

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FONKSİYONEL GRUPLAR İÇEREN
FTALOSİYANİNLERİN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Serdar SÜRGÜN**

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYA

HAZİRAN 2008

**FONKSİYONEL GRUPLAR İÇEREN
FTALOSİYANİNLERİN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Serdar SÜRGÜN
(509061220)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2008**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ahmet GÜL (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)**

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

Çalışmamın başından itibaren bana her türlü yardım ve desteği sağlayıp yol gösteren değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a;

Gerek tez çalışmalarımda gerekse öğrencilik hayatımda bana yardımcı olan ve her türlü imkânı sağlayan değerli hocam Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL' e,

Çalışmalarım sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK, Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR, Prof. Dr. Ali CİHAN, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Yrd. Doç. Dr. Hatice Akın DİNÇER, Araş. Gör. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Araş. Gör. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. H. Yasemin YENİLMEZ AKKURT, Araş. Gör. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Mert A. SEVİM, Araş. Gör. Şennur ÖKSÜZ, Araş. Gör. Armağan ATSAY ve Uzman Barbaros AKKURT ' a

Çalışmam süresince her an yanımda bulunup değerli zamanını benim için harcıyıp ilgi ve alakasını esirgemeyen Araştırma Görevlileri Sayın Mukaddes SELÇUKOĞLU ÖZÇEŞMECİ ve Yasin ARSLANOĞLU' na;

Bugünlere gelmemi borçlu olduğum kıymetli aileme sonsuz teşekkürler.

HAZİRAN 2008

Serdar SÜRGÜN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Ftalosiyaninler' in Tarihsel Gelişimi	2
2.2 Ftalosiyaninler' in Yapısı	2
2.3 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.4 Ftalosiyaninlerin Elektronik Spektrumları	5
2.4.1 Ftalosiyaninlerin UV/VIS Spektrumları	5
2.4.2 IR spektrumları	6
2.4.3 ¹ H NMR spektrumları	7
2.5 Ftalosiyaninlerin Çözünürlüğü	7
2.6 Ftalosiyaninlerde Agregasyon	9
2.7 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metotları ve Saflaştırılmaları	10
2.7.1 Genel Sentez Metotları	10
2.7.2 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılmaları	16
2.7.3 Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması	16
2.8 Ftalosiyaninlerin Başlıca Uygulama Alanları	17
2.8.1 Boyar Madde Ve Pigment	17
2.8.2 Sensör Yapımı	17
2.8.3 Nonlineer Optik Cihazlar (NLO)	18
2.8.4 Optik Veri Depolama	18
2.8.5 Katalizör	19
2.8.6 Sıvı Kristal	19
2.8.7 Moleküler Yarıiletken	20
2.8.8 Fotodinamik Terapi (PDT)	21
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	22
4. KULLANILAN ALET VE MADDELER	31
4.1 Kullanılan Maddeler	31
4.2 Kullanılan Aletler	31

5. DENEYSEL KISIM	32
5.1 4-Nitro ftimid	32
5.2 4-Nitro ftalamid	32
5.3 4-Nitro ftalonitril (1)	33
5.4 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)ftalonitril (2)	33
5.5 Çinko (II) Ftalosiyanin Sentezi (2a)	34
5.6 Nikel (II) Ftalosiyanin Sentezi (2b)	34
5.7 Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi (2c)	35
5.8 4-[2',3',5',6'-tetrafloro-4'-(2-dimetilaminoetantiyo)benziloksi]ftalonitril (3)	35
5.9 2,9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafloro-4'-N,N-dimetilaminoetantiyo)-benziloksi]ftalosiyaninato]çinko (II) (4)	35
5.10 2,9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafloro-4'-N,N-dimetilaminoetantiyo-benziloksi)ftalosiyaninato]çinko (II) (5)	36
5.11 2,9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafloro-4'-N,N-dimetilaminoetantiyo-benziloksi)ftalosiyaninato]nikel (II) (6)	37
5.12 2,9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafloro-4'-N,N-dimetilaminoetantiyo-benziloksi)ftalosiyanin] (7)	37
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
KAYNAKLAR	45
EKLER	51
ÖZGEÇMİŞ	66

KISALTMALAR

P	: Porfirin
Pc	: Ftalosiyanin
Pcs	: Ftalosiyaninler
MPc	: Metalli ftalosiyanin
NPc	: Naftalosiyanin
TABP	: Tetraazatetrabenzporfirinler
SubPc	: Subftalosiyanin
LnPc₂	: Lantanit bisftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
Li₂Pc	: Lityum ftalosiyanin
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	: En düşük boş molekül orbital
MLCT	: Metal-ligant yük transfer geçişi
LCMT	: Ligant-metal yük transfer geçişi
MOCPC	: Metalli oktakarboksi ftalosiyanin
NLO	: Non-lineer optik
LB	: Langmuir-Blodgett
IR	: İnfra-red
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür
WORM	: Bir kere yazılıp çok kez okunan diskler
PDT	: Foto Dinamik Terapi
THF	: Tetrahidrafuran
SOCl₂	: Tiyonil klorür

TABLO LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 3.1 : İlgili Alkenlerden Katalizör 1 [*] , 2 [*] , 3 [*] ve iodosilbenzen Kullanılarak Epoksit Eldesinde Verimler.....	23
Tablo 3.2 : Çinko Ftalosiyanınların Yağlarla Birleşme Eğilimi.....	28

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No:

Şekil 2.1 Siyanobenzamid Sentezi Sırasında Ftalosiyanin Eldesi	2
Şekil 2.2 Metalsiz (a) ve metalli (b) Ftalosiyaninler ve Porfirin'lerin (c) Genel yapıları	3
Şekil 2.3 Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı	3
Şekil 2.4 Subftalosiyanin (SubPc) ve Süperftalosiyanin (SuperPc)	4
Şekil 2.5 MPc'lerin Enerji Diyagramı	5
Şekil 2.6 Metalli ve Metalsiz Pc'lerin UV Absorpsiyon Pikleri	6
Şekil 2.7 2,(3)-tetrasüstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri	8
Şekil 2.8 1,4- ve 2,3-oktasüstitüe Ftalosiyaninler	8
Şekil 2.9 Tetra ve Okta süstitüe Metalli Ftalosiyaninler'de Agregasyon Eğilimi	9
Şekil 2.10 Ftalosiyanin Sentezinde Kullanılan Temel Başlangıç Maddeleri	10
Şekil 2.11 Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi	11
Şekil 2.12 Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezleri	12
Şekil 2.13 Simetrik Süstitüe Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi	12
Şekil 2.14 Suda Çözünür Metallitetrasülfotalosiyanin Sentezi	13
Şekil 2.15 Suda Çözünür Oktakarboksi-metalliftalosiyanin Sentezi	13
Şekil 2.16 İstatistiksel Ftalonitril Siklotetramerleşmesiyle Asimetrik Süstitüe Ftalosiyanin Sentezinin Genel Şeması	14
Şekil 2.17 Ftalosiyanin Sentezi İçin Bölünmüş Elektrokimyasal Hücre ve Li Ftalosiyanin Radikali	15
Şekil 2.18 Metalliftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması	17
Şekil 3.1 Florlanmış ve Florlanmamış Porfirin Türevleri	23
Şekil 3.2 Oda Sıcaklığında Flor Süstitüent' nin ZnPc' nin Amonyak' a Karşı (5.14×10^{-7} mol/ml) Duyarlılığına Etkisi	24
Şekil 3.3 Oda Sıcaklığında ZnPc' nin Organik Amonyak Türevlerine Karşı Duyarlılığı	25
Şekil 3.4 Oda Sıcaklığında ZnF ₁₆ Pc' nin Organik Amonyak Türevlerine Karşı Duyarlılığı	25
Şekil 3.5 Oda Sıcaklığında ZnF ₁₆ Pc' nin Kararlılığı	26
Şekil 3.6 Çinko Tetrakarboksioktafloro Ftalosiyanin (ZnC ₄ F ₈ Pc)	27
Şekil 3.7 Ftalosiyaninlerin Hücresel Tutunma Oranları	28
Şekil 3.8 Ftalosiyaninlerin Fototoksikliği	29
Şekil 3.9 Deoksiribonükleik Asitle Konjuge 1 ve 2 çinko Dodekakis(trifloroetoksi) Ftalosiyaninlerin Yapısı	30
Şekil 5.1 4-Nitro Ftalimid Sentezi	32
Şekil 5.2 4-Nitro Fitalamid Sentezi	33
Şekil 5.3 4-Nitro Ftalonitril Sentezi	33
Şekil 5.4 Ftalonitril Türevi 2 Ligantının Sentezi	34
Şekil 5.5 Ftalonitril Türevi 3 Ligantının Sentezi	35
Şekil 5.6 ZnPc Sentezi (4)	36
Şekil 5.7 5-7 Bileşiklerinin Sentezi	38

Şekil 6.1 Ftalonitril Türevleri	40
Şekil 6.2 3 Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu	41
Şekil 6.3 Zn(II)PC' nin Ligant Üzerinden Sentezi	41
Şekil 6.4 Metali ve Metalsız 5-7 Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi	42
Şekil 6.5 4 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	43
Şekil 6.6 5-7 Bileşiklerinin Uv-Vis Spektrumları	44
Şekil A. 1 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	51
Şekil A. 2 3 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	52
Şekil A. 3 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	53
Şekil A. 4 4 bileşiğinin Uv-Vis spektrumu.....	54
Şekil A. 5 4 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	55
Şekil A. 6 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	56
Şekil A. 7 5 bileşiğinin Uv-Vis spektrumu.....	57
Şekil A. 8 5 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	58
Şekil A. 9 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	59
Şekil A. 10 6 bileşiğinin Uv-Vis spektrumu.....	60
Şekil A. 11 6 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	61
Şekil A. 12 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	62
Şekil A. 13 7 bileşiğinin Uv-Vis spektrumu.....	63
Şekil A. 14 7 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	64
Şekil A. 15 3 bileşiğinin ¹⁹ F NMR spektrumu.....	65

FONKSİYONEL GRUPLAR İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

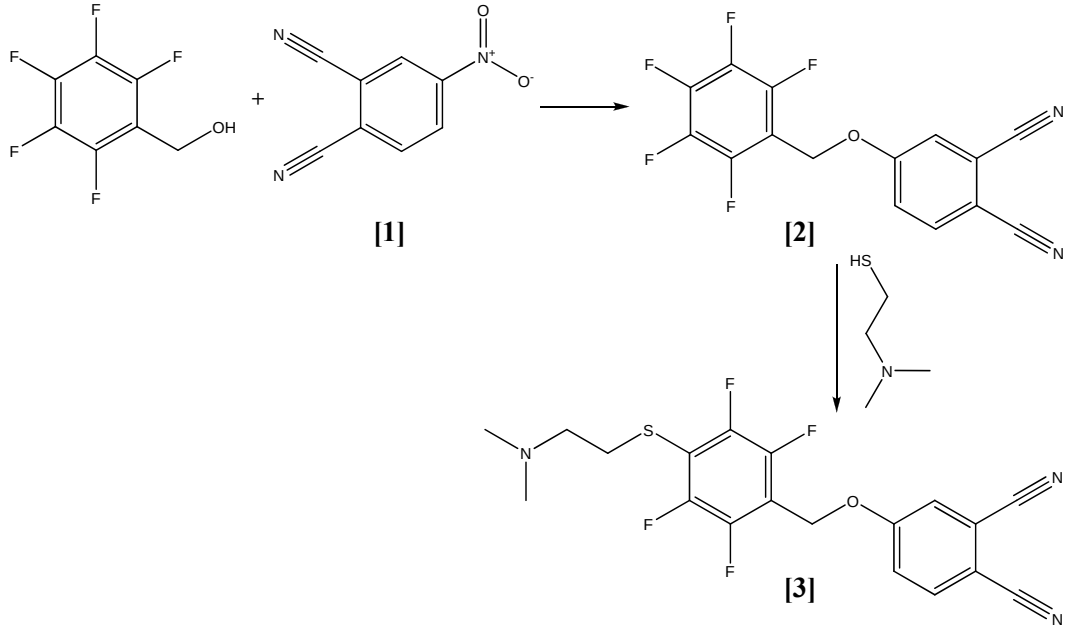
ÖZET

Sentetik bir tetrapirel türevi olan ftalosiyaninler dört izoindol biriminin 1,3-konumlarından aza köprüleriyle birbirine bağlanmasıyla oluşan 18 π elektronlu düzlemsel aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyaninlerin zengin koordinasyon kimyası araştırmacıların yüksek teknoloji malzemesi olarak uygulamaları için istenilen özellikleri verecek özel ürünler tasarlayıp sentezlemelerine olanak sağlamaktadır. Bu sebepten dolayı malzeme biliminde geniş uygulama alanı bulmaktadırlar. Bunlara örnek olarak katalizörler, kanser tedavisinde foto dinamik eleman, optik bilgi depolama sistemleri, kimyasal sensörler, sıvı kristal malzemeler, non-lineer optik malzemeler, Langmuir-Blodgett filmleri gibi uygulama alanları verilebilir.

Kullanım alanlarını arttıran dikkate değer özellikleri çok yönlülükleri ve özelliklerinin amaca göre şekillendirilebilmesidir. Birçok kimyasal modifikasyon ftalosiyanin halkasına uygulanabilmektedir ve bu surette özelliklerinde istenilen değişiklikler yapılabilmektedir. Bu düzenlemelerden en basit ve en iyi araştırılmış olanı merkezdeki metal iyonunun değiştirilmesidir. Ftalosiyaninler, halka boşluklarında 70'ten fazla metal ve ametal katyonu birleştirme kabiliyetine sahiptir. Bir diğer düzenleme de halka sistemine substituent grupların ilave edilebilmesidir.

Bu çalışmada pentaflorofenil gruplarının para pozisyonundaki flor atomlarının seçici nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonuna imkan vermesinden yararlanarak periferik konumlarda 4-[2',3',5',6'-tetrafloro-4'-(2-dimetilaminoetantiyo)benziloksi] grupları içeren metali ve metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır.

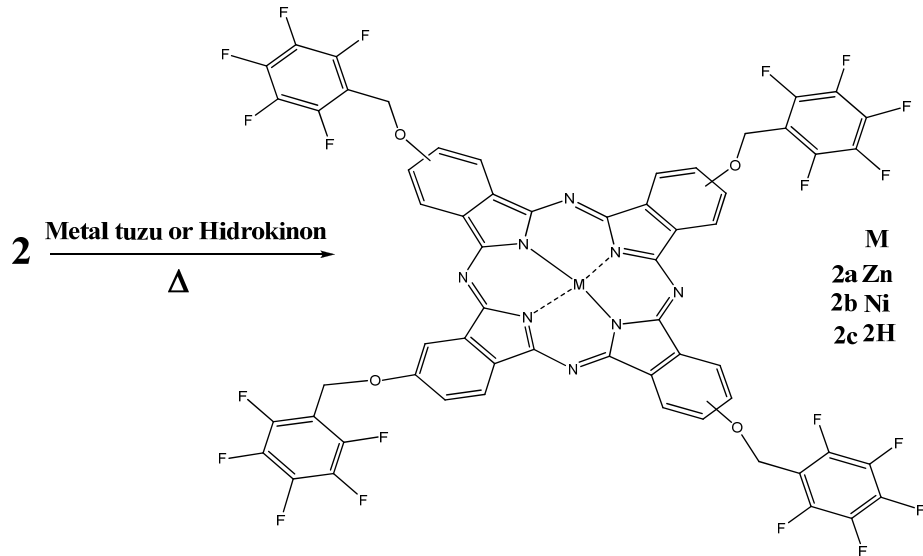
Çalışmada ilk olarak 2,3,4,5,6-pentafluorobenzil alkol ve 4- nitroftalonitrilin (1) DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında 30°C' de nükleofilik substitüsyonu sonucunda 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) ftalonitril (2) elde edilmiştir. (2) bileşiğinin ve dimetilaminoetantiyol' ün 50°C' de DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında nükleofilik substitüsyon reaksiyonu sonucunda da para pozisyonunda dimetilaminoetantiyol gurubuna sahip tetraflorobenziloksi ftalonitril türevi (3) elde edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1 Ftalonitril Türevlerinin Sentezi

3 bileşiğinin IR spectrumunda $2918\text{-}2776\text{ cm}^{-1}$ de alifatik C-H, 2231 cm^{-1} de CN ve 1250 cm^{-1} de C-O-C titreşim pikleri gözlemlenmiştir. **3** bileşiğinin ^1H NMR spectrumunda aromatik protonlar $7.76\text{-}7.30$ aralığında görülürken, OCH_2 , SCH_2 , NCH_2 , NCH_3 gruplarına ait protonlar sırası ile 5.21 , 3.07 , 2.54 , 2.23 ppm'de gözlenmiştir. **3** bileşiğinin ^{19}F NMR spectrumunda **2** nolu bileşikte görülen para-flor atomuna ait pikin kaybolduğu görülmüştür.

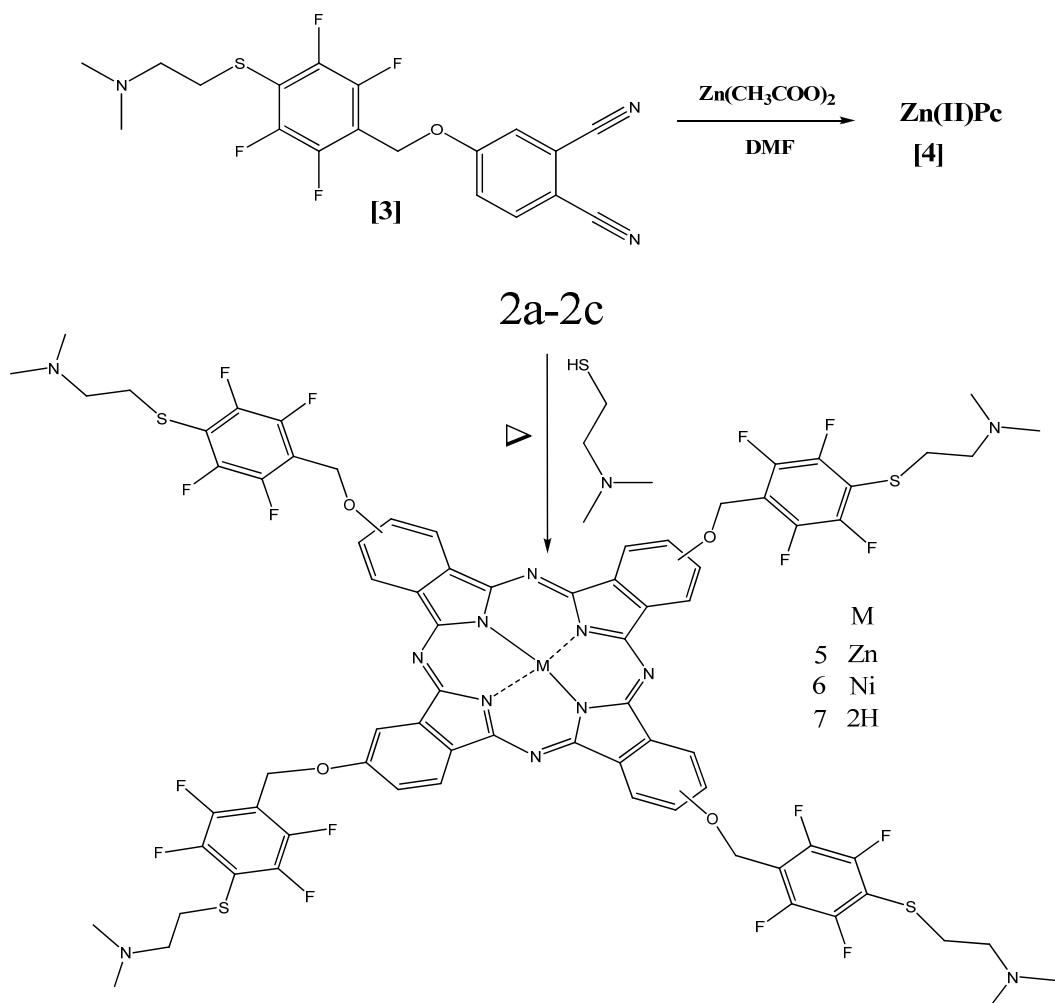
2 nolu bileşiğin literatüre göre uygun metal(II) tuzlarının ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2) varlığındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucunda çinko ve nikel kompleksleri (**2a-2b**), hidrokinon varlığındaki reaksiyonuyla da metalsiz ftalosiyanın (**2c**) sentezlenmiştir (Şekil 2). Elde edilen bileşikler kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır.



Şekil 2. 2, 3, 4, 5, 6-pentaflorobenziloksi süstitüe Zn(II), Ni(II) ve Metalsiz Ftalosiyanınlar

Çalışmanın ikinci aşamasında 4-[2',3',5',6'-tetrafloro-4'-(2-dimetilaminoetantiyo) benzi] süstitüe Zn (II), Ni (II) ve metalsiz ftalosiyeninler (5-7), 2a, 2b, ve 2c bileşiklerinin dimetilaminoetantiyol ile DMF içerisinde 150°C deki süstitüsyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Ayrıca 3 bileşğinin, çinko asetat ile DMF içerisindeki siklotetramerizasyonu ile Zn (II) ftalosiyanininin (4) doğrudan sentezi de gerçekleştirilmiştir (Şekil 3).

Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları, FT-IR, ¹H NMR, ¹⁹F NMR ve UV-Vis teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. 4 bileşğinin IR spektrumunda 2231 cm⁻¹ de gözlenen C≡N gerilme titreşimine ait pikin kaybolduğı görölmüştür. 4 bileşğinin ¹H NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.84-7.39 ppm' de, OCH₂, SCH₂, NCH₂, NCH₃ gruplarına ait protonlar sırası ile, 5.17, 3.3, 2.91, 2,80 ppm'de gözlenmiştir. 4 bileşğinin elektronik absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantları sırasıyla 676 ve 348 nm civarında gözlemlenmiştir. (5-7) bileşiklerinin IR spektrumları benzer olup C-H titreşim pikleri 2925-2851 cm⁻¹ de, C-O-C pikleri 1217, 1227, 1216 cm⁻¹ de, 7 bileşğine ait N-H piki ise 3290 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. 5-7 bileşiklerinin ¹H NMR spektrumları da benzer olup aromatik protonlara ait pikler 7.84-7.11 ppm, OCH₂ gurubuna ait pikler 5.35-5.17 ppm, SCH₂ gurubuna ait pikler 3.64-3.30 ppm, NCH₂ gurubuna ait pikler 3.98-2.91 ppm, NCH₃ gruplarına ait pikler ise, 2.80-2.05 ppm aralğında tespit edilmiştir. 7 nolu ftalosiyaninin merkezindeki NH protonları -5.98 ppm' de gözlenmiştir. 5-7 bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumlarında Q bantları sırasıyla 677, 674 nm' de keskin tek pik olarak, 7 bileşğinin Q bandı ise 701 ve 665 nm' de ikiye yarılmış olarak gözlendi. Bu ftalosiyaninlerin B bantları ise 340 nm civarında tespit edilmiştir.



Şekil 3 5-7 Ftalosiyanin Türevlerinin Sentezi

SYNTHESIS of PHTHALOCYANINES and THEIR METAL COMPLEXES CONTAINING FUNCTIONAL GROUPS

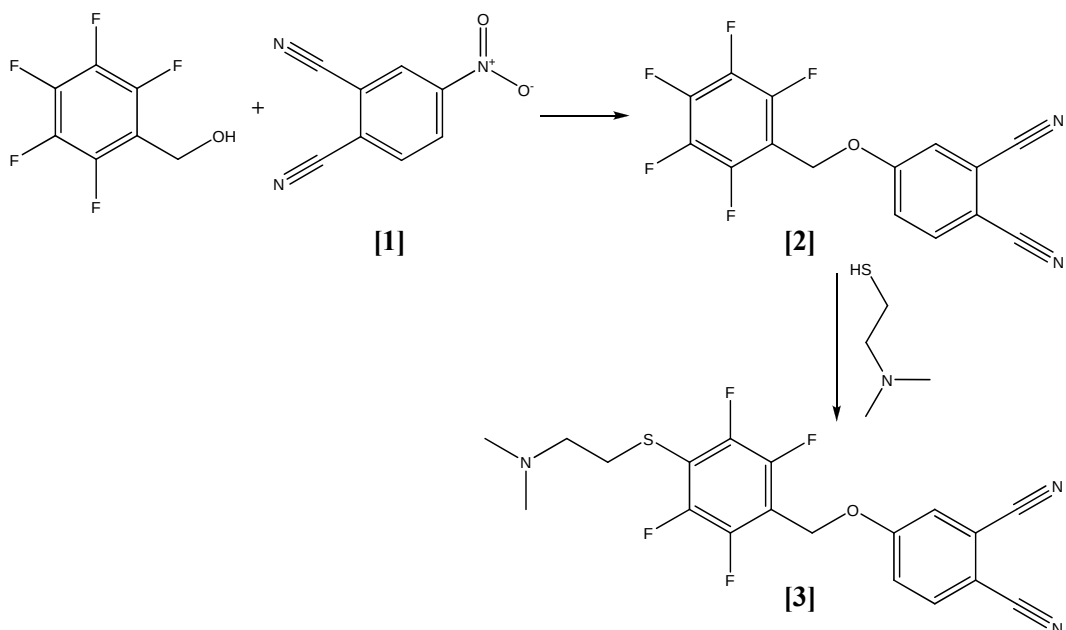
SUMMARY

Phthalocyanines are synthetic tetrapyrrolic rings consisting of a planar macrocycle with an 18 π -electron system and comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. Rich coordination chemistry of phthalocyanines allows researchers to use these designed and synthesized as a high technology material. For these reasons, they find wide application in materials science as catalyst, as photosensitizers, in cancer therapy, in optical-data storage systems, in chemical sensors, as liquid crystals, in nonlinear optics and as Langmuir-Blodgett films.

Phthalocyanines are versatile molecules. Their properties can be changed according to purpose. There are many different types of modifications that can be done to the macrocycle by either adding functional groups at the peripheral or non-peripheral sides of benzene ring or by introduction of different metallic or nonmetallic central ions more than seventy.

In this work, it is aimed to synthesize metal-free and metallo phthalocyanines containing 4-[2',3',5',6'-tetrafluoro-4'-(2-dimethylaminoethanethio)benzyloxy] groups at peripheral positions by the regioselective nucleophilic substitution reaction of the para-fluorine atom.

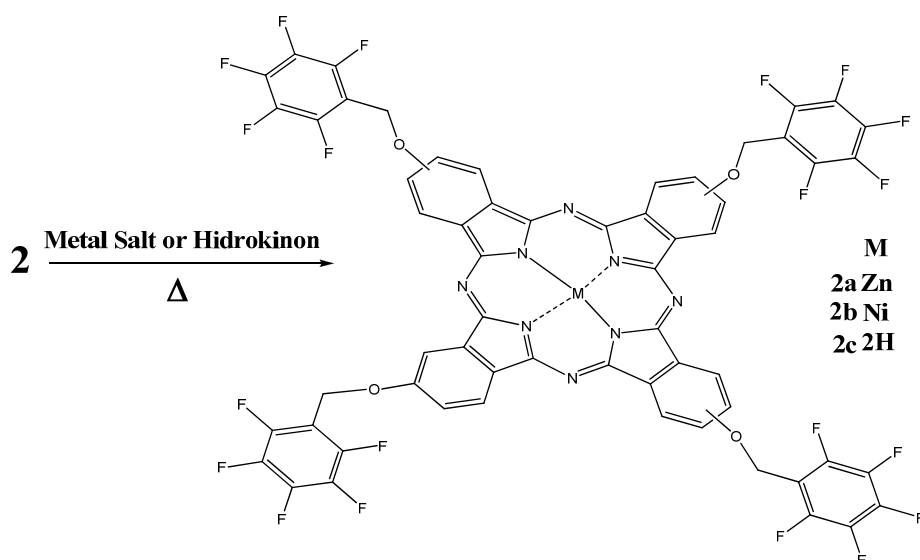
In the first part of the study, 4-(2', 3', 4', 5', 6'-pentafluorobenzyloxy)phthalonitrile (**2**) was obtained by nucleophilic substitution of 4-nitrophthalonitrile with 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl alcohol in DMF at 30°C in the presence of anhydrous K_2CO_3 . After that **3** was synthesized by nucleophilic substitution of **2** with N,N-dimethylaminoethanethiol in dry DMF at 50°C in the presence of K_2CO_3 (Scheme 1).



Scheme 1 Synthesis of Phthalonitrile Derivatives

In the IR spectrum of compound **3**, stretching vibrations of aliphatic C-H, C≡N and C-O-C appear at 2918-2776, 2231 and 1250 cm^{-1} . In the ^1H -NMR spectrum of compound **3**, aromatic protons were observed at 7.76-7.30 ppm, while OCH_2 , SCH_2 , NCH_2 , NCH_3 protons were found at 5.21, 3.07, 2.54, 2.23 ppm respectively. The ^{19}F -NMR spectrum of this reaction product didn't show any signal corresponding to the p-fluor atoms of the parent phthalonitrile derivative (**2**).

