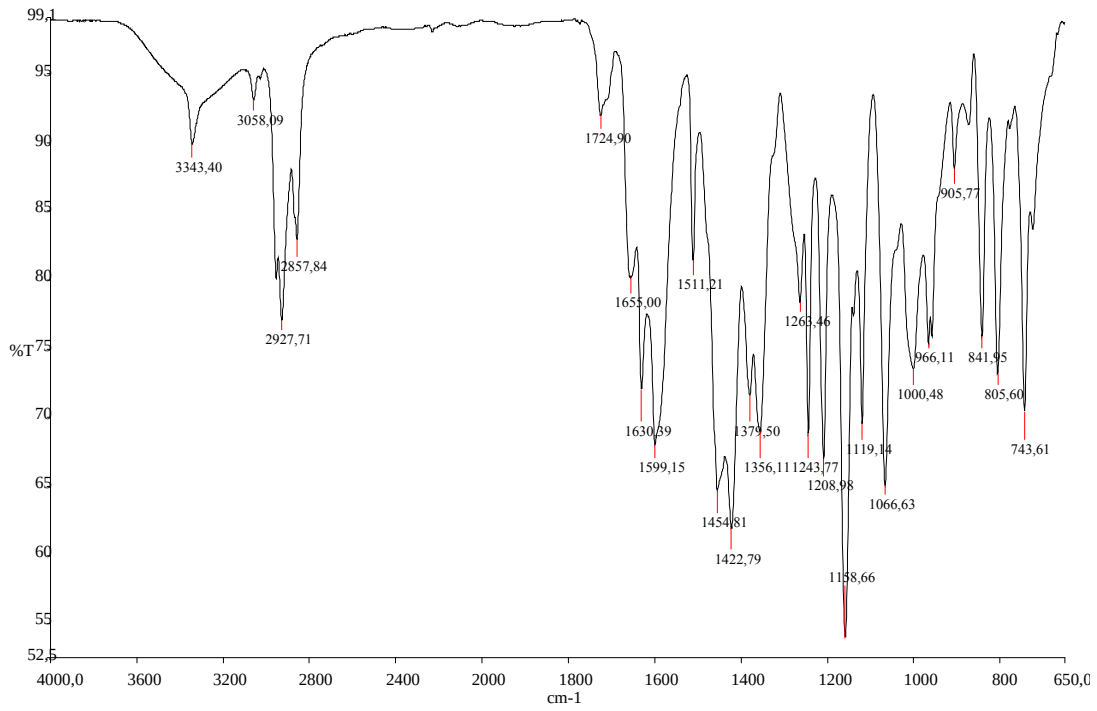
Şekil A.42 : 11 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



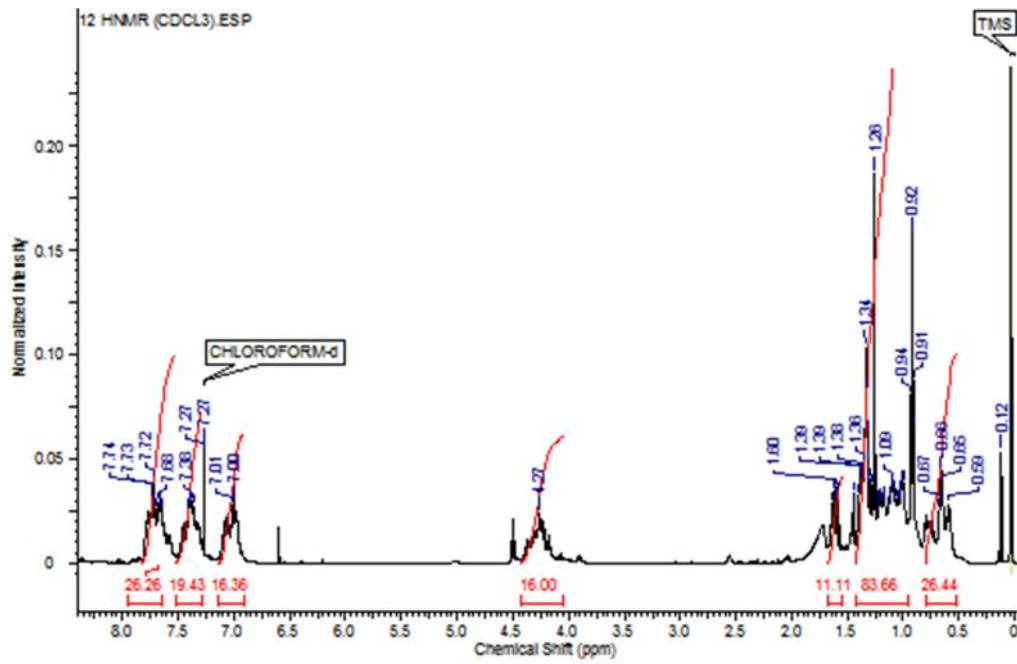
Şekil A.43 : 11 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



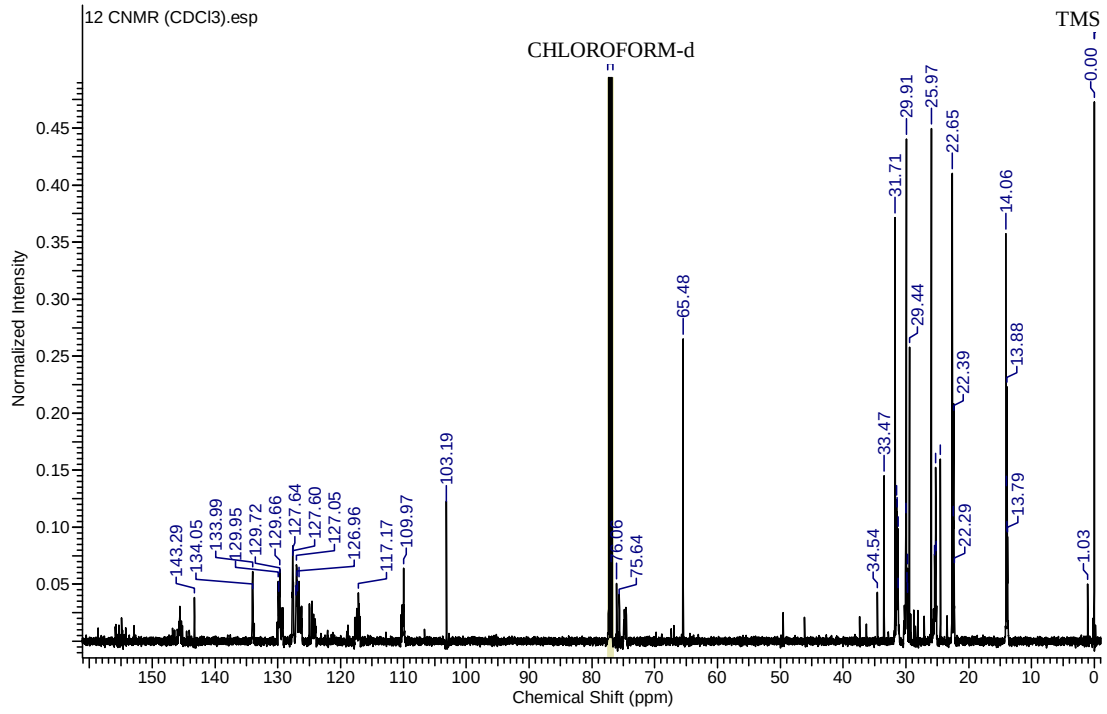
Şekil A.44 : 11 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.



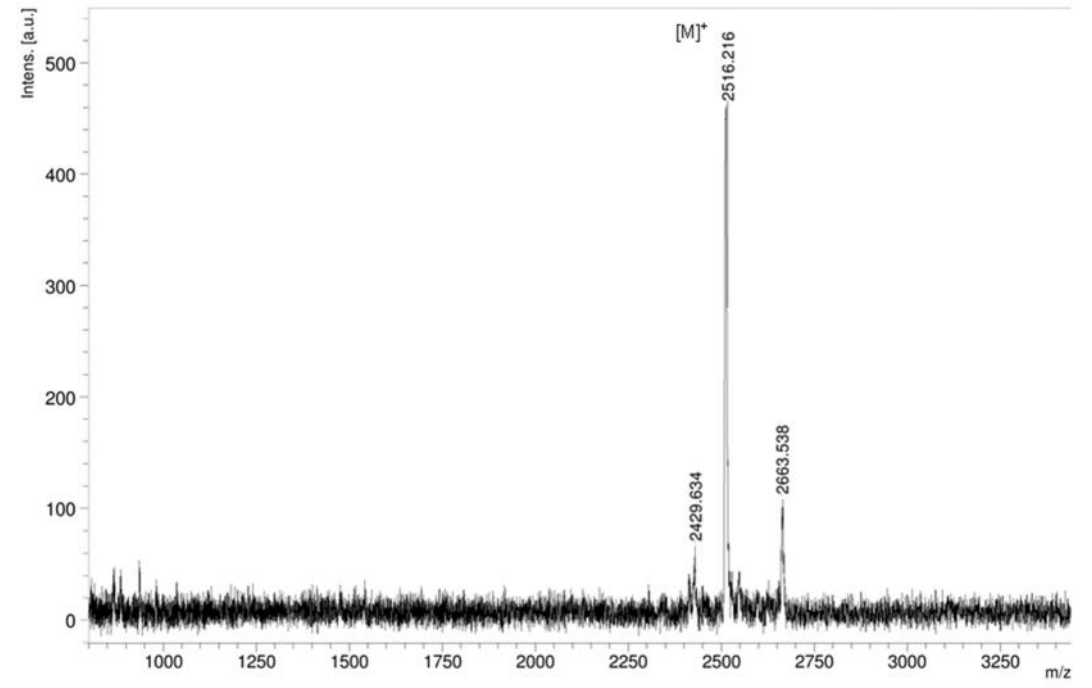
Şekil A.45 : 12 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



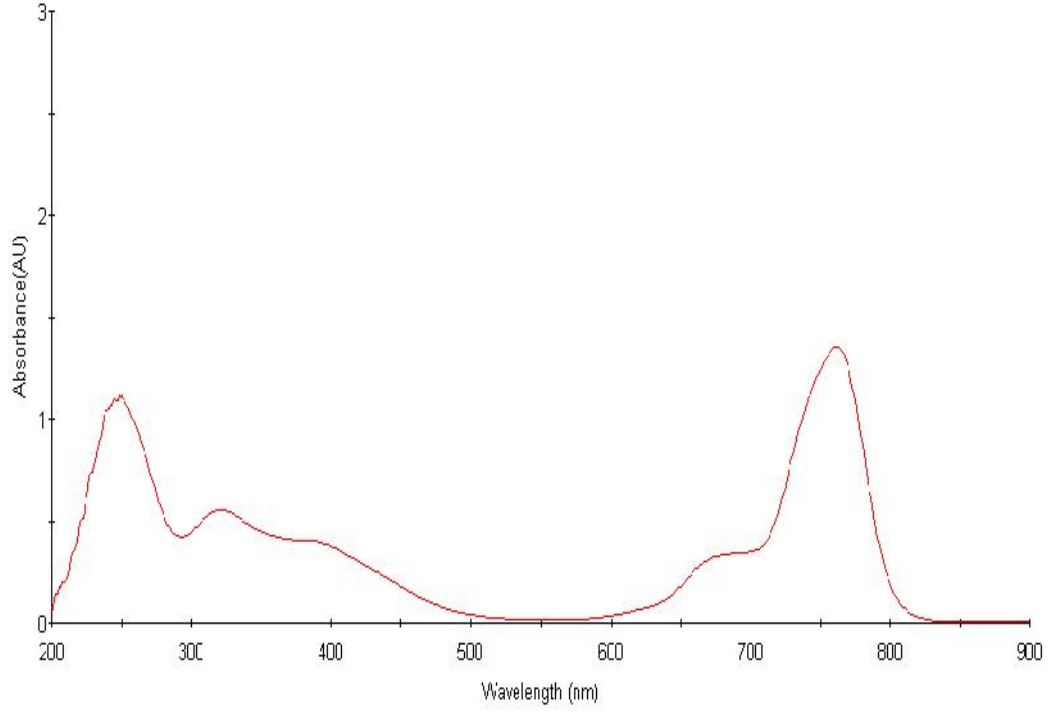
Şekil A.46 : 12 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



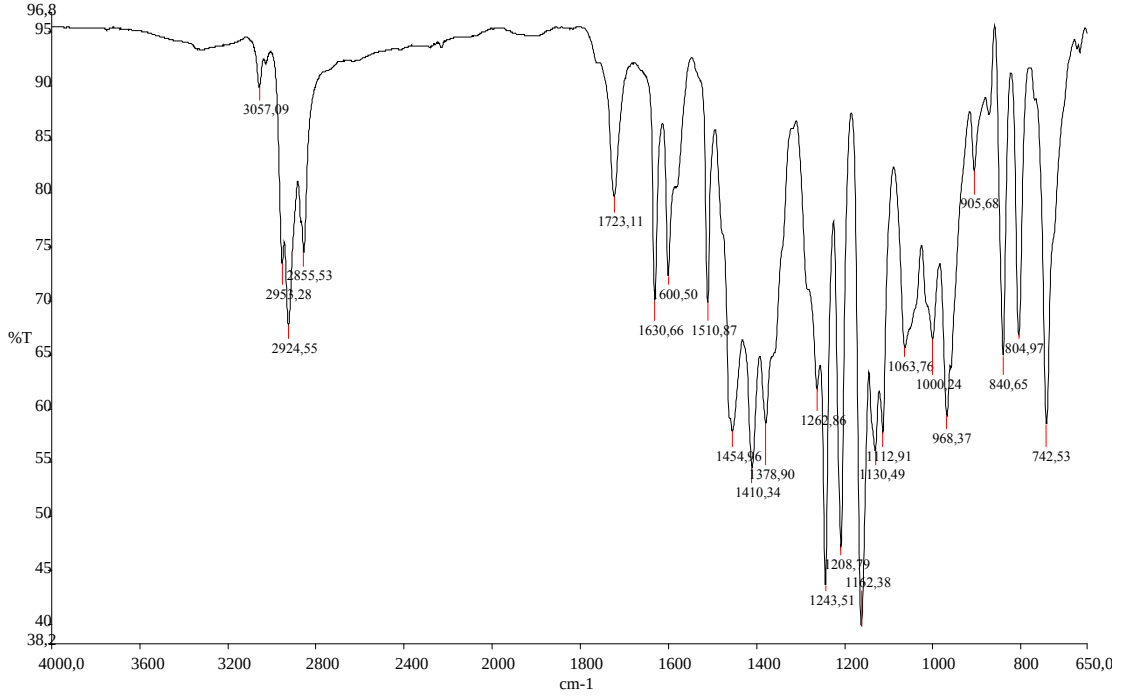
Şekil A.47 : 12 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



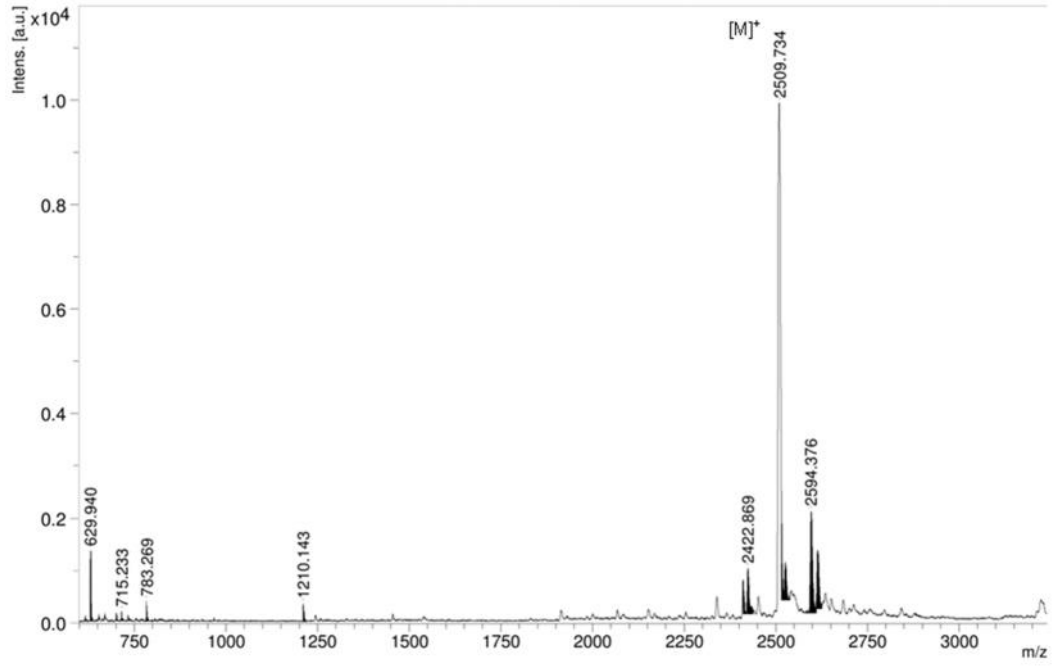
Şekil A.48 : 12 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



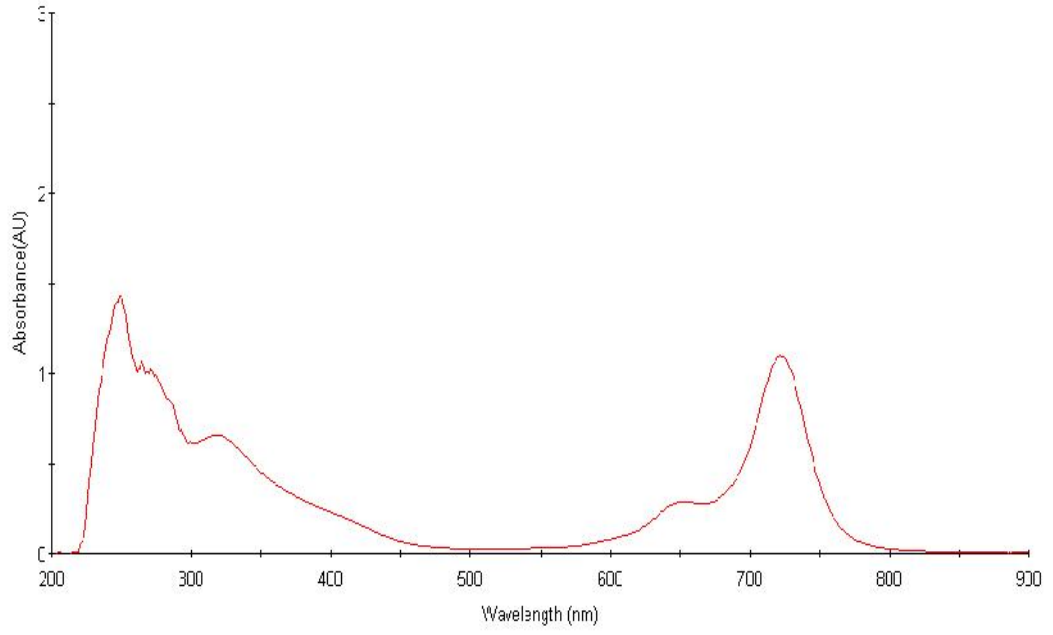
Şekil A.49 : 12 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl₃).



