

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA YARDIMI İLE YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hilal ZENGİN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA YARDIMI İLE YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hilal ZENGİN
(509101099)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101099 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Hilal ZENGİN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**MİKRODALGA YARDIMI İLE YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	Prof. Dr. Zehra Altuntaş Bayır İstanbul Teknik Üniversitesi	
Jüri Üyeleri :	Prof. Dr. Ahmet Gül İstanbul Teknik Üniversitesi	
	Doç. Dr. Atıf Koca Marmara Üniversitesi	

Canım Anneme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden faydalanma imkanı tanıyan ve her konuda desteğini benden esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'a,

Çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan ve her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT'a

Çalışmam sırasında bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL' e, Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a, Sayın Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK'a, Araş. Gör. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Şennur ÖKSÜZ ÖZÇELİK, Araş. Gör. Dr. H. Yasemin YENİLMEZ AKKURT, Araş. Gör. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Dr. Mert A. SEVİM, Araş. Gör. Ilgın NAR ve Uzman Dr. Barbaros AKKURT'a

Hayatım boyunca maddi ve manevi her konuda beni destekleyen ve yanımda olan ailem; annem Fatma ZENGİN, babam Yusuf ZENGİN ve kardeşlerim Tuğba ZENGİN, Zeynep Zengin TEMİZER, Elham ZENGİN ve biricik yeğenim Burak Kemal TEMİZER'e
Sonsuz teşekkürler...

Haziran 2013

Hilal Zengin

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1 Ftalosiyanın Genel Özellikleri	3
2.2 Ftalosiyanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.3 Ftalosiyanın Spektroskopik Özellikleri.....	6
2.3.1 Ftalosiyanın UV-vis spektrumları.....	6
2.3.2 Ftalosiyanın IR spektrumları.....	8
2.3.3 Ftalosiyanın ¹ H NMR spektrumları	8
2.4 Ftalosiyanın Uygulama Alanları	8
2.4.1 Boya	8
2.4.2 Kimyasal sensör	9
2.4.3 Katalizör	9
2.4.4 Optik Veri Depolama	10
2.4.5 Elektrofotografi	11
2.4.6 Elektrokromik görüntüleme	11
2.4.7 Non lineer optik cihazlar	11
2.4.8 Fotovoltaik alet yapımı.....	12
2.4.9 Fotodinamik terapi	12
2.5 Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri	14
2.5.1 Sübstitue olmamış fthalosiyanın sentezi.....	15
2.5.1.1 Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi (H ₂ Pc)	15
2.5.1.2 Metalli Ftalosiyanın Sentezi (MPC).....	16
2.5.2 Sübstitue fthalosiyanın sentezi.....	17
2.5.2.1 Okta Sübstitue Ftalosiyanın Sentezi	19
2.6 Suda Çözünür Ftalosiyanın Türevleri	20
3. MİKRODALGA TEKNOLOJİSİ	31
3.1 Mikrodalga ile ısıtmanın avantajları	31
4. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	33
5. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	35
5.1 Kullanılan Cihazlar	35
5.2 Kullanılan Maddeler.....	35
6. DENEYSEL KISIM	37
6.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	37
6.1.1 4-Nitro fthalimid [29].....	37

6.1.2	4-Nitro ftalamid [29]	37
6.1.3	4-Nitro ftalonitril (1) [29]	38
6.1.4	(4-{[2(dimetilamino)ethyl]-metilamino}etoksi) ftalonitril	38
6.1.5	2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(- 4-{[2(dimetilamino)etil]	39
	metilamino}etoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (2)	39
6.1.6	2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(- 4-{[2(dimetilamino)etil]	40
	metilamino}etoksi) ftalosiyanimato kobalt(II) (3)	40
6.1.7	2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(4-{[2(dimetilamino)etil]	40
	metilamino}etoksi) ftalosiyanimato mangan (III) (4)	40
6.1.8	4-{[2(trimetilamino)etil]-dimetilamino}etoksiftalonitril iyodür (5)	41
6.1.9	2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(2-{[2(trimetilamino)etil]	42
	dimetilamino}etoksi)ftalosiyanimatokobalt(II) iyodür (6)	42
7.	SONUÇLAR VE YORUMLAR	43
	KAYNAKLAR	49
	EKLER	53
	ÖZGEÇMİŞ	61

KISALTMALAR

Pc	:	Ftalosiyanin
MPc	:	Metalli ftalosiyenin
H₂Pc	:	Metalsiz ftalosiyenin
Li₂Pc	:	Lityum ftalosiyenin
DMF	:	N,N-Dimetilformamid
DMSO	:	Dimetil sülfoksit
DMAE	:	Dimetilaminoetanol
HOMO	:	En yüksek dolu moleköl orbital
LUMO	:	En düşük boş moleköl orbital
FT-IR	:	Fourier transform infra-red
¹H NMR	:	Hidrojen nükleer manyetik rezonans
IR	:	Infrared Spektroskopi
PDT	:	Foto dinamik terapi
QPc	:	Kuaternize Ftalosiyanin
THF	:	Tetrahidrofüran
UV-vis	:	Ultraviyole-görünür
MLCT	:	Metalden liganda yük geçisi
LMCT	:	Ligandan metale yük geçisi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Ftalosiyanin ve porfirin yapıları.	4
Şekil 2.2: İzoindol yapısı.	4
Şekil 2.3 : Ftalosiyaninin aktif uçları.	5
Şekil 2.4 : Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlere ait UV-Vis absorpsiyon pikleri.	7
Şekil 2.5 : MPc'lerin enerji diyagramı.	7
Şekil 2.6 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri.	9
Şekil 2.7: Elektrokatalizör uygulamasında kullanılan metalli ftalosiyaninler.	10
Şekil 2.8 : NLO özellik gösteren induyum ftalosiyanin.	12
Şekil 2.9: Aksiyal Pozisyonlarda Sübstitüent Taşıyan Foto algılayıcı Ftalosiyaninler.	13
Şekil 2.10: Foto algılayıcı Çinko ftalosiyanin.	14
Şekil 2.11 : Temel Ftalosiyanin Başlangıç Maddeleri.	15
Şekil 2.12 : Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri.	17
Şekil 2.13 : Ftalosiyaninlerin numaralandırılması.	18
Şekil 2.14 : Tetra sübstitue ftalosiyanin yapısal izomerleri.	18
Şekil 2.15 : 1,4- ve 2,3- oktasübstitüe ftalosiyaninler.	20
Şekil 2.16: Okta katyonik çinko ftalosiyanin sentezi.	22
Şekil 2.17 : Pentanükleer metalli ftalosiyanin kompleksi.	23
Şekil 2.18: Tetra-2-[2-(dimetilamino)etoksi]etanol substitute edilmiş ZnPc sentezi.	25
Şekil 2.19: Okta katyonik metalli ftalosiyanin sentezi.	27
Şekil 2.20: Tetra 2-merkaptopiridin substitute edilmiş Ga(III) ve In(III) Pc kompleksleri.	29
Şekil 6.1: 4-Nitro ftalimid sentezi [29]	37
Şekil 6.2 : 4-Nitro ftalamid sentezi [29].	38
Şekil 6.3 : 4-Nitro ftalonitril sentezi [29].	38
Şekil 6.4 : 4-{[2(dimetilamino)etil]-metilamino}etoksi ftalonitril sentezi (1).	39
Şekil 6.5: Çinko (II) ftalosiyanin (2).	39
Şekil 6.6: Kobalt(II) ftalosiyanin (3).	40
Şekil 6.7: Mangan (III) ftalosiyanin (4).	41
Şekil 6.8 : Kuaternize 4-{[2(dimetilamino)etil]-dimetilamino}etoksi ftalonitril sentezi (5).	41
Şekil 6.9: Kuaternize çinko (II) ftalosiyanin sentezi (6).	42
Şekil 7.1: 4-{[2(dimetilamino)etil]-metilamino}etoksi ftalonitril	43
Şekil 7.2: 1 numaralı bileşğin ¹ HNMR spektrumu.	44
Şekil 7.3: Metalli ftalosiyaninler.	44
Şekil 7.4: 2 numaralı bileşğin ¹ HNMR spektrumu.	45
Şekil 7.5 : Kuaternize ftalonitril türevi (5).	46
Şekil 7.6 : Kuaternize Zn ftalosiyanin (6).	46
Şekil A.1: 1 numaralı bileşğin IR spektrumu	54
Şekil A.2 : 1 numaralı bileşğin ¹ HNMR spektrumu	54

Şekil A.3 : 2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	55
Şekil A.4 : 2 bileşiğinin ¹ HNMR spektrumu	55
Şekil A.5 : 2 bileşiğinin IR spektrumu	56
Şekil A.6 : 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	56
Şekil A.7 : 3 bileşiğinin IR spektrumu	57
Şekil A.8 : 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	57
Şekil A.9 : 4 bileşiğinin IR spektrumu	58
Şekil A.10 : 5 numaralı bileşiğin IR spektrumu	58
Şekil A.11 : 6 numaralı bileşiğin NMR spektrumu	59
Şekil A.12 : 6 numaralı bileşiğin UV-Vis spektrumu.....	59
Şekil A.13 : 6 numaralı bileşiğin IR spektrumu	60

MİKRODALGA YARDIMI İLE YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

ÖZET

Ftalosiyanın kelimesi, “nafta (kaya yağı)” ve “siyanin (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. “Ftalosiyanın” (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyanınlar ile bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır.

Ftalosiyanın, 18- π elektron sistemine sahip düzlemsel ve tam aromatik bir makrohalkadır. Ftalosiyanın molekülünün merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan dört adet azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur. Periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonları ile koordine edilebilme yeteneğine sahiptir. Bu, makromolekülün çok farklı özelliklere sahip olmasını sağlar. Ayrıca aromatik bileşiklerde kolaylıkla gerçekleşebilen elektrofilik ve nükleofilik süstitüsyon tepkimelerinin ftalosiyaninlere de uyarlanabilmesi göz önüne alındığında, oldukça fazla sayıda bileşiğin kolaylıkla hazırlanabileceği görülmektedir.

Makrohalka bileşiklerinin önemli bir sınıfı olan ftalosiyanınlar kimyasallara ve ısıya karşı yüksek kararlılık göstermeleri ve sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından çok değerli yapılardır. Çeşitli yapılardaki ftalosiyanınların sentezi uygulama alanlarının genişletilmesine fırsat sunmmaktadır. Ftalosiyanın türevleri elektrofotografi, optik veri toplaması, gaz sensörü, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi pek çok uygulama alanına sahiptir. Ftalosiyanınların çözünürlükleri uygulama alanlarının belirlenmesinde etkileyici faktördür. Özellikle kanserin fotodinamik tedavisi için suda çözünür ftalosiyaninlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada periferik konumda 2-{{2(Dimetilamino)etil}-metilamino}etoksi grubuna sahip tetra süstitüe ftalosiyanın türevleri sentezlenilmesi ve (4-{{2(dimetilamino)etil}-metilamino}etoksi) ftalonitrilin kuaternize edilerek, bu ftalonitril türevinden suda çözünür okta katyonik kuaternize Zn ftalosiyanın elde edilmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları, ¹HNMR, IR ve UV-vis teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında 4-nitro ftalonitril ile 2-{{2(dimetilamino)etil}metilamino}etanol kuru DMSO içerisinde azot atmosferi altında susuz potasyum karbonat (K₂CO₃) varlığında 35°C’deki nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda 4-{{2(dimetilamino)etil}metilamino}etoksi ftalonitril (1) bileşiği elde edilir. Sentezlenen ftalonitril türevi kloroform, THF, DMF ve aseton da çözünmektedir.

Sentezlenen dinitril türevinin (1) IR spektrumunda 2230 cm⁻¹’de C≡N gruplarına ait gerilme titreşimleri, 2945-2770 cm⁻¹ aralığında alifatik C-H gerilme titreşimleri ve

1258 cm⁻¹'de de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. **1** bileşiğinin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar 7.68-7.17 ppm arasında, -CH₂-O-Ar grubundaki protonlar 4.12 ppm de, -CH₂-N grubundaki alifatik protonlar 2.38, 2.55 ve 2.83 ppm de, CH₃ (6H) grubundaki protonlar 2.31 ppm de ve CH₃ (3H) grubundaki protonlar 2.20 ppm de yapıyı destekleyecek şekilde gözlemlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında **1** bileşiğinin siklotetramerizasyonu ile tetra süstitüe Zn(II), Co(II) ve Mn(II) ftalosiyanın türevleri **2**, **3** ve **4** sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalonitril (**1**) uygun metal tuzları (Zn(CH₃COO)₂, CoCl₂ ve MnCl₂) ile DMAE varlığında mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak 140°C'de reaksiyonu gerçekleştirilerek hedeflenen Zn(II)Pc (**2**), Co(II)Pc (**3**) ve Mn(II)Pc (**4**) elde edilmiştir. Ftalosiyanın sentezinde ftalonitril türevindeki C≡N gruplarına ait gerilim piklerinin kaybolması ftalosiyanınların oluştuğunu göstermektedir.

Çinko ftalosiyanın (**2**) bileşiğinin IR spektrumunda 2930 ve 2857 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin CHCl₃ içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 350 nm'de B bandına, 678 nm'de ise Q bandına ait pikler gözlenmiştir. Çinko ftalosiyanın bileşiğinin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.55-6.91 ppm aralığında, CH₃ (24H) grubundaki protonlar 2.21 ppm'de ve CH₃ (12H) gruplarındaki protonlar 2.33 ppm'de, -CH₂-O-Ar grubundaki protonlar 4.12 ppm de, -CH₂-N grubundaki protonlar ise sırasıyla 2.55 ve 3.49 ppm de gözlenmiştir.

Kobalt ftalosiyanın (**3**) bileşiğinin IR spektrumunda 2931 ve 2866 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin CHCl₃ içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 331 nm'de B bandına, 677 nm'de ise Q bandına ait pikler gözlenmiştir.

Mangan ftalosiyanın (**4**) bileşiğinin IR spektrumunda 2938 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda sırasıyla 370, 502, 736 nm'de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir.

Çalışmada daha sonra sentezlenen ligand (**1**) kloroform içerisinde aşırı metiliyodür eklenerek 12 saatte ve oda sıcaklığında kuaternize edilmiştir. Kuaternize ftalonitril türevi su, DMSO ve etanolde çözünürlük özelliğine sahiptir. Kuaternize ftalonitril türevi (**5**) bileşiğinin IR spektrumunda 2234 cm⁻¹ de C≡N gruplarına ait gerilme titreşimleri, 3085 cm⁻¹ de aromatik C-H ve 2900 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

Son olarak kuaterner ligand (**5**), dimetilaminoetanol varlığında Zn(CH₃COO)₂ ile mikrodalga enerjisi yardımıyla 140°C reaksiyona girerek kuaterner çinko ftalosiyanın (**6**) elde edilmiştir. Elde edilen QZnPc su, DMF, DMSO ve etanolde çözünmektedir. Kuaternize ZnPc (**6**) bileşiğinin IR spektrumunda 2953 cm⁻¹ aralığında alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin d-DMSO içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 8.04-7.46 ppm aralığında, -N-CH₃ (36H) gruplarındaki protonlar 3.17 ppm ve -N-CH₃ (12H) gruplarındaki protonlar 3.26 ppm de gözlenmiştir. -CH₂-O-Ar grubundaki protonlar 5.23 ppm'de, -CH₂-N grubundaki alifatik protonlar sırasıyla 3.41 ve 3.82 ppm de ve -O-CH₂ deki protonlar 5.23 ppm'de gözlemlenmiştir. Bu bileşiğin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda B ve Q bandları sırasıyla 299 ve 683 nm'de absorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir. gözlenmiştir.

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada farklı metaller içeren ftalosiyanın türevleri sentezlenmiş ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

MICRO-WAVE ASSISTED SYNTHESIS OF NOVEL PHTHALOCYANINES

SUMMARY

The word phthalocyanine is derived from the Greek for naphtha (rock oil) and cyanine (blue). It was first used by Linstead in 1933 to describe a new class of organic compounds consist of metal free and metallo phthalocyanine derivatives.

Phthalocyanine is a planar and aromatic macrocycle complexes having 18- π electronic system. The central part of the molecule consists of four nitrogens directly involving complexation, and two imino hydrogens. The core is capable of coordinating almost all metal ions and this in turn enables the macrocycle to have a broad spectrum of properties. If it is considered that electrophilic and nucleophilic substitution reactions can easily be applied to aromatic systems, phthalocyanines will also have a great range of substitution opportunities.

Phthalocyanines are able to entrap more than 70 metal and a metal cations inside their innerring spaces. Furthermore, it is possible to bind a variety of substitue mixture, which changes electronic structure of the system, to macrocyclic molecule. These groups can improve Pc's solubility

Phthalocyanines (Pcs) are an important class of aromatic macrocycles with high chemical and thermal stability that possess unique physical and chemical properties. Synthesis of phthalocyanines derivatives gives opportunities to develop their applications in various fields such as chemical sensors, liquid crystals, second generation photosensitizers for photodynamic therapy, optical limiting devices and non-linear optics. The solubility of Pcs is significant property for moderating their physical and chemical properties and optimizing their performance for their applications in many fields; especially their water solubility has a strong effect in order to be used phthalocyanines as photosensitizer for photodynamic therapy (PDT) of cancer.

PDT is an alternative method in the treatment of cancer thearapy. Traditional cancer therapies like chemotherapy give rise to serious problems because of death of healthy cells. PDT requires three fundemental factors that are oxygen, light and photosensitizer. Also water solubility of phthalocyanine derivatives is an important factor to be ideal photosensitizer. The quaternized phthalocyanine complexes shows good solubility in some organic and aqueous solution, in this way they are used as potential photosensitizer for PDT.

In this work, it is aimed to synthesize and characterize 2-[[2(dimethylamino)ethyl]-methylamino]ethoxy substituted metallo phthalocyanines in periferal position and water soluble octa cationic Zn(II) phthalocyanine. All these new compounds were characterized by ¹H-NMR, UV/Vis and IR spectroscopy.

In the first part of this work, we synthesized 4-[[2(dimethylamino)ethyl]-methylamino]ethoxy phthalonitrile (1) from the nucleophilic substitution reaction of

4-nitrophthalonitrile and 2-[[2(dimethylamino)ethyl]-methylamino]ethanol in the presence of K_2CO_3 in dry DMSO at 35 °C under nitrogen atmosphere. It is soluble in chloroform, THF, DMF and acetone.

In the IR spectrum of compound **1**, stretching vibrations of $C\equiv N$ groups are appeared at 2230 cm^{-1} and CH of aliphatic groups are observed at 2966 and 2770 cm^{-1} by the intense bands. In the IR spectrum of 4-nitrophthalonitrile the absorption band corresponding to $-NO_2$ vibrations disappears after its conversion into the phthalonitrile derivative (**1**). In the 1H -NMR spectrum of compound **1**, aromatic protons were observed between 7.68-7.17 ppm. Aliphatic protons of $-CH_2-O-Ar$ are appeared at around 4.12 ppm and aliphatic protons of $-CH_2-N-$ are observed at 2.38, 2.55 ve 2.83 ppm. Also protons of CH_3 (6H) are placed at 2.31 ppm. These results support the formation of compound **1**.

In the second part of this work, periferal tetrasubstituted metallo phthalocyanines were synthesized. By utilizing of microwave irradiation, the cyclotetramerization of 2-[[2(Dimethylamino)ethyl]-methylamino]ethoxy phthalonitrile (**1**) in DMAE at 140 °C with corresponding metal salts ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$) under nitrogen atmosphere resulted with the formation of metallo phthalocyanine (**2**). A mixture of phthalonitrile (**1**) and $Zn(CH_3COO)_2$ in DMAE was stirred at 140 °C for under nitrogen atmosphere by making use of MW irradiation.

In the IR spectrum of Zn (II) phthalocyanine (**2**), stretching vibrations of aliphatic C-H group appeared at 2930 and 2857 cm^{-1} . Cyclotetramerization of dinitrile was confirmed by the disappearance of the sharp $C\equiv N$ vibration at 2230 cm^{-1} . In the 1H NMR spectrum of compound **2** in $CDCl_3$, the aromatic protons appear as between 7.55-6.91 ppm. Aliphatic protons of $-CH_2-O-Ar$ and $-CH_2-N$ appeared 4.12, 2.55 and 3.49. also protons of CH_3 (24H) and CH_3 (12H) are observed at 2.21 and 2.23 ppm.

UV-Vis spectra of complex **2** and **3** in chloroform exhibited intense single Q band absorption at 678 and 677 nm respectively. B bands of these phthalocyanines appeared in the UV region at 350 and 331nm.

In the IR spectrum of Co (II) phthalocyanine (**3**), stretching vibrations of aliphatic C-H group appeared 2931 and 2866 cm^{-1} .

UV-Vis spectra of Mn(III) phthalocyanine (**4**) in DMSO, shows Q band absorption at 736 nm and B band absorption at 370 nm.

After that to obtain quaternized 4-[[2(Dimethylamino)ethyl]-methylamino]ethoxy phthalonitrile (**5**), the ligand (**1**) was reacted with excess of CH_3I in the chloroform in the dark at room temprature. Quaternized phthalonitrile derivative is soluble in water, DMF, DMSO and slightly soluble in ethanol.

In IR spectrum of complex (**5**), $C\equiv N$ vibrations occurred 2234 cm^{-1} , stretching C-H vibrations of aliphatic and aromatic appeared at 2234 and 3085 cm^{-1} respectively.

At last part of this study, water soluble octa cationic Zn(II) phthalocyanine was synthesized. With the help of microwave irradiation, the cyclotetramerisation of quaternized phthalonitrile derivative (**5**) in DMAE at 140 °C with $(Zn(CH_3COO)_2)$, under nitrogen atmosphere resulted with the formation of octa cationic ZnPc (**6**). It is soluble in water, DMF, DMSO and slightly soluble in ethanol.

UV-Vis spectra of QZnPc (**6**) in DMSO, exhibited intense single Q band and B band absorption appears at 683 and 299 nm respectively. In the 1H -NMR spectrum of

compound **6** in d-DMSO, aromatic protons were observed between 8.04-7.46 ppm. Protons of N-CH₃ (36 H) and N-CH₃ (12H) groups appeared at 3.17 and 3.26 ppm respectively. Also appeared 5.23 ppm of protons of -CH₂-O-Ar and 3.41, 3.82 ppm peaks of -CH₂-N- and 5.23 ppm of -O-CH₂ protons are appeared. In IR spectrum of QZnPc, stretching vibrations of aliphatic CH occurred 2953 cm⁻¹

As a result, a novel phthalonitrile derivative, its quaternized complex and corresponding metallophthalocyanines were synthesized and characterized in this study. The main purpose of quaternized of phthalocyanines is to obtain water soluble phthalocyanine in order to use them as photosensitizer for photo dynamic therapy.

1. GİRİŞ

Ftalosiyanın 1907’de tesadüfen elde edilmiş ve yapısı 1930’larda aydınlatılmış olan çok önemli bir bileşik sınıfıdır. Sentezlenmeleri itibariyle çok iyi mavi ve yeşil renkleri tonlarında elde edilen ftalosiyanınlar öncelikle mürekkep kalemlerde, plastik, kumaş ve metal yüzeylerinin renklendirilmesi ile boyar madde olarak endüstride kullanılmaktadır [1]. Günümüzde birçok kimyacı tarafından, farklı alanlardaki potansiyel uygulamaları için metalli ftalosiyanın türevlerinin fiziksel ve kimyasal incelemelerini yapılmaya devam edilmektedir.

Genellikle süstitüe olmamış ftalosiyanınlar, ısısal ve kimyasal olarak kararlılık gösterirler. Ancak, makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimlerinden dolayı bir çok organik çözücüde çözünürlüklerinin olmaması, kullanım alanlarını kısıtlamaktadır [2-4].

Ftalosiyanınların çözünürlüklerini arttırmak için periferale pozisyonlara çeşitli süstitüentler bulunduran ftalosiyanın türevlerinin sentezi için çalışmalar yapılmaktadır. Ftalosiyanınların periferale pozisyonlarındaki hacimli grupların süstitüsyonu organik solventlerde çözünürlüklerini arttırmıştır. Periferale konumda süstitüentlerin bulunması ftalosiyanınların hem spektral hem de elektrokimyasal özelliklerinin değişmesinde etkilidir [5,6].

Ftalosiyanınlar çok fazla sayıda farklı metal iyonunu merkezine bağlama yeteğine sahiptir. Çok fazla değişik metal iyonunu merkeze yerleştirme olanağının bulunması hem de farklı süstitüent gruplarını içerebilmesi sentezlenebilecek ftalosiyanın türevlerinin artmasını ve kullanım alanlarının çeşitliliğinin fazla olmasını sağlamaktadır.

Ftalosiyanının bir çok farklı uygulama alanı bulunmaktadır. Son yıllarda en önemli uygulama alanlarından biri olan fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) foto algılayıcı olarak kullanılmalarıdır [7]. Bu uygulama alanının yanı sıra, bilgi teknolojisi, yarı iletkenler [8], foto algılayıcılar [9-11], elektrokromik araçlar [12], gaz sensörler [13], likit kristal malzemeler [14], moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler [15], Langmuir-Blodgett filmler [16] ve pek çok katalitik proses de uygulama alanına örnek olarak verilebilir [17].

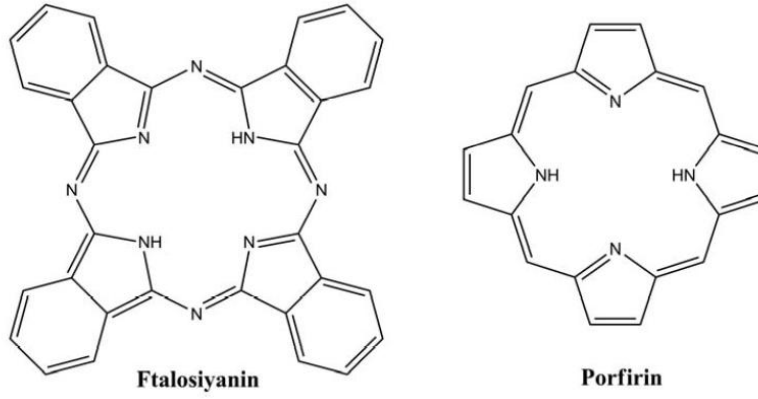
2. GENEL BİLGİ

2.1 Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri

Tamamen sentetik bir makrohalka bileşiği olan ftalosiyanin ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company sirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından sentezlenmiştir. Ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında tesadüfen mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkmıştır [18]. 1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid, o-dibromobenzen ile bakır siyanürün reaksiyonu sırasında mavi renkli bakır ftalosiyanini elde etmiştir [19]. Daha sonra 1929 yılında Linstead'ın incelemeleri ve daha sonra Robertson'un X-ışını çalışmalarının sonucunda kesinlik kazanmıştır [20-22].

Robertson tarafından yapılan metalsiz ftalosiyanin ile ilgili çalışmalarda ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu ortaya çıkarmıştır. Porfirinlerden farklı olarak simetride meydana gelen bu değişimi mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarının bağ açılarını değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Porfirinlere göre 6 üyeli iç makrohalkayı oluşturan bağlar daha kısadır. Bunun sebebi mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü, bağları önemli ölçüde küçültmüştür. Bağ uzunlukları ve açılardaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunu porfirine göre daha küçük olmasına neden olmaktadır. İç oyğunun çapı 1.35 Å olan ftalosiyanin molekülünün kalınlığı ise yaklaşık 3,4 Å'dur.

Tetrapirrol makrohalkalarının iki önemli sınıfı olan porfirin (P) ve ftalosiyaninler (Pc), temelde birbirinden farklıdır, porfirinler porfin molekülünden oluşurlar. Ftalosiyaninler ise porfirinlerin yapısal tetraazatetrabenzo analoglarıdır (Şekil 2.1). Porfirinler ya moleküler sistemlerde doğal olarak bulunmakta ya da orjinal sentetik ürünlerdir, ftalosiyaninler ise laboratuvar çalışmalarından elde edilen tamamen sentetik maddelerdir.

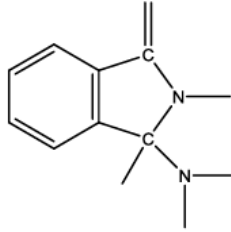


Şekil 2.1: Ftalosiyanin ve porfirin yapıları.

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomu periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirebilir. Merkezdeki atom ftalosiyaninerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkiler.

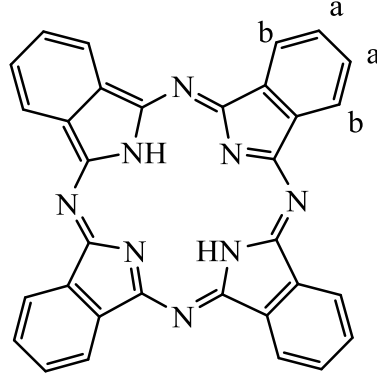
2.2 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleri ile birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektronuna sahip aromatik ve düzlemsel makrosiklik yapılardır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: İzoindol yapısı.

Ftalosiyaninler periferel ve nonperiferel olmak üzere iki aktif uç bulunmaktadır (Şekil 2.3). Ftalosiyaninlerin türevlendirilmesi ya da yeni tip ftalosiyanin sentezi bu uç gruplara süstitüent eklenmesiyle gerçekleşir. Bu ftalosiyanin türevlerindeki artışına ve hedeflenen doğrultuda uygulama alanlarının genişletilmesin olanak sağlar. Bir substitue grubunun periferel ya da non periferel konumlarda bulunması ftalosiyaninlerin spektroskopik özelliklerini ve çözünürlüklerini değiştirmektedir.



Şekil 2.3 : Ftalosiyaninin aktif uçları.

Ftalosiyaninlerdeki merkez atomun makrohalkanın kimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Metal iyonu çapının ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı, ftalosiyanin boşluk çapından (1,35 Å) büyük ya da çok küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler daha çok siklotetramerizasyon ile template etki gösteren metal iyonu kullanarak ftalonitril veya diimino izoindolinden elde edilir. Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki gruba ayrılır. İlki elektrovalent ftalosiyaninlerdir ve genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyaninleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler.

İkincisi ise kovalent ftalosiyanin kompleksleridir ve elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Ftalosiyaninler potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler [6].

Ftalosiyaninlerin en yaygın sorunu suda çözünmemeleridir. Periferal konumdaki süstitüe gruplar sayesinde sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler [23].

Ftalosiyaninler genellikle dört koordinasyonlu karedüzlem kompleksler oluşturmaktadır [25, 29-33]. Yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare tabanlı piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır.

Ftalosiyeninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400–500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce bozunmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksidantların etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur. Ftalosiyeninler Bozunmadan süblimleşebilmeleri ve kolay kristallenmeleri sayesinde çok saf ürünler elde edilebilmektedir.

2.3 Ftalosiyeninlerin Spektroskopik Özellikleri

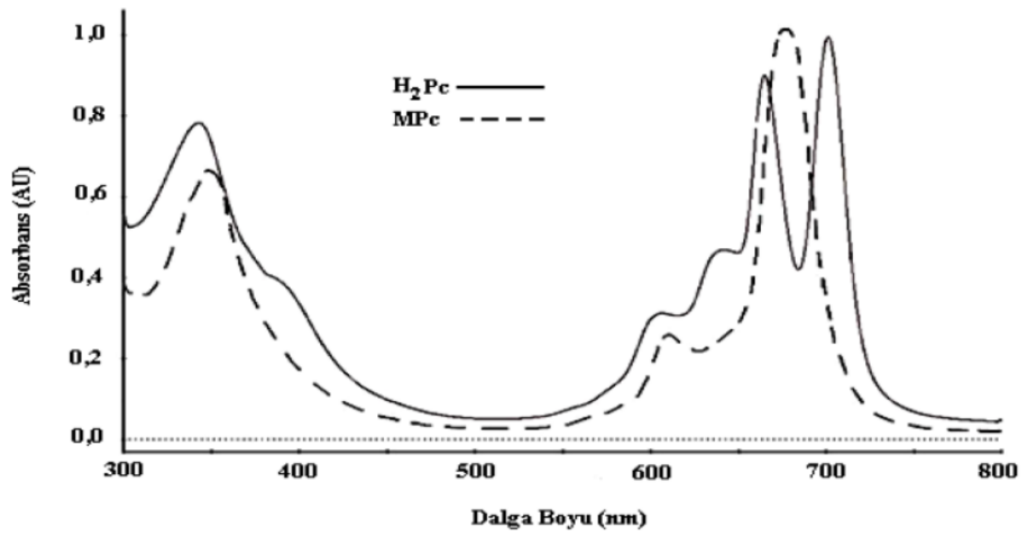
Elementel analiz, IR ve UV-vis gibi klasik yöntemler ftalosiyeninlerin karakterizasyonu için kullanılmaktadır. Özellikle görünür bölgede Q-bandının pozisyonu süstitüentler ve merkez metal katyonundan etkilenmektedir. Böylelikle bu teknik ftalosiyeninlerle ilgili önemli bilgi sağlamaktadır.

2.3.1 Ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumları

Düzlemsel aromatik 18π -elektronuna sahip ftalosiyeninler elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-vis bölgede şiddetli absorpsiyon pikleri verirler [25]. Ftalosiyenin bileşiklerinin elektronik spektrumunda (UV) iki adet karakteristik pik gözlemlenmektedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bu bantlar 500-720 nm aralığında Q, 300-400 nm aralığında B veya Soret ile 330-230 nm aralığında ise N ve L bantları şeklindedir [24].

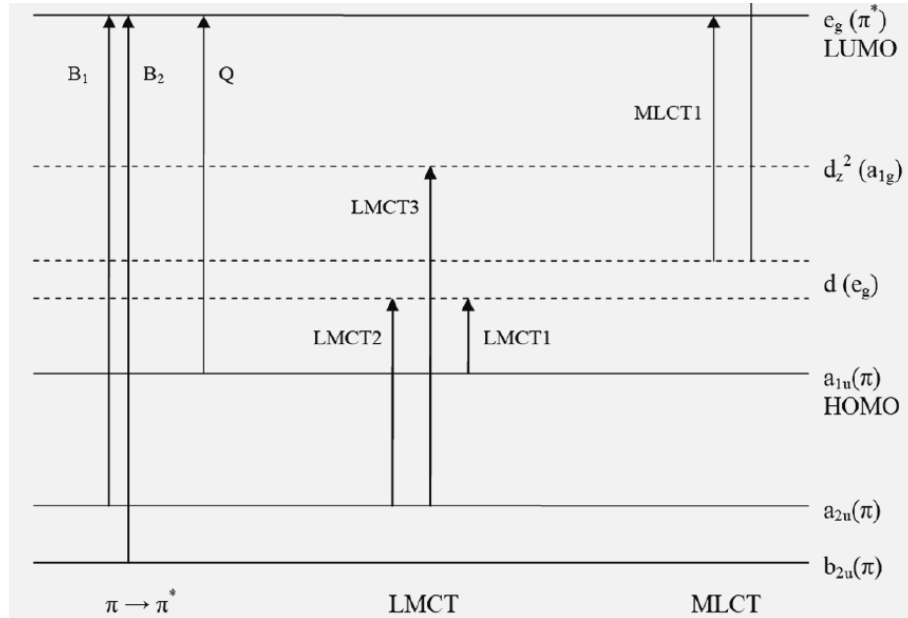
Ftalosiyeninler için karakteristik olan Q bandı bölgesi molekülün metalli veya metalsiz olduğunun anlaşılmasını sağlar. Çünkü metalli ftalosiyeninler bu bölgede şiddetli tek bir pik verirken metalsiz ftalosiyeninler ise aynı bölgede eşit çift bant vermektedirler (Şekil 2.4).

Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre belirlenir. Örneğin D_{4h} simetrisindeki molekülde tek bir pik gözlenirken, D_{2h} simetrisinde ikili pik gözlenir. B ve Q bantlarının ftalosiyenin bileşiğinin kompleks özelliğinin dışında kendisine aittir, çünkü metal-atom etkileşiminde oluşan d-d geçişlerinin soğurma değerleri en fazla 1000 dolaylarında olmaktadır. Gözlenen bu bantların, çok daha yüksek soğurma değerleri vermeleri nedeniyle p-p^{*} geçişlerinden ileri geldiği bilinmektedir.



Şekil 2.4 : Metalli ve metallsiz ftalosiyanimlere ait UV-Vis absorpsiyon pikleri.

Şiddetli Q bandı absorpsiyonu en yüksek dolu molekül orbital (HOMO) ve en düşük dolu olmayan molekül orbitale (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanır. 300 nm civarında B (SORET) bandı ftalosiyanimler için karakteristiktir ve a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.5). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LMCT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir [25].



Şekil 2.5 : MPc'lerin enerji diyagramı.

2.3.2 Ftalosiyeninlerin IR spektrumları

Metalsiz ftalosiyeninler, metalli ftalosiyeninlerden farklı olarak 3290 cm^{-1} civarında N-H gerilme titreşim bandı görülür [26]. Genellikle metalli ftalosiyeninlerin IR spektrumları birbirine benzerlik göstermektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumunda aromatik halkadan dolayı karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı $3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ civarında, C-C gerilme titreşim bandı $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir.

2.3.3 Ftalosiyeninlerin ^1H NMR spektrumları

Ftalosiyeninlerin ^1H NMR spektrumu süstitüie gruplar içerip içermemesine göre farklılık gösterir. Süstitüie grup içermeyen ftalosiyeninlerde periferel ve non periferel konumlardaki protonların şiddeti aynıdır. Ayrıca tetra-süstitüie ftalosiyeninlerin sinyalleri spektrumda okta-süstitüie ftalosiyenlere göre daha yayvandır. Bunun nedeni okta-süstitüie ftalosiyeninler tek bir izomerden oluşurken tetra-süstitüie ftalosiyeninler izomer karışımı halinde bulunmaktadır.

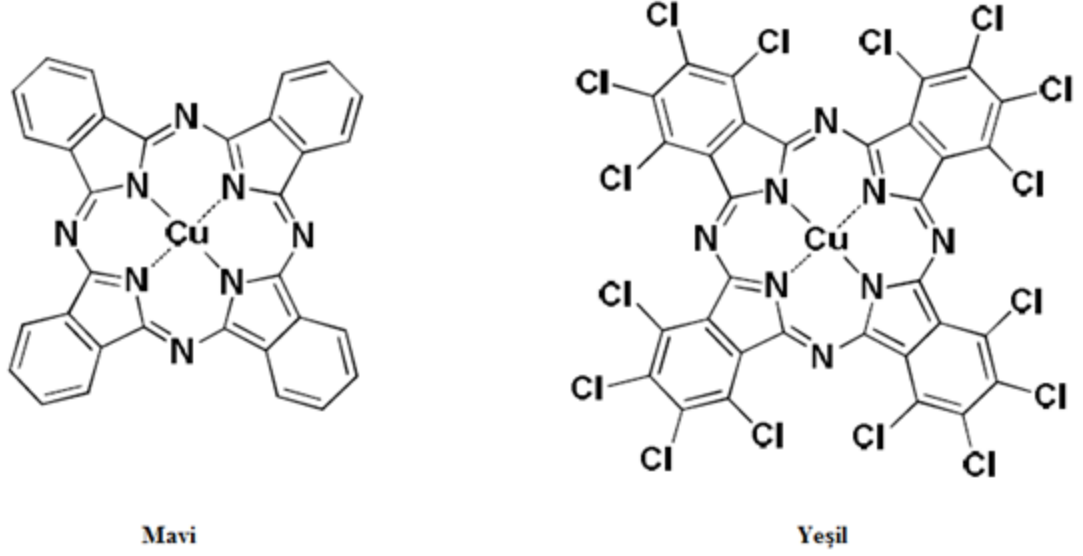
Süstitüent içeren ve aksiyel konumdaki ligantlar metalli ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumunu daha kompleks hale getirir. İçerdikleri süstitüentlerin yapısına ve yerine göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir [27].

2.4 Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

2.4.1 Boya

Ftalosiyeninlerin büyük bir kısmı pigment boyar madde olarak kullanılmaktadır. Imperial Chemical Industries çalışanları tarafından ilk bulunduğu yıllarda ftalosiyenin çok üstün pigment özelliklerinin olduğunun farkına varılmıştır. Tesadüfen sentezlenen bakır ftalosiyenin ilk kez Monastral Blue (Manastır Mavisı) ticari ismi ile 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürmeyle küçük a-tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır (Şekil 2.6). Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat b-tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyeninler kullanılmıştır [28].

Ftalosiyaninler ve türevleri pigment boyar maddesi olarak baskı mürekkepleri, plastik, kâğıt ve deri boyamada kullanılır. Ayrıca tekstil baskıcılığında da uygulanır. Organik çözücülerde çözünerek metal yüzeyler için de kullanılmaktadır.



Şekil 2.6 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri.

2.4.2 Kimyasal sensör

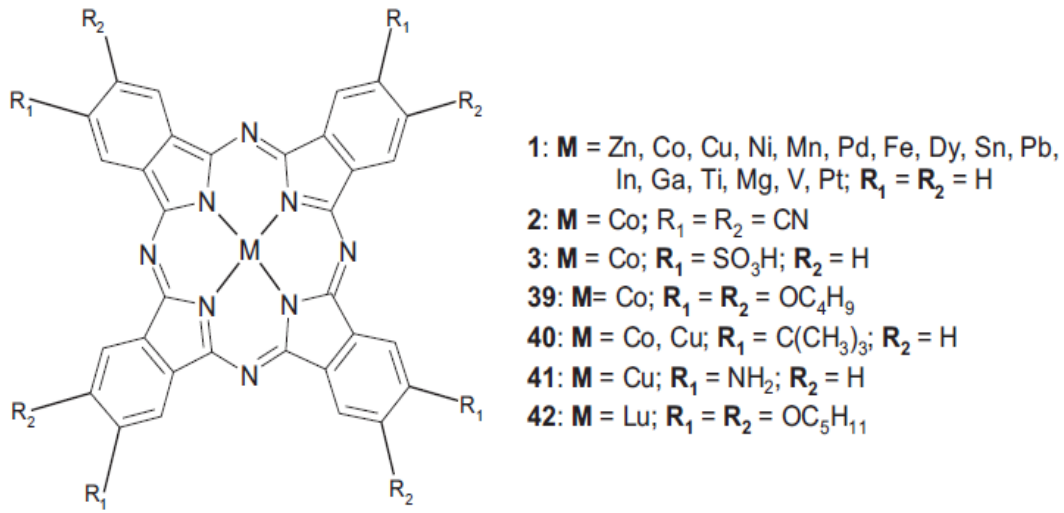
Ftalosiyaninlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları nedeniyle birçok farklı alanda uygulama alanları bulunmaktadır. Ftalosiyaninlerin gelişmekte olan uygulama alanlarından biri de kimyasal sensör yapımıdır. Sensör yapımı için ftalosiyanin filmleri ve azot oksitleri ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Çünkü ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederler [28]. Ama oksitleyici olmayan gazlar ile MPc arasındaki etkileşim zayıf olduğu için bu gazlarla ilgili çalışmalar çok fazla mevcut değildir.

2.4.3 Katalizör

Ftalosiyaninler 70' den fazla metal ile koordinasyon yapabilmektedir. Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları içeren ftalosiyaninler, metalin özelliğine göre birçok önemli kimyasal reaksiyonda katalizör özelliği gösterirler. Uygun metalli ftalosiyaninlerle oksijenin reaktifliği artmaktadır. Genelde reaksiyonlar, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla beraber, metalli ftalosiyanin (MPc) katı fazda olduğu

heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünü için kolaylık sağlamasından dolayı oldukça faydalıdır.

Maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesi geliştirilen katalitik sistemlerden biridir. Kullanılan pahalı platin kaplı elektrotların yerine geliştirilen metalli ftalosiyanın türevleri ile kaplı prolitik grafitin kullanılması çalışmaları mevcuttur [29]. Bu şekilde katalizör amaçlı elektrotların kaplanmasında pahalı olan platin kullanımı yerine daha kolay bulunabilen ve ucuz olan ftalosiyanın türevleri kullanılarak maliyet düşürülmüş olunur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Elektrokatalizör uygulamasında kullanılan metalli ftalosiyanınlar.

2.4.4 Optik Veri Depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerle verilerin depolanmasına ve geri çağırılmasına fırsat sunmaktadır. Kompakt diskler (CD) üzerine optik veri depolanması müzik ve bilgisayar gibi endüstrilerinde önemli bir gelişim ve kolaylık sunmaktadır. Ftalosiyanınlar çok iyi kimyasal kararlılık göstermelerinden dolayı yarı iletken diod lazerleri için uygun olmalarından dolayı ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında uygun malzemelerdir. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma sistemi ile malzemeyi süblimleştirerek ortaya delikler oluşturur. Ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilmektedir [30,31].

2.4.5 Elektrofotografi

Chester Carlson 1938'de elektrofotografi ya da daha çok bilinen adıyla Xerox denilen bir kuru baskılama tekniği icat etmiştir. Daha sonra bu sisteme lazer ışınları eklenerek geliştirilmiştir.

Elektrofotografi, kopya üretmek için ışığı ve elektriği kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyanın fotokondaktörde kopya oluşum prosesi yanı sıra substrat kopya üretiminde önemli rol oynayan kimyasal maddelerdir. Titanyum, galyum ve alüminyum ftalosiyanın türevleri bu alanda kullanılmak üzere en çok tercih edilen yapılardır.

2.4.6 Elektrokromik görüntüleme

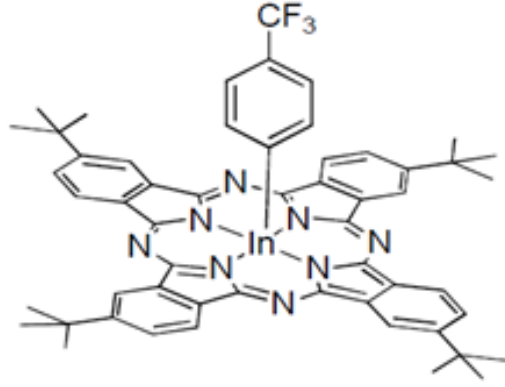
Ftalosiyanın komplekslerinin sahip oldukları kimyasal ve termal kararlılık, iletkenlik, ve redoks aktiflik gibi özelliklerinin değiştirilebilir olması uygulama alanlarının geliştirilmesine fırsat sunmaktadır. Geliştirilen uygulama alanlarından biri de elektromik görüntüleme tekniğidir. Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir.

Elektrokromik bileşikler görüntülü panolarda, akıllı malzeme yapımında, otomobil aynaların renginin hava koşullarına göre otomatik olarak değişiminde, güneş gözlüklerinde, binalarda kullanılan pencere camlarında ve saat ekranlarında kullanılmaktadır. Yaygın olarak elektromik özellik gösteren ftalosiyanın nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanın bileşikleridir. Bu komplekslerin sentezlenmeleri sonucu nötral yeşil bir ürün olan ve formülü olan LnPc_2 elde edilir ve bu üründen de nötral mavi bir ürün olan LnHPc_2 formülündeki ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}_2\text{-Ln}^{3+}\text{Pc}_2\text{-}]$ anyonudur. Bu ürün farklı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özelliklere sahiptir [32].

2.4.7 Non lineer optik cihazlar

Non lineer optik, ışığın lineer olmayan ortamlardaki davranışlarını inceler. Ftalosiyanın; kolaylıkla polarize edilebilen, oldukça konjüge π -elektronları ağının varlığı nedeniyle non-lineer optik (NLO) özellikler de sergilerler.

Flalosiyanimler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmalarından dolayı kullanışlıdır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanim.

2.4.8 Fotovoltaik alet yapımı

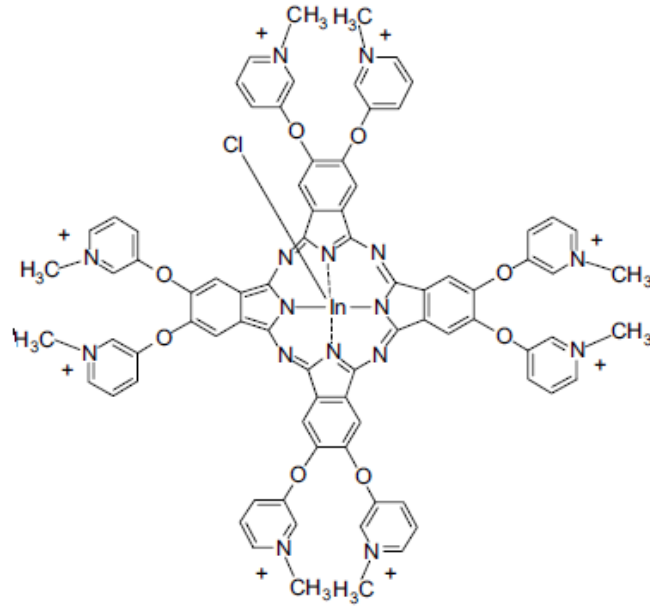
Yüksek konsantrasyondaki camsı katı film içerisinde rastgele yönelmiş ftalosiyanim moleküllerinin serbest dağılma özelliklerinin incelenmesi, optik çalışmaların odak noktasını oluşturmaktadır. Bir ftalosiyanim ile inorganik veya moleküler yarı iletkenin birleşmesi ile oluşmuş karma maddelerin oluşumu ve özelliklerini anlamak, fotovoltaik aletlerin tasarımı için oldukça önemlidir. Özellikle ardaşık çok tabakalı yapılar ileriki çalışmalar için caziptir.

2.4.9 Fotodinamik terapi

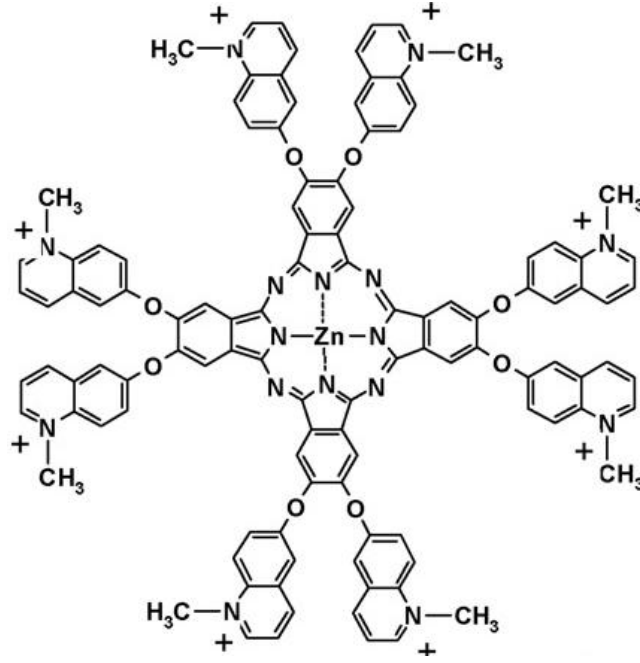
Fotodinamik terapi kanserin cerrahi müdahalesine alternatif bir tedavi yöntemidir. Bu yöntemde foto algılayıcı, ışık ve oksijen birlikte çalışarak hastalıklı dokuların yok olmasını sağlar. Belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen foto algılayıcı absorbladığı ışık enerjisini oksijen molekülüne aktararak kimyasal olarak aktif singlet oksijen üretir. Üretilen singlet oksijen hastalıklı dokuları öldürür [33].

PDT de kullanılacak olan foto algılayıcı;

- 600- 800 nm.' de maksimum absorbsiyon göstermelidir. Kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki ettiği için PDT' de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır [34].
- Singlet oksijen kuantum verimi yüksek olmalıdır. Foto algılayıcı, fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır (2.9).
- Kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermelidir.
- Kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere karşı daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir.
- Çözünürlüğü yüksek olmalıdır. Algılayıcının suda çözünürlüğü damardan uygulama ve hedef dokuya taşınması için önemlidir (Şekil 2.10). Hidrofobik, suda çözünmeyen, sensitizerler suda çözünebilir taşıyıcılar yardımıyla taşınabilirler [35-37].



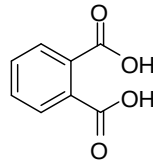
Şekil 2.9: Aksiyal Pozisyonlarda Süstitüent Taşıyan Foto algılayıcı Ftalosiyeninler.



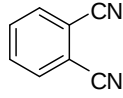
Şekil 2.10: Foto algılayıcı Çinko ftalosiyanın.

2.5 Ftalosiyanınların Genel Sentez Yöntemleri

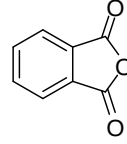
Ftalosiyanınların elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak birçok o-disubstitue benzen türevleri kullanılır. Genellikle ftalik asit (1), ftalonitril (2), ftalik anhidrit (3), ftalimid (4), diüminoisoindolin (5) ve o-siyanobenzamid (6) gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden ftalosiyanınlar elde edilirler (Şekil 2.11). Metalli ve metalsiz olarak sentezlenirler. Belirli başlangıç maddelerinin kullanılmasına rağmen çeşitli fonksiyonel grupların ftalosiyanın halkasına eklenmesi ile ftalosiyanın çeşitliliğini arttırarak kullanım alanlarının geliştirilmesine olanak sağlamıştır.



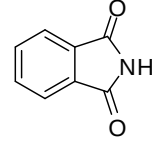
Ftalik asit (1)



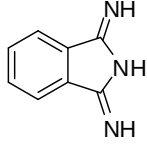
Ftalonitril (2)



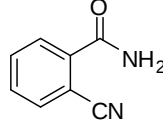
Ftalik anhidrit (3)



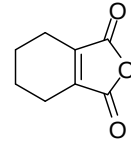
Ftalimid (4)



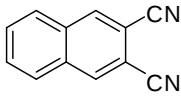
Diiminoisoindolin (5)



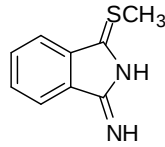
o-syanobenzamid (6)



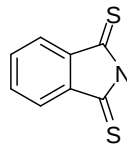
Siklo-1-en-1,2-dikarboksilik anhidrit (7)



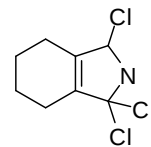
2,3-naftalendikarbonitril (8)



Iminotiyoamid (9)



Ditiyoimid (10)



1,3,3-Trikloroisoindolin (11)

Şekil 2.11 : Temel Ftalosiyenin Başlangıç Maddeleri.

2.5.1 Sübstitue olmamış ftalosiyanınle rin sentezi

2.5.1.1 Metalsiz Ftalosiyanınlerin Sentezi (H₂Pc)

Metalsiz ftalosiyanınler için, metalli ftalosiyanınlerde kullanılan başlangıç maddelerinin büyük çoğunluğu, metal içermeyen koşullarda siklotetramerleşmesiyle yani yüksek sıcaklıkta tetramerleşerek ftalosiyanın makrohalkasını oluşturması ile gerçekleştirilir [12]. Pentan-1ol veya 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen verici solventler sıklıkla kullanılır. Fakat ortamda çözücü olmadan da reaksiyon gerçekleşebilmektedir. Ürün verimini artırmak için kullanılan DBU, DBN ya da susuz NH₃ gibi bazik katalizörler ftalonitrilin siklotetramerleşmesinde etkili maddelerdir.

Çok sayıda orto-disüstitüe benzen türevi ftalosiyanın sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılabilir. Endüstriyel olarak üretiminde daha ekonomik olduğu için ftalik anhidritten yapılır, fakat labaratuarda sentezinde ise en yaygın olarak kullanılan ftalonitrildir (1,2-disiyanobenzen).

Ftalonitrilden H₂Pc sentezi için çeşitli siklotetramerzasyon metotları vardır [12]. Ftalonitril, alkali metal alkolatlar ile DBU veya DBN gibi kuvvetli bir baz varlığındaki reaksiyonundan metalsiz ftalosiyanın sentezlenebilir. Diiminoisoindolin de H₂Pc sentezi için bir çıkış maddesidir ve ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan

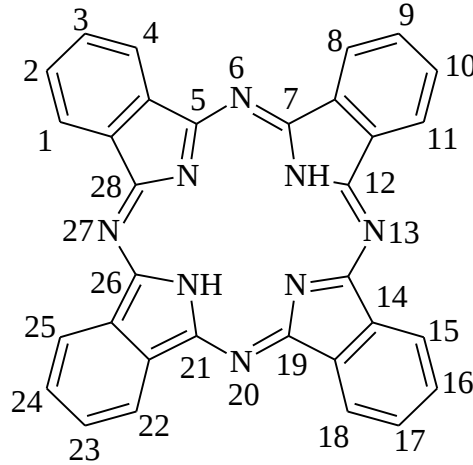
elde edilir. Diiminoisoindolinden H_2Pc 'ye ftalonitrilden daha ılımlı koşullarda geçilebilir [38]. Diğer bir metalsiz ftalosiyanın elde etme yöntemi ise, elektrovalent metalli ftalosiyanın komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır [39]. Ftalosiyanın oyuk çapı ile oyuktaki metal iyonunun çapı arasındaki ilişki, bu metalin oyuktan çıkarılıp çıkarılamayacağında etkili olmaktadır. Bu yüzden, aradaki farkın çok büyük olduğu lityum, sodyum ve kurşun, civa, bizmut gibi metal iyonları içeren ftalosiyaninler, metalsiz türevlerine dönüşebilmektedir

2.5.1.2 Metalli Ftalosiyanın Sentezi (MPc)

Metalli ftalosiyanın sentezi için çeşitli yöntemler vardır (Şekil 2.12). Genellikle birçok metalli ftalosiyanın, siklotetramerleşme için yönlendirici (template) olarak metal iyonu kullanılarak ftalonitrilden veya diiminoizoindolinden direk olarak sentezlenir. Bunların dışında ftalik anhidrit ya da ftalamid başlangıç maddesi olarak kullanıldığında $Cu(OAc)_2$ veya $Zn(OAc)_2$ gibi bir metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı ile birlikte ftalosiyaninler sentezlenir.

Metalsiz ya da Li-ftalosiyanın ile uygun bir metal tuzu arasındaki reaksiyonlarla da birçok metalli ftalosiyanın elde edilebilir. Fakat metalsiz ftalosiyanınların bir çok organik çözücüde çözünmediğinden dolayı metallemenin tamamlanması için kloronaftalen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanılması gerekir. Li-ftalosiyanın kompleksinin aseton ve etanolde çözünmesinden dolayı metalli ftalosiyanın sentezi için kullanılması daha yararlıdır ve çözünür olmayan metal ftalosiyanın ürünü, metal-iyon yer değiştirme reaksiyonu tamamlanmasıyla kolayca elde edilir.

Metalli ftalosiyanınların metalinin, uygun koşullarda başka bir metalle yer değiştirmesi ile de metalli ftalosiyanın sentezlemek mümkündür.

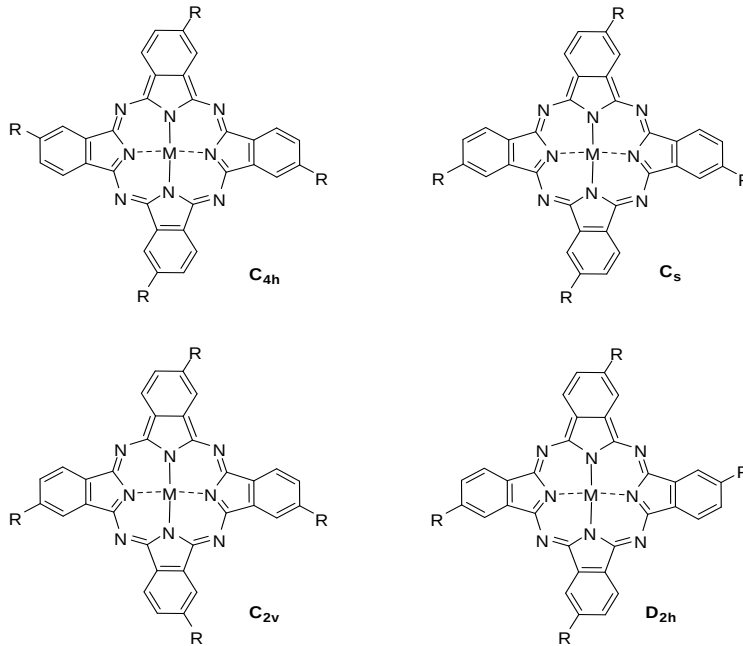


Şekil 2.13 : Ftalosiyanın numaralandırılması.

Tetra sübstitue ftalosiyanınler elektrokimyasal, fiziksel kimya ve biyoloji alanlarında çok kullanılan ve üzerinde en fazla araştıma yapılan ftalosiyanınlerdir.

Çünkü dört tane sübstitüent içermelerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahiptirler.

Tetrasübstiye ftalosiyanınler D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil 2.14). Kromatografik teknikler sayesinde bu 4 izomer ayrılabilir ancak düşük verimde elde edilirler. Bu izomerler kristal düzeni olumlu yönde etkileyerek çözünürlüğü artırır.



Şekil 2.14 : Tetra sübstitue ftalosiyanın yapısal izomerleri.

Ftalosiyaninlerin süstitüsünu iki yöntemle gerçekleştir. İlki ftalosiyanin üzerine doğrudan süstitüsünu içermektedir. Ftalosiyaninlerin sülfolanması bu yönteme örnektir. Fakat bu yöntem zor reaksiyon koşulları altında gerçekleştir.

İkinci yöntem ise, süstitüe edilmiş başlangıç bileşiklerinin kondenzasyonudur. Tetra süstitüe ftalosiyanin sentezinde bu yöntem ile 4 izomer karışımı elde edilir. Fakat çözünürlüklerinin olması ve agregasyon eğilimlerinin bulunmasından dolayı bu 4 izomeri birbirinden ayırmak çok da kolay değildir.

Ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerlerinden sadece birinin seçimli sentezi için iki farklı yöntem bulunmaktadır. Bunlar istatistiksel yaklaşım ve direk yaklaşım yöntemidir.

İstatistiksel yaklaşım başlangıç maddesi olan ftalonitrilin değişik varyasyonları kullanılarak ya da reaksiyon koşulları değiştirilerek seçiciliğin artırılması yöntemidir.

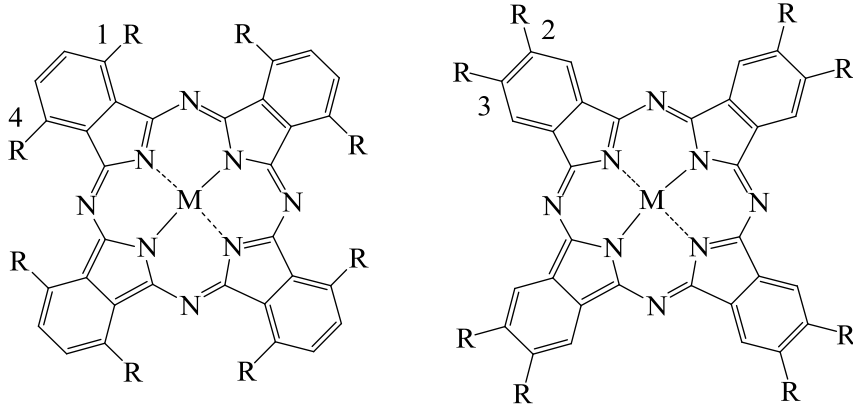
Ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerlerinden sadece birinin sentezi için uygulanan direk yöntem ise tetramerizasyonda sadece tek bir izomerin oluşumunu sağlayacak özel ftalonitril türevlerinin tasarlanmasını içermektedir. Bu yöntemde uygun mesafede birbirlerine simetrik olarak bağlanmış iki ftalonitril ünitesinden D_{2h} simetrisindeki izomer sentezlenebilmektedir.

Tetra-süstitüe ftalosiyaninler organik çözücülerde çoğunlukla okta süstitüe ftalosiyaninlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler [40,41]. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipol moment ile açıklanmaktadır.

2.5.2.1 Okta Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Okta süstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde 4,5-dikloroftalonitril yaygın bir başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. 4,5-dikloroftalonitrilden hazırlanan ve özellikle uzun alkil zincirleri taşıyan dinitril türevlerinden sentezlenecek olan okta süstitüe ftalosiyanin türevleri pek çok organik çözücüde çözünebilmekte ve çoğunlukla sıvı kristal özellik göstermektedir. Simetrik 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan okta-süstitüe ftalosiyanin ürünleri verirler (Şekil 2.15). Fakat okta

süstitüe ftalosiyaninlerin çözünürlüğü tetra süstitüe ftalosiyaninlerinki kadar iyi değildir.



Şekil 2.15 : 1,4- ve 2,3- oktasüstitüe ftalosiyaninler.

2.6 Suda Çözünür Ftalosiyanin Türevleri

Ftalosiyanin türevlerinin foto algılayıcı olarak fotodinamik terapide kullanım alanları mevcuttur. Genellikle sedef hastalığı gibi deri hastalıklarının tedavisinde, tümör ve bulaşıcı hastalıklarının tedavisinde, kanserli hücrelerin tedavisinde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanin türevlerinin fotodinamik terapide kullanılabilmeleri için görünür spektrumun kırmızı bölgesinde uzun dalga boyu absorpsiyonuna sahip olmaları, geniş molar absorpsiyon katsayısına sahip olmaları, yüksek singlet oksijen kuatum verimi olmaları, yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmaları ve suda çözünür olmaları gerekmektedir [42].

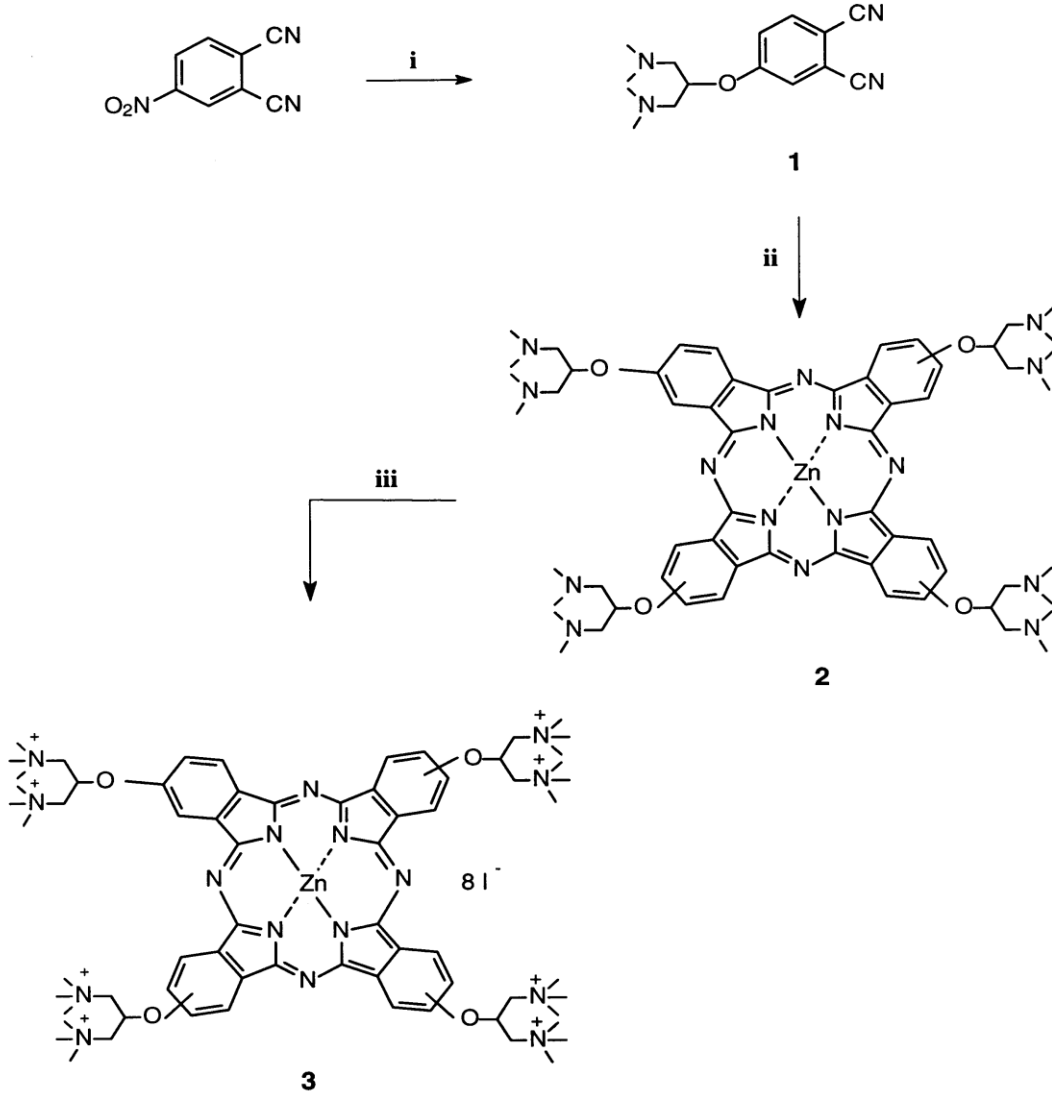
Ftalosiyaninlerdeki en yaygın sorun bazı organik çözücülerde ve suda çözünürlüklerinin olmamasıdır. Bu durum ftalosiyaninlerin kullanım alanlarının kısıtlanmasına sebep olur. Suda çözünür ftalosiyanin elde etmek için bazı ftalosiyaninlere periferel konumlara ya da non periferel konumlara sülfonik asit, karboksilik asit ve amino grupları bağlanarak suda çözünür türevleri sentezlenebilmektedir [43,44]. Böylece süstitüe ftalosiyaninler elde edilmiş olunur. Ftalosiyaninlerin çözünür hale getirmek için kullanılan bir diğel yöntem de merkez atomu konumundaki metalin değıştirilmesidir. Merkez atomu olarak seçilen metal, ftalosiyanin düzlemi üzerinden çözücü ile etkileşime girebilecek karaktere sahip ise ftalosiyaninin çözünme şansı artmış olur. Fakat ftalosiyaninlerin çözünür hale getirilmesi için daha çok süstitüsyona (özellikle periferel süstitüsyona) başvurulur.

Bunun için de ftalosiyanın sentezi için kullanılacak başlangıç maddelerine çeşitli süstitüsyon reaksiyonları uygulanır. Burada alkil, alkoksi, alkiltiyo gibi uzun zincirli bileşikler ve hacimli gruplar apolar çözücüler içindeki çözünlüğü sağlar. Sülfonyum, karboksi veya kuarternler amonyum grupları gibi polar grupların süstitüsyonu ise su veya polar çözücülerde çözünlük sağlayarak ftalosiyaninlere foto algılayıcı özelliği kazandırırılar [45]. Hacimli gruplar daha küçük gruplara göre daha iyi çözünlük sağlamaktadır.

2000 yılında Roncucci ve grubu tarafından suda çözünebilen ve kuvvetli foto algılayıcı özelliğine sahip olan yeni bir okta katyonik çinko ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.16). Bunun için önce 1,3-bis-(dimetilamino)2-propanol, 4-nitroftalonitril süstitue edilmiştir. Daha sonra substitue edilen bu ftalonitril DBU varlığında $Zn(OAc)_2$ ile yaklaşık 150-180 °C’ de reaksiyona sokularak yeni bir çinko ftalosiyanın bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiği aşırı metil iyodür ile reaksiyona girerek üzerindeki amin grupları kuaternize edilmiştir. Bu yöntemle çinko ftalosiyanine suda çözünlük özelliği kazandırılmıştır. Sentezlenen katyonik bileşiğin DMF içerisinde 679 nm’ de kuvvetli Q band absorpsiyonu oluşurken sentezlenen ftalosiyanın ise 678 nm de Q bandı oluştuğu gözlemlenmiştir. Kuaternize ftalosiyanınin sudaki UV spektrumunda 677 nm de q bandı oluştuğu gözlemlenerek üzerinde bulunan sekiz katyonik grup ftalosiyanınin suda çözünlüğünü arttırdığı sonucuna varılmıştır [46].

Sentezlenen katyonik bileşiğin farklı konsantrasyonlarda sudaki agregasyon eğilimi incelenmiştir ve agregasyon eğilimi göstermediği sonucuna ulaşılmıştır. Büyük hacimli substitue grupları içermesi agregasyon oluşumunu engellemiştir.

Sonuç olarak sentezlenen kuaternize ftalosiyanın kompleksinin yüksek Q band absorpsiyonu göstermesi foto dinamik terapide fotoalgılayıcı olarak kullanılabileceği sonucuna ulaştırmıştır.



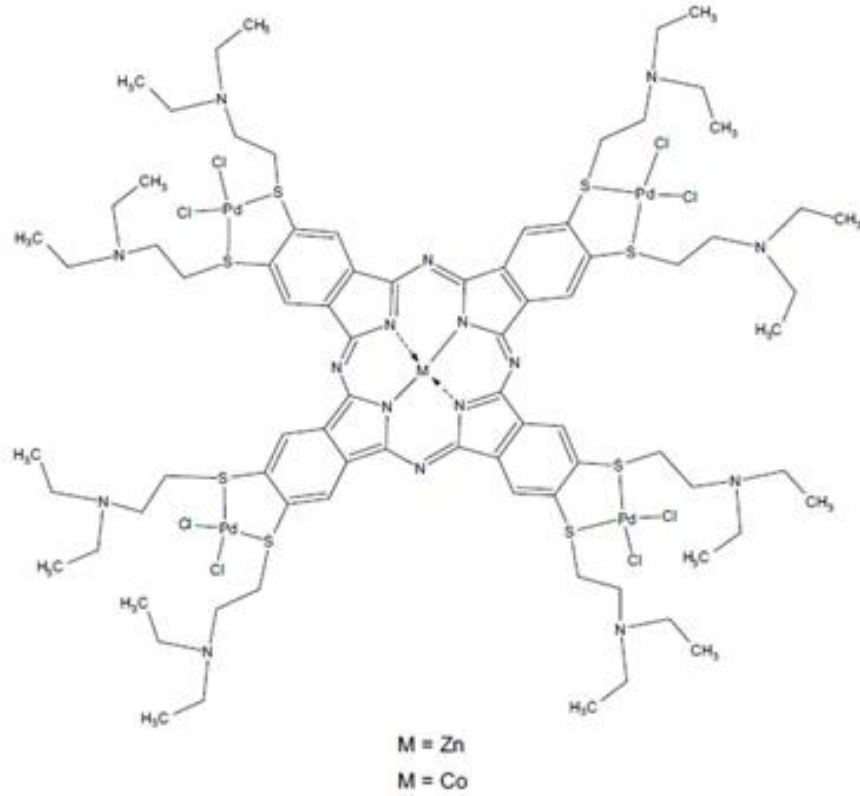
Şekil 2.16: Okta katyonik çinko ftalosiyanin sentezi.

2004 yılında Bayır tarafından yapılan çalışmada ise sentezlenen ftalosiyaninde hem amin grupları hem de sülfonil grupları bulunmaktadır. Katyonik hale getirilen amin grupları makro halkaya suda ve etanolde çözünürlük kazandırmıştır. Bu çalışmada büyük hacimli dimetilaminoetilsülfonil grubu periferel pozisyonda süstitüe edilmiş metallsiz ve metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Daha sonra periferel konumdaki donör gruplar Pd(II) iyonu ile kompleks oluşturarak multinükleer ürün elde edilmiştir [47].

Çalışmada 1,2-dichloro-4,5 disiyano benzenin kuru DMF ortamında 2-dietilaminoetantiol ile reaksiyonu sonucu 1,2-Bis-(2-dietilaminoetilsülfonil)-4,5-disiyano benzen elde edilmiştir. Elde edilen bu dinitril türevinin metal tuzlarının bulunduğu ortamda siklotetramerizasyonu ile istenilen çinko ve metalli

ftalosiyeninler elde edilmiştir. Bu aşamada elde edilen ftalosiyeninler kloroform, THF ve DMSO gibi birçok çözücüde çözünebilmektedir. Suda çözünür ftalosiyenin elde etmek için sülfonyum ya da kuaterner amonyum gruplarına ihtiyaç duyulur. Elde edilen metalli ftalosiyeninler kloroform ortamında metil iyodür ile karanlık ortamda reaksiyona sokularak kuaternize amonyum grupları elde edilmiştir. Bu kuaternize gruplar suda iyi çözünme özelliği gösterir, ayrıca bu gruplar etanolde de çözünebilmektedir, fakat sudaki kadar iyi çözünme göstermezler.

Ayrıca çalışmada metalli ftalosiyeninlerde periferik pozisyonda bulunan donör grupları Pd(II) ile kompleks oluşturarak mültinükleer ürün elde edilmiştir (Şekil 2.17). spektroskopik incelemeler sonucu elde edilen bu ürünün çözünürlüğü Zn(II) ve Co(II) ftalosiyeninler kadar iyi olmadığı sonucuna varılmıştır [47].



Şekil 2.17 : Pentanükleer metalli ftalosiyenin kompleksi.

Ftalosiyeninlerin ve metal komplekslerinin önemli uygulama alanlarından biri ise ftalosiyeninlerin kanserin fotodinamik terapi yöntemi ile tedavi edilmesinde foto algılayıcı olarak kullanılmalarıdır. Kanser tedavisi için yapılan ameliyatlar, kemoterapi ve radyasyon terapisinde kanserli dokular yok edilirken, bir yandan da sağlıklı hücrelerin ölmesine sebep oluyordu. Fotodinamik terapi ise bunlara alternatif

yöntem olarak geliştirilmiştir. Fotodinamik terapide kullanılan ideal foto algılayıcılar sadece kanserli ya da tümörlü dokuların etrafına yerleşir ve normal dokulara karşı toksik etki göstermezler. Fotodinamik terapi için başlıca gereksinimler oksijen, ışık ve foto algılayıcılardır.

2011 yılında Kantekin tarafından yapılan çalışmada fotodinamik terapide kullanılabilecek suda ve organik çözücülerde çözünebilen kuaternize edilmiş amfifilik ftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir.

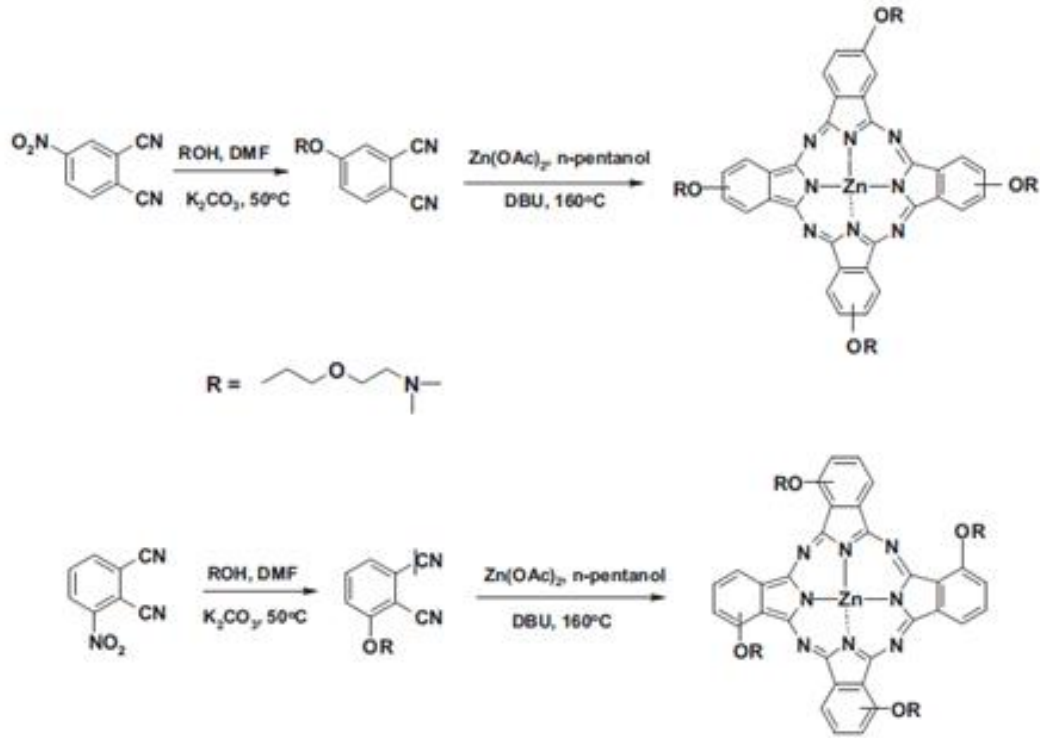
Çalışmada tetra-2-[2-(dimetilamino)etoksi]etoksi peiferal ve non periferel konumlarda sübstitüe edilmiş çinko ftalosiyanın türvleri sentezlenmiştir [48]. Periferel konumda sübstitüe edilen ftalosiyanın 4-nitro ftalonitrilden sentezlenirken, non periferel konumda sübstitüe edilen ftalosiyanın 3-nitroftalonitrilden elde edilmiştir (Şekil 2.18).

Öncelikle ftalonitril türevleri 4-nitro ftalonitrildeki ve 3- nitroftalonitrildeki nitro gruplarının DMF varlığında bazık katlizör ile tetra-2-[2-(dimetilamino)etoksi]etanol ile 50°C’de yer değıştirmesiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ftalonitril türevleri DBU ve n-pentanol varlığında $Zn(OAc)_2$ 160°C’ de reaksiyona girerek çinko ftalosiyanın türevlerini oluşturulmuştur. Suda çözüdür tetra katyonik Zn ftalosiyanınler elde etmek için sentezlenen ftalosiyanınler kloroform ortamında metil iyodür ile karanlık ortamda reaksiyona sokulur ve katyonik Zn ftalosiyanın elde edilir. Elde edilen ftalosiyanın suda ve etanolde çözüdürlüğe sahiptir..

Çalışmada sentezlenen ftalosiyanın türevlerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. UV-Vis spektrumda non periferel sübstitüe çinko ftalosiyanın sentezlenen periferel sübstitüe ftalosiyanın ile kıyaslandığında daha fazla kırmızıya kayma ve uzun dalgaboyunda ışığı absorpladığı gözlemlenmiştir. Ayrıca nonperiferel sübstitüe kompleksin ve kuaternlerinin singlet oksijen kuantum verimi periferel sübstitüe komplekse göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Kuaternize amfifilik ftalosiyanın türevi olduğundan hem hidrofilik hem de hidrofobik gruplar taşır. Sübstitüentin suda çözüdür gruplar içermesi hidrofilik özellik sağlar [49] Sulu çözeltilerde çözünebilen bu ftalosiyanın, kanda da çözüneilmektedir.

Yapılan spektroskopik çalışmalar sonucu suda çözüdür ftalosiyanınler ile serum albumin arasındaki bağılantı açıklanmış ve bu suda çözünen amfifilik kompleksin

kolaylıkla kana transferi gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Bu yüzden serum içerisinde de kullanılabilmektedir [48].



Şekil 2.18: Tetra-2-[2-(dimetilamino)etoksi]etanol substitute edilmiş ZnPc sentezi.

İdeal bir foto algılayıcı olarak kullanılacak olan ftalosiyanın türevleri suda iyi çözünür özellik göstermeleri, yakın IR (650-750nm) bölgesinde kuvvetli absorpsiyon yapmaları, singlet oksijen üretimi için daha yüksek bir etkiye sahip olmaları ve yüksek kararlılık göstermeleri gerekir. Fakat foto algılayıcı olarak kullanılması istenilen ftalosiyanınların en önemli dezavantajı çözeltilerde agregasyon eğilimleri göstermeleridir. Agregasyon eğilimi hem ftalosiyanınların sudaki çözünürlüğünü azalmasına hem de floresans ve singlet oksijen kuantum veriminin düşmesine sebep olmaktadır. Agregasyondan dolayı ftalosiyanınların UV/Vis spektrumları çözücü konsantrasyonuna bağlı olarak farklılıklar gösterir. Yüksek konsantrasyonda ve polaritesi fazla olan çözeltilerde agregasyon oluşur. Polar çözücülerin kullanılması durumunda agregasyon arttığı için Q bandının solunda bir omuz oluşur ve dolayısıyla Q bandının şiddetinde belirgin bir azalma görülür.

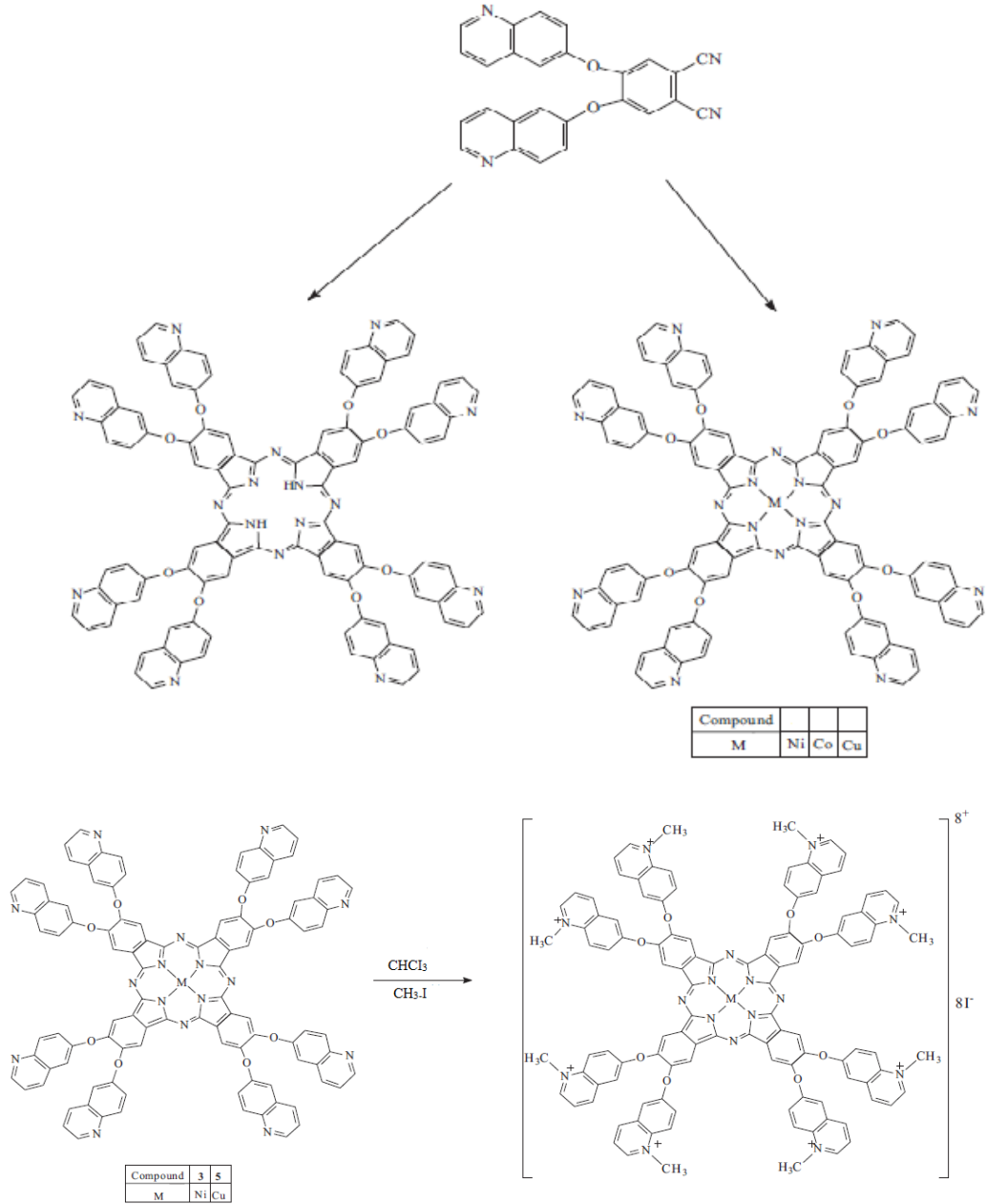
Periferal konumlarda elektron verici grupların bulunması ve büyük hacimli sübstitüentlerin bulunması Q bandında batokromik kaymaya ve agregasyonun

engellenmesine sebep olur [49]. Yani genel olarak agregasyon, çözücünün konsantrasyonuna ve polaritesine, süstitüentlere, metal iyonuna ve sıcaklığa bağlıdır [50,51].

2011 yılında Kantekin ve grubu tarafından yapılan çalışmada yeni bir metalli ve metalsiz ftalosiyeninler sentezlenerek farklı çözücülerdeki agregasyon eğilimleri incelenmiştir [45]. Bu çalışmada öncelikle yeni bir metalsiz ve metalli ftalosiyenin türevleri sentezlenmiştir. Metalsiz ftalosiyenin n-pentanol ve DBU içerisinde argon atmosferi altında, metalli ftalosiyenin ise 4,5-bis-(kuinolin-6-yloxy)ftalonitril ve NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 tuzları ile dimetilaminoethanol ortamında mikrodalgada sentezlenmiştir. 6-oksikuinolin süstitüenti içermesinden dolayı kuaternize edildiğinde ftalosiyeninlern suda çözünürlüğünün olduğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen metalli ftalosiyeninler kloroform ortamında metil iyodür ile reaksiyona sokularak amonyumn grupları kuaternize edilmiştir (Şekil 2.19). Daha sonra sentezlenen bu maddelerin agregasyon eğilimleri incelenmiştir.

Çalışmada sentezlenen ftalosiyenin türevlerini agregasyon eğilimleri farklı konsantrasyonlardaki kloroformda incelenmiştir. Kloroformun konsantrasyonu arttığında, Q bandındaki absorpsiyonun arttığı ve yeni bir band oluşmadığı gözlemlenilmiştir. Büyük hacimli substitue gruplarının bukunması agregasyon oluşumunu engellemektedir.

Sentezlenen metalli ve metalsiz ftalosiyeninler kloroform çözücüsünde agregasyon eğilimi göstermediği sonucuna varılmıştır. Fakat kuaternize edilen ftalosiyeninlerin DMF ve su çözücülerinde UV spektrumları incelendiğinde Q bandında bir omuz oluşturduğu gözlemlenerek agregasyon eğilimlerinin bulunduğu sonucuna varılmıştır [45]. Agregasyon ftalosiyeninlerin çözünürlüklerini olumsuz yönde etkileyerek çözünürlüklerini azaltmaktadır.



Şekil 2.19: Okta katyonik metalli ftalosiyanın sentezi.

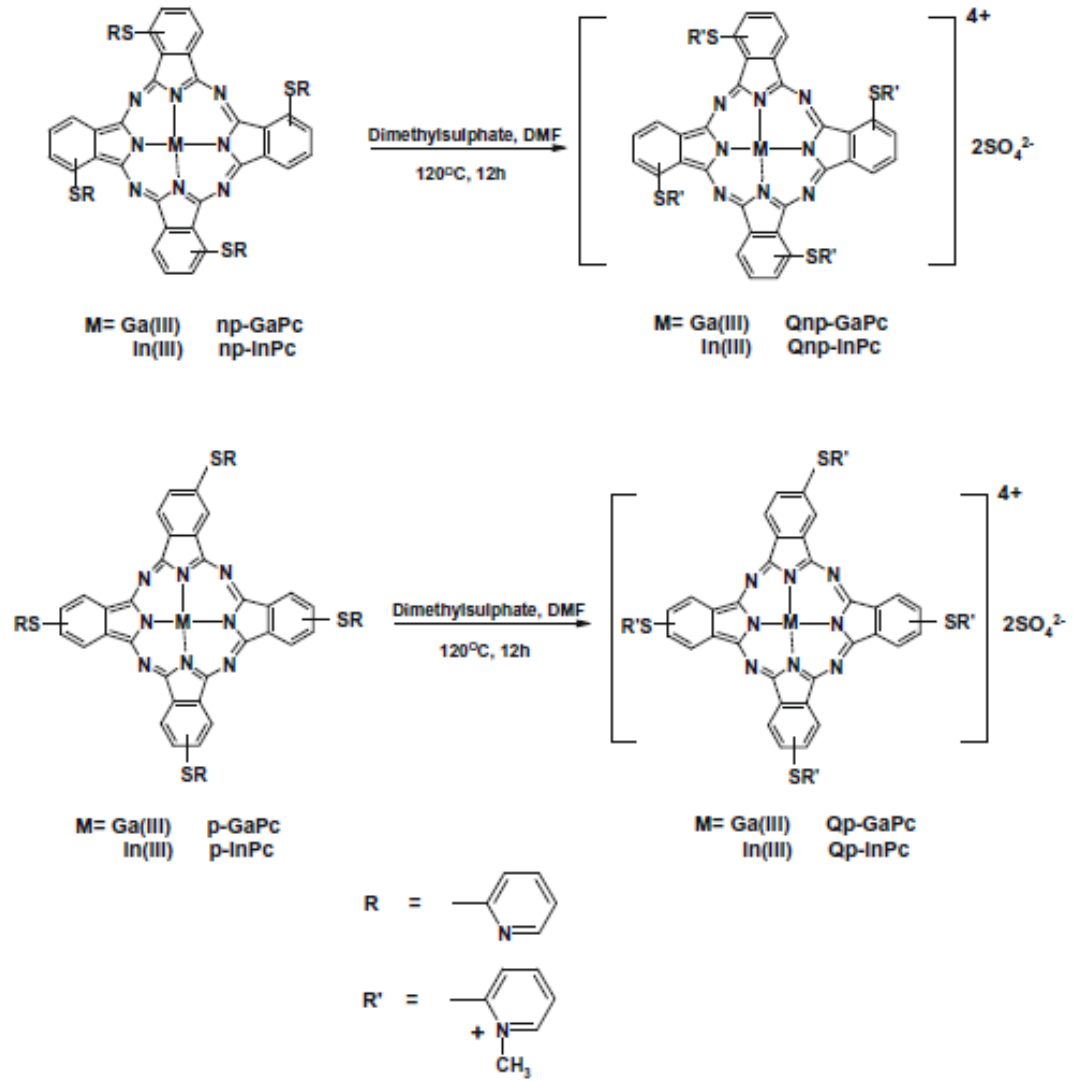
Bu çalışmalardan farklı olarak olarak 2010 yılında Koçak ve grubu tarafından farklı metaller içeren tetra katyonik ftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir [52]. Yapılan bu çalışmada periferel ve non periferel konumlara 2-merkaptopiridin süstitüe edilmiş Ga(III) ve In(III) ftalosiyanın komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Periferel konumda 2-merkaptopiridin süstitüe edilmiş ftalonitril, 4-nitro ftalonitrilden sentezlenirken, non periferel konumda süstitüe edilmiş ftalonitril türevi ise 3-nitro ftalonitrilden elde edilmiştir.

Non periferale süstitüe edilmiş ftalosiyanin türevleri 3-(2-merkaptopiridin) ftalonitrilin DBU varlığında galyum(III) klorür ve indiyum(III) klorür ile reaksiyonu sonucu, periferale substitue edilmiş ftalosiyanin türevleri ise 4-(2-merkaptopiridin) ftalonitrilin yine DBU varlığında galyum(III) klorür ve indiyum(III) klorür ile reaksiyonu sonucu elde edilmişlerdir (Şekil 2.20). Sentezlenen bu metalli ftalosiyanin türevleri DMF varlığında aşırı dimetilsülfat ile reaksiyonu sonucu kuaternize ftalosiyanin türevleri elde edilmiştir. Suda ve DMSO’ da çözünürlük özelliği kazanan kuaternize MPc türevlerinin fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelendiğinde foto algılayıcı olarak uygun değerlere sahiptir. Özellikle foto algılayıcı olarak kullanılması için uygun olan fotofiziksel ve fotokimyasal değerler DMSO’ da daha iyi olup, sudaki değerleri DMSO’ daki kadar iyi çıkmamıştır. Fakat yine de sudaki değerler PDT’ de foto algılayıcı olarak kullanılması için yeterli olduğu gözlemlenmiştir.

Çalışmada sentezlenen tüm Ga(III) ve In(III) Pc türevleri yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahiptir. Özellikle kuaternize non periferale In(III) ftalosiyanin kompleksi diğerlerine kıyasla suda çok yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahiptir. Normalde foto algılayıcı olarak kullanılan komplekslerin singlet oksijen kuantum verimi 0.42 iken, çalışmada sentezlenen bu kuaternize ftalosiyanin kompleksinin sudaki singlet oksijen kuantum verimi 0.80 olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmalarda spektroskopik yöntemlerle elde edilen sonuçlara göre sentezlenen In(III) Pc’ nin kanser tedavisinde fotodinamik terapide foto algılayıcı olarak kullanabileceğini gösterilmiştir [52].



Şekil 2.20: Tetra 2-merkaptopiridin substitute edilmiş Ga(III) ve In(III) Pc kompleksleri.

3. MİKRODALGA TEKNOLOJİSİ

Genellikle endüstriyel uygulamalarda ve kimya laboratuvarlarında reaksiyonlar yağ banyoları, kum banyoları ve ceketli ısıtıcılar gibi geleneksel ısı transfer sistemleri ile ısıtılır. Fakat bu tip ısıtıcılar kullanıldığında kimyasal dönüşümlerin gerçekleşmesi için uzun sürelere ihtiyaç duyulur. Ayrıca ısıtma homojen gerçekleşmediği için reaktifin ve ürününün bozunması gibi durumlarla karşılaşılır. Ancak günümüzde geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkan ve bazı maddelerin elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme özelliklerin sahip mikrodalga ile ısıtma sistemi kullanılır [53].

Mikrodalgalar elektromanyetik enerji türüdür. Mikrodalga enerjisi iyon göçüyle ya da dipollerin dönmesiyle moleküler geçişlere sebep olan ve iyonize olmayan radyasyondur. Mikrodalga enerji, bir elektrik alandan ve bir magnetik alandan oluşmasına rağmen, sadece elektrik alan bir maddeyi ısıtmak için enerji transfer edebilir. Magnetik alandan kaynaklanan etkileşimler önemsizdir

Elektromagnetik spektrumda mikrodalga bölgesi IR ısınları ile radyo frekansları arasında yer alır. Mikrodalga bölgesielektromagnetik spektrumda dalgaboyu olarak 1 cm^{-1} m, frekans olarak 30 GHz-300 MHz aralığına karşılık gelir

Mikrodalga ile ısıtma sisteminde bazı maddelerin elektromagnetik enerjiyi ısıya dönüştürme özelliğinden faydalanılır. Bu sistem yiyeceklerin ısıtılmasında çok uzun süredir kullanılmaktadır. Fakat kimyada mikrodalga teknolojisinin kullanımı 1970'lerin sonunda gerçekleşmiştir. Bunun sebebi ısıtma sisteminin çok iyi gelişmemiş olması, tekrar edilebilirlik özelliğinin düşük olması ve güvenlik problemleridir.

3.1 Mikrodalga ile ısıtmanın avantajları

Kimyada mikrodalga enerjisi kullanılması yapılamıyan birçok reaksiyonun gerçekleşmesine olanak sağlamıştır. Mikrodalga enerji tekniğinin kullanımasının avantajları :

- Kısa sürede yüksek sıcaklıklara ulaşılması,
- Reaksiyon verimlerinin ve seçiciliklerin artması, reaksiyonların kısa sürede tamamlanması,
- Çözücüsüz reaksiyonların gerçekleşmesine olanak sağlaması,
- Uygun şekilde tasarlanan mikrodalga fırınlarla birlikte numunenin her yerinde düzenli bir sıcaklık artışı sağlanarak, yan ürünlerin ve bozunma ürünlerinin oluşumu azaltılabilmesi,
- Bilinen diğer yöntemlerle dıştan içe bir sıcaklık gradienti oluşurken mikrodalga ile madde içinde düzgün bir ısınma sağlanması.
- Mikrodalga gücünün ve ısıtma işleminin hızlı ve kolay kontrol edilebilmesidir.

4. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Terapirol türevi olan ftalosiyeninler koordinasyon kimyasının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Ftalosiyeninler ısıya, oksidasyona ve kimyasallara karşı dirençli bir yapıya sahiptir. Bu yüzden uygulama alanları çeşitlilik göstermektedir.

Boyar madde ve pigment olmalarının yanında, ftalosiyeninler bilgi teknolojisi, yarı iletkenler [7], foto algılayıcılar [8-10], elektrokromik araçlar [11], gaz sensörler [12], likit kristal malzemeler [13], moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler [14], Langmuir-Blodgett filmler [15] ve pek çok katalitik proses gibi de uygulama alanları bulunmaktadır [16]. Fakat ftalosiyeninlerin son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) foto algılayıcı olarak kullanılmalarıdır [17].

Ftalosiyeninlerin fotodinamik terapide foto algılayıcı olarak kullanılmaları için suda çözünür olmaları gerekir. Bunu sağlamak için periferel ya da non periferel konumlara suda çözünürlük kazandıracak süstitüe gruplar eklenir. Sülfonik, karboksilik ve fosfonik gibi iyonik gruplar ve kuaternize edilmiş amin gibi katyonik gruplar süstitüe edilerek çözünürlük kazandırılabilir. Bunun yanında merkezdeki metal iyonu çeşitlendirilerek uygulama alanları da arttırılması mümkündür.

Yapılan bu çalışmada öncelikle 4-nitro ftalonitriden (4-{[2(dimetilamino)ethyl]-metilamino}etoksi) ftalonitril (**1**) sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen bu ftalonitriden periferel konumda tetra süstitüe metalli ftalosiyenin türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalonitrilin (**1**) uygun metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$ ve $MnCl_2$) ile DMAE varlığında mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak 140 °C'de reaksiyonu gerçekleştirilerek hedeflenen ZnPc (**2**), CoPc (**3**) ve MnPc (**4**) elde edilmiştir.

Daha sonra sentezlenen (4-{[2(dimetilamino)etil]-metilamino}etoksi) ftalonitril (**1**) kloroform varlığında aşırı CH_3I ile kuaternize edilmiştir. Kuaterner (4-

{[2(trimetilamino)etil]-metilamino}etoksi ftalonitril **(5)** türevinin $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile DMAE varlığında yine mikrodalga enerjisi kullanılarak okta katyonik ZnPc **(6)** sentezlenmiştir.

Elde edilen yeni bileşikler IR, ^1H -NMR, ve UV-Vis spektral teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

5. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

5.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre : Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (ATR sampling accessory)

Ultraviyole-Visible Spektrometresi : Ati-Unicam UV/ Vis Spectrometer UV2

^1H NMR Spektrometresi : Bruker- Spectrospin 250 MHz, Inova 500 Spec.

Mikrodalga reaktörü : CEM mikrodalga reaktör sistemi

5.2 Kullanılan Maddeler

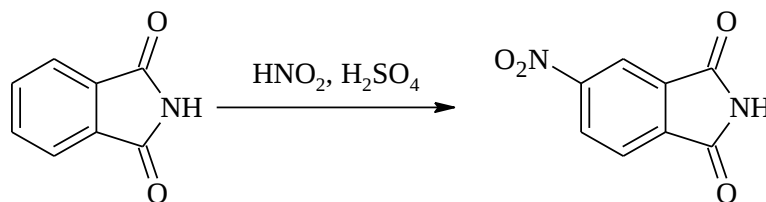
Sülfirik asit (H_2SO_4), dumanlı nitrik asit (HNO_3), ftalimid, % 32' lik amonyak, tiyonil klorür (SOCl_2), sodyum bikarbonat (NaHCO_3), potasyum karbonat (K_2CO_3), etanol, metanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), dimetilaminoethanol (DMAE), kloroform (CHCl_3), diklormetan (CH_2Cl_2), dietileter, etilasetat, çinko(II)asetat, kobalt(II) klorür, mn(II) klorür, tetrahidro furan (THF), aseton, 2-{[2(dimetilamino)etil]-metilamino} etanol, sodyum sülfat (Na_2SO_4), asetik asit ve metiliyodür (CH_3I).

6. DENEYSEL KISIM

6.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

6.1.1 4-Nitro ftalimid [29]

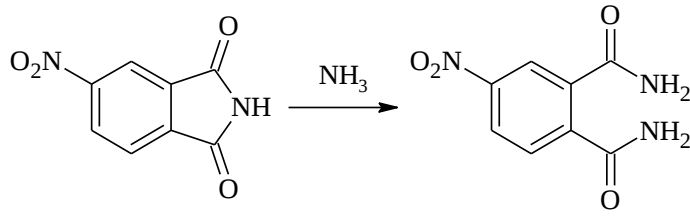
200 mL sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit karışımı hazırlanarak, buz banyosunda soğutulur. 40 g (0,272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 13 °C' yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içerisinde eklenir ve karıştırılır. ½ saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C' ye yükseltilir. Bu esnada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı 0 °C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suyun üzerine dökülür. Sarı renkli 4-nitroftalimid bu aşamada çöker. Çöken 4-nitroftalimid önce süzülür, daha sonra nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır. Oluşan çökelti yaklaşık 900 mL etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renğinde oluşan kristaller süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır ve vakumda 90 °C' de kurutulur (Şekil 4.1). Verim: 37,5 g (%74), E.N. 195 °C, C₈H₄ N₂O₄.



Şekil 6.1: 4-Nitro ftalimid sentezi [29]

6.1.2 4-Nitro ftalamid [29]

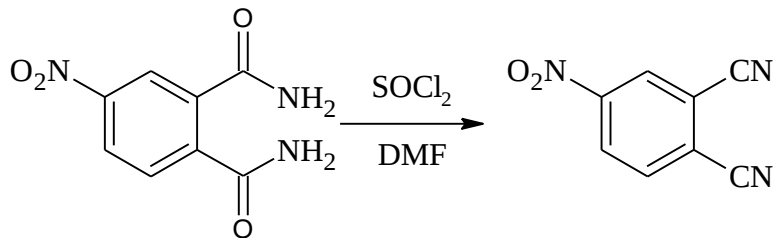
30 g 4-nitro ftalimid 168 mL %32' lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılır. Başlangıçta sarı renğinde olan 4-nitro ftalimidin rengi 4-nitro ftalamid oluştuğça beyaza döner. Beyaz rengin oluşmasıyla reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır. Bu sürenin sonunda karışım süzülür, nötralleşinceye kadar soğuk saf su ve THF ile yıkanır. Buradan reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır, bkz. Şekil 4.2). Verim: 24 g (%73), E.N. 197 °C, (C₈H₇ N₃O₄).



Şekil 6.2 : 4-Nitro ftalamid sentezi [29].

6.1.3 4-Nitro ftalonitril (1) [29]

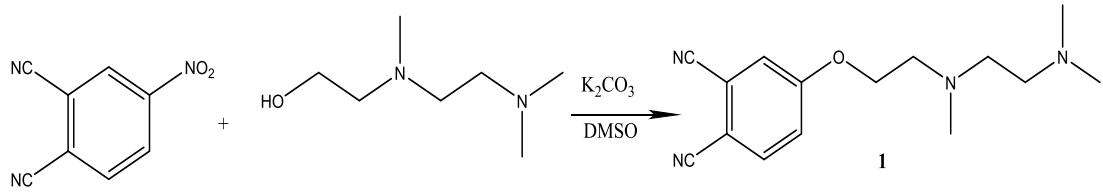
0 °C' ye soğutulmuş 70 mL susuz dimetil formamid (DMF) üzerine 7.3 mL tiyonil klorür (SOCl_2) iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve sistem azot atmosferi altında tutulur. Reaksiyonun gerçekleştiği balonun tepesine ekleme bittikten sonra kalsiyum klorür (CaCl_2) borusu takılır. Bu sırada renk sarıya döner. 10 g (0,048 mol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında reaksiyon karışımına eklenir. Karışım 1 saat süreyle buz banyosunda 0-5 °C arasında, daha sonra ise 2 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda reaksiyon yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Oluşan beyaz çökelti süzülür, önce saf suyla daha sonra 250 mL %5' lik sodyum bikarbonat (NaHCO_3) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkanır. 110-120 °C' de vakumda kurutulur. Verim: 7,4 g (% 90), E.N. 141 °C, $\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2$.



Şekil 6.3 : 4-Nitro ftalonitril sentezi [29].

6.1.4 (4-{[2(dimetilamino)ethyl]-metilamino}etoksi) ftalonitril

0,5 g (2,89 mmol) 4-nitro ftalonitril 7 mL kuru DMSO içerisinde azot atmosferi altında çözülür. 1,4 mL (8.67 mmol) 2-{[2(dimetilamino)etil]-metilamino}etanol ilave edilir. 10 dakikalık karışımın ardından 8 g (57.8 mmol) K_2CO_3 iki saat süre içerisinde porsiyonlar halinde eklenerek karıştırılmaya devam edilir. Reaksiyon 35 °C' de azot altında 6 gün sürer. Bu süre sonunda reaksiyon 50 mL buzlu suya dökülür ve 25 mL kloroform ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz sodyum sülfat (Na_2SO_4) üzerinden kurutulur. Solventi uçurulan madde yağimsı yapıda olup açık kahve rengindedir. Verim : 0,58 g (% 74).

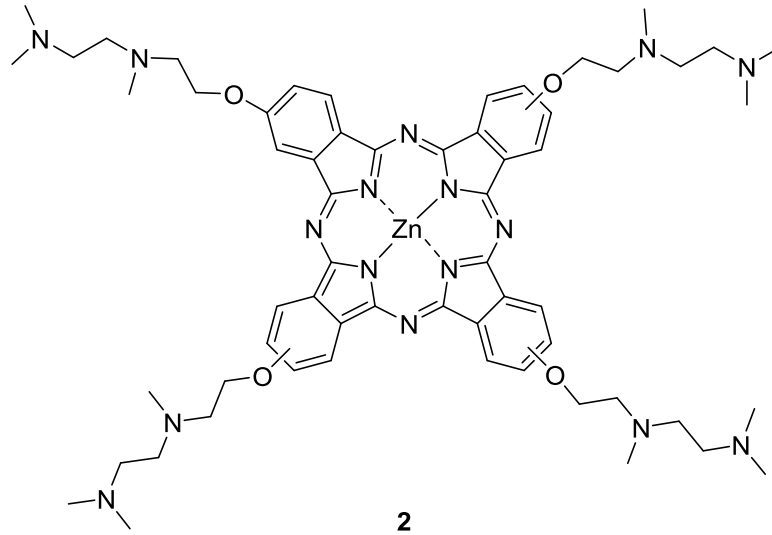


Şekil 6.4 : 4- {[2(dimetilamino)etil]-metilamino}etoksi ftalonitril sentezi (1).

6.1.5 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(- 4-{[2(dimetilamino)etil]

metilamino}etoksi) ftalosiyaniato çinko (II) (2)

0,1 g (4- {[2(dimetilamino)etil]-metilamino}etoksi) ftalonitril ve 0,017 g $Zn(CH_3COO)_2$ mikrodalga tüpü içerisine konur. Reaksiyon karışımına 0,5 mL 2-(dimetilamino) etanol eklenip azot gazı geçirilir. 140 °C’ de 3 dakika mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak reaksiyon tamamlanır. Daha sonra karışımın solventi uçurulur. Ürüne asetik asit çözeltisi (CH_3COOH pH=5) eklenerek, amin gruplarının protone edilmesi sağlanır ve ürün asidik çözelti fazına geçer. Daha sonra elde edilen bu faz çeşitli çözeltilerle (Et_2O , $AcOEt$, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$) yıkanır. Yıkama aşamasından sonra çözelti K_2CO_3 ile nötralleştirilir. Bu aşamada yeşil renkli madde çöker. Çöken madde su ile yıkanır ve kurutulur. Verim: 0,020 g (%18).

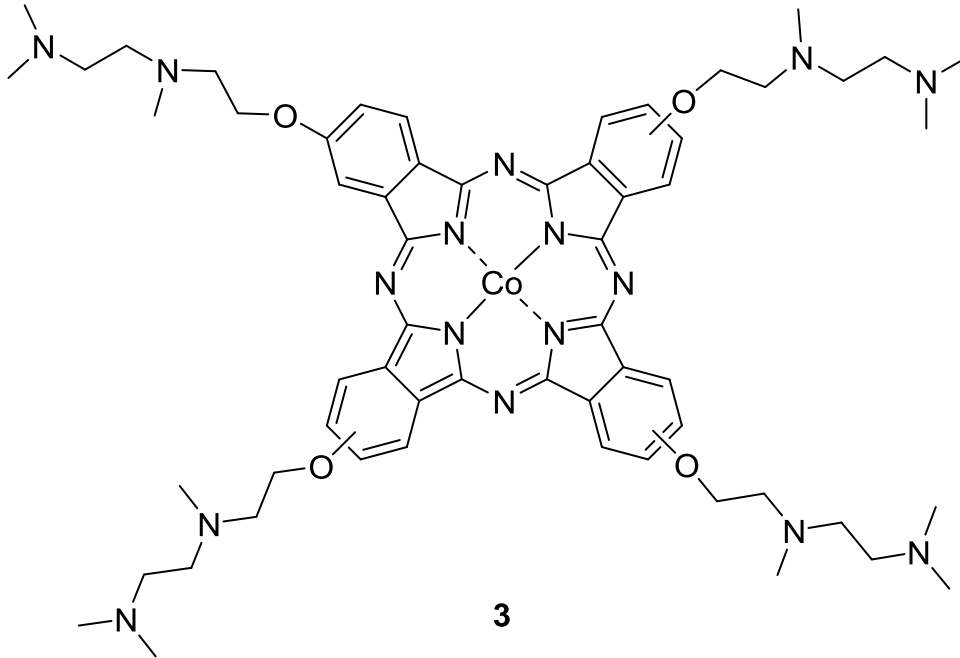


Şekil 6.5: Çinko (II) ftalosiyanın (2).

6.1.6 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(- 4-{[2(dimetilamino)etil]

metilamino}etoksi) ftalosiyanimato kobalt(II) (3)

0,1 g (4-{[2(dimetilamino)etil]-metilamino}etoksi) ftalonitril ve 0,016 g CoCl_2 mikrodalga tüpü içerisine konur. Reaksiyon karışımına 0,5 mL 2-(dimetilamino) etanol eklenip azot gazı geçirilir. 140 °C' de 3 dakika mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak reaksiyon gerçekleşir. Daha sonra karışımın solventi uçurulur. Ürüne asetik asit çözeltisi (CH_3COOH pH=5) eklenerek, amin gruplarının protone edilmesi sağlanır ve ürün asidik çözelti fazına geçer. Daha sonra elde edilen bu faz çeşitli çözeltilerle (Et_2O , AcOEt , CH_2Cl_2 , CHCl_3) yıkanır. Yıkama aşamasından sonra çözelti K_2CO_3 ile nötralleştirilir. Bu aşamada yeşil-mavi renkli madde çöker. Çöken madde alınıp su ile yıkanır ve kurutulur. Verim 0,015 g (%15).



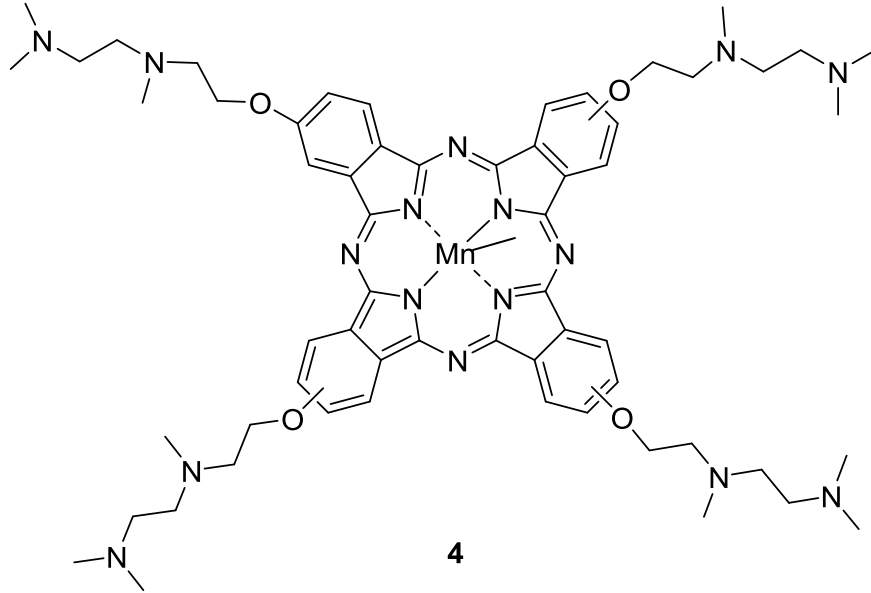
Şekil 6.6: Kobalt(II) ftalosiyanimato (3).

6.1.7 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(-4-{[2(dimetilamino)etil]

metilamino}etoksi) ftalosiyanimato mangan (III) (4)

0,1 g (4-{[2(dimetilamino)etil]-metilamino}etoksi) ftalonitril (1) ve 0,012 g MnCl_2 mikrodalga tüpü içerisine konur. Reaksiyon karışımına 0,5 mL 2-(dimetilamino) etanol eklenip azot gazı geçirilir. 140 °C' de 3 dakika mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak reaksiyon gerçekleşir. Daha sonra karışımın solventi uçurulur. Ürüne asetik asit çözeltisi (CH_3COOH pH=5) eklenerek, amin gruplarının protone edilmesi sağlanır ve bu yöntemle asidik çözelti içerisinde çözünür. Daha sonra elde edilen bu

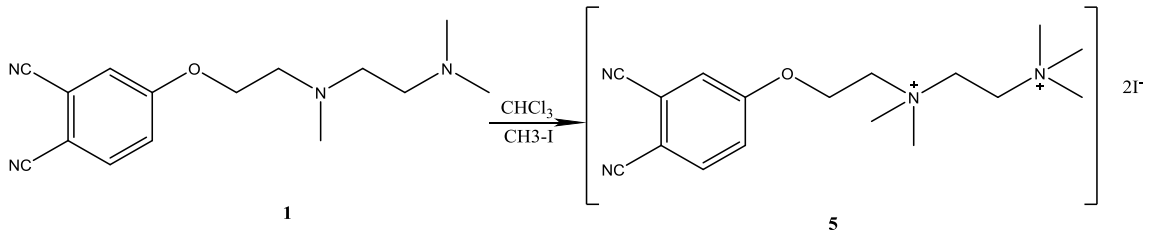
faz çeşitli çözeltilerle (Et_2O , AcOEt , CH_2Cl_2 , CHCl_3) yıkanır. Yıkama aşamasından sonra çözelti K_2CO_3 ile nötralleştirilir. Bu aşamada kahverengi madde çöker. Çöken madde su ile yıkanır ve kuruulur. Verim 0,018 g (%17).



Şekil 6.7: Mangane (III) ftalosiyenin (4).

6.1.8 4-[[2(trimetilamino)etil]-dimetilamino]etoksiftalonitril iyodür (5)

0,1 g 2-[[2(dimetilamino)etil]-metilamino]etanol (1), 4 mL kloroform içerisinde 1 mL metiliyodür eklenerek 12 saatte, oda sıcaklığında ve karanlık ortamda reaksiyon gerçekleştirilir. Çöken maddeler santrifüj ile toplanır ve kloroform ile yıkanıp kurutulur. Verim 0,1 g (%90).

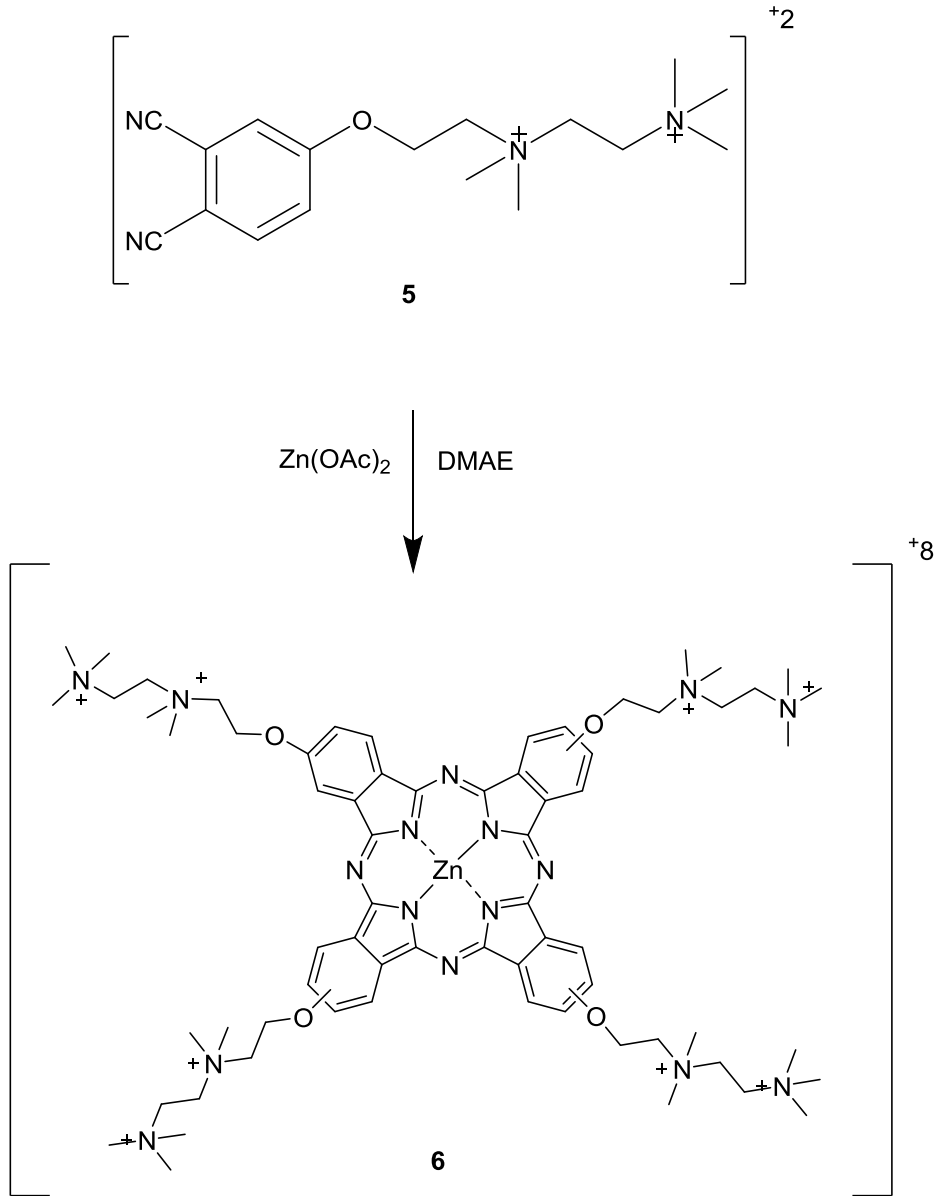


Şekil 6.8 : Kuaternize 4-[[2(dimetilamino)etil]-dimetilamino]etoksi ftalonitril sentezi (5).

6.1.9 2, 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(2-{[2(trimetilamino)etil]

dimetilamino}etoksi)ftalosiyaniatokobalt(II) iyodür (6)

0,1 g kuaternize 2-{[2(dimetilamino)etil]-metilamino}etanol (5) ve 0,017 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mikrodalga tüpü içerisine konur. Reaksiyon karışımına 0,5 mL 2-(dimetilamino)etanol eklenip azot gazı geçirilir. 140 °C' de 3 dakika mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak reaksiyon gerçekleştirilir. Çöken madde kloroform ve aseton ile yıkanır ve kurutulur (Şekil 6.9).

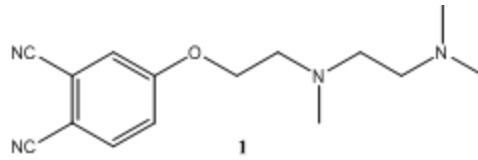


Şekil 6.9: Kuaternize çinko (II) ftalosiyanın sentezi (6).

7. SONUÇLAR VE YORUMLAR

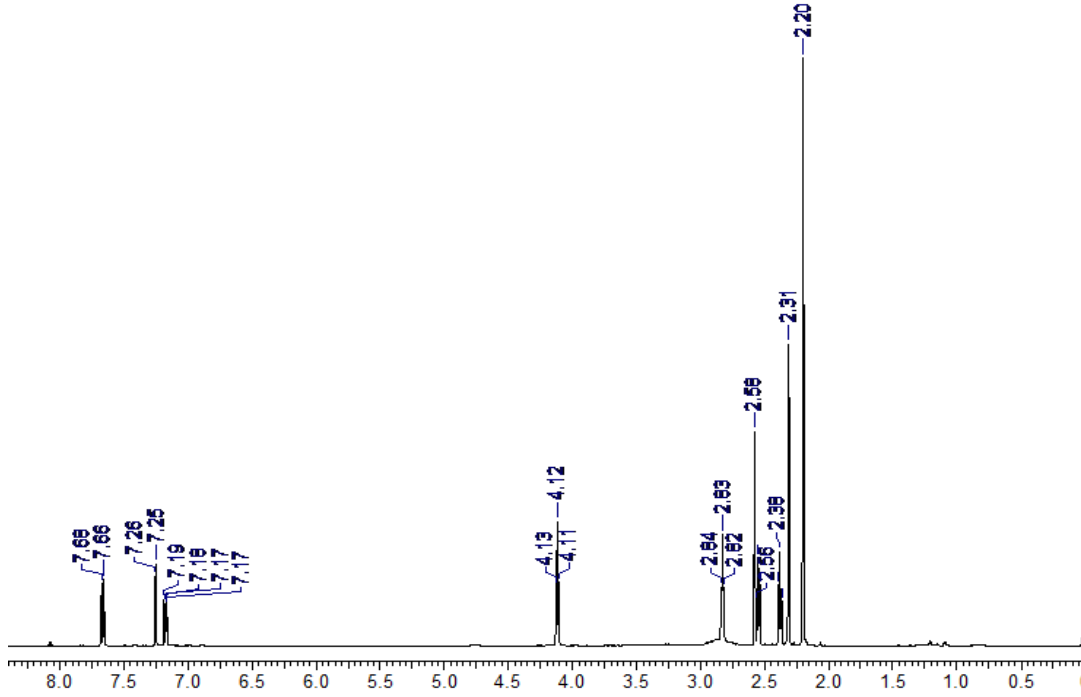
Bu çalışmada, periferik konumda dört adet 2-{{2(dimetilamino)etil}-metilamino}etoksi grubu içeren metali ftalosiyanın (ZnPc, CoPc ve MnPc) sentezi ve kuaternize edilmiş suda çözünür çinko ftalosiyanın elde edilmesi ve sentezlenen maddelerin spektroskopik olarak karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında yeni bir ftalonitril türevi sentezlenmiştir. 4-{{2(dimetilamino)etil}-metilamino}etoksi ftalonitril (**1**), 4-nitro ftalonitrilin 35 °C’de azot atmosferi altında DMSO içerisinde 2-{{2-(dimetilamino)etil}-metilamino}etanol ile susuz K₂CO₃ varlığında nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. 6 gün süren reaksiyon buzlu suya dökülür ve kloroform ile ekstraksiyon yapıldıktan sonra organik faz sodyum sülfat (Na₂SO₄) üzerinden kurutulur. %74 verimle açık kahve renginde ftalonitril türevi (**1**) elde edilir (şekil 7.1).



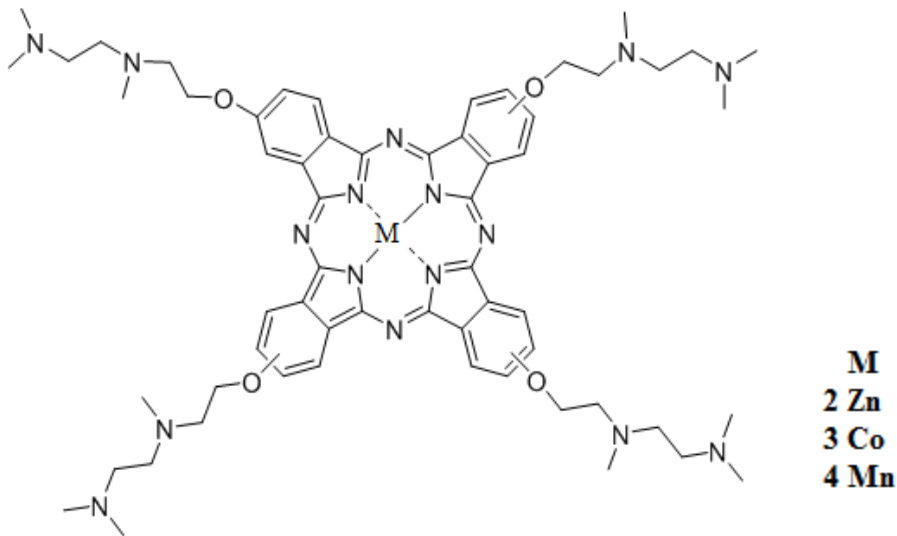
Şekil 7.1: 4-{{2(dimetilamino)etil}-metilamino}etoksi ftalonitril

Sentezlenen dinitril türevinin (**1**) IR spektrumunda 2230 cm⁻¹’de C≡N gruplarına ait gerilme titreşimleri, 2945-2770 cm⁻¹ aralığında alifatik C-H gerilme titreşimleri ve 1258 cm⁻¹’de de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. **1** bileşiğinin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar 7.68-7.17 ppm arasında, -CH₂-O-Ar grubundaki protonlar 4.12 ppm’de, -CH₂-N-grubundaki alifatik protonlar 2.38, 2.55 ve 2.83 ppm’de, CH₃ (6H) grubundaki protonlar 2.31 ppm de ve CH₃ (3H) grubundaki protonlar 2.20 ppm’de yapıyı destekleyecek şekilde gözlenmiştir (Şekil 7.2).



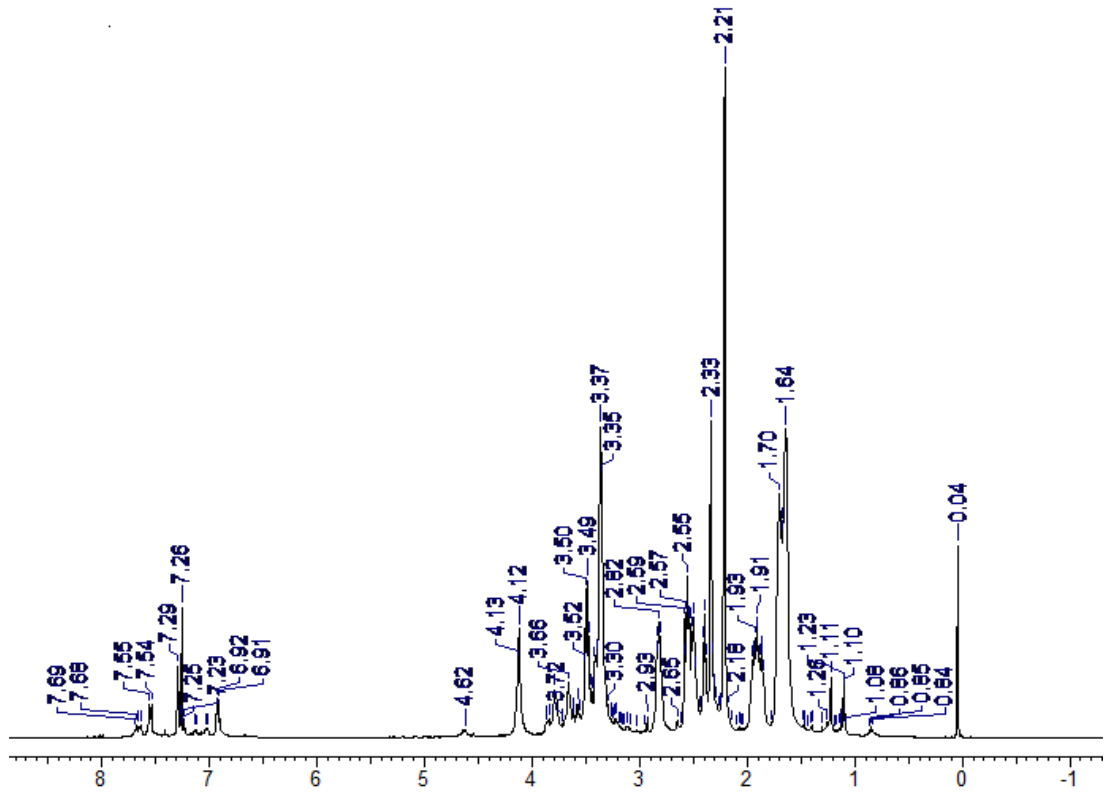
Şekil 7.2: 1 numaralı bileşğin ^1H NMR spektrumu.

Çalışmanın ikinci kısmında ise ftalonitrilden **(1)** tetra süstitüe metalli ftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalonitrilin **(1)** uygun metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 ve MnCl_2) ile DMAE varlığında mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak $140\text{ }^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferi altında reaksiyonu gerçekleştirilir. Elde edilen ürün asetik asit ile muamale edilerek amin grupları protone edilir ve farklı çözücülerle (Et_2O , AcOEt , CH_2Cl_2 , CHCl_3) yıkanır ve sonrasında çözelti K_2CO_3 ile nötrleştirilerek hedeflenen ZnPc **(2)**, CoPc **(3)** ve MnPc **(4)** elde edilir (Şekil 7.3).



Şekil 7.3: Metalli ftalosiyanimler.

Çinko ftalosiyenin (**2**) bileşiğinin IR spektrumunda 2930 ve 2857 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 350 nm’de B bandına, 678 nm’de ise Q bandına ait pikler gözlenmiştir. Çinko ftalosiyenin bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda ise aromatik protonlar 7.55-6.91 ppm aralığında, CH_3 (24H) grubundaki protonlar 2.21 ppm ve CH_3 (12H) gruplarındaki protonlar 2.33 ppm’ de gözlenmiştir. $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ar}$ grubundaki protonlar 4.12 ppm’de, $-\text{CH}_2-\text{N}$ grubundaki protonlar sırasıyla 2.55 ve 3.49 ppm’de gözlenmiştir. Ayrıca $-\text{O}-\text{CH}_2$ protonlar ise 4.12 ppm’de gözlenmiştir (Şekil 7.4).

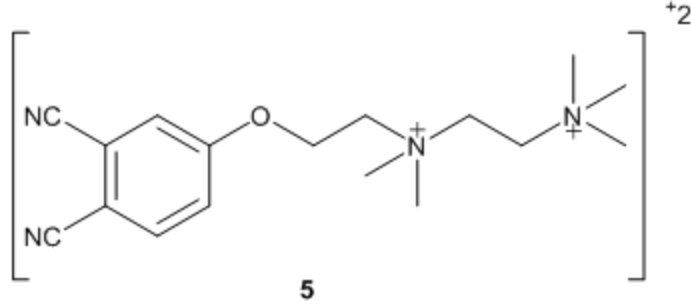


Şekil 7.4: 2 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu.

Kobalt ftalosiyenin (**3**) bileşiğinin IR spektrumunda 2931 ve 2866 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin CCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 331 nm’de B bandına, 677 nm’de ise Q bandına ait pikler gözlenmiştir. Mangan ftalosiyenin (**4**) bileşiğinin IR spektrumunda 2938 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda sırasıyla 370, 502 736 nm’de uygun absorpsiyon pikleri gözlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü kısmında sentezlenen 4-[[2(dimetilamino)etil] metilamino}etoksi ftalonitril (**1**) kloroform içerisinde metil iyodürün aşırısı ile karanlıkta oda

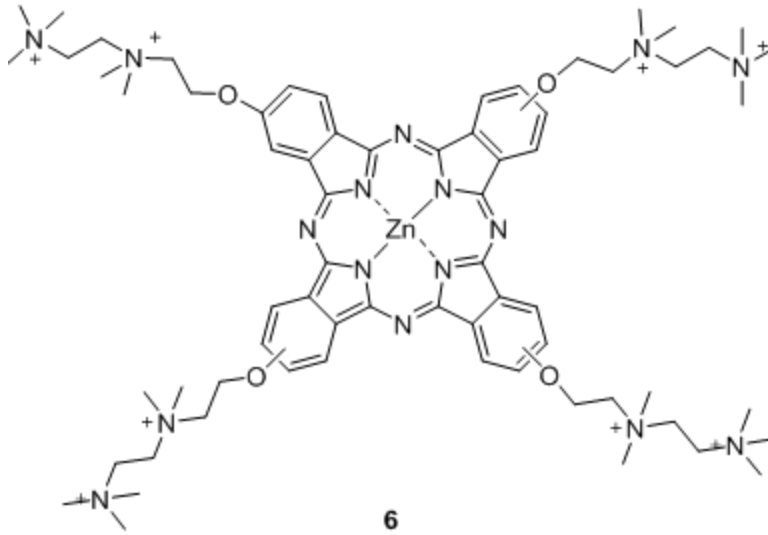
sıcaklığında 12 saat karıştırılarak amin grupları kuaternize edilerek suda çözünür hale getirilmiştir. Bu aşamadan sonra çöken maddeler santrifüj ile toplanıp ve kloroform ile yıkanarak kurutulmuştur. kuaternize 4-{{2(trimetilamino)etil} dimetilamino}etoksi ftalonitril (**5**) elde edilmiştir (Şekil 7.5).



Şekil 7.5 : Kuaternize ftalonitril türevi (5).

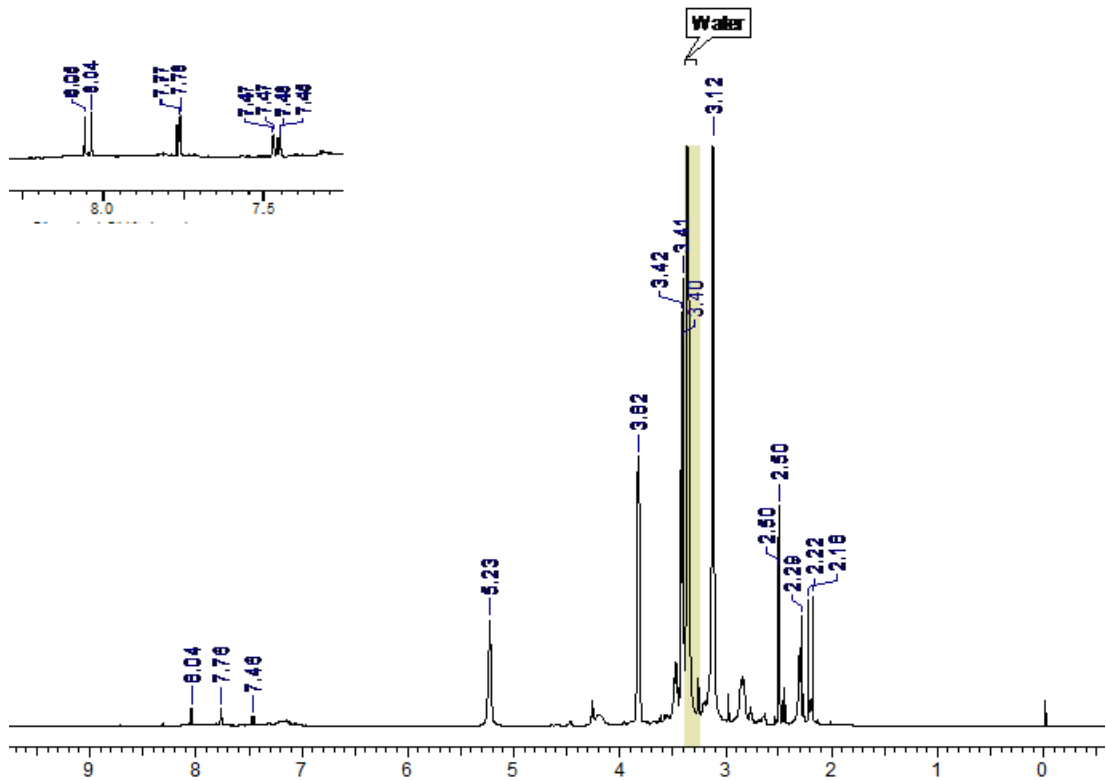
Kuaternize ftalonitril türevi (**5**) bileşiğinin IR spektrumunda 2234 cm^{-1} ' de $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait gerilme titreşimleri, 3085 cm^{-1} de aromatik C-H ve 2900 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

Çalışmada son olarak kuaternize ligand (**5**), dimetilaminoetanol varlığında $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak 140°C 'de azot atmosferi altında reaksiyonu gerçekleştirilerek kuaternize çinko ftalosiyenin (**6**) elde edilmiştir (Şekil 7.6). Elde edilen QZnPc su, DMF, DMSO ve etanolde çözünmektedir.



Şekil 7.6 : Kuaternize Zn ftalosiyenin (6).

Kuaternize ZnPc (**6**) bileşiğinin IR spektrumunda 2953 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin d-DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlar 8.04-7.46 ppm aralığında, N-CH₃ (36H) gruplarındaki protonlar 3.17 ppm ve N-CH₃ (12H) gruplarındaki protonlar 3.26 ppm de gözlenmiştir. -CH₂-O-Ar grubundaki protonlar 5.23 ppm' de, -CH₂-N- grubundaki alifatik protonlar sırasıyla 3.41 ve 3.82 ppm de ve -O-CH₂ deki protonlar 5.23 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 7.7). Bu bileşiğin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda B ve Q bandları sırasıyla 299 ve 683 nm'de uygun absorpsiyon pikleri gözlenmiştir.



Şekil 7.7 : 6 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu.

KAYNAKLAR

- [1] **Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E and Thomas, A.L. (ICI),** (1929). Scottish Dyes, *United Kingdom Patent*, No: GB322169.
- [2] **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, *Journal of the Chemical Society Perkin Trans. I*, 2453-2458.
- [3] **Sugimori, T., Okamoto, S., Kotoh, N., Handa, M., Kasuga K.,** (2000). Phthalocyanine Obtained from Phthalocyanines with Phenyl Derivatives: A New Method for the Synthesis of the Phthalonitriles by Use of Suzuki-Coupling Reaction, *Chemistry Letters*, **10**, 1200-1201.
- [4] **Kobayashi, N., Muranaka, A.,** (2000). A Mutually Perpendicular Phthalocyanine Pentamer Obtained by a One-Step Reaction, *Chemical Communications*, **19**, 1855-1856.
- [5] **Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P.** (1993). Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. 3, VCH, Weinheim.
- [6] **Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P.** (1996). Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. 4, VCH, Weinheim.
- [7] **Boyle, R.W., Leznoff, C.C., Van Lier, J.E.,** (1993). Biological-Activities of Phthalocyanines.16.Tetrahydroxy- and Tetraalkylhydroxy Zinc Phthalocyanines - Effect of Alkyl Chain-Length on Invitro and Invivo Photodynamic Activities, *Br. J. Cancer*, **67**, 1177-1181.
- [8] **Hanack, M., Lang, M.,** (1994). Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds, *Adv. Mater.*, **6**, 819-833.
- [9] **Kudrevich, S., Brasseur, N., LaMadeleine, C., Gilbert, S., Van Lier, J.E.,** (1997). Synthesis and Photodynamic Activities of Novel Trisulfonated Zinc Phthalocyanine Derivatives, *J. Med. Chem.*, **40**, 3897-3904.
- [10] **Ali, H., Van Lier, J.E.,** (1999). Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, **99**, 2379-2450.
- [11] **Liu, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., Vicente, M.G.H.,** 2005. Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, **48**, 1033-1041.
- [12] **Schlettwein, D., Wöhrle, D., Jaeger, N.I.,** (1989). Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrazinotetraazaporphyrins, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2882-2886.

- [13] **Dogo, S., Germain, J.P., Maleysson, C., Pauly, A.,** (1992). Interaction Of NO₂ with Copper Phthalocyanine Thin-Films .2. Application to Gas Sensing, *Thin Solid Films*, **219**, 251-256.
- [14] **Simon, J. ve Sirlin, C.,** (1989). Mesomorphic Molecular Materials for Electronics, Optoelectronics, Iono-Electronics - Octaalkyl-Phthalocyanine Derivatives, *Pure Apply Chem.*, **61**, 1625-1629.
- [15] **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.
- [16] **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.
- [17] **Lever, A.B.P., Hempstead, M.R., Leznoff, C.C., Liu, W., Melnik, M., Nevin, W.A., et. al,** (1986). Recent Studies in Phthalocyanine Chemistry, *Pure Apply Chem.*, **58**, 1467-1476.
- [18] **Moser, F.H.,** (1983). The Phthalocyanines, Properties. CRC. Boca Raton, Florida, pp. 1-20.
- [19] **De Diesbach, H. and Von der Weid, E.,** (1927). Quelques Sels Complexes des o- dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, **10**, 886-888.
- [20] **Linstead, R.P.,** (1934). Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1016-1017.
- [21] **Linstead, R.P. and Lowe, A.R.,** 1934. Phthalocyanines V. The Molucular Weight of Magnesium Phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1031-1033.
- [22] **Robertson, J.M.,** 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *Journal of the Chemical Society*, **29**, 615-621.
- [23] **Clarkson, G.J., McKeown, N.B., Treacher, K.E.,** 1995. Synthesis and Characterization of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains - Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *Journal of the Chemical Society Perkin Trans 1*, **14**, 1817-1823.
- [24] **Stillman, M.J., Nyokong, T.,** (1989). in *Phthalocyanines: Properties and Applicatians*, eds. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, VCH Publishers, New York, Vol.1.
- [25] **Huang, T.H., Reickhoff K.E. and Voight, E.M.,** (1982). Shpol'skii Effect and Vibronic Spectra of the Phthalocyanines, *Journal of Chemical Physics*, **77**, 3424.
- [26] **Kroenke, W.J., and Kenney, M.E.,** (1964). The Infrared Spectra of Some Tin and Lead Phthalocyanines, *Inoranic. Chemistry*, **3(5)**, 696-698.
- [27] **Tau, P. and Nyokong, T.,** (2006). Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium(IV) Complexes Tetra-

Substituted at the A and B Positions with Arylthia Groups, *Dalton Trans.*, **37**, 4482-4490.

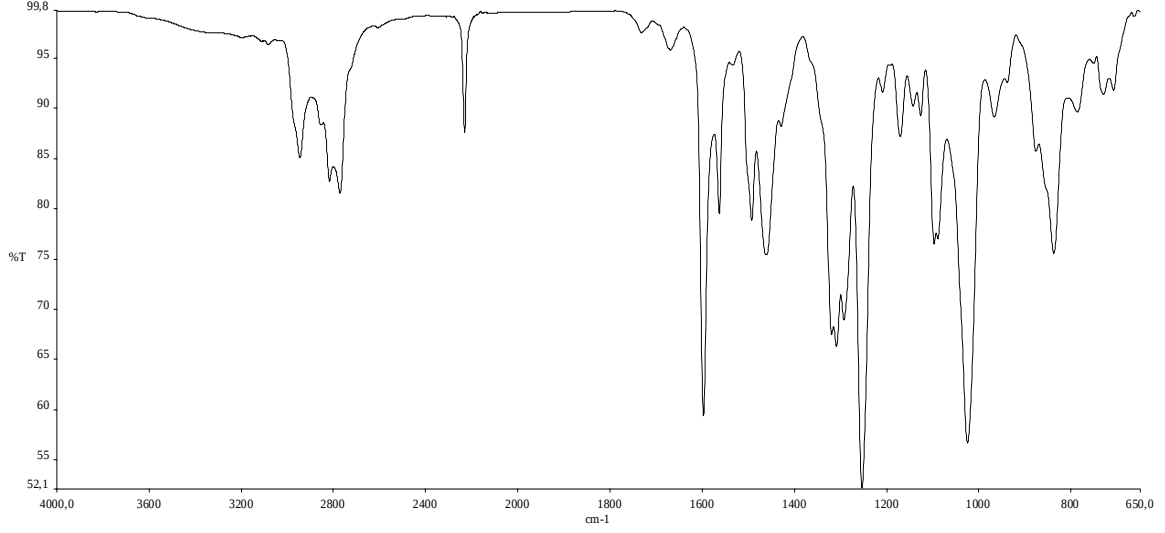
- [28] **McKeown, N.B.**, (1998). Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.
- [28] **Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. ve Bekaroglu Ö.**, (1996), "Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors", *Application Organometallic Chemistry*, **10**, 557-577.
- [29] **Thomas, A.L.**, (1990). Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton, Florida.
- [30] **Maiman, T.H.**, (1960). Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, **187**, 493-494.
- [31] **Thomas, A. L.**, (1990). Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton., Florida.
- [32] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.**, (1988). Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, **27**, 1287-1291.
- [33] **Baumgartner, R., Krammer, B., Pottier, R., Stepp, H.**, (2006). Photodynamic Therapy with Al_a, RSC Publishing.
- [34] **Durmuş M., T.Nyokong**, (2007). Photochemical & Photobiological Science, **6**, 659-668
- [35] **Niedre M., Petterson M. S. ve Wilson B. C.**, (2002). Photochemistry and Photobiology, **75**, 382.
- [36] **Kořinek M., Dědic R., Svoboda A., Hála J.**, (2004). *Journal of Fluorescence*, **14**: 71.
- [37] **Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A.**, (1992). Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publ.
- [38] **Leznoff, C.C., Hall, T.W.**, (1982). The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Letters*, **23**, 3023-3026
- [39] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, (1989). Phthalocyanines Properties and Applications, **Vol 1**, VCH, Weinheim.
- [40] **Eberhardt, W., Hanack, M.**, (1997). Synthesis 95.
- [41] **Leznoff, C.C. , Marcuccio, S.M. , Greenberg, S. , Lever, A.B.P. , Tomer, K.B.**, (1985). *Canadian Journal of Chemistry*, **63**, 623.
- [42] **Nyokong, T.**, (2007) .Coord. Chem. Rev. **251**, 1707.
- [43] **Gursoy S, Cihan A, Koçak MB, Bekaroglu O.**, (2001). Monatsh Chem; **132**:813e9.
- [44] **Musluoğlu E, Ahsen V, Gül A, Bekaroğlu O .**, (1991). Chem Ber; **124**:2531e6.
- [45] **Bıyıkhoğlu, Z. Ve Kantekin, H.**, (2011). Synthesis and spectroscopic properties of a series of octacationic water-soluble phthalocyanines, *Synthetic Metal*, **161**, 943-948

- [46] **Flippis, M.P.D., Fantetti, L. Ve Roncucci, G.,** (2000). Synthesis of a new water-soluble octa-cationic phthalocyanine derivative for PDT, *Tetrahedron Letters*, **41**, 9143-9147
- [47] **Bayır, Z.,** (2005). Synthesis and characterization of novel soluble octa-cationic phthalocyanines, *Dyes and Pigments.*, **65**, 235-242
- [48] **Kantekin, H., Durmuş, M. ve Bıyıkhoğlu, Z.,** (2011). Tetra-2-[2-(dimethylamino)ethoxy]ethoxy substituted zinc phthalocyanines and their quaternized analogues: Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **222**, 87– 96.
- [49] **Esenpınar, A.A., Ozkaya, A.R. ve Bulut, M.,** (2009). Synthesis and characterization of new water-soluble free-base and metallo phthalocyanines with four cinnamic acid or sodium cinnamates moieties, *Polyhedron*, **28**, 3129–3137.
- [50] **Durmuş, M., Ayhan, M.M., Gurek, A.G. ve Ahsen, V.,** (2008). Peripherally alpha(a)-substituted novel phthalocyanines, *Dyes and Pigments.*, **77**, 570–577.
- [51] **Engelkamp, H. ve Nolte, R.J.M.,** (2000). Molecular materials based an crown ether functionalized phthalocyanines, *Journal of Porphyrines and Phthalocyanines*, **4**, 454–459.
- [52] **Karaoğlu, H.P., Koca, A. ve Koçak, M.B.,** (2012). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical characterization of novel soluble phthalocyanines bearing chloro and quaternizable bulky substituents on peripheral positions, *Dyes and Pigments*, **92**, 1005e1017

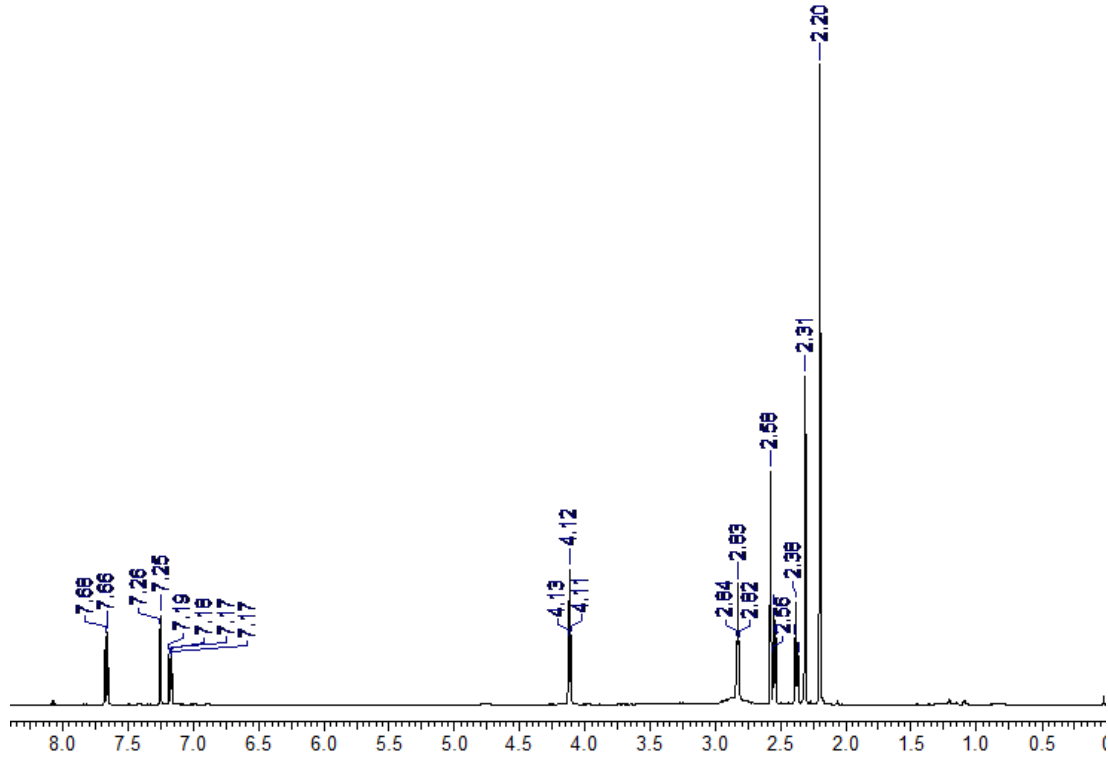
EKLER

EK A: Spektrumlar

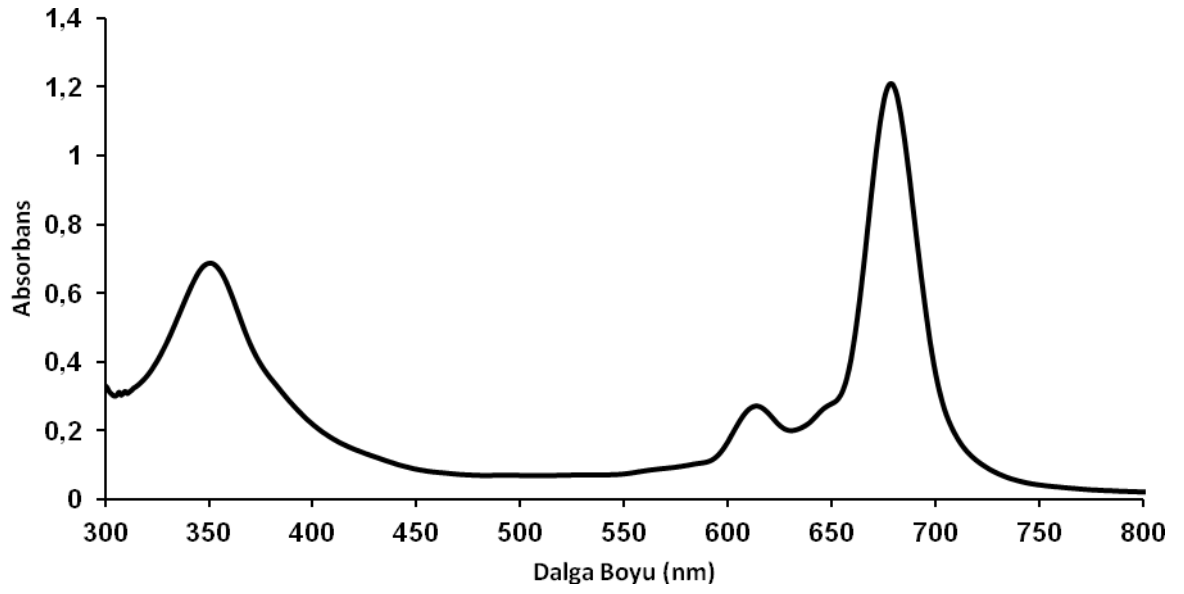
EK A



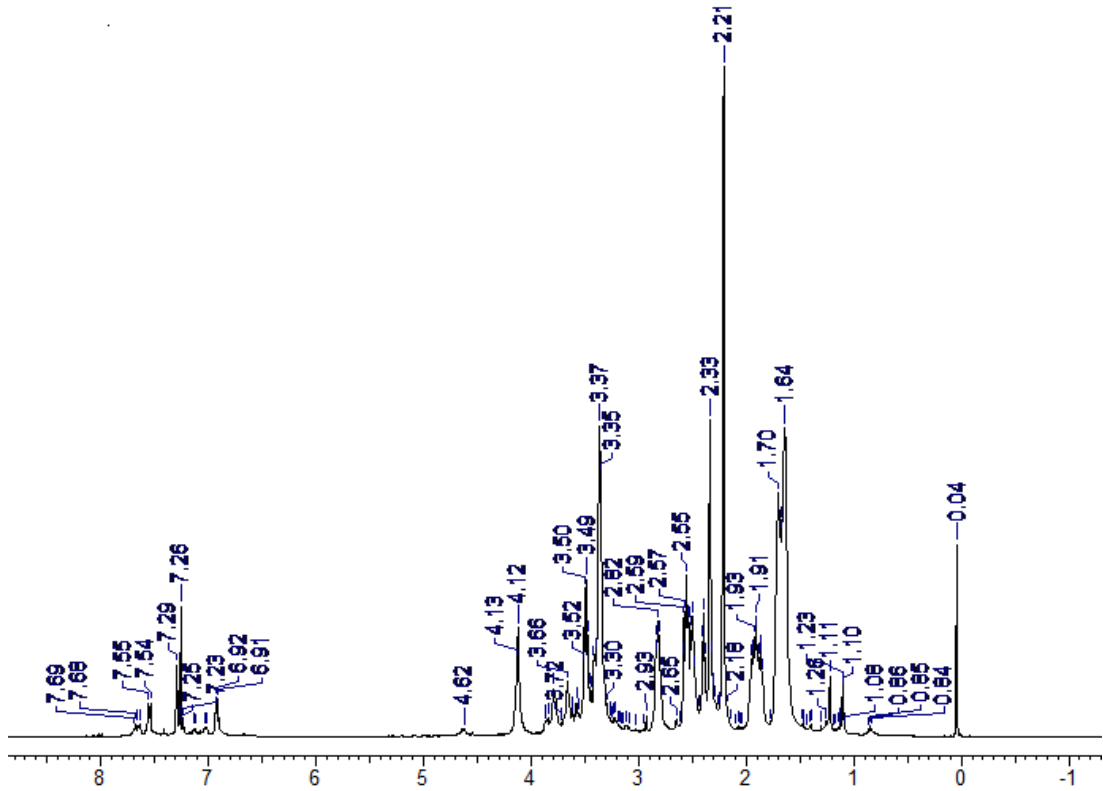
Şekil A.1: 1 numaralı bileşiğin IR spektrumu



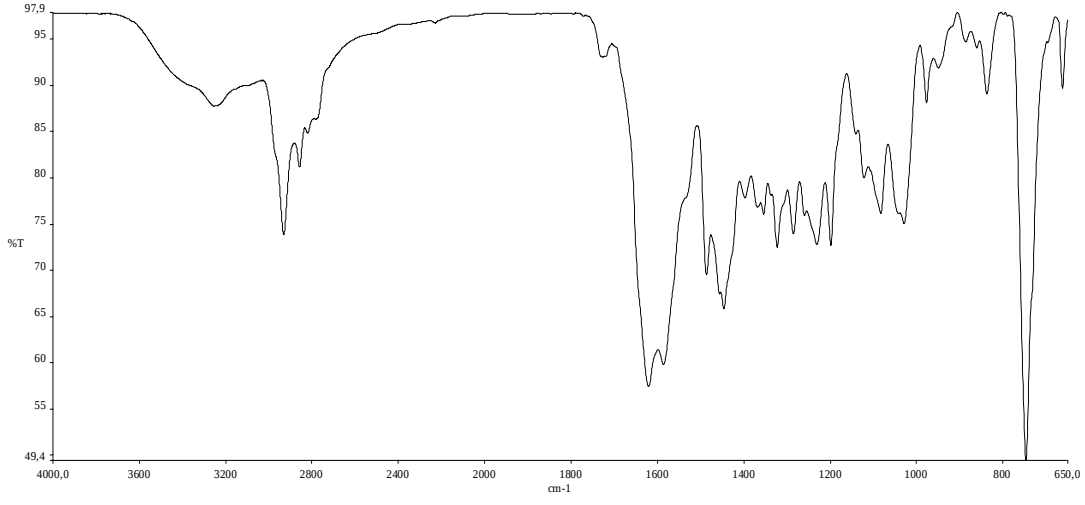
Şekil A.2 : 1 numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu



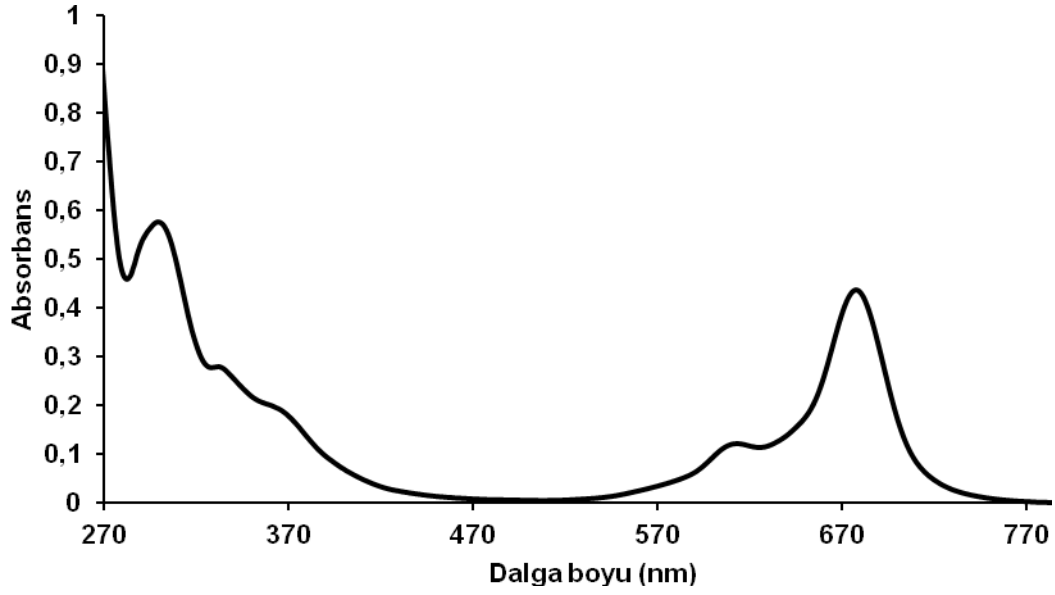
Şekil A.3 : 2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



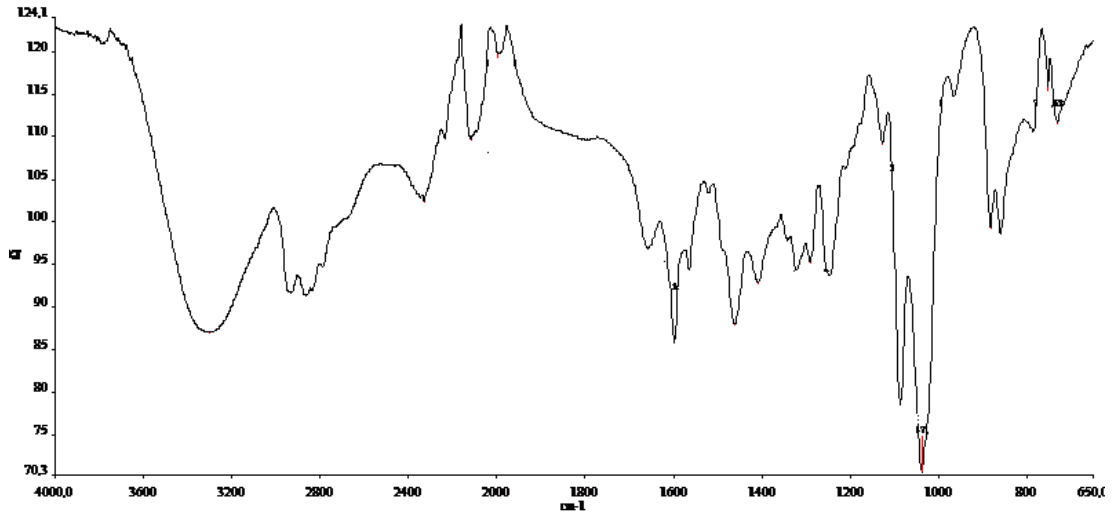
Şekil A.4 : 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



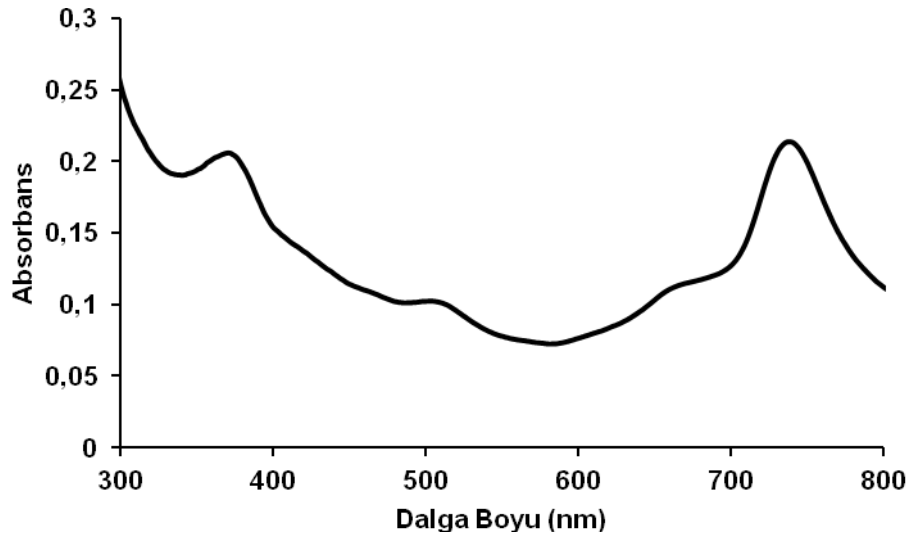
Şekil A.5 : 2 bileşiğinin IR spektrumu



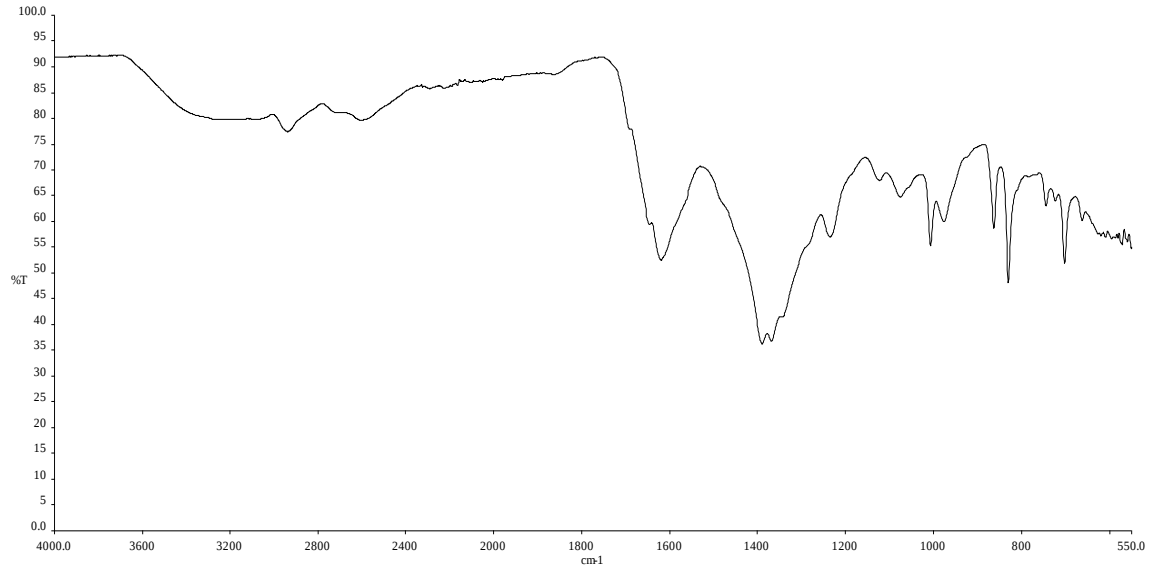
Şekil A.6 : 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



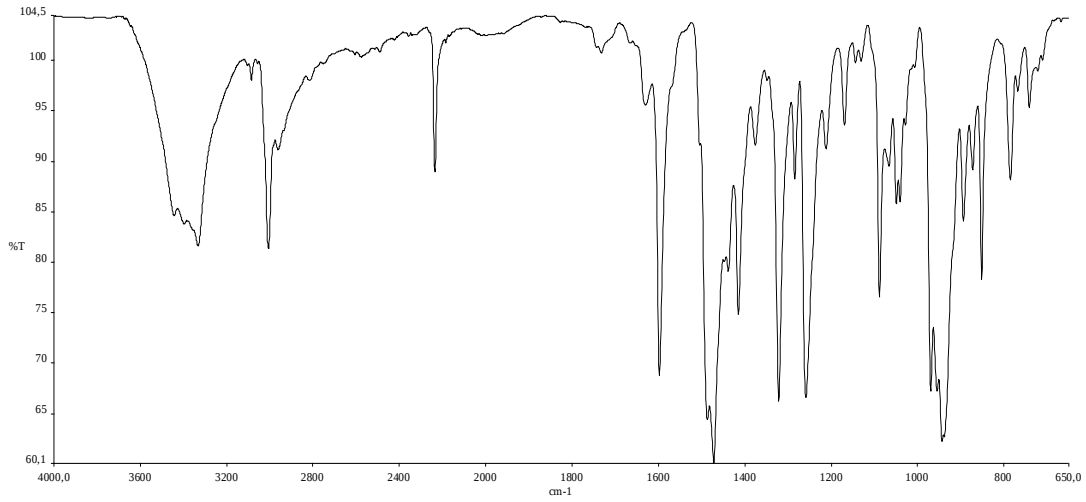
Şekil A.7 : 3 bileşiğinin IR spektrumu



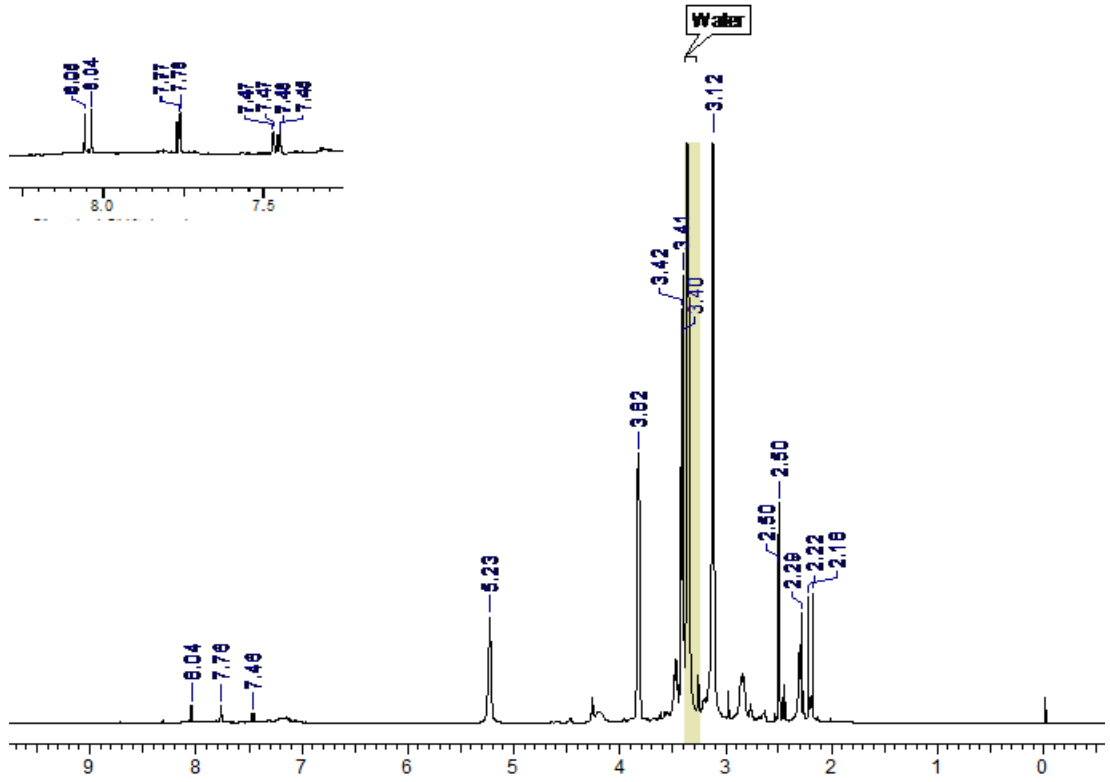
Şekil A.8 : 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



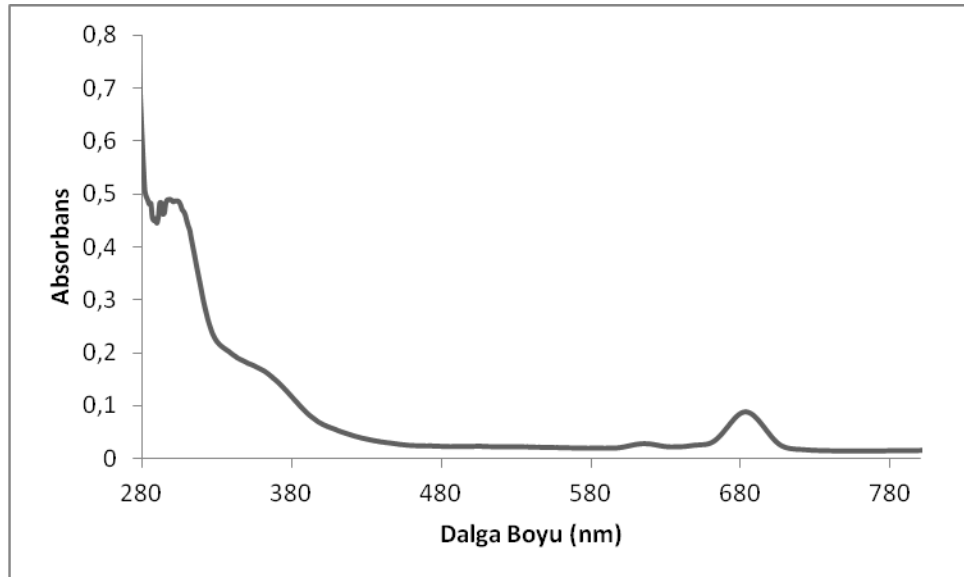
Şekil A.9 : 4 bileşiğinin IR spektrumu



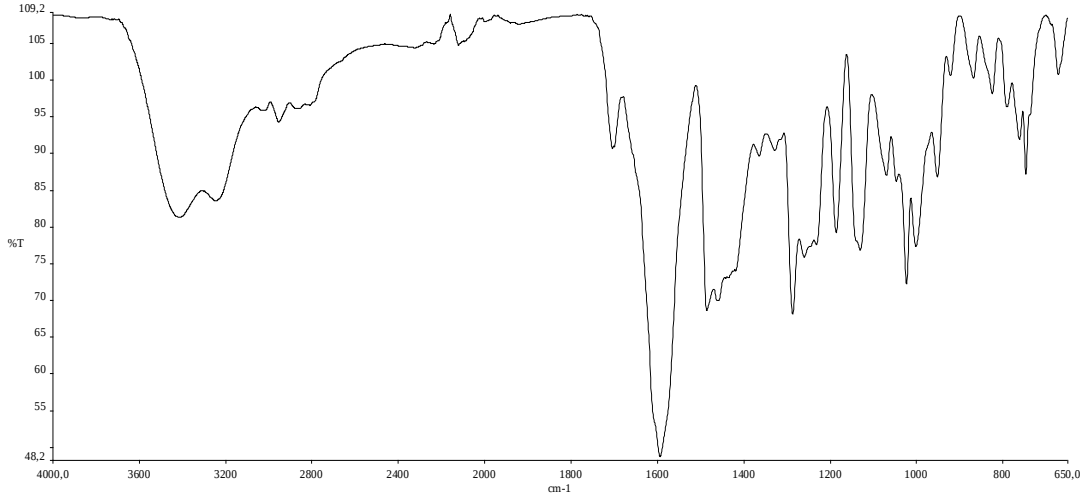
Şekil A.10 : 5 numaralı bileşiğin IR spktrumu



Şekil A.11 : 6 numaralı bileşiğin NMR spektrumu



Şekil A.12 : 6 numaralı bileşiğin UV-Vis spektrumu



Şekil A.13 : 6 numaralı bileşğin IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı: Hilal Zengin

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul 22.04.1986

Lisans: Boğaziçi Üniversitesi (Kimya Öğretmenliği)

TEZDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR

▪ ‘Microwave Assisted Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines’ başlıklı tez konusu IUPAC 2013 - 44th World Chemistry Congress / 2013’ de poster sunumu için kabul almıştır.