

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTODİNAMİK TERAPİ AMAÇLI
ÇÖZÜNÜR YENİ FTALOSİYANİN SENTEZİ**

GÖKNUR YAŞA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ULVİ AVCIATA**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOTODİNAMİK TERAPİ AMAÇLI
ÇÖZÜNÜR YENİ FTALOSİYANİN SENTEZİ

Göknur Yaşa tarafından hazırlanan tez çalışması/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

.....

Yıldız Teknik Üniversitesi

.....

Yıldız Teknik Üniversitesi

.....

Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Bu çalışmamın başlangıcından itibaren bana her türlü desteği sağlayan ve çalışmalarımda değerli önerileriyle yol gösteren saygıdeğer hocam ve tez danışmanım YTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr. Ulvi AVCIATA'ya;

Çalışmalarım sırasında engin bilgisini, deneyimlerini ve sabrını benden esirgemeyen, başarılarını takdir edip, örnek aldığım çok değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Ali ERDOĞMUŞ ve Sayın Yard.Doç.Dr. Ahmet Lütü UĞUR'a;

Manevi desteğini ve yardımlarını hiç eksik etmeyen başta Doç.Dr. İbrahim ERDEN olmak üzere Arş.Gör.Sibel EKEN KORKUT'a, Karabey EROĞLU'na ve laboratuvarında birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma;

Her anımda desteğini hissettiğim, yardımını esirgemeyen nişanlım Hasan ATMACA'ya ve kardeşim Funda ÇATAN'a;

Eğitim hayatım boyunca her zaman bana inanan, maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen babama, anneme ve kardeşlerime teşekkürü borç bilir, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Haziran, 2012

Göknur YAŞA

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	1
1.3 Bulgular	2
BÖLÜM 2	
FTALOSİYANİNLER.....	6
2.1 Tarihsel Keşfi	6
2.2 Yapısı	7
2.3 Adlandırılması	9
2.4 Kimyasal Özellikleri	9
2.5 Fiziksel Özellikleri	12
2.6 Sentezi.....	14
2.6.1 Substitüe Olmamış Ftalosiyanınların Sentezi	14
2.6.1.1 Metalsiz Ftalosiyanın(H ₂ Pc) Sentezi.....	14
2.6.1.2 Metalli Ftalosiyanın (MPc) Sentezi.....	15
2.6.2 Substitüe Edilmiş Ftalosiyanınların Sentezi	16
2.6.2.1 Eksenel Olarak Substitüe Ftalosiyanınlar	16
2.6.2.2 Benzo-Süstitüe Ftalosiyanınların Sentezi.....	18
2.6.2.3 Tetrasüstitüe Ftalosiyanınların Sentezi.....	19

2.6.2.4	Oktasüstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	20
2.6.3	Genel Sentez Yöntemleri	24
2.6.3.1	o-Siyanobenzamid'den Ftalosiyenin Eldesi.....	26
2.6.3.2	Ftalonitril'den Ftalosiyenin Eldesi	26
2.6.3.3	1,3-Diiminoizoidolin'den Ftalosiyenin Eldesi	27
2.6.3.4	Ftalik Anhidrit'ten Ftalosiyenin Eldesi.....	29
2.6.3.5	Sandviç Ftalosiyenin (MPC ₂) Sentezi	30
2.7	Ftalosiyenin Örnekleri	31
2.7.1	Taç Eterli Ftalosiyeninler	31
2.7.2	Süper Ftalosiyeninler	33
2.7.3	Kiral Ftalosiyeninler	34
2.7.4	IIB Elementlerini İçeren Ftalosiyeninler.....	36
2.7.5	Naftaftalosiyeninler	36
2.8	Diğer Özellikleri.....	37
2.8.1	Molekül Ağırlığı.....	37
2.8.2	Manyetik Özellikleri	38
2.8.3	Fluoresans Özellikleri.....	39
2.8.4	Spektral Özellikleri	39
2.8.4.1	NMR Spektroskopisi	39
2.8.4.2	IR Spektroskopisi	40
2.8.4.3	Kütle Spektroskopisi.....	41
2.8.4.4	UV Spektroskopisi	42
2.8.5	Agregasyon	45
2.9	Kullanım Alanları	49
2.9.1	Boyar Madde ve Pigment	49
2.9.1.1	Tekstil Uygulamaları.....	49
2.9.1.2	Boya uygulamaları.....	50
2.9.1.3	Baskı Mürekkebi Uygulamaları	51
2.9.2	Reaksiyon Katalizleme	52
2.9.3	Elektrokromik Görüntüleme.....	53
2.9.4	Optik Veri Depolama	54
2.9.5	Elektrofotografi	55
2.9.6	Kimyasal Sensörler.....	55
2.9.7	Nükleer Kimyada Uygulamaları	56
2.9.8	Diğer Alanlar	57
2.9.9	Gelecekteki Alanlar	57

BÖLÜM 3

FOTODİNAMİK TERAPİ	59
3.1 Fotodinami.....	59
3.1.1 Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikler	61
3.1.1.1 Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü (Φ_F , τ_F).....	64
3.1.1.2 Singlet Oksijen.....	65
3.2 Fotodinamik Terapide Işık.....	68
3.2.1 Dalgaboyu (λ_{max})	68
3.2.2 Işık Kaynakları	70

3.2.3	Fotosensitizerler	70	
BÖLÜM 4			
DENEYSEL KISIM..... 73			
4.1	3-(2-merkaptokinolin)-ftalonitril Sentezi (1)	73	
4.2	3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano Çinko(II) Sentezi (2).....	73	
4.3	Kuaternize (3)-tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano Çinko(II) Sentezi (3)	75	
4.4	3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano okso-titanyum(IV) Sentezi (4)	76	
4.5	3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano Magnezyum(II) Sentezi (5).....	77	
BÖLÜM 5			
SONUÇ VE ÖNERİLER			79
5.1	Sonuçlar	79	
5.1.1	3-(2-merkaptokinolin)-ftalonitril Sentezi (1)	79	
5.1.2	3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano Çinko(II) Sentezi (2)	82	
5.1.3	Kuaternize (3)-tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano Çinko(II) Sentezi (3)	87	
5.1.4	3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano okso-titanyum(IV) Sentezi (4).....	92	
5.1.5	3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano Magnezyum(II) Sentezi....	95	
5.2	Sonuçların Fotofiziksel ve Fotokimyasal Olarak Değerlendirilmesi	100	
KAYNAKLAR..... 102			
ÖZGEÇMİŞ..... 108			

SİMGE LİSTESİ

Anc	Antrasenftalosiyenin
Nc	Naftaloftalosiyenin
Pc	Ftalosiyenin
PcH2	Metalsiz Ftalosiyenin
PcM	Metalli Ftalosiyenin
Ps	Fotosensitizer
PF	Porfirin
Pz	Porfirazinler
Phc	Fenantroftalosiyenin
SubPc	Subftalosiyenin
SuperPc	Superftalosiyenin
Å	Angström
Δ	Isı

KISALTMA LİSTESİ

DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
ES	Electron Spray
FT-IR	Fourier Transform Infrared
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
LED	Ligth Emitting Diodes
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
PDT	Fotoninamik Terapi
THF	Tetrahidrofur
TLC	Thin Layer Chromatography
UV/Vis.	Ultraviyole/Visible
Φ_d	Fotobozunma Kuantum Verimi
Φ_F	Floresans Kuantum Verimi
Φ_Δ	Singlet Oksijen Kuantum Verimi
τ_F	Floresans Ömrü (lifetime)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1	Tris-etilendiaminonikel(II)-perklorat'ın asetonla oluşturduğu makrohalka .. 3
Şekil 1.2	İki azot iki kükürt donör atomu içeren makrohalka..... 3
Şekil 1.3	o-aminobenzaldehidin metal(II) tuzu ile oluşturduğu makro halka 3
Şekil 1.4	Ftalosiyanimlerde halka oluşumu 5
Şekil 1.5	Uranil ftalosiyanimin (süperftalosiyanim)..... 5
Şekil 2.1	Metalli ve metallsiz ftalosiyanimler 6
Şekil 2.2	a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Ftalosiyanim..... 8
Şekil 2.3	Ftalosiyanimin molekülünün numaralandırılması 9
Şekil 2.4	Ftalosiyanimlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı 12
Şekil 2.5	Metallo ftalosiyanimlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi 13
Şekil 2.6	Ftalosiyanimin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi: 13
Şekil 2.7	H ₂ Pc 'nin sentez şeması 15
Şekil 2.8	Metalli ftalosiyanimlerin genel sentez yöntemleri 16
Şekil 2.9	Eksenel olarak sübstitüe edilmiş SiPc'lerin sentezi..... 18
Şekil 2.10	Pc'nin sübstitüsyon yapılabilen atomlarının numaralandırılması..... 19
Şekil 2.11	Tetrasübstitüe talosiyanimlerin sentezi..... 20
Şekil 2.12	2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktasübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi 21
Şekil 2.13	H ₂ Pc-op-CN ve türevlerinin sentezi..... 22
Şekil 2.14	Non-periferel oktasübstitüe ftalosiyanimler (H ₂ Pc-onp-C _n) 23
Şekil 2.15	Non-periferel oktasübstitüe Pc ve NPC'ler..... 24
Şekil 2.16	Ftalosiyanimin sentez yöntemleri 25
Şekil 2.17	Metallsiz (1) ve metalli (2) ftalosiyanimler 25
Şekil 2.18	o-Siyanobenzamid'den ftalosiyanimin sentezi 26
Şekil 2.19	Ftalonitril'den ftalosiyanimin sentezi..... 27
Şekil 2.20	1,3-Diiminoizoidolin'den ftalosiyanimin sentezi..... 28
Şekil 2.21	2,16- ve 2,17-difenilftalosiyanimin sentezi 28
Şekil 2.22	Binükleer ve multinükleer ftalosiyanimin sentezi..... 29
Şekil 2.23	Ftalikanhidrit'ten ftalosiyanimin sentezi 30
Şekil 2.24	Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı 31
Şekil 2.25	Taç eter sübstitüe ftalosiyanimin..... 32
Şekil 2.26	Benzo [15-crown-5] sübstitüe ftalosiyanimlerin sentez şeması 32
Şekil 2.27	Eksenel pozisyonda sübstitüent içeren taç eterli ftalosiyanimler 33
Şekil 2.28	Taç eterli ve aza grubu içeren asimetrik ftalosiyanimler 33
Şekil 2.29	Sübstitüe süperftalosiyanimin sentezi 34

Şekil 2.30	Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılabilir yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanın.....	35
Şekil 2.31	1.2- ve 2,3-naftalosiyanın.....	37
Şekil 2.32	2-Karboksilftalosiyanınçinko (II)'nin proton NMR spektrumu	40
Şekil 2.33	2-Karboksilftalosiyanın çinko (II)'nin kütle spektrumu	42
Şekil 2.34	Metalloftalosiyanınlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı	43
Şekil 2.35	Tetranükleer metallo ftalosiyanınin UV/vis spektrumu.....	44
Şekil 2.36	PcH ₂ 'nin dodekan çözeltilisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu	46
Şekil 2.37	Metalsiz ftalosiyanınin elektronik absorpsiyon spektrumu	47
Şekil 2.38	Tetra ve okta süstitüe metalli ftalosiyanınler'de agregasyon eğilimi	48
Şekil 3.1	Fotodinamik terapide hasta	60
Şekil 3.2	Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi	61
Şekil 3.3	Metalsiz(i) ve metalli(ii) ftalosiyanınlerin UV-Vis spektrumları	62
Şekil 3.4	Jablonski diyagramı	63
Şekil 3.5	Singlet oksijen reaksiyonları.....	66
Şekil 3.6	Singlet oksijen oluşumu	67
Şekil 3.7	Singlet oksijenin reaksiyonları.....	67
Şekil 3.8	PDT'de kullanılan bazı fotosensitizerlerin absorpsiyon spektrumları	69
Şekil 4.1	3-(2-tiyokinolin)-ftalonitril sentezi.....	73
Şekil 4.2	3-Tetra(tiyokinolin)ftalosiyanato çinko(II) sentezi.....	74
Şekil 4.3	Kuaternize (3)-tetra(tiyokinolin)ftalosiyanato çinko(II) sentezi.....	76
Şekil 4.4	3-Tetra(tiyokinolin)ftalosiyanato titanyum(IV) sentezi	77
Şekil 4.5	3-Tetra(tiyokinolin)ftalosiyanato magnezyum(II) sentezi.....	78
Şekil 5.1	3-(2-tiyokinolin)-ftalonitril sentezi.....	79
Şekil 5.2	1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	80
Şekil 5.3	1 Bileşiğinin kütle spektrumu.....	81
Şekil 5.4	1 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	81
Şekil 5.5	3-Tetra(tiyokinolin)ftalosiyanato çinko(II) sentezi.....	82
Şekil 5.6	2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	83
Şekil 5.7	2 Bileşiğinin kütle spektrumu.....	84
Şekil 5.8	2 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	84
Şekil 5.9	2 Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki DMSO içerisindeki UV-Vis spekturumu.....	85
Şekil 5.10	2 Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki DMF içerisindeki UV-Vis spekturumu.....	86
Şekil 5.11	Kuaternize (3)-tetra(tiyokinolin)ftalosiyanato çinko(II) sentezi.....	87
Şekil 5.12	3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	88
Şekil 5.13	3 Bileşiğinin kütle spektrumu.....	88
Şekil 5.14	3 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	89
Şekil 5.15	3 Bileşiğinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spekturumu.....	90
Şekil 5.16	3 Bileşiğinin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spekturumu.....	90
Şekil 5.17	3 Bileşiğinin H ₂ O içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spekturumu.....	91
Şekil 5.18	3 Bileşiğinin su ve su+triton x içerisindeki UV-Vis spekturumları.....	91

Şekil 5.19	4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 5.20	4 Bileşiğinin kütle spektrumu.....	93
Şekil 5.21	4 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	93
Şekil 5.22	4 Bileşiğinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spekturumu.....	94
Şekil 5.23	4 Bileşiğinin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spekturumu.....	95
Şekil 5.24	5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	96
Şekil 5.25	5 Bileşiğinin kütle spektrumu.....	97
Şekil 5.26	5 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	97
Şekil 5.27	5 Bileşiğinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spekturumu.....	98
Şekil 5.28	5 Bileşiğinin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spekturumu.....	99

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Süstitüe olmayan ftalosiyanınin molekül ağırlıkları 38
Çizelge 5.1	Bileşik 1 için elementel analiz sonuçları 82
Çizelge 5.2	2 No'lu bileşiğin elementel analiz sonuçları 85
Çizelge 5.3	2 Bileşiğine ait DMSO ve DMF içindeki absorbands ve molar ekstinksiyon katsayıları 86
Çizelge 5.5	3 Bileşiğine ait DMSO,DMF ve H ₂ O içindeki absorbands ve molar ekstinksiyon katsayıları..... 92
Çizelge 5.6	Bileşik 4 için elementel analiz sonuçları 94
Çizelge 5.7	4 Bileşiğine ait DMSO ve DMF içindeki absorbands ve molar ekstinksiyon katsayıları 95
Çizelge 5.8	Bileşik 5 için elementel analiz sonuçları 98
Çizelge 5.9	5 Bileşiğine ait DMSO ve DMF içindeki absorbands ve molar ekstinksiyon katsayıları 99
Çizelge 5.10	Sentezlenen ftalosiyanınin bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri 100
Çizelge 5.11	Sentezlenen ftalosiyanınin bileşiklerinin DMSO ve DMF içerisindeki Absorbsiyon, Uyarma(Exitation), Emisyon ve Stokes kayma değerleri 101

**FOTODİNAMİK TERAPİ AMAÇLI
ÇÖZÜNÜR YENİ FTALOSİYANİN SENTEZİ**

Göknur YAŞA

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Ftalosiyanimler, 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidrit o-siyanobenzamid sentezi sırasında rastlantı sonucu bulunmuştur. 1933-1940 yılları arasında Linstead' in incelemeleri ve Robertson' ın X-ışını çalışmaları ile ftalosiyanimlerin yapıları aydınlatılmıştır. Ftalosiyanimlerin ısıya, ışığa, asitlere ve bazlara karşı kararlılıkları dikkat çekmiştir.

Baskı mürekkeplerinde, kaplamalarda, boyalarda ve plastiklerde mavi ve yeşil pigment olarak kullanılmalarının yanı sıra, kükürt atıklarının kontrolündeki katalizörler, lazerler, yağlayıcılar, kanser tedavisinde fotodinamik elemanlar, optik bilgi depolama sistemleri, fotoğrafıama, fotokopi, yüksek enerji pilleri, kimyasal sensörler, elektrokromik gösterge cihazları ve sıvı kristal renkli ekran uygulamaları gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar.

Ftalosiyanimler genellikle ftalonitril ve bunların çeşitli türevlerinden (örneğin; ftalimid, ftalik asit vb.) veya bunların substitüsyon ürünlerinden metalsiz olarak ve metal tuzları ile de genellikle yüksek sıcaklıklarda metalli olarak sentezlenmiştir.

Merkezde bulunan metal iyonu ve periferik substitüentler değiştirilerek yeni ftalosiyanimler elde edilebilmektedir.

Yüksek lisans tez konusu olarak fotodinamik terapide kullanılabilen, suda çözünen ftalosiyanim bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması hedeflenmiştir. Ftalosiyanim sentezi için; DMSO, DMF gibi bazı organik çözücülerde çözünebilen ve yeni

bir ftalonitril türevi olan 3-(2-tiyokinolin) ftalonitril sentezlenmiştir. İlgili metal tuzlarıyla ve uygun çözücülerde yeşil renkli Titanyum(IV), Çinko(II) ve Magnezyum(II) ftalosiyanın kompleksleri elde edilmiştir. Kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır.

Yeni sentezlenmiş maddelerin yapıları UV/Vis, IR, ¹H-NMR spektrumlarıyla aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalonitril, DMSO, DMF, fotodinamik terapi

**SYNTHESIS OF SOLUBLE NEW-PHTHALOCYANINE
FOR PHOTODYNAMIC THERAPY**

Göknur YAŞA

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

The compounds which were called phthalocyanines discovered as an accident in 1907, by Braun and Tcherniac during preparation of *o*-cyanobenzamide from phthalimide and acetic anhydride. After the investigations of Linstead and X-ray studies of Robertson the structure of phthalocyanines were elucidated between 1933 and 1940.

Phthalocyanines' stability to light, heat, acids and alkalies have been outstanding peculiarity.

They are extensively used in printing inks, coatings, paints and plastics as blues and greens pigments. The phthalocyanines find use also in catalyts for control of sulfur effluents, lasers, lubricants, photodynamic reagents for cancer therapy, optical information storage systems, photography and xerography, high energy density batteries, chemical sensors, electrochromic display devices and liquid crystal colour display applications.

Phthalocyanines are usually synthesized starting from the appropriate phthalonitriles and their derivatives (ex.: phthalimide, phthalicacid, etc.) or their substitution yield as metal-free phthalocyanine and metallophthalocyanines which obtained especially in high temperatures with the presence of a suitable anhydrous metal salt.

The two variables are central metal ion and the peripheral substituents: when there is the possibility of inserting a great number of different metal ions which are combined with the unlimited number and type of substituents into the phthalocyanine core, the possibility of obtaining novel product is infinite.

According to master of science thesis, we have synthesized new watersoluble phthalocyanines for photodynamic therapy. In the present work, we have synthesized for the first 3-(2-tiyokinolin) phthalonitrile, which also soluble in some organic solvents like DMF, DMSO. Conversion of 3 (2-tiyokinolin)-phthalonitrile to Titanium(IV), Zinc (II), Magnesium(II), substituted green phthalocyanines were accomplished through the usual cyclotetramerization reactions in the presence of a suitable metal salt and solvent. The purification of these compounds were made by using silica-gel column chromatography. UV/vis, IR, ¹H-NMR spectra confirm the proposed structure of the synthesized compounds.

Key Words: Phthalonitrile, DMSO, DMF, photodynamic therapy

1.1 Literatür Özeti

Sentetik bir tetrapireol türevidir olan ftalosiyanimler dört izoindol biriminin 1,3-konumlarından aza köprüleriyle birbirine bağlanmasıyla oluşan 18 π elektronlu düzlemsel aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanimlerin 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 ftalosiyanim halkasına uygulanabilmektedir ve bu surette özelliklerinde istenilen değişiklikler yapılabilmektedir. Bu düzenlemelerden en basit ve en iyi araştırılmış olanı merkezdeki metal iyonunun değiştirilmesidir. Ftalosiyanimler, halka boşluklarında 70'den fazla metal ve ametal katyonu birleştirme kabiliyetine sahiptir. Bir diğer düzenleme de halka sistemine substitüent grupların ilave edilebilmesidir.

1.2 Tezin Amacı

Ftalosiyanimlerin yüksek kaynayan çözücülerde bile çözünürlüğünün az olması; bu bileşiklerle ilgili çalışmaların sınırlı kalmasına neden olmuştur. Ftalosiyanim çekirdeğine

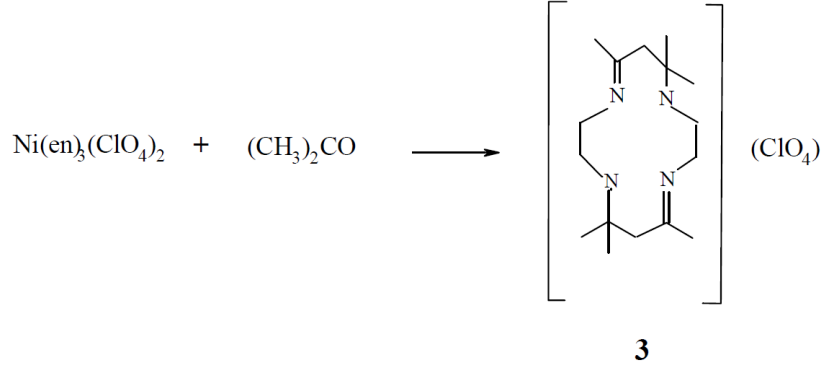
periferal substitüentlerin eklenmesi, ftalosiyanınların hem çözünürlüklerini hem de fiziksel ve kimyasal davranışlarını önemli ölçüde etkilemiştir. Bu amaçla değişik substitüentler içeren ftalosiyanınlar sentezlenerek, özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmada amacımız fotodinamik terapi amaçlı kullanılabilen, suda çözünebilir yeni ftalosiyanın sentezidir. Ftalosiyanın sentezi için; DMSO, DMF gibi bazı organik çözücülerde çözünebilir ve yeni bir ftalonitril türevi olan 3-(2-tiyokinolin) ftalonitril sentezlenmiştir. İlgili metal tuzlarıyla ve uygun çözücülerde yeşil renkli Titanyum(IV), Çinko(II) ve Magnezyum(II) ftalosiyanın kompleksleri elde edilmiştir. Kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır.

1.3 Bulgular

Makrosiklik bileşikler, dokuz veya daha fazla üyeli (bütün atomları içerir) ve en az üç donör atom içeren halkalı bileşiklerdir. Koordinasyon kimyasında makrosiklik halkalı bileşikler 20. yüzyılın başlarından beri bilinmekte ve üzerinde çalışılmaktadır. Stokrom ve klorofil gibi doğal bileşiklerin kompleksleri porfirin, korrin ve ftalosiyanın gibi makrosiklik halkaların komplekslerini içerdiklerinden çok detaylı olarak incelenmektedir.

Bu bileşiklerin dışında, sentetik makrosiklik bileşikler hakkında Linstead, Elvidge ve çalışma arkadaşları birkaç makale yayınlamışlardır [1]. 1,4,8,11-Tetraazasiklo-tetradekan'ın sentezi ilk defa 1936'da [2] gerçekleştirilmiş ise de Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi 1960'lı yılların ortalarında gerçekleştirilebilmiştir [3], [4]. 1960'lardan önce makrosiklik ligand içeren koordinasyon bileşikleri hakkında, birbirlerinden bağımsız olarak birçok bilim insanı ve grubu çalışmalar yapmıştır. Yeni Zelanda'da Curtis [5] tris-etilendiaminonikel(II) perklorat'ın 3, asetonla reaksiyonunu gerçekleştirmiştir, daha sonra da bu bileşiğin yapısını (Şekil 1.1) aydınlatmıştır [6].

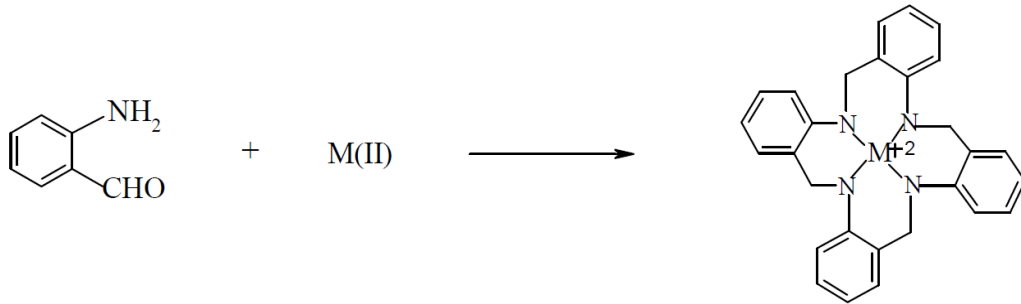


Şekil 1.1 Tris-etilendiaminonikel(II)-perklorat'ın asetonla oluşturduğu makrohalka Amerika'da Thompson ve Busch yukarıdaki reaksiyonu örnek alarak, yeni tip bir makrosiklik bileşiğin (Şekil 1.2) sentezini gerçekleştirdiler [7], [8].



Şekil 1.2 İki azot iki kükürt donör atomu içeren makrohalka

1954'te sentezi gerçekleştirilmiş, farklı karakterize edilmiş olan o-amino benzaldehidin kondenzasyon reaksiyonu [9], 1963'de yeniden gözden geçirilmiş ve yapısı (Şekil 1.3) aydınlatılmıştır [10].



Şekil 1.3 o-aminobenzaldehidin metal(II) tuzu ile oluşturduğu makro halka

Halka kapama reaksiyonlarında verimi düşüren faktörlerden biri yan ürün oluşumu, diğeri de intermoleküler bağlanma sonucu oluşan oligomer ve polimerlerin oluşumudur. Halka oluşma reaksiyonunda yan ürün oluşmasını etkileyen başlıca beş etken vardır [11]:

a) Zincir uzunluğu.

- b) Zincir üyelerinin yapıları.
- c) Halka kapamada kullanılan reaksiyon tipi.
- d) Uç grupların yapısı.
- e) Reaksiyon tekniği.

Çok üyeli halka sisteminde başarılı bir sentez gerçekleştirebilmek için, halka oluşumunu kolaylaştıran preparatif önlemlerin veya yapısal etkilerin unutulmaması gerekir.

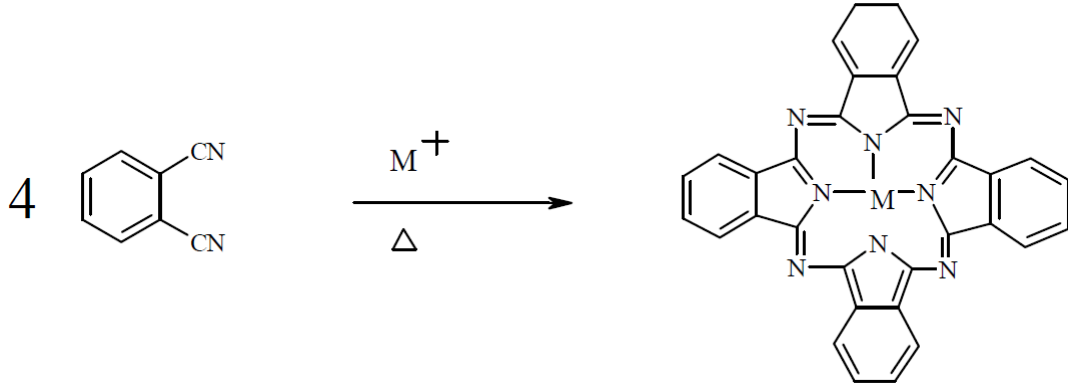
Sabit Gruplar Prensibi:

Zincir bileşiklerinde üye sayısı arttıkça ve zincir uzadıkça tek bağlardaki serbest dönme hareketinden dolayı zincirin hareketi artar. Bu da zincirin halka oluşturmadaki sterik pozisyonunu olumsuz etkilemektedir. Serbest hareket edebilen zincir üyeleri yerine molekülün hareketini azaltabilecek sabit gruplu moleküllerin tercih edilmesi, halkalı bileşiğin verimini arttırmaktadır. Buna sabit gruplar prensibi denir [12], [13].

Template Etki:

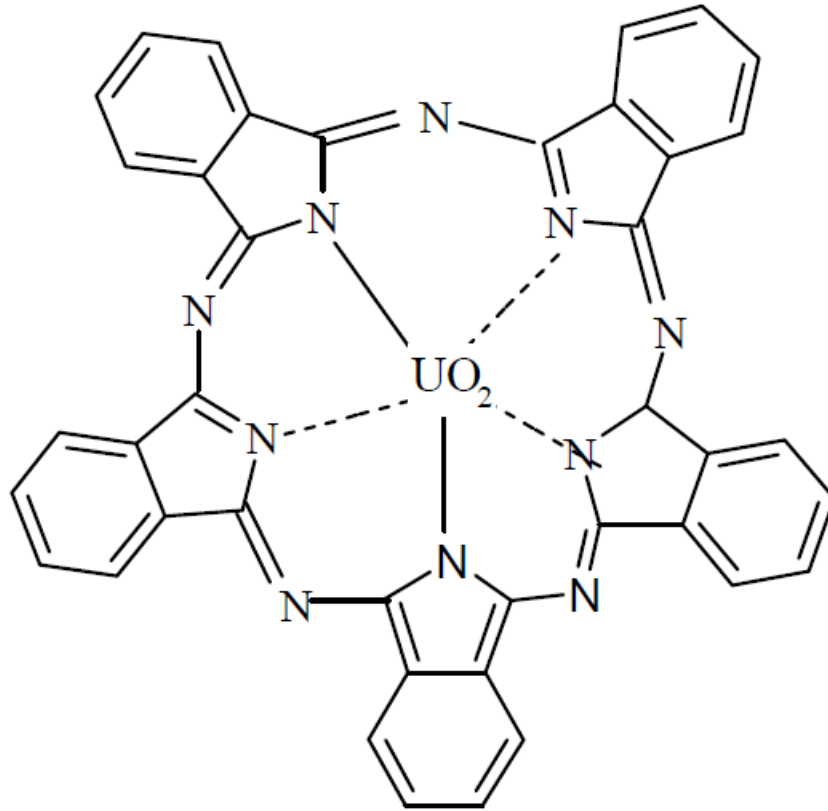
Makrosiklik halka oluşumunda reaktantların intermoleküler bir reaksiyon vermelerini önlemek için, daha önceleri sadece geçiş metal iyonlarında bilinen Template-Effect'ten yararlanılmıştır [14], [15]. Bir metal iyonu, uygun ligandların donör atomlarıyla etkileşip, zincir şeklindeki ligandların fonksiyonel gruplarını halka kapamaya uygun bir pozisyona getirebiliyorsa, buna kinetik template etki denir.

Template etki sayesinde ftalosiyanınların metal kompleksleri elde edilebilmektedir. Aşırı miktarda seyreltik ortamda çalışılmaması, gereksiz yere çözücü kullanmayı önlemekte, reaksiyon verimini artırmakta, oluşan makrosiklik halkanın istenilen izomere yönlendirilmesini sağlamaktadır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Ftalosiyaninlerde halka oluşumu

Çapı büyük olan uranyum katyonu, ligand ile makro halka oluşturarak beş izoindol birimli ftalosiyanin (süperftalosiyanin) (Şekil 1.5) meydana gelir [16].

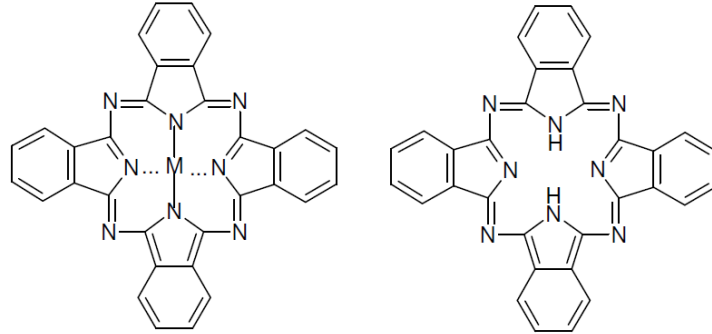


Şekil 1.5 Uranil ftalosiyanin (süperftalosiyanin)

FTALOSİYANİNLER

2.1 Tarihsel Keşfi

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ve bir tetraisoindol türevi olan ftalosiyaninler sentetik olarak elde edilen en önemli boyar madde gruplarından. Zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamalarıyla ilgi çeken ftalosiyaninler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi yeşil renkli bir yan ürün olarak rastlantı sonucu bulunmuştur (Şekil 2.1) [17].



Şekil 2.1 Metalli ve metallsiz ftalosiyaninler

1927'de De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromoksilen ve dibromobenzen'i bakır siyanür ile ısıttıklarında koyu mavi bir bileşik olduğunu görmüşlerdir [18]. Ftalosiyanin eldesi ile ilgili baksa bir çalışmada 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemouth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş mavi-yeşil renkli bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır [19].

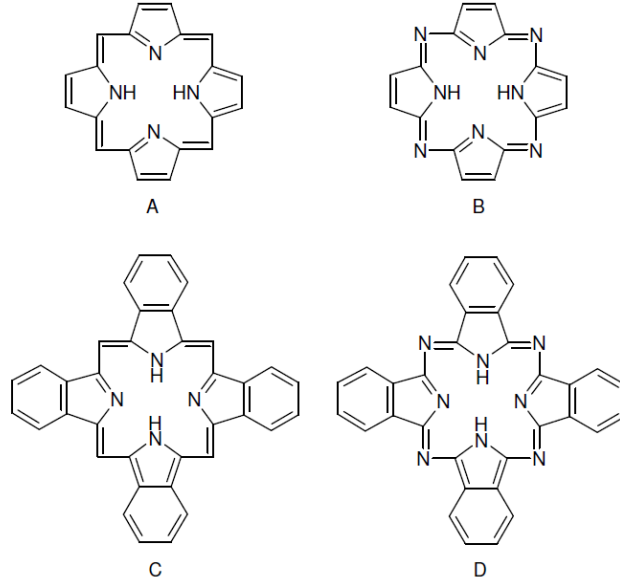
Çalışmalar sonucunda ftalosiyanın bileşiklerine ilk patent Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından alınmıştır ve 1929 yılında yayınlanmıştır.

Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların yapıları Linstead ve arkadaşları tarafından 1929'da başlayan uzun bir çalışma sonrası 1934'te yayınlanmıştır [20]. Ftalosiyanın ismi de ilk kez bu grup tarafından kullanıldı [21]. Ftalosiyanın yapısının asıl aydınlatılması için X-ışını difraksiyon (kırınım) analizleri Robertson tarafından gerçekleştirildi [17]. 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek ve patenti alınarak piyasaya sürülen ftalosiyanın boyası bir ftalosiyanın polisülfonattır [22], [23].

2.2 Yapısı

Makrohalka tetrapiröl türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanın ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar. Ftalosiyanınlar doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan, sentetik makrosiklik organik bir moleküldür [24].

Ftalosiyanınlar yapısal olarak porfirinlere benzemektedirler. Porfirin yapısı dört pirol biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanın molekülü ise yapısındaki dört isoindolin grubunun aza azotları ile bir arada tutulması ile oluşur ve 18- π elektronlu iç çekirdekdeki delokalizasyon periferel benzo grupları ile daha iyi olmaktadır [24]. Ftalosiyanın ve porfirin yapıları arasındaki farklılık; dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur [25]. Bir tetraisoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur [26]. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Ftalosiyanınlar dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil 2.2) [27].



Şekil 2.2 a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Ftalosiyenin

Ftalosiyeninlerin yapısına katılan azonitrojenleri porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katmasına karşılık π -konjugasyonu nedeniyle ftalosiyenin halkaları arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır [24], [28].

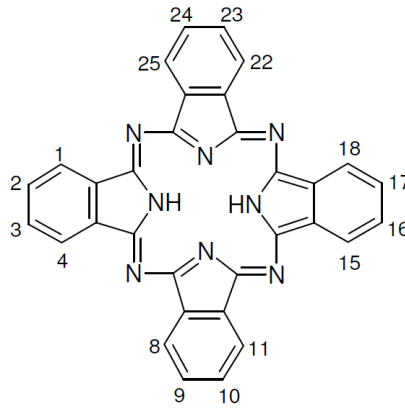
Robertson' un metalsiz ftalosiyeninler üzerine yaptığı çalimsalar H_2P_c molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir [29]. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır [25]. Metalsiz Ftalosiyeninde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar Porfirinlerden daha kısadır. Mezo-azot atomları üzerinde gerçekleştirilen köprü bağlarının bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına neden olmuştur [25].

Ftalosiyeninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır [30].

Ftalosiyenin çekirdeği üzerine çeşitli substitüentlerin ve çeşitli metal iyonlarının bağlanmasıyla, fotodinamik tümör terapi için, katalizör, elektro-katalizör, gaz sensör ve bilgi depolama sistemlerinde kullanılmak üzere özel amaçlı maddelerin elde edilmesi mümkündür [31].

2.3 Adlandırılması

Şekil 2.3’de ftalosiyanın halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması gösterilmektedir. Makrosiklik substitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferel (p) ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdir. t- kısıltması genellikle dört isomerden oluşan periferel olarak tetra-substitüe bir ftalosiyaniyi ifade eder. Örneğin metallsiz tetra-terciyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Ftalosiyanın molekülünün numaralandırılması

Makrosikliğe bağlanmış olan substitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Periferel ve periferel olmayan substitüentlerin her ikisini de taşıyan okta(o)- substitüe ftalosiyaniyelerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla Op ve Onp kısaltmaları ile gösterirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25- oktaheksilftalosiyaniato Nikel(II), NiPc-onp-C₆ olarak kısaltılırlar ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil substitüentlerini gösterir (örneğin heksil, -C₆H₁₃).

Merkez metal atomuna bağlı her aksiyel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24 oktadodesiloksiftalosiyaniatosilisyum (IV) dihidroksit, a-(HO)₂Si: Pc-op-OC₁₂ olarak kısaltılır [32].

2.4 Kimyasal Özellikleri

Aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilen, oldukça gergin bir yapıda olup dört isoindol çekirdeğinden oluşan

ftalosiyaninler, karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse sentezlenememektedirler. Ayrıca karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunması ftalosiyanin sentezi için gerekli diğer bir şarttır.

Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan, isoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metalli ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar ve ortamdaki metal iyonunun template etkisi ile metalli ftalosiyanin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere kıyasla yüksek olmaktadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyon çapının, ftalosiyanin ortasındaki oyuk çapına uygun olması ile gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı olan 1.35 Å'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolayca ayrılabilir. Metallo ftalosiyaninlerin genel olarak iki tipi vardır:

1. Elektrovalent Metalloftalosiyaninler: Genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir [33], [34]. Alkali-Metal ftalosiyaninlere (Grup IA), Linstead metoduyla hazırlanabilen dilityum ftalosiyanin ($PcLi_2$), neme ve alkole karşı dilityum bidesinden daha hassas olan disodyum ftalosiyanin ($PcNa_2$) ve dipotasyum ftalosiyanin (PcK_2) [35], Toprak Alkali-Metal ftalosiyaninlere (Grup IIA), baryum ftalosiyanin ($PcBa$), kalsiyum ftalosiyanin ($PcCa$) [36] örnek verilebilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur. Bunlar vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar.
2. Kovalent Metalloftalosiyaninler: Elektrovalent ftalosiyaninlere kıyasla kararlıdırlar. Bazı türleri inert ortamda vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşirler. Nitrik asit dışında organik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile

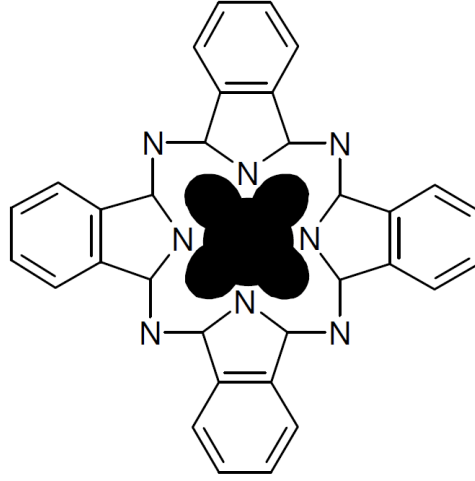
ftalosiyanin molekülü arasında bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanin komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metalin (+2) değeriği ftalosiyanin ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık, kovalent türde olanlar 1-kloroftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyaninlere çeşitli substitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri arttırılabilir.

Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Metal ftalosiyaninlerin ilginç bir özelliği, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Ftalosiyanin varlığında, C_6H_5-CHO hava ile oksitlenerek C_6H_5COOH 'e dönüşebilir. Kobalt ftalosiyanin ($CoPc$), sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanılır. Ftalosiyaninler kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozduklarından nitrolanamazlar [33], [34]. Ancak nitro grupları ftalosiyaninin başlangıç maddesi olan ftalonitril veya ftalimide substitüsyonları ile indirek olarak ftalosiyaninlere bağlanabilirler [37]. Nitro grupları $SnCl_2/HCl$ muamelesi ile amino ftalosiyanine indirgenebilirler [38].

Ftalosiyaninlerin önemli özelliklerinden biri yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik substitüsyon reaksiyonları oluşturabilmeleridir. Molekül etrafındaki 16 pozisyonun hepsi aynı derecede substitüsyona müsaittir. π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans halleri röntgen yapı analizleri ile tespit edilmiştir. Ftalosiyanin makrosiklik halkası 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatiktir. Makrosiklik halkaya iki proton veya bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanır (Şekil 2.4).



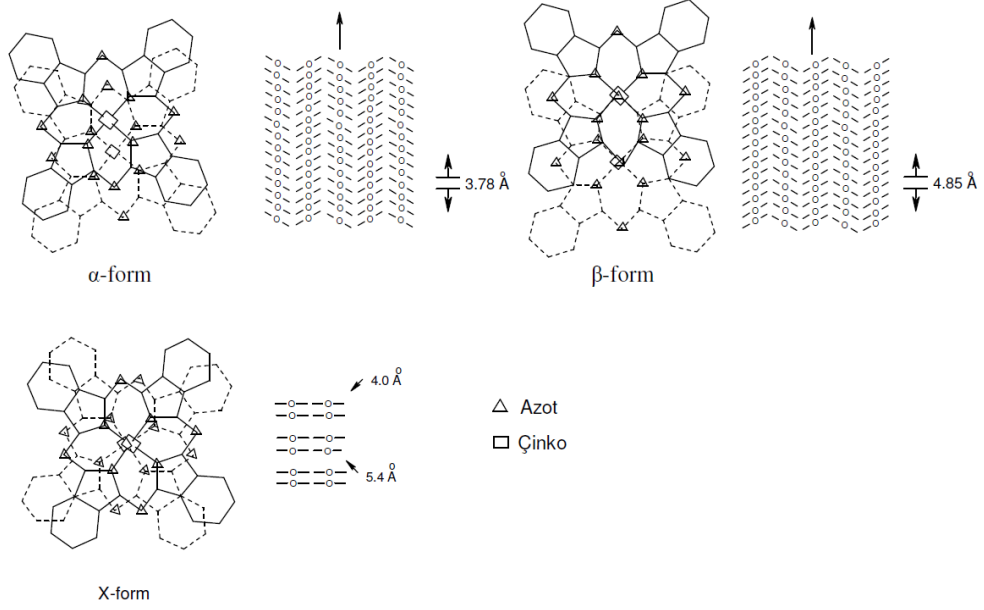
Şekil 2.4 Ftalosiyenin en düşük enerjideki rezonans yapısı

Ftalosiyeninler, bağlı olan substitüsyon gruplarının elektron çekici veya elektron verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler [39].

2.5 Fiziksel Özellikleri

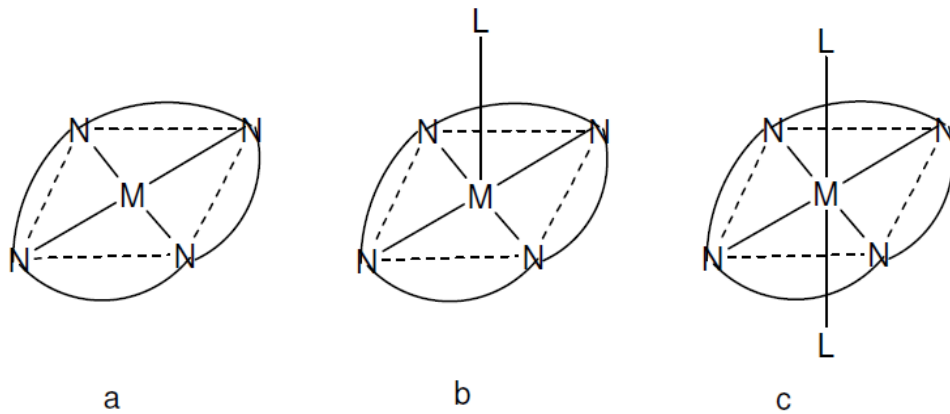
Ftalosiyeninler genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Substitüe olmamış ftalosiyeninlerin α -yapısı ve β -yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β -formu, α -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu vardır [40].

α -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyenin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir (Şekil 2.5) [29]. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka 0.3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyenin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dır ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [41], [42].



Şekil 2.5 Metallo ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakum ve 500 °C'nin üzerinde süblimleşir. Ftalosiyaninler yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-4} Scm⁻¹ arasında değişmektedir [37]. Ftalosiyaninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metallerle doldurulur. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.6) [39].



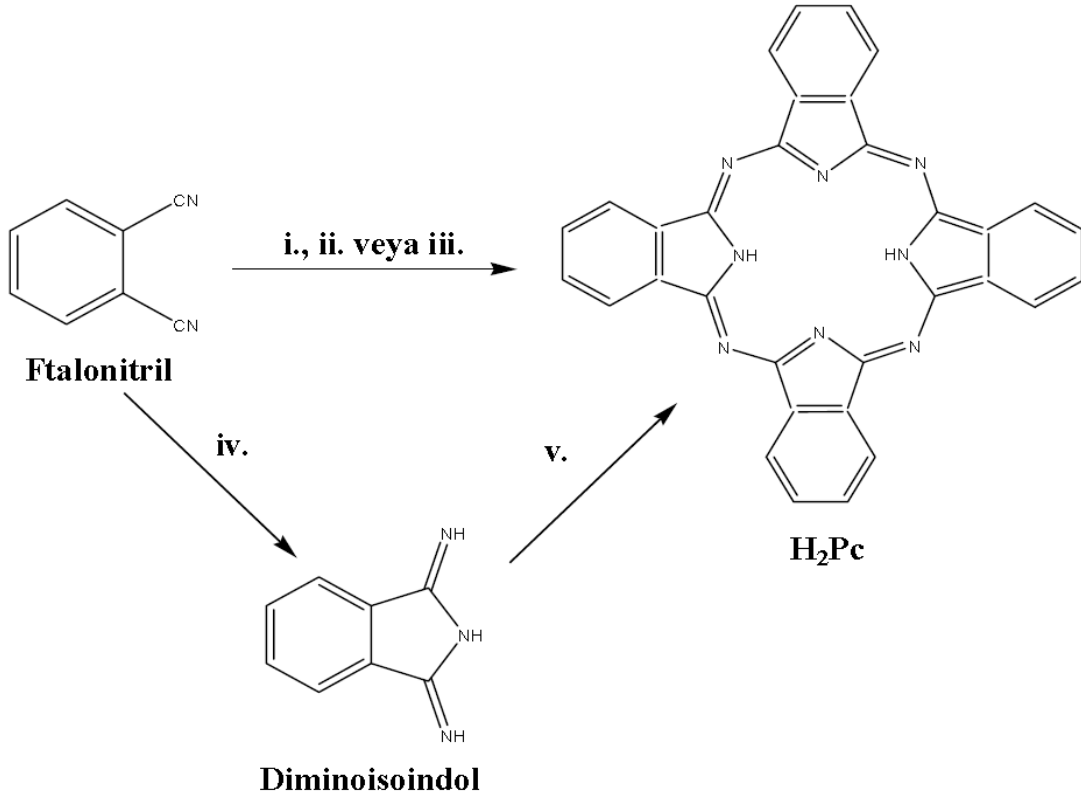
Şekil 2.6 Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi: a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu, b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu, c) Tetragonal, altı koordinasyonlu

2.6 Sentezi

2.6.1 Substitüe Olmamış Ftalosiyanın Sentezi

2.6.1.1 Metalsiz Ftalosiyanın(H₂Pc) Sentezi

Ftalosiyanınler çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edilebilir, ancak endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da ftalonitril kullanılarak bir laboratuarda daha saf ürünler daha kolay elde edilebilir. Bu yüzden, genelde ftalonitril'den (1,2 disiyanobenzen) ftalosiyanın sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H₂Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil2.7). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisindolin oluşumu başlar. Diisiminoindolün H₂Pc'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H₂Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPC safsızlığı oluşur. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo [4.3.0] non-5-ene (DBN) ya da 1,8- diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazlar da kullanılabilir ve oldukça yüksek verimle metalsiz Pc elde edilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir. Bir diğer metotta ise ftalonitrilin 135–140 °C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metallo ftalosiyanınin derişik H₂SO₄ ile direkt olarak muamelesiyle metalsiz ftalosiyanine geçilebilir [43].



Şekil 2.7 H₂Pc'nin sentez şeması

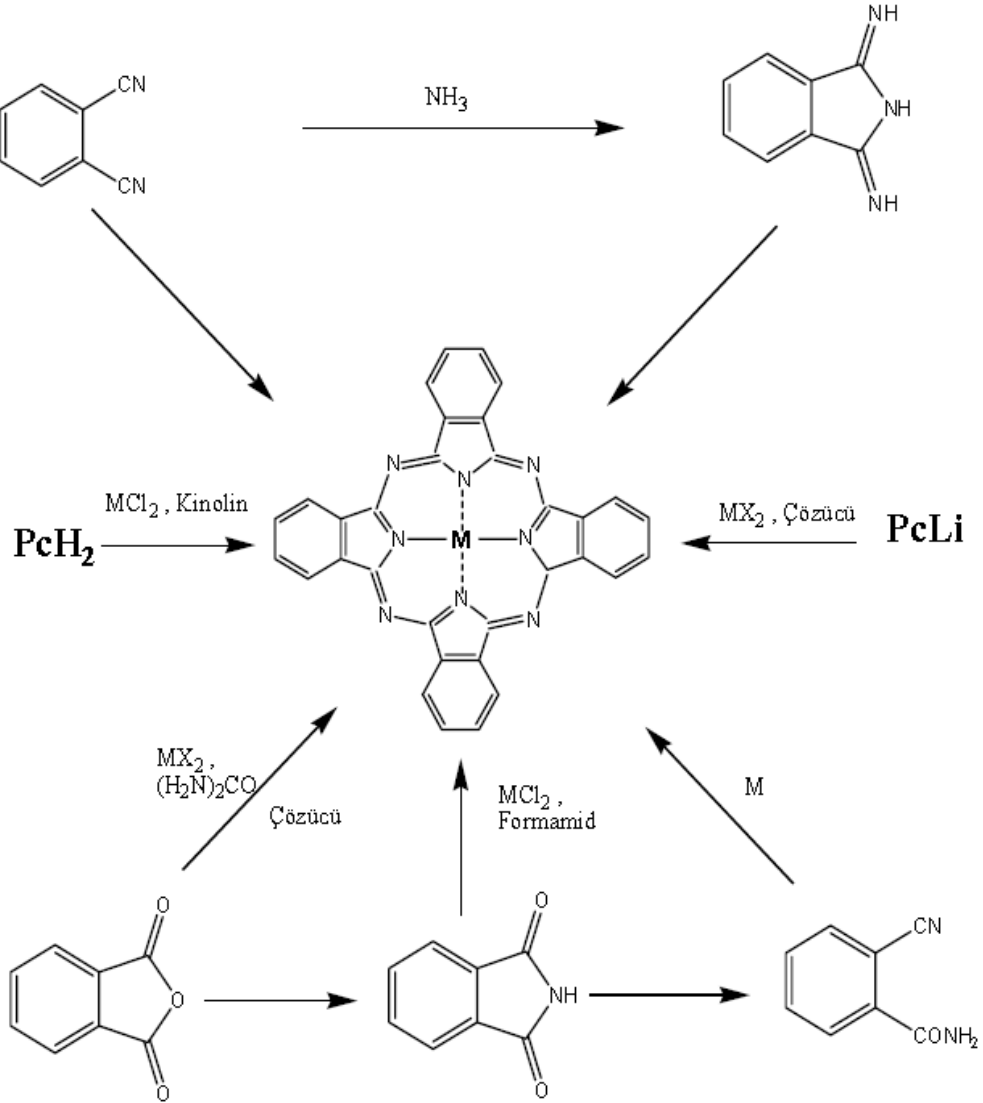
Başlangıç maddeleri ve şartları;

- i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz,
- ii. Hidrokinonla eritme,
- iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8- diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma,
- iv. Amonyak (NH₃), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma,
- v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma [43].

2.6.1.2 Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyenin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.8). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon

sonucunda da MPc oluşturulabilir. H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [44].



Şekil 2.8 Metalli ftalosiyanın genel sentez yöntemleri

2.6.2 Substitüe Edilmiş Ftalosiyanın Sentezi

2.6.2.1 Eksenel Olarak Substitüe Ftalosiyanın

MPc'nin merkezindeki iyonun eksen konumuna ligandların bağlanması mümkündür. Eksenel substitüsyon, çözünürlüğü artırır ve yüz-yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Bu sebeplerden dolayı bu tip bileşiklere optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilgi duyulmaktadır. Genellikle kovalent bağlı eksenel ligandlar merkez

iyonunun oksidasyon basamağının +3 veya +4 olmasını ister. SiPc, GePc ve SnPc'nin çok sayıda aksel substitüe türevleri mevcuttur. Ayrıca uygun ligandlar (piridin) çok sayıda metal iyonu ile koordinasyon bağı oluştururlar. Bu ligandların sayısı MPc'in piridin ve kinolin içindeki çözünürlüğünü artırır [44].

I) Oksotitanyum (IV) ve Oksovanadyum (IV) Pc'ler ve İlgili Bileşikler:

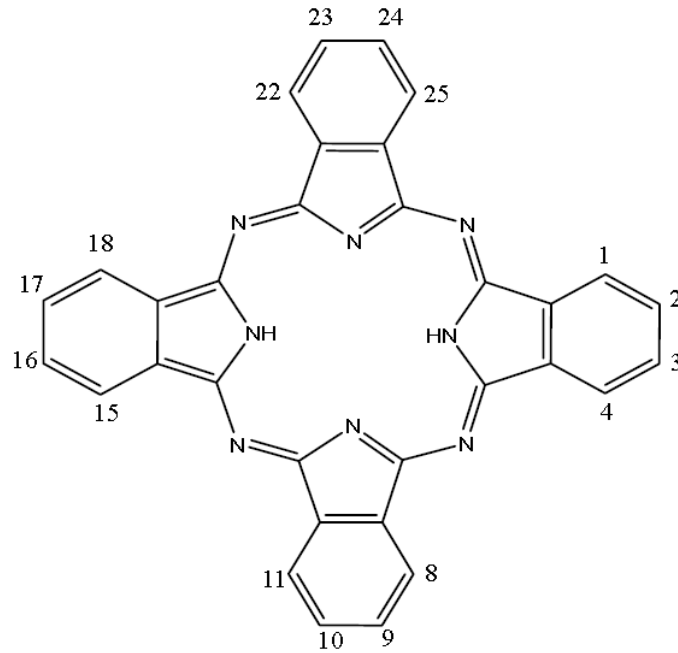
Oksotitanyum Pc, α -TiOPc, foto iletken olarak ticari önemi olan ve üzerine çok sayıda çalışma yapılan bir maddedir. Bu madde, ftalonitril veya diiminoisoindolin ve titanyum üç klorür arasındaki reaksiyonla hazırlanır. Bu reaksiyonu hidroliz ve aynı anda sonuç α -ClTiPc kompleksinin oksidasyonu takip eder. Benzer metod ile ilgili α -OVPC kompleksinde üretilir. Üzerine çok sayıda çalışma yapılan α -ClAlPc kompleksi, alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır. Bu bileşiklerin, sulu asit veya baz ile hidrolizi α -HOAlPc 'yi verir [44].

II) Aksel Olarak Süstitüe Edilmiş SiPc, GePc ve SnPc:

Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu ile α -Cl₂SiPc elde edilir [45]. α -Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi α -(OH)₂SiPc'yi verir. α -(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [α -OSiPc] oluşumu için başlangıç maddesidir. α -Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (Şekil 2.9) [46], [47].

Bu kompleksler pek çok organik çözücüde çözünür. Aksel substitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir.

yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyanın çözünürlüğü, ftalosiyanın halkasındaki periferal ve periferal olmayan (np 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.10) sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırlar. Halkanın uygun sübstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanın elektronik özellikleri değiştirilebilir.

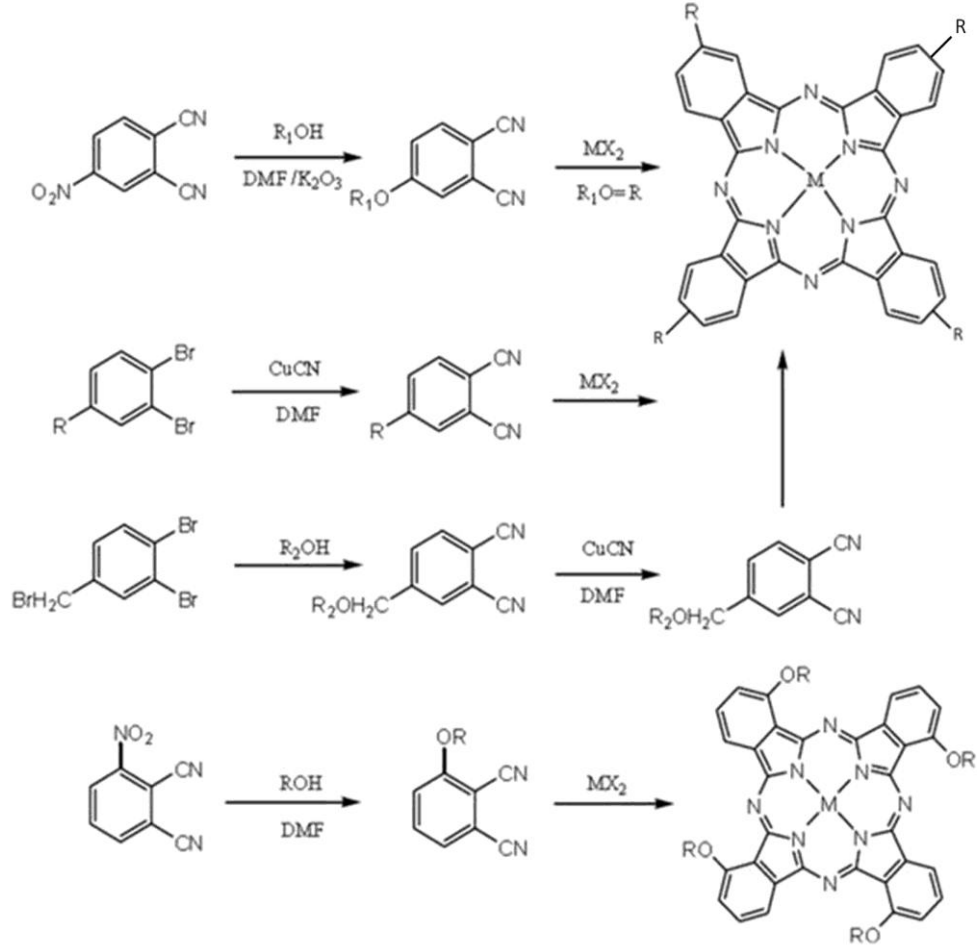


Şekil 2.10 Pc'nin sübstitüsyon yapılabilen atomlarının numaralandırılması

Birçok durumda, sübstitüe ftalosiyanın istenen sübstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler [44].

2.6.2.3 Tetrasübstitüe Ftalosiyanın Sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyanın sübstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Periferal sübstitüe ftalosiyanın 4 sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal sübstitüe ftalosiyanın başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Tetrasübstitüe talosiyeninler in sentezi

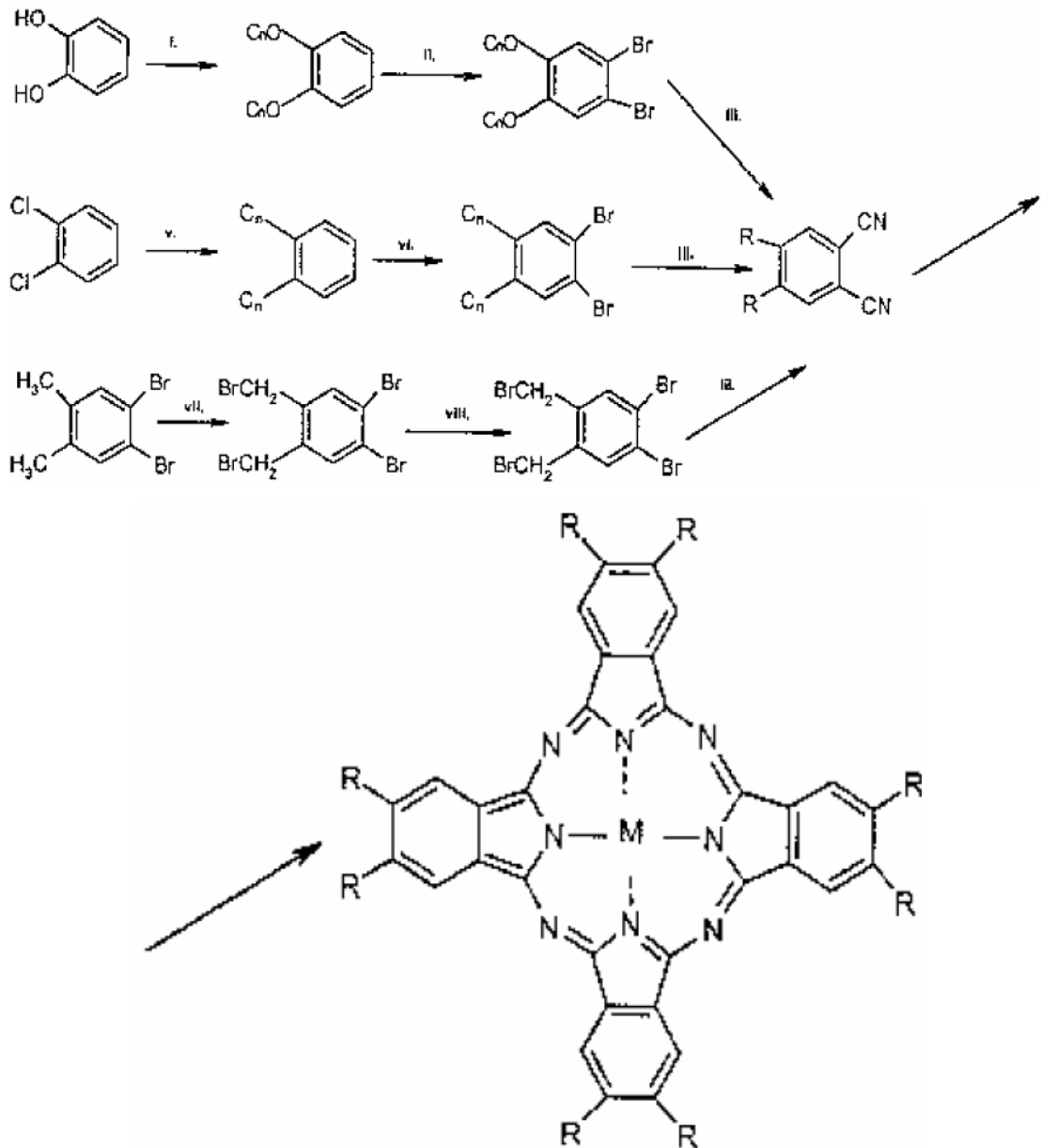
Tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metot vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması [34], diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [29]. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır.

2.6.2.4 Oktasübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi

I- Periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyeninler:

Tek-izomerli ftalosiyeninler olan periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyeninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilirler [49]. Uygun uzunlukta (genellikle pentilden

daha uzun, $-C_5H_{11}$ alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücüde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkiiftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPC-op-Cn), bir eter bağı (MPC-op-CiOCn) ya da bir oksimetilen kısmı (MPC-op-OCn) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.12).

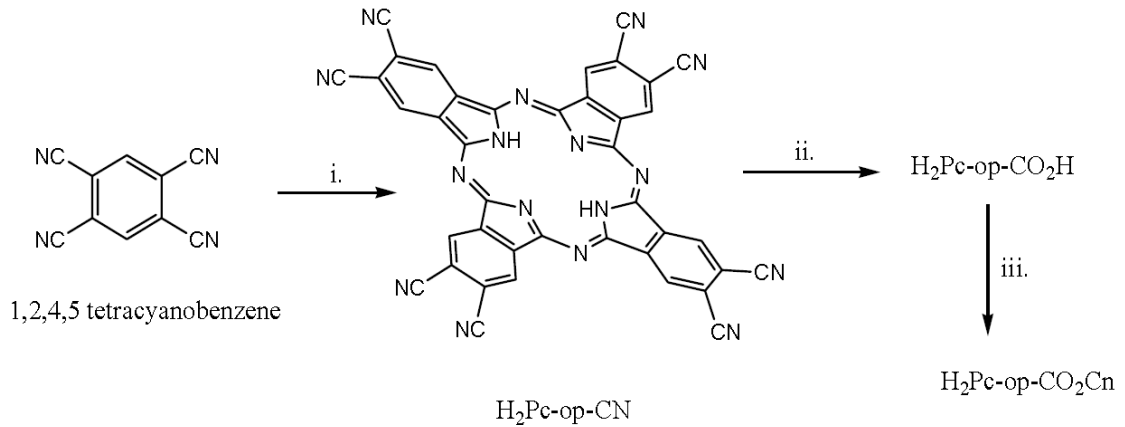


Şekil 2.12 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktasüstitüe ftalosiyenin sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar:

- i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100 °C.
- ii. Brom, diklormetan, 0 °C.
- iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), DMF, geri soğutucu altında kaynatma, 150 °C.
- iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.
- v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat.
- vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat.
- vii. Nbromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür.
- viii. Uygun alkol, baz katalizör.

Uygun reaksiyon şartlarında 1, 2, 4, 5-tetrasiyano benzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanın ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir (Şekil 2.13) [50]. $H_2Pc-op-CN$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen $H_2Pc-op-CO_2H$ 'ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir.



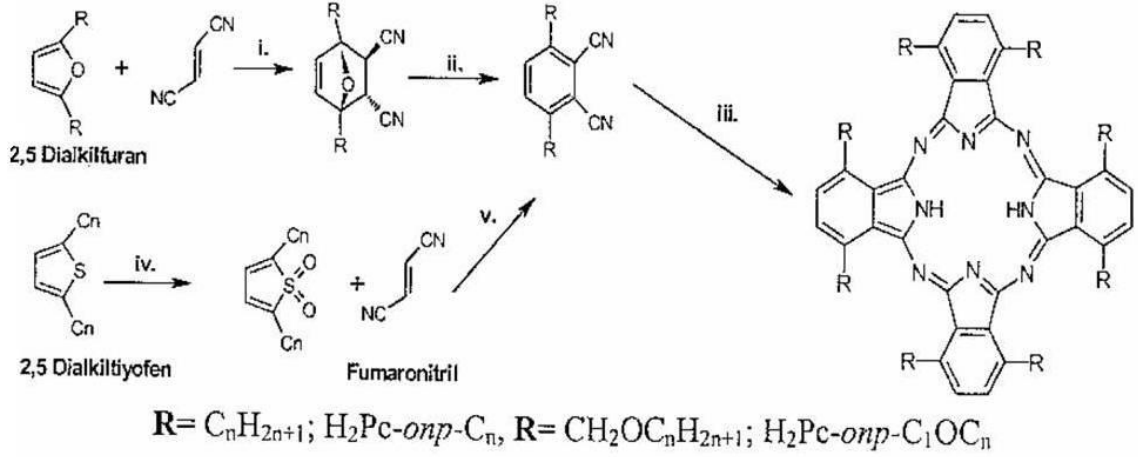
Şekil 2.13 $H_2Pc-op-CN$ ve türevlerinin sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar:

- i. Lityum, propanol, kaynatma.
- ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz.
- iii. Tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

II- Non-periferal Okta(onp)-Sübstitüe Ftalosiyaninler:

Sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta-alkil-sübstitüe ftalosiyaninleri (MPconp-C_n) sentezlemek için Cook ve arkadaşları iki yeni metot geliştirdiler [51]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.14). Ana reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPc-onp-C_n'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir.

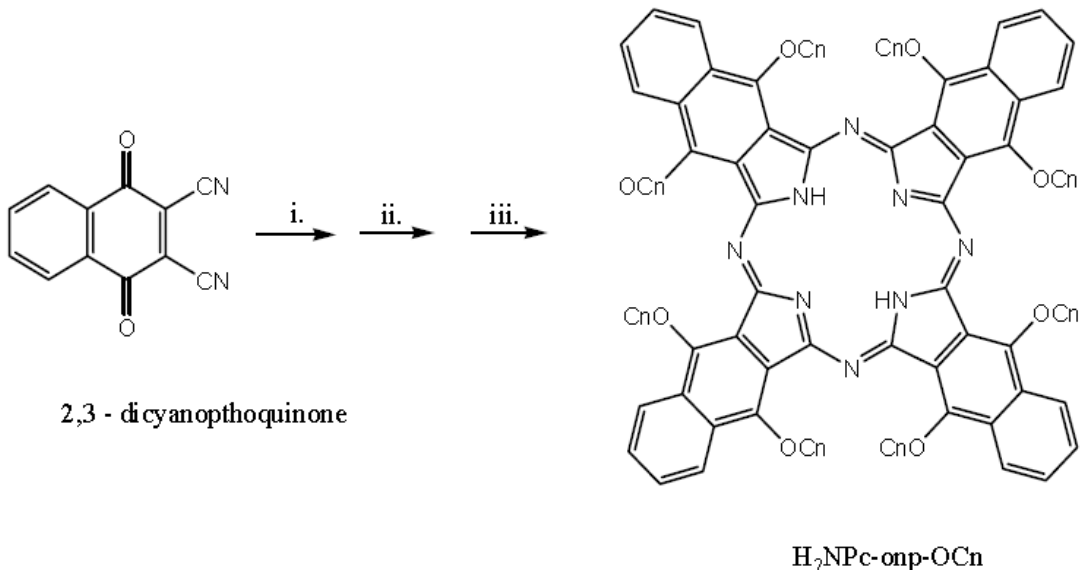
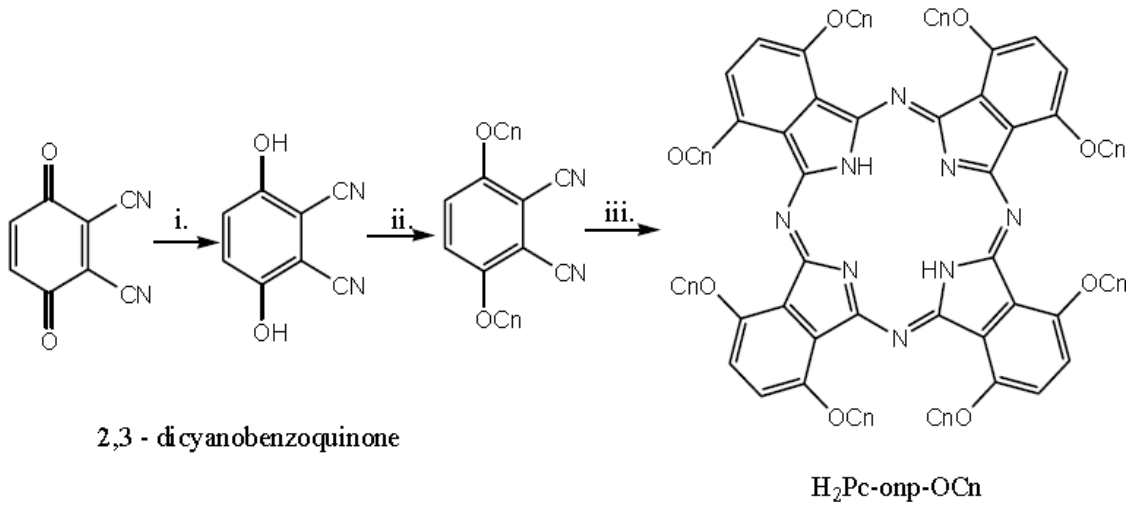


Şekil 2.14 Non-periferal oktasübstitüe ftalosiyaninler (H₂Pc-onp-C_n)

Başlangıç maddeleri ve şartlar:

- Aseton, 0 °C
- Lityum bis(trimetilsilil) amit, THF, -78 °C, sulu bitirme
- Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz
- Klorbenzoik asit, diklormetan v. 200 °C

Aynı araştırma grubu MPc-onp-C_n serisinin sentezinde başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyan-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur [52] (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Non-periferel oktasüstitüe Pc ve NPC'ler

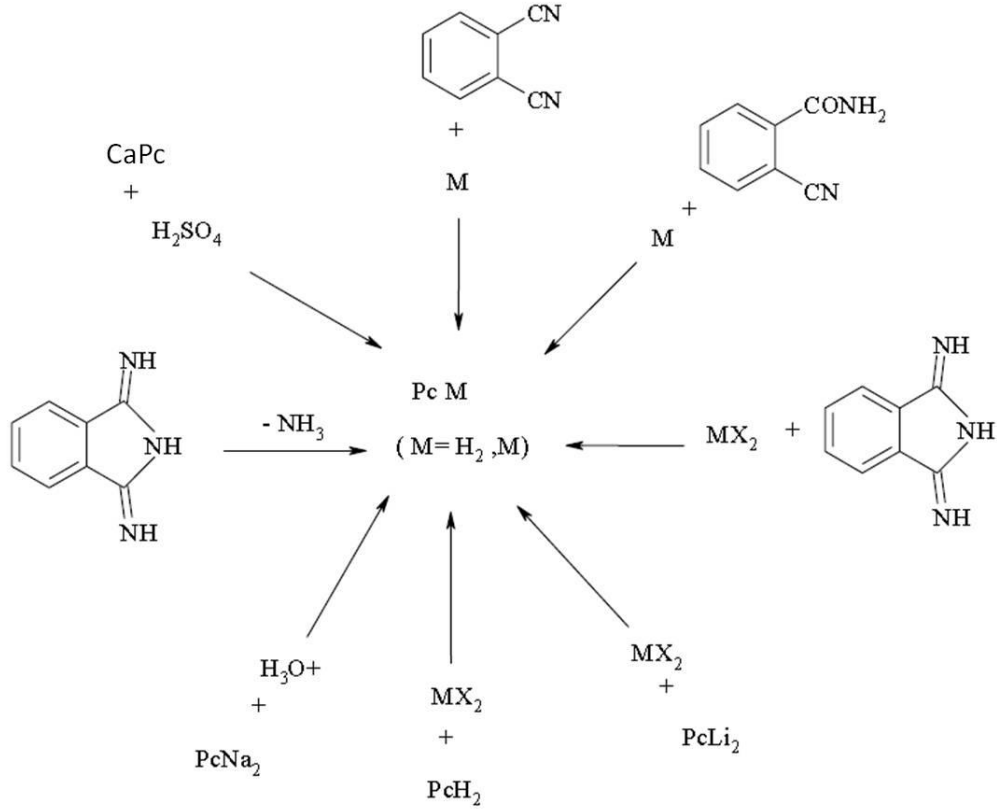
Başlangıç maddeleri ve şartlar:

- i. Sulu çözeltide sodyum metabisüfitle indirgeme,
- ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat,
- iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz [44].

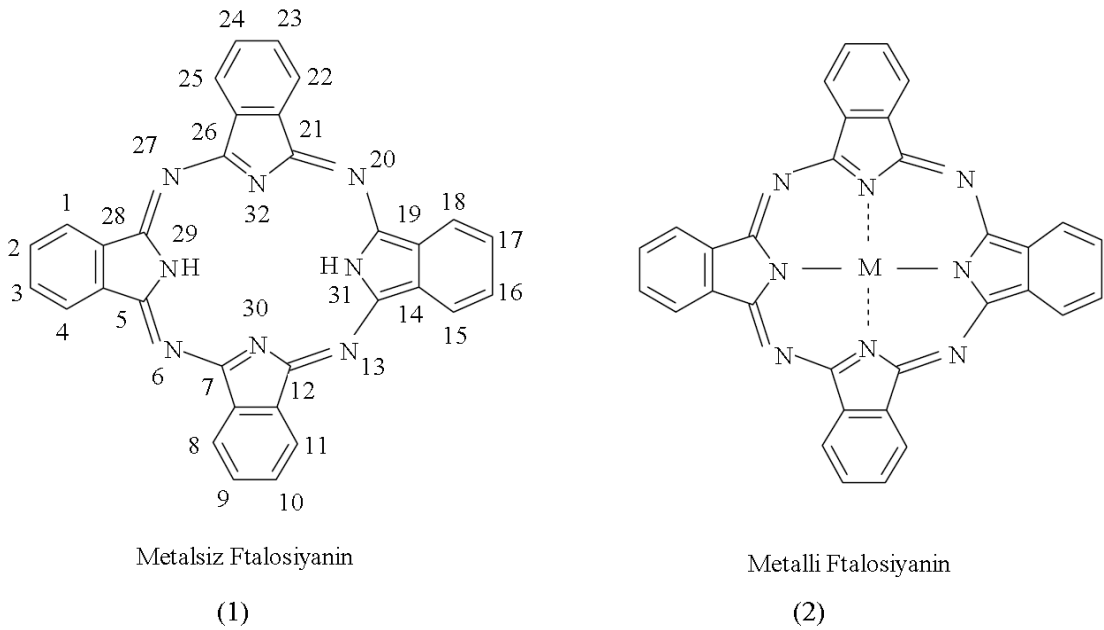
2.6.3 Genel Sentez Yöntemleri

Metalsiz ftalosiyanimler ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yol ise elektrokovalent metalli

ftalosiyenin komplekslerinden metali çıkarılmasıdır. Bu yol metallsiz ftalosiyenin eldesinde en uygun yöntemdir. Ftalosiyenin sentez yöntemleri toplu olarak Şekil 2.16 'da görülmektedir [53].



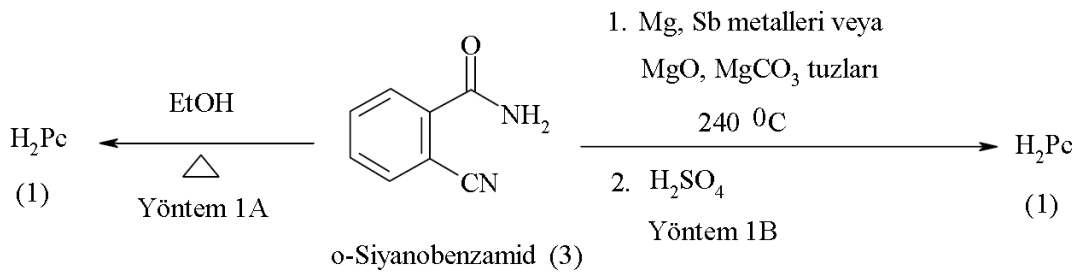
Şekil 2.16 Ftalosiyenin sentez yöntemleri



Şekil 2.17 Metallsiz (1) ve metalli (2) ftalosiyenler

2.6.3.1 o-Siyanobenzamid'den Ftalosiyanın Eldesi

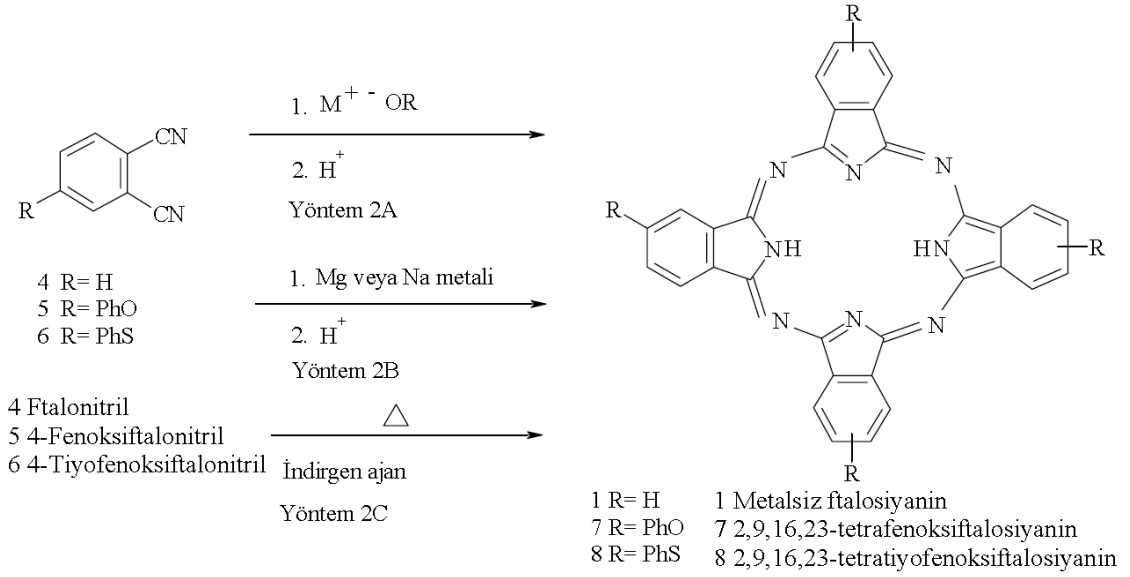
Metalsiz ftalosiyanınin (**1**) ilk sentezi o-siyanobenzamid'in (**3**) etanolde reflüksü ile mavi renkli metalsiz ftalosiyanın (**H₂Pc, 1**)'in düşük verimde eldesiyle gerçekleşmiştir (Şekil 2.18, Yöntem 1A). Linstead'ın grubu, Mg veya Sb metalleri, Mg'nin oksit veya karbonatını o-siyanobenzamid ile 230 °C üzerine ısıtarak metalli ftalosiyanın elde etmiştir. Oluşan metalli ftalosiyanınin soğuk derişik H₂SO₄ ile muamelesiyle metal uzaklaştırılarak, metalsiz ftalosiyanın (**1**) % 40 verimle elde edilmiştir (Şekil 2.18, Yöntem 1B) [54].



Şekil 2.18 o-Siyanobenzamid'den ftalosiyanın sentezi

2.6.3.2 Ftalonitril'den Ftalosiyanın Eldesi

Ftalonitril (**4**) ile sodyum veya lityum metallerinin n-pentanol veya diğer alkoller içinde 135-140 °C'de reaksiyonu disodyum ftalosiyanın verir. Bu bileşikten derişik H₂SO₄ ile metal çıkarılarak metalsiz ftalosiyanın (**1**) elde edilir (Şekil 2.19, Yöntem 2A). Yöntem 2A'nın diğer bir şeklinde, ftalonitrilin 2-N,N dimetilaminoetanol içinde NH₃ gazı ile muamelesiyle, asit muamelesi olmadan % 90 verimle metalsiz ftalosiyanın (**1**) elde edilir. Sübstitüe ftalonitriller (**5,6**) kullanılarak sübstitüe ftalosiyanınler (**7,8**) hazırlanmıştır. Yöntem 2A'nın diğer bir uygulamasında, ftalonitril çözeltisi standart şartlarda UV ışınlama sonrası ısıtma ile DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) veya DBN (1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek metalsiz ftalosiyanın (**1**) yüksek verimlerde elde edilmiştir [54].



Şekil 2.19 Ftalonitril'den ftalosiyenin sentezi

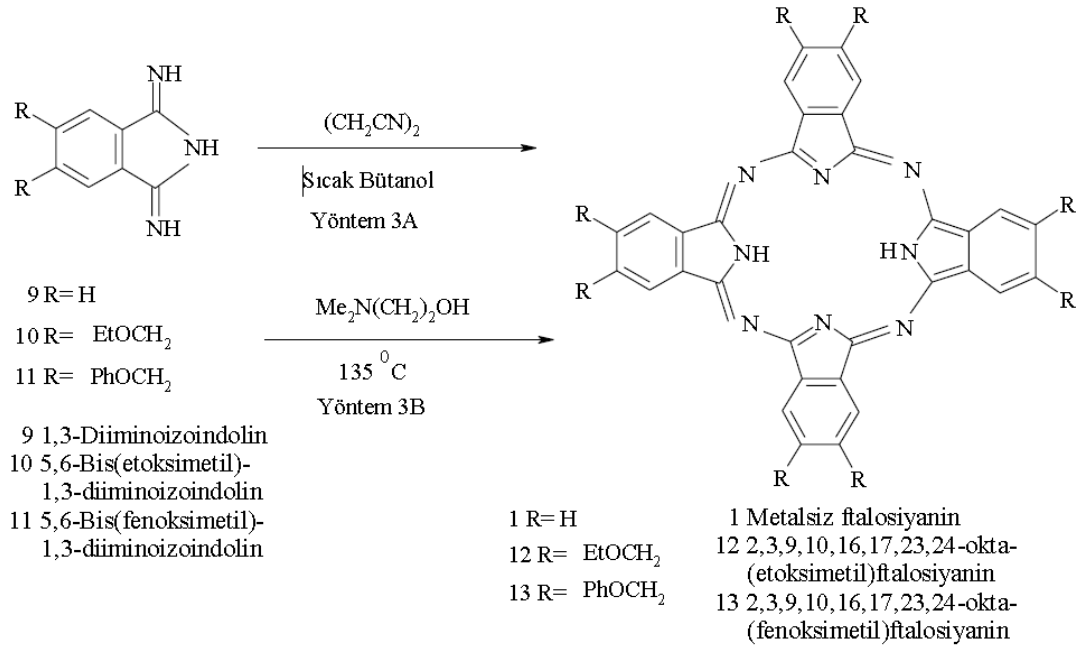
Ftalonitril (**4**)'in $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ üzerinde Na veya Mg metali ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen metalli ftalosiyenin (**2**) derişik H_2SO_4 ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyenin (**1**)'e geçilmiştir (Şekil 2.19, Yöntem 2B).

Hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4'-dihidroksibifenil ile sübtitüe ftalonitriller (**5,6**) sızdırmaz tüpte $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de reaksiyona sokulduğunda metalsiz sübtitüe ftalosiyeninler (**7,8**), % 81 ve % 43 verimleriyle elde edilmiştir (Şekil 2.19, Yöntem 2C). Bu metodların hepsinde başlangıç maddesi olarak ftalonitril kullanılmasına rağmen, bunlar çok farklı reaksiyonlardır. Farklı mekanizmalar ve farklı ara ürünler üzerinden yürürler [54].

2.6.3.3 1,3-Diiminoizoindolin'den Ftalosiyenin Eldesi

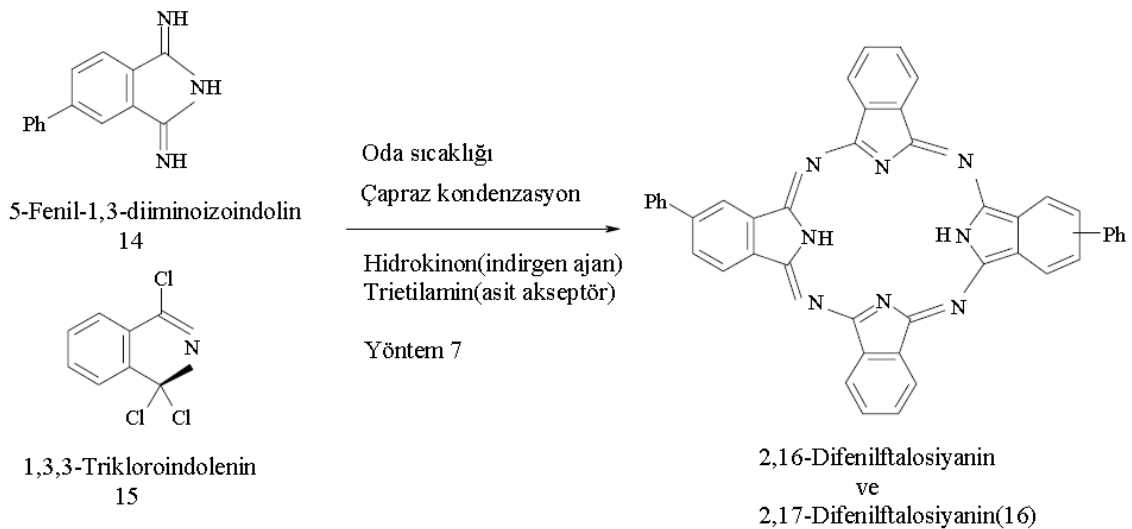
Oda sıcaklığında, metanolde ki ftalonitril çözeltisi içine sodyum metoksit varlığında, NH_3 gazı gönderilerek 1,3-diiminoizoindolin (**9**) elde edilmiştir. Elvidge ve Linstead, sıcak formamid içinde $NiCl_2$ ile 1,3- diiminoizoindolin'in muamelesinden % 96 verimle Ni metalli ftalosiyenin (**2**) eldesini göstermiştir. 1,3- Diiminoizoindolin, süksinonitril veya kaynar tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifte ısıtıldığında sırasıyla % 34 ve % 45 verimlerinde metalsiz ftalosiyenin (**1**) üretilmiştir (Şekil 2.20, Yöntem 3A). 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde 1,3- diiminoizoindolin'in reflüksü ile metalsiz ftalosiyenin (**1**) % 85 verimle elde edilmiştir (Şekil 2.20, Yöntem 3B). Aynı metod kullanılarak okta-sübtitüe ftalosiyenin eldeside mümkündür. Örneğin, 5,6-bis(fenoksimetil)-1,3-

diiminoizindolin'den (11) yola çıkılarak 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(fenoksimetil)ftalosiyenin (13) % 80 verimle elde edilmiştir [54].



Şekil 2.20 1,3-Diiminoizindolin'den ftalosiyenin sentezi

Bir diğer ilginç sentez tipi de, disüstitüe ftalosiyenin sentezidir. 5-Fenil-1,3 diiminoizindolinin (**14**), hidrokinon gibi bir indirgen ajan ve trietilamin gibi bir asit akseptör varlığında, oda sıcaklığında 1,3,3-trikloroizindolin (**15**) ile çapraz kondenzasyona uğradığı zaman % 7 verimle, oldukça saf 2,16- ve 2,17-difenil ftalosiyenin (**16**) elde edilmiştir (Şekil 2.21, Yöntem 7) [54].

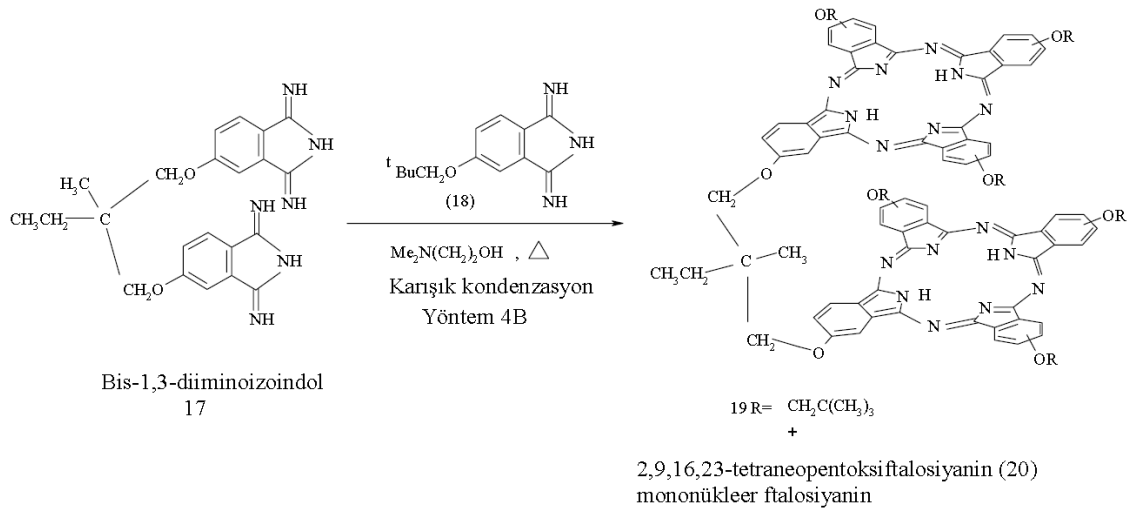


Şekil 2.21 2,16- ve 2,17-difenilftalosiyenin sentezi

Çapraz Kondenzasyon: İki değişik sübstitüe başlangıç maddesinde farklı fonksiyonel gruplar vardır.

Karışık Kondenzasyon: İki değişik sübstitüe başlangıç maddesinde aynı fonksiyonel gruplar vardır.

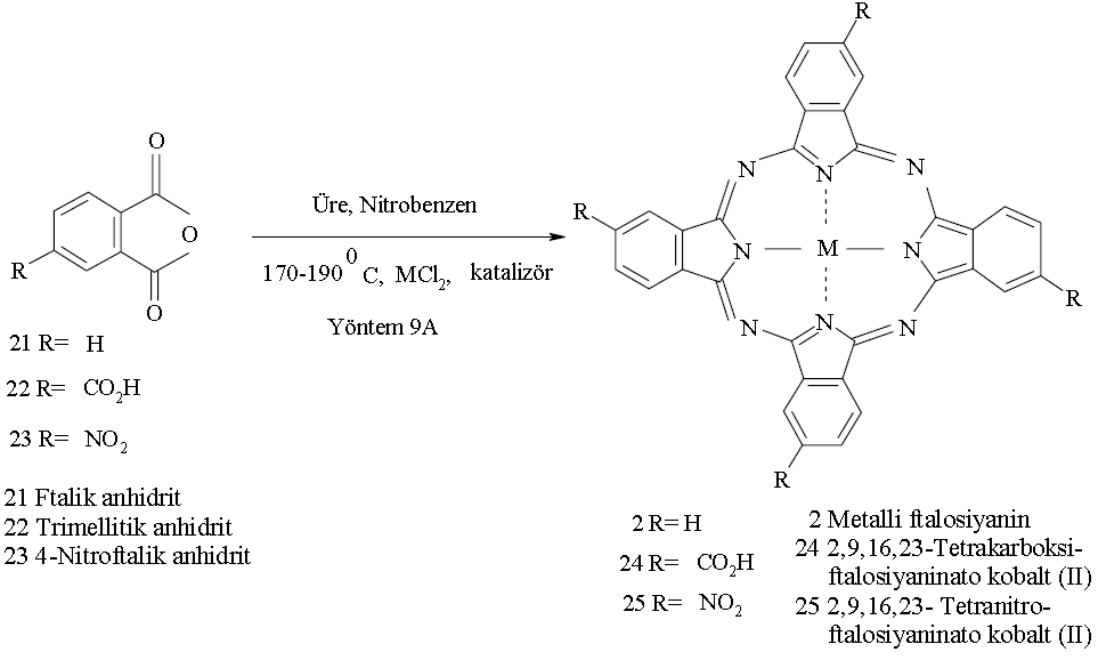
Bir bis-diiminoizindolinin başka bir diiminoizindolin bileşiğiyle reaksiyonu mümkündür. Bu durumda binükleer ve multinükleer ftalosiyanimler oluşur. Örneğin, bis-1,3-diiminoizindolin (**17**) ile aşırı miktarda 5-neopentoksi-1,3-diiminoizindolin (**18**)'in muamelesi metalsiz binükleer ftalosiyanimin (**19**)'i %10 verimle vermiştir(Şekil 2.22, Yöntem 4B) [54].



Şekil 2.22 Binükleer ve multinükleer ftalosiyanimin sentezi

2.6.3.4 Ftalik Anhidrit'ten Ftalosiyanimin Eldesi

Ftalik anhidrit (**21**) veya ftalik asit, ftalimid ve ftalamid gibi ilgili bileşikleri kullanarak metalli ftalosiyaniminler hazırlanabilir. Trimellitik anhidrit (**22**) veya 4-nitroftalikanhidrit'in (**23**) 170-190 °C'de üre, CoCl_2 ve amonyum molibdat katalizörü ile nitrobenzen içinde muamelesi sonucu 2,9,16,23-tetrakarboksiftalosiyaniminato Co(II) (**24**) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyaniminato Co(II) (**25**) yüksek verimde elde edilmiştir (Şekil 2.23, Yöntem 9A) [54].

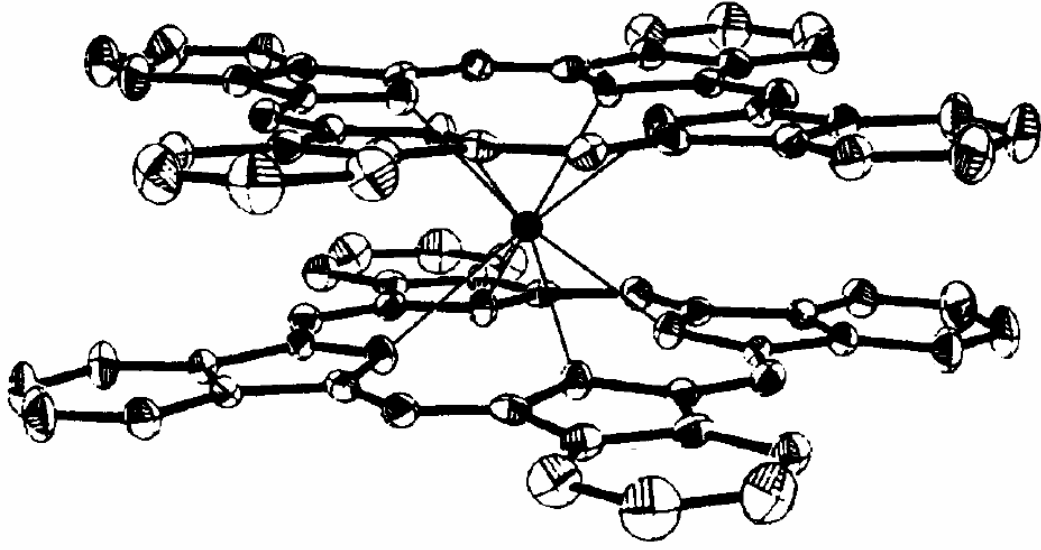


Şekil 2.23 Ftalicanhidrit'ten ftalosiyenin sentezi

2.6.3.5 Sandviç Ftalosiyenin (MPC₂) Sentezi

Lantanit metal iyonları (lütelyum, Lu³⁺ gibi) iki ftalosiyenin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil 2.24) ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi ile sandviç kompleksler hazırlanabilir [55]. Ham ürün, MPC₂, H₂Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyenin kompleksi (M₂Pc₃) içerir.



Şekil 2.24 Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı

2.7 Ftalosiyanin Örnekleri

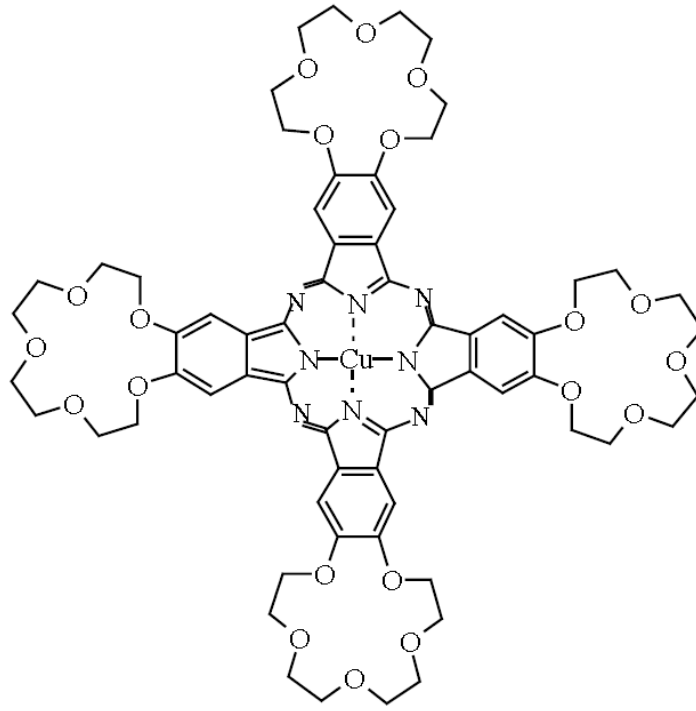
2.7.1 Taç Eterli Ftalosiyaninler

Daha öncede belirtildiği gibi, ftalosiyaninler genellikle güç çözünen bileşiklerdir. Değişik sübstitüent içeren ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bu substituentlerin ftalosiyaninlerin yalnız çözünlüklerine değil aynı zamanda fiziksel ve kimyasal davranışları üzerine de etki ettiği görülmüştür.

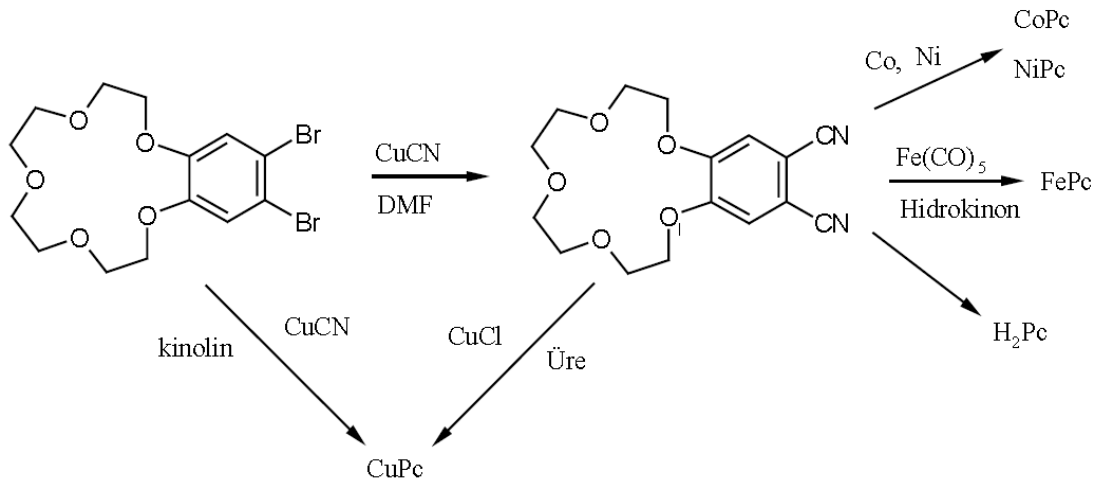
Taç eter üniteleri bağlanmış bir molekül olan 15-crown-5 taşıyan bakır ftalosiyanin çözümler ftalosiyaninlerin yeni bir sınıfının ilk örneğidir (Şekil 2.25). Benzo-15-crown-5'in bromlandırılması ve bunun CuCN ile kinolin veya piridin içerisinde siklotetramerizasyonu ile elde edilmiştir. Dört adet benzo-15-crown-5 grubu, gerek metalsiz gerekse metalli ftalosiyaninlerin çözünlüklerini önemli derecede artırarak bunların, kloroform, diklormetan ve DMF gibi organik solventlerde çözünmesini mümkün kılmıştır. Diğer metalli ftalosiyaninleri elde etmek amacıyla dibromo benzo-15-crown-5, disyano türevine dönüştürülmüş ve bunun yüksek kaynama noktalı çözücü içinde NiCl₂, CoCl₂ ve Fe(CO)₅ gibi metal tuzlarıyla reaksiyonundan, ilgili metal kompleksleri hazırlanmıştır. Metalsiz ftalosiyanin, dinitrilin hidrokinonla reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.26) [56].

Bu bileşik, taç eterlerin karakteristik özelliği olan alkali metal bağlamalarından faydalanılarak sulu fazdan organik faza metal iyonlarının geçişine olanak vermiştir.

Ayrıca bu ftalosiyanın sını kristal özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu tür sını kristallere diskotik mezofaz adı verilmiştir ve yeni tip bir sını kristale örnek teşkil etmektedir.



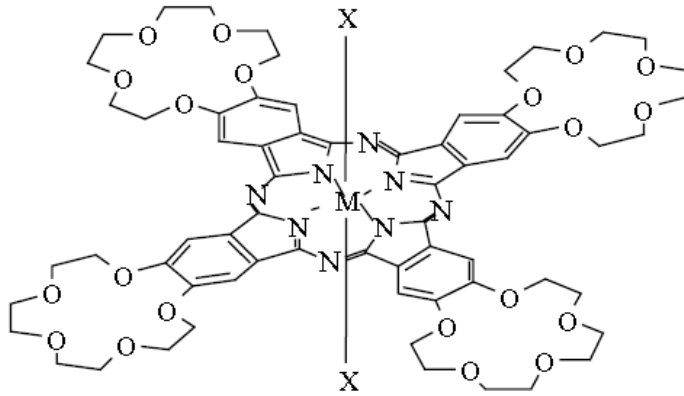
Şekil 2.25 Taç eter substitue ftalosiyanın



Şekil 2.26 Benzo [15-crown-5] substitue ftalosiyanın sentez şeması

Bunun yanı sıra, aksel pozisyonda -Cl, -OH, ve thia eter grupları içeren ftalosiyanın sentezlenmiştir. Bu amaçla 4',5'-disyanobenzo (15-crown-5) bileşiği ve bu bileşiğin

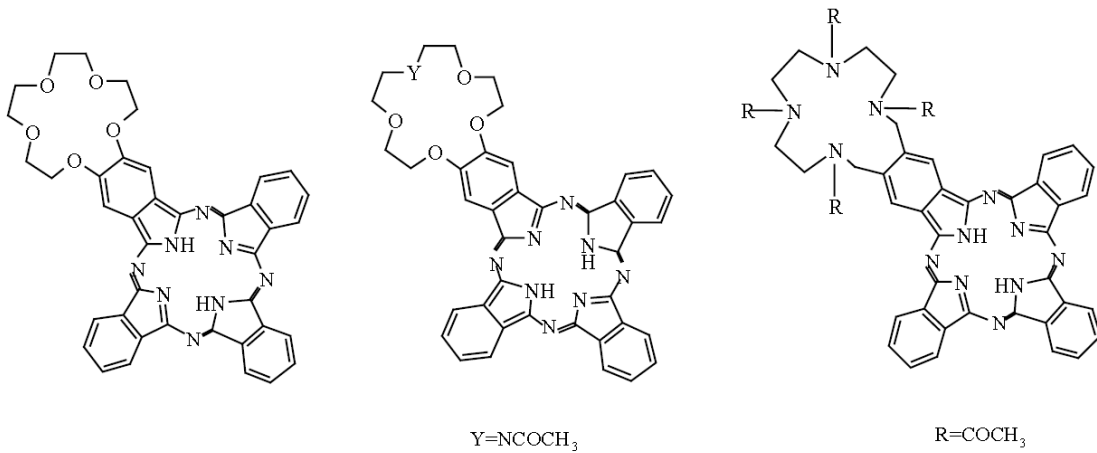
diiminoisindolin türevi yapılmış ve buradan da SiCl_4 , SnCl_2 , GeCl_4 ve PbO ile IV-A grubu elementlerinin ftalosiyaniini gerçekleştirilmiştir [57].



1. $\text{M}=\text{Si}$ $\text{X}=\text{Cl}$
2. $\text{M}=\text{Si}$ $\text{X}=\text{OH}$
3. $\text{M}=\text{Sn}$ $\text{X}=\text{Cl}$
4. $\text{M}=\text{Sn}$ $\text{X}=\text{OH}$
5. $\text{M}=\text{Pb}$ $\text{X}=-$
6. $\text{M}=\text{2H}$ $\text{X}=-$

Şekil 2.27 Eksenel pozisyonda sübstitüent içeren taç eterli ftalosiyanimler

Bir başka çalışmada, taç eter ve aza-eter grupları içeren asimetric ftalosiyanimler, bu eter gruplarını içeren diiminoisindolin bileşiğiyle bor kompleksinin 1-klornaftalen ve DMSO karışımındaki reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Şekil 2.28).

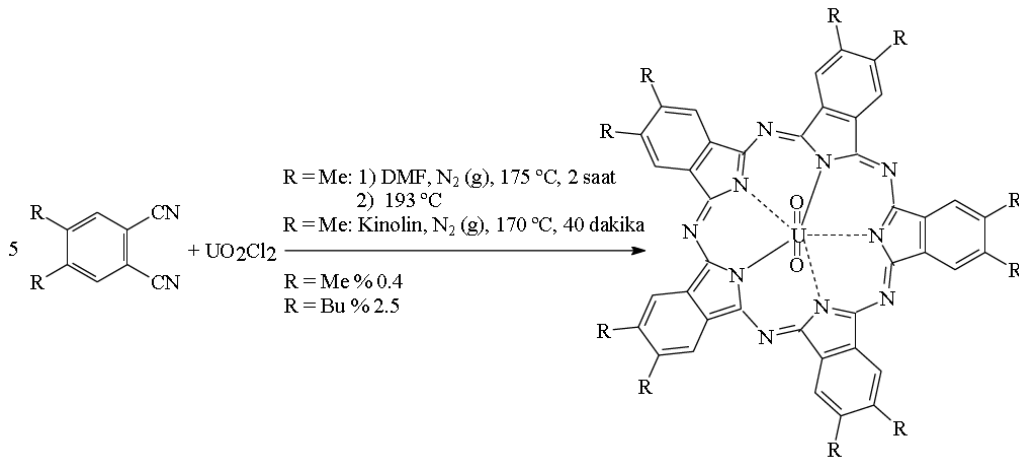


Şekil 2.28 Taç eterli ve aza grubu içeren asimetric ftalosiyanimler

2.7.2 Süper Ftalosiyanimler

Susuz uranyum klorürün *o*-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanim kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoisindol) kompleksi yani süperftalosiyanim (SuperPc) elde edilir.

Süperftalosiyeninler 22 π -elektronuna sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyeninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å ya da 1.85-2.05 Å'dür. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama 0.20 Å'luk bir sapma ile ftalosiyenin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyeninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir bant, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir bant gözlenir. Bu bantlar diğer ftalosiyenin türlerinde gözlenen Soret ve Q bantlarının analoglarıdır.



Şekil 2.29 Substitue süperftalosiyenin sentezi

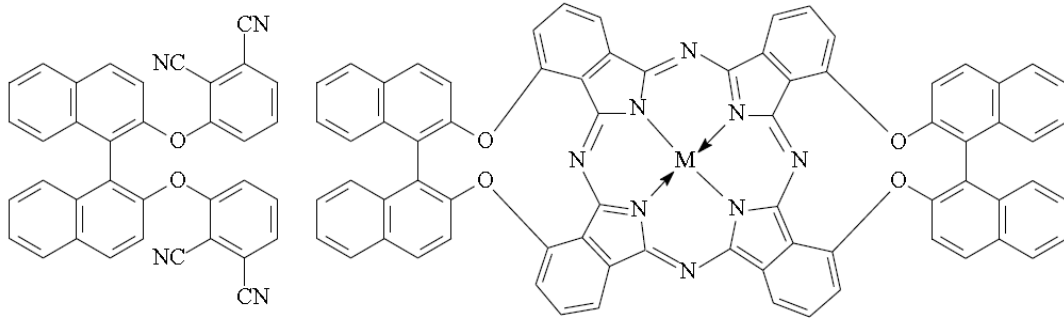
Süperftalosiyeninler, kuru DMF'li veya kuru kinolinli ortamda substitue ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 'in siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir. Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür (Şekil 2.29). Genellikle izomerlerin karışımı halinde elde edilirler [58].

2.7.3 Kiral Ftalosiyeninler

Optikçe aktiflik doğanın her yerinde mevcuttur. Porfirinik bileşiklerden hemoproteinler ve klorofiller yıllardır bilinmektedir. Sentetik kiral porfirinler son 20 yıldır yoğun olarak rapor edilmektedir. Buna karşılık ftalosiyeninlerde kiralite hemen hemen incelenmeyen parametrelerden birisidir. Ftalosiyeninler genellikle template reaksiyonlarla sentezlenmektedirler. Bunun sonuçlarından biri ftalosiyeninlerin moleküler yapılarının kontrolünde yaşanan güçlülüdür. Ancak, bazı durumlarda kiral ftalosiyeninler, kiral

porfirinlerden daha cazip özelliklere sahiptirler. Örneğin, kiral ftalosiyanın kendiliğinden agregasyona eğilimli olduklarından heliksel iskeleti oluşturmak için tek boyutlu olarak istiflenebilirler. Ayrıca ftalosiyanın sirküler dikroizm (CD) oluşum mekanizmalarını analiz edebilmek porfirinlere göre daha uygundur. Çünkü geçişi sağlayan en uzun dalga boyuna karşılık gelen Q bandı çok daha yoğun ve keskindir. Böylece, bu doğrultudaki çalışmalar kiral ftalosiyanınlar üzerinde yoğunlaşmıştır [59].

Son zamanlarda, merkezi simetrik olmayan substitue ftalosiyanın ve türevlerinin hazırlanması ve bunların spektroskopik özellikleri rapor edilmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde kullanılabilen başlangıç bileşiklerinden biri (Şekil)'deki ftalonitril türevi, ticari olarak bulunan (S)-(-), veya (R) (+)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil ile 3-nitroftalonitrilden elde edilirken herhangi bir optikçe aktiflik kaybı olmamıştır. Bundan daha da önemlisi, bileşiğin yapısında bulunan hacimli grupların sterik engellemelerinden dolayı ftalosiyanın sentez şartlarında, bu bileşik rasemik karışım oluşturmamaktadır. İstenilen izomer dışında herhangi bir izomer oluşmamaktadır. Ayrıca bu bileşiğin diğer izoindolindiimin veya ftalonitril türevleri ile reaksiyona sokulması sonucu yeni bir tür kiral ftalosiyanınlar elde edilmektedir [60].



Şekil 2.30 Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılabilecek yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanın

Yapılan incelemelerde, bu başlangıç bileşiğinin (S)-(-) formu kullanılarak elde edilen tüm ftalosiyanınların, CD spektrumu bu ftalosiyanınların elde edilen UV-vis spektrumuyla aynı ve ters yönlü olduğu görülmüştür. Ayrıca optikçe aktif binaftil birimlerinin sayısının artması CD sinyallerinin şiddetini artırdığı belirlenmiştir.

2.7.4 IIB Elementlerini İçeren Ftalosiyanimler

- Çinko Ftalosiyanim (PcZn):

Çinko ftalosiyanim (PcZn), kinolin veya 1-bromonaftalen gibi 200 °C'den daha yüksek kaynama sıcaklığı olan çözücülerdeki ftalonitrilden veya çözücü olmadan ftalonitrilin erimesi yoluyla hazırlanır. Genellikle kullanılan çinko bileşiği çinko(II) asetat veya çinko tozu olur. Ftalik anhidrit, üre ve amonyum molibdat(VI) ile çinko(II) asetatın reaksiyonundan yapılabilir. Metalsiz ftalosiyanine metal eklenmesi alkol (butan-1-ol gibi) içinde gerçekleştirilir. Bu reaksiyon bir alkalimetoksit ile katalizlenebilir [61].

- Kadmiyum Ftalosiyanim (PcCd):

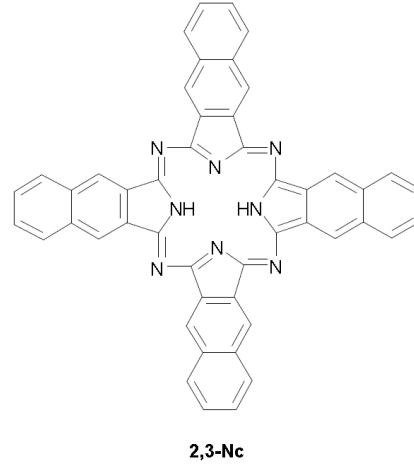
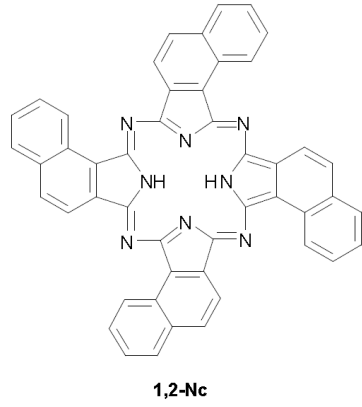
Kadmiyum ftalosiyanim, metanol içindeki kadmiyum(II) nitrat, hidrokinon ve ftalonitril'e yüksek basınç uygulanmasıyla sentezlenir.

- Cıva Ftalosiyanim (PcHg):

Cıva ftalosiyanim, Li₂Pc ve cıva(II) klorid arasındaki metal-lityum değişimi ile elde edilir. Farklı bir çeşit olan, bis(metilcıva)ftalosiyanim [Pc(HgX)₂], benzen içindeki metilcivabis(trimethylsilyl)azid ve ftalosiyanim reaksiyonu veya tetrahidrafuran içerisindeki metilcıva(II) asetat ve ftalosiyanimin ısıtılmasıyla elde edilmektedir [62]. Son reaksiyonda, cıva(II) asetat bileşiği kullanıldığında (1: 1) (Hg/Pc) stokiometrilik polimerik ftalosiyanim elde edilmiştir.

2.7.5 Naftaftalosiyanimler

Ftalosiyanimlerin diğer bir türü de naftaftalosiyanimlerdir ve her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. Işık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. İlave π-elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çeken bu koyu yeşil renkli kristal bileşikler kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar [63].



Şekil 2.31 1,2- ve 2,3-naftalosiyenin

Neoplastik hastalıklar için ümit verici tedavi olan fotodinamik terapide en gerekli bileşen ışığa duyarlı ajanlardır. Bu ajanlar çeşitli kriterleri karşılayan optiksel absorbands spektrumuna sahip olmalıdırlar. Bunlar hemoglobinin ve diğer doku absorplayıcıları tarafından absorplandığı koyu-kırmızı spektral bölgede olmalıdırlar. Bundan başka fotofiziksel karakteristiğe, kimyasal kararlığa sahip olmalı, toksit olmaması gerekmektedir. Naftalosiyaninleri fotodinamik terapi aracı olarak geliştirilmek üzere araştırmalar yapılmaktadır [64].

2.8 Diğer Özellikleri

2.8.1 Molekül Ağırlığı

Robertson, Linstead ve Dent, maksimum molekül ağırlığının tayininde, ftalosiyanın kristalinin hücre boyutlarını kullanmışlardır.

$$\text{Molekül Ağırlığı} = \text{Hücre hacmi} \times \text{Yoğunluk} / \text{Hücre başına düşen molekül sayısı} \quad (2.1)$$

Bileşikteki metal yüzdesinin elementel analizle belirlenmesiyle elde edilen bilgi, kristale ait değerle kombine edilerek gerçek molekül ağırlığı kesin bir şekilde saptanabilir. Sonuçların, bu yapıların belirlenmesinde ne kadar önemli olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü çözünürlüğün az olması, molekül tayininde kullanılan diğer yöntemlerin kullanılabilirliğini zorlaştırmakta, ya da imkansız kılmaktadır.

Elementel analizle belirlenen, bileşikteki metal yüzdesi, olabilecek minimum molekül ağırlığını verir. Her iki yöntemle belirlenen molekül ağırlıkları uyum içinde olduğundan, Çizelge 2.1 'de verilen rakamlar gerçek molekül ağırlıklarını göstermektedir.

Çizelge 2.1 Süstitüe olmayan ftalosiyanınin molekül ağırlıkları

	Nikel Ftalosiyanın	Bakır Ftalosiyanın	Platin Ftalosiyanın
Minimum Molekül Ağırlığı	559	573	712
Maksimum Molekül Ağırlığı	586	583	720
Hesaplanmış molekül Ağırlığı	571	576	707

Daha önceki bir çalışmada Linstead ve Lowe, magnezyum ftalosiyanınin molekül ağırlığının tayininde, hassas platin rezistanslı termometre ile ebülyoskopik yöntemi kullanmışlardır.

Aside dayanıklı ftalosiyanınlerin molekül ağırlıkları, çözücü olarak sülfürik asidin kullanıldığı kriyoskopik yöntemle tayin edilmiştir.

Günümüzde sentezlenen çok farklı ftalosiyanınlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesinde en etkili yöntem kütle spektroskopisidir.

2.8.2 Manyetik Özellikleri

Moleküler malzemeler kullanılarak ftalosiyanınlerin ferromanyetlere geliştirilmesi oldukça ilgi çekmektedir. Birbirine komşu radikal konumları olan polimer ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir.

Bazı paramanyetik metalli ftalosiyanınlerin katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü rapor edilmiştir. MnPc'nin β -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur.

β -CuPc'nin kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanın sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyaninler manyetik özellik gösterirler. Kısmen polarize edilmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerinkinden daha yüksektir.

Optik saydamlık, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi sıradan metalik sistemlerde görülenlerden farklı özelliklere sahip malzemelerle manyetikliği birleştiren moleküler mıknatıslar elde etmek amacıyla araştırmalar sürmektedir.

2.8.3 Floresans Özellikleri

Merkez metal iyonunun türü porfirazin türevlerinin fotofiziksel özelliklerini etkilemektedir. Paramanyetik metal iyonu içeren ftalosiyaninler çok hızlı ışımaz deaktivasyon ve sistemler arası geçiş gösterir ve bu bileşikler floresans göstermezler, diamanyetik metal iyonu içeren ftalosiyaninler ise gösterirler. Bununla birlikte, floresans özelliği, halka büyüklüğünden de çok etkilenmektedir, merkez metal iyonu diamanyetik özellikte olan süstitüe palladyum ftalosiyaninler de çok kısa floresans ömrü görülmüştür.

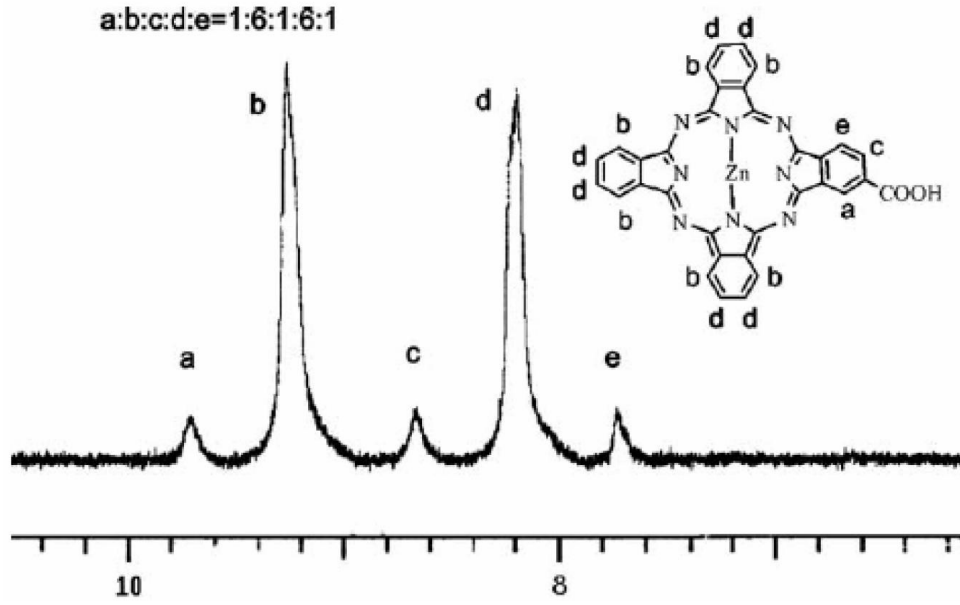
Birçok çalışmada, ftalosiyaninlerde violet emisyon gözleendiği belirtilmektedir. Bunun için değişik ftalosiyanin türevleri (ZnTSPc ve α -H₂Pc(OBu)₃) üzerinde çalışma yapılmış ve yalnızca Q bandın uzun dalga boyunda uyarıldığı zaman floresans gözlenmediğini fakat B bandında uyarıldığında görünür bölgede emisyon verdiği belirtilmiştir.

2.8.4 Spektral Özellikleri

2.8.4.1 NMR Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin ¹H-NMR spektrumunda, makrosiklik π sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır [65].

Metalsiz ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18-elektron sistemlerinin ($4n+2$ elektron) etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha yüksek alana kaymasıdır [36]. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyeninlerin $^1\text{HNMR}$ spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır [49]. Şekil 2.37'de 2-karboksilftalosiyaniçinko(II)'nin (48) DMSO'daki proton NMR'ı gösterilmektedir (9.710 ppm [a], 9.264ppm [b],8.656 ppm [c], 8.204 ppm [d], 7.728 ppm [e]) [66].



Şekil 2.32 2-Karboksilftalosiyaniçinko (II)'nin proton NMR spektrumu

Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyaninlere spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır [17]. Lutesyum ftalosiyenin türevlerinin bütün nötral yeşil formları radikalik yapılarından dolayı paramagnetiktir ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında aromatik çekirdek üzerindeki protonlar gözlenemez. Ayrıca aromatik çekirdek merkezine yakın yan zincirlerdeki protonlar da, paramagnetik merkezden etkilendiği için görülmemektedir. Nötral mavi bisftalosiyanin ve monoftalosiyanin türevleri diamagnetik özelliğe sahip olduklarından aromatik çekirdek üzerindeki protonlar görülebilmektedir [67].

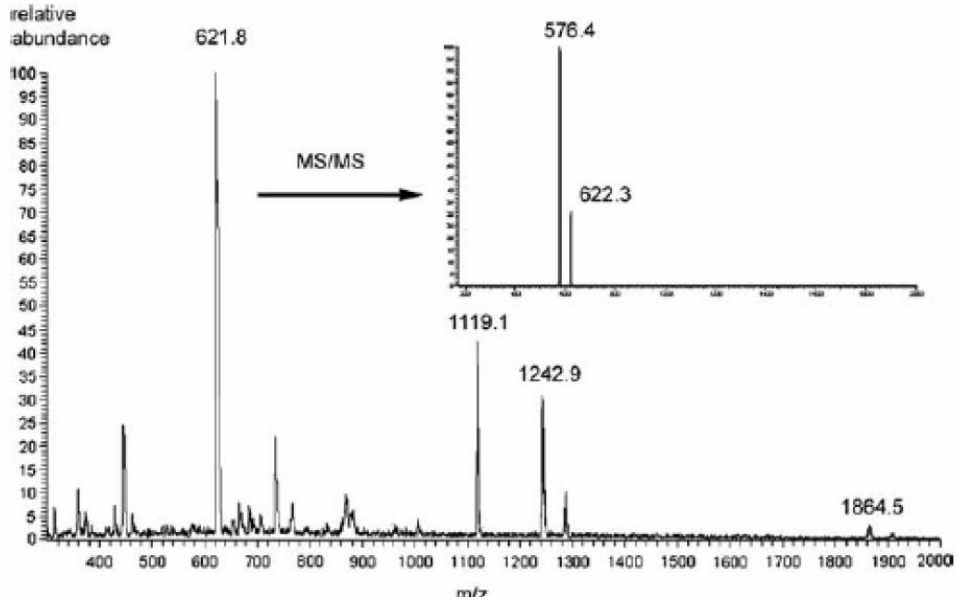
2.8.4.2 IR Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin IR ve Far-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi

güçleşmektedir. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyenin iç kısmındaki 3280 cm^{-1} görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı metallo ftalosiyeninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metallo ftalosiyeninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır [36]. Ftalosiyeninler sülfonil substitüentlerinin yönelmesiyle, substitüe olmayan ve o-substitüe olanlara göre yakın-IR absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [68].

2.8.4.3 Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metallo ftalosiyeninlerin spektrumları başlıca $[M(\text{Pc})]^+$ ve $[M(\text{Pc})]^{2+}$ molekül iyonlarını gösterirler. Metal; Pt(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğunda metallin ayrılması ve Pc molekülünün parçalanması esas işlem değildir. Ancak M= Mn(II) olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^{2+}$ iyonlarının stabil olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal $[M=\text{Al}(\text{III}), \text{Mn}(\text{III})]$ komplekslerinin kütle spektrumunda stabil moleküler iyonlar görülmektedir. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabiliteilerinin metale göre değiştiğini göstermektedir [14]. Şekilde 2-karboksilftalosiyaniçinko(II)'nin (48) kütle spektrumu gösterilmiştir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki 621,8 olarak gözlenmiştir (beklenen=621,92). İkinci iyonizasyonda COOH kaybı nedeniyle 576,4 de pik gözlenmiştir (beklenen=576,9) [66].

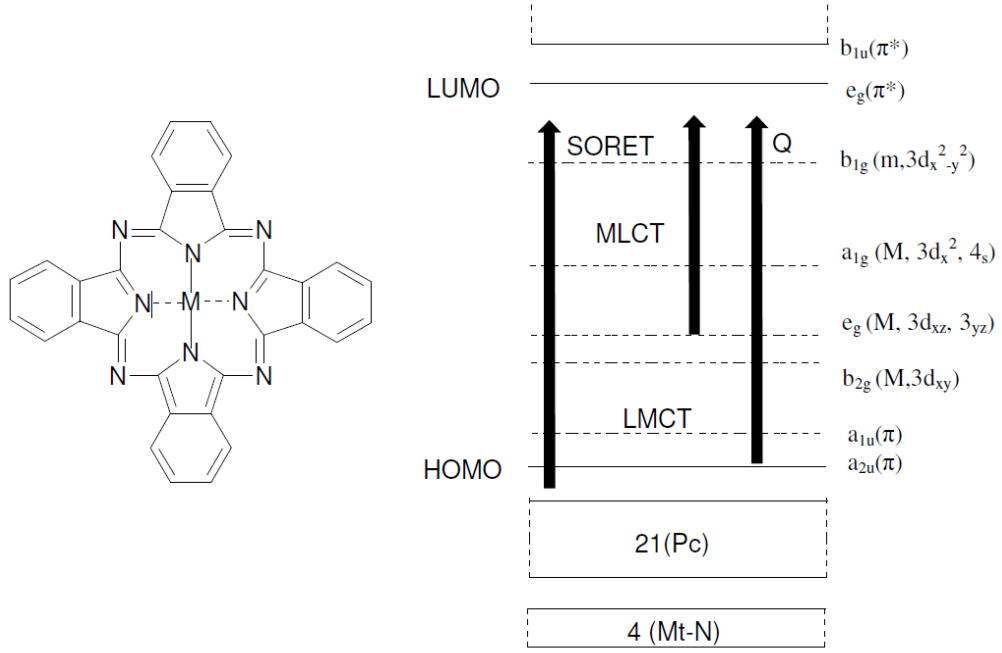


Şekil 2.33 2-Karboksilftalosiyenin çinko (II)'nin kütle spektrumu

2.8.4.4 UV Spektroskopisi

Doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan ftalosiyaninler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir [24]. π -elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyaninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler [17].

Metallo ftalosiyaninlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı Şekil II.39'de gösterilmektedir. Şekilde metal iyonunun 1s, üç adet p ve beş adet d (toplam 9 adet) orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4 σ -hibrit orbitali ve makrohalkanın 40 π -orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji seması hakkında şunlar söylenebilir. Metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan σ -orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π -orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1,6 eV'luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s-kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur. Ftalosiyaninlerin Q ve soret bandlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s), substitüsyonlara, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır [69].

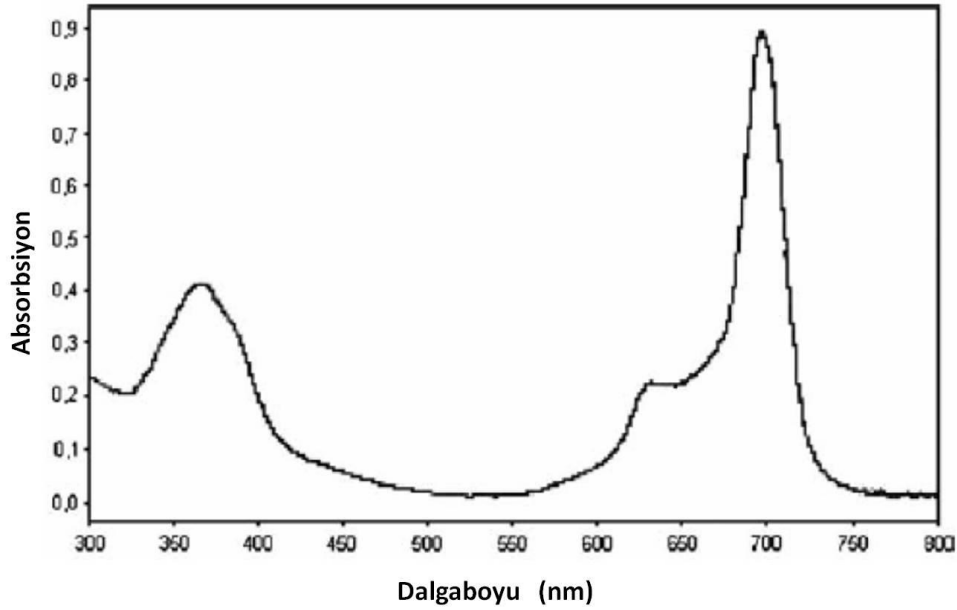


Şekil 2.34 Metalloftalosiyenin basitleştirilmiş enerji diyagramı

Ftalosiyenin UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sebep olduğu Q bandları bulunmaktadır [54]. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metallo ftalosiyenleri ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metalsiz ftalosiyenler 650- 720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler. Metallo ftalosiyenler ise şiddetli tek bir band verirler [17].

Ftalosiyenin UV/vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşı gelen ikinci band ise karakteristik Soret bandları (B bandı) denilen bir absorpsiyon bandı olup, Q bandından daha az keskindir [70]. Şekil II.40'de $[(H_{13}C_6S)_6 ZnPc]_4N_2$ (57) multinükleer metalofthalosiyenin UV/vis spektrumu gösterilmiştir. Tetranükleer çinko ftalosiyenin Q-bandı 697 nm'de B bandı da 367 nm'de görülmektedir [71].

Metallo ftalosiyenin spektrumdaki şiddetli Q bandı, A_{1g} (a_{1u}^2) temel hal ile E_u ($a_{1u}^1 e_{1g}^1$) simetrisindeki ilk uyarılmış singlet (tek) hal arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin çifte dejenerasyonundan doğmaktadır [70]. Yani en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişle Q bandı absorpsiyonu oluşur [72]. İkinci $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini gösteren B bandının oluşumuna a_{2u} yahut b_{2u} orbitali ile e_g (LUMO) orbitali arasındaki geçiş sebep olmaktadır [70].



Şekil 2.35 Tetranükleer metallo ftalosiyanınin UV/vis spektrumu

Metalsiz ftalosiyanın durumunda tüm haller indirgenmiş D_{2h} molekül simetrisinden dolayı es enerjili değildir. Bu yüzden Q bandı iki banda yarılr. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bandlar, metalden liganda veya ligandan metale yük transferinden ortaya çıkmaktadır [73].

Metallo ftalosiyanınlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri; çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olacakta değişmektedir. Genelde metallo ftalosiyanınlerin $CHCl_3$ içinde alınan UV/vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz, 610 nm'de ise zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerim ftalosiyanıninden kaynaklanır. Etanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının azaldığı 630 nm'de yeni band oluştuğu görülür. Bu bize agregat oluşumunu gösterir [17].

Birçok substitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Ancak substitüentlerin benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olmaları etkileyebilir. Naftalosiyanınlerin (NPC) Q-bandları 90 nm, antrosiyanınkiler ise 170 nm kadar kırmızıya kaydırır. Periferal olmayan substitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur [72]. Buna karşılık birçok periferal substitüsyon Q bandının pozisyonu üzerinde çok az etkiye sahiptir [68].

Tüm lutesyum komplekslerinin elektronik spektrumu, tipik Q ve Soret bandları gösterirken, LuPc₂ bu bandlara ilaveten 450-470 nm civarında ilave bir band (serbest radikal bandı) ile karakterize edilir [74]. Lutesyum monoftalosiyanimler (LuPcX, X=anyon) 450 nm civarında serbest radikal bandı göstermemektedirler [55].

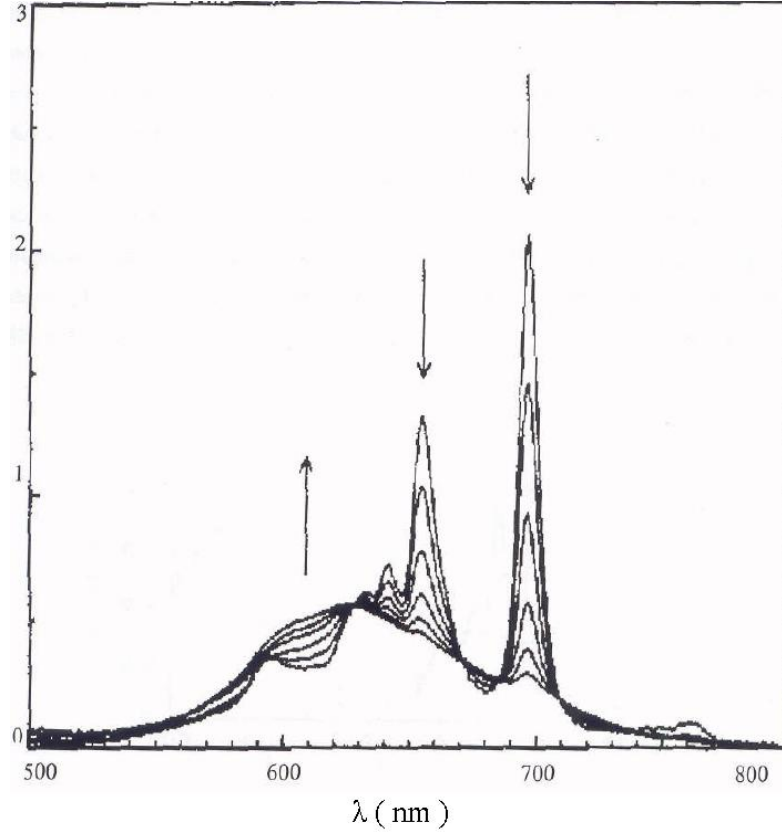
2.8.5 Agregasyon

Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanim halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyanimlerin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar:

- Konsantrasyon etkisi
- Çözücü etkisi
- Faz hali(katı, sıvı, gaz)
- Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık
- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- Ftalosiyanimin metallsiz ya da metalli ftalosiyanimin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyanimler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi [75].

Alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının periferal süstitüent grup olarak makrosiklik birim içeren ftalosiyanimlerin bulunduğu çözelti ortamına ilave edilmesinden ftalosiyanimlerin agregasyon özellikleri önemli ölçüde etkilenir. Tuzdaki metal katyonunun iyon çapı, makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanim molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir ve dimer ya da oligomer formlar oluşturarak ftalosiyanimin agregasyona uğramasına sebep olur [76].

Konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğu 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7 dimetiloktoksi) ftalosiyanimin (Pc-H₂) dodekan çözeltisinde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumunun incelenmesi sonucu anlaşılmıştır (Şekil 2.36).



Şekil 2.36 PcH₂'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M) okların yönü konsantrasyon artışı göstermektedir

Çözücüden kaynaklanan agregasyon etkisini engellemek için dielektrik sabiti oldukça düşük olan dodekan seçilmiştir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm'deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [77].

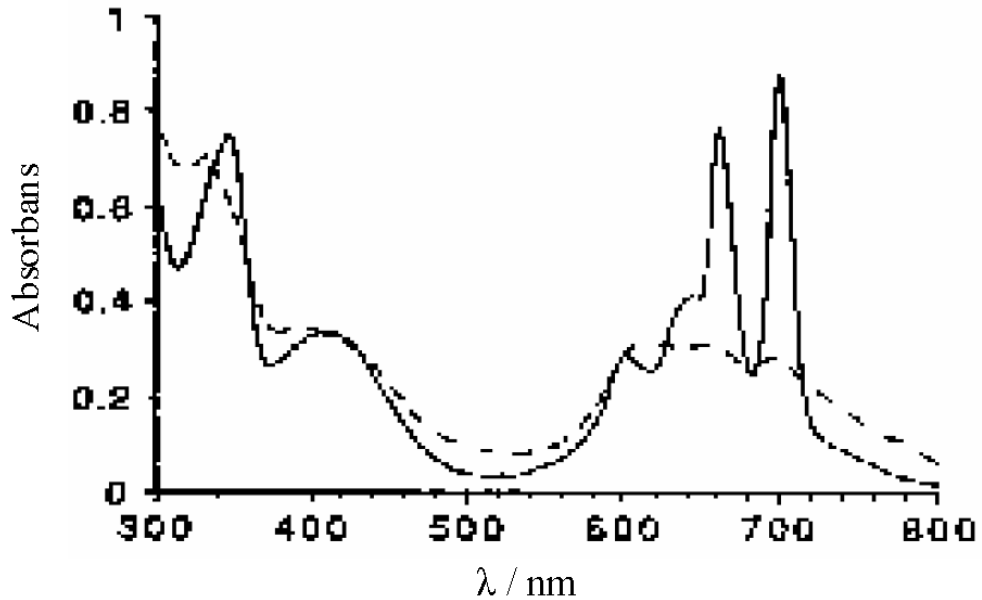
Kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe ftalosiyanın agregasyona uğrama ihtimalleri artar. Polar çözücü kullanıldığında UV-Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanın 720 nm'deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalır, 630 nm'deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artarken apolar çözücü durumunda olduğunda UV-vis spektrumunda 720 ve 670 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir.

Ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait absorpsiyon pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun

derecesine bağlıdır. Konjugasyon yoksa metallsiz ftalosiyanimler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyanimlerin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu durumda 670 ile 720 nm civarında iki pik gözlenir. Ayrıca bu bantların overton pikleri 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bantların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm'deki bantların pik yüksekliği azalmaktadır [78].

Metaloftalosiyanimler genel olarak D_{4h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Bu bileşiklerin elektronik spektrumlarında 680 nm'de şiddetli bir bant ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metaloftalosiyanimlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir [75].

Nolte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sıcaklık-agregasyon ilişkisi incelenmiştir. Metallsiz bir ftalosiyanimin 25 °C'deki UV-Vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm'de yayvan bir band gözlemlenmiştir. Bu band maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık 50 °C'ye çıkartıldığında UV-Vis spektrumunda yaklaşık 661 ve 700 nm'de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir. Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil 2.37) [79].

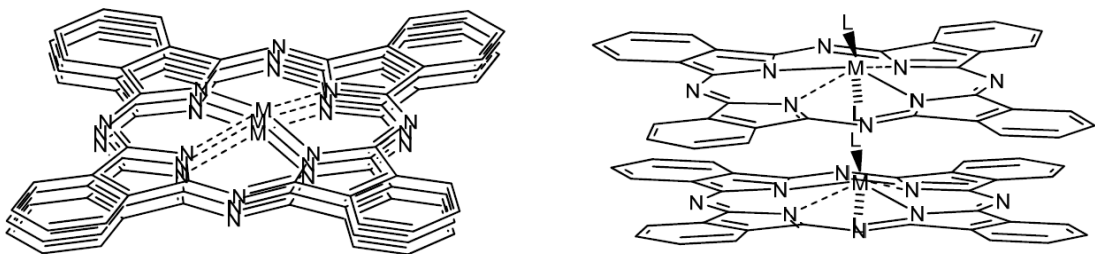


Şekil 2.37 Metallsiz ftalosiyanimin kloroformda farklı sıcaklıklarda (-) 25 ve (-) 50 °C'de elektronik absorpsiyon spektrumu

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 [80]. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır (Şekil 2.38). Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Bilindiği gibi Ftalosiyanın molekülleri PDT’de fotouyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyaninler inaktiftir [81].

Agregasyonun önlenmesi;

- Pc halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması yalnızca agregasyonu azaltmakla kalmaz, ayrıca periferel olarak sübtitüe olmamış Pc bileşiklerine çözünürlük olanağında sağlar.
- α konumunda periferel grup sübtitüsyonu Pc halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve sübtitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.
- β -konumunda periferel grup sübtitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için pek çok genel yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasında bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun sübtitüentler, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer sübtitüentler sayılabilir [82].



Şekil 2.38 Tetra ve okta sübtitüe metalli ftalosiyaninler’de agregasyon eğilimi

Ftalosiyaninlerin agregasyon özellikleri;

Ftalosiyeninler kendi yapısal özelliklerinden, çözüdüğüleri çözügenin özelliğinden ve diğere faktörlere bağılı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. Bu olay agregasyon olarak tanımlanır. Ftalosiyeninlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder. Örneğın; metal ftalosiyeninler metalsiz ftalosiyeninlerden daha çok agregasyon eğilimine sahiptirler. Bazı metallerin agregasyon sıralaması $Cu > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$ şeklindedir.

Agregasyonda çözügenin etkisi oldukça fazladır. Kullanılan çözügenin polar karakteri arttıkça agregasyon artar. Polar çözügenler kullanılarak alınan UV-Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyeninlerin 675 nm'deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm deki piklerin şiddeti ve yayvanlığı artar. Apolar çözügenler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir [83].

2.9 Kullanım Alanları

2.9.1 Boyar Madde ve Pigment

Ftalosiyeninlerin renk tonu aralığı, sınırlı olmasına ve sadece spektrumun maviyeşil kısmını kaplamasına rağmen, mükemmel dayanıklılık (solmama) özellikleri, temiz oluşu ve rengin yoğunluğu, maddenin pek çok alanda kullanılmasını sağlamıştır.

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyeninler 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 ftalosiyenin üretilmektedir [84].

2.9.1.1 Tekstil Uygulamaları

Tekstil baskı mürekkepleri için iyileştirilmiş reçineleri geliştirilmesiyle birlikte, ftalosiyenin pigmentleri, bu tür tekstil uygulamalarında artan bir kullanım alanı bulmuştur. Gessler ve Gans [85], tekstil mürekkeplerini kristalize edici çözücülerini bertaraf edecek şekilde formüle etmişlerdir ki, bakır ftalosiyenin kristalize tipi rengini yitirmeksizin kullanılabilsin. Demir ftalosiyenin ya da onun sülfonatu, buharlaşmada bunların gelişmesine yardımcı olmak amacıyla tekne boyları için baskı yardımcısı olarak kullanılmaktadırlar; bu amaçla % 1'i aşmayan (a/a) miktarda tekne boyasında

kullanılmıştır. Tekstil baskı mürekkeplerinin pek çok formülasyonu, ftalosiyanın pigmentlerini genellikle, % 10, % 20 ya da daha fazla pigment içeren, “pat” ya da “hamur” olarak adlandırılan, sulu dispersiyonlar halinde kullanılmaktadır. Sulu dispersiyon halindeki ftalosiyanın pigmentleri, reçine emülsiyonları ile birlikte, kağıt boyamada da kullanılmaktadır.

Tekstilin yüzeyinden suda çözünen reçine bağlayıcılar içeren ftalosiyanın pigmentinin uzaklaştırılmasıyla ilgili işlem, kuaterner amonyum bileşiği, kostik soda ve bir alkali metal hidrosülfiti içeren sulu bir dispersiyona kumaşın bastırılmasından ibarettir.

Ftalosiyanın pigmentlerine ait diğer bir tekstil uygulaması ise, iplik eğirmede boyamadır. Asit, alkali ve çözücülere karşı mükemmel dayanıklılıklarından ötürü, ftalosiyanınler çok faydalıdır. Polivinilklorür iplikler, viskoz, bakır amonyum selüloz, naylon “Perlon L” ve “Rilsan”ın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sulu dispersiyonları halinde viskoz için ve çok ince toz edilmiş oldukça kuvvetli boyalar halinde de naylon, “Perlon” ve “Rilsan” için kullanılabilirler.

2.9.1.2 Boya uygulamaları

Hem ftalosiyanın mavi (bakır ftalosiyanın) hem de ftalosiyanın yeşil (klorun 14-16 atomlarını içeren bakır polikloro ftalosiyanın), boya pigmentleri olarak geniş kullanım alanı bulmuştur.

Ftalosiyanın mavi ve yeşil, tüm boya çeşitlerinde bir kullanıma sahiptir; dış boyalar, çeşitli tiplerde emülsiyon boyaları, otomobil cilaları, emayeler. Koyu ya da pastel tonlarda dış ortamın etkilerine karşı mükemmel bir dayanıklılık gösterirler. Kristalize ve floküle olmayan tipleri geliştirilmiştir ki, bu boya sistemlerinin dayanıklılığı uygun biçimde formüle edildiklerinde istenen standartlara uysun.