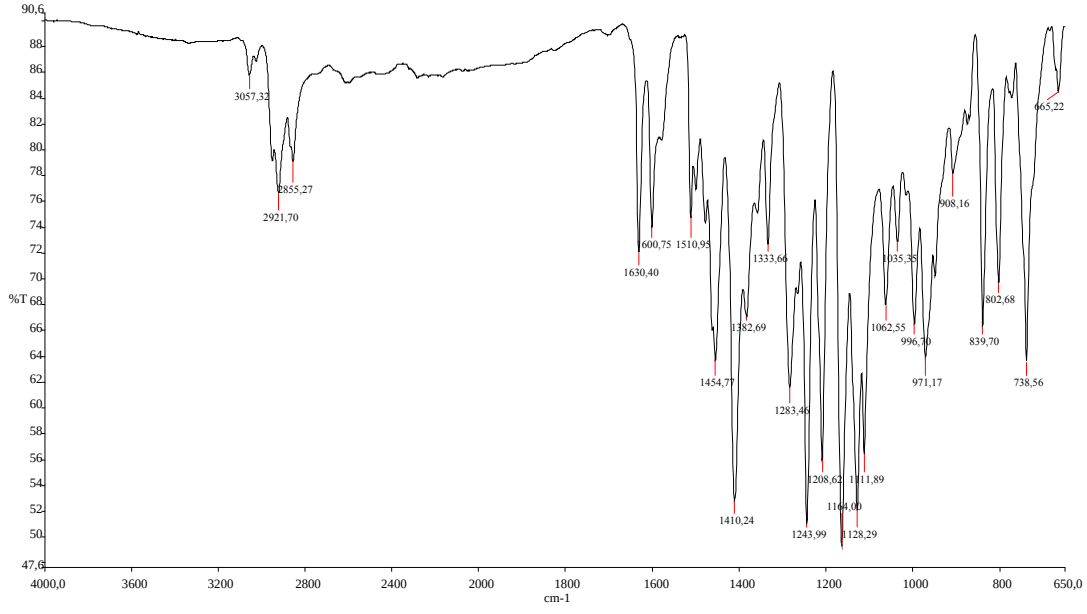
Şekil A.50 : 13 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



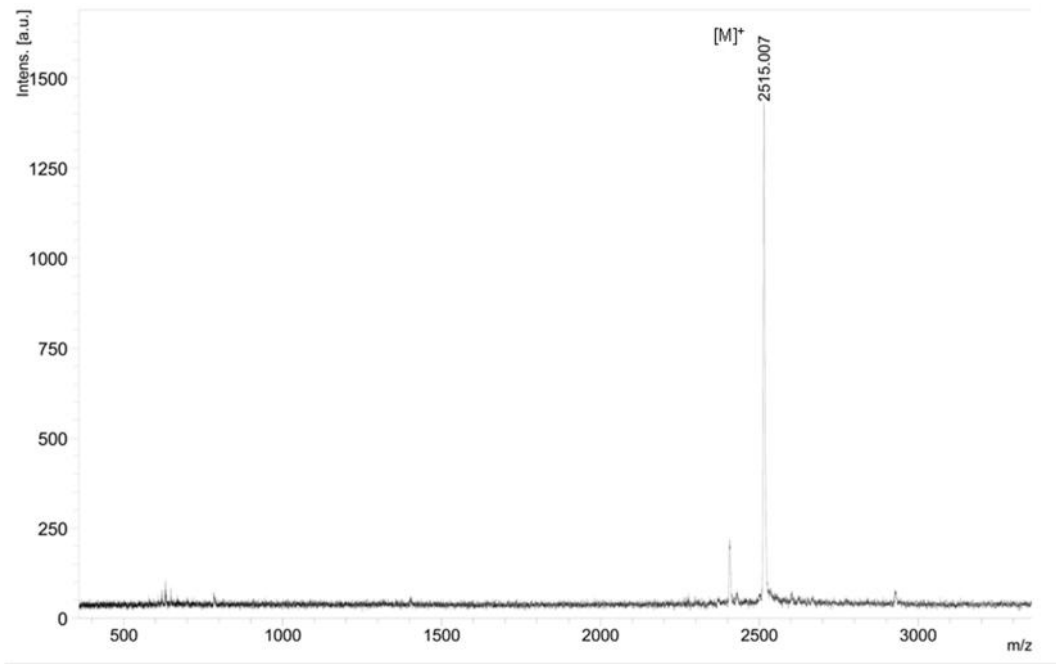
Şekil A.51 : 13 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



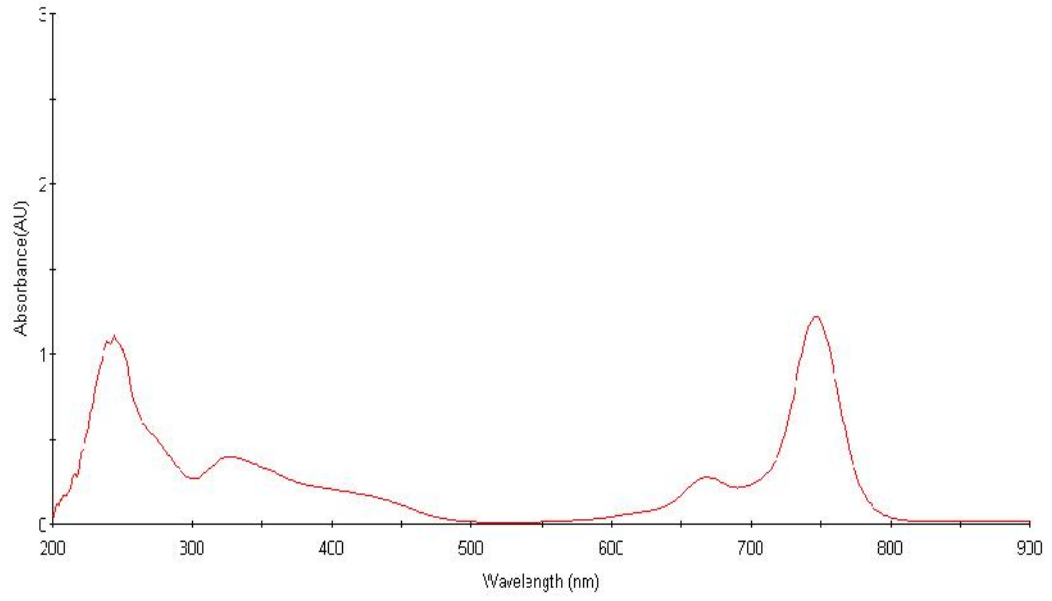
Şekil A.52 : 13 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).



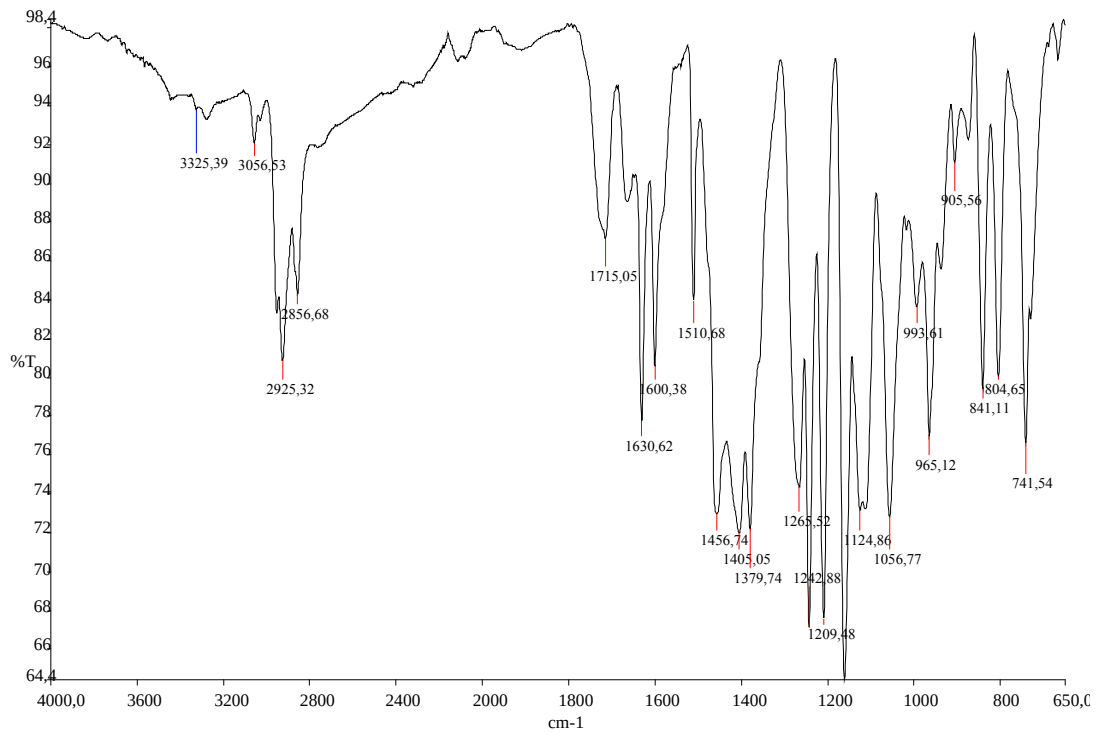
Şekil A.53 : 14 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



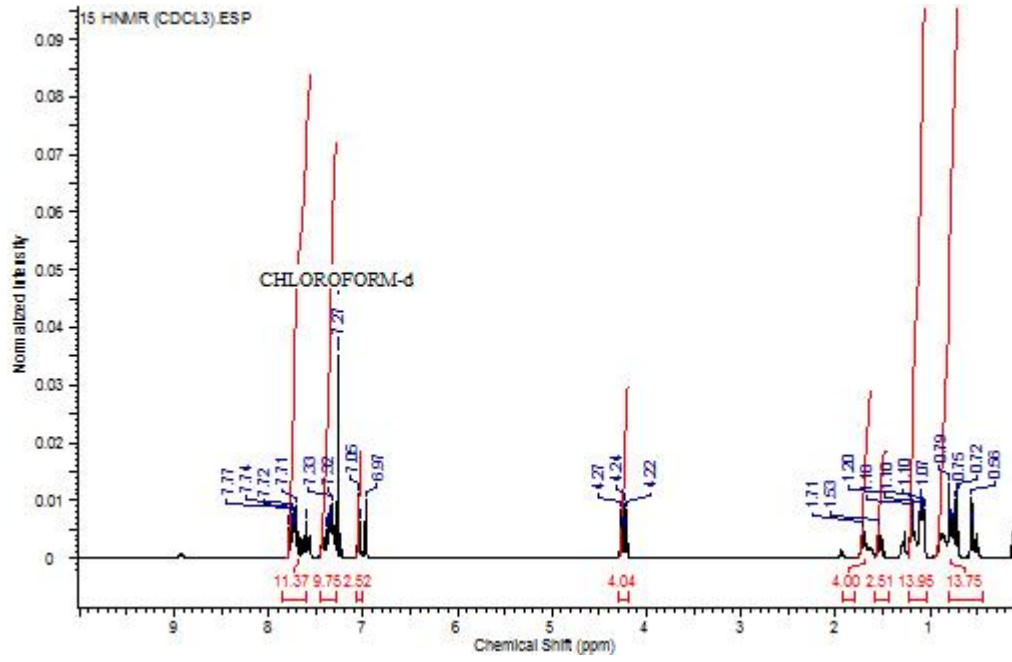
Şekil A.54 : 14 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



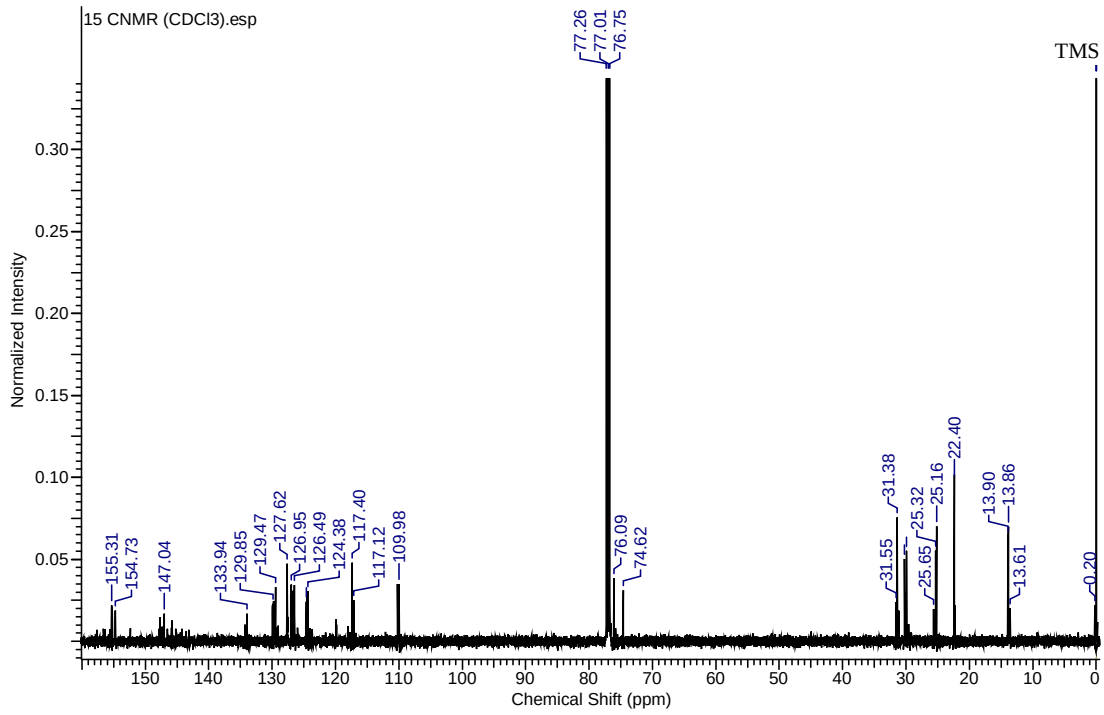
Şekil A.55 : 14 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl₃).



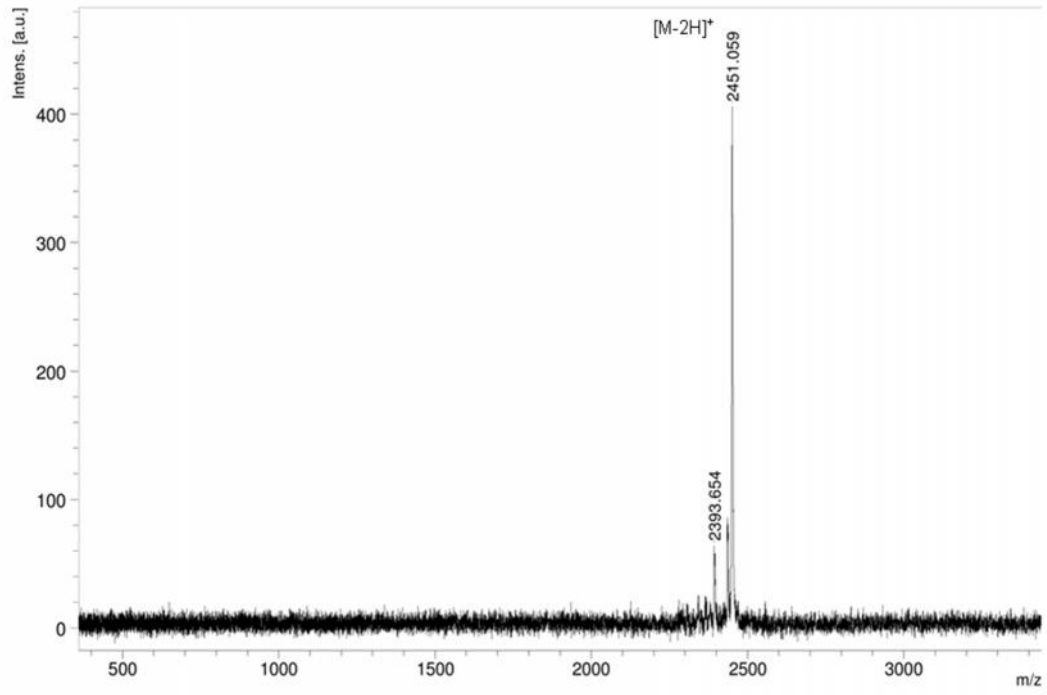
Şekil A.56 : 15 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



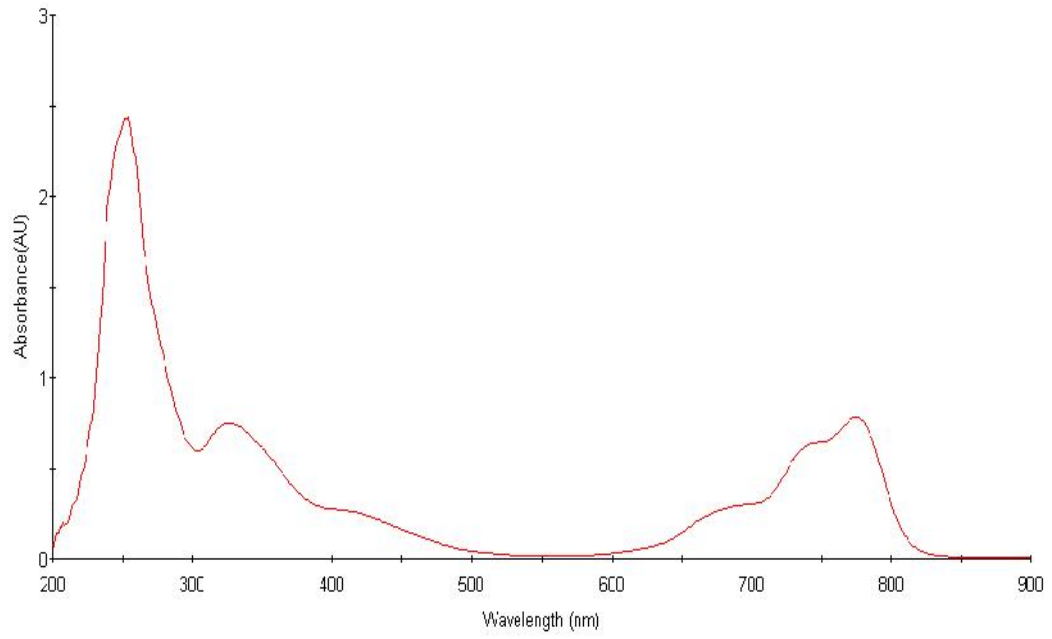
Şekil A.57 : 15 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



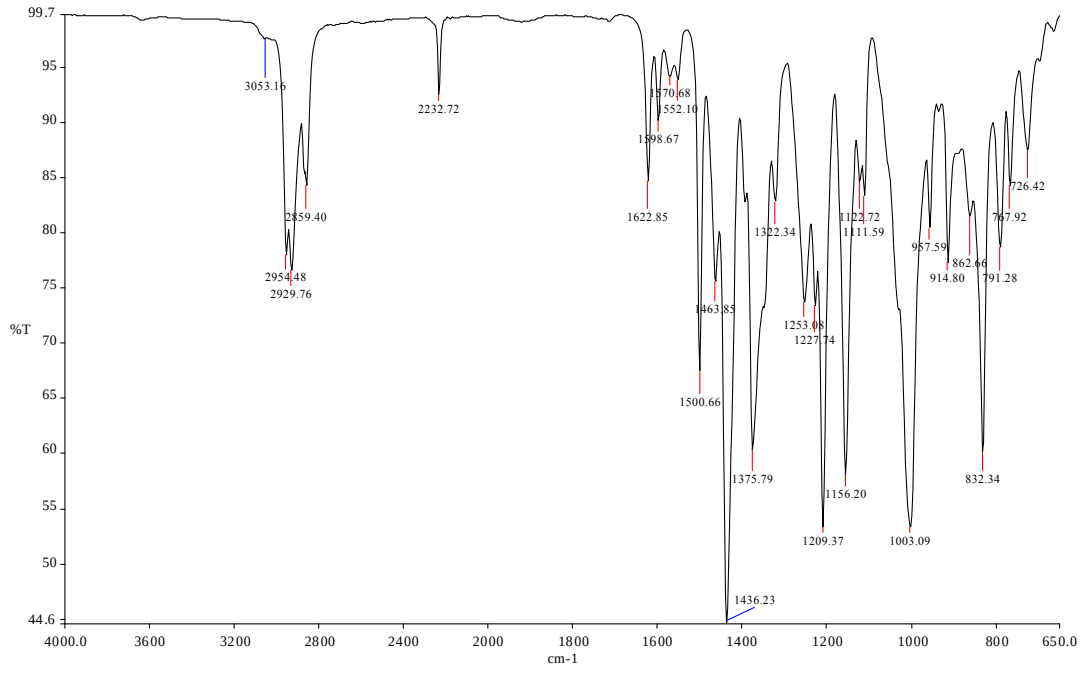
Şekil A.58 : 15 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



