

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OKSİJEN VE / VEYA AZOT MOLEKÜLÜ İÇEREN
YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammet ÖZBAY

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Arif BARAN

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKSİJEN VE / VEYA AZOT MOLEKÜLÜ İÇEREN
YENİ FTALOSİYANİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammet ÖZBAY

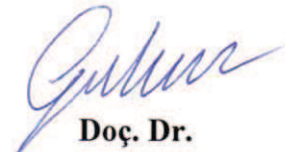
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

Bu tez 13.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / ~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr.
Arif BARAN
Jüri Başkanı**



**Doç. Dr.
Gülnur ARABACI
Üye**



**Dr. Öğr. Üyesi
Duygu AYDIN
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir şekilde tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.


Muhammet OZBAY
13.06.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Arif BARAN’a teşekkürlerimi sunarım. Kütle spektrometresi ölçümleri konusunda yardımlarını esirgemeyen Gebze Teknik Üniversitesi’n den Öğr. Göv. Ayşen ORHAN ERKOVAN’a teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında anlayış ve yardımlarını esirgemenyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve laboratuvar çalışmalarında her türlü yardımı sağlayan saygıdeğer kıymetli hocam doktora öğrencisi Emel KARAKILIÇ’ a, ve laboratuvarında birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum doktora öğrencisi Sümeyye ÇOL’a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında manevi desteğini esirgemeyen değerli eşim Rukiye ÖZBAY’ a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 2017-02-04-027 ve 2018-1-6-153).

Bu tez çalışmasının yapılmasında maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)’na (Proje No: 115Z446 ve 217Z043) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
FTALOSİYANİNLER	3
2.1. Ftalosiyanınların Tarihçesi	3
2.2. Ftalosiyanınların Yapısı	5
2.3. Ftalosiyanınların Adlandırılması	7
2.4. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri	8
2.5. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri	9
2.6. Ftalosiyanınların Çözünürlük Özellikleri	11
2.7. Ftalosiyanın Kullanım Alanları	11
2.7.1. Katalizör	12
2.7.2. Fotosensitizerler	12
2.8. Ftalosiyanınların Agregasyon Özellikleri	14
2.9. Ftalosiyanınların Genel Sentez Yöntemleri	15
2.9.1. Metallsiz Ftalosiyanın (H_2Pc) Sentezi.....	16
2.9.2. Metalli Ftalosiyanın (MPc) Sentezi	17

2.10. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri	19
2.10.1. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	19
2.10.2. Infrared (IR) Spektroskopisi	19
2.10.3. Kütle (MS) Spektroskopisi	20
2.10.4. UV Spektroskopisi	21
2.11. 1,3-Tiyazolidin-4-on Türevleri	22
2.12. Bazı Tiyazollerden Ftalosiyenin Sentez Çalışmaları	23
 BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	24
3.2. Deneysel Çalışmalar	24
3.2.1. 2-(4-hidroksifenil)-3-fenil tiyazolidin-4-on (1) sentezi	25
3.2.2. 4-(4-(4-okso-3-fenil tiyazolidin-2-il) fenoksi) ftalonitril (2) sentezi	25
3.2.3. Çinko (II) ftalosiyenin sentezi	26
3.2.4. Kobalt (II) ftalosiyenin sentezi	27
 BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR	28
4.1. Deneysel Veriler	28
4.2. Agregasyon Ölçümü	32
4.3. Fotobozunma	34
4.4. Singlet Oksijen	34
 BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR	36
KAYNAKLAR	38
EKLER	44
ÖZGEÇMİŞ	55

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
cm	: Santimetre
C-NMR	: Karbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
DBU	: 1.8- diazabisiklo [5,4,0]-7en
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
g	: Gram
HOMO	: Yüksek enerjili dolu moleküler orbitali
IR	: Infrared spektroskopisi
LUMO	: Düşük enerjili boş moleküler orbitalı
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metalli ftalosiyanin
MS	: Kütle spektroskopisi
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
Pc	: Ftalosiyanin
SWV	: Kare dalga voltametri
THF	: Tetrahidrofuran
UV-vis	: Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi
α	: Alfa
β	: Beta

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Klorlanmış bakır ftalosiyaninin elektron mikroskobu altındaki görüntüsü	5
Şekil 2.2. a) Metalsiz ftalosiyanin, b) Metalli ftalosiyanin	6
Şekil 2.3. Ftalosiyanin bileşiklerinde merkez atom olarak kullanılabilecek elementler	6
Şekil 2.4. Ftalosiyaninler ve porfirinler arası ilişki	7
Şekil 2.5. Ftalosiyaninlerin adlandırılması	8
Şekil 2.6. Ftalosiyaninlerde renk skalası	10
Şekil 2.7. Metalli ftalosiyanin bileşiklerinin kristal yapılarının gösterimi. (a) ve (b) α -formu, (c) ve (d) β -formu	10
Şekil 2.8. Fotodinamik terapinin gösterimi	13
Şekil 2.9. Alüminyum ftalosiyanin türevleri	14
Şekil 2.10. Agregasyona uğramamış (a) ve uğramış (b) ftalosiyanin şekli	15
Şekil 2.11. Ftalosiyanin başlangıç maddeleri	16
Şekil 2.12. Ftalonitril türevlerinden Metalsiz ftalosiyanin sentez şeması	17
Şekil 2.13. Ftalonitril türevi kullanarak Metalli Ftalosiyanin sentezi	17
Şekil 2.14. Üre yardımıyla metalli ftalosiyanin eldesi	17
Şekil 2.15. Metalsiz Ftalosiyaninde metalli ftalosiyanin eldesi (M: Metal)	18
Şekil 2.16. Metalli ftalosiyaninlerin sentez şeması	18
Şekil 2.17. Metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin IR spektrumu	20
Şekil 2.18. Sübstitüe olmamış metalsiz ftalosiyanin bileşiğini kütle spektrumu ...	20
Şekil 2.19. Metalsiz (i) ve metalli (ii) ftalosiyaninlerinin UV spektrumları	21
Şekil 2.20. 1,3-Tiyazolidinon	22
Şekil 2.21. Tiyazolidin halkasının toutomerik amin yapısına dönüşmesi	22
Şekil 2.22. Ftalosiyanin kompleks bileşiği	23
Şekil 3.1. 1 nolu karışımın sentezi	25

Şekil 3.2. 2 nolu karışımın sentezi	25
Şekil 3.3. 3a nolu bileşiğin sentezi	26
Şekil 3.4. 3b nolu bileşiğin sentezi	27
Şekil 4.1. 2-(4-hidroksifenil) -3-fenil tiyazolidin-4-on (1)	28
Şekil 4.2. 4-(4- (4-okso-3-fenil tiyazolidin-2-il) fenoksi) ftalonitril (2)	29
Şekil 4.3. Çinko (II) ftalosiyanın (3a)	30
Şekil 4.4. Çinko (II) ftalosiyanın (3b)	31
Şekil 4.5. (3a) nolu bileşiğin farklı derişimlerde (2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	32
Şekil 4.6. (3b) nolu bileşiğin farklı derişimlerde (2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu	32
Şekil 4.7. (3a) nolu bileşiğin 1×10^{-5} M konsantrasyonunda farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları	33
Şekil 4.8. (3b) nolu bileşiğin 1×10^{-5} M konsantrasyonunda farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları	33
Şekil 4.9. (3a) nolu bileşiğin farklı süredeki fotobozunma UV-Vis spektrumları.	33
Şekil 4.10. (3a) nolu bileşiğin farklı süredeki DPBF ile singlet oksijen UV-Vis spektrumları	34

ÖZET

Anahtar kelimeler: Tioazolidin-4-on, ftalonitril, ftalosiyenin, fotobozunma.

Ftalosiyeninler genellikle mavi, yeşil renkli, yüksek ısıya, ışığa dayanıklı kimyasal olarak kararlı fakat çözünürlüğü çok az olan bileşiklerdir. Bu nedenle ftalosiyenin sentezinde çözünürlüğü yüksek ürünler elde etmek önem kazanmaktadır.

Hazırlanan bu tezde, biyolojik olarak aktif özellik gösterdiği bilinen tioazolidin türevleri sentezlenerek yeni ftalosiyenin kompleksleri tanımlanmıştır. Vaat edilen kompleksleri sentezlemek için çıkış bileşiği olarak literatürde mevcut olan 2-(4-hidroksifenil) -3-fenil tiyazolidin-4-on (**1**) bileşiği prosedüre uygun şekilde gerçekleştirildi. Bu bileşik K_2CO_3 ve 4-nitroftalonitril ilave edilerek 4-(4- (4-okso-3-fenil tiyazolidin-2-il) fenoksi) ftalonitril (**2**) bileşiği elde edilmiştir. Bu ftalonitril bileşiği Zn ve Co tuzları ile DBU varlığında yüksek sıcaklıkta muamele edilerek kullanılarak uygun şartlarda hedeflenen metaller (**3a** ve **3b**) ftalosiyeninleri elde edilmiştir.

Elde edilen bütün ürünlerin yapıları 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis ve MALDI-TOF spektral verileri ile aydınlatılmıştır.

SYNTHESIS OF NEW PHTHALOCYANINES CONTAINING OXYGEN AND / OR AZOT MOLECULE

SUMMARY

Keywords: Thiazolidin-4-one, phthalonitrile, phthalocyanine, photodegradation.

Phthalocyanines are generally blue, green, high temperature, light-stable compounds that are chemically stable but have very low solubility. Therefore, it is important to obtain products with high solubility in the synthesis of phthalocyanine.

In this thesis, new phthalocyanine complexes have been identified by synthesizing thiazolidine derivatives known to exhibit biologically active properties. The compound 2-(4-hydroxyphenyl)-3-phenylthiazolidin-4-one (**1**), which is present in the literature used as the starting compound for synthesizing the promised complexes, was carried out according to the procedure. This compound was prepared by addition of K_2CO_3 and 4-nitrophthalonitrile to give 4-(4-(4-oxo-3-phenylthiazolidin-2-yl)phenoxy) phthalonitrile (**2**). This phthalonitrile compound was treated with Zn and Co salts in the presence of DBU at high temperature to obtain the targeted metal (**3a** and **3b**) phthalocyanines at appropriate conditions.

The structures of all compounds obtained were determined by FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis and MALDI-TOF spectral data.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bilindiği üzere Tiazolidin-4-on bileşikleri, anti-diabetik (insülin-duyarlı) ilaçların yeni bir türü ve güçlü aldoz-reduktaz önleyici özelliklerinden dolayı büyük önem taşımaktadır ve antikanser, anti-HIV, antimalaryal, tüberküloz, antihistaminik, antikonvülsan, antibakteriyel ilaç hammaddesi olarak klinik araştırmaların çeşitli basamaklarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bunun yanı sıra, tiyazolidin-4-on halkasının 2-, 3-, 4- ya da 5-konumlarındaki değişiklikler geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahip yeni sentetik ürünlerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

Yapılan literatür araştırmasına göre biyolojik öneme sahip tiyazolidin-4-on bileşiklerinin fotodinamik terapide kullanılmak üzere bazı metal tuzları ile porfirin halkası oluşturarak ftalosiyanin kompleksleri sentezlendiği bilinmektedir. Bunun yanı sıra son yıllarda gerek temel bilimler gerekse uygulamalı bilimlerde nanoteknoloji ve biyoteknoloji gibi ileri teknoloji ile ilgili konular hakkında yapılan çalışmalar oldukça artmaktadır. Her geçen gün literatüre yapılan yeni katkılar günümüz teknolojisinde önemli bir yere sahip olan ftalosiyaninlerin daha da iyi anlaşılabilmesini sağlanmaktadır.

Pozitif yüklü metal iyonunun organik ve inorganik moleküllerle birlikte oluşturduğu katılma ürünleri aynı zamanda koordinasyon kimyasının da temel parçalarından olan koordinasyon bileşiklerini oluşturmaktadır. 1900 lü yılların başlarına kadar giden koordinasyon kimyası çalışmaları günümüzde ftalosiyaninler dikkate alındığında organik ve anorganik kimyanın ortak çalışma alanlarından birine dahil olduğu görülmektedir.

Merkez atoma bağlı nötrale molekül ya da anyonlara ligant denir. İki ya da daha fazla donör atomu içeren ligandlar, merkez atoma bağlandığında bir ya da daha fazla şelat

kompleksleri adı verilen halkalı bileşikleri oluşturur. Bu durumda oluşan ligandlara da şelat oluşturunca ligand adı verilir.

Tekstil, boyar madde, katalizleme, ilaç sanayi, ateşe dayanıklı malzeme yapımı, cevher zenginleştirme, suların sertliğinin giderilmesi gibi pek çok alanda koordinasyon bileşikleri kullanılmakta ve bu alandaki çalışmalar devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında 2-(4-hidroksifenil)-3-feniltiazolidin-4-on **1** içeren heterosiklik yapıları maddeler sentezlenmiştir. Bu nedenle çalışmada Tiazolidin-4-on türevi maddeden yola çıkarak 4-nitroftalonitril ile reaksiyon yapılmış ve 4-(4-(4-oxo-3-feniltiazolidin-2-il)fenoksi)ftalonitril **2** nolu bileşik türevi elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğe metaller tuzları kullanılarak (Zn ve Co) ftalosiyenin kompleks çalışmaları yapılmış ve literatüre yeni PDT de kullanılabilen sensör maddeler kazandırılmıştır.

BÖLÜM 2. FTALOSİYANİNLER

2.1. Ftalosiyanın Tarihçesi

Ftalosiyanın ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli bilim insanları tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ve *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında bir rastlantı sonucu ortaya çıkan mavi renkli bir yan ürün olarak bulunmuştur [1].

Ftalosiyanın ismi, çeşitli ftalik asit türevleri başlangıç bileşiği olarak kullanıldığından aradaki bağlantıyı belirtmek ve bununla birlikte Yunanca “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” kelimelerinin Türkçe ye çevrilmesiyle “Phthalocyanine” olarak türetilmiştir [2].

Linstead, ftalosiyanın söz konusu olduğunda önemli isimlerden biridir şöyle ki bu moleküle ismini veren ve aynı zamanda akademik alandaki kapasitesinin farkına varan kişidir. Linstead, ftalosiyanın bu koyu mavi renkli bileşiğin yapısının aydınlatılmasını isteyen ICI isimli pigment fabrikasından temin etmiştir. İşbirliğinin ardından ftalosiyanın yapısı hakkında bilgi veren ve bazı metalli ftalosiyanın türevlerinin sentezlerini içeren altı yayın yapılmıştır [3, 4].

De Diesbach ve Von der Weid 1927 yılında mavi renkli bir ürün sentezlemişlerdir. 200°C’de ısıtarak %23 verimle elde ettikleri bu ürünü Bakır siyanür, *o*-dibromobenzen ve piridin reaksiyonundan elde etmişlerdir. Ancak elde ettikleri bu ürünün yapısını, değişen fiziksel koşullara karşı etkisini ve kompleks kararlılığı gibi özelliklerini o yıllarda analitik karakterizasyon yetersizliğinden dolayı da aydınlatamamışlardır. Hindsight bu çabaların ardından oluşan ilk yan ürünün

metalsiz ftalosiyanin, ikinci yan ürün olarak ise $[C_6H_4(CN)_2 + C_5H_6N]_2Cu$ formülüne sahip bakır (II) ftalosiyanin oluştuğunu aydınlatmıştır.

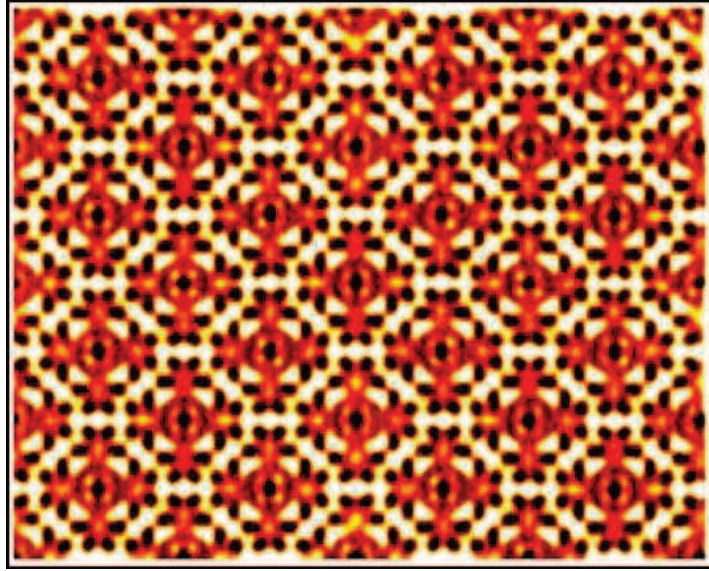
Ftalosiyanin terimi ilk kez Linstead tarafından kullanılmıştır ve yayını Chemistry Section of the British Association for the Advancement of Science'da Eylül 1933'de yayınlanmıştır [5-7].

1928 yılında İskoçya da bulunan Scottish Dyes Ltd. şirketi Grangemounth boya fabrikasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metalinin oluşturduğu kompleks yapı Dunsworth ve Drescher tarafından incelendiğinde ftalosiyaninlerle eşleştirilmiş. Bu ürüne ait gerekli patent çalışmaları yapılarak endüstride yaygın olarak başta kumaş boyaları ve metal yüzeyleri renklendirme olmak üzere birçok alanda kullanılmıştır [8].

Linstead ve arkadaşlarının Imperial Chemical Industries yardımıyla aydınlatığı ftalosiyaninler Robertson'ın X-ışınları üzerine yaptığı çalışmalarla netlik kazanmıştır [9].

Ftalosiyaninler 1935 yılında endüstriyel olarak pek çok fabrikada üretime başlanmıştır. İlk kez 1935' de fazla miktarda üretilerek piyasaya sunulmuştur. Bu ilk defa elde edilen ve patenti alınan metalli ftalosiyanin halka düzleminden çıkarak makro halkadaki oyuğa uyum sağlarlar. Bu şekilde sağlanan yapı, ftalosiyanin halkaları arasında moleküller arası kuvvetlere sebep olur ve polar organik çözücülerde yapının çözünürlüğünü artırır.

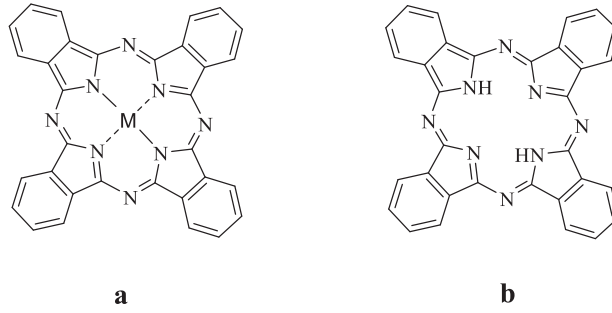
1935 yılından itibaren endüstride büyük oranlarda üretilmesiyle seri üretime başlanmıştır. Günümüzde halen yıllık 50 bin ton üzerinde üretimi devam etmektedir. Kyoto üniversitesinde bir grup bilim adamı 1979 yılında, geliştirdikleri elektron mikroskobu ile Şekil 2.1.'de görülen klorlanmış bakır ftalosiyanin bileşiğinin moleküler seviyede görüntülenebilmesini başarmışlardır [10].