Ftalosiyanınlerin diğer pigmentlerle karışımı, boya alanında bazı özel kullanımlar bulmuştur. Buna örnek olarak, bakır ftalosiyanınin % 5-75 halojene edilmiş izodibenzatronlarla daha kırmızı bir pigment oluşturmak için karıştırılmasını verebiliriz. Yine, bakır ftalosiyanınin % 33-90 oranında sarı α -aromatik açilamino antrakinon ile yeşil renk vermek üzere karıştırılmasını; metalik alüminyum ile ya da krom hidroksit – demir hidroksit kombinasyonu ile olağan dışı boya etkileri oluşturmak için karıştırılması

örnek verilebilir. Boya ve laklama için uygun olan ftalosiyanınların taşıyıcılarda hazırlanan dispersiyonları yıllardır mevcuttur.

Metal ftalosiyanınlar, metal yüzeyler üzerinde doğrudan metal ftalosiyanın oluşturarak metal yüzeyleri kaplamada kullanılmaktadırlar. Geniş metal yüzeyler, bunları ftalonitrilin asetonadaki çözeltisine daldırıp, kurutup daha sonra metali kapalı bir etüvde yaklaşık 350 °C'de ısıtarak metal ftalosiyanınle kaplanabilir. Ayrıca, 310 °C'de ftalonitrilin buharına tutarak da kaplama yapılabilir. Kaplama, oldukça dayanıklıdır; rengin tonu kullanılan metale bağlıdır ancak, çoğunlukla kızıl mavidir.

2.9.1.3 Baskı Mürekkebi Uygulamaları

Bugün kullanılan ftalosiyanınlar, toz edilmesi oldukça güç olan eski ürünlerle kıyaslanırsa büyük bir gelişim olarak kabul edilir. 3 silindirli değirmende 2 geçişle tüm etkinliğinin % 98'ine sahip olacak şekilde geliştirilen tonerler mevcuttur. Reçineli ftalosiyanınlar, daha yumuşak mürekkep, daha iyi akış ve gelişmiş bir doku sağlayan ilk ürünlerdi. Hala da bazı mürekkep türleri için kullanılmaktadırlar.

Bakır ftalosiyanının hem metastabil α -tipi, daha kırmızı tondadır ve kristalizasyonu arttıran çözücüler içermeyen taşıyıcılarda kullanılabilir. Sabun kaplayıcı baskı (sabunların üstüne yapılan), poster boyaları, karton mürekkepleri ve etiket baskısında kullanılır. Hem kristalize ve floküle olmayan hafif klorlanmış α -tipi, hem de daha yeşil olan, ancak, kristalize ve floküle olmayan β -tipi, kristalizasyona yol açan çözücülerle pigmentin temas halde olabileceği çözücü tipi mürekkeplerde kullanılır. β -bakır ftalosiyanının bazı türleri floküle olabilir, dolayısıyla, kullanılan sistemdeki flokülasyonun derecesinin tespit edilmesi gerekir. β -bakır ftalosiyanın, "tavus kuşu tonu" olarak da bilinen bu ftalosiyanın, 3 ya da 4 renk işlemi mürekkeplerinde kullanılır. Flokülasyon, pigmentle alüminyum p-tersiyer bütül benzoat ya da alüminyum benzoatın çökertilmesi sonucu bertaraf edilir.

Ftalosiyanın yeşili de, tüm baskı mürekkeplerinde kullanılır. Boya, kristalize olmayan bir boyadır ancak, bazı sistemlerde floküle olabilir. Floküle olmayan tipler de geliştirilmiştir. Yeşilin ton aralığı, son zamanlarda, sarıya doğru genişletilmiştir.

Ftalosiyeninler, sabuna, aside, deterjana, alkaliye mükemmel bir direnç gösterirler; parafin ve çözücülerde çözünemezler, ışığa dayanıklıdırlar. Milori mavisinden iki kat daha güçlüdürler. Tavus kuşu mavisinin Eriyoglisin tipinden 4-7 kez, Ultramarin mavisinden 20 kez daha güçlü boyalardır.

Ftalosiyeninler, uzun yağ alkidleri, ısı-ayarlı vernikler (buhara dayanıklı), hintyağı, madeni yağ, fleksografik mürekkep taşıyıcıları, parlak cilalar ve taş basma verniklerde mevcuttur. Ftalosiyeninler, maleik anhidrit ve akrilik asit içeren asit reçinelerine katılabilirler.

Permut [86] ftalosiyeninlere baskı mürekkebi formülasyonu yapanlar için çekici kılacak özellikleri listelemiştir:

- Baskı mürekkebi (yayıncılık için): 4 renk baskı için kalıcı mavi.
- Metal litografi (taş basma): Kimyasal maddeler, yağlar ya da gıda asitleriyle reaksiyona girmez. Çözücüler ve yağlarda sızmaz.
- Flesografik ve gravür mürekkepleri: Alkoller, esterler ya da ketonlarda sızmaz. Yüksek asit reçineleri ile reaksiyona girmez. Geçirgen filmlerde kalıcıdır.
- Buhar-ayarlı mürekkepler: Glikollerle sızmaz, fumarik reçinelerle reaksiyona girmez.
- Litografi: Kalıcı işlem boyasıdır, döküm çözeltileri ile reaksiyona girmez.
- Gıda sarıcılar: Tereyağı ya da diğer gıda yağlarında sızmaz, laktik ve sitrik asitlerle reaksiyona girmez. Balmumu kaplamalarda sızmaz, toksit değildir.
- Sabun sarıcılar: Sabunda akmaz. Sabun ya da alkalilerle etkilenmez.

2.9.2 Reaksiyon Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalli enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyenin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalik

işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanınin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir.

Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit'e iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferik olarak sübstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türlerinin etkili olduğu bulunmuştur.

Metalli ftalosiyanınler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir.

Ftalosiyanınler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun metalli ftalosiyanınlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPc bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanınler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyanınin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz.

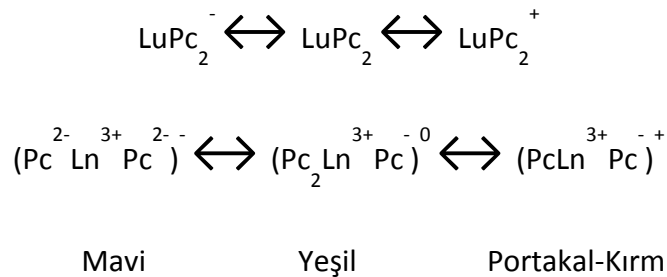
CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksit'e daha sonra da karbon monoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

2.9.3 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir.

Ftalosiyenin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar.

En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyaninleridir, Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde özetlenebilir:



1934 yılında Kazuchika ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lutesyumbisftalosiyanin türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada lutesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyanin türevinin diklormetan (CH_2Cl_2) içindeki çözeltisi iki cam elektrot arasına yerleştirilmiş ve elektrot olarak tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) kullanılmıştır. Belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir. Nadir toprak metallerinin monoftalosiyanin kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda bisftalosiyaninlerle birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanabilecekleri görülmüştür.

2.9.4 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 kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma içi gerçekteştirilir.

2.9.5 Elektrofotografi

Elektrofotografi, işığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyanimler hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hem de substrat görünen kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir.

Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Üretim zorluklarından ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bıraktı. Bunu takip eden on yıl içinde titanil(oksotitanyum) ftalosiyanimler pazarda en önemli yeri elde ettiler. Bunlar arasında γ -formu en duyarlısı olarak belirtilmiştir. Bir süre önce galyum ftalosiyanim ve alüminyum μ -okso dimer gibi yeni fotoiletken ftalosiyanimler piyasaya sunuldu.

Galyum ftalosiyaniminin dimeri 820 nm'nin altında titanil ftalosiyaniminin γ -formundan biraz daha az duyarlıdır. Fakat 850 nm civarında oldukça iyi duyarlılığa sahiptir. Alüminyum ftalosiyaniminin dimeri 600-650 nm arasında foto duyarlıdır ve kısa dalga boylarında oldukça avantajlıdır ve görüntülemenin çözünürlüğünü geliştirmektedir.

2.9.6 Kimyasal Sensörler

Literatürde kimyasal sensörlerin farklı tanımları verilmektedir. Kimyasal sensörlerin özellikleri ve gereksinimleri hakkındaki tartışmalar hala devam etmektedir. IUPAC tarafından verilen tanım aşağıdaki gibidir:

“Bir kimyasal sensör; kimyasal bilgiyi yararlı analitik sinyale dönüştüren bir kısımdır. Bu bahsedilen kimyasal bilgi, analitin kimyasal bir reaksiyonundan ya da incelenen sistemin fiziksel bir özelliğinden kaynaklanabilir. Bir kimyasal sensör,

analizörün gerekli bir bileşenidir. Kimyasal sensöre ek olarak; analizöre örnek verme, örnek taşıma, sinyal işleme, veri işleme (processing) gibi fonksiyonları gerçekleştiren kısmı içerebilir.

Kimyasal sensörler iki temel kısım içerir:

- *Reseptör kısmı*
- *Transducer kısmı*

Bazı kimyasal sensörler, bir membran ayraç (separator) içerebilir. Bir kimyasal sensörün reseptör kısmında, kimyasal bilgi transducer tarafından ölçülebilen enerji şekline dönüştürülür. Transducer kısmı; örnek hakkındaki kimyasal bilgiyi taşıyan, enerjiyi yararlı analitik sinyale dönüştürebilen kısımdır. Böyle olunca transducer seçimlilik göstermez.”

Wolfbeis'e göre; ideal bir kimyasal sensör; kimyasal ya da biyokimyasal bir türün derişimini nicel ve tersinir olarak ölçebilen cihazdır. Genel bir tanıma işlemi ve bu işlemi bir sinyale dönüştürme özeliği vardır. Böyle bir sensör doğrudan örneğin içine daldırılabilir ve ölçüm sonuçları çok kısa sürede gösterilir. Örnek verme, reaktif ekleme ya da seyreltme gerekli değildir.

2.9.7 Nükleer Kimyada Uygulamaları

Pc malzemelerinin iyonlaşma radyasyonuna karşı mükemmel kararlılığından dolayı nükleer kimyada çok sayıda kullanıma sahiptirler, MPC'lerin nötronlarla yayılması zenginleşmiş radyonükleotidlerini üretirler (örneğin: ⁶⁴Cu, ⁶⁰Co ve ⁹⁰Mo). Elde edilen radyonükleotidler artık Pc ile şelat oluşturmaz ve filtrasyonla reaksiyona girmemiş MPC ayrılır. Zenginleştirilmiş radyonükleotidler sulu ortamdadır. Bu “ Szilard Prosesi” olarak bilinir [87].

Bu tekniği kullanarak çok sayıda farklı nükleotidler üretmek mümkündür, fakat bu tekniğin daha başarılı olması için MPC'nin sülfürik asit içinde metal iyonunu kaybetmemesi gerekir. Çeşitli asidik ortamlar, ZnPc gibi asit etiketli MPC'lerden radyoizotopların hazırlanması için incelenmişlerdir [88].

2.9.8 Diğer Alanlar

Metalli ftalosiyanimler, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun depolama yapılırsa moleküler metaller oluşur. Metalli ya da metallsiz ftalosiyanimler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılır.

Ftalosiyanimlerin, havada bulunan istenmeyen kokuları uzaklaştırıcı filtrelerde, korozyon önleyicilerde, yüksek sıcaklıkta çalışan katı yağlayıcılarda, fotovoltaiik hücrelerde yük ayırmada, sıvı kristal göstergelerde, non-lineer optik malzemelerinde, fotoiletken olarak kırmızıya duyarlı yeni fotokopi uygulamalarında ve lazer boyalarında kullanımlarıyla ilgili araştırmalar sürmektedir [84].

2.9.9 Gelecekteki Alanlar

Son zamanlarda ftalosiyanimin makrohalkasına redoks aktif bölümler bağlanması üzerine çalışmalar başlamıştır. Bunlara örnek olarak ferrosen, sterik olarak engellenmiş fenoller, tetratiyafulvalen verilebilir [89]. Yüksek iletkenlikte molekül içi yük aktarımı sağlamak için hem elektron verici, hem de elektron çekici kovalent olarak bağlı bir sistem oldukça ilginçtir.

Detaylı ve karmaşık molekül modelleme programları arttıkça istenilen yapıda ftalosiyanimin türevlerini tasarlama imkanı da artacaktır. Tek kristal düzenli hatasız ftalosiyanimin filmlerin yapılmasında yeni tekniklerin araştırılması sürecektir. Bu malzemeler özellikle anizotropik iletkenlik ve fotoiletkenlik çalışmalarında yararlı olacaktır.

Ftalosiyanimin ile anorganik ya da yarı iletken moleküllerden oluşmuş kompozit malzemelerin özellikleri ve yapımının anlaşılması fotovoltaiik cihazların tasarımı için çok önemlidir. Değişken çok tabakalı yapılar gelecek için çok ilgi çekicidir. Moleküler yarı iletken olarak C₆₀ gibi, son zamanlarda bulunmuş, elektron çekici fullerenleri bulunduran kompozitler üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır [90].

Bundan başka, ftalosiyanimin malzemelerle nano-skala boyutlarında metal ya da yarı iletken parçacıkların birleşimi ilginç elektronik etkiler verir. Çok yakın geçmişte

elektronik parçalar büyük bir hızla küçülmüştür. Aynı hız sürerse yakın zamanda bilgisayar işlem parçaları bir ftalosiyanin molekülü olacaktır.

FOTODİNAMİK TERAPİ

3.1 Fotodinami

Günümüzde kanser tedavisinde bütün dünyada yaygın olarak kullanılan üç ana yöntem; ameliyat, kemoterapi ve radyoterapidir. Kanserli dokunun tümü ya da bir kısmı ameliyatla alınabilir. Ameliyat öncesi kişiye genellikle genel anestezi uygulanmaktadır. Büyük bir ameliyat geçiren kişilerin iyileşmeleri haftalar ya da aylar sürebildiği gibi ameliyat sonrası ağrı olabilir. Cerrahi müdahale sonrası hastaya gerekli görülürse kemoterapi ve/veya radyoterapi uygulanabilir. Kemoterapi, normal hücrelere olası en az zararı vererek, kanserli hücreleri öldürebilen bir ilaç tedavisi yöntemidir. Kemoterapi genellikle birkaç ay boyunca, iki veya üç haftalık aralarla, her seans birkaç saat olmak üzere birkaç gün uygulanır. Mide bulantısı, kusma, saç dökülmesi, halsizlik gibi birçok yan etkisi vardır [24].

Radyoterapi ışınla (x-ışını) tedavi yöntemidir. Vücudun içinden ve dışından ışınlama olarak ikiye ayrılır. Dıştan tedavide, x-ışınları bir makineden doğrudan kanserli organa ve çevresindeki dokuya yönlendirilir. İçten tedavide ise, içine radyoaktif madde konulan kapsüller kişinin vücut boşluğuna, tümörün üzerine ya da çevresine yerleştirilir. Bazı kişilere yalnızca tek bir seans tedavi uygulanırken, bazılarının birkaç seansa ihtiyacı olabilir. Bazı hastalarda radyoterapiden sonra yorgunluk, deride kızarıklık ya da yanma hissi, mide bulantısı, kusma ve ishal gibi yan etkiler görülebilir. Ameliyat, kemoterapi ve radyoterapiye destek olarak, bağışıklık sistemini, kanserle savaşıma yönünde çalışmaya özendirilen ilaç (immunoterapi) tedavileri de yapılmaktadır.

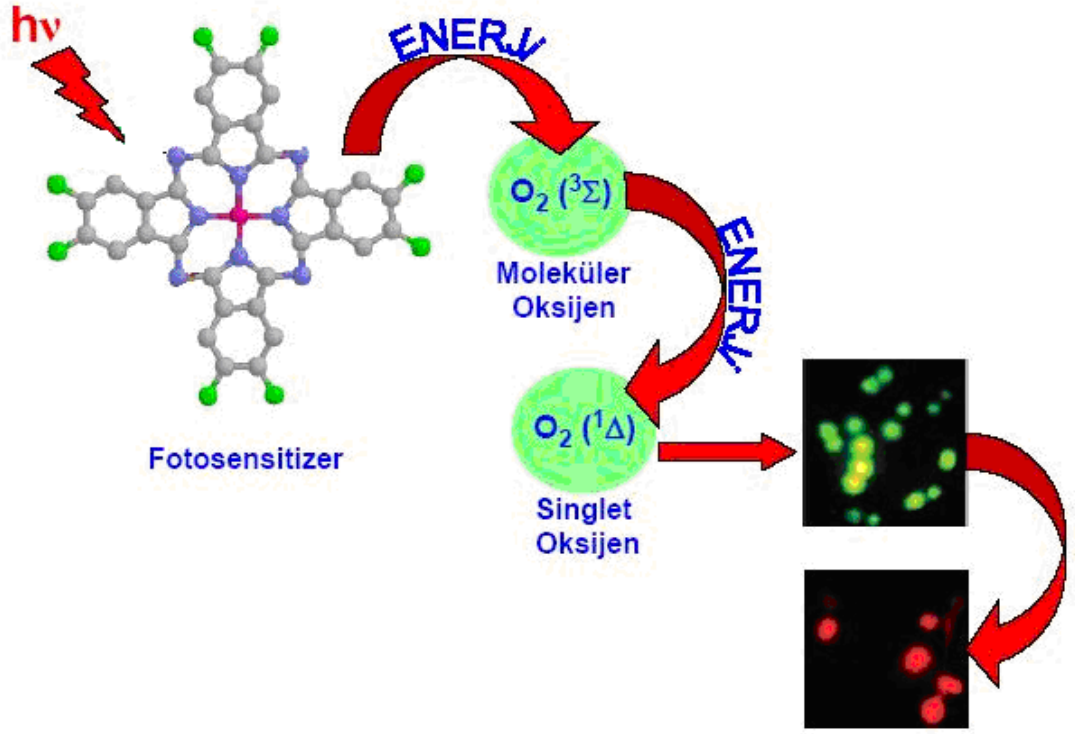
Bu üç ana kanser tedavi yöntemine alternatif olabilecek olan fotodinamik terapi (photodynamic therapy (PDT)) A.B.D, Almanya, Japonya, İngiltere, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülke sağlık kurumu tarafından birçok kanser tedavi uygulamaları için onaylanmıştır. PDT 1960'ların başında şekillenmeye başlamış, 1980'lerin başında Amerikan Yiyecek ve İlaç Kurulu'nun (Food and Drug Administration (FDA)) hematoporphyrin (HpD) türevi olan Photofrin isimli ilacın klinik uygulamalarına onay vermesiyle birçok kanserin tedavisinde uygulanmaya başlanmıştır.

PDT, ışığa-duyarlı-ilacın (photosensitizer) hastaya damar yoluyla verilmesini (veya topikal olarak uygulanmasını) takiben bu ilacın tümörlü dokuda birikmesinin ardından, belli dalgaboyundaki ışık ile uyarılarak tümörü yok etmesi prensibine dayanır. Işığa-duyarlı bu ilaçların normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda birikme ve muhafaza edilebilme eğilimleri çok daha fazladır.



Şekil 3.1 Fotodinamik terapide hastaya damar yoluyla verilen (1) ışığa-duyarlı ilaç belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir (2) Daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç (3) sadece bulunduğu bölgedeki dokunun nekrozuna neden olur (4)

Işık, normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda daha uzun süre kalabilir. Işığa duyarlı-ilaç tarafından soğurulduğunda gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda, açığa çıkan aşırı reaktif, ve son derece toksik singlet oksijen (1O_2), sadece o bölgede nekroz oluşumuna neden olur. 1O_2 'in dokudaki ömrü çok kısa ($t < 5 \times 10^{-7} s$) ve lokaldir (difüzyon mesafesi=0.1 μm) [91]. Böylelikle çevre dokuya zarar vermeden tümörlü bölgedeki hücrelerin ölmesi sağlanır.



Şekil 3.2 Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi

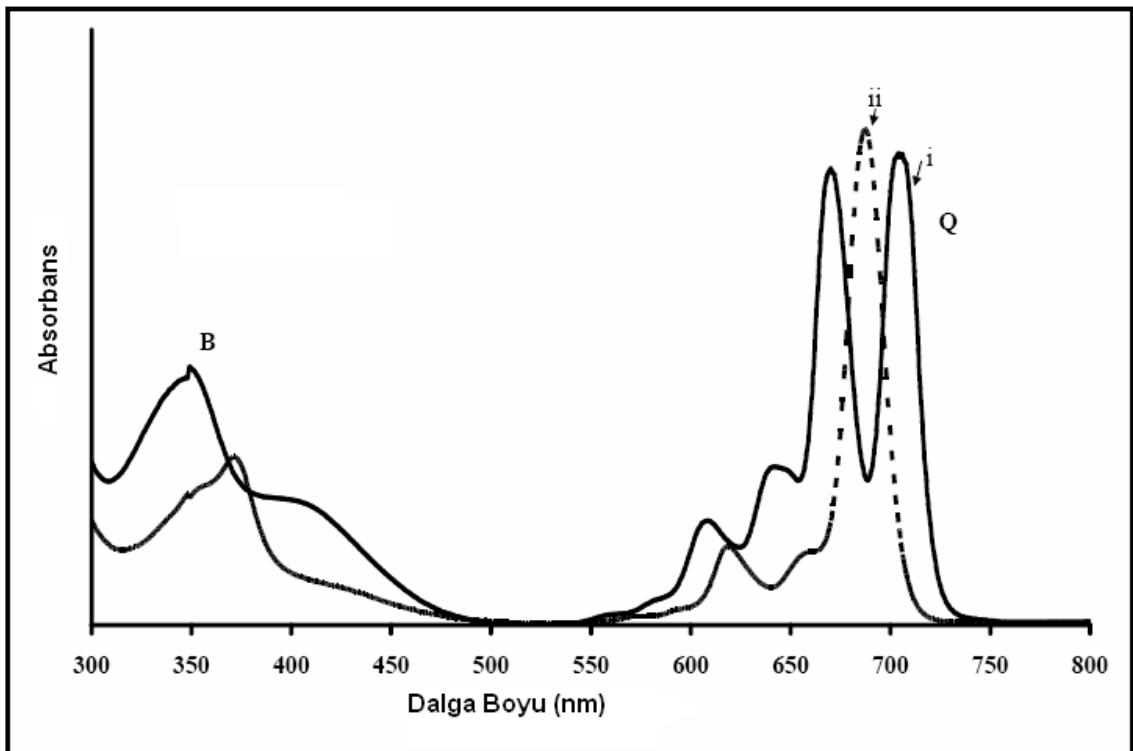
Yüksek dalga boyunda (yaklaşık 700 nm civarında) absorpsiyon yapmaları, yüksek triplet hal kuantum verimleri (yield), triplet halde kalma sürelerinin uzun olması (lifetime) ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyanın bileşikleri fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilecek hedef moleküllerdir. Vücut sıvısına direkt olarak verilebileceği için suda çözünebilen fotosensitizerler fotodinamik terapide önemli avantaj sağlamaktadır. Bu amaçla, galaktopiranoz nitrile periferal ya da non-periferal olarak bağlanmaları ile farklı bir nitril kullanılarak istatistiksel metotla A₃B yapısında suda çözünebilme özelliği gösteren ftalosiyanın bileşikleri elde etmek mümkündür.

3.1.1 Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikler

Ftalosiyanınların π -elektronca zengin olmaları nedeniyle ultraviyole ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Çözelti halinde Pc'lerin absorpsiyon spektrumları Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere iki ana bant içerir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen ve 650-750 nm'de görülen Q bantları ftalosiyanınların metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi

verirler. Metalsiz ftalosiyeninler eşit çift bant verirler, metallo ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Çünkü metalli ftalosiyenin bileşiklerinde ftalosiyenin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyenin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler ve HOMO LUMO geçişine tekabül eden tek bir Q bandı verir. Metalsiz ftalosiyeninlerde ise ftalosiyenin halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve birisinin şiddetinin diğerininkinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir.

Ftalosiyeninlerin UV-Vis. spektrumlarında önemli karakteristik bantlardan birisi de Soret (B bandı) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu band $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

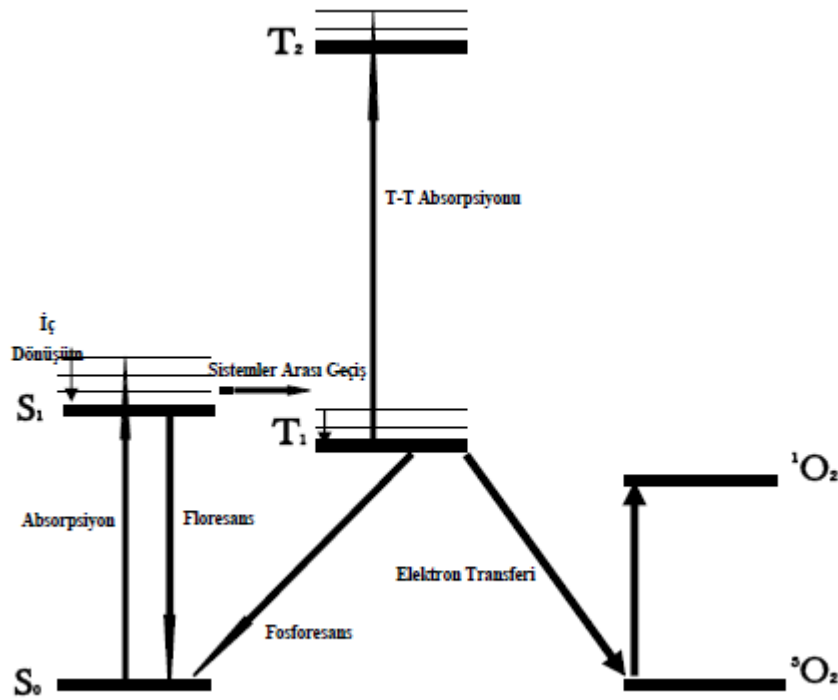


Şekil 3.3 Metalsiz(i) ve metalli(ii) ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları.(Q ve B bandları)

Fotokimya, ışığın madde (atom ve bileşiklerle) ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Işğın madde ile etkileşimi sırasında ortaya çıkan fiziksel süreçler ise fotofizik olarak

tanımlanır. Aktivasyon enerjisinin ısıtılan sistemdeki moleküller arası çarpışmalardan sağlandığı kimyasal olaylara termal tepkime, ışık absorpsiyonundan sağlanana ise fotokimyasal tepkime denir. Moleküllerin dönme, titreşim ve elektronik enerji düzeylerinden birinin yükselmesine ya da radikal oluşumuna yol açan aktivasyon enerjisi ışık absorpsiyonundan sağlanmaktadır. Bir molekülün ışık soğurma yeteneği onun yapısındaki atomik çekirdek etrafında elektronların yerleşimine bağlıdır. Böylece molekül tarafından bir foton soğurulduğunda bir elektron daha yüksek enerji seviyeli bir orbitale kaldırılır. Bir foton soğurmuş molekül uyarılmış durumdadır ve kararlı değildir.

Moleküllerin ışıkla etkileşimleri sonucunda uyarılmaları ve bu uyarılmanın hangi yolla sonlandığı en açık şekilde Jablonski diyagramı kullanılarak açıklanabilir.



Şekil 3.4 Jablonski diyagramı

Jablonski diyagramı, bir molekülün elektronik enerji seviyelerinin bağıl konumlarının basitleştirilmiş bir şeklidir. Temel enerji seviyesindeki (S_0) bir molekül ışığı absorpladığında uyarılmış singlet hale (S_1) geçer. Uyarılan molekül etrafını saran moleküllerle çarpışmalara maruz kalır ve enerjisini ışın yaymadan verirken, titreşim

seviyelerini basamak basamak inerek elektronik olarak uyarılan halin en düşük titreşim seviyelerine düşer. Fakat çevredeki moleküller, molekülü temel enerji seviyesine getirmek için gerekli daha büyük enerjiyi sağlayamayabilirler. Bu nedenle elektronik uyarılmış molekül kendiliğinden ışın yaymak için yeterli ömür kazanır ve kalan fazla enerjiyi ışın olarak yayar. Bu olaya floresans denir. Singlet (S_1) ve triplet (T_1) uyarılmış haller potansiyel enerji eğrilerinin kesiştiği noktada ortak bir geometri paylaşırlar. Bu yüzden, iki elektronun spin eşlenmesini bozmak için bir mekanizma varsa, yani S_1 iken T_1 'e dönüşümü mümkünse, molekül sistemler arası geçişe uğrar ve triplet hale geçer. Uyarılmış triplet hale geçen molekül fazla enerjisini moleküller arası çarpışmalar sırasında ya titreşim enerjisine dönüştürerek T_1 seviyesine çıkar ya da ışıma ile kaybederek temel hale döner. Bu olaya da fosforesans denir. Üçüncü bir yol ise üzerindeki enerjiyi 3O_2 molekülüne vererek 1O_2 (singlet oksijen) oluşturur.

3.1.1.1 Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü (Φ_F , τ_F)

Absorplanan ışık kimyasal olaylar yanında floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylara, moleküller arası enerji aktarımına ve benzeri çok sayıda olaya neden olmaktadır. Basit olarak, birlikte yürüyen bu olaylardan birinin hızının absorplanan ışık şiddetine oranı o olay için kuantum verimi olarak tanımlanmıştır. Fotokimyasal tepkimeler için kuantum verimi tepkime hızının absorplanan ışık şiddetine oranı olarak bilinir.

Floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylar için yayınlanan ışık şiddetinin absorplanan ışık şiddetine oranı olarak tanımlanan kuantum verimi genellikle birden küçüktür.

$$\Phi_F = \Phi_{F(\text{std})} \frac{F \cdot A_{\text{std}} \cdot \eta^2}{F_{\text{std}} \cdot A \cdot \eta_{\text{std}}^2} \quad (3.1)$$

Floresans kuantum verimi ölçümlerinde, çinko ftalosiyanın (ZnPc) standart olarak alınır.

Bu formülde;

Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi.

$\Phi_{F(\text{st})}$: Standart bileşiğin floresans kuantum verimi

F : Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.

F_{Std} : Standart bileşğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.

A : Numunenin absorbanası.

A_{Std} : Standart bileşğin absorbanası.

η : Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi.

η_{Std} : Standart bileşğin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi.

Uyarılmış bir molekülün ömrü (lifetime, τ) başlangıç konsantrasyonunun 1/e değerine düşmesi için gereken zamandır. Floresans ömürleri (lifetimes), floresans kuantum verimi ve doğal radiatif ömürleri yardımı ile aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir.

$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \quad (3.2)$$

Bu formülde;

Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi.

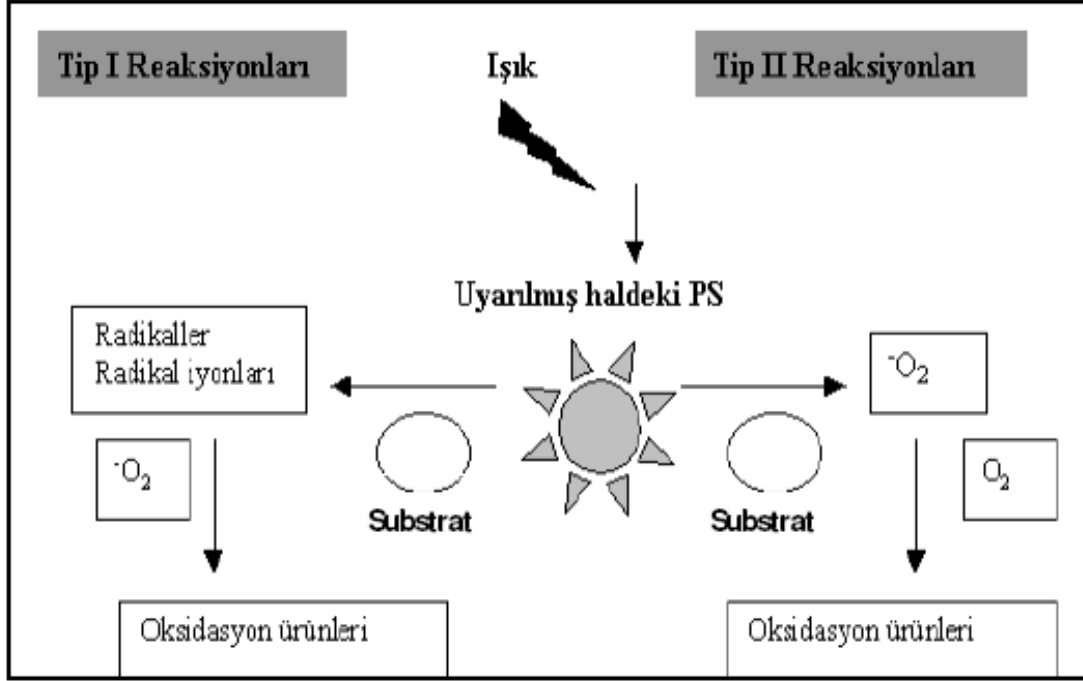
τ_F : Floresans ömürleri (lifetime)

τ_0 : Numunenin doğal radiatif ömürleri(Natural radiative lifetime).

Floresans ömürleri ayrıca PhotoChemCAD programı kullanılarak da hesaplanabilir.

3.1.1.2 Singlet Oksijen

O_2 molekülü UV, görünür bölge ve IR'de bir seri absorpsiyon bantları gösterir. Moleküler O_2 'in veya oksijenli organik molekülün direk ışıkla uyarımında singlet O_2 oluşur fakat düşük verimli olduğundan uygulamaya yönelik kullanımı zordur. Uyarmanın dolaylı bir yolu da ışığa duyarlı bir madde (fotosensitizer) ile yapılan reaksiyondur. Işığa duyarlı O_2 reaksiyonları söndürmenin doğasına bağlı olarak Tip 1 ve Tip 2 olarak ayrılır. Uyarılmış fotosensitizerin moleküler oksijen ile söndürülmesi (Tip 2 reaksiyonları) ya enerji transferi yoluyla singlet 1O_2 oluşumu ile ya da elektron transferi yoluyla anyonik süperoksit radikali oluşumu (Tip 1 reaksiyonları) ile ilerler [25].

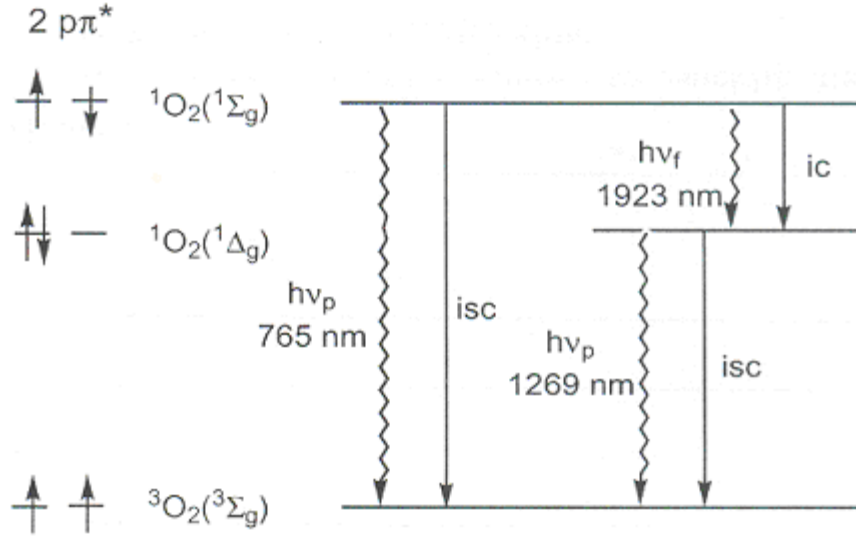


Şekil 3.5 Singlet oksijen reaksiyonları

Singlet oksijen diğer moleküllerle etkileştiğinde ya içerdiği enerjiyi transfer eder, ya da kovalent tepkimelere girer. Özellikle karbon-karbon çift bağları singlet oksijenin tepkimeye girdiği bağlardır. Doymamış yağ asitleri ile de doğrudan tepkimeye girerek peroksi radikalini oluşturur ve $\cdot OH$ kadar etkin bir şekilde lipid peroksidasyonunu başlatabilir. Bu özelliklerinden dolayı son zamanlarda singlet oksijen, hava ve su kirlenmesine neden olan kimyasal maddelerin fotobozunmasında ve PDT uygulamalarında geniş kullanım alanı bulmuştur [26].

Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ});

Bazı organik çözücülerde triplet haldeki sensitizerin oksijen tarafından söndürülmesi, enerji transferinin ilk basamağında direk olarak 1O_2 ($^1\Sigma_g$) ve 1O_2 ($^1\Delta_g$) oluşturur. $^1\Sigma / ^1\Delta$ değeri sensitizerin doğasına ve çözücüye bağlıdır. Ayrıca bilinen sistemler için 1,7- 0,4 arasındadır.

