

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BROMOKİNOLİN SÜBSTİTÜE YENİ METALOFTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Deniz AKGÜL**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜL

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BROMOKİNOLİN SÜBSTİTÜE YENİ METALLO FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Deniz AKGÜL
(509081242)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 08 Haziran 2011

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN (İTÜ)
Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN (İÜ)**

HAZİRAN 2011

Sevgili Öğrencilerime,

ÖNSÖZ

Çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, hiçbir konuda yardım ve desteğini esirgemeyen, değerli önerileriyle bana her zaman yol gösteren hocam ve tez danışmanım sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Çalışmamda bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e, Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'a, Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a, Sayın Makbule BURKUT KOÇAK'a, Sayın Prof. Dr. Ali CİHAN'a, Sayın Prof. Dr. Ozan SANLI ŞENTÜRK'e, Sayın Doç. Dr. Hatice DİNÇER'e,

Kendileriyle aynı ortamda çalışabildiğim için şanslı olduğuma inandığım Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT, Araş. Gör. Dr. Rabia Zeynep KOBAK'a, Araş. Gör. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Uzman Dr. Barbaros AKKURT'a, Araş. Gör. Dr. Mert A. SEVİM'e,

Engin bilgi ve tecrübesinin yanı sıra, öğretmenlik mesleğine ve öğrencilerine duyduğu saygıyla bana daima doğru ve ahlaklı olanı gösteren, bilim yolundan şaşmamam gerektiğini öğreten, görev yaptığım kurumla tez çalışmam arasındaki koordinasyonu sağlarken sonsuz anlayış ve sabır gösteren Avcılar Final Dergisi Dershanesi Müdürü Sayın Mustafa GÖKKAYA'ya,

Benim tek varlık sebebim olan, benden bir şey öğrenmeye çalışırken bana birçok şey öğrettikleri için hepsi birbirinden kıymetli, pırıl pırıl zekeya sahip ve beni geleceğe taşıyacak olan öğrencilerime en içten dileklerle teşekkür ederim.

Haziran 2011

Deniz Akgül
(Kimya Öğretmeni)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
BROMOKİNOLİN SÜBSTİTÜE YENİ METALLO FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ	xiii
ÖZET.....	xiii
SYNTHESIS OF BROMOQUINOLINOXY SUBSTITUTED METALLO PHTHALOCYANINES	xv
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Ftalosiyanınların Adlandırılması.....	5
2.2 Ftalosiyanınların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	6
2.3 Ftalosiyanınların Sentez yöntemleri.....	9
2.3.1 Metalsiz Ftalosiyanınlar (H ₂ Pc).....	10
2.3.2 Metalli Ftalosiyanınlar (MPc).....	11
2.3.3 Sübstitüe Ftalosiyanın Sentezi	12
2.3.3.1 Tetra Sübstitüe Ftalosiyanınların Sentezi.....	12
2.3.3.2 Okta Sübstitüe Ftalosiyanınlar.....	12
2.3.4 Ftalosiyanınların Yeni sentez Yöntemleri.....	13
2.3.5 Mikrodalga Teknolojisi.....	15
2.3.5.1 Mikrodalga Nedir?.....	15
2.3.6 Mikrodalga ile Isıtma	16
2.3.6.1 Mikrodalga İle Isıtmanın Avantajları	17
2.4 Ftalosiyanınların Saflaştırılması.....	17
2.5 Ftalosiyanınların Uygulama Alanları	18
2.5.1 Pigment – Boyar Madde	18
2.5.2 Fotodinamik Terapi [25]	18
2.5.3 Reaksiyon Katalizleme [4].....	19
2.5.4 Optik Veri Depolama [26]	19
2.5.5 Nonlineer Optik Cihazlar [5]	20
2.6 Ftalosiyanın Çalışmalarındaki Son Gelişmeler	20
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	25
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	27
4.1 Kullanılan Cihazlar	27
4.2 Kullanılan Maddeler.....	27
5. DENEYSEL KISIM	29
5.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	29
5.1.1 5-Nitro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion [30]	29

5.1.2 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid [30].....	30
5.1.3 4-Nitroftalonitril [30]	30
5.1.4 4-(5,7-dibromokinolin-8-iloksi) ftalonitril (1)	31
5.1.5 2,9(10),16(17) ,23(24)-tetrakis(5,7-dibromokinolin-8-iloksi)ftalosiyanimato Çinko (II) (2)	31
5.1.6 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(5,7-dibromokinolin-8-iloksi)ftalosiyanimato Kobalt (II) (3).....	32
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	35
KAYNAKLAR.....	41
EKLER.....	45

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
Li₂Pc	: Lityum Ftalosiyanin
DBU	: 1,8-diazobisiklo [5, 4, 0] undek-7-en
DMF	: N,N- Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
Ms	: Kütle spektroskopisi
FT-IR	: Fourier transform infra-red
¹H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
PDT	: Foto Dinamik Terapi
THF	: Tetrahidrofuran
Uv-vis	: Ultraviyole-görünür
MW	: Mikrodalga
A	: Alfa
B	: Beta

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Tetrapirel Türevi Makrosiklik Bileşikler, Porfirin(P), Porphrazin(Pz), Ftalosiyenin (Pc) molekülleri.....	4
Şekil 2.2 : Numaralandırma Sistemi ile Ftalosiyenin Halkasının Gösterimi.....	5
Şekil 2.3 : Ftalosiyeninlerin Şematik Olarak Adlandırılması [14]	6
Şekil 2.4 : Ftalosiyeninlerin Geometrik yapısının Şematik Gösterimi [15]	7
Şekil 2.5 : Bakır Ftalosiyenin Pigmentleri.....	8
Şekil 2.6 : Ftalosiyenin Sentezi İçin Temel Başlangıç Maddeleri.....	9
Şekil 2.7 : Metallsiz Ftalosiyenin İçin Sentez Şeması, Başlangıç Maddeleri ve Şartlar	10
Şekil 2.8 : Metalli Ftalosiyenin Sentezi İçin Temel Başlangıç Maddeleri	11
Şekil 2.9 : Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninler [6]	12
Şekil 2.10 : Okta Sübstitüe Ftalosiyenin Bileşiği	13
Şekil 2.11 : Mikrodalga (MW) Reaksiyonunun Şematik Gösterimi [20].....	14
Şekil 2.12 : Mikrodalga Enerjisiyle CuPc Eldesi [21].....	14
Şekil 2.13 : Mikrodalga Enerjisiyle Çeşitli Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi [21]	15
Şekil 2.14 : Elektromanyetik Spekturum.....	15
Şekil 2.15 : Fotodinamik Terapinin Şematik Olarak Gösterimi.....	18
Şekil 2.16 : 2,4,6-tris (N,N-dimetil aminometil) fenoksi-4,5 disiyanobenzen Süstitüent içeren çeşitli metalli fталosiyenin [27].....	21
Şekil 2.17 : Kinolin Sübstitüe Çinko Ftalosiyenin Sentezi [28].....	22
Şekil 2.18 : Kinolin Sübstitüe Metallsiz ve Metalli Ftalosiyenin Sentezi [29].....	23
Şekil 5.1 : 5-nitro-1H-İzoindol-1,3(2H)-dion sentezi.....	29
Şekil 5.2 : 4-nitrobenzen-1,2-dikarboksamid sentezi.....	30
Şekil 5.3 : 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril.....	31
Şekil 5.4 : 4-(5,7-dibromokinolin-8-iloksi) Ftalonitril Sentezi.....	31
Şekil 5.5 : Çinko Ftalosiyenin Bileşiği (2).....	32
Şekil 5.6 : Kobalt Ftalosiyenin Bileşiği (3).....	33
Şekil 6.1 : 4-(5,7-dibromokinolin-8-iloksi)ftalonitril.....	35
Şekil 6.2 : 1 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	36
Şekil 6.3 : 1 bileşiğinin kütle spektrumu.....	37
Şekil 6.4 : Tetra sübstitüe metalli fталosiyeninler (2-3).....	37
Şekil 6.5 : ZnPc (2), CoPc (3)'nin Uv-vis spektrumları (Çözücü THF).....	38
Şekil A.1 : 4-nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumu.....	45
Şekil A.2 : 1 bileşiğinin IR spektrumu.....	46
Şekil A.3 : 1 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	47
Şekil A.4 : 1 bileşiğinin kütle spektrumu.....	48
Şekil A.5 : 2 bileşiğinin IR spektrumu.....	49
Şekil A.6 : 2 bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	50
Şekil A.7 : 2 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	51
Şekil A.8 : 3 bileşiğinin IR spektrumu.....	52
Şekil A.9 : 3 bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	53

BROMOKİNOLİN SÜBSTİTÜE YENİ METALLO FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

ÖZET

Ftalosiyanimler ilk kez 1907 yılında, o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak rastlantı sonucu bulunmuşlardır. Yunanca'da ftalosiyanın sözcüğü naphtha (mineral yağ) ve cyanine (koyu mavi) anlamına gelmektedir. Ftalosiyanın adı ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'nde çalışan Renald P. Linstead tarafından kullanılmıştır.

Ftalosiyanimlerin periferel pozisyonlarına farklı sübstitüentler bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik yapıda ise ftalosiyanimlerin organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasını sağlamaktadır.

Brom-sübstitüe ftalosiyanimler yapısındaki brom atomlarından dolayı oldukça reaktiftir. Kinolin süstitüe ftalosiyanimler yapısındaki kinolin gruplarından dolayı lüminesans özelliği göstermektedir. Bundan dolayı ftalosiyanimlerin kuantum verimlerini de hesaplamamız mümkündür.

Bu çalışmada, periferel konumda dört adet 5,7-dibromokinolin grubuna sahip metalli ftalosiyanimlerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları ^1H NMR, IR, Uv-vis ve kütle teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Çalışmanın ilk kısmında 5,7-diromo-8-hidroksikinolin ve 4-nitroftalonitrilin kuru DMF içerisinde susuz K_2CO_3 varlığında 25°C 'deki nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu sonucunda 4-(5,7-dibromokinolin-8-iloksi)-ftalonitril (**1**) bileşiği elde edilmiştir.

Çalışmamızın ikinci kısmında mikrodalga enerjisi kullanarak **1** bileşiğinin uygun metal tuzları ($\text{Zn}(\text{AcO})_2$ ve CoCl_2) ile 600 W, 160°C 'de 10 dak. süren reaksiyonundan hedeflenen metalli ftalosiyanimlere (**2,3**) geçilmiştir. Tüm bileşikler kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen ftalosiyanimler (**2,3**) THF, aseton, DMSO, kloroform gibi çözücülerde çözünmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada yeni bir ftalonitril türevi sentezlenerek bundan iki adet yeni ftalosiyanim bileşiği elde edilmiştir.

SYNTHESIS OF BROMOQUINOLINOXY SUBSTITUTED METALLO PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanines were discovered accidentally in 1907, as a minor impurity during the synthesis of o-cyanobenzamide by Braun and Tcherniac. The meaning of phthalocyanine is from the Greek for naphtha (rock oil) and cyanine (dark blue). Phthalocyanine name was used by Reginald P. Linstead working in the "Imperial Chemical Industries" in 1933.

It is possible to bind a variety of substituents mixture to the peripheral positions of phthalocyanines. When these groups are bulky or hydrophobic long chain form, phthalocyanines become soluble in common solvents.

Bromine-substituted phthalocyanines are highly attractive because of the relatively high reactivity of bromine atoms. Quinoline-substituted phthalocyanines have luminescence properties because of the quinoline groups, the quantum yield of these phthalocyanines can be estimated.

The scope of the present work is to synthesize and characterize metallo phthalocyanines containing four 5,7-dibromoquinoline groups in peripheral positions. All these new compounds were characterized by ¹H-NMR, UV-Vis, IR and Mass spectroscopy. In the first part of this work, 4-(5,7-dibromo-quinoline-8-yloxy)-phthalonitrile (**1**) was prepared from the nucleophilic substitution reaction of 4-nitrophthalonitrile and 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline in the presence of K₂CO₃ in dry DMF at room temperature.

In the second part, metallo phthalocyanines were synthesized by using microwave energy at 160°C and in 600W, 10 minutes with corresponding metal salts (Zn(AcO)₂ and CoCl₂). All compounds were purified by chromatography techniques. These new phthalocyanines (**2,3**) show good solubility in THF, acetone, DMSO and chloroform.

In Conclusion, one novel phthalonitrile derivative and corresponding two metallo phthalocyanines were synthesized in this study.

1. GİRİŞ

Tetrapirrol grubu içeren makrohalkalı bileşiklerden porfirin (P) porfirazin (Pz) ve ftalosiyeninler (Pc) bu ailenin en önemli üyeleridir. İlk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik anhidritten o-siyano benzamid sentezlenmesi sırasında yan ürün olarak elde edilen ftalosiyeninler çok iyi mavi ve yeşil renkleriyle yıllardır boyar madde ve pigment olarak kullanılmaktadırlar [1]. Endüstriyel açıdan önemli olan ftalosiyeninler 1987 yılında 45.000 ton üretilmiştir ve halen plastik, kumaş, metal yüzeylerin, tükenmez kalemelerin, mürekkeplerin ve giysilerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Ultraviyole görünür bölgede yüksek moleküler absorpsiyon katsayısına sahip süstitüe olmamış ftalosiyeninler ısıya, kimyasallara ve oksidasyona karşı direnç göstermektedir [2]. Tüm bu olumlu özelliklere rağmen ftalosiyeninlerin kullanım alanları oldukça kısıtlıdır [3]. Bunun nedeni makrohalkalar arasındaki moleköl içi etkileşimlerden dolayı pek çok organik çözücöde çözünlölüklerinin olmamasıdır. Bu nedenle son yıllarda farklı özelliklere sahip yeni ftalosiyeninlerin sentezi araştırılmış ve bu konuda çok sayıda başarılı, pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ftalosiyeninler lazer boyalarında, kükürtlü gaz atıklarını kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedede, benzinin oktan sayısını artırmada, petrol ürünlerinde istenmeyen maddelerin disülfid, sülfat gibi zararsız ürönlere dönüştürölüp uzaklaştırılmasında katalizör olarak [4], fotokopi makinelerinde foto iletken olarak [5], kanserin fotodinamik terapisinde kullanılmaktadır [6]. Bu uygulamaların olabilmesi çözünlölüğü artırmak ya da sistemin elektronik yapısını değiştirmeksizin hacimli veya uzun zincirli hidrofobik süstitüentleri makrosiklinin yapısına bağlamakla mümkündür. Ftalosiyeninlerin organik solventlerde çözünlölüğünü artırmak için periferel pozisyonlarına hacimli grupların bağlanması gerçekleştirilmiştir. Periferel süstitüsyon, ftalosiyeninlerin çözünlölüğünü artırmasının yanı sıra spektral ve kimyasal özelliklerini de değiştirmektedir [7].

Ftalosiyanın elektronik, optik, yapısal, koordinasyon özelliklerinin amaca göre yapılandırılması ftalosiyaninlere farklı uygulama alanları yaratır. Günümüzde ftalosiyanın en çok dikkat çeken uygulama alanlarından biri fotodinamik terapidir (PDT). Ftalosiyanın fotodinamik kanser tedavisinde foto algılayıcı olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyanın fotodinamik kanser tedavisinde kullanılma nedeni ise sahip olduğu 18- π elektron sisteminin kırmızı lazer ışığını absorplayarak aldığı enerji ile triplet O₂'i singlet O₂'e dönüştürerek reaktif hale getirmesidir. Fotodinamik terapinin yanı sıra non-lineer optik materyaller, gaz sensörleri, sıvı kristal, moleküler yarı iletken, optik veri depolama, Langmuir-Blodgett filmlerin [8], yapımında kullanılması sayılabilir.

Ftalosiyanın halka boşluklarına periyodik cetvelde yer alan 70 kadar element (metal, ametal) ya da periferik konumlarına farklı süstitüentler bağlanarak yeni ve ilgi çekici çok sayıda ürünler elde etmemiz mümkündür [9-10].

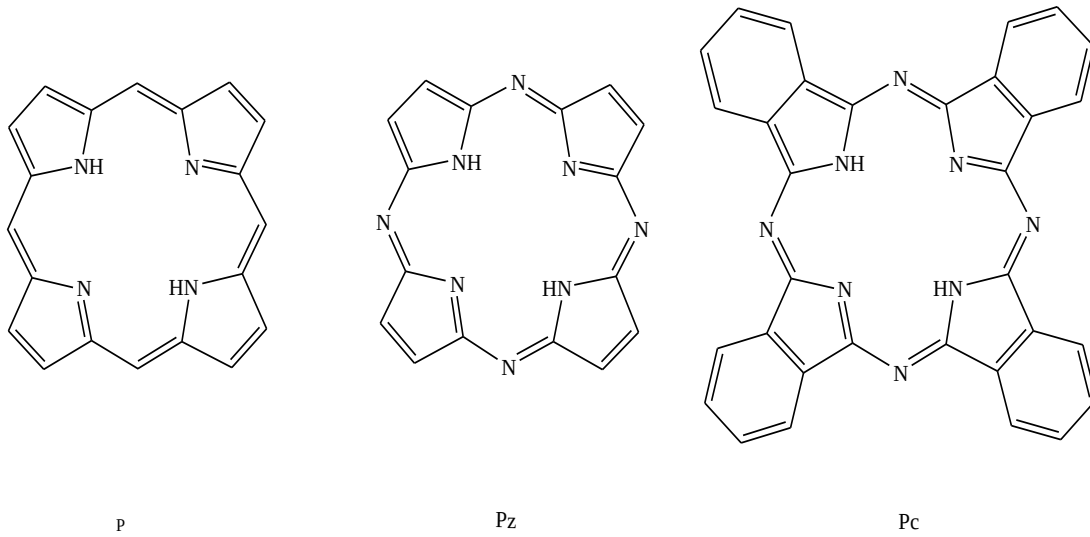
Langmuir-Blodgett film, bir sıvı yüzeyindeki kararlı halde bulunan birbirlerine göre belli yönelime sahip amfibi moleküllerin tek bir molekül kalınlığında katmanlar oluşturacak şekilde katı bir yüzey üzerine kaplanması ile elde edilen film türüdür. Langmuir tek tabakalar ve Langmuir-Blodgett filmlerin tarihteki ilk adımını, Amerikan devlet adamı Benjamin Franklin'in gözlemleri oluşturur. 1910'ların sonları ve 920'lerin başlarında Langmuir yüzen tek tabakalar üzerindeki ilk sistematik çalışmaları gerçekleştirmiştir. Bu çalışmaları ona Nobel ödülü kazandırmıştır. Yüzen tek tabakaların özellikleri üzerine çalışılan ve Langmuir'in asistanı olan Katherine Blodgett bundan birkaç yıl sonra ardışık tek tabaka transferini gerçekleştirmiştir ve böylece çok katlı filmler üretilmiştir. Teknik bundan dolayı Langmuir-Blodgett tekniği olarak adlandırılır. LB tekniğinde, amfibi moleküllerin yüzen tek katmanlar oluşturacak şekilde yayılabilmesi özelliğinden yararlanılmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

Koordinasyon kimyası, kimyadaki bütün dalların kesişim noktasında bulunur. 1895 yılında Alfred Werner tarafından koordinasyon kimyasının temelleri atılmıştır. Koordinasyon kimyası, bir metal atomunun veya iyonunun etrafını saran ligandların oluşturduğu koordinasyon bileşiklerini inceler. Koordinasyon bileşiklerinin çoğu renklidir. Ayrıca paramanyetik özellik taşımakla birlikte birden fazla yükseltgenme basamağına da sahiptirler. Koordinasyon bileşikleri genel olarak $(M L_n)^{-x, +y}$ olarak gösterilir.