Şekil 2.1. Klorlanmış bakır ftalosiyanınin elektron mikroskobu altındaki görüntüsü

2.2. Ftalosiyanınlerin Yapısı

Ftalosiyanınler birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinin koordinasyonundan oluşan 18π elektronuna sahip elektronca zengin düzlemsel makrohalkalardır. Bu güçlü π elektron delokalizasyonu moleküle kararlı bir yapı kazandırmaktadır [11]. Bu yapı X-ışını kırınım tekniği ile de doğrulanmıştır. Elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-vis bölgesinde şiddetli absorpsiyon pikleri gözlemlenir [12]. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden dolayı ortaya çıkan bu bantlar belirli dalga boyu aralıklarında harf simgeleriyle belirlenir şöyle ki; 600-720 nm aralığında Q, 320-420 nm aralığında ise B ya da Soret ile 330-230 nm aralığında ise N ve L bantları şeklinde isimlendirilir [13]. Ftalosiyanın bileşikleri için bileşiğin metalli veya metallsiz olduğu hakkında bilgi vermesi noktasında Q bandı bölgesi dikkat çekmektedir. Şöyle ki; Metalli ftalosiyanın bileşiklerinde Q bandı bölgesinde şiddetli tek bir pik gözlemlenirken metallsiz ftalosiyanın bileşikleri için Q bandı bölgesinde ikiye yarıma olduğu gözlemlenir (Şekil 2.2.).

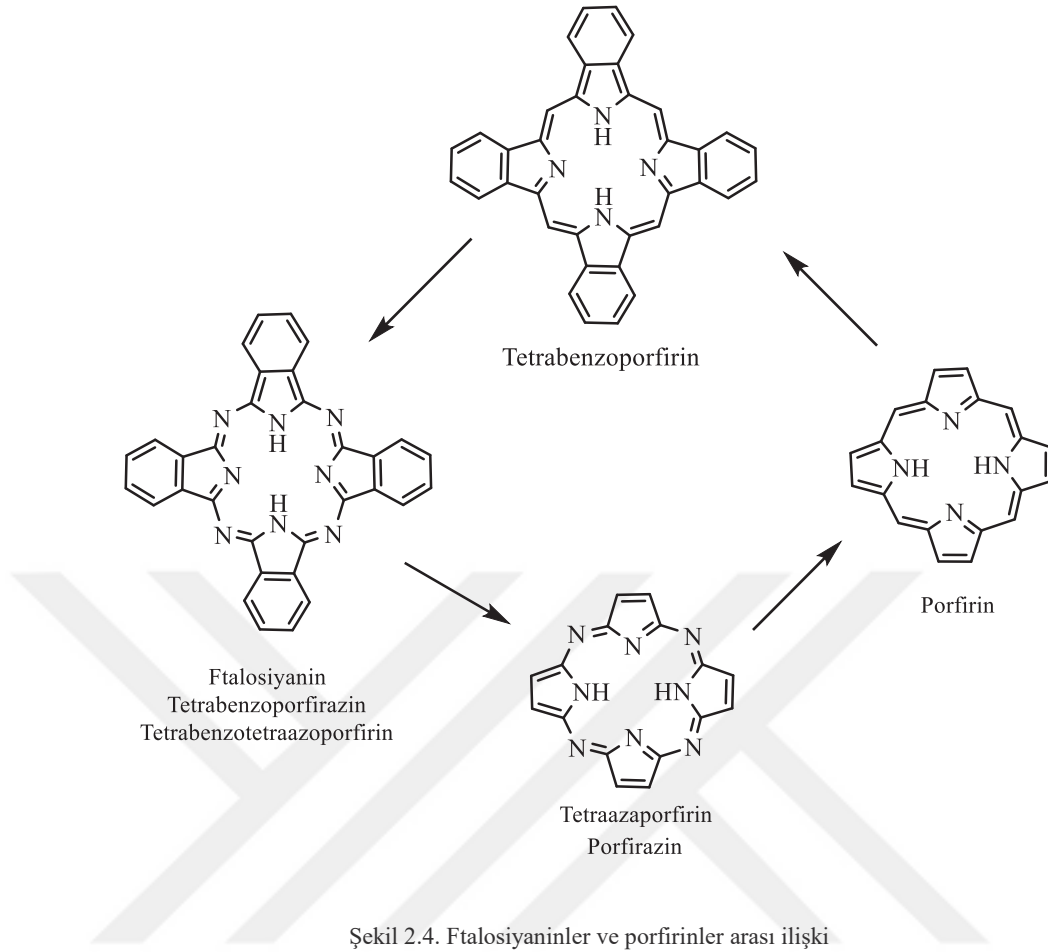


Şekil 2.2. a) Metalsız ftalosiyenin, b) Metalli ftalosiyenin

Ftalosiyeninler metallerle yaptıkları kordinasyon bileşiklerinde ligand olarak davranmakta ve periyodik tablodaki çoğu elementle koordine olurken genel olarak bu yapılar dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler şeklinde görülmektedir [14]. Daha yüksek koordinasyon sayısına sahip metallerle oluşturdukları koordinasyon bileşiklerinin yapıları ise daha da farklı olmaktadır. Ftalosiyenin komplekslerinde görülen bu zengin koordinasyon bileşikleri ileri teknolojik uygulamalar içinde uygun alanlar oluşturmaktadır [15]. Ftalosiyeninler de merkez atom olarak kullanılabilen elementler Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.

Şekil 2.3. Ftalosiyenin bileşiklerinde merkez atom olarak kullanılabilen elementler

Ftalosiyenin yapısı, dört benzo alt ünitesi ve meso pozisyonunda bulunan dört azot atomu dışında doğal olarak bulunan porfirin halka sistemine çok benzediklerinden dolayı ftalosiyeninler tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil 2.4.).



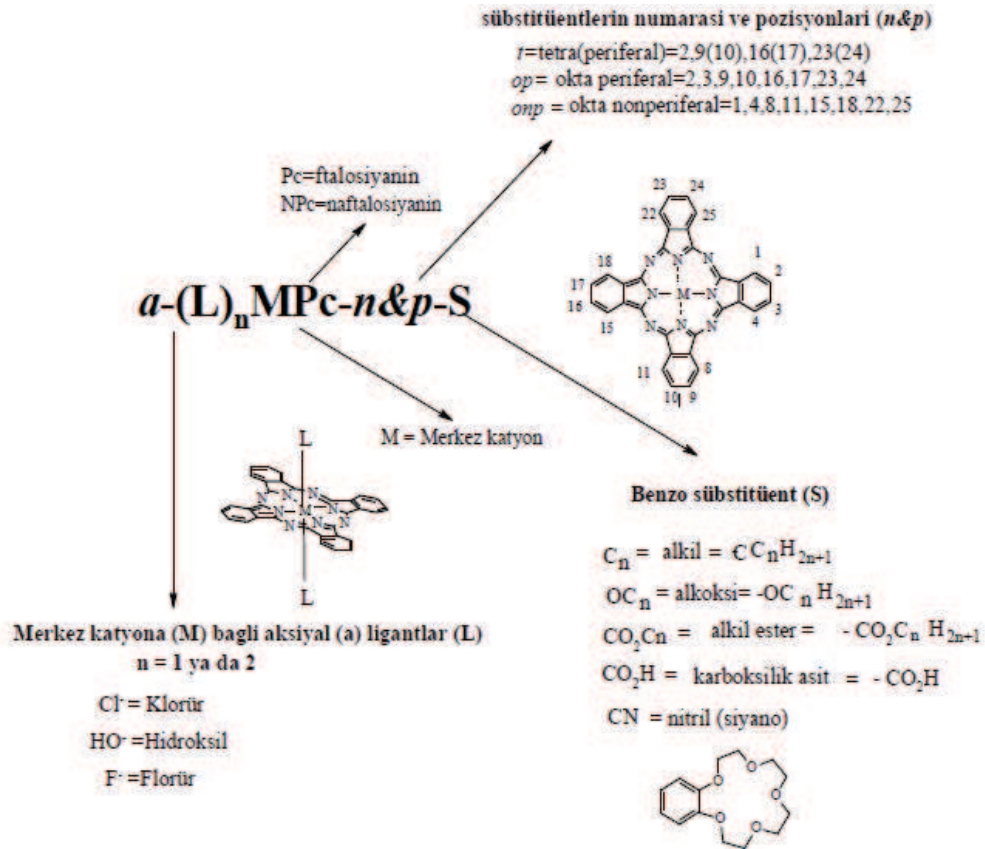
Tetrabenzoporfirin ismi ile de bilinen ftalosiyanin, pekçok metali içine alabilecek büyüklükte ve merkezi boşluğa sahip olan dört iminoizindolin ünitesinin koordinasyonundan oluşturulmuş düzlemsel bir geniş halkadır [16].

Ftalosiyaninler sentez için kullanılan maddelerin taşıdıkları bir ya da iki sübstitüente göre ikiye ayrıldıkları gibi bu sübstitüentlerin bulundukları konumlara göre de periferel ve non periferel şeklinde de ikiye ayrılırlar. Aynı zamanda taşınan grupların aynı ya da farklı olmasıyla da simetrik ve asimetrik olarak ta gruplandırılabilirler [12].

2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Ftalosiyanin bileşiklerinin adlandırması yapılırken bağlı grupların makrosiklik halkanın kaç numaralı karbonuna bağlandığını bilmek önemlidir. Merkezdeki metal katyonu, sonra da organik yapıdaki bağlı atom ya da grubun adı eklenerek pek çok ftalosiyanin türevini adlandırmak mümkün kılınabilir (Şekil 2.5.).

Bu makrosiklik sistemin içerisinde uçlardaki dört benzen halkasına bağlanabilecek on altı uygun konum bulunmaktadır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel (dış, dışa ait) kısımlar ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları ise non-periferel (periferel olmayan) kısımlar olarak adlandırılmaktadır [17]. Ftalosiyeninler için Pc kısaltması genelde kullanılan bir ifadedir [18].



Şekil 2.5. Ftalosiyeninlerin adlandırılması

2.4. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninler sentezlenirken aromatik o-dikarboksilik asitler ve türevlerinden hazırlanabilir. Ftalosiyeninlerin sentezlenebilmesi için karboksil gruplarının doğrudan doymamış aromatik grubu olan halkaya bağlı olması gerekir aksi halde sentezlenemezler. Fakat, karboksil veya siyano grupları içeren karbon atomları arasında çift bağ olması halinde sentezlenebilmektedir [19].

Metal içeren ftalosiyaninlerin sentezlenmesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun yönlendirme etkisi metalsiz ftalosiyaninlere göre ürün verimini daha da arttırmaktadır. Ftalosiyanin yapısının merkezinde bulunan iminoindolin kısmındaki hidrojenler metal iyonlarıyla yer değiştirebilir ve bu şekilde metalli ftalosiyanin bileşiği oluşabilir. Merkezdeki metal atomları aynı zamanda ftalosiyanin bileşiklerinin kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde de önemli bir yere sahiptirler [20].

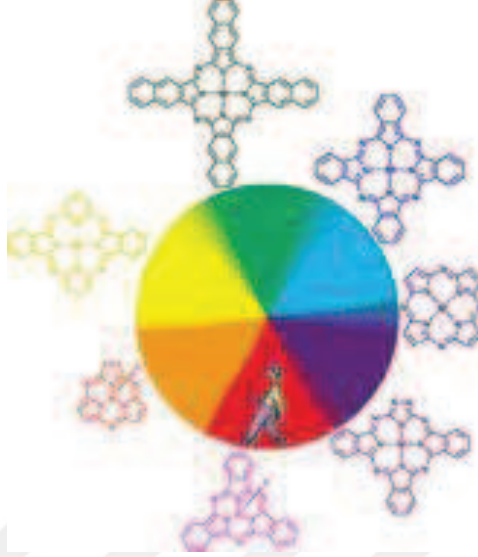
Ftalosiyaninlerin periferel veya non-periferel konumundaki grupların yanısıra çekirdekte bulunan merkez atom bileşiğinin kimyasal yapısının anlaşılmasında önemli bir yere sahiptirler. Kararlı bileşik oluşabilmesi için ftalosiyanin bileşiğinin merkezinde bulunan boşlukla metal iyonun çapı birbirine uygun olmalıdır. Metal iyonunun çapı oyuktan büyük olursa halkaya giremez, oyuktan küçük olursa halkaya tutunamaz. Boşluk çapının 1.3 Å büyüklüğündedir. Verilen referans değerinden çok aşağı ya da yukarıda iyon çapına sahip metaller boşluğa tutunmakta zorlanırlar örneğin kursunun çapı 1.75 Å, magnezyumunki ise 1.18 Å'dur [21].

Birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılabilen ftalosiyaninler kolayca yükseltgenebilme ve indirgenebilmeleri sebebiyle de yükseltgen ve indirgen atom olarak da reaksiyonlar da kullanılabilirler. Ftalosiyaninlerin büyük kısmı potasyum permanganat (KMnO₄) ve Nitrik asit (HNO₃) gibi kuvvetli yükseltgenlerle ftalimide yükseltgenirler ve bu şekilde makrohalka bozulur [22].

2.5. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Kararlı yapılarının yanında kendilerine has renkleri ftalosiyaninleri özel kılan özelliklerden bazılarıdır. Düzlemsel heteroaromatik π konjuge sisteminin yanısıra şiddetli π - π^* bantlarının da bulunması ftalosiyanin bileşiklerinin koyu mavi-yeşil renklerde görülmesine sebep olur [23]. Maviden yeşile değişen renk skalası ftalosiyanin bileşiklerinin kristal yapılarıyla birlikte kimyasal yapılarına da bağlı olarak değişir. Örneğim bakır ftalosiyanine eklenen klor atomu sayısı arttıkça bileşiğin renginin maviden yeşile yöneldiği gözlemlenmiştir [24]. Ftalosiyaninlerde elektronik dalga geçişi denilen renkleri gözlemleyebilmenin en iyi yolu yan konumlardaki bağlanan atom ya da atom gruplarının değiştirilmesidir (Şekil 2.6.).

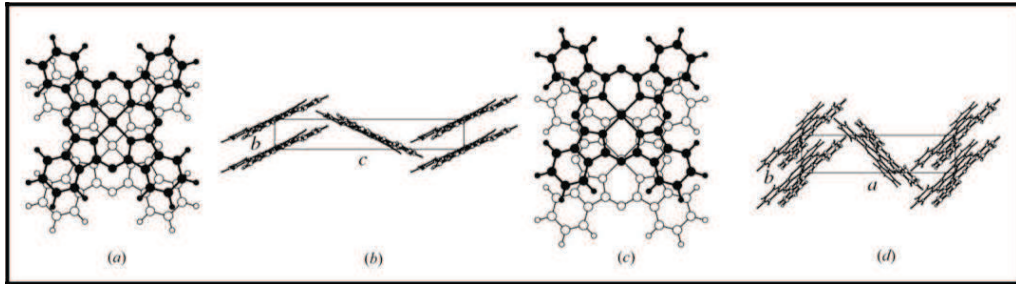
Örneğin; Amin, eter, tiyoeter gibi elektron verici gruplar Q bandında kırmızı bölgeye doğru yönelirlerken, amonyum, nitro ve ester gibi gruplar ise mavi bölge tarafına doğru yönelime neden olmaktadır [25].



Şekil 2.6. Ftalosiyanın renk skalası

Ftalosiyanın üretilen birçok kristal yapısı içerisinde en önemli iki yapısı α ve β formlarıdır ki bunlar arasında termodinamik olarak daha kararlı olan β formundaki molekül oktahedral yapıya sahipken α -formunda ise üst üste istiflenmiş daha sık bir ftalosiyanin yapısı oluşmaktadır. α -formu 200 °C' nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldığında ise β -formuna dönüşür [26] (Şekil 2.7.).

x-formu denilen kristal yapısı metallsiz ve düzlemsel ftalosiyanin bileşiklerinde görülen başka önemli ve ilginç bir kristal yapıdır. Bu yapı α -formunun öğütülmesiyle elde edilir. Optik ve elektroniğin birleşimi olan optoelektrik uygulamalardaki normal hatta sınırlı uv ışına maruz kalındığında oluşan anormal tepki olarak tanımlanabilen fotoduyarlılığı arttırdığı gözlemlenmiştir [27].



Şekil 2.7. Metalli ftalosiyanin bileşiklerinin kristal yapılarının gösterimi. (a) ve (b) α -formu, (c) ve (d) β -formu

2.6. Ftalosiyaninlerin Çözünürlük Özellikleri

Bağlı grup (substitüe) içermeyen ftalosiyaninlerin suda ve yaygın kullanılan organik çözücülerdeki çözünürlükleri oldukça azdır. Bu durum dezavantaj gibi görülebilir. Ancak ftalosiyaninlerin suda çözünürlüklerinin artması için $-\text{COOH}$, CONHR , $-\text{Cl}$ gibi özel grupların bağlanması gerekebilir. Ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmak için ise makrohalkanın periferik konumlarına uzun alkil zincirleri ya da hacimli gruplar ekleyerek makrosiklik grupların birbirinden uzaklaşması amaçlanmalıdır. Bununla birlikte merkez atoma aksiyal ligandlar eklemek suretiyle artırılabilir [28].

Periferik konuma eklenebilecek gruplara örnek olarak alkil, alkoksi, alkilsülfanil gibi uzun zincirli ve hacimli gruplar verilebilir. Bu grupların bağlanmasıyla apolar çözücülerde çözünürlük artırılır [29].

2.7. Ftalosiyanin Kullanım Alanları

Hızla gelişen günümüz teknoloji çağında ftalosiyaninlerin de kullanım alanları gün geçtikçe daha da artmaktadır. Literatüre yapılan katkıların artarak çoğalması uygulamada da somut olarak karşılık bularak ftalosiyaninleri birçok çalışmada odak noktası haline getirmektedir.

Ftalosiyaninler; ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olmalarından dolayı boya, plastiklerde ve tekstilde mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klor ve bromluları yeşil renk verirken bakırlıları mavi renk vermektedir. Bu özellikleri ile kaliteli

mürekkeplerin üretiminde (tükenmez kalemelerde, ink jetlerde v.b) kullanımı oldukça yaygındır. Yazıcı mürekkeplerinde önemli kullanım alanına sahiptir [30].

Ftalosiyaninlerin malzeme biliminde de oldukça yaygın kullanım alanı bulunmaktadır [31], bu alanlar şöyle sıralanabilir, sıvı kristal olarak [32-34], optik veri depolamada [35], fotodinamik kanser tedavisinde [36], moleküler yarı iletken olarak [37], nonlinear optik malzeme olarak [38,39] elektrofotografide [40], yakıt hücrelerinde, fotoelektrokimyasal hücrelerde [41], elektrokromik madde olarak [42], fotovoltaiik hücrelerde [43], fotosensitizer olarak [44], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [45] ve ilgiyle araştırılıp geliştirilmektedir.

2.7.1. Katalizör

Merkez metal iyonları aktif olan ftalosiyanin bileşiklerinin çoğu önemli kimyasal tepkimede katalizör olarak yer aldıkları gözlemlenmiştir. Metalli ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu katalitik tepkimeler homojen katalizleme olarak sınıflandırılırken metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen katalizleme olarak sınıflandırılmıştır. Heterojen katalizlemede katalizörün geri kazanım kolaylığından dolayı kullanışlı bir yöntemdir. Lever ve arkadaşları tarafından katalitik yakıt pillerinde maliyeti düşürmek için platin elektrotlar yerine metalli ftalosiyaninle kaplı pirolitik grafit kullanımıyla ilgili de araştırmalar mevcuttur [46].