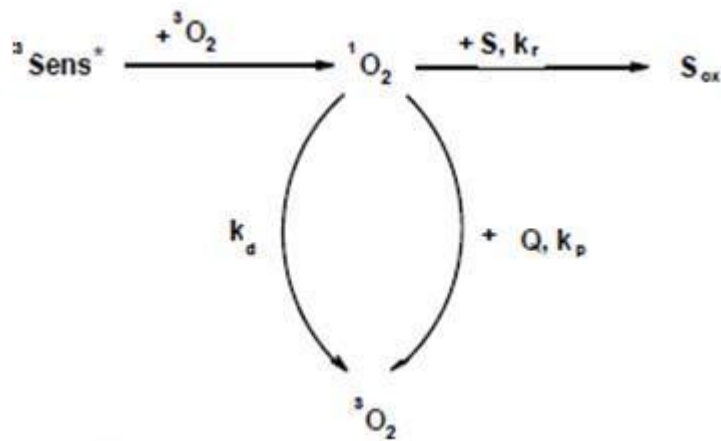


Şekil 3.6 Singlet oksijen oluşumu

Singlet oksijen iki yolla tüketilebilir:

- Oksijenin bir söndürücü tarafından fiziksel söndürülmesi. Bu ya söndürücünün elektronik olarak uyarılması (bimoleküler) ya da çözücü moleküllerinin titreşimsel deaktivasyonu ile oluşur (monomoleküler).
- Bir molekülün singlet oksijen (1O_2) tarafından yükseltgenmesi (kimyasal reaksiyon)

Temel singlet halde olan substratın söndürmesi ve yükseltgenmesi spin izinli reaksiyonlardır .



Şekil 3.7 Singlet oksijenin reaksiyonları

Singlet oksijen kuantum verimi bilinen bir referans madde ile söndürücünün spektral performansını karşılaştırılarak hesaplanabilir. Bunu için referans ve söndürücü için belirli derişim aralıklarında oluşturulmuş kalibrasyon grafiklerinin eğimleri oranı kullanılır. Örneğin çinko ftalosiyanınin (ZnPc) DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi DMSO (Φ_{Δ})=0.67'dir. ZnPc referans alınıp aşağıdaki formül kullanılarak istenilen bileşğin singlet oksijen kuantum verimi hesaplanabilir.

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{Std} \frac{R \cdot I_{abs}^{Std}}{R^{Std} \cdot I_{abs}} \quad (3.3)$$

Bu Formülde:

Φ_d : Numunenin fotobozunma kuantum verimi.

C_0 : Numunenin ışık uygulamadan önceki konsantrasyonu.

C_t : Numunenin ışık uyguladıktan sonraki konsantrasyonu.

V : Kullanılan hacim.

N_A : Avagadro sabiti.

t : Işınlama zamanı.

S : Işınlama için kullanılan UV kütlenin alanı.

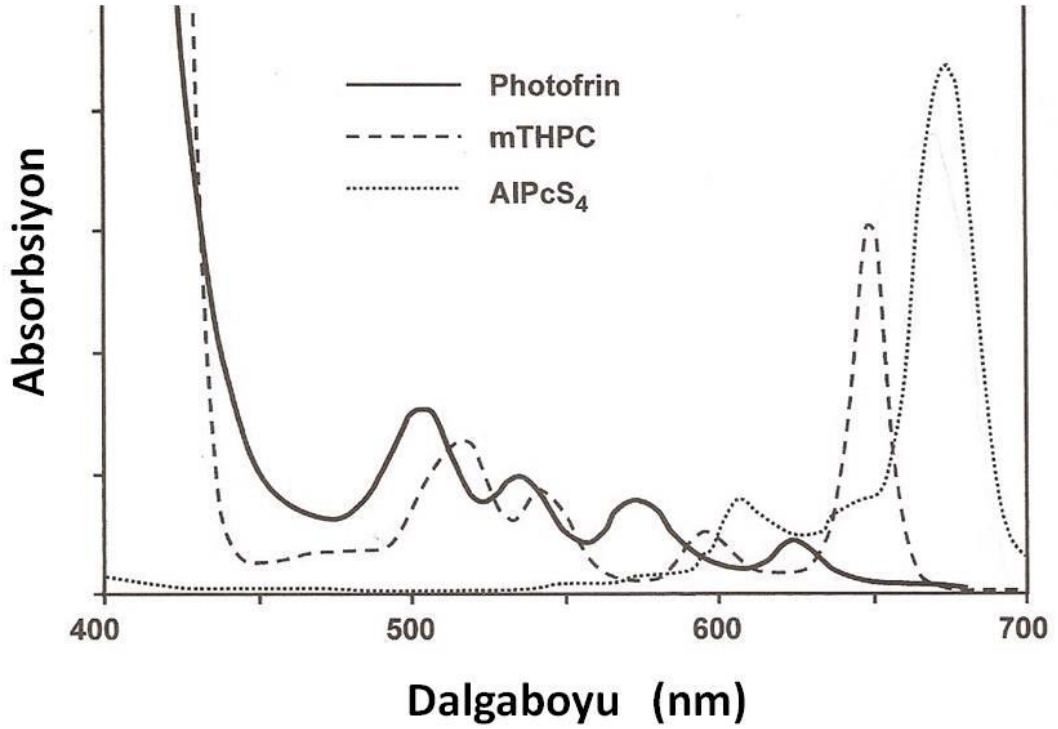
I_{abs} : Kullanılan ışığın gücü.

3.2 Fotodinamik Terapide Işık

PDT'de kırmızı ya da kızılötesi denen, gözle görünmeyen, uzun dalga boyundaki ışık kullanılır. Fotobiyolojik reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ışığın PS tarafından absorbe edilmesi, başka bir deyişle kullanılan ışığın dalga boyunun PS'in absorpsiyon spektrumu ile uygunluk göstermesi gereklidir [27].

3.2.1 Dalgaboyu (λ_{max})

PDT'de ışık kaynağı, kullanılan PS'nin in vivo'daki aktivasyon spektrumuna uygunluk gösteren dalga boyundaki ışığı sağlamalıdır. Pek çok PS geniş bir dalga boyu aralığında aktive olabilir ancak PS'nin maksimum absorpsiyonu veren dalga boyu ile aktive edilmesi, 1O_2 gibi toksik foto ürünlerin daha yüksek miktarda üretilmesine olanak tanır.



Şekil 3.8 PDT’de kullanılan bazı fotosensitizerlerin absorpsiyon spektrumları

Kullanılan ışığın dalga boyu ile ışığın doku içinde ulaşabildiği derinlik (penetrasyon) ilişkilidir ancak dalga boyuyla birlikte, ışığın hücreler ve diğer mikroyapılar tarafından kırılması ve bazı moleküller tarafından (özellikle hemoglobin, melanin ve su) absorbe edilmesi de penetrasyonu etkiler. 630 nm civarında ışığın etkili olabildiği derinlik (penetrasyon) 2-3 mm iken, 600 nm üzerindeki dalga boyları söz konusu olduğunda hemoglobinin absorpsiyonu düştüğünden, ışığın dokuya penetrasyonu 5-6 mm’ye ulaşır. 800 nm’nin üzerinde ise, ışık fotonlarının enerjisi dalga boyuyla ters ilişkili olduğundan, $^1\text{O}_2$ oluşumuna yetecek foton enerjisi ortaya çıkmaz. Bu nedenle derinde yer alan, geniş çaplı kanser dokularında çalışırken, PS’nin maksimum absorpsiyon değeri ile uygunluk göstermese de uzun dalga boyundaki ışık uygulandığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir [28].

PS’nin etkili absorpsiyon spektrumu solüsyon içindeki absorpsiyon spektrumu ile aynı olmak zorunda değildir. PS’nin biyomoleküllere bağlanması ile ilişkili olarak, en üst düzey absorpsiyonu veren dalga boyu değerinde (absorption peak) birkaç nm’lik sapma olasıdır. Eğer lazer gibi tek bir dalga boyunda ışık veren ya da dalga boyu aralığının dar olduğu ışık kaynakları kullanılıyorsa, kullanılan ışığın dalga boyu ile in vivo aktivasyon

dorunun (peak) birbiriyle uyumlu olması şarttır. Bu anlamda ışığı geniş bir dalga boyu aralığında veren (broad-band sources) LED ve filtreli lambaların kullanımı avantajlıdır.

3.2.2 Işık Kaynakları

PDT’de kullanılan ışık kaynaklarını lazerler, ışık yayan diodlar (Light Emitting Diodes-LEDs) ve filtreli lambalar olmak üzere üç sınıfta incelemek mümkündür.

Lazerler (Laser-Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), ışık ışınlarını odaklanmayı kolaylaştıran az bir sapma ile tek bir renkte (monochromaticity) ve senkronize ışık dalgaları (coherent light waves) halinde verirler. Sabit bir dalga boyunda ve doğrusal ışık veren lazerler, ışığın odaklanmasını sağladığından fiber temelli uygulamalar için avantajlıdır.

Kullanılan PS’nin absorpsiyon bandına uygun dalga boyundaki ışığı bir filtre vasıtasıyla veren lamba sistemleri ise özellikle endoskopik olmayan PDT uygulamalarında tercih edilir. Lazer sistemlerine göre daha ucuzdurlar ve kullanımları daha kolaydır.

Geniş bir dalga boyu aralığında (broad-band) kullanılabilen LED’ler (Light emitting diodes) yarı iletkenlerdir. Yüksek ışık gücüne sahip olmaları da ucuz ve küçüktürler. Lazer ışık kaynaklarında ışık, düşük bir sapma ile ve odaklanarak ilerlediğinden (coherence) doğrudan retinada konsantrasyon olabilir ve gözde kalıcı hasarlar bırakabilir. Lazer olmayan ışık kaynakları (lamba sistemleri ve LED’ler) kullanırken böyle bir risk söz konusu değildir [25].

3.2.3 Fotosensitizerler

PS’nin fizikokimyasal nitelikleri, PDT’nin etkinliği konusunda belirleyicidir. İdeal bir PS, kimyasal anlamda saf olmalıdır, seçici olarak neoplastik dokuda yoğunlaşmalıdır, kısa süre içinde dokudaki en yüksek konsantrasyonuna ulaşabilmelidir, normal dokudan kısa sürede uzaklaşabilmelidir, optimal doku geçirgenliği sağlayan dalga boyunda aktive olmalıdır, 1O_2 oluşumu için yüksek kuantum verimine sahip olmalıdır ve karanlıkta toksik etki göstermemelidir [29].

Kanser tedavisinde onaylanan ilk PS, yutak, akciğer, mesane, mide ve servikal kanserlerin tedavisinde kullanılmış olan Photofrin (PF)’dir. HPD’den kısmen

saflaştırılarak elde edilmiş olan PF, bir porfirin karışımı olduğundan kimyasal anlamda kısmen karakterize edilebilmektedir, aktif bileşenlerinin belirlenmesi güçtür ve aynı özellikteki tekrarlarının sentezlenmesi konusu şüphelidir. Absorpsiyonun en yüksek olduğu 630 nm için molar absorpsiyon kat sayısının düşük olması, PF'nin yüksek konsantrasyonlarda kullanılmasını gerektirir. Bununla birlikte, 630 nm'lik dalga boyundaki ışık, doku içinde ancak birkaç mm derinliğe kadar etki edebilir. En az 4-6 hafta kadar vücuttan uzaklaşmaz, başka bir deyişle bu zaman içinde fototoksiktir. Seçici olarak tümörde konsantre olma eğilimi de düşük olan PF, bahsedilen nedenlerden dolayı PDT uygulamaları için kullanımı sınırlıdır [30].

PF'in bahsedilen dezavantajları, ikinci nesil fotosensitizerlerin sentezlenmesine neden olmuştur. İkinci ve üçüncü nesil fotosensitizerlerin hedeflenen dokuya (tümör dokusu vb) karşı seçici olması, yüksek dalga boyunda absorpsiyona sahip olması; böylelikle daha derinlere ulaşabilmesi, yüksek dalga boyunda molar absorpsiyonunun yüksek olması özellikleri ile PDT uygulamaları için kullanışlıdır [92].

Sentetik, porfirin yapıda boyalar olan, ticari anlamda pek çok alanda kullanılan Pc'lerin, ikinci nesil fotosensitizerler olarak PDT'de kullanılmak üzere geliştirilmesi oldukça yenidir.

Pc'lerde benzen halkaları ile konjuge haldeki pirol grupları, aza nitrojenlerle birbirine bağlanmıştır. Bu kimyasal yapı, absorpsiyon spektrumunun daha uzun dalga boylarına kaymasına (genellikle 680 nm civarı) neden olur. Bu nedenle Pc'leri uyarmak için dokuda derinlere nüfuz edebilen uzun dalga boyları kullanılır.

Pc'lere, uzun dalga boylarında (660–700 nm) yüksek molar absorpsiyon katsayısına ($>10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) sahiptirler, kararlıdır, karanlıkta toksik özellik göstermezler ve tümör dokusunda seçici olarak birikirler [33].

Potansiyel bir fotosensitizerin üçlü fazdaki ömrü uzun olmalıdır. Bu koşul Pc'lerde, Zn ya da Al gibi bir diamagnetik atomun Pc makromolekülüne dahil edilmesiyle sağlanır. Metalsiz bileşikler ve paramagnetik Pc'ler yapılarına katılan pek çok metalle oldukça kararlı yapılar meydana getirebilirler. Katılan bir merkezi metal iyonu ayrıca Pc'nin fotofiziksel özelliklerini de değiştirir. Metal içermeyen Pc'ler ile Cu, Co ve Fe gibi

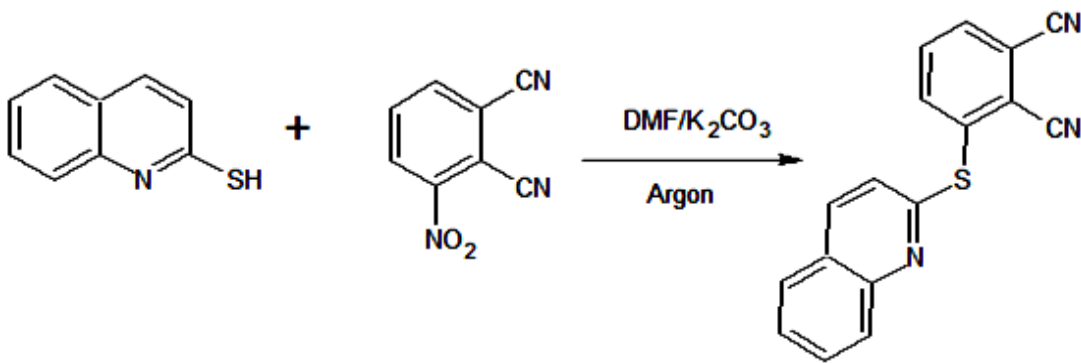
paramagnetik metaller içeren Pc'lerin triplet haldeki ömürleri çok kısadır ve düşük düzeyde fototoksisite oluştururlar.

Pc'ler genellikle hidrofobik yapıdadırlar ancak suda çözünebilenleri de sentezlenmiştir. Suda çözünebilen ftalosiyanimler Pc halkasına sülfonik asit, karboksilik asit ve amino gruplarının süstitüe edilmesi mümkün olabilir.

DENEYSEL KISIM

4.1 3-(2-merkaptokinolin)-ftalonitril Sentezi (1)

3-Nitroftalonitril (1.1 g, 6.30 mmol) argon gazı altında DMF ile çözülerek üzerine 2-merkaptokinolin (1 g, 6.30 mmol) eklendi. Daha sonra oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı ve üzerine susuz potasyum karbonat (2.17 g, 15.80 mmol) parçaları öğütülüp toz haline getirilerek eklendi. Reaksiyon argon gazı altında, oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonucu elde edilen karışım 200 ml buzlu su içerisinde çöktürüldü, süzüldü. Süzüntü bol su ile yıkanarak potasyum karbonatlar uzaklaştırıldı ve en son metanolde yıkandı. Kurutulan ürün etanol-metanol karışımından kristallendirilerek vakumda kurutuldu. Beyaz renkli saf ürün elde edildi. Kapalı formülü $C_{17}H_9N_3S$ olan bileşiğin **(1)** E.N. 209 °C olup erişilebilen verim %95 dir.

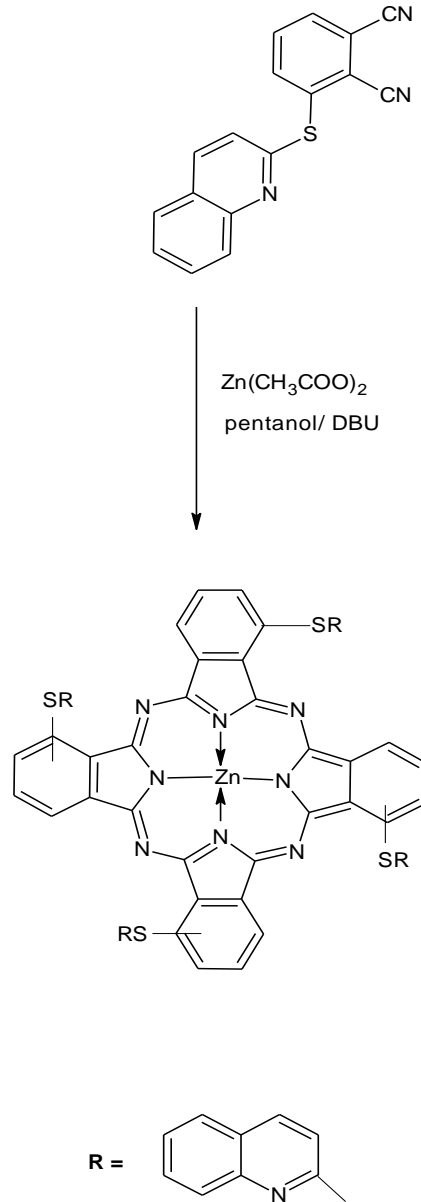


Şekil 4.1 3-(2-merkaptokinolin)-ftalonitril sentezi

4.2 3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano Çinko(II) Sentezi (2)

1 no' lu bileşik (0.25 g, 0.83 mmol), susuz çinko asetat (0.18 g, 0.57 mmol) ve 1.8-diazobisiklo (DBU) (0.18 ml, 0.12 mmol) 2 ml kuru pentanol reaksiyon tüpü içinde

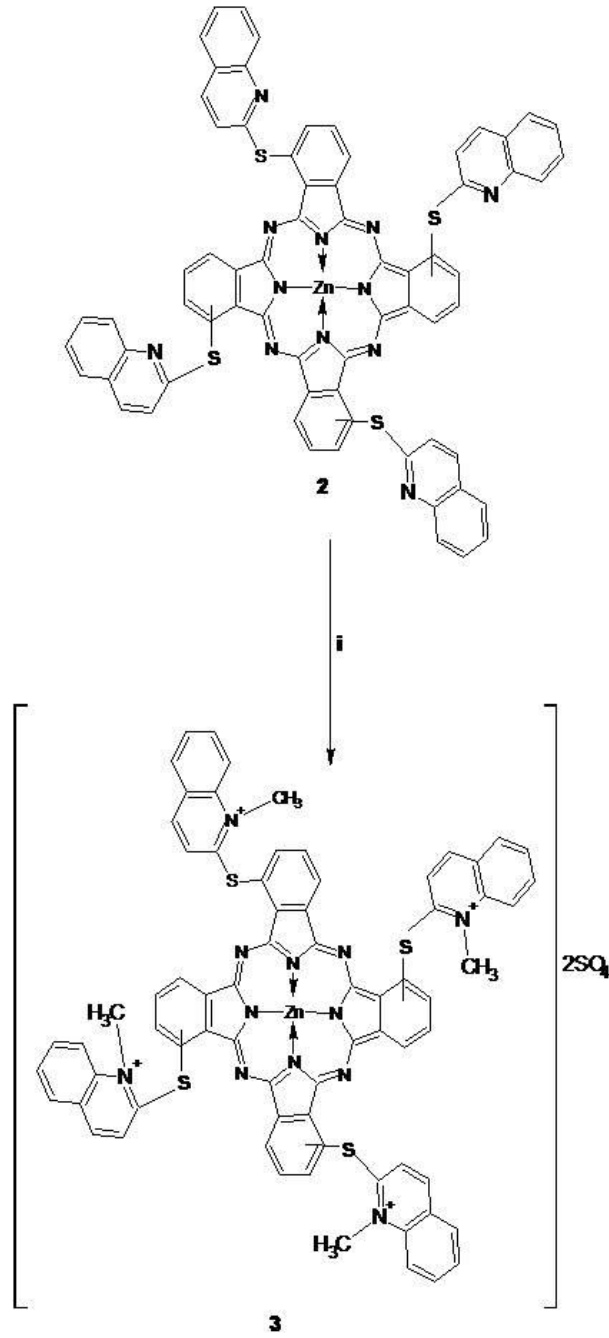
argon atmosferi altında 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil karışım 200 ml n-hekzana damlatılarak çöktürüldü. Çökeltmiş ham ürün, sıcak hekzan, etanol ve metanol ile yıkanarak süzüldü. Son olarak yeşil renkli ham ürün silika jel kullanarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır. Yürütücü çözücü olarak sırasıyla CHCl_3 ve CHCl_3 -THF (10/1) karışımı kullanıldı. Kapalı formülü $\text{C}_{68}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Zn}$ olan bileşiğin (**1**) E.N. 300°C üzerinde olup erişilebilen verim % 41 dir.



Şekil 4.2 3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyanato çinko(II) sentezi

4.3 Kuaternize (3)-tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano Çinko(II) Sentezi (3)

2 bileşiği (25 mg, 0.02 mmol) taze distillenmiş DMF içerisinde aşırı miktarda dimetil sülfat (0.1 ml) ile 120 °C de 10 saat boyunca argon atmosferi altında karıştırıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutulan ürün sıcak asetona oktrld ve süzüldü. Katı yeşil ürün ardarda aseton, etanol, etilasetat, DCM, THF, kloroform, n-hekzan ve dietil eter ile yıkandı. Sonuç olarak elde edilen hidroscopik ürün fosfor pentooksit üzerinden kurutuldu. Kapalı formülü $C_{72}H_{48}N_{12}O_8S_6Zn$ olan bileşiğin E.N. 300 °C üzerinde olup erişilebilen verim %72 dir.

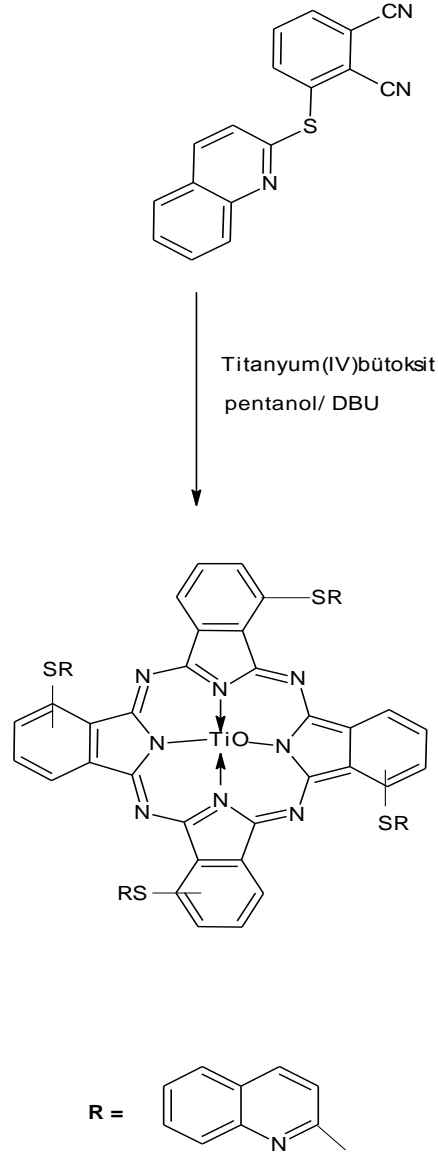


Şekil 4.3 Kuarternize (3)-tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyonato çinko(II) sentezi

4.4 3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyonato okso-titanyum(IV) Sentezi (4)

1 no'lu bileşik (0.25 g, 0.83 mmol), susuz titanyum bütoksit (0.3 ml, 0.83 mmol) ve 1.8-daizobisiklo (DBU) (0.18 ml, 0.12 mmol) 2 ml kuru pentanol reaksiyon tüpü içinde argon atmosferi altında 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil karışım 200 ml n-hekzana damlatılarak çöktürüldü. Çökelmiş ham ürün, sıcak hekzan, etanol ve metanol ile yıkanarak süzüldü. Son olarak yeşil renkli

ham ürün silika jel kullanarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır. Yürütücü çözücü olarak sırasıyla CHCl_3 ve CHCl_3 -THF (10/1) karışımı kullanıldı. Kapalı formülü $\text{C}_{68}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{TiOS}_4$ olan bileşiğin E.N. 300°C üzerinde olup erişilebilen verim % 21dir.

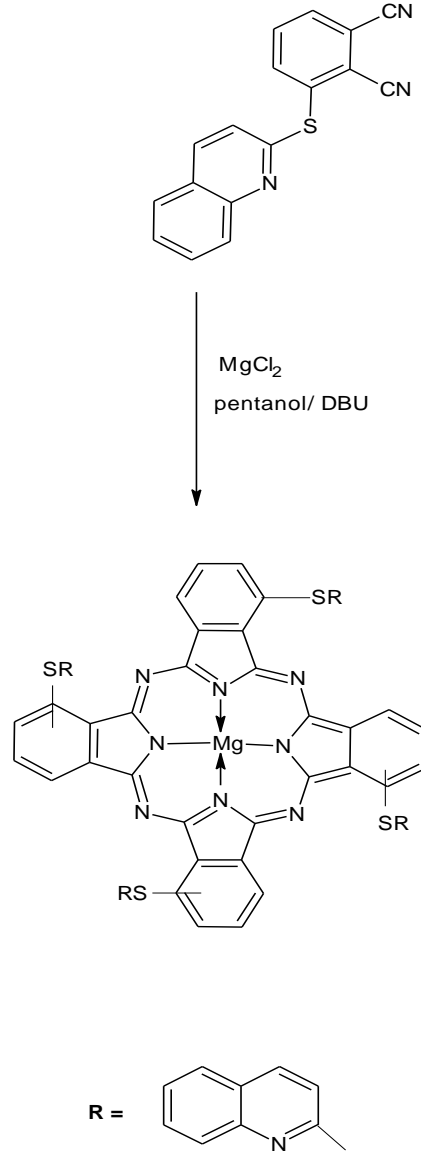


Şekil 4.4 3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyanoato okso-titanyum(IV) sentezi

4.5 3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyanoato Magnezyum(II) Sentezi (5)

1 no'lu bileşik (0.25 g, 0.83 mmol), susuz magnezyum klorür (0.83 mmol) ve 1.8-daizobisiklo (DBU) (0.18 ml, 0.12 mmol) 2 ml kuru pentanol reaksiyon tüpü içinde argon atmosferi altında 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil karışım 200 ml n-hekzana damlatılarak çöktürüldü. Çökelmiş ham ürün, sıcak hekzan, etanol ve metanol ile yıkanarak süzüldü. Son olarak yeşil renkli

ham ürün silika jel kullanarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır. Yürütücü çözücü olarak sırasıyla CHCl_3 ve CHCl_3 -THF (10/1) karışımı kullanıldı. Kapalı formülü $\text{C}_{68}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{MgS}_4$ olan bileşiğin E.N. 300°C üzerinde olup erişilebilen verim %24dür.



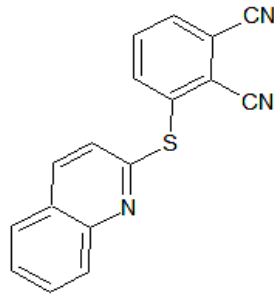
Şekil 4.5 3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano magnezyum(II) sentezi

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

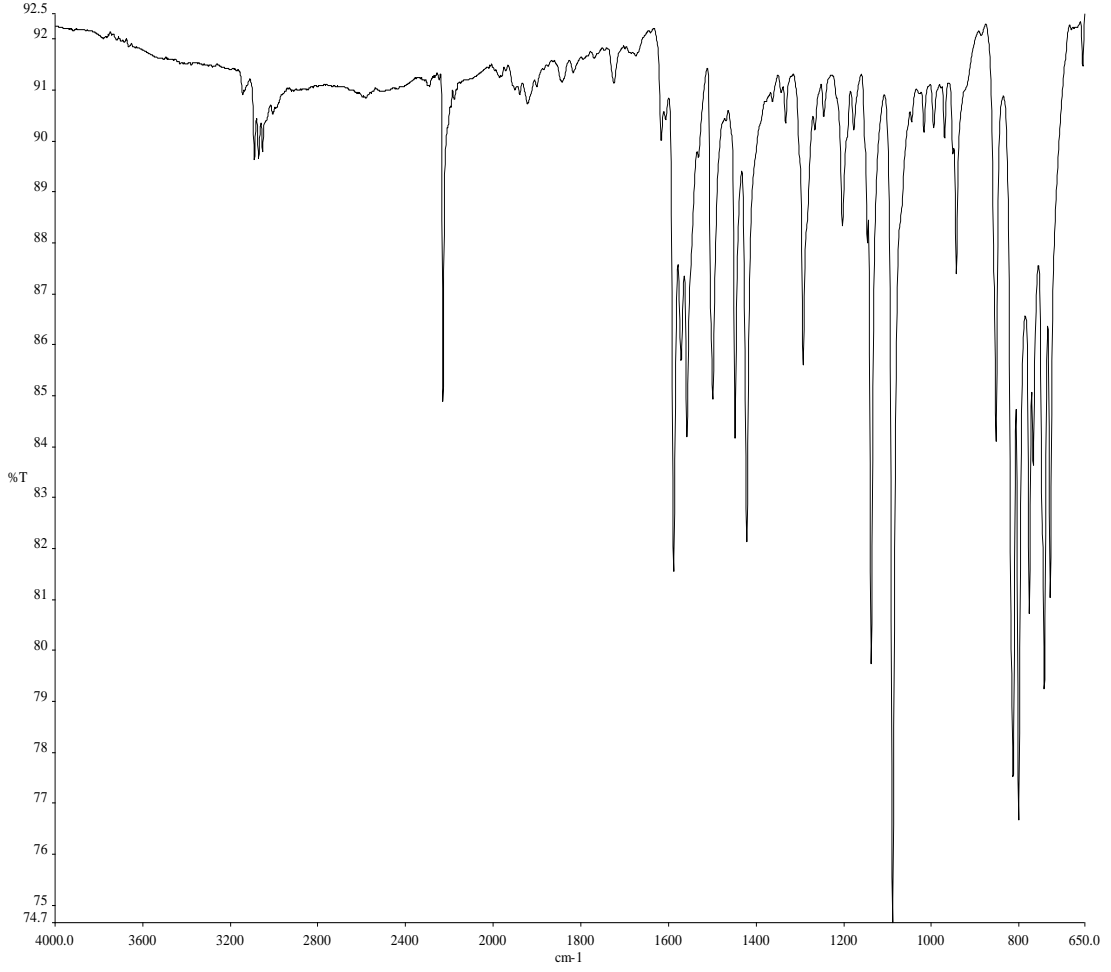
Bu çalışmada 2-merkaptokinolin ve 3-nitroftalonitril bazik ortamda DMF içinde reaksiyona sokularak 3-(2-merkaptokinolin)-ftalonitril (**1**) bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiğin yapısı kütle spektrometresi, FT-IR spektrofotometresi, ¹H NMR ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatılmıştır.

5.1.1 3-(2-merkaptokinolin)-ftalonitril Sentezi (1)



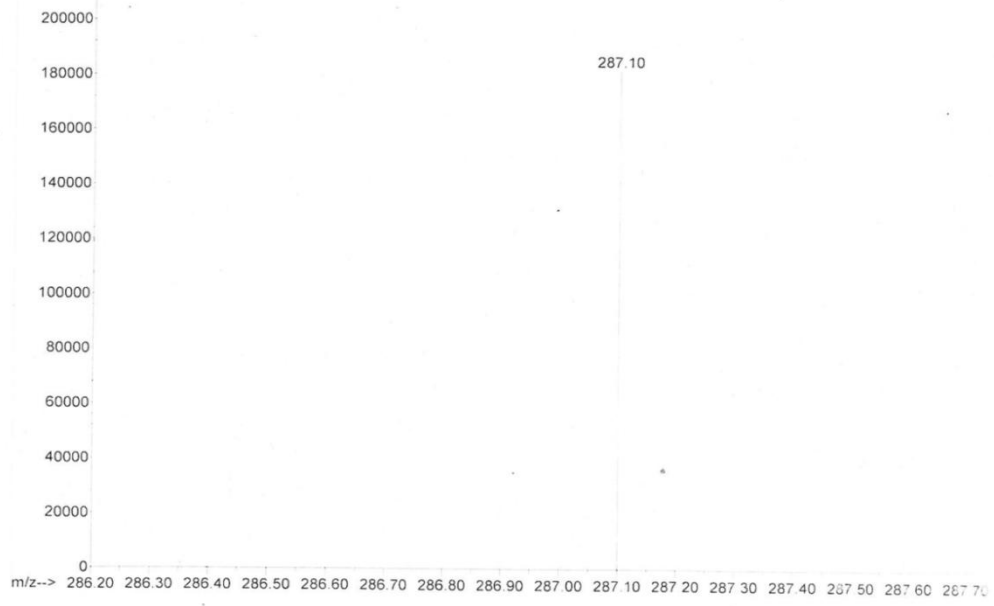
Şekil 5.1 3-(2-merkaptokinolin)-ftalonitril sentezi

1 bileşiğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ¹H NMR ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



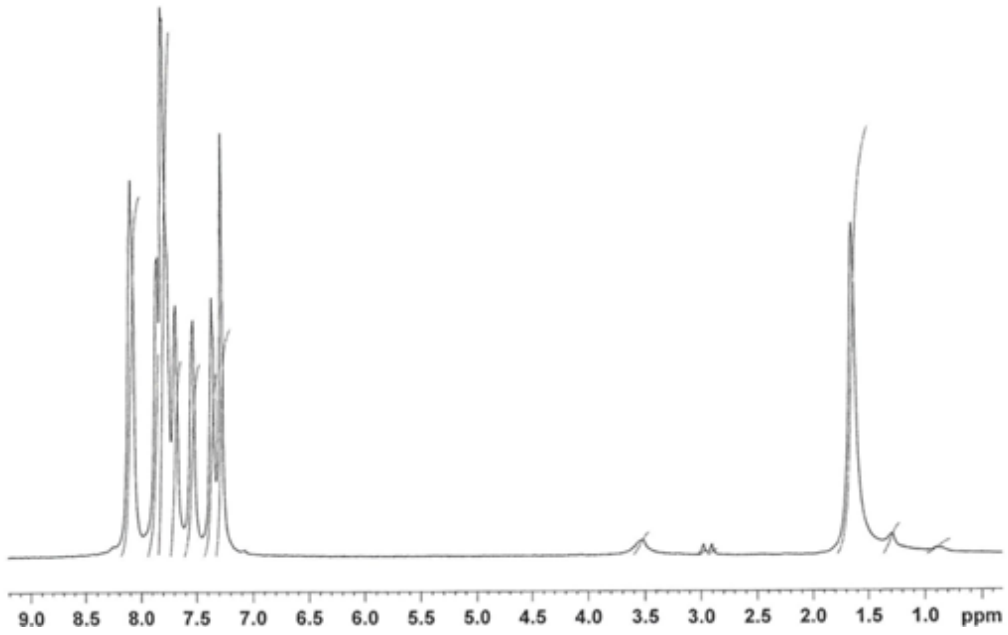
Şekil 5.2 1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR Spektrumu : $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ KBr Tablet : 3087, 3062, 3047 (Ar-CH gerilmesi); 2229 (C≡N gerilmesi); 1587 (C=C gerilmesi), 1557 (C=N), 1498, 1421, 1292, 1137 (C-S-C) piklerinin bulunması, S-H gerilmesine ve NO₂ gerilmesine ait piklerin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumludur.



Şekil 5.3 1 Bileşiğinin kütle spektrumu

KÜTLE Spektrumu : 287.1'de [M⁺] molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 5.4 1 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR Spektrumu : (500MHz)(ppm),CDCl₃: Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda 7.2 ile 8.3 ppm arasında aromatik protona ait NMR pikleri görülmektedir. Elde edilen bu

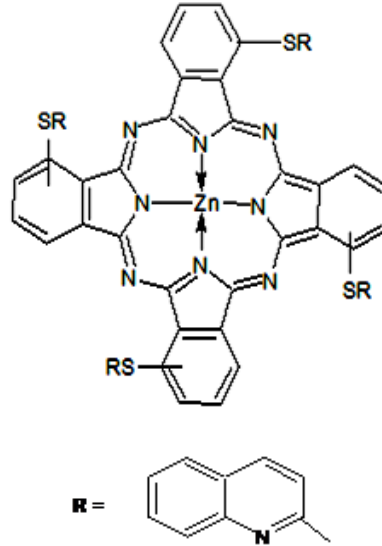
bulgular 3-nitroftalonitrilin 2-merkaptokinolin bileşiği ile süstitüe olduğunu göstermektedir.

Bu bileşik (1) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur.

Çizelge 5.1 Bileşik 1 için elementel analiz sonuçları

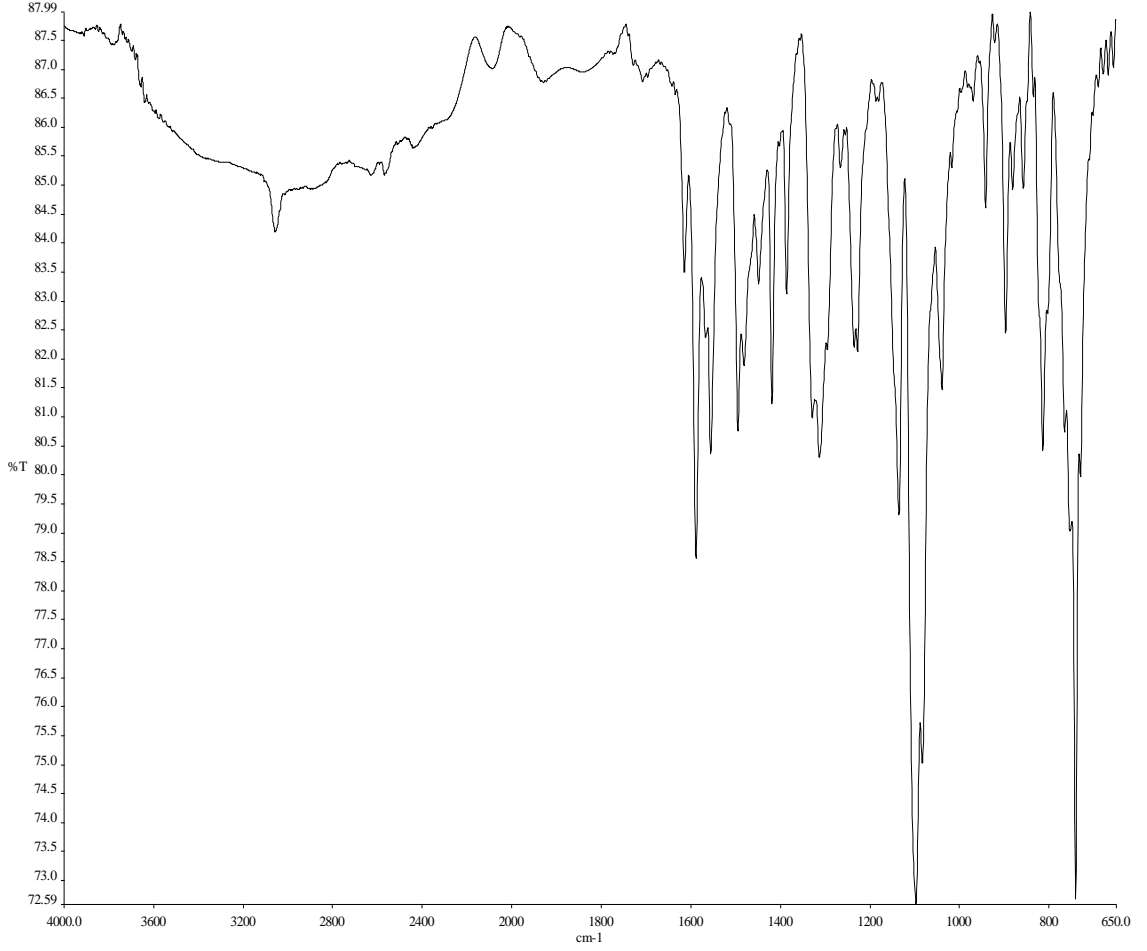
Element	%C	%H	%N	%S
Bulunan	71,10	3,18	14,67	11,22
Hesaplanan	71,06	3,16	14,62	11,16

5.1.2 3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano Çinko(II) Sentezi (2)



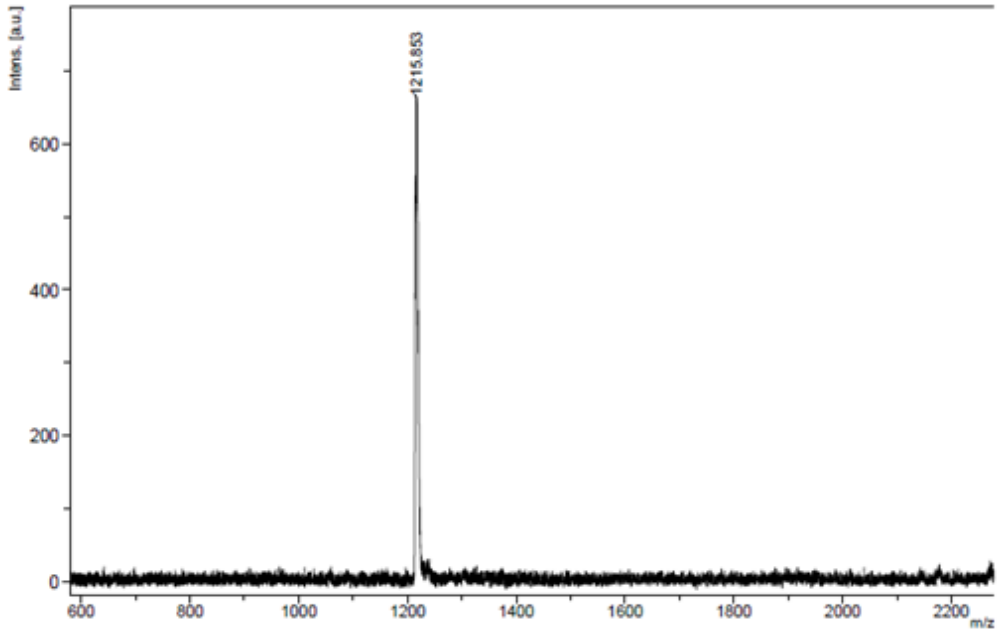
Şekil 5.5 3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano çinko(II) sentezi

2 bileşiğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ¹H-NMR, UV-Vis Spektrokopisi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



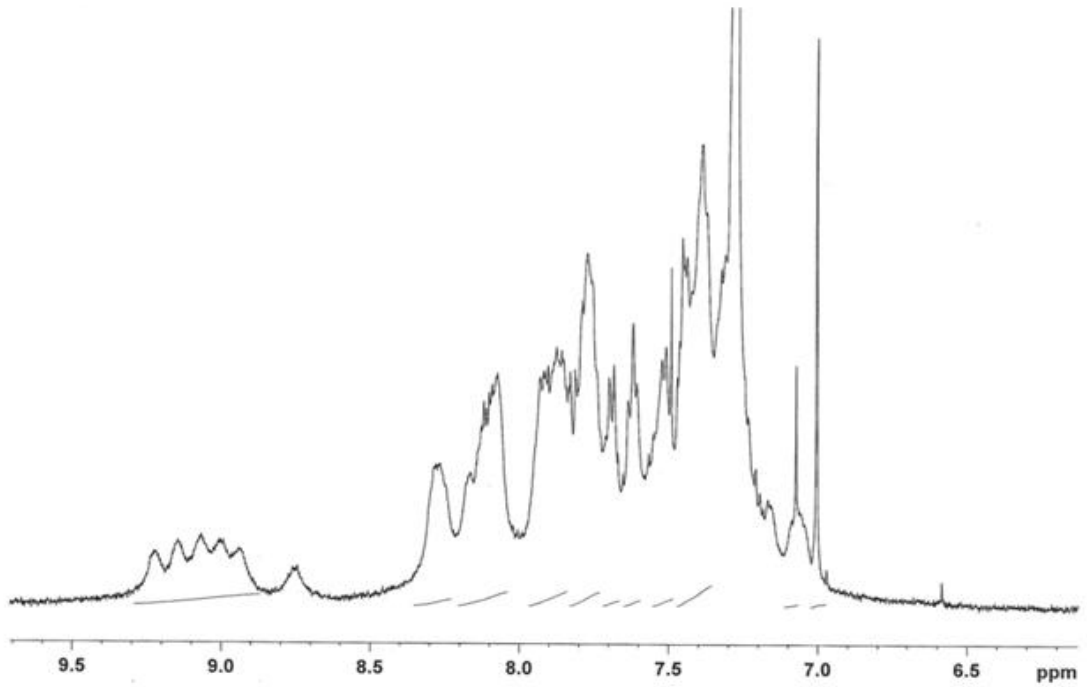
Şekil 5.6 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR Spektrumu : $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ KBr tablet: 3057 (Ar-CH gerilmesi); 1588 (C=C), 1554 (C=N) gerilmesi); 1485, 1421, 1369, 1134 (C-S-C) ait piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur. Ayrıca $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.7 2 Bileşiğinin kütle spektrumu

KÜTLE Spektrumu : 1215.83'de $[M+H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 5.8 2 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

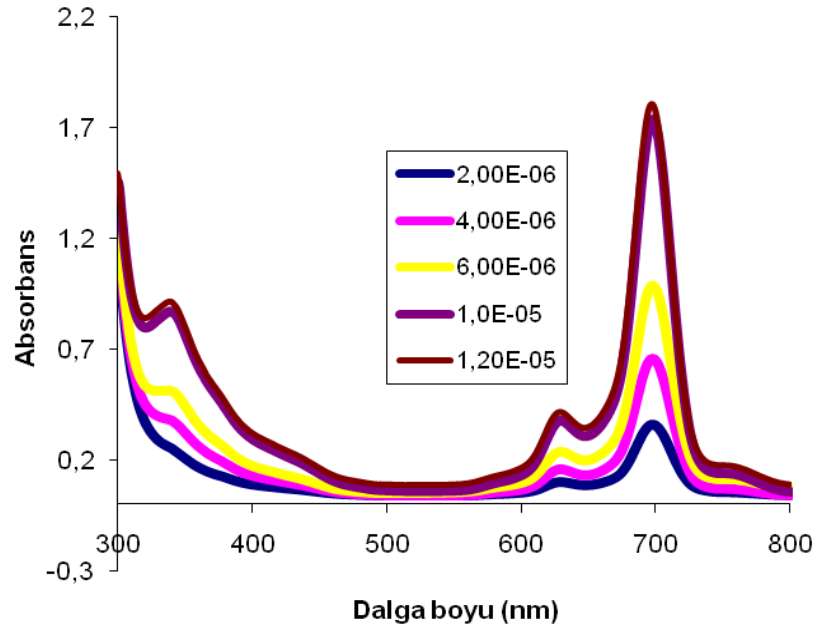
¹H-NMR Spektrumu (500MHz)(ppm),CDCl₃ : 2 bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumuda 7.01-9.3 ppm arasındaki pikler aromatik protonlara işaret etmektedir. Bu bileşiğe ait

kimyasal kayma değerleri ise **1** no'lu bileşiğin spektrumuna benzer şekilde fakat yayvan olarak tespit edilmiştir.

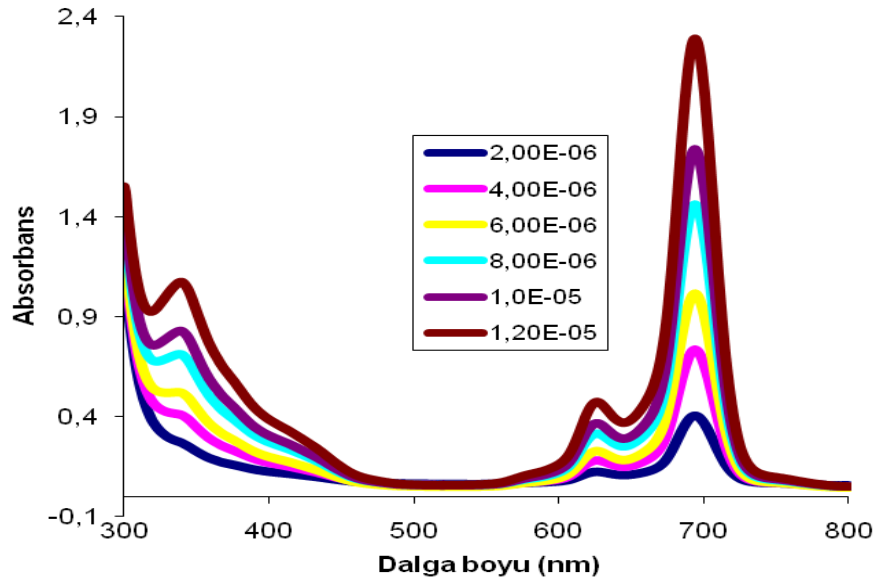
Bu bileşik (**2**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur.

Çizelge 5.2 **2** No'lu bileşiğin elementel analiz sonuçları

Element	%C	%H	%N	%S
Beklenen	66.79	3.12	13.72	10.83
Hesaplanan	67.23	2.99	13.84	10.56



şekil 5.9 **2** Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumunu



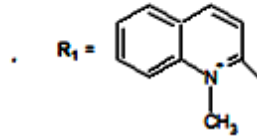
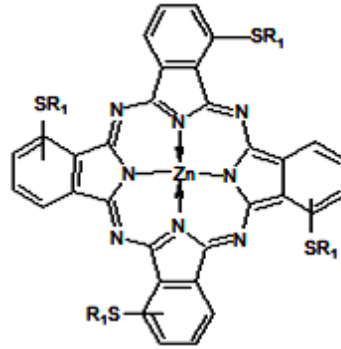
Şekil 5.10 2 Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki DMF içerisindeki UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu : λ_{max}/nm : 2 Bileşiği için DMSO ve DMF içerisinde hazırlanan çözeltilisinin UV-Vis spektrumunda 2.10^{-6} ile $1,2.10^{-6}$ arasında (Spektrum 6.29) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Çizelge 5.3'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 697-626 nm arasında, Soret bandları ise 339 nm civarında gözlenmiştir.

Çizelge 5.3 2 Bileşiğine ait DMSO ve DMF içindeki absorbans ve molar ekstinksiyon katsayıları

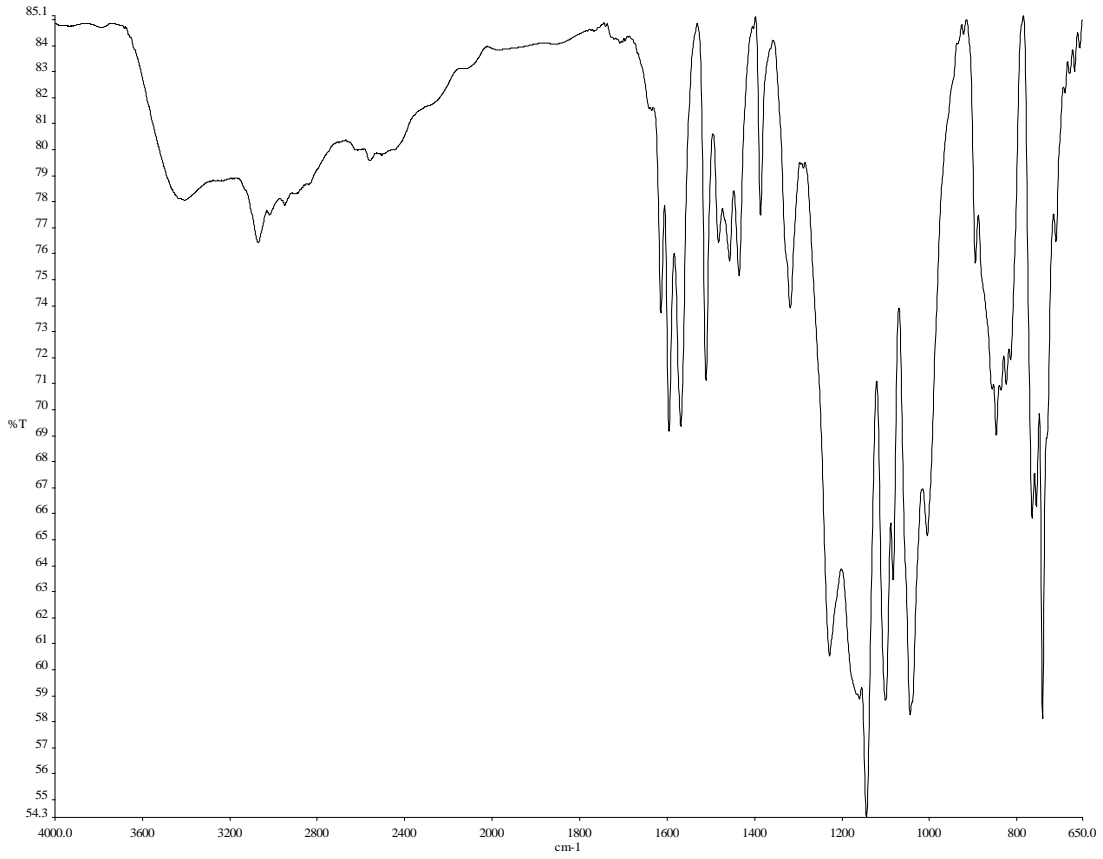
Çözücü	B bandı (nm)	log ϵ	Q bandı (nm)	log ϵ	Q'bandı (nm)	log ϵ
DMSO	339	4.92	697	5.22	629	4.57
DMF	339	4.94	694	5.26	626	4.59

5.1.3 Kuarternize (3)-tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyonato Çinko(II) Sentezi (3)



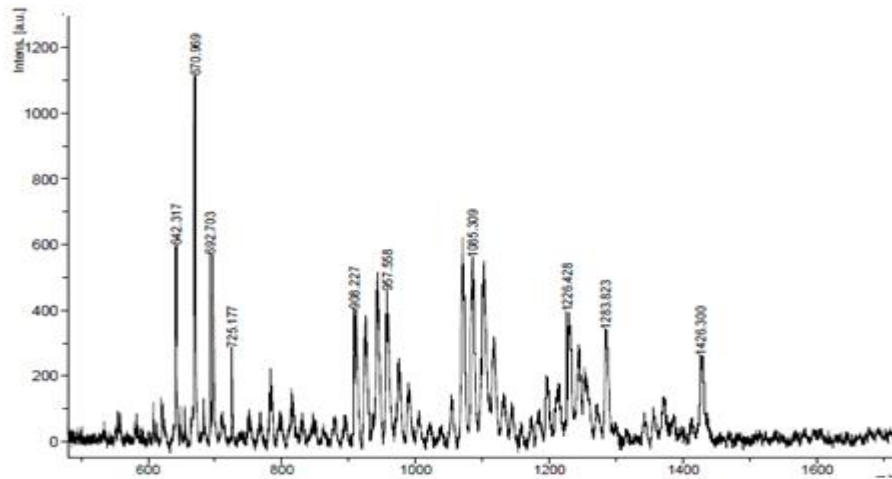
Şekil 5.11 Kuarternize (3)-tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyonato çinko(II) sentezi

3 Bileşiğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ¹H-NMR, UV-Vis Spektroskopisi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



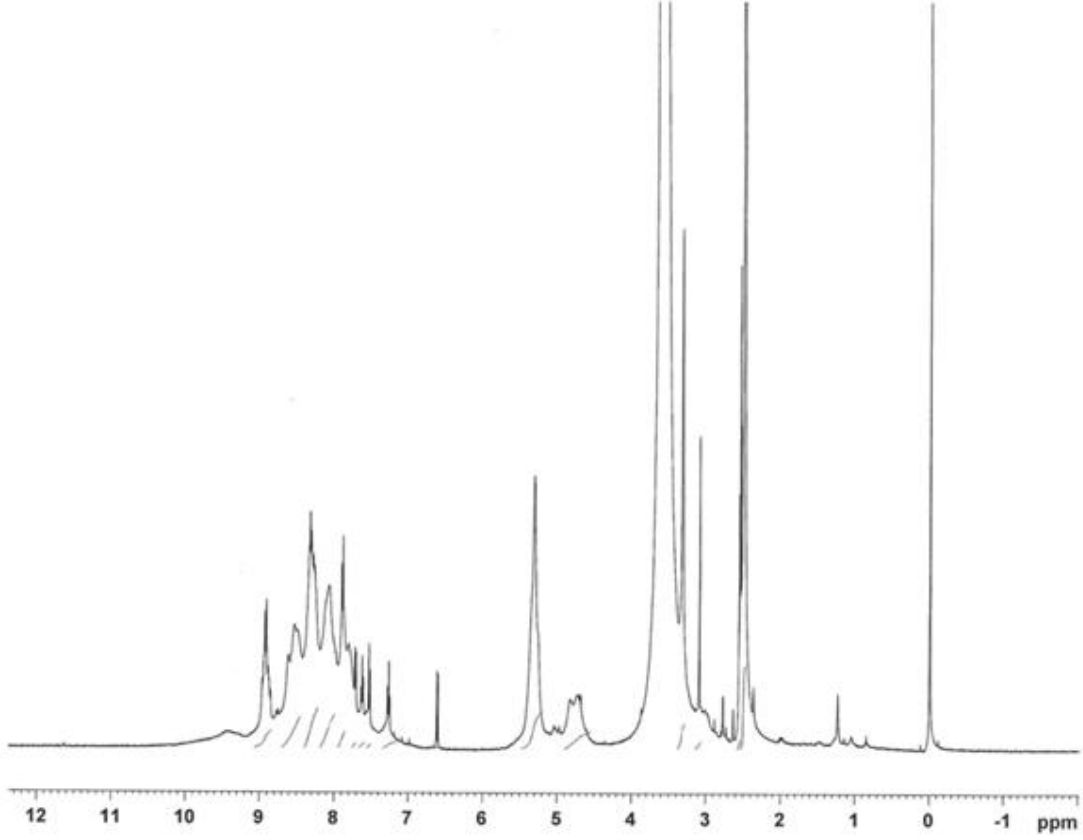
Şekil 5.12 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu : $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ KBr tablet: 3068 (Ar-CH gerilmesi); 2950 (C-H), 1595 (C=C), 1568 (C=N) gerilmesi); 1228 (S=O), 1141 (C-S-C), 742 (S-O) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur.



Şekil 5.13 3 Bileşiğinin kütle spektrumu

KÜTLE Spektrumu : 1426.03'de $[\text{M}-3\text{CH}_3+4\text{H}]^+$ iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



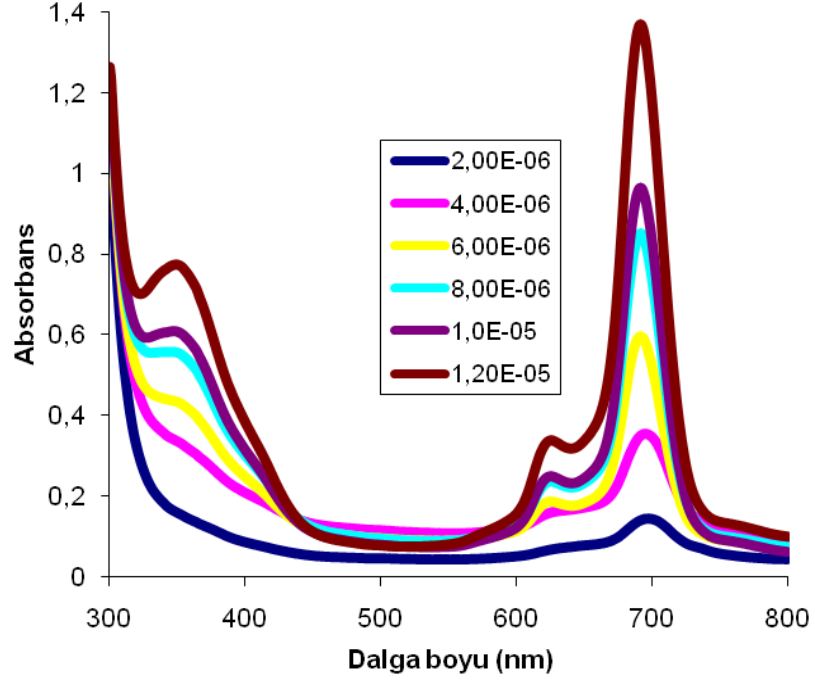
Şekil 5.14 **3** Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

3 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, 3.7 pmm de metil protonlarına ait tekli bir pik, 7.3-9.6 pmm de aromatik protonlara ait çoklu pikler görülmektedir. Elde edilen bulgular **3** bileşiği için oluştuğunu göstermektedir.

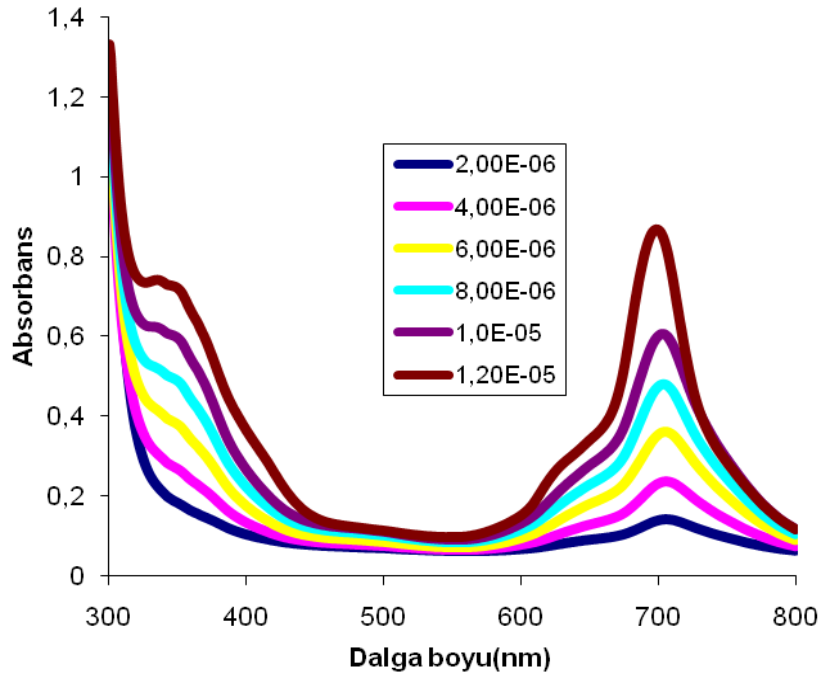
Bu bileşik (**3**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur.

Çizelge 5.4 **3** Bileşiğinin elementel analiz sonuçları

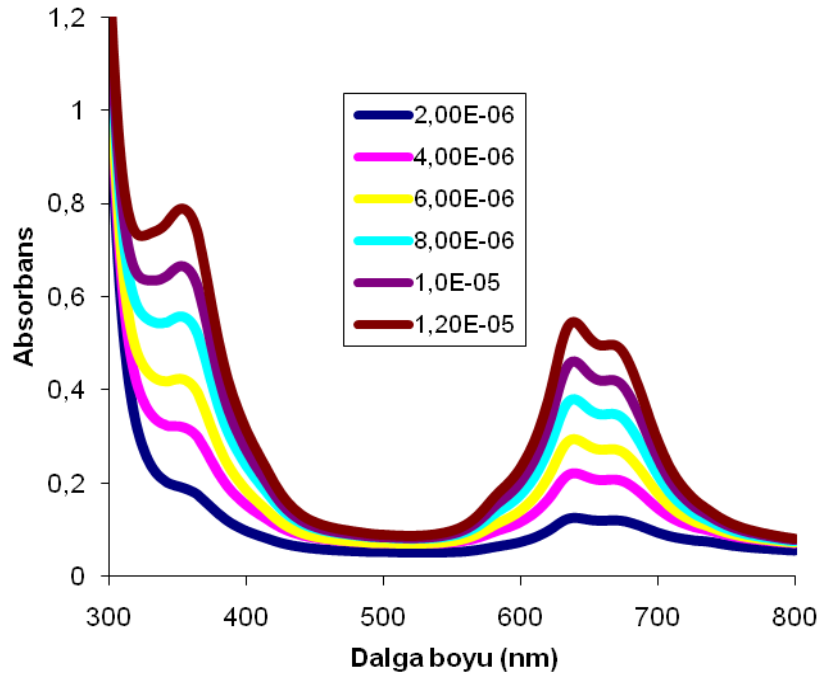
Element	%C	%H	%N	%S
Deneysel	56,39	3,81	10,30	12,73
Hesaplanan(+5H ₂ O)	55,54	3,75	10,79	12,36



Şekil 5.15 3 Bileşiğinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spekturumu

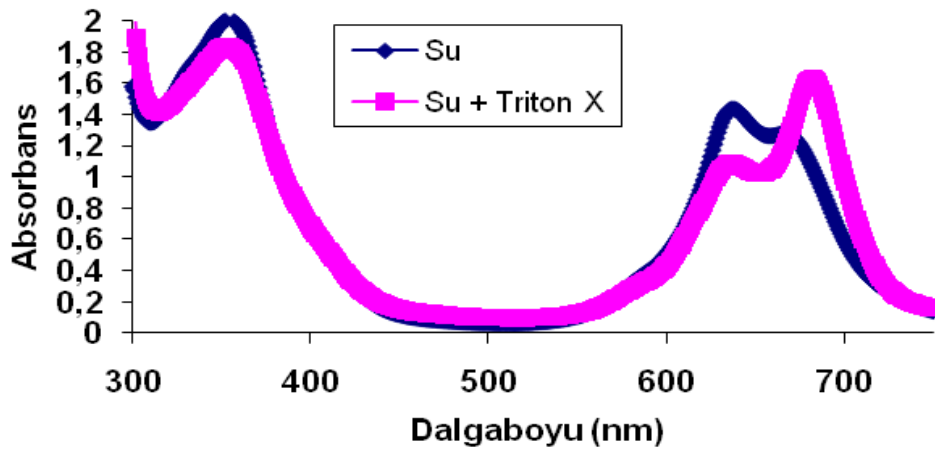


Şekil 5.16 3 Bileşiğinin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spekturumu



Şekil 5.17 **3** Bileşiğinin H₂O içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumu
UV-Vis Spektrumu λ_{max}/nm : **3** Bileşiği için DMSO,DMF ve H₂O içerisinde 2.10^{-6} , 4.10^{-6} , 6.10^{-6} , 8.10^{-6} ve 12.10^{-6} konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Çizelge 5.5'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 699-626 nm arasında, Soret bandları ise 346 nm civarında gözlenmiştir.

3



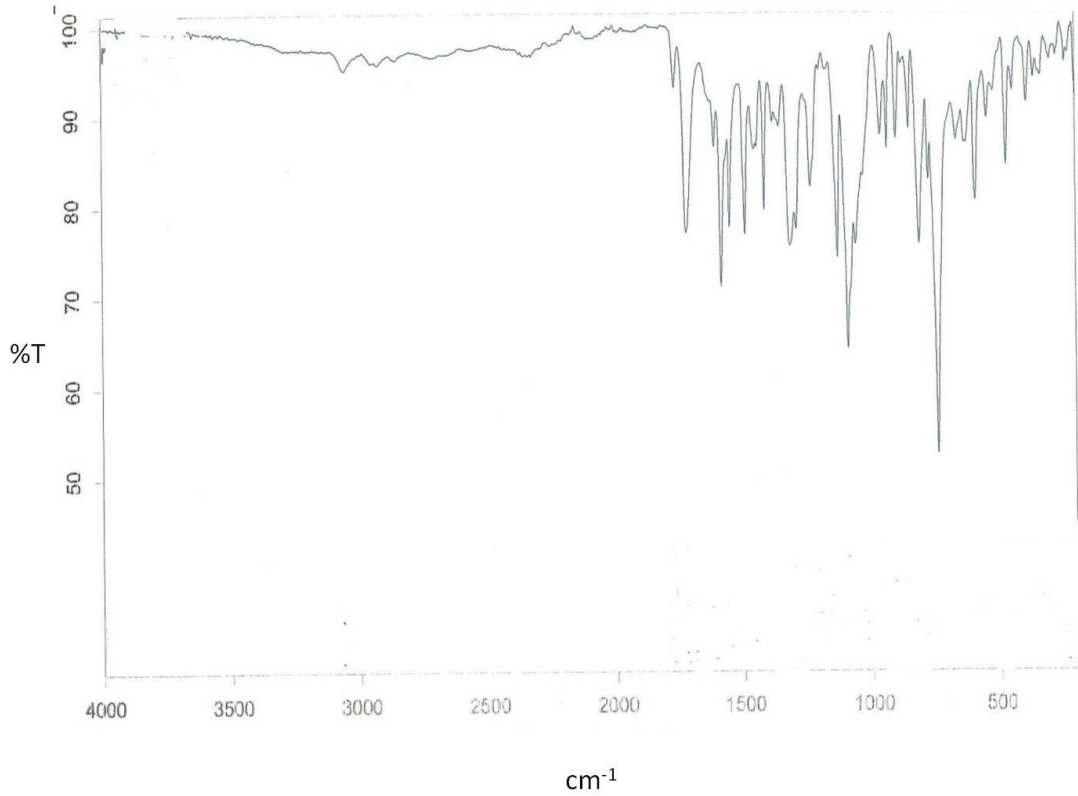
Şekil 5.18 **3** Bileşiğinin su ve su+triton x içerisindeki UV-Vis spektrumları

Çizelge 5.5 **3** Bileşiğine ait DMSO, DMF ve H₂O içindeki absorbans ve molar ekstinksiyon katsayıları

Çözücü	B bandı (nm)	log ε	Q bandı (nm)	log ε	Q'bandı (nm)	log ε
DMSO	346	4.81	698	5.02	626	4.44
DMF	-	-	699	4.81	-	-
H ₂ O	352	4.83	667	4.63	639	4.67

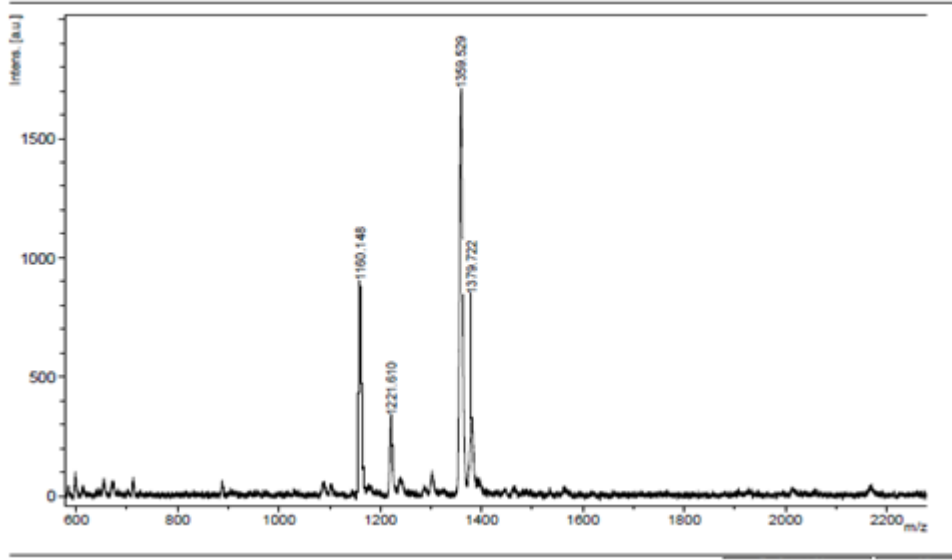
5.1.4 3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyanoato okso-titanyum(IV) Sentezi (4)

4 Bileşiğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ¹H NMR ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



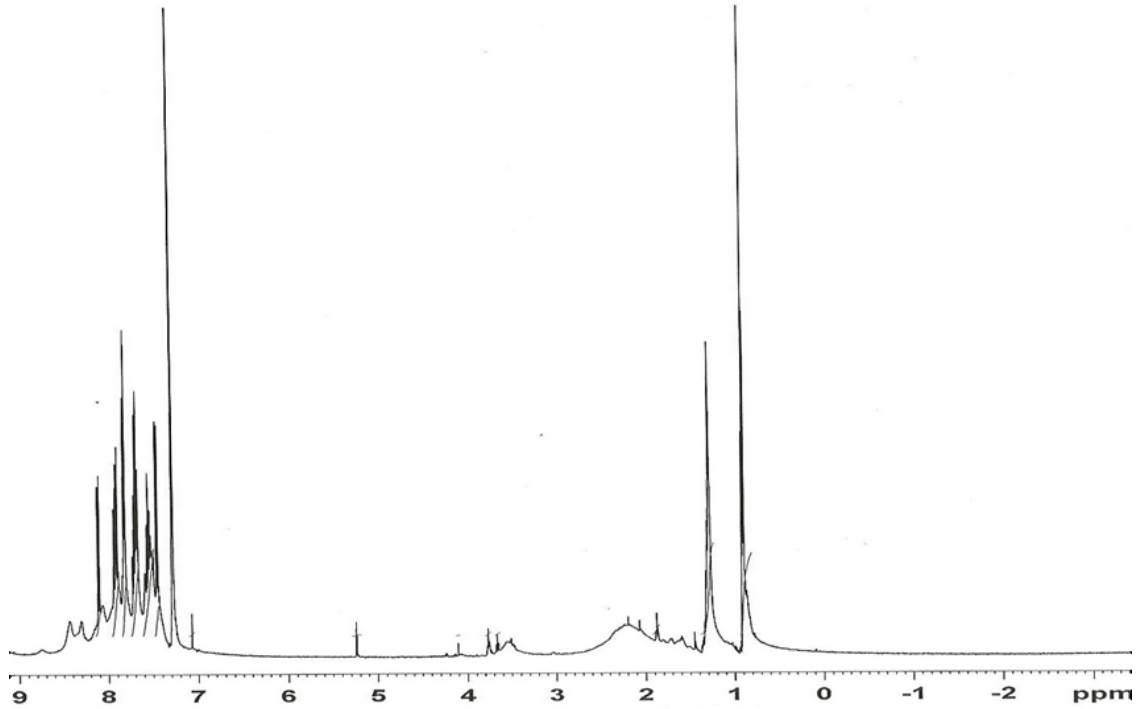
Şekil 5.19 **4** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR Spektrumu : $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ KBr Tablet : 3057 (Ar-CH gerilmeleri); 1567 (C=C gerilmesi) ; 1502, 1461, 1386, 1145 (C-S-C gerilmeleri); 969 (Ti=O gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur.



Şekil 5.20 **4** Bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle Spektrumu : 1359.5 M+DHB molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



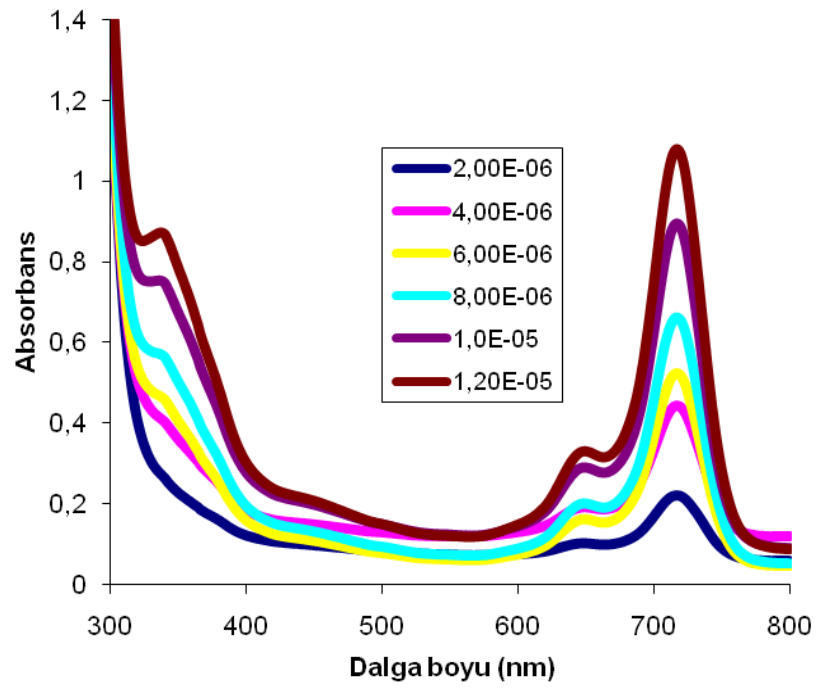
Şekil 5.21 **4** Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR Spektrumu (500MHz)(ppm),CDCl₃ : **4** bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumuda 7.2-8.3 ppm arasındaki pikler aromatik protona işaret etmektedir.

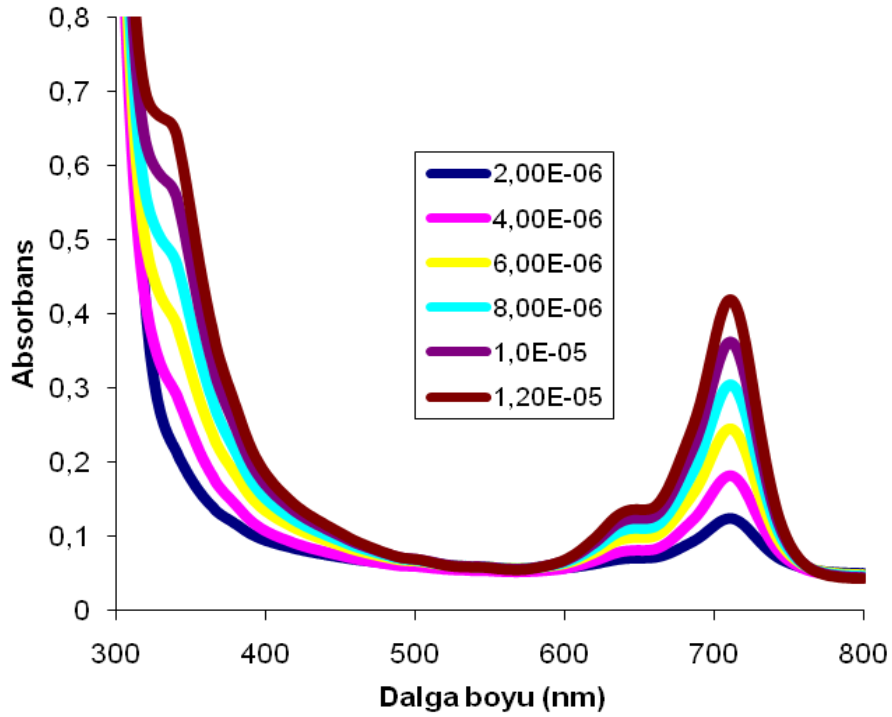
Bu bileşik (4) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur.

Çizelge 5.6 Bileşik 4 için elementel analiz sonuçları

Element	%C	%H	%N	%S
Beklenen	68,26	3,16	14,01	11,32
Hesaplanan	67,32	2,99	13,85	10,54



Şekil 5.22 4 Bileşiğinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spekturumu



Şekil 5.23 4 Bileşiğinin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumu

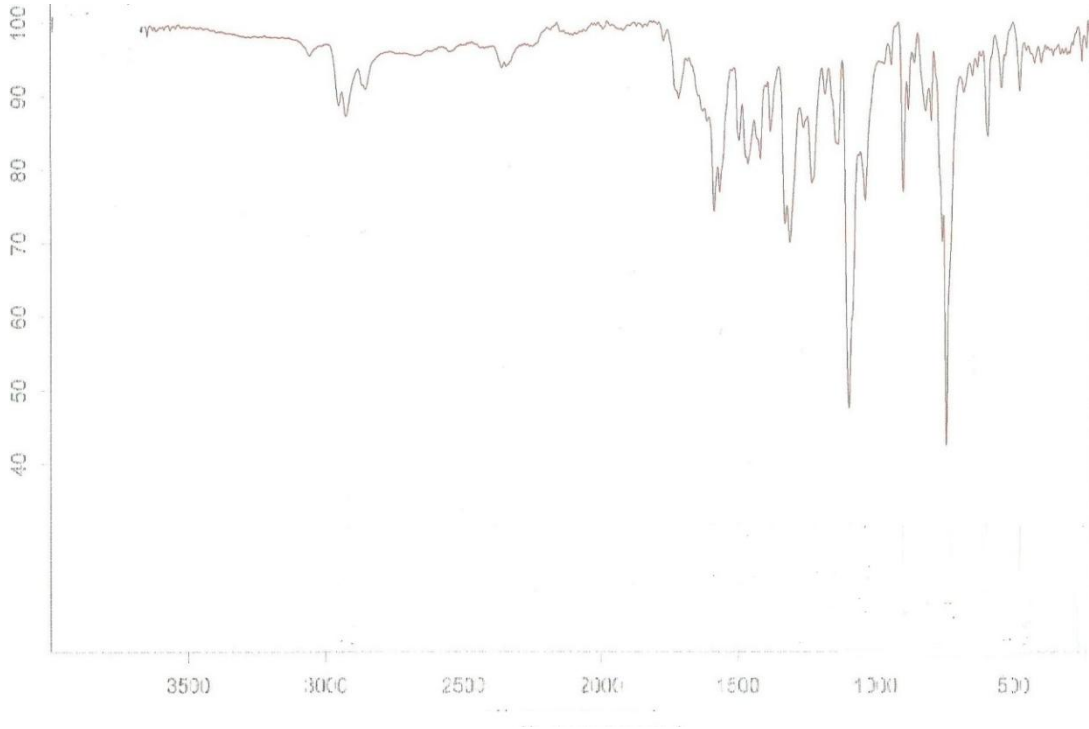
UV-Vis Spektrumu (λ_{max}/nm) : 4 Bileşiği için DMSO ve DMF içerisinde 2.10^{-6} , 4.10^{-6} , 6.10^{-6} , 8.10^{-6} ve 12.10^{-6} konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Çizelge 5.7’de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 717 nm arasında, Soret bandları ise 336 nm civarında gözlenmiştir.

Çizelge 5.7 4 Bileşiğine ait DMSO ve DMF içindeki absorbans ve molar ekstinksiyon katsayıları

Çözücü	B bandı (nm)	$\log \epsilon$	Q bandı (nm)	$\log \epsilon$	Q’bandı (nm)	$\log \epsilon$
DMSO	336	4.87	717	4.95	649	4.46
DMF	-	-	711	4.57	-	-

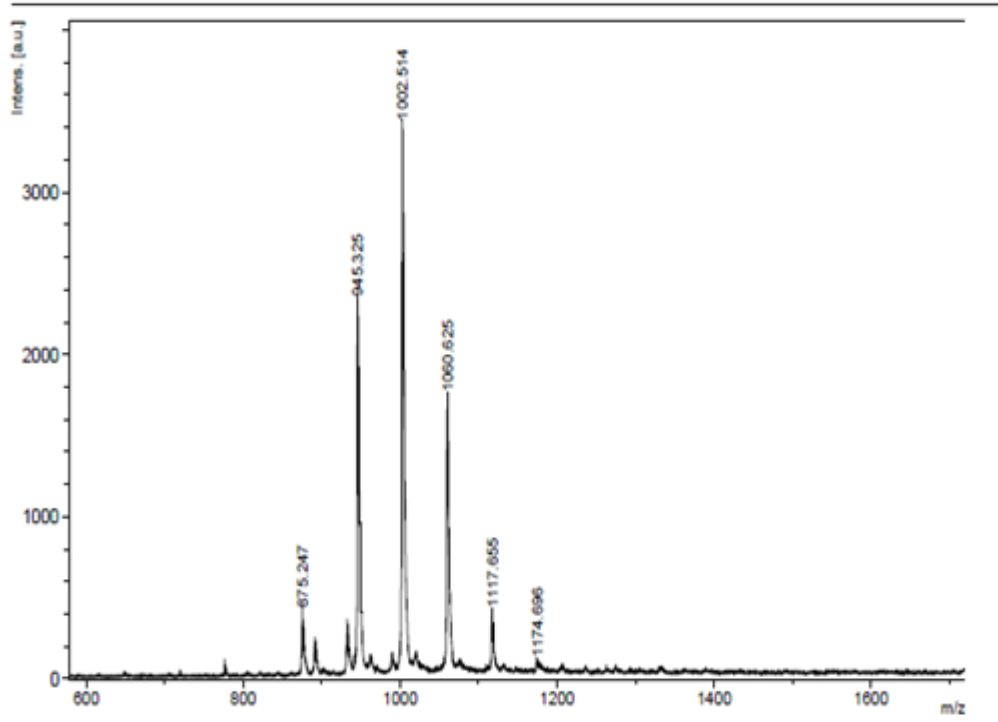
5.1.5 3-Tetra(2-merkaptokinolin)ftalosiyano Magnezyum(II) Sentezi

5 bileşiğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, 1H NMR ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



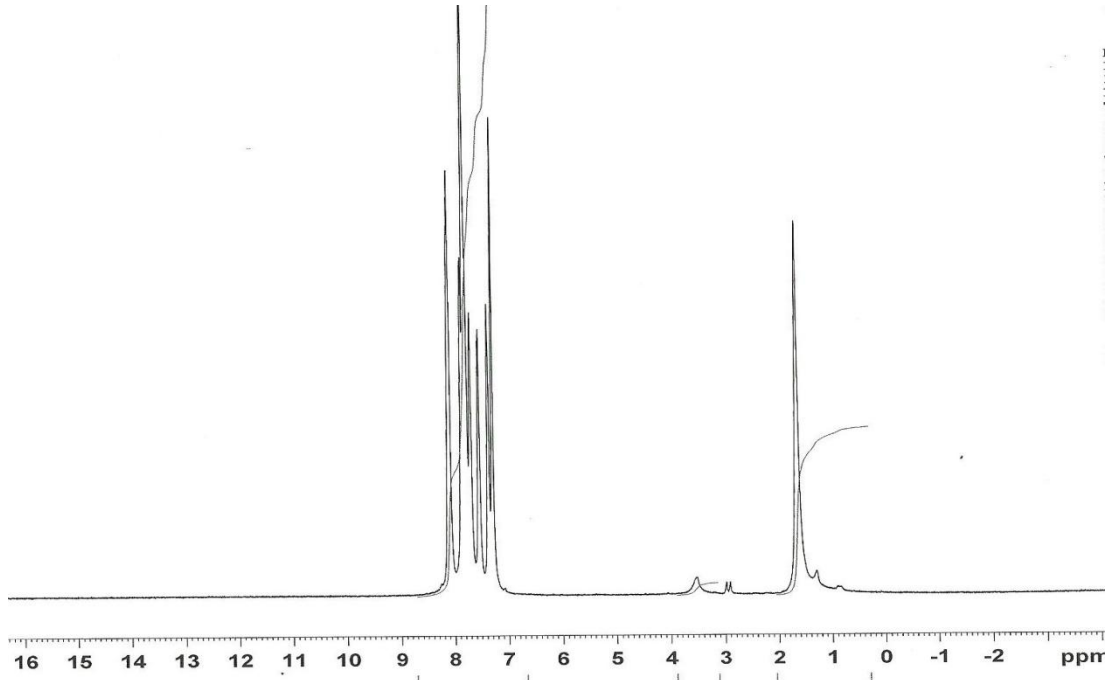
Şekil 5.24 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ KBr Tablet : 3083 (Ar-CH gerilmeleri); 1595 (C=C); 1567 (C=N) gerilmesi); 1435,1312,1123 (C-S-C) ait piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur. Ayrıca $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.25 5 Bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle Spektrumu : 1174.696 M+H moleküler iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

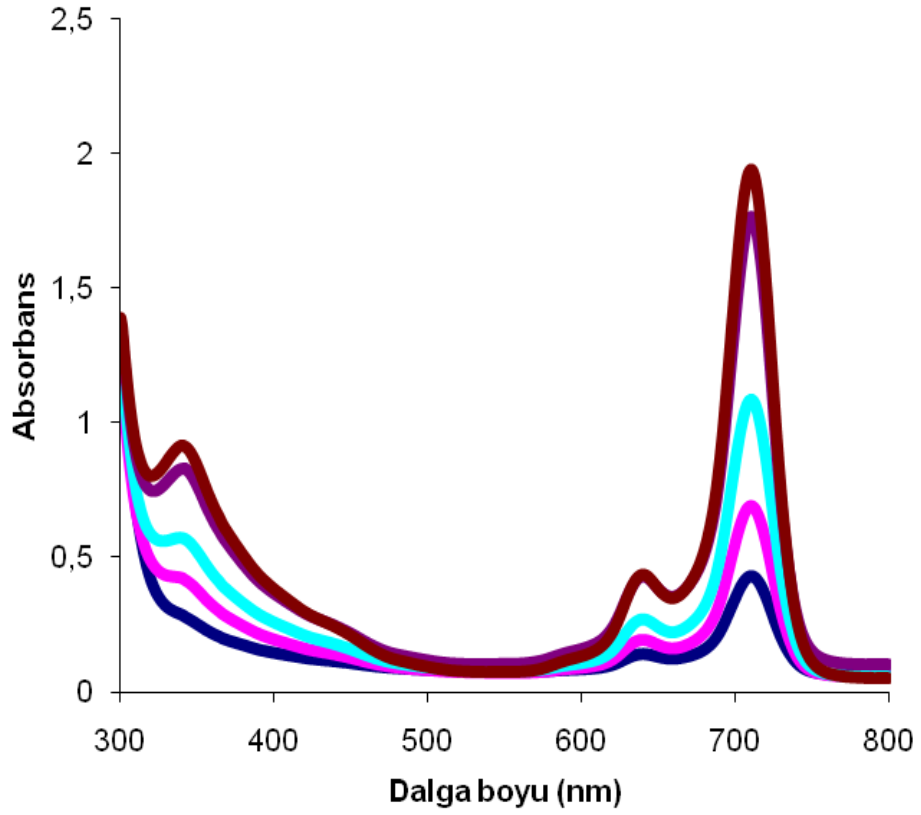


Şekil 5.26 5 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

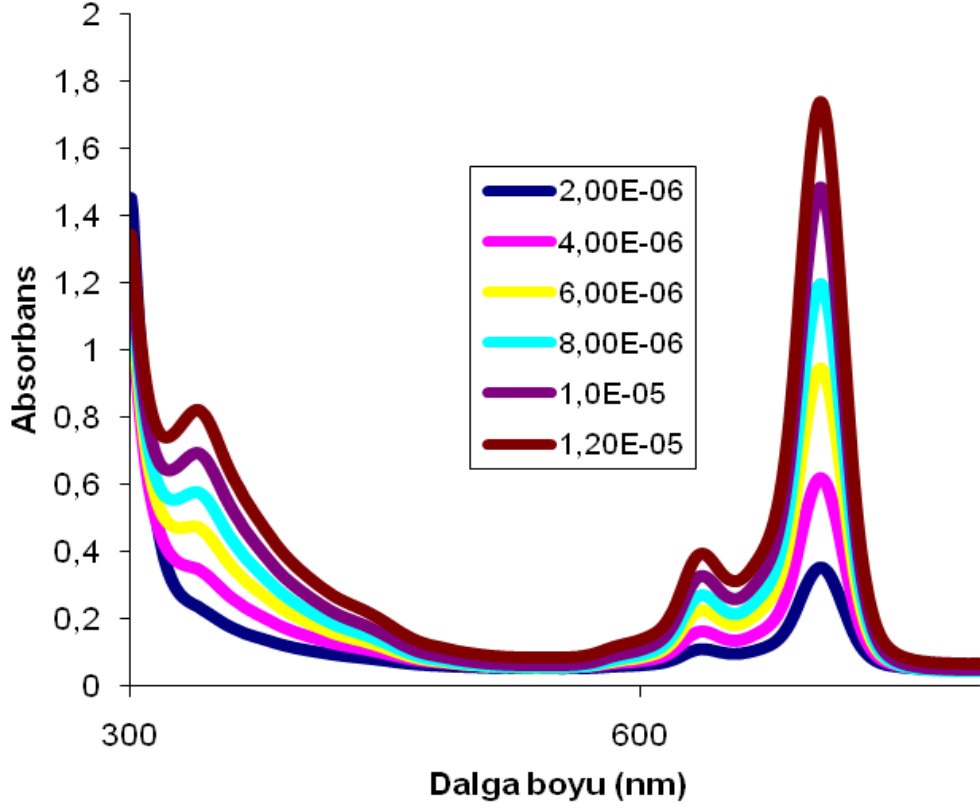
¹H-NMR Spektrumu (500MHz)(ppm),CDCl₃ : 5 bileşğinin ¹H-NMR Spektrumuda 7.36-9.01 ppm arasındaki pikler aromatik protona işaret etmektedir. Bu bileşik (5) için bulunan elementel analiz değeri, hesaplanan değeriyle uyumludur.

Çizelge 5.8 Bileşik 5 için elementel analiz sonuçları

Element	%C	%H	%N	%S
Bulunan	70,39	3,17	14,59	11,06
Hesaplanan	69,59	3,09	14,32	10,96



Şekil 5.27 5 Bileşğinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumu



Şekil 5.28 5 Bileşiğinin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu λ_{max}/nm : 5 Bileşiği için DMSO ve DMF içerisinde 2.10^{-6} , 4.10^{-6} , 6.10^{-6} , 8.10^{-6} ve 12.10^{-6} konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Çizelge 5.9'da verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 711-636 nm arasında, Soret bandları ise 340-338 nm civarında gözlenmiştir.

Çizelge 5.9 5 Bileşiğine ait DMSO ve DMF içindeki absorbans ve molar ekstinksiyon katsayıları

Çözücü	B bandı (nm)	$\log \epsilon$	Q bandı (nm)	$\log \epsilon$	Q'bandı (nm)	$\log \epsilon$
DMSO	340	4.92	711	5.23	640	4.61
DMF	338	4.85	706	5.17	636	4.53

5.2 Sonuçların Fotofiziksel ve Fotokimyasal Olarak Değerlendirilmesi

Çizelge 5.10 Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri

Bileşik	Çözücü	Φ_F	$\Phi_d (x 10^{-5})$	Φ_{Δ}
2	DMSO	0,38	0,52	0,86
	DMF	0,30	3,35	0,90
3	DMSO	0,03	6,47	0,11
	DMF	0,02	18,4	0,13
4	DMSO	0,48	0,72	0,35
	DMF	0,64	12,8	0,37
5	DMSO	0,24	5,21	0,81
	DMF	0,16	11,8	0,70

Φ_F (Floresans kuantum verimi) : Genel olarak sentezlenen maddelerin floresans kuantum verimlerinin DMSO içinde DMF 'e göre daha yüksek olduğunu görüyoruz.

Φ_d (Fotodegradasyon değeri) : Sentezlenen tüm maddelerin DMSO içerisinde DMF 'e göre ışığa yani parçalanmaya karşı daha kararlı olduğunu görüyoruz.

Φ_{Δ} (Singlet oksijen kuantum verimi) : Genel olarak sentezlenen maddelerin floresans kuantum verimlerinin DMF içinde DMSO 'ya göre daha yüksek olduğunu görüyoruz.

Çizelge 5.11 Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin DMSO ve DMF içerisindeki Absorbsiyon, Uyarma, Emisyon ve Stokes kayma değerleri

Bileşik	Çözücü	Q bandı	(log ϵ)	Excitation	Emisyon	Stokes Kayması
2	DMSO	697	5,22	696	718	21
	DMF	693	5,26	693	714	21
3	DMSO	699	5,02	696	709	10
	DMF	700	4,81	709	711	11
4	DMSO	717	4,95	718	744	27
	DMF	718	4,57	706	729	11
5	DMSO	711	4,99	711	728	17
	DMF	706	5,09	706	723	17

KAYNAKLAR

-
- [1] Linstead, R.P. ve Whalley, M., (1952). "Conjugated Macrocycles. XXII. Tetraazaporphine (Porphyratine) and Its Metallic Derivatives", J. Chem. Soc., 4839-4846.
- [2] Van Alphen, J., (1936). "Rec. Trav. Chim.", Pays-Bas, 55-835.
- [3] Bosnich, B., Poon, C. K. ve Tobe, M. L., (1965). Inorg. Chem., 4: 1102.
- [4] Bosnich, B., Tobe, M. L. ve Webb, G. A. (1965). Inorg. Chem., 4: 1109.
- [5] Curtis, N. F., (1960). J. Chem. Soc., 4409.
- [6] Curtis, N. F. ve House, D. A., (1961). Chem. Ind. 42: 1708.
- [7] Thompson, M. C. ve Busch, D. H., (1962). "Reaction of Coordinated Ligeands. II. Nickel(II) Complexes of Some Novel Tetradentate", Chem. Eng. News., 57.
- [8] Thompson, M. C. ve Busch, D. H., (1964). "Reaction of Coordinated Ligeands. IX. Utilazation of The Template Hypothesis To Synthesize Macrocycle Ligands In Situ", J. Am. Chem. Soc., 86: 3651.
- [9] Eichhorn, G. L. ve Latif, R. A.,(1954). "The Metal Complexes of Tris-Anhydro Oaminobenzaldehyde", J. Am. Chem. Soc., 76: 5180-5182.
- [10] Melson, G. A. ve Busch, D. H., (1963). Proc. Chem. Soc., 223.
- [11] Ziegler, K., (1955). "Methoden Der Organische Chemie (Houben-Weyl-Müller)", 4. Baskı, Bd. IV/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 729.
- [12] Eliel, E. L., (1966). "Stereochemie Der Kohlenstoffverbindungen", 250; Tercüme Edenler: Lüttringhaus Und Cruse, R., Verlag Chemie, Weinheim.
- [13] Baker, W. ve Mc Omie, J. F. W., (1951). "Eight- and Higher Membered Ring Compounds. I. General Introduction", J. Chem. Soc., 200-201.
- [14] Melson, G. A. ve Busch, D. H., (1967). Helv. Chim. Acta, 174.
- [15] Goedken, V. L. ve Peng, S. M., (1973). "Template Condensation: Metal Ion Directed Syntheses of Macrocyclic, Tricyclic and Quadricyclic Metal Complexes From 2,3-Butadiene Dihydrozene and Formaldehyde", J. Chem. Soc., Chem. Comun., 62-63.
- [16] Marks, T.J., (1976). J.Coatings Technol., 48-53.
- [17] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1989). anines Properties and Aplication, VCH, Weinheim, Vol., 12.

- [18] Braun, A. Tcherniac, J., (1907). Über Die Producte Der Einwirkung Von Acetanhydrid Auf Phthalamid, Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40: 2709-2714.
- [19] Soppok, R., (1979). Ullmans Enzyklöpedia Der Technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, München, 18: 501.
- [20] Linstead, R.P., (1934). Phthalocyanines, J. Chem. Soc., 1016 – 1031.
- [21] Dandridge, A.G., Drescher, H.A. ve Thomas, J., (1927). "Dyes", British Patent, 322-169.
- [22] Linstead, R.P., (1933) . Br. Assoc. Adv. Sci. Rep, 465 - 466.
- [23] Lever, (1972) . A.B.D. Adv. Inorg, Chem – Rodio Chem., 11: 1578.
- [24] Sobbi, A.K., Wöhrle, D. ve Schlettwein, D.J., (1993). "Photochemical Stability of Various Porphyrins İn Solution and As Thin – Film Electrodes", J. Chem. Soc-Perkin Trans. II, 3: 481 - 488.
- [25] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1989). Phthalocyanines Properties and Application, VCH, 3: 139 - 289.
- [26] Stuzhin, P.A. ve Khelevina, O.G., (1996). "Azaporphirins; Structure of Reaction Centre and Reactions of Complex Formation", Coord. Chem. Rev., 147: 41-86.
- [27] Diebach, H. ve Von Der Weid, E., (1927). "Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic Asids", Helv. Chim. Acta., 10: 886.
- [28] Stillman, M.J. ve Nyokong, T., (1989). In Phthalocyanines: Properties and Applications, Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. Eds. VCH Publishers Inc., New York.
- [29] Moser, F.H. ve Thomas, A.L., (1983). The Phthalocyanine, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, 11.
- [30] Ceyhan, T., (1997). "Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyenin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-63.
- [31] Suito, E. ve Uyeda, N., (1963). "Anomalous Diffraction Contrast On Face of Lamellar Single Microcrystal of Colloidal Au", Kolloid Z. U. Z. Polym., 193.
- [32] Gürsoy, S., (1999). " Yeni Substitüe Ftalosiyenin Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 3-48.
- [33] Iwatsu, F., Kobayashi, T. ve Uyeda, N., (1980). "Solvent Effect On Crystal Growth and Transformation of Zinc Phthalocyanine.", J. Phys. Chem., 84: 3223 – 3230.
- [34] Sharp, H. J. ve Lardon, M., (1968). "Methods of İnterpretation of Tetravalent Niobium Electroresonans Sectra İn Solution and Glasses.", J. Phys. Chem., 72: 3230.
- [35] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1989). Phthalocyanines Properties and Application, VCH, Weinheim, Vol., 4.

- [36] Mikhalenko, S. A. ve Luk'yanets, E. A., (1936). Zn. Obshch. Khim., 39: 2554.
- [37] Barrett, P. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P., (1936). "A General Investigation of Metallic Derivatives.", J. Chem. Soc., 1719-1736.
- [38] Salan, Ü., Altındal, A., Bulut, M. ve Bekaroglu, Ö., (2005). "Synthesis and Characterization of A New Trans – 2,2' – Azoquinoxaline Bridged Bisphthalocyanine." Tetrahedron Letters, 46: 6057 -6061.
- [39] Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., (1978). "Large Metal of Centered Template Reactions – Chemical and Spectral Studies of The 'Superphthalocyanine' Dioxocyclopentakis (1 İminoisojndolinato) Uranium (V1) and Its Derivatives.", J. Am. Chem – Soc., 100: 4695 – 1705.
- [40] Erbil, H. Y., (1985). "Türkiye'de Tekstil Boyarmaddeleri Ve Organik Pigment Üretimi İmkanları" TUBITAK Marmara Bilimsel Ve Endüstriyel Arastırma Enstitüsü, Kimya Arastırma Bölümü.
- [41] Ukei, K., (1973). "Lead Phthalocyanine" Acta. Cryst., 29: 2290-2292.
- [42] Yecnika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, L. ve Kuroda, H., (1982). "Structure of Lead Phthalocyanine (Triclinic Form)", Acta Cryst, 38: 776 – 770.
- [43] Dulog L. ve Gittinger A., (1993). Macromolokulare Chemie, Macromolecular Chemistan An Physics, 194: 394.
- [44] Wöhrle D. ve Preussner E., (1985). Macromolokulare Chemie, Macromolecular Chemistan An Physics, 196: 2189.
- [45] Sastre, A., Dei Rey, B. ve Torres, T., (1996). J. Org. Chem., 61: 8591.
- [46] Clarkson, G. J., Hassan, B. M., Maloney, D. R. M. ve Mckeown, N.B., (1996). Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine Centered Poly(Oxyethylene)S, Macromolecules, 29: 1854-1856.
- [47] George, R. D., Snow, A. W., Shirk, J. S. ve Barger, W. R., (1998). J Porphyrins Phthalocyanines, 2-1.
- [48] Idelson E.M. ve U.S Pat., (1967). Chem, Abstr., 4: 961-654.
- [49] Suito, E. ve Uyeda, N., (1980). J. Phys. Chem., 84: 3223.
- [50] Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K. ve Yamada A., (1993). Synthesis, 194.
- [51] Elvidge, J.A ve Barot, N.R., (1977). The Chemistry of Double Bounded Functial Groups, Part II, Willey, London.
- [52] Elvidge, J.A ve Golden., (1957). "Conjugated Macrocycles.XXVIII. Adducts from Diiminoizindolin and Arylene-m-diamines and a New Type Cross-Conjugated Macrocycle with Three-quarters of The Chromophore of Phthalocyanine" , J.Chem Soc., 700-709.
- [53] Gürek, A.G., (1996). "Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 33-77.

- [54] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P. , (1989). "Phthalocyanines: Properties and Applications", Volume I, VCH Publishers, Inc., New York, 1-54.
- [55] De Cian, A., Moussau, M., Fischer, J. ve Weiss, R., (1985). "Synthesis, Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of Lutetium (III) Phthalocyanine Derivatives", *Inorganic Chem.*, 24: 3162 – 3167.
- [56] Pandoven, A., Cozien, Y. ve L'Her, M., (1992). "Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Lutetium Diphthalocyanines: Synthesis and Spectroscopic Characterization" , *New J. Chem.*, 16: 711-718.
- [57] Jiang, J., Liu, W., Poon, K., Du, D., Arnold, D. ve Dennis, K.P.Ng. , (2000). " Synthesis, Spectroscopic, and Electrochemical Properties of Rare Earth Double-Decker With Tetra(Tert-Butyl)-2,3-Naphthalocyaninato Ligands", *J.Inorg. Chem.*, 205-209.
- [58] Ali, H. ve Van Lier, J. E., (1999). Metal Complexes As Photo- and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, 99: 2379-2450.
- [59] Kobayashi, N., (2001). "Optically Active Phthalocyanines" , *Coord. Chem. Rev.*, 219: 99-123.
- [60] Kobayashi, N., (1999). Phthalocyanines, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4: 345–353.
- [61] Terekhov, D. S., Nolan, K. L. M., McArthur, C. R. ve Leznoff, C. C., (1996). *J. Org. Chem.*, 61: 3034.
- [62] George, R. D., Snow, A. W., McMillan, P. F. ve Burrows, V. A., (1992). *J. Am. Chem. Soc.*, 114: 8286.
- [63] Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., (1991). Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) Iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, 56: 3501-3509.
- [64] Ford, W. E., Rogers, M. A. J., Schechtman, L. A. ve Sounik, J.R., (1992). " Synthesis and Photochemical Properties of Aluminum, Gallium, Silicon and Tin Naphthalocyanines", *Inorganic Chem. Comm.*, 31: 3371 – 3377.
- [65] Lever, A. B. P., (1965). *Adv. Inorg. Radiochem*, 7 – 27.
- [66] Chen, J., Chen, N., Huang, J., Wang, J. ve Hunag, N., (2006). "Derivatives Phthalocyanine With Single Carboxyl Group: Synthesis and Purification", *Inorganic Chem. Comm.*, 9: 313 – 315.
- [67] Koray, A. G., Ahsen, V. ve Bekaroglu, Ö., (1986). " Preparation of Novel Souble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 932 – 933.
- [68] Merey, S. ve Bekaroglu, Ö., (1999). "Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines With For Tridentate NNS Substituents and Four Chloro Groups" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1 – 8.

- [69] Dabak. S., (1996). "Yarı Simetrik Ftalosiyanın Ve Komplekslerinin Sentezi", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-39.
- [70] Mário, C. ve Zur Erlangung Des Grades Eines Doktors Der Naturwissenschaften., 'Dissertation, Binukleare Phthalocyanine: Synthese, Charakterisierung Und Optical Limiting Eigenschaften' Der Fakultät Für Chemie Und Pharmazie Der Eberhang-Karis-Üni.
- [71] Ceyhan, T., Altındal, A., Erbil, M. K. ve Bekaroglu, Ö., (2005). "Synthesis, Characterization, Conduction and Gas Sensing Properties of Novel Multinuclear Metallo Phthalocyanines (Zn, Co) With Alkylthio Substituents", Polyhedron, 1 – 10.
- [72] Sen, P., (2005). "Yeni Tip Ftalosiyanınların Senyezi Ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [73] Kobasyashi, N., Nakajima, S. ve Osa, T., (1993). "Spectroscopic Comparison of Tetratert- Butylated Tetraazon Porphyrin Phthalocyanine, Naphthalocyanine and Anthrococyanine Cobalt Complexes", Inorg. Chim. Acta., 210 -131.
- [74] Toupance, T., Bassoul, P., Mineau, L. ve Simon, J., (1996). Poly (Oxyethylene) – Substituted Copper and Lutetium Phthalocyanine", J. Phys. Chem., 100: 11704 – 11710.
- [75] Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R. ve Drenth, W. Ve Nottle, R. M.J., (1987). Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109: 4261-4265.
- [76] Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M. ve Bekaroglu, Ö., (1988). "Synthesis and Characterization of Crown – Ether Containing, Metal – Free and Metallo Novel Solube Phthalocyanines", J. Chem. Soc., Dalton Trans, 401 – 406.
- [77] Schuttle, W. J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyter.H., (1993). Aggregation of An Octasubstituted Phthalocyanine İn Dodecane Solution, J. Phys. Chem., 97: 6069-6073.
- [78] Dodsworth, E.S., Lewer, A.B.P., Seymour, P. ve Leznoff, C.C., (1985). Intramoleculer Coupling İn Metal-Free Binuclear Phthalocyanines, J. Phys. Chem., 89: 5698- 5705.
- [79] Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.-J. ve Nolte, R.J.M., (1995). "Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics", J. Am. Chem. Soc., 117: 9957-9965.
- [80] Matsuzawa Y, Seki T, Ichimura K., (1997). Spontaneous Aggregation of Octaalkoxyphthalocyanine Metal Complexes At An Air–Water İnterface, Thin Solid Films, 301:162.
- [81] Snow AWN, Jarvis L., (1984). Molecular Association and Monolayer Fomation of Soluble Phthalocyanin Compounds, Jam Chem Soc, 106: 4706.

- [82] Sakamoto K, Ohno E., (1998). Electrochemical Characterization of Soluble Cobalt Phthalocyanine Derivative, *Dyes and Pigments*, 37: 291–306.
- [83] Yılmaz, Ö., (2006). “Yeni Tip Okso-Titanyum(IV) Ftalosiyeninlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi.
- [84] McKeown, N. B., (1998). “Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function”, Cambridge University Press, Cambridge.
- [85] Gessler, A. E. ve Gans. D. M., (Apr. 27, 1943). U. S. Patent 2, 317.
- [86] Permut. A., (1953). *Am. Ink Maker*, 40-69.
- [87] Hanack, M., Polley, R., Knecht, S. ve Schlick, U., (1995). *Inorg. Chem.*, 34: 3621.
- [88] Kobayashi, N. ve Lever, A. B. P., (1987). *J. Am. Chem. Soc.* , 109: 7433.
- [89] Blower, M. A., Bryce, M. R. ve Devonport, W. , (1996). “Synthesis and Aggregation of A Phthalocyanine Symmetrically Functionalized With 8 Tetrathiafulvalene Units”, *Adv. Mat.*, 8: 63-64.
- [90] Li, Y. J. , Sun, R. G. , Lu, A. , Fan, Y. , Kiang, D. P. ve Zhang, L. G., (1994). “Preparation and Characterization of C60 and C60-Phthalocyanine Derivative Alternate Layer Langmuir-Blodgett Films”, *Thin Solid Films*, 248: 83- 85.
- [91] Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekarolu, Ö., (1992). “Unsymmetrical Phthalocyanines With A Single Macrocyclic Substituent” , *Chem. Ber.*, 125: 2337-2339.
- [92] Wohrle, D., (1983). “Polymer Square Planar Metal Chelats For Science and Industry. Synthesis, Properties and Applications”, *Adv. Polym. Sci.*, 50: 45 – 134.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Göknur YAŞA
Doğum Tarihi ve Yeri : 06.11.1987
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : goknuryasa@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Selçuk Üniversitesi	2009
Lise	Fen	Bağcılar(Y.D.A)Lisesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2009-2010	Gaziler İlköğretim Okulu	Ücretli Öğretmen
2010-2011	Öz-De-Bir İlköğretim Okulu	Ücretli Öğretmen
2011-2012	Konya Üniversitesi	Araştırma Görevlisi