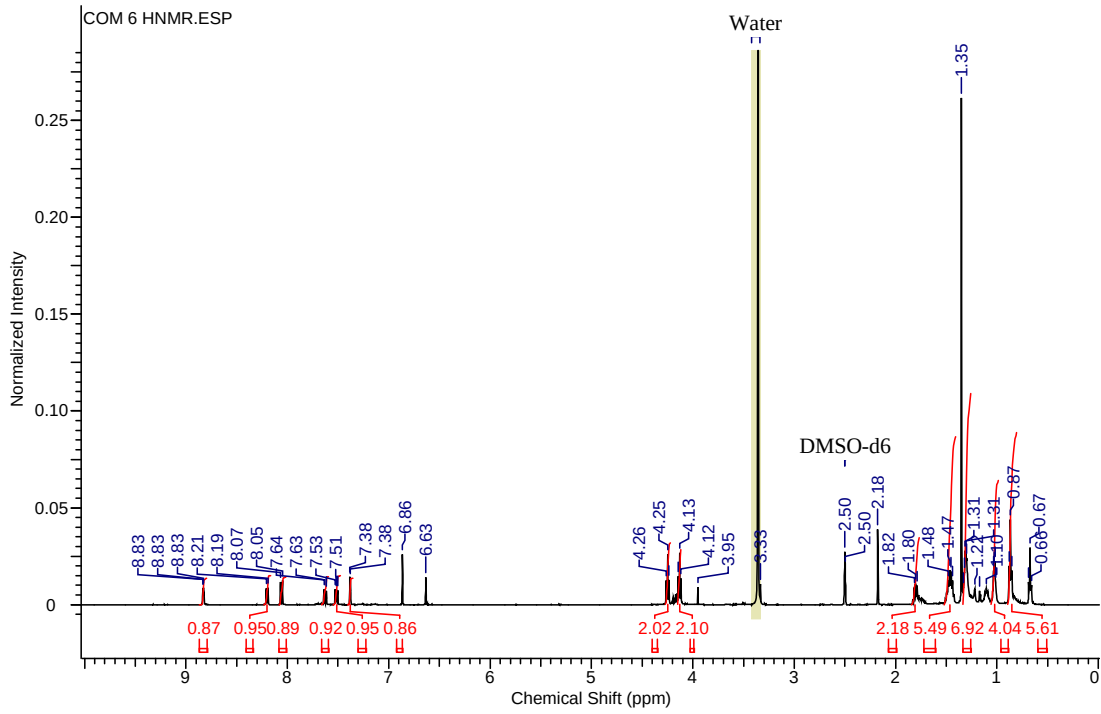
Şekil A.59 : 15 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



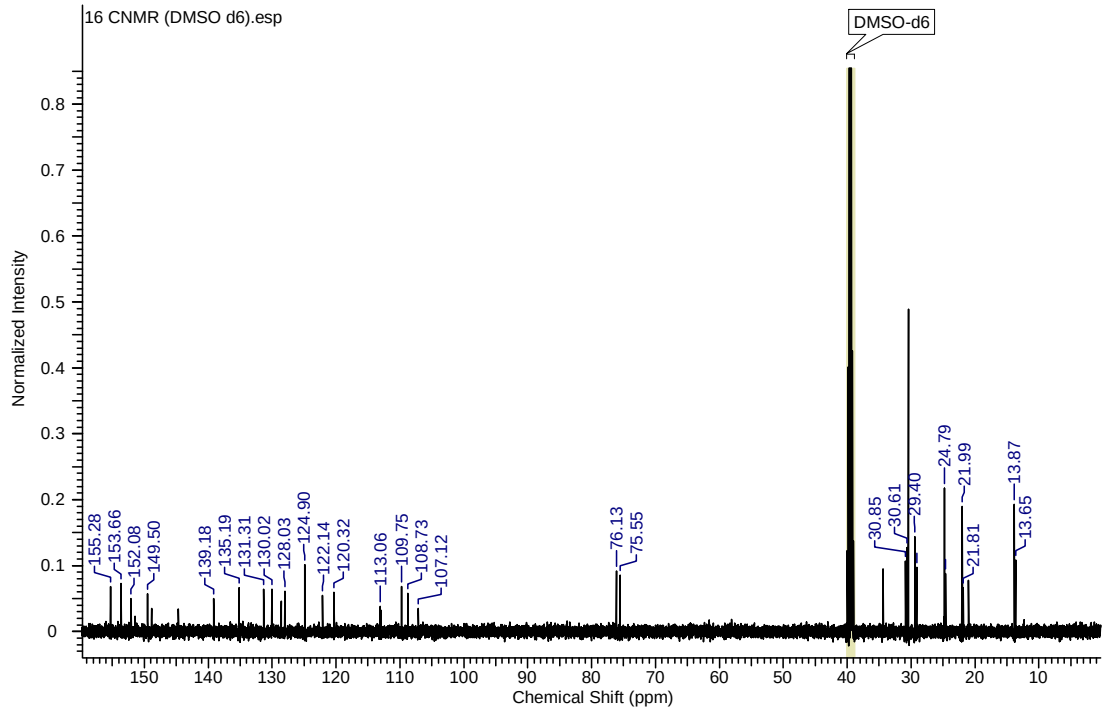
Şekil A.60 : 15 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl₃).



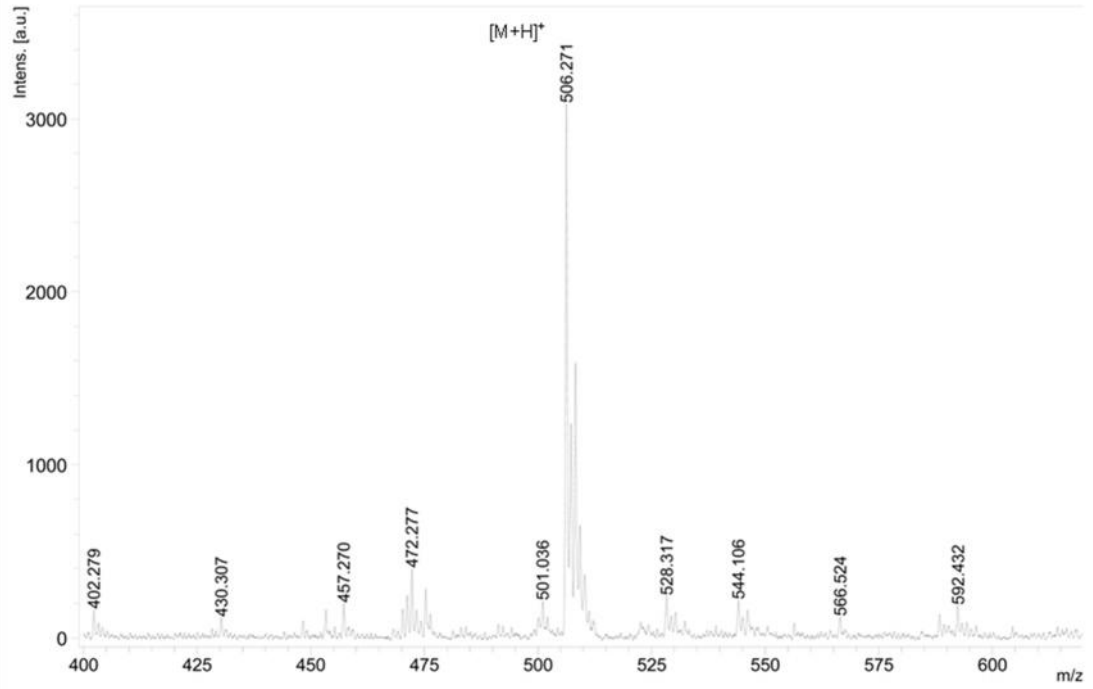
Şekil A.61 : 16 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



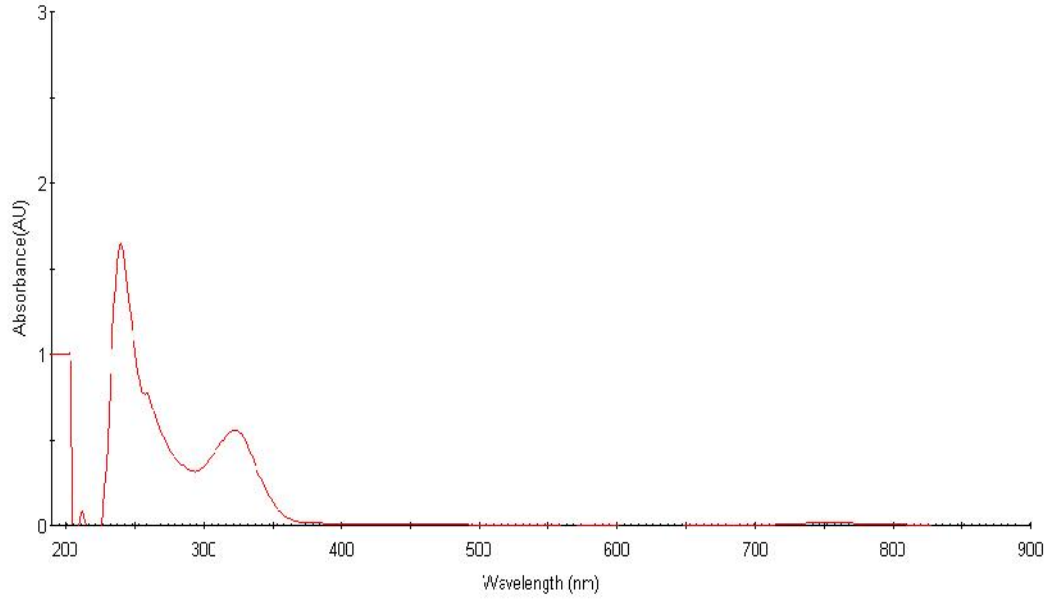
Şekil A.62 : 16 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (DMSO-d6).



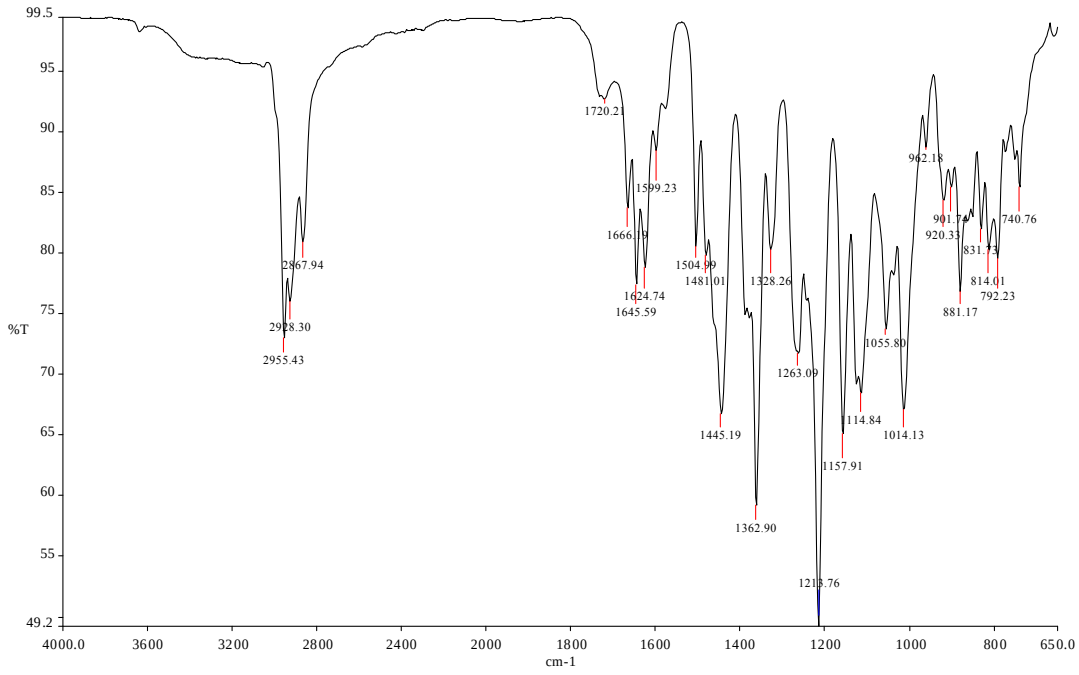
Şekil A.63 : 16 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (DMSO-d6).



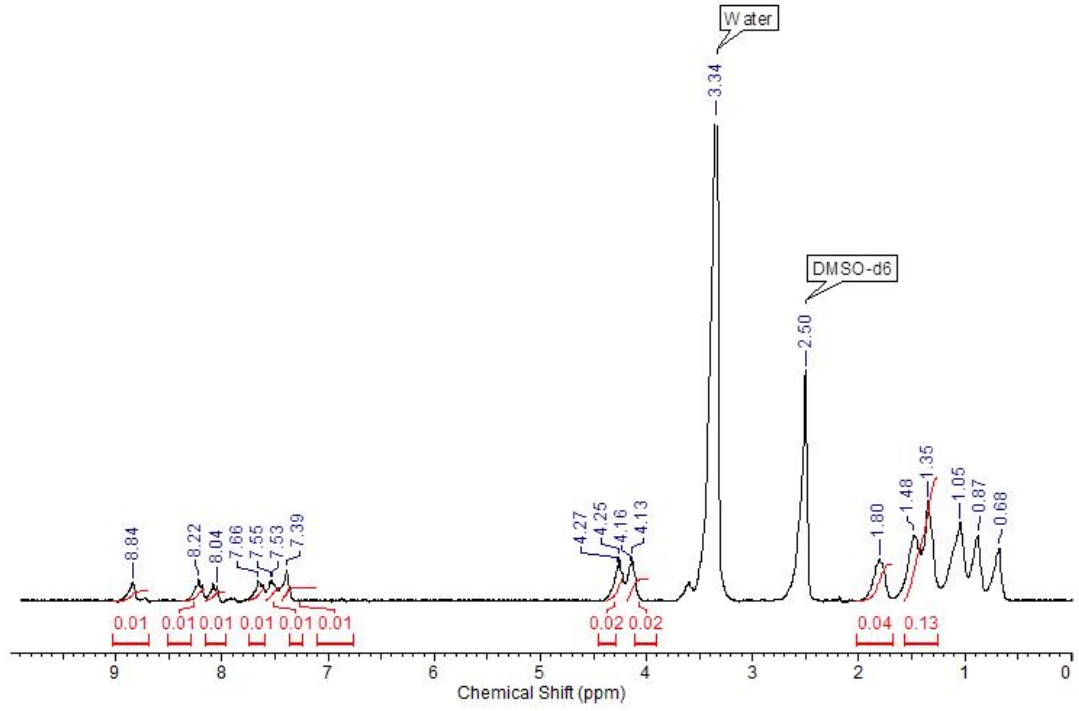
Şekil A.64 : 16 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



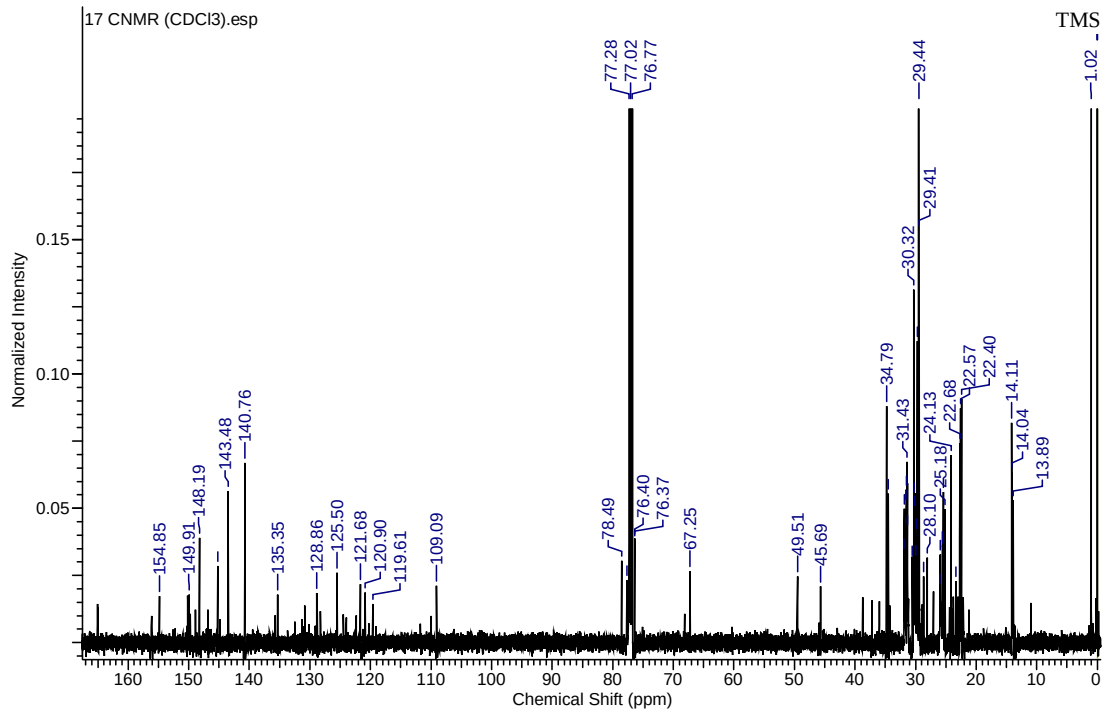
Şekil A.65 : 16 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl₃).