Demir ve kobaltlı ftalosiyaninlerin hidrojen sülfürü elimine etme özelliği, ham petrolün damıtılması işlemlerinden craking yönteminde kullanılan katalizörü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılması gibi özellikleri de evde kullanılan deodorant imalatında da kullanımını ön plana çıkarmıştır [46].

2.7.2. Fotosensitizerler

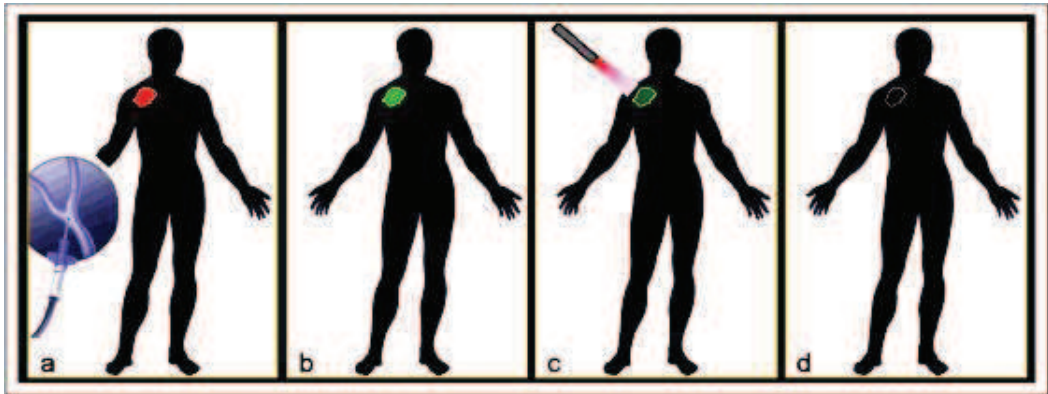
Belirli dalga boyundaki ışığı soğurarak soğurduğu bu enerjiyi biyoloji moleküllere transfer edebilen kimyasal maddeler fotosensitizer olarak tanımlanırlar. Günümüzde kanser tedavilerinde etkin olarak kullanımı artmaya başlayan fotosensitizer (PS) maddelerde olması gereken bazı özellikler şunlardır; kimyasal olarak saf olması

karanlıkta toksik etki göstermeden hedef dokuda yoğunlaşarak kısa sürede bu bölgede en yüksek konsantrasyona ulaşabilmeli ve bu süreçte normal dokuda fazla zaman geçirmeden uzaklaşabilmeli, singlet oksijen oluşabilmesi için de kuantum veriminin yüksek olması gerekir [47].

Günümüzde ikinci nesil PS ler arasında ftalosiytaninler de bulunmaktadır. Ftalosiytanin bileşiklerinin uzun dalga boylarında (660-700 nm) molar absorpsiyon katsayılarının da yüksek olması kararlı olduklarını gösterirken, toksik özellik göstermemelerinin yanı sıra hedef dokuda biriktikleri gözlemlenmiştir [48]. Fe, Cu ve Co paramanyetik metalli ftalosiytanin bileşiklerinin ömürlerinin kısa ve az miktarda fototoksosite içerdikleri gözlemlenmiştir. Buna karşın. Zn(II), Al(III) ve Si(IV) moleküle eklenmesiyle kararlılığın arttığı ve polar grupların da moleküle eklenmesiyle çözünürlüğün arttığı bileşiklerin sentezlenmesi mümkündür [49].

2.7.3. Fotodinamik Terapi (PDT)

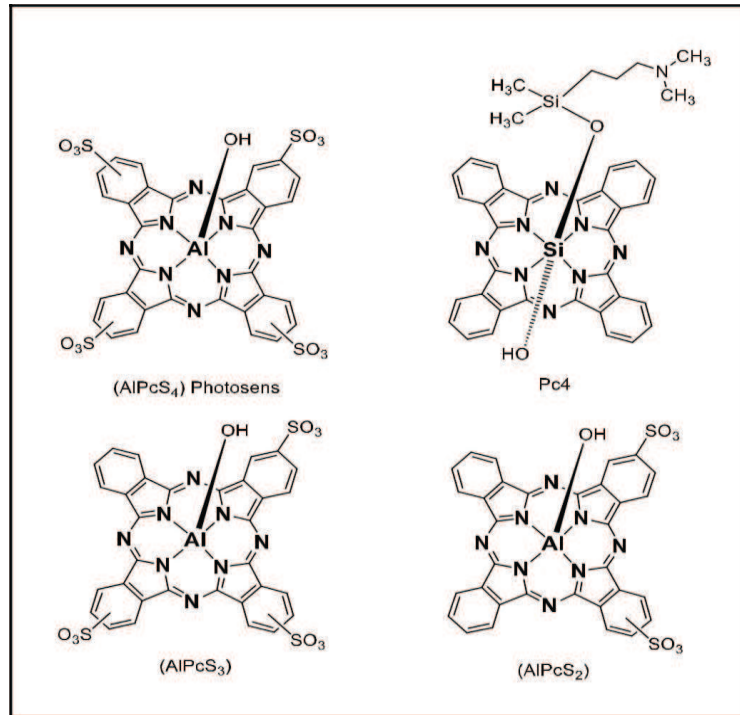
Foto dinamik terapinin temelinde hedef hücrede sentezlenen ışığa duyarlı maddenin birikmesi sağlanır (fotosensitizer, PS). Daha sonra bu maddenin absorbladığı enerjiyi görünür ışığa maruz bırakılarak oksijenin de varlığında hedeflenen dokunun tahrip edilmesi oluşturmaktadır (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Fotodinamik terapinin gösterimi

- Hastada çeşitli testler yapılarak tümör tespit edilir. Uygun fotosensitizer seçilir ve seçilen fotosensitizer ya enjeksiyon yoluyla hastaya verilir ya da direkt deri yüzeyine uygulanır,
- Fotosensitizer tümörde birikir,
- Fotosensitizer, uygun dalga boyundaki ışık ile aktive edilir,
- Tümör diğer sağlıklı hücrelere zarar verilmeden yok edilir.

Zn, Al ve Si içeren ftalosiyenin bileşiklerinin fotodinamik terapi de kullanımı gittilçe yaygınlaşmaya başlamıştır silisyum ftalosiyenin bileşiği (670 nm) günümüzde fotodinamik terapi ile deri ve derialtı kanser tedavilerinde kullanılırken alüminyum ftalosiyenin türevlerinden Photosens, meme kanseri, yutak, gırtlak, trake, deri kanseri, bronş, yemek borusu, akciğer, mide gibi birçok kanser tedavisinde kullanılmaktadır (Şekil 2.9.) [50]. Fotodinamik terapide fotosensitizerin sahip olduğu hidrofilik grupların sayısı etkinliği de etkilemektedir. Örnek olarak verilen şekilde bulunan alüminyum ftalosiyenin bileşiklerinden üç sülfonat grubu bulunduran bileşik dört sülfonat bulundurana göre daha iyi hücre alımı ve fototoksisite sağlarken iki sülfonat içerenler de üç sülfonat içerenlerden daha iyi hücre alımı ve fototoksisite göstermiştir [51].

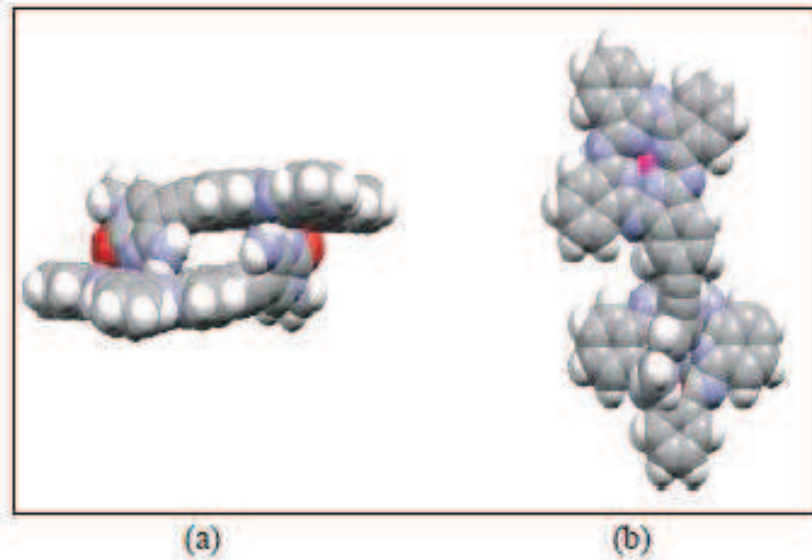


Şekil 2.9. Alüminyum ftalosiyenin türevleri

Ftalosiyanin bileşiklerin fotodinamik terapideki olumlu özelliklerinin yanında hala geliştirilmesi gereken bir özellikleri daha vardır ki bu da agregasyon özellikleridir. Ftalosiyanin bileşikleri yaptıkları agregasyondan dolayı terapi aktivitesinin düşük olmasına da sebep olurlar. Yeni nesil PS lerde bu nokta da önemli çalışmalarla literatüre yeni katkılarının yapılacağı beklenmektedir.

2.8. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri

Agregasyon kısaca kümelenme fotodinamik terapi çalışmalarında, istenmeyen bir durumdur. Ftalosiyaninler hidrofilik gruplarla substitute olduğunda düzleme dik şekilde istiflenirler ki agregasyon için bu itici kuvvet hidrofobik özellik oluşturur ve su ile temas etmemeye meyilli bir ortam oluşturur. Sonuç olarak fotodinamik terapi için istenmeyen durum olan yüksek sıralanmış kümeleri gözlemlenir (Şekil 2.10.) [52]. Ftalosiyaninlerin agregasyona uğramasına konantrasyon, merkez iyonun atom ağırlığı, sıcaklık, çözücü, merkez iyonun aksiyal konumuna ambidetant ligant bağlanması, fazın fiziksel hali, Ps nin metalli ya da metalsiz oluşu gibi etkenler sıralanabilir [53].



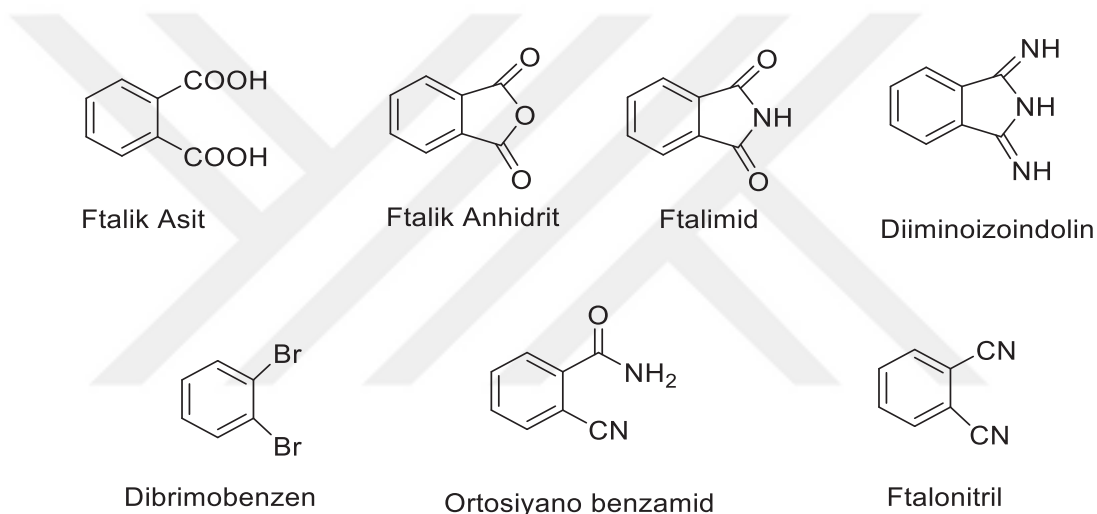
Şekil 2.10. Agregasyona uğramamış (a) ve uğramış (b) ftalosiyanin şekli

Agregasyonun varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna (maviye) kayması (hipsokromizm) ve genişlemeyi engellemesi ile gözlenir

[54]. Metallerin agregasyon sıralaması $Cu > H > Fe > VO > Zn > Co > Al$ şeklindedir. 1H -NMR spektrumlarında daha yassı piklerin ve eşleşmelerin agregasyon varlığına işaret ettiği gözlenmiştir [55].

2.9. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyaninler sentezlenirken başlangıç maddesi olarak ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalamid, siyanobenzamid, ftalonitril, iziiminiindolin 1,2-dibromobenzen türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip olan bir çözücü ile ya da doğrudan ısıtılması ile elde edilmektedirler (Şekil 2.11.).



Şekil 2.11. Ftalosiyanin başlangıç maddeleri

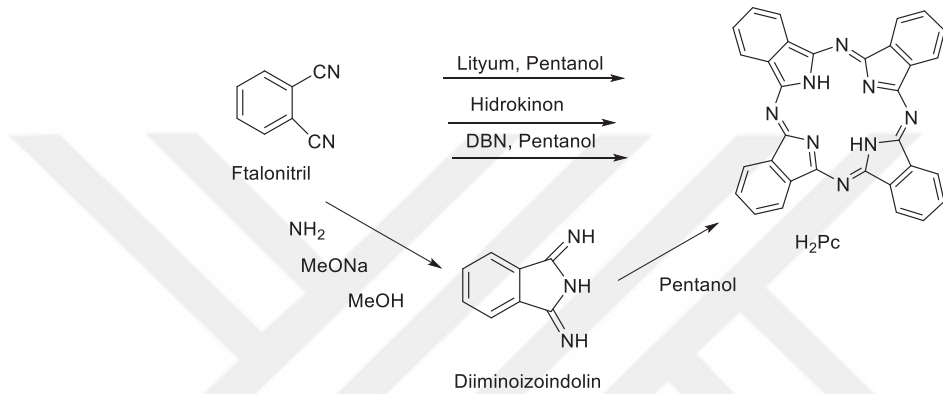
Kullanılan yöntemlerin bazılarında reaksiyonu bilinen bir ara ürün üzerinden gidilirken, çoğunda oluşum mekanizması net değildir. Bazı çalışmalarda kullanılan yöntemler ürünler üzerinden gidilse de birçoğunun mekanizması aydınlatılmış değildir. Siklotetramerleşmede genellikle susuz NH_3 , DBU (1,8-diazobisiklo [5.4.0]undek-7-en) / DBN(1,5-diazobisiklo[4.3.0]non-5-en) gibi bazik katalizörler kullanılmaktadır [56,57].

2.9.1. Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) Sentezi

a) Ftalonitrilin ve aminlerin belirli çözücülerde ısıtılması ile ya da Hidrokinon yardımıyla da ftalosiyanine ulaşılabilir.

b) Ftalonitrilin pentanolde çözünmesiyle oluşan metalli ftalosiyanin komplekslerine eklenen uygun çözücülerle metalin uzaklaştırılmasıyla da metallsiz ftalosiyanin sentezlenebilir.

c) Ftalonitril ile alkali metallerin alkolatları ya da DBU (1,8 diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) gibii bazlarla reaksiyondan da metallsiz ftalosiyanin elde edilebilir (Şekil 2.12.) [58].

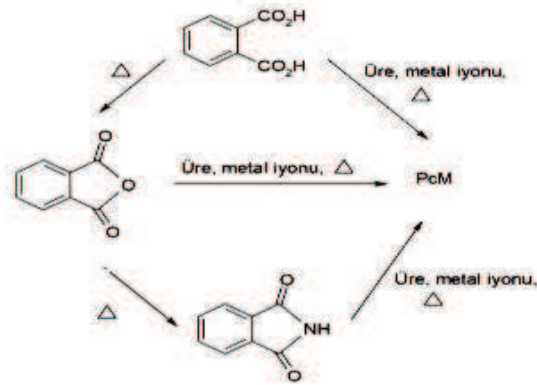


2.9.2. Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi

1. Ftalonitril veya bunun süstitüsyon ürünleri ile metal ve metal tuzlarını kullanarak elde edilebilir (Şekil 2.13.).

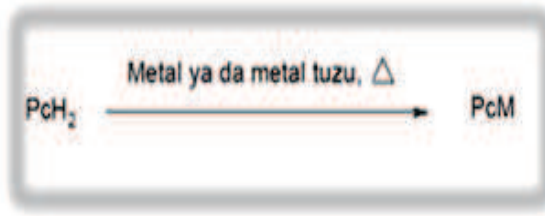


2. Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü aracılığında metal veya metal tuzu ve üre ile reaksiyonundan ftalosiyanin elde edilebilir (Şekil 2.14.).

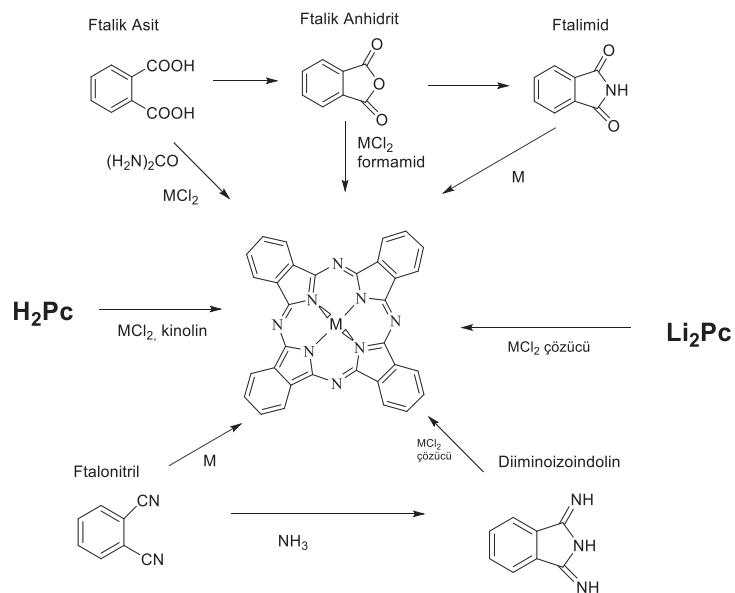


Şekil 2.14. Üre yardımıyla metalli ftalosiyanin eldesi

3. Metallsiz ftalosiyaniñlere metal tuzu ekleme ya da metalli ftalosiyaniñde bulunan metal iyonunun başka bir metal iyonu ile yer değıştirmesinden sentezlenmektedirler. (Şekil 2.15., Şekil 2.16.) [59].



Şekil 2.15. Metalsiz Ftalosiyaninde metalli ftalosiyanın eldesi (M: Metal)



Şekil 2.16. Metalli ftalosiyenin sentez şeması

2.10. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

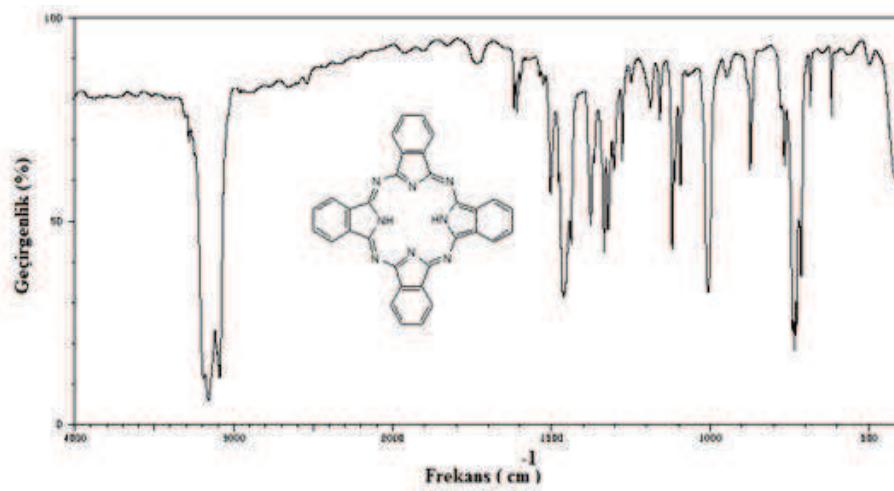
2.10.1. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

^1H -NMR spektroskopisi temelde hidrojen (^1H) ve karbon-13 (^{13}C) gibi çekirdeklerin manyetik özelliklerinden faydalanılarak hazırlanan bir spektroskopi çeşididir. Bu yöntemle molekül içindeki atomların birbirlerine konfigürasyon, konformasyonları ve bağlanma şekli hakkında tayin yapılabilir [60].

Makrosiklik halkada bulunan π elektronlar diyamanyetik halka kayması şeklinde spektrumda gözlemlenebilir. ^1H -NMR spektrumlarında metalli ve metallsiz. ^1H -NMR spektrumlarında dikkatçeken bir diğer nokta ise, yapıdaki aromatiklik 18 π elektron sisteminin de $(4n+2)$ etkisiyle, ftalosiyenin bileşiğinin merkezinde ki ($-\text{NH}$) protonlarının TMS 'den daha kuvvetli alana yönelmesidir [61].

2.10.2. Infrared (IR) Spektroskopisi

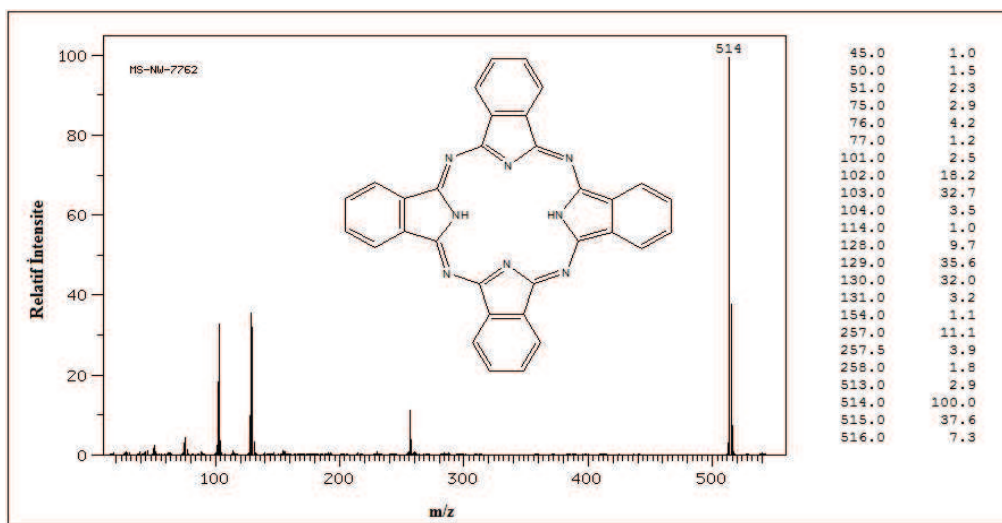
Infrared spektroskopisi temelde fonksiyonel grupların saptanmasında, bilinmeyen bir bileşiğin ya da sentetik bir örneğin bilinen bir yapı ile tanınmasında kullanılır. IR spektrumlarında $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki kısa dalga boyu bağlı grupların belirlenmesinde yardımcı olarak kullanılır. Ftalosiyeninlerin infrared spektrumları $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında ölçülmektedir ancak Makrohalka büyük olduğu için IR spektrumları karmaşıktır. Metallsiz ve metalli ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumları arasındaki en önemli fark ftalosiyenin iç kısmındaki $-\text{NH}$ grubunun titreşim frekansındaki piklerden kaynaklanır. İnfrared spekturumları ftalosiyeninlerin yapıları konusunda detaylı yeterli bilgi vermemektedir ancak, ftalosiyeninlerin kullanıldığı tepkimelerde fonksiyonel gruplarda meydana gelebilecek değişikliklerin görülebilmesi açısından önemlidir. Örneğin; aynı metalli ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumlarına bakıldığında pikler arasında gözlenen fark, farklı metalli ftalosiyeninlerin α ve β formlarındaki farktan fazla olmaktadır (Şekil 2.17.) [62,63].



Şekil 2.17. Metallsız ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumu

2.10.3. Kütle (MS) Spektroskopisi

Ftalosiyanın yapıları gibi makrohalkalı yapıların analizlerinde kütle spektroskopisi (MALDI-TOFF) yaygın olarak kullanılmaktadır. Makrohalkalı bileşiklerin metal komplekslerinin kütle spektroskopi analizlerinde metal atomunun stabilizasyonu oldukça önemlidir. Çünkü metallerin stabilizasyonu analiz yapıldığı esnada aniden değişerek, sabit moleküler iyon piklerinin oluşmasını engelleyebilmektedir. Bu nedenle kütle spektroskopisi çalışmalarında, metalin stabilizasyonunu korumak önemlidir (Şekil 2.18.) [64].

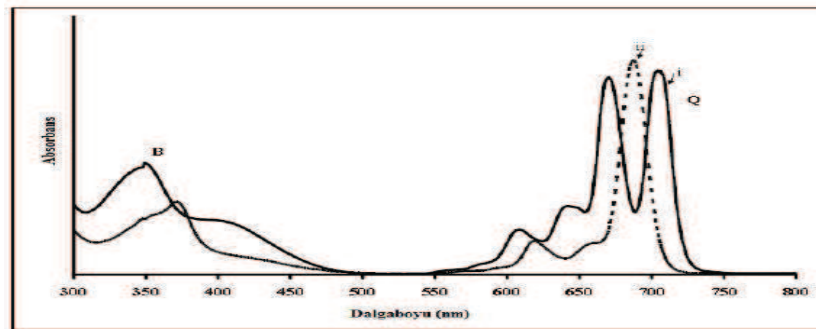


Şekil 2.18. Sübstitüe olmamış metallsız ftalosiyanın bileşiğini kütle spektrumu

2.10.4. UV Spektroskopisi

Ftalosiyanimler π -elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle ultraviyole ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri vermektedirler. Bu özellikleri sayesinde UV- vis spektrometresinde kolayca tayin edilebilirler. Soret bandı (B bandı) ve Q bandı ftalosiyanimlerin absorpsiyon spektrumlarında iki karakteristik bant ihtiva eder. Ftalosiyanimlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi yaklaşık 650- 720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sebep olduğu Q bandı ile belirlenir. Metalsiz ftalosiyanimler eşit çift bant oluştururken, metalli ftalosiyanimler tek ve daha şiddetli bir bant oluştururlar. Metalli ftalosiyanim bileşiklerinde ftalosiyanim halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu bulunur. Bu atomlar birbirlerine eşdeğer olduklarından dolayı metalli ftalosiyanim bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler. Dolayısıyla metalli ftalosiyanimler en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalden (HOMO) en düşük enerjili boş moleküler orbitale (LUMO) geçişine karşılık gelen tek bir Q bandı verirler.

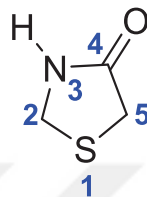
Metalsiz ftalosiyanimlerde ise ftalosiyanim halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi -NH azot atomu oldukları için molekül D_{2h} simetrisine sahip olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma gerçekleşir ve şiddetleri arasında az bir fark olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki oluşur. B (Soret) bantları ise 320-420 nm aralığında gözlenir (Şekil 2.19.) [50].



Şekil 2.19. Metalsiz (i) ve metalli (ii) ftalosiyanimlerinin UV spektrumları

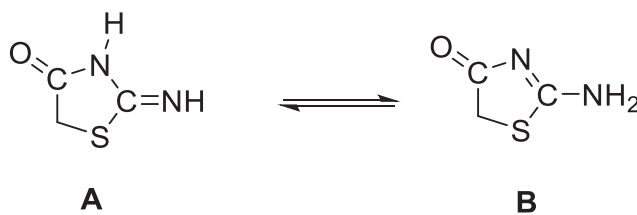
2.11. 1,3-Tiyazolidin-4-on Türevleri

1,3-Tiyazolidinonlar; 1 konumunda kükürt, 3 konumunda azot, 2-/4 ya da 5 konumunda karbonil grubu taşıyan tiyazolidin türevi bileşiklerdir (Şekil 2.20.). Karbonil grubu eğer 4 numaralı konumda ise bu türevler 4-tiyazolidinonlar olarak tanımlanırlar. 2, 3 ve 5 numaralı konumlara bağlanan gruplar değişebilir. Eklemeler genellikle 2 numaralı karbon atomu üzerinde olur [65].



Şekil 2.20. 1,3-Tiyazolidinon

Zarf ya da yarı sandalye konumundaki 4-tiyazolidinon türevlerinin yapısal ve konfigürasyondan dolayı sahip oldukları özellikler bileşiklerin bazik özelliklerinin yanında biyolojik aktivitelerini de etkilemektedir. Tiyazolidin halkasının sulu çözeltilerinde halkalı NH grubunun sahip olduğu asidik özelliklerin kaybolması bu yapının taotomerik amin yapısına (**B**) dönüşmeye eğilimli olduğunu göstermiştir (Şekil 2.21.) [66].



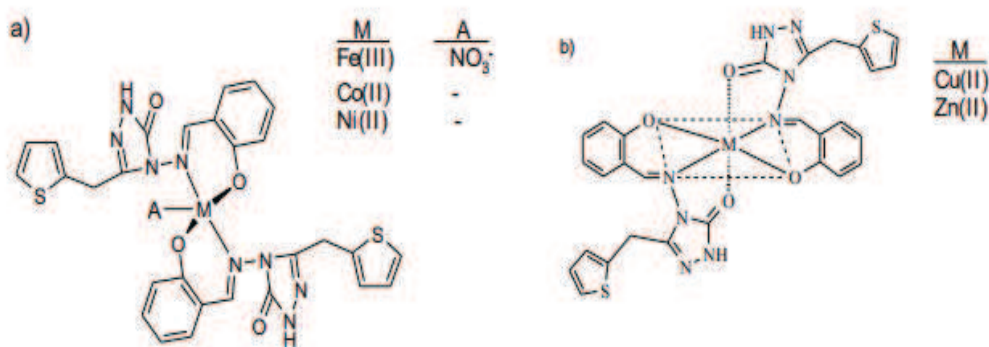
Şekil 2.21. Tiyazolidin halkasının toutomerik amin yapısına dönüşmesi

4-tiyazolidinonlar için kullanılan yaygın sentetik protokollerinde iki adım kullanılır. Aminlerin, karbonillerin ve merkptoasetik asidin tek kaplı, üç bileşenli siklodensensifikasyonunu veya Schiff baz ara maddeleri yoluyla gerçekleştirilen iki adımda sentezlendiği ve bu sentezin tamamlanması için 6-9 süreye ihtiyaç olduğu gözlemlenmiştir. Siklodensensasyonda, toluen, 1,4-dioksan, benzen ve tetrahidrofuran (THF) gibi tehlikeli ortamların kullanılırken siklo yoğunlaşmanın hızını arttırmak için

Dean –Stark tuzağı kullanarak azotropik uygulamayla suyun çıkarıldığı ve aynı zamanda mikrodalga ısıtma yoluyla da siklokondenzasyon oranının arttırılabileceği de gözlemlenmiştir [66].

2.12. Bazı Tiyazollerden Ftalosiyanın Sentez Çalışmaları

Heterosiklik ligoandlar ve geçiş metallerinin komplekslerinin hazırlanmasında azot atomu sayısının artmasıyla hazırlanan heterosiklik ligandlarla ilgili çalışmalar literatüre olumlu katkılar sağlamaktadır. Heterosiklik ya da makrosiklik ligandlar kullanılarak hazırlanan metal kompleksleri hemeritrin ve metaloenzimler gibi doğal proteinlerle benzerliklerinden dolayı parlak bir araştırma konusu olarak görülmektedir. Sancak ve ekibi 4-Amino-5-(tiyen-2-ilmetil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on, ekivalent miktarda salisilaldehit ile reaksiyonu sonucunda Schiff bazı sentezlenmiş ve sonra alkol ortamında geçiş metal nitrat/asetatları kullanılarak nötral mononükleer kompleksler hazırlanarak ve ftalosiyanın kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 2.22.) [67].



Şekil 2.22. Ftalosiyanın kompleks bileşiği

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

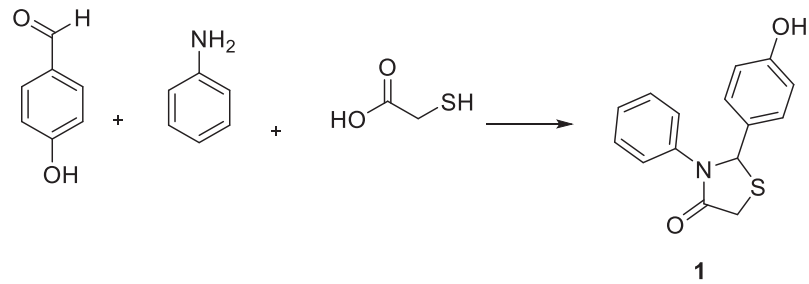
Çalışmada kullanılan çözücü ve kimyasallar Merck, Alfa Aesar ve Sigma Aldrich firmalarından temin edildi. (p-hidroksibenzaldehit, anilin, merkaptasetik asit, potasyum karbonat, 4-nitro ftalonitril, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, diklormetan, etil asetat, dimetilformamid ve hekzan).

Deneyisel çalışmalarda ısı kaynağı olarak Heidoph MR Hei- Standart marka ısıtıcı karıştırıcılar kullanıldı. Çözücü uzaklaştırma işlemlerinde Heidoph Laborota 4001 ve Bibby marka döner buharlaştırıcı cihazı kullanıldı. Tartımlar Shimadzu marka terazi de yapıldı. UV-Vis ölçümleri Unicam-UV2 Spektrofotometre, NMR spektrumları VARIAN Marka Infinity Plus model 300 MHz'lik NMR cihazı ve bileşiklerin erime noktaları Barnstead/electrothermal 9200 marka erime noktası tayin cihazı kullanılarak tespit edildi.

3.2. Deneyisel Çalışmalar

Bu nedenle tez çalışmasında 2- (4-hidroksifenil) -3-fenil tiyazolidin-4-on (**1**) başlangıç bileşiğinden yola çıkarak 4-(4- (4-okso-3-fenil tiyazolidin-2-il) fenoksi) ftalonitril (**2**) elde edilmiştir. Daha sonra **2** nolu bileşiğe DBU, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzu varlığında ftalosiyanın türevleri (**3a-3b**) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneyisel bulgular kısımda verilen IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis ve kütle verileri kullanılmıştır.

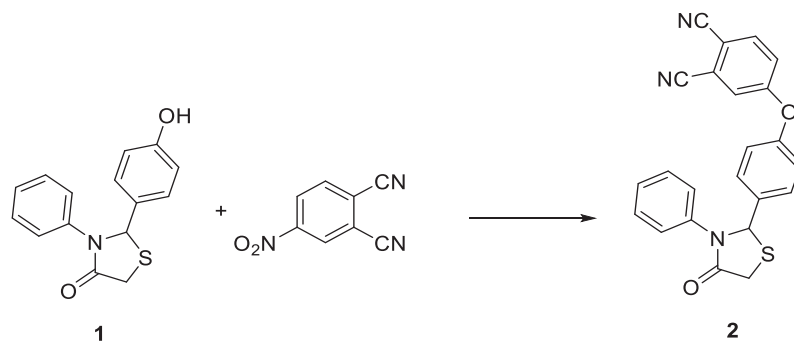
3.2.1. 2-(4-hidroksifenil) -3-fenil tiyazolidin-4-on (1) sentezi



Şekil 3.1. 1 nolu karışımın sentezi

50 mL'lik yuvarlak cam balonda anilin (0.76 g, 1.0 mmol) ve p-hidroksi benzaldehit (1 g, 1.2 mmol) kuru tolüen'de çözüldü, üzerine merkapt oasetik asit (1.5 g, 2.0 mmol) ilave edildi ve karıştırılarak 12 saat boyunca refluks edildi. Reaksiyon bittikten sonra çözücü evaporatör de uzaklaştırıldı. Organik faz EtOAc (3x250 mL) ile ekstrakte edilip MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü uzaklaştırılıp oluşan kalıntı 15 g silika jel hekzan/etilasetat (3:1) kolon kromatografisi ile purifike edilerek sarı katı olarak 2-(4-hidroksifenil)-3-feniltiazolidin-4-on **1** elde edildi (1g, %45).

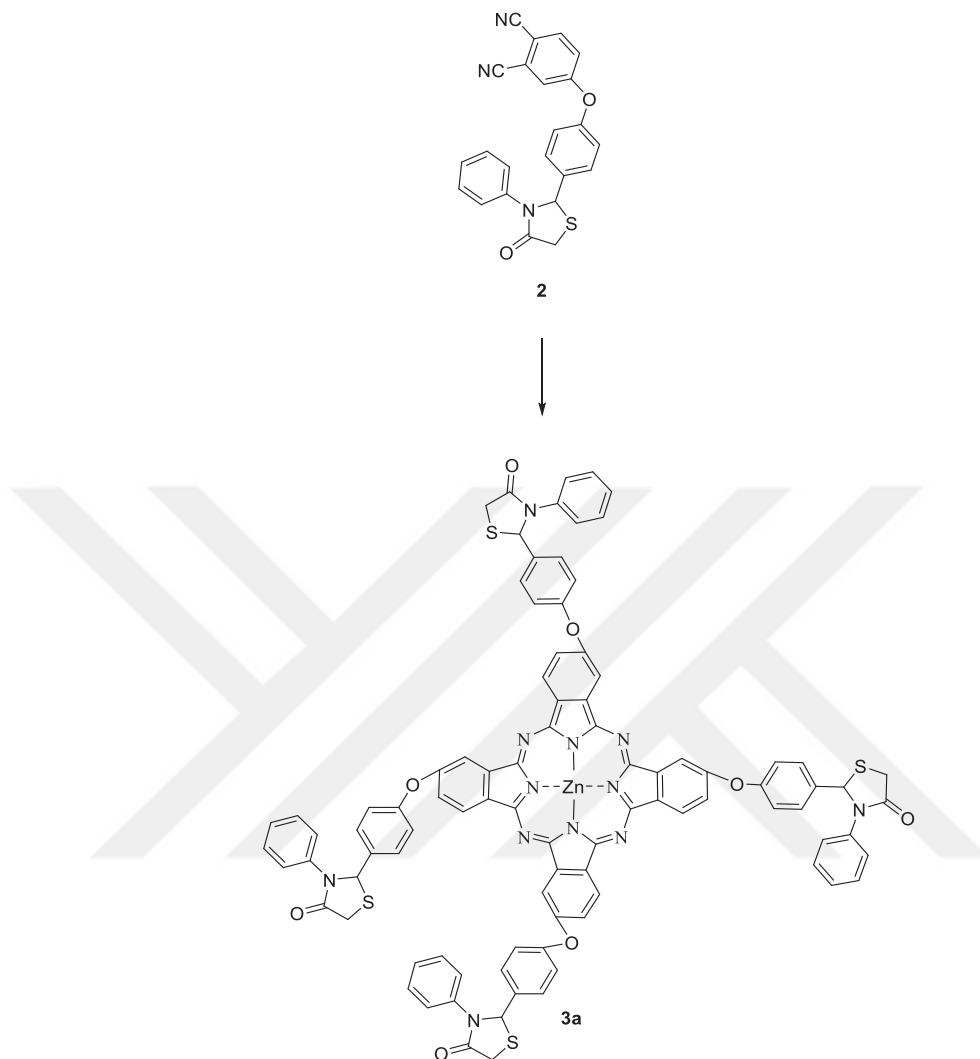
3.2.2. 4-(4- (4-okso-3-fenil tiyazolidin-2-il) fenoksi) ftalonitril (2) sentezi



Şekil 3.2. 2 nolu karışımın sentezi

2-(4-hidroksifenil)-3-feniltiazolidin-4-on **1** (0.5 g, 1.84 mmol) ve 4-nitroftalonitril (0.32 g, 1.84 mmol) kuru DMF'de çözüldü, azot gazı geçirilerek susuz K₂CO₃ (0.33 g, 2.40 mmol) eklendi ve 50 °C'de 1 gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 150 ml buzlu suda damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Kalıntı süzgeç kağıdıyla süzülüp bol su ile yıkandı ve kurutuldu. Turuncu katı 4-(4-(4-oxo-3-feniltiazolidin-2-il)fenoksi)ftalonitril **2** elde edildi (0,45g, %61).