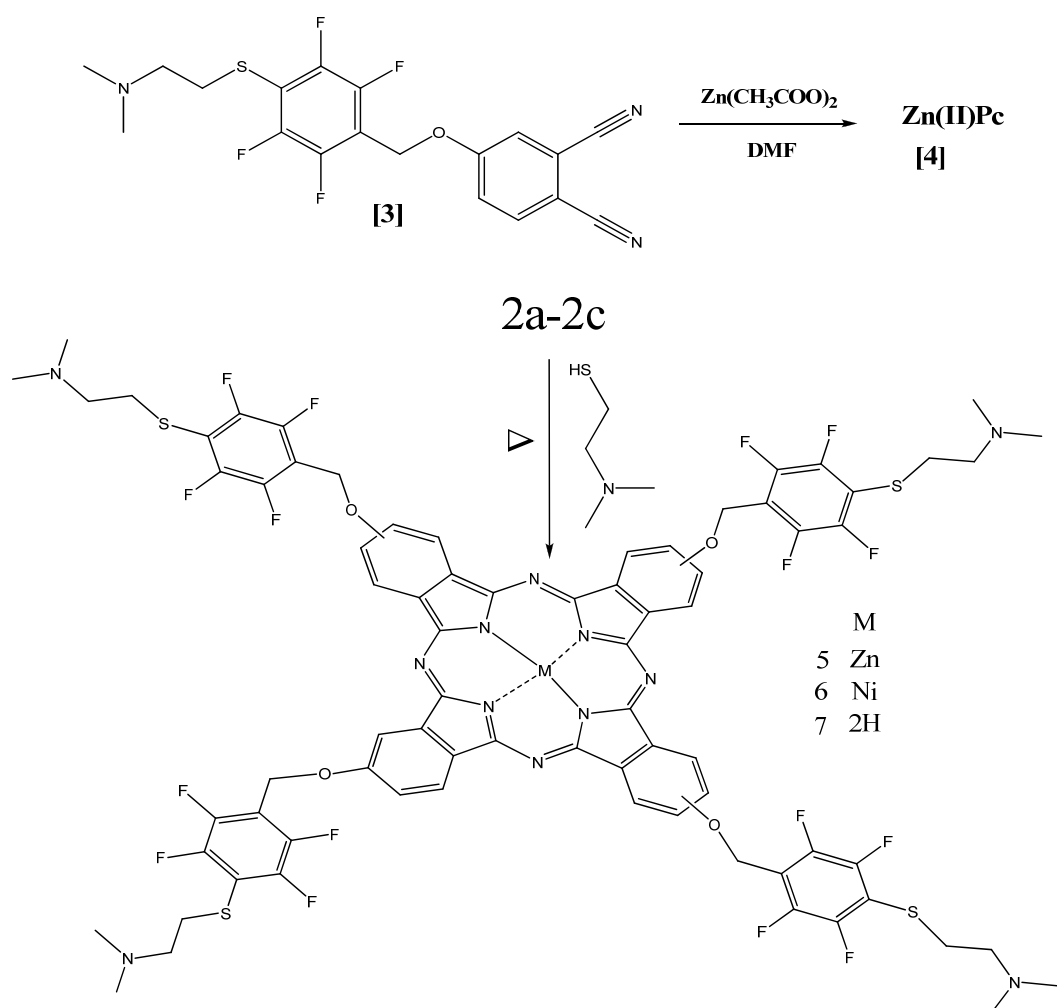
Zn(II) and Ni(II) phthalocyanine derivatives **2a** and **2b** were prepared by the cyclotetramerisation of **2** in the presence of the corresponding metal-salt $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ or NiCl_2 . The metal-free phthalocyanine (**2c**) was synthesized by using freshly sublimed hydroquinone and compound **2** (Scheme 2). The products were isolated by column chromatography.



Scheme 2. Synthesis of 2, 3, 4, 5, 6-pentafluorobenzyloxy substituted Zn(II), Ni(II) metal-free Phthalocyanines

In the second part of the study, 4-[2',3',5',6'-tetrafluoro-4'-(2-dimethylaminoethanethio)benzyloxy] substituted Zn (II), Ni (II) and metal-free phthalocyanine complexes (**5-7**) were synthesized by substitution reaction of **2a-2c** complexes and N,N-dimethylaminoethanethiol in DMF at 150°C. In addition, Zn (II) phthalocyanine (**4**) was synthesized directly by cyclotetramerisation of **3** in the presence of the corresponding metal-salt Zn (CH₃COO)₂ in DMF (Scheme 3).

All these new compounds were characterized by FT-IR, ¹H NMR, ¹⁹F NMR and UV-vis techniques. In the IR spectrum of **4** the intense absorption band at 2231 cm⁻¹, corresponding to C≡N vibrations, disappears after its conversion into the phthalocyanines. ¹H NMR spectrum of **4** exhibited that aromatic protons at around 7.84-7.39 ppm, the OCH₂, SCH₂, NCH₂ and NCH₃ protons at 5.17, 3.3, 2.91 and 2.80 ppm respectively. The electronic absorption spectra of **4** exhibit Q band absorption at 676 nm, and B band at 348 nm in UV region. The IR spectra of metal-free (**7**) and metallo phthalocyanines (**5-7**) are very similar. In the IR spectrum of ZnPc (**5**), NiPc (**6**), H₂Pc (**7**), stretching vibrations of aliphatic C-H appeared at 2925-2851 cm⁻¹, C-O-C appeared at 1217 and 1227 and 1216 cm⁻¹ respectively. The inner core N-H groups have also been identified through the stretching vibrations at 3290 cm⁻¹ for H₂Pc (**7**). ¹H NMR spectrum of **5-7** exhibited the aromatic protons at around 7.84-7.11 ppm, the OCH₂ protons at around 5.35-5.17 ppm, SCH₂ protons at around 3.64-3.30 ppm, NCH₂ protons at around 2.98-2.91 ppm and NCH₃ protons at around 2.80-2.01 ppm. NH protons at the center of **7** were at δ -5.98 ppm. UV-Vis spectra of **5-6** exhibited intense Q band absorption of the π→π* transitions at 677, 674 respectively. **7** exhibits splitted in Q band at 665-701 nm. B bands of these phthalocyanines appeared in the UV region at around 340 nm.



Scheme 3 Synthesis of **5-7** Phthalocyanine Derivatives

1. GİRİŞ

Vücutta oksijenin taşınmasını sağlayan hemoglobin ve bitkilerde güneş ışığını enerjiye çeviren klorofil gibi tetrapirel türevi makrosiklik bileşikler bilindiği gibi biyolojik sistemde hayati bir role sahiptir. Sentetik bir tetrapirel türevi olan ve yapısal benzerliklerinden dolayı porfirinler gibi doğadaki benzerlerinin özelliklerinin incelenmesinde uygun birer moleküler model olan ftalosiyeninler [1], zamanla eşsiz özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte birçok uygulamada porfirinlere üstünlük sağlamış bugün ise üzerinde en çok çalışılan koordinasyon ve makrosiklik bileşikler olmuşturlardır.

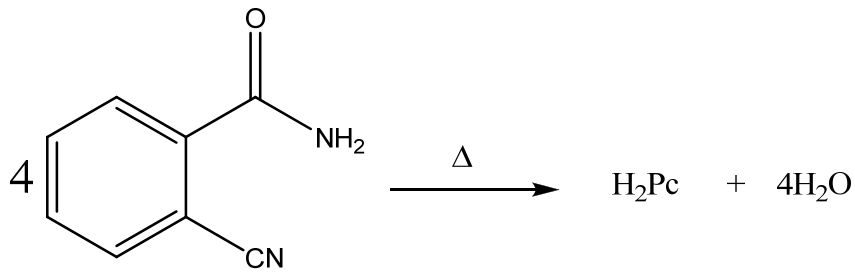
1907’de Braun ve Tcherniac tarafından tesadüfen bir yan ürün olarak sentezlenmesinden beri ftalosiyeninler tekstil, polimer ve boya endüstrisinde pigment olarak uzun yıllardır yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Parlaklık, solmazlık, ısı, ışık gibi çevresel etkenlere karşı dayanıklılık gibi kendine has özelliklere sahiptirler. Son yıllarda malzeme bilimindeki birçok araştırmaya konu olan bu çok yönlü makrosiklik bileşikler bugün birçok alanda kendine uygulama alanı bulmaktadır. Bunlara likit kristal malzemeler, Langmuir-Blodgett filmleri, moleküler ve organik yarı iletkenler, gaz sensörler, non lineer optik malzemeler, yakıt hücreleri, foto elektro kimyasal hücreler, fotovoltik hücreler, optik bilgi depolama ve son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı olan foto dinamik kanser tedavisinde (PDT) foto hissedici olarak kullanılmaları örnek olarak verilebilir [2-7].

Merkezinde 70 den fazla elemente ev sahipliği yapabilen ve makrosiklik halkanın periferik ve aksiyel konumlarına farklı gurupları bağlayabilen, organik çözücüler ve sudaki zayıf çözünürlük problemi aşılın ve yapısal olarak oldukça esnek olan ftalosiyeninler üzerinde birçok modifikasyonlar yapılarak özellikleri amaca göre şekillendirilebilir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler' in Tarihsel Gelişimi

Ftalosiyaninler, ilk kez ilk kez 1907 yılında 2-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir [8].



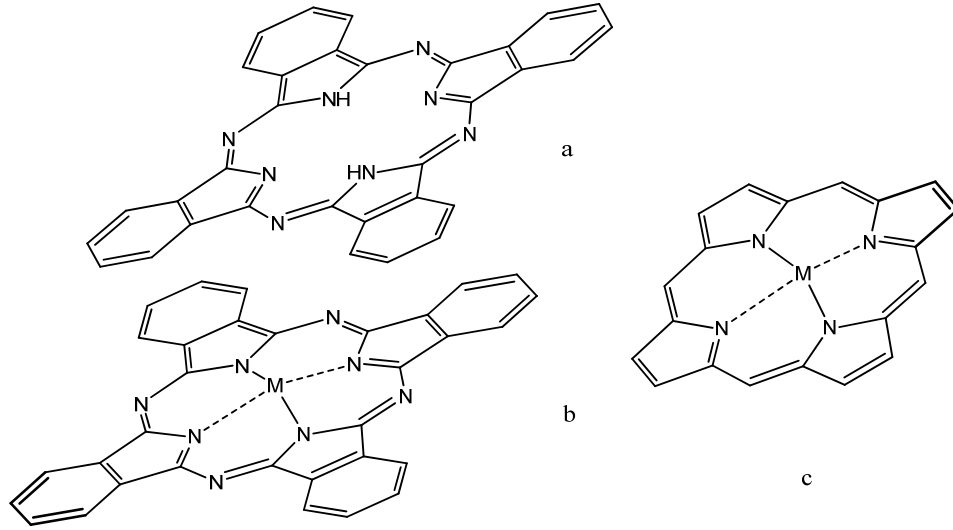
Şekil 2.1 Siyanobenzamid Sentezi Sırasında Ftalosiyanin Eldesi

O dönemde pek üstünde durulmayan bu sentezden yaklaşık 20 yıl sonra 1927’de Diesbach ve von der Weid benzenin dinitril türevlerini hazırlamaya çalışırken mavi renkli bakır ftalosiyanin 1,2-dibromobenzen ile bakır siyanür’ün piridin içerisindeki reaksiyonundan %23 saflıkla elde edilmiş fakat yapısı aydınlatılamamıştır [9]. Bundan yaklaşık bir yıl sonra Scottish Dyes Ltd’ de ftalikanhidrid ve amonyaktan ftalimid üretimi sırasında tesadüfen demir ftalosiyanin elde edilmiş ve dayanıklı bir pigment olarak potansiyeli fark edilmiştir [10]. 1935’ den itibaren de endüstriyel ölçekte üretimine devam edilmektedir.

2.2 Ftalosiyaninler' in Yapısı

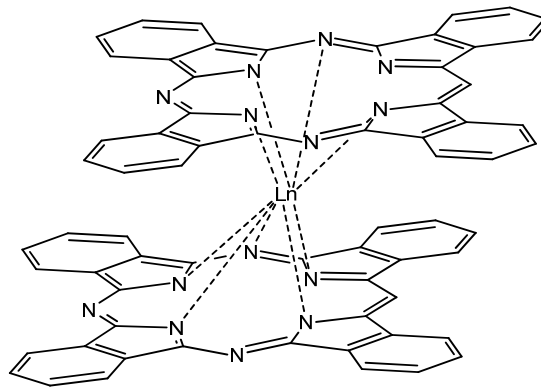
1930’lar da Linstead ve ekibinin yaptığı çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin dört izoindol biriminden oluşan simetrik oldukça konjuge makrosiklik bileşikler olduğu öne sürülmüş ve metalli ve metallsiz birçok türevinin sentezi rapor edilmiştir [11]. Bu yapı kısa bir süre sonra Robertson ve ekibi tarafından nikel, bakır ve plütonyum ftalosiyaninlerin X-ray kristal yapılarının açıklanmasıyla doğrulandı [12]. Ftalosiyaninler sistematik olarak porfirinlere olan benzerliklerinden dolayı tetraazatetrabenzporfirinler (TABP) olarak da bilinirler (Şekil 2.2). Genel olarak bir

Pc molekülü dört izoindol halkası içeren düzlemsel, 18π elektronlu aromatik bir hetero sistemdir.



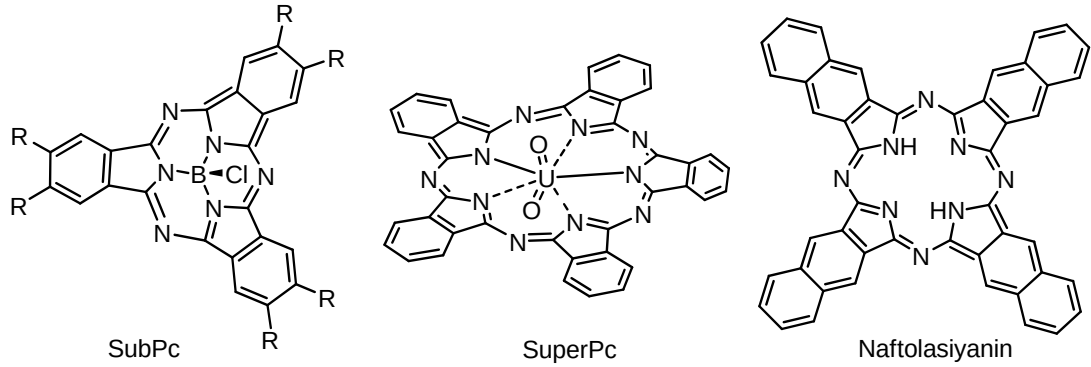
Şekil 2.2 Metallsız (a), metalli (b) Ftalosiyenin ve Porphirin'lerin (c) Genel yapıları

Dianyonik Pc ligandı çapı $1.35 \text{ \AA}$ olan halka boşluğunda hemen her metali, hatta boran, silikon, germanyum ve arsenik gibi metaloitleri de içeren 70' den fazla elemente ev sahipliği yapabilir. Pcs genellikle dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluşturmakla beraber yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle olan kompleksleri kare piramit ve oktahedral yapılarda olabilir. Bu durumda merkez atomu klor, su ve piridin gibi bir ya da iki aksiyel ligantla koordine olabilir. Pcs ayrıca lantanit ve aktinitlerle 8 koordinasyonlu sandviç kompleksler oluşturabilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı

Sıra dışı ftalosiyanin türevlerine örnek olarak, merkezde bor atomunun bulunduğu üç izoindolin ünitesinden oluşmuş subftalosiyaninler (SubPc) ve merkezde uranyumun bulunduğu beş izoindol biriminden oluşan süperftalosiyaninler (SüperPc) verilebilir . Ayrıca benzen çekirdeği yerine genişletilmiş π sistemine sahip naftalen grupları bulunduran ftalosiyaninlerde mevcuttur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Subftalosiyanin (SubPc), Süperftalosiyanin (SuperPc) ve Naftolasiyanin(Npc)

2.3 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanin molekülü dört iminoizoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül karardır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

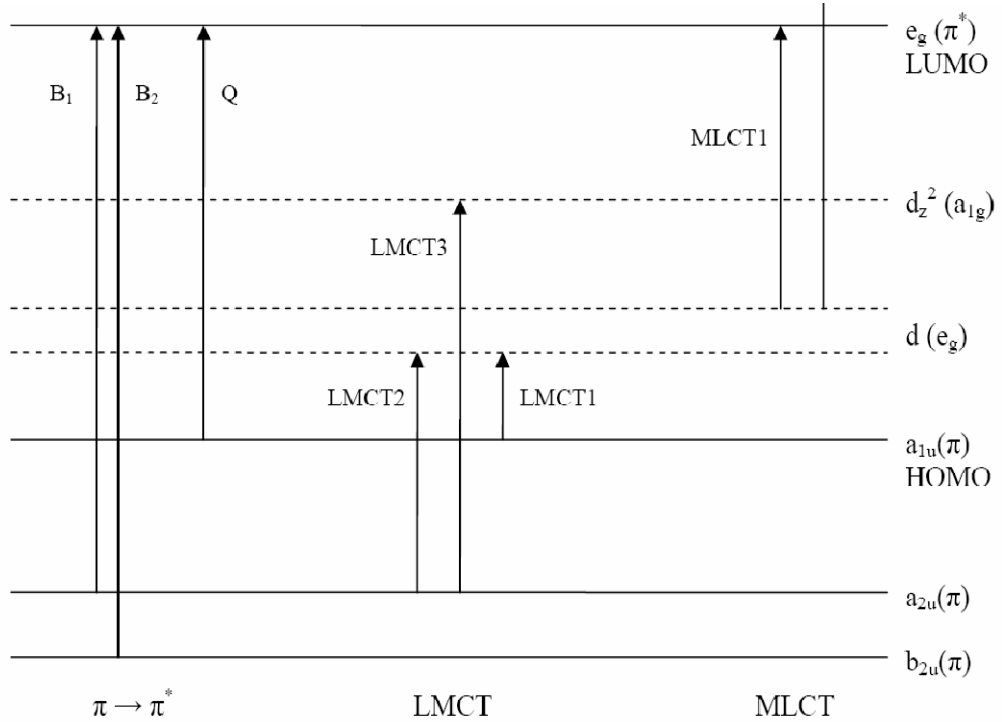
Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha karardır. Vakumda 400-500 °C de bozunmadan süblimleşirler. HNO₃ dışında anorganik asitlerle reaksiyonlarında bozunmazlar.

Bütün ftalosiyaninler HNO₃ ve KMnO₄ gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metallik ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar.

2.4 Ftalosiyeninlerin Elektronik Spektrumları

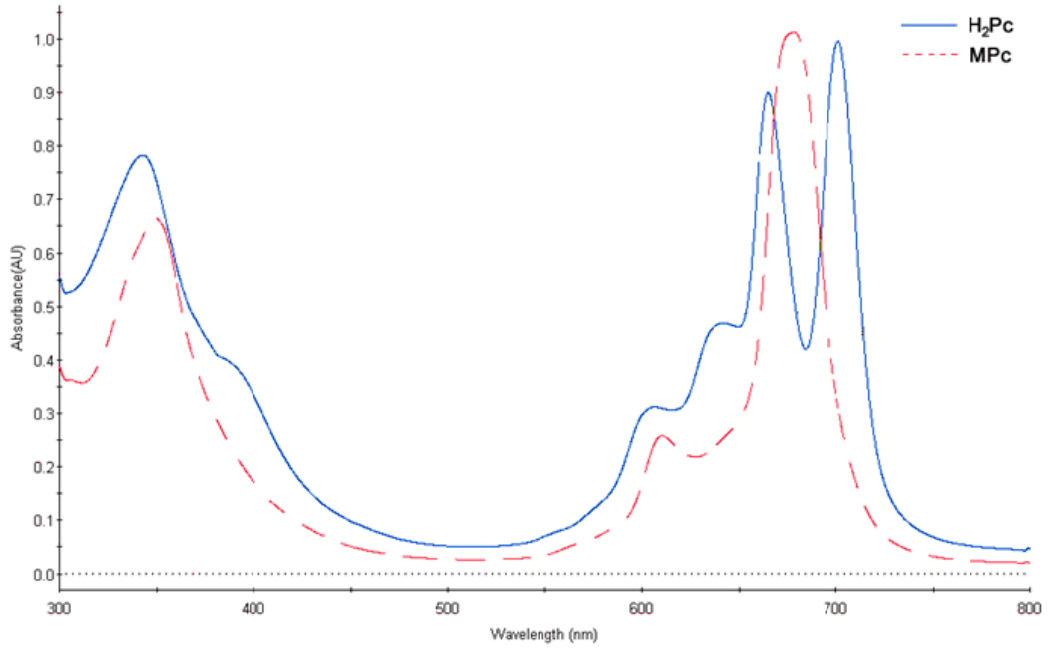
2.4.1 Ftalosiyeninlerin UV/VIS Spektrumları

Ftalosiyeninler UV/VIS bölgede karakteristik pikler verirler. 650-720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300-400 nm arasında genellikle daha düşük şiddette B (SORET) bandı görülür. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise 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 [13].



Şekil 2.5 MPc' lerin Enerji Diyagramı

Q bandının şekli molekülün simetrisiyle yakından ilgilidir. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc' lerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye sahip metalsiz Pc' lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılr [14] (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Metalli ve Metalsız Pc' lerin UV Absorpsiyon Pikleri

Q bandının yeri ve şiddeti kullanılan çözücüye, konsantrasyona, merkezdeki metale ve periferol olmayan konumdaki süstitüentlere göre değışebilir. Daha polar çözücüler kullanıldığında yada konsantrasyon yüksek tutulduğunda agregasyon (yumaklaşma) arttığından Q bandının solunda bir omuz oluşur dolayısıyla şiddetinde belirgin bir azalma görülür. Benzer şekilde halkanın geometrisi de bandın şiddetini değıştirebilir 4 koordinasyonlu sitemlerde agregasyon sıklıkla görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Süstitüenler ise bandın şiddetinden çok yerini değıştirir. Periferol olmayan konumdaki süstitüenler' in elektron verici gurupları Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur. Periferol konumdaki süstitüenler eğer NPC' erde olduğu gibi π konjugasyonunu genişletmiyorsa Q bandının konumunu pek etkilemez, bilindiğı gibi Pcs' de π konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur.

2.4.2 IR spektrumları

Metalli ftalosiyeninlerin IR spektrumları kısmen karmaşık olmakla birlikte benzerdir. Aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3030 cm^{-1} de, C-C gerilme titreşim bandı 1600 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} civarında, düzlem dışı C-H eğilme bantları $750\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür. Metalsız Pcs 3298 cm^{-1}

civarında görülen N-H gerilme titreşim bandı ile metalli türevlerinden ayrılır. MPcs' in kükürt içeren türevlerinde baskın olan bant aral C-S gerilme titreşim bandı olup 715-670 cm⁻¹ arasında görülür.

2.4.3 ¹H NMR spektrumları

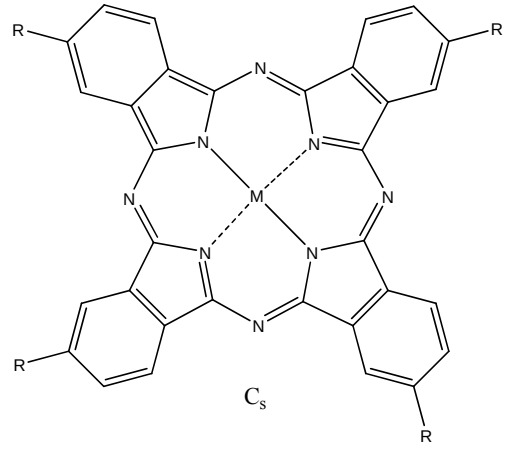
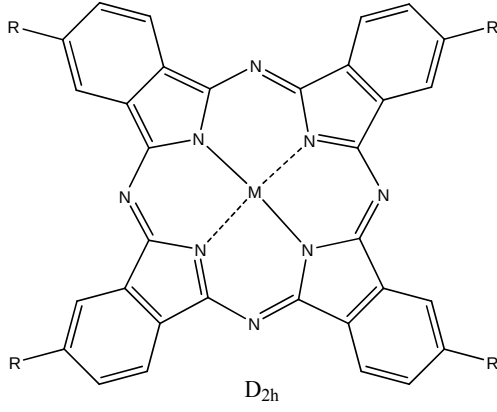
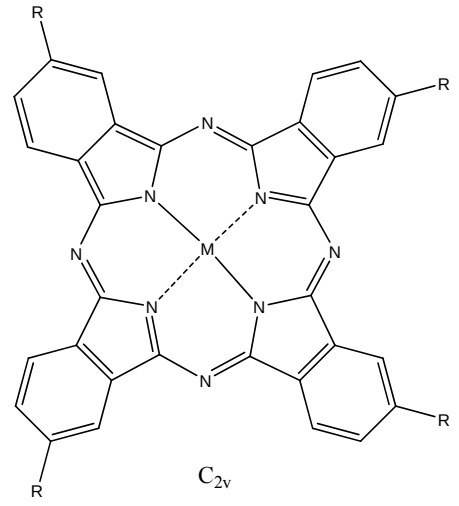
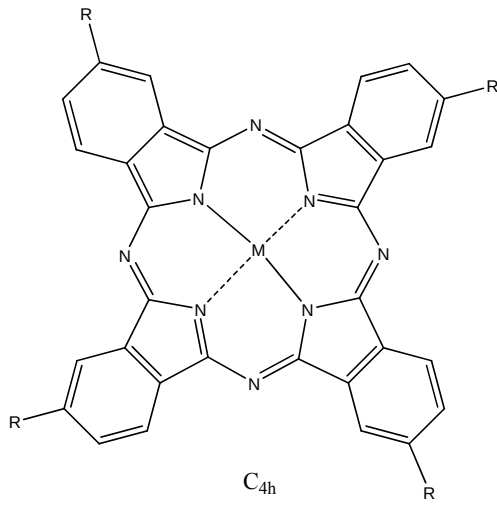
Süstitüe olmamış MPc' in periferel ve non-periferel pozisyonadaki H atomlarının sinyalleri eşit şiddettedir. Okta süstitüe Pcs düzgün spektrumlar verirken tetra süstitüe Pcs' in sinyalleri genellikle yayvandır. Bunun nedeni okta süstitüe ftalosiyaninler tek bir izomerden oluşurken tetra süstitüe Pcs' in izomer karışımı halinde bulunmalarıdır.

Halkaya eklenen süstitüentler ve aksiyel konumdaki ligantlar metalli ftalosiyaninlerin ¹H-NMR spektrumunu daha da karmaşık yapar. Süstitüentlerin yapısına ve yerine göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron sunan guruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici guruplar tersi etki yapar. Bir diğer nokta ise elektron verici non-periferel süstitüentler içeren MPcs' in ¹H-NMR spektrumlarının aynı gurupları içeren periferel süstitüe analoglarına göre genellikle daha düşük alana kaymasıdır.

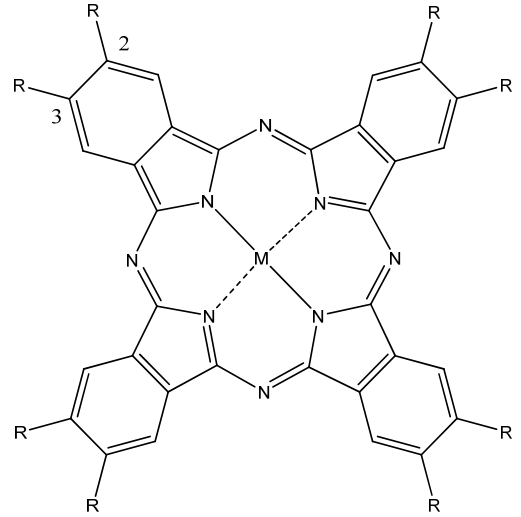
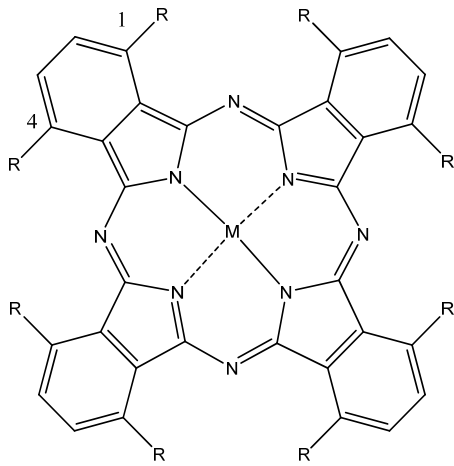
2.5 Ftalosiyaninlerin Çözünürlüğü

Bilindiği gibi bir Pcs' in çoğunun organik çözücülerdeki ve sudaki çözünürlüğü düşüktür. Bunun nedeni Pc moleküllerinin hacimli ve düzlemsel yapılarından dolayı kolayca istif haline gelmeleridir. Pcs' in çözünürlüğü halkanın periferel ve aksiyel pozisyonlarına bu istiflenme eğilimini azaltacak çeşitli süstitüentlerin eklenmesiyle artırılabilir. Örneğin lipofilik alkil, alkoksi, fenoksi gibi gurupların eklenmesiyle yapısal engelden dolayı dimerik yapıların oluşmasının önüne geçilir buda organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırır [15-16]. Benzer şekilde periferel pozisyonlara karboksil [17] ya da sülfonil [18] guruplarının eklenmesiyle suda çözünür Pcs elde edilebilir.

Üzerinde en çok araştırma yapılan Pcs tetra ve okta süstitüe Pcs dir. Genel olarak tetra süstitüe Pcs' in çözünürlüğü okta süstitüe analoglarına nazaran daha yüksektir. Bunun nedeni tetra süstitüe Pcs' in izomer karışımları halinde elde edilmesinden dolayı istiflenme eğilimlerinin düşük olmasıdır (Şekil 2.7-2.8).



Şekil 2.7 2,(3)-tetrasüstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri



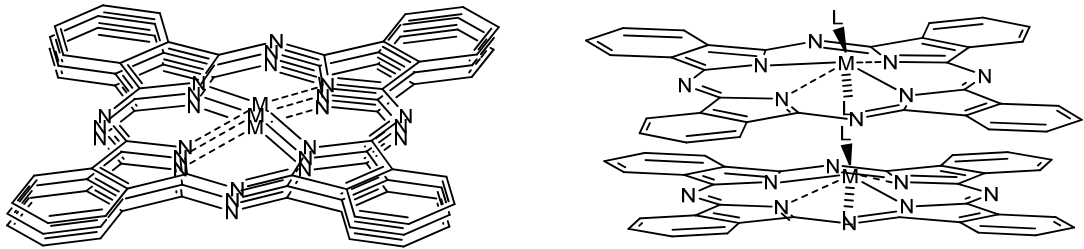
Şekil 2.8 1,4- ve 2,3-oktasüstitüe Ftalosiyaninler

2.6 Ftalosiyeninlerde Agregasyon

Pc agregasyonu genellikle, monomer yapılardan dimer ve büyük kompleks yapılara Pc halkalarının üst üste istiflenmesi şeklinde oluşur. Pc halkalarındaki bu etkileşim kimyasal bağlar oluşmadan gerçekleşir. Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması, bandın yarılması ve genişlemesi şeklinde açığa çıkar. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır (Şekil 2.9). Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Bilindiği gibi Ftalosiyenin molekülleri PDT’ de fotouyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyeninler inaktiftir.

Agregasyonun önlenmesi;

- Pc halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması yalnızca agregasyonu azaltmakla kalmaz, ayrıca periferel olarak süstitüe olmamış Pc bileşiklerine çözünürlük olanağı da sağlar.
- α konumunda periferel grup süstitüsyonu Pc halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.
- β -konumunda periferel grup süstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için pek çok genel yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasında bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun süstitüentler, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer süstitüentler sayılabilir.

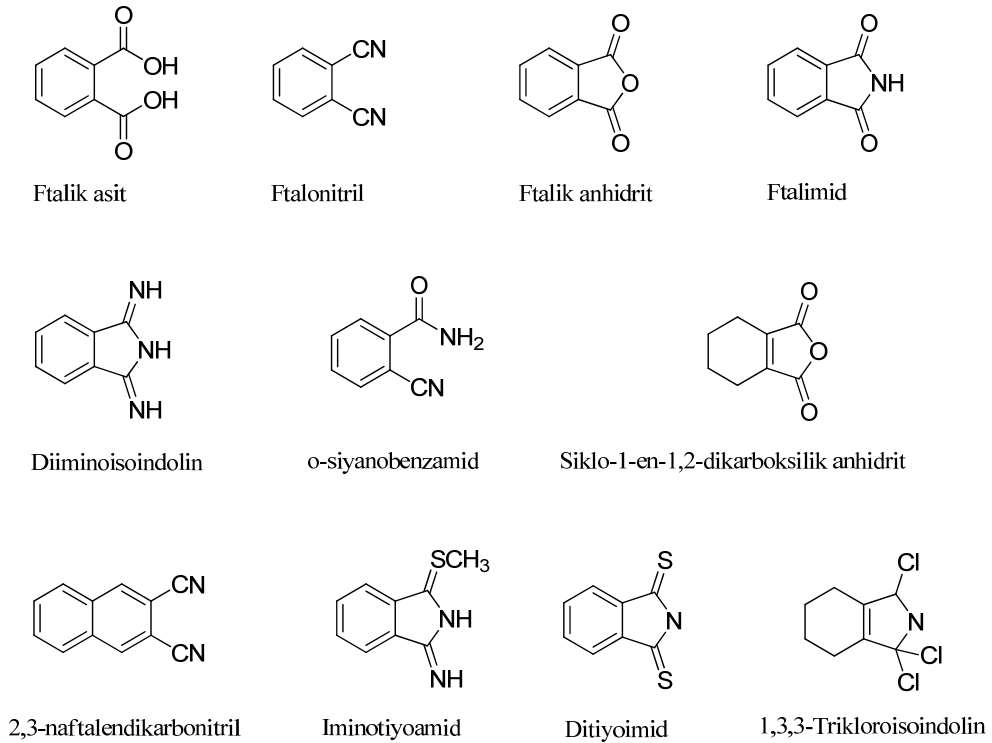


Şekil 2.9 Tetra ve Okta süstitüe Metalli Ftalosiyeninler’de Agregasyon Eğilimi

2.7 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metotları ve Saflaştırılmaları

2.7.1 Genel Sentez Metotları

Ftalosiyaninlerin sentezleri istenilen ürüne göre farklı metotlar uygulanarak gerçekleştirilebilir. Bu amaçla ftalonitril, ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoizindol, o-siyanobenzamid gibi çeşitli başlatıcılar geliştirilmiştir (Şekil 2.10). Bunların içinde ftalonitril yüksek verimle birlikte kolay ve temiz bir süreç sağlar [19]. Ftalik anhidrit kullanımı ucuz bir metot olmasına rağmen verim kısmen düşüktür ayrıca üre gibi bir azot kaynağı, amonyum molibdad ya da borik asit gibi bir kataliz kullanımını da gerektirir.

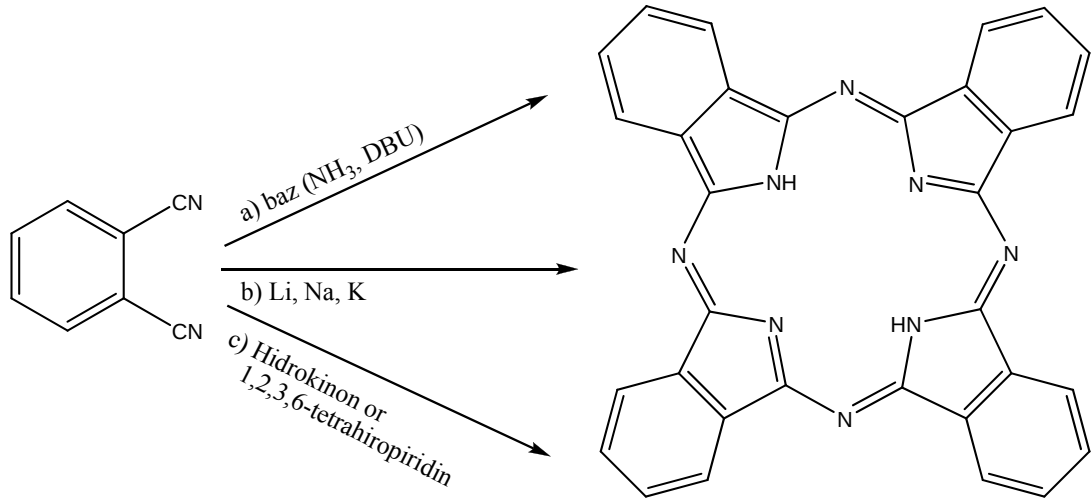


Şekil 2.10 Ftalosiyanin Sentezinde Kullanılan Temel Başlangıç Maddeleri

Şekil 2.11 sübstitüe olmamış metalsiz ftalosiyaninlerin sentetik yolunu gösteriyor. Metalsiz Pcs kısaca ftalonitrilin

- Amonyak ya da DBU gibi bazlarla
- Alkol içerisinde labil Li^+ , Na^+ , K^+ gibi metallerle

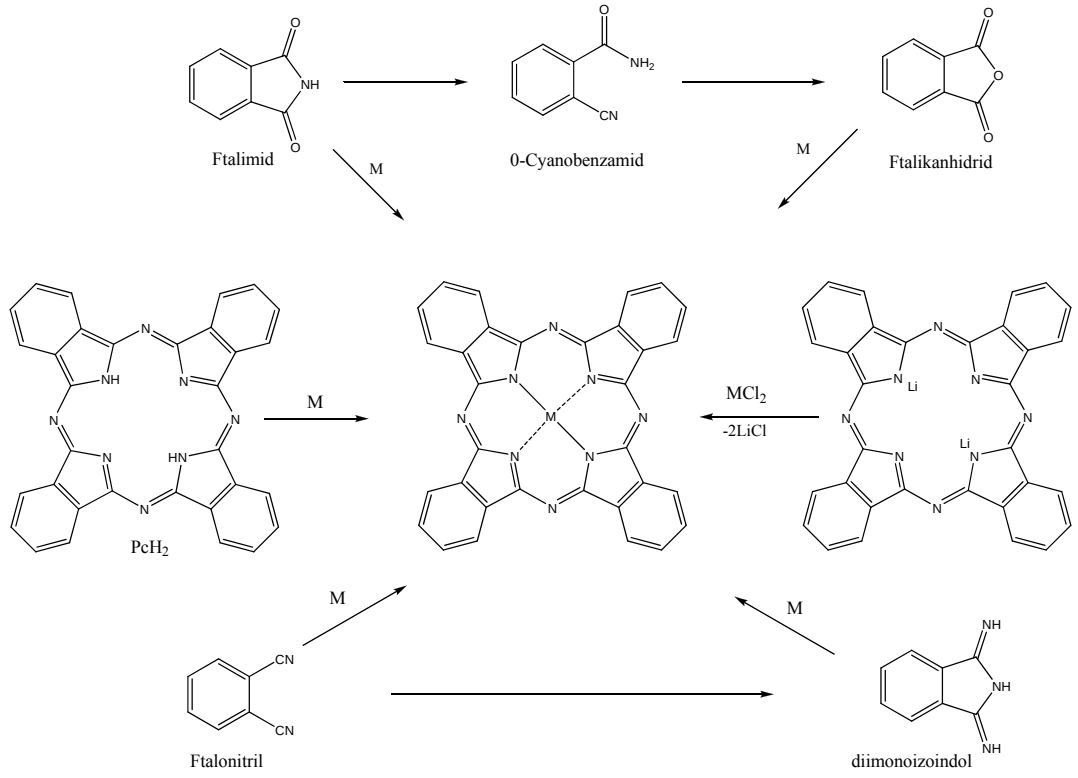
- c) Siklotetramerizasyon reaksiyonu için gerekli olan iki elektronu ve protonu sağlayan hidrokinon ya da 1,2,3,6-tetrahiropiridin gibi organik indirgen ajanlarla birlikte ısıtılmasıyla elde edilebilir. [20-21]



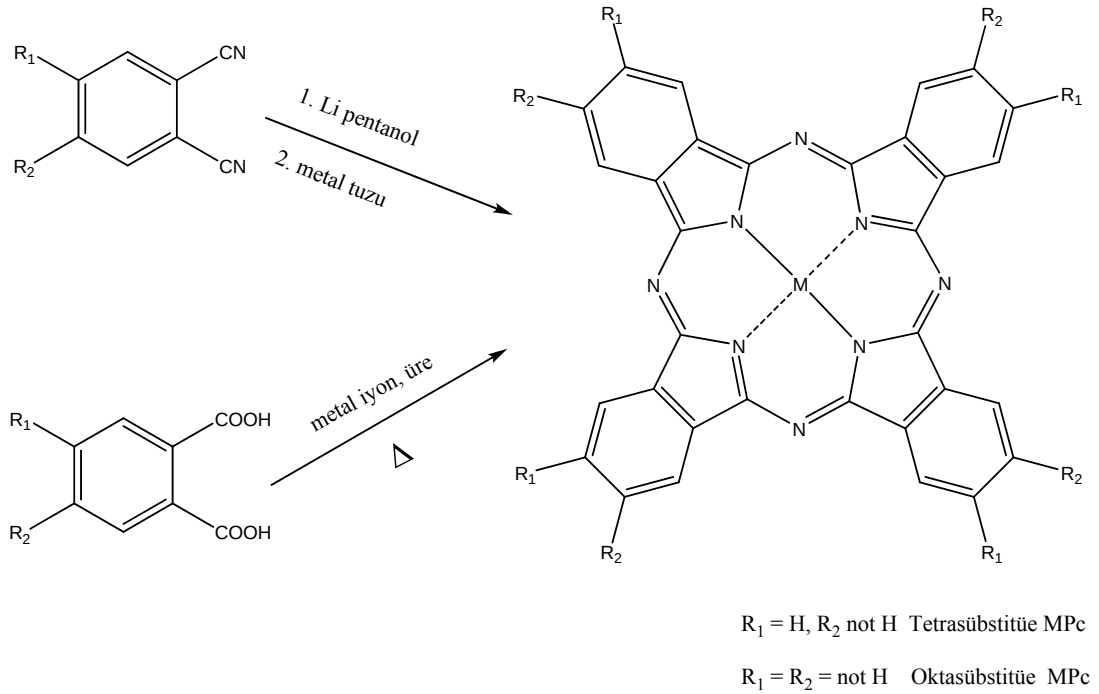
Şekil 2.11 Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi

Metalli ftalosiyeninler ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalimid ve türevlerinin metal veya metal tuzu varlığında DMF, DMSO, kinolin, hidrokinon gibi yüksek kaynama noktasına sahip inert çözücüler içerisinde kimi zaman DBU gibi bir baz kaynağı da kullanılarak kaynatılmasıyla elde edilir. Alternatif olarak metalsiz ftalosiyeninler metal veya metal tuzu varlığında 1-kloronaftalen, kinolin gibi aromatik çözücüler kullanılarak ısıtılarak metallendirilebilir veya lityum gibi (Li₂Pc) metal içeren ftalosiyeninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirmesinden metalli ftalosiyeninler elde edilir [21] (Şekil 2.12).

Ftalonitrilin mono ve di süstitüe türevlerinin ya da ftalik asit gibi diğer başlatıcıların süstitüe türevlerinin kullanılmasıyla da simetrik süstitüe ftalosiyeninler sentezlenebilir (Şekil 2.13).



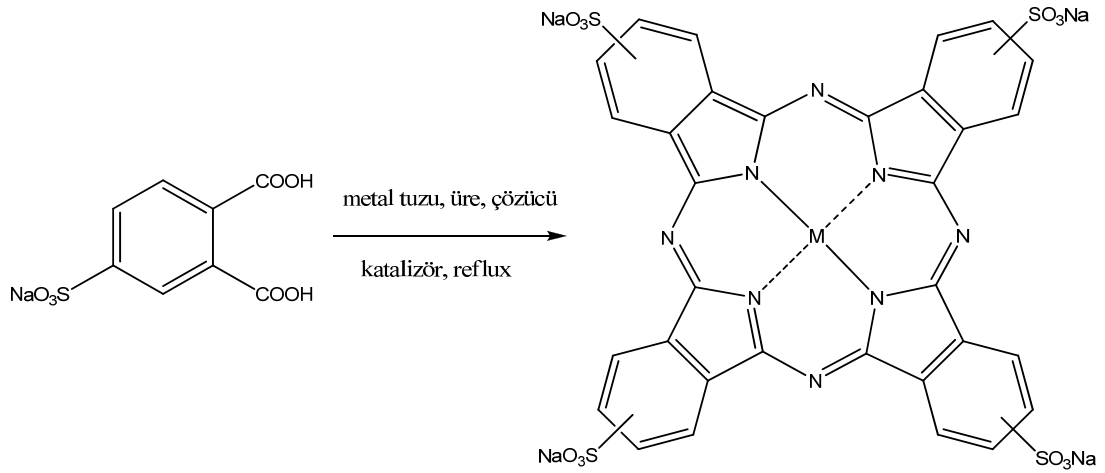
Şekil 2.12 Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezleri



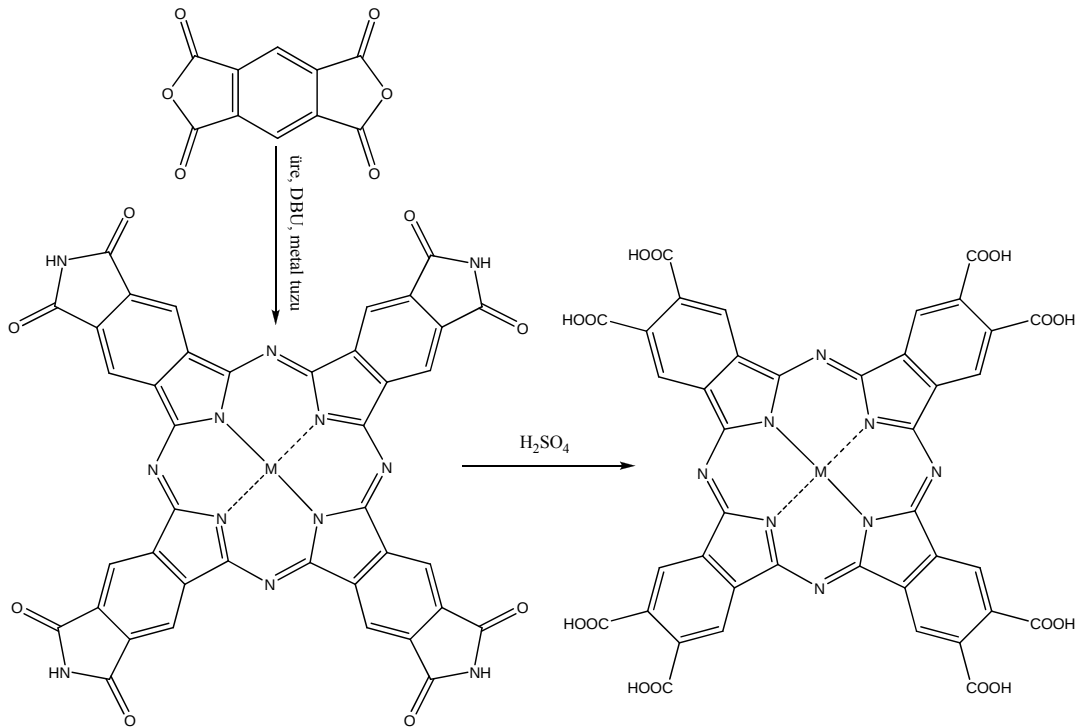
Şekil 2.13 Simetrik Sübstitüe Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi

Sülfonik [23] ve karboksilik asit [24] gibi halka sübstitüentlerinin eklenmesi MPcs' i suda    n r kompleksler haline getirir. Weber ve Bush metodu metalli-

tetrasülfoftalosiyeninlerin (MPcS₄) sentezinde popüler ve etkili bir yoldur. Metot kısaca 4-sülfonik asidin mono sodyum tuzunun amonyum molibdat katalizörlüğünde nitrobenzen içerisinde üre ve uygun metal tuzu varlığında yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 180°C) kaynatılmasını gerektirir (Şekil 2.14). Metalli oktakarboksi ftalosiyenin (MOCPC) kompleksleri ise benzen-1,2,4,5- tetrakarboksilik dianhidridin üre varlığında DBU' un katalizör olarak kullanılmasıyla elde edilir. Tetra-amido MPc ara ürün olarak elde edilir ve sulu sülfirik asitle hidroliz edilerek kolyaca MOCPC kompleksine çevrilir (Şekil 2.15).

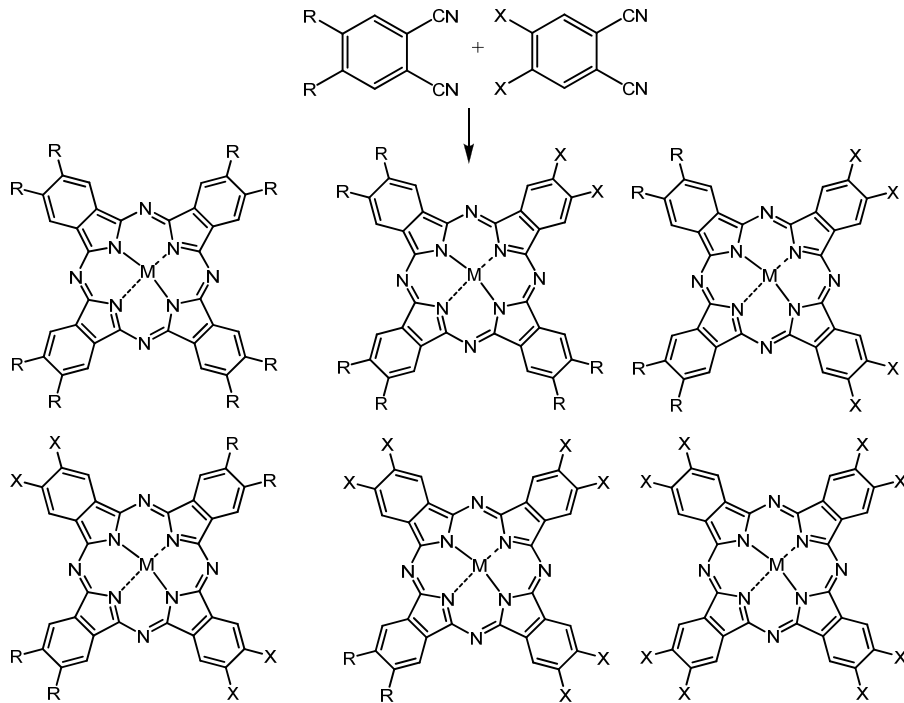


Şekil 2.14 Suda Çözünür Metallitetrasülfoftalosiyenin Sentezi



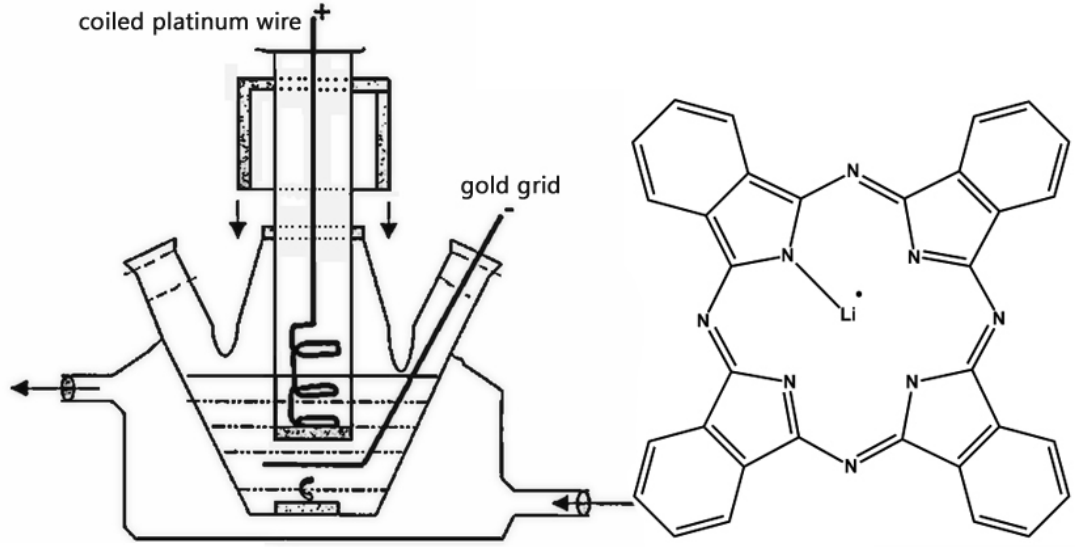
Şekil 2.15 Suda Çözünür Oktakarboksi-metalliftalosiyenin Sentezi

Sentezleri oldukça zahmetli olan non-lineer optik, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanılan, asimetrik ftalosiyanimler üzerinde de son yıllarda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Asimetrik ftalosiyanimler iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinde elde edilirler. Ancak bu izomerleri birbirinden ayırmak oldukça güçtür. Genel olarak üç farklı sentez yöntemi vardır. İlk yöntem, istatistiksel karışım yöntemi dediğimiz iki farklı süstitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoizoidolinin farklı oranlarda alınarak reaksiyonun gerçekleştirilmesidir [22]. İkinci yöntem ise polimer destekli sentez yöntemidir. Asimetrik ftalosiyanimler, fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril ile farklı bir fonksiyonel grup içeren diğer bir ftalonitrilin kondenzasyonu yoluyla oluşur. Oluşan ftalosiyanimler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmekte mümkün olabilmektedir [23]. Üçüncü yöntemde, ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmaya elverişli hale getirilerek elde edilen ve subftalosiyanim adı verilen [24] bir makrosiklik molekül kullanılır. Bunlar arasında en çok kullanılan metot ise istatistiksel kodenizasyon metodudur (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 İstatistiksel Ftalonitril Siklotetramerleşmesiyle Asimetrik Süstitüe Ftalosiyanim Sentezinin Genel Şeması

Metalli ftalosiyaninler klasik yöntemlerin yanında elektrokimyasal proseslerle de sentezlenebilir. Yang ve Straughan merkez atomu olarak metal tuzlarını ya da elmenetel Fe ve Cu kullanarak Cu, Ni, Co, Mg ve Pb ftalosiyaninleri sentezleyerek bu metodun uygulanabilirliğini göstermiştir. Bu konuda yapılan bir diğer önemli çalışma Petit ve grubu tarafından moleküler yarı iletken olarak bilinen Li ftalosiyanin radikalinin elektro sentez yöntemiyle sentezlenmesidir (Şekil 2.17). [25]



Şekil 2.17 Ftalosiyanin Sentezi İçin Bölünmüş Elektrokimyasal Hücre ve Li Ftalosiyanin Radikali

Uygulanan yöntem şu şekilde özetlenebilir; 70°C inert gaz altındaki elektroliz ortamı 3 g (700 mmol) LiCl içeren saf EtOH (0.1 dm³) çözeltisiyle karıştırılır. 2.56 g (20 mmol) ftalonitril katot hücresine eklenir ve 66mA lik sabit akım uygulanır. Katot hücresi hızlıca kararır ve PcLi₂ denklem 5.3' e göre elde edilir. Katot hücresinde oluşan siyah çökelti filtrenelerek alınır ve soxhlet aparatında sıcak saf etanol kullanılarak saflaştırılır ve kurutulur. PcLi· %70 (1.80 g, 3.55mmol) verimle elde edilir.



which then forms PcLi· [(5.4)–(5.7)]:



2.7.2 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılmaları

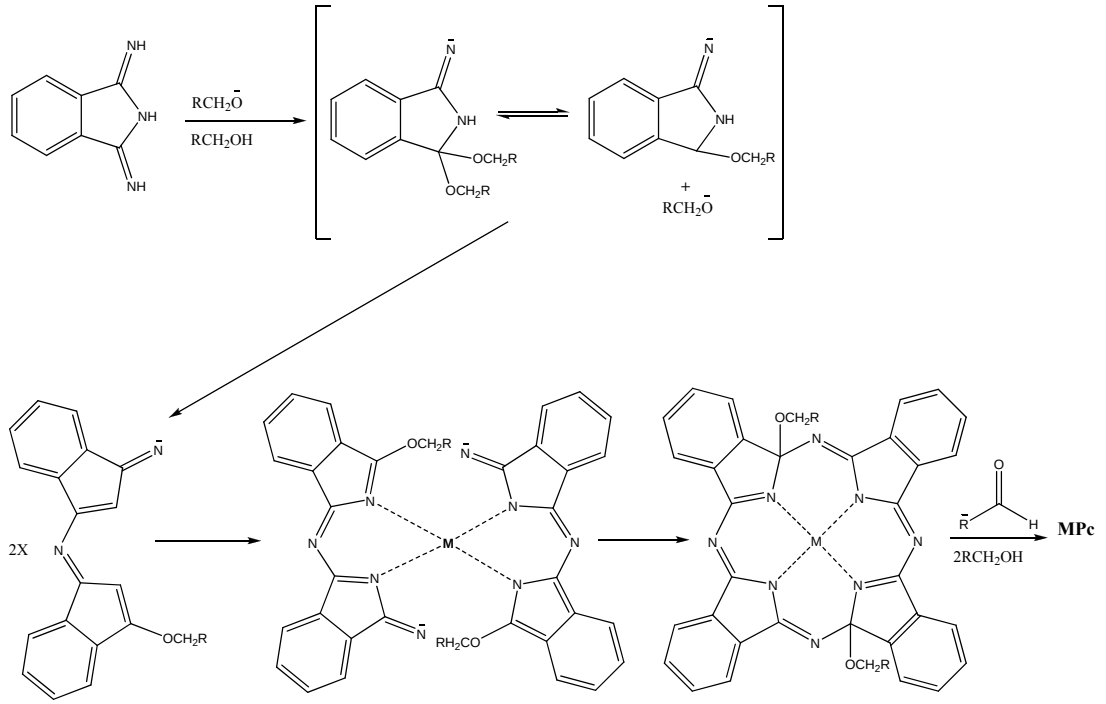
Süstitüe olmayan ftalosiyaninler süblimasyon veya konsantre sülfürik asit içerisinde çözme ve bunu takiben buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilir. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Süstitüe olmayan ftalosiyaninlerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaları mümkün olamamaktadır.

Çözünürlüğü artırılmış süstitüe ftalosiyaninlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alumina veya silikajelin sabit faz olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanır. Kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Bazı durumlarda süstitüe olmamış ftalosiyaninler için uygulanan metodlar da uygulanmasına rağmen süstitüe ftalosiyaninlerin aside karşı dayanıklılıkları azaldığı için sülfürik asitle saflaştırma genellikle önerilmez.

Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon gibi işlemlerle de safsızlıklar uzaklaştırılabilir.

2.7.3 Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması

Ftalosiyaninlerin oluşum mekanizmaları net olarak bilinmemekle beraber birkaç öneri getirilmiştir. Bir MPc' in oluşum mekanizması basitçe diiminoisoindol gibi başlangıç maddelerinin sikloteramerizasyon reaksiyonu olarak açıklanabilir (Şekil 2.18) [27]. Bu mekanizmaya göre reaksiyonun ilk adımında Pc başlatıcılarının kondenzasyonu sonucunda iki isoindol birimli reaktif ara ürün oluşur. İkinci aşamada ise merkez metal atomunun koordinasyonu ile ortamdaki reaktif türlerin birleştiği ve MPc kompleksinin oluştuğu düşünülmektedir. Reaksiyonun mekanizması tam anlamıyla açıklanamamakla beraber bu tür reaksiyon ortamlarından izole edilen ara ürünler Pc kompleksinin oluşumu hakkında fikir vermektedir. Bu şekilde Pc kompleksinin oluşumu termodinamik açıdan da uygundur.



Şekil 2.18 Metalliftalosiyenin Oluşum Mekanizması

2.8 Ftalosiyaninlerin Başlıca Uygulama Alanları

2.8.1 Boyar Madde Ve Pigment

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir [27].

2.8.2 Sensör Yapımı

Ftalosiyaninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [28]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyaninler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyaninlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-

Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir [29-31].

2.8.3 Nonlinear Optik Cihazlar (NLO)

Nonlinear optik (NLO) dalı, son yıllarda fotoelektronikler ve fotoniklerin nüfuz ettikleri bölgede yapılan önemli uygulamalarla umut verici bir alan olarak gelişme göstermektedir. NLO malzemeleri, iletişim sistemlerinde veya diğer optik sinyal yöntemli uygulamalarda optik sinyallerin yönetilmesi için kullanılabilir. NLO aktivitesi ilk olarak LiNbO_3 gibi inorganik kristaller içerisinde bulunmuştur, fakat bu malzemelerin uygulanabilirliği oldukça sınırlıdır. Ayrıca, bunların çoğu NLO tepkilerine (örn. yarıiletkenler) düşük yanıt vermekle birlikte ince filmlerin içinde işlem görememek ve mikro-optoelektronik aletlere dahil edilememek gibi önemli dezavantajlara sahiptirler. Optik nonlinearitesi delokaliz edilmiş π elektronlarına dayanan organik malzemelerin cevaplama süresi nonlinearitesi kafes elektronlarına dayanan inorganik malzemelerden daha iyidir [32]. Özellikle porfirin ve ftalosiyanınlar, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özelliklerin değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır.

2.8.4 Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır [33]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [34].

2.8.5 Katalizör

Özellikle redoks aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanim katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanimin katı fazda olduğu heterojen sistemler katalizörün geri kazanımının kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanim ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [35].

Ftalosiyanim bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanim oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanimler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanim bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir [35].

Kobalt ftalosiyanimli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbonmonokside sonra metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanim ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin, suda çözünür sülfonik asit süstitüe demir ftalosiyanim kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [35].

2.8.6 Sıvı Kristal

Sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilginin nedeni, bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır (İletken zincirler diskotik mezofaz kolonlarından oluşturulabilirler).

Ftalosiyanimler çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile süstitüe edilmiş, metal

içeren veya metalsiz ftalosiyanın türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler [36].

Pb(II) ve Sn(II) iyonları ftalosiyanın boşluklarına girmezler ve düzlemsel kompleksler oluştururlar. Alkoksil metil ($\text{CH}_2\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$) süstitüe edilmiş ftalosiyanınato kurşun(II) kompleksleri $n=8$ ve 12 olduğunda oda sıcaklığında kararlı olan bir hegzagonal kolomnar mezofaz oluştururlar. Bu nedenle kurşun iyonunun varlığı ciddi bir şekilde sıvı kristal ftalosiyanınların faz geçiş sıcaklıklarını düşürür. X-ışını kırınımı verileri $n=12$ bileşiği için kolonlar arası mesafenin 31 Å olduğunu gösterir. Bu veriler aynı yan zincire sahip diğer ftalosiyanın komplekslerinde bulunmuş kolonlar arası mesafelerle tam bir uyum içindedir. Benzer Sn(II) kompleksleri kararlı değildir. Bu kompleksler havanın varlığında direkt olarak dihidroksi kalay(IV) bileşiğine dönüşürler. Okside edilmiş bu bileşik saf olarak Sn(II) kompleksinin H_2O_2 ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir [32]. Bu bileşik dikdörtgen sütunsu mezofazı ve daha yüksek sıcaklıklarda büyük ihtimalle H_2O kaybına bağlanabilen başka bir faz gösterir. Son olarak polimerik sıvı kristal maddesi oluşturan izotropik sıvı polimerizasyonu meydana gelir. Değişik ftalosiyanın metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken; erime noktaları (kristalden sıvı kristale geçiş) için, $\text{Pb} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Zn}=2\text{H}$ ve berraklaşma noktaları (sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, $\text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Pb} < 2\text{H} < \text{Mn} < \text{Cu}=\text{Zn}$ sıraları tespit edilmiştir.

2.8.7 Moleküler Yarıiletken

Bir ftalosiyanın makrohalkasının, komşu atomların geniş π -sistemi içinde birbirleriyle etkileşim içinde oldukları ve böylelikle daha küçük boyutlu olabildikleri kümeler yapma eğilimi vardır. Normalde saf haldeki ftalosiyanınların temel olarak 2 eV 'luk band aralığı vardır yani yalıtıkandırlar. İstenen π - π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşmeye sahip olmaları, kimyasal veya elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya valens bandına fazladan elektron veya boşluk ekleyerek yapılır.

Moleküler yarı iletkenler, elektronik aletlerin imalatında gittikçe önem kazanmaktadır. Elektron transferinde heksadekafluoro bakır ftalosiyanın gibi metal kompleks pigmentler potansiyel olarak gösterilmektedir.

2.8.8 Fotodinamik Terapi (PDT)

Foto dinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde süstitüe olmuş ftalosiyanin kompleksleri foto algılayıcı olarak kullanılır. Foto algılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur.

Porfirin ve ftalosiyaninlerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen foto algılayıcı maddenin vücutta yayılmasını önlemek için isotiyosiyanat grupları bulunduran yeni foto algılayıcı maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücresine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece foto algılayıcı antikorla adreslenmektedir. Foto algılayıcı bağlanmış antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda yayılmadan tümör hücrelerinde toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış olsa bile diğer hücrelerde bir hasar olmaz [37].

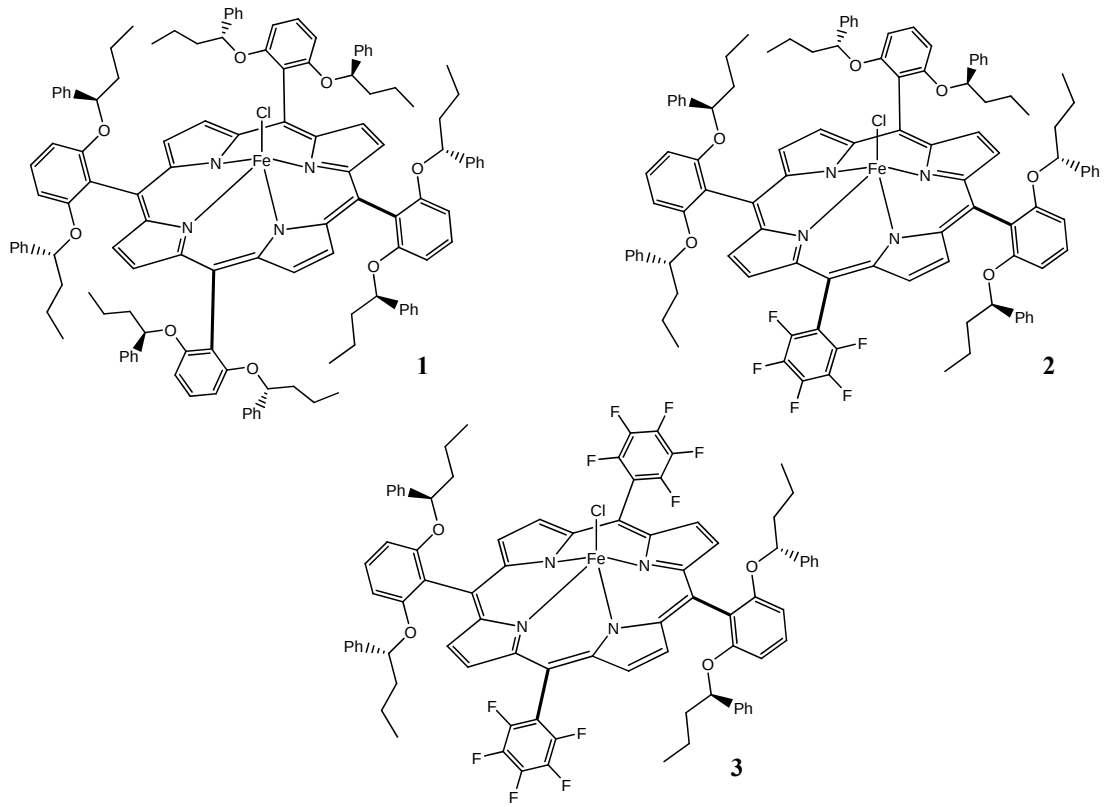
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Tüm elementler içinde en reaktifi olan flor elementi ilk kez 1886 H. Moissan tarafından elementel halde elde edilmiştir. Kendisi reaktif bir element olmasına karşın ilginçtir ki bazı floro organik bileşikler kimyasal olarak inert olabilmektedir. Florlu organik bileşiklerin endüstriyel uygulamaları 1930' arda kloroflorokarbonların (CFC) soğutucu olarak kullanılmasıyla başlamıştır. Günümüzde ise spesifik fonksiyonlara sahip florlu bileşikler polimer, yüzey aktif madde, elektronik ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. Flor içeren ilaçlar ve pestisidler dikkate değer fiziksel özelliklere sahiptir. Bunlar florlanmamış benzer moleküllerle kıyaslandıklarında çoğunlukla çok daha aktiftir. Bu gün modern ilaçların birçoğunda özel bir fonksiyona sahip en az bir flor atomu bulunmaktadır [38].

Yarı iletken organik maddeler olarak da bilinen ftalosiyaninlerin elektriksel özellikleri, π -elektron halkasına substitüent grup olarak elektron verici veya elektron alıcı grupların ilavesi ile değiştirilebilir. Florlanmış metal ftalosiyaninler ilginç elektron transfer karakterleri nedeniyle oldukça ilgi çeken koordinasyon bileşikler arasında yer alırlar [39,40].

Flor süstitüe ftalosiyaninler ve porfirinlerin elektronik yapısı, reaktivitesi ve uygulama alanları üzerine yapılmış önemli araştırmalar bulunmaktadır. Değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni türlerin eldesi için ftalosiyanin ve porfirin gibi tetrapirrol türevlerine uygun süstitüentler eklenerek uygulama alanlarındaki çeşitlilik artırılabilir. Aşağıda bazı araştırma grupları tarafından gerçekleştirilen florlanmış ftalosiyaninlerin uygulamalarıyla ilgili örnekler verilmiştir.

Makrosiklik halka üzerinde pentaflorofenil gruplarının pozisyonu ve sayısının kararlılık ve katalitik aktivite üzerine önemli etkisi bulunmaktadır. 2003 yılında John R. Lindsay Smith ve Gloriana Reginato tarafından yapılan bir çalışmada demir (III) tetra(pentaflorofenil) porfirinin florlanmamış analoguna (Şekil 3.1) göre kataliz özelliğinin çok daha iyi olduğu görülmüştür (Tablo 3.1) [41].

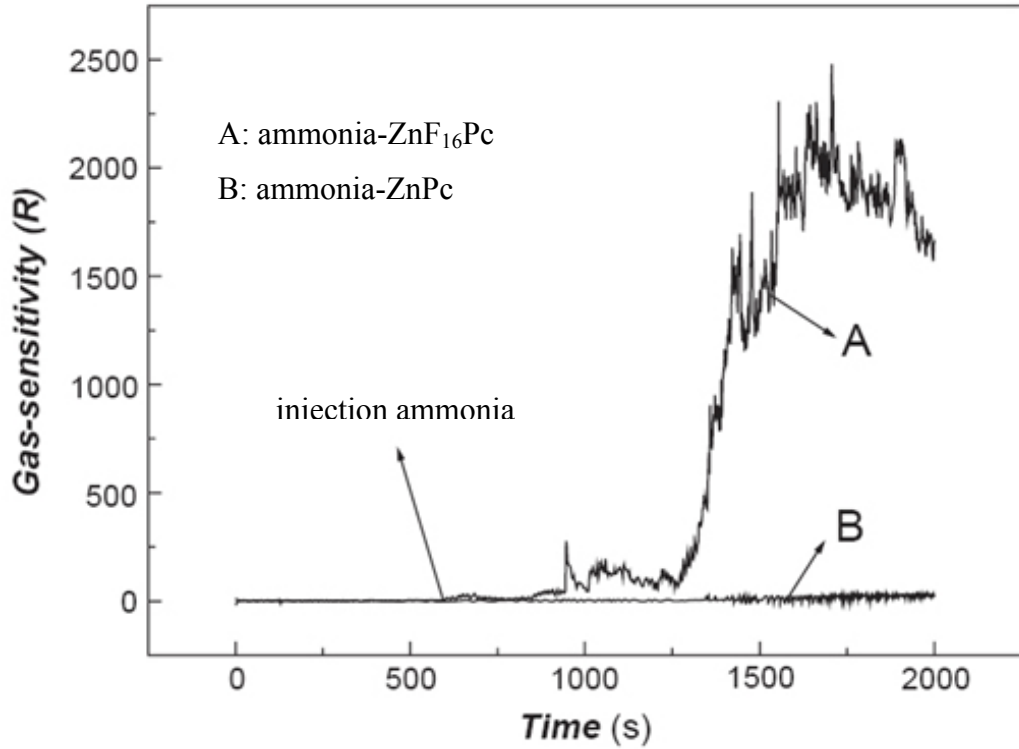


Şekil 3.1 Florlanmış ve Florlanmamış Porfirin Türevleri

Tablo 3.1 : İlgili Alkenlerden Katalizör 1^{*}, 2^{*}, 3^{*} ve iodosilbenzen Kullanılarak Epoksit Eldesinde Verimler

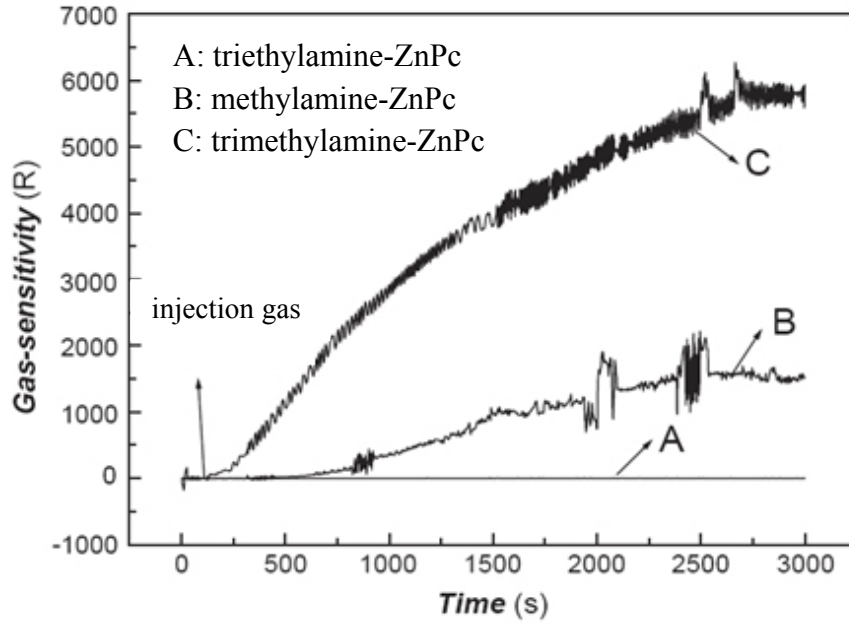
	% Verim		
	1 [*]	2 [*]	3 [*]
Cyclooctene epoxide	51.1	68.9	100.0
Styrene epoxide	48.5	79.5	91.5
Cyclopentene epoxide	48.9	48.8	59.3
Oct-1-ene epoxide	6.8	31.9	67.6
2-Methylbut-2-ene epoxide	45.1	80.0	81.6
2,3-Dimethylbut-2-ene epoxide	50.5	62.3	90.1
Cyclohexene epoxide	48.3	67.9	81.9
cis-2-Heptene epoxide	32.4	68.5	80.3

Ftalosiyeninlerin gelişen uygulama alanlarından biride gaz sensör olarak kullanılmalarıdır. Bu konudaki çalışmalar çoğunlukla Pc filmleriyle güçlü bir elektron etkileşimi olan NO₂ üzerinde yoğunlaşmıştır. Aynı zamanda O₂, O₃ ve Cl₂ gibi diğer oksitleyici gazlar üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Fakat oksitleyici olmayan gazlar üzerinde yapılan çalışmalar oldukça azdır. Bunun nedenlerinden biri gaz molekülleriyle MPc film yüzeyleri arasındaki etkileşimin zayıf olmasıdır. Bir diğer nedende hassasiyeti ölçmeyi zorlaştıran birçok faktörün bulunmasıdır. Çeşitli guruplar tarafından yapılan çalışmalarda duyarlılığın düşük, cevap verme zamanının yüksek ve cihazların genellikle yüksek sıcaklıklarda (150-200 °C) çalıştırılabildiği görülmüştür. Schöllorn ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ZnF₁₆Pc ve ZnPc filmlerinin amonyak ve H₂ gazına karşı duyarlılıkları ölçülmüş ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir [42]. Xingfa ve gurubu tarafından yapılan araştırmada ise ZnPc ve flor süstitüe ZnPc (ZnF₁₆Pc) filmlerinin amonyak, trimetilamin, trietilamin ve metilaminine karşı gas sensör özellikleri çalışılmış ve aşağıdaki grafiklerde de görüldüğü üzere (Şekil 3.2-3.4) florlanmanın duyarlılığı ve cevap verme süresini önemli ölçüde iyileştirdiği gözlemlenmiştir [43].

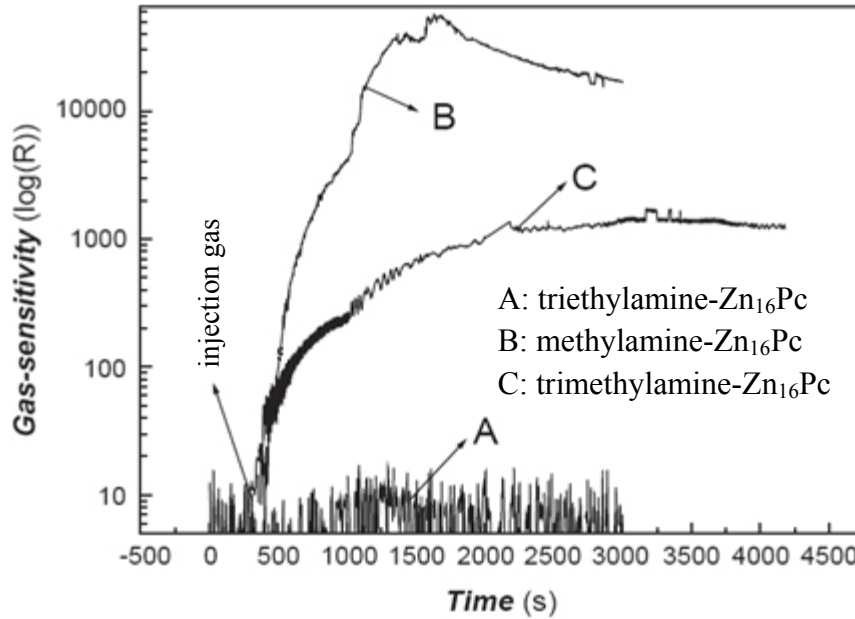


Şekil 3.2 Oda Sıcaklığında Flor Süstitüent' nin ZnPc' nin Amonyak' a Karşı (5.14×10^{-7} mol/ml) Duyarlılığına Etkisi

Elektron çekici flor atomlarıyla amonyakta ki nitrojen atomlarında bulunan çiftleşmemiş elektronlar ftalosiyanın halkasında bulunan konjuge π elektrolarının delokalizasyonunu kolaylaştırır. Elektron sunan ve kabul eden bu guruplar arasındaki bu güçlü etkileşim duyarlılık ve cevap verme süresindeki iyileşmeyi sağlayabilir.

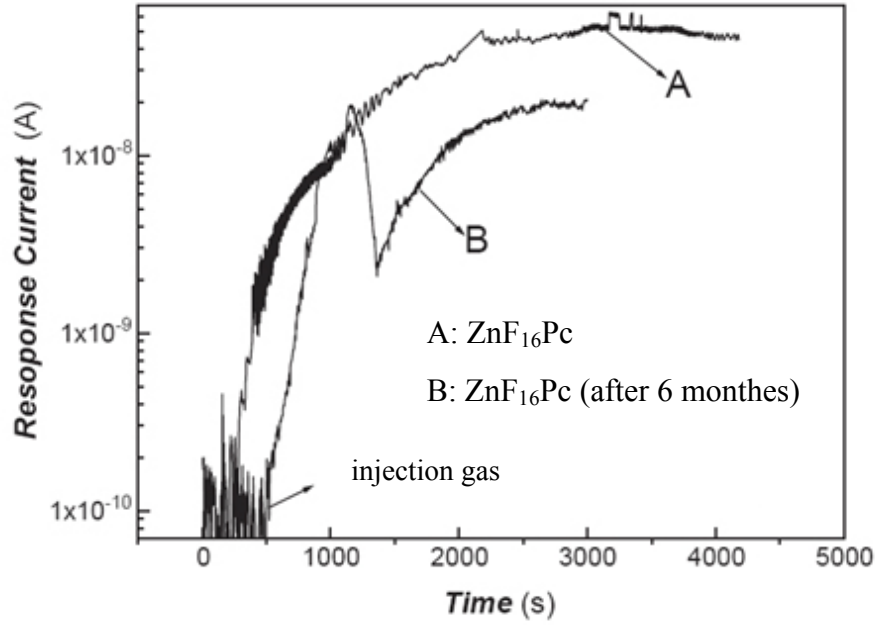


Şekil 3.3 Oda Sıcaklığında ZnPc' nin Organik Amonyak Türevlerine Karşı Duyarlılığı



Şekil 3.4 Oda Sıcaklığında ZnF₁₆Pc' nin Organik Amonyak Türevlerine Karşı Duyarlılığı

Yapılan ölçümlerde ZnF_{16}Pc 'nin filminin uzun dönemde mükemmel bir kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. 6 ay sonra bile hassasiyetin ve cevap verme süresinin orijinaline çok benzer olduğu görülmüştür.(Şekil 3.5)



Şekil 3.5 Oda Sıcaklığında ZnF_{16}Pc 'nin Kararlılığı

Bilindiği gibi ftalosiyanınların büyük ve düzlemsel yapıları kolayca istiflenmelerine neden olur, buda organik çözücülerdeki ve sudaki çözünürlüklerini zayıflatır. Ftalosiyanınların çözünürlüğünün artırılmasında bu agregasyon eğiliminin azaltılması önemli rol oynar. Çözünürlüğü iyileştirici farklı grupların ftalosiyanın halkasının periferel ve aksiyel konumlarına bağlanmasıyla çözünürlük artırılabilir. Örneğin lipofilik alkil, alkoksi, fenoksi gibi grupların eklenmesi sterik etkiden dolayı Pc'lerin dimerleşmesini önler ve organik çözücülerdeki çözünürlüğünü artırır. Benzer şekilde karboksi, sülfonil gibi grupların periferel pozisyonlara bağlanması sudaki çözünürlüğü artırır.

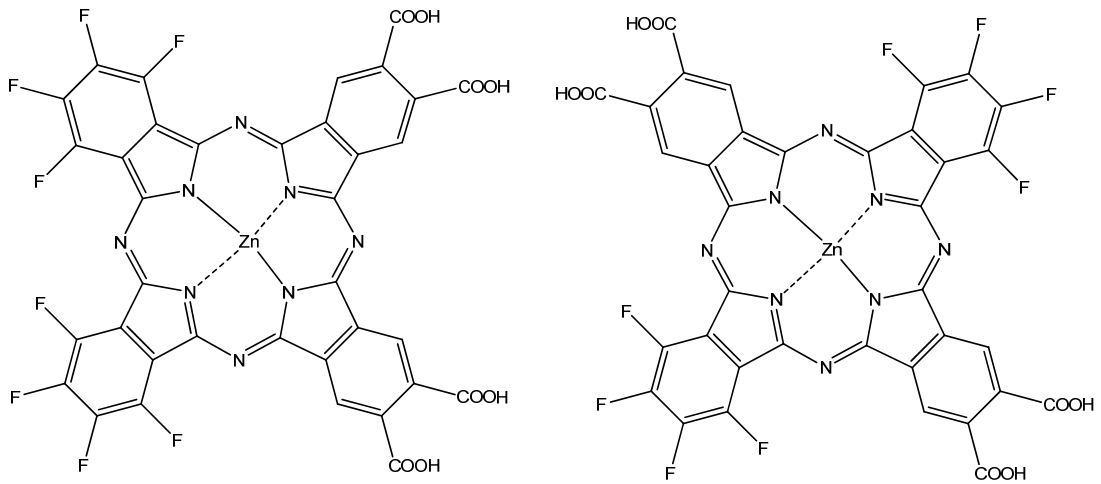
Shaohua Wei ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada flor süstituentlerin ftalosiyanınların organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttıracığı tahmin edilerek periferel pozisyonlara triflorometilfenoksi grupları bağlanmıştır. Nitekim 3-florometilfenoksi grupları sterik etkiden dolayı MPc'nin dimer oluşmasını imkânsız hale getirdiği için ve MPcF'nin benzen, tolüen, kloroform, THF, etil asetat gibi zayıf ve orta seviyedeki polar çözücülerde ki çözünürlüğü arttırdığı gözlemlendi.

Fakat DMF, DMSO gibi aşırı polar çözücülerdeki çözünürlüğün azaldığı görüldü [44].

Ftalosiyanınların son zamanlarda üzerinde çokça çalışılan uygulama alanlarından biri de kanser tedavisinde foto hissedici olarak kullanılmalarıdır. Bugüne kadar çoğunlukla hemoporfirin türevleri ve foto porfirin foto hissedici olarak kullanılıyordu. Ancak bu tür kompleksler kısmen kısa dalga boylarında absorpsiyon yaptıklarından dokunun fazla derin olmayan yüzeysel kısımlarında etkili olabiliyordu. Bu nedenle daha yüksek dalga boylarında absorpsiyon yapan kompleksler PDT için daha uygundur. Ftalosiyanınlar ışığa karşı dayanıklılık, uyarılmış triplet haldeki ömürlerinin uzun olması ve görünür bölgede kırmızı alanda yüksek molar absorpsiyon gibi foto fiziksel avantajlara sahiptir.

Yapılan bir çalışmada hidrofobik bir bileşik olan $ZnF_{16}Pc$ ' in tümörlü dokularda seçici olarak toplandığı ancak PDT etkisinin düşük olduğu görülmüştür [45]. Bu zayıf PDT etkisinin nedeni tam olarak açıklanamamakla birlikte Pc' in hücrelerde agregasyona uğradığı bunda foto dinamik aktiviteyi azalttığı düşünülmektedir.

2000 yılında Kazuo Oda ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada suda çözünür flor süstitüe çinko ftalosiyanın sentezlenmiş ve foto dinamik terapi üzerindeki etkileri incelenmiştir [46]. Bu çalışmada agregasyon problemini aşmak için flor sayısı sınırlı tutulmuş, sudaki çözünürlüğü sağlamak için ise yapıya karboksil gurupları ilave edilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Çinko Tetrakarboksioktafloro Ftalosiyanın (ZnC_4F_8Pc)

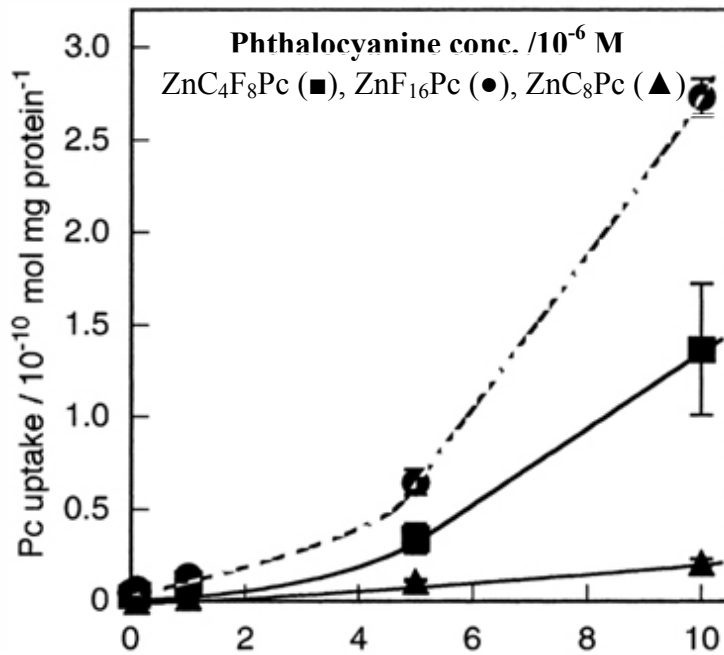
Bilindiği gibi singlet oksijen üretimi foto dinamik aktiviteyle yakından ilgilidir. Yapılan ölçümlerde $\text{ZnC}_4\text{F}_8\text{Pc}$ ' in aktivitesinin ZnC_8Pc ve ZnS_4Pc ' den fazla ZnF_{16}Pc ' den ise az olduğu görülmüştür (Şekil 3.7). Buda bize florlanmış bileşiklerin foto uyarıcı singlet oksijen üretiminde yüksek aktiviteye sahip olduğunu gösteriyor.

Fotohissedicilerin hidrofilliğinde hücresel tutunma (uptake) için önemlidir. Yapılan ölçümlerde $\text{ZnC}_4\text{F}_8\text{Pc}$ ve ZnF_{16}Pc gibi florlu ftalosiyanınlar yağda toplanırken ZnC_8Pc gibi flor içermeyen ftalosiyanınların toplanmadığı görülmüştür (Tablo 3.2). Buda flor süstitüe ftalosiyanınların hidrofobik bölgeler içerdiğini gösteriyor.

Tablo 3.2 : Çinko Ftalosiyanınların Yağlara Birleşme Eğilimi ^a

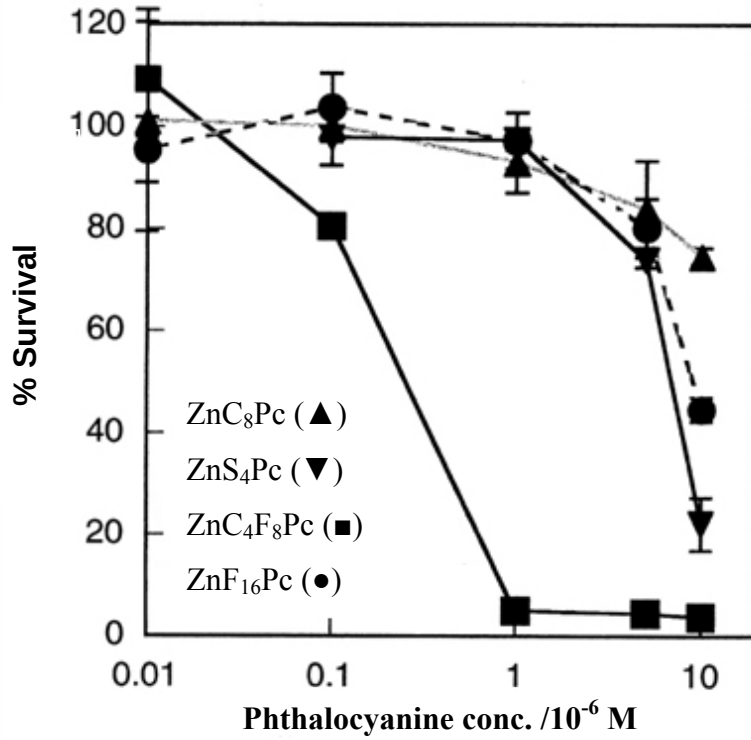
Pc	Pc Konsantrasyonu (10^{-10} mol/mg yağ)
ZnF_{16}Pc	1.9 ± 0.32
$\text{ZnC}_4\text{F}_8\text{Pc}$	0.64 ± 0.05
ZnC_8Pc	~ 0
^a 1×10^{-6} mol pc 0.6 mg yağ ile temas ettirildi	

Yapılan diğer bir ölçümde $\text{ZnC}_4\text{F}_8\text{Pc}$ ve ZnF_{16}Pc gibi florlu ftalosiyanınları ZnC_8Pc gibi flor içermeyen ftalosiyanınlarla oranla tümörlü hücrelere (Hela cells) daha fazla işlediği görülmüştür. (Şekil 3.7)



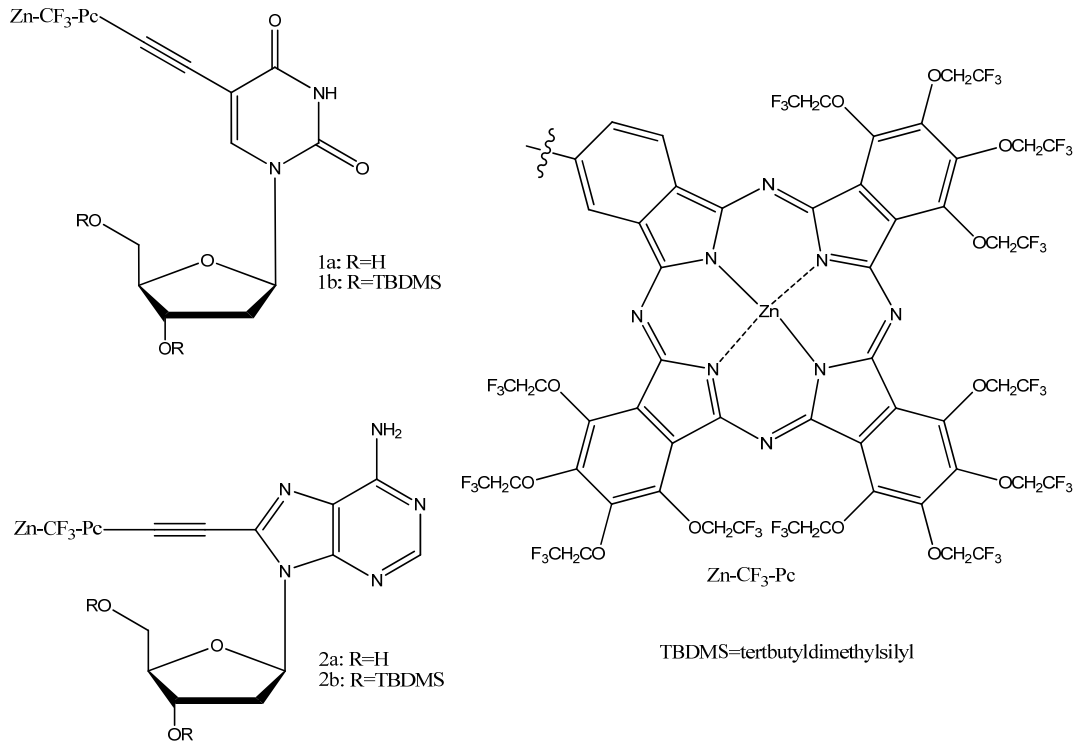
Şekil 3.7 Ftalosiyanınların Hücresel Tutunma Oranları

Ftalosiyenin türevleriyle tümörlü hücreler aynı ortamda 2 saat boyunca dalga boyu 500 nm' den büyük ışınla uyarıldıktan sonra hayatta kalan hücrelerin oranlarına bakıldığında en yüksek fotodinamik etkiyi $\text{ZnC}_4\text{F}_8\text{Pc}$ ' in gösterdiği görülmüştür (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Ftalosiyeninlerin Fototoksikliği

Foto dinamik terapide flor süstitüe çinko ftalosiyeninlerin kullanımı ile ilgili bir diğer örnekte Mamidi Rameesh Reddy ve arkadaşları tarafından deoksiribonükloik asitle konjuge periferik konumlarda trifloroetoksi grupları içeren çinko ftalosiyenin sentezlenmesidir (Şekil 3.8). Bu çalışmada periferik konumdaki trifloroetoksi gruplarının ftalosiyenin PDT ajanı olarak kullanılması için gereken; agregasyon olmaması, yüksek dalga boyunda kuvvetli absorpsiyon, yüksek lipofilik ve kabul edilebilir foto duyarlılık gibi özellikleri geliştirdiği gözlemlenmiştir. [47].



Şekil 3.9 Deoksiribonükloik Asitle Konjuge **1** ve **2** çinko Dodekakis(trifloroetoksi) Ftalosiyanın Yapısı

Bu çalışma kapsamında pentaflorofenil gruplarının para pozisyonundaki flor atomlarının seçici nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuna imkan vermesinden yararlanarak periferik konumlarda 4-[2',3',5',6'-tetrafloro-4'-(2-dimetilamino etantiyo)benziloksi] gruplarına sahip tetrasüstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanın sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H NMR, ¹⁹F NMR ve UV-Vis gibi spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

4. KULLANILAN ALET VE MADDELER

4.1 Kullanılan Maddeler

Sülfat asidi, dumanlı nitrat asidi, ftalimit, etil alkol, amonyak çözeltisi, THF, DMF, tiyonil klorür, kalsiyum klorür, sodyum karbonat, 2,3,4,5,6-pentafluorobenzil alkol, hidrokinon, N,N-dimetilaminoetantiyol, aseton, diklorometan, etil asetat, dietil eter, çinko asetat, nikel klorür, toluen, DMSO, n-heksan.

4.2 Kullanılan Aletler

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

UV : Scinco SD 1000

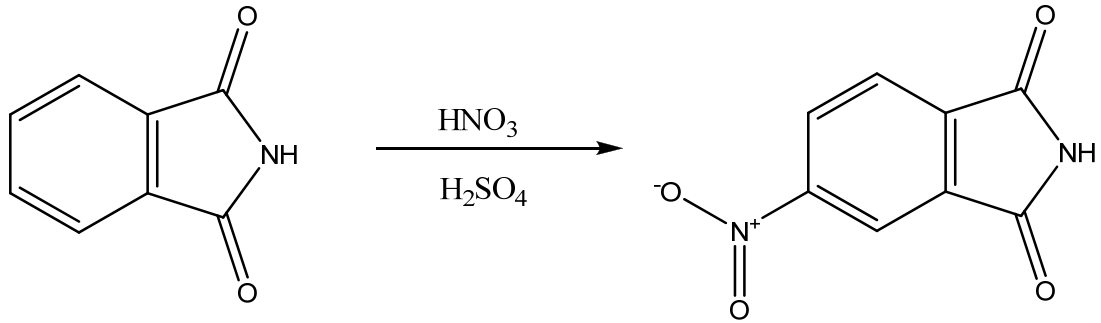
¹H-NMR : Bruker AC-FT-NMR 200 Mhz

¹⁹F-NMR : Varian UNITY INOVA 470 MHz

5. DENEYSEL KISIM

5.1 4-Nitro ftalimid [48]

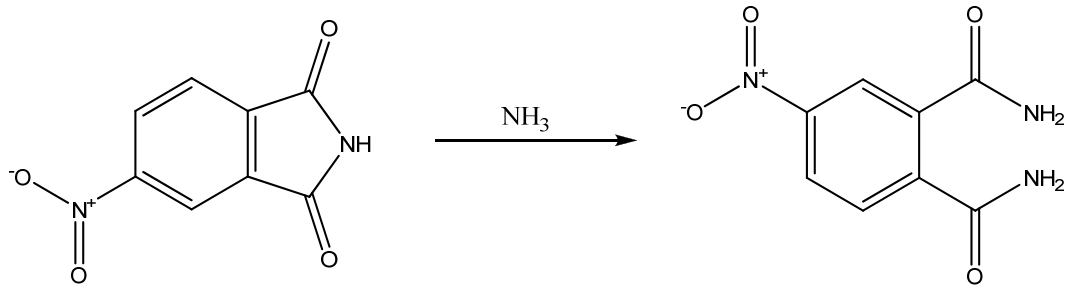
200 ml sülfirik asit ve 50 ml dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0.272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C' yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. ½ saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılan reaksiyon karışımı 0 °C' ye soğutulur ve buzlu suya dökülür. Sarı renkte çöken 4-nitroftalimid, önce süzülür asitliği gidip nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır ve yaklaşık 850-900 ml etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır ve vakumda 80-90 °C' de kurutulur. Verim: 36.5 g (% 70), E.N. 195 °C, C₈H₄ N₂O₄.



Şekil 5.1 4-Nitro Ftalimid Sentezi

5.2 4-Nitro ftalamid [48]

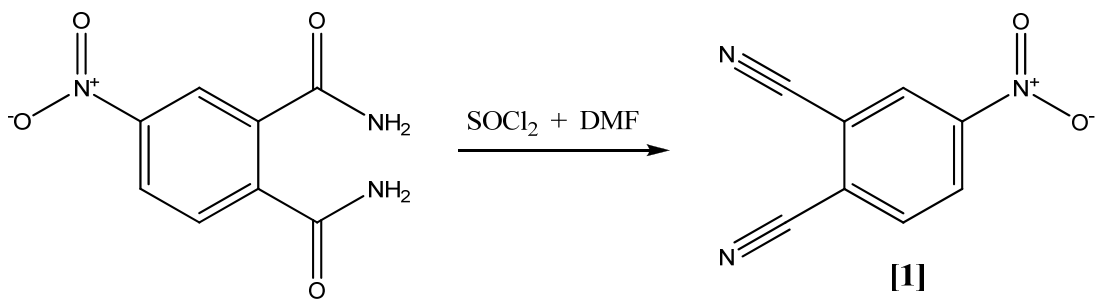
30 g 4-nitro ftalimid 168 ml % 32' lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır (Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluştuğunda beyazlaşır. Buradan reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır). Verim: 24 g (% 73), E.N. 197 °C, C₈H₇ N₃O₄.



Şekil 5.2 4-Nitro Fitalamid Sentezi

5.3 4-Nitro ftalonitril (1) [48]

70 ml kuru dimetil formamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde buz banyosunda 0 °C' ye soğutulur ve 7.3 ml tiyonil klorür (SOCl₂) iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Ekleme bittikten sonra azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür (CaCl₂) borusu takılır. Bu sırada renk sararır. 10 g (0.048 mol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında reaksiyon karışımına eklenir ve 1 saat süreyle buz banyosunda karıştırmaya devam edilir. Reaksiyon 2 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra yaklaşık 500 ml buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce saf suyla daha sonra 250 ml % 5' lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkanır ve 110-120 °C' de vakumda kurutulur. Verim: 7.4 g (% 90), E.N. 141 °C, C₈H₃ N₃O₂.

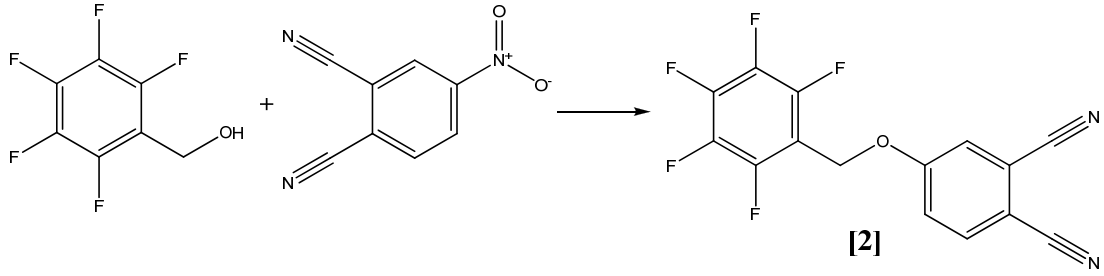


Şekil 5.3 4-Nitro Ftalonitril Sentezi

5.4 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)ftalonitril (2) [49]

1 g (5.78 mmol) (1) bileşiği, 7 mL kuru DMF üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde karıştırılır. Bu sırada su banyosundaki sıcaklığın 30°C olması sağlanır. Daha sonra 1.44 g (5.78 mmol) pentafluorobenzilalkol ilave edilir. Karışım bir süre karıştıktan sonra 1.6 g (11.56 mmol) K₂CO₃ porsiyonlar halinde yaklaşık 1.5 saat

içerisinde ilave edilir, 2 saat sonra azot gazı kesilir. Reaksiyon 48 saat boyunca karıştırılmaya devam edilir. Sonra 200 mL buz/su karışımına dökülür. Çökelti süzülür, nötralleşene kadar saf suyla, sonra etanolle yıkanır ve kurutulur. $C_{15}H_5F_5N_2O$ verim: 0.96 g (%51) E.N. 137°C. Madde aseton, kloroform, diklorometan, etil asetat ve THF’de iyi, etanol ve dietileterde ise sıcakta çözünmektedir.



Şekil 5.4 Ftalonitril Türevi 2 Ligantının Sentezi

5.5 Çinko (II) Ftalosiyanın Sentezi (2a) [49]

100 mg (0.3086 mmol) (2), 0.014 g (0.076 mmol) kuru çinko asetat ve 1 mL susuz DMF şilifli bir tüpte azot gazı altında 100°C ye kadar ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 150°C ye çıkarılır ve bu şekilde reaksiyon yaklaşık 30 saat devam ettirilir. Oluşan koyu yeşil renkteki reaksiyon karışımı soğutulup alkol/buz karışımı ile çöktürülür. Çöken ürün süzülür, sıcak saf su ve etanol ile defalarca yıkandıktan sonra silikajel kolonda yürütücü olarak 1:2 aseton/toluen karışımı kullanılarak saflaştırılır. $C_{60}H_{20}F_{20}N_8O_4Zn$ verim: %33.

5.6 Nikel (II) Ftalosiyanın Sentezi (2b) [49]

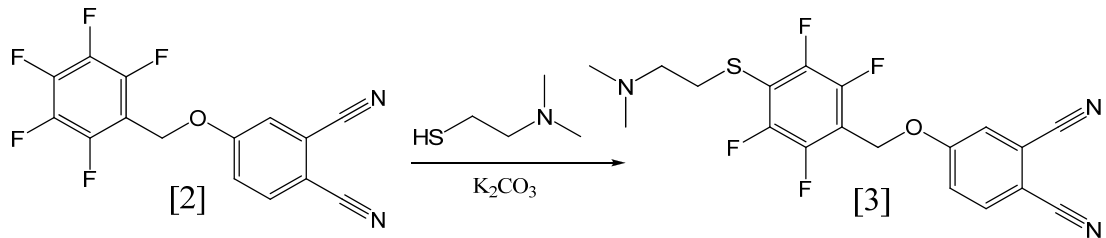
100 mg (0.3086 mmol) (2), 9,85 mg (0.076 mmol) kuru nikel klorür ve 0.84 mL susuz DMF şilifli bir tüpte azot gazı altında 100°C ye kadar ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 150°C ye çıkarılır ve bu şekilde reaksiyon yaklaşık 20 saat devam ettirilir. Reaksiyon karışımı soğutulup alkol/buz karışımı ile çöktürülür. Çöken ürün süzülür, sıcak saf suyla, sıcak etanolle defalarca yıkanır ve kurutulur. $C_{60}H_{20}F_{20}N_8O_4Ni$ verim: %21.

5.7 Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi (2c) [49]

100 mg (0.3086 mmol) (2) ve 60 mg (0,550 mmol) taze süblime edilmiş hidrokinon şilifli bir tüpte azot atmosferi altında yaklaşık 100°C'ye kadar karıştırılır. Daha sonra azot gazı kaldırılarak kapalı tüpte 135°C sıcaklıkta reaksiyon 24 saat sürdürülür. Oluşan ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra saf su ve sıcak etanol ile defalarca yıkanır ve silikajel kolonda yürütücü olarak 1:2 aseton/toluen karışımı kullanılarak saflaştırılır. C₆₀H₂₂F₂₀N₈O₄ verim: %27.

5.8 4-[2',3',5',6'-tetrafloro-4'-(2-dimetilaminoetantiyo)benziloksi]ftalonitril (3)

1 g (3.08 mmol) (2) bileşiği ve 0.32 g (3.08mmol) N,N-dimetilaminoetantiyol 7 mL kuru DMF içerisinde azot atmosferi altında karıştırılır. Karışıma 0.85 g (6.16 mmol) susuz K₂CO₃ porsiyonlar halinde yaklaşık 1.5 saat içerisinde ilave edilir. Reaksiyon azot atmosferinde 50 °C' de 2 gün karıştırılmaya devam edilir. Reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek çöktürülür. Kloroformla ekstraksiyon sonucu elde edilen kahverengi-sarımsı ürün kurutulduktan sonra yürütücü olarak sırasıyla kloroform ve metanol kullanılarak silikaljel kolonda saflaştırılır. C₁₉H₁₅F₄N₃OS (409 gr/mol) verim: %15.

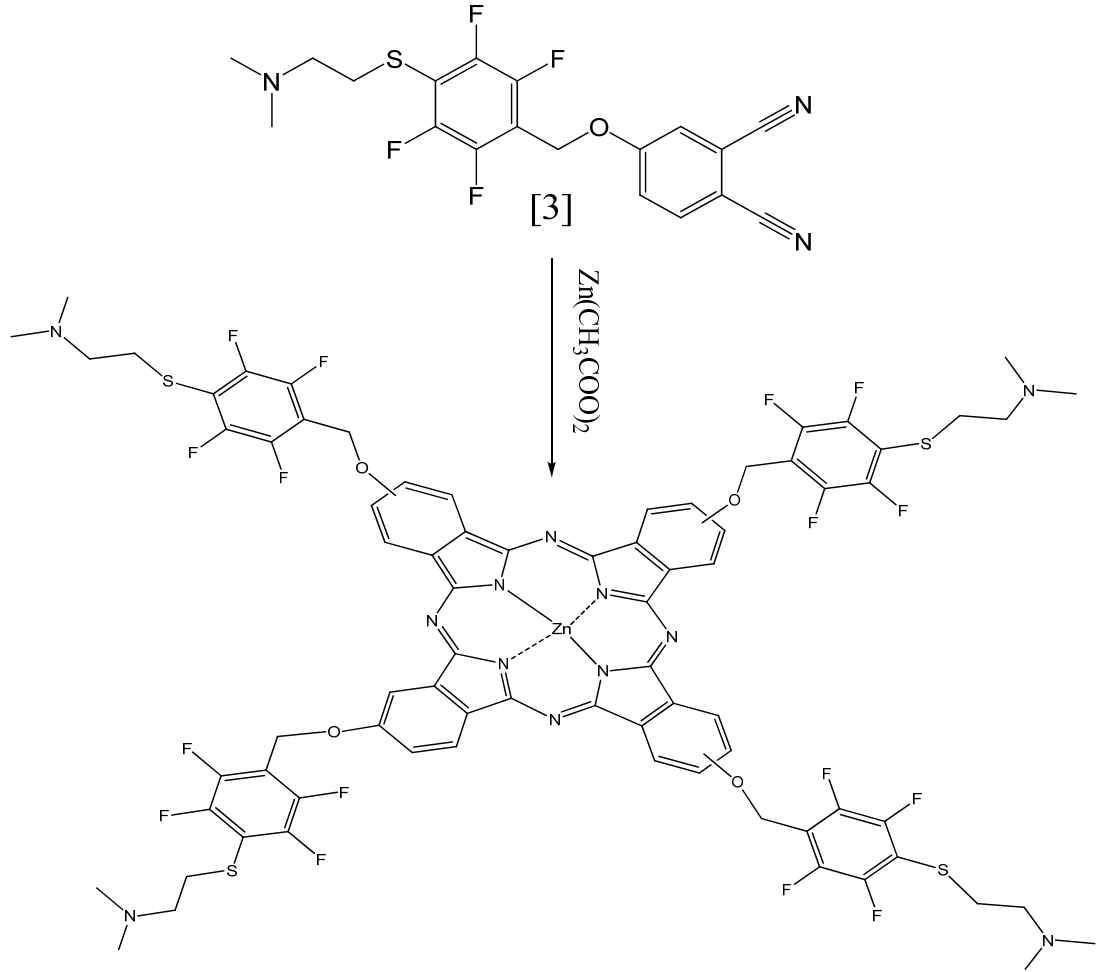


Şekil 5.5 Ftalonitril Türevi 3 Ligantının Sentezi

5.9 2,9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafloro-4'-N,N-dimetilaminoetantiyo)-benziloksi]ftalosiyaninato]çinko (II) (4)

150 mg (0.366 mmol) (3), 17 mg (0.0915 mmol) kuru çinko asetat ve 2 mL susuz DMF şilifli bir tüpte azot gazı altında 100°C ye kadar ısıtılır. Karışıma 100 mg (0,732 mmol) susuz K₂CO₃ ilave edilir. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 150°C ye çıkarılır ve bu şekilde reaksiyon yaklaşık 30 saat sürdürülür. Oluşan yeşil renkli reaksiyon karışımı soğutulup su/buz karışımında çöktürülür. Çöken ürün süzülür,

kurutulur ve silikajel kolonda yürütücü olarak 5:2 THF/Hekzan karışımı kullanılarak saflaştırılır. $C_{76}H_{60}F_{16}N_{12}O_4S_4Zn$ (1702.99 gr/mol) verim: %45.



Şekil 5.6 ZnPc Sentezi (4)

5.10 2,9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafloro-4'-N,N-dimetilaminoetantiyo-benziloksi)ftalosiyanimato]çinko (II) (5)

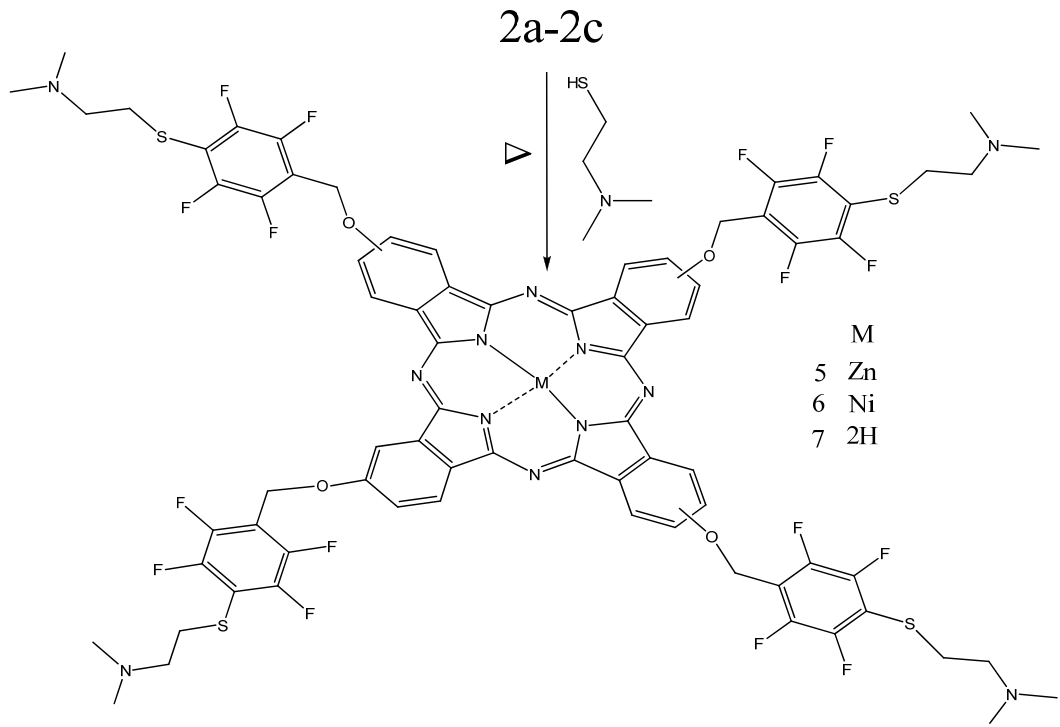
100 mg (0.0734 mmol) (2a) ve 30 mg (0.29 mmol) N,N-dimetilaminoetantiyol yaklaşık 2 mL susuz DMF içerisinde azot gazı altında 100°C ye kadar ısıtılır. Karışıma 60 mg (0,44 mmol) susuz K_2CO_3 ilave edilir. Tüp kapatılarak sıcaklık 150°C' ye çıkarılır ve reaksiyon bu şekilde 30 saat sürdürülür. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığında soğutulup su/buz karışımına dökülerek çöktürülür. Çöken ürün süzülerek alınır, ürün kurutulduktan sonra dolgu maddesi olarak silika jel, yürütücü olarak 5:2 THF/Hekzan karışımı kullanılan kolondan saflaştırılır. $C_{76}H_{60}F_{16}N_{12}O_4S_4Zn$ (1702.99 gr/mol) verim: %30.

5.11 2,9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafloro-4'-N,N-dimetilaminoetantiyo-benziloksi)ftalosiyanimato]nikel (II) (6)

50 mg (0.037 mmol) (**2b**) ve 16 mg (0.15 mmol) N,N-dimetilaminoetantiyol yaklaşık 1 mL susuz DMF içerisinde azot atmosferinde 100°C ye kadar ısıtılır. Karışıma 30 mg (0,22 mmol) susuz K₂CO₃ ilave edilir. Daha sonra sıcaklık 150°C ye çıkarılır ve reaksiyon bu şekilde 24 saat sürdürülür. Oluşan koyu mavi renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığında soğutulup su/buz karışımında çöktürülür dükten sonra süzülür ve dolgu maddesi olarak silika jel, yürütücü olarak 1:4 Kloroform/Etilasetat karışımı kullanılan kolondan saflaştırılır. C₇₆H₆₀F₁₆N₁₂O₄S₄Ni (1696 gr/mol) verim: %25.

5.12 2,9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafloro-4'-N,N-dimetilaminoetantiyo-benziloksi)ftalosiyanimin] (7)

100 mg (0.07 mmol) (**2c**) ve 30 mg (0,28 mmol) N,N-dimetilaminoetantiyol azot atmosferi altında 2 mL susuz DMF içerisinde 100°C ye kadar ısıtılır. Karışıma 58 mg (0,42 mmol) susuz K₂CO₃ ilave edilir. Tüp kapatılarak sıcaklık 150°C' ye çıkartılır ve reaksiyon bu şekilde 24 saat sürdürülür. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığında soğutulup su/buz karışımına dökülerek çöktürülür. Çöken ürün süzülerek alınır, ürün kurutulduktan sonra dolgu maddesi olarak silika jel, yürütücü olarak 1:4 Kloroform/Etilasetat karışımı kullanılan kolondan saflaştırılır. C₇₆H₆₂F₁₆N₁₂O₄S₄ (1639 gr/mol) verim: %35.

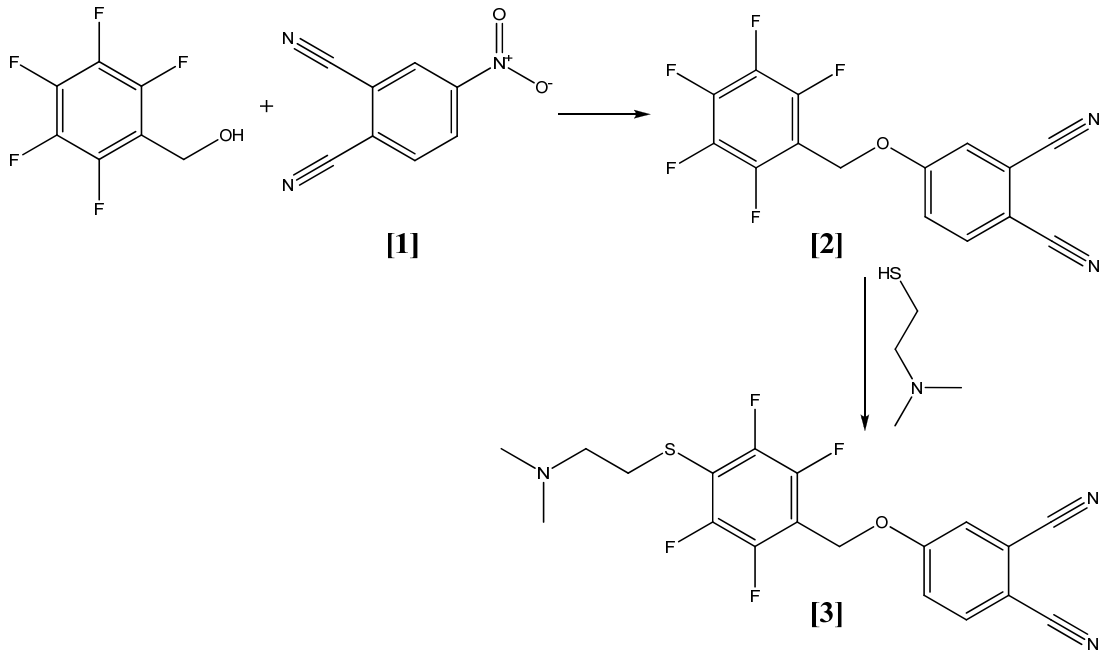


Şekil 5.7 5-7 Bileşiklerinin Sentezi

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

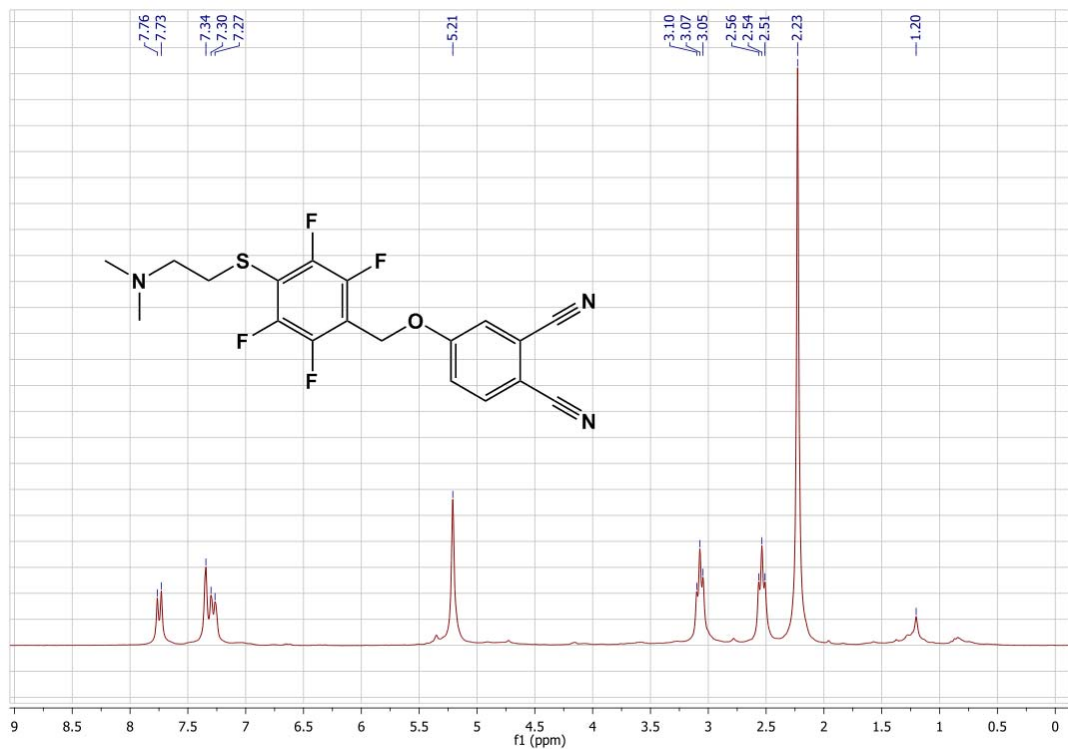
Bu çalışmada periferik konumlarda 4-[2',3',5',6'-tetrafloro-4'-(2-dimetilaminoetantiyo)benziloksi] gurupları ile tetra süstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin sentezi amaçlanmıştır. İlk olarak 2,3,4,5,6-pentafluorobenzil alkol ve 4- nitroftalonitrilin (**1**) DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında 30°C' de nükleofilik süstitüsyonu sonucunda 4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi) ftalonitril (**2**) elde edilmiştir. Pentaflorofenil guruplarının para pozisyonundaki flor atomları alkollerle, aminlerle, tioeterlerle bölgesel seçici nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna imkan vermektedir ve süstitüsyon daima p-flor atomları üzerinde etkilidir [50-56]. Bu özellikten yararlanılarak **2** bileşiğinin ve dimetilaminoetantiyol' un 50°C' de DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda para pozisyonundaki flor atomunun dimetilaminoetantiyol gurubu ile yer değıştirdiğı tetraflorobenziloksi ftalonitril türevi (**3**) elde edilmiştir (Şekil 6.1).

3 bileşiğinin, çinko asetat ile susuz DMF içindeki siklotetramerizasyonu ile Zn(II) ftalosiyenin (**4**) sentezlenmiştir. **3** bileşiğinin sentezinin yaklaşık %15 gibi oldukça düşük bir verimle gerçekleşmesi çalışmanın yeniden gözden geçirilmesini ve farklı bir yöntem izlenmesini gerekli kılmıştır. Bunun üzerine **2** nolu bileşiğin [49] literatürüne göre çinko, nikel ve metalsiz ftalosiyenin türevleri (**2a**, **2b**, **2c**) sentezlenmiş ve elde edilen ftalosiyenin türevlerindeki pentaflorofenil guruplarındaki p-flor atomlarının dimetilaminoetantiyol ile bölgesel seçici nükleofilik süstitüsyonu sağlanmıştır (**5-7**). Yapılan analizlerde ligant üzerinden elde edilen **4** bileşiğinin ve Pc üzerinden elde edilen **5** bileşiğinin FT-IR ve 1H NMR spektrumlarının benzer olduğu görülmüştür. Verimler kıyaslandığında Pc üstü reaksiyon veriminin yaklaşık % 30, ligant üzeri reaksiyonun veriminin yaklaşık % 45 olduğu görülmüştür.



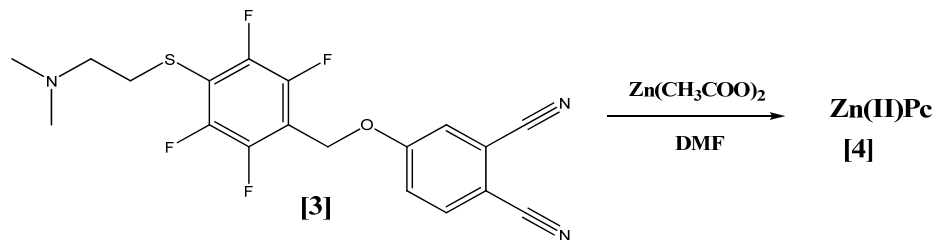
Şekil 6.1 Ftalonitril Türevleri

(**3**) bileşiğinin IR spektrumunda $2918\text{--}2776\text{ cm}^{-1}$ de alifatik C-H, 2231 cm^{-1} de CN ve 1250 cm^{-1} de C-O-C titreşim pikleri gözlemlenmiştir. **3** bileşiğinin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumunda aromatik protonlar ile, OCH₂, SCH₂, NCH₂, NCH₃ gruplarına ait protonlar sırası ile 7.76-7.30, 5.21, 3.01, 2.54, 2,23 ppm’de gözlenmiştir (Şekil 6.2). **3** bileşiğinin ¹⁹F NMR spektrumunda orto ve meta flor atomlarına ait pikler sırasıyla -144 ve -164 ppm’ de gözlenmiştir. ¹⁹F NMR spektrumunda p-flor atomlarına ait pikin bulunmaması, dimetilaminoetantiyol gurubu ile p-flor atomlarının süstitüsyonunun gerçekleştiğinin kanıtıdır.



Şekil 6.2 3 Bileşiğinin ¹HNMR Spektrumu

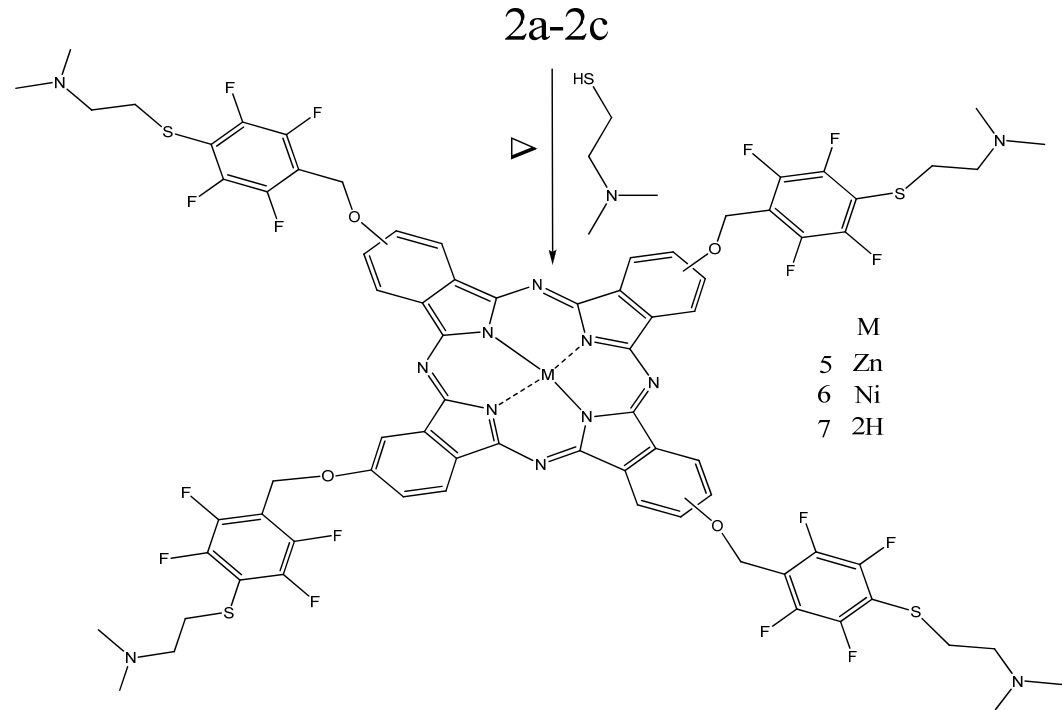
3 bileşiğinin, çinko asetat ile DMF içerisindeki siklotetramerizasyonu ile Zn (II) ftalosiyanın (**4**) doğrudan sentezlenmiştir (Şekil 6.3). Başlangıçta belirtildiği gibi ligandın düşük verimle elde edilmesi üzerine reaksiyona ftalosiyanın üzerinden devam edilmiş ve (**2**) nolu bileşiğin literatüre göre elde edilmiş metalli ve metalsiz türevlerinin (**2a-2c**) dimetilaminoetantiyol ile DMF içerisinde 150°C deki süstitüsyon reaksiyonu sonucu 4-[2',3',5',6'-tetrafloro-4'-(2-dimetilaminoetantiyo) benziloksi] süstitüe Zn (II), Ni (II) ve metalsiz ftalosiyanınlar (**5-7**) sentezlenmiştir (Şekil 6.4). Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları, FT-IR, ¹H NMR, ve UV-Vis teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



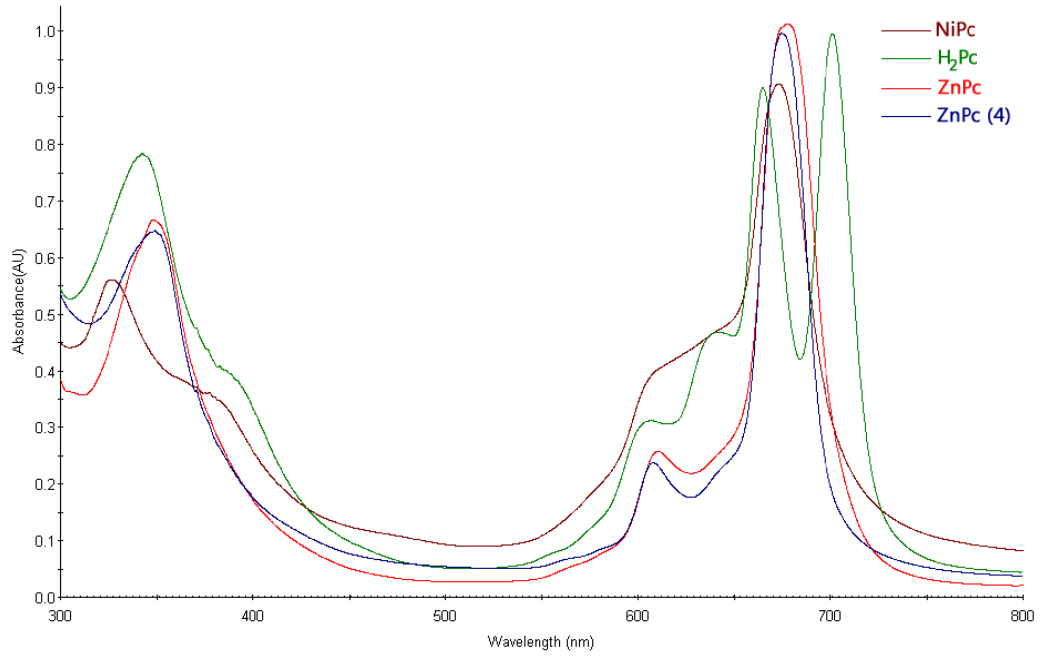
Şekil 6.3 Zn(II)PC' nin Ligant Üzerinden Sentezi

4 bileşiğinin IR spektrumunda 2231 cm⁻¹ de gözlenen C≡N gerilme titreşimine ait pikin kaybolduğu görülmüştür. Bu da siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir

kanıtıdır. **4** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.84-7.39 ppm aralığında, OCH_2 , SCH_2 gruplarına ait protonlar 5.17 ve 3.3 ppm de, NCH_2 , NCH_3 gruplarına ait protonlar ise sırası ile, 2.91, 2,80 ppm’ de gözlenmiştir (Şekil 6.5). 18 π elektronuna sahip ftalosiyeninler, UV-Vis bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler yardımıyla etkin bir şekilde incelenebilmektedir. Diğer bileşiklerin yapı analizinde çok az katkı sağladığı bilinen UV-vis spektrumları, ftalosiyeninlerin analizinde en önemli araçlardan biri olmuştur. Ftalosiyeninler için 300-400 nm aralığında gözlenen B bandı ve 600-700 nm aralığında gözlenen Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. **4** bileşiğinin elektronik absorpsiyon spektrumunda ise Q ve B bantları sırasıyla 676 ve 348 nm civarında gözlemlenmiştir.



Şekil 6.4 Metali ve Metalsız **5-7** Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi



Şekil 6.6 5-7 Bileşiklerinin Uv-Vis Spektrumları

KAYNAKLAR

- [1] **Sharman W.M., Van Lier J.E.**, 2003. The Porphyrin Handbook Volume 15, *Phthalocyanines: Synthesis of Phthalocyanine Precursors*, Eds. Kadish K., Smith K., Guillard R.
- [2] **Simon, J., Sirlin, C.**, 1989. Mesomorphic Molecular Materials for Electronics, Optoelectronics, Iono-Electronics - Octaalkyl-Phthalocyanine Derivatives, *Pure Apply Chem.*, **61**, 1625-1629.
- [3] **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.
- [4] **Hannack, M., Lang, M.**, 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds, *Adv. Mater.*, **6**, 819-833.
- [5] **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.
- [6] **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.
- [7] **Boyle, R.W., Leznoff, C.C., Van Lier, J.E.**, 1993. Biological-Activities of Phthalocyanines. Tetrahydroxy- and Tetraalkylhydroxy Zinc Phthalocyanines - Effect of Alkyl Chain-Length on Invitro and Invivo Photodynamic Activities, *Br. J. Cancer*, **67**, 1177-1181.
- [8] **Braun, A. And Tcherniac, J.**, 1907. Uber die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phatamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709-2714.
- [9] **De Deisbach, 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.

- [10] **Soppok, R.**, 1979. Ullmans Enzyklöpedia der Technischen Chemie, *Urban & Schwarzenberg, München, Bd.*, **18**, 501.
- [11] **Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1016-1017.
- [12] **Robertson, J.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, **29**, 615-621.
- [13] **Leznoff C. C., Lever A. B. P.**, *Phthalocyanines Properties and Applications Vol. 3.*, VCH Publishers, New York, **1993**
- [14] **E. Orti, J. L. Bredas, C. Clarisse**, 1990. Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1228
- [15] **Matsuzawa Y, Seki T, Ichimura K.**, 1997. Spontaneous aggregation of octaalkoxyphthalocyanine metal complexes at an air–water interface. *Thin Solid Films*, 301:162.
- [16] **Snow A.W.N., Jarvis L.**, 1984. Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanine compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4706.
- [17] **Sakamoto K, Ohno E.**, 1998. Electrochemical characterization of soluble cobalt phthalocyanine derivative. *Dyes and Pigments*, **37**, 291–306.
- [18] **Tian H, Ali H, van Lier J.E.**, 2000. Synthesis of water soluble trisulfonated phthalocyanines via palladium-catalysed cross coupling reactions. *Tetrahedron Letters*, **41**, 8435.
- [19] **P. Yiru, H. Fenghua, L. Zhipeng, C. Naisheng and H. Jinling.**, 2004. Synthesis and characterization of an unsymmetrical diimide-disulfonato phthalocyaninatozinc dipotassium salt, *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 967.
- [20] **M. Brewis, G.J. Clarkson, P. Humberstone, S. Makhseed and N.B. Mckeown**, 1998. The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols, *Chem. Eur. J.*, **4**, 1633.
- [21] **N.B. Mckeown, I. Chambrier and M.J. Cook**, 1990. Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 1169.

- [22] **Leznoff, C.C., and Lever A.B.P.**, 1989. Phthalocyanines Properties and Applications Vol 1, VCH, Weinheim.
- [23] **Leznoff, C.C., and Hall, T.W.**, 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Letters*, **23**, 3023-3026.
- [24] **Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., and Bekaroğlu, Ö.**, 1992. Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, *Chem. Ber.*, **125**, 2337-2339.
- [25] **Alexander D. Garnovskii and Boris I. KharisovV.**, 2003. Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry: *Synthesis of Selected Groups of Coordination Compounds*, Marcel Dekker Inc., Newyork
- [26] **P. Yiru, H. Fenghua, L. Zhipeng, C. Naisheng and H. Jinling**, 2004. Synthesis and characterization of an unsymmetrical diimide-disulfonato phthalocyaninatozinc dipotassium salt. *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 967-970.
- [27] **McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.
- [28] **Rodriguez-Mendez, M.L.**, In, grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. editrors. Enscyclopedia of Sensors. America Scientific Publishers, New York.
- [29] **Petty, M.C.**, 1996. Langmuir-Blodgett Films, Canbridge University Pres., Cambridge.
- [30] **Mukhopadhyay, S., Hogarth, C.A.**, 1994. Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films, *Adv. Mater.*, **6**, 162-164.
- [31] **Roberts, G.G.**, 1990. Langmuir-Blodgett Films, Plenum Pres, New York.
- [32] **Selçukoğlu, M.**, 2005. Florlu Gruplar İçeren Fatalosiyaninler, *Yüksek Lisans Tezi* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [33] **Emmelius, M., Pavlowski, G., Vollmann, H.W.**, 1989. Materials for Optical-Data Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **28**, 1445-1471.
- [34] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.**, 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, **27**, 1287-1291.

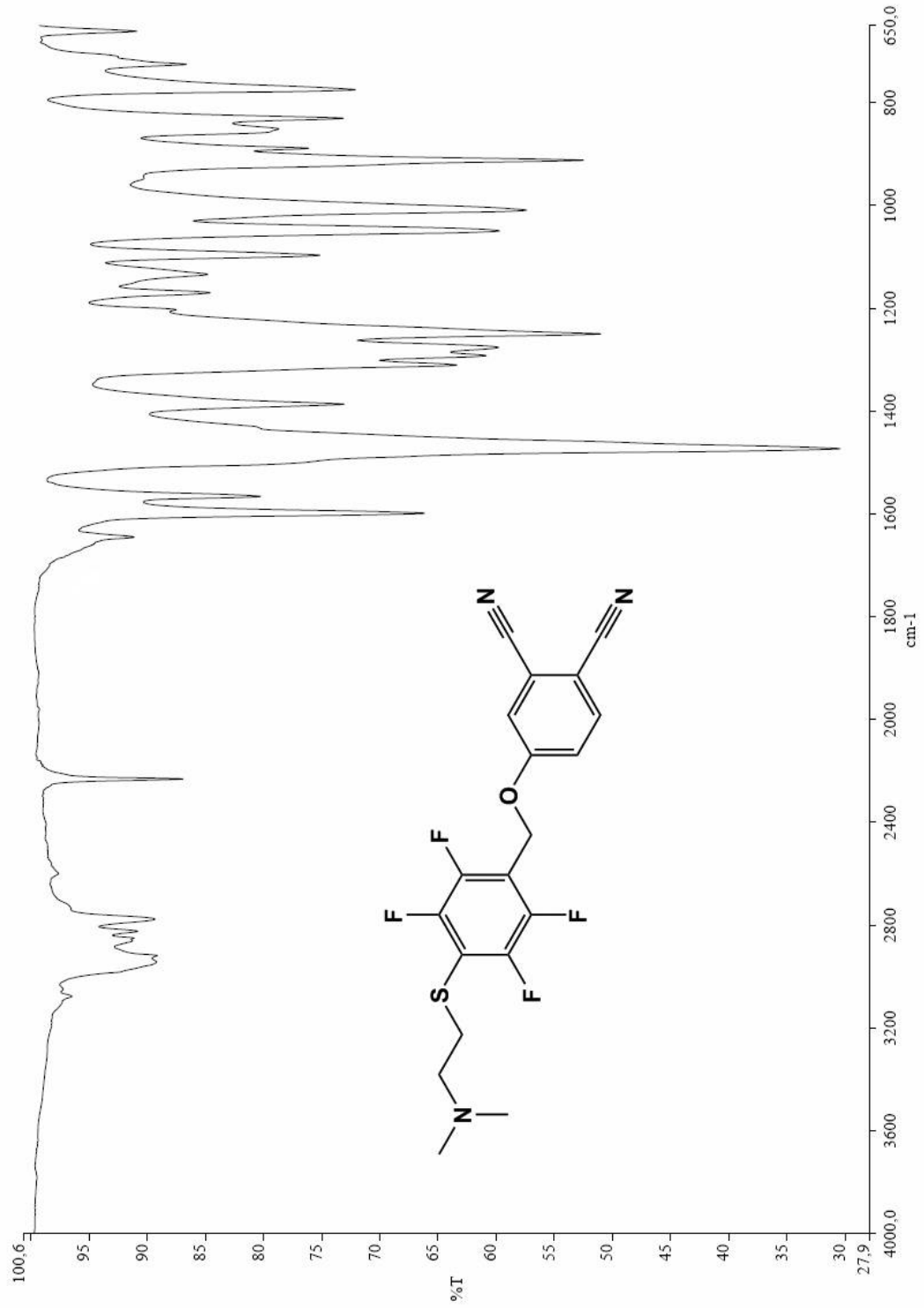
- [35] **Thomas, A.L.**, 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton Florida.
- [36] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D. and Weber, P.**, 1982. Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, **104(19)**, 5245-5247.
- [37] **Philips, D.**, 1997. Chemical mechanisms in photodynamic therapy with Phthalocyanines. *In Progress in Reaction Kinetics*, **22**, 175-300.
- [38] **Peer Kirsch.**, 2004, Modern Fluoroorganic Chemistry : Synthesis, Reactivity, Applications, WILEY-VCH
- [39] **Özçesmeci, M.; Hamuryudan E.**, 2008. The synthesis and characterization of functionalized polyfluorinated phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, **77**, 457-461.
- [40] **Hiller, S.; Schlettwein, D.; Armstrong, N. R.; Wöhrle, D.**, 1998. Influence of surface reactions and ionization gradients on junction properties of F₁₆PcZn. *Journal of Materials Chemistry*, **8(4)**, 945-954.
- [41] **Simith, J. R. L.; Reginato, G.**, 2003. Asymmetric alkene epoxidation catalysed by a novel family of chiral metalloporphyrins: effect of structure on catalyst activity, stability and enantioselectivity. *Organic and Biomolecular Chemistry*, **1**, 2543- 2549.
- [42] **B. Schö llohorn, J.P. Germain, A. Pauly, C. Maleysson, J.P.** , 1998. Blanc, *Thin Solid Films*, **326**, 245.
- [43] **Xingfa Ma, Hongzheng Chen, Minmin Shi, Gang Wu, Mang Wang, Ji Huang.**, 2005. High gas-sensitivity and selectivity of fluorinated zinc phthalocyanine film to some non-oxidizing gases at room temperature. *Thin Solid Films*, **489**, 257 – 261.
- [44] **Shaohua Weia, Deyin Huang, Li Lia, Qinghua Menga.**, 2002. Synthesis and properties of some novel soluble metallophthalocyanines containing the 3-trifluoromethylphenoxy moiety. *Dyes and Pigments*, **56**, 1–6.
- [45] **R.W. Boyle, J.E.V. Lier**, 1996. Hexadecafluorinated zinc phthalocyanine: photodynamic properties against the EMT-6 tumour in mice and pharmacokinetics using Zn as a radiotracer, *Br. J. Cancer*, **73** , 49–53.

- [46] **Kazuo Oda, Shun-ichiro Ogura, Ichiro Okura.**, 2000. Preparation of a water- soluble fluorinated zinc phthalocyanine and its effect for photodynamic therapy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **59**, 20–25
- [47] **Mamidi Ramesh Reddy, Norio Shibata, Yuki Kondo, Shuichi Nakamura, and Takeshi Toru.**, 2006. Design, Synthesis, and Spectroscopic Investigation of Zincodecakis(trifluoroethoxy)-phthalocyanines Conjugated with Deoxyribonucleosides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8163 –8166
- [48] **Young, J., Onyebuagu, W.**, 1990. Synthesis and Characterization of Di-Substituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155-2159.
- [49] **Selçukoğlu M. and Hamuryudan E.**, 2006. Novel phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy-substituents, *Dyes and Pigments*, **74**, 17-20
- [50] **Shaw SJ., Edwards C., Boyle RW.**, 1999. Regioselective synthesis of multifunctionalised porphyrins-coupling of mono-(pentafluorophenyl)porphyrins to electrophiles, *Tetrahedron Lett.* **40**, 7585-6.
- [51] **Shaw SJ, Elgie KJ, Edwards C, Boyle RW.**, 1999. Mono-(pentafluorophenyl) porphyrins — useful intermediates in the regioselective synthesis of multifunctionalised porphyrins, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 1595-6
- [52] **Chen X, Hui L, Foster DA, Drain CM.**, 2004. Efficient Synthesis and Photodynamic Activity of Porphyrin-Saccharide Conjugates: Targeting and Incapacitating Cancer Cells, *Biochemistry*, **43**, 10918-29.
- [53] **Battioni P, Brigaud O, Desvaux H, Mansuy D, Trayler TG.**, 1991. Preparation of functionalized polyhalogenated tetraaryl-porphyrins by selective substitution of the p-Fluorines of meso-tetra-(pentafluorophenyl)porphyrins, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2893-6.
- [54] **Pasetto P, Chen X, Drain CM, Franck RW.**, 2001. Synthesis of hydrolytically stable porphyrin C- and S-glycoconjugates in high yields, *Chem Commun.*, 81-2.
- [55] **Mc Keown NB, Hanif S, Msayib K, Tattershall CE, Budd PM.**, 2002. Porphyrin-based nanoporous network polymers, *Chem Commun.*, 2782-3.

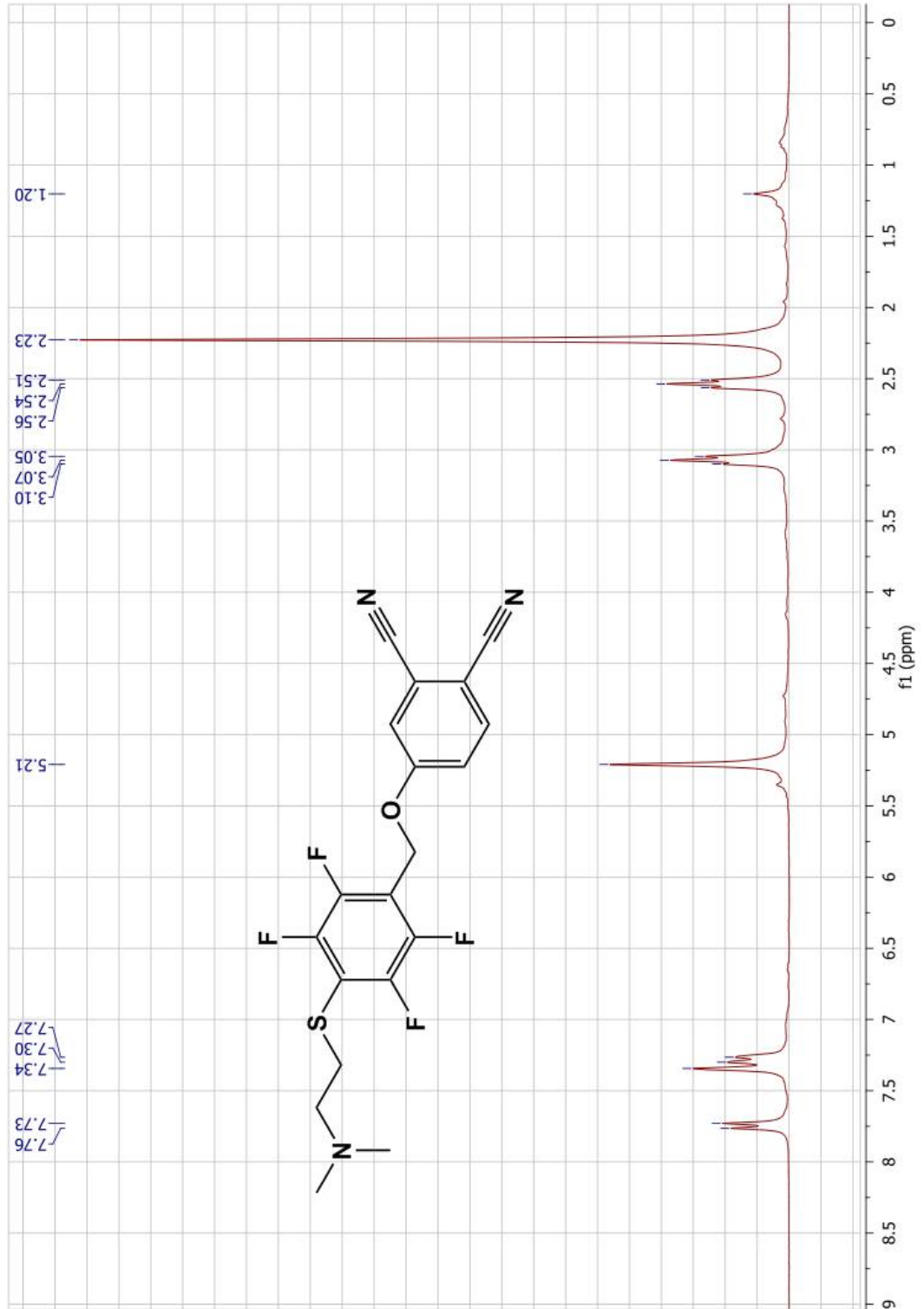
- [56] **Kadish KM, Araullo-McAdams C, Han BC, Franzen MM.**, 1990. Syntheses and spectroscopic characterization of (T(p-Me₂N)F₄PP)H₂ and (T(p-Me₂N)F₄PP)M where T(p-Me₂N)F₄PP = the dianion of meso-tetrakis(o,o,m,m-tetrafluoro-p-(dimethylamino)phenyl)porphyrin and M = cobalt(II), copper(II), or nickel(II). Structures of (T(p-Me₂N)F₄PP)Co and meso-tetrakis(pentafluorophenyl)porphinatocobalt(II), (TF₅PP)Co, *J Am Chem Soc*; **112**, 8364-8.

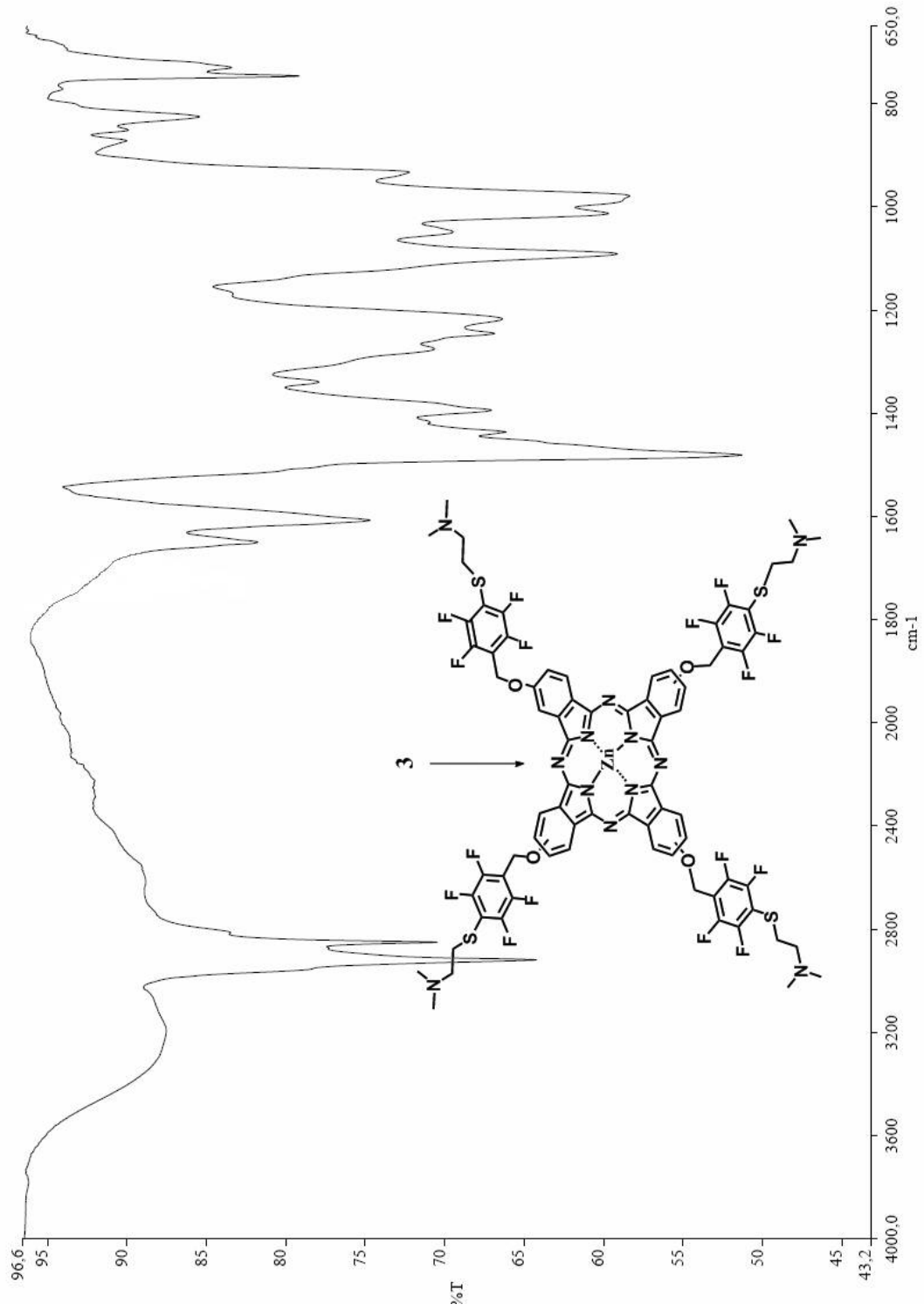
EKLER

EK A 1

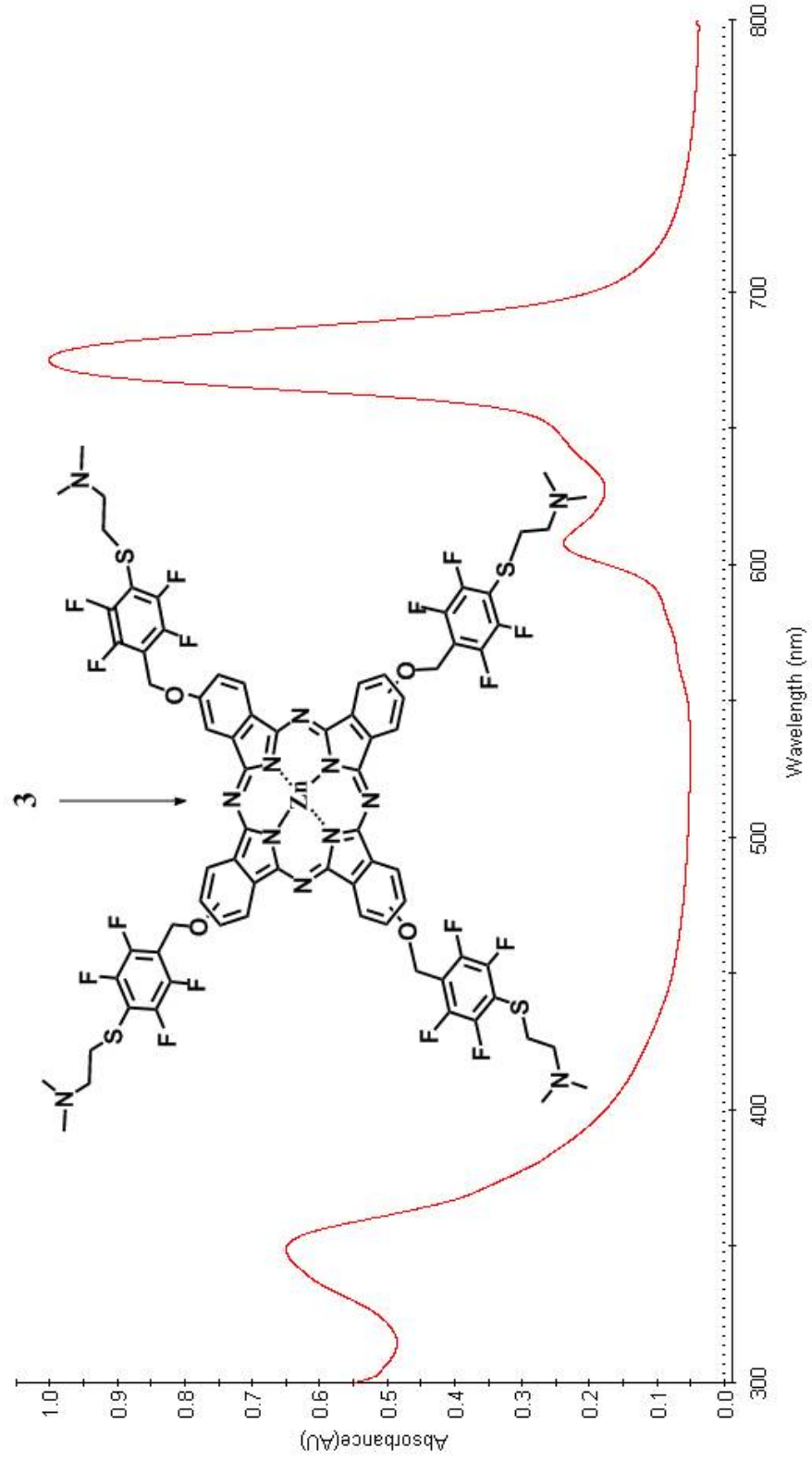


Şekil A. 1 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu

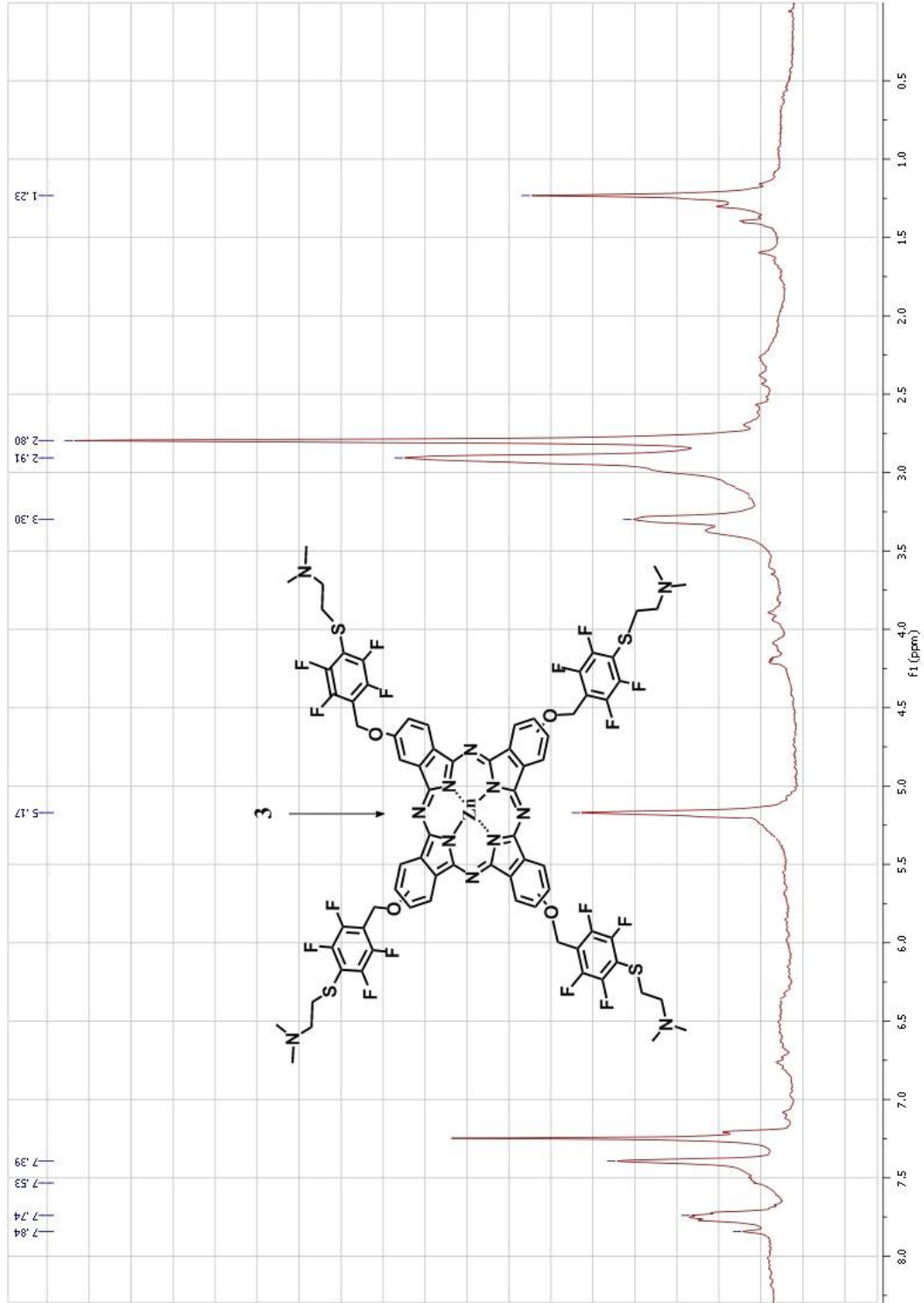
Şekil A. 2 3 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



Şekil A. 3 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu

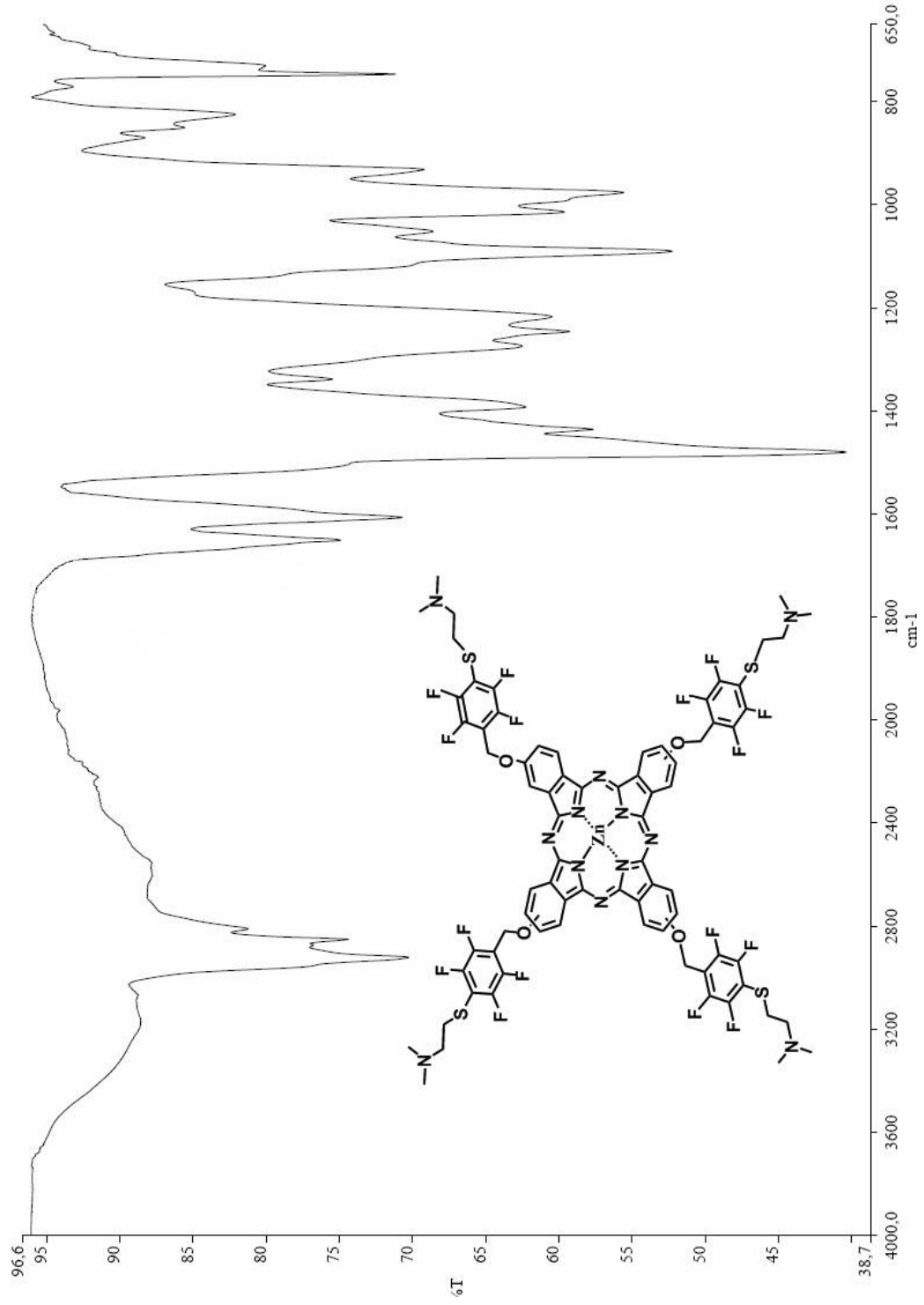


Şekil A. 4 4 bileşiğinin Uv-Vis spektrumu

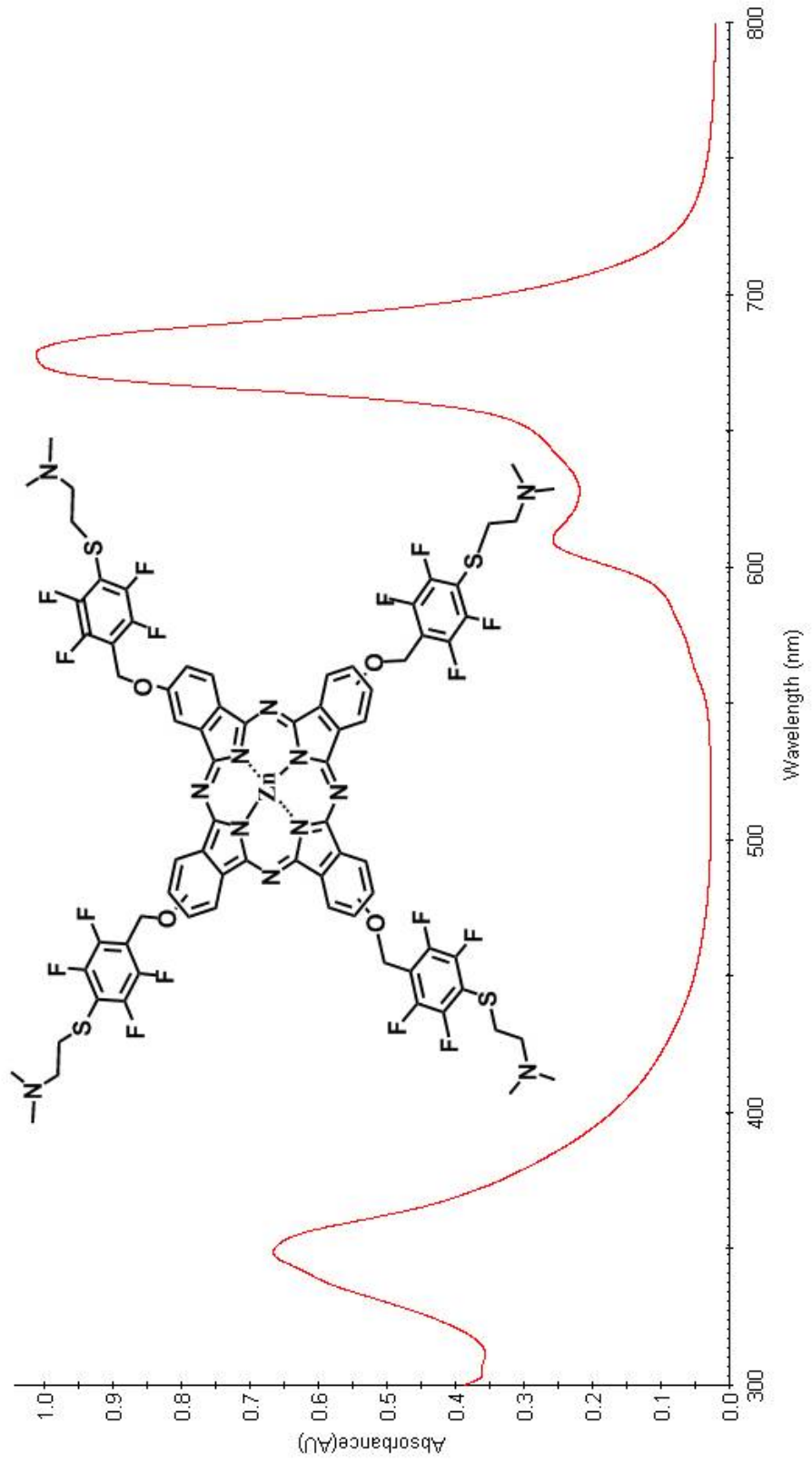


Şekil A. 5 4 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

EK A 6

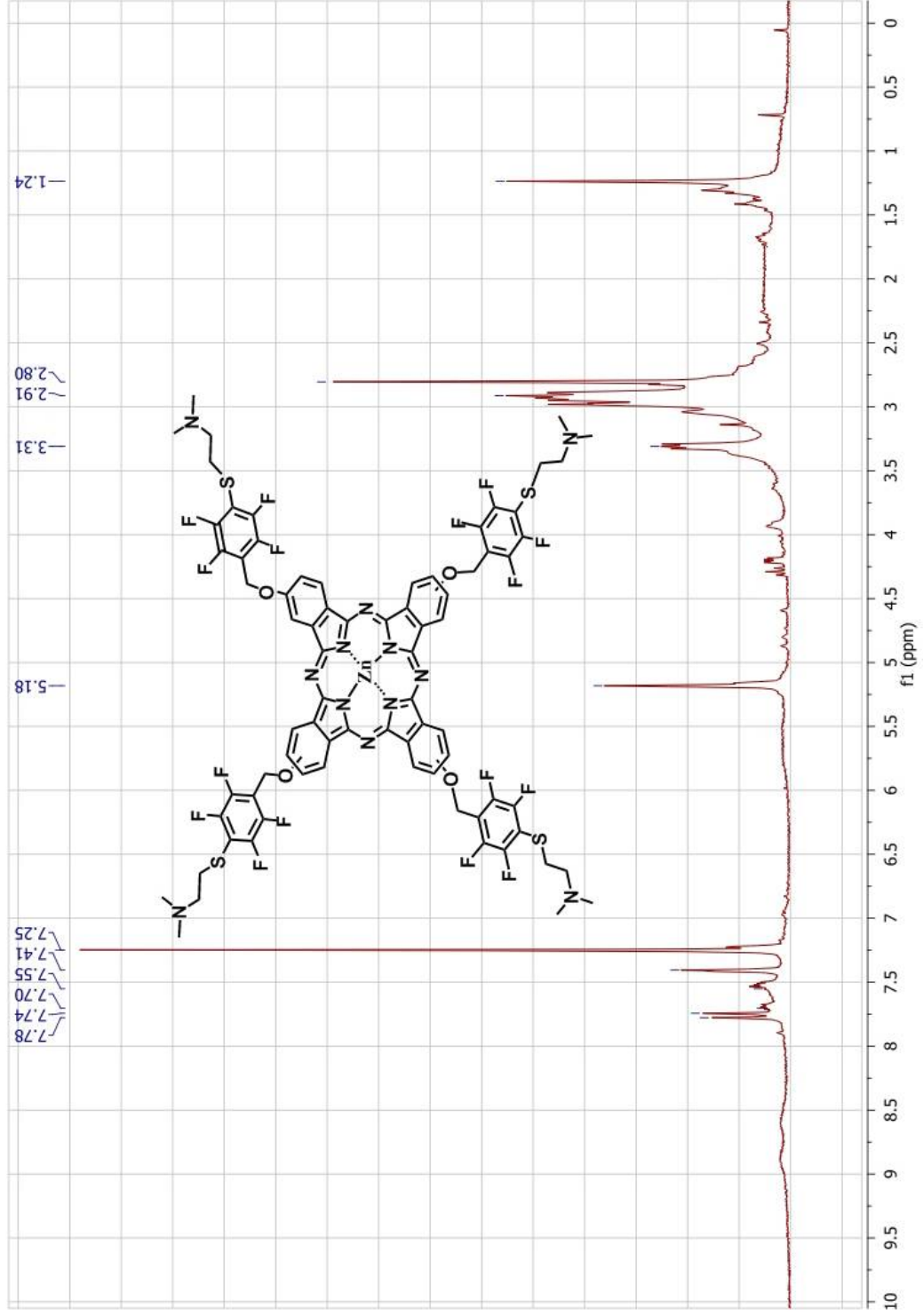


Şekil A. 6 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu

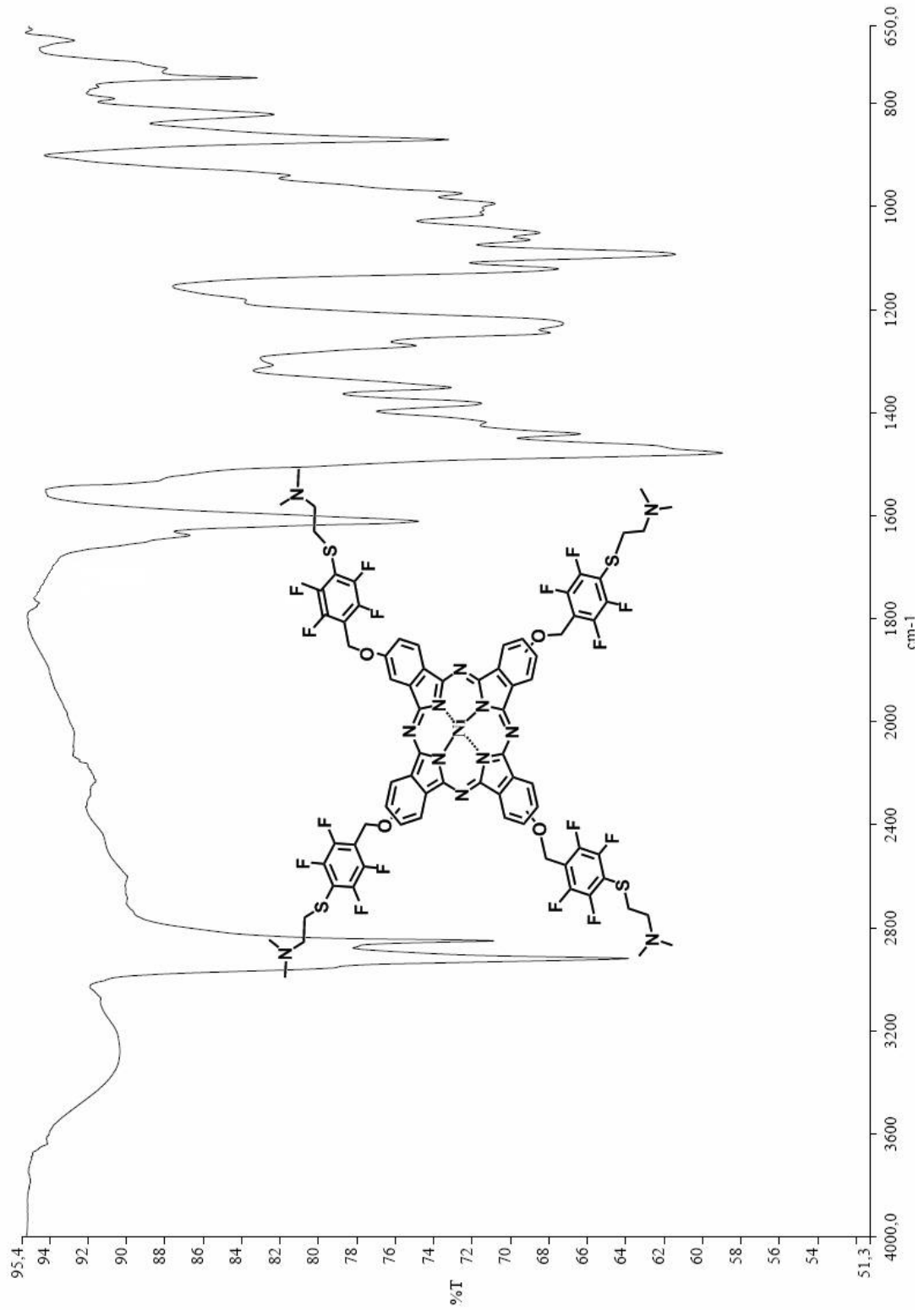


Şekil A. 7 5 bileşiğinin Uv-Vis spektrumu

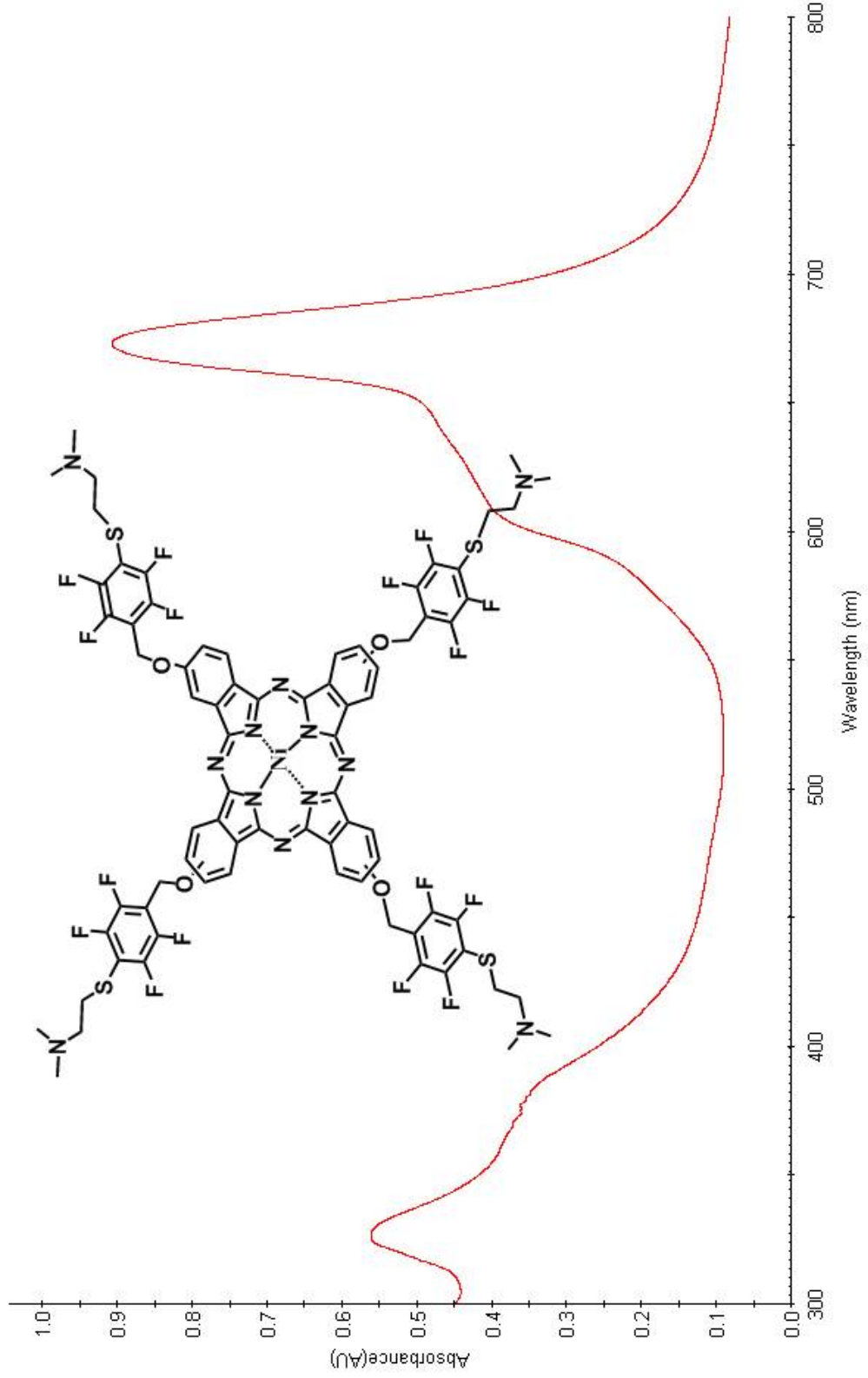
EK A 8



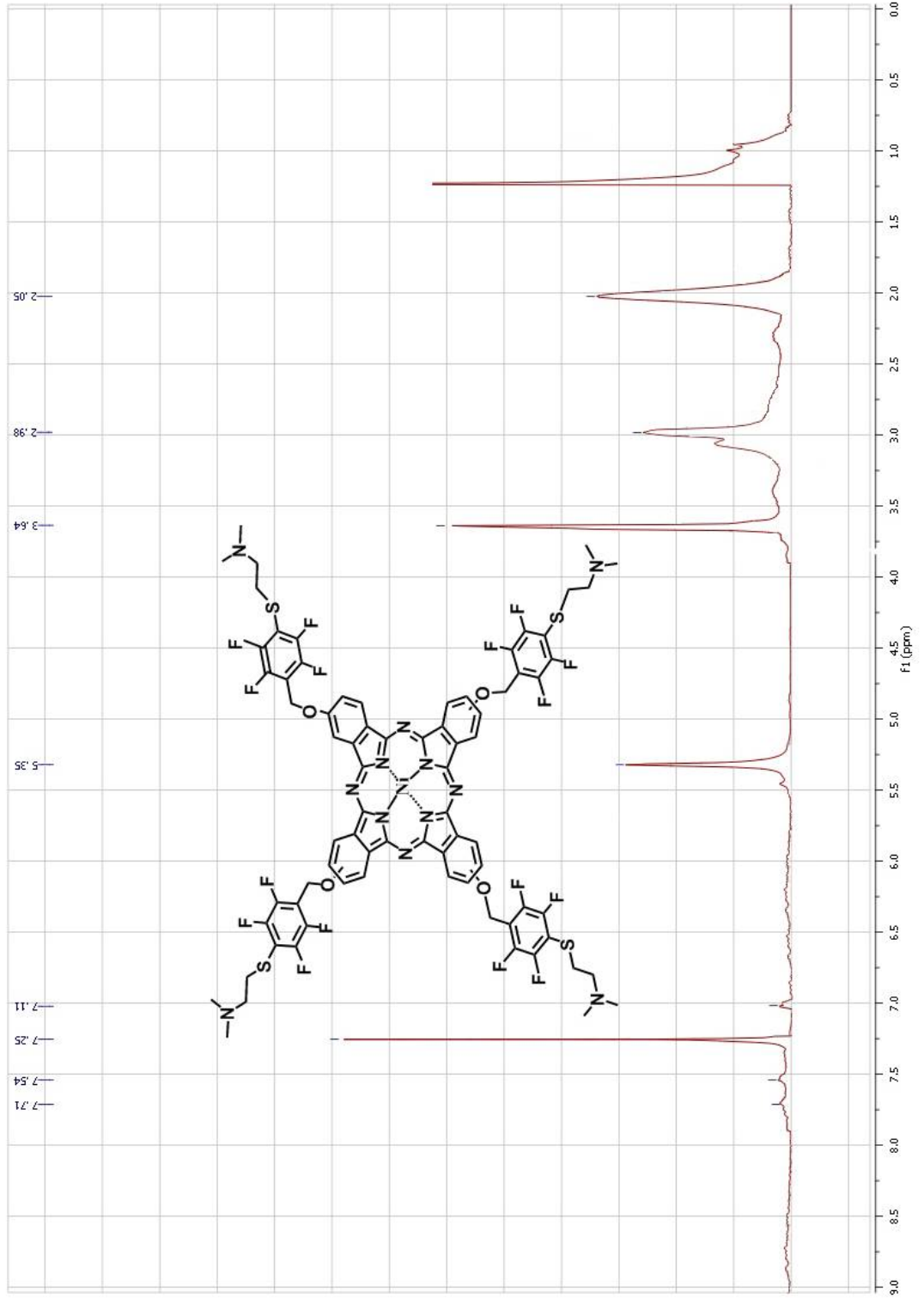
Şekil A. 8 5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



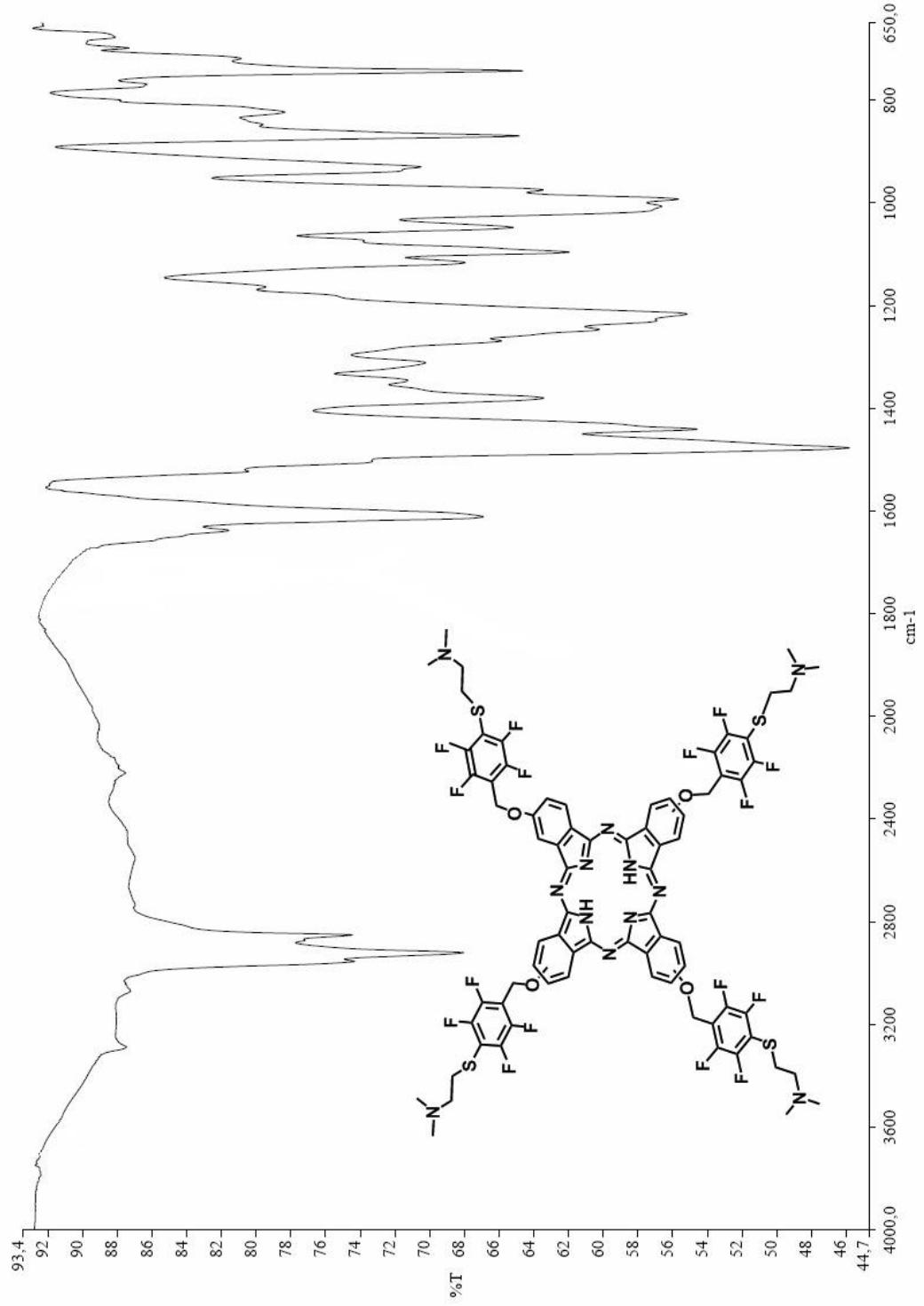
Şekil A. 9 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu



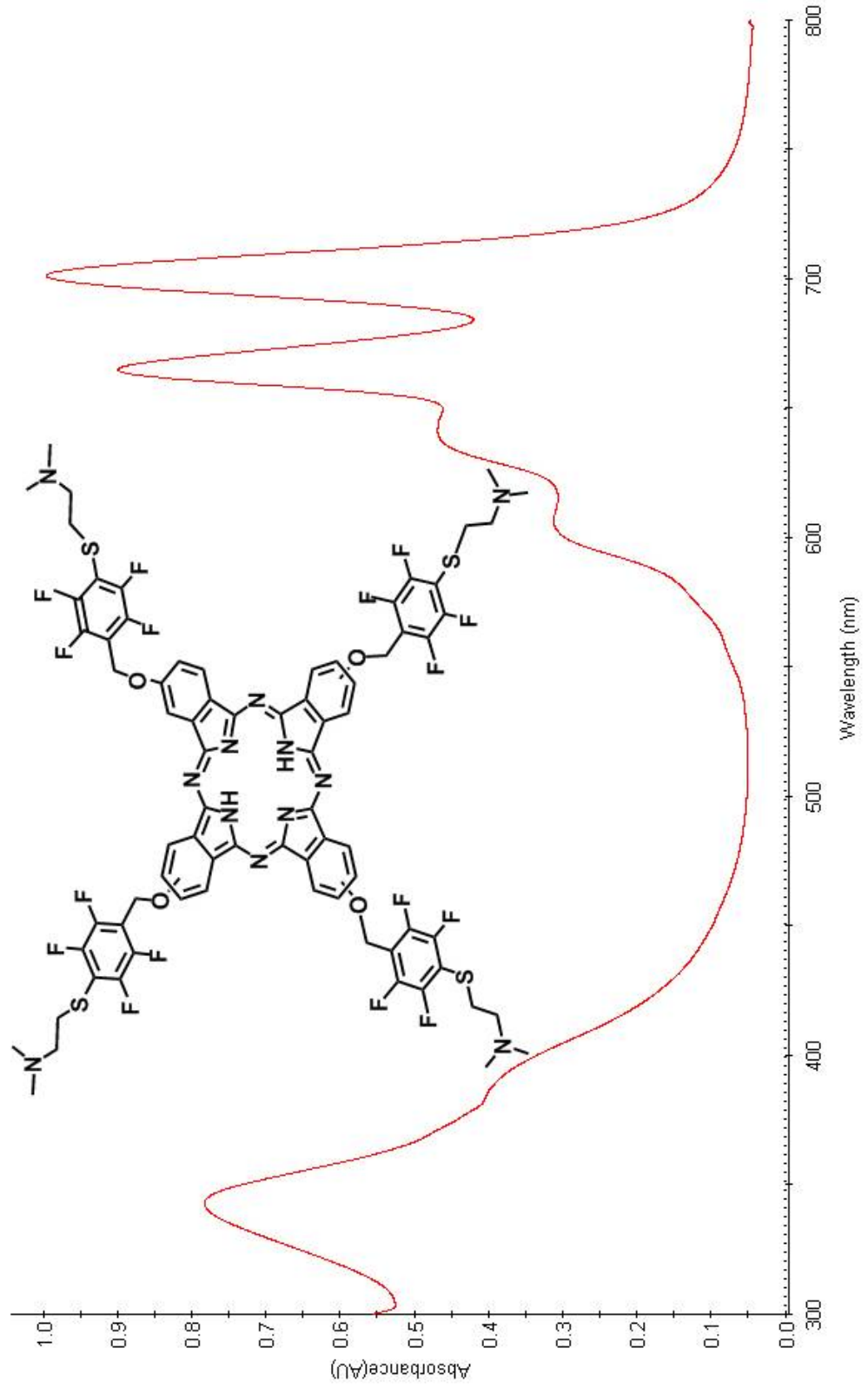
Şekil A. 10 6 bileşiğinin Uv-Vis spektrumu



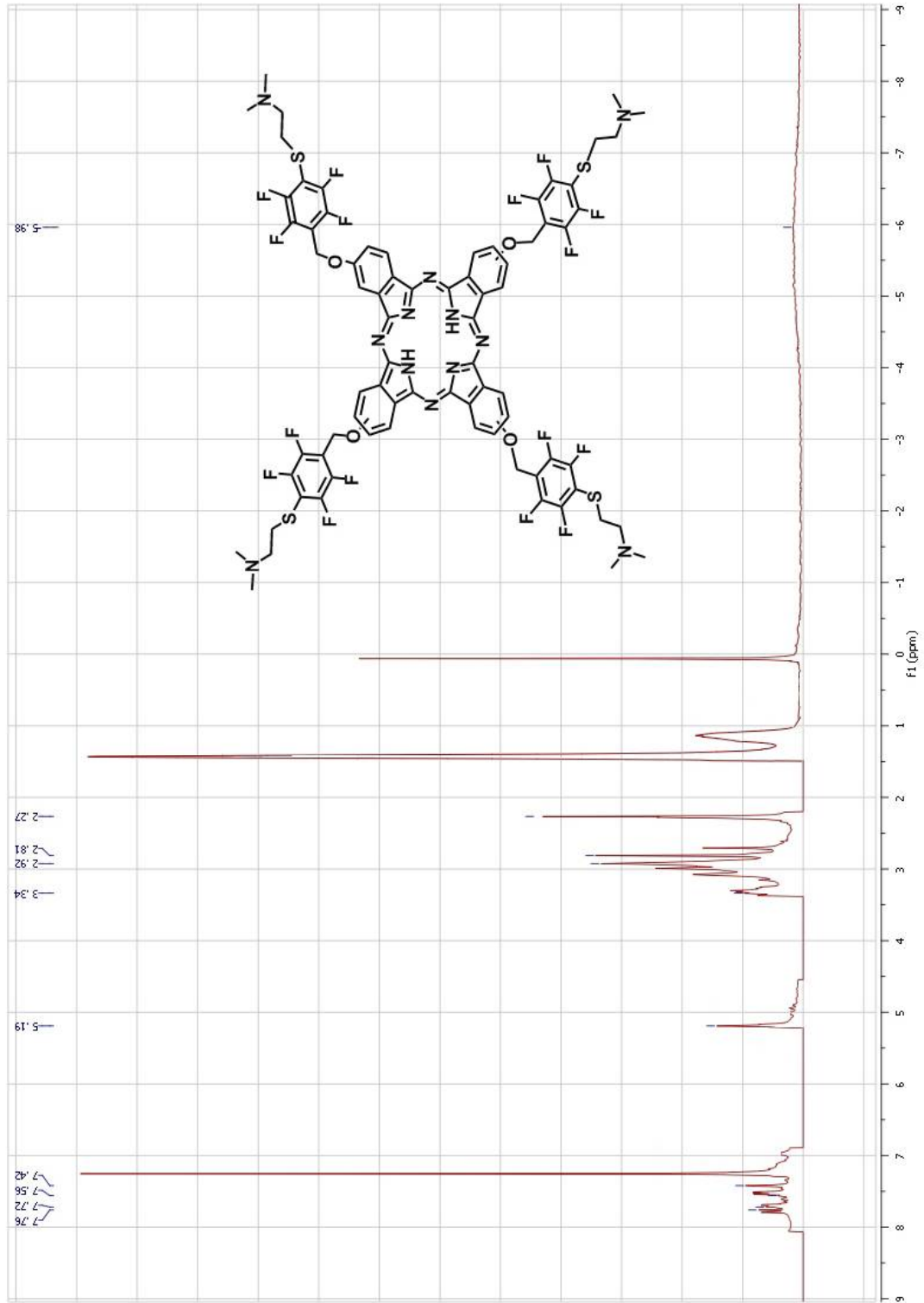
Şekil A. 11 6 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



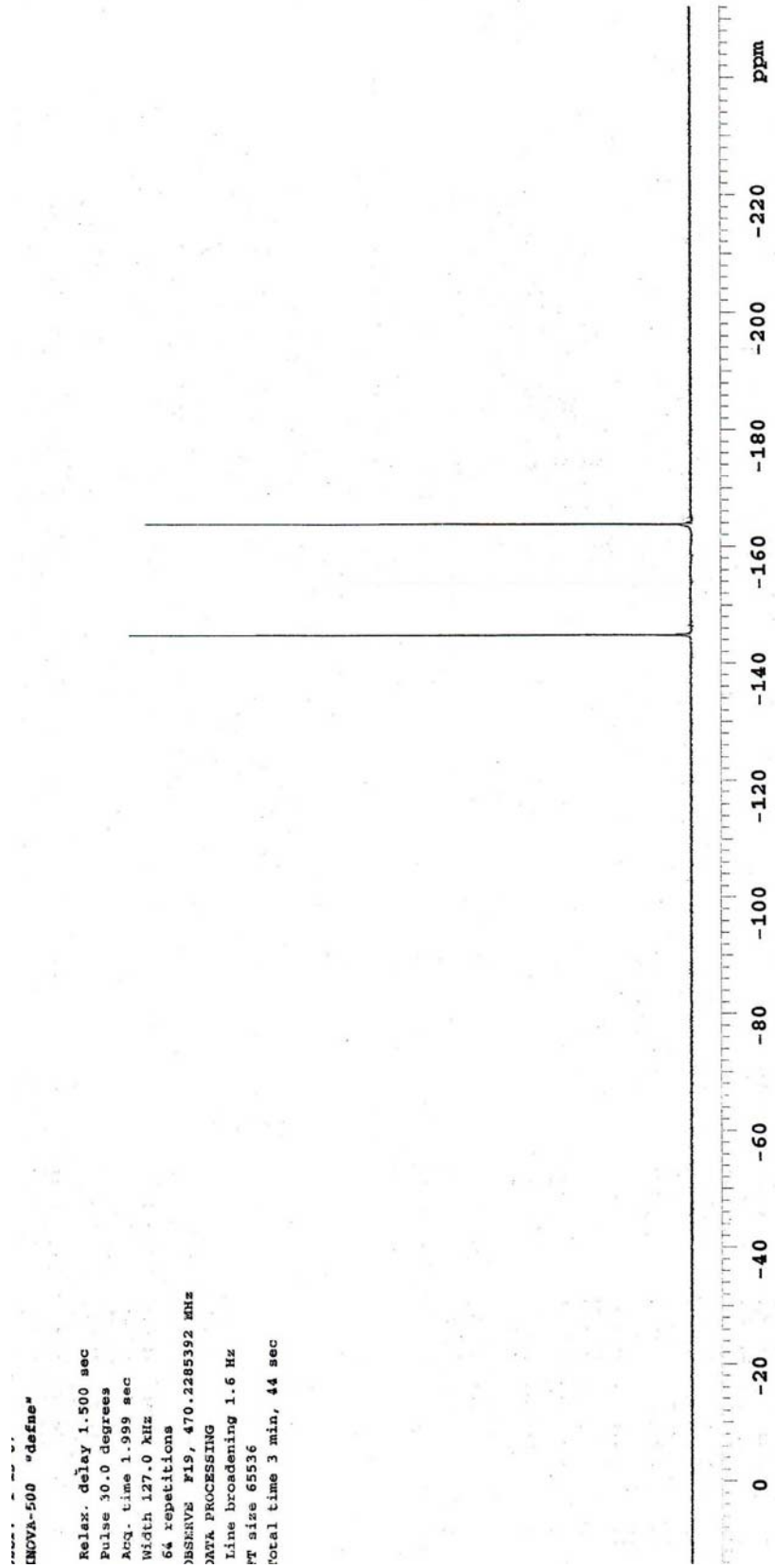
Şekil A. 12 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil A. 13 7 bileşiğinin Uv-Vis spektrumu



Şekil A. 14 7 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil A. 153 bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

9 Haziran 1982 yılında İstanbul’ da doğdu. 1999 yılında Sarıyer Vehbi Koç Vakfı Lisesini bitirdi. 2001 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü’ne başladı. 2006 yılında lisans eğitimini tamamlayıp kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı’nda Prof. Dr. Esin Hamuryudan danışmanlığında Yüksek Lisans eğitimine başladı.