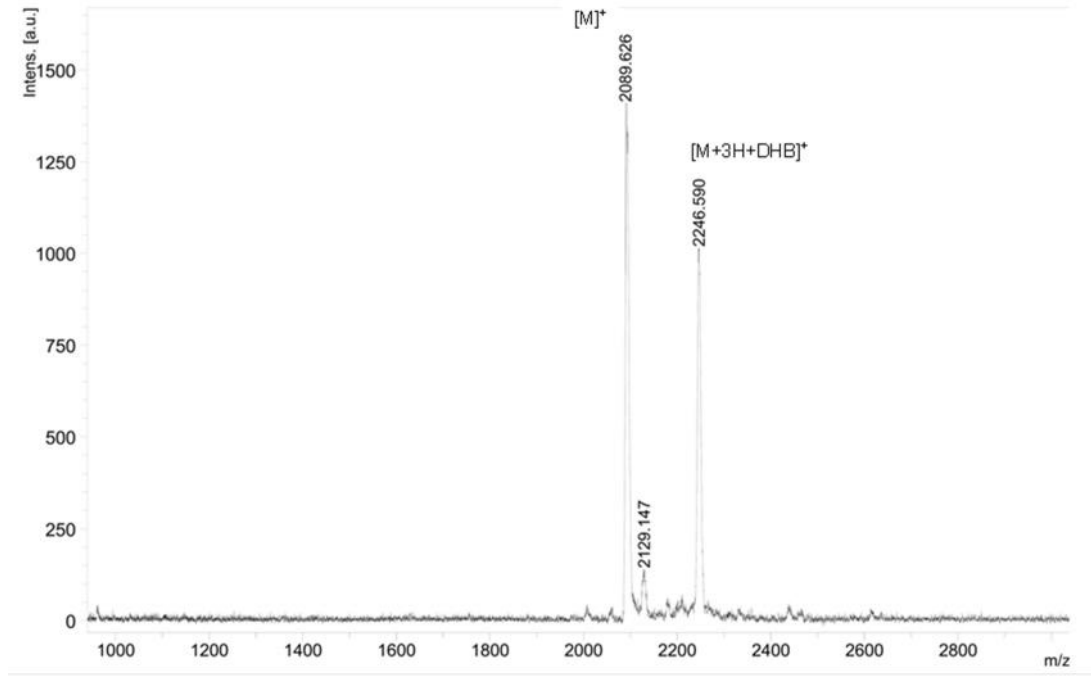
Şekil A.66 : 17 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



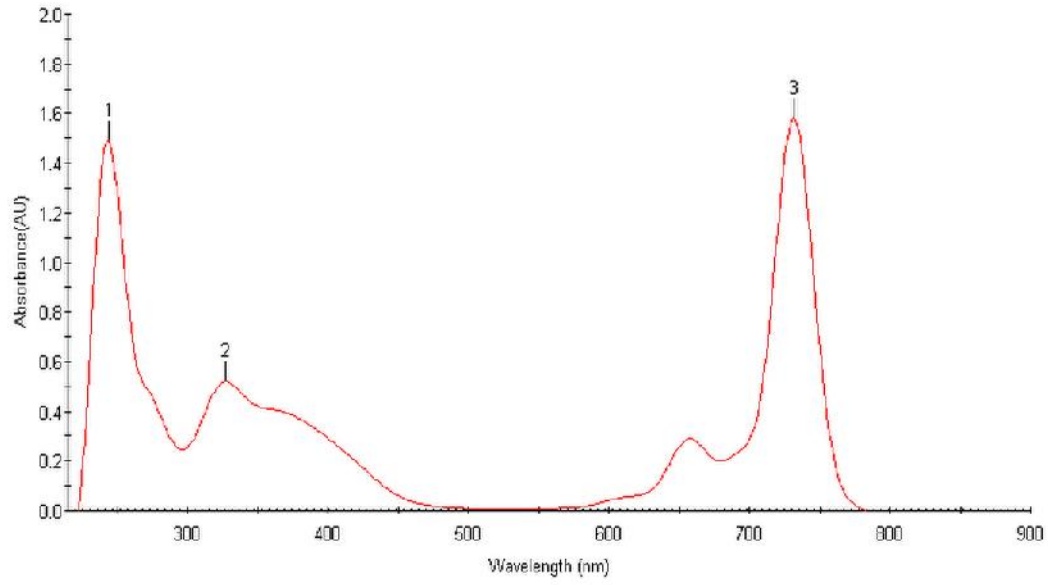
Şekil A.67 : 17 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (DMSO-d₆).



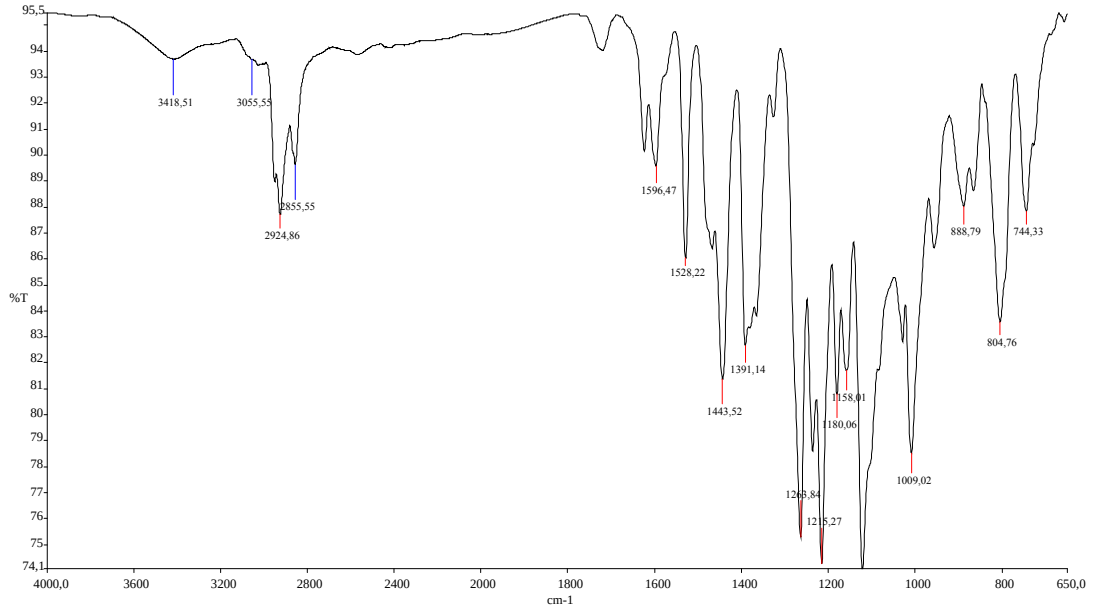
Şekil A.68 : 17 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (CDCl₃).



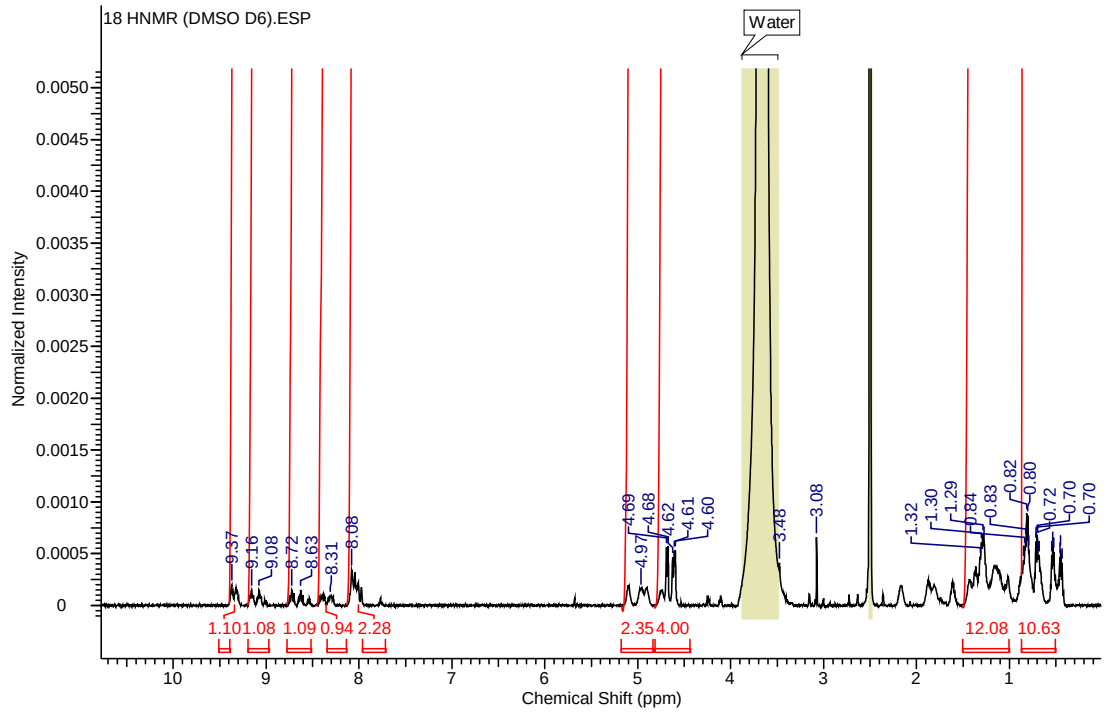
Şekil A.69 : 17 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



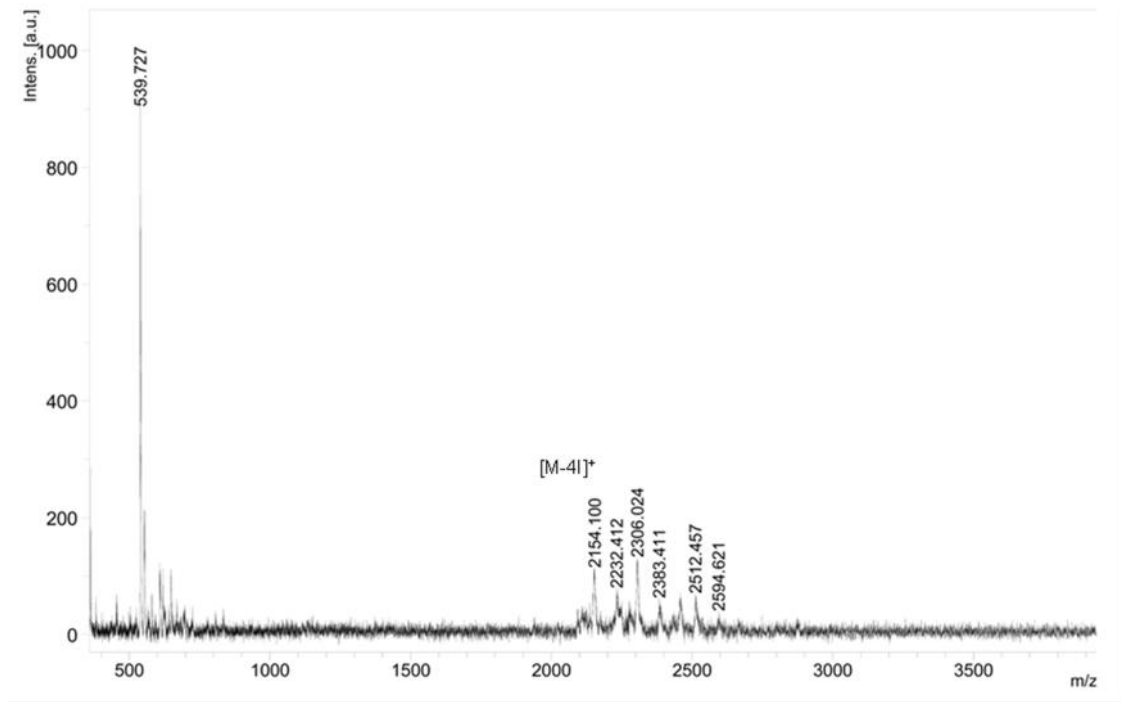
Şekil A.70 : 17 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).



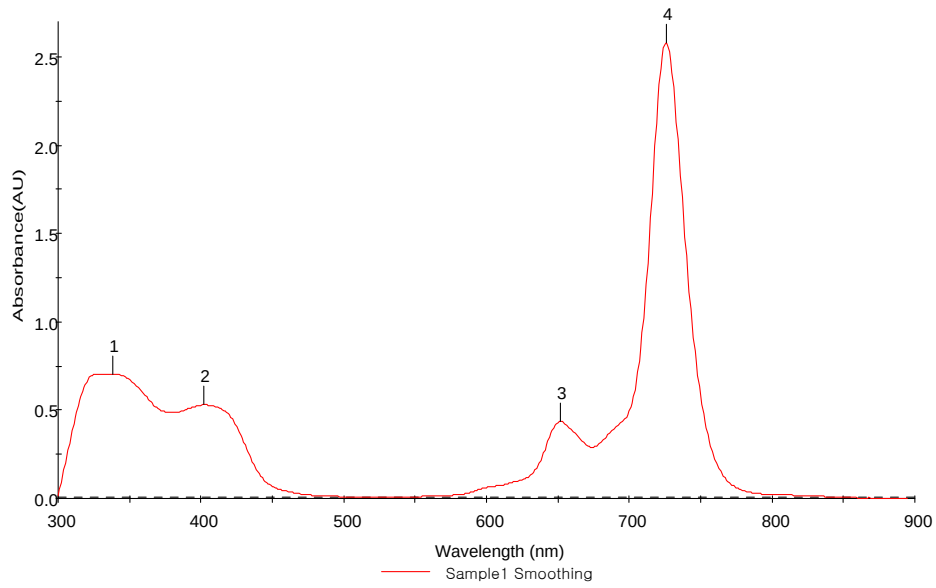
Şekil A.71 : 18 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



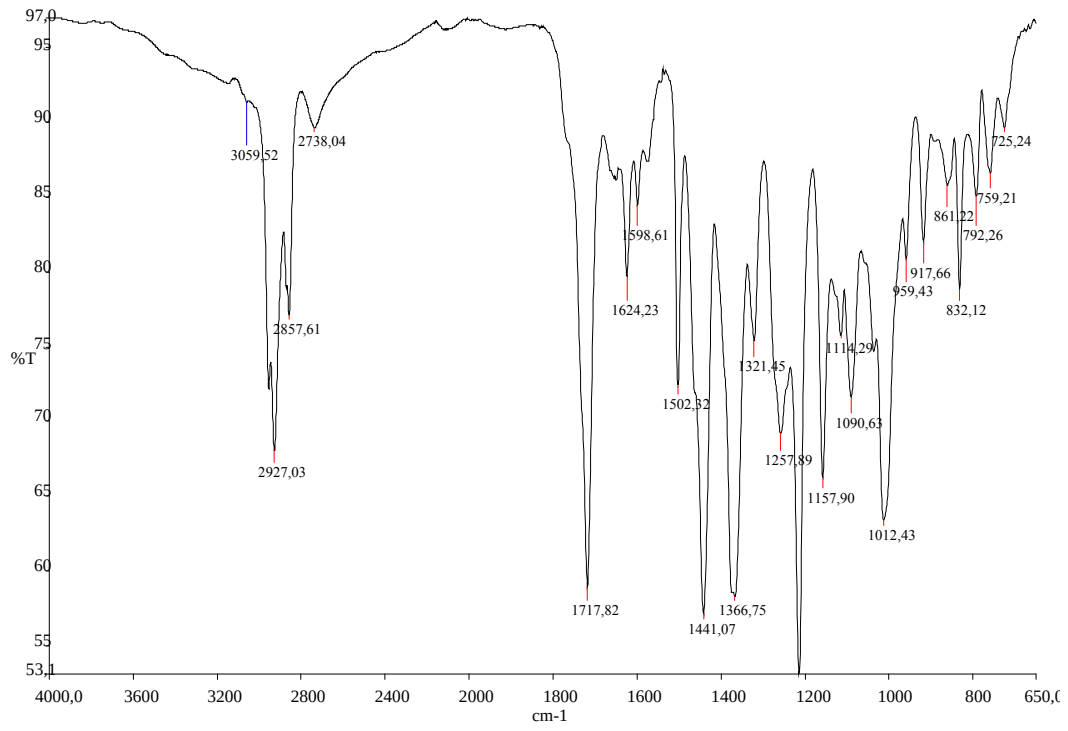
Şekil A.72 : 18 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (DMSO-d₆).



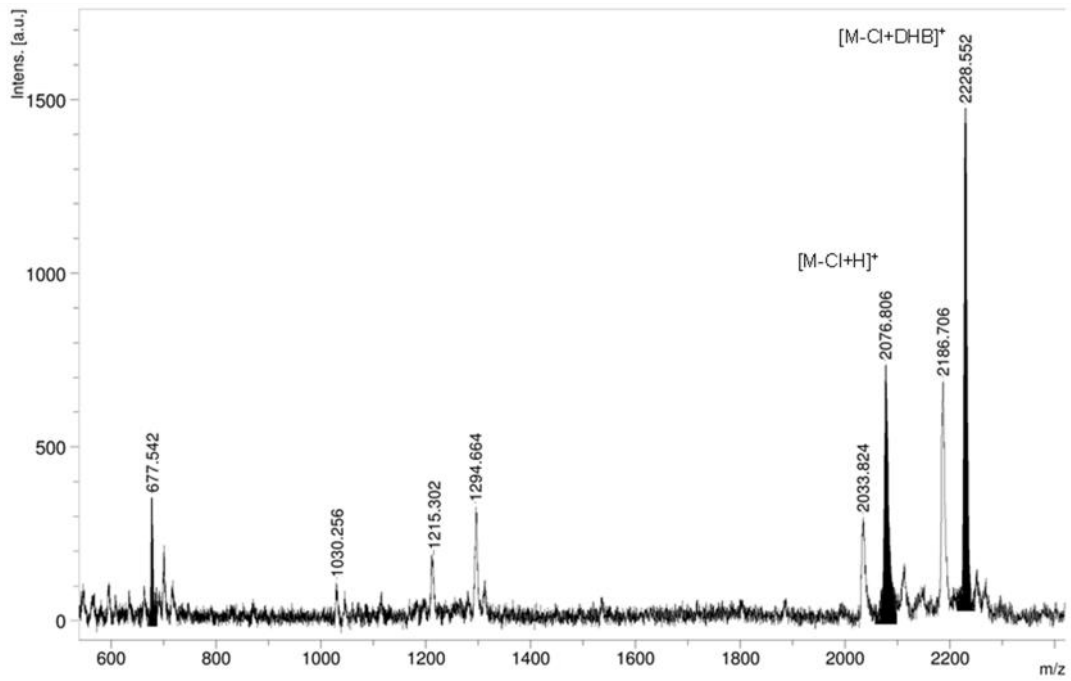
Şekil A.73 : 18 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



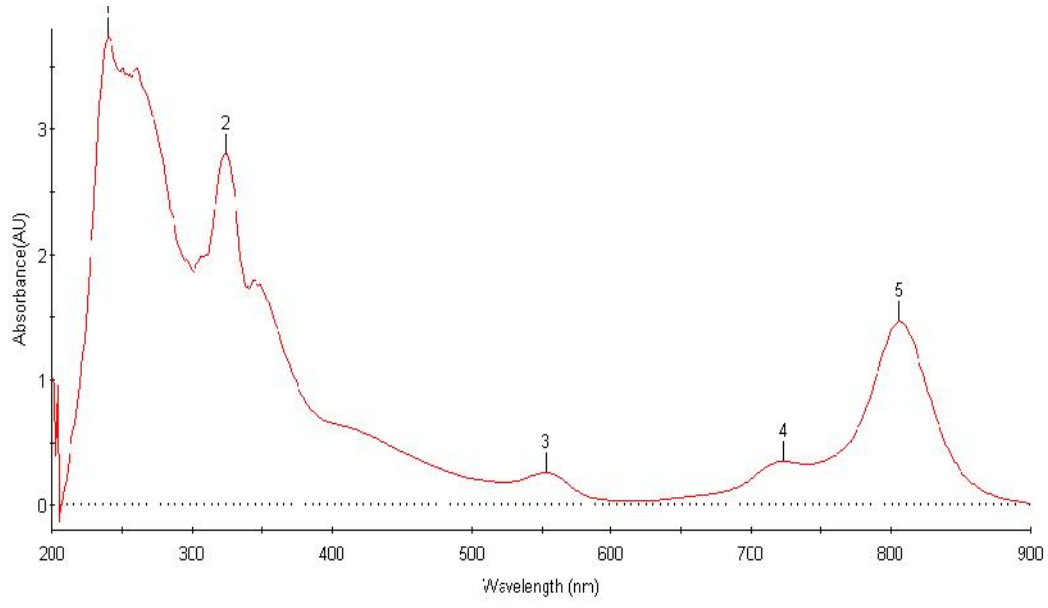
Şekil A.74 : 18 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF).



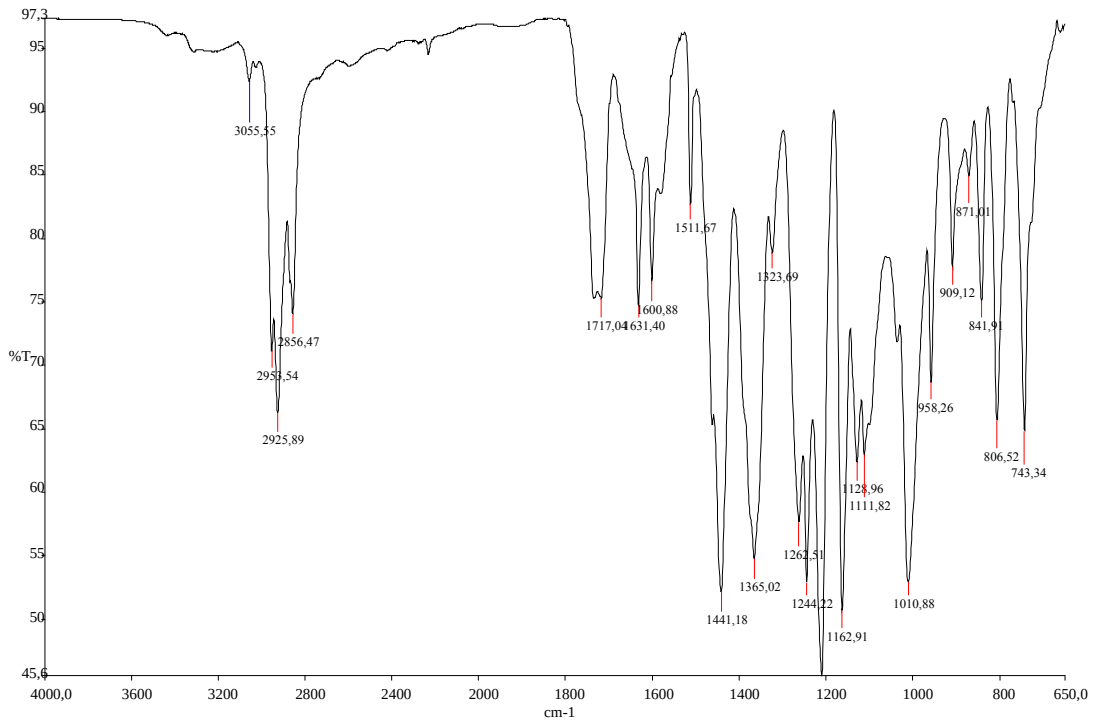
Şekil A.75 : 19 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



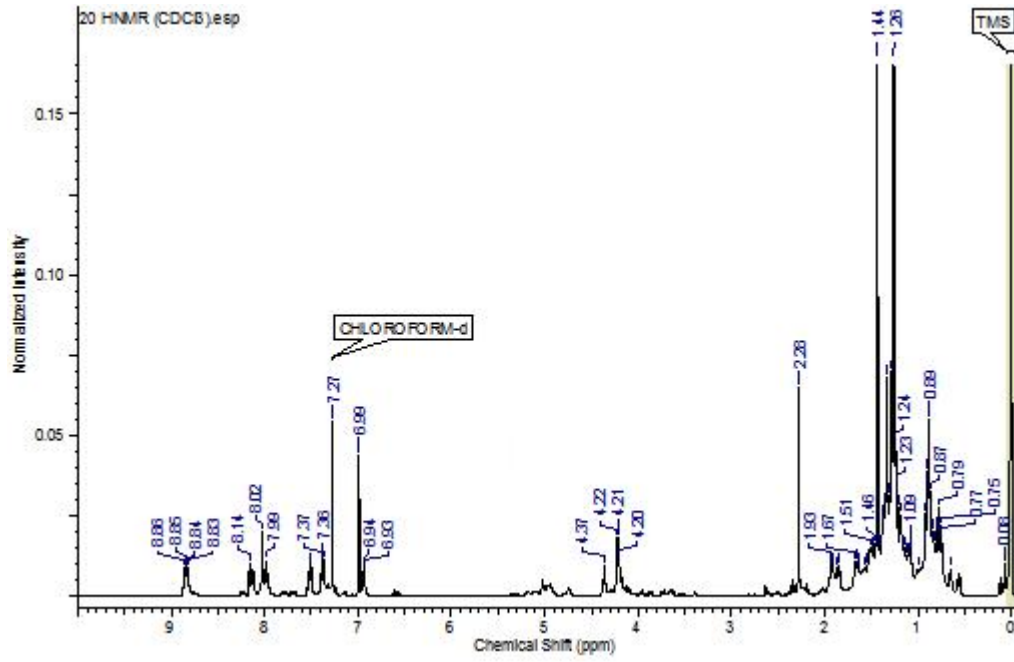
Şekil A.76 : 19 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



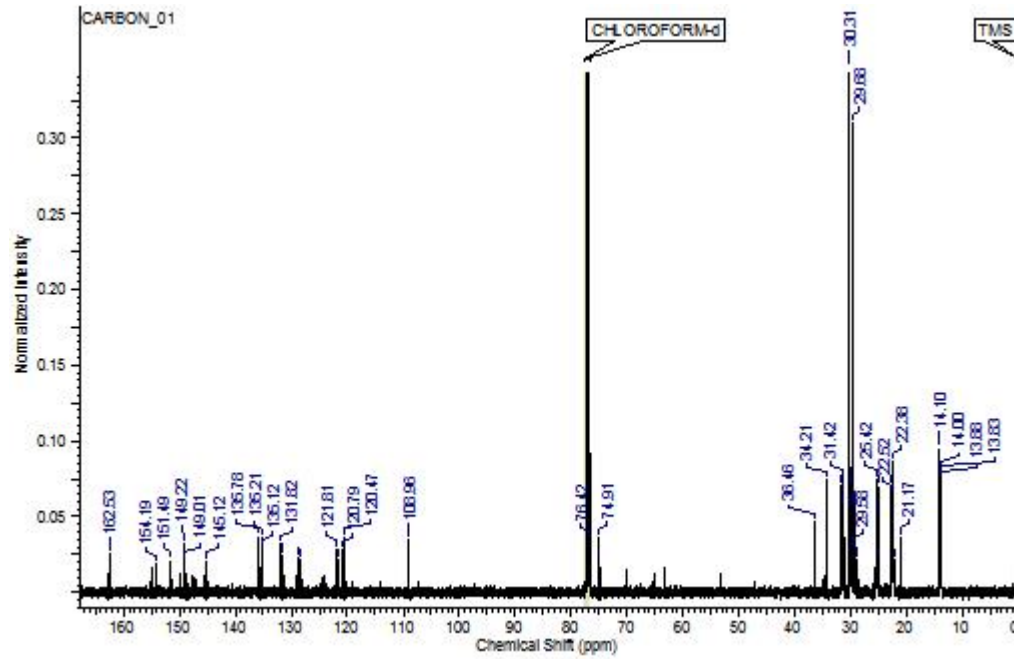
Şekil A.77 : 19 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).



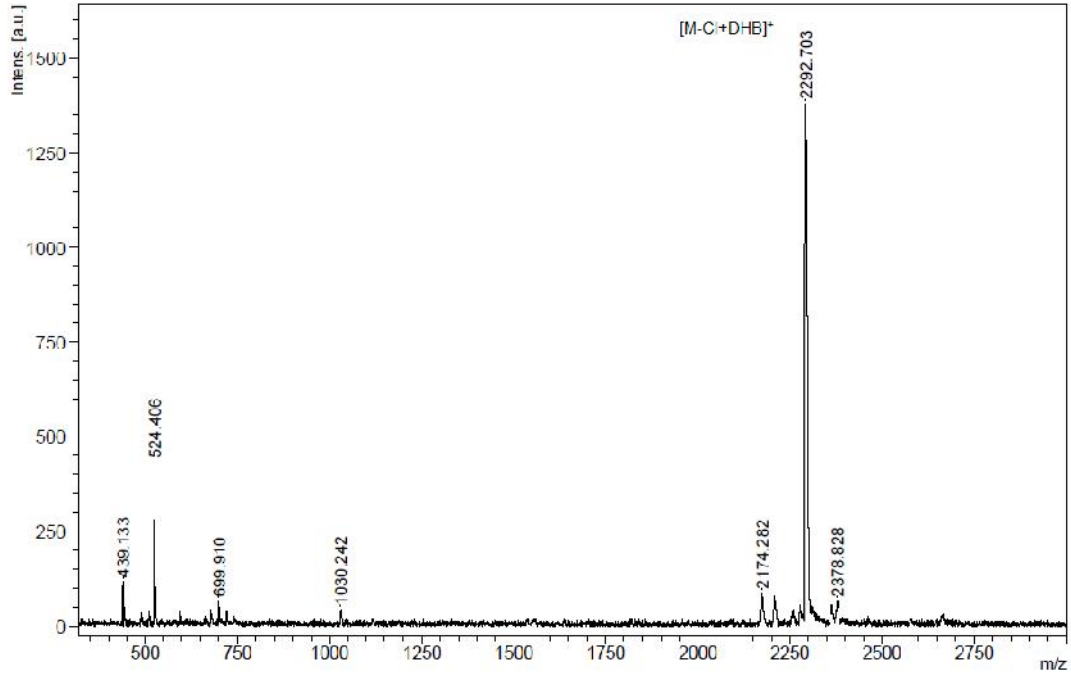
Şekil A.78 : 20 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



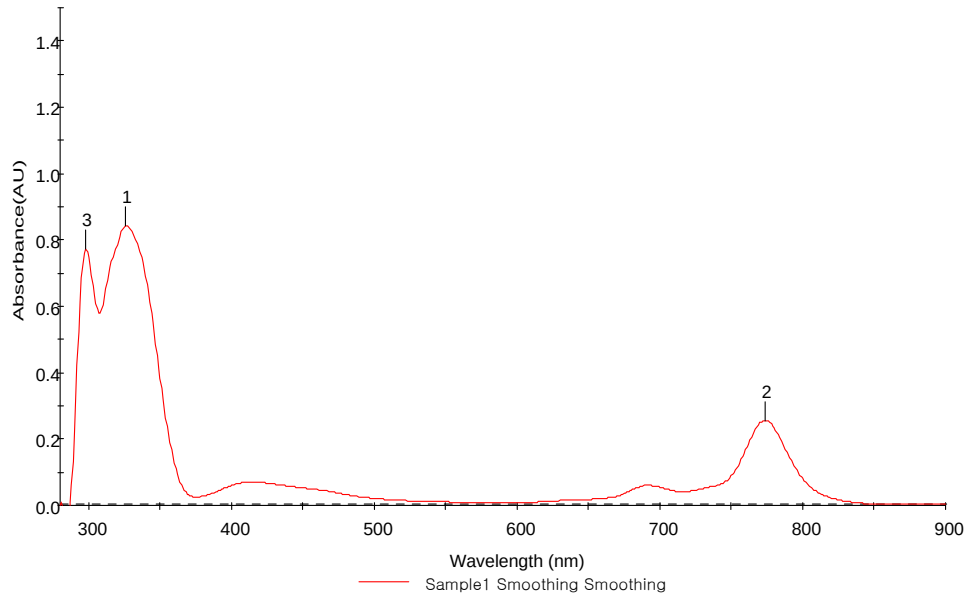
Şekil A.79 : 20 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



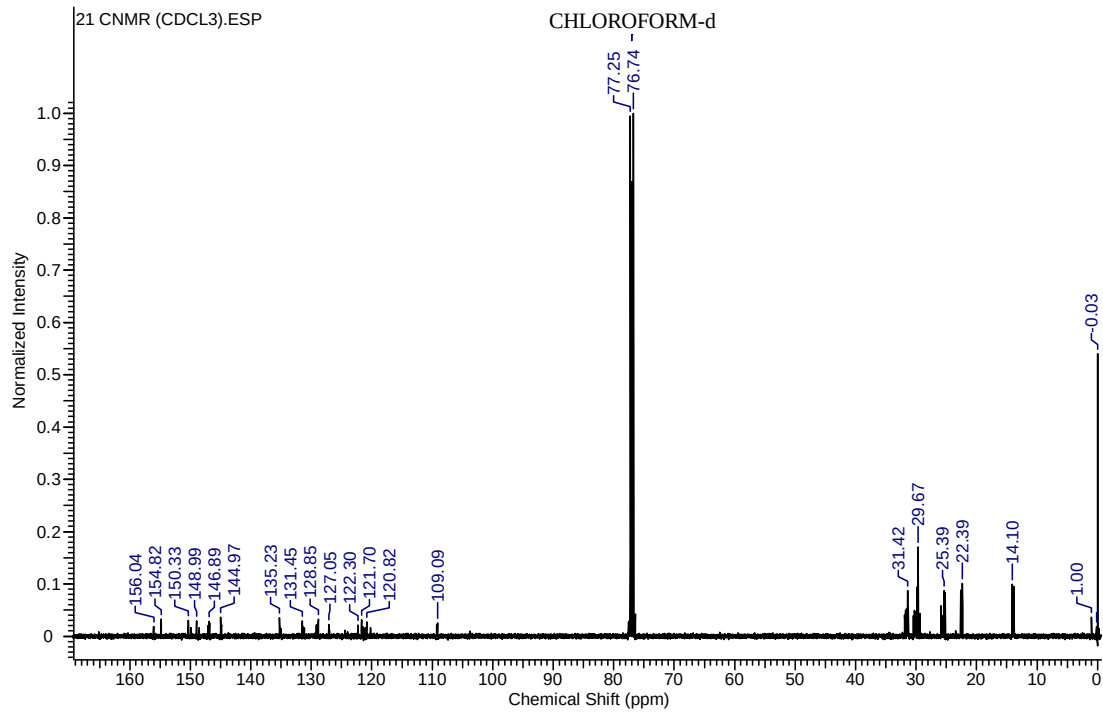
Şekil A.80 : 20 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



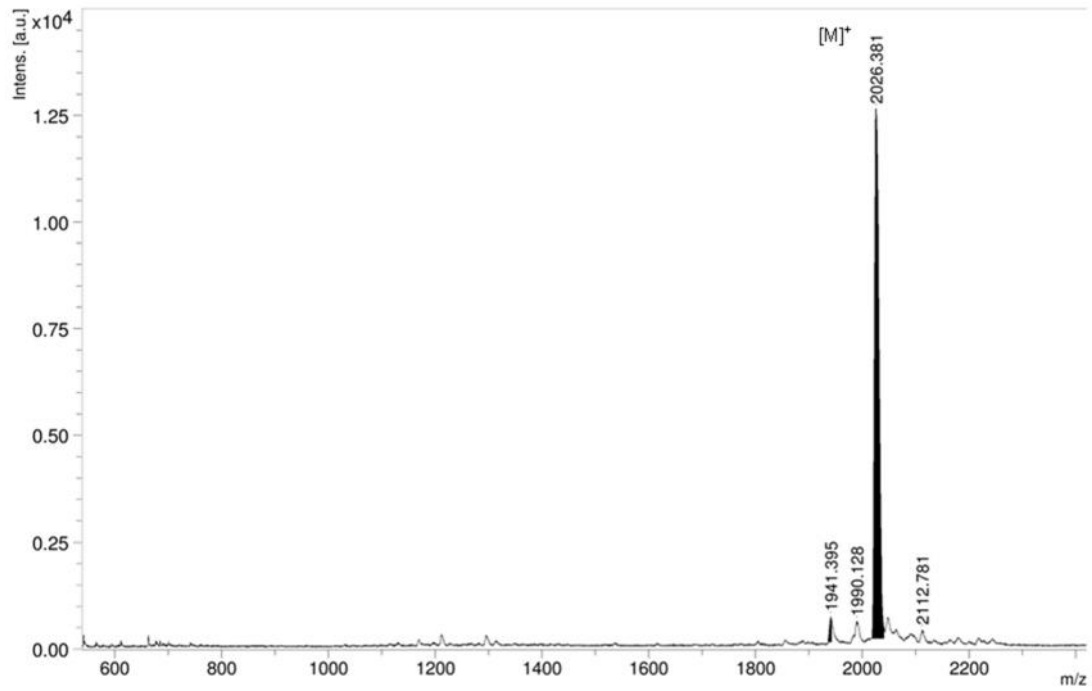
Şekil A.81 : 20 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



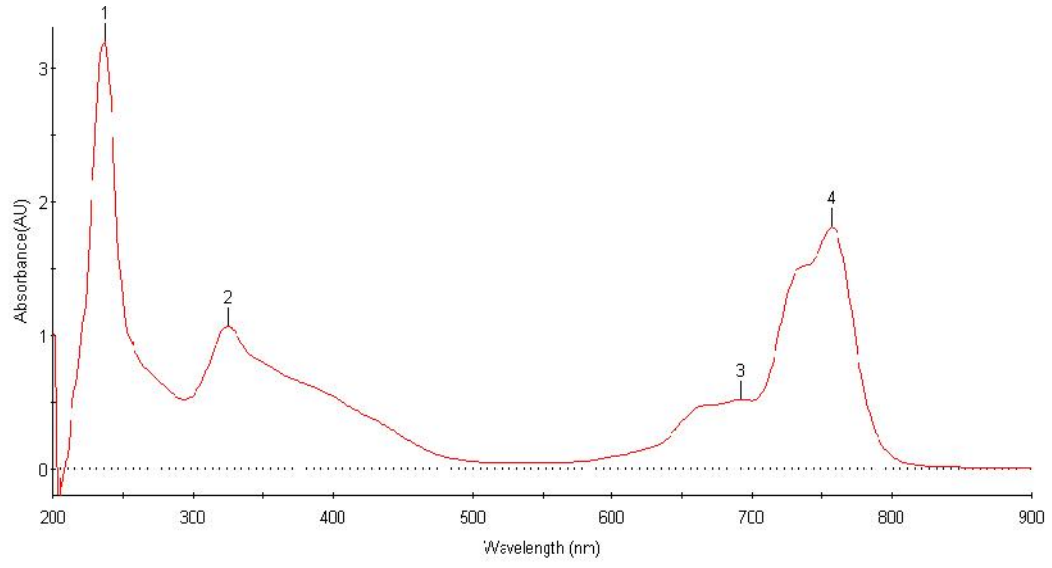
Şekil A.82 : 20 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).



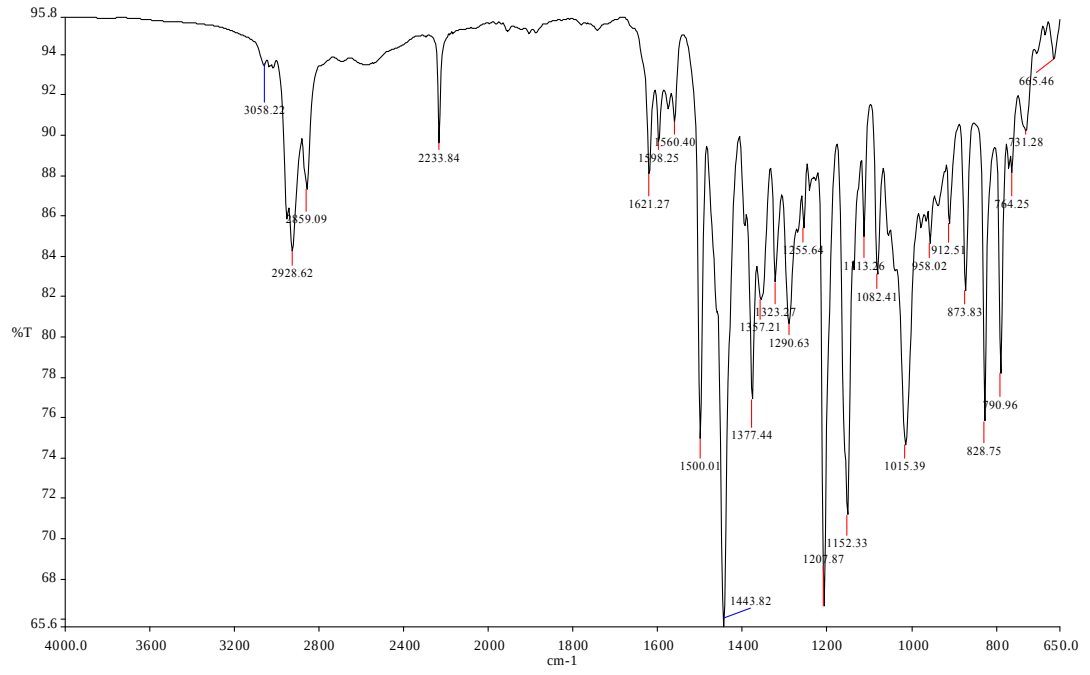
Şekil A.85 : 21 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



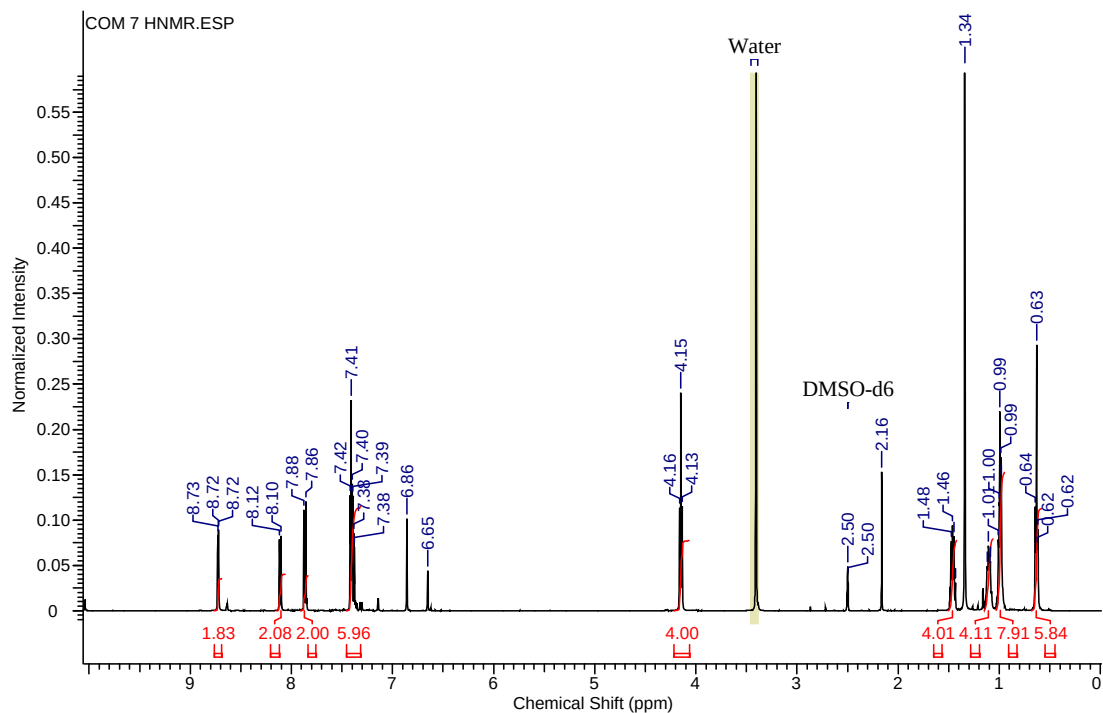
Şekil A.86 : 21 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



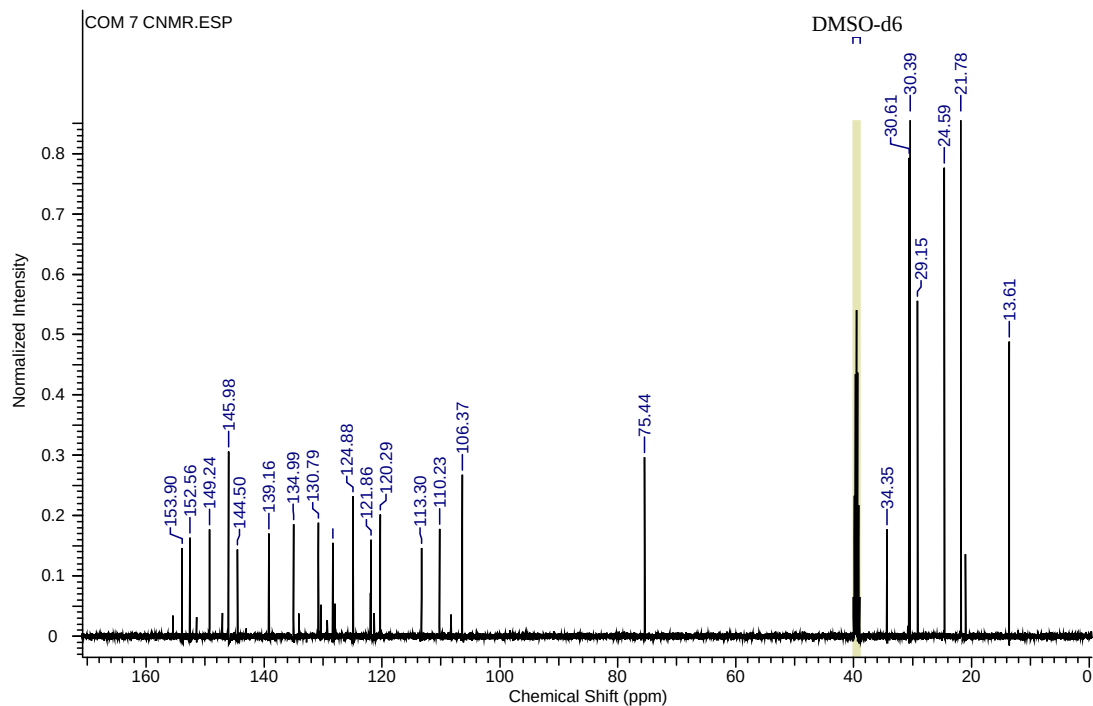
Şekil A.87 : 21 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DCM).



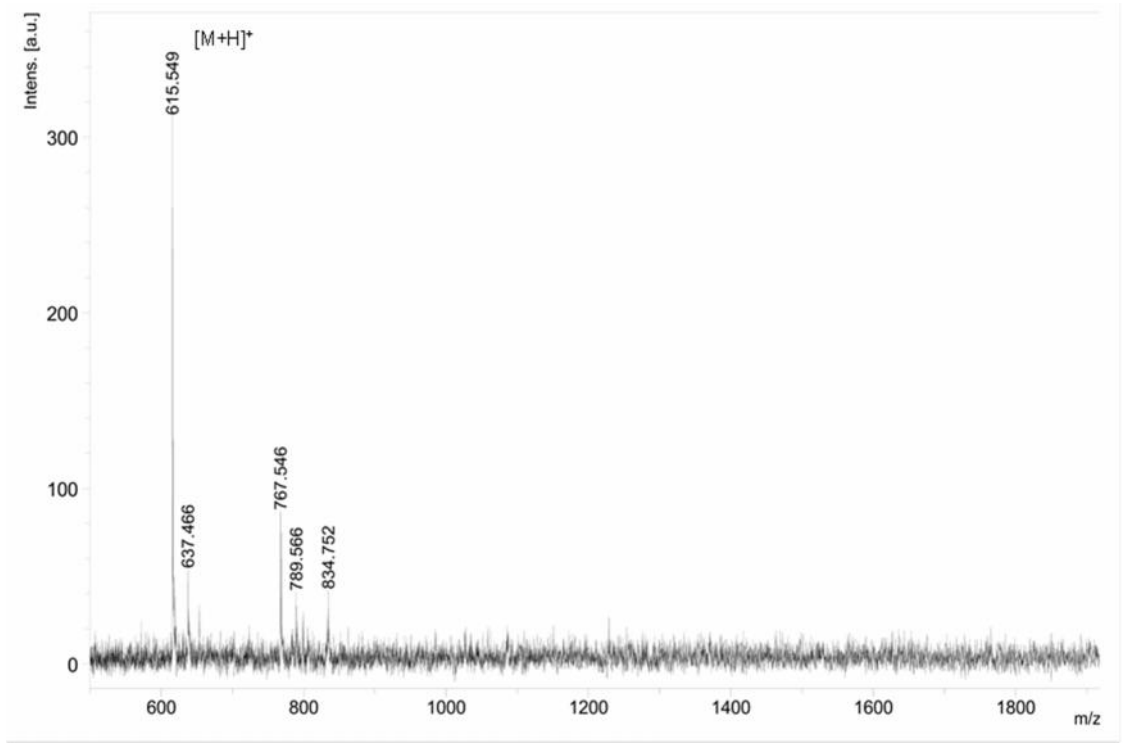
Şekil A.88 : 22 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



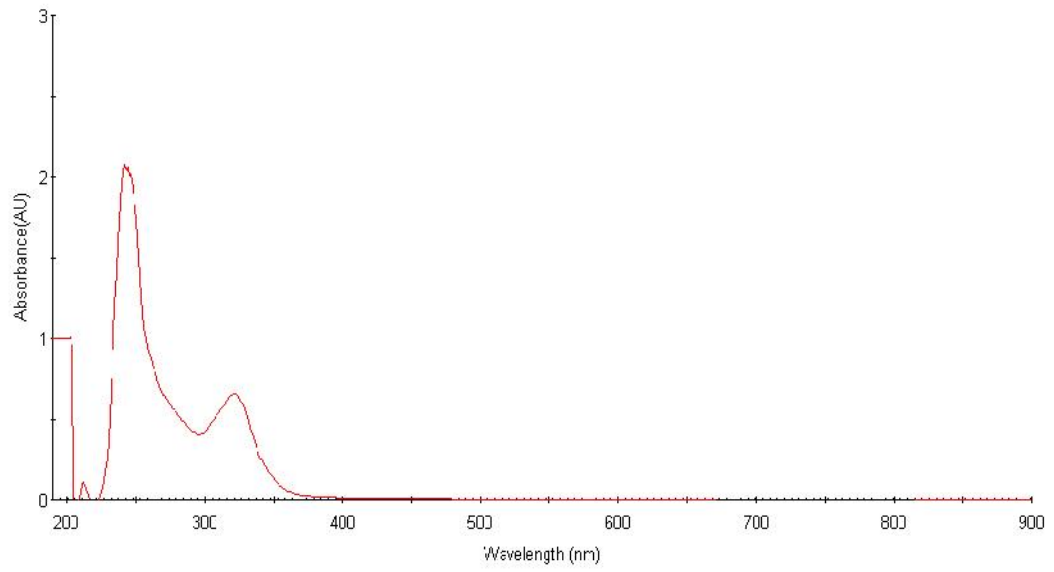
Şekil A.89 : 22 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (DMSO-d6).



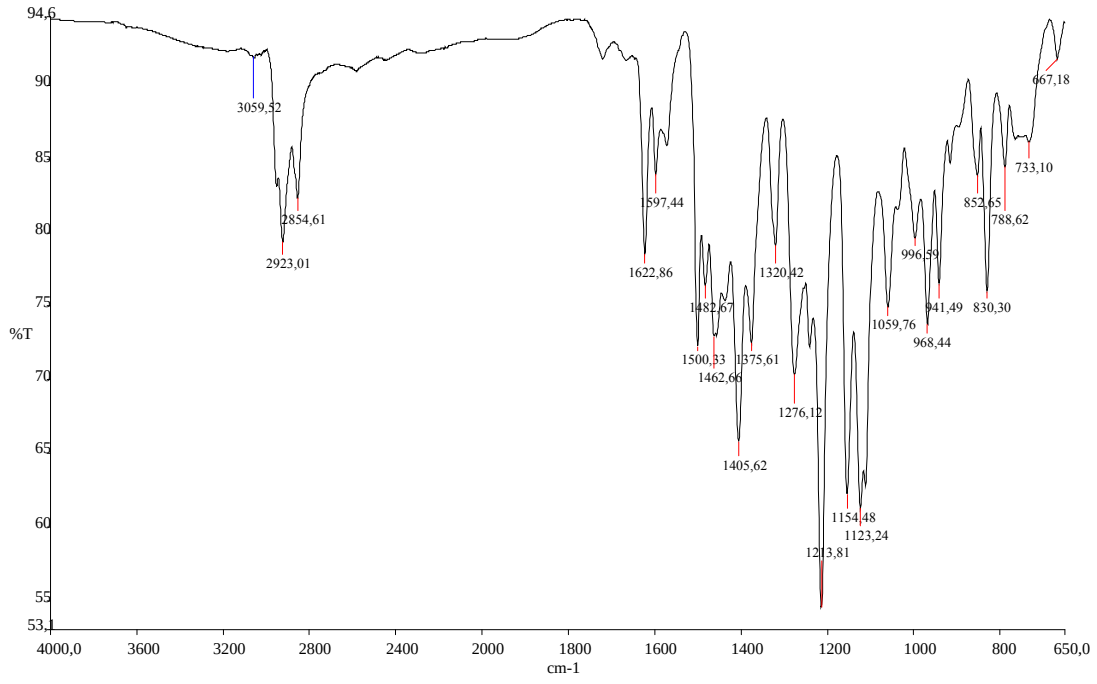
Şekil A.90 : 22 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (DMSO-d6).



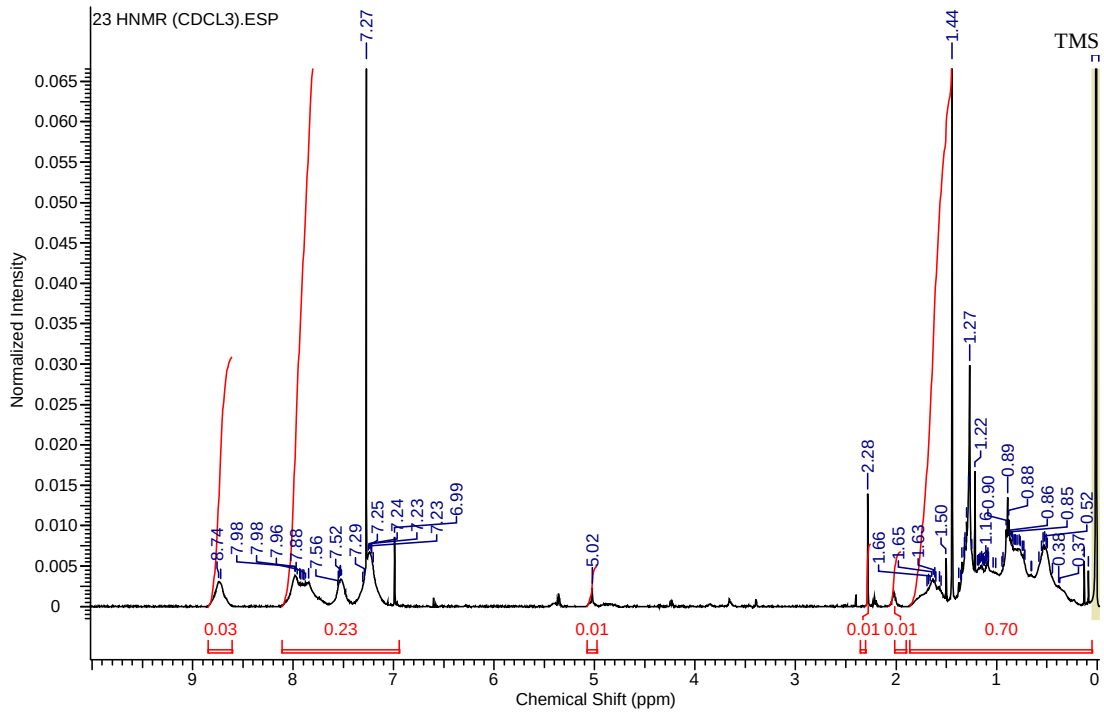
Şekil A.91 : 22 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



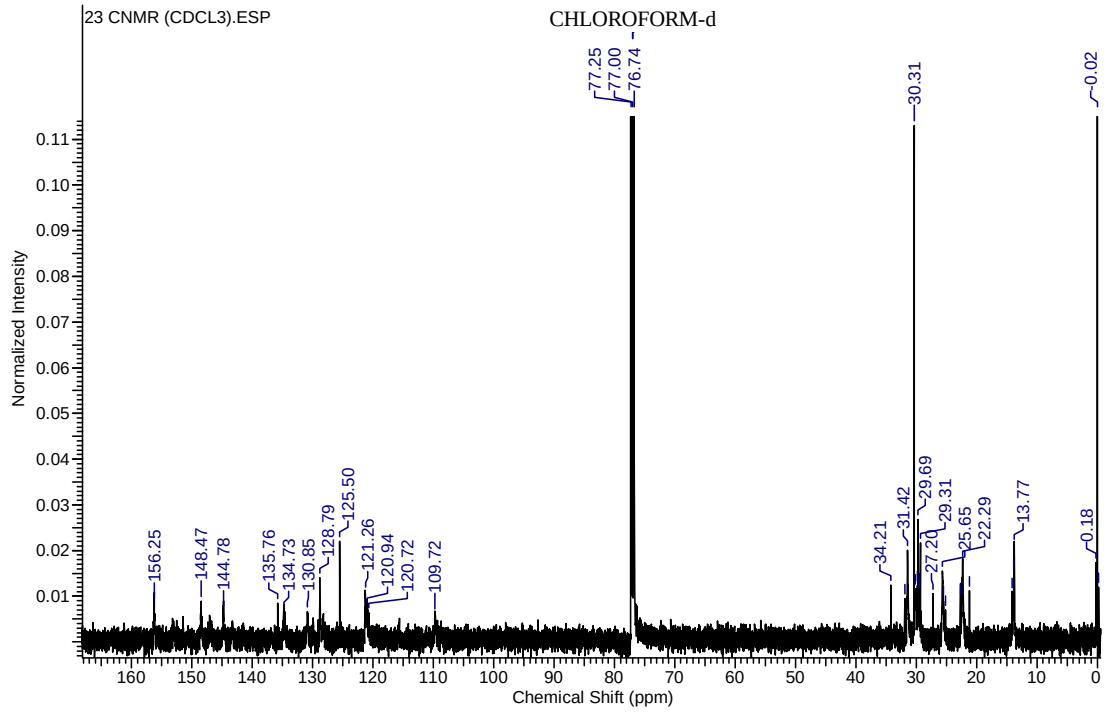
Şekil A.92 : 22 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl₃).



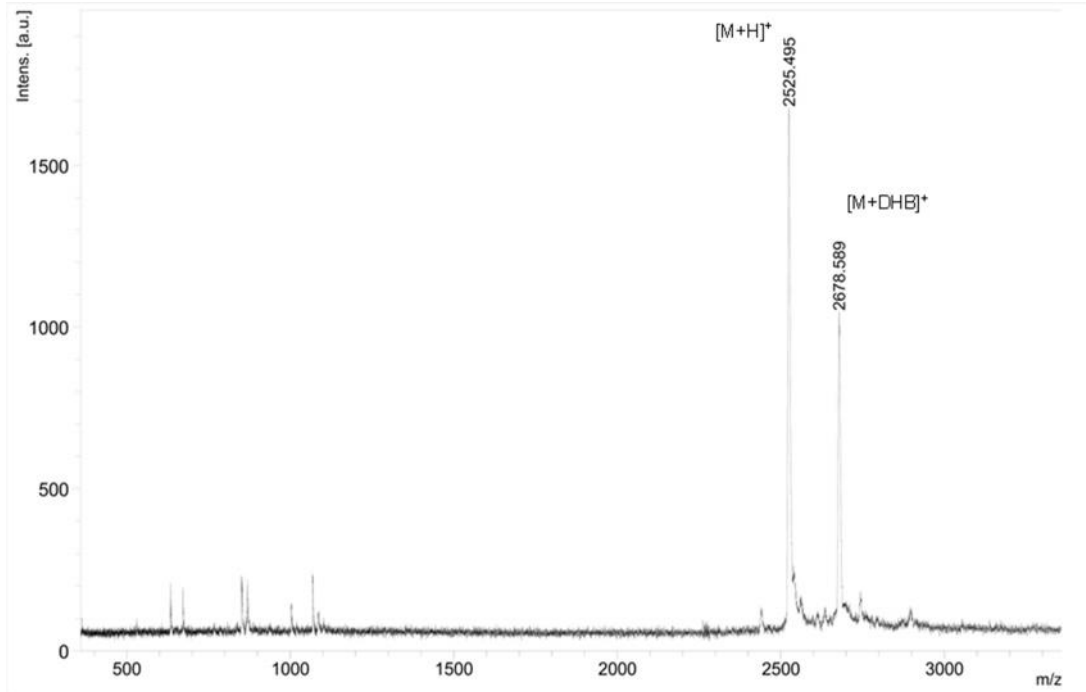
Şekil A.93 : 23 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



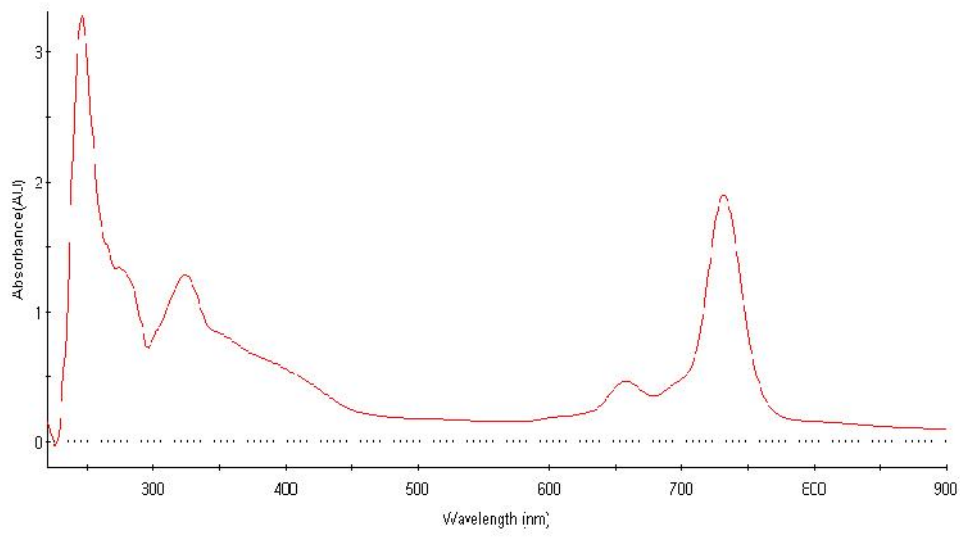
Şekil A.94 : 23 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



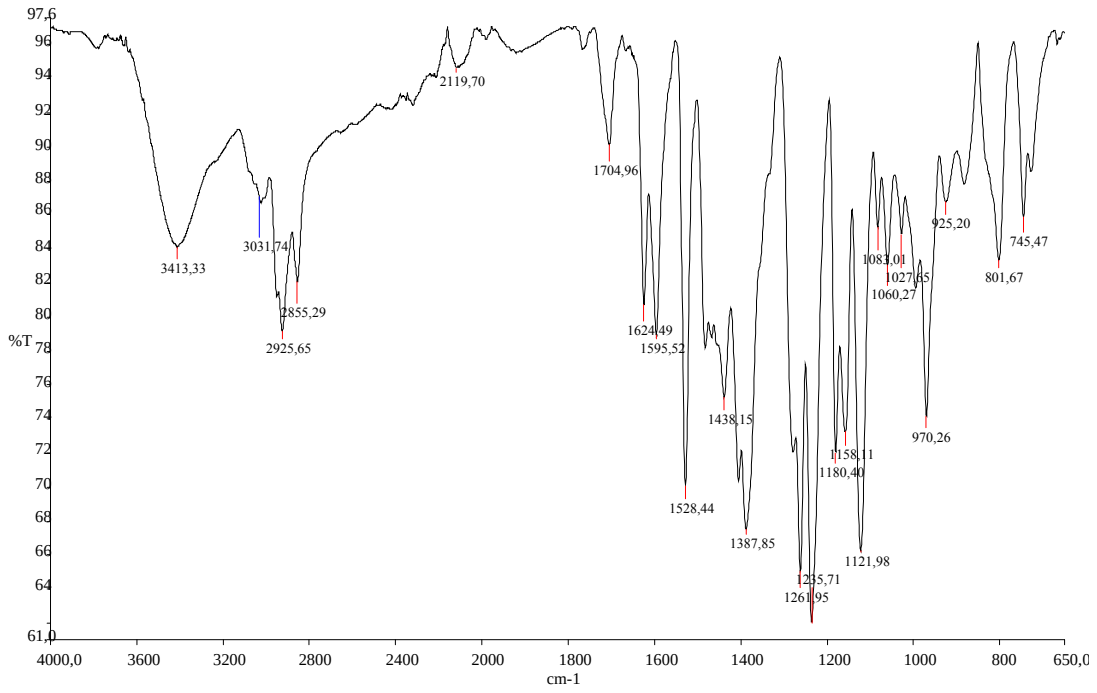
Şekil A.95 : 23 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



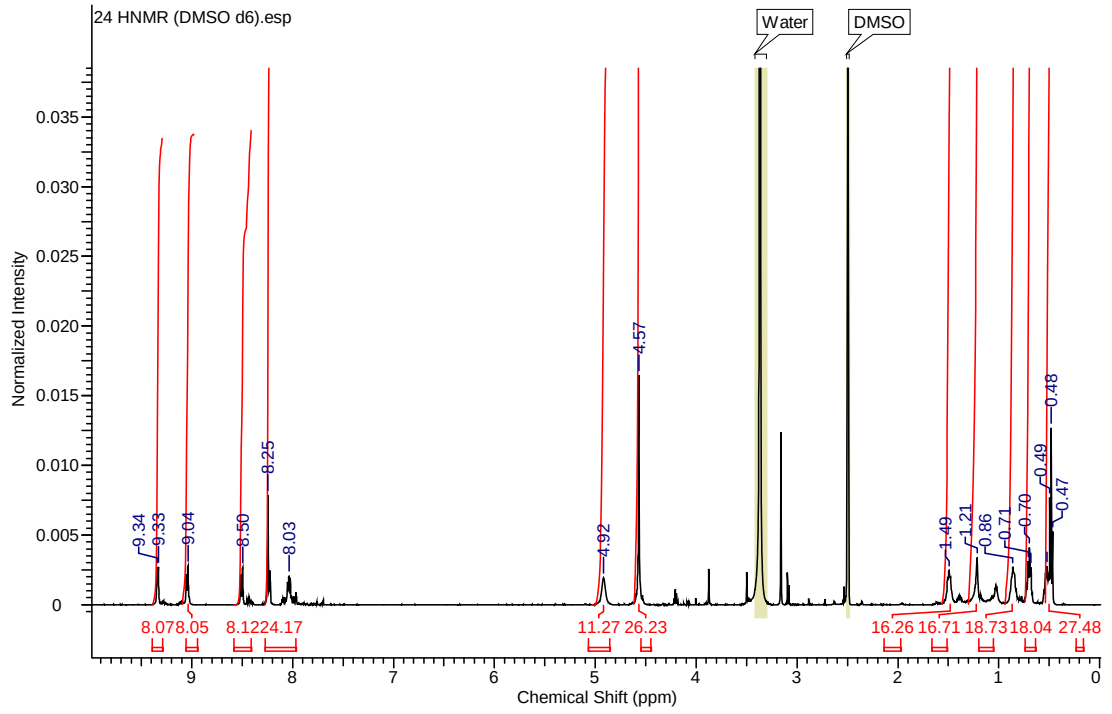
Şekil A.96 : 23 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



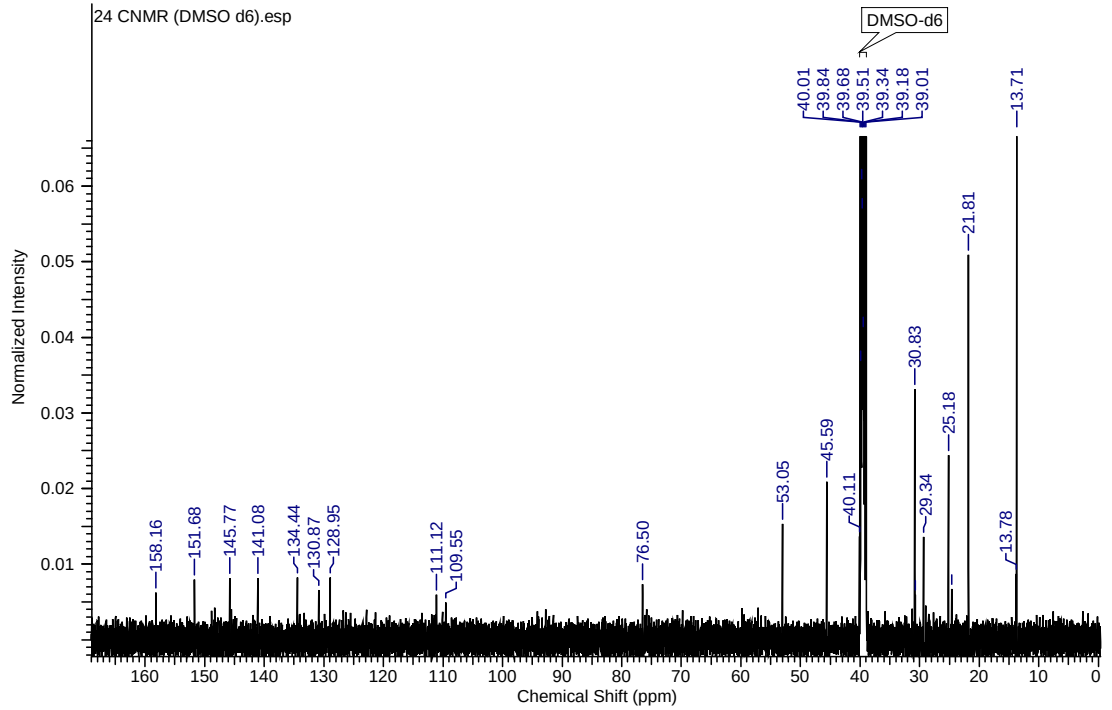
Şekil A.97 : 23 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).



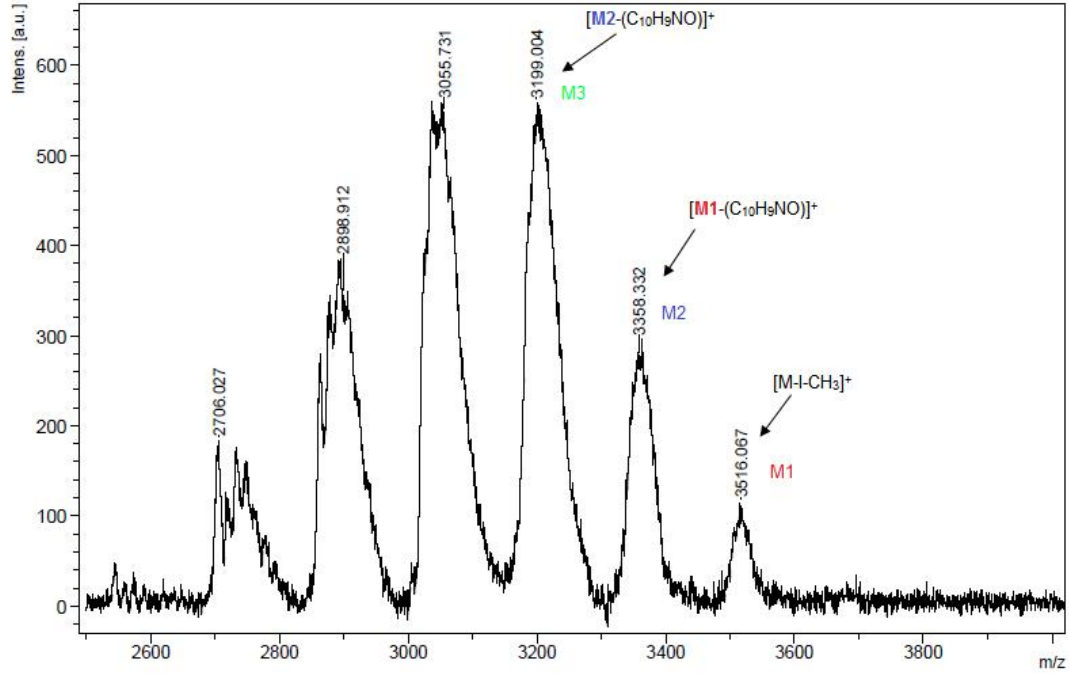
Şekil A.98 : 24 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



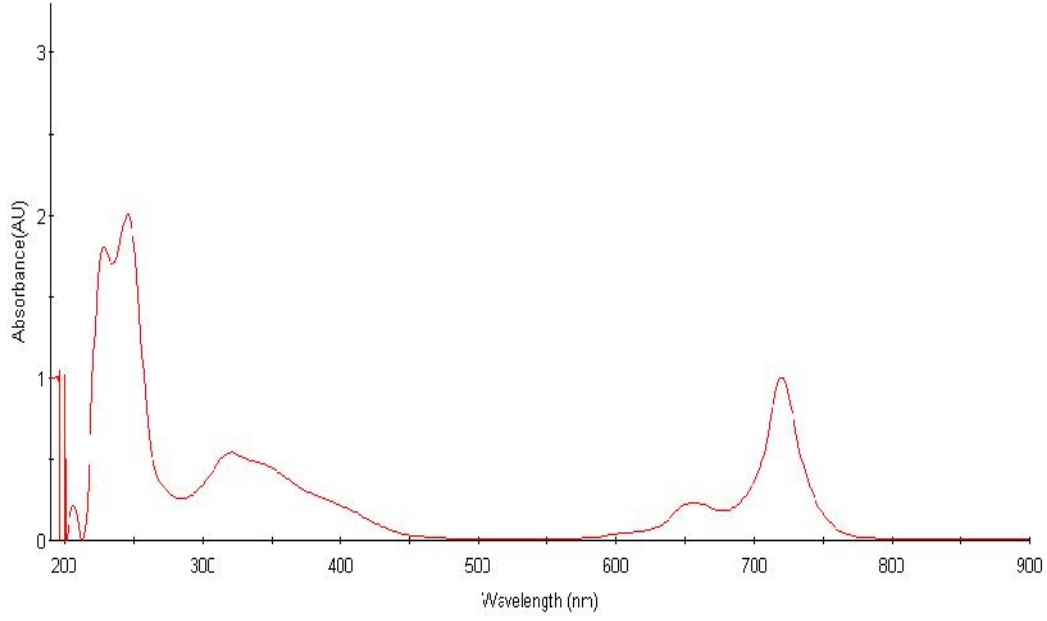
Şekil A.99 : 24 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (DMSO- d_6).



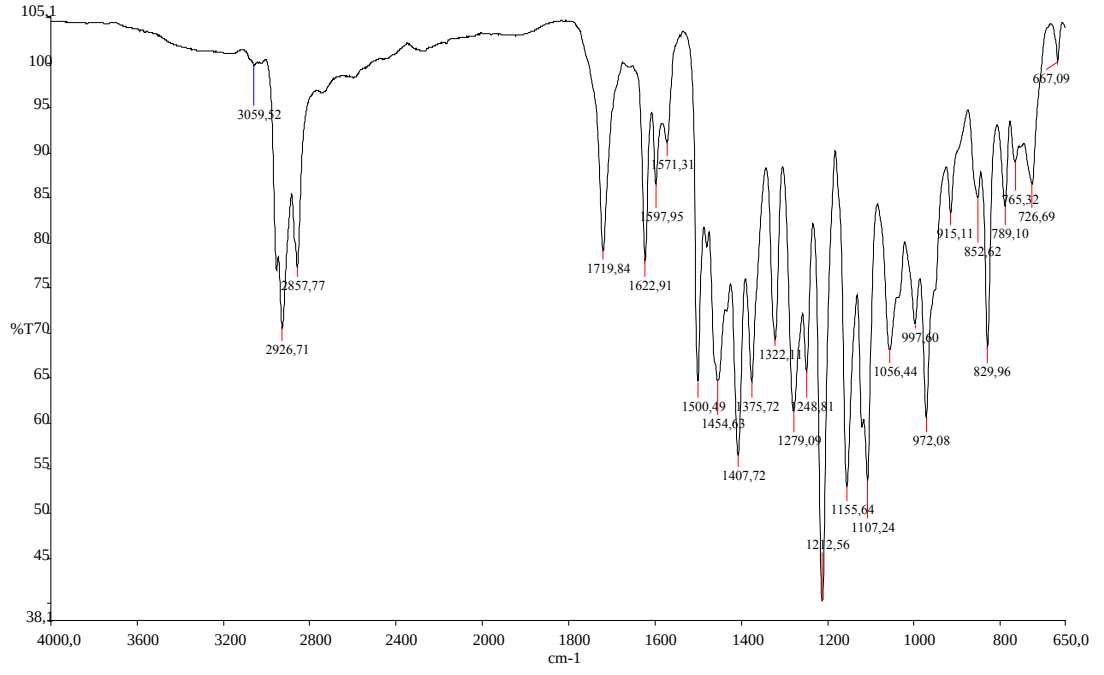
Şekil A.100 : 24 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (DMSO- d_6).



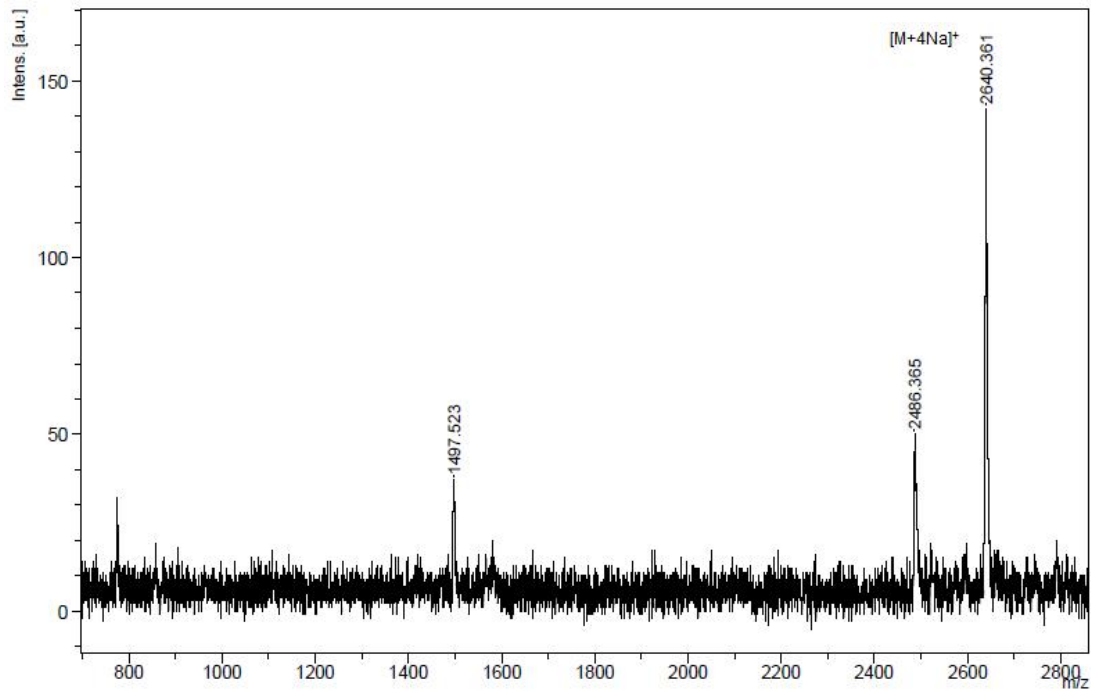
Şekil A.101 : 24 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



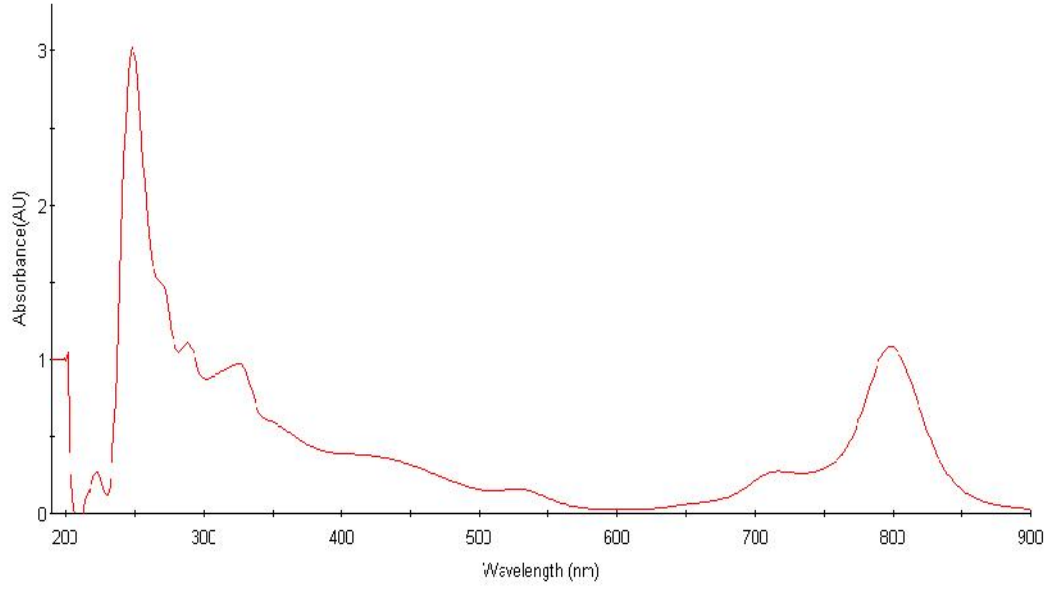
Şekil A.102 : 24 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (H_2O).



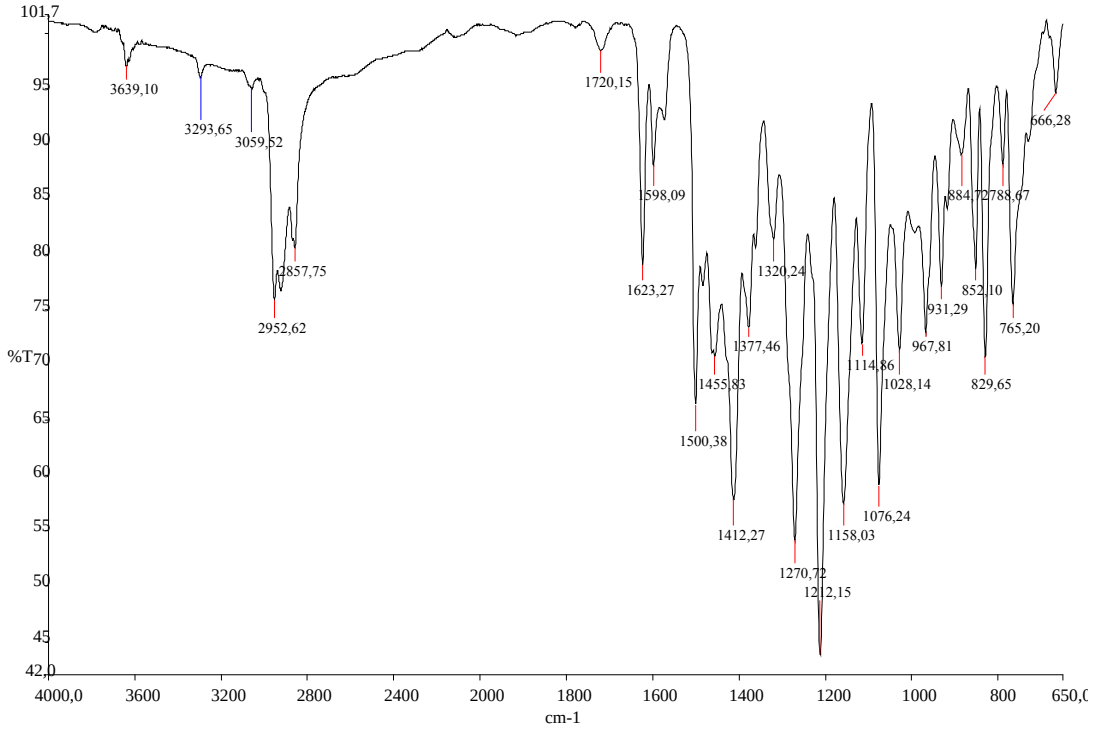
Şekil A.103 : 25 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



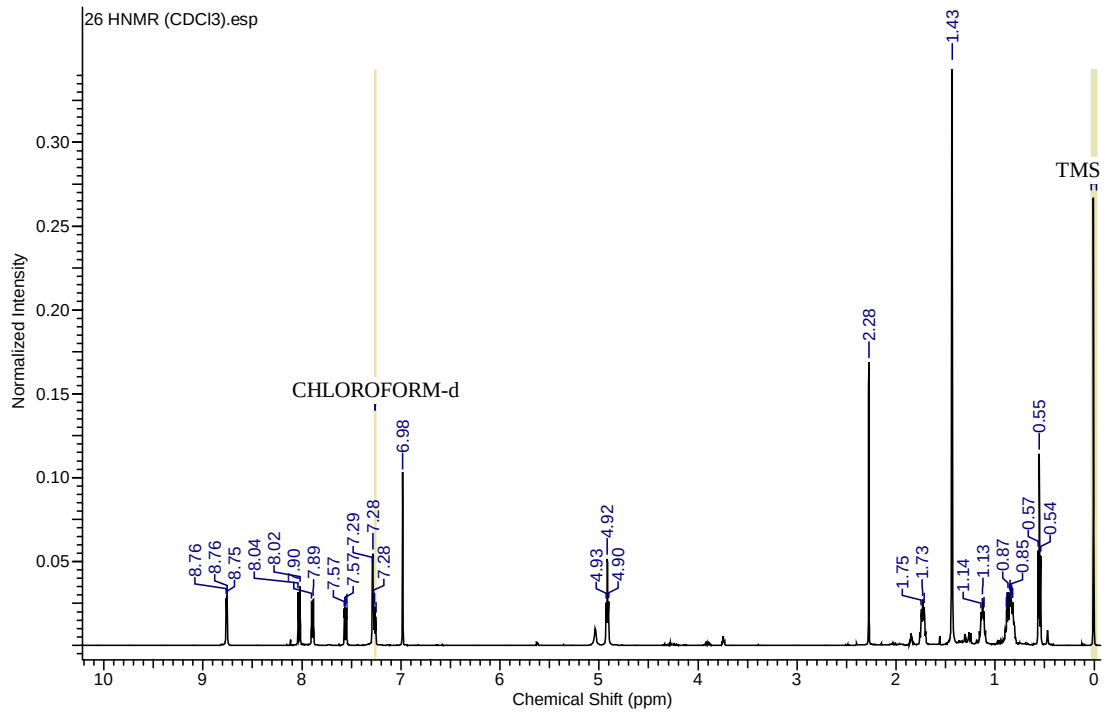
Şekil A.104 : 25 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



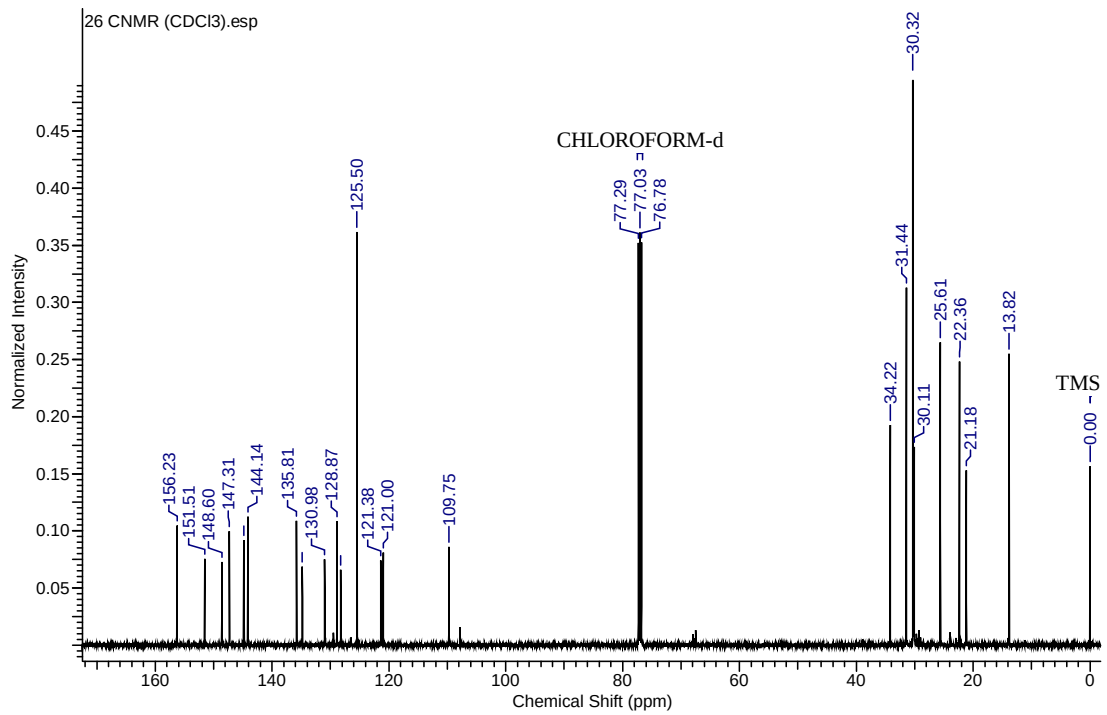
Şekil A.105 : 25 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).



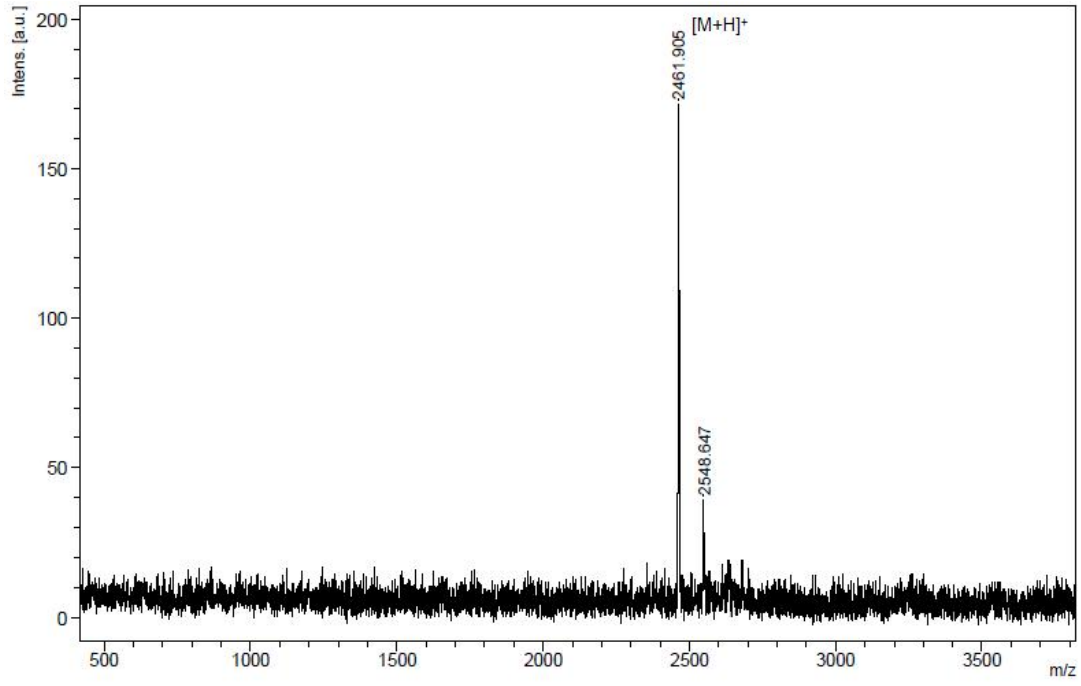
Şekil A.106 : 26 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



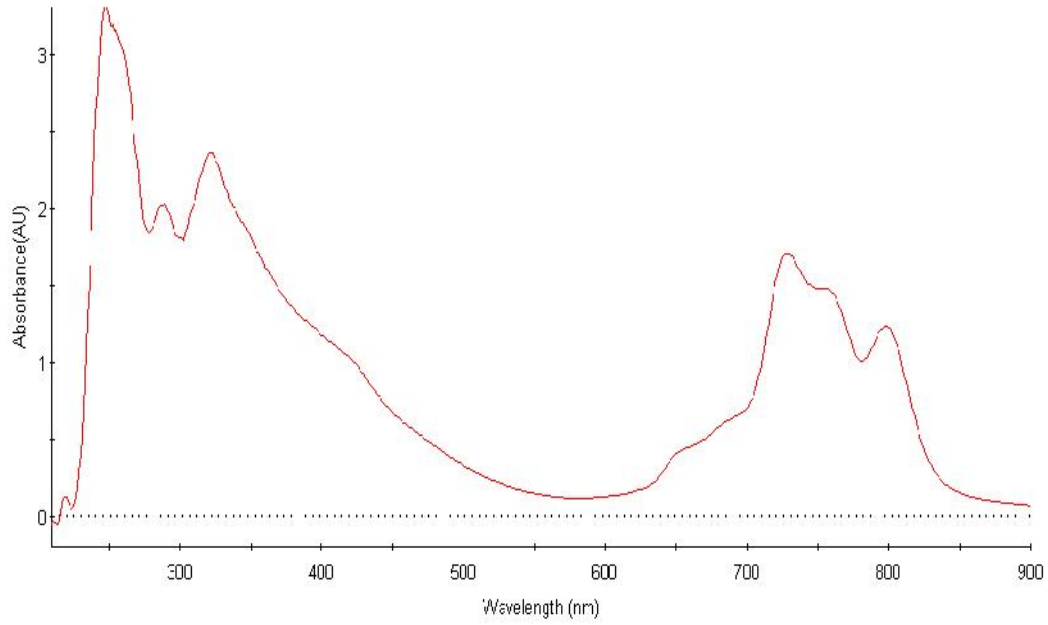
Şekil A.107 : 26 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil A.108 : 26 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil A.109 : 26 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.

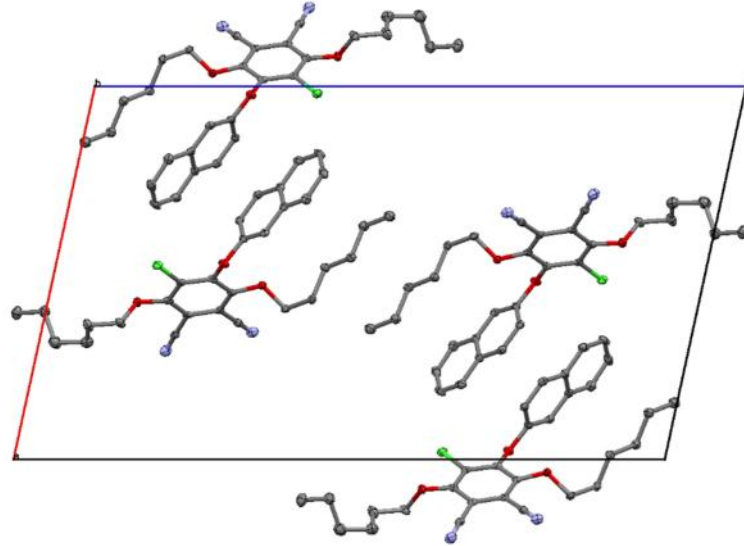


Şekil A.110 : 26 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (THF).

EK B

Çizelge B.1 : 4 no'lu bileşiğin örnek ve kristal verileri.

Numune kodu	L4
Kimyasal formül	$C_{30}H_{33}ClN_2O_3$
Formül ağırlığı	505.05
Sıcaklık	100(0) K
Dalgaboyu	0.71073 Å
Kristal boyutu	0.010 x 0.050 x 0.200 mm
Kristal özelliği	iğne şeklinde renksiz-beyaz
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	P 1 21/n 1
Birim hücre boyutları	$a = 16.658(2) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 5.6882(8) \text{ Å}$ $\beta = 102.312(5)^\circ$ $c = 28.401(5) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Hacim	$2629.2(7) \text{ Å}^3$
Z	4
Yoğunluğu (hesaplanan)	1.276 g/cm^3



Şekil B.1 : 4 bileşiğinin kristal istiflenmesi.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Özge KURT

Doğum Yeri ve Tarihi: 02.12.1982 / İstanbul

E-Posta: chemist.ozz@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü, 2006.

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı, 2008.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Kurt Ö.,** Özçeşmeci, İ., Sesalan, B.S., Koçak, M.B. (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.
- **Kurt Ö.,** Koca A., Gül A., Koçak M.B. (2015). Synthesis, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of novel hexadeca-substituted phthalocyanines with three different groups. *Synthetic Metals*, **206**, 72-83.
- **Kurt Ö.,** Özçeşmeci İ., Gül A., Koçak M.B. (2014). Synthesis and photophysical properties of novel hexadeca-substituted phthalocyanines bearing three different groups. *Journal of Organometallic Chemistry*, **754**, 8-15.
- **Kurt Ö.,** Gül A., Koçak M.B., Üç farklı grupta ful süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu, XXV. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum/Türkiye, 27 Haziran - 2 Temmuz 2011.
- **Kurt Ö.,** Özçeşmeci İ., Gül A., Koçak M.B., Synthesis and photophysical properties of hexadeca-substituted phthalocyanine-naphtol dyads, 7. Heterosiklik Kimyası Avrasya Buluşması, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, 17-21 Haziran 2012.
- **Kurt Ö.,** Gül A., Koçak M.B., Fully substituted zinc phthalocyanines with quinolinoxy groups, 7. Heterosiklik Kimyası Avrasya Buluşması, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, 17-21 Haziran 2012.
- **Kurt Ö.,** Gül A., Koçak M.B., Amphiphilic phthalocyanines by three different substituents on each benzo moiety, ISMEC 2012 Metal Kompleksleri Uluslararası Sempozyumu, Lizbon/Portekiz, 18-22 Haziran 2012.
- **Kurt Ö.,** Gül A., Koçak M.B., Synthesis of new hexadeca substituted cobalt phthalocyanine and their characterization, Paint İstanbul 2012 Boya Sanayi, Hammadde Kongresi, İstanbul, 14-15 Eylül 2012.
- **Kurt Ö.,** Gül A., Koçak M.B., Microwave assisted synthesis of novel hexadeca

substituted indium (III) phthalocyanine, ICPP-8 Uluslararası Porfirin ve Ftalosiyanın Konferansı, İstanbul, 22-27 Haziran 2014.

▪ **Kurt Ö.**, Gül A., Koçak M.B., İki farklı grup içeren hegzadeka süstitüe ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin, 22-25 Nisan 2015.