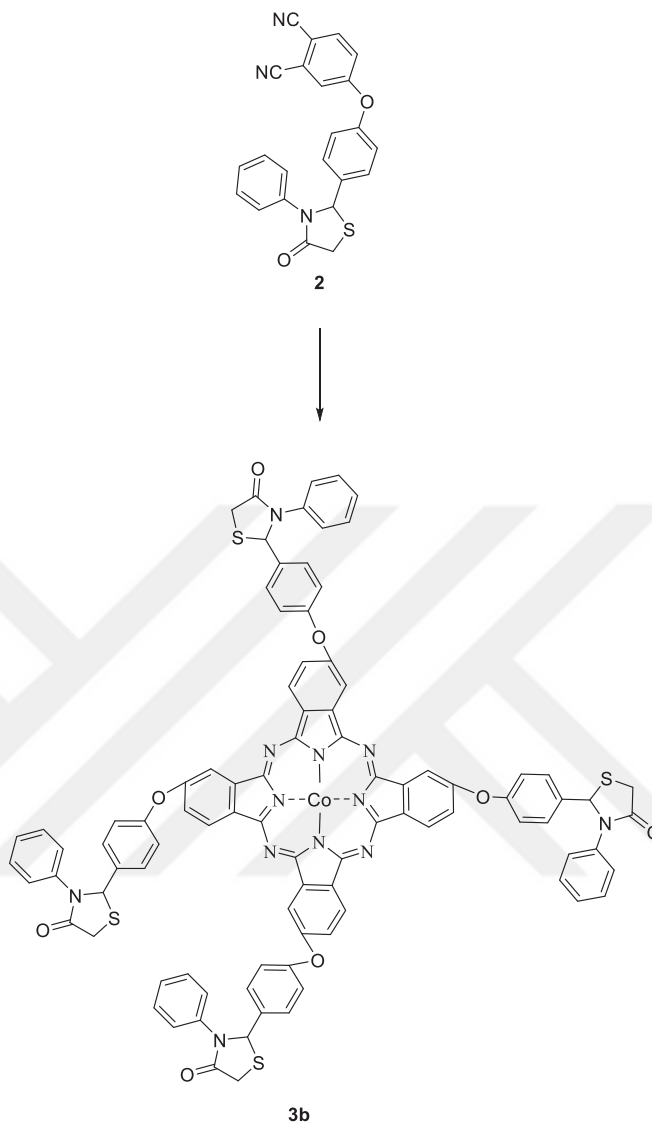
3.2.3. Çinko (II) ftalosiyanin sentezi



Şekil 3.3. 3a nolu bileşiğin sentezi

4-(4-(4-oxo-3-feniltiazolidin-2-il)fenoksi)ftalonitril **2** (0.1 g, 0.25 mmol) DMF’de çözülüp üzerine $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.061 g, 0.28 mmol) ve 1-2 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) Azot ortamında ilave edilerek 130 °C’ de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon balonu oda sıcaklığına getirilerek 100 ml buzlu suya döküldü. Oluşan kaitı süzgeç kağıdı ile süzülerek bol suyla yıkandı ve kuruldu. Yeşil renkli Çinko (II) Ftalosiyanin **3a** elde edildi (0.2g, %47).

3.2.4. Kobalt (II) ftalosiyenin sentezi

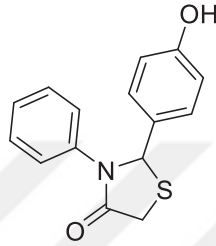


Şekil 3.4. 3b nolu bileşiğin sentezi

4-(4-(4-oxo-3-feniltiazolidin-2-il)fenoksi)fthalonitril **2** (0.1 g, 0.25 mmol) DMF’de çözülüp üzerine $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.070 g, 0.27 mmol) ve 1-2 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) Azot ortamında ilave edilerek 130 °C’ de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon balonu oda sıcaklığına getirilerek 100 ml buzlu suya döküldü. Oluşan kaitı süzgeç kağıdı ile süzülerek bol suyla yıkandı ve kuruldu. Yeşil renkli kobalt (II) Ftalosiyenin **3b** elde edildi (0.19g, %45).

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Deneyisel Veriler



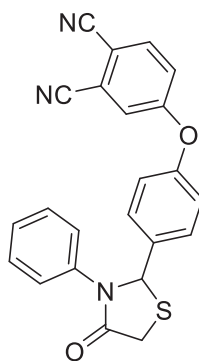
Şekil 4.1. 2-(4-hidroksifenil) -3-fenil tiyazolidin-4-on (1)

Yuvarlak cam balonun içinde (50 mL) 0.76 g anilin, 1 g p-hidroksi benzaldehit kuru toluen'de çözülerek üzerine 1.5 g merkapto asetik asit ilave edildi ve karıştırılarak 12 saat boyunca reflux edildi. Gerekli ayırma ve saflaştırma işlemleri yapılarak %45 verimle sarı katı olarak 2-(4-hidroksifenil)-3-feniltiazolidin-4-on **1** elde edildi. ^1H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları sırasıyla EK 1, EK 2 ve EK 3'de verilmiştir.

Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$: C, 66.40; H, 4.83; N, 5.16; O, 11.79; S, 11.82. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.32 (s, 1H), 7.27 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.24 – 7.02 (m, 3H), 6.72 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 6.04 (s, 1H), 3.93 (q, $J = 15.9$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ ppm = 171.71, 157.57, 137.41, 129.83, 129.25, 128.93, 127.51, 126.34, 115.76, 77.51, 66.08, 49.96, 49.68, 49.39, 49.10, 48.82, 33.79.

FT-IR max/ cm^{-1} : 3362 cm^{-1} (Ar-H); 2829 cm^{-1} (aliphatic C-H); 1685 cm^{-1} (C=O); 1598, 1572, 1508 cm^{-1} (Ar-C=C); 1018 cm^{-1} (C-O-C).

**2**

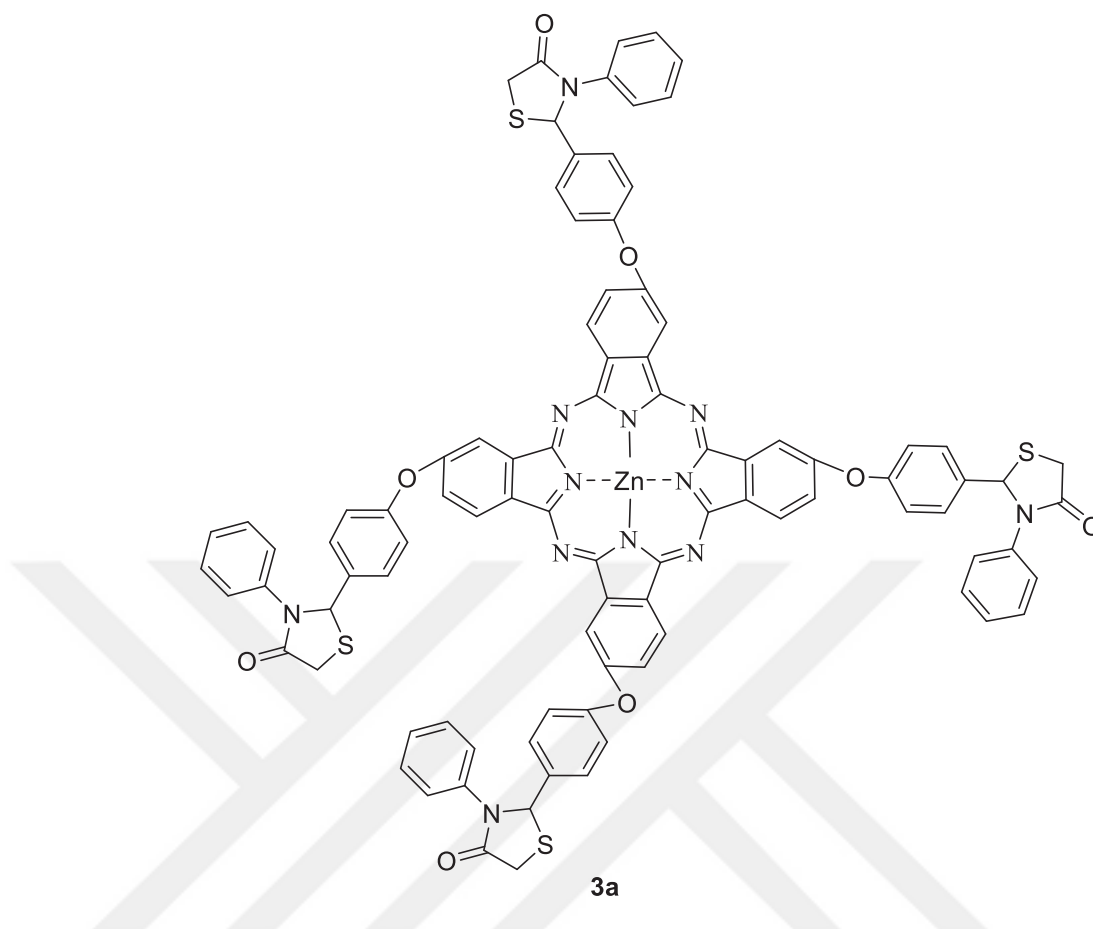
Şekil 4.2. 4-(4-(4-okso-3-fenil tiyazolidin-2-il) fenoksi) ftalonitril (2)

Reaksiyon balonuna 0.5 g bileşik **1** alındı, bazik ve inert ortamda DMF içerisinde 4-nitroftalonitril 0.32 g, eklendi ve 50 °C’de 1 gece boyunca karıştırıldı. Gerekli ayırma ve saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra. %61 verimle turuncu katı 4-(4-(4-oxo-3-feniltiazolidin-2-il)fenoksi)ftalonitril **2** elde edildi. ^1H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları sırasıyla EK 4, EK 5 ve EK 6’da verilmiştir.

Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C, 69.51; H, 3.80; N, 10.57; O, 8.05; S, 8.07. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ ppm = 7.72 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.41 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.30 (q, J = 8.0 Hz, 2H), 7.19 (q, J = 8.3, 7.8 Hz, 4H), 6.99 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.16 (s, 1H), 4.05 – 3.88 (q, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ ppm = 171.05, 161.34, 154.14, 137.56, 137.40, 135.69, 135.12, 134.71, 129.83, 129.49, 127.64, 126.02, 121.97, 121.87, 121.05, 117.95, 115.46, 115.03, 109.55, 65.11, 33.74.

FT-IR max/ cm^{-1} : 3362 cm^{-1} (Ar-H); 2829 cm^{-1} (aliphatic C-H); 1685 cm^{-1} (C=O); 1598, 1572, 1508 cm^{-1} (Ar-C=C); 1018 cm^{-1} (C-O-C).



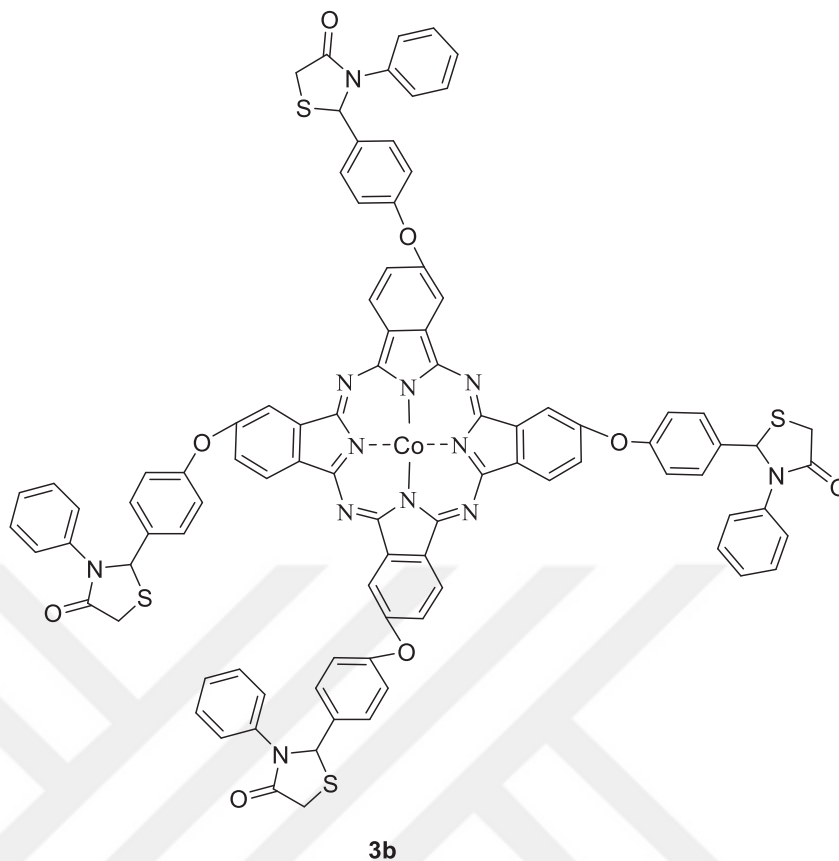
Şekil 4.3. Çinko (II) ftalosiyanın (3a)

25 mL lik cam balonada 0.1 g bileşik **2**'e DMF çözücüsü içinde 0.061 g $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu ilave edildi ve üzerine 2-3 damla DBU katıldı. Gerekli saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra % 47 verimle **3a** nolu yeşil renkli ürün elde edildi. UV-Vis, IR ve kütle spektrumları sırasıyla EK 7, EK 8 ve EK 9'da verilmiştir.

Anal. Calcd for $\text{C}_{94}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_4\text{Zn}$: C, 66.99; H, 3.95; N, 9.97; O, 7.59; S, 7.61; Zn, 3.88

FT-IR ν_{max} (cm^{-1}): 3063 cm^{-1} (Ar-H); 2958 cm^{-1} (aliphatic C-H); 1657 cm^{-1} (C=O); 1594, 1574, 1505 cm^{-1} (C=N, C=C); 1025 cm^{-1} (C-O-C). UV-vis (DMF), λ_{max} , nm (log ϵ): 679, 613, 347.

MALDI-TOF MS: m/z $[\text{M}]^+$ calcd. for $\text{C}_{120}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Zn}$: 1891.38; found $[\text{M}^+]$ 1891.17, $[\text{M}^+\text{DIT}]$ 2043.94.



Şekil 4.4. Çinko (II) ftalosiyanın (3b)

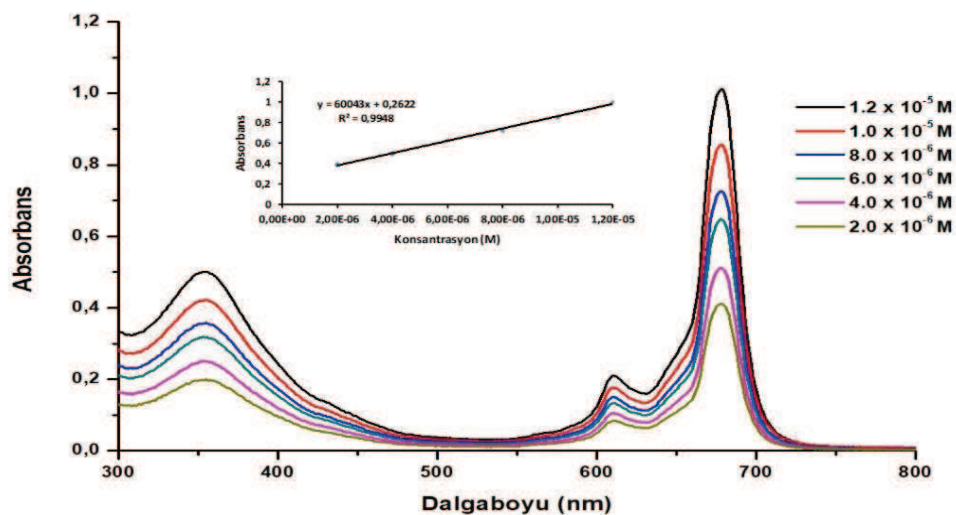
25 mL lik cam balonada 0.1 g bileşik **2**'e DMF çözücüsü içinde 0.070 g Co(OAc)₂.4H₂O tuzu ilave edildi ve üzerine 2-3 damla DBU katıldı. Gerekli saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra % 45 verimle **3b** nolu yeşil renkli ürün elde edildi. UV-Vis ve IR spektrumları sırasıyla EK 10 ve EK 11'de verilmiştir.

Anal. Calcd for C₉₄H₆₆N₁₂O₈S₄Co: C, 67.25; H, 3.96; N, 10.01; O, 7.62; S, 7.64; Co, 3.51.

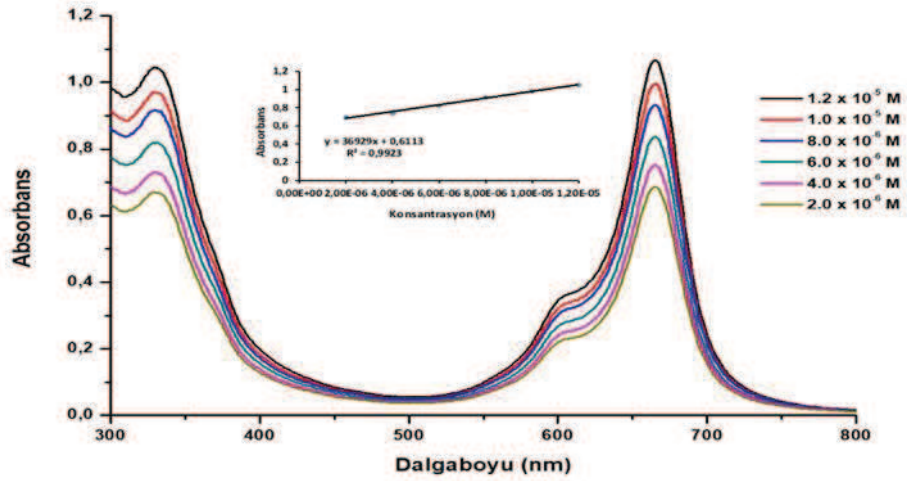
FT-IR $\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3063 cm⁻¹ (Ar-H); 2958 cm⁻¹ (aliphatic C-H); 1657 cm⁻¹ (C=O); 1594, 1574, 1505 cm⁻¹ (C=N, C=C); 1025 cm⁻¹ (C-O-C). UV-vis (DMF), $\lambda_{\max}$, nm (log ϵ): 679, 613, 347.

4.2. Agregasyon Ölçümü

Sentezlenen tiyazol grubu içeren ftalosiyanın komplekslerinde (**3a** ve **3b**) DMF çözücüsü içinde belirli konsantrasyonlardaki (1.2×10^{-5} – 2×10^{-6} M) absorpsiyonları ölçülerek agregasyon özellikleri incelenmiştir (Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.). Bu bileşiklerin UV-vis spektrumları incelendiğinde 10^{-5} ve 10^{-6} M konsantrasyona karşı absorpsiyon aralığında herhangi bir maviye kayma (daha kısa dalga boyuna kayma) gözlenmediği için bileşiklerin bu çalışma aralığında agregasyon yapmadıkları sonucuna varılmıştır. Ayrıca Q bandındaki (maksimum dalga boyundaki) UV-vis grafiklerinden elde edilen sonuçlardan grafik çizildiğinde konsantrasyonla absorpsiyon arasındaki oranın Lambert-Beer yasasına uygun olarak değiştiği görülmüştür. **3a** ve **3b** bileşiklerinin farklı çözücülerde (DMF, DCM, DMSO ve THF) 10^{-5} M'daki ölçümleri alınarak koplekslerin çözücülerdeki davranışları incelenmiştir.

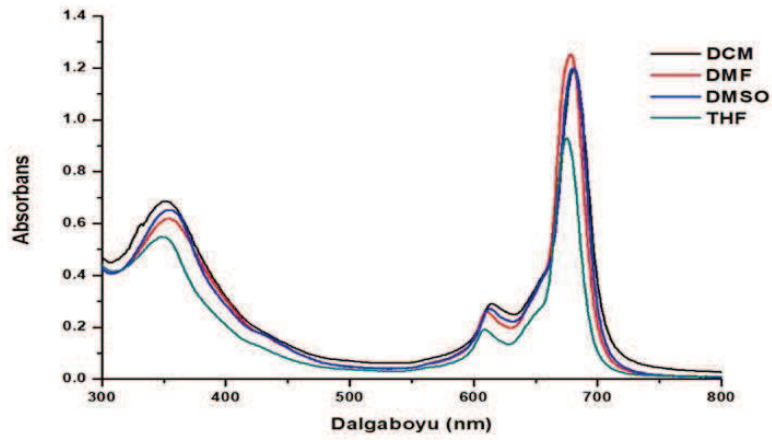


Şekil 4.5. (3a) nolu bileşiğin farklı derişimlerde (2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu

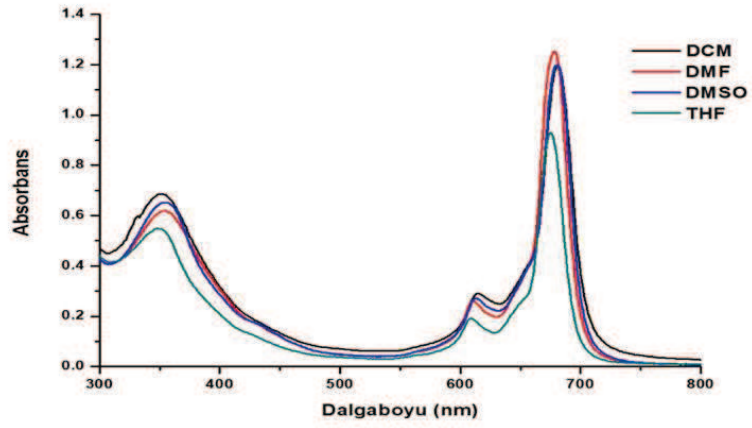


Şekil 4.6. (3b) nolu bileşiğin farklı derişimlerde (2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M) DMF çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu

Ftalosiyanimler UV-Vis spektrumunda Q (600- 750 nm'de) ve B (300-400 nm'de) bandı olmak üzere 2 karakteristik bant vermektedirler. DMF içinde **3a** bileşiğinin alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 611-680 nm arasında, Soret band ise 357 nm arasında geldiği gözlenmiştir. **3b** bileşiğine bakıldığında, Q bandları 605-669 nm arasında, Soret band ise 336 nm arasında geldiği görülmektedir. Her iki bileşik farklı çözücülerde incelenmiş ve sonuç olarak ölçüm alınan çözücülerin hiçbirinde agreste olmadıkları tesbit edilmiştir. Böylece çizilen grafik ve hesaplamalar dikkate alındığında **3a** ve **3b** bileşiğinin PDT'de kullanılmak üzere uygun olduğu söylenebilmektedir (Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.).



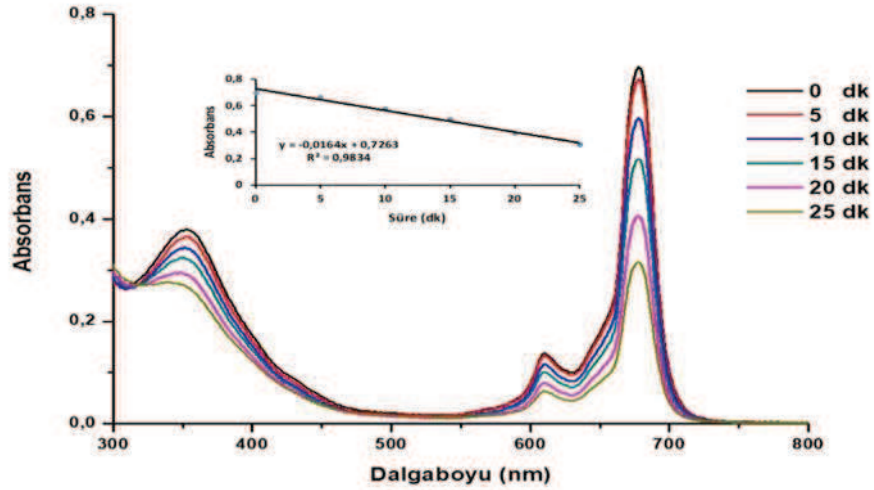
Şekil 4.7. (3a) nolu bileşiğin 1×10^{-5} M konsantrasyonunda farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları



Şekil 4.8. (3b) nolu bileşiğin 1×10^{-5} M konsantrasyonunda farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları

4.3. Fotobozunma

Fotobozunma olayı ftalosiyanin bileşiklerinin ışığa karşı duyarlılıklarının ölçülmekmesi prensibine dayanmaktadır. 3a bileşiğinin fotobozunma ölçümü yapılırken bileşik DMF içerisinde çözüldükten sonra belli zaman aralıklarında $3,26 \times 10^{16}$ photons $s^{-1} cm^{-2}$ ışığa maruz bırakılıp UV-vis spektrumları alınmış ve Q bandlarındaki değişim incelenmiştir (Şekil 4.9.).

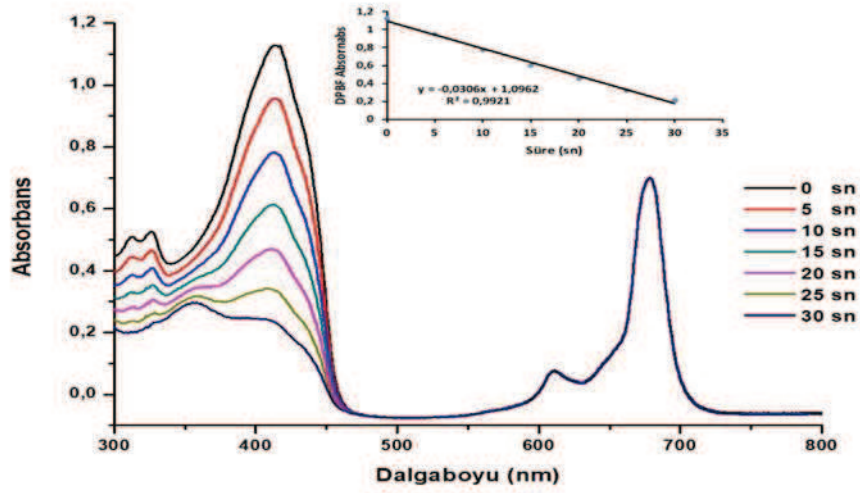


Şekil 4.9. (3a) nolu bileşiğin farklı süredeki fotobozunma UV-Vis spektrumları

4.4. Singlet Oksijen

Ftalosiyanin bileşiklerinde singlet oksijen oluşumu, molekülerde bulunan O_2 'in veya oksijenli organik molekülün direk ışıkla uyarımı ile gerçekleşmektedir. Burada temel

enerji seviyesindeki molekül ışığı absorblayarak uyarılmış singlet haline geçmektedir. Çinko kompleksinin yapısının elektronik geçiş olarak daha uygun olduğundan singlet oksijen reaksiyonu **3a** bileşiği için yapılmıştır. Reaksiyonda singlet oksijenin bir sönmüleyici vasıtasıyla tüketilmesi ile 417 nm’de absorpsiyona sahip olan 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF) bileşiği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. **3a** bileşiği DMF çözücüsü içinde belirli periyotlarda ışık verilerek 417 nm’deki sönmülemeye göre absorbansa karşı spektrumu çizilmiştir (Şekil 4.10.).



Şekil 4.10. (3a) nolu bileşiğin farklı süredeki DPBF ile singlet oksijen UV-Vis spektrumları

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Yapılan bu tez çalışmada deneysel kısımdaki gerekli yöntemler kullanılarak 2-(4-hidroksifenil)-3-feniltiyazolidin-4-on (**1**), 4-(4-(4-okso-3-fenil tiyazolidin-2-il)fenoksi) ftalonitril (**2**), (E) -4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akriloyl) fenoksi ftalonitrilin (**3**), çinko (II) ftalosiyenin (**3a**) ve kobalt (II) ftalosiyenin (**3b**) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyenin bileşikler diklormetan, etilasetat, etanol, metanol gibi çözücüler kullanılarak yıkanmış ve silika jel kolon kromatografisi yöntemi yapılarak saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu ürünlerin yapıları ¹H-NMR'ı, ¹³C-NMR'ı, kütle spektrometresi, UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

1 nolu bileşik ve K₂CO₃ karışımı DMF de çözülerek 4-nitroftalonitril katılması yapılan reaksiyonda turuncu renkli katı bileşik %61 verimle **2** nolu bileşik elde edilmiştir. ¹H NMR spektrumuna bakıldığında; benzen halkasına bağlı -OH grubunun yerine -CN gruplarının bağlandığını 7–8 ppm arasındaki piklerden anlaşılmaktadır. Proton NMR'ın da OH piki oynayan pik olduğu için diğer piklerin altında kalmıştır. Bunun için daha net analiz için karbon spekturumuna bakılmıştır. ¹³C-NMR spektrumunda 117- 115 ppm civarında -CN piklerinin varlığını ve 19 karbon sinyalinin olması yapının doğru olduğunu kanıtlamaktadır. ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumu (EK 1 ve EK 2'de) verilmiştir.

Çinko ve kobalt ftalosiyenin komplekslerinin ispatı UV-vis ve Kütle analizi ile yapılmıştır. Çinko metal kompleksi reaksiyonun sonucunda yeşil renkli olmuş gerekli saflaştırmalar sonunda kütle-MS analizine gönderilmiş ve 1685,26 g/mol olarak beklenen molekül ağırlığının 1685.5 g/mol olarak çıkması metal kompleksinin oluştuğunu ispatlamaktadır. Kobalt metalinin kompleks eldesinde, yeşil renkli oluşu ve UV-vis spektrumda 600-800 nm arasında Q bandındaki pikten anlaşılmış fakat

saflaştırma aşaması iyi yapılamadığı için kütle analizine gönderilememiştir. Ayrıca elde edilen bu kompleksleri konsantrasyon ve agregasyon grafikleri deneysel verilerde tartışılmış, UV-vis ve kütle spektrumları EK 7, EK 8, EK 9, EK 10 ve EK 11’de verilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Moser, F.H., The Phthalocyanines, Properties. CRC. Boca Raton, Florida, pp. 1-20, 1983.
- [2] Braun, A., and Tcherniac, J., Uber die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phtalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges.; 40:2709-2714, 1907.
- [3] Gregory, P., Journal of Porphyrins and Phthalocyanines ,4, 432, 2000.
- [4] Zhou, S. W., Shaowu; Yang, Gaosheng; Li, Qinghai; Zhang, Lijun; Yao, Zijian; Zhou, Zhangkai; Song, Hai-bin Organometallics, 26, 3755, 2007.
- [5] De Diesbach, H., ve Von der Weid, E., Quelques Sels Complexes o- Dinitriles avecle Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta., 886-887, 1927.
- [6] Dahlen M. A. The Phthalocyanines a New Class of Synthetic Pigments and Dyes, Industrial and engineering Chemsitry, 31, 7, 839-847, 1939.
- [7] Dedication to Professor A. B. P. Lever on the Occasion of his 60th Birthday, Organometallic Chemistry, 10,549-556, 1996.
- [8] Soppok, R., Ullmans Enzyclopedia der technischen Chemie, Urban&Schwarzenberg, München, Bd. 18, pp. 501, 1979.
- [9] Robertson J. M., "An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper and platinum compounds, Journal of the Chemical Society, 29, 615-621, 1935.
- [10] Web 3, <http://eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp/history.en.html>., Eriřim Tarihi, 04/12/2015.
- [11] Leznoff C.C., Lever, A.B.P Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol.1, New York, 1989.
- [12] McKeown N. B., "Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function", 1st Edition, Cambridge University Pres. 1998.
- [13] Bayır Z. A., Hamuryudan E., Bekarođlu ., "Synthesis and characterization of phthalocyanines containing four 11-membered triaza macrocycles", Journal of Chemical Research, Synopses, 12, 702-703, 1999.

- [14] McKeown N. B., "Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function", 1st Edition, Cambridge University Press., 1998.
- [15] Chen Y., Hanack M., Arakic Y., Ito O., "Axially modified gallium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting", Chemical Society Reviews, 34, 517-529, 2005.
- [16] Berezin, B., D., Investigation of metal phthalocyanines in solution. Khim. Tekhnol. 2, 165-172, 1959.
- [17] Hurley, T.J., Rolinson, M.A., Trotz, S.I., Complexes derived from 1,3-diiminoisoindole-containing ligands. ii. the stepwise formation of nickel phthalocyanine. Inorg. Chem., 6(3), 389-392, 1967.
- [18] McKeown, N.B. Phthalocyanine materials synthesis, structure and Function. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [19] Easpar, S., Synthesis of 2,4,17,24-Tetra-*t*-Butyl Phthalocyaninato Zn(II) and Identification of Its Reaction Mechanism, Tetrahedron, 43:1083-1089, 1987.
- [20] Leznoff C. C., Lever A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 1-4, 1st Edition, VCH Publishing, 1993.
- [21] Barret, P.A., Dent, C.E. ve Lignsteal, R.P., Phthalocyanines Part VII., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of The Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., 1719-1736, 1936.
- [22] Koçak, M.B., Gül, A., Dinçer, H., Şener M.K., Periferik Dendritik Süstituentler içeren Ftalosiyanimler, iistanbul Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi, 2004.
- [23] McKeown, N.B Phthalocyanine materials synthesis, structure and Function. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [24] Robertson J. M., "An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper and platinum compounds, Journal of the Chemical Society, 29, 615-621, 1935.
- [25] Dinçer, H. A., Ata E Hacimli gruplar içeren ftalosiyanimlerin sentezi ve karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2001.
- [26] Hoshino A., Takenaka Y., Miyaji H., "Redetermination of the crystal structure of α -copper phthalocyanine grown on KCl", Acta Crystallographica Section B, 59, 393-403, 2003.
- [27] Sharp J. H., Lardon M., "Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine", The Journal of Physical Chemistry, 72 (9), 3230-3235. 1968.

- [28] Kalz, W., Homborg, H., Küppers, H., Kennedy, B.J., Murray, M.S. Naturforsch. Teil B, 39, 1478, 1984.
- [29] Ertunç B.T., Floro Alkiriil Substitue Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2014.
- [30] Selçukoğlu, M., Florlu Gruplar içeren Fatalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [31] Dini D., Hanack M., “Phthalocyanines as materials for advanced technologies: some examples”, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 8, 915933, 2004.
- [32] Simon, J., Bassoul, P. and Norvez, S., Molecular Materials. 3. Towards Optoelectronics Finalities, New J. Chem.,13, 13, 1989.
- [33] Van der Pol, J.F., Neeleman, E., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W., Aerts, J., Visser, R. and Picken, S.J., 1989. Homologous series of liquid-crystalline metal free and copper octa n-alkoxyphthalocyanines, Liquid Crystals, (6); 577-592, 1989.
- [34] Simon, J. and Sirlin, C., Mesomorphic molecular materials for electronics, opto-electronics, iono-electronics: Octaalkyl phthalocyanine derivatives, Appl. Chem., (61), 1625-1629, 1989.
- [35] Kuder J. E., “Organic active layer materials for optical recording”, Journal of Imaging Science, 32, 51-56, 1988.
- [36] Gregory, P., High Technology Applications of Organic Colorants, Plenum, New York, 1991.
- [37] Engel, M.K., Bassoul, P., Bosio, L., Lehmann, H., Hanack, M. and Simon, J., 1993. Mesomorphic Molecular Materials. Influence of Chain Length on the Properties of Octa-alkyl substituted Phthalocyanines, Liquid Crystals, (15), 709, 1993.
- [38] Atilla, D., Yeni benzo azaeterli ftalosiyeninlerin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Doktora Tezi, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002.
- [39] Casstevens, M.K., Samoc, M., Pflieger, J. and Prasad, P.N., Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir-Blodgett and evaporated films of phthalocyanines, J. Chem. Phys., 92(3), 2019-2024, 1990.
- [40] Lehn, J.M., Rees, C.W., Molecular Semiconductors, Springer, Berlin, 1985.

- [41] Wöhrle, D., Shopova, M., Müller, S., Milev, A.D., Mantareva, V.N. and Krastev, K.K., Liposome-delivered Zn(II)-2,3-Naphthalocyanines as Potential sensitizers for PDT: Synthesis, Photochemical, Pharmacokinetic and Phototherapeutic Studies, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 21, 155-165, 1993.
- [42] Law, K.-Y., *Organic Photoconductive Materials: Recent Trends and Developments*, *Chem. Rev.*, 93, 449-486, 1993.
- [43] Schlettwein, D., Kaneko, M., Yamada, A., Wöhrle, D. and Jaeger, N.I.. Light-Induced Dioxygen Reduction at Thin Film Electrodes of Various Porphyrins, *J. Phys. Chem.*, 95, 1745-1755, 1991.
- [44] Battenberg, A., Breidt, V.F. and Vahrenkamp, H. Synthesis and Test of organometallic materials as sensitive layers on quartz microbalance devices, *Sensors and Actuators B: Chem.*, 30(1), 29-34, 1996.
- [45] Wöhrle D. and Meissner, D. *Organic Solar Cells*, *Adv. Mater.*, 3, 129-138, 1991.
- [46] Thomas, A.L., *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida, 1990.
- [47] Luksiene, Z. *Medicina*, 39 tomas, Nr. 12, 2003.
- [48] Chan, W., Zuk, M., Ben-Hur, E.) *Phthalocyanines, in Photodynamic tumor therapy, 2nd and 3rd generation photosensitizers* (Moser, J.G., ed.), Harward Academic Publishers, 1998.
- [49] Moan, J. Peng, Q. *Photodynamic Therapy* (Patrice T., ed.), Sun Fung Offset Binding Co. Ltd., Hong Kong, 2003.
- [50] Lukyanets E. A., “Phthalocyanines as photosensitizers in the photodynamic therapy of cancer”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(6-7), 424-432, 1999.
- [51] Boyle R. W., Paquette B., Van Lier J. E., “Biological activities of phthalocyanines. XIV. Effect of hydrophobic phthalimidomethyl groups on the in vivo phototoxicity and mechanism of photodynamic action of sulphonated aluminium phthalocyanines”, *British Journal of Cancer*, 65(6), 813-817, 1992.
- [52] Hush, N.S. and Woolsey, I.S., The electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers, *Mol. Phys.*, 21, 465, 1971.
- [53] Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Patnos, G.D., Torres, T. ve Guldi, D.M., Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative, *Tetrahedron*, 2123-2131, 2006.

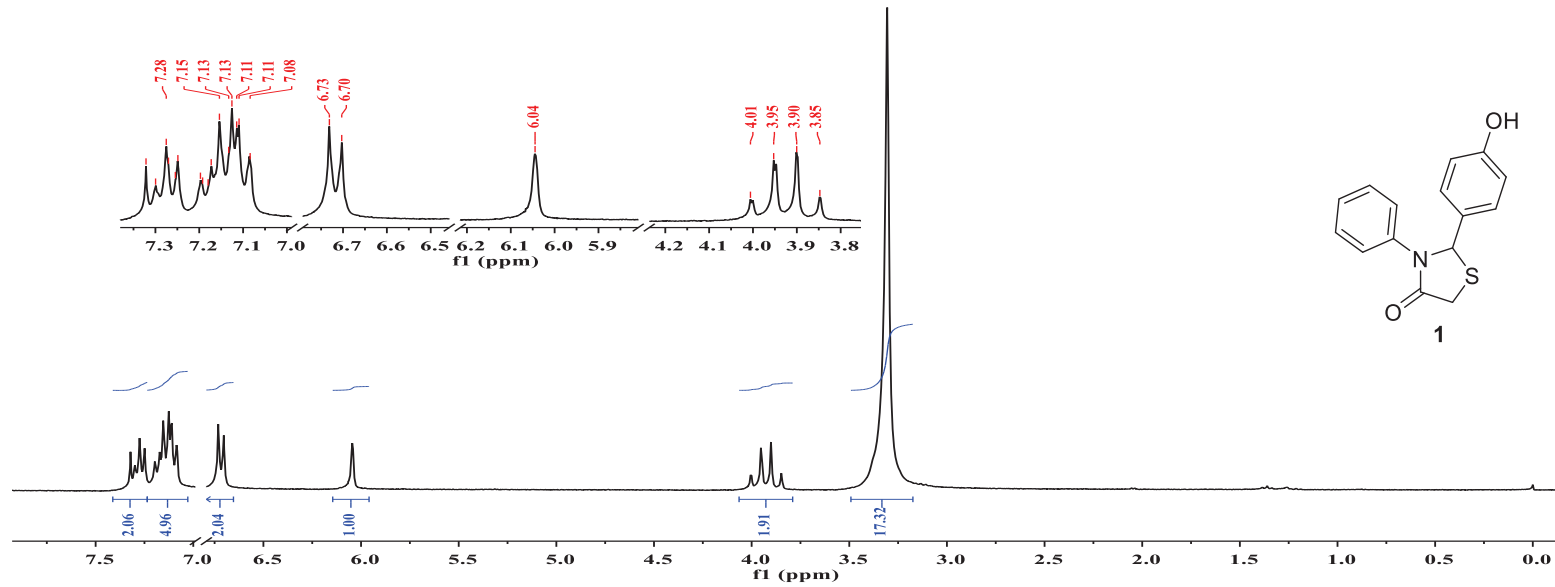
- [54] Kasha, M., Rawls, H.R. and El-Bayoumi, M.A., The exciton model in molecular spectroscopy, *Pure Appl. Chem.*, 11, 371-392, 1965.
- [55] Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R. Drenth, W. Ve Notle, R. M.J., Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 4261-4265, 1987.
- [56] Andre J.-J, Holczer K., Petit P., Riou M.T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M. ve Simon J, *J. Chem. Phys. Lett.*, 115 463, 1985.
- [57] Meller A.ve Ossko A., *Monatsh. Chem.*, 103-150, 1972.
- [58] Saruşık B., Lineer Ftalosiyanin Polimerlerinin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [59] Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., *The Porphyrin Handbook*, vol. 15 Phthalocyanines: Synthesis, 61
- [60] Bıyıklıoğlu, Z., Makrosiklik Grup İhtiva Eden Yeni Çözünür Ftalosyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
- [61] Orti, E., Bredas, J. L. ve Clarisse C., Electronic Structure of Phthalocyanines: Theoretical Investigation of the Optical Properties of Phthalocyanine Monomers, Dimers, and Crystals, *J. Chem. Phys.*, 92, 2 1228-1235, 1990.
- [62] Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Willams, A.L., *Methods of organic chemistry*. New York, 9, 717-833, 1998.
- [63] Özgöl G., 4-Hidroksi-3-Metoksibenzoik Asit Türevi Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
- [64] Dur E., Etil-7-oksokumarin-3-karboksilat türevi bazı ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [65] Brown, F., 4-Thiazolidinones, *Chemical Reviews*, 61, 463-521, 1961.
- [66] Hamama, W.S., Ismail, M.A., Shaaban, S., Zoorob, H.H., *Progress in the Chemistry of 4-Thiazolidinones*. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 45, 939-956, 2008.

- [67] Ulusal Kimya Kongresi 2-((e)-(5-nitrobenzo[d]thiazol-2-ylimino)methyl)-6-methoxyphenol'ün co(II), ni(II),cu(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Erciyes Üniversitesi, 2006.

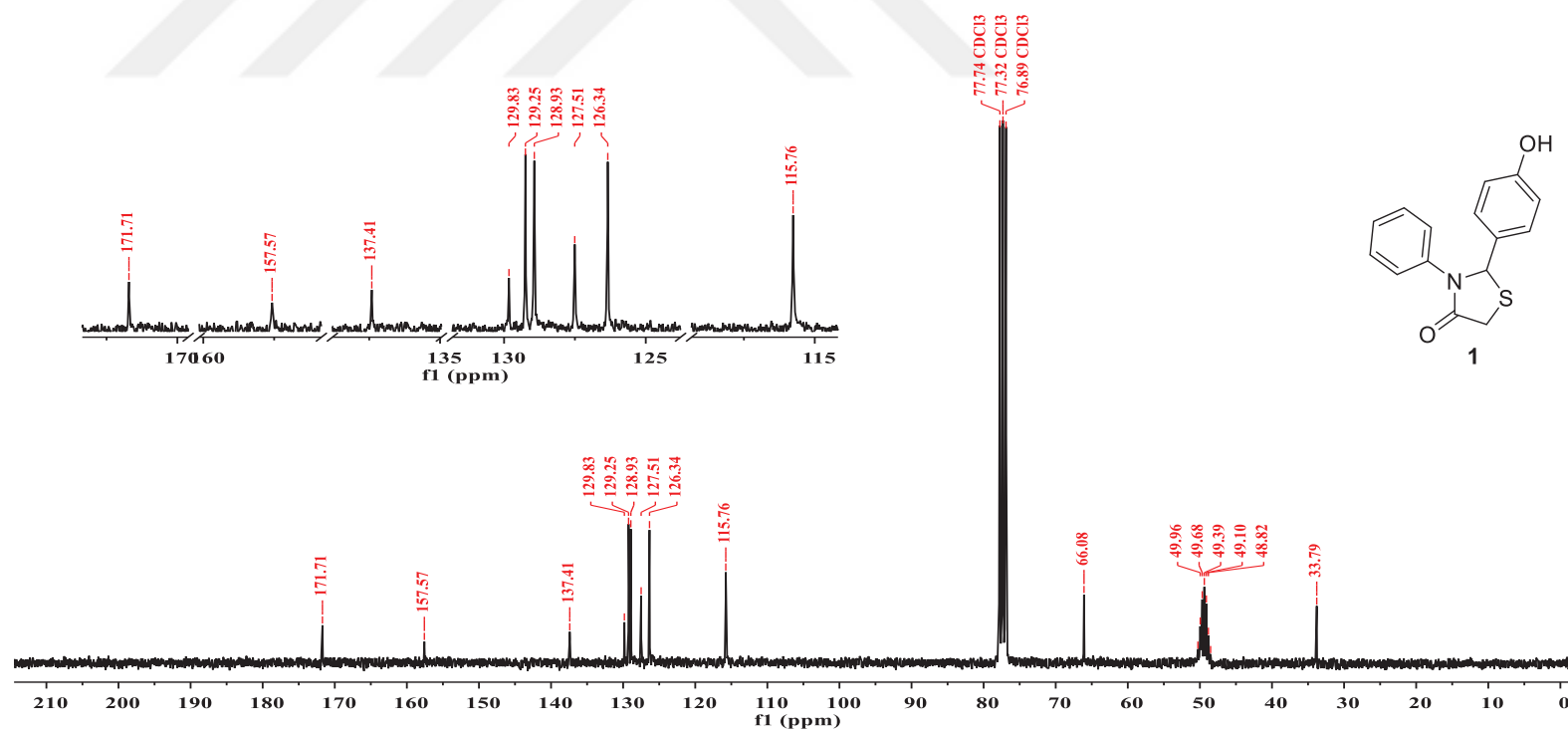


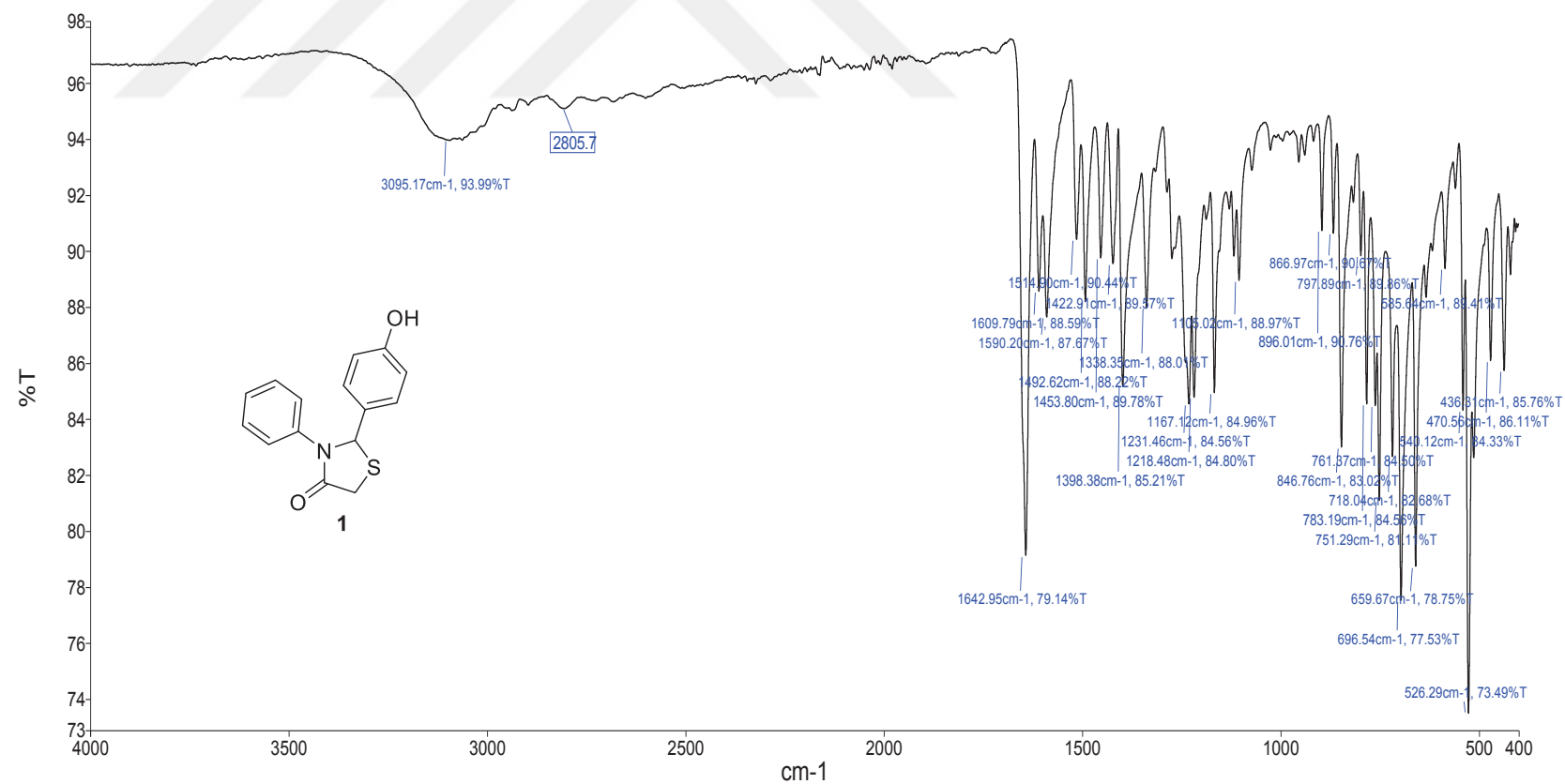
EKLER

EK 1: 2-(4-hidroksifenil) -3-fenil tiyazolidin-4-on (**1**) ^1H NMR spektrumu (300 M Hz, CDCl_3 / CD_3OD : 5/1)

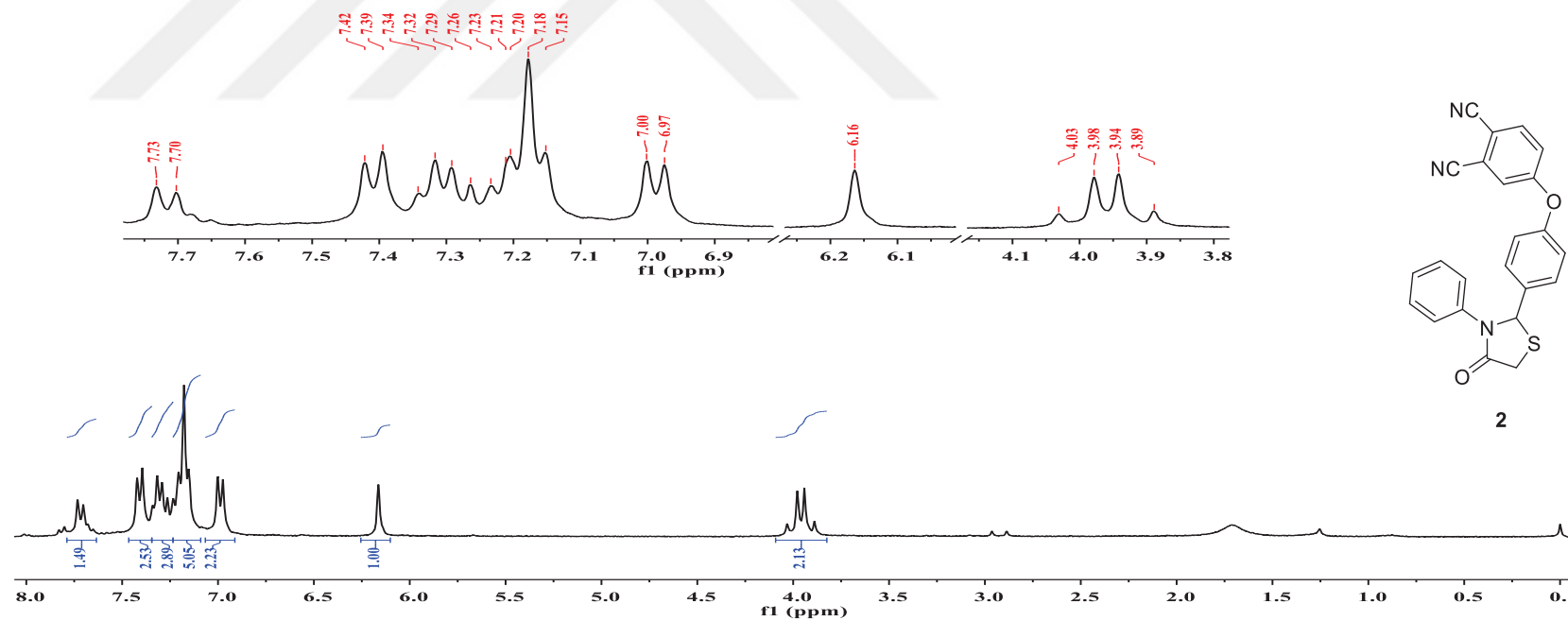


EK 2: 2-(4-hidroksifenil) -3-fenil tiyazolidin-4-on (**1**) ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3 / CD_3OD : 5/1)

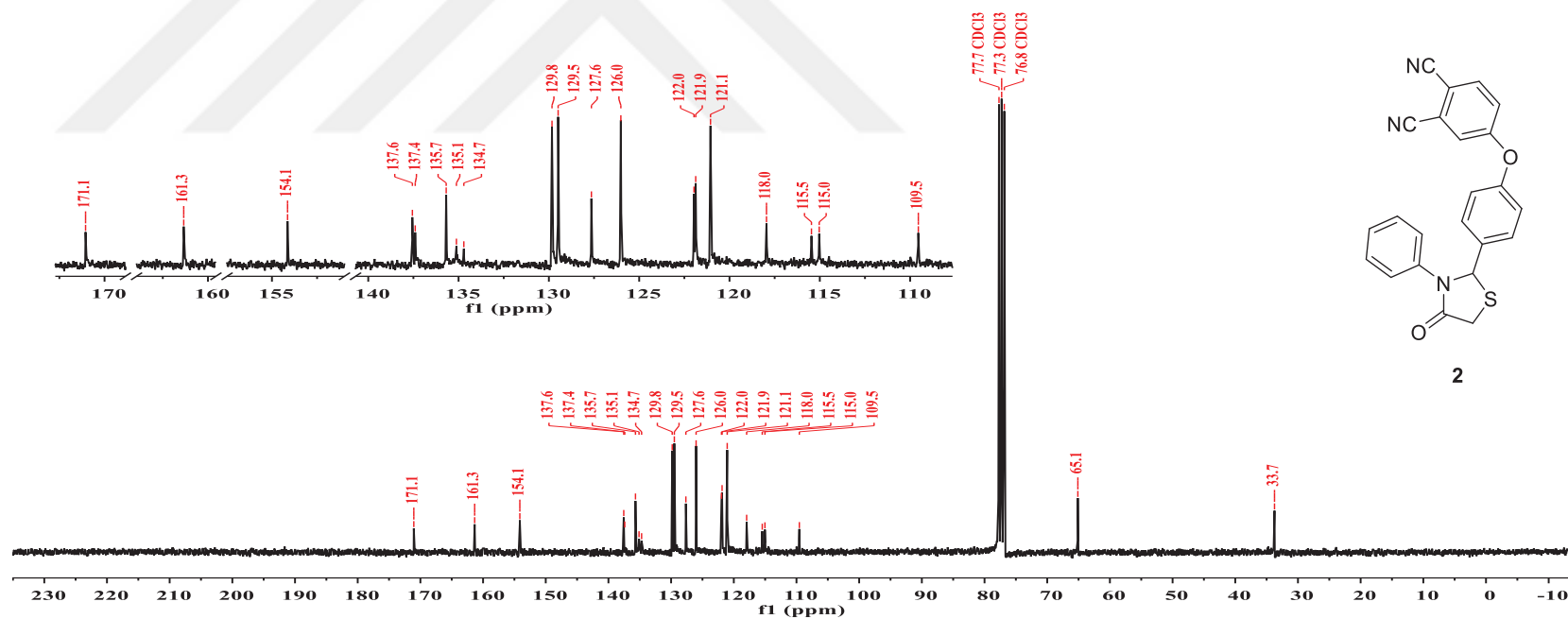


EK 3: 2-(4-hidroksifenil)-3-fenil tiyazolidin-4-on (**1**) maddesinin FT-IR spektrumu

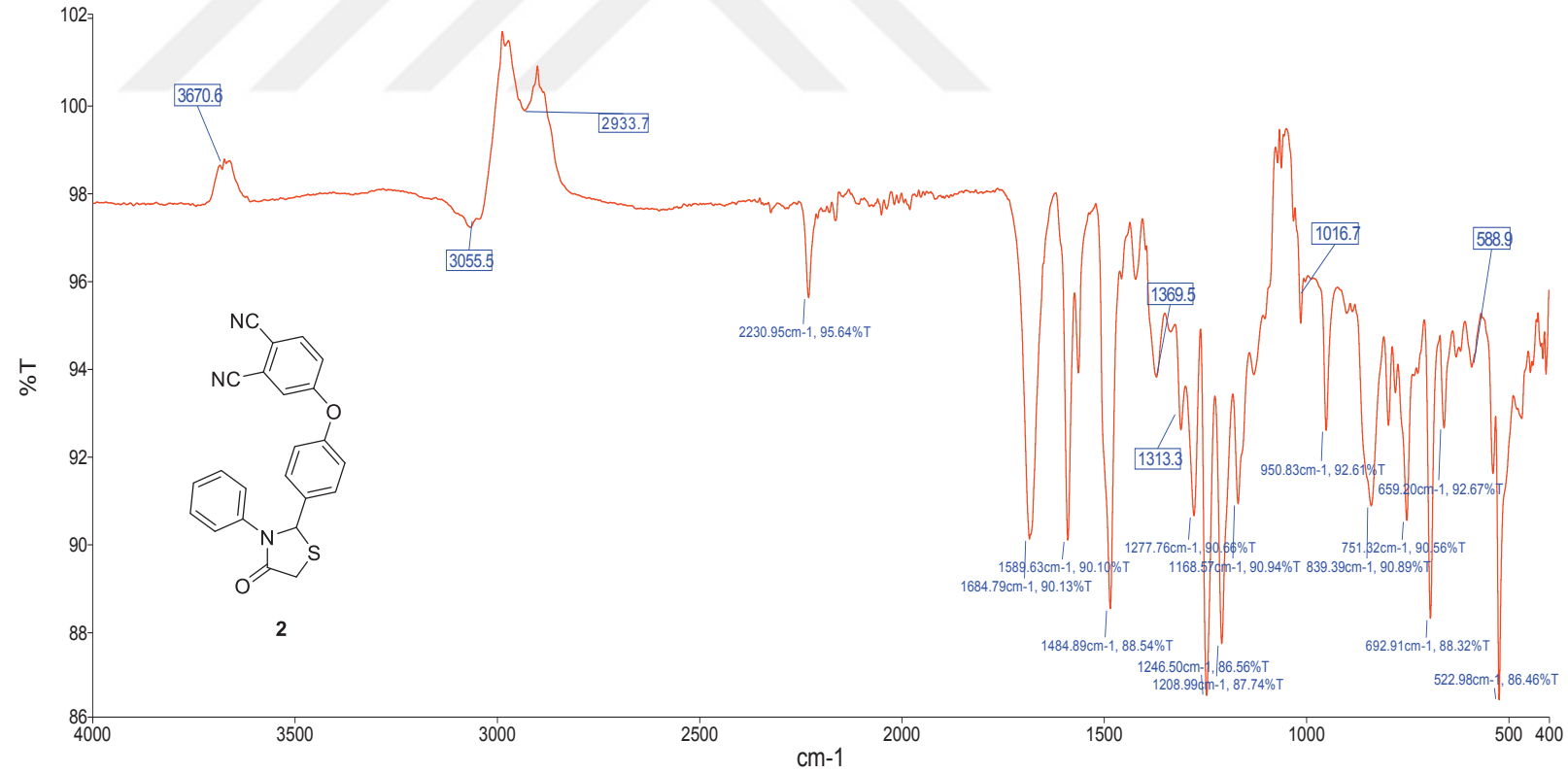
EK 4: 4-(4-(4-okso-3-fenil tiyazolidin-2-il) fenoksi) ftalonitril (**2**) ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



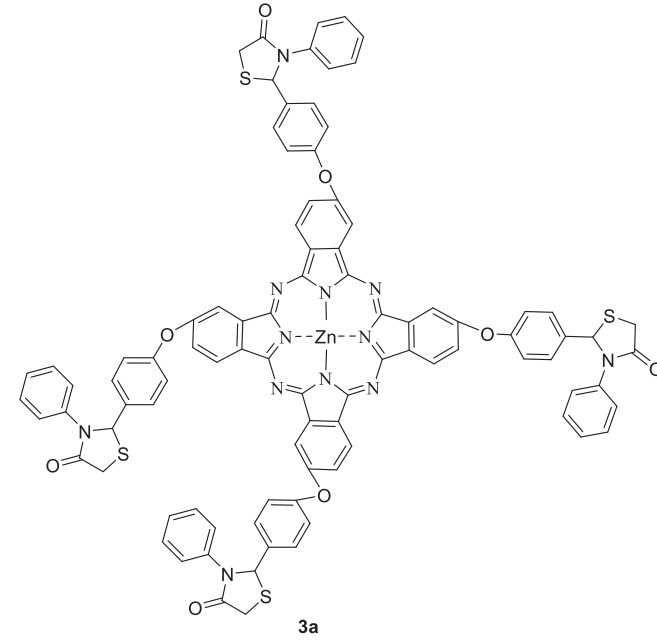
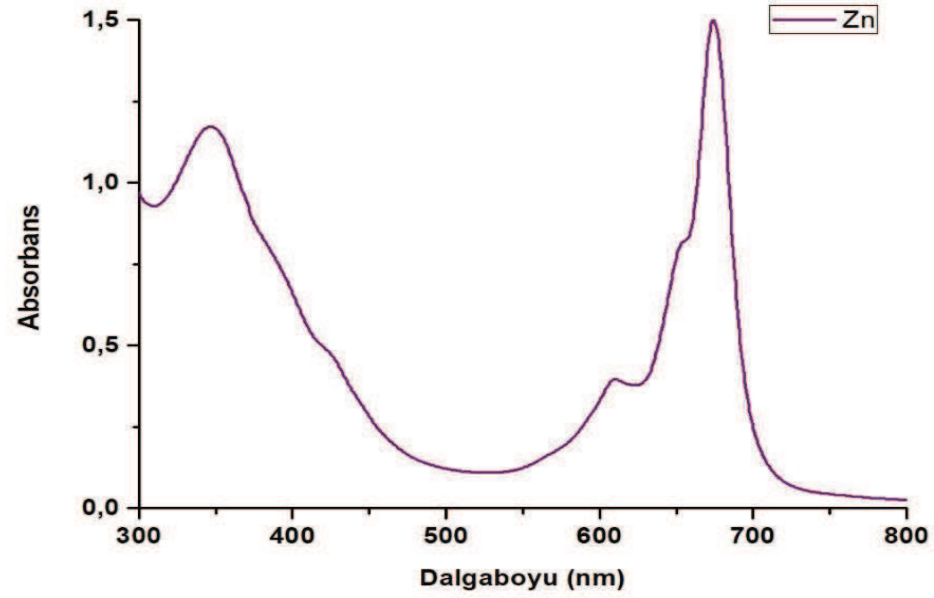
EK 5: 4-(4- (4-okso-3-fenil tiyazolidin-2-il) fenoksi) ftalonitril (**2**) ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3)

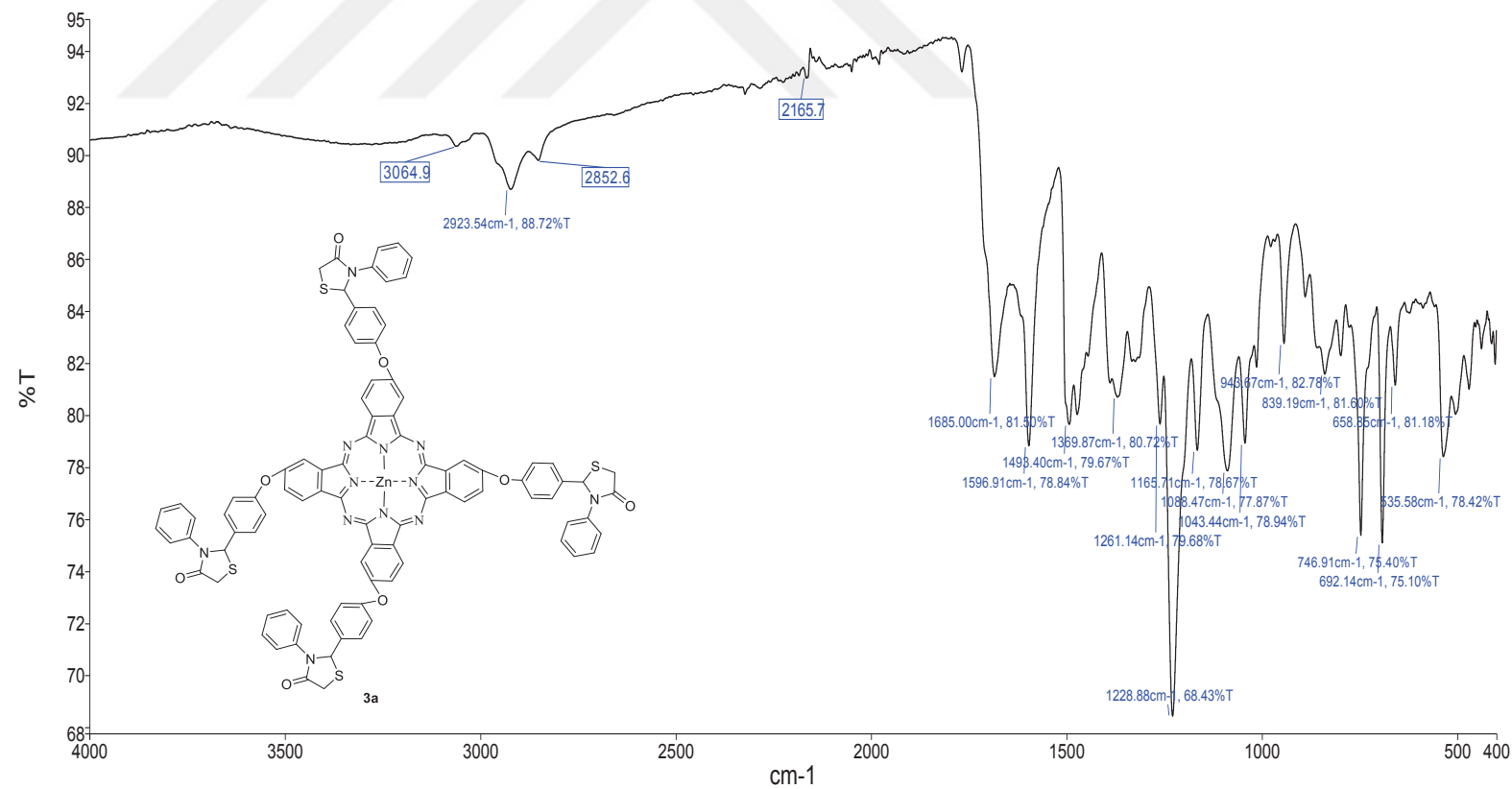


EK 6: 4-(4- (4-okso-3-fenil tiyazolidin-2-il) fenoksi) ftalonitril (**2**) maddesinin FT-IR spektrumu

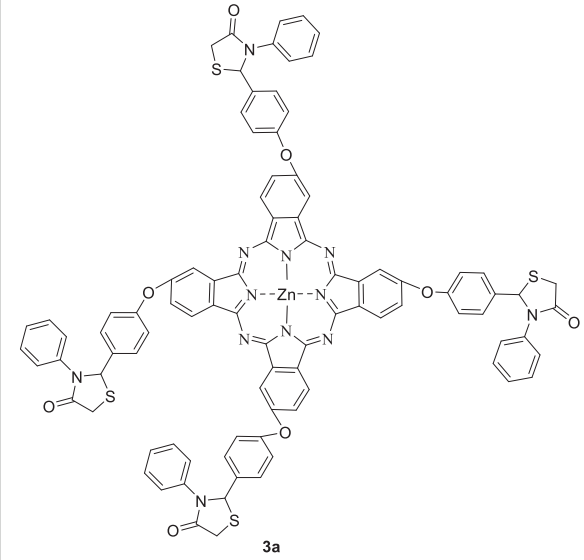
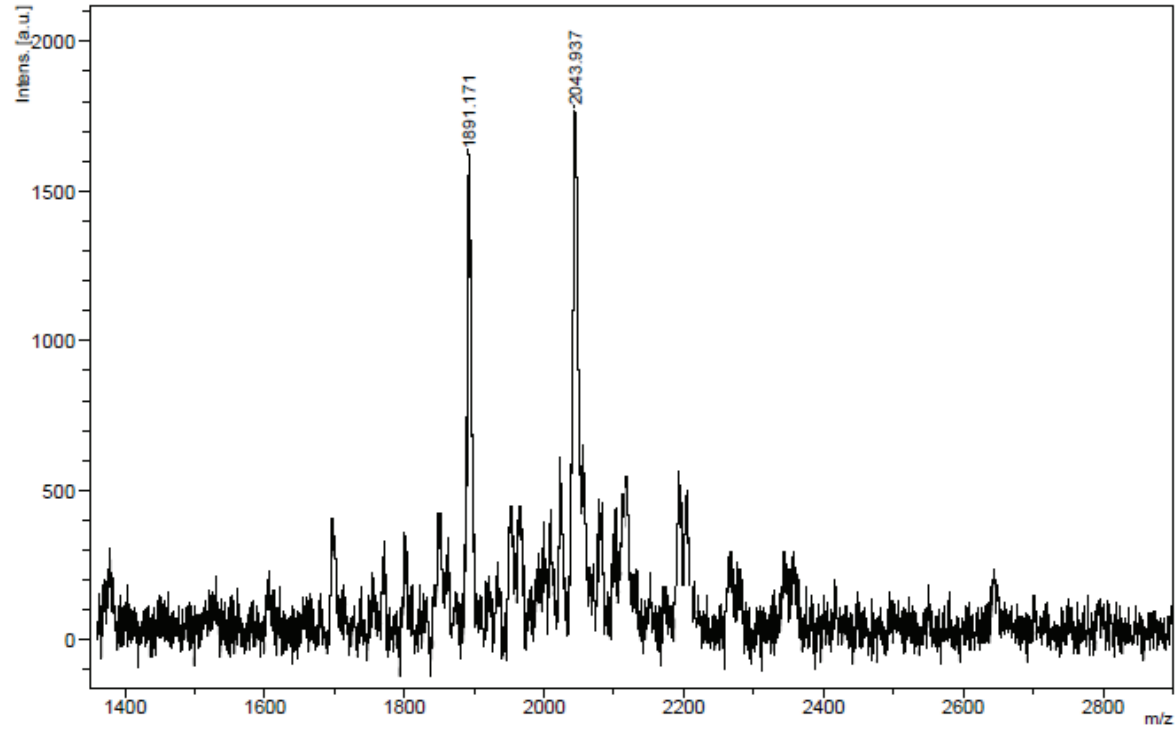


EK 7: Ftalosiyenin Çinko (II) (**3a**) maddesinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu

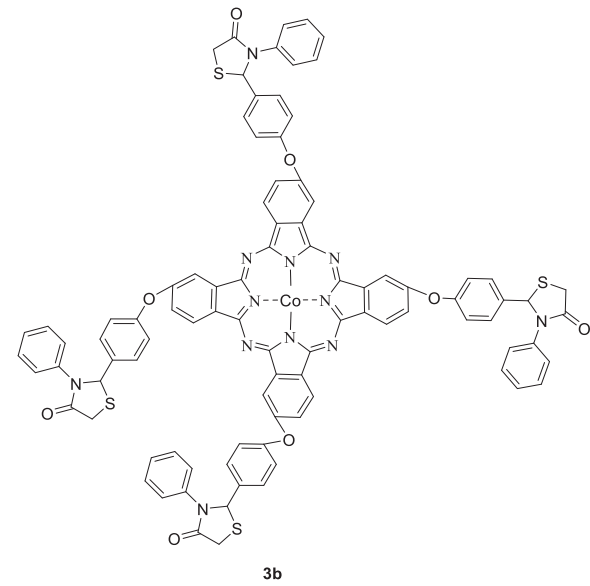
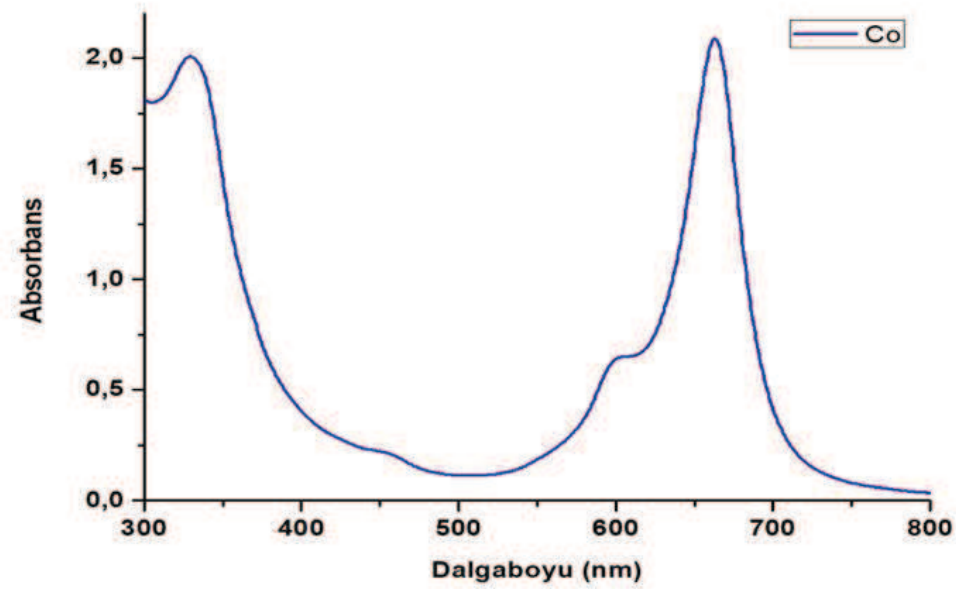


EK 8: Ftalosiyanin Çinko (II) (**3a**) maddesinin FT-IR spektrumu

EK 9: Ftalosiyenin Çinko (II) (**3a**)maddesinin MALDI-TOF MS spektrumu



EK 10: Ftalosiyenin Kobalt (II) (3b) maddesinin UV-vis spektrumu



EK 11: Ftalosiyanin Kobalt (II) (3b) maddesinin FT-IR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Muhammet ÖZBAY, 08.09.1984'de Adapazarı'nda doğdu. İlkokulu Adapazarı Cumhuriyet İlkokulu'nda tamamladı. Ortaokulu Söğütlü Çok Programlı Lisesi ortaokul kısmında tamamladı. Lise öğrenimini Arifiye Anadolu Öğretmen Lisesi'nde tamamladı. Üniversite Eğitimini Boğaziçi Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Bölümünde tamamladıktan sonra Yüksek Lisans Eğitimine Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü/ Organik Kimya Ana Bilim Dalında başladı şu anda yüksek lisans öğrenciliği devam etmektedir.