



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**SÜLFONİK ASİT TÜREVLİ SUDA ÇÖZÜNÜR
YENİ FTALOSİYANİNLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERKAN SARUHAN

Tez Danışmanı

PROF. DR. ÖMER FARUK ÖZTÜRK

ÇANAKKALE – 2023



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**SÜLFONİK ASİT TÜREVLİ SUDA ÇÖZÜNÜR
YENİ FTALOSİYANİNLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERKAN SARUHAN

Tez Danışmanı

PROF. DR. ÖMER FARUK ÖZTÜRK

Bu çalışma ÇOMÜ BAP kurumu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 3576

ÇANAKKALE – 2023



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Serkan SARUHAN tarafından Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK yönetiminde hazırlanan ve **30/01/2023** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Sülfonik Asit Türevli Suda Çözünür Yeni Ftalosiyanimler**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **KİMYA Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

(Danışman)

Prof. Dr. Erdal CANPOLAT

Doç. Dr. Mehmet PİŞKİN

.....

.....

.....

Tez No :

Tez Savunma Tarihi : 30/01/2023

.....
Doç. Dr. Yener PAZARCIK
Enstitü Müdürü

..../..../2023

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

SERKAN SARUHAN

15/01/2023

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleŐtirilmesinde, çalıŐmam boyunca benden yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK'e, laboratuvar çalışma grubu arkadaşlarım Dr. G. Atiye ORGAN ve Kimya Bilim Uzmanı Fatih MUTLU'ya, bana her zaman destek olan değerli aileme, sevgili eŐime ve çocuklarıma teŐekkürlerimi sunarım.

Serkan SARUHAN
anakkale, Ocak 2023



ÖZET

SÜLFONİK ASİT TÜREVLİ SUDA ÇÖZÜNÜR YENİ FTALOSİYANİNLER

Serkan SARUHAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

30/01/2023, 98

Dört iminoisoindolin grubunun bir araya gelerek oluşturdukları aromatik grup içeren 18π elektron düzenine sahip makrosiklik yapılar olan ftalosiyanimler, merkezinde yer alabilen metal iyonun türü ve genelde periferik konumlarındaki farklı süstitüentlerle değişik teknolojik özellikler kazanırlar. Süstitüentler ve metaller, ftalosiyanimlere farklı çözücü ortamlarında çözünlük, alkali veya geçiş metal iyonuyla etkileşim, mezofaz oluşumu gibi teknolojide arzu edilen yeni işlevler getirebilir.

Bu tez çalışmasında, ileri teknolojik malzemeler olarak, polar protik ve aprotik çözücülerde iyi bir şekilde çözünebilir, uzun dalga boyunda maksimum absorpsiyon katsayısıyla absorpsiyon yapabilen ayrıca zengin floresans özelliklerine sahip yeni farklı metalli ftalosiyanim kompleksleri tasarlanmış, periferik ve non-periferik pozisyonlardan tetrakis olarak sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat süstitüentleriyle süstitüe edilmiş çinko(II) ve indiyum(III) asetat metalli ftalosiyanimlerin sentezi gerçekleştirilmiş, yapıları, FTIR, UV-vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ile MALDI-TOF kütle spektroskopik teknikleriyle karakterize edilmiştir. Ftalosiyanimlerin spektroskopik ve agregasyon özellikleri, farklı tür çözücülerde ve farklı konsantrasyonlarda dimetil sülfoksit, dimetilformamid, bovine serum albüminde incelenerek dimetilformamidde floresans özellikleri belirlenmiştir. Bu ftalosiyanimler, ileri teknolojik malzemeler olarak, fotokatalitik uygulamalar için potansiyel fotoduyarlaştırıcılar olarak olarak umut verici adaylar olabilirler.

Anahtar Kelimeler: Suda çözünlük, Sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat, Ftalosiyanim, Çinko (II), İndiyum(III) asetat, İleri Teknolojik Malzeme

ABSTRACT

SULFONIC ACID DERIVATIVE WATER SOLUBLE NEW TYPE OF PHTHALOCYANINES

Serkan SARUHAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Chemistry Department

Advisor: Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

30/01/2023, 98

Phthalocyanines, which are macrocyclic structures with 18π electron arrangement containing the aromatic group formed by the cyclotetramerization of four imino isoindoline groups, acquire different technological properties with the type of metal ion that can be in the center and different substituents in their peripheral positions. Substituents and metals can give phthalocyanines new functions that are desirable in the technology, such as solubility in different solvent environments, interaction with alkali or transition metal ions, and formation of mesophase. This thesis study aims to design new metallo phthalocyanine complexes that can dissolve well in polar protic and aprotic solvents, absorb with maximum absorption coefficient at long wavelengths, and have rich fluorescence properties as advanced technological materials. For this purpose, the synthesis of symmetrical phthalocyanines with zinc(II) and indium(III) acetate metal, which is tetrakis-substituted with sodium 6-oxynaphthalene-2-sulfonate substituents from peripheral and non-peripheral positions, was performed and their structures were determined by FTIR, UV-*vis*, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, and MALDI-TOF mass spectroscopic techniques. The spectroscopic and aggregation properties of phthalocyanines were investigated in dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, and bovine serum albumin in different types of solvents and in ten different concentration ranges, and their fluorescence properties in dimethylformamide were determined. These phthalocyanines may be promising candidates as high-tech materials as potential photosensitizers for photocatalytic applications.

Keywords: Water soluble, Sodium 6-oxynaphthalene-2-sulfonate, Phthalocyanine, Zinc(II), Indium(III) acetate, Advanced Technological Material

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xii
TABLolar DİZİNİ.....	
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Makro Yapıların Oluşumu.....	2
1.2. Seyreltik Çalışma Yöntemi.....	4
1.3. Template Etki (Kalıplaşma).....	5
1.4. Ftalosiyanimler.....	6
1.4.1. Ftalosiyanimlerin Tarihçesi.....	6
1.4.2. Ftalosiyanimlerin Yapısı.....	7
1.4.3. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri.....	9
1.4.4. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri.....	10
1.4.5. Ftalosiyanimin Sentez Yöntemleri.....	12
1.4.6. Ftalosiyanimlerin Sentez Mekanizması.....	19
1.4.7. Ftalosiyanimin Türleri.....	21
Metalsiz Ftalosiyanimler (PcH ₂)	21
Metaloftalosiyanimler (MPc).....	22
Süstitüe Olmuş Ftalosiyanimin Sentezi.....	24
Tetrasüstitüe Ftalosiyanimler.....	25

Okta Süstitüe Ftalosiyeninler.....	27
Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi.....	28
Subftalosiyeninler.....	31
Naftalosiyeninler.....	32
Suda Çözünen Ftalosiyeninler.....	33
Polimer Ftalosiyeninler.....	34
SüperFtalosiyeninler.....	35
Sandviç Ftalosiyeninler.....	36
1.4.8. Agregasyon.....	37
1.4.9. UV-Visible Spektrum.....	38
1.4.10. IR Spektrumları.....	41
1.4.11. ¹ H NMR Spektrumları.....	41
1.4.12. Sono-fotodinamik Terapi.....	42
1.4.13. Saflaştırma Yöntemleri.....	43
1.4.14. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	44
Boya.....	44
Sensör.....	46
Sıvı Kristal.....	48
İnce Film.....	49
Non lineer.....	50
Katalizör.....	51
Elektrokromik.....	53
Fotodinamik Terapi.....	54

İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Önceki Çalışmalar.....	63
-----------------------------	----

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL YÖNTEM

3.1. Sodyum 6-(3,4-Disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril bileşiğinin sentezi.....	74
3.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(sodyum 6-metoksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato çinko (II) molekülünün sentezi.....	74
3.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(sodyum 6-metoksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato indiyum (III) molekülünün sentezi.....	75
3.4. Sodyum 6-(2,3-Disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril bileşiğinin sentezi.....	76
3.5. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(sodyum 6-metoksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato çinko (II) molekülünün sentezi.....	77
3.6. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(sodyum 6-metoksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato İndiyum (III) molekülünün sentezi.....	78

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Sodyum 6-(3,4-disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril bileşiğinin karakterizasyonu. (4N-D4E-FN).	79
4.2. Sodyum 6-(2,3-disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril bileşiğinin karakterizasyonu. (3N-D4E-FN)	81
4.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato çinko (II) molekülünün karakterizasyonu. (4N-D4E-ZnPC)	82
4.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato indiyum (III) molekülünün karakterizasyonu. (4N-D4E-InPc) ...	85
4.5. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato çinko (II) molekülünün karakterizasyonu. (3N-D4E-ZnPc)	88
4.6. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato İndiyum (III) molekülünün karakterizasyonu. (3N-D4E-InPc) ...	92

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER

KAYNAKÇA	98
EKLER	I
ÖZGEÇMİŞ	III



SİMGELER VE KISALTMALAR

Pc	Ftalosiyanın
MPc	Metalli Ftalosiyanın
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyanın
NLO	Düzlemsel olmayan ışınlar
IR	Kızıl ötesi
UV	Ultra viyole
Zn	Çinko
In	İndiyum
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DCM	Diklorometan
THF	Tetra hidro furan
HNO ₃	Nitrik asit
KmnO ₄	Potasyum permanganat
NaCl	Sodyum klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
DBU	1,8- diazabisiklo [5.4.0] undec-7-en
DBN	1,5-diazabisiklo [4.3.0] non-5-ene
DMAE	<i>N, N</i> -dimetilaminoetanol
NH ₃	Amonyak
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
TCB	1,3,5 triklorobenzen
SDT	Sono-dinamik terapi
SPDT	Sona fotodinamik terapi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
OFET	Organik alan etkili transistör
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
Cs ₂ CO ₃	Sezyum karbonat
BSA	Sığır serum albümin

FET

Alan etkili transistör

PDT

Fotodinamik terapi



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Makrosiklik yapının oluşumu.	3
Şekil 2	Makro halkaların oluşum çeşitleri.	3
Şekil 3	Ftalosiyanın oluşumu.	6
Şekil 4	a. Metalli ftalosiyanın (MPc) b. Metalsiz ftalosiyanın (H ₂ Pc)	8
Şekil 5	a) Kare düzlem, b) Kare tabanlı piramit, c) Oktahedral, d) sekiz koordinasyonlu.	9
Şekil 6	Bağların geometrik parametreleri ve kristal yapıları.	10
Şekil 7	Çıkış maddelerinden metalsiz ftalosiyanın sentezi.	13
Şekil 8	Ftalonitrilden metalsiz ftalosiyanın eldesi.	14
Şekil 9	Ftalonitrilden metalsiz ftalosiyanın sentezi, Linstead yöntemi.	14
Şekil 10	Ftalonitrilden hidrokinon varlığında metalsiz ftalosiyanın eldesi.	14
Şekil 11	Diiminoisoindolinden metalsiz ftalosiyanın eldesi.	15
Şekil 12	Farklı çıkış maddeleriyle metalli ftalosiyanın eldesi.	15
Şekil 13	Ftalonitrilden metalli ftalosiyanın eldesi.	16
Şekil 14	Ftalonitril metal tuzu varlığında metalli ftalosiyanın eldesi.	16
Şekil 15	Ftalonitrilden baz eşliğinde metalli ftalosiyanın eldesi.	17
Şekil 16	Ftalik asit, Ftalik anhidrit, Ftalamid bazlı metalli ftalosiyanın eldesi.	17
Şekil 17	Diiminoisoindolinden metalli ftalosiyanın eldesi.	18
Şekil 18	Dibromobenzenden metalli ftalosiyanın eldesi.	18
Şekil 19	Siyanobenzamidden metalsiz ftalosiyanın eldesi.	18
Şekil 20	Metalsiz ftalosiyandan metalli ftalosiyanın eldesi.	19
Şekil 21	Metalli ftalosiyanınların farklı metallerle yer değiştirmesi.	19

Şekil 22	Ftalosiyanın oluşum mekanizması.	20
Şekil 23	Bağlanma şekillerine göre metalli ftalosiyaninler.	24
Şekil 24	Tetra süstitüe yapıların izomer karışımları.	26
Şekil 25	Taç eter türevli metalli okta süstitüe ftalosiyanın kompleksi	28
Şekil 26	Asimetrik (A ₃ B) Ftalosiyanın bileşiği	29
Şekil 27	Asimetrik ftalosiyanın oluşumu ve izomerleri	30
Şekil 28	Süstitüe edilmiş Subftalosiyanın örneği	31
Şekil 29	a. 2,3 naftalosiyanın ve b. 1,2 naftalosiyanın örnekleri.	33
Şekil 30	Polimer ftalosiyanın bileşiği.	34
Şekil 31	Süperftalosiyanın kompleksi.	35
Şekil 32	Lutesyum metalli sandviç kompleksi.	37
Şekil 33	UV-Visible absorpsiyon grafikleri a. Metalli ftalosiyanın, b. Metalsiz ftalosiyanın.	40
Şekil 34	Direct Blue 199 boyar ftalosiyanın bileşiği.	45
Şekil 35	Çubuk benzeri yapılar ve sıvı kristal ftalosiyanın bileşiği.	49
Şekil 36	Lutasyum metalli ftalosiyanın bileşiğinin protonlanması ve renk değişimi	54
Şekil 37	Sülfonatlı çinko ftalosiyanınların yapısı a. Mono sülfonatlı b. Di sülfonatlı c. Tri Sülfatlı d. Tetra sülfatlı (ZnTSPc), ZnSPc _{mix} , (a), (b), (c) ve (d) içerir.	60
Şekil 38	Elektron mikroskopunda gösterilen HeLe hücreleri a. Işınlamadan önce b. ZnTSPc kompleksiyle etkileşimi ve ışınlama sonrası c. ZnSPc _{mix} kompleksleriyle etkileşimi ve ışınlama sonrası (Laser in the Life Science dergisinden alıntıdır.)	60
Şekil 39	Modifiye edilmiş Jabloski diyagramı 1. Absorpsiyon: 2. Floresan: 3. İç dönüşüm: 4. Sistemler arası geçiş: 5. Fosforesans	61
Şekil 40	Durmuş ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma.	65
Şekil 41	Pişkin ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma.	67

Şekil 42	Barut ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma.	69
Şekil 43	Mike ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma.	70
Şekil 44	Zheng ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma.	71
Şekil 45	Öztürk ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma.	72
Şekil 46	Sodyum 6-(3,4-Disiyanofenoksi) naftalin -2-sülfonat ftalonitirli bileşiğinin sentez şeması.	73
Şekil 47	2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(sodyum 6-metoksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato çinko (II) molekülünün sentez şeması.	74
Şekil 48	2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(dodyum 6-metoksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato indiyum (III) molekülünün sentez şeması.	75
Şekil 49	Sodyum 6-(2,3-disiyanofenoksi) naftalin -2-sülfonat ftalonitirli bileşiğinin sentezi.	76
Şekil 50	1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(sodyum 6-metoksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato çinko (II) molekülünün sentez şeması.	76
Şekil 51	1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(sodyum 6-metoksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato indiyum (III) molekülünün sentez şeması	77
Şekil 52	4N-D4E-FN bileşiğinin açık formülü.	78
Şekil 53	D4E ve 4N-D4E-FN bileşiklerinin FTIR spektrumları ve karşılaştırılması.	79
Şekil 54	DMSO-d ₆ içindeki 4N-D4E-FN bileşiğinin ¹³ C- NMR spektrumu.	80
Şekil 55	DMSO-d ₆ içindeki 4N-D4E-FN bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	81
Şekil 56	3N-D4E-FN bileşiğinin açık formülü.	81
Şekil 57	D4E ve 3N-D4E-FN bileşiklerinin FTIR spektrumları ve karşılaştırılması.	80

Şekil 58	DMSO-d ₆ içindeki 3N-D4E-FN bileşiğinin ¹³ C- NMR spekturumu.	83
Şekil 59	DMSO-d ₆ içindeki 3N-D4E-FN bileşiğinin ¹ H- NMR spekturumu.	84
Şekil 60	4N-D4E-ZnPc bileşiğinin açık formülü.	84
Şekil 61	4N-D4E-FN ve 4N-D4E-ZnPc bileşiklerinin FTIR spektrumları ve karşılaştırılması	85
Şekil 62	4N-D4E-ZnPc'nin MALDI-TOF MS spekturumu	86
Şekil 63	DMSO-d ₆ içindeki 4N-D4E-ZnPc'nin ¹³ C-NMR spekturumu.	87
Şekil 64	DMSO-d ₆ içindeki 4N-D4E-ZnPc'nin ¹ H- NMR spekturumu.	88
Şekil 65	4N-D4E-ZnPc'nin ~ 1.00 x 10 ⁻⁵ M'da farklı çözücü içindeki UV-vis spektrumlar	89
Şekil 66	DMSO içerisinde 1,00 × 10 ⁻⁵ Molaritede çalışılan metalli ftalosiyanın komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları	91
Şekil 67	DMF içerisinde 1,00 × 10 ⁻⁵ Molaritede çalışılan metalli ftalosiyanın komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları.	92
Şekil 68	4N-4DE-ZnPc'nin BSA içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).	93
Şekil 69	4N-D4E-ZnPc'nin DMF içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).	93
Şekil 70	4N-4DE-ZnPc'nin BSA içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).	94
Şekil 71	DMF'de 4N-D4E-ZnPc'nin eksitasyon (uyarılma), absorpsiyon ve emisyon spektrumları. Eksitasyon (uyarma) dalga boyu = 649 nm.	95
Şekil 72	4N-D4E-InPc bileşiğinin açık formülü.	96

Şekil 73	4N-D4E-FN ve 4N-D4E-InPc bileşiklerinin FTIR spektrumları ve karşılaştırılması.	97
Şekil 74	4N-D4E-InPc'nin MALDI-TOF MS spektrumu.	98
Şekil 75	DMSO-d ₆ içindeki 4N-D4E-InPc'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	99
Şekil 76	DMSO-d ₆ içindeki 4N-D4E-InPc'nin H ¹ -NMR spektrumu.	100
Şekil 77	4N-D4E-InPc'nin ~ 1.00 x 10 ⁻⁵ M'da farklı çözücü içindeki UV-vis spektrumları.	101
Şekil 78	4N-D4E-InPc'nin DMSO içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).	102
Şekil 79	4N-4DE-InPc'nin DMF içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).	102
Şekil 80	BSA'da 4N-D4E-InPc'nin farklı konsantrasyonlarda UV-vis elektronik absorpsiyon spektrumu (iç metin: konsantrasyon ve absorbans grafiği)	103
Şekil 81	DMF'de 4N-D4E-InPc'nin eksitasyon (uyarılma), absorpsiyon ve emisyon spektrumları. Eksitasyon (uyarma) dalga boyu=650 nm.	104
Şekil 82	3N-D4E-ZnPc bileşiğinin açık formülü.	105
Şekil 83	3N-D4E-FN ve 3N-D4E-ZnPc bileşiklerinin FTIR spektrumları ve karşılaştırılması.	105
Şekil 84	3N-D4E-ZnPc'nin MALDI-TOF MS spektrumu.	106
Şekil 85	DMSO-d ₆ içindeki 3N-D4E-ZnPc'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	107
Şekil 86	DMSO-d ₆ içindeki 3N-D4E-ZnPc'nin ¹ H-NMR spektrumu.	108
Şekil 87	3N-D4E-ZnPc'nin ~ 1.00 x 10 ⁻⁵ M'da farklı çözücü içindeki UV-vis spektrumları.	109
Şekil 88	3N-4DE-ZnPc'nin DMF içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).	110
Şekil 89	3N-4DE-ZnPc'nin DMSO içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).	110

Şekil 90	BSA'da 3N-D4E-ZnPc'nin farklı konsantrasyonlarda UV-vis elektronik absorpsiyon spektrumu (iç metin: konsantrasyon ve absorbens grafiği)	111
Şekil 91	3N-4DE-ZnPc'nin BSA + TRİTON X içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbens ve konsantrasyon grafiği).	111
Şekil 92	DMF'de 3N-D4E-ZnPc'nin eksitasyon (uyarılma), absorpsiyon ve emisyon spektrumları. Eksitasyon (uyarma) dalga boyu = 664 nm.	112
Şekil 93	3N-D4E-InPc'nin açık formülü.	113
Şekil 94	3N-D4E-FN ve 3N-D4E-InPc'nin karşılaştırılmalı FTIR spektrumları	114
Şekil 95	3N-D4E-InPc'nin MALDI-TOF MS spektrumu.	114
Şekil 96	DMSO-d ₆ içindeki 3N-D4E-InPc'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	115
Şekil 97	3N-D4E-InPc'nin ¹ H-NMR spektrumu.	116
Şekil 98	3N-D4E-InPc'nin ~ 1.00 x 10 ⁻⁵ M'da farklı çözücü içindeki UV-vis spektrumları.	117
Şekil 99	3N-4DE-InPc'nin DMF içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbens ve konsantrasyon grafiği).	118
Şekil 100	3N-D4E-InPc'nin DMSO içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbens ve konsantrasyon grafiği).	118
Şekil 101	BSA'da 3N-D4E-InPc'nin farklı konsantrasyonlarda UV-vis elektronik absorpsiyon spektrumu (iç metin: konsantrasyon ve absorbens grafiği)	119
Şekil 102	3N-D4E-InPc'nin BSA + TRİTON X içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbens ve konsantrasyon grafiği).	119
Şekil 103	DMF'de 3N-D4E-InPc'nin eksitasyon (uyarılma), absorpsiyon ve emisyon spektrumları. Eksitasyon (uyarma) dalga boyu = 676 nm.	121
Şekil 104	DMF'de, çalışılan metali ftalosiyanın komplekslerinin emisyon spektrumlarının karşılaştırılması.	122

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Ftalosiyanimler yapı olarak porfinlere benzerken, temel olarak tetrabenzotetraazoporfirin olarak adlandırılırlar. Bu yapılar ilk kez rastlantı eseri 1907 yılında Londra’da bulunan South Metropolitan Gas Company’ de araştırmacı olan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından ftalimid ve asetikanhidrit reaksiyonu sonucu o-siyanobenzamid ürettikleri anda mavi renkli bir yapı elde etmesiyle başlamıştı. Fakat o anda yapısını tayin edememişlerdir.

Metal tuzu ve çözücü eşliğinde yüksek sıcaklıkta kolayca metalli yapıları elde edilebilen ftalosiyanimler, ticari olarak 1928 yılında Scottish Dyes şirketinde ftalimid üretildiği esnada cam reaktörden sızıntı sonucu reaktörün demir ayağıyla tepkiye giren maddenin mavi-yeşil renk oluşturduğu ve bunun ftalosiyanim bileşikleri olduğu tayin edilmiştir. Linstead’ in gözlemleri ve Robertson’ un yaptığı X-ışını çalışmaları sonucu yapıları tayin edilmiştir (Mckeown, 1988). Ftalosiyanimlerin yapısının aydınlatılması sonucu bu yapıların düzlemsel olduğu ve içerdigi 18- π elektronuyla konjuge olduğu belirlenmiştir. Bu yapılar 8 azot ve 8 karbon atomundan oluşmuş makrosiklik yapılar olup, konjuge sistem ile düşük dalga boylarında absorpsiyon yapması bu yapıların birçok alanda kullanıma olanak sağlarken düzlemsel olmayan ışınları (NLO) oluşturmasıyla fotodinamik terapide kullanım alanları önem kazanmıştır. Özellikle bu tedavi yöntemi için suda çözünen ftalosiyanimlerin ayrı bir yeri vardır. Ftalosiyanimlerin suda çözünlüğü sağlamak ve arttırmak bu halkada yer alan -COOH, -SO₃H ve kuaternize olmuş amonyum gruplarıyla mümkündür (Braun, 1907). Fotodinamik terapi, radyoterapi ve kemoterapi gibi bir kanser tedavi yöntemi olup kemoterapinin bir alt dalıdır. Fotodinamik terapinin temel işleyişi kanserli hücrelere foto duyarlaştırıcı bileşiklerin verilmesi ve hedefteki kanser hücrelerinin bu foto duyarlı ftalosiyanim bileşiklerini alarak birikmesi temeline dayanır. Biriken foto duyarlaştırıcılar düşük dalga boylu ışınla uyarılarak bertaraf edilmesine dayalı foto kemoterapi yöntemidir. Kanserli hücreyi yok etmesi amaçlı ilaç olarak kan yoluyla verilecek olan ftalosiyanim bileşiklerinin suda çözünmeye kanın %70’nin su olmasıyla ayrı bir önem kazanırken aynı zamanda suda çözünen ftalosiyanimler bu yöntemin duyarlılığını artırmaktadır.

Tedavi amaçlı olan bütün ilaçlar suda genellikle çözünebilmektedir. Süstitüe olmamış ftalosiyanimler suda çözümediğinden ilaç olarak kullanılamazken, ilaç etken

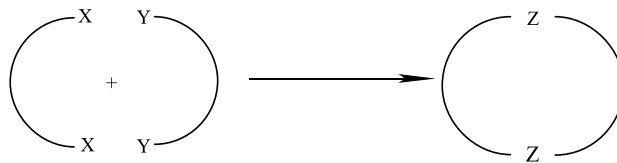
maddesi olması ve suda iyi çözünmesi için çeşitli sübstitüentler bağlanması gerekir. Ftalosiyanın suda çözünmesi için periferik ve non periferik konumlarına sübstitüentler bağlanabilir. Aynı zamanda aksiyel konuma bağlı metale tutturulmuş ilave yapılarda çözünürlüğü artırır (Macdonald, 2001).

İnsan vücudunun IR (Kızıl ötesi) ve UV (Mor ötesi) gibi düşük dalga boylu ışıklardan etkilenmemesi fotodinamik terapinin kullanım olanlığını artırırken, düşük dalga boylu ışıklarla uyarılan ftalosiyaninler moleküler oksijeni singlet oksijene çevirdiği bilinmektedir. Bu tür fotokimyasal özelliğe sahip uyarılabilen yapılar foto duyarlaştırıcı olarak görev alırken oksijenin singlet türü radikal olup hücreyi yıkıma zorlarken bu şekilde kanserli hücre tedavi edilmiş olur.

Yapılmış olan bu çalışmada periferik ve non-periferik 6-oksidoftalalin-2-sülfonat sübstitüentli Zn (II) ve In (III) metali suda çözünabilen yeni ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ürünlerin fotodinamik terapi için sudaki çözünürlüğüne bakılarak bu tedavi yöntemi için fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.

1.1. Makro yapıların Oluşumu

Makrosiklik yapıların yapısı ve uygulama alanlarının çeşitliliği bu bileşiklerin en verimli sentez yöntemini geliştirmesinin yolunu açmıştır. Genel sentez yöntemlerinden bahsetmek gerekirse, iki ucu X gibi fonksiyonel grup içeren bir bileşik ile, diğer bir iki fonksiyonel (Y gibi) grup içeren bir bileşiğin reaksiyonu sonucu makro yapılar oluşur. Bu genel tanımla tasvir edilen sentezlerde özel koşullar sağlanmadıkça karışık ürünler elde edilir. Bu ürünler polimerik veya oligomerik karışımlardır (Ulmann's Encyclopedia, 1992).

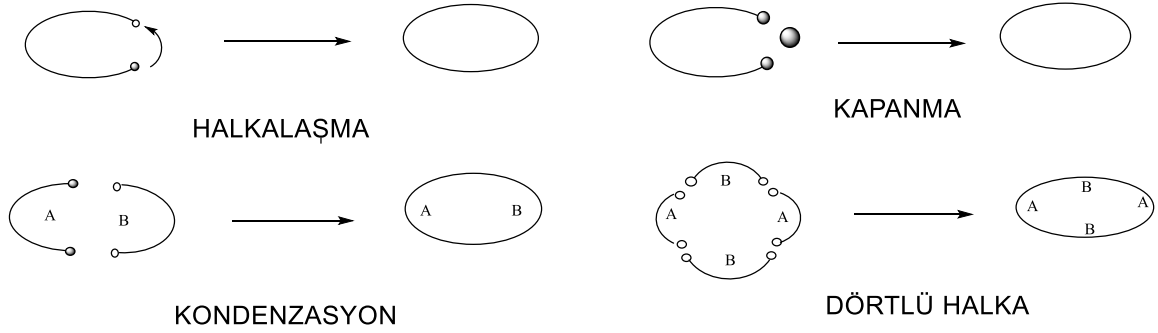


Şekil 1: Makrosiklik yapının oluşumu

Makro yapıların sentezinde gerekli olan özel şartlar, seyreltik çalışma veya template etkidir. Makrosiklik yapıların eldesinde birkaç yol şu şekilde sıralanabilir.

- 1) Basit halka oluşumu.
- 2) Diğer molekülle birleşerek halka oluşumu.
- 3) Farklı iki veya dört grubun kondenzasyonu.

Makro yapıların sentezinde oluşan sorunların başında intramoleküler (molekül içi) reaksiyon oluşması istenilen halkalaşma yerine, zincirlerin polimerleşme oluşturarak uç uca eklenmesidir. İnamoleküler reaksiyonları öncelik haline getiren bazı faktörler;



Şekil 2: Makro halkaların oluşum çeşitleri.

- a) Zincir yapısının uzunluğu.
- b) Zincirdeki atom veya atom gruplarının yapısı.
- c) Halka reaksiyonlarının çeşidi ve uç grupların yapısı.

d) Deneysel reaksiyon teknikleridir (Dietrich, 1993).

Reaksiyonların tipinden yola çıkarak, girenlerin çeşidi, sıcaklık gibi etmenlerden dolayı halka kapanma reaksiyonunun verimi etkilenebilir. Reaksiyonu gerçekleştiren birimlerin sayısı, kondenzasyon reaksiyonlarının basamak sayısını belirlediği için önemli bir unsurdur. Reaksiyonlarda mümkün olduğu kadar birden fazla birim yerine tek bir fonksiyonel birimin kullanılması verim açısından artı bir ayrıcalık sağlar. Bir tek bileşiğin siklizasyonu intramoleküler olarak gerçekleşen reaksiyondur. Ayrıca bu reaksiyonlarda daha büyük halka oluşumu görülür. İki bileşenden oluşan halkalaşma reaksiyonları iki aşamadan oluşacak şekilde meydana gelir.

- 1) İntermoleküler (polikondenzasyon, polimerleşme) kondenzasyon.
- 2) İntromoleküler (molekül içi) kondenzasyon.

1.2. Seyreltik Çalışma Yöntemi

Yüksek verimli halkalaşma elde etmek için halkalaşmanın polimerleşmenin önüne geçmesi beklenir. Seyreltik çalışma yöntemi ilk defa 1912'de P. Ruggli tarafından siklik amidlerin eldesinde kullanılmıştır.

İntromoleküler reaksiyonlar 1. dereceden reaksiyonlar olup, derişimin tepkime hızıyla doğru orantılı olduğu reaksiyonlardır. İntromoleküler olarak gerçekleşen reaksiyonlar 2. derece olup tepkime hızı derişimin karesiyle doğru orantılıdır. Bu özelliklere bakıldığında intramoleküler reaksiyonların önceliği olacağı aşıkardır.

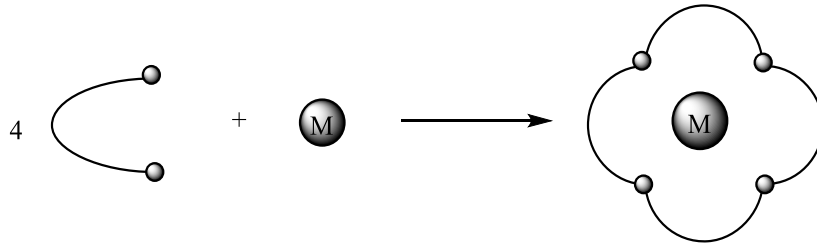
İki fonksiyonel grup içeren bileşiklerin karşılıklı kondenzasyonu sonucu oluşan halkalaşma sırasında bileşenlerin oranı 1:1 olabileceği gibi farklı oranlardada olabilir (polimerleşme). Polimerleşmeyi engellemek için seyreltik çalışma metodu tercih edilmektedir. Bu çalışmada 10^{-2} veya 10^{-3} molar derişimlerde çalışılmaktadır.

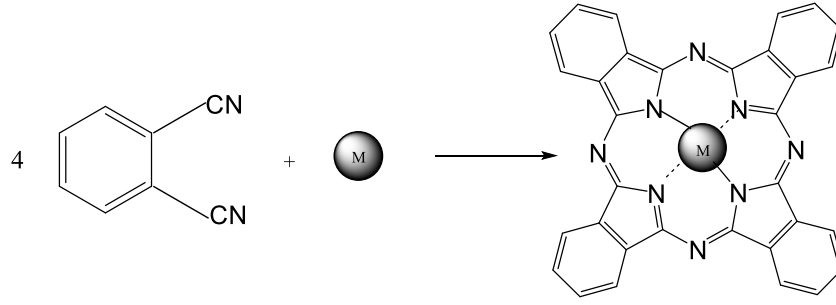
1.3. Template Etki (Kalıplaşma)

Makrosiklik yapıların oluşumunda asıl problemlerden biri, tepkimeye giren maddelerin siklik yerine asiklik ürünler vermeye eğilimleridir. Halka kapanması metal iyonu eşliğinde uygun atomların bulunması ile gerçekleştirilebilir. Polimerleşme ve oligomer yapıların oluşmasını engellemek için reaksiyon sırasında metal iyonlarından yararlanır. Bu yararlanma olayı template etki olarak adlandırılır. Ortama eklenen metal iyonu istenilen yönlendirmeyi sağlayarak halkanın kapanmasına yardımcı olur. Ortama eklenen metalin çapının halka çapına uygun olması tepkimenin verim yüzdesini artırır. Oluşan halkalı yapılar, metal kompleksi şeklinde oluşan yapılardır. Oluşan yapıların kararlılığı farklılık gösterebilir ve metali oyuktan çıkarmak çok zor olabilmektedir.

Template etkinin prensibi şu şekilde açıklanabilir. Bir ucu nükleofilik olarak diğer ucuda elektrofilik zincir şeklindeki bir molekülün kendi uçları arasındaki reaksiyonu sonucu halkalaşma meydana gelebilir. (Intramoleküler) Metal iyonlarıyla meydana gelen template etki sonucu halkalaşma iki şekilde gerçekleşir.

- 1) Bileşiklerin metal iyonu etrafında kendi aralarında bağ yaparak tek basamakta makro yapıyı meydana getirme. Bu olaya ftalosiyanın oluşumu örnek olarak verilebilir. (Şekil 3).
- 2) Farklı bileşiklerin metal iyonu etrafında toplanarak birkaç basamakta makro yapıyı oluşturma durumları gerçekleşebilir (Pedersen, 1967).





Şekil 3: Ftalosiyenin oluşumu.

1.4. Ftalosiyaninler

1.4.1. Ftalosiyaninlerin Tarihçesi

Ftalosiyaninler 18π elektrona düzenine sahip mavi ve yeşil renk aralığında olan makro aromatik boyar maddelerdir. Bu yapılar Porfirin, biyolojik olarak hemoglobine ve Klorofil A'ya benzeseler de doğada tek başına bulunamazlar. Ancak sentetik yolla elde edilebilirler. Diğer bileşiklerden farkı 4 adet pirol çekirdeğine benzen grupları bağlanmış olup bu piroller birbirine aza köprüsüyle bağlanmıştır.

Ftalosiyaninler 1907 yılında Londra'da bir şirkette araştırmacı olan A. Braun ve J. Tcherniac'ın ftalimid ve asetikanhidrit reaksiyonu sonucu o-siyanobenzamid sentezlemesi sonucu rastlantı eseri, mavi renkli yapı elde etmesiyle başlamıştır. Elde edilen bu renkli madde ilkte tayin edilememiştir (Kadish, 2001).

1928 yılında Scottish Dyes şirketinde ftalimid üretimi sırasında cam reaktörün çatlak olan kısmından madde sızıntısı sonucu reaktörün demir ayağıyla reaksiyona girerek mavi-yeşil renkte yeni bir madde oluşmuştur. Bu oluşan maddenin daha sonra ftalosiyanin bileşikleri olduğu tayin edilmiştir. Linstead'ın ve çalışma arkadaşlarının gözlemleri sonucu ayrıca Robertson'un yaptığı X-ışını ölçümleri ftalosiyaninlerin yapılarını aydınlatmada yardımcı olmuştur (McKeown, N.B., 1988). Bu çalışmalardan sonra Linstead bulduğu bu bileşikleri adlandırmak için ftalosiyanin ismini kullanmıştır (Macdonald, I. J., 2001). İlk patenti alınmış ve suda çözünen ftalosiyanin bileşiği polisülfonattır. Bu tarihlerden sonra

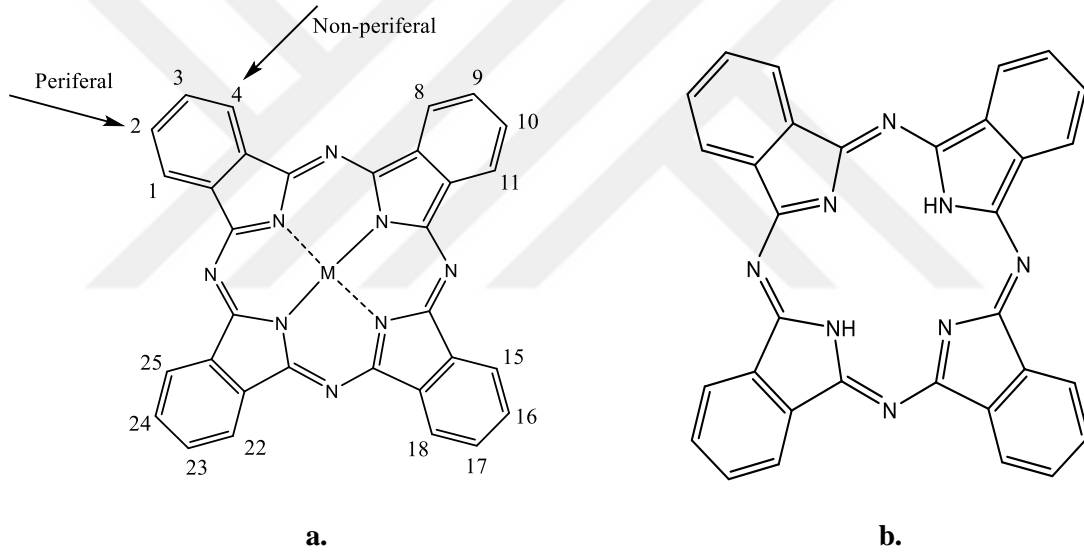
1935 yılında birçok ftalosiyanın sentezlenip ticari amaçlı kullanılmıştır (Ulmann's Encyclopedia, 1992).

1.4.2. Ftalosiyanın Yapısı

Ftalosiyanın merkezdeki boşluğu yaklaşık 1.34 \AA olup burada bulunan hidrojenler çoğu metalle yer değiştirip metalli yapıları oluşturabilir. Ftalosiyanın merkezde metal atomu bulunan monomerik ve iki veya daha fazla çekirdek içeren dimerik olmak üzere ikiye ayrılır. Monomerik ftalosiyanınler süstitüe olmamış metalli ve metalsiz olarak ayrılabilir. Süstitüe olmamış ftalosiyanınler yüksek ısıya, asit ve bazlara, yükseltgeyicilere karşı dayanıklıdır. Fakat süstitüe olmuşların dayanıklılığı bağlı gruplara göre değişmektedir. Metalli olan ftalosiyanınlerin metale bağlı ligantların sayısı bu yapıların geometrik şeklini belirler. Metalli olanın nokta grubu D_{4h} iken, metalsiz olanın D_{2h} olarak bulunmuştur.

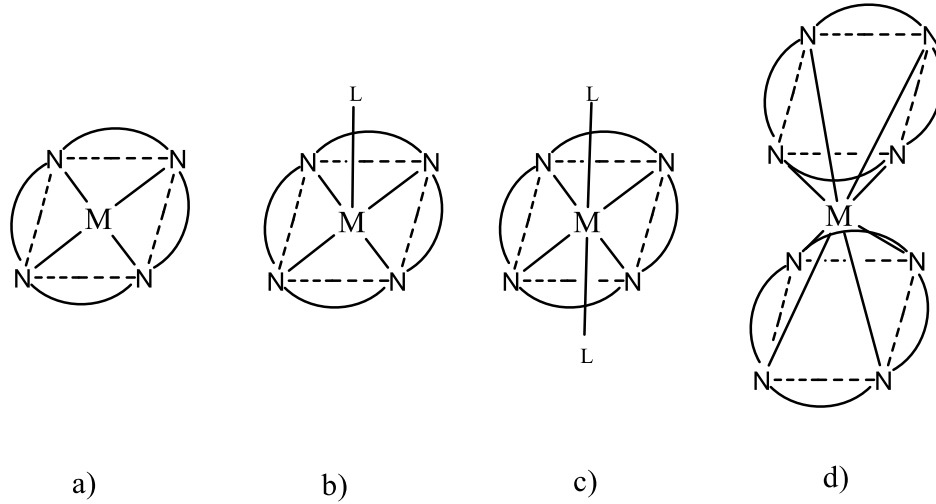
Bu yapılar 20 farklı konumdan bağlanılarak süstitüe edilebilir. Bu konumlar 8 periferel, 8 non periferel ve 4 mezo olmak üzere pozisyonlara ayrılır. Süstitüe olmuş ftalosiyanın bileşikler tetra ve okta olarak ayrılabilir (Kadish, K., 2000). Bu yapılarda bulundurduğu grupların aynı veya farklı olmasına göre simetrik ve asimetrik olarak ayrılır. Tetra süstitüentlerin, periferel (yansıma olmayan) ve non-periferel (yansıma olan) konumları mevcuttur. Yansıma olmayan yapılarda veya β konumlara bağlı gruplar benzen halkasının 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomlarına bağlı iken, yansıma olan yapılarda veya α konumlarında ise bağlı gruplar 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomlarıdır. Mezo pozisyonlarında ise 6, 13, 20, 27 numaralı azot atomları yer alır. Tetra süstitüentler regioizomerik karışım olarak bulunur ve simetri elemanları C_{4h} , C_s , C_{2v} , D_{2h} olarak 4' e ayrılır. Periferel süstitüe olmuş ftalosiyanınler 4-süstitüye, non-perifereller 3-süstitüye ftalonitril bileşiklerden türetilir. Tetra süstitüent olmuş ftalosiyanınler çekirdeğe bağlı tek bir kola karşılık gelen süstitüentler olarak tanımlanabilir. Tetra süstitüentlerin birbirinden ayrılamaz izomerlerinin oluşu birçok organik çözücüde ve özellikle suda çözünmesine olanak sağlar. Bu özellikleriyle birlikte elektrokimyasal, fizikokimya ve biyoloji alanlarında geniş kullanım alanları bulur (Soares, 2011).

Oktasübstitüentler çekirdeğe bağlı iki kolun birlikte bağlı grup ve toplamda 8 sübstitüentin bulunduğu yapılardır. Tek bir izomerden oluşmasından kaynaklı avantajı olduğu gibi tetrasübstitüentler kadar çeşitli çözücülerde çözünürlüğünün olmayışı dezavantajı olarak söylenebilir. Oktasübstitüe yapılarda bağlı gruplar benzen halkasının 2,3,9,10,16,17,23 ve 24 numaralı karbon atomlarına bağlı olabildiği gibi 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomlarında bağlı olabilirler. Simetrik olan yapılarda çıkış maddesi tek cins iken, Asimetrik olanlarının temeli iki farklı çıkış maddesi ve kontrollü reaksiyon sonucu 6 farklı ürün eldesiyle sonuçlanabilir. Bu yapılar non lineer optik ve fotodinamik için çekici bir hal alır (Hanabusa, 1993).



Şekil 4: a. Metalli ftalosiyanın (MPC) b. Metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc).

Ftalosiyanınlar koordinasyon yapısı olarak; dört (kare düzlemsel), beş (kare tabanlı piramit), altı (oktahedral) ve sekiz koordinasyonlu yapıları mevcuttur. Kararlı yapılar olup yüksek simetriye sahiptirler. Süblimleşirler ve kristallendiklerinde çok saf yapılar oluşturulabilir (McKeown, 1998; Kalz, 1984).

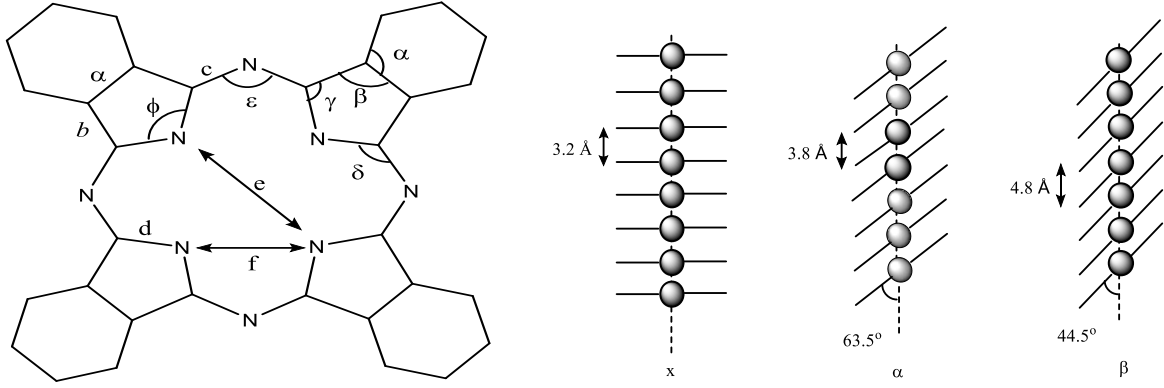


Şekil 5: a) Kare düzlem, b) Kare tabanlı piramit, c) Oktahedral, d) sekiz koordinasyonlu.

1.4.3. Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri

Yüzey kimyası açısından ftalosiyanın diğer organik yapılardan daha dikkat çekicidir. Düzlemsel yapısı, stabilitesi, ligand işlevselliği ve reaktivitesi önemli özelliklerinden bazılarıdır. Ftalosiyanın, porfinler gibi tamamen düzlemsel konjuge sistemlerdir ve aynı NH- tautomeriye sahiptirler. Pc 'lerin şekil ve boyutlarının çeşitliliği üç farklı etkiye bağlıdır. 1) Disk şeklindeki makro yapısı, 2) Merkezi metal iyonunun boyutu, 3) Değerlik durumu olarak sıralanabilir. Pc'lerin en önemli fiziksel özellikleri renkleri ve yüksek kararlılıklarıdır. Ftalosiyanın çoğunun rengi, kristal yapısı ve kimyasal özelliğine bağlı olarak maviden yeşile kadar farklılık gösterir. Sübstitüe olmamış ftalosiyanın molekülleri çoğunlukla uzayda monoklinik, triklinik ve ortorombik gibi kristallere özgü simetride bulunurlar (Leznoff ve Lever, 1989), (Leznoff, 1996).

Ftalosiyanın kristal yapısı 1983 yılının başlarında Mooser ve Thomas tarafından açıklandı. Bu kristal yapıların ticari alandaki en önemlileri α ve β formudur. Kristal α formunun öğütülmesiyle elde edilen üçüncü yapı x formu olarak adlandırılır (Iwatsu, F., 1980). Çözünürlük, renk ve stabilite açısından farklılık gösteren bu kristallerde β formu, α formundan daha kararlı ve en yaygın olanıdır. Sentez sırasında polar çözücüler kullanıldığında α formu oluşurken, organik çözücüler kullanıldığında ise β formu sentezlenir (Bilgin, 2003).



Şekil 6: Fталosiyenin bağlarının geometrik parametreleri ve fталosiyenin kristal yapıları.

1.4.4. Fталosiyenin Kimyasal Özellikleri

Fталosiyenin bileşiklerinin merkez atomu için birçok metal veya metal olmayan kation örnek olarak verilebilir. Fталosiyenin kararlı olması için kationların çapıyla fталosiyenin merkezdeki boşluk çapının birbirine uygun olması gerekir. Fталosiyenin iç oyuğunun çapı yaklaşık 1.34 \AA 'dur. Bu çaptan büyük veya küçük kationlar merkezdeki boşluktan çıkarlar. Aromatik ve makro yapılar olan fталosiyenin kimyasal ve fiziksel özellikleri bu yapıların boş olan iç oyuğuna yerleşecek olan metallerle şekil bulur. Metalli yapıların türleri metal tuzuna ve reaksiyon koşullarına göre farklılık gösterebilir (Poon, 1999). Koordine olmuş dört azot atomu içeren fталosiyenin bileşikleri metaller için iyi bir ligandır. Metalsiz olanları tek bir yapı oluştururken, metalli olanları karmaşık simetriye ve birden fazla yapıya sahiptir

Metalli olanlarda hangi yapıların oluşacağını, metallerin oksidasyon basamağı belirleyici bir unsurdur. Fталosiyenin -2 oksidasyona sahip olması durumunda nötr yük değerliğini sağlamak için değeri $+1$ olan iki kation ya da $+2$ olan bir kation gerekir. Eğer metal $+2$ 'den büyük bir değere sahip ise yük nötrlüğü için makrosiklik (Pc_2M), (Pc_3M_2) veya ek ligandlar eklenebilir.

Oksidasyon basamağı +1 olan metaller lityum (Kempa, 1988) sodyum (Shaabani, 1988) ve potasyumdur (Mikhaleiko, 1969). Bu metallerle oluşan MPc 'ler elektrovalent MPc'ler olarak adlandırılır. Bu yapılar alkali ve toprak alkali gruplarda yer alan metallerden oluşur. Organik çözücülerde çözünmeyen, seyreltik alkol ve anorganik asit, su gibi protik olan çözücülerle muamele edildiğinde metal iyonunun merkezi terk etmesi sonucu metalsiz ftalosiyanimleri (H₂Pc) oluşan yapılardır. Bu yapılar, yüksek sıcaklık ve vakumda dahi süblimleşmezler.

Metalli ftalosiyanimler genellikle Mg, Zn, Co, Ni, Pb, Fe, Cu, Cd gibi iki değerlikli metallerden oluşan yapılardır (Achar, 1993). Bu yapılar kovalent MPc'ler olarak adlandırılır ve elektrovalentlere göre daha kararlıdır. Kovalent yapılar DMF, DMSO, THF, kloroform, piridin, DCM gibi çözücülerde çözünebilirler. İnert ve vakum ortamında yüksek sıcaklıkta (400-500 °C) süblimleşirler. HNO₃ (Nitrik asit) hariç diğer asitlerden etkilenmezler. Bunun sebebi merkezdeki metalle oluşturulan kuvvetli kovalent bağlarıdır. Bu sebeple ftalosiyanimler 'yalancı aromatik' karakter gösterirler. (Çakır, 2014) Sandviç (Pc₂M) veya triplet-decker (Pc₃M₂) (üç katlı yapılar) yapılar lantanitler, itrimyum (Mikhaleiko, S. A., 1970), seryum (Weber, 1965), lantanyum (Negrimovskii, V. M., 1991), godolinyum (Mikhaleiko, 1970) gibi metallerle oluşan yapılardır.

Bor ve Uranyum elementleri özel bir duruma sahiptir. Bor bilindik ftalosiyanimler dışında 3 benzopiröl halka içeren subftalosiyanimleri oluşturur. Bu halkalar birbirine azo köprüleriyle bağlıdır (Braun, 1907). Uranyum bilindik ftalosiyanimlere ek olarak beş benzopiröl birimden oluşmuş süperftalosiyanimleri oluşturabilir.

Merkezdeki iki hidrojen ile sadece metaller yer değiştirebilir ve bu metaller elektrovalent ve kovalent olarak bağlanabilirken aromatik gruplardaki hidrojenler başka, uygun, farklı gruplarla yer değiştirebilir. Örnek olarak süstitüentsiz ftalosiyanimler NaCl varlığında veya başlangıç maddelerinin direk klorlanmasıyla aromatik grupların hidrojenleri yer değiştirebilir. Aynı zamanda periferik konumlarda bulunan imid grupları NaOH ve HCl varlığında heterolitik kırılarak okta süstitüentler oluşur (Hanabusa, 1993).

Ftalosiyanimler redoks ve polimerleşme reaksiyonu verirler. Redoks tepkimelerinde hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak yükseltgenebilir ve indirgenirler. Kuvvetli yükseltgeyeci olan KMnO_4 , Seryum tuzları veya HNO_3 gibi maddelerle ftalik asit ve ftalamide dönüşürler. Oksidasyon, oksijen, halojenler, tiyoniklorür ve siyanojen ile gerçekleşebilir. Oksidasyon metale, aksiyel ligandlara ve özellikle periferel konumdaki gruplara bağlı olarak değişebilir. Polimerik reaksiyonlar, bir polimere bir ftalosiyanim eklenmesi veya polimer içerisine bir ftalosiyanim yerleştirilmesi ile sonuçlanabilir (Macdonald, 2001).

Genel olarak ftalosiyanimlerin birçok türü kolay reaksiyon vermezler ve şartları zordur. Örneğin nitrolanması zor olup bozunurken kolaylıkla sülfolanabilirler. Ayrıca sudaki çözünürlükleri karboksilik asit tuzu ($-\text{COOX}$), polioksi ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), kuarternize âmin ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), sülfonik asit gibi fonksiyonel gruplarla arttırabilir (Legge, 2004).

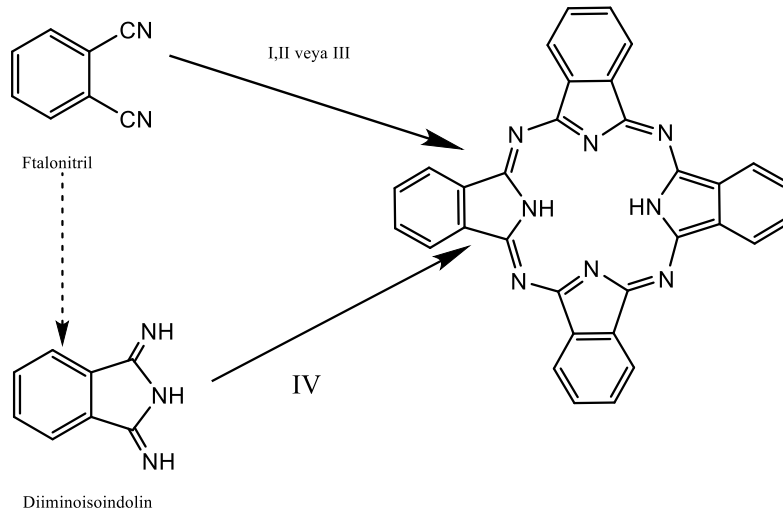
1.4.5. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri

Litaratüre göre ftalosiyanimlerin en önemli yöntemleri ftalonitril ve diiminoizoindolinin indirgeyici siklotetramerizasyonudur. Ftalik asit, 2-siyanobenzeamid, o-dibromobenzen veya ftalik anhidrit başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. Ftalonitril ve diiminoizoindolin bileşiklerinin tam anlamıyla siklotetramerizasyonu gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. Bu reaksiyonların tümü $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yüksek kaynama noktalı çözücülerde, metal ve metal tuzlarını birbirine eşdeğer ftalik asit türevlerinin bir reaksiyonudur. Aynı zamanda diiminoisoindoline üre ekleyip sentetik olarak gerçekleştirilebilir veya metalli ftalosiyanimler, metalsizlerden sentezlenebilir. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruplara direkt bağlı değil ise ftalosiyanim sentezi gerçekleşmez. Buna ek olarak sentezin gerçekleşmesi için karboksi veya siyano gruplarını taşıyan karbonların arasında çift bağın bulunması gereklidir (Jin, 1994). PC'lerin en yaygın yöntemlerinden biri pentanol içerisinde ftalonitrilden sentezidir. Bu yöntemde uygun bir Lityum, potasyum veya sodyum alkolatı eklenmesiyle metalli ftalosiyanimler sentezlenebilir.

PC'lerin reaksiyonlarında (DBU) 1,8- diazabisiklo [5.4.0] undec-7-en veya 1,5- diazabisiklo [4.3.0] non-5-ene (DBN) organik bazlar kullanıldığında reaksiyonların daha hafif koşullarda ve daha yüksek verimlerde sentezlendiği belirlenmiştir. Bu organik bazlardan daha zayıf bazlar kullanıldığında reaksiyonlarda düşük verim ve yan ürün oluşumuna yol açar (Tomato, 1983).

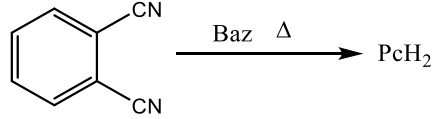
PC'lerin oluşmasında tek bir mekanizmadan söz edemeyiz. Bu yapıların oluşmasında birçok sentez mekanizması yer almaktadır. Bu mekanizmalar tam olarak anlaşılamamıştır. Çünkü siklotetramerizasyon reaksiyonları oldukça ekzotermik ve mekanizma çalışmalarını karmaşık yapan zor koşullarda gerçekleşir. Bu deneyler belirlenen birkaç adımla gerçekleştirilmiştir

Kaynaklar incelendiğinde süstitüentsiz ftalosiyanimler için en uygun çözeltinin H_2SO_4 çözeltisi olduğu bu çözeltinin yapıların temizlenmesinde de kullanıldığı belirtilmiştir. Fakat H_2SO_4 , PC'lerin metallerinin çıkmasına ve mezo konumdaki nitrojenleri protonlanmasına neden olduğu için bu yapıların türevlerini sentezlemede kullanılmaktadır (Minami, 1983).



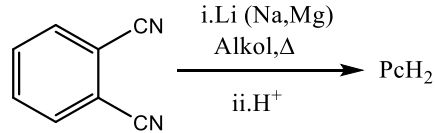
Şekil 7: Çıkış maddelerinden metalsiz ftalosiyanim sentezi.

Metot I: (NH₃, DBU veya DBN) baz + çözücü (n-pentanol) veya *N,N*-dimetilaminoetanol (DMAE) + ısı = PcH₂. Metal varlığında (VII) methodu kullanılarak metalli olanları sentezlenir. (Tomoda yöntemi) (Tomato, 1980).



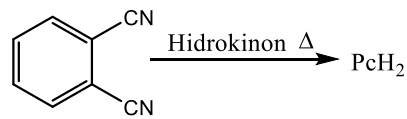
Şekil 8: Ftalonitrilden metallsiz ftalosiyanın eldesi.

Metot II: Li, Na veya Magnezyum alkoksit + çözücü (*n*- veya *iso*-pentanol) = MPc. MPc + su veya asit = PcH₂. Metal, su veya asit varlığında uzaklaşır (Linstead yöntemi) (Brewis, 1998; Mikhalenko, 1981; McKeown, 1990).



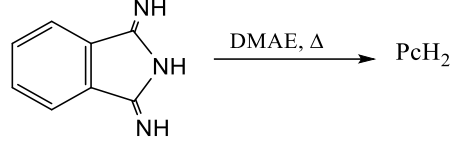
Şekil 9: Ftalonitrilden metallsiz ftalosiyanın sentezi, Linstead yöntemi.

Metot III: İndirgeyici hidrokinon veya 1,2,3,3- tetrahidropridin. Yaygın olarak hidrokinon ve ftalonitrilin erime noktasında (> 180°C) eklenir (Jagerovic, 1996).

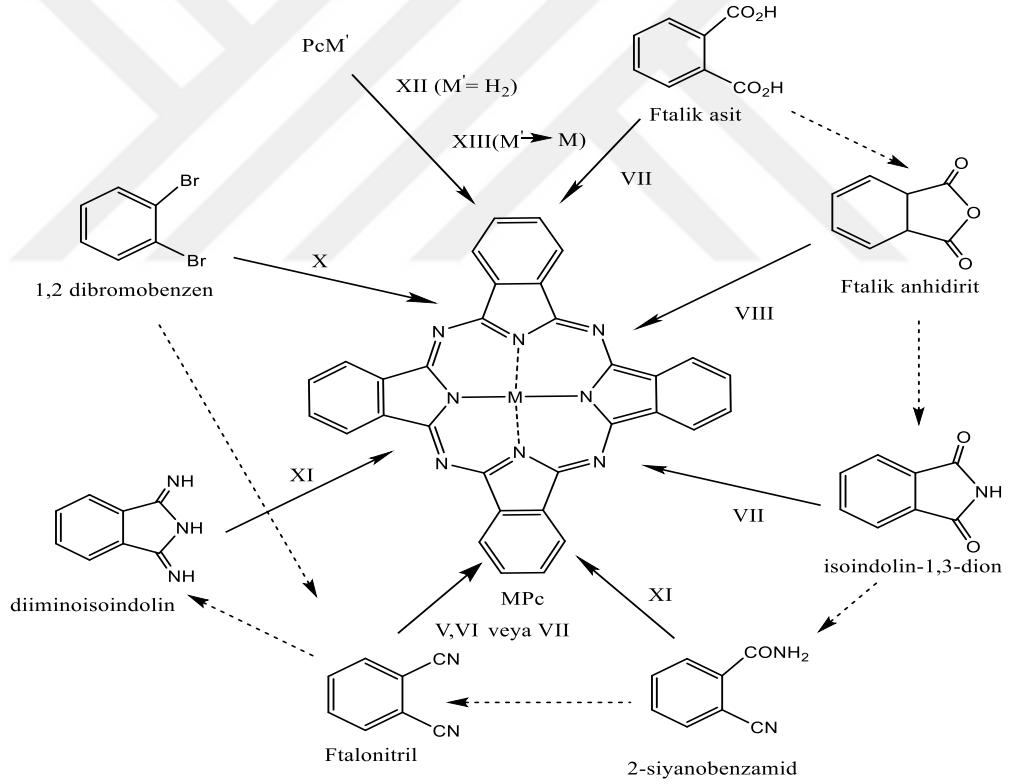


Şekil 10: Ftalonitrilden hidrokinon varlığında metallsiz ftalosiyanın eldesi.

Metot IV: Ftalonitrile amonyak eklenmesi sonucu oluşan diiminoisoindolinin DMAE çözücüsünde reflaksı sonucu PcH₂ oluşur (Branch, 1970; Leznoff, 1996; Pawlowski, 1980; Sommerauer, 1996).

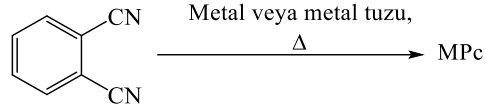


Şekil 11: Diiminoisoindolinden metallsiz ftalosiyanın eldesi.



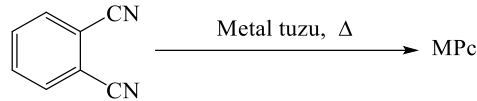
Şekil 12: Farklı çıkış maddeleriyle metalli ftalosiyanın eldesi.

Metot V: Ftalonitrilin çözücü ortamsız metal ve metal tuzlarıyla ısıtılması sonucu ftalosiyanin oluşumu. Sıcaklık 200°C'den fazla olduğu ortamlarda başlar. Sübstitüe olmamış ve olmuş metalli olanları hazırlanır (Tomilova, 1983).



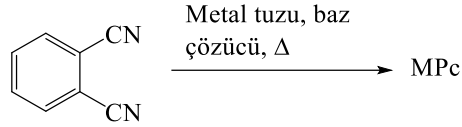
Şekil 13: Ftalonitrilden metalli ftalosiyanin eldesi.

Metot VI: Ftalonitril uygun metalli kompleksi çözelti içerisinde gerçekleşir. Kaynama noktası yüksek DMF, DMAE, kinolin ve 1- kloronaftalin çözücüler kullanılır (Thompson, J. A., 1993). Çözücüler, metal halojenürlerden monohalojenli komplekslerin oluşmasını engeller. Belirli reaktif metaller (Li, Mg ve Na) uygun alkol eşliğinde metal alkoksitleri hazırlanır. (Metot II) (Barrett, 1936).



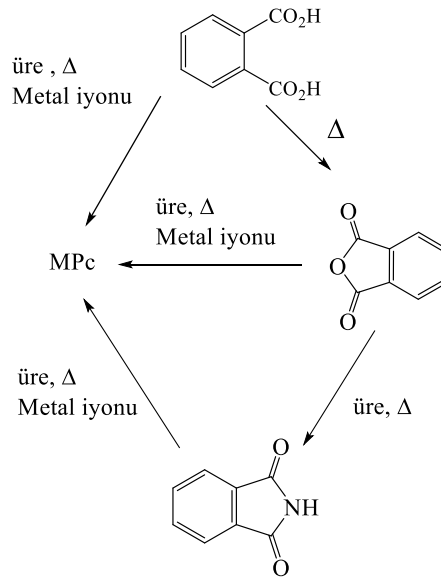
Şekil 14: Ftalonitrilden metal tuzu varlığında metalli ftalosiyanin eldesi.

Metot VII: Method I 'in modifikasyonudur. Metal tuzu ve pentanol eşliğinde DBU veya DBN kullanılması. Metalli ftalosiyanın oluşumunda etkili kullanımıdır (Tomada, 1983; Poon, 1999).



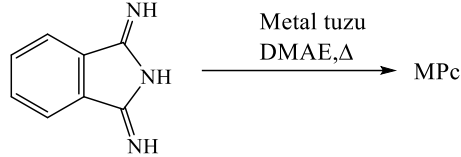
Şekil 15: Ftalonitrilden baz eşliğinde metalli ftalosiyanın elde edilmesi.

Metot VIII: Ftalik asit, ftalik anhidrit ve ftalamid kullanılarak metalli ftalosiyanın oluşturulabilir. (Wyler yöntemi) (Kempa, 1988; Metz, 1984; Shaabani, 1998).



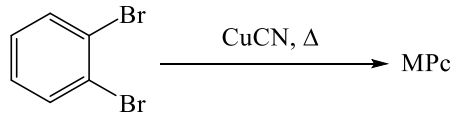
Şekil 16: Ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalamid bazlı metalli ftalosiyanın elde edilmesi.

Metot IX: Metot IV 'ün basit bir modifikasyonu olarak karşımıza çıkar. Uygun bir metal tuzu eşliğinde diiminoisindolin reaksiyonu metalli ftalosiyaninleri verir (Kobayashi, 1997; Silver, 1989).



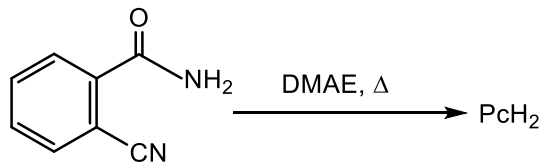
Şekil 17: Diiminoisindolinden metalli ftalosiyanin eldesi.

Metot X: Bakır (II) ftalosiyanin ilk kez 1927 yılında, 1,2 dibromobenzenin bakır(I) siyanür ile tepkimesinden meydana geldi. Bu zor reaksiyon dibromürün CuCN ile genellikle DMF veya kinolin çözeltilerinde ısıtılmasıyla oluşur (de Diesbach, 1927; Duro, 1996).



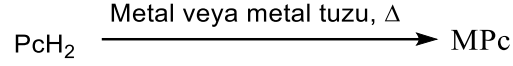
Şekil 18: Dibromobenzenden metalli ftalosiyanin eldesi.

Metot XI: 2-siyanobenzamid'in uygun metal ve metal tuzuyla çözeltisi metalli kompleksleri oluşturur. Bu reaksiyon sübstitüe içeren yapıları oluşturmaya uygun değildir (Braun, 1907).



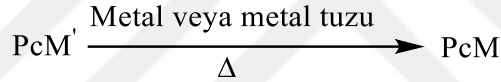
Şekil 19: Siyanobenzamid'ten metallsiz ftalosiyanin eldesi.

Metot XII: Yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerde 1-kloronaftalin ve kinolin gibi süstitüentsiz metalli ftalosiyanimler metalsiz olanlardan sentezlenebilir (Dent, 1934).



Şekil 20: Metalsiz ftalosiyanimden metalli ftalosiyanim eldesi.

Metot XIII: Metal iyonu değışebilen ftalosiyanim bileşikleri özellikle Li^+ ve Na^+ bulunduran yapılar, süstitüentsiz farklı metal kompleksleri oluşturabilir (Barret, 1938).



Şekil 21: Metalli ftalosiyanimlerin farklı metallerle yer değistirmesi.

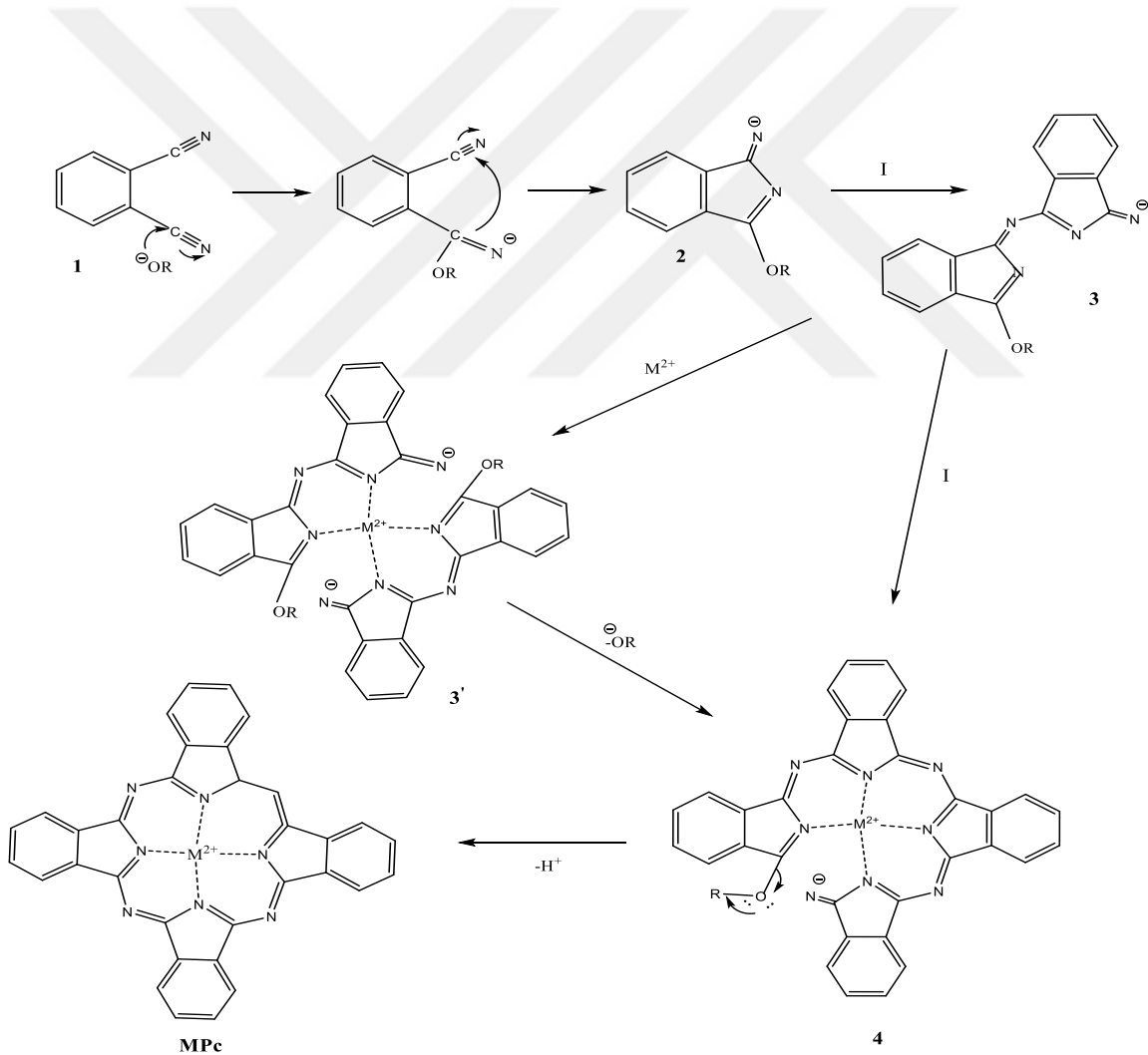
1.4.6. Ftalosiyanimlerin Sentez Mekanizması

PC oluşumu sadece tek bir mekanizmaya bağı olarak gerçekleşmez. Çünkü PC oluşumu için birçok farklı yol vardır. Siklotetramerizasyon şartları ekzotermik olduğundan ve bu tip reaksiyonların koşulları sert olduğundan mekanizmaları tam olarak anlaşılmamıştır (Snow, 2003).

Alkoksitler alkol içerisinde katalizör olarak görev yaparlar. Ftalonitrildeki nitril karbonuna bağlanarak onu aktive ederler. Daha sonra negatif yüklü nitrojen atomu, komşu nitril grubunun karbon atomuna nükleofilik olarak atak yapar. Bu atak sonucu beş üyeli 1-alkoksi -3- iminoizindol türevini oluşturur. Negatif yüklü nitrojen atomu içeren yapı başka bir ftalonitril molekülüne saldırır. Bu saldırı sonucu nitrosüstitüentsiz ve iki nitrilden izole

edilmiş, izoindol iskeletine benzer halka kapanması verir (3). Diğer iki ftalonitril molekülleri ile reaksiyonu sonucu (4) oluşur. Bir metal iyonu ile bir araya gelen iki (3) iyonu (3) oluşturması düşünülebilir (Allen, 1987).

Ftalonitrillerin aktivasyonunun yanında alkoksit grubunun template etkisinin desteklediği halka kapanmasıyla imino grubu, aril etere nükleofilik olarak atak yapar. Bu durum sonunda alkoksiden ziyade bir aldehit parçalanır (Allen, F. H., 1987, Hurley, T. J., 1967). Makro yapının iki elektronla indirgenmesi sonucu yapı Hückel aromatiklik konjuge sisteme dönüşür. Alkolatın oksidasyonu sonucu aldehitin oluşmasıyla açığa çıkan protonlar alkolasyon yoluyla yakalanır (Allen, 1987).



Şekil 22: Ftalosiyenin oluşum mekanizması.

1.4.7. Ftalosiyenin Türleri

Metalsiz Ftalosiyaninler (PcH₂)

Makro molekül merkezinde metal içermeyen ftalosiyaninlere metalsiz ftalosiyaninler (H₂Pc) denir. Metalsiz ftalosiyanin sentezinde 2 farklı metod kullanılmaktadır. Bunlardan ilki metalli PC 'lerinde sentezinde kullanılan başlangıç maddelerinden başlanarak elde edilmesidir. Diğer yöntem ise metalli olarak hazırlanan ftalosiyaninlerin Sodyum, Lityum, Cıva, Kurşun gibi, asidik ortamda metallerin çıkarılarak metalsizlerin eldesidir. Bu yöntemde bazı metaller kompleksle kararlı bir yapı oluşturduklarından, metal oyuktan kolayca ayrılmayabilir (Jin, 1994).

Bu metod metalsiz olanları direkt olarak sentezlemekte mümkün kılar. Örneğin o-siyano benzamidin etanol içerisinde reflaks edilmesi sonucu düşük verimli metalsiz PC 'ler oluşabilir. Bu yöntem makro yapıların ilk elde yöntemleridir. Ayrıca etanol gibi primer alkol olan DMAE (2-N, N- dimetilminoetanol) içerisinde o-siyanobenzamidin kaynatılarak metalsiz yapıların eldeside mümkündür.

Ftalosiyaninlerin eldesinde en çok kullanılan çıkış maddesi (1,2-disiyanobenzen) ftalonitrildir. Bu madde deneysel çalışma ortamlarında yüksek saflıkta ftalosiyanin elde etmeye olanak sağlarken, reaksiyon şartlarının sert olmayışı nedeniyle tercih edilmektedir.

Ftalonitrilin, DMAE'de oluşan çözeltilisinden amonyak gazı geçirilmesi sonucu % 90, verimle metalsiz ftalosiyanin oluşur. Bu yöntemin yanında ayrıca eritilmiş ftalonitril içerisinde indirgeyici özelliği yüksek hidrokinon, 4, 4'- dihidroksifenol veya tetrahidropiridin gibi maddelerin, 180°C sıcaklıkta kapalı ortamda muamelesi sonucu metalsiz ftalosiyaninlerde elde etmek mümkündür.

Kuvvetli bazlara dayanıklı olan ftalosiyaninlerin elde yöntemlerinden birisi de ftalonitrillerin alkoksitler yerine, bazik özellik gösteren 1,8- diazabisiklo [5,4,0]-undec-7-en

(DBU) veya 1.5-diazabisiklo [4,3,0]-non-5-en (DBN) gibi bazların çözücüler içerisinde yaklaşık 200°C sıcaklıkla reaksiyonu sonucu metallsiz ftalosiyanimler oluşur. Bu yöntemlerde ısıtıcıların yanı sıra UV ışığından yararlanmak suretiyle reaksiyonlar gerçekleştirilebilir.

1,3 diiminoisindolin maddesi de metallsiz ftalosiyanimlerin eldesinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. Bu madde metanolde çözülmüş ftalonitrilin sodyum metoksit ile muamelesi sonucu oluşan çözeltinin amonyak gazından geçirilmesiyle elde edilir. Elde edilen 1,3 diiminoisindolin, 2-N, N-dimetilaminoetanol içerisinde ısıtılması sonucu metallsiz ftalosiyanimler elde edilebilir. Ayrıca buna ek olarak süksinonitril gibi hidrojen kaynağı beraberinde n-bütanol içerisinde metallsiz ftalosiyanimler oluşur.

Çıkış maddesi trikloroisindolein olan reaksiyonlarda, DMF, trietanolamin (TEA) ve Hidrokinon çözücü eşliğinde diiminoisindol eklenmesi sonucu belirli sıcaklıkta metallsiz ftalosiyanimler elde edilir.

Sıcaklığın 80-90°C aralığında ve çözücünün DMAE olduğu koşullarda, diiminoisindol ve isindolitiyon karışımı metallsiz ftalosiyanimleri verir (Leznoff, C. C., 1985). Metodta metal tuzları yardımıyla oluşan metalli ftalosiyanimlerden bir asit yardımıyla metallerin uzaklaştırılmasıdır. Bu metallerin merkezdeki oyukta kararlı olmamaları ve kolayca uzaklaşmaları bu metodu olanaklı kılar.

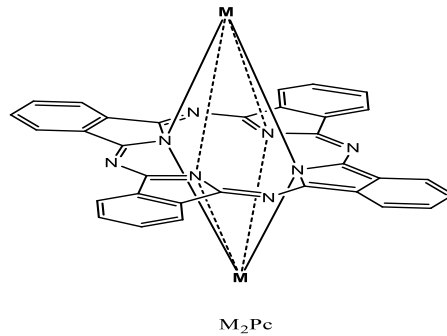
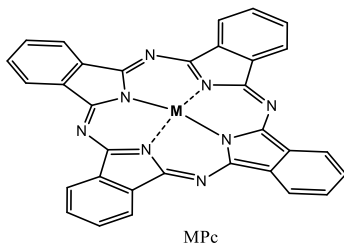
Örnek olarak Ftalonitrilin belirli sıcaklıklarda (135°C-140°C) pentanol veya diğer primer alkollerde, Na, Mg, Li gibi metallerin ilavesi sonucu disodyum (Na₂Pc) veya dilityum (Li₂Pc) ftalosiyanimler oluşur. Elde edilen bu metalli ftalosiyanimlerin seyreltik asit ile muamelesinde gerçekleşen demetalizasyon sonucu metallsiz ftalosiyanimler sentezlenir. Bu yöntem Linstead yöntemi olarak adlandırılır.

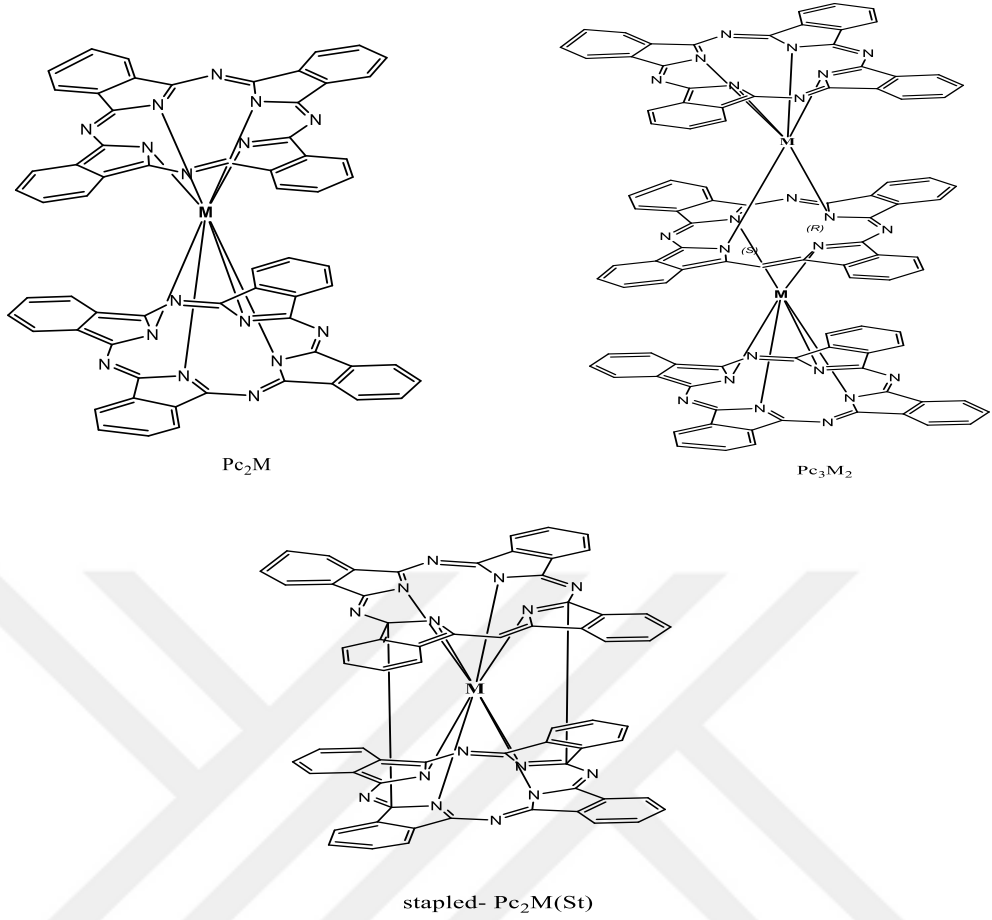
Metaloftalosiyaninler (MPc)

Metalli ftalosiyaninlerde siklotetramerizasyon, metal iyonlarının template (kalıp etki) etkisi ile yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Gerçekleşen bu etki ile reaksiyonlar kolaylaşırken daha uygun koşul ve şartlarda sentezlere olanak sağlar. Metalli yapılar için birçok yöntem bulunur ve bu yöntemlerin bazıları karmaşıktır. Bu yöntemlerde en çok kullanılan ve karmaşık olmayan, çıkış maddeleri ftalonitril ve diiminoisoindolin olan sentezlerdir.

Metalli ftalosiyanin bileşiklerin eldesinde ftalonitril veya diiminoisoindolin başlangıç maddelerinin metal veya metal tuzlarıyla, yüksek kaynama noktalı (DMF, DMAE, kinolin veya hidrokinon) çözücülerle inert ortamda reaksiyonu sonucu metaloftalosiyaninler oluşur. Bu reaksiyonlarda siklotetramerizasyon verimini artırmak ve daha kısa sürede sentezi tamamlamak için eriyik fazda DBU veya DBN bazik katalizörleri kullanılır.

Ftalimid, ftalik anhidrit veya o-siyanobenzamid gibi yapıların yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler eşliğinde, molibdat katalizörlüğünde üre ve metal tuzlarıyla kaynatılması sonucu metalli ftalosiyaninler oluşur. Metalsiz Pc'lerin (H_2Pc) aromatik ve yüksek kaynama noktalı çözücülerde (1-kloronaftalin ve kinolin) metal tuzu ile reaksiyonu sonucu metalli Pc'ler oluşur. Ayrıca dilityum ftalosiyaninlerin (Li_2Pc) aseton veya etanol içerisinde metal tuzu ile kaynatılmasıyla da metalli yapılar oluşur (Arslan, 2016).





Şekil 23: Bağlanma şekillerine göre metalli ftalosiyanimler.

Süstitüe Olmuş Ftalosiyanim Sentezi

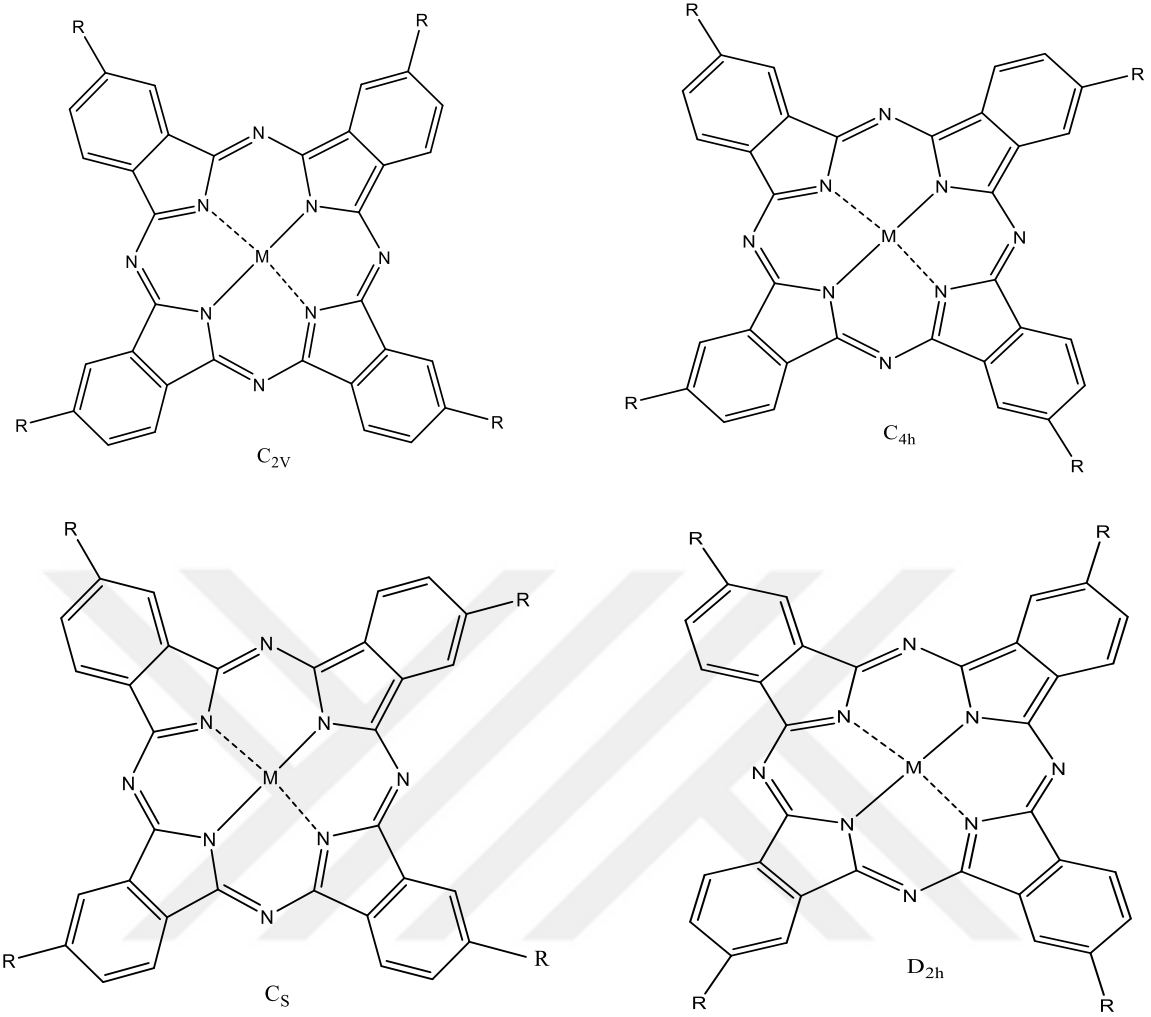
Ftalosiyanimler halkadaki benzo gruplarına bağlı grupların konumlarına göre non-periferal ve periferal olmak üzere iki konuma ayrılır. Bu konumlara bağlı süstitüentlerin yapıları farklılık gösterdikçe, ftalosiyanimlerin yapılarında değişebilir. Süstitüe olmamış metalli veya metalsiz ftalosiyanimlerin, çözücülerdeki çözünlükleri az ve uygulama alanları sınırlıdır. Bu nedenle bu yapıların istenilen alanda ve ihtiyaça yönelik kullanılabilmesi için bu konumlara alkoksi, fenoksi ve uzun zincirli veya hacimli gruplar gibi süstitüentler eklenebilir (Yalazan, 2020).

Tetrasübstitüe Ftalosiyeninler

Tetrasübstitüe ftalosiyeninler halka üzerindeki sübstitüe grupların konumlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere ikiye ayrılır. Periferal sübstitüe ftalosiyeninler 4-sübstitüe ftalonitril türevlerinden başlanarak sentezlenirken, bu tepkime sonucu 2,3-tetrasübstitüe ftalosiyeninler oluşur. Non- periferal sübstitüe olmuş ftalosiyeninlerde ise 3-sübstitüe ftalonitril türevlerinden başlanır. Bu tepkime sonucu 1,4- tetra sübstitüe ftalosiyeninler sentezlenir. Tetra sübstitüe olmuş ftalosiyeninler çekirdeğe bağlı tek bir kola karşılık gelen sübstitüentler olarak tanımlanır.

Bu yapıların birçok alanda uygulama alanı bulmasını sentez sonucu oluşan dört yapısal izomerisine bağlayabiliriz. Bu yapısal izomerler sırasıyla D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , C_{2s} simetrilerine sahip karışımlardır. Bu izomerlerin varlığı bu yapıların birçok organik çözücüde ve özellikle de suda iyi bir şekilde çözünmesine yol açar. Bu yapılar istatikselsel olarak 4:2:1:1 oranda yapısal izomer karışımı olarak sentezlenir. Bu karışımlardan izomerlerin ayrılması, ftalosiyeninlerin çözelti içerisindeki güçlü agregasyon nedeniyle oldukça zordur. Fakat bu izomerler kromatografik yöntemlerle zorda olsa ayrılır. Bu yöntem sonucunda az saflıkta madde ayrılmasının yanında literatürde örnekleri çok azdır (Soares, 2011).

Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin eldesinde kullanılan en yaygın yöntem 4- sübstitüe veya 3- sübstitüe ftalonitrilden yola çıkarak bazik özellik gösteren alkol içerisinde (DMAE) siklotetramerizasyon tepkimesidir (Esenpınar, A. A., 2010). Buna ek olarak başlangıç nitrillerinin kaynama noktası yüksek bir alkol içerisinde pentanol gibi DBU, DBN veya susuz amonyak içerisinde gerçekleşen siklotetramerizasyonudur (Lokesh, K. S., 2013). Tetrasübstitüe Pc'lerin organik çözücülerde çözünürlüğü okta sübstitüe olanlara göre daha fazladır. Bu özellik sübstitüentlerin yüksek dipol moment ve izomer karışımlarından dolayı katı halde düzenli kristallerin az olması ile sağlanır. Apolar çözücülerdeki çözünürlüğü alkoksi, alkiltiyö ve uzun alkil gibi grupların bağlanmasıyla sağlanır. Tetrasübstitüentlerin çoğu mono sübstitüentli ftalonitrillerden yola çıkılarak hazırlanır (Pawlowski, 1981).



Şekil 24: Tetra süstitü yapıların izomer karışımları.

Oda koşullarında 1-imino-3- metiltio-6 neopentasiizoindolin'in DMAE ile reaksiyonu sonucu % 5-18 verimle tetrasüstitüent izomer karışımı oluşur.

Kaynama noktası yüksek nitrobenzen içerisinde üre kullanarak, ftalikanhidrit, ftalamid ve ftalikasitten çeşitli metal tuzlarıyla süstitüftalosiyaninler elde edilir.

1,3 diiminoisoindolin'in metal tuzu ve formamid çözücüsü varlığında süstitüftalosiyaninler elde edilirken formamid yerine DMAE çözücüsü kullanıldığında yüksek verimle süstitüftalosiyaninler elde edildiği kanıtlanmıştır. Metalli ve metalsiz sentezlenen birçok ftalosiyanin sentez örneği tetrasüstitüent ftalosiyanin sentezleri içinde geçerlidir.

Tetrasübstitüentler bu özellikleriyle elektrokimyasal, biyoloji ve fizikokimya alanlarında yaygın çalışma alanları bulmuştur (Leznoff, 1989).

Okta Sübstitüe Ftalosiyeninler

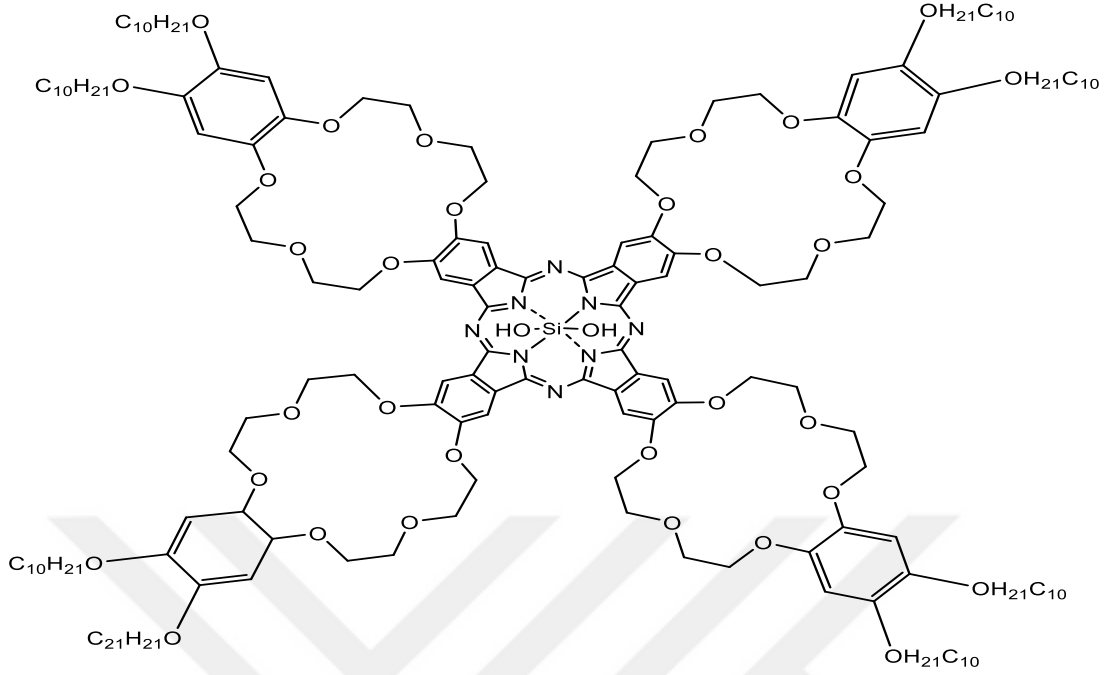
Okta sübstitüe ftalosiyeninler izoindol birimlerinin her birinde periferal veya non-periferal konumlarda iki sübstitüe içeren simetrik yapılardır (Wöhrle, D. 1993). Okta sübstitüe ftalosiyeninler sentezlenirken, periferal okta (op) sübstitüe yapıları 4,5 disübstitüe ftalonitrilden, non-periferal okta (np) sübstitüe yapıları ise 3,6- disübstitüe ftalonitrilden çıkılarak hazırlanabilir (Fujiki, 1988).

Ayrıca 3,5- disübstitüe ftalonitril başlangıç bileşiklerinden yola çıkarak uygun reaksiyon şartlarında metal tuzu ilavesiyle 1,3,8,10,15,17,22,24 okta sübstitüe ftalosiyeninler elde edilebilir (Mısır, M. N., 2007).

Periferal okta sübstitüe ftalosiyeninler (op) tek izomer olarak sentezlenirler.[98] Okta yapıların tetra yapılara göre organik çözücülerde çözünmesi azdır. Fakat sübstitüe olarak bağlı alkil gruplarına (C_5H_{11} - ve C_8H_{17} - arası) sahip yapılar belirtilmiş geniş sıcaklık aralığında sıvı kiral özellik gösterir (Wöhrle, 1993).

Çıkış maddelerin aromatik gruplarına sübstitüentler reaksiyon koşullarına göre eter bağı, kovalent bağ ve tiyol grubu üzerinden bağlanabilir (Lelievre, 1989).

Çıkış maddesi 1,2-bis [(benzo-15-crown-5) -4¹-il] oskimetil -4,5 dibromo benzen olan ftalosiyenin bileşiği uygun şartlarda uygun ftalonitril olması için disiyano türevine geçilmiştir.



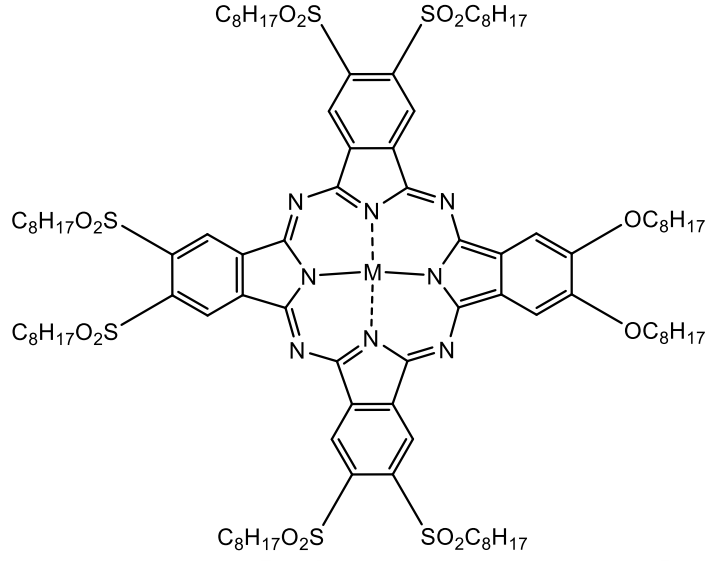
Şekil 25: Taç eter türevli metalli okta süstitüe ftalosiyenin kompleksi.

Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi

Asimetrik süstitüe ftalosiyeninler iki farklı süstitüe bağı iki farklı ftalonitril bileşiginde elde edilebildiği gibi yaygın olarak kullanılan ftalonitril ve iminoisoindolinin bir araya gelmesi sonucu oluşan siklotetramerizasyon ürünü olarakta sentezlenebilir.

Bu yapıların sentezi, istatikselsel kondensasyon yöntemi, polimer destekli sentez ve subftalosiyenin yaklaşımı olarak üçe ayrılır (Nemykin, 2014).

Asimetrik süstitüe ftalosiyeninlerin reaktivitesi, çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin uygunluğuna göre non-lineer optik ve fotodinamik terapi gibi alanlarda uygulama alanı bulmuştur. Ayrıca bu bileşikler polimer, oligomer ve Langmir-Blodgett film eldesinde kullanılmıştır (Dulog, 1993).



Şekil 26: Asimetrik (A₃B) ftalosiyanın bileşiği.

A ve B olmak üzere iki farklı ftalonitril, istatistiksel kondenzasyon sonucunda 6 farklı yapı oluşturur. Bu yapıların tipleri A₄, A₃B, A₂BB, ABAB, AB₃, B₄ karışımı şeklinde bulunur. Bu yöntem daha çok yüzde verimi fazla olan A₃B ve B₃A tipi yapıların oluşmasında kullanılır.

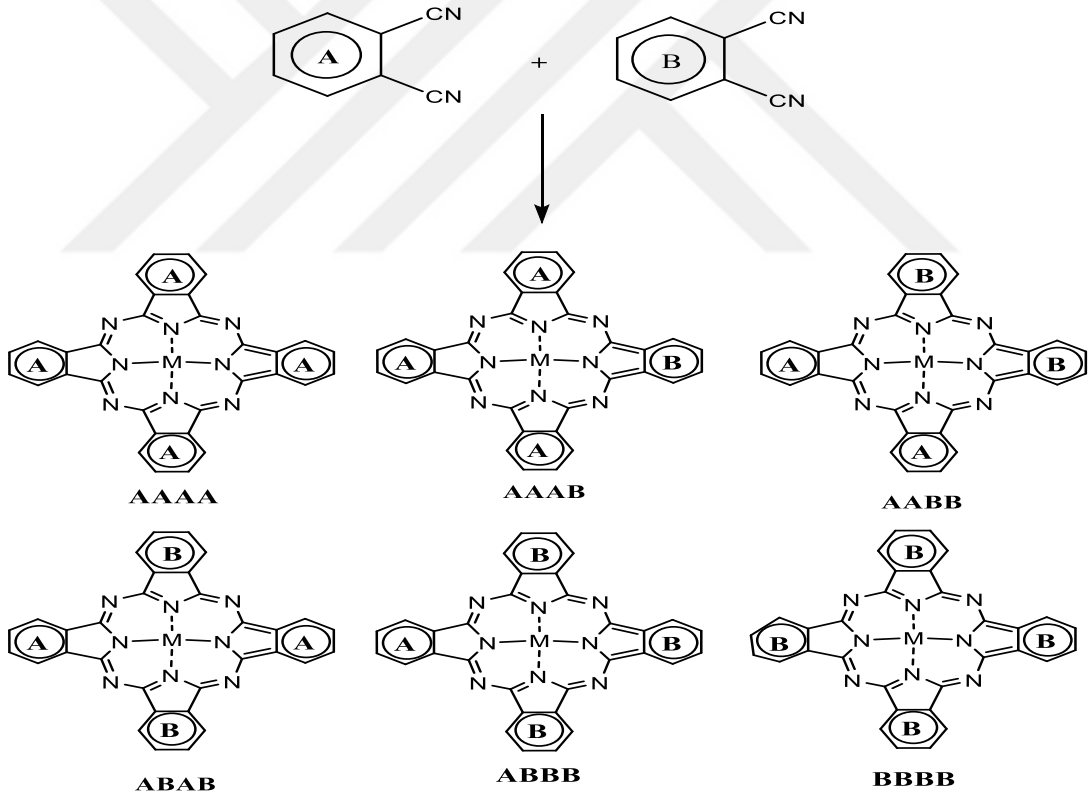
Bu yöntemde istenilen tek bir ürün elde etmek mümkün değildir. Ancak başlangıç maddelerinin mol oranları ayarlanarak istenilen ürünün verimi arttırılmaya çalışılır (Farajzadeh, 2020).

Örneğin A ve B gibi iki farklı ftalonitrilin 3:1 oranında kullanılmasıyla A₃B %44, A₄ %33 diğerleri % 23 oranında elde edildiği bulunmuştur. Bu oran 1:1 oranında alındığında ise A₃B %25, AB₃ %25 olduğu kanıtlanmıştır. Bu yapılar genellikle kromatografik yöntemlerle ayrılırken, bu yöntemle ayrıca istenilen saf ürünler elde edilir (Erdem, 2020).

Asimetrik süstitüe ftalosiyanınların eldesinde kullanılan ikinci bir yöntem ise çıkış maddesi olarak kullanılan subftalosiyanının, farklı süstitüe bulduran iminoisoindolin

bileşiğiyle 2:1 oranında DMSO ve kloronaftalen karışımı içerisinde 90 °C sıcaklıkta reaksiyonu sonucu oluştuğu deneysel olarak sağlanmıştır. Bu yöntemle ayrıca sentezlenmesi zor ftalosiyanimlerde elde edilmiştir (Kobayashi, 1999).

Leznoff ve Hall tarafında geliştirilen diğer bir yöntem ise polimer destek yöntemi ile asimetrik ftalosiyanimler sentezlenmektedir. Bu yöntemde bir ftalonitril ya da diiminoizoindolin bir polimer desteğe bağlanıp sabitlenirken ikinci diiminoizoindolin ya da ftalonitril bileşiği ile tepkimey koyulur. Reaksiyon sonucu elde edilen yapı polimer destekten koparak ayrılır. Bu yöntem sayesinde A₃B tipi yapılar elde edilir. Tepkime verimi %20-25 arasındadır (Leznoff, 1982).



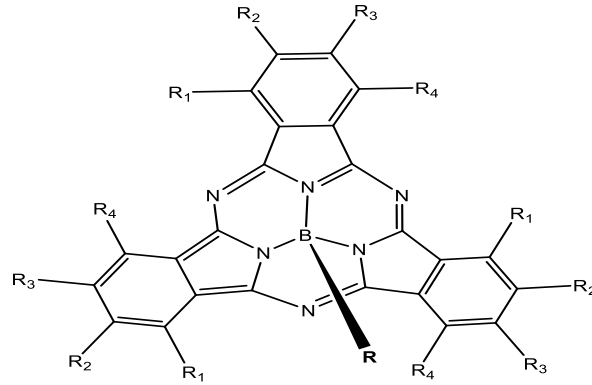
Şekil 27: Asimetrik ftalosiyanim oluşumu ve izomerler.

Subftalosiyeninler

Subftalosiyeninler, ftalosiyeninlerin en küçük homolog yapılarıdır. Bu yapılar 3 değerlikli bor atomunun üç iminoizoindol biriminin koordine etmesi sonucu ortaya çıkmıştır. Subftalosiyeninlerin bor elementi dışında başka elementlere sahip olanları bulunmamaktadır. Çoğu metalli ftalosiyeninlerin aksine düzlemsel değil, kubik şeklinde yapıya sahiptirler. Konjuge olmuş 14 π elektron sistemine sahip olan subftalosiyeninler aynı zamanda aromatikdir (Kobayashi, 1999).

Eksenel anyonik bir ligand ile sp^3 hibriti yapmış bir B^{3+} iyonu bağlanması sonucu oluşur. Subftalosiyeninler çoğunlukla bir bor bileşiği varlığında, genellikle bir bor trihalojenür bir ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ve alkollere benzer nükleofiller ile birlikte olabilen eksenal halojenür ligandı ile bir subftalosiyenin elde edilebilir. Bu halojenür ligandı subftalosiyeninlerin işlevselliğini ortaya çıkarır (Torres, 2006).

İlk kez 1972'de sentezlenen bu yapılar UV-Vis spektrumunda, ftalosiyeninler gibi Q ve B bantlarında baskınlık verirken, metalli olanlara kıyasla daha düşük dalga boylarında absorpsiyon verirler. Bunun sebebi 18 yerine 14 π elektron içermeleridir. Hipsokromik olarak yaşanan kaymadan dolayı 565 nm' lerde şiddetli Q bandı verdikleri bilinmektedir. Bu nedenle bu yapıların rengi ftalosiyeninlerin aksine kırmızı ile viyole arasındadır (Claessens, 2002).



Şekil 28: Sübstitüe edilmiş Subftalosiyenin örneği.

Naftalosiyaninler

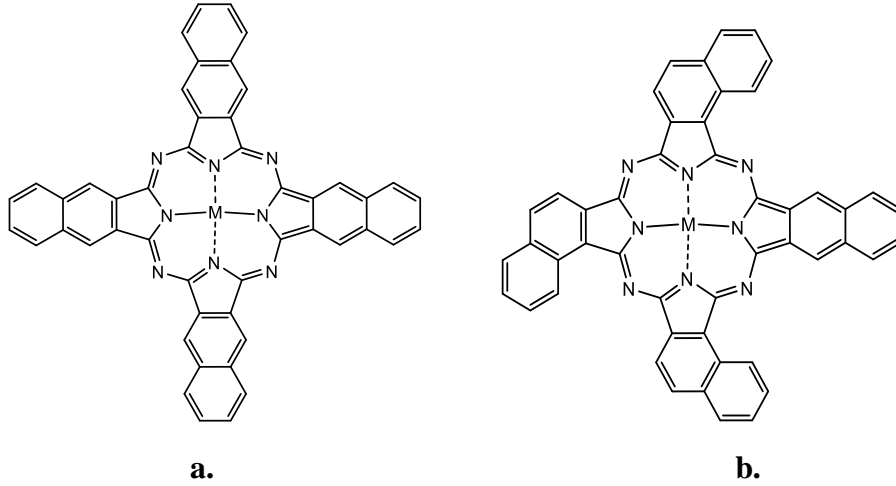
Naftalosiyaninler her bir izoindolin alt birimine bir benzo halkası eklenerek oluşturulan ve eklenen bu halkalarla ortak bir konjuge sistem gösteren yapılardır. Bu yapılar çoğunlukla koyu yeşil bileşiklerdir.

Kaynama noktası yüksek çözücülerde kristallendirme yoluyla saflaştırılan bu bileşiklerin çözeltileri Q bandında 740-750 nm 'de keskin absorpsiyon piki verirler. Bu nedenle başlıca fotoelektrik malzemeler olarak ilgi görmektedir. Naftalosiyaninleri, 1,2 Naftalosiyanin ve 2,3 Naftalosiyanin olarak iki gruba ayırmak mümkündür.

Çoğu yapılan çalışmada yalnızca mevcut konfigürasyona sahip 2,3 naftalosiyanin bileşiğiyle çalışılmıştır. 1,2 naftalosiyanin bileşiğini ayırmak zordur. Çünkü naftalinin uyumuna bağlı olarak değişen oranlarda birkaç izomerden oluşur. Ftalosiyaninler oksijen ve ışık ortamında ayrışan 2,3 naftalosiyaninden daha kararlıdır.

Naftalosiyaninler yapısında bulunan ek pi elektron sistemi nedeniyle ilgi çekici bileşikler haline gelmiştir. Bu ek elektron sistemi, bu bileşiklerin elektriksel iletkenliklerini, redoks potansiyellerini, fotoiletkenliğini ve katalitik aktivitelerini etkiler (Ali, 1999).

Naftalin 2,3 dikarboksilik asidin, üre ve metal tuzu eşliğinde ısıtılmasıyla metalli naftalosiyaninler elde edilebilir (Vogler, A., 1980). Farklı bir yöntem olarak 2,3 disiyanonafalen ve metal tuzunda bu yapılar sentezlenebilir. Ayrıca bu yapılar Q bandında 740-780 nm' lerde şiddetli absorbans pikleri verirler (Kaplan, 1984).



Şekil 29: a. 2,3 naftalosiyenin ve b. 1,2 naftalosiyenin örnekleri.

Suda Çözünen Ftalosiyaninler

Oluşturdukları yüksek agregasyon özellikleri nedeniyle ftalosiyaninler ilk çalışmadan bu yana çözünmeleri oldukça zor olmuştur. Şu an birçok çalışmada suda çözünürlüğe karşı birçok teknik denenmiş ve geliştirilmiştir. İyonik bağlı gruplar, aksiyel hidrofilik bağlanmalar ve çeşitli hidroksillenme reaksiyonları suda çözünürlüğü artırıcı etkide bulunur.

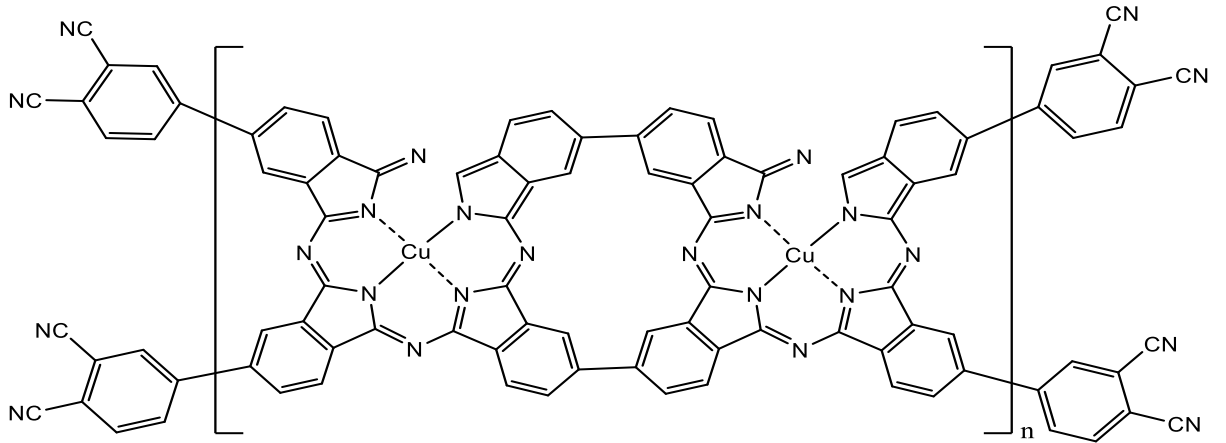
Ftalosiyaninlerin şimdiye kadar ki olan çalışmalarında sudaki çözünürlüğü artırıcı etkileri çoğunlukla iyonik grupların makro yapıya eklenmesiyle sağlanmıştır. Yaygın olarak eklenen gruplar anyonik olarak SO_3^{-2} ve kationik olarak kuaternize olmuş amino ve piridin gruplarıdır. Bunlara ek olarak polioksietilen grubu veya hidroksillerin makro halkadaki varlığı ftalosiyaninlerin suda çözünürlüğünü artırıcı yönde etki sağlar.

Polimer Ftalosiyanimler

Molekül ağırlıklarına bakıldığında ftalosiyanimlerden daha büyük ağırlığa sahip olan polimer ftalosiyanimler oluşturdukları π konjuge sistemiyle yarı iletken polimer sınıfında yer alır. 1950 yılında keşfedilen bu yapılar yüksek sıcaklıkta termal kararlılık gösterirler. Bu yapıların renkleri siyah, mavi veya kahverengi olabilir.

Elde edilirken çoğunlukla aromatik tetrakarbonitler, köprülü diftalonitriller, oksiarilendioksi veya türevlerinin iki fonksiyonlu monomerlerinin polisiklotetramerizasyonu sonucu elde edilir. Polimerlerin aksine polimer ftalosiyanimlerin organik çözücülerde çözünürlüğü azdır. Polimer ftalosiyanimlerin ilgi çekiciliği, elektriksel özellikleri, dış ortamdaki koşullara dayanıklılığı ve konjuge yapılarıyla ön plana çıkmaktadır. Bu özellikleriyle birlikte elektriği iletebilen yapısal malzemeler olarak kullanılabilirler.

Polimer ftalosiyanimler elde edildikten sonra metal veya metaz tuzlarıyla metalleri kavite edebilir. Bulundurdukları merkez boşluğa metal bağlayabilirler (Leznoff, 1982).



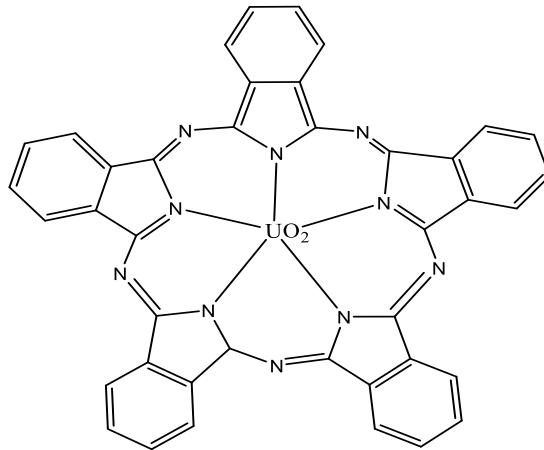
Şekil 30: Polimer ftalosiyanim bileşiği.

Süperftalosiyeninler

Susuz uranyum klorürün ftalonitril ile reaksiyonu sonucu, ftalosiyeninlerin bilindik dört alt birimden oluşan normal döngüsel yapıları oluşmaz. Bunun yerine süperftalosiyenin (Süper Pc) olarak adlandırılan ve beş siklik alt birime sahip pentakis (2-iminoizindolin) kompleksleri oluşur.

Süperftalosiyeninler 22π elektronuyla konjuge olmuş makrosiklik yapılardır. Bu tür yapılar beşgen piramidal ya da altıgen piramidal geometride, uranyum iyonu ile çekirdekteki nitrojen atomlarının koordinasyonu sonucu oluşan ftalosiyeninlerdir.

Susuz UO_2Cl_2 ile o-disiyanobenzenin süstitüe türevli bileşiğinin kuru DMF veya kinolin içerisinde gerçekleşen siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir. Genellikle verimi düşük olan bu yapıların, izomerlerin bir karışımı olarak bulunur. Bu makro yapıların UV-Visible spekturumda Q bantları genellikle 900- 1000 nm arasında iken, B (Soret) bantları 400-450 nm aralığında gözlemlenir (Jiang, 2002).



Şekil 31: Süperftalosiyenin kompleksi.

Sandviç Ftalosiyeninler

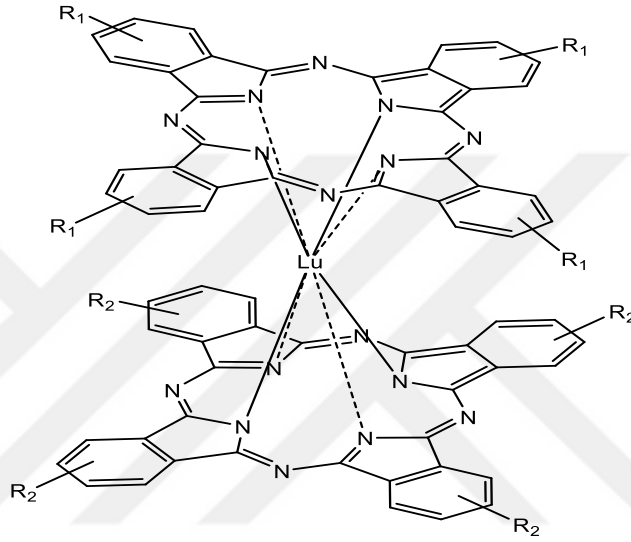
Sandviç ftalosiyeninler çift katlı veya nadir toprak ftalosiyeninler olarak adlandırılır. Ftalosiyenin ligandı ile büyük iyonik yarıçap ve yüksek koordinasyon sayılarına sahip nadir toprak iyonları (lantanitler, itriyum ve skandiyum) bir araya geldiğinde çok işlevselli sistemler oluşturulabilir. 1965 'de Rus bilim insanları Kirin ve Moskalev tarafından sentezlenmiştir. Homoleptik ve heteroleptik olmak üzere iki tip çift katlı ftalosiyenin vardır.

Homoleptik ftalosiyeninler, aynı ftalosiyenin ligandını içeren çift katlı komplekslerdir. Metalli olanlarının ($M(Pc_2)$) elde ediliş ve hazırlanma kolaylıkları nedeniyle en çok çalışılan türleridir. Bu yöntemde nadir toprak iyonları kadar reaksiyon koşullarında bileşiklerin oluşumunda çok duyarlıdır. Sandviç ftalosiyeninler, eriyik 1,2 disiyanobenzen tüevlerinin lantanit asetat tuzlarıyla bir araya gelmesi sonucu oluşabilir. Bu reaksiyon sonunda ürün olarak tek (MPc), çift (MPc_2), ve üç katlı (M_2Pc_3) kararlı bileşikler oluşabileceğinden reaksiyonun önemli parametreleri nadir toprak tuzu, ftalonitril türü, sıcaklık ve reaksiyon süresidir. Oluşan bu ürünlerden süblimleşme veya organik çözücüler yardımıyla kromatografik yöntemlerle bis-ftalosiyenin (MPc_2) saf olarak ayrılabilir.

Tek katlı ftalosiyenin veya mono ftalosiyenin, sandviç tipi ftalosiyeninleri oluşturmak için metalsiz ftalosiyenin veya ftalonitril ile etkileşime girer. Bu yöntem genellikle "tek katlı yükseltme" olarak adlandırılır. Bu yöntem genellikle heteroleptik ftalosiyeninler ve karışık ligand sentezi için kullanılır.

Heteroleptik nadir toprak sandviç ftalosiyenin kompleksleri, iki farklı ftalosiyenin ligandı içerir ($M(Pc')$ (Pc'')). Çift katlı bu yapılar nadir tuzların varlığında ve iki farklı ftalonitril bileşiğinin bir araya gelmesiyle oluşturulabilir. Sandviç tipi bis-ftalosiyeninler merkezdeki metal ve ligand yapısına bağlı olarak belirlenebilir. Gösterdiği molekül içi π - π etkileşimleriyle, elektronik, spektroskopik ve redoks özellikleri ayarlanabilir.

Günümüzdeki çalışmalarda çift katlı ftalosiyanınların geçiş metalleri, aktanidler, nadir toprak elementleri ve bazı ana grup elementleriyle sentezlendiği bilinmektedir. Bu yapıların UV ve yakın IR bölgede gösterdiği spektroskopik özellikler, özellikle de nadir toprak sandviçleri bilgi depolama, moleküler elektronik, moleküler mıknatıs ve doğrusal olmayan optiklerde (NLO) ilgi çekici ve benzeri olmayan elektronik ve optik özellikleri sağlamaktadır (Claessens, 2002).



Şekil 32: Lutesyum metalli sandviç kompleksi.

1.4.8. Agregasyon

Agregasyon bir sıvı içerisinde bulunan aynı tür molekül veya atomların moleküller arası çekim sonucu bir araya gelmesiyle oluşan kümelenme olayıdır. Oluşan bu kümelenmeye agregat adı verilir. Yapılardaki bu etkileşim kimyasal bağlardan önce oluşur.

Çözücü içerisinde bulunan moleküler agregatlar, monomerlere göre farklı absorpsiyon spektrumları verirler. Absorbans bantlarında oluşan kaymalara bakılarak agregatların hangi istiflenme yaptığı tahmin edilebilir. Moleküllerin yan yana istiflenmesiyle oluşturduğu agregatlara J tipi, yüz yüze istiflenmesiyle oluşturdukları agregatlara H tipi

agregatlar adı verilir. Ayrıca monomer ve agregatlarının tek tek elektronik geçişlerine (absorpsiyon ve emisyon) bakılarak istiflenme tipleri belirlenebilir. İstiflenme tipleri belirlenirken kayma açısı (θ), 90° eşit ise ve yüz yüze oluşuyorsa H agregat, kayma açısı, 0° eşit ve uç uca eklenerek dizilme gösteriyorsa J agregat olarak adlandırılır.

Elde edilen metalli ve metallsiz ftalosiyaninler agregasyon yapabilir. Ftalosiyaninlerin agrega olmaları, çözücünün polarlığına, konsantrasyona, sıcaklığa, metal iyonuna, ligand türü, sayısı ve pozisyonu ile doğrudan ilişkilidir.

İstiflenme tipleri ftalosiyaninlerinin uygulama alanlarında ve analizlerinde birçok çeşitli engeller yaratabilir. Kümelenme olduğu ftalosiyanin çözeltilerinde UV-Vis absorpsiyon piklerinde Q bandında daha kısa dalga boyuna kayma (maviye kayma) ve genişleme (hipsokromizm) gözlenmektedir. Aynı zamanda ^1H NMR spektrumunda daha yaygın pikler verdiği gözlemlenmiştir.

Agregasyona neden olan unsurlardan biri de merkezdeki metal atomunun varlığıdır. Agregat eğilimleri Cu, H, Fe, Zn, Al çoktan aza doğru bu şekilde sıralanabilir. Süstitüe içermeyen ftalosiyaninlerin yapılarında istiflenmeden dolayı yaygın olarak kullanılır. Organik çözücülerde çözünme sorunu yaşarlar. Çözünme sorununun yaşandığı ve kümelenmeye sebep olan diğer bir çözücü ise biyolojik öneme sahip olan su çözücüsüdür. Suyun biyolojik yapısı ve önemi gereği fotodinamik terapide ayrı bir önemi vardır. Çözünürlük ve agregasyon bu yöntemin kullanımında kısıtlamalara yol açabilmektedir. Ftalosiyaninlerin düzlemsel yapısı ve aromatik gruplar arasında oluşan π - π etkileşimleri, su gibi polar çözücülerde etkin olarak görülmektedir. Bu etkiler yapıların çeşitli fotofiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişimlerin meydana gelmesine yol açar (Vogler, 1980).

1.4.9. UV-Visible Spektrumları

Ftalosiyaninler elektronca bol ve zengin olduklarından ultraviyole ve görünür UV-Vis bölgelerinde karakteristik olan π - π^* veya n - π^* geçişlerinde kaynaklı absorpsiyon pikleri

verirler. Çözelti içerisinde bulunan ftalosiyaininler iki ana bant olmak üzere absorpsiyon spektrumlarına sahiptir. Bu bantlar B bandı (Soret bandı) ve Q bandı olarak adlandırılırlar.

650-750 nm'de görülen ve $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bantları ftalosiyaininlerin metal içermeyen ftalosiyaininler mi yoksa metaloftalosiyaininler mi olduğu hakkında bilgi verir. Metal içermeyen ftalosiyaininler eşit bir çift bant verirken, metaloftalosiyaininler tek ve çok şiddetli bir bant verirler.

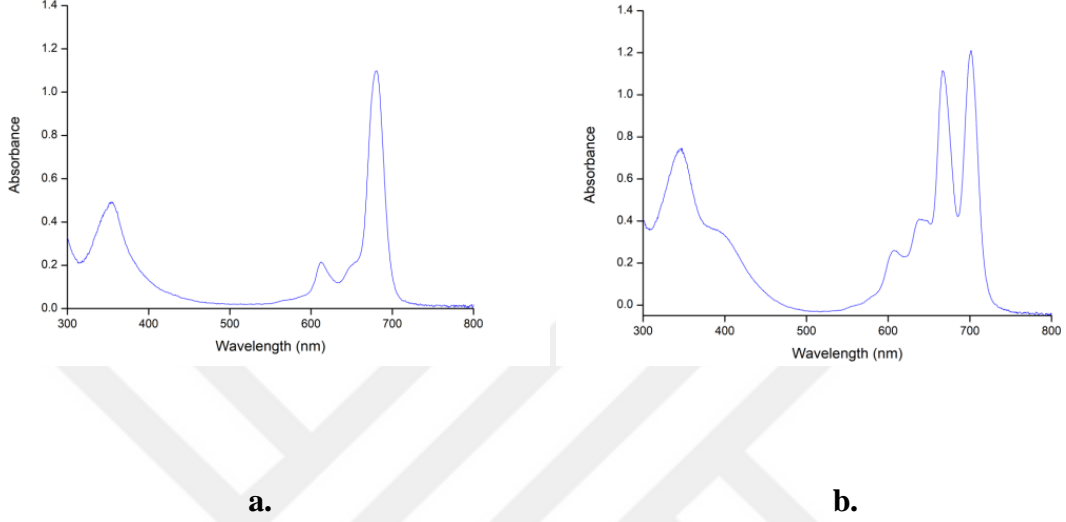
Metalli ftalosiyainin bileşikler halkada eş atomlar bulundurdıkları ve metalle bağlanabildikleri için bu bileşikler D_{4h} simetrisine sahiptir ve bu nedenle HOMO-LUMO geçişine karşılık gelen tek bir Q bandı verir.

Metalsiz yapılar, halkasında bulunan ve azot atomlarına bağlı iki hidrojen atomu kaynaklı farklı molekül simetrisine sahip olurlar. Bu molekül simetrisi D_{2h} 'dır. Bu simetri değişikliği molekülün LUMO orbitalinde bozukluğa neden olur ve şiddeti diğerinden biraz daha az olan iki Q bandı absorpsiyon piki gözlenir (Clark, 1993).

UV-Vis spektrumundaki önemli diğer bir karakteristik bant ise B (Soret bandı) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu bant $n-\pi^*$ geçişlerine denk gelmektedir. Absorpsiyon bantlarının yoğunluğu ve konumu aromatik grupların boyutu ile sınırlı değildir. Aynı zamanda bağlı grupların yapısı ve konumuyla da ilişkilidir. Halka sistemi üzerinde aynı konumda alkoksi grupları gibi elektron veren sübtitüenler, karboksi, siyano ve nitro grupları gibi sübtitüentler kırmızıya kaymaya yol açarken, elektron çeken gruplar maviye kaymaya yol açar (Pushkarev, 2016).

Bağlı sübtitüelerin yapısına ve sayısına ek olarak çözücü absorpsiyon özelliklerinde önemli bir rol oynar. Çözücü içerisinde makro yapılar toplanma yani agregasyon eğilimindedir. Bu davranış özellikle su gibi polar çözücülerde belirgin olarak ortaya çıkar. Agregasyon oluşumu UV-VİS spektrumda Q bandının şiddetinin azalması (sönmesine) ve

tüm bant aralığının genişlemesi ile gösterilir. Aynı zamanda bu kümeleşme Soret bandının yoğunluğunda artırır. π sistemleri arasında oluşan Van der Waals etkileşimi ve hidrojen bağı agregasyon oluşumunun nedenlerinden olarak gösterilebilir.



Şekil 33: UV-Visible Absorpsiyon grafikleri **a.** Metalli ftalosiyenin, **b.** Metalsiz ftalosiyenin.

Organik güneş pilleri, PDT, ısı tutucu ve yakın IR görüntülemeye kullanılan parçalar yakın kızıl ötesi alandaki ışığı kullanırlar. Ftalosiyaninler benzersiz optik (Q bandı özellikle) özellikleri bu uygulamalarda önem kazanmaktadır.

Yakın IR'de soğurma yapan ftalosiyaninler elde etmek amacıyla, HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığını azaltmak için makro yapıların π konjugasyon aralığını büyütürerek genişletebiliriz. Bu sayede spektrum kırmızıya kaydırılır (Kobayashi, 2004).

Ftalosiyanin oligomerlerindeki elektronik konjugasyon monomerik moleküller kullanılarak orbital etkileşimleriyle genişletilebilir. Sandviç tipi bir ftalosiyanin oksitlenmiş birimlerinin Q bandının kızılötesi alana kaydırıldığı göstermektedir (Fukuta, 2012). Moleküler simetri düşürülerek Q bandı bölünebilir (Murunuka, 2010).

1.4.10. IR Spektrumları

Ftalsiaynin bileşiklerinin makro yapısının büyüklüğü ve uygun koşullarda bağlanan sübstitüe grupların var oluşu oluşan titreşim bandlarının yorumlanmasında zorluk oluşturmaktadır. Yan yana bulunan aromatik halkaların C-H gerilme titreşimleri 3046-3060 cm^{-1} bölgesinde gözlenirken, düzlemin dışında bulunan C-H bükülme pikleri 740-780 cm^{-1} 'de gözlenir. Düşük ve orta şiddette 1480-1605 cm^{-1} C=C gerilme titreşimleri karakteristik olarak görülmektedir. Metalsiz ftalosiyanimlerde merkezde bulunan N-H gerilme titreşimlerinden gelen pikler 3280 cm^{-1} civarında gözlenmektedir. Bu pik metalli ftalosiyanimleri metalsiz olanlardan ayıran en önemli özelliklerdir. Çıkış bileşikleri olarak nitril türevleri kullanıldığında $\text{C} \equiv \text{N}$ piklerinin 1260 cm^{-1} 'de verdiği pikler kaybolur. Bunun yanında ligandların sahip oldukları özellikle 600-1400 cm^{-1} 'deki parmak izi (finger print) bölgesinden yararlanılır (Clark, 1993).

1.4.11. ^1H NMR Spektrumları

Makro halkada bağlı grup içermeyen ftalosiyanimlerde periferel ve non-periferel konumlardaki protonlar eşit şiddette sinyal vermektedir. Tetra sübstitüe ftalosiyanimler izomer karışımı olarak bulunabilirken, okta-sübstitüeller tek bir izomerden meydana gelmektedir. Bu durum tetra-sübstitüentlerdeki sinyallerin daha geniş çıkmasına neden olur.

Makro halkaya bağlanan sübstitüentler ve eksenel bölgede bulunacak bağlı gruplarla metalloftalsiayninler karmaşık bir hal alır. Bağlı sübstitüentlerin bulunduğu bölgeye ve yapısına göre manyetik alan sinyalleri zayıf alan veya kuvvetli alana kayabilir (Tau, 2006).

Bağlı grupların elektron verici özellikleri sinyalleri kuvvetli alana kaydırırken, elektron çekici grupların bulunuşu sinyalleri zayıf alana kaydırır. Bunlar ek olarak non-

periferel ve periferel bölgelerde aynı grupların olması şartıyla yapılan ölçümlerde non-periferel olmaları periferellere göre daha zayıf alan kaydırır.

Metal içermeyen ftalosiyanın düzlemsel yapısı ve 18 π elektron konjuge sistemiyle merkezdeki NH- protonlarının TMS'den daha güçlü bir alana kaydığı gözlenmektedir. Bu oluşumun manyetik anizotrop sebebiyle oluştuğu söylenebilir (Terekhov, 1996).

1.4.12. Sono-fotodinamik Terapi

Kanser tedavisi yöntemlerinde ana parametre uygun duyarlaştırıcıların ortaya çıkarılmasıdır. Bu duyarlaştırıcıların amacı reaktif oksijen türleri üretmektir. Üretilen oksijen yeterli miktarda olursa, sitotoksik etkileriyle kanserli hücreleri yok edebilir (Liu, 1996; Huang, 2017). PDT (fotodinamik terapi) de bu yaklaşımlardan birisidir ve kanserin tedavisinde kullanılır (Zhe, 2020). Bu yöntemde ışığa duyarlı yapı görünür bölgedeki ışığı kullanarak moleküler haldeki oksijenin triplet durumundan singlet duruma geçmesi için enerji transferini sağlar. Işığın nüfus derinliği yetersiz olduğundan PDT derin bölgedeki tümörler için yetersiz kalır. Bu eksik yanlarını gidermek için sonodinamik terapi (SDT) yöntemi fotodinamik yöntemden türetilmiştir (El-Kaream, 2018).

SDT akustik kavitasyonun sonucu olarak su moleküllerini parçalayıcı reaktif oksijen türleri oluşturacak duyarlaştırıcıları etkin kılmak için ultrasonu kullanır. Ultrasonun derin bölgelere ışıktan daha kolay etki etmesi SDT için önemli bir özelliktir (Köken, E.C., 2014). Fakat SDT'de kullanılan fotoduyarlaştırıcıların yüksek konsantrasyona sahip olmaları, klinik olarak bu yöntemi olanaklı kılacağını kanıtlayamaz (Li, 2014). PDT ve SDT uzun yıllardır kanser tedavisi için ayrı ayrı kullanılmışlardır. Fakat değinilen problemler SDT ve PDT yöntemlerinin bir arada kullanılmasına yol açmış ve Sono-Fotodinamik Terapinin (SPDT) oluşmasına neden olmuştur. Bu yöntem hem ses hemde ışık ile fotoduyarlaştırıcıları etkili hale getiren yöntemdir (Kolarova, 2009).

Fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar ile biyolojik enerji geçişleriyle çeşitli dönüşümlerle benzeri olmayan avantajlar sağlayan ışık ve ses tedavisinde ortamlar sağlamaktadır (Yun, 2017). SPDT çalışmaları için kullanılan yapılarda kümeleşmeme, uzun dalga boyu, absorpsiyonu yüksek sono-foto duyarlığa, iyi çözünürlüğe sahip olmalı ve toksik olmamalıdır. SPDT için duyarlaştırıcılar özellikle diamanyetik iyonlar Si^{4+} , Ga^{3+} , In^{3+} içeren hacimli ftalosiyaninlerdir (Kaya, 2020).

1.4.13. Saflaştırma Yöntemleri

Pirol ve benzen halkalarında sübstitüelerin yokluğunda suda çözünmeyen ve genellikle organik çözücülerde çok az çözünür olan azaporfinler ve ftalosiyaninler, mezo-azot atomlarının temel özelliklerinden dolayı konsantre sülfürik asitte kolayca çözünürler. Bu özellik Berezin tarafından ftalosiyanin komplekslerinin derişik H_2SO_4 içerisinde çözünürlüğü ve termodinamik kararlılığına bakılırken bulunmuştur. 8M'den az konsantreye sahip sülfürik asit çözeltilerinde ftalosiyaninler çözünmemektedir. Asit içinde çözülen yapılar buzlu su içinde çöktürülmesi ile saflaştırılabilir. Sübstitüe bağı ftalosiyaninler çoğunlukla çözünme sorunu yaşamadıkları için belirli çözücülerde ekstrasyon ve kristallendirme yöntemleriyle saflaştırılabilir. Bu yöntemlerin yanında ftalosiyanin bileşikleri aşağıda belirtilen metodlarla saflaştırılabilir (Elvidge, 1957).

- Süblimasyon yöntemi ile saflaştırma.
- Jel geçirgenlik yöntemi kullanılarak ayırma,
- Silika jel ile oluşturulan kolon kromatografisinde normal veya vakum yöntemlerinden biriyle alındıktan sonra çözücüsü uzaklaştırma veya kristallendirme.
- Alümina ile yapılan kolon kromatografisi işleminden sonra çözücü buharlaştırma veya kristallendirme.
- Çözünür olanları farklı çözücüler kullanılarak çözünmeyen safsızlıkları giderme.
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) veya ince tabaka kromatografisi yöntemlerinden biri ile saflaştırma.

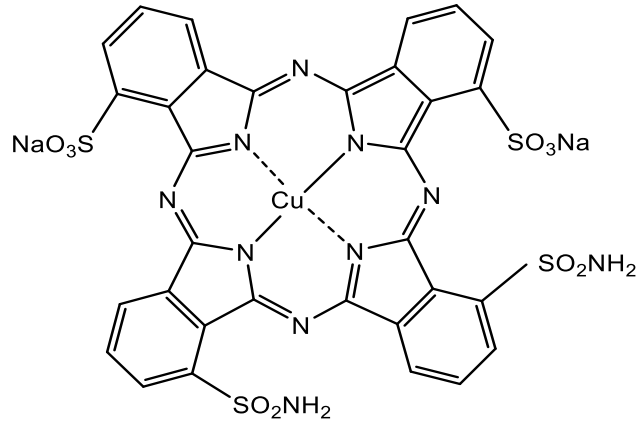
- Çözünürlüğü az olan süstitüe ftalosiyaninlerin, farklı çözücüler ile yıkanması (Pawlokski, 1980).

1.4.14. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

Boya

Ftalosiyanin ve metal türevleri özellikle de bakır, organik pigmentlerin önemli sınıflarında yer alır. Poli sülfanatlı bakır ftalosiyaninler turkuaz ve cam göbeği renklerde bulunur. Bu yapılar doğrudan pamuk ve kâğıt boyları için reaktif boya yapılarıdır. Renk tonu çok parlak olan bu yapıların çok iyi ışık dayanıklılığı vardır ve solmazlar. Basit bir türevi olan Direct Blue 199 sülfonil klorür yoluyla sentezlenen bir sülfonamittir. Her zaman değişmeyen tek bir yapı gibi gösterilmelerine rağmen ftalosiyanin boyları süstitüe olabilecek 16 potansiyel konum içermektedir. Ayrıca bu yapılar izomer karışımı halinde karışık bir karışım oluştururlar. Yüksek ışık kararlılığı nedeniyle dijital yazıcılarda mürekkep olarakta kullanılmıştır. Nikel ftalosiyaninler bakır olanlardan biraz daha yeşil olduklarından ticari amaçlı kullanılırlar (Jiang, 2002)

Bakır kompleksi makrosiklik ftalosiyanin ailesinin organik pigmentlerdeki tek ve en önemli bileşimidir. Ayrıca çok içerikli olmasının yanında yüksek kararlılığı mavi pigmentlerdir. Dünya pazarında %21 pay bulan önemli bir pigmenttir. Bilinen CI mavi pigment 15 ilk tercih önceliği mürekkep, boylar ve plastik ürünlerdir. Parlak mavi ve turkuaz renkleri daha önceleri tekstilde kullanılmıştır. Ftalosiyanin bileşikleri ve türevleri ileri teknolojide çeşitli teknolojik alanlarda uygulama alanı bulmaktadır. Bakır ftalosiyaninlerinin yaygın üretimi ftalonitrilin bakır tuzu varlığında siklotetramerizasyonu ile gerçekleşir veya diğer bir yöntem ftalik anhidrit veya ftaamidin üre içerisinde bakır tuzu varlığında reaksiyonudur. Diğer metal tuzları ise alternatif olarak kullanılabilir. Ama bu metalli ftalosiyaninler önemli pigmentlerin arasında yer almaz. Metalsiz ftalosiyaninler, ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan oluşan diiminoisoindolinin alkol içerisinde yüksek sıcaklıkta reaksiyonu ile oluşur. Oluşan bu yapılar çok da önemli olmayan pigmentlerdir (Wang, 2008).



Şekil 34: Direct Blue 199 boyar ftalosiyanın bileşiği.

Bakır ftalosiyanimler diğer ftalosiyanimler gibi farklı şekilleri olan yapılardır. Çok şekilli bakır ftalosiyanimlerin termal kararlık sıralaması $\beta > \epsilon > \alpha$ şeklindedir. Kırmızımsı mavi α formudur ve yarı kararlıdır. Fakat kolayca kararlı hale dönüştürülür. Yeşil tonlu ise β formundadır. Elde edilen belirli kristal tipleri ham malzemenin işlenme şekli ile tanımlanır ve ham malzeme saf olan değil işlenmemiş olanıdır. Özellikle ilgi çekici olanları α ve β formudur. Bu versiyon formları özellikle ilgi çekici olup toplanma yapmayan ve faz ayrımı yapılmış kristal yapılardır. Topaklanmayan α formu, işlenmeyen ham ftalosiyanimin üretim esnasında %3-4 oranında 4-kloroftalik anhidrit dahil edilerek elde edilir (Matharu, 2002).

Halojenasyon sonucu oluşan halojenli bakır ftalosiyanimler mürekkep ve plastik alanında tercih edilen renk tonlarına sahip pigmentlerdir. Klor ve bromlu halojenasyon, erimiş alüminyum klorür ve tuzunun birlikteliğinde gerçekleşir. Yeşil olanlar 14-15 klor atomu içeren yapılardır ve bazen bu klorların yerini 12 atomla bromlar alabilir. Bromlu olanların renk tonu daha çok sarıya kaçan yeşildir. Bu yapılar tek ürün gibi gösterilseler bile aslında izomer karışımları halinde bulunan ürünlerdir. Bu yapılar sübstitüent siz yapıların kristal özelliklerinde farklı özellik göstermezler (Madru, 1988).

Sensör

Ftalosiyanimlerle ticari olarak kullanılan sensörleri bir araya getirmek, ftalosiyanimlerin elektronik kullanım alanlarında ön planda olmasına neden olmuştur (de Saja, 2005). Metalli ve matelsiz Ftalosiyanimlerin ince film yapıları gaz sensörlerinde kullanılmış, hassaslığı ppb derişimlerinde olan ölçümlerle kendini ispatlamıştır (Snow, 1989)

Sistemdeki oksitleyici gazların varoluşu iletkenliği artırır ki meydana gelen yük merkezdeki oyuga taşınır ve elektron veren gazlar tarafından bu yük düşürülür. Bu oluşan olay beş veya altılı koordine çeşitlerinde meydana geldiğini gösteren bilgi verir (Bohrer, 1989). Birçok bilgide ftalosiyanim filmlerin birçok gazı ortaya çıkarmada kullanıldığı açıklanmıştır. Aynı şekilde ftalosiyanim merkezli çok modlu gas sensörlerinin NH_3/O_3 ve NH_3/NO_2 gibi farklı nitelikteki iki farklı gazı tespit ettiği raporlanmıştır. Ayrıca bu tür sistemlerde, kristal tipinin ve film kalınlığının gaz algılama özelliklerinde önemli bir etkisi olduğu kanıtlanmıştır (Ding, 1999).

OFET sensörleri üç gruba ayırmak mümkündür. Birinci grup NH_3 (Amonyak), H_2S (Hidrojen sülfür), NO_2 (Azot dioksit), O_3 (Ozon) ve etilen gibi çevreyi ve sağlığı etkileyen oldukça zehirli gazlardan oluşurken, Asetonitril, THF, toluen, aseton, heksan ve izopropil âmin gibi uçucu çözücüler ve H_2O_2 (Hidrojen peroksit) ve (DMMP) dimetil metil fosfonat gibi daha az uçucu sıvılar ikinci gruba aittir (Huang, 2012; Royer, 2012). Aynı zamanda Protein glikoz ve laktik asit gibi fizyolojik çözeltilerdeki fosfat ve biyobelirteçlerdeki biyomları algılamak için ftalosiyanim tabanlı sensörler dahil edilmiştir. Trinitrotoluen (TNT) ve dinitrotoluen (DNT) gibi patlayıcı katıların tespiti de son yıllarda dikkat çekmiştir (Elkington, 2014; Khan, 2011; Kong, 2012; Mapare, 2013).

Bakır ftalosiyanim tabanlı FET sensörlerinin NO_2 gazının tespitine karşı yüksek hassasiyet gösterdiği bilinmektedir. Bu yapıların algılama limiti <50 ppb'lik bir algılma limit göstermektedir. Bu sensörlerdeki film kalınlığı tespiti olumlu yönde etkilemektedir. Filmin kalınlaşması durumunda tespit gücü ve hassasiyet oranı artmaktadır. Bu sensörler çalışma

koşullarında görünür bir bozulma olmadan aylarca kalabilir. Simetrik olarak süstitüe bağlanmış bakır ftalosiyaninden oluşın bir Langmuir filminde kullanılan OFET'in yüksek stabilite ile 100 ppb'lik tespit limitine ulaştığı bildirilmektedir (Andringa, 2011; Gu, 1998; Oprea, 2006).

Kükürt dioksit (SO₂), kömür ve tarzı fosil yakıtların yanması sonucu açığa çıkan zehirli bir gazdır. Bu moleküller belirli sıcaklıkta havadaki su damlacıklarıyla birleşerek çevre için zararlı biyolojik canlılar için çok tehlikeli olan asit yağmurlarını oluşturur. İnsanlarda düşük seviyelerde SO₂ 'ye tekrar tekrar maruz kalmak, pulmoner gerilme reseptörlerinden gelen sinir sinyallerini bloke ederek kalıcı pulmoner bozukluğa neden olur. Bu nedenle oda koşullarında güvenilir ve yükses hassas SO₂ gaz sensörlerinin tasarımı ve üretimi için çalışmalarda bulunulmuştur. 0.5 ppm'lik düşük algılama limiti çevresel ajan gereksinimi karşılar. Bu amaçla bakır ftalosiyanın temelli sensörler üretilmiş olup bu sensörler 0,5 ile 20 ppm arasında değişken konsantrasyonlardaki SO₂ gazını iyi bir şekilde tespit edebilmektedir (Cid, 2009; Lee, 2011; Shaymuray, 2013).

Ozon güçlü bir oksitleyici ve oksidasyon reaksiyonlarında endüstriyel ve tüketici alanında kullanılır. Üst atmosferde ozon tabakasının bulunması, ultraviyole ışığın dünya yüzeyine ulaşmasını önlemede faydalıdır. Ozon, hayvanlarda ve bitkilerde çok zararlıdır. 100 ppb'yi geçen konsantrasyonlarda hayvanlarda ve bitkilerde mukus ve solunum dokularına zarar verir. Bu amaçla 300 ppb konsantrasyona kadar ozona duyarlı metalli ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklere 30-60 nm kalınlığında ince film tabakalı nikel ftalosiyanın molekülü OFET örnek olarak verilebilir (Schütz, 1995).

Metalli ftalosiyanınler ayrıca tetrahidrofuran (THF), asetonitril, toluen, aseton, heksan, izopropil amin su, hidrojen peroksit ve dimetil metil fosfonat (DMMP) gibi çeşitli uçucu ve uçucu olmayan çözücülerini tespit etmek amaçlı sensörlerde üretilmiştir. Metalli ftalosiyanınler sensörlerde kullanıldığında analiz edilen moleküller metalli ftalosiyanınin merkezindeki metaline bağlanır. Analitlerin seçiciliği merkezdeki metalin farklılaşmasıyla elde edilir. Örneğin üç farklı çözücü THF, asetonitril ve toluen için dört farklı metal merkeze sahip (Cu⁺², Ni⁺², Co⁺², Zn⁺²) ftalosiyanın bileşiklerini resöptör olarak kullanılabilir. Bu farklı

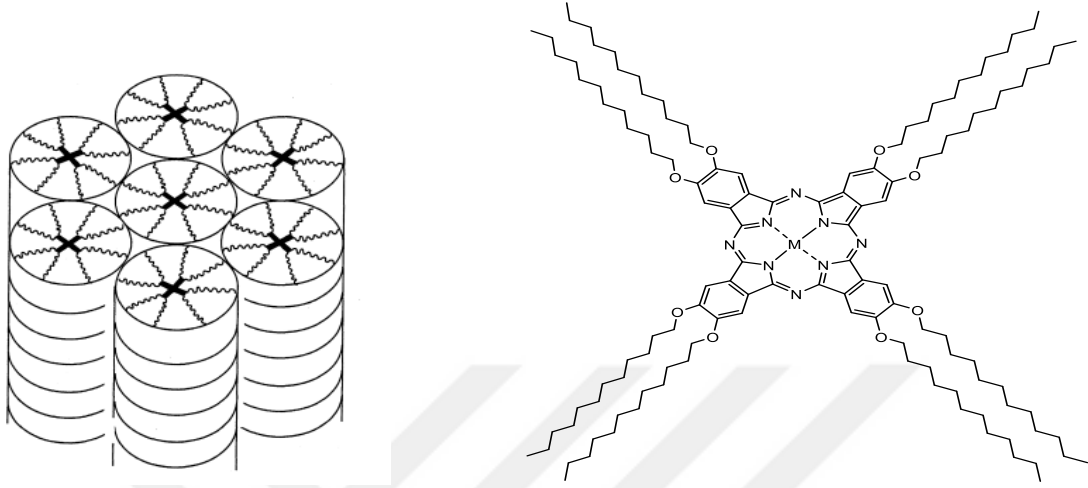
metallere sahip yapılarda asetonitrilin daha güçlü bağlandığı THF'nin ise bu çözücüye göre daha gevşek bağlandığı tespit edilmiştir (Bora, 2007; Trogler, 2012).

Sıvı Kristal

Sıvı kristaller günümüzde birçok kesim tarafından iyi bilinmektedir. Elektronik saatlerde, hesap makinelerinde sıvı kristal ekranlar çok yaygındır. Bununla birlikte işlevi veya fiziksel özellikleriyle ilgili sıvı kristaller hakkında çok az bilgi bilinmektedir. Bu yapılar yaklaşık 100 yıl önce 1888'de Avustralyalı bir botanikçi ve Graz Üniversitesi'nde kimyager olan Friedrich Reinitzer tarafından bitkisel ve hayvanlarda oluşan kolesterolün birkaç esterini sentezlemesiyle ortaya çıkmıştır. Reinitzer, bu esterlerde çift erime durumunu bulmuştur. Bunun anlamı bileşik kristali belirli bir sıcaklıkta katı fazdan opak bir sıvıya dönüşürken, bu sıvıda belirli yüksek sıcaklıkta optik olarak berrak bir sıvıya dönüşür. Bu faz değişiklikleri farklı bileşiklerde yüksek veya düşük sıcaklıklarda tekrarlanabilir. Reinitzer'in kendisi çift erime gibi tuhaf yapının ve opak sıvısının varlığını açıklayamadı. Fakat Otto Lehmann, Almanya'nın öncü kristalografisi kolesterol esterlerin opak sıvı fazlarının optik anizotropisini açıklamıştır. Lehmann sezgisel olarak bu sıvıların optik anizotropisinin uzun eksenlere paralel yönlendirilmiş uzun moleküllerden kaynaklanacağını öne sürdü. Belirli sıcaklık aralığında sıvı kristal durumu gösteren bileşiklere "termotropik" sıvı kristal denir. Yapılan deneylerde çeşitli organik tuzların suyla karıştırılmasıyla elde edilen çeşitli sıvı kristallere "liotropik" sıvı kristaller denir. Bu yapıların çubuk benzeri ve disk benzeri şekle sahip sıvı kristal çeşitleri mevcuttur (Kadish, et al.,2003).

Oktaalkiloksümetil bağlı metal içermeyen ftalosiyanın geniş bir sıcaklık aralığında altıgen çubuklu sıvı kristaller oluşturduğu ve lutesyum metali varlığında belirli sıcaklık aralıklarında kararlılık sağlanmıştır. Lutesyum metali Dodesiloksümetil ve oktadesiloksümetil süstitüentli ftalosiyanın türevleri için sırasıyla 24-30°C ve 51-56 °C sıcaklıkları elde edilmiştir. Bu yapıların alkoksümetil türevleri mezofazın stabilite aralığını genişletir.

Mezomorfik içerikli lityum oktakis-(dodesiloksi)-ftalosiyenin bileşiği 92-269°C sıcaklıklar arasında sıvı kristal bir metofaz oluşturur (Cotter, 1977)



Şekil 35: Çubuk benzeri yapılar ve sıvı kristal ftalosiyenin bileşiği.

İnce Film

Monomerik ftalosiyenlerden hazırlanan ince film türevleri diğer organik yarı iletken malzemelerden daha iyi kimyasal ve termal kararlılık göstermesi sebebiyle alan etkili transistör (FET) bileşenleri olarak kullanılmıştır (Snow, 1989). Ftalosiyenin bileşikleri arasında CuPc ve CuPc-F, organik ince film transistörlerdeki (OTFT) uygulamaları nedeniyle öncelikli olarak incelenmiştir (Bao, 1997). Ftalosiyenlerden üretilen cihazların çağü vakum süblimasyon ile üretildiği bilinmektedir. Bununla birlikte çözelti bazlı ince film oluşturma [moleküler düzenekler, Langmuir-Blodgett (LB) ve dönerek kaplama] ve desenleme yöntemi (litografik olmayan ve litografik) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Sübstitü ftalosiyenlerin ince filmleri genellikle vakum altında 400-500°C sıcaklıkta ve 10^{-6} ve 10^{-7} torr basıçta buharlaştırılarak hazırlanır (Hu, 2000).

Ayrıca nadir toprak elementli bisftalosiyenin türevleri çözücülerde iyi çözüldüğü bilinmektedir. Bu nedenle bu yapılar ince film oluşturmak için uygun yapılardır. Ayrıca bu yapıların makro halkadaki güçlü π - π etkileşimi bu molekülleri malzeme alanında monomerik olanlara kıyasla FET'ler alanında önemli bir yarı iletken olarak yer bulmasını sağlar (Madru, 1988). LB tekniği, moleküler düzeyde istenilen kalınlık ve düzenleme kontrollerine doğrudan etki ederek farklı uygulamalar için tek ve çok katmanlı yapılar oluşturmaya olanak sağlar. Locklin ve diğerleri amino-(tri-tert butil) ftalosiyenin LB filmlerinin OFET hareketliliğini incelediler. Xiao ve diğerleri katman katman biriktirme tekniğiyle suda çözünür katyonik ve anyonik ftalosiyenin bileşiklerini türevlerini OTFT'sini üreterek alan etkisi hareketliliğini açıkladılar (Hu, 1999). Wei Su ve diğerleri 2,9,16-tri(tert-butil)-23-(10-hidroksidesiloksi) ftalosiyenin kullanarak organik TFT'ler üretilen alan etkisi hareketliliklerini incelediler (Lochlin, 2003).

Non lineer

Optik iletişim, optik sinyalleri bozma ve optik sinyalleri işleme uygulamalarında doğrusal olmayan optik (NLO) malzemelere ilgi fazladır. Tam optik doğrulama ve yüksek hıza sahip elektro optik yapılar için yeni malzemelere ihtiyaç vardır. İki boyutlu π -elektron düzeniyle ftalosiyeninler ve bileşikleri doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleriyle geniş çapta çalışma alanı bulmuştur. Ftalosiyeninlerin mimari esnekliği ve uygulanabilirliği kimyasal yapılarının NLO tepkimelerine göre ayarlanabilirliği olanaklı kılar. Ayrıca, rezonans olmayan pikosaniyenin altındaki tepki süreleri ve az absorpsiyon kayıplarının yanı sıra termal ve çevresel kararlılıkları ftalosiyeninleri doğrusal olmayan optik cihazlara dahil etmek için umut verici olmuştur (Nohr, 1981). Son gelişmelerde frekans ikiye katlama ve yüksek hızlı modellerde potansiyel uygulanabilirlikleri nedeniyle, ikinci dereceden büyük makrosiklik doğrusal olmayan moleküler metaryellerin araştırılmasında sürekli bir ilgi olmuştur (Ledou, 1994).

Organik bileşiklerde ikinci dereceden optik doğrusal olamama durumu, farklı elektron afinite gruplarıyla bir arada bulunmuş π -konjuge sistemin oldukça polarize oluşundan kaynaklıdır. Ftalosiyeninler normalde ikinci dereceden aktivite göstermeyen

düzlemsel sentrosimetrik moleküllerdir. Bu nedenle daha çok üçüncü derece optik özellikleri çalışılmıştır (Shirk, 1989). Ancak Marks ve arkadaşları bu yapıların etkin yük transferi gösterebilen uygun süstitüent ve alıcı grupların, simetrik olmayan şekilde süstitüe edilmesiyle ikinci derece NLO tepkimeleri göstereceğini öne sürmüştür (Li, 1988). Etkili NLO tepkimeleri elde etmek için ikinci bir yöntem ise ftalosiyanın halka simetrisinin yapısal olarak düşürülmesidir. En iyi örnek ftalosiyanın endüşük homologları olan subftalosiyandır. Bu yapılar merkezdeki bor atomu ve aromatik delokalize olmuş 14 π -elektron sistemiyle üç izoindolin biriminden oluşur. Merkezi simetrik olmayan C_{3v} koni şekilli yapıları ile dipolar ve oktopolar karakterleriyle NLO uygulamaları için çok iyi adaylar olarak ön plana çıkmaktadır (Claessens, 2006).

Ftalosiyanın doğrusal olmayan optik uygulamaları alanında Shirk ve diğerleri tarafından kurşun tetrakis(cumilfenoksi)ftalosiyanın [(CP)4PcPb] yapısı özellikle optik sınırlayıcı alanında çalışılmıştır. Aynı zamanda bilinen en iyi optik sınırlayıcı olan Perry ve diğerlerinin sentezlediği tetra-tert-bütül süstitüentli kloro indiyum (III) ftalosiyanın bileşiği NLO alanında olan çalışmaların birkaçını içerir (Irie, 2014; Mortimer, 1997,1999).

Katalizör

Metalli porfirinler ve ftalosiyaninler, sodyum hipoklorür, iyodosilbenzen ve hidrojen peroksit gibi oksijen atomu transfer eden reaktiflerin varlığında oksijenasyon reaksiyonlarını kataliz eder. Demir ve mangan içeren bu yapılar sitokrom P-450'nin sentetik bir modeli gibi davranarak katalitik reaksiyonları gerçekleştirmiştir. Sitokrom P-450 oksijen atomlarını substrat moleküllerine bağlayarak katalize eden bir mono oksijenazdır. Sitokrom P-450, memelilerde özellikle karaciğer, bağırsak böbrek ve akciğerde yaygın olarak bulunur. Hidroksilasyon olayı polar olmayan ilaçlar, kirleticiler ve steroidler gibi hidrofobik substratlarda suda çözünürlüğü artırır ve hidroksillenmiş olan bu yapıları hücreden atar. Elde edilen metalli ftalosiyaninlerle çeşitli substratlara moleküler oksijenden üretilen oksijenlerin bağlanması P-450 için bir model olmuştur. Rohde ve diğerleri FePc'nin iyodosilbenzen eşliğinde bir steroidde tetrasüstitüe olmuş çift bağın epoksidasyonunu gerçekleştirmiştir.

Katalizörlerin kararlılığı ve kataliz sonucunda oluşan alkollerin seçiciliği bakımından stirenin oksijenlenmesi diğer geçiş metallerinin aksine FePc ve CoPc iyi sonuçlar vermiştir. Larsen ve diğerleri metalli ftalosiyanınların sodyum ve iyodosilbenzen eşliğinde alkenlerin epoksidasyonunu katalizlemiştir.

10 ile 1000 ppm arasında demir ftalosiyanın bileşiği inden polimerizasyonunda (renksiz sıvı hidrokarbon, kömür katranından elde edilen ve sentetik reçine yapımında kullanılan) bir katalizör görevi görerek viskoziteyi yarıya düşürülmüş ürünler elde edilmiştir. Kurumuş yağların polimerizasyonu katalizlemek için demir ve kobalt içeren ftalosiyanınlar kullanılmıştır.

Kısmen hidrojene olmuş polinükleer aromatik hidrokarbonların hidroperoksitleri metalli ftalosiyanın eşliğinde daha iyi verimde oluşur. Metalli ftalosiyanınlar ve sülfonatları petrol ürünlerinin yumuşatılmasında hava oksidasyonunda katalizör görevi üstlenir.

Bakır, demir, kalay ve kobalt içeren ftalosiyanınlar ve bunların farklı türevleri kauçuk emülsiyon katalizörleri olarak kullanılmıştır. Metalsiz ftalosiyanınlar metalleri temizleyici olarak görev almıştır. Bazı yan ürün olarak oluşan metaller istemsiz klorlanmalara neden olabilir.

Doğada geniş çapta bulunan, bir apoprotein ve dört protohem IX molekülünden oluşan katalaz, oksidaz sonucu oluşan toksik H_2O_2 'nin oksijene ve suya ayrışmasını katalize eder. Bu katalizörün merkezinde yüksek spine sahip bir demir kompleksi olduğu bilinmektedir. FePc yapıları, protem IX'a benzeyen yapılara sahiptir. Bu bilgilere bakıldığında metalli ftalosiyanınlar bir katalaz modeli olarak incelenmiştir. Waldmeler ve Sigel elde ettikleri Fe (III) tetrasülfoftalosiyanın ($FePc (SO_3Na)_4$ bileşiğinin H_2O_2 'nin (katalaz benzeri aktivite) ayrışması için katalatik aktivitesinin kinetiğini ve mekanizmasını rapor etmiştir (Nalwa, 1996).

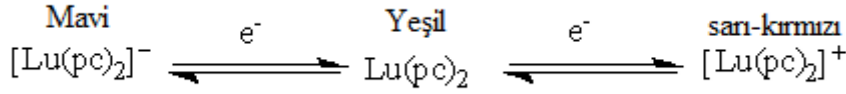
Elektrokromik

Kromik malzemeler, ışık (fotokromizm) ve sıcaklık (termokromizm) gibi dışarıdan uyarana tepki olarak tersine çevrilebilir renk değişikliği gösteren malzemelerdir (Irie, 2014; Seeboth, 2014). Renk değişikliğinin kaynağı UV-görünür ve yakın kızılötesi (NIR) bölgesi boyunca malzemelerin absorpsiyon spektrumundaki değişiklikleridir. Bunların yanı sıra bir elektrik etkisinin uygulanması ile belirli maddelerin oksidasyonu ve indirgenmesi de foto-optik ve renk değişikliklerine yol açar. Bu durum “elektrokromizm” olarak bilinir. (Rowley, 2002). Elektrokromik malzemeler (EC) genellikle iki renkli durum arasında ya da renkli bir durum ile renksiz bir durum arasındaki renk değişimlerini sergiler. Elektrokromik malzemeler akıllı pencerelerde ve optik görüntüleme alanında oldukça yaygın olarak kullanılır. Ayrıca optik değişim bölgesi UV-görünür bölgenin ötesinde termal kızılötesi ve hatta mikrodalga bölgesine genişletilebildiğinden bu yapılar savunma malzemeleri alanında uygun olarak kullanılabilir (Rauh, 1999).

Elektrokromik malzemeler ve cihazları değişken emisyonlu yüzeyler, akıllı pencereler, bilgi ekranları ve değişken yansıtımlı aynalar alanlarında yaygın olarak uygulanmıştır. Bu malzemeler ve cihazları ayna, şeffaf ve yarı saydam yüzeylere uygulanabilir. Yansıtılan, emilen veya geçen ışık miktarı cihazlardan geçen elektrik yükü ile kontrol edilerek uyarlanabilir. Elektrokromik cihazları çalışma prensiplerine göre iletim veya yansıma olarak sınıflandırılabilir. Son uygulamalarda çok iyi görüntüleme özelliklerine sahip yazdırılabilir etiketler, aktif kimlik doğrulama, elektronik kâğıt ve elektrokromik tabanlı okuma sensörleri oluşturulmuştur (Tehrani, 2009, 2010).

Metalli ftalosiyanimler molar sönme katsayılarını aşmalarıyla (ϵ) ve canlı yoğun renkleri nedeniyle elektrokromik için ilgi çekici olmuşturlar. Elektrokromik metalleri ftalosiyanimlerdeki metaller nadir toprak elementi olan lutenyum, neodinyum, amerikyum ve europium olabildiği gibi geçiş metalleri olan zirkonyum ve molibdan olabilir. Bu metaller lantanid ve geçiş metalleri bazlı ftalosiyanimleri oluşturabilir. Lantanit metalleri içeren yapılar sandviç yapıyı oluştururken geçiş metalleri daha çok merkezde bulunarak düzlemsel yapıları oluştururlar.

Çoğu metalli ftalosiyanın yapıları hem oksidasyon hem de indirgenme özelliği gösterdiğinden multikromik davranışlar ortaya koyarlar. Bu tür malzelerin görüntülenen renk tonları metalden ligand yük transfer süreçleriyle ilgilidir (Leznoff, 1996). En çok bilinen elektrokromik metalli ftalosiyanın, protonlanmış parlak yeşil renkte bulunan (Lu (Pc)₂) lutesyum bis (ftalosiyanın)'dir. Bu yapının bir elektron kaybı ile oluşan oksidasyon sonucu rengi sarı/tan rengine değişirken, daha fazla oksidasyon sonucu kırmızı renge döndüğü bilinmektedir (Nicholson, 1979, 1981). Bir, iki veya üç elektron alarak indirgenen Lu (Pc)₂ bileşiği mavi ve mavi/mor tonları arasında ortaya çıkar. Ayrıca bu yapının elektrokromik tepki süresi oldukça hızlı ve elektroaktivitesi 5106 döngüden daha uzundur (Collins, G.C.S., 1982). Nikel ve kobalt kompleksler için sırasıyla yeşil/mavi/mor ve mavi-yeşil/sarı kahverengi/kırmızı-kahverengi arasında çok renkli geçişler gözlenir (Li, 1991).



Şekil 36: Lutesyum metalli ftalosiyanın bileşiğinin protonlanması ve renk değişimi.

Fotodinamik Terapi

Işığın tedavi edici kullanımı 4000 yıl öncesine dayandığı bilinmektedir. Hint, Çin ve Mısır gibi uygarlıklar sedef, raşitizm ve cilt kanseri gibi hastalıkları tedavi amaçlı ışığı kullandılar (Spikes, 1985). Modern fotodinamik tedavi belgeleri on dokuzuncu yüzyıl sonlarında Finsen tarafından yürütülen araştırmalar sonucunda ortaya çıktı. Kırmızı ışığa maruz kalınca su çiçeği hastalıklarında ortaya çıkan püstüllerin kurumasını ve oluşmasını önlenebileceğini buldu. Ayrıca kutanöz tüberküloz tedavisinde karbon ark lambasında ısı filtreli ışığı kullanarak fototerapiyi başarılı bir şekilde gösterdi. Bu çalışma sonucunda 1903'te Nobel fizyoloji ve Tıp ödülünü kazandı (Bonnet, 1995; Finsen, 1901). PDT'nin yakın dönemi 1960'larda Lipson tarafından bulunan, hematorporfirin türevi (HpD) olarak adlandırılan tümör lokalize edici özelliklere sahip bir kimyasal karışımı keşfettiği zaman

başladı. 1975'te Dougherty ve ark. HpD ve kırmızı ışık uygulamasının farelerde meme tümörü büyümesini tamamen ortadan kaldırarak, PDT'nin kanser hastalarına terapötik uygulanmasına başlanacağı bildirildi. Aynı yıl Kelly, HpD'nin daha düşük aktivasyonunun farelerde mesane karsinomunu da ortadan kaldırdığını bildirdi. PDT 'nin düzenleyici otorite tarafından ilk onayı mesane kanseri tedavisi için kullanılan HpD'nin türevi olan Photofrin adı verilen ve daha saf ve daha iyi karakterize edilmiş yapısı 1993'te Kanada'da gerçekleşti. Tedavilerin başarısı ve ardından kullanılmasının onaylanması, bu tedavi yöntemine dünya çapında ilgi yaratmıştır (Dougherty, 1975; Huang, 2005).

Günümüzde fotodinamik terapi sadece çeşitli kanser türlerini tedavisinde kullanılmamakta, ayrıca şu anda kardiyoji, dermatoloji, oftalmoloji, immünoloji, jinekoloji ve üroloji alanlarında araştırılmaktadır. Ayrıca PDT, birçok mikrobiyal enfeksiyonun inaktivasyonunda antimikrobiyal ajan olma potansiyeli haline gelmektedir. Bunların çoğu porfirin benzeri sistemlerdir, fakat aynı zamanda tetraarilazadipirrometenler, karein ve diğer gruplara dayalı porfirin olmayan ajanlarda sentezlenmiştir. Bugün fotodinamik terapi için Photofrin (Porfimer sodyum), Levulan (D-5-aminolevulinik asit), SnET2 (Sn-etilporfirin), MV9411, Lutrin (lutetium texaphyrin) ve diğerleri olmak üzere ticari olarak bir ilaç serisi mevcuttur (Blume, 2007).

Fotodinamik terapi kanser yaklaşımlarında kullanılan tümör hücrelerinde ışığı duyarlaştırıcıların (PS) tutulmasına ve bunların uygun dalga boylarında, kırmızı görünür ışıkla (620-690 nm) aktivasyonuna bağlı olarak gerçekleşen sitotoksik tedavi yöntemidir. Fotoaktive edilmiş ışığı duyarlaştırıcılar hücresel yapılara zarar verebilen reaktif oksijen türleri üretirler. Oluşturulan oksijen varlığında sitotoksik reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumuna ve bununla birlikte hücre ölümüne ve doku yıkımına yol açar (Brown, 2004; Kubler, 2005).

Konjuge aromatik kromofordan beklenildiği gibi ftalosiyaninlerde yoğun $\pi-\pi^*$ geçişleri ile 660-700 nm arasında Q bantlarına ve 600-660 nm aralığında bağlantılı daha yüksek titreşim piklerini UV-VIS absorpsiyon spektrumlarında sergiler. Ftalosiyaninlerin sentetik yollarında merkezi metal/yarı metalik atom ve yan zincir işlevselliği bakımından çok çeşitli bileşikler sağlanır. Halka ikamesinin öncül rolü oluşturulan yapının suda

çözünürlüğü sağlamak. Makro yapının çevresinde yüksek yük yoğunluğuna sahip (OH, COOH ve SO₃H) bazı grupların varlığı, onları polar ortamda çözünür hale getirir (Marcus, 2002). Moleküllerin bağlamdan sonra uzaysal yayılımı, yapıların PDT aktivitelerini enerji açısından uygun kılabilir. Ftalosiyeninler porfin türevleri olarak düşünülse, artan aromatik karakter, bu yapıların ana porfin iskeletine kıyasla daha yoğun yakın kızıl ötesi absorpsiyonunu açıklar. Metal içermeyen yapılar paramanyetik metal içerenler gibi zayıf PDT aktivitesi gösterir. Aksine diamanyetik metallere sahip olanlar, triplet durumların uzun ömürlü olmasının bir sonucu olarak aktiftir. Bir ışığa duyarlaştırıcının O-O bandının singlet oksijen üretme kabiliyetini tahmin etmek için kural olarak singlet ve triplet durumları arasında yaklaşık 15 kcal/mol'lük enerji boşluğu olması gereklidir (Foote, 1999).

Halka içi nitrojen atomlarındaki elektron yoğunluğu azaltan metalasyon olayı, metalin elektronegatifliğine bağlı olarak hipsokromik bir kayma gösterir. İyi bir duyarlaştırıcının kısa singlet ve uzun triplet hal ömürlerine sahip olması beklenir. Pc komplekslerinin floresan spektrumları yaklaşık 700 nm'de gerçekleşir. Bu gerçekleşme merkezi atomlara bağlıdır. Merkezi atomlar H₂, Si, Al, Mg gibi birinci ve ikinci sıra elementleri olduğunda floresan kuantum verimi yüksektir. (0,57-0,85). Bu verim üçüncü ve dördüncü sıra elementlerde önemli ölçüde azalır. Özellikle diamanyetik metallere sahip olanlar için üçlü ömürleri oldukça yüksektir. Cu, Ni gibi paramanyetik metallerin kompleksleri çok kısa ömürlü üçlü durumlar gösterirler. Ftalosiyeninlerin floresan davranışı farklı metal içeren moleküllerin uyarılma durumlarını açıklamada uyum içinde olduğu görülmüştür. Zn, Cd, Mg gibi metal içeren kompleksleri için orta derecede floresan bantları gözlemlense de bu kompleksler güçlü hipsokromik kaymalar gösterir. d¹⁰ veya d⁰ metalleri porfirinler ve ftalosiyeninler tekli durumlarının küçük değerleri ve çok kısa üçlü durum sergilemeleri hızlı olmayan uyarımdan ve π-π* geçişlerinde kaynaklanır. PDT, seçici dokuyu yok etmek için ışıkla aktive edilen kimyasal bir reaksiyondur (Claessens, 2001). Reaksiyon üç temel bileşen içerir; ışığı duyarlı hale getiren aktif bir bileşik (porfirin, ftalosiyenin, porfirin öncüleri), ışık, oksijen (¹O₂) ve radikaller (OH, O₂⁻, ve HO₂). Işık ve lazerin güç yoğunluğuna bağlı olarak biyolojik dokularda fotokimyasal reaksiyonlar, pıhtılaşma, foto ve termal ablasyon, plazma oluşumu ve foto bozulma gibi farklı etmenler orta çıkarır (Ion, 2003; Kessel, 2004).

Bu terapiyi gerçekleştirmek için vücuda spektral olarak iyi uyarlanmış kromoforlar enjekte edilir. Uygun dalga boyuna sahip ışınlama, istenilen biyolojik dönüşümlerle sonuçlanan seçici kimyasal reaksiyonları tetikler. Fotokimyasal reaksiyonlar duyarlaştırıcı moleküllerinin elektronik uyarılmış durumlarını içerir. İlk durumda duyarlaştırıcı ışık absorpsiyonundan sonra uyarılmış singlet durumuna geçiş yapar. Kısa ömürlü olan bu durumdan sonra uyarılmış elektronik triplet alana geçişini gerçekleştirir (10^{-3} - 10 s). Substrat ya da çözeltilerin hidrojen atomlarına atak yaparak ya da radikal ve radikal iyonlarına elektron transferiyle oksijen üreten yapıların oksijenleriyle etkileşerek yüksek oksidatif singlet oksijen ürünlerini enerji aktarımıyla oluştururlar. (Su: 4×10^{-6} s, Yağ: $50-100 \times 10^{-6}$ s, Hücre çevresi: $0,6 \times 10^{-6}$ s, singlet oksijen ömrü) (Frackowiak, 2002).

Verimli bir fotosensitizasyon için uzun ömürlü bir triplet durumuna ihtiyaç vardır. Bu nedenle Zn gibi diamanyetik metal içeren ftalosiyanimler, paramanyetik olan metallere göre PDT için daha uygun olduğu görünmektedir. Halkadaki π - elektronları metaldan daha iyi şekilde yük ayrım işlerinde ilgilidir. Bu durum onları belirteç olarak kullanmakta ön plana çıkarır. Bağlı metaller moleküllerin elektron bulutunu farklı durumlara sokabilir. Metaller sadece PDT içeriğini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda foto tepki verebilen ve ana molekülde çekirdeğe bağlı çevresel gruplar da geliştirebilir. Metalli ftalosiyanim kompleksleri triplet hali, singlet oksijen, ışıkla uyarma ve floresan kuantum verimleri ve üçlü ömürleri, bağlı süstitüellerin yapısından ve komplekslerin kümelenmesinden (agregasyon) doğrudan etkilenir. Bu parametreler sığır serum albumini (BSA) veya insan serum albümini (HSA) sürfaktanlarının eklenmesinden ve deuterasyondan etkilenir. Genellikle ağır metal içeren yapıların triplet kuantum verimleri ağır metal atom etkisiyle triplet ömürlerine göre daha da azalır (Berg, 1989).

İyi bir duyarlaştırıcının aktivitesi için, floresan- singlet durumu ve bağlı ikame ediciler arasında iyi bir ilişki gereklidir. Serbest bazlı porfirinler ve bunların Mg, Cd, Zn metali içerenleri, sulu ve aynı zamanda organik çözücülerde belirgin floresan ve 550-750 nm aralığında orta şiddetli bir veya iki bant gösterir. Bu yapıların yüksek kuantum ürünleri ve uzun triplet ömürleri vardır. MPC'ler kararlılığı merkezdeki nitrojen atomunda bulunan π -elektronlarının katyonun boş orbitallerine, N \rightarrow metal bağıyla doldurulmasına bağlı olarak

sağlanır. Pc'lerin merkezdeki farklı metalleri fotofiziksel özelliklerini etkiler; bunlar arasında triplet hal oluşumu, kuantum verimi ve ömrüde vardır. Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{2+} , ve Pd^{2+} gibi tam dolu olmayan kabuk ve paramanyetik metal iyonları içeren yapılar, artan sistemler arası geçiş nedeniyle kısa triplet ömürleri (mikrosaniye aralığı) sergiler.

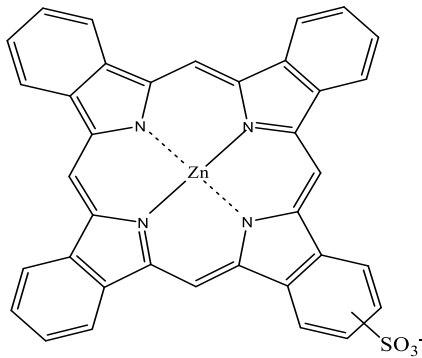
Al^{3+} , Ga^{3+} ve Zn^{2+} gibi tam dolu d kabuğu veya diamanyetik olanlar, mikro ve milisaniye aralığında yüksek triplet ömürleri ve yüksek triplet verimleri gösterirler. PDT kullanımı için, ilacın kan dolaşımına enjeksiyonu kolay olması gerekir. Metalli komplekslerin kullanımı için suda çözünürlükte önemlidir. En yaygın suda çözünür moleküller sülfonatlı metalli ftalosiyanimlerdir. Farklı sülfonatlanmış metaloftalosiyanim komplekslerinin ($MPc(SO_3^-)_n$) şeklinde gösterilebilir. Burada M= metal iyonu, n 1,2,3 veya 4 sülfon karışımıdır. Tetrasülfonatlı bileşikler genellikle Weber ve Busch yöntemleriyle sentezlenir. Kompleksin sülfonasyonu polar çözücülerdeki çözünürlüğünü görünür ölçüde artırır. Örneğin $ZnPcS_4$ suda çok yüksek oranda çözünür ve diğer dağıtım araçlarına gerek kalmadan intravenöz uygulamaya izin verir. Ayrıca merkez atomun çinko oluşu komplekse bazı ilginç özellikler kazandırır. Bunlar kısa triplet kullanım ömrü, yüksek triplet kuantum verimi, fotoaktiviteyi arttırıcı yüksek singlet oksijen kuantum verimi olarak sıralanabilir (Chan, 1987; Dhimi, 1996).

Komplekslerin sülfonatlı gruplarla süstitüesi onların suda çözünür hale getirecek ve hücrenel alımı etkileyecektir. İncelenen bileşiklerde toplam özelliğe (suda ve fizyolojik çözeltilerde çözünürlük, floresan kuantum verimi ve dimer oluşumu) bakıldığında az sülfonatlı bileşikler daha lipofilik özellik gösterme, en iyi şekilde membrana nüfuz etme özelliklerinin yanında yüksek biyolojik aktivite gösterirler. Yapıların spektral özellikleri sülfonatlı grupların sayısından etkilenir. Floresan kuantum verileri, sülfonat grupların sayısına bağlı olarak yükselir (0.74). Çinko ftalosiyanimler dışında fotodinamik terapide Sn (IV), Al (III), Si (IV), Ge(IV), ve TiO gibi metal ve tuzları kullanılabilir. Özellikle $GePcS$ karışımı dimetil sülfoksitte (DMSO) çok yüksek triplet kuantum verimi ve triplet ömrü verdiği ispatlanmıştır (Foley, 1997).

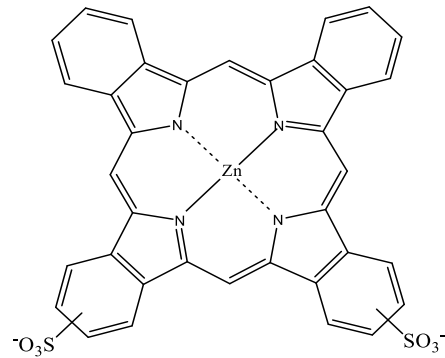
Çinko metalli sülfonatlı ftlosiyanin bileşiğinin fotoduyarlaştırıcı olarak elde edilmesinin sonuçlarına bakıldığında 1) Gerekli enjeksiyonlarda suda çözünür olması 2) Uzun ömürlü fotouyarılmış triplet hali (*ca.* 100 μ s) singlet oksijeni hücre etkili hale getirme.3) Uzun dalga boyunda maksimum absorpsiyon (*ca.* 670 nm).

Farklı sayılarda sülfolanmış çinko metalli ftlosiyanin sentezi (ZnTsPc ve ZnSPc_{mix} şekilleri aşağıda belirtilmiştir.) ve bu komplekslerin tümör enfektesi, protein afinetisi ve fototoksitesi açısından karşılaştırılması görsellerde belirtilmiştir.

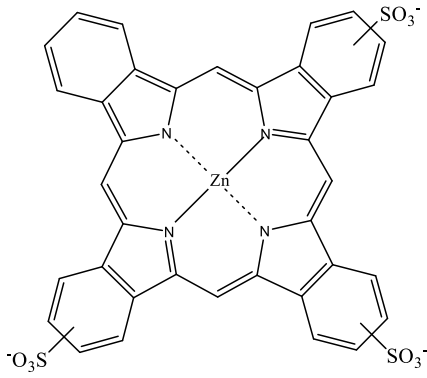
PDT denemeleri için HeLa hücrelerinde denenen ZnSPc_{mix} ve ZnTSPc komplekslerinin, 680 nm'de ZnTSPc bileşiklerinin toksik etkisinin daha etkili olduğu deneylerle ispatlanmıştır. Şekilde HeLa hücrelerinin elektron mikroskobunda morfolojik değişimleri gösterilmiştir. Şekil a 'da HeLa hücreleri. Şekil b'de ZnTSPc varlığında PDT'den sonra HeLa hücrelerinin morfolojik değişimi ve hücre çevresindeki değişiklikleri. Şekil c'de ZnSPc_{mix} varlığın PDT'den sonra hücrelerin hızlı bir şekilde değişen morfolojik değişimleri gösterilmiştir. Şekil a ve b' ye bakıldığında nükleer metaryeller sonucu hücrelerin sitoliz farkı yapılan işlemin işe yaradığını ortaya koymuştur. Hücre zarı ışınlama ile güçlü bir şekilde zarar görür. Hücre zarında adsorbe edilen fototoksik kompleksler sadece hücre zarına etkiye bulunduğu ispatlanmıştır (Gossweiner, 1994; Ishikawa, 1992).



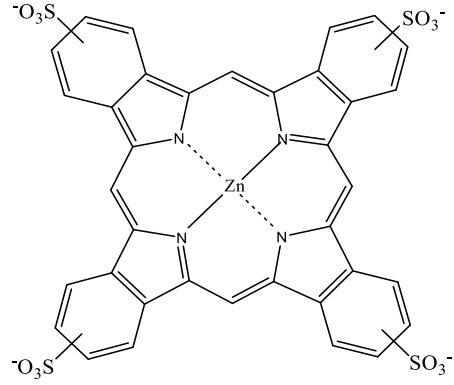
a.



b.

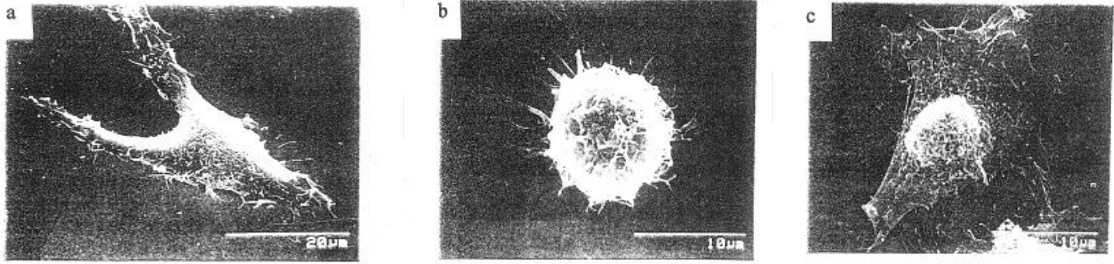


c.



d.

Şekil 37: Sülfonatlı çinko ftalosiyanın yapıları. **a.** Mono sülfonatlı **b.** Di sülfonatlı. **c.** Tri sülfatlı **d.** tetra sülfatlı (ZnTSPc). ZnSPc_{mix}, (a), (b), (c) ve (d) içerir.



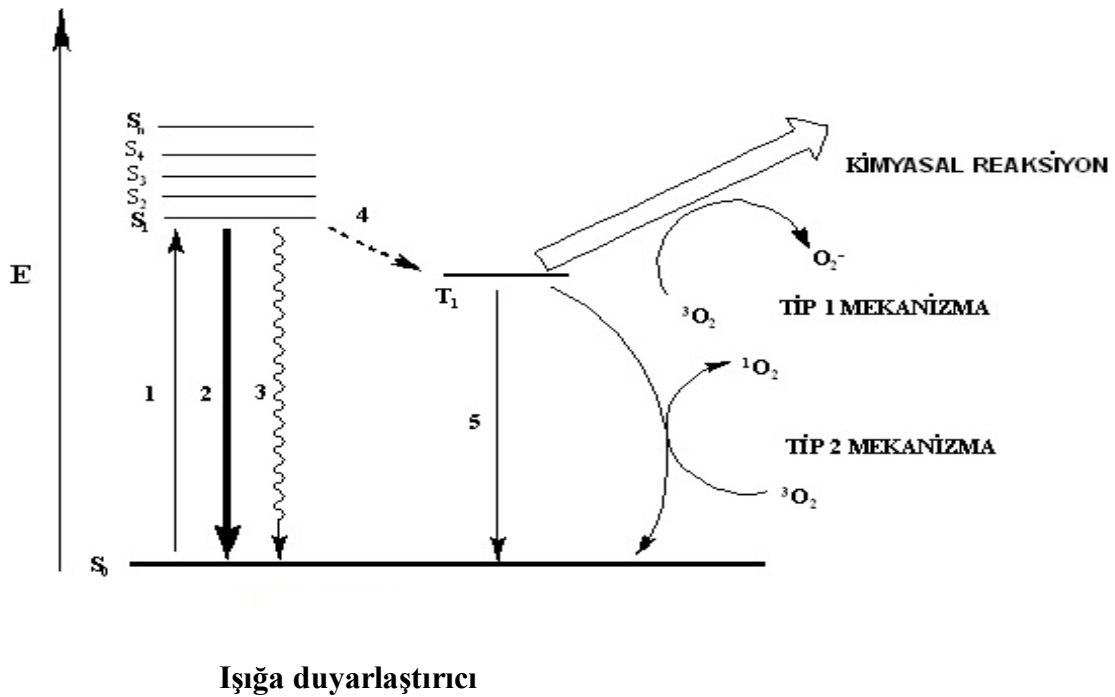
Şekil 38: Elektron mikroskobunda gösterilen HeLa hücreleri a. Işınlamadan önce b. ZnTSPc kompleksiyle etkileşimi ve ışınlama sonrası. c. ZnSPc_{mix} kompleksleriyle etkileşimi ve ışınlama sonrası. (Laser in the Life Sciences **6** (1994) dergisinden alıntıdır.)

PDT' de yer alan fotofiziksel süreçler şekilde gösterilmiştir. Işığa duyarlılaştırıcının temel elektronik durumu tekli bir durumdur. Uygun dalga boylarında (1) ışığın absorplanması üzerine, fotozensiter kısa ömürlü olan ilk uyarılmış duruma (S_1) uyarılır. Işığa duyarlılaştırıcı alınan enerjiyi floresan (2) veya dahili dönüşüm (3) olarak yayarak S_0 durumuna geri dönebilir. Buna alternatif olarak, S_1 ışığa duyarlılaştırıcı, sistemler arası geçiş (4) ile ilk uyarılmış üçlü duruma (T_1) dönüşebilir. S_1 durumu oldukça kısa ömürlü bir haldir. Singlet durum ömürleri nanosaniye değerleri cinsindedir. Triplet durum ömürleri ise mikrosaniye ile milisaniye aralığındadır. Genel olarak T_1 durumu, S_1 durumundan daha uzun

ömürlüdür. Bu nedenle ilgili biyolojik olarak gerçekleşen fotokimyaya bu durumda rastlanır. T_1 durumda olan ışığa duyarlaştırıcı fosforesans yaparak da S_0 dönebilir (Hanack, 1998).

İki tür fotodinamik reaksiyon gerçekleşir. Tip 1 mekanizmada gerçekleşen kimyasal mekanizmada önceliğe göre uyarılmış olan ışığa duyarlaştırıcının, hidroperoksil, hidroksil radikalleri, süperoksit ve hidrojen peroksit gibi ROS üretimine yol açan hidrojen atomu veya elektron transferi ile sonuçlanan biyomoleküllerle etkileşime girer.

Tip 2 mekanizmasında ise T_1 durumundaki ışığa duyarlaştırıcı, sitotoksik singlet oksijen (1O_2) oluşturmak için oksijen ile bir enerji aktarımına girer. Oksijen fotodinamik terapide fototoksitenin ana aracısı olarak kabul edilir. Bu iki mekanizmada da temel prensip hedef dokularda hücre ölümüne ve tümör yıkımına neden olur. Ancak genel olarak Tip 2 mekanizmasında singlet oksijen üretiminin PDT sırasında baskın olduğu ortaya çıkmıştır (Cell, 2010; Zuluaga, 2008).



Şekil 39: Modifiye edilmiş Jablonski diyagramı **1.**Absorpsiyon: **2.**Floresan: **3.**İç dönüşüm: **4.**Sistemler arası geçiş: **5.**Fosforesans

Litaratürde çok sayıda ışığa duyarlaştırıcı sentezlenmiş ve geliştirilmiştir. Bu yapılar PDT deneylerinde in vivo ve in vitro olarak test edilmiştir. Ancak hepsi PDT için uygun özelliği ve içeriği gösterememiştir. Bu nedenle uygun ışığa duyarlaştırıcı tasarımı ve içsel özellikleri için aşağıdaki koşullar göz önünde bulundurulmalıdır.

- Sistemin çekirdeği genellikle bir ligand olmak üzere terapötik pencerede yaklaşık 600-900 nm'de absorbe yapabilen bir kısım içermeli ve tercihen kırmızıya kaydırılmalıdır. Bakıldığında yüksek absorpsiyon değerlerinin biyolojik dokudaki penetrasyon verimini arttırdığı iyi bilinmektedir. Örneğin 500 nm dalga boyundaki bir radyasyon dokuya yaklaşık olarak 3,5 mm nüfuz ederken, 700 nm'de yaklaşık bu değer 8 mm 'dir.
- Merkezdeki bir metalin veya ağır atomun varoluşu genel olarak spin-yörünge pertürbasyonlarından dolayı tekli-üçlü durumlar arası geçişin verimliliğini artırır.
- Singlet ve triplet durumları arasındaki enerji farkı oksijeni singlet durumuna uyarmak için gereken enerjiden yaklaşık 1 eV daha yüksek olmalı. Ayrıca triplet durumu uzun ömürlü ($>1\mu s$) olmalı ve yüksek kuantum verimi oluşturmalı ($\phi > 0,4$)
- Işığa duyarlaştırıcı, yüksek bir termodinamik ve foto stabiliteye sahip olmalıdır. Aynı zamanda tek bir madde olmalı ve kimyasal saflığı yüksek olmalıdır.
- Işığa duyarlaştırıcının karanlıkta toksisitesi olmamalıdır.
- İlaç olarak önerilen yapı fizyolojik solüsyonda çözünür olmalıdır (Gouterman, M., 1963).

Birinci nesil olan Photofrin'in PDT uygulamalarındaki sınırlamaları nedeniyle ikinci nesil olan ışığa duyarlaştırıcılarda tanımlamaya esas olarak kırmızı spektral bölgede absorbe eden porfirin analoglarında ftalosiyanın gösterdiği özellikleriyle ikinci nesil ışığa duyarlaştırıcılar arasında yer alır (Philips, 1997).

İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

21. yüzyılın yaygın ve tedavi yöntemi sınırlı olan kanser hastalığı birçok çeşidiyle insan sağlığını tehlikeye atmakta ve tam olarak tedavi yöntemi bilinmemektedir. Hastalığın gidişatını durduran ve azaltan kemoterapi ve radyoterapi yöntemlerinin yanında fotodinamik terapi yöntemleri son zamanlarda bu hastalığın tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntem doğrusal olmayan optik ışınlar prensibine dayalı ışın yoluyla tedavi yöntemidir. Bu yöntemde yaygın olarak ftalosiyanın bileşikleri kullanılmaktadır. Ftalosiyaninler delokalize olmuş π elektron sistemiyle düşük dalga boylarında 650-700 nm arasında görünür bölgede insan için zararsız ışınları absorplayabilirken o bölgede kanserli hücreyi ışın yoluyla etkisiz hale getirebilirler. Ftalosiyanın yapılarının polar ve apolar çözücülerde çözünürlüğü az olup bir araya toplanma (agregasyon) yaptıkları bilinmektedir (Plaetzer, K., 2009). Fotodinamik tedavi de kullanılacak olan yapıların ilaç olarak alınmasıyla insan biyolojisine uygun olmaları ve kanın polar ve serum özelliği yapısı gereği suda iyi bir şekilde çözümleri gereklidir.

Fotodinamik terapi, radyoterapi ve kemoterapi gibi bir kanser tedavi yöntemi olup kemoterapinin bir alt dalıdır. Fotodinamik terapinin temel işleyişi kanserli hücrelere foto duyarlaştırıcı bileşiklerin verilmesi ve hedefteki kanser hücrelerinin bu foto duyarlı ftalosiyanın bileşiklerini alarak birikmesi temeline dayanır. Biriken foto duyarlaştırıcılar düşük dalga boylu ışınla uyarılarak bertaraf edilmesine dayalı foto kemoterapi yöntemidir. Kanserli hücreyi yok etmesi amaçlı ilaç olarak kan yoluyla verilecek olan ftalosiyanın bileşiklerinin suda çözünmesi kanın %70'nin su olmasıyla ayrı bir önem kazanırken aynı zamanda suda çözünen ftalosiyaninler bu yöntemin duyarlılığını artırmaktadır.

Tedavi amaçlı olan bütün ilaçlar suda genellikle çözünebilmektedir. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninler suda çözünmediğinden ilaç olarak kullanılamazken, ilaç etken maddesi olması ve suda iyi çözünmesi için çeşitli sübstitüentler bağlanması gerekir. Ftalosiyaninlerin suda çözünebilmesi için periferal ve non periferal konumlarına sübstitüentler bağlanabilir. Aynı zamanda aksiyel konuma bağlı metale tutturulmuş ilave

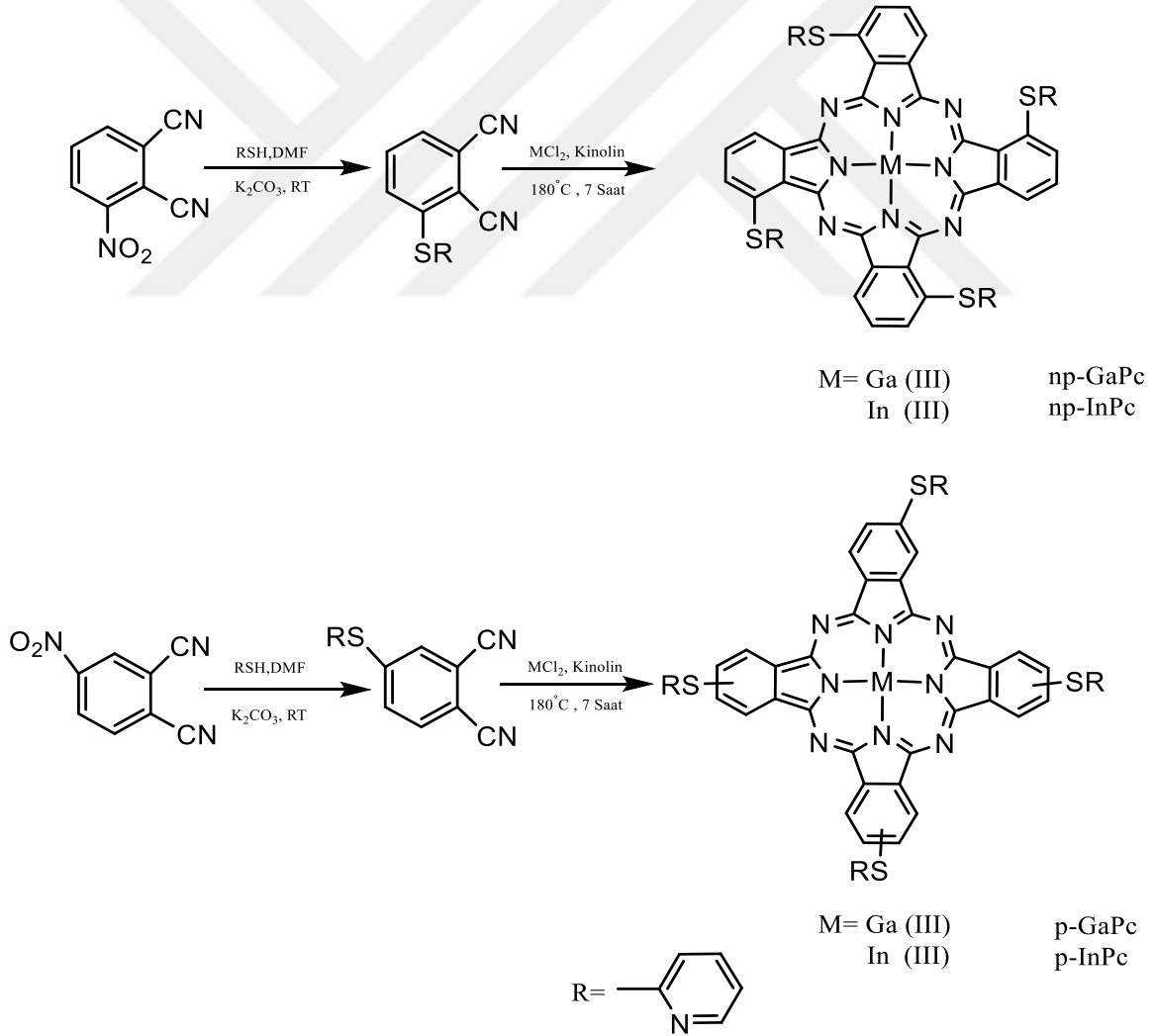
yapılarda çözünürlüğü artırır (Macdonald, I.J., 2001). Bu nedenle sudaki çözünürlüğü sağlamak ve artırmak amaçlı -COOH, -SO₃H ve kuaternize olmuş amonyum grupları içeren yapılar kullanılabilir. Aynı zamanda konjuge olmuş π elektron düzeniyle görünür bölgede absorpsiyon vermesiyle fotoduyarlaştırıcılar olarakta adlandırılabilirler. Bu özelliğiyle kanserli hücreleri bertaraf etme kabiliyetiyle Fotodinamik terapide (PDT) kullanılmaya başlanmıştır (Braun, 1907).

Ftalosiyanınların metalli olanlarının çoğu fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Özellikle diamanyetik olan Zn⁺², Al⁺³, Ga⁺³, In⁺³ ve Si⁺⁴ gibi metallerken Fe, Cu ve Gd gibi paramanyetik özelliğe sahip olanlarda bu özelliğin kaybolduğu singlet oksijen üretmediği belirlenmiştir. Metalli ftalosiyaninlere ilave edilen sübtitüentlerde fotokimyasal özellikleri artırıcı yönde olduğu kanıtlanmıştır (Hamblin, 2004).

Ftalosiyanınlar 2. nesil foto duyarlaştırıcılar iken 1. nesil olan hematoporfirinler (fotofrin ilacı) 630 nm dalga boyunda uyarılıyor olması dokuların derin kısımlarında yer alan kanserli hücrelere etki edememesine sebep olur. Vücuda girdikten sonra 4-6 hafta arasında atılımı olması fototoksik etkisinden dolayı sağlıklı hücrelerde zarar vermesine neden olur. Bunun yanında bu dalga boyunda düşük molar absorbans göstermesi de bu maddelerin tedavide yüksek dozda kullanılmasına sebep olurken PDT' de kullanılmasını zorlaştırır. Bu sebeple ftalosiyanınlar porfirinlere göre daha yüksek dalga boyunda (670-700 nm) ve yüksek derişimde absorbans yaparken karanlıkta toksik etki göstermezler (Dugherty, 1998).

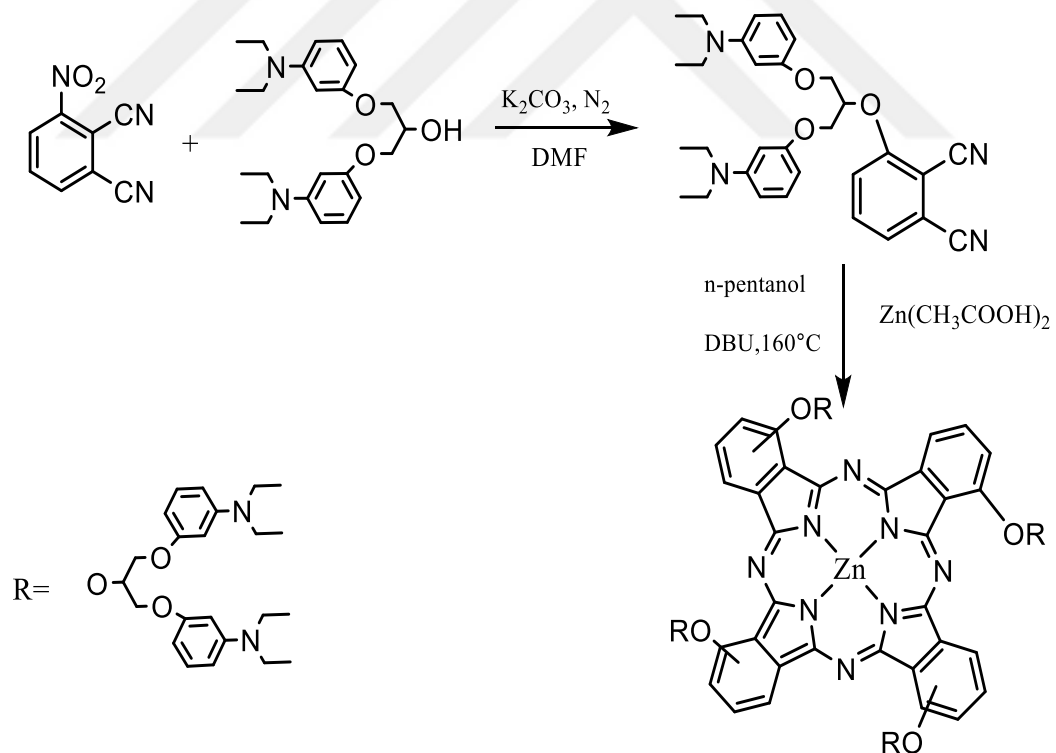
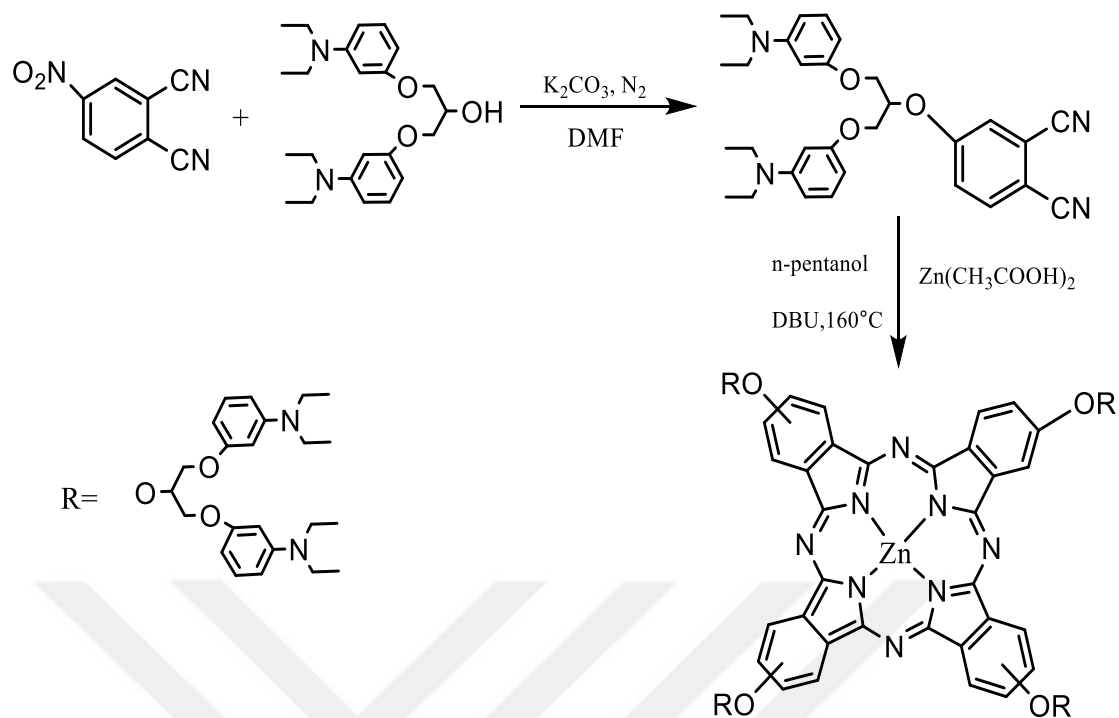
Durmuş ve ark. (2010), 'galyum (III) ve indiyum (III) metalli suda çözünür ftalosiyanınların tayini ve fotodinamik terapideki uygulama alanları' başlıklı çalışmalarında 3-nitro-1,2-disiyanobenzen (3-nitroftalonitril) bileşğinden uygun kimyasallar ve koşullarda 3-(2-merkaptapiridin) ftalonitril bileşği sentezlemişlerdir. Elde edilen nitril bileşğini anhidrit indiyum (III) klorür tuzuyla uygun çözücülerde ve koşullarda bir araya getirerek 1, (4)-Tetrakis-[(2-merkaptapiridin) ftalosiyanın] indiyum (III) bileşğini oluşturmuşlardır. Oluşan ftalosiyanın bileşğinin suda çözünmesini sağlamak amaçlı eklenen dimetil sülfat

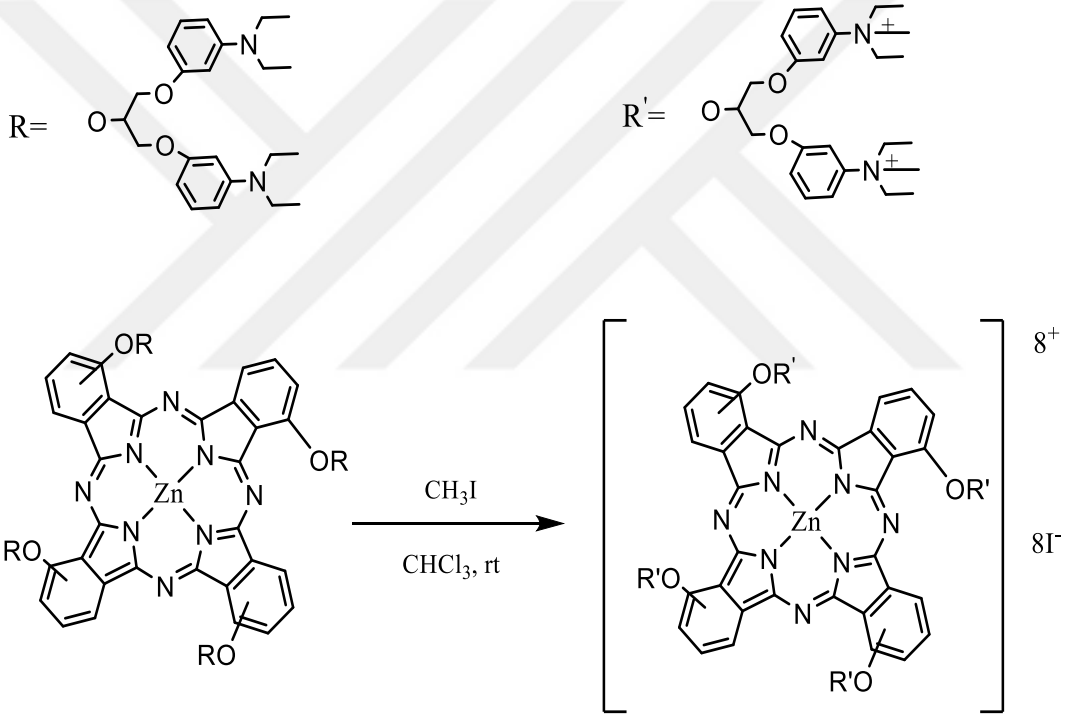
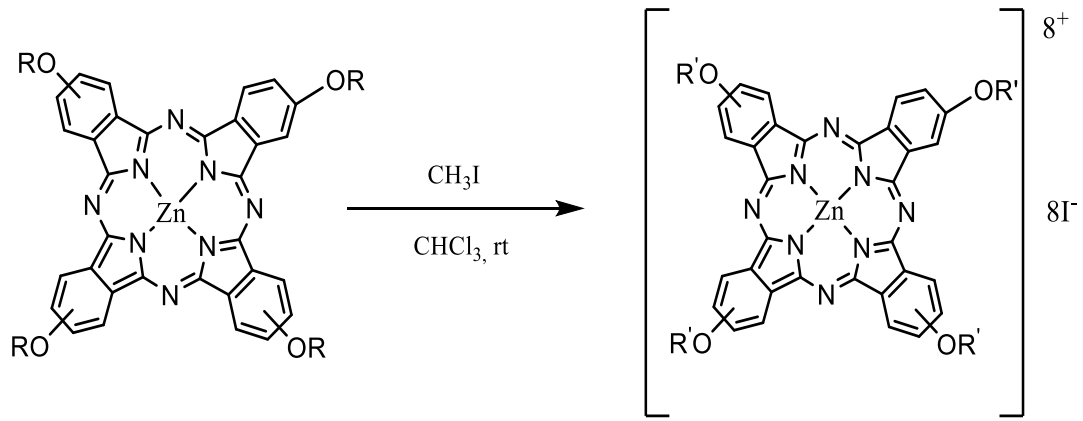
bileşiği sonucu suda çözünen 1, (4)-Tetrakis-[(2-merkaptapiridin) ftalosiyonato] indiyum (III) bileşiğini elde etmişlerdir. Bu yöntemler Ga metali bileşiği için tekrarlanmış ve kimyasallarda anhidrit İndiyum (III) klorür yerine anhidrit Galyum (III) klorür kullanmışlardır. Sentezlenen galyum ve indiyum metali bileşiklerinin yapıları belirli yöntemlerle tayin edilerek suda ve DMSO gibi polar çözücülerde çözünürlüğünün yanında bu çözücülerde çözünmesiyle floresans kuantum verimi ve ömür (Madde tarafından absorplanan ışığın kimyasal olaylar, floresans ve fosforesans gibi olaylara neden olması sonucu ölçüm durumuna dayanır.) ölçümü kısaca ifade etmek gerekirse tepkime hızının absorplanan ışığa oranı olarak belirtilirken aynı zamanda uyarılma sonucu oluşan toksik etki yapıcı singlet oksijen ölçümünü gerçekleştirmişlerdir. Bu ölçümler sonucu bu yapıların PDT için uygun toksit fotoduyarlastırıcılar olduğunu belirlemişlerdir (Durmuş, 2010).



Şekil 40: Durmuş ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma.

Pişkin ve ark. (2014) sentezlemiş oldukları çinko metalli periferal ve non-periferal tetra sübstitüentli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve bu yapıların fotokimyasal ve protein konsantrasyonu olan sığır serum albumine bağlanma davranışını incelemişlerdir. Bu çalışmada 3-Nitroftalonitril bileşiğini DMF çözüsüyle birlikte azot ortamında 1,3-bis[3-[dietilamino)fenoksi] propan-2-ol ile reaksiyon sokularak 3- {[1,3-bis-(3-dietilamino) fenoksi]-2-propiloksi} ftalonitril bileşiği elde etmişlerdir. Elde edilen ftalonitril bileşiği anhidrit Çinko (II) asetat bileşiğiyle birlikte pentanol çözücüsü ve DBU katalizörlüğünde tetra-1,3-bis[3-(dietilamino) fenoksi] propan-2-ol sübstitüentli çinko ftalosiyanın bileşiğini vermek üzere reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen çinko metalli ftalosiyanın bileşiği kuartinezasyonu gerçekleştirmek ve suda çözünür hale gelmek için kloroform içinde kuartinezayı sağlayan yardımcı kimyasalar ve metil iyodür eşliğinde 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis-{N-metil[1,3-bis-(3-(dietilamino) fenoksi)-2 propiloksi] ftalosiyano çinko (II)} iyot bileşiğini oluşturmuşlardır. Non-periferal kompleksi için çıkış maddesi 4-Nitro ftalonitril alınıp aynı koşullar sağlanarak non-periferal kompleksi elde etmişlerdir. Yapılan çalışmada sentezlenmiş yapılar uygun yöntemlerle tayin edilmiş olup, çalışmada oluşan ftalosiyanın bileşiklerinin Su, BSA ve farklı çözücülerdeki (DMF, DMSO, MeOH) çözünürlüğünü incelemişlerdir. Bununla birlikte floresans kuantum verimi ve singlet oksijen ölçümleri belirlenerek elde edilen verilerle bu yapıların PDT uygulamalarında suda ve BSA'da uygun fotozensiter olduğu fototoksitesi yüksek yapılar olduğunu ispatlamışlardır. Serum albumine bağlanış davranışı sağlayan yapıların canlı organizmalarda kullanıma uygunluğunu belirlemişlerdir (Çakır, 2014).

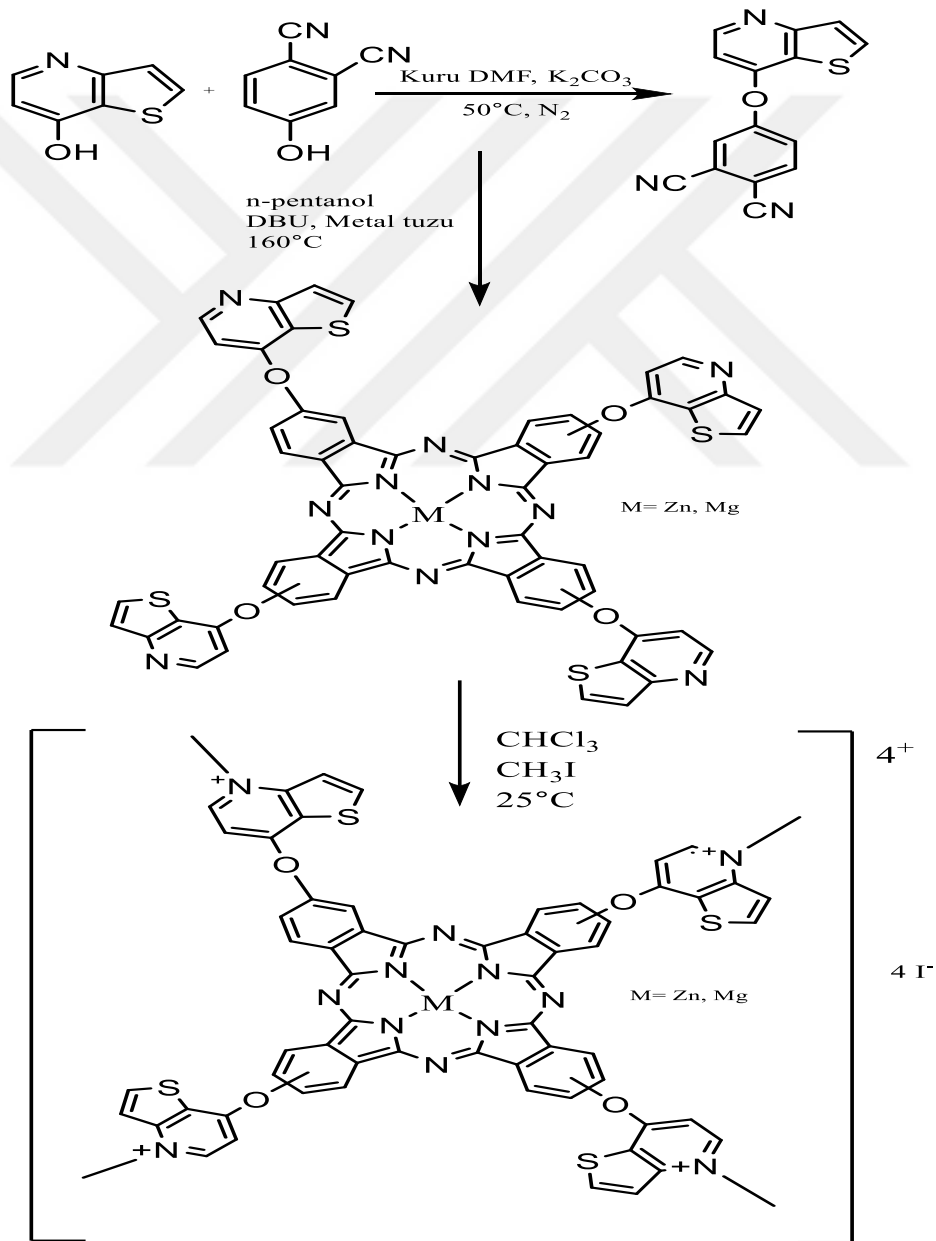




Şekil 41: Pişkin ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma.

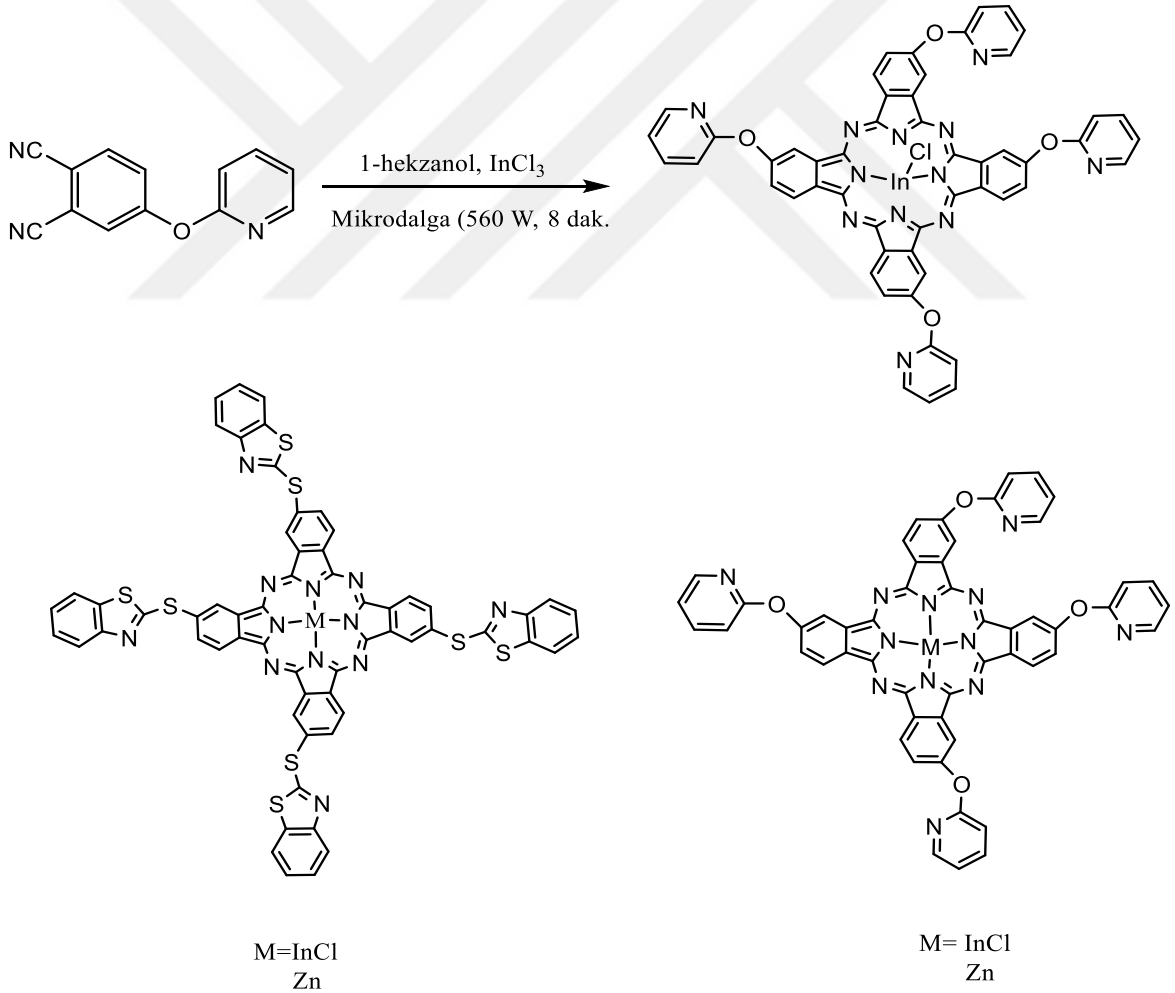
Barut ve ark. (2020) yaptıkları çalışmada suda çözünebilen çinko (II) ve magnezyum (II) metalli ftolasiyaninlerin DNA ve A549 hücresi üzerindeki fotodinamik etkisi adlı çalışmada tieno[3,2-b] piridin-7-ol ve 4-nitroftalonitril bileşiğiyle birlikte DMF çözücüsü ve K_2CO_3 varlığında oluşan reaksiyon sonucu 4-(tieno[3,2-b] piridin-7-iloksi) ftalonitril bileşiği sentezlemişlerdir. Elde edilen ftalonitril bileşiği pentanol, DBU ve metal tuzu varlığında siklotetramerizasyon tepkimesi vererek 4-(tieno[3,2-b] piridin-7-iloksi) süstitüentli çinko (II) ve magnezyum (II) metalli ftalosiyenin bileşiklerini meydana getirmişlerdir. Elde edilen

ftalosiyanin komplekslerinin sudaki çözünürlüğünü sağlamak amaçlı oda koşullarında kloroform içerisinde metil iyodür tepkimesi sonucu iyonik kompleks bileşiği oluşturmuşlardır. Bu metalli komplekslerin plazmit pBR322 DNA'ya verdiği fotohasarlar karşılaştırıldığında çinko metalli kompleksin hasar boyutunun magnezyuma göre fazla olduğu açıkça taraflarınca kanıtlanmıştır. Bu sonuçlara ulaşmada en etkin faktör çinkolu yapını daha fazla singlet oksijen üretmesi olarak belirtilmiştir. Ayrıca bu iki yapının A549 hücresi üzerine hiçbir fototoksik ve fotohasar oluşturmadığını kayıt altına almışlardır (Barut, 2020).



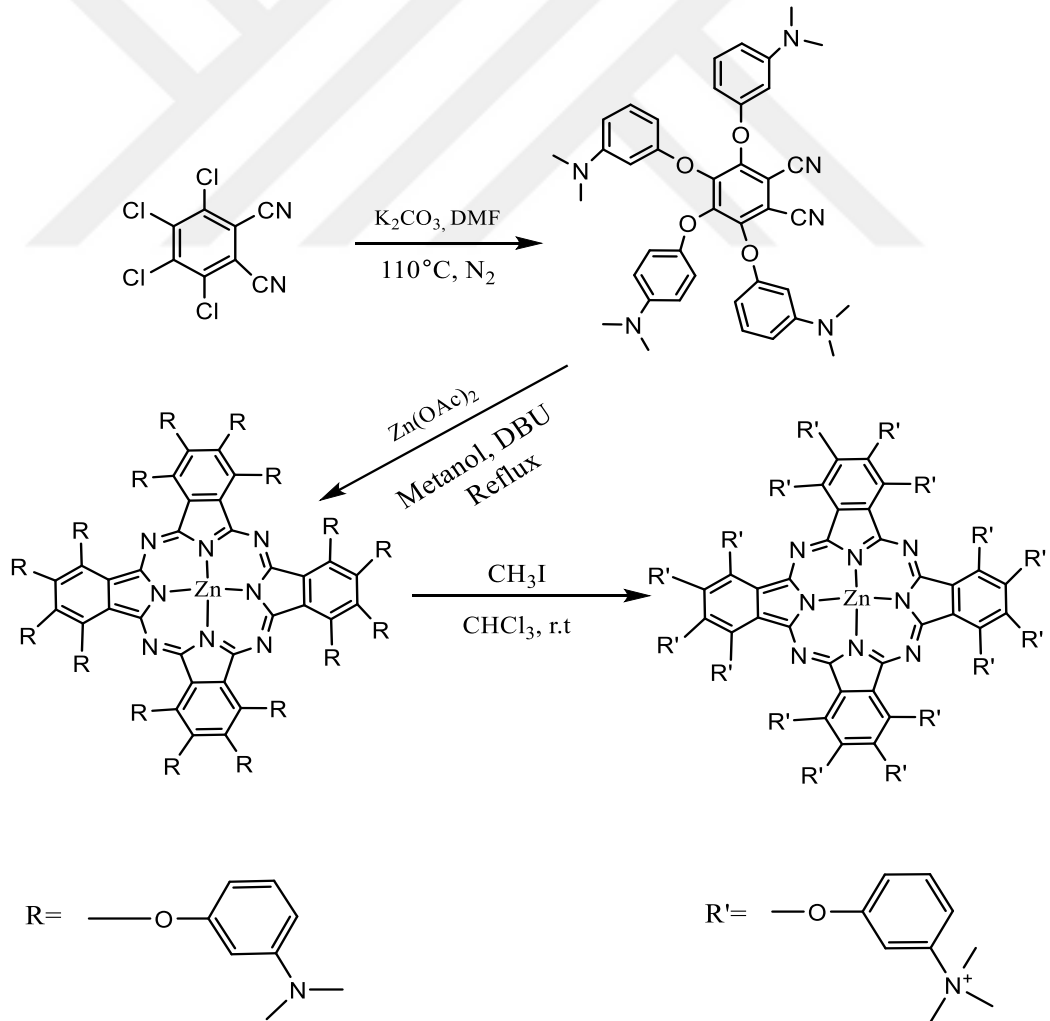
Şekil 42: Barut ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma.

Mike ve çalışma arkadaşları indiyum ve çinko metalli ftalosiyanın bileşiklerinin tek ve karışık Pluric misellere ilavesinde oluşan fotofizikokimyasal ve fotodinamik etkilerin incelenmesi konulu çalışmalarında, 4-(2-Piridiloksi) ftalonitril bileşiği ve İndiyum klorürün hekzanol çözücüsünde tepkimesi sonucu İndiyum metalli 4-(2-Piridiloksi) süstitüentli ftalosiyanın bileşiği oluşturmuşlardır. Çinko metalli kompleks için indiyum yerine çinko klorür tuzu kullanmışlardır. Diğer bir kompleks için benzotiyazol türevli nitril kullanılıp aynı koşullar ve ortamları sağlamışlardır. Bu reaksiyon sonunda da çinko ve indiyum metalli yapıları sentezlemişlerdir. Oluşan ftalosiyanın kompleksleri su ortamında misellerle muamele edildikten sonra yapılan deneylerde iki farklı yapıdaki İndiyum metalli komplekslerin singlet oksijen veriminin fazla olduğu ve fototoksik etkisinin çinko içeren yapılara göre daha fazla olduğunu ispatlamışlardır.



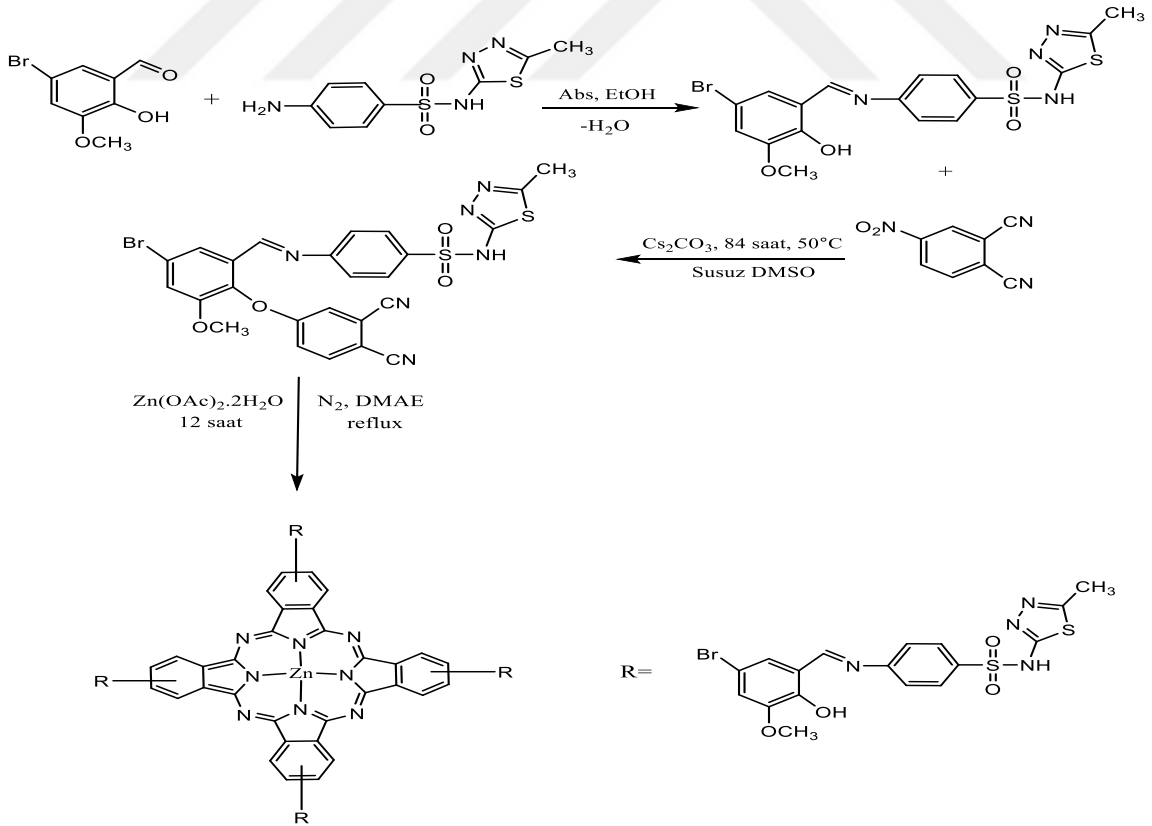
Şekil 43: Mike ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma.

Zheng ve arkadaşları çinko (II) metalli heksadeka katyonlu agreve olmayan ftalosiyanınlerin antitümör ve antibakteriyel fotodinamik tedavilerinin incelenmesi çalışmasında elde edilen komplekslerin yapı tayinleri ve belirli çözücülerdeki fotodinamik etkileri incelemiştir. Bu çalışmada çıkış maddesi elde edilirken 3,4,5,6 tetrakloroftalonitril ile N, N-dimetil -3-aminofenol ve K₂CO₃ karışımı DMF içerisinde 90 °C’de 18 saat boyunca reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen nitril süspansiyonu, çinko asetat ve pentanolle reaksiyona koyularak ftalosiyanın kompleksi sentezlemiştir. Reaksiyon sırasında DBU katalizörü kullanıp, elde edilen 3,4,5,6-tetrakis(3-(dimetilamino) fenoksi) sübstitüentli ftalosiyanın bileşiği katyonik durumu alması için kloroform içerisinde metil iyodür karıştırılarak yaklaşık 2 saatin sonunda dikloro metan ile sonlandırmışlardır. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiğinin farklı çözücülerde agregasyon yapmadığı ve fototoksik etkisinin PDT için uygun olduğunu belirlemiştir (Zheng, 2010).



Şekil 44: Zheng ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma.

Öztürk ve ark. (2019) çalışmalarında çinko metali içeren yeni tip sülfamit grubu schiff bazı ftalosiyanınlerin singlet oksijen verimi çalışmalarında, metalli ftalosiyanın kompleksi hazırlanırken ilk olarak sülfametizol içerisinde 5-bromo-3-metoksisisilaldehit eklenip belirli sıcaklıkta 6 saat boyunca reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen (E)-4-((5-bromo-2-hidroksi-3-metoksi benzilidenamino)-N-(5-metil-1,3,4-tiyadiazol-2-il) benzensülfoamit schiff bazı 4-Nitroftalonitril bileşiğiyle DMSO çözüsünde ve Cs₂CO₃ tuzu eşliğinde 84 saat boyunca 50°C 'de karıştırılarak bekletmişlerdir. Reaksiyon sonucu oluşan nitril bileşiği çinko (II) asetat dihidrat tuzuyla DMAE çözücüsünde 12 saat boyunca argon ortamında reflaks edildikten sonra reaksiyonu sonlandırmışlardır. Bu reaksiyon sonucunda sülfamit grubu içeren schiff baz süstitünlü çinko metalli ftalosiyanın bileşiği elde edilip, elde edilen ftalosiyanın kompleksinin DMSO çözücüsü içerisindeki spektroskopik, fotofiziksel ve kimyasal içeriklerinin incelendiğinde PDT için uygun fotosensitör olarak kullanılabilirliği ve singlet oksijen veriminin yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Aynı zamanda fotodegradasyon sonuçları tip 2 mekanizmasına sahip kanser tedavisinde kullanılabilir fotoduyarlaştırıcı niteliği taşıdığını kanıtlamışlardır (Pişkin, 2019).



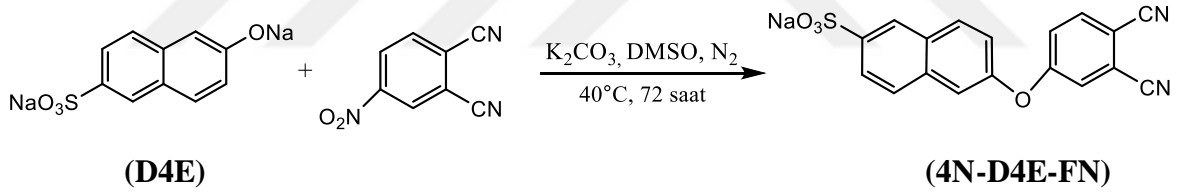
Şekil 45: Öztürk ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Sodyum 6-(3,4-Disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril bileşiğinin sentezi (4N-D4E-FN).

4-Nitroftalonitril (0.36 g, 0.02 mol) ve sodyum 6-oksido-naftalin-2-sülfonat bileşiği (D4E) (0.5 g, 1.86 mmol) ile susuz K_2CO_3 tuzu (0.72g, 52 mmol), 2.0 mL DMSO içerisinde çözüldü. Vakum ortamında havası alınarak 10 dakika boyunca karıştırıldı. Hazırlanan reaksiyon karışımı, 72 saat azot (N_2) atmosferi altında $40^\circ C$ ' de karıştırıldı ve bekletildi. Reaksiyon bittikten sonra karışım kloroform içine döküldü. Oluşan, krem renkli ürün çöktürüldü ve süzüldü. Temizlenmesi için tekrar tekrar kloroformla yıkandıktan sonra $65-70^\circ C$ 'de kurutuldu. Elde edilen ürün kolon kromatografisinden geçirilerek saflaştırılmıştır.

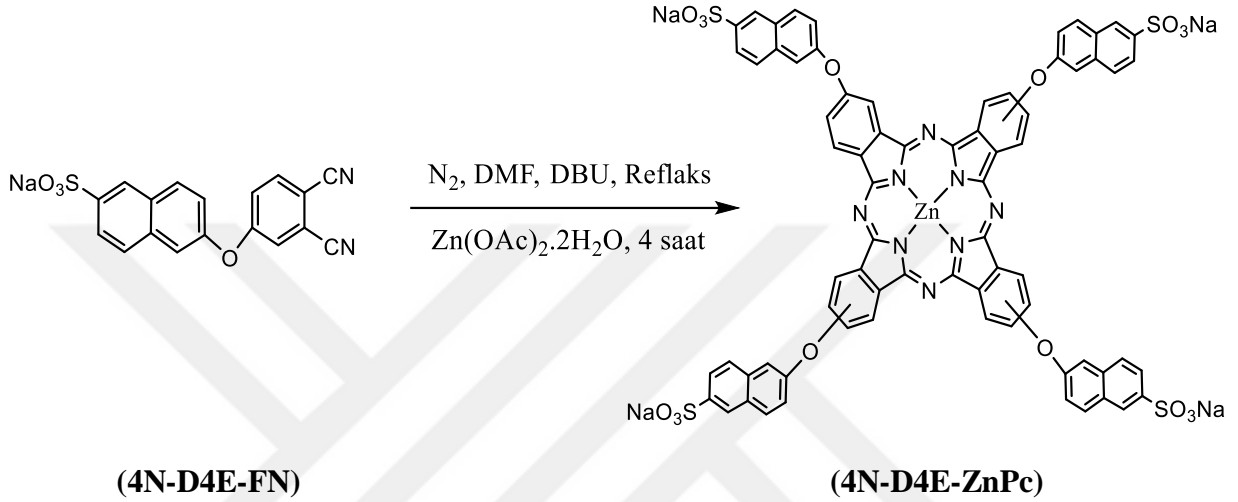


Şekil 46: Sodyum 6-(3,4-Disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril bileşiğinin sentez şeması.

3.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato çinko (II) molekülünün sentezi (4N-D4E-ZnPc).

Sodyum 6-(3,4-Disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril (0.095 g, 0,25 mmol), çinko (II) asetat dihidrat (0.058 g, 0,31mmol) ve susuz DMF (Dimetil formamid) 2.00 mL kadar reaksiyon tüpü içinde N_2 gazı altında $165^\circ C$ 'de DBU eklenerek aynı sıcaklıkta 4 saat boyunca reflaks edilerek karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan koyu yeşil renkli ürün oda sıcaklığında soğuk metanol içinde çöktürüldü. Çöktürülen ürün süzöldükten sonra birkaç kez

metanol ile yıkandı. Elde edilen ürün saflaştırma amaçlı çözme çöktürme ile DMF’ de çözülüp, sıcak asetonitril içerisinde çöz çöktür yapılarak safsızlığın neden olduğu renk giderilene kadar işlem tekrar edildi. Renk alınamayınca işlem sonlandırıldı. Saflığı sağlamak amaçlı 5:3 oranında kloroform, metanol karışımı silika jel içerikli kolon kromatografisi yapıp TLC’de kontrolü yapıldı. Saf elde edilen yapının formülü $C_{72}H_{36}N_8Na_4O_{16}S_4Zn$ (MA= 1554,7g) olup, elde edilen verim miktarı % 17 (15,6 mg) olarak hesaplanmıştır.



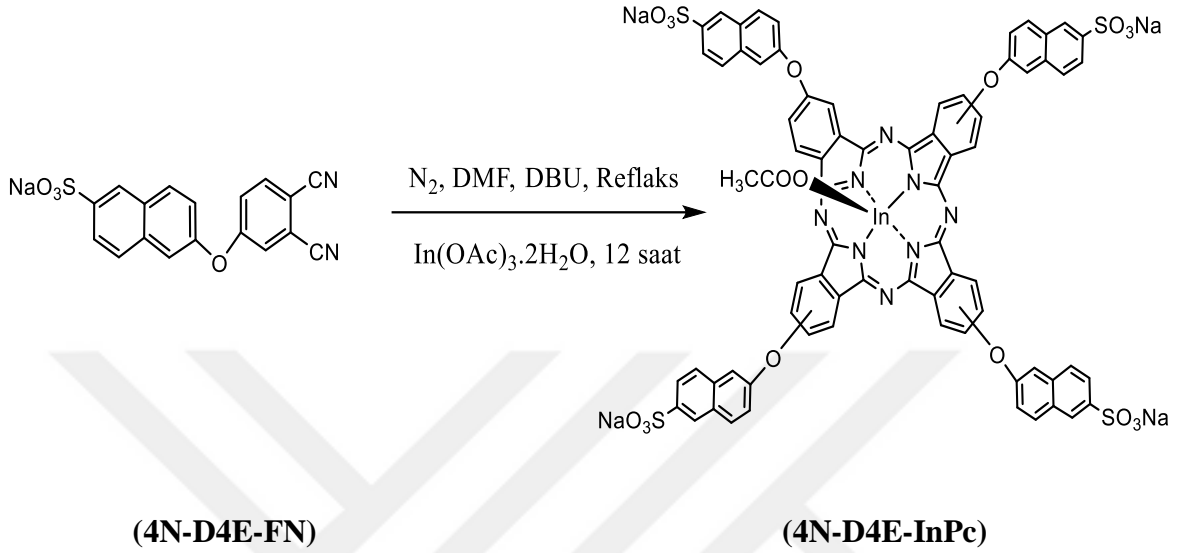
Şekil 47: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(sodyum 6-metoksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato çinko (II) molekülünün sentez şeması.

3.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat)

Ftalosiyanimato indiyum (III) molekülünün sentezi (4N-D4E- InPc).

Sodyum 6-(3,4-Disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril (0.1 g, 0,27 mmol), indiyum (III) asetat (0.078 g, 0.26 mmol) ve susuz DMF 2.00 mL kadar reaksiyon tüpü içinde N_2 gazı altında 160°C ‘de DBU eklenerek sıcaklığı 165°C ye çıkaracak şekilde en fazla 12 saat karıştırıldı. Elde edilen açık yeşil ürün oda sıcaklığında soğuk metanol içinde çöktürüldü. Çöktürülen ürün süzöldükten sonra birkaç kez metanol ile yıkayıp bekletildi. Elde edilen ürün saflaştırma amaçlı çözme çöktürme ile DMF’ de çözülüp tekrar sıcak Kloroformda çöktürüldü. Çöktürme sonucu oluşan kirli renk giderilene kadar çöz çöktür işlemi devam edildi. En son 5:3 oranında kloroform, metanol karışımı silika jel kolon kromatografisi

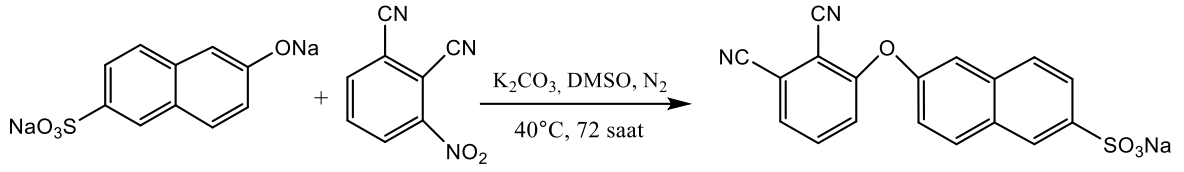
yapılarak en saf hali elde edildi. Sentezlenen molekülün formülü $C_{74}H_{39}InN_8Na_4O_{18}S_4$ (MA= 1663,18 g) olup, verimi % 13 (15 mg) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 48: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(sodyum 6-metoksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyaninato indiyum (III) molekülünün sentez şeması.

3.4. Sodyum 6-(2,3-Disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril bileşiğinin sentezi (3N-D4E-FN).

3-Nitroftalonitril (0.36 g, 0.02 mol) ve sodyum 6-(2,3-Disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat bileşiği (0.5 g, 1.86 mmol) ile susuz K_2CO_3 tuzu (0.72 g, 52 mmol) 1.5 mL DMF içerisinde çözüldü. Vakum ortamında havası alınarak 10 dakika boyunca karıştırıldı. Hazırlanan reaksiyon karışımı, 72 saat azot (N_2) atmosferi altında $40^\circ C$ ' de karıştırıldı ve bekletildi. Reaksiyon bittikten sonra karışım kloroform içine döküldü. Oluşan, krem renkli ürün çöktürüldü ve süzüldü. Tekrar tekrar temizlenmesi için kloroformla yıkandıktan sonra $65-70^\circ C$ 'de kurutuldu. Elde edilen ürün kolon kromatografisinden geçirilerek saflaştırıldı.



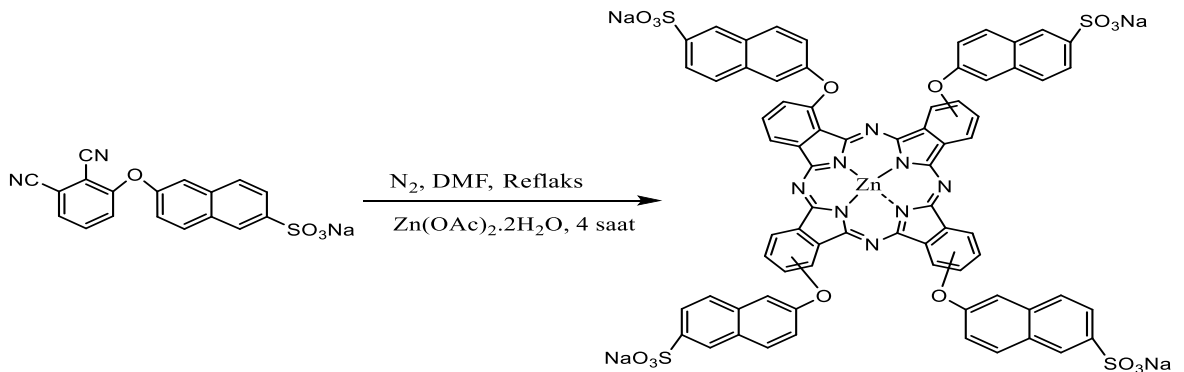
(D4E)

(3N-D4E-FN)

Şekil 49: Sodyum 6-(2,3-disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril bileşiğinin sentez şeması.

3.5. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato çinko (II) molekülünün sentezi (3N-D4E-ZnPc).

Sodyum 6-(2,3-Disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril (0.095 g, 0,27 mmol), çinko (II) asetat dihidrat (0.058 g, 0,31mmol) ve susuz DMF (Dimetil formamid) 2.00 mL kadar reaksiyon tüpü içinde N₂ gazı altında 155°C 'de DBU eklenerek aynı sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı. Elde edilen açık yeşil renkli ürün oda sıcaklığında soğuk metanol içinde çöktürüldü. Çöktürülen ürün süzöldükten sonra birkaç kez metanol ile yıkandı. Elde edilen ürün saflaştırma amaçlı çözme çöktürme ile DMF' de çözülüp, tekrar sıcak diklorometan'da çöktürüldü. Yeterli saflaştırma yapıldıktan sonra 5:3 oranında kloroform, metanol karışımı silika jel içeren kolonda kromatografisi yapılarak en saf hali elde edildi. Elde edilen yapının formülü C₇₂H₃₆N₈Na₄O₁₆S₄Zn (MA= 1554,7g) olup, verimi %14 (13,6 mg) olarak hesaplandı.



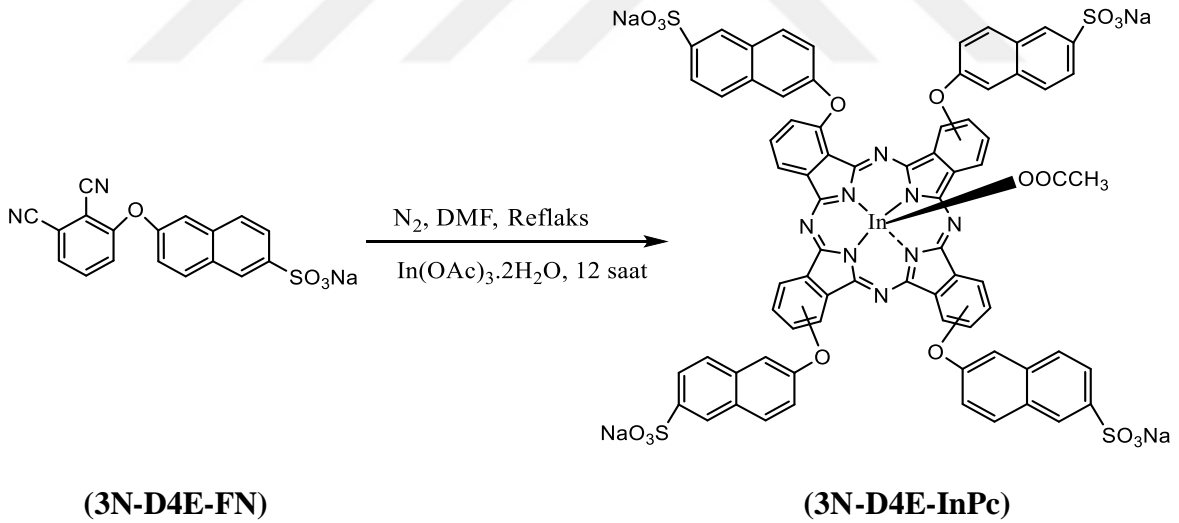
(3N-D4E-FN)

(3N-D4E-ZnPc)

Şekil 50: 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato çinko (II) molekülünün sentez şeması.

3.6. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato indiyum (III) molekülünün sentezi (3N-D4E-InPc).

Sodyum 6-(2,3-Disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril (0.1 g, 0,29 mmol), indiyum (III) asetat (0.078 g , 0.26 mmol) ve susuz DMF 2.00 mL kadar reaksiyon tüpü içinde N₂ gazı altında 155°C ' de DBU eklenerek 12 saat karıştırıldı. Elde edilen açık yeşil ürün oda sıcaklığında soğuk metanol içinde çöktürüldü. Çöktürülen ürün süzöldükten sonra birkaç kez metanol ile yıkanıp bekletildi. Elde edilen ürün saflaştırma amaçlı çözme çöktürme ile DMF' de çözülüp tekrar tekrar sıcak Diklorometan'da çözüp çöktürüldü. Çözelti rengi berraklaşana kadar işlem tekrar edildi. Yeterli saflaştırma yapıldıktan sonra 5:3 oranında kloroform, metanol karışımı olacak şekilde kolon kromatografisi yapılarak en saf hali elde edildi. Elde edilen saf maddenin formülü C₇₄H₃₉InN₈Na₄O₁₈S₄ (MA= 1663,18 g) olup, verimi %9 (10 mg) olarak hesaplanmıştır.



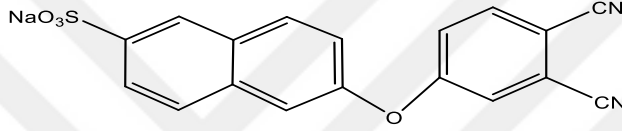
Şekil 51: 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(sodyum 6-metoksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato indiyum (III) molekülünün sentez şeması.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

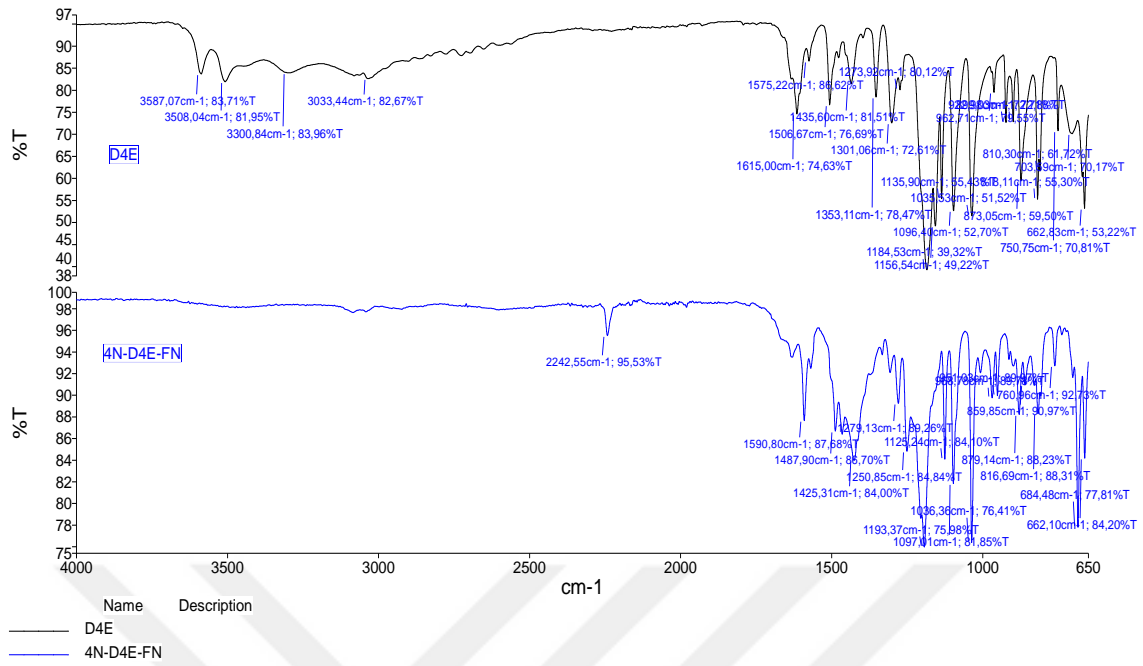
4.1. Sodyum 6-(3,4-disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril bileşiğinin karakterizasyonu. (4N-D4E-FN).

Yeni süstitüe edilmiş **4N-D4E-FN** ftalonitril türevi, sırasıyla 4-nitro ftalonitril ve sodyum 6-oksido-naftalin-2-sülfonat (**D4E**) bileşiği arasındaki baz katalizli nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonu ile sentezlenmiş ve genel saflaştırma teknikleriyle saflaştırılarak izole edilmiştir.



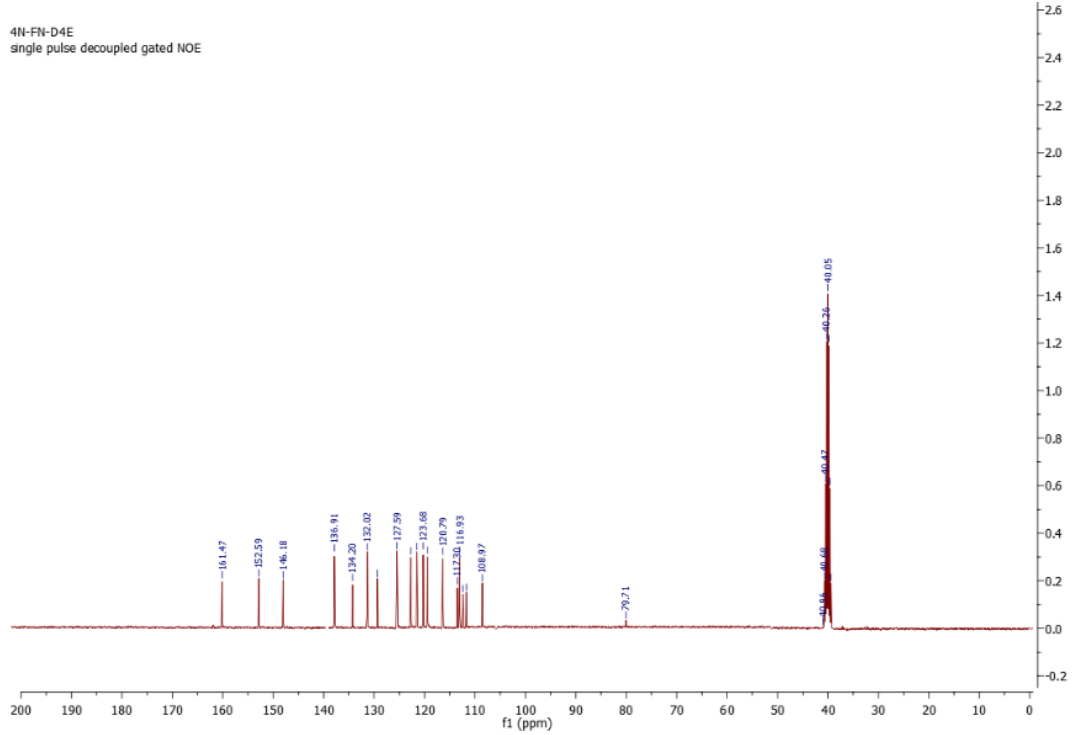
Şekil 52: **4N-D4E-FN** bileşiğinin açık formülü.

Şekil 53, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi tekniği (FTIR) kullanılarak, elde edilen **D4E** ve **4N-D4E-FN** bileşiklerinin FTIR spektrumları ve karşılaştırılmasını göstermektedir. **4N-D4E-FN**'nin yaklaşık 1355 cm^{-1} 'de NO_2 bandının kaybolması ve Ar–O–Ar'ya ait sırasıyla 1279 cm^{-1} ve 1251 cm^{-1} 'de yeni absorpsiyon bantlarının ortaya çıkmasıyla göstermiştir. **4N-D4E-FN**'nin, –OH gerilmesi/deformasyonunun olmaması ve 2243 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ absorpsiyon bandının varlığı, **4N-D4E-FN**'nin oluşumunu doğrular.



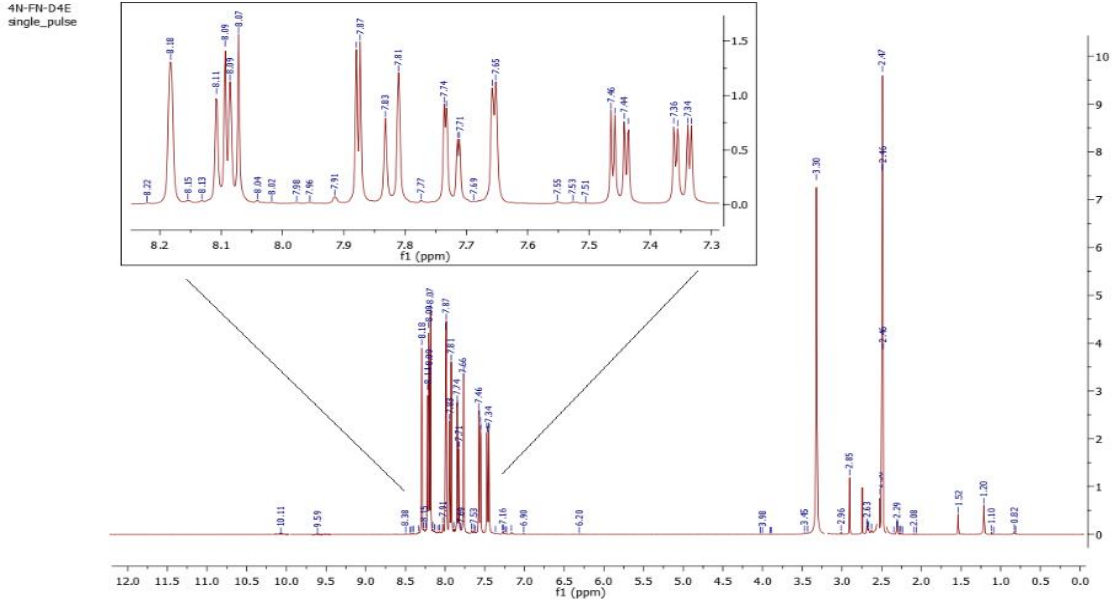
Şekil 53: D4E ve 4N-D4E-FN bileşiklerinin FTIR spektrumları ve karşılaştırılması.

Şekil 54, 4N-D4E-FN bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunu göstermektedir. 16 adet aromatik karbon atomu sinyali ve 2 adet alifatik karbon atomu sinyali gözlenmiştir. Bir solvent olarak DMSO- d_6 'nın piki δ 40.05 ppm'de gözlenmiştir. $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait alifatik karbon atomları için karakteristik olan δ 116,93 ve δ 117,30 ppm'de 2 karbon atomu sinyali gözlenmiştir. Aromatik karbon atomları için karakteristik olan δ 108,97 ile 161,47 ppm aralığında 16 adet aromatik karbon atomu sinyali gözlenmiştir. 4N-D4E-FN bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu tüm alifatik ve aromatik karbon atomlarının beklenen bölgelerinde görüldüğünü doğrulamaktadır (Şekil 54).



Şekil 54: DMSO-d₆ içindeki **4N-D4E-FN** bileşiğinin ¹³C- NMR spekturumu.

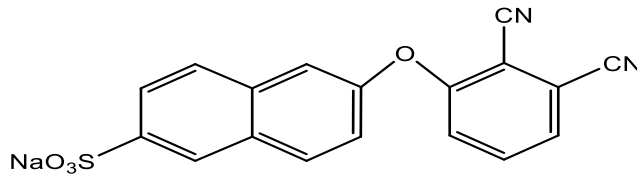
4N-D4E-FN'nin ¹H-NMR spektrumunda çözücü olarak döteryumlu DMSO (DMSO-d₆) ve dahili standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır. Şekil 55, **4N-D4E-FN** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunu göstermektedir. Çözücü piki, singlet olarak δ 2,47 ppm'de ve singlet olarak su piki δ 3,35 ppm'de gözlenmiştir. **4N-D4E-FN**'nin yapısında, dinitrili içeren benzen halkasındaki aromatik protonlar için tipik sinyaller dublet olarak 2 proton olarak entegre olan δ 7,34 ve 7,46 ppm aralığında, tipik sinyaller 1 proton olarak entegre olan singlet olarak δ 8,18 ppm'de gözlendi. **4N-D4E-FN**'nin yapısında, naftalin halkası üzerindeki araomatik protonlar için tipik sinyaller 2 proton olarak entegre olan dublet olarak δ 7,65 ve 7,87 ppm aralığında ve tipik sinyaller 3 proton olarak entegre olan multiyet olarak 8,07 ve 8,11 ppm'de gözlendi.



Şekil 55: DMSO-d₆ içindeki 4N-D4E-FN bileşiğinin ¹H-NMR spekturumu.

4.2. Sodyum 6-(2,3-disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril bileşiğinin karakterizasyonu. (3N-D4E-FN).

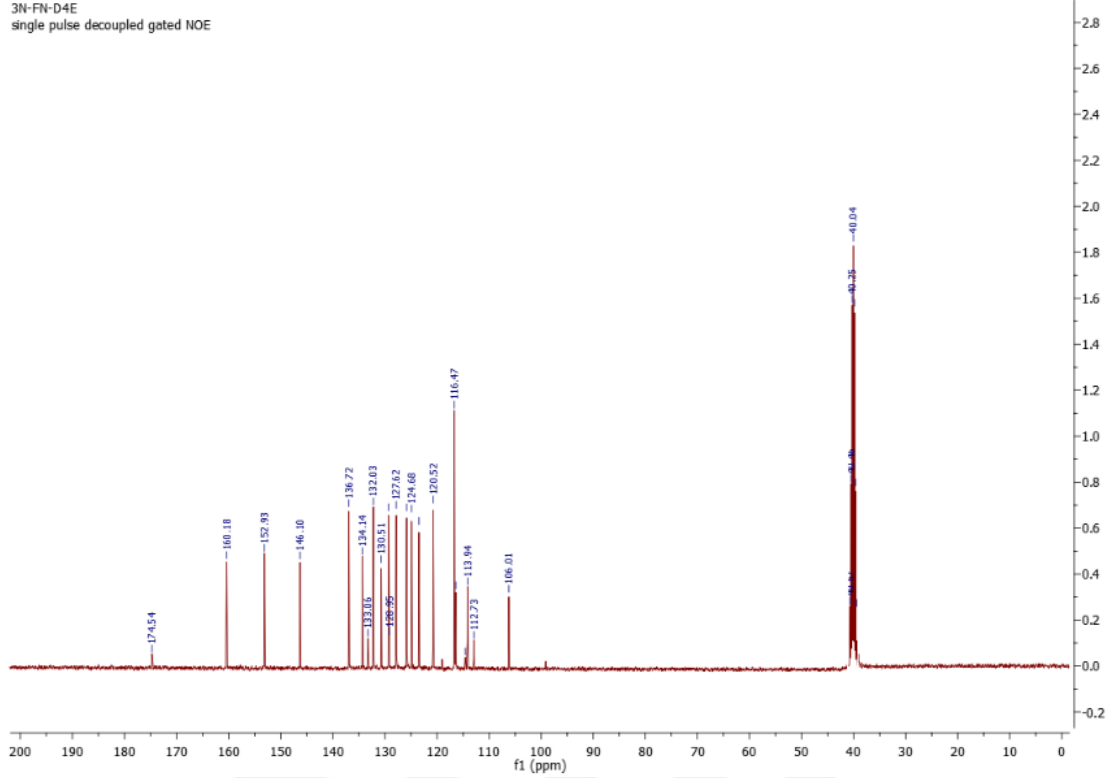
Yeni süstitüe edilmiş 3N-D4E-FN ftalonitril türevi, sırasıyla 3-nitro ftalonitril ve D4E bileşiği arasındaki baz katalizli nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonuyla sentezlenmiş ve genel saflaştırma teknikleriyle saflaştırılarak izole edilmiştir.



Şekil 56: 3N-D4E-FN bileşiğinin açık formülü.

Şekil 57, D4E ve 3N-D4E-FN bileşiklerinin FTIR spektrumları ve karşılaştırılmasını göstermektedir. 3N-D4E-FN'nin yaklaşık 1348 cm⁻¹'de NO₂ bandının kaybolması ve Ar-O-Ar'ya ait sırasıyla 1282 cm⁻¹ ve 1258 cm⁻¹'de yeni absorpsiyon bantlarının ortaya çıkmasıyla göstermiştir. 3N-D4E-FN'nin, -OH gerilmesi/deformasyonunun olmaması ve 2231 cm⁻¹'de -C≡N absorpsiyon bandının varlığı, 3N-D4E-FN'nin oluşumunu doğrular.

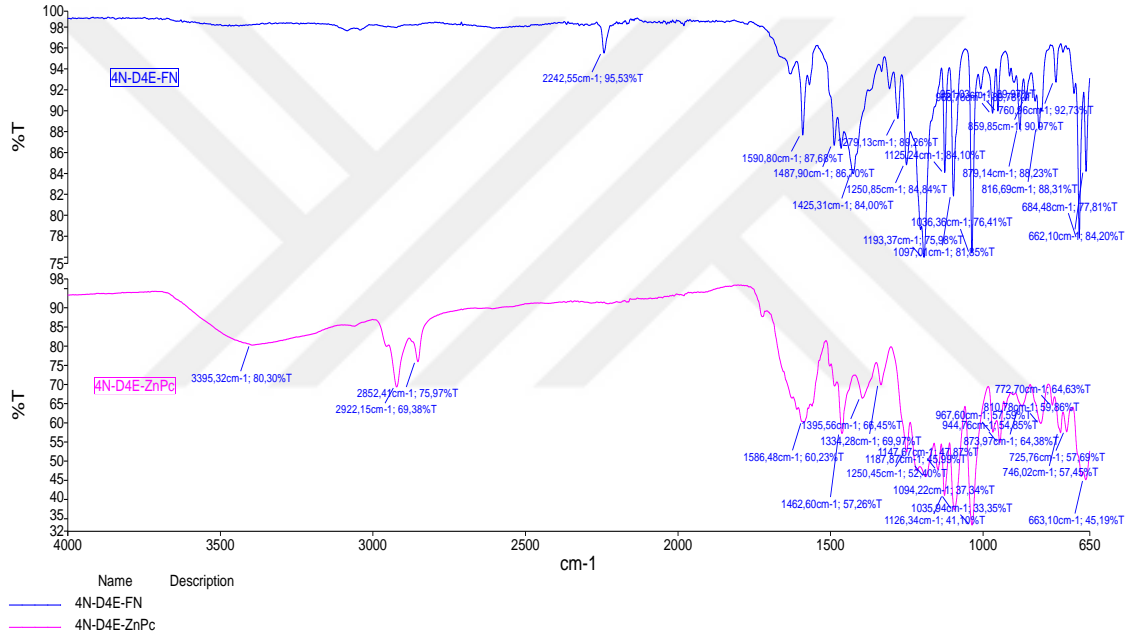
3N-FN-D4E
single pulse decoupled gated NOE



Şekil 58: DMSO-d₆ içindeki 3N-D4E-FN bileşiğinin ¹³C-NMR spekturumu.

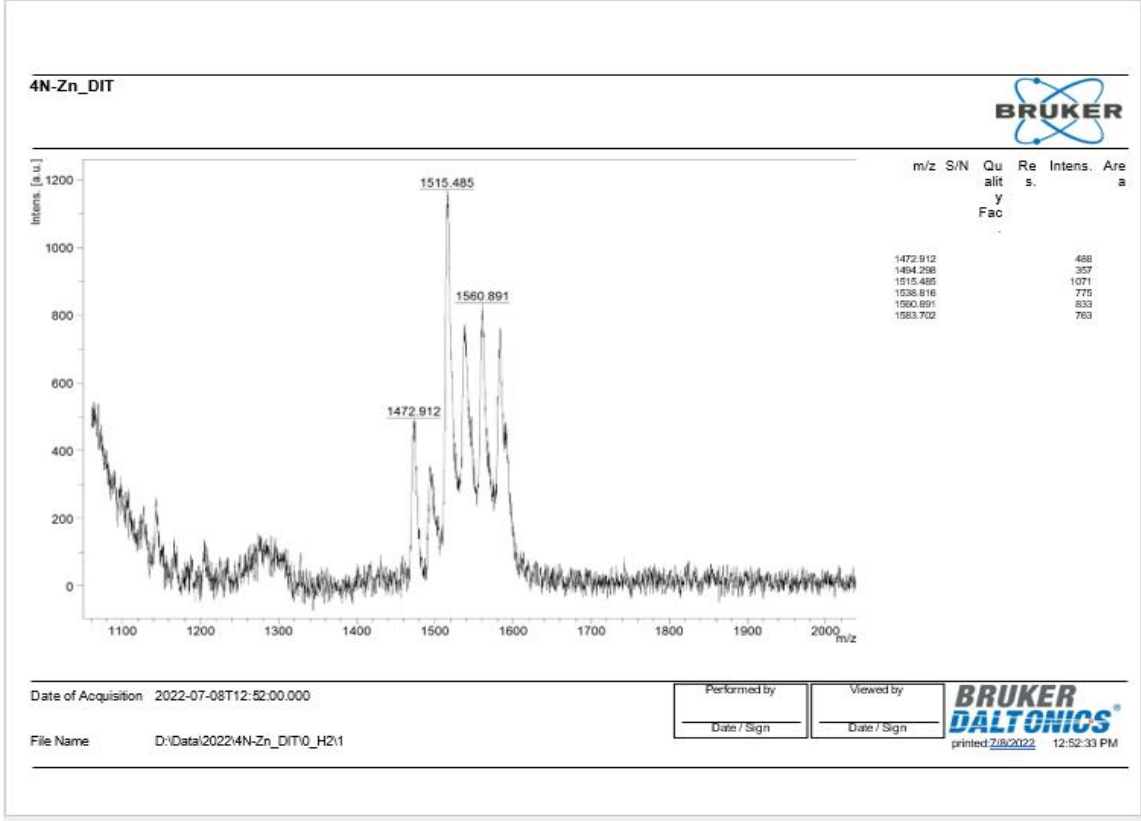
3N-D4E-FN'nin ¹H-NMR spektrumunda çözücü olarak döteryumlu DMSO (DMSO-d₆) ve dahili standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır. Şekil 59, 3N-D4E-FN bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunu göstermektedir. Çözücü piki, singlet olarak δ 2,47 ppm'deydi ve singlet olarak su piki δ 3,30 ppm'de gözlenmiştir. 3N-D4E-FN'nin yapısında, dinitrili içeren benzen halkasındaki aromatik protonlar için tipik sinyaller 2 proton olarak entegre olan dublet olarak δ 7,34 ve 7,43 ppm aralığında, tipik sinyaller 1 proton olarak entegre olan singlet olarak δ 8,19 ppm'de gözlendi. 3N-D4E-FN'nin yapısında, naftalin halkası üzerindeki aromatik protonlar için tipik sinyaller 2 proton olarak entegre olan multipler olarak δ 7,68 ve 7,81 ppm aralığında ve tipik sinyaller 3 proton olarak entegre olan dublet olarak δ 8,10 ppm'de gözlendi.

Şekil 61, **4N-D4E-FN** ve **4N-D4E-ZnPc**'nin FTIR spektrumlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. **4N-D4E-FN**'deki, 2243 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{N}$ absorpsiyon bandının **4N-D4E-ZnPc**'ye dönüştürüldükten sonra gözlemlenmemesi **4N-D4E-ZnPc**'nin oluştuğuna atfedilmektedir. 3030 cm^{-1} 'de gözlemlenen daha dar bantlar, aromatik CH gruplarının esneme titreşimlerine atfedilmektedir. 1305 ve 1126 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar ise O=S=O gruplarına atfedilmektedir. Ftalosiyanın halkasının düzlem içi ve düzlem dışı bükülme titreşimleri, yaklaşık 740–1035 cm^{-1} 'de gözlemlenen bantlara atfedilmektedir.



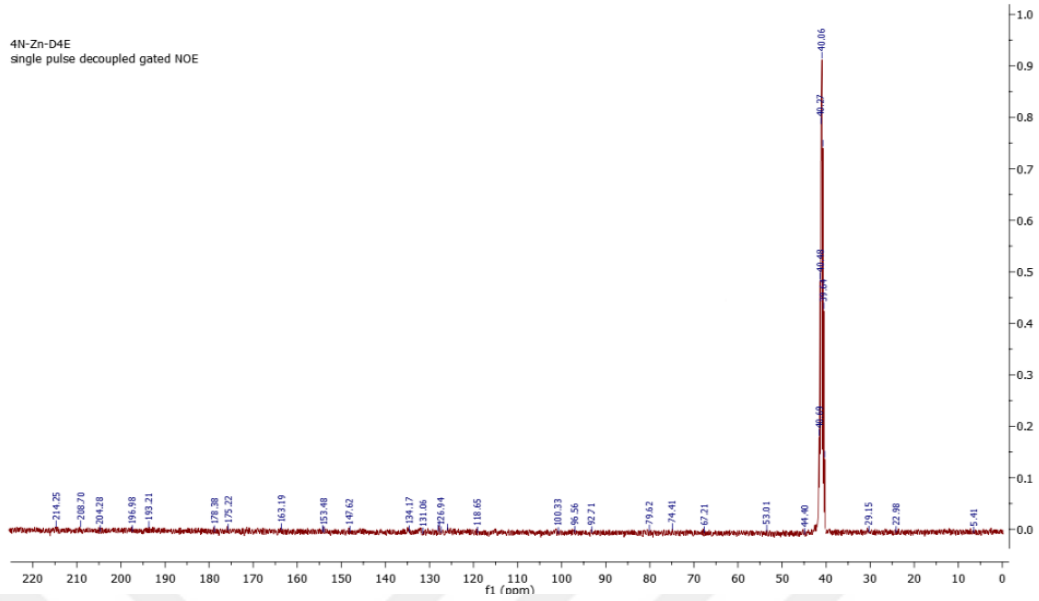
Şekil 61: **4N-D4E-FN** ve **4N-D4E-ZnPc** bileşiklerinin FTIR spektrumları ve karşılaştırılması.

Matris olarak Ditranol (DIT) ile baştan sona pozitif iyon yansıtma modunda çalışan Matris yardımcı lazer desorpsiyon iyonizasyonu/uçuş süresi kütle spektrometresi (MALDI-TOF MS) spektroskopisi tekniği kullanılarak, **4N-D4E-ZnPc**'nin MALDI-TOF MS spektrumunda (Şekil 62) moleküler iyon pikleri olan $[\text{M}+\text{H}]^+$ ve $[\text{M}+2\text{Na}]^+$, sırasıyla, 1515,485 ve 1560,891 m/z 'de izlenmiş olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



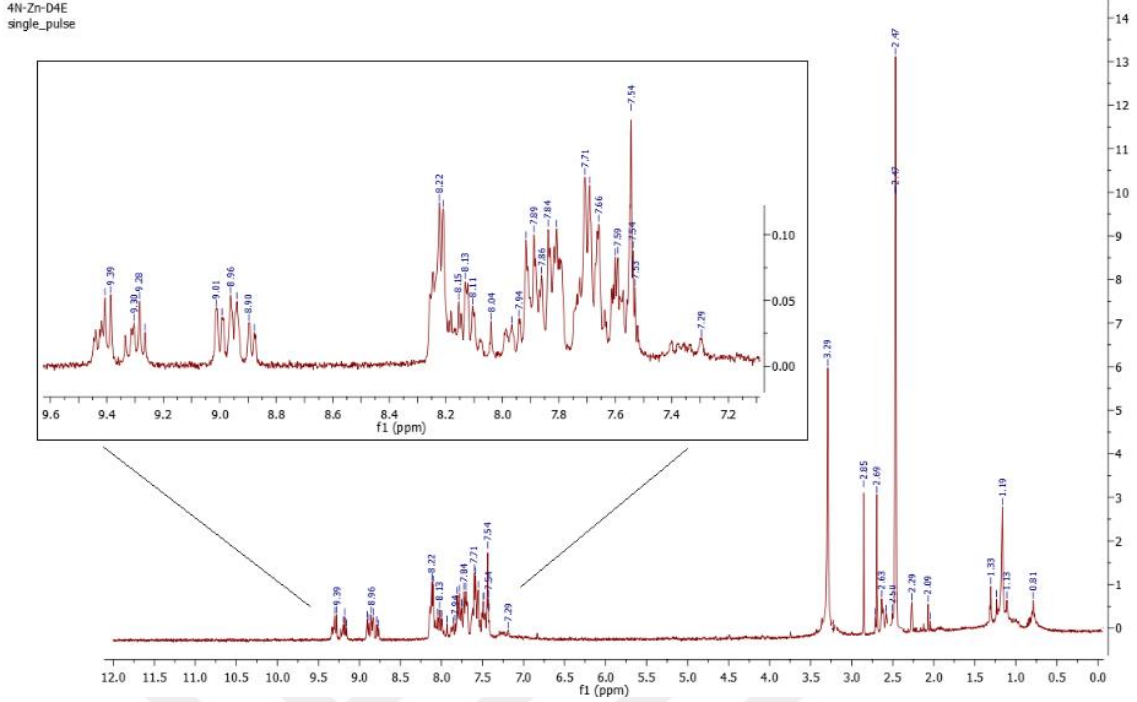
Şekil 62: 4N-D4E-ZnPc'nin MALDI-TOF MS spektrumu

Şekil 63, solvent olarak DMSO-d₆ içindeki 4N-D4E-ZnPc'nin ¹³C-NMR spektrumunu göstermektedir. Bir solvent olarak DMSO-d₆'nin piki δ 40,06 ppm'de gözlemlenmiştir. Ftalosiyanın halkasına oksijen köprüsü aracılığıyla süstitüe edilen süstitüent grupları RCH₂O- için karakteristik olan δ 44,90 ppm ile δ 96,56 ppm aralığında karbon sinyalleri gözlemlenmiştir. Ftalosiyanın halkasına süstitüe edilmiş olan sodyum 6-(λ¹-oksidanil) naftalin-2-sülfonat gruplarına ait karakteristik aromatik karbon sinyalleri δ 100,63 ile δ131,06 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Ftalosiyanın halkasının karakteristik aromatik karbon sinyalleri ise δ 134,07 ppm ile δ 214,25 ppm aralığında gözlemlenmiştir. 4N-D4E-ZnPc'nin ¹³C NMR spektrumunda, aromatik karbon atomlarının beklenen bölgelerinde görüldüğünü doğrulamaktadır.



Şekil 63: DMSO-d₆ içindeki **4N-D4E-ZnPc**'nin ¹³C-NMR spektrumu.

¹H-NMR spektrumunda çözücü olarak döteryumlu DMSO (DMSO-d₆) ve dahili standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır. Şekil 64, **4N-D4E-ZnPc**'nin ¹H-NMR spektrumunu göstermektedir. Çözücü piki, singlet olarak δ 2,47 ppm'de ve singlet olarak su piki δ 3,29 ppm'de gözlenmiştir. Ftalosiyanın halkasındaki aromatik protonlar için tipik sinyaller 12 proton entegre olarak multipllet olan δ 7,29 ile 9,40 ppm aralığında gözlemlenmiştir. **4N-D4E-ZnPc**'nin yapısındaki naftalin halkalarının aromatik protonları için tipik sinyaller 24 proton olarak entegre olan multipllet olarak δ 7,54 ve 8,22 ppm aralığında gözlemlenmiştir. **4N-D4E-ZnPc**'nin ¹H NMR spektrumu, ftalonitril türevi olan **4N-D4E-FN** ile karşılaştırıldığında geniş absorpsiyona sahiptir. Genişliğin, DMSO d₆'daki agregasyon-ayırışma dengesinden kaynaklanan kimyasal değişimlerle, ayrıca bu reaksiyonda elde edilen ürünün, birbirinden biraz farklı kimyasal kaymalar göstermesi beklenen dört konumsal izomerin (tetra-ikamel kompleksler için) bir karışımı olmasıyla ilgilidir.

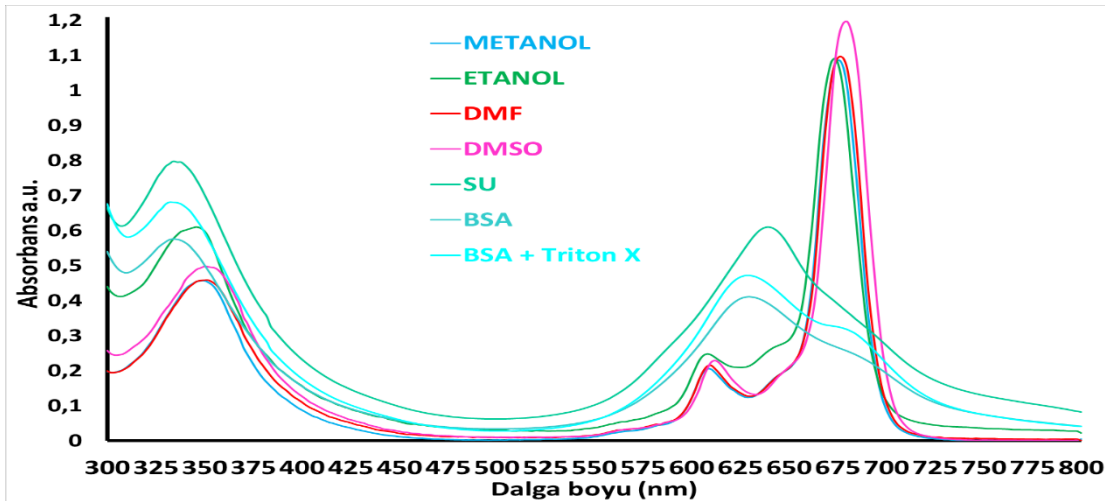


Şekil 64: DMSO-d₆ içindeki **4N-D4E-ZnPc**'nin ¹H- NMR spektrumu.

Polar solventlerin büyük dipol momentleri vardır ("kısmi yükler" olarak da bilinir); oksijen ve hidrojen gibi çok farklı elektronegatifliğe sahip atomlar arasında bağlar içerirler. Polar protik çözücülerin büyük dipol momentleri vardır ("kısmi yükler" olarak da bilinir); oksijen ve hidrojen gibi çok farklı elektronegatifliğe sahip atomlar arasında bağlar içerirler. Polar protik çözücüler, elektrik yalıtım malzemelerinin bir özelliğidir ve bir maddenin bir elektrik alanında elektrik enerjisini depolama yeteneğini ölçen bir miktarı olan dielektrik sabitlerine yüksek değerde ayrıca yüksek dipol momentlerine sahip olma eğilimindedir. Ayrıca OH veya NH bağlarına sahip oldukları için hidrojen bağına da katılabilirler. Bu çözücüler ayrıca asitler (proton kaynakları) ve zayıf nükleofiller (güçlü elektrofillerle bağlar oluşturan) görevi görebilir. En yaygın olarak eşlenik bazları için çözücü olarak kullanılırlar. Örneğin H₂O, HO(-) için çözücü olarak kullanılır; etanol (EtOH), EtO(-) için çözücü olarak kullanılır. Bu tür çözücüler, reaksiyonlara katılma olasılığı en yüksek olanlardır. Su, metanol veya etanol gibi polar bir protik çözücünün, genellikle güçlü bir elektrofil (bir asit gibi) mevcut olduğunda, bir reaksiyonda nükleofil görevi görebilir. Bu çözücüler genellikle tuzları çözmek için kullanılır. **4N-D4E-ZnPc**, polar protik çözücü olan suda iyi bir şekilde çözülmüş ancak agregasyon özellik sergilemiştir (Şekil 65). **4N-D4E-ZnPc**, laboratuvar deneylerinde genellikle bir protein konsantrasyonu standardı olarak kullanılan Bovine serum

albumin (BSA) içerisinde iyi bir şekilde çözülmüş ancak agregasyon özelliğini agregasyon özelliği sergilemiştir. **4N-D4E-ZnPc**'nin, BSA içerisindeki çözeltisine yüzey aktif madde olarak 1 mL Triton X-100 çözeltiye ilave edilmesine rağmen agregasyon özelliğini sergilemiştir. Diğer yandan, **4N-D4E-ZnPc**, polar protik çözücülerden metanol (MeOH) ve etanol (EtOH) içerisinde ise agregasyon yapmadan iyi bir şekilde çözünürlük sergilemiştir (Şekil 65).

Polar aprotik çözücüler hidrojen içermelerine rağmen OH veya NH bağları yoktur ve bu nedenle kendileriyle hidrojen bağı kuramaz ve asidik protonlardan yoksundur. Bu nedenle, hidrojen bağında proton donörü olarak hareket edemezler. Bu çözücülerin tümü büyük dielektrik sabitlerine (>20) ve büyük dipol momentlerine sahiptir. Yüksek polariteleri, nükleofiller olarak kullanılan çeşitli anyonlar (örn. CN(-), HO(-), vb.) gibi yüklü türleri çözmelerine izin verir. Çözücüde hidrojen bağı olmaması, bu nükleofillerin çözeltide nispeten "serbest" oldukları ve onları daha reaktif hale getirdiği anlamına gelir ve reaksiyonlara katılmazlar. Polar aprotik çözücüler, proton verememelerine rağmen tuzları çözme yetenekleri nedeniyle özellikle ilgi çekicidir. **4N-D4E-ZnPc**'nin toksik olmayan, biyolojik zararsızlığı ve koordinasyon özellikleriyle bilinen polar aprotik bir çözücü olan dimetil sülfoksit (DMSO) ve diğer bir polar aprotik çözücü olan dimetilformamid (DMF) içinde agregasyon yapmadan iyi bir şekilde çözünürlük sergilemiştir (Şekil 65). **4N-D4E-ZnPc**'nin DMSO ve DMF gibi koordineli solventlerde, metal ile ekstenel pozisyonda koordinasyonunu desteklediği ve böylece agregasyonun baskılanmasına neden olabilir (Şekil 65).



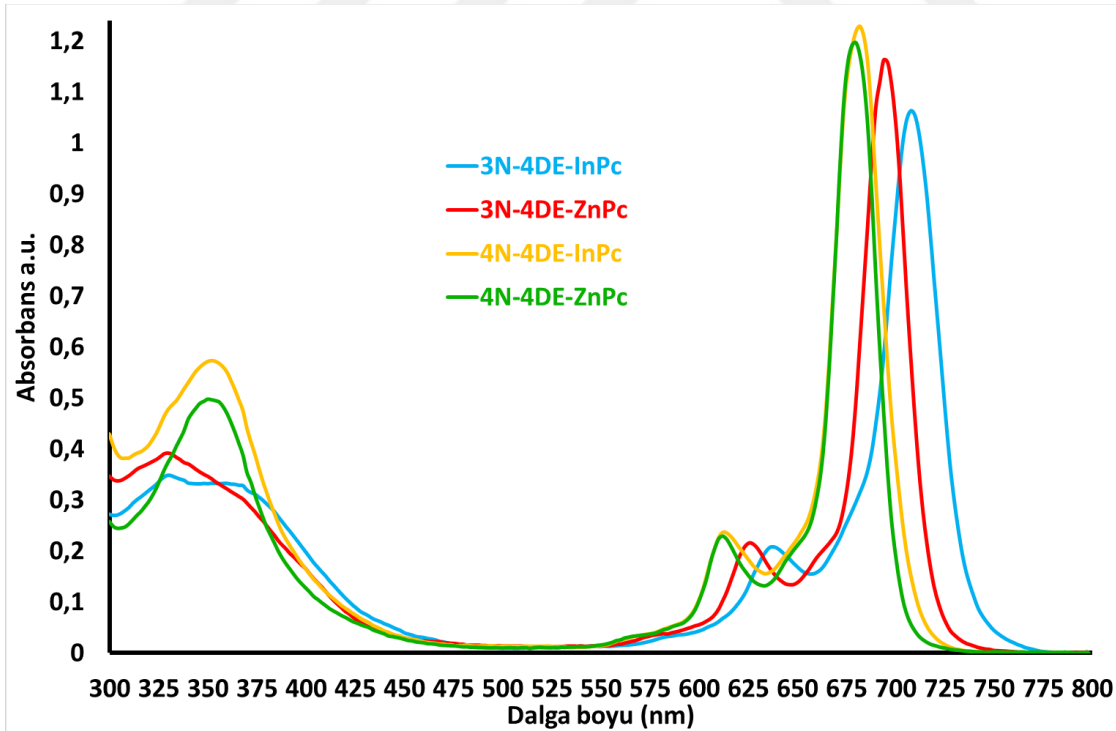
Şekil 65: **4N-D4E-ZnPc**'nin $\sim 1.00 \times 10^{-5}$ M'da farklı çözücü içindeki UV-vis spektrumları.

3N-D4E-InPc, **3N-D4E-ZnPc**, **4N-D4E-InPc** ve **4N-D4E-ZnPc** için, daha derin π seviyelerinden boş moleküler orbital (LUMO) geçişine ve en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO) LUMO geçişine ($\pi-\pi^*$) sırasıyla Soret bandı ve Q bandıyla sonuçlanarak izlenmiştir. **3N-D4E-InPc**, **3N-D4E-ZnPc**, **4N-D4E-InPc** ve **4N-D4E-ZnPc**'nin DMSO ve DMF içindeki, 1.00×10^{-5} M'da, temel durum elektronik absorpsiyon spektrumlarının her birinde D_{4h} simetrisi nedeniyle tek (dar) bir Q bandına sahip bir monomerik davranış sergilemişlerdir. **3N-D4E-InPc**, **3N-D4E-ZnPc**, **4N-D4E-InPc** ve **4N-D4E-ZnPc**'nin DMSO ve DMF içinde 1.00×10^{-5} M konsantrasyonda, temel durum elektronik absorpsiyon spektrumları sırasıyla Şekil 66 ve 67'de gösterilmektedir. **3N-D4E-InPc**, **3N-D4E-ZnPc**, **4N-D4E-InPc** ve **4N-D4E-ZnPc**'nin DMSO'da, maksimum absorpsiyona sahip Q bantlarının dalga boyları ($Q \lambda_{max}$) ve karşılık gelen molar absorpsiyon katsayısının logaritması ($\log \epsilon$) parantez içinde olmak üzere, sırasıyla, 708 (5,03), 694 (5,07), 682 (5,09) ve 680 nm (5,08) iken DMF' de ise 708 (5,08), 692 (5,05), 682 (5,01) ve 676 nm (5,04) olup Q bandı bölgesinde karakteristik absorpsiyon izlenmiştir. İndüktif olarak rezonans yoluyla elektron çeken gruplardan sülfonik asit grupların ftalosiyanın halkasına süstitüe edilmesi, Q-bantının absorpsiyon maksimumunu ve yoğunluğunu değiştirebilir. **3N-D4E-InPc**, **3N-D4E-ZnPc**, **4N-D4E-InPc** ve **4N-D4E-ZnPc**'nin DMSO ve DMF'deki Q bantlarına (vibronik bant Q vib) ait omuzlar ise, sırasıyla, 638, 624, 616, 610 ve DMF'deki 638, 624, 618, 610 nm'de gözlemlenmiştir (Şekil 66 ve 67). **3N-D4E-InPc**, **3N-D4E-ZnPc**, **4N-D4E-InPc** ve **4N-D4E-ZnPc**'lerin, DMSO ve DMF'de, süstitüent içermeyen ZnPc ve In(OAc)Pc'ye kıyasla daha fazla kırmızıya kaydırılmış Q-bantları sergilemişlerdir. Onların kırmızıya kayma değerleri, DMSO'da, sırasıyla, 36 nm, 22 nm, 10 nm ve 8 nm iken DMF' de, 38 nm, 22 nm, 12 nm ve 6 nm olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni, çalışılan ftalosiyaninlere, sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat gruplarının süstitüe edilmesidir.

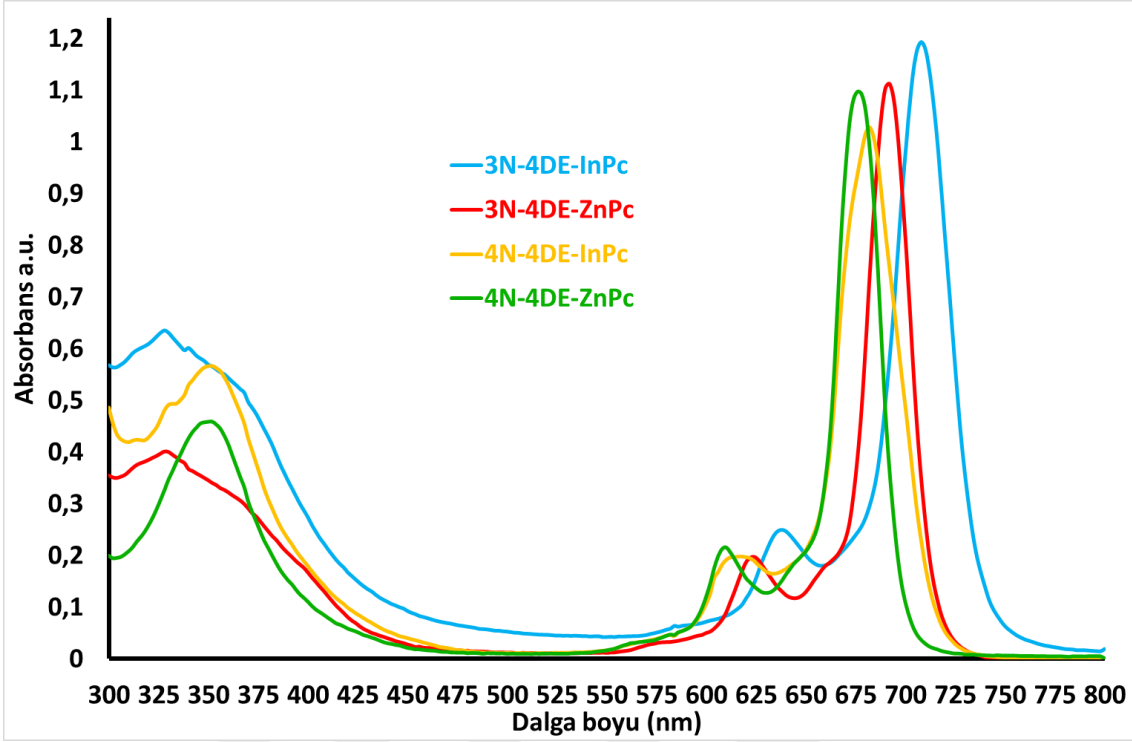
DMSO ve DMF'de, non-periferel süstitüentli **3N-D4E-InPc** ve **3N-D4E-ZnPc**, periferel süstitüentli **4N-D4E-InPc** ve **4N-D4E-ZnPc**'lere kıyasla daha uzun dalga boyuna kaydığı (kırmızıya kaydığı) gözlenmiştir (Şekil 66, 67). Non-periferel süstitüentli **3N-D4E-InPc** ve **3N-D4E-ZnPc**, periferel süstitüentli **4N-D4E-InPc** ve **4N-D4E-ZnPc**'ler arasındaki kırmızıya kaymalar, DMSO' da sırasıyla, 26 nm ve 14 nm iken 26 nm ve 16 nm olarak belirlenmiştir. Gözlemlenen kırmızıya spektral kaymalar, np konumlarında süstitüentli ftalosiyaninler için tipiktir.

İndiyum(III) asetat metali içeren süstitüentli ftalosiyeninler olan **3N-D4E-InPc** ve **4N-D4E-InPc**'lerin Q bantları, çinko(II) metali içeren süstitüentli ftalosiyeninler olan **3N-D4E-ZnPc** ve **4N-D4E-ZnPc**'lerin Q bantlarına kıyasla daha fazla kırmızı bölgeye kaydığı gözlemlenmiştir (Şekil 66, 67). Bunun nedeni ftalosiyenin merkezinde metal iyonu olarak, zayıf metal (geçiş sonrası metaller) olarak üç değerlikli iyona, uzun iyonik yarıçapına ve büyük bir koordinasyon sayısına sahip ağır bir metal iyonu olan indiyum(III) asetatın varlığıdır.

DMSO ve DMF'de, **3N-D4E-InPc**'nin ftalosiyeninler için tipik olan diğer karakteristik Soret bantları (B), B1 ve B2, 328 nm'den 366 nm'ye kadar gözlemlenirken, **3N-D4E-ZnPc**'nin, DMSO'da, B1 ve B2 bantları 330 nm'den 368 nm'ye kadar, DMF'de ise B1 ve B2 bantları 328 nm'den 370 nm'ye kadar UV bölgesinde büyük yoğunlukta gözlemlenmiştir. **4N-D4E-InPc** ve **4N-D4E-ZnPc**'lerin ftalosiyeninler için tipik olan diğer karakteristik B bantları, DMSO ve DMF'de sırasıyla 354 nm ve 352 nm olarak gözlemlenmiştir.

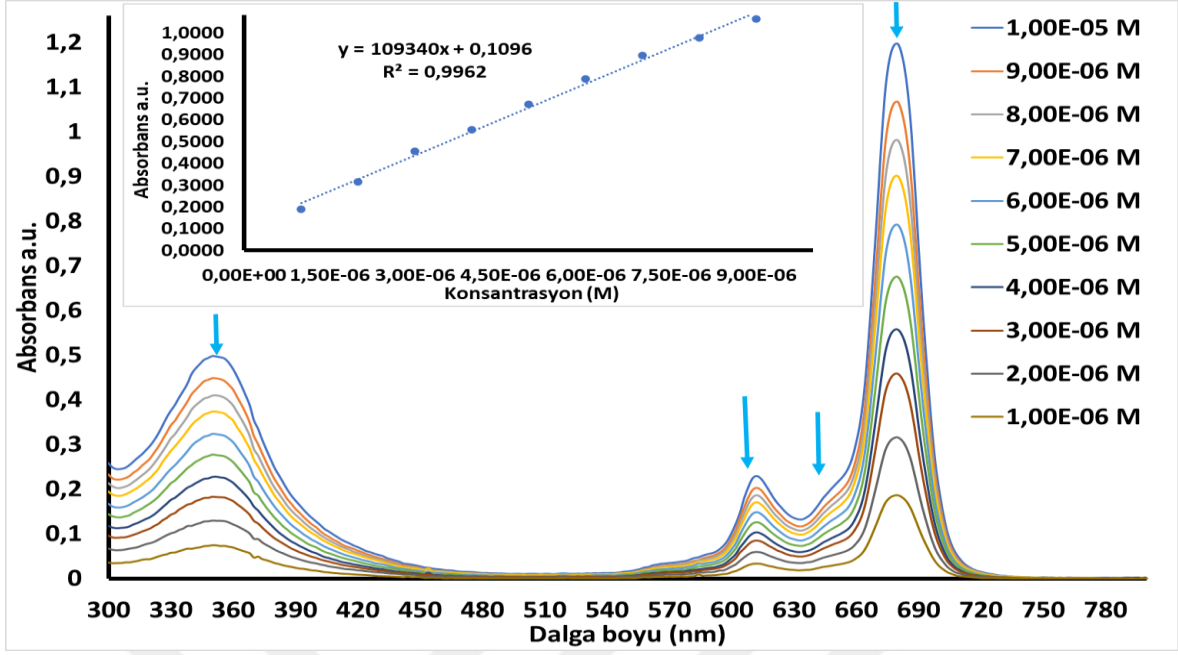


Şekil 66. DMSO içerisinde $1,00 \times 10^{-5}$ Molaritede çalışılan metalli ftalosiyenin komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları

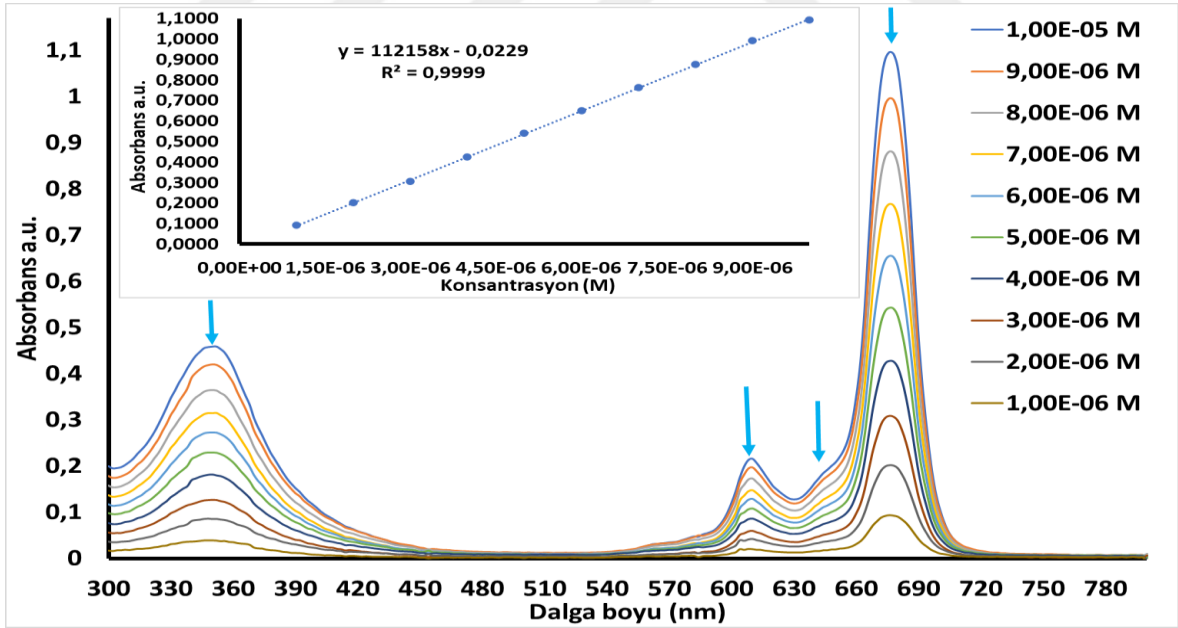


Şekil 67. DMF içerisinde $1,00 \times 10^{-5}$ Molaritede çalışılan metalli ftalosiyanın komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları.

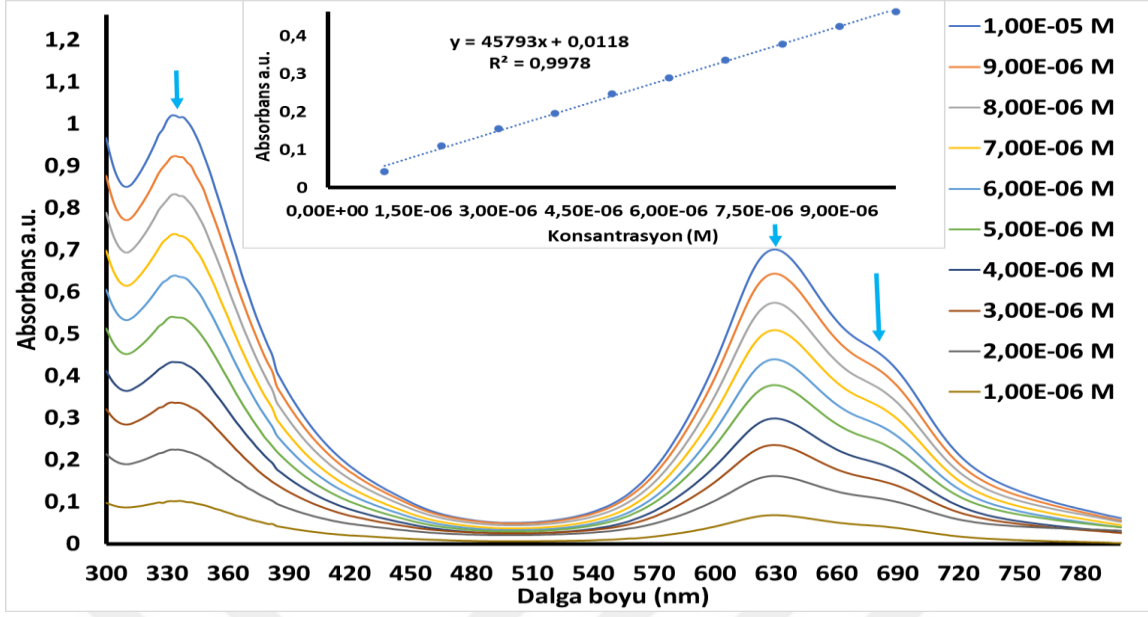
4N-D4E-ZnPc'nin, DMSO, DMF ve BSA'da agregasyon davranışları $1,00 \times 10^{-5}$ M ile $1,00 \times 10^{-6}$ arasında belirli aralıklarla azalan farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir (Şekil 66-68). **4N-D4E-ZnPc**'nin, DMSO ve DMF ve BSA'da konsantrasyonu arttıkça, daha fazla radyasyon emilip absorpsiyon artmıştır. Böylece Q bantlarının her birinin absorpsiyon yoğunluğu da doğrusal olarak artmış ve yeni bant ve dalga boyu kaymaları gözlenmemiştir. Bu **4N-D4E-ZnPc**'nin, DMSO ve DMF'de agregasyon türlerinin gözlenmediğine işaret eder, ancak Q bandı genişlemesi ile BSA'da çoğunlukla agregasyon davranışı göstermektedir (Şekil 68-70). Böylece, **4N-D4E-ZnPc**'nin DMSO ve DMF'de çoğunlukla monomer türlerine sahip olduğunu ve DMSO ve DMF ve BSA'da ise test edilen konsantrasyon aralıklarında Beer-Lambert yasasına uyduğunu kanıtlar (Şekil 68-70).



Şekil 68: 4N-D4E-ZnPc'nin DMSO içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).

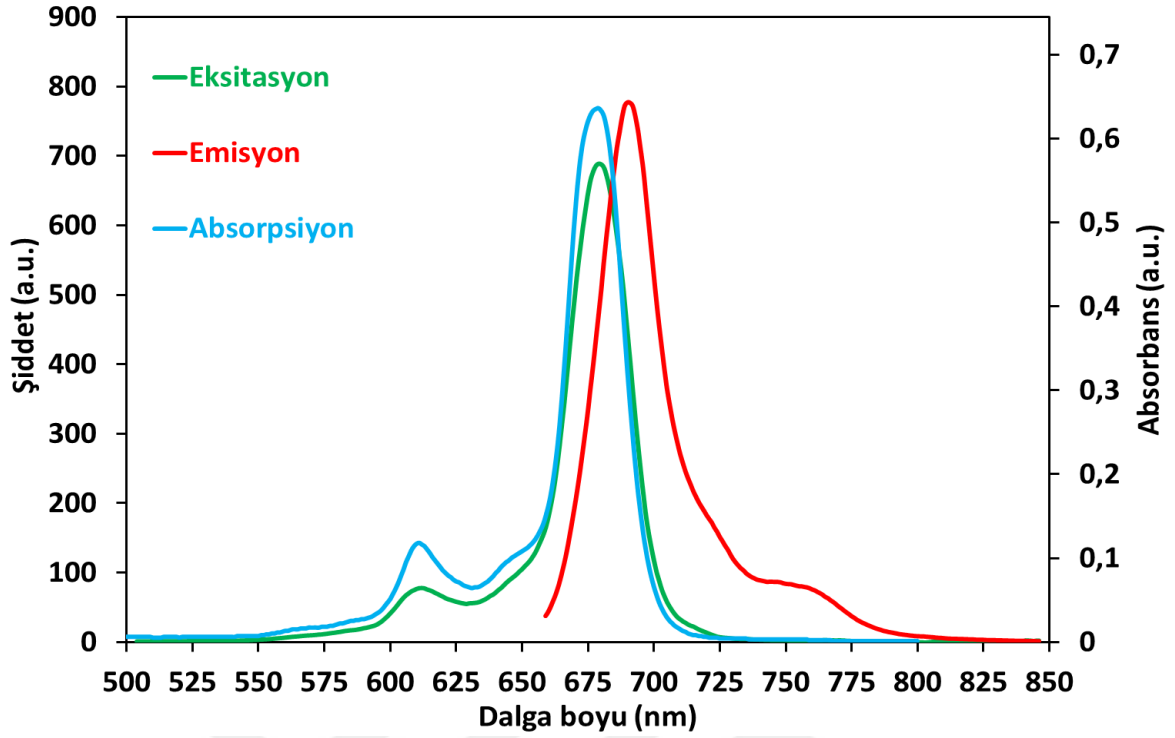


Şekil 69: 4N-D4E-ZnPc'nin DMF içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).



Şekil 70: 4N-4DE-ZnPc'nin BSA içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).

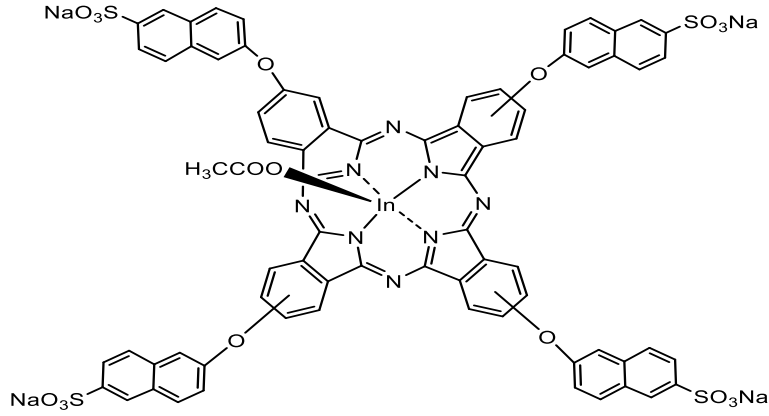
Şekil 71'de, DMF'de, 4N-D4E-ZnPc'nin floresan eksitasyon, emisyon ve absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir. DMF'deki, 4N-D4E-ZnPc'nin floresan davranışını belirlemek için, eksitasyon (uyarılma) ($\lambda_{Eks.}$), emisyon (λ_{Em}) bantlarının maksimum dalga boyları ve Stokes kayma (Δ_{Stokes}) değeri, sırasıyla, 681 nm, 690 nm ve 14 nm olarak belirlenmiştir. 4N-D4E-ZnPc'nin Δ_{Stokes} değeri, DMF'de süstitüe edilmemiş çinko(II) ftalosiyanın'den (ZnPc) daha fazladır. 4N-D4E-ZnPc'nin eksitasyon spektrumu, absorpsiyon spektrumuyla benzer ve ayna görüntüsüdür. 4N-D4E-ZnPc'nin absorpsiyon spektrumundaki Q-bantının dalga boyunun, onun eksitasyon spektrumundaki Q-bandı maksimumuna yakınlığı, temel ve uyarılmış durumların nükleer konfigürasyonlarının benzer olduğunu ve uyarılmadan etkilenmediğine işaret eder.



Şekil 71: DMF'de 4N-D4E-ZnPc'nin eksitasyon (uyarılma), absorpsiyon ve emisyon spektrumları. Eksitasyon (uyarma) dalga boyu = 649 nm.

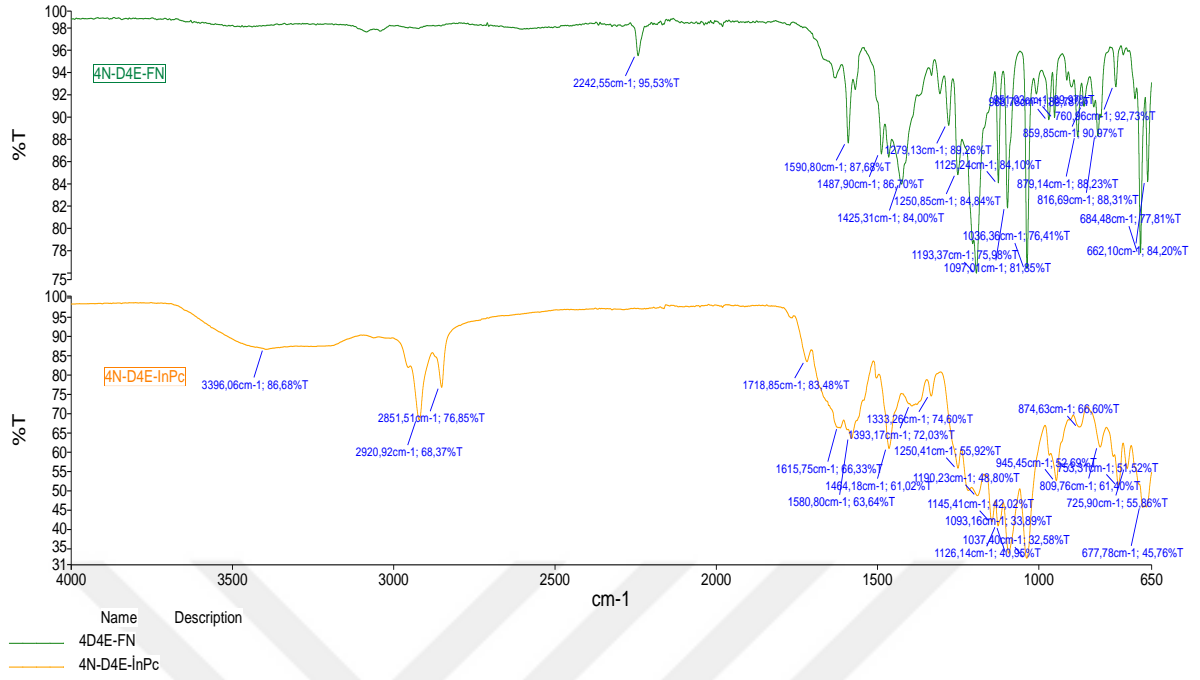
4.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato indiyum (III) molekülünün karakterizasyonu. (4N-D4E-InPc).

4N-D4E-InPc, ftalonitril türevi olan 4N-D4E-FN'nin susuz indiyum (III) asetat tuzu ile kuru bir nitrojen atmosferi altında, bazik ortamda, katalizör varlığında siklotetramerizasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir.



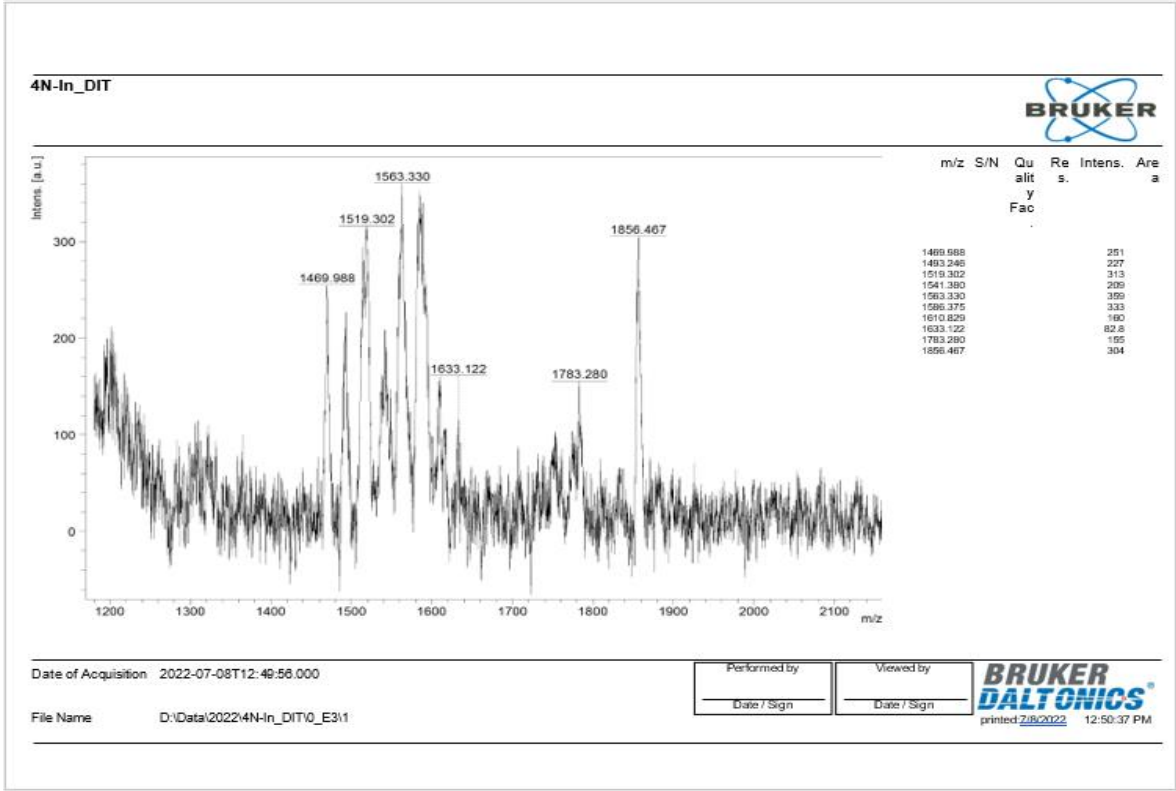
Şekil 72: 4N-D4E-InPc bileşiğinin açık formülü.

Şekil 73, 4N-D4E-FN ve 4N-D4E-InPc'nin FTIR spektrumlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. 4N-D4E-FN'nin 2230 cm^{-1} 'deki $-\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme bandının, 4N-D4E-InPc'ye oluşumundan sonra gözlemlenmemiştir. 4N-D4E-InPc'nin FTIR spektrumunda, aromatik C-H gerilmesi için 3045 cm^{-1} , alifatik C-H gerilmesi için 2851–2921 cm^{-1} , C=O titreşimi için 1710–1720 cm^{-1} 'de bantlar gözlemlenmiştir. Aromatik C=C germe için 1582–1685 cm^{-1} , Ar-O-Ar germe için 1250–1278 cm^{-1} ve O=S=O germe titreşimi için 1333 ve 1126 cm^{-1} 'de bantları gözlemlenmiştir. Ftalosiyanın halkasının düzlem içi ve düzlem dışı bükülme titreşimleri, yaklaşık 678–1037 cm^{-1} 'de gözlemlenen bantlara atfedilmektedir.



Şekil 73: 4N-D4E-FN ve 4N-D4E-InPc bileşiklerinin FTIR spektrumları ve karşılaştırılması.

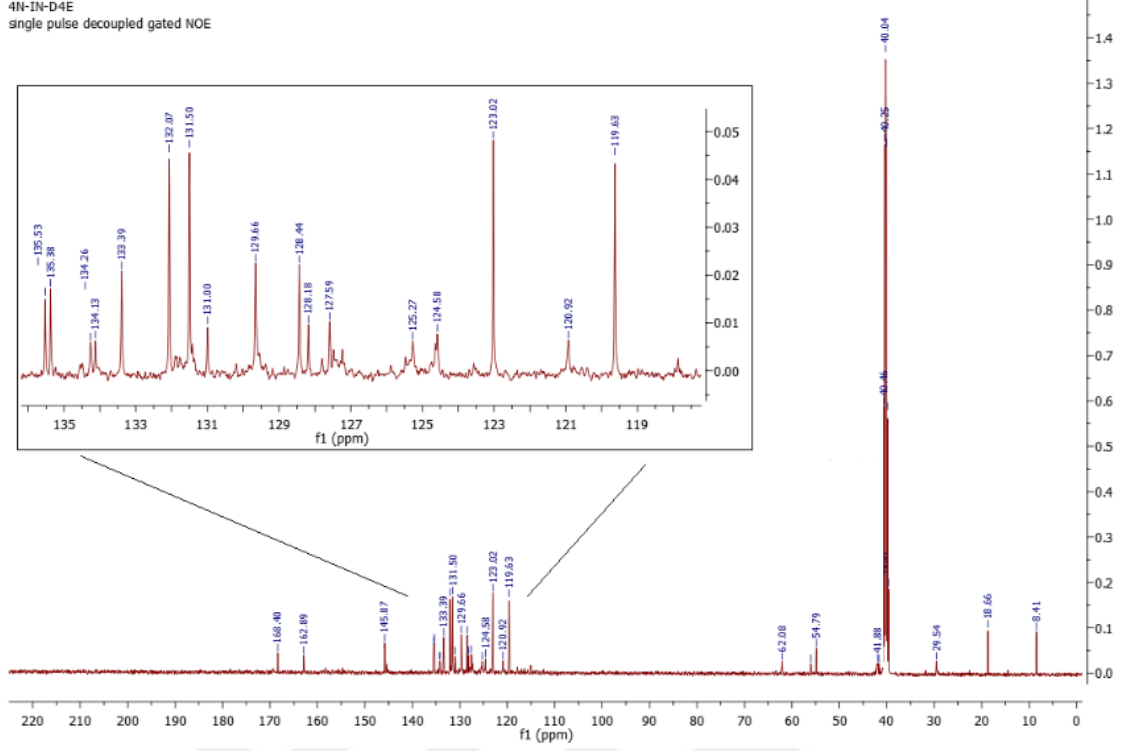
Matris olarak DIT ile baştan sona pozitif iyon yansıtma modunda çalışan MALDI-TOF MS spektroskopisi tekniği kullanılarak, 4N-D4E-InPc'nin MALDI-TOF MS spektrumunda (Şekil 74) moleküler iyon pikleri olan $[M-OCCH_3]^+$, $[M]^+$ ve $[M+DIT]^+$, sırasıyla, 1563,330, 1663,122 ve 1856,467 m/z'de izlenmiş olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 74: 4N-D4E-InPc'nin MALDI-TOF MS spektrumu.

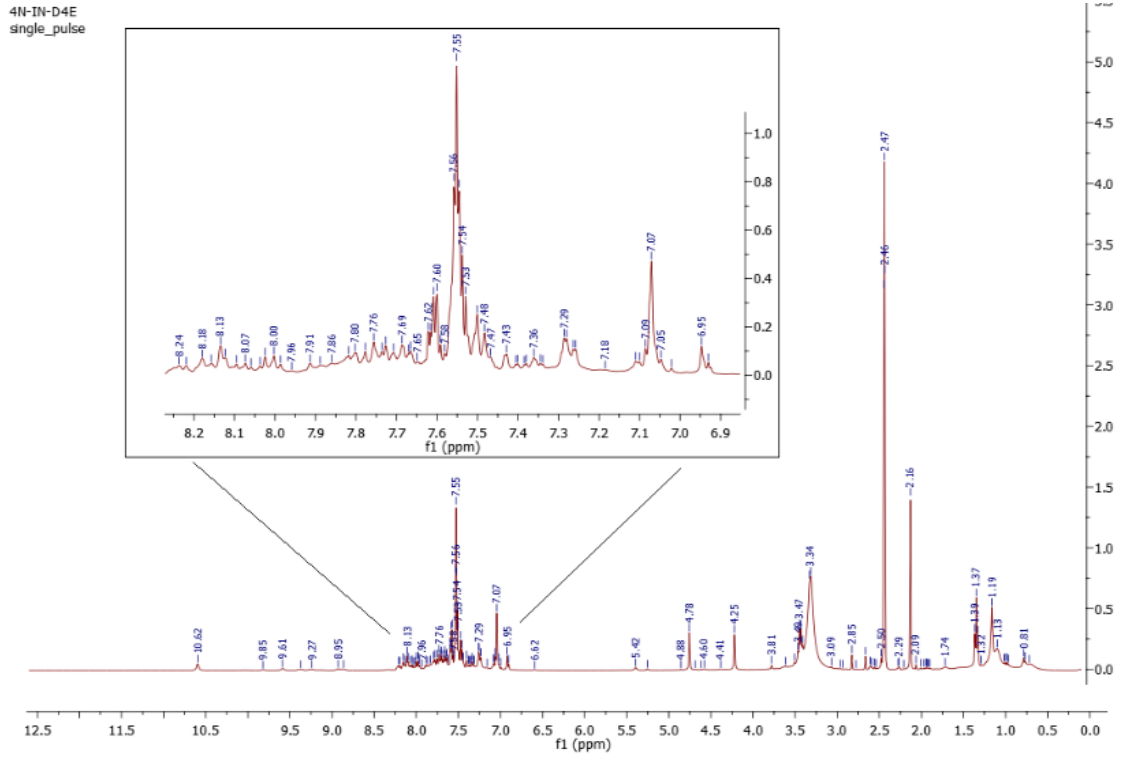
Şekil 75, solvent olarak DMSO-d₆ içindeki 4N-D4E-InPc'nin ¹³C-NMR spektrumunu göstermektedir. Bir solvent olarak DMSO-d₆'nin piki δ 40.04 ppm'de gözlemlenmiştir. Asetat grubundaki karbonil grubunun karbonuna ve alifatik metil grubunun karbonuna ait olan karakteristik olan sinyaller sırasıyla δ 178,46 ppm ve δ 8,41 ile δ 62,08 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Ftalosiyenin halkasına sübstitüe edilmiş olan sodyum 6-(λ¹-oksidanil) naftalin-2-sülfonat gruplarına ait karakteristik aromatik karbon sinyalleri δ 119,63 ile δ131,50 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Ftalosiyenin halkasının karakteristik aromatik karbon sinyalleri ise δ 132,07 ile δ 168,40 ppm aralığında gözlemlenmiştir. 3N-D4E-InPc'nin ¹³C NMR spektrumunda, 2 adet alifatik ve 76 adet aromatik karbon atomlarının beklenen bölgelerinde görüldüğünü doğrulamaktadır.

4N-IN-D4E
single pulse decoupled gated NOE



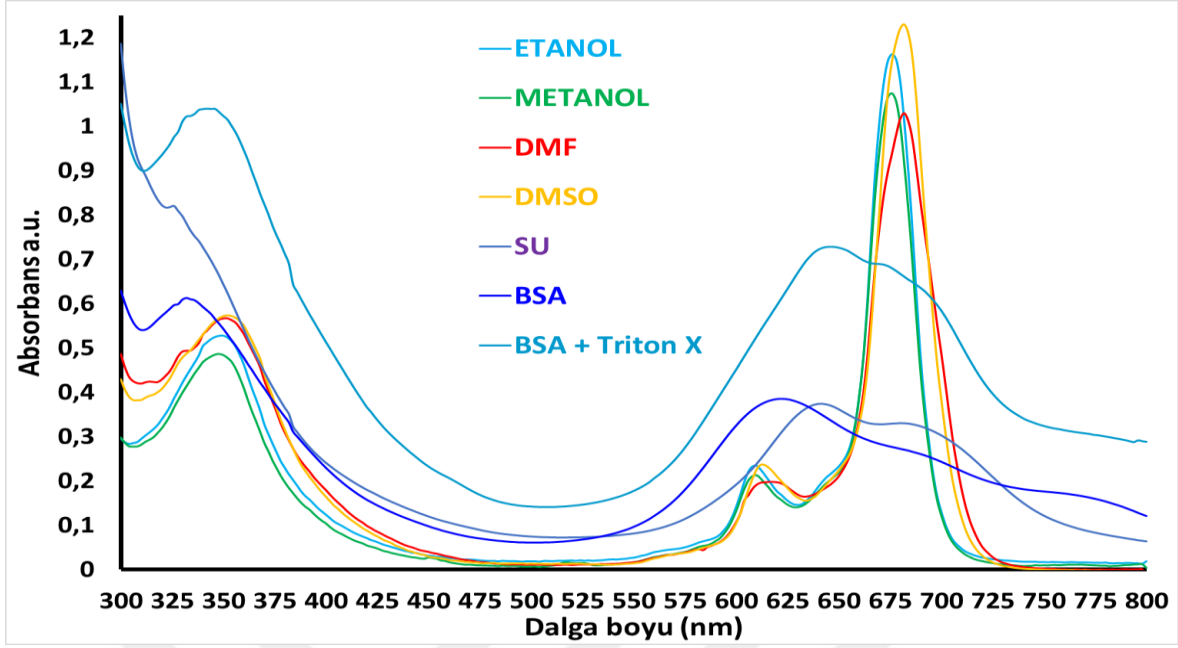
Şekil 75: DMSO-d₆ içindeki **4N-D4E-InPc**'nin ¹³C-NMR spektrumu.

¹H-NMR spektrumunda çözücü olarak döteryumlu DMSO (DMSO-d₆) ve dahili standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır. Şekil 76, **4N-D4E-InPc**'nin ¹H-NMR spektrumunu göstermektedir. Çözücü piki, singlet olarak δ 2,47 ppm'de ve singlet olarak su piki δ 3,34 ppm'de gözlenmiştir. **4N-D4E-InPc**'nin indiyum(III) asetat protonları olan karakteristik alifatik protonları için tipik sinyaller 3 protonu entegre eden singlet olarak δ 2,16 ppm'de gözlemlenmiştir. Ftalosiyanın halkasındaki aromatik protonlar için tipik sinyaller 12 proton entegre eden multipllet olan δ 6,5 ile δ 8,24 ppm aralığında gözlemlenmiştir. **4N-D4E-InPc**'nin yapısındaki naftalin halkalarının aromatik protonları için tipik sinyaller 24 proton olarak entegre eden multipllet olarak δ 7,29 ile δ 7,62 ppm aralığında gözlemlenmiştir. **4N-D4E-InPc**'nin ¹H NMR spektrumu, ftalonitril türevi olan **4N-D4E-FN** ile karşılaştırıldığında geniş absorpsiyona sahiptir. Genişliğin, DMSO d₆'daki agregasyon-ayırışma dengesinden kaynaklanan kimyasal değişimlerle, ayrıca bu reaksiyonda elde edilen ürünün, birbirinden biraz farklı kimyasal kaymalar göstermesi beklenen dört konumsal izomerin (tetra-ikamelı kompleksler için) bir karışımı olmasıyla ilgilidir.



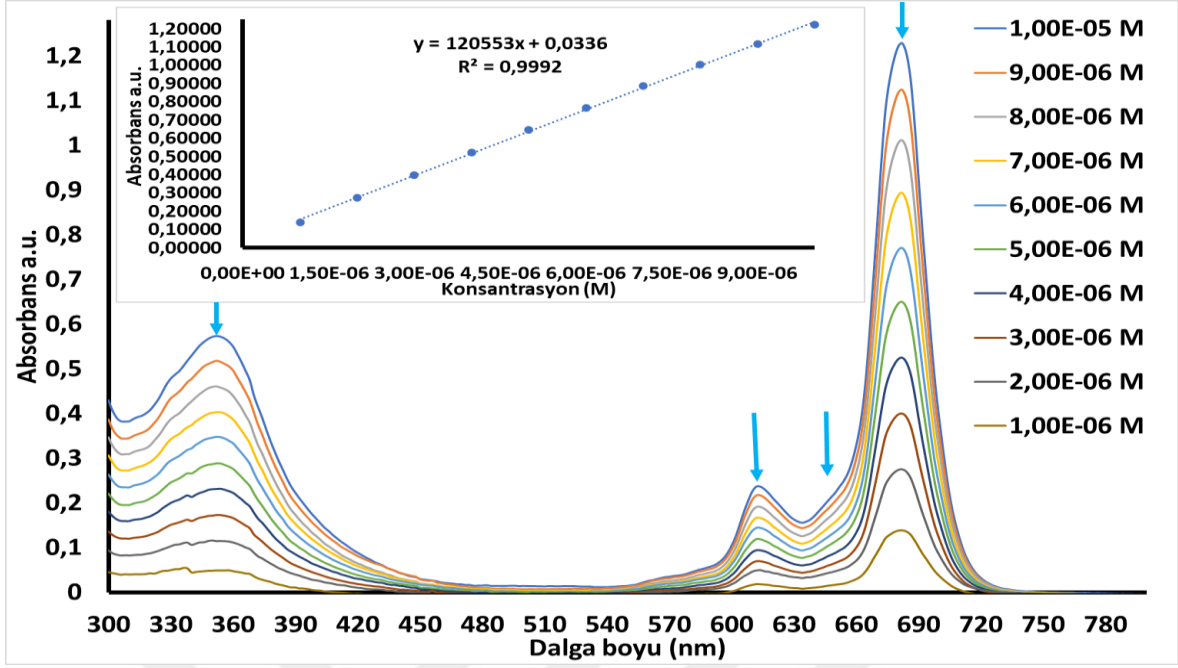
Şekil 76: DMSO-d₆ içindeki **4N-D4E-InPc**'nin H¹-NMR spektrumu.

4N-D4E-InPc, polar protik çözücüler olan su, MeOH ve EtOH içinde iyi bir şekilde çözülmüş ancak agregasyon özellik sergilemiştir (Şekil 77). **4N-D4E-InPc**, BSA içerisinde iyi bir şekilde çözülmüş ancak agregasyon özelliğini agregasyon özelliği sergilemiştir (Şekil 77). **4N-D4E-ZnPc**'nin, BSA içerisindeki çözeltisine yüzey aktif madde olarak 1 mL Triton X-100 çözeltiliye ilave edilmesine rağmen agregasyon özelliğini sergilemiştir (Şekil 77). Diğer yandan, **4N-D4E-InPc**, polar protik çözücülerden MeOH ve EtOH içerisinde ise agregasyon yapmadan iyi bir şekilde çözünürlük sergilemiştir (Şekil 77). **4N-D4E-InPc**'nin polar aprotik çözücüler olan DMSO ve DMF içinde agregasyon yapmadan iyi bir şekilde çözünürlük sergilemiştir (Şekil 77). **4N-D4E-InPc**'nin DMSO ve DMF gibi koordineli solventlerde, metal ile aksel pozisyonunda koordinasyonunu desteklediği ve böylece agregasyonun baskılanmasına neden olabilir (Şekil 77).

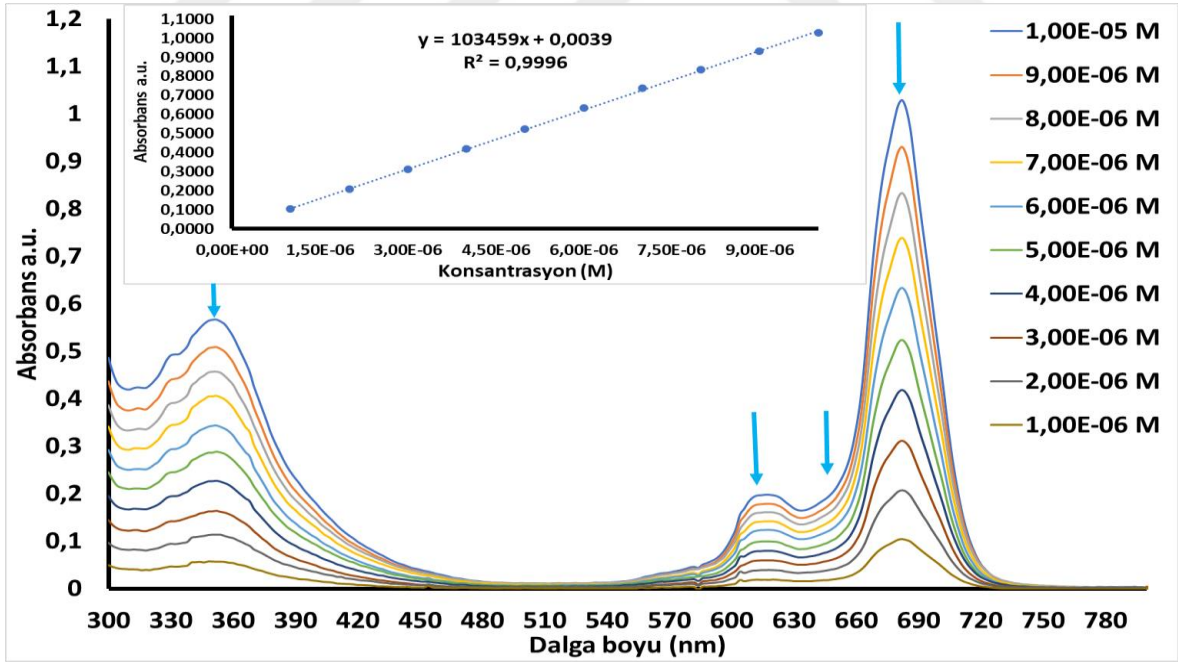


Şekil 77: 4N-D4E-InPc'nin $\sim 1.00 \times 10^{-5}$ M'da farklı çözücü içindeki UV-vis spektrumları.

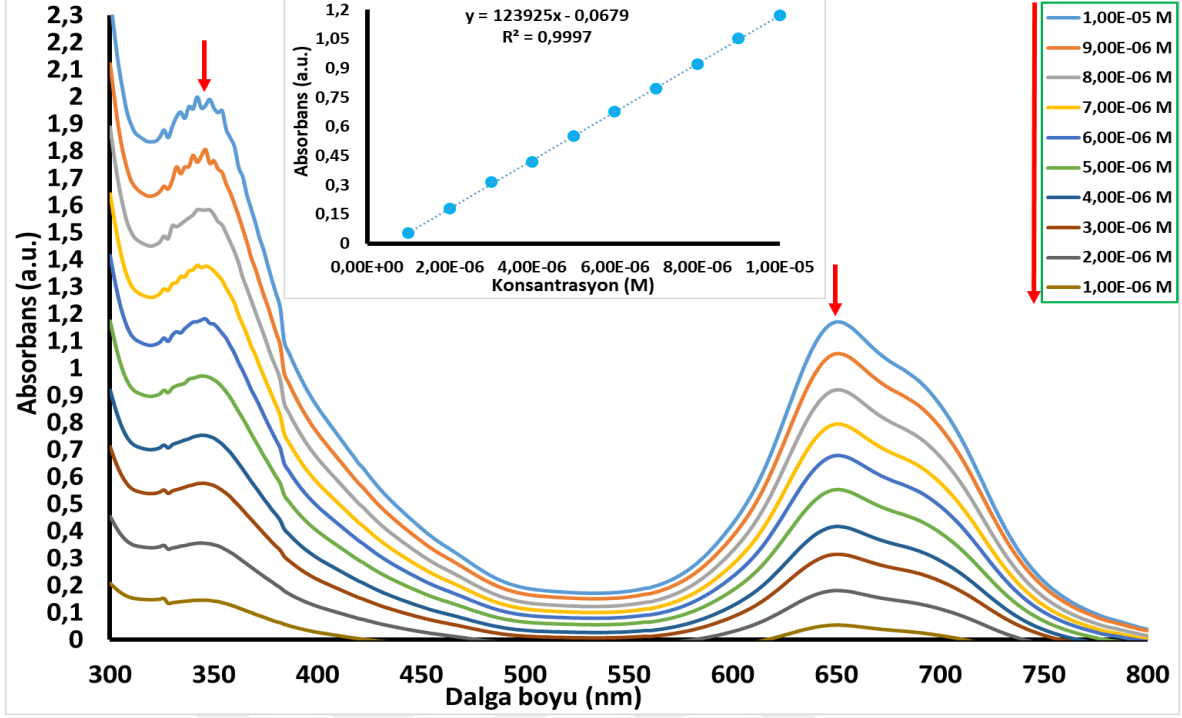
4N-D4E-InPc'nin, DMSO, DMF ve BSA'da agregasyon davranışları $1,00 \times 10^{-5}$ M ile $1,00 \times 10^{-6}$ arasında belirli aralıklarla azalan farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir (Şekil 78-80). 4N-D4E-InPc'nin, DMSO ve DMF ve BSA'da konsantrasyonu arttıkça, daha fazla radyasyon emilip absorbans artmıştır. Böylece Q bantlarının her birinin absorpsiyon yoğunluğu da doğrusal olarak artmış ve yeni bant ve dalga boyu kaymaları gözlenmemiştir. Bu 4N-D4E-InPc'nin, DMSO ve DMF'de agregasyon türlerinin gözlenmediğine işaret eder, ancak Q bandı genişlemesi ile BSA'da çoğunlukla agregasyon davranışı göstermektedir (Şekil 78-80). Böylece, 4N-D4E-InPc'nin DMSO ve DMF'de çoğunlukla monomer türlerine sahip olduğunu ve DMSO ve DMF ve BSA'da ise test edilen konsantrasyon aralıklarında Beer-Lambert yasasına uyduğunu kanıtlar (Şekil 78-80).



Şekil 78: 4N-D4E-InPc'nin DMSO içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).



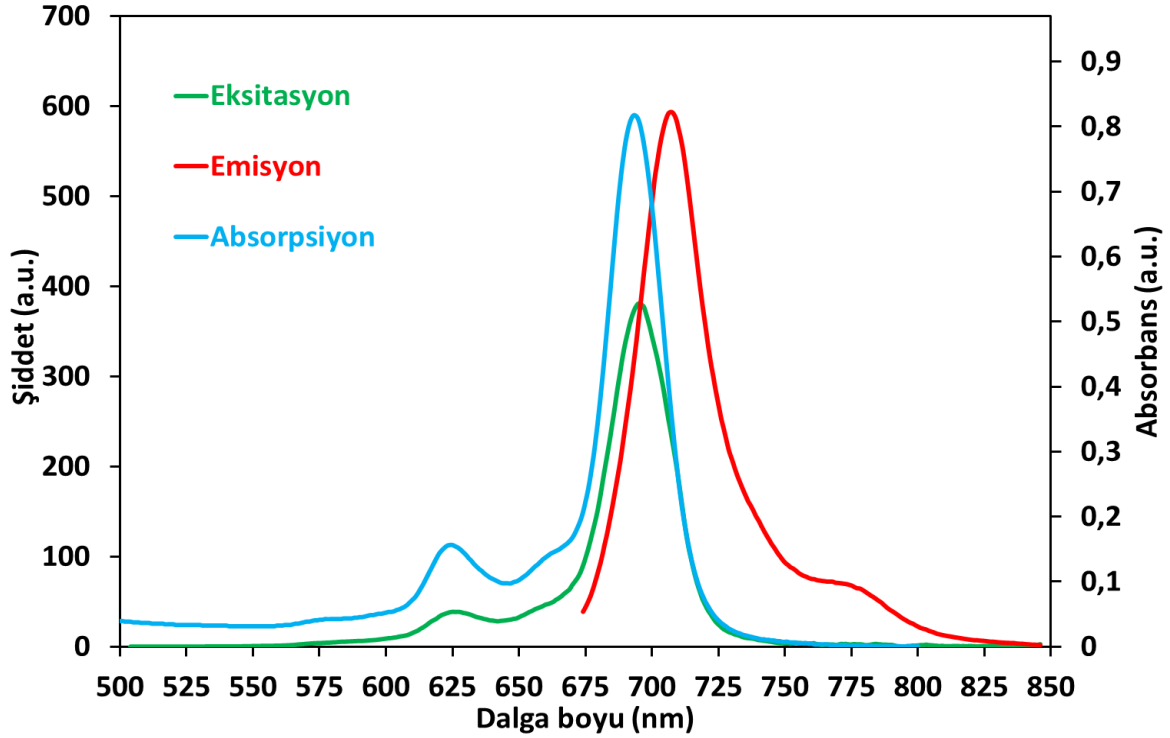
Şekil 79: 4N-4DE-InPc'nin DMF içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).



Şekil 80: BSA'da **4N-D4E-InPc**'nin farklı konsantrasyonlarda UV-vis elektronik absorpsiyon spektrumu (iç metin: konsantrasyon ve absorpsiyon grafiği)

Şekil 81, DMF'de **4N-D4E-InPc**'nin floresan eksitasyon, emisyon ve absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. DMF'deki, **4N-D4E-InPc**'nin floresan davranışını belirlemek için, eksitasyon (uyarılma) ($\lambda_{Eks.}$), emisyon (λ_{Em}) bantlarının maksimum dalga boyları ve Stokes kayma (Δ_{Stokes}) değeri, sırasıyla, 681 nm, 690 nm ve 14 nm olarak belirlenmiştir. **4N-D4E-InPc**'nin Δ_{Stokes} değeri, DMF'de süstitüe edilmemiş indiyum (III) asetat metali ftalosiyanın [In(OAc)Pc] ve hematoporfirin IX klorürün Δ_{Stokes} değerlerinden daha düşüktür. Bu, ftalosiyanın molekülleri tarafından yayılan radyasyonun daha düşük kendi kendine soğurulmasının bir göstergesidir. Ayrıca, temel tekli durum (S0) ile uyarılmış tekli durum (S1) arasındaki dipol momentinde çok az fark olduğunu da gösterir. **4N-D4E-InPc**'nin, merkezinde ağır metal atomu olan ve uzun bir iyon yarıçapına büyük koordinasyon sayısına sahip olan indiyum iyonunun varlığı nedeniyle, floresan emisyonunun spektrumundaki maksimum yoğunluğa sahip dalga boyunun şiddetinin önemli ölçüde az yoğun olduğu gözlenmiştir. **4N-D4E-InPc**'nin eksitasyon spektrumu, absorpsiyon spektrumuyla benzer ve ayna görüntüsüdür. **4N-D4E-InPc**'nin absorpsiyon spektrumundaki Q-bandının dalga boyunun, onun eksitasyon spektrumundaki Q-bandı maksimumuna yakınlığı, temel ve uyarılmış durumların nükleer konfigürasyonlarının benzer olduğunu ve uyarılmadan etkilenmediğini göstermektedir. Ancak, **4N-D4E-InPc**'nin absorpsiyon ve

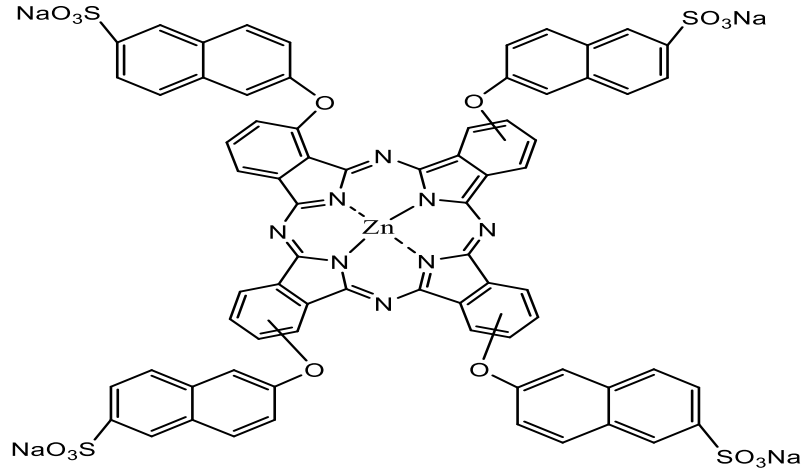
eksitasyon spektrumlarında gözlemlenen Q-bandı maksimumları arasındaki fark 2 nm idi. Bu, büyük olasılıkla uzun iyonik yarıçap, büyük koordinasyon sayısına, üç değerlikli, ağır metal iyonu olan indiyum (III) asetatın varlığından kaynaklanan simetri kaybından dolayı uyarılmadan sonra moleküldeki değişiklikleri ve nükleer konfigürasyondaki değişiklikleri gösterir.



Şekil 81: DMF'de 4N-D4E-InPc'nin eksitasyon (uyarılma), absorpsiyon ve emisyon spektrumları. Eksitasyon (uyarma) dalga boyu=650 nm.

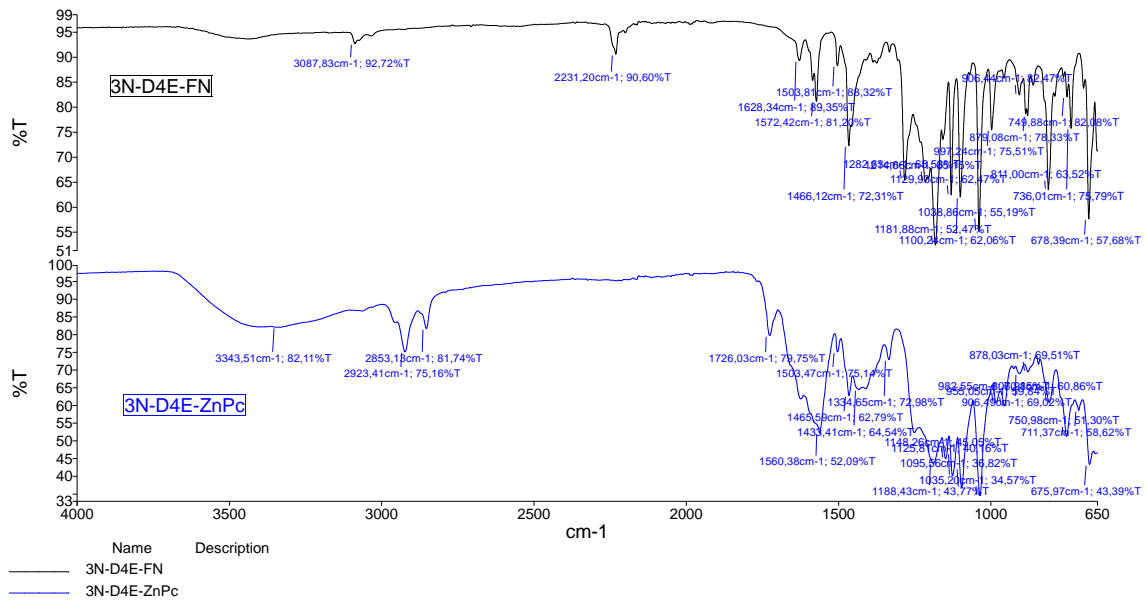
4.5. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato çinko (II) molekülünün karakterizasyonu. (3N-D4E-ZnPc).

3N-D4E-ZnPc, ftalonitril türevi olan 3N-D4E-FN'nin kurutulmuş çinko(II) asetat dihidrat tuzu ile kuru bir nitrojen atmosferi altında, bazik ortamda, katalizör varlığında siklotetramerizasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir.



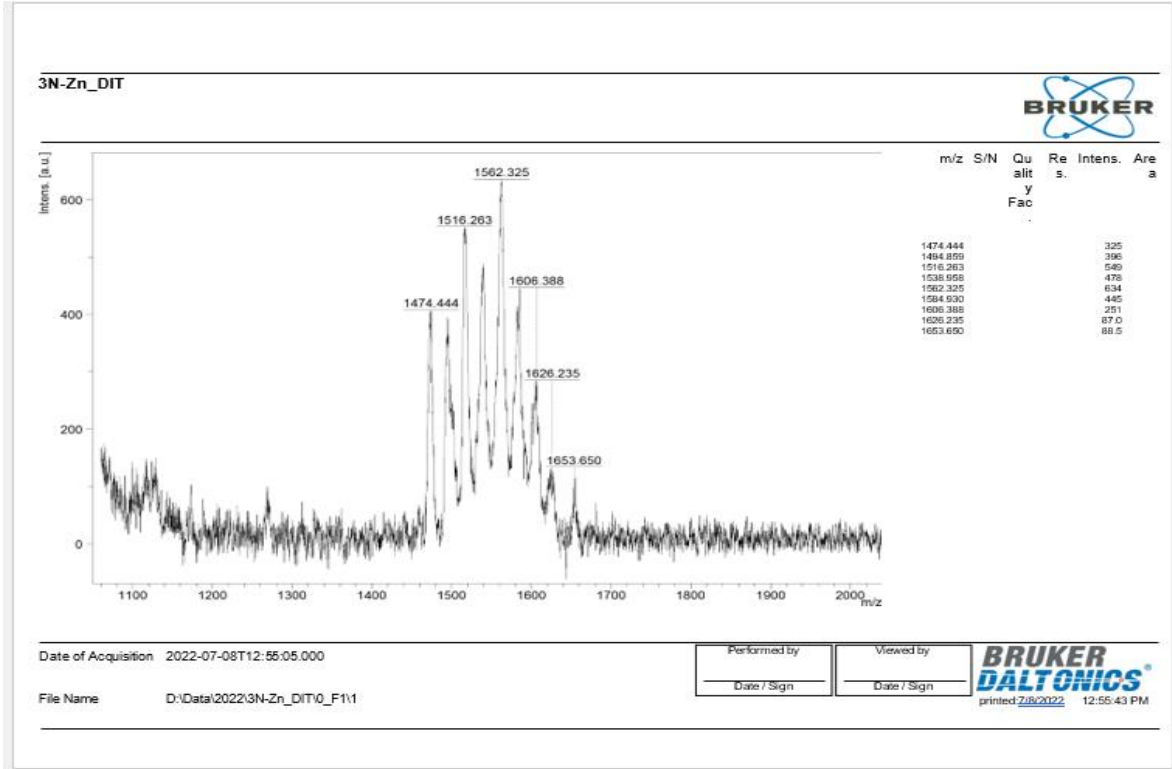
Şekil 82: 3N-D4E-ZnPc bileşiğinin açık formülü.

Şekil 82, 3N-D4E-FN ve 3N-D4E-ZnPc'nin FTIR spektrumlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. 3N-D4E-FN'deki, 2231 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{N}$ absorpsiyon bandının 3N-D4E-ZnPc'ye dönüştürüldükten sonra gözlemlenmemesi 3N-D4E-ZnPc'nin oluştuğuna atfedilmektedir. 3075 cm^{-1} 'de gözlemlenen daha dar bantlar, aromatik CH gruplarının esneme titreşimlerine atfedilmektedir. 1334 ve 1188 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar ise $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ gruplarına atfedilmektedir. Ftalosiyanın halkasının düzlem içi ve düzlem dışı bükülme titreşimleri, yaklaşık $675\text{--}1095\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen bantlara atfedilmektedir.



Şekil 83: 3N-D4E-FN ve 3N-D4E-ZnPc bileşiklerinin FTIR spektrumları ve karşılaştırılması.