Ftalosiyeninler Yunanca'da mineral yağı anlamına gelen naphtha ve koyu mavi anlamına gelen cyanine kelimelerinin birleşmesinden oluşmaktadır. Ftalosiyeninlerin renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişiklik gösterebilmektedir. Sentetik makrohalkalı bir bileşik olan ftalosiyeninler ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company'de araştırmacı olarak bulunan A.Braun ve J. Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o- siyano benzamid üretimleri esnasında çözünmeyen mavi bir bileşik olarak gözlemlenmiştir [1]. Bu gözlemlenen metallsiz ve sübtitüe olmamış ftalosiyenin yapısı 1933 yılından çeyrek yüzyıl sonra Linstead ve Robertson tarafından X – ışınları kırınım yöntemiyle aydınlatılmıştır [11].

Yapısı 1930 'larda aydınlatılan ve çok önemli bir bileşik sınıfı olan ftalosiyeninler, 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan ve birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükteki simetrik, düzlemsel ($4n+2$ kuralına uyan) $18-\pi$ elektron sistemine ve makrohalkalı yapıya sahip bileşiklerdir. Ftalosiyeninler porfirin sistemine benzer. Ancak porfirin sisteminden farkı dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : Tetrapirrol Türevi Makrosiklik Bileşikler, Porfirin(P), Porfirazin(Pz), Ftalosiyanin (Pc) molekülleri

Ftalosiyanin sentezlenirken bazı metal olmayan elementler de dahil olmak üzere oldukça fazla element ile çalışma olanağı mevcuttur. Ancak bazı farklılıklar vardır. Bunlardan biri B^{3+} gibi küçük iyonlarla elde edilen subftalosiyanin (sub-Pc) [12], UO_2^{2+} gibi büyük iyonlarla elde edilen süperftalosiyanin (Super-Pc) yapılarıdır [13]. Subftalosiyaninlerde üç, süperftalosiyaninlerde beş adet izoindol birimi bulunmaktadır.

Ftalosiyanin bileşiklerinde, benzen halkasındaki boş kısımların çeşitli adları vardır. Bunlardan nitril gruplarına göre α konumlarında kalan karbonlara non – periferel, β konumlarında kalan gruplara ise periferel karbonlar denir. Periferel ve nonperiferel konumlara farklı süstitüentler takılarak ftalosiyaninlere yeni özellikler kazandırmak mümkündür. Nonperiferel konumlarla ilgili çeşitli çalışmalar yapılmış olsa da bu konumdaki en önemli sorun buralardaki grupların birbirlerine sterik engel oluşturmalarıdır.

Ftalosiyaninler ısıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdır. Bu durum ftalosiyaninlerin kimyasal ve termik açıdan kararlı olduklarını gösterir. Öyle ki havada $400-500^\circ C$ 'ye kadar dayanıklıdır. Vakumda ise metal komplekslerinin büyük bir kısmı $900^\circ C$ 'den önce bozunmazlar.

Ftalosiyaninlerin saflaştırılması oldukça kolaydır. Saflaştırma işlemi için süblimleştirme ve kristallendirme en çok kullanılan metodlardır. Ftalosiyanin

yapımında kullanılan metalin cinsi, ftalosiyanin molekülünün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleme özelliğine sahip olması açısından karakteristiktir. Ftalosiyaninlerdeki elektronik yapı, N-H bağlarının kararlılığını ve çözücü molekülünü bağlama kapasitesini belirler.

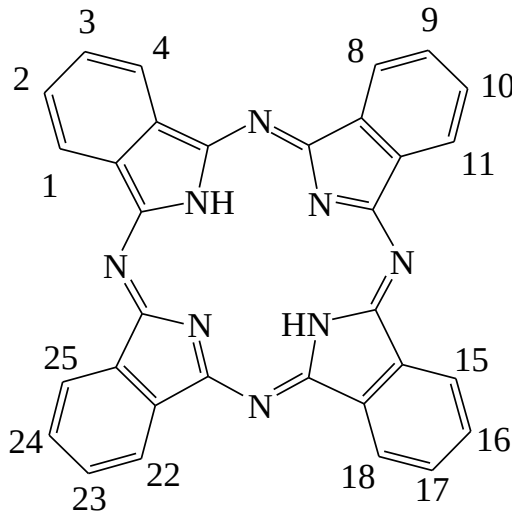
Robertson, metalsiz ftalosiyanin moleküllerinin düzlemsel bir yapıya ve D_{2h} simetrisine sahip olduğunu yaptığı çalışmalarla göstermiştir [11]. Metalsiz ftalosiyaninlerden metalli ftalosiyaninlerin eldesi ise, metalsiz ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomuyla istenilen metal iyonunun yer değiştirmesi sonucu gerçekleşir.

Ftalosiyaninler 1935 yılında ilk defa çok miktarda sentezlenerek piyasaya verilmiştir. Günümüzde yapılan bir çok araştırma sonucuna göre ftalosiyaninlerin katalik yükseltgenme, indirgenme, boyar madde ve pigment olma, sıvı kristal, gaz sensör gibi özelliklere sahip olmasından dolayı kullanım alanları giderek artmaktadır.

2.1 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

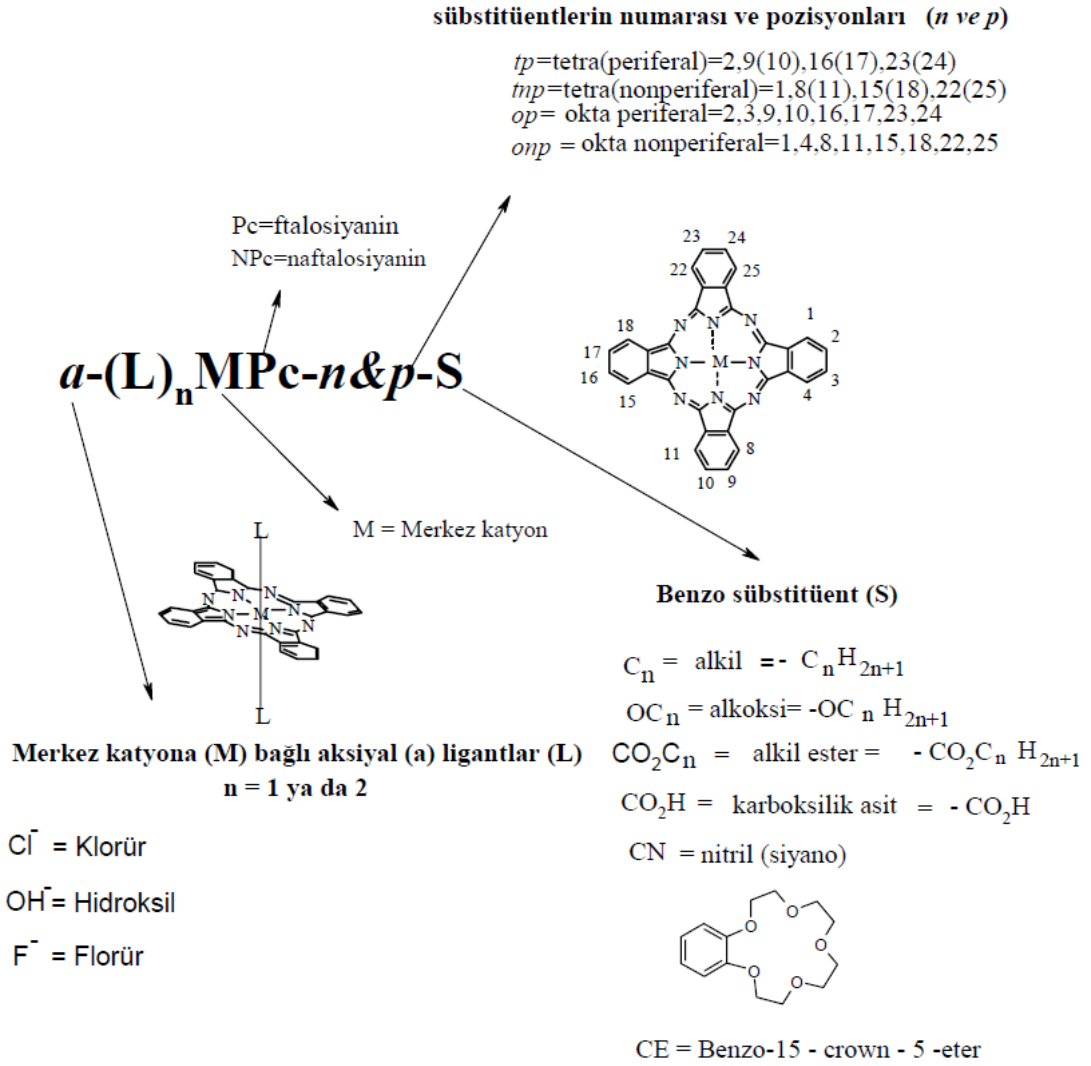
Ftalosiyaninleri farklı şekillerde adlandırmak mümkündür.

“Dihidrojen ftalosiyanin” (H_2Pc) metalsiz ftalosiyanin olarak adlandırılır. Metalli ftalosiyaninlerde ise (MPc) yapısındaki katyon ftalosiyaninden önce kısaltılmış olarak gösterilir (“ZnPc” gibi). Ayrıca ftalosiyaninleri numaralandırma sistemi olarak (Şekil 2.2) ya da şematik olarak adlandırabiliriz (Şekil 2.3).



Şekil 2.2 : Numaralandırma Sistemi İle Ftalosiyanin Halkasının Gösterimi

Kondanse olmuş dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik sübstitüsyon için 16 konum bulunur. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel “P” konumları; 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbonlar ise non periferel konumları “np” gösterir [14].

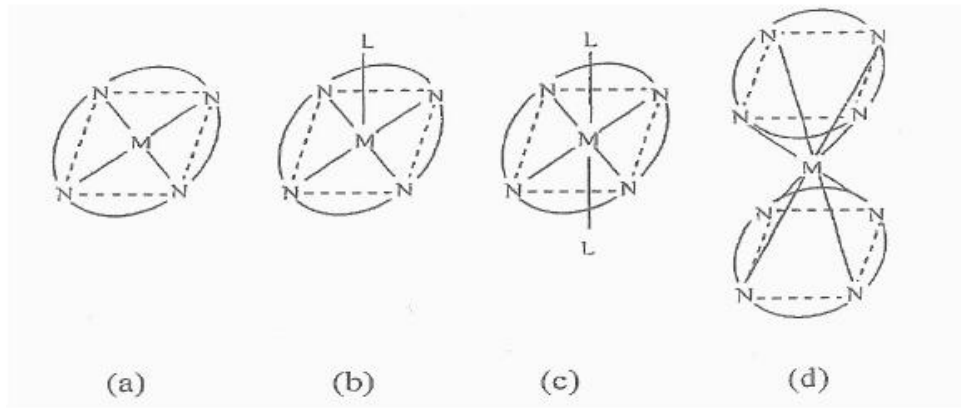


Şekil 2.3 : Ftalosiyeninlerin Şematik Olarak Adlandırılması [14]

2.2 Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Metalli ve metalsiz birçok ftalosiyanini vakumda süblimleşme yoluyla büyük kristaller oluşturarak saflaştırabiliriz. Ftalosiyaninler düzlemsel aromatik hidrokarbonlar olan naftalen ve antrasenin tek kristal çalışmasıyla elde edilen Robertson teknikleriyle uyum içindedir. Kesin X ışını analizi yapılan ilk organik yapı

metalsiz ftalosiyandır [19]. Ftalosiyanın molekülünün ilk resmi 1950’de Müler tarafından gösterilmiştir. Ftalosiyanın yapısındaki metal atomu ve hidrojen atomları kimyasal özelliklerini belirler. Ftalosiyanın molekülünün kararlılığı, merkezindeki metal atomuyla merkez boşluğunun çapının uyumuna bağlıdır. Metalin iyon çapı 1,35 Å den ne kadar fazla ise metalin ftalosiyaninden ayrılması o kadar kolay olur. Ftalosiyanınler koordinasyon sayısına göre çeşitli yapılara dönüşür. Dört koordinasyonlu yapılar kare düzlem (a), beşli koordinasyonlular kare piramit (b), altı koordinasyonlular ise oktahedral yapılara (c) dönüşür. Ayrıca ftalosiyanınlerin sekiz koordinasyonlu yapıları da vardır (d) (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 : Ftalosiyanınlerin Geometrik yapısının Şematik Gösterimi [15].

Birçok ftalosiyanınin rengi kimyasal kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir.

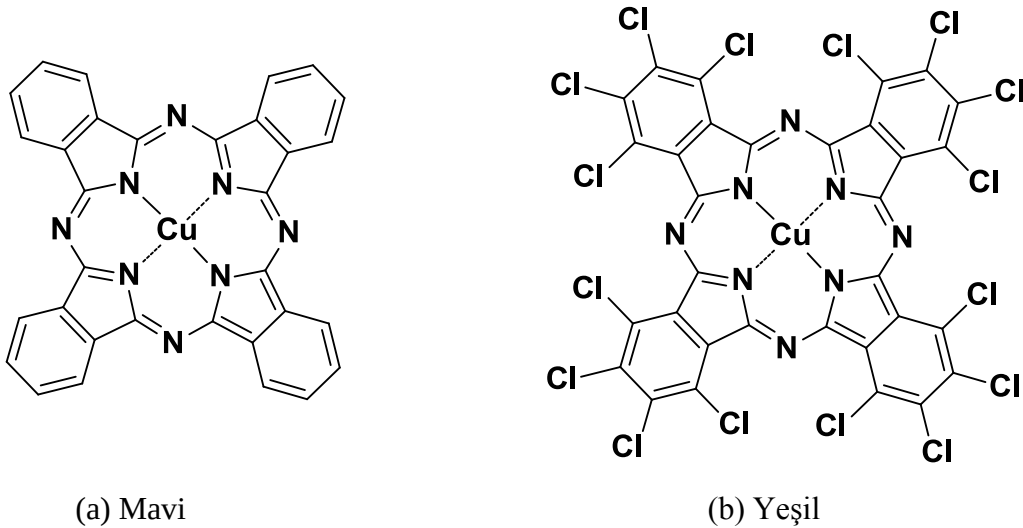
Örneğin, bakır ftalosiyanınin rengi yüzeyinde bulunan süstitüe klor atomlarının sayısına paralel olarak maviden yeşile kayar (Şekil 2.5).

Çoğu ftalosiyanınin erime noktası tayin edilmemiştir. Havada 400-600° C ‘ye kadar bozunmazlar. Ftalosiyanınlerin kimyasal olarak sentezinin mümkün olabilmesi için başlangıç maddesi olarak kullanılan aromatik o- dikarboksilli asitler veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerindeki karboksilli asit türevlerinin doymamış aromatik grubu doğrudan bağlı olması veya karboksil ya da siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunması gerekir. Ftalosiyanın molekülü oldukça gergin bir yapıya sahiptir. Metalli ftalosiyanınlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyanınlere kıyasla fazladır. Bunun nedeni metalli ftalosiyanın eldesinde kullanılan metal atomunun template (kalıp) etkisinden kaynaklanmaktadır. Metalli ftalosiyanınleri elektrovalent ve kovalent olarak sınıflandırmak mümkündür. Elektrovalent ftalosiyanınler genellikle alkali ve toprak alkali metallerden oluşur.

Organik çözücülerde çözünürlüğü oldukça azdır. Sulu alkol, seyreltik mineral asitler veya su ile de muamele edilerek metali molekülden ayırarak metallsiz ftalosiyanın elde edilebilir. Ancak lityum ftalosiyanın diğer metallere göre farklı özelliğe sahiptir. Eğer oda sıcaklığında lityum ftalosiyanın alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edilirse tuzun katyonu ve lityumun yer değiştirmesi sonucunda metallsiz ftalosiyanın değil de yeni bir metalli ftalosiyanın elde edilir. Metallerin ftalosiyanınlarından ayrılması kovalent ftalosiyanın kompleksinde (HNO_3 ile müdahale dışında) gözlenen bir durum değildir. Bunun nedeni kovalent ftalosiyanınler elektrovalent ftalosiyanınlere göre daha kararlı olmalarından kaynaklanır. Tüm ftalosiyanın kompleksleri HNO_3 ve KMnO_4 ile tepkime vererek ftalimide dönüşürler.

Ftalosiyanınler genel olarak suda çözünmeyen bileşiklerdir. Ftalosiyanınlerin periferik konumlarına farklı süstitüentler takılarak ftalosiyanınleri suda çözünür hale getirmek mümkündür. Ancak burada karşılaşılabacak en önemli sorun ise izomer karışımı elde edilmekte ve daha sonra bu izomerlerin ayrılması güç hatta mümkün olmamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek için, periferik pozisyona herhangi bir grup içermeyen, metale ise aksiyel konumdan koordine olmuş, suda çözünür gruplar kullanarak ftalosiyanınlerin sentezini gerçekleştirmek gerekir.

Ftalosiyanınlere bağlanan metaller veya süstitüent yapılar ftalosiyanınlerin rengini belirleyen önemli etkenlerdir. Cu-Pc mavi renkli iken klorlanmış Cu-Pc ise yeşil renkte sentezlenmiştir [16].



Şekil 2.5 : Bakır Ftalosiyanın Pigmentleri

Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin simetri yapılarının farklı olmasından dolayı ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumlarında 600-700 nm arasındaki Q bantlarında farklılıklar gözlenir. Metallik ftalosiyenlerde Q bandında ikiye ayrılma olmazken, metalsiz ftalosiyenlerde Q bandının ikiye ayrılması söz konusudur. Ancak her iki ftalosiyenin B bandında (300 - 400 nm) herhangi bir farklılık yoktur.

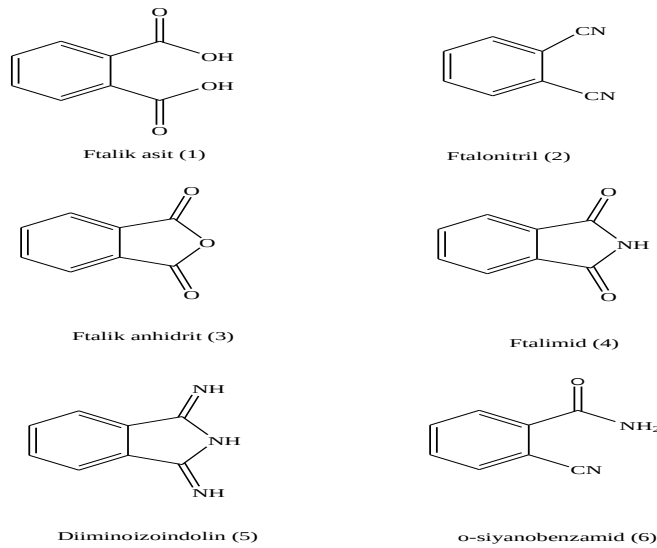
Ftalosiyenlerin sahip olduğu bir diğer önemli özellik ise lüminesans özelliğidir.

Ftalosiyenlerdeki makrohalkalı sistemin çok büyük olması ve FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların çok sayıda olması ftalosiyenin karakterizasyonunu güçleştirmektedir [17]. Ftalosiyenin iç kısmındaki –NH titreşimleri metallik ve metalsiz ftalosiyenleri FT-IR spektrumunda ayırt etmemizi sağlar. Çözünür ftalosiyenlerin eldesi, ftalosiyenlerin NMR ölçümleriyle karakterizasyonunu sağlamıştır.

Ftalosiyenlerin kristal yapılarından dolayı α ve β olarak ikiye ayrılır. α formunu üst üste sıkı bir şekilde istiflenmiş olan ftalosiyen molekülleri oluştururken, β formunu ise metal atomunun ikisi komşu metal atomu olmak kaydıyla oktahedral yapı oluşturan ftalosiyenler oluşturmaktadır.

2.3 Ftalosiyenlerin Sentez yöntemleri

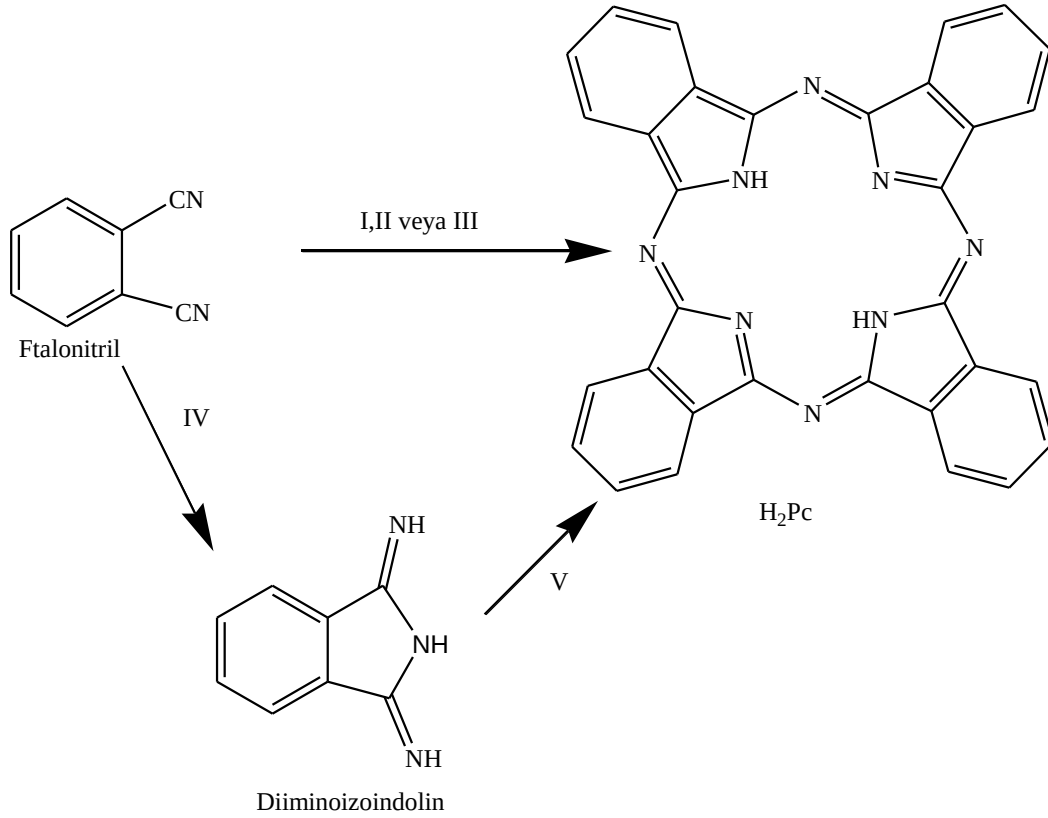
Ftalosiyenlerin sentezinde ftalik asit (1), ftalonitril (2), ftalik anhidrit (3), ftalimid (4), diimino izoindolin (5), o-siyano benzamid (6) gibi başlangıç maddeleri kullanılmaktadır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 : Ftalosiyenin Sentezi İçin Temel Başlangıç Maddeleri

2.3.1 Metalsiz Ftalosiyaninler (H₂Pc)

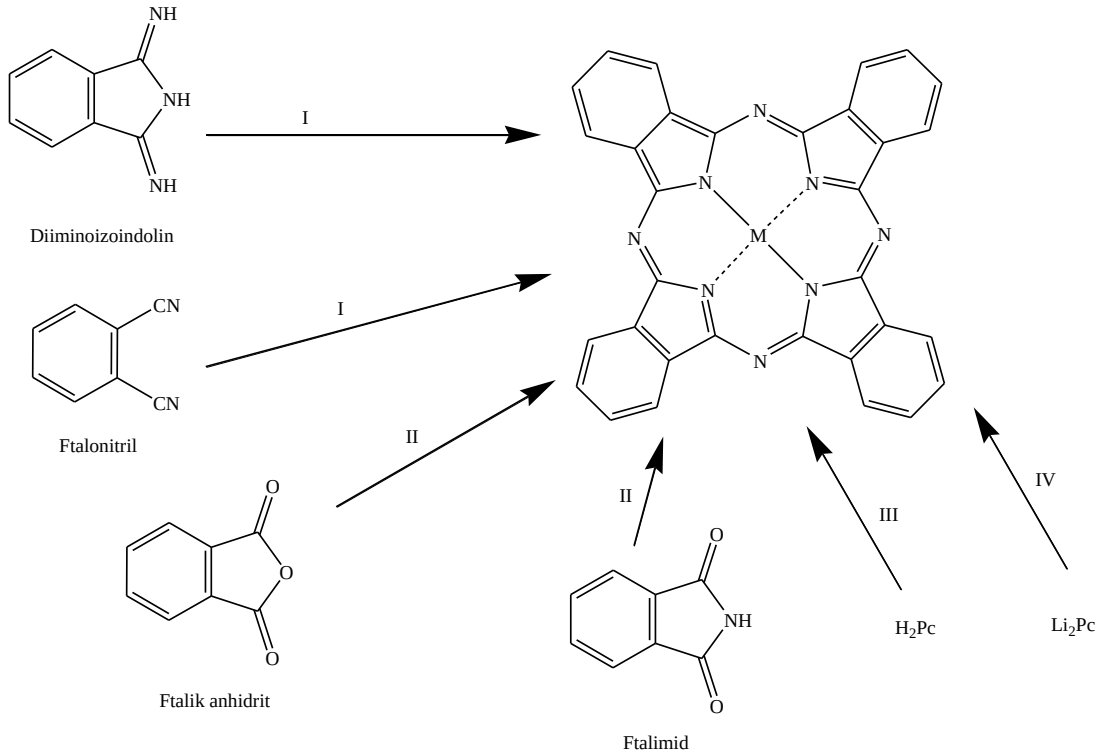
Birçok ftalonitrilin siklotetramerizasyon yöntemiyle metalsiz ftalosiyanin (H₂Pc) elde etmek mümkündür (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 : Metalsiz Ftalosiyanin İçin Sentez Şeması, Başlangıç Maddeleri ve Şartlar

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

2.3.2 Metalli Ftalosiyaninler (MPc)



Şekil 2.8 : Metalli Ftalosiyanin Sentezi İçin Temel Başlangıç Maddeleri

Metalsiz ftalosiyaninlerde olduğu gibi metalli ftalosiyaninlerin sentezi için birden fazla yöntem vardır (Şekil 2.8). Hangi sentez yöntemi kullanılırsa kullanılsın hepsinin ortak özelliği, çok basamaklı olması ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. Metalli ftalosiyaninler için kullanılan sentez yöntemleri;

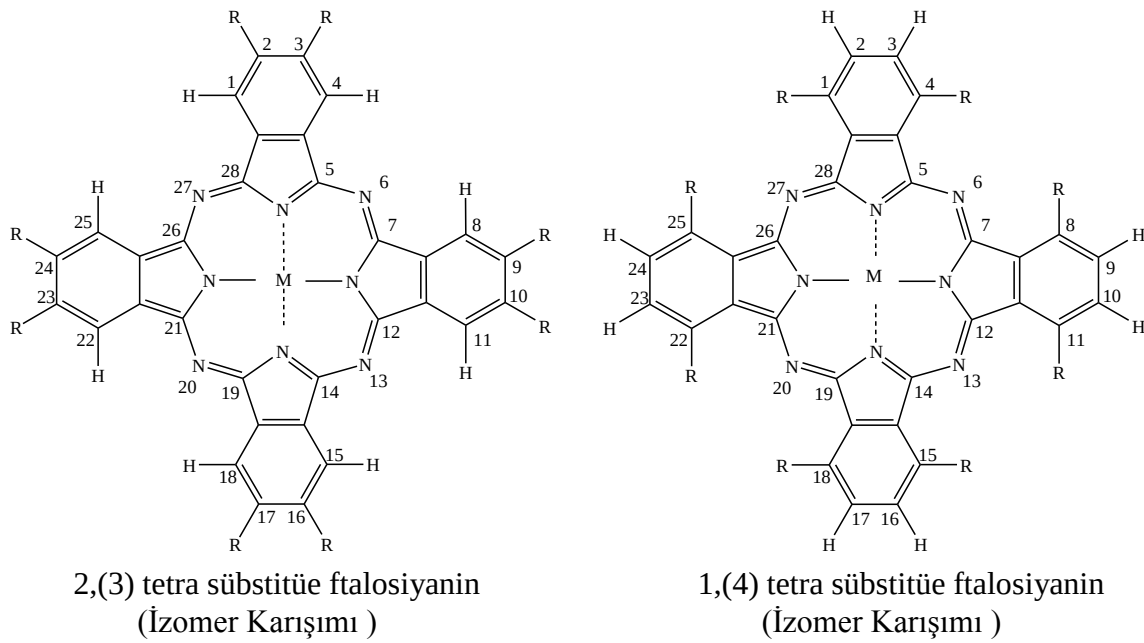
- I. İminoizoindolin veya ftalonitril yapılarını metal tuzlarıyla birlikte DMF, pentanol, hegzanol gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde kaynatarak
- II. Ftalimid veya ftalik anhidrit yapılarını yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde molibdat katalizörü yardımıyla üre ve metal tuzlarıyla kaynatarak
- III. Metalsiz ftalosiyaninlere istenilen metal ilavesiyle
- IV. Li₂Pc'yi etanolde kaynatma. Burada Lityumun istenilen metalle süstitüsüyonu sağlanarak metalli ftalosiyanin elde etmek mümkündür.

2.3.3 Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi

Ftalonitril türevleri kullanılarak sübstitüe ftalosiyaninler elde etmek mümkündür. Ftalosiyaninlere bağlanacak gruplar ticari olarak satın alınabilir. Sübstitüe ftalosiyaninler ftalosiyanin halkasının sübstitüsyonu ile hazırlanır. Bunun sonucunda tetra veya okta sübstitüentler gibi ürünler elde edilebilir.

2.3.3.1 Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

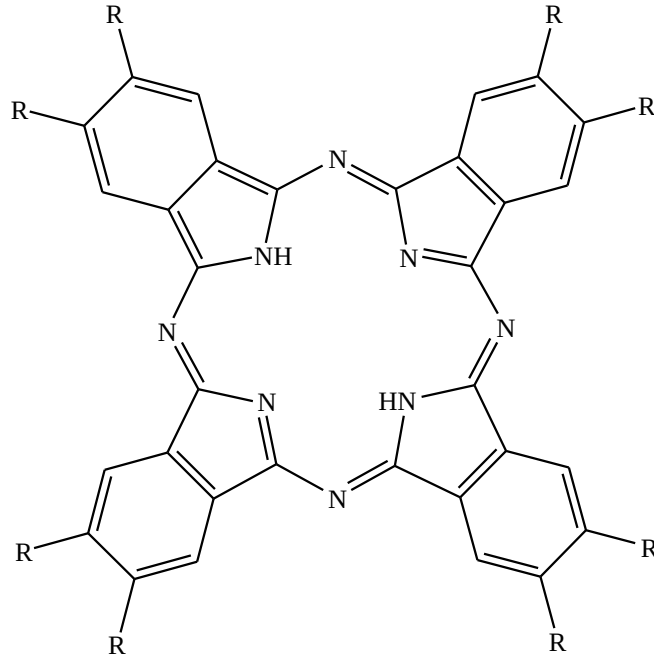
Tetra sübstitüe ftalosiyaninler en fazla araştırma yapılan komplekslerdir. Bunun nedeni yapılarında dört tane sübstitüent içermelerinden dolayı birçok organik çözücünde yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Fiziksel, kimyasal, biyolojik ve elektrokimyasal alanda çok kullanılır. Tetra sübstitüe ftalosiyaninler sübstitüentlerin makrosiklik halka üzerindeki pozisyonlarına göre periferel ve non-periferel olmak üzere iki gruba ayrılır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 : Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninler [6]

2.3.3.2 Okta Sübstitüe Ftalosiyaninler

4,5 – disübstitüe ftalonitril kullanılarak genellikle pentilden ($-C_5H_{11}$) daha uzun tek izomerli periferel okta (op) – sübstitüe ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir (Şekil 2.10). Elde edilen bu yapılar organik çözücülerde çözünebilir sıvı kristal özellik gösteren yapılardır.

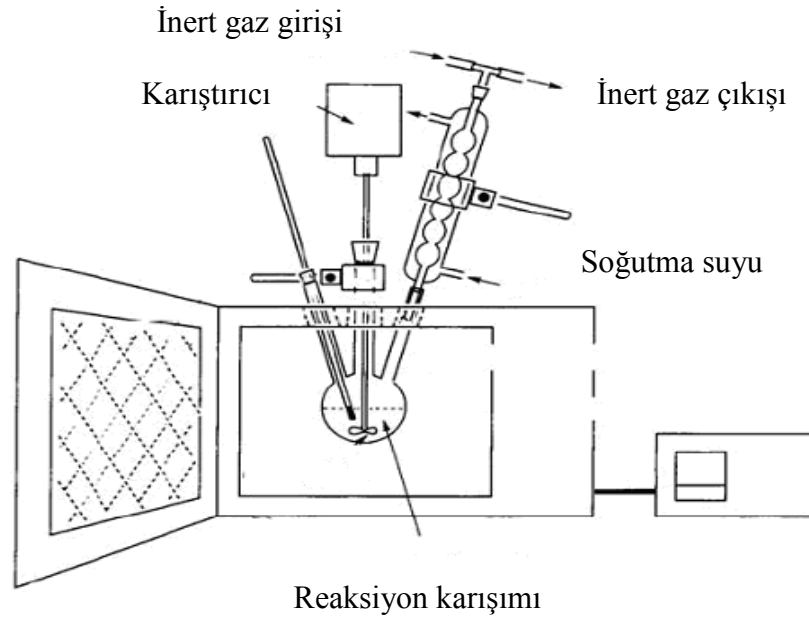


Şekil 2.10 : Okta Sübstitüe Ftalosiyanin Bileşiği

2.3.4 Ftalosiyaninlerin Yeni sentez Yöntemleri

Günümüzde, ftalosiyanin bileşiklerinin geleneksel sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalar giderek artmaktadır. Geliştirilen bu yöntemler sayesinde daha ekonomik, daha kısa sürede, daha kolay ve daha verimli reaksiyonlar oluşturmak amaçlanmıştır. Bu yöntemlerin başında Mikrodalga enerjisi kullanarak ftalosiyanin sentezi yer almaktadır (Şekil 2.11).

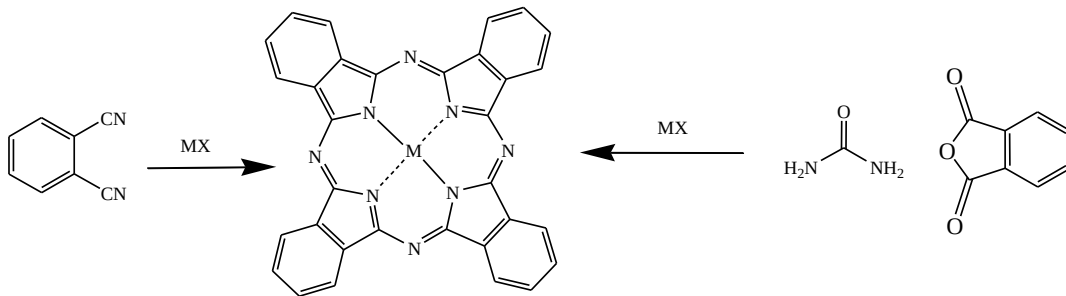
1980' li yılların ortalarından itibaren mikrodalga enerjisi organik reaksiyonlarda kullanılmaya başlamıştır [18]. Geleneksel yöntemler ile ftalosiyanin eldesi 24 saat gibi uzun bir sürede gerçekleşirken mikrodalga ile ısıtma tekniği ile ftalosiyanin eldesi 10 dakikada gerçekleştirilmektedir. Bu durum reaksiyonun kolaylığı ve verimliliği açısından önemli bir gelişmedir. Ayrıca Mikrodalga ile ftalosiyanin eldesi çözücüsüz gerçekleştiğinden hem oluşan ürünlerin saflaştırılması açısından hem de daha sağlıklı şartlar altında oluşturulabildiğinden bu tür reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler [19].



Şekil 2.11 : Mikrodalga (MW) Reaksiyonunun Şematik Gösterimi [20]

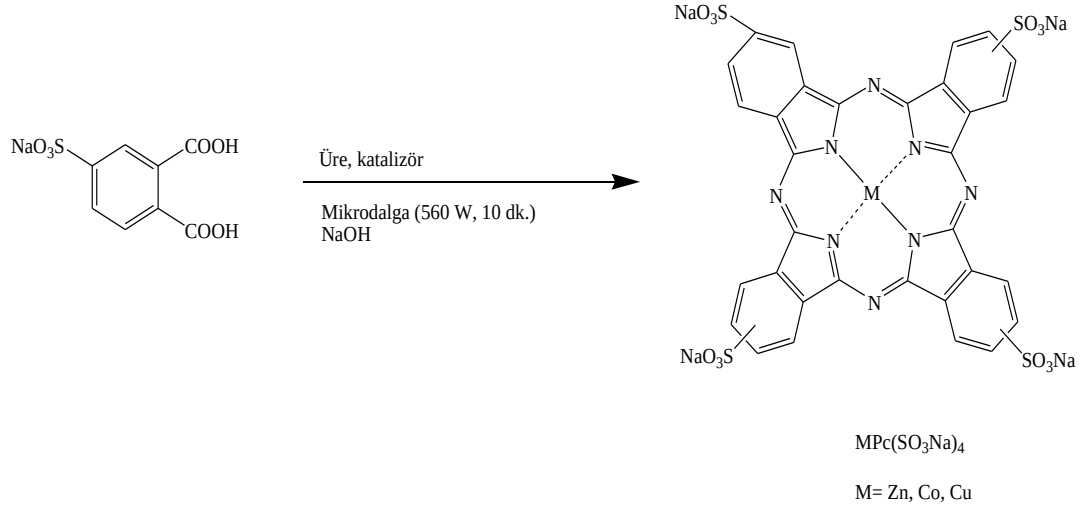
Aleksandra Burczyk ve grubu çözücüsüz ortamda çeşitli metalli ftalosiyanimleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.12 ve Şekil 2.13). Bu reaksiyonda 1,2 ftalonitril veya ftalik anhidrit ve üreden kobalt ve bakır ftalosiyanimlerin sentezi gösterilmiştir. Reaksiyon süresinin kısa olması, yüksek verim ve prosedürü kolaylığı açısından bu yöntem tercih edilmiştir [21].

Sübrat	Zaman	Koşullar	Verim (%)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	15	Klasik	20
$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	15	MW	88



Şekil 2.12 : Mikrodalga Enerjisiyle CuPc Eldesi [21]



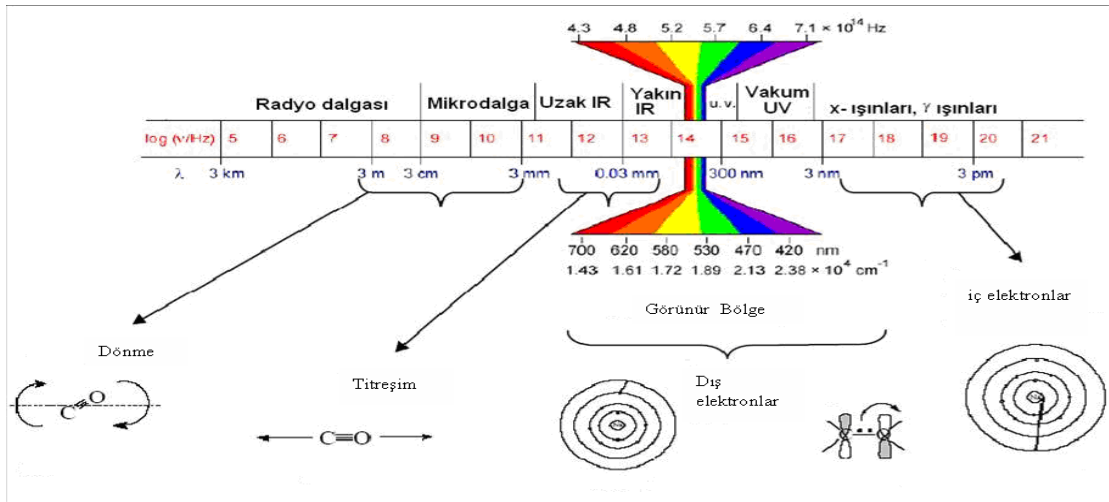


Şekil 2.13 : Mikrodalga Enerjisiyle Çeşitli Metalli Ftalosiyonların Sentezi [21]

2.3.5 Mikrodalga Teknolojisi

2.3.5.1 Mikrodalga Nedir?

İyon göçüyle ya da dipollerin dönmesiyle moleküler geçişlere sebep olan iyonize olmayan mikrodalga enerjisi elektromanyetik bir enerjidir. Absorplanan enerji çok küçük olduğu için molekülün yapısında bir değişiklik olmaz. Mikrodalga enerjisi radyo dalgaları ve IR bölgeleri arasında kalır (Şekil 2.14). 0,01-1 m dalga boyu ve 30-0,3 GHz frekans aralığına sahiptir. Evrende bulunan tüm cisimler mutlak sıfır sıcaklığının üstünde elektromanyetik rezonans yayarlar. Dalga boyu ve frekans özellikleri kullanılarak tüm elektromanyetik dalgaları karakterize etmek mümkündür.



Şekil 2.14 : Elektromanyetik Spekturum

Bazı maddelerin elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme özelliklerini kullanarak klasik ısıtma yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkarılmıştır. Elektromanyetik enerjinin ısıya dönüşümü kimyasal prosesler için çok önemlidir. II. Dünya savaşı sırasında Birmingham Üniversitesi'nde çalışmalarını yapan Randoll ve Booth tarafından magnetron adı verilen ilk mikrodalga jeneratörü tasarlanmıştır. Mikrodalgalar II. Dünya savaşının İngiltere lehine sonuçlanmasında büyük rol oynamıştır. Çünkü İngiltere'nin radar sistemine yerleştirilen magnetron, İngiliz adalarını bombalamak için yol alan Nazi savaş uçaklarının belirlenmesinde kullanılmıştır [22].

2.3.6 Mikrodalga ile Isıtma

Bazı katı ve sıvıların elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme özelliğinden yararlanılarak mikrodalga ile ısıtma gerçekleştirilir. Bu ısıtma tekniğinin organik reaksiyonlarda kullanımı 1980'lerin ortalarında başlamıştır. Bu teknoloji sayesinde klasik yöntemlerle yapılamayan birçok kimyasal reaksiyonlar yapılmıştır. Aslında bu teknolojinin 1970'lerin sonlarından itibaren kimyada kullanımı başlasa da organik kimyada kullanımı 1980'lerin ortalarına rastlar.

Kondüktif ısıtma yöntemiyle klasik kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilir. Bu yöntemde dış ısıtma kaynağı kullanılmaktadır. Bu nedenle ısının çözücüye ve reaktiflere ulaşması için önce reaksiyon kabının ısıtılması gerekir. Bu metod maddelerin ısı iletkenliğinin düşük olmasından dolayı oldukça yavaştır. Mikrodalga ile ısıtma da ise ısı direkt olarak moleküllerle etkileşir. 10^{-9} saniyede enerji absorplaması nedeniyle sıcaklıkta hızlı bir artış olur. Mikrodalga ile ısıtma maddelerin ısı iletkenliğine bağlı olmadığı için ısıtma anlık gerçekleşir. Bu teknolojiye maddeyi eş zamanlı olarak ısıtma gerçekleştiğinden dolayı örnek kaynama sıcaklığına çok hızlı şekilde ulaşır [23].

Moleküllerin uyarılmasında mikrodalga absorpsiyonunun etkisi kinetiktir. Mikrodalga teknolojisi ile yapılan reaksiyon belirli potansiyel enerji seviyesine sahip reaktiflerle başlar. Enerji dönüşümü için reaktiflerin yüksek enerjili olanı kararsız ara ürün durumuna ulaşması gerekir. Geçiş enerjisi ile potansiyel enerjisi arasındaki fark tepkimenin aktivasyon enerjisini verir. Yeterli potansiyel enerjiye sahip moleküllerin uygun geometride çarpışması sonucunda istenilen ürün elde edilir. Moleküllerin bu gereken enerjiye sahip olmaları ve uygun geometride

çarpması için yeterli hıza sahip olması gerekir. Mikrodalga enerjisi de gerekli momentumu sağlayarak aktivasyon enerjisi aşılar ve reaksiyon tamamlanır [23].

2.3.6.1 Mikrodalga İle Isıtmanın Avantajları

- I. Ön ısıtmalar, son kurutma, dehidrasyon işlemleri için çok uygundur.
- II. Madde içinde düzgün ısınma sağlamaktadır.
- III. Isı kaybı yoktur.
- IV. Reaksiyon süresi azalır.
- V. Çözücü kullanımını ortadan kaldırır.
- VI. Mikrodalga ile ısıtmada madde kaynama noktasına çok hızlı ulaşır.

2.4 Ftalosiyenin Saflaştırılması

Süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asit içinde çözüp tekrar buzlu suda çöktürülmesiyle metalli ve metalsiz ftalosiyeninler saflaştırılabilmektedir.

Ftalosiyenin bileşikleri yüksek sıcaklığa (550°C üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından bu klasik saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Metalli ftalosiyeninleri saflaştırmak için kristallendirme ve kromatografik yöntemlerin uygulanabilmesi için ftalosiyeninlerin çözünür olması gerekir. Çözünebilen metalli ftalosiyeninlerin ekstraksiyon ve kristallendirme yoluyla da saflaştırılabilmektedirler. Saflaştırma için son yıllarda alümina ve silikajelin adsorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniğı kullanılmaktadır. Sübstitüe gruplar arasındaki dipol girişimlerden dolayı süblimasyon ile saflaştırılamazlar.

Ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında kullanılan diğer teknikleri de şöyle sıralayabiliriz;

- I. GPC (Jel Permayon Kromatografisi)
- II. HPLC (Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi)
- III. Alüminyum Oksit ve Silika Jel kullanarak kolon kromatografisi yöntemi
- IV. Süblimasyon yöntemi
- V. Düşük çözünürlüğe sahip ftalosiyeninler için, çeşitli çözücülerde yıkanarak safsızlıkların uzaklaştırılması metodu uygulanırken, yüksek çözünürlüğe sahip olanlar için ise farklı organik çözücülerle yıkanarak çözünmeyen safsızlıkların süzülerek uzaklaştırılması metodu uygulanır.

2.5 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

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

2.5.1 Pigment – Boyar Madde

Ftalosiyaninlerin molar soğurma katsayılarını yüksek olması nedeniyle (10^5) boyar madde ve pigment olarak da kullanılır. Ftalosiyaninlerin üstün boyar madde özelliğinin olduğu ilk bulunuş yıllarında hemen fark edilmiştir. İlk kez 1935 yılında Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari adıyla bakır ftalosiyanin endüstriyel alanda üretilmeye başlanmıştır [24]. Üstün mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler tekstil, dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılır. Son yıllarda endüstrinin artan taleplerini karşılamak için binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir.

2.5.2 Fotodinamik Terapi [25]

Fotodinamik terapi (PDT) hiçbir cerrahi müdahaleye gerek kalmadan minimum zarar ile kanser tedavisinde alternatif bir tedavi yöntemidir. Bu yöntem İngiltere, Almanya, Japonya, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülkede kanser tedavisi için onaylanmıştır. Fotodinamik terapide foto algılayıcı olarak bilinen ışığa duyarlı ilacın hastaya damar yoluyla verilmesinin ardından ilacın tümörlü dokuda birikmesi ve belli dalga boyundaki ışık ile uyarılarak tümörü yok etmesi prensibine dayanır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : Fotodinamik Terapinin Şematik Olarak Gösterimi

Fotodinamik terapide hastaya damar yoluyla verilen (1) ışığa duyarlı ilaç belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir (2). Daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç (3), sadece bulunduğu bölgedeki dokunun nerozuna neden olur (4).

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

2.5.3 Reaksiyon Katalizleme [4]

Redoks aktif merkez metal iyonlarına sahip ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılırlar. Katı fazda olan metalli ftalosiyaninlerle yapılan heterojen katalitik işlemler sonucunda katalizörü geri kazanmamız mümkündür. Ftalosiyaninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun metalli ftalosiyaninlerle yapılan komplekslerde oksijen reaktifliği oldukça artar. Petrol ürünlerinde istenmeyen bileşiklerin disülfür, sülfat gibi zararsız ürünlere dönüştürülüp uzaklaştırılmasında FePc ya da CoPc yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır.

Metalli Ftalosiyaninler kendi kendine yükseltgenemedikleri için zeolit içinde hapsedilmiş ftalosiyaninler yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir.

2.5.4 Optik Veri Depolama [26]

Optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasına optik veri depolama denir.

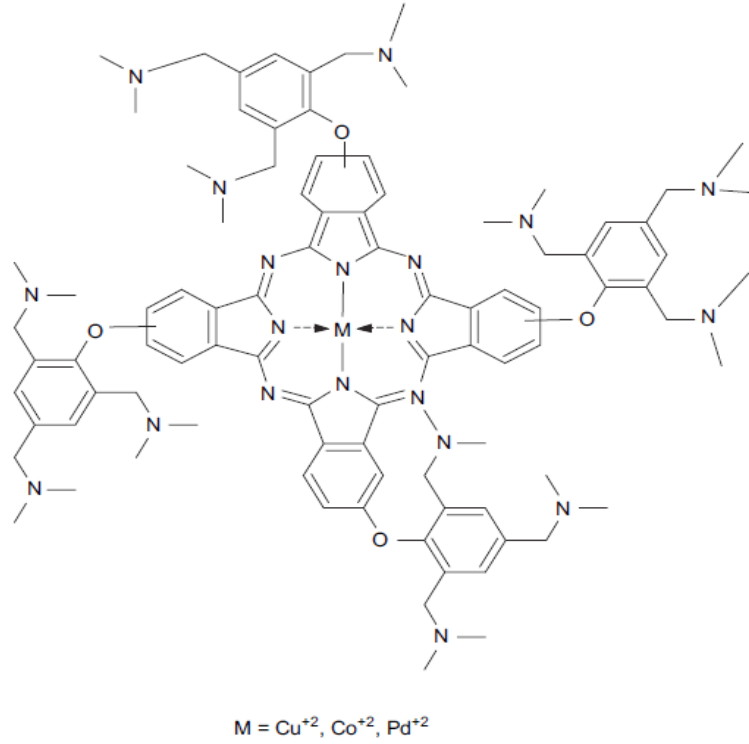
Fatlosiyaninler kimyasal açıdan kararlı olduklarından ve yarı iletken diod lazerleri için uygulanabilirliği sayesinde bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolamasında kullanılmaktadır. Ftalosiyanin ince bir film haline getirilip daha sonra noktasal lazer ısıtma işlemiyle malzeme süblimleştirilir ve bunun sonucunda ortaya çıkan delik optik olarak okuma ve yazma işlemini gerçekleştirir.

2.5.5 Nonlineer Optik Cihazlar [5]

Non-lineer optik cihazlar ışığın non-lineer ortamdaki davranışını inceler. Non-lineer optik cihazların günümüzde bu kadar yaygın olarak kullanılmasında yarı iletken kuantum yapıları cihazların etkisinin olmasının yanı sıra ftalosiyanınli cihazlarda etkilemektedir. Ftalosiyanınler delokalize π elektronlarından kaynaklanan non-lineer özelliklerden dolayı telekomünikasyon gibi birçok elektronik cihazlar sektöründe kullanılmaktadır.

2.6 Ftalosiyanın Çalışmalarındaki Son Gelişmeler

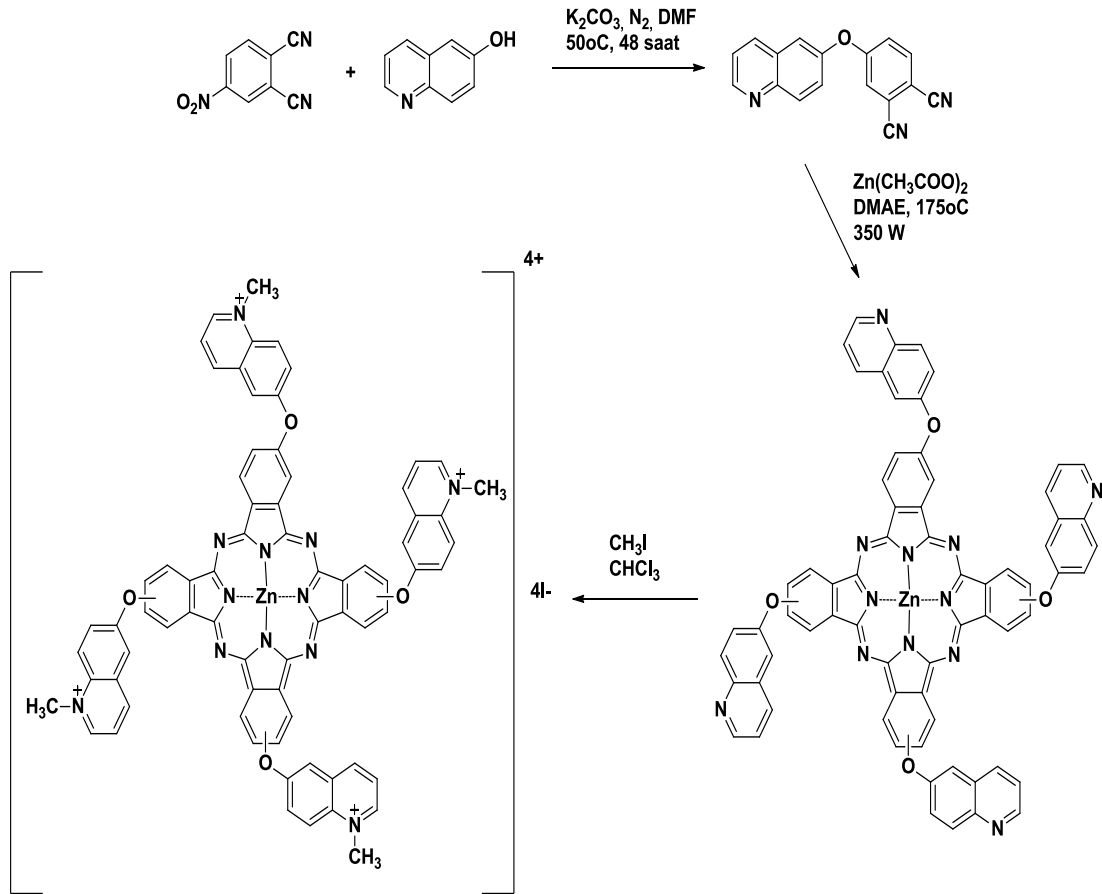
Grubumuz (MAMARG) tarafından yapılan çalışmada 4-nitroftalonitril ve 2,4,6-tris-N,N-dimetilaminometilfenolün kuru DMF içerisinde kuru K_2CO_3 varlığındaki reaksiyonundan 2,4,6-tris(N,N-dimetilaminometil)fenoksi-4,5 disiyanobenzen bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen dinitril bileşiğinin 1-pentanol içerisinde DBU varlığında uygun metal tuzları ile reaksiyonundan bakır, kobalt, paladyum ftalosiyanınler elde edilmiştir (Şekil 2.16). Sentezlenen metalli ftalosiyanınler hem $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , metanol, THF, DMF, DMSO gibi organik çözücülerde hem de suda çözünmektedir. Yapılan spektral ölçümler Co^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} ftalosiyanınlerin sudaki çözeltilerinin Q(660-685nm) ve B(325-345nm) bandları bölgelerinde benzer spektral özelliklere sahip olduklarını göstermiştir. Büyük dimetilaminometilfenoksi sübstitüent içeren ftalosiyanınlerin farklı konsantrasyonlarda (10^{-5} - 10^{-7}) yapılan ölçümler Q bandı bölgesinde değişikliğe yol açmamıştır [27].



Şekil 2.16 : 2,4,6-tris (N,N-dimetil aminometil) fenoksi-4,5 disiyanobenzen Sübstitüent içeren çeşitli metalli ftalosiyanin [27]

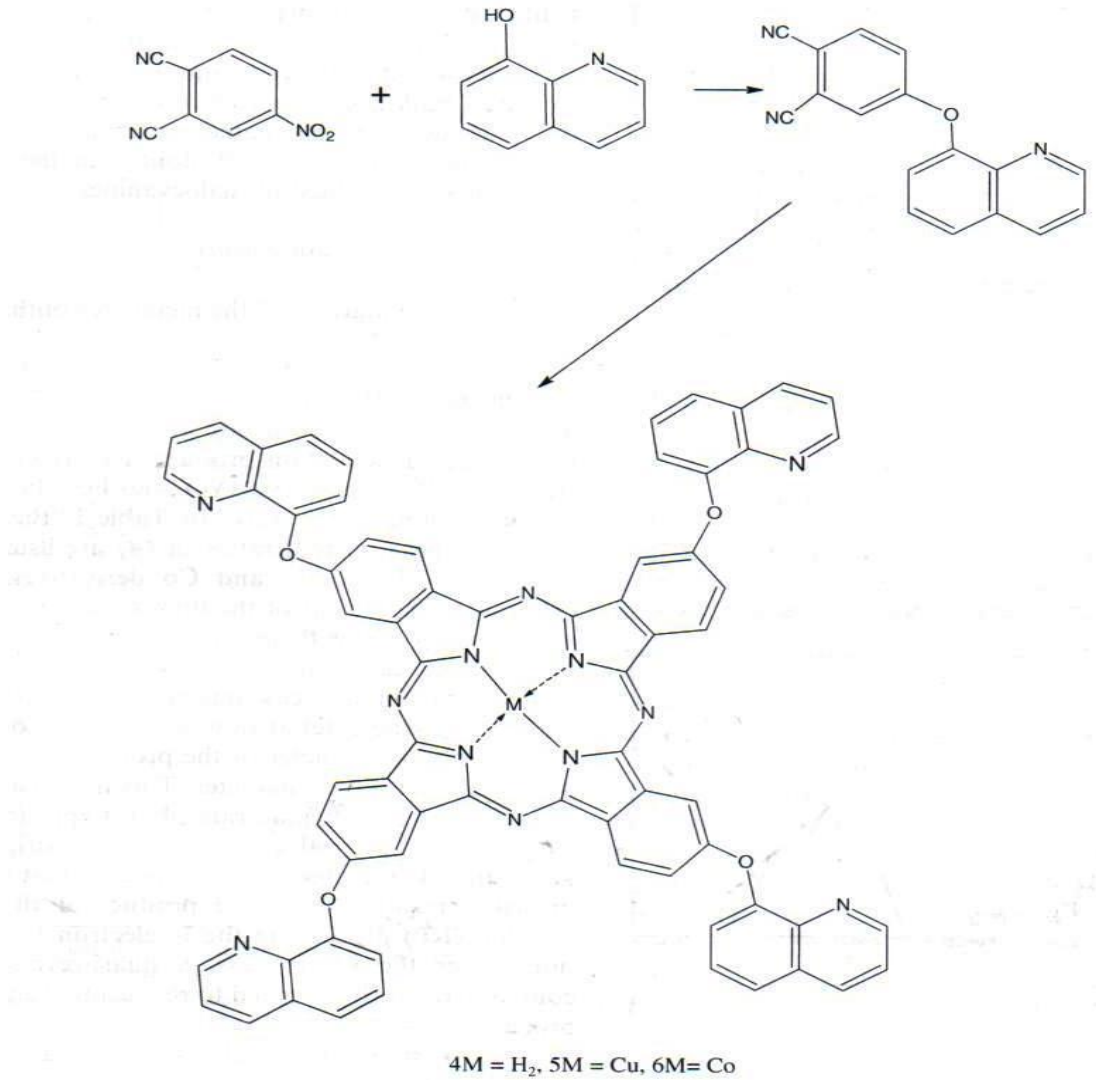
Son yıllarda 6-oksikinolin ve 4-nitroftalonitrilden çıkılarak elde edilen ftalonitril türevi ve bunun siklotetramerizasyonu ile oluşan ftalosiyaninler rapor edilmiştir [28].

Bu çalışmada da iyonik ve iyonik olmayan yeni tetra ve okta oksikinolin sübstitüent içeren çinko ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve spektroskopik özellikleri, fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.17). Yapılan çalışma sonucunda suda çözünür çinko ftalosiyanin komplekslerinin fotodinamik terapide iyi fotofiziksel ve fotokimyasal özellikler gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 2.17 : Kinolin Sübstitüe Çinko Ftalosiyanin Sentezi [28]

8-Hidroksikinolin sübstitüentleri içeren ilk ftalosiyanin 2004'te sentezlenmiştir [29]. Bu çalışmada ise 4-nitroftalonitrilden yola çıkılmıştır. İlk olarak 8-kinolin ile aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonundan 8-kinolinoksiftalonitril bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.18). Sentezlenen dinitril türevinin DBU ve kuru hekzanol varlığında $160^\circ C$ 'de azot ortamında 24 saat reaksiyonu sonucunda yeşil renkli 2, 9, 16, 23 tetrakis(8-kinolinoksi)-ftalosiyanin bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu metallsiz ftaloisyanin bileşiği MeOH ve Me_2CO ile reflaks edilmiştir. verim: 0,237g (%87). Çalışmanın sonraki aşamasında ise metallsiz ftalosiyaninden metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bunun için metallsiz ftalosiyaninin kuru DMF ve $CuCl_2$ varlığında $160^\circ C$ 'de 24 saat hekzanol ile reaksiyonu sonucunda hedeflenen bakır ftalosiyanin bileşiği elde edilmiştir. Kobalt ftalosiyanin için de aynı yöntem kullanılmıştır; fakat metal tuzu olarak $CoCl_2$ seçilmiştir. Sonuç olarak, elde edilen ftalosiyaninler kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır.



Şekil 2.18 : Kinolin Süstitüe Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanin Sentezi [29]

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

20. yüzyılın başlarında tesadüfen sentezlenmesinden bugüne kadar yaygın bir kullanım alanına sahip olan ve koordinasyon kimyasının dikkat çeken konularından birisi olan ftalosiyanimler gelişen teknolojiye paralel olarak önemi her gün artmaktadır. Ftalosiyanimler boyar madde-pigment olarak, optik veri depolama, yakıt pilleri, sıvı kristal, lazer teknolojisi, elektrofotografi ve fotodinamik terapi gibi kullanım alanlarına sahiptirler. Ftalosiyanimlerle yapılan çalışmaların amacı suda çözünür ftalosiyanim elde etmektir. Bu durum periferik veya non-periferik konumlara çeşitli süstituentler bağlanarak mümkündür. Ayrıca merkezde bulunan metal iyonunun farklı olması da uygulama alanlarındaki farklılığı artıran faktörlerden biridir. Yapılan çalışmalar neticesinde ftalosiyanimlerin sadece çözünürlüklerinin artırılması değil ısıya ve ışığa dayanıklılıkları, elektriksel iletkenlikleri ve redoks potansiyelleri de belirlenmiştir.

Bu çalışmanın amacı simetrik ftalosiyanim sentezlemek ve karakterize etmektir. Çözünürlüğü artırmak için de 5,7 dibromo-8-oksikinolin grupları eklenmiştir.

Çalışmamızın ilk aşamasında 5,7-dibromo-8-oksikinolin, 4 nitro-ftalonitril ile kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında $50^\circ C$ 'de azot ortamındaki reaksiyonundan bromlu ve oksikinolin grubu içeren **(1)** bileşiği elde edilmiştir.

Çalışmamızın ikinci aşamasında bu dinitril türevi ftalonitril **(1)** siklotetramerleşmesi yoluyla uygun metal tuzları eşliğinde mikrodalga teknolojisiyle hedeflenen metalleri ftalosiyanimlere geçilmiştir. Elde edilen yeni bileşikler IR, 1H -NMR, Uv-vis spektral teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared spektrometre	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Uv-visible Spektrometrisi	: Scinca LapProplus Uv /Vis spectrometer
¹ H NMR Spektrometrisi	: Bruker- Spectrospin 250 MHz , Inova 500 Spec.
Kütle Spektrometresi	: Perkin Emler Clarus 500 Ms
Mikrodalga	: CEM Discover SP

4.2 Kullanılan Maddeler

Sülfürik asit (H₂SO₄), dumanlı nitrik asit (HNO₃), ftalimid, % 32 amonyak çözeltisi Etanol, dimetil formamid (DMF), tiyonil klorür (SOCl₂), sodyum bikarbonat, potasyum karbonat (K₂CO₃), tetra hidro furan (THF), 5,7 dibromo-8-oksikinolin, dimetilsülfoksit (DMSO), dimetil eter, aseton, kloroform, metil alkol, Zn(CH₃COO)₂, CoCl₂.

5. DENEYSEL KISIM

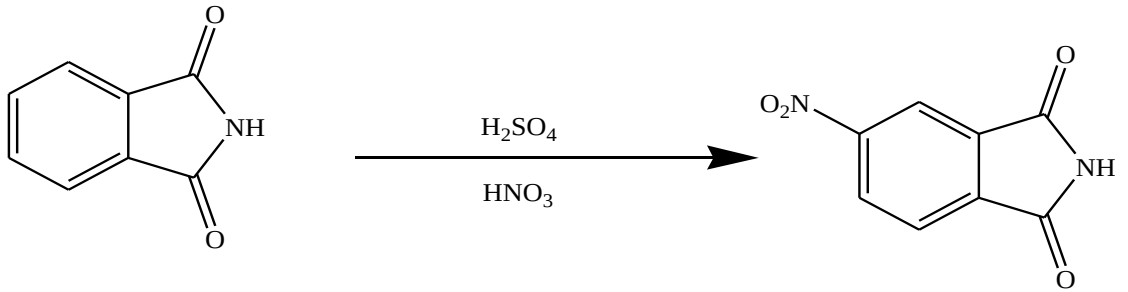
5.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

Başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-nitroftalonitrilin sentezi ftalimidden 3 kademede gerçekleştirilmiştir.

5.1.1 5-Nitro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion [30]

200 ml sülfat asidi ve 500 ml dumanlı nitrat asidi karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0,272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15°C 'yi aşmayacak şekilde 1-1.5 saat içinde katılır ve karıştırılır (Şekil 5.1). 30 dakika buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C 'ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0°C'ye soğutulur ve yaklaşık 1kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitro ftalimid (5-nitro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion) çöker, süzülür, çözeltinin asitliği gidip nötralleşinceye kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 900 ml etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etanolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90°C 'de kurutulur.

Verim: 31 (%77), E.N. 195°C

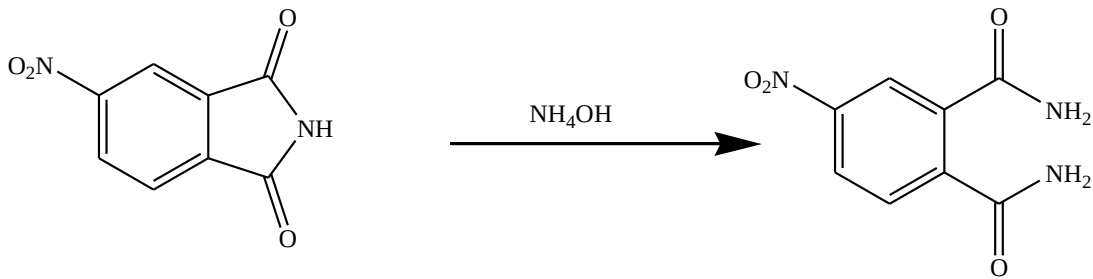


Şekil 5.1 : 5-nitro-1H-İzoindol-1,3(2H)-dion sentezi

5.1.2 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid [30]

30 g 4-nitro ftalimid 168 ml % 32 'lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır (Şekil 5.2). Bu sürenin sonunda süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır. Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitrobenzen-1,2-dikarboksamid oluştuğunda beyazlaşır. Bu renk değişiminden reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır.

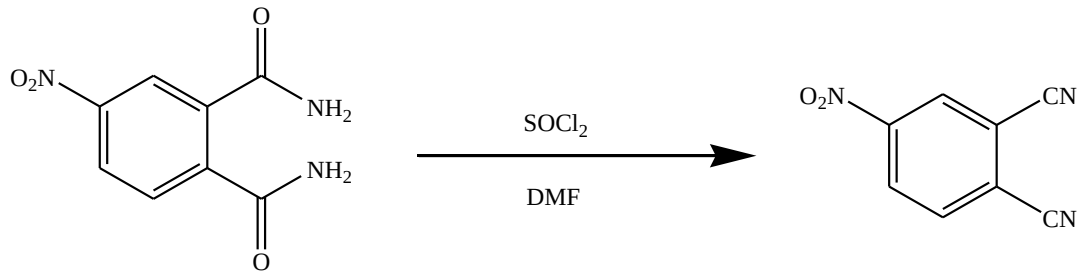
Verim : 24 g (%73), E.N.197°C, $C_8H_7N_3O_4$.



Şekil 5.2 : 4-nitrobenzen-1,2-dikarboksamid sentezi

5.1.3 4-Nitroftalonitril [30]

70 ml kuru dimetil formamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde buz banyosunda 0°C'ye soğutulur ve 7,3 ml tisonil klorür ($SOCl_2$) iç sıcaklık 5°C 'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir (Şekil 5.3). Ekleme tamamlandıktan sonra azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür ($CaCl_2$) borusu takılır. Bu sırada renk sararır. 10g (0,048 mol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5°C arasında reaksiyon ortamına eklenir ve 1 saat süreyle buz banyosunda karıştırılmaya devam edilir. Bu sürenin sonunda reaksiyon 2 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün süzülür, önce saf suyla daha sonra 250 ml %5' lik sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkanır ve 110-120°C 'de vakumda kurutulur. Verim: 7,4g (%90), E.N. 141°C, $C_8H_3N_3O_2$



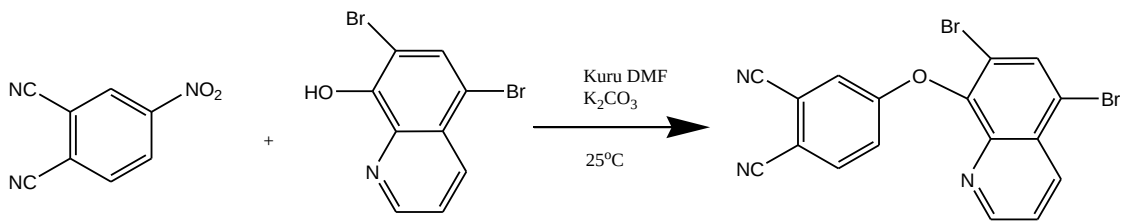
Şekil 5.3 : 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril

5.1.4 4-(5,7-dibromokinolin-8-iloksi) ftalonitril (1)

1,00g (5,78 mmol) 4-nitroftalonitril bileşiği, 2,65g (6,18 mmol) 5,7-dibromo-8-oksikinolin ve 40 ml kuru DMF varlığında azot ortamında, oda sıcaklığında karıştırılır (Şekil 5.4). Reaksiyon karışımına 2,35g (17,3 mmol) K_2CO_3 porsiyonlar halinde yaklaşık 1,5 saat içerisinde ilave edilir. Reaksiyon 60 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda tekrar oda sıcaklığında 250 ml buzlu suya dökülerek ürünün çökmesi sağlanır. Çökelti süzülür ve nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır. Silikajel kullanılarak 1:3 THF: Hegzan karışımıyla yapılan kolon kromatografisiyle kahve renkli ürün elde edilir.

Ürün THF, aseton, $CHCl_3$ gibi çözücülerde çözünmektedir.

Bileşiğe ait IR, 1H NMR, Ms spektrumları ektedir. Verim % 58 . E.N. 198^0C



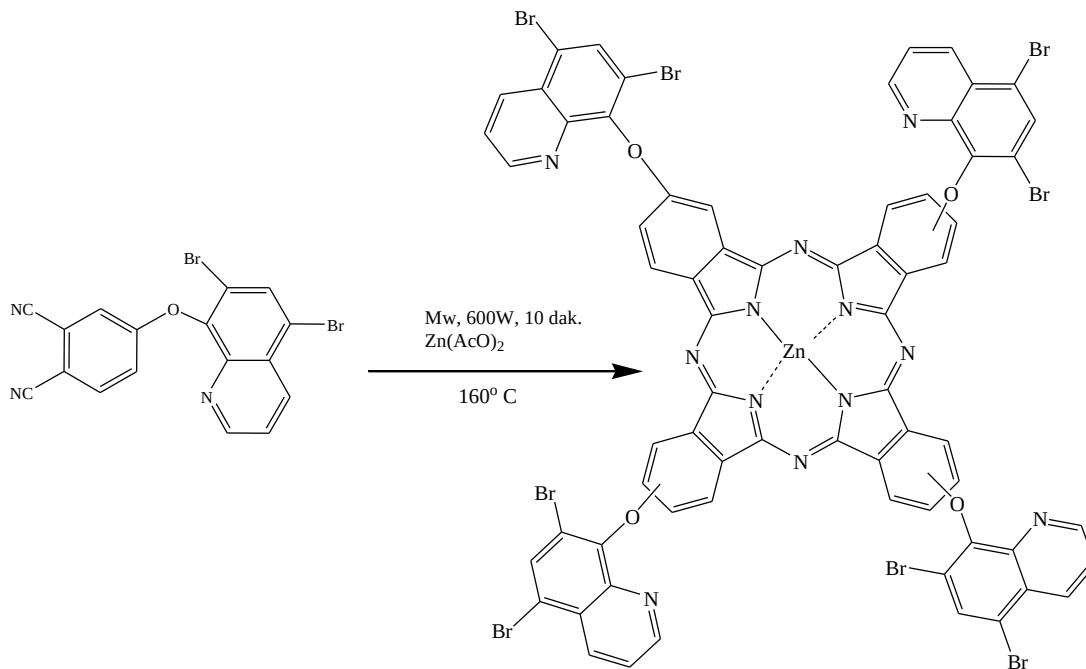
Şekil 5.4 : 4-(5,7-dibromokinolin-8-iloksi) Ftalonitril Sentezi

5.1.5 2,9(10),16(17) ,23(24)-tetrakis(5,7-dibromokinolin-8-iloksi)ftalosiyanimato Çinko (II) (2)

0,2 g (0,466 mmol) 4-(5,7-dibromo-kinolin-8-iloksi)-ftalonitril (**1**) bileşiği ve 0,02 g (0,0956 mmol) $Zn(AcO)_2$ Schlenk tüpünde mikrodalga fırınına konulur. 10 dakika 600 watt 170^0C 'de mikrodalga enerjisine maruz bırakılan reaksiyon (Şekil 5.5) karışımı oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Oluşan katı önce metanolle daha sonra eterle organik kirliliği geçene kadar yıkanıp süzgeç kağıdıyla süzülür.

Çökelti 5:2 THF : Hegzan karışımıyla kolon kromatografisi ile saflaştırılır. (Kolonda silikajel dolgu maddesi kullanılır).

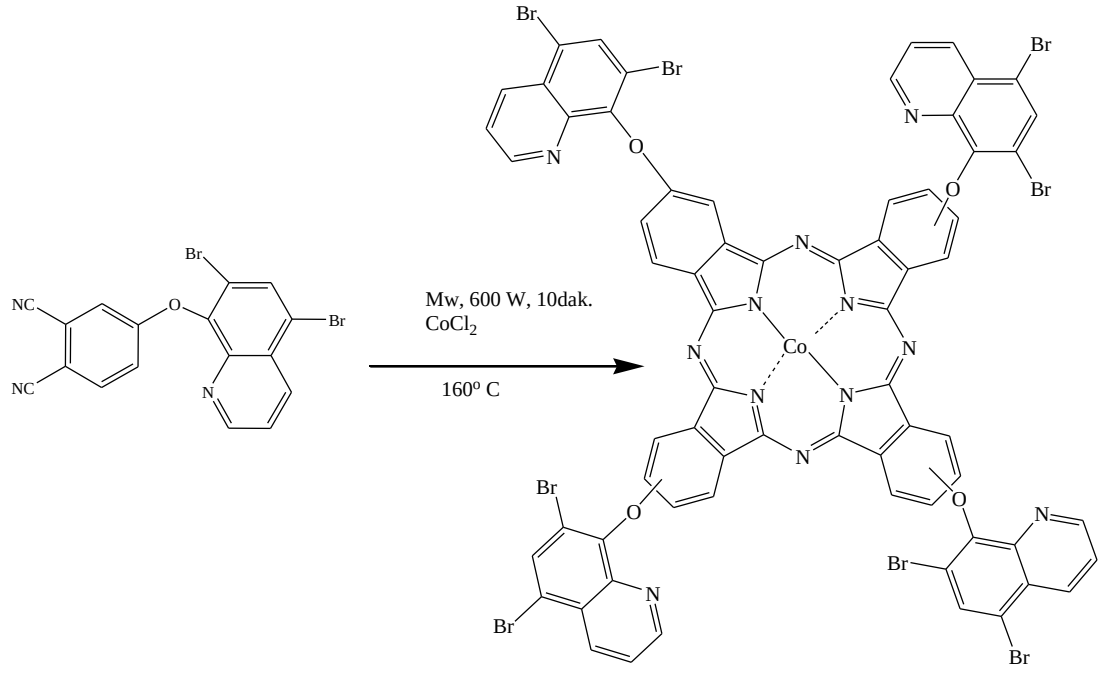
Ürün THF, aseton, DMSO, CHCl_3 'de çözünmektedir. Bileşiğe ait IR, ^1H -NMR ve Uv-vis spektrumları ektedir. Mikrodalga enerjisi kullanılarak elde edilen, kapalı formülü $\text{C}_{68}\text{H}_{32}\text{N}_{12}\text{Br}_8\text{O}_4\text{Zn}$ olan bileşiğin verimi (0,11 g) %52 'dir (E.N >200°C).



Şekil 5.5 : Çinko Ftalosiyanin Bileşiği (2)

5.1.6 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(5,7-dibromokinolin-8-iloksi)ftalosiyaninato Kobalt (II) (3)

0,2 g (0,466 mmol) 4-(5,7-dibromokinolin-8-iloksi) ftalonitril (**1**) bileşiği ve 0,02 g (154 mmol) CoCl_2 shlenk tüpüne konularak mikrodalga fırınına konulur. 10 dakika 600 Watt, 160°C 'de mikrodalga enerjisine maruz bırakılan reaksiyon karışımı (Şekil 5.6) oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Oluşan katı önce hegzan daha sonra aseton ile organik kirliliği geçene kadar yıkanıp süzülür. Çökelti 5:2 THF: Hegzan karışımıyla kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılır. (Kolonda silikajel dolgu maddesi kullanılır). Ürün : THF, aseton, etilasetat, CHCl_3 'de çözünmektedir. Bileşiğe ait IR, UV-vis spektrumları ektedir. E.N. > 200°C . Mikrodalga enerjisi kullanılarak elde edilen ve kapalı formülü $\text{C}_{68}\text{H}_{32}\text{N}_{12}\text{Br}_8\text{O}_4\text{Co}$ bileşiği için elde edilen verim: (0,13g) % 43.



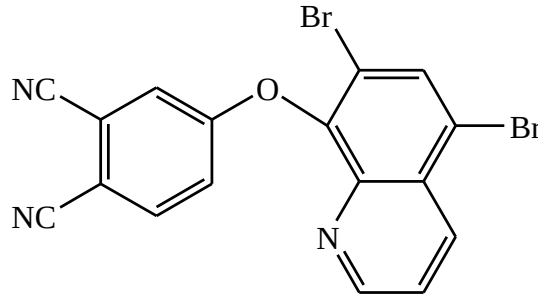
Şekil 5.6 : Kobalt Ftalosiyanın Bileşigi (3)

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Ftalosiyinin periferik pozisyonlarına amaca uygun çeşitli süstituentler bağlanmasıyla ya da merkezdeki metal iyonunun değıştirilmesiyle, ftalosiyinlere farklı özellikler kazandırmak mümkündür. Brom-süstitüe ftalosiyinler yapısındaki brom atomlarından dolayı oldukça reaktif, kinolin süstitüe ftalosiyinler ise yapısındaki kinolin gruplarından dolayı lüminesans özelliğı göstermektedir. Bu durum ftalosiyinlerin kuantum verimlerini de hesaplamamızı sağlamaktadır.

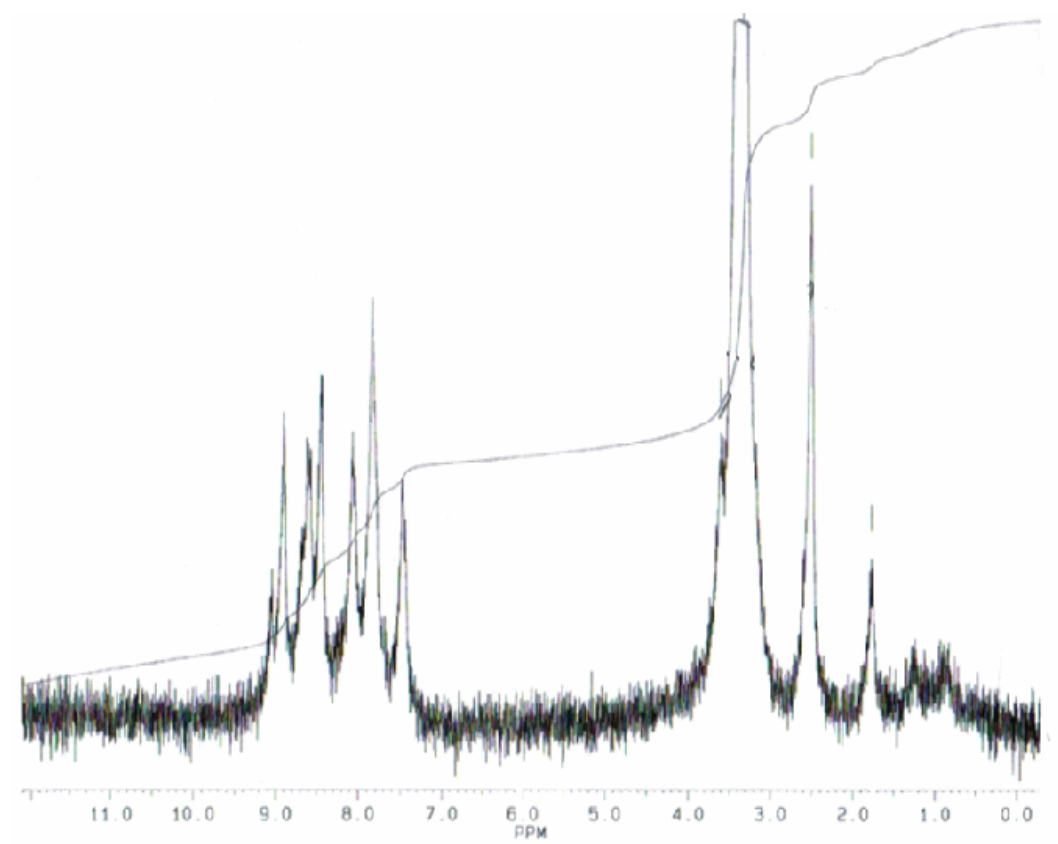
Bu çalışmada, periferik konumda kondanse olmuş dört adet (5,7-dibromokinolin) grubu içeren metalli ftalosiyinlerin sentezi ve spektroskopik olarak karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Çalışmamızın ilk kısmında 5,7-dibromo-8-hidroksikinolin ve 4-nitroftalonitrilin kuru DMF içerisinde, susuz K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığındaki nükleofilik süstitüsyonu sonucunda 4-(5,7-dibromokinolin-8-iloksi)ftalonitril (**1**) bileşığı elde edilmiştir (Şekil 6.1). 60 saatlik sürenin sonunda reaksiyon karışımı 250 ml buzlu suya dökülerek çöktürülmüştür. Oluşan çökelti nötralleşinceye kadar yıkanmıştır. Yaklaşık %58 verimle elde edilen kahve renkli bileşığın erime noktası $198^{\circ}C$ 'dir.

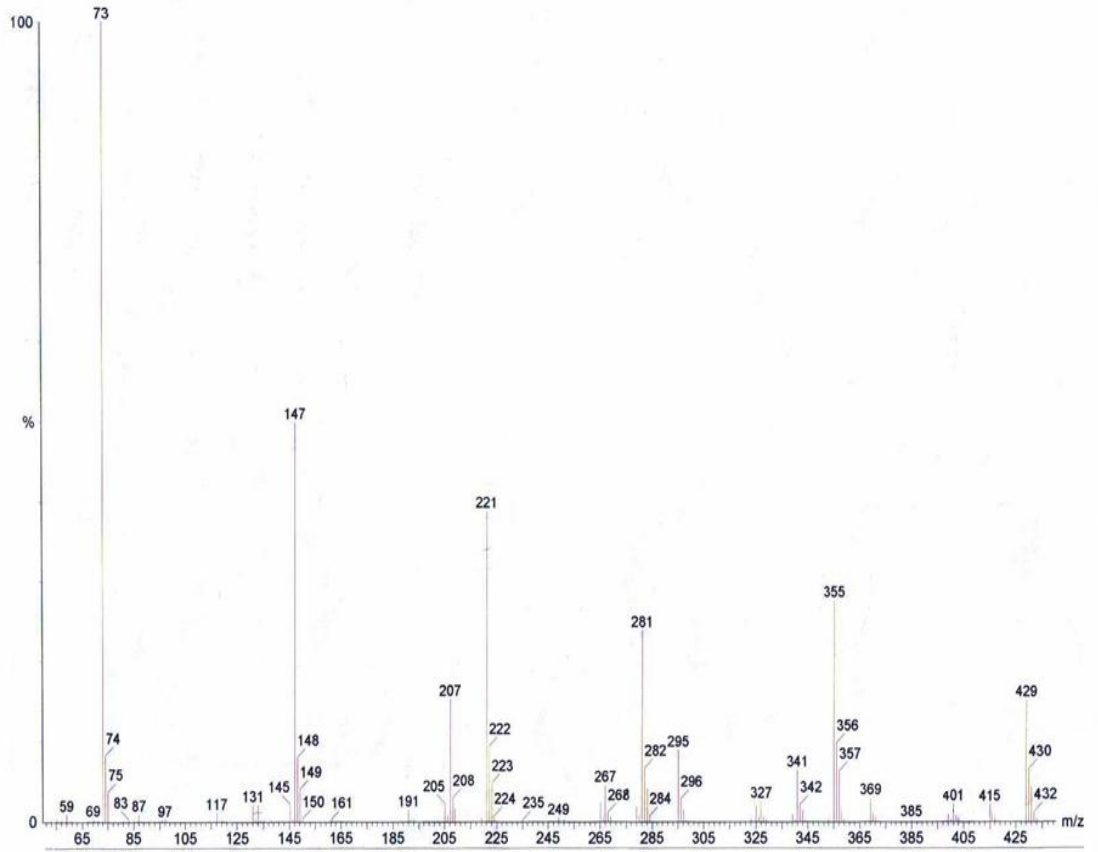


Şekil 6.1 : 4-(5,7-dibromokinolin-8-iloksi)ftalonitril

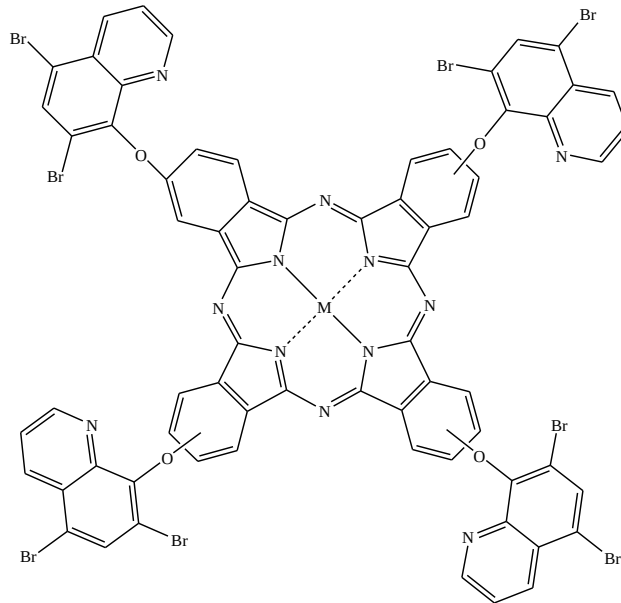
Sentezlenen dinitril türevinin (**1**) IR spektrumunda 2232 cm^{-1} 'de CN gruplarına ait gerilme titreşimleri 3073 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimleri 1238 cm^{-1} 'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. **1** bileşiğinin d_6 -DMSO içinde ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar 9,04-7,47 ppm aralığında yapıyı destekleyecek şekilde gözlenmiştir (Şekil 6.2). **1** nolu bileşiğin EI tekniği ile alınan kütle spektrumunda 429 (m/z) moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 6.3).



Şekil 6.2 : **1** bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



Şekil 6.3 : 1 bileşiğinin Kütle Spektrumu

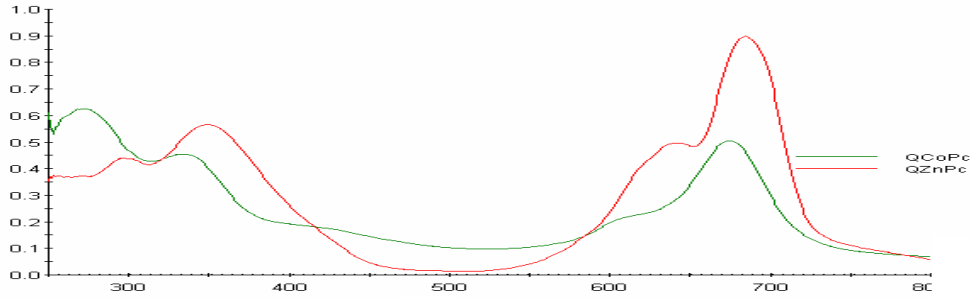


Şekil 6.4 : Tetra süstitüe metalli ftalosiyeninler (2-3)

Metalli ftalosiyeninler genellikle ftalonitril bileşiğinin yüksek kaynama noktasına sahip n-pentanol, n-hegzanol içerisinde DBU veya piridin ve uygun metal tuzunun varlığında sentezlenmektedir. Bu çalışmada önce bu yöntem uygulanmış, ancak tekrarlanabilir şekilde ftalosiyenin sentezi mümkün olmamıştır. Muhtemelen heterosiklik ünitesindeki bromların reaktivitesi yüksek sıcaklıkta bazik ortamda alkolatlar ile bir bozunmaya neden olmuştur. Diğer yöntem ise mikrodalga teknolojisi kullanılarak ftalosiyenin eldesidir. Bu çalışmada ikinci yöntem başarı ile uygulanmış ve **(1)** nolu bileşiğinin uygun metal tuzları ile $(\text{Zn}(\text{AcO})_2)$ ve CoCl_2 mikrodalga fırınında 600 watt, 160°C 'de 10 dakika süren reaksiyonu sonucunda hedeflenen metalli ftalosiyeninler **(2,3)** elde edilmiştir (Şekil 6.4).

Bu çalışmada elde edilen çinko**(2)**, kobalt**(3)** ftalosiyeninler kromatografik yöntemlerle saflaştırılmıştır. Bu yöntem ile çinko ve kobalt ftalosiyeninler sırasıyla %52, %43 verimle elde edilmiştir. Elde edilen ftalosiyeninler **(2,3)** THF, aseton, DMSO, kloroform gibi çözücülerde çözünmektedirler. Bu bileşiklerin THF içerisinde hazırlanan $M=10^{-5}$ mol/L konsantrasyondaki çözeltilerine ait Uv-vis spektrumu şekil 6.5'de görülmektedir.

Absorbans



Dalga boyu (nm)

Şekil 6.5 : ZnPc (2), CoPc (3)'nin Uv-vis spektrumları (Çözücü THF)

Çinko ftalosiyenin **(2)** bileşiğinin IR spektrumunda 3066cm^{-1} 'de aromatik C-H, 1258cm^{-1} 'de ise C-O-C gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin THF içerisinde alınan Uv-vis spektrumunda 352 nm 'de B bandına, 685 nm 'de Q bandına ait pikler

gözlenmiştir. Uv-vis (THF) λ_{max} (log ϵ): 352 (4,78), 685 (4,95) nm'dir. Çinko ftalosiyenin bileşiğinin d_6 -DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlar 8,43-7,73 ppm aralığında yapıya uygun şekilde gözlenmiştir.

Kobalt ftalosiyenin (**3**) bileşiğinin IR spektrumunda 3064 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 1257 cm^{-1} 'de ise C-O-C gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin THF içerisinde alınan Uv-vis spektrumunda 342 nm'de B bandına, 673 nm'de Q bandına ait pikler gözlenmiştir. Uv-vis (THF) λ_{max} (log ϵ): 342 (4,60), 673 (4,70) nm'dir.

Sonuç olarak mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak bromlukinolin sübstitüentleri içeren iki yeni ftalosiyenin sentezlenmiş ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

KAYNAKLAR

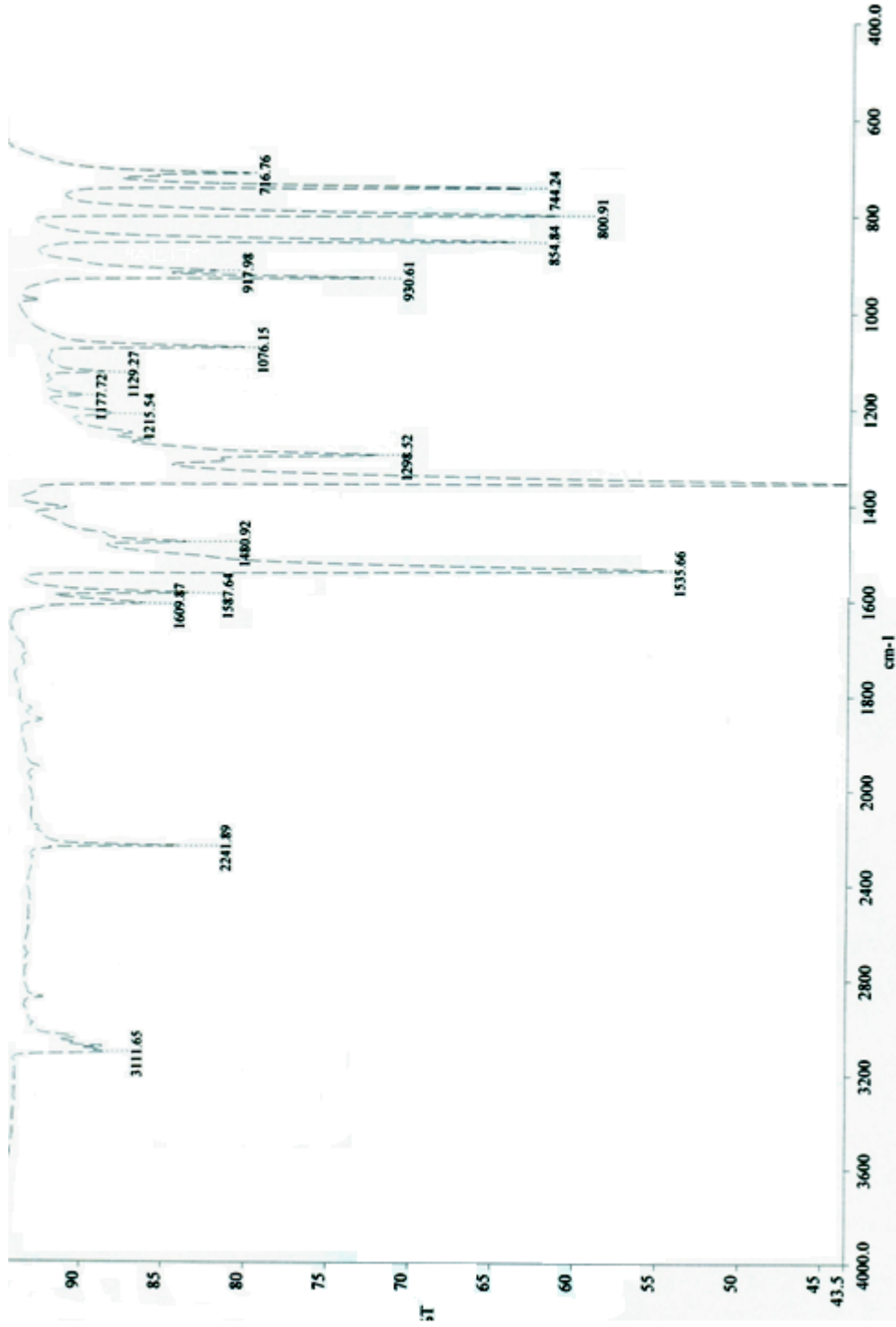
- [1] **Braun, A. and Tcherniac, J.**, 1907. Über die producte der einwirkung von auf acetanhydrid phtalamid, *Berichte der Deutschen Chemischen gessellschaft*, **40**, 2709-2714.
- [2] **Koçan, H.**, 2011. Yeni Çözünür TetraPiröl Türevlerinin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **Michael, J.C., Adrian, J.D., Steven D.H., Andrew, J.T., Kenneth, J.H.**, 1988. Octa-Alkoxy Phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near Infrared, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2453-2458.
- [4] **Lever, A.B.P., Hempstead, M.R., Leznoff, C.C., Liu, W., Menlik, M., Nevin, W.A., et. al**, 1986. Recent Studies in Phthalocyanine Chemistry, *Pure Apply Chem.*, **58**, 1467-1476.
- [5] **Torre, de la, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T.**, 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1671-1683.
- [6] **Hanack, M., Lang, M.**, 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds, *Adv. Mater.*, **6**, 819-833
- [7] **Eberhardt, W. and Hanack, M.**, 1998. Synthesis of Hexadecaalkyl-substituted Metal Phthalocyanines, *Synthesis*, 1760-1764.
- [8] **Cook, M.J., McKeown, N.B., Simmons, J.M., Thomson, A.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., et al**, 1991. Spectroscopic and X-Ray-Diffraction Study of Langmuir- Blodgett-Films of Some 1, 4, 8, 11, 15, 18-Hexaalkyl-22, 25-Bis (Carboxypropyl)-Phthalocyanines, *J. Mater. Chem.*, **1**, 121-127.
- [9] **Leznoff, C.C. Lever, A.B.P.**, 1989. Phthalocyanines Properties and Applications, **Vol 1**, VCH, Weinheim.
- [10] **Leznoff, C.C. Lever, A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, **Vol 2**, VCH, Weinheim.
- [11] **Robertson, J.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, **29**, 615-621.
- [12] **Meller, A., Ossko, A.** 1972. Phthalocyaninartige Bor-Komplexe, *Monatsh. Chem.* **103**, 150-155.

- [13] **Marks, T.J., Stojakovic, D.R.** 1978. Large Metal İon-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of the Superphthalocyanine Dioxocyclopentakis (1-İminoisoindolinato) Uranium (VI) and Its Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4519.
- [14] **McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanines Materials, *Cambrige University Press*.
- [15] **Bağdır, B.**, 2006. Yeni Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] **Ger. Patent 2 504 150**, 1975. Green, H., Fabian, W. (BASF AG), 1976. Chem. Abs. 85, 178982
- [17] **Hamuryudan, E., Meray, S., Bayır, Z.**, 2003. Synthesis of Phthalocyanines with Tridante Branched Bulky and Alkylthio Groups, *Dyes and Pigments*, **59**, 263-268.
- [18] **Gedye, R., Smith F., Westaway, K., Ali, H., Baldisero, L., Laberge, L., Rousell, J.**, 1986. *Tetrahedron Lett.*, 27, 279.
- [19] **Kingston, H.M., Haswell, S.J.**, 1997. Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications, *American Chemical Society*, Washington, D.C.
- [20] **Kumru, U.**, 2008. Sübstitüe Tetra Karbonhidrat Ftalosiyaninler, *Yüksek Lisans Tezi*, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [21] **Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D., Petit, A.**, 2005. Improvement in the Synthesis of Metalloxyanines Using Microwave Irradiation, *Tetrahedron*, **61**, 179-188.
- [22] **Topal, T.**, 2008. Mikrodalga Enerjisi ile Yeni Ftalosiyaninlerin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [23] **Schutte, W.J., Sluyters-Rehbach, M., Sluyters, J.H.**, 1993. Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6073-6069
- [24] **Thomas, A.**, 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton, Florida.
- [25] **Baumgartner, R., Krammer, B., Pottier, R., Stepp, H.**, 2006. Photodynamic Therapy with Ala, RSC Publishing.
- [26] **Emmelius, M., Pavlowski, G., Vollmann, H.W.**, 1989. Materials for Optical-Data Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. **28**, 1445-1471.
- [27] **Sesalan, Ş., Koca, A., Gül, A.**, 2008. Water soluble Novel Phthalocyanines Containing Dodeca-amino Groups, *Dyes and Pigments*, **79**, 259-264.
- [28] **Bıyıkhoğlu, Z., Durmuş, M., Kantekin, H.**, 2010. Synthesis Photophysical and Photochemical Properties of Quinoline Substituted Zinc (II) Phthalocyanines and Their Derivatives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **211**, 32-41
- [29] **Nakşi, M., Cihan, A.**, 2004. Synthesis and Electrochemical Properties of Phthalocyanines with Four 8-Quinolinoxyl-Substituents, *Transition Metal Chemistry*, **30**, 89-94.

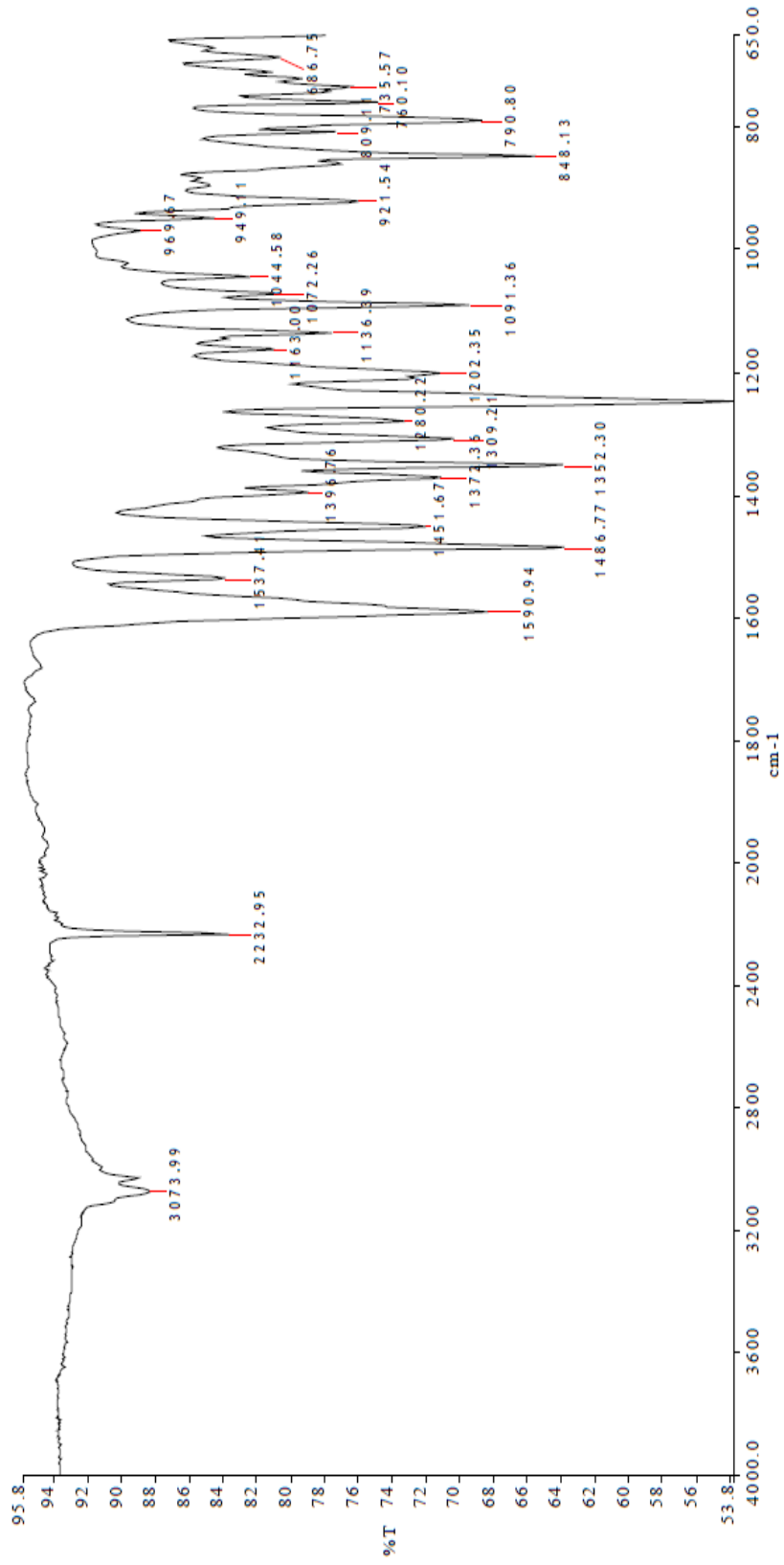
- [30] **Young, J., Onyebuagu, W.**, 1990. Synthesis and Characterization of Di substituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155-2159.

EKLER

EK A.1

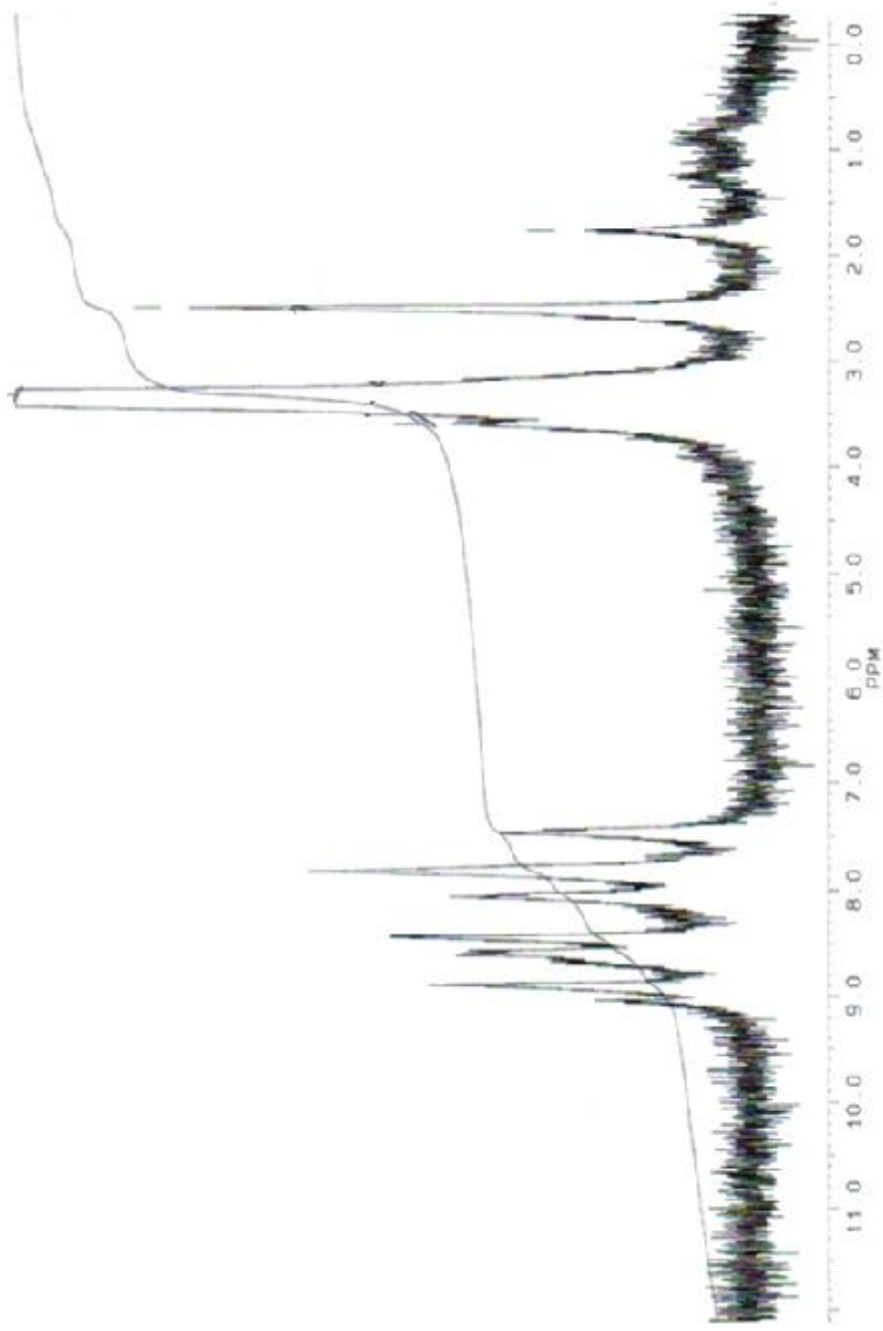


Şekil A.1 : 4-nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumu



Şekil A.2: 1 bileşiğinin IR spektrumu

EK A.3



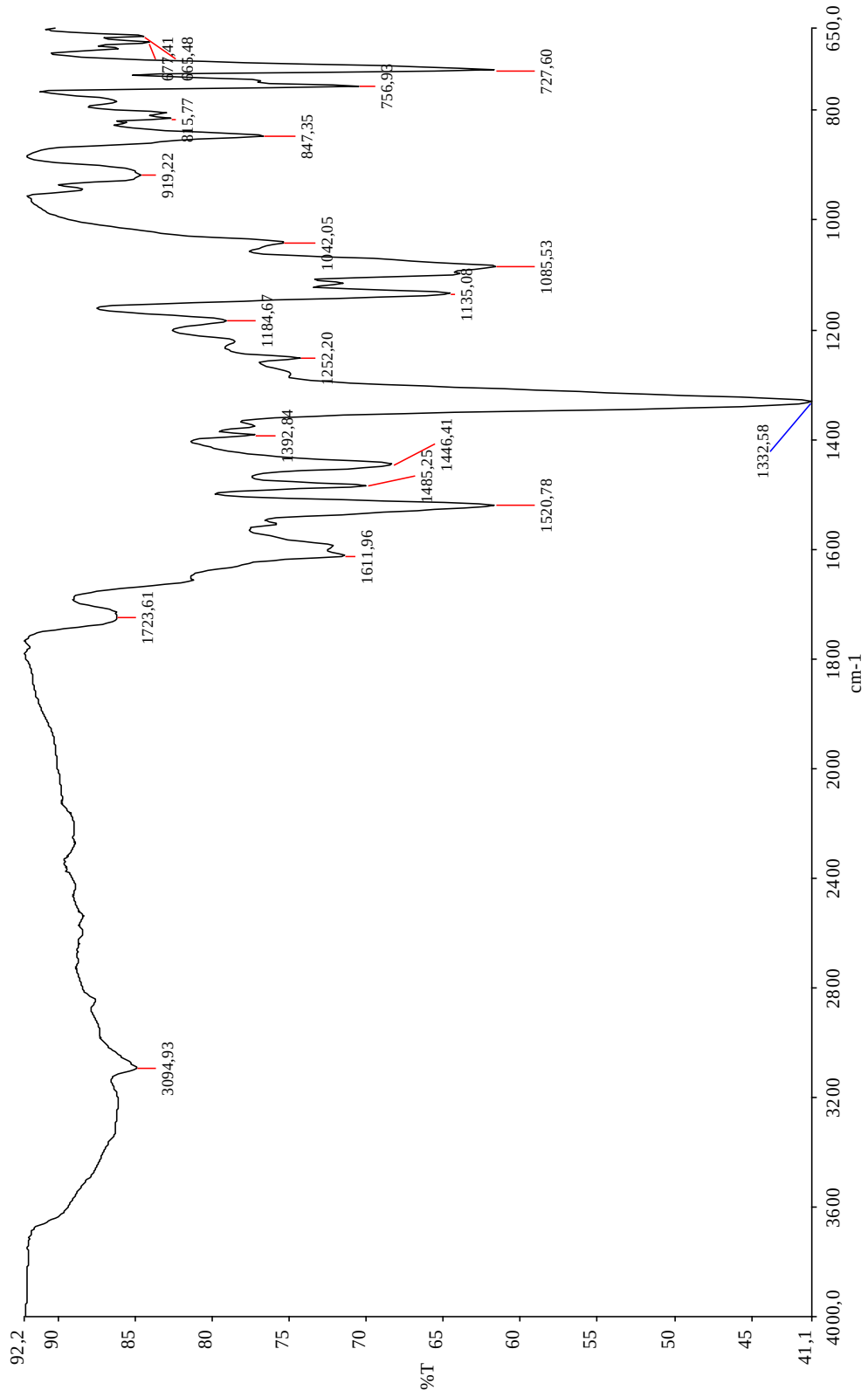
Şekil A.3 : 1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

EK A.4

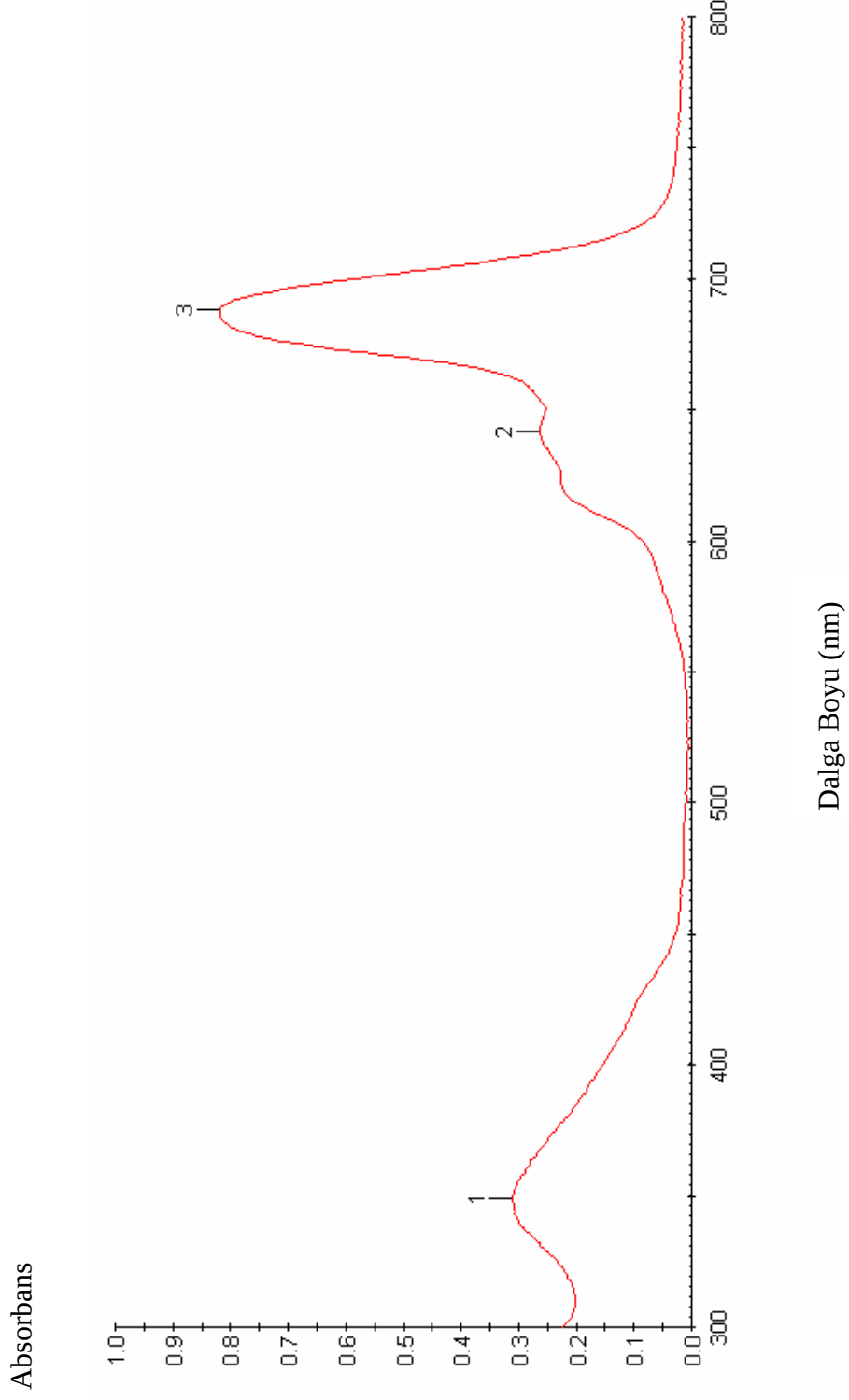


Şekil A.4 : 1 bileşiğinin kütle spektrumu

EK A.5

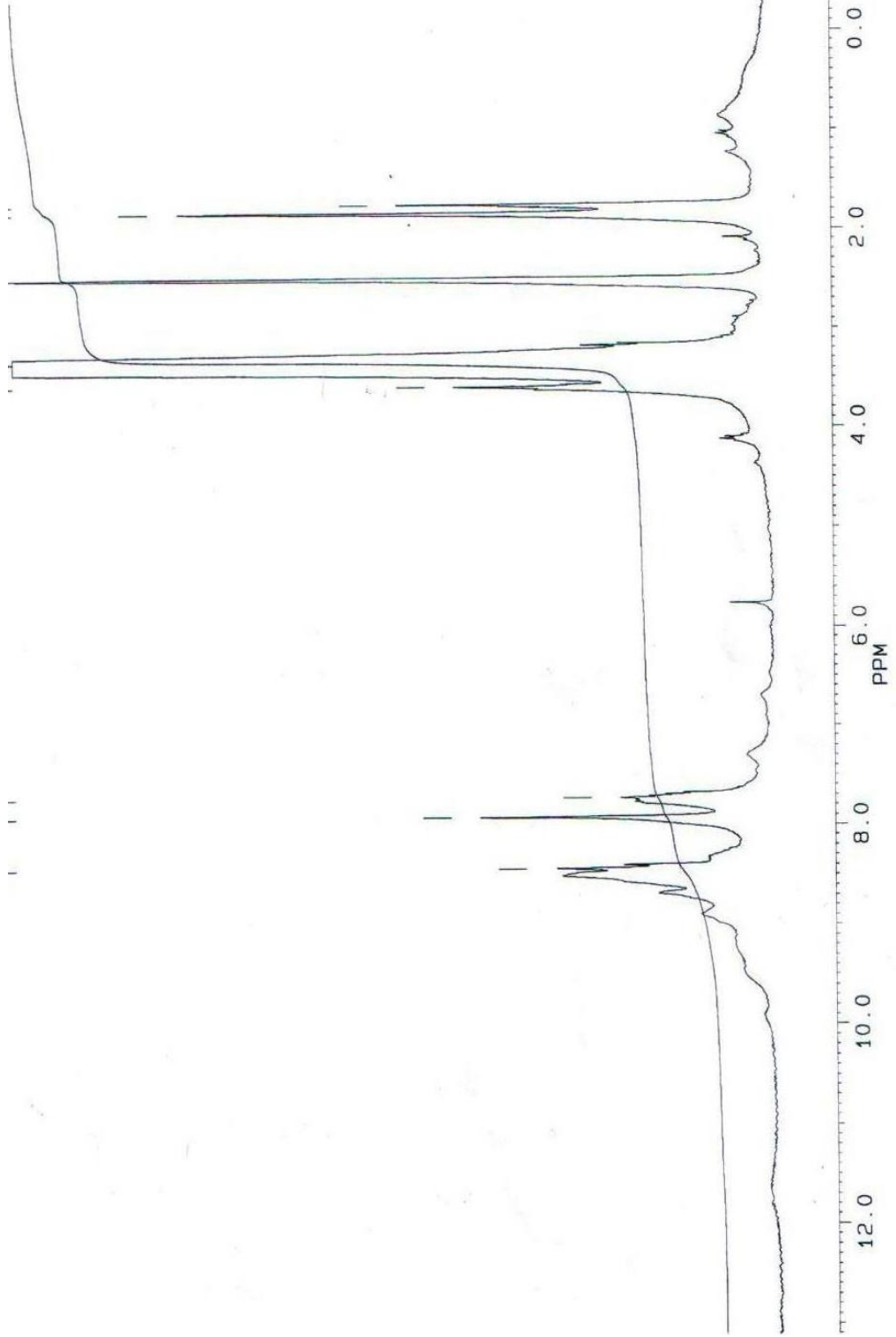


Şekil A.5 : 2 bileşiğinin IR spektrumu

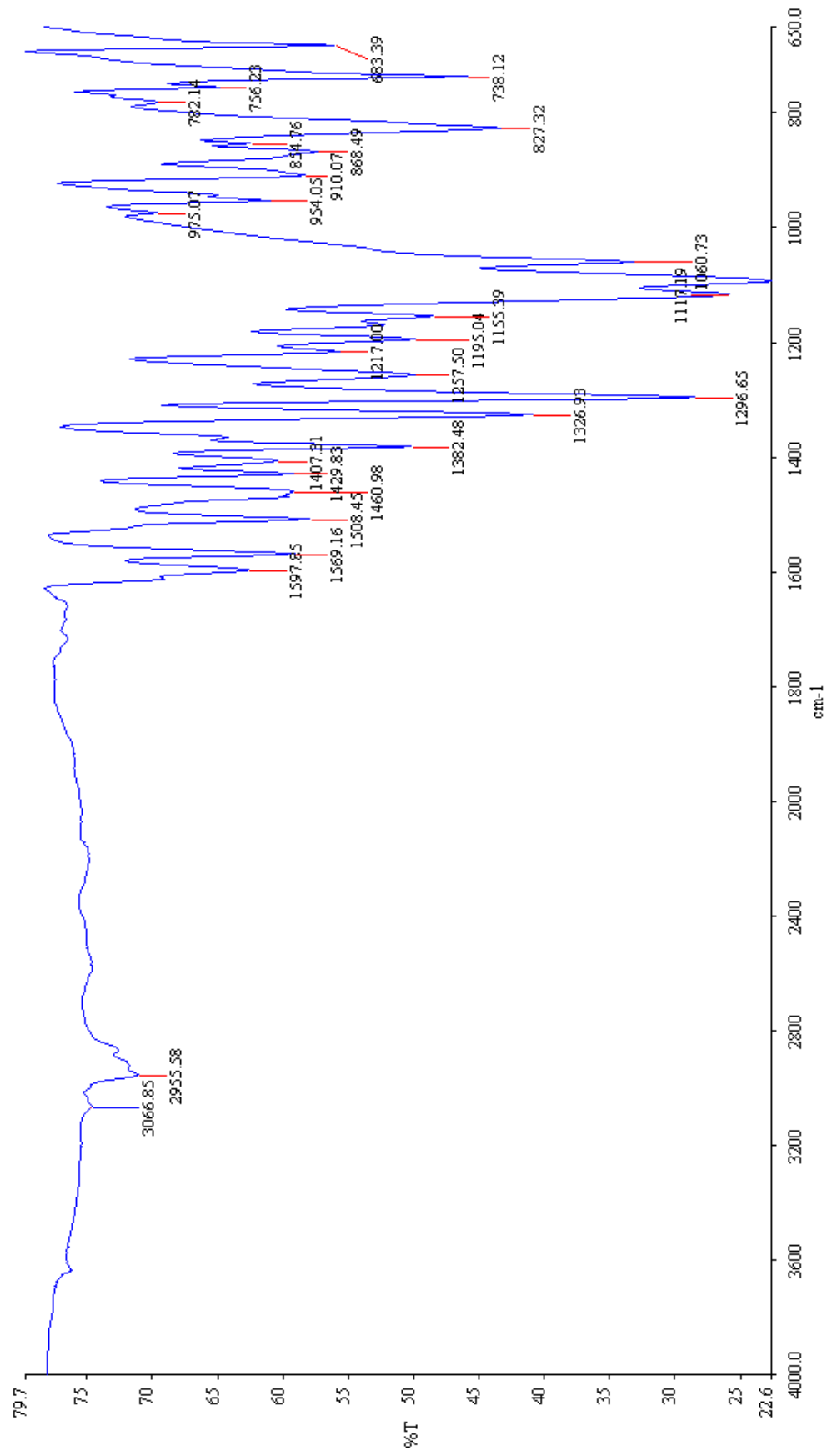


Şekil A.6 : 2 bileşiğinin UV-vis spektrumu

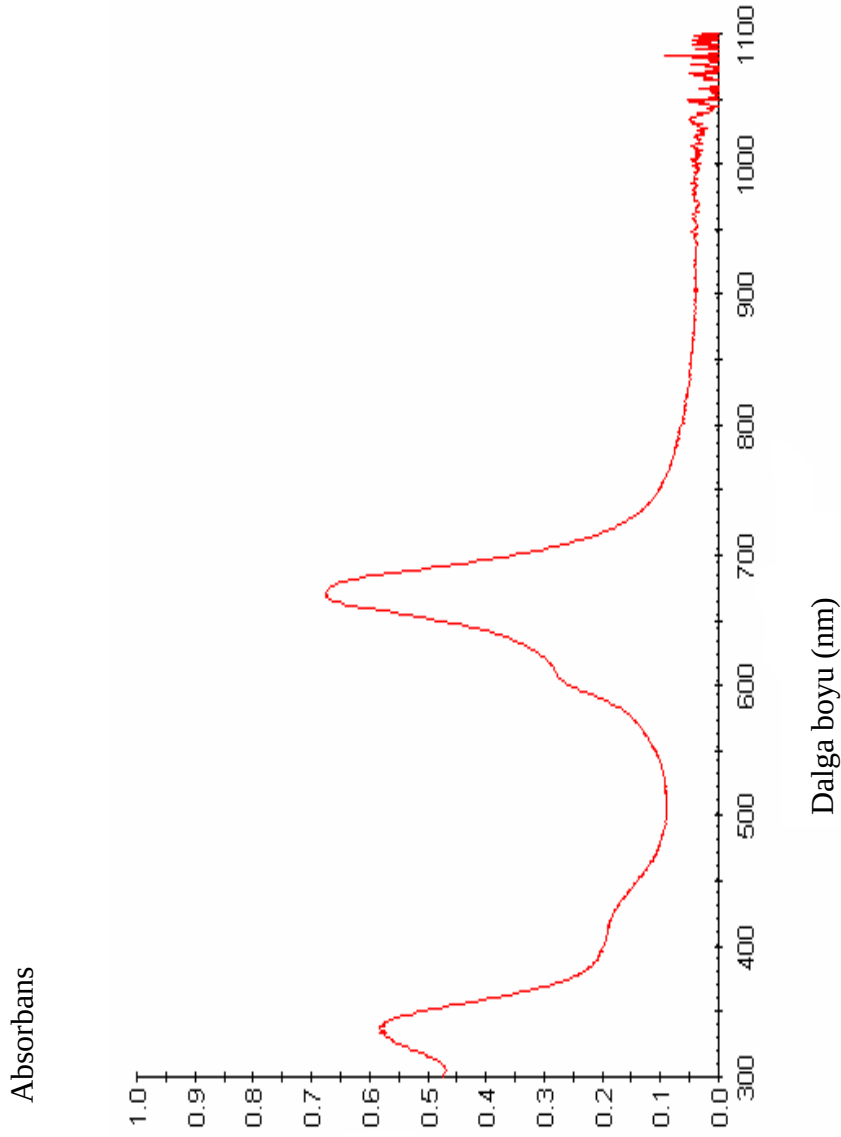
EK A.7



Şekil A.7 : 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil A.8 : 3 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil A.9 : 3 bileşiğinin UV-vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Deniz AKGÜL

Doğum Yeri ve Tarihi: Erzurum – 02.05.1983

Adres: Denizköşkler Mah. Reşitpaşa Cad. Adalet Sok. No:21/4 Avcılar / İstanbul

Lisans Üniversite: Marmara Üniversitesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi, Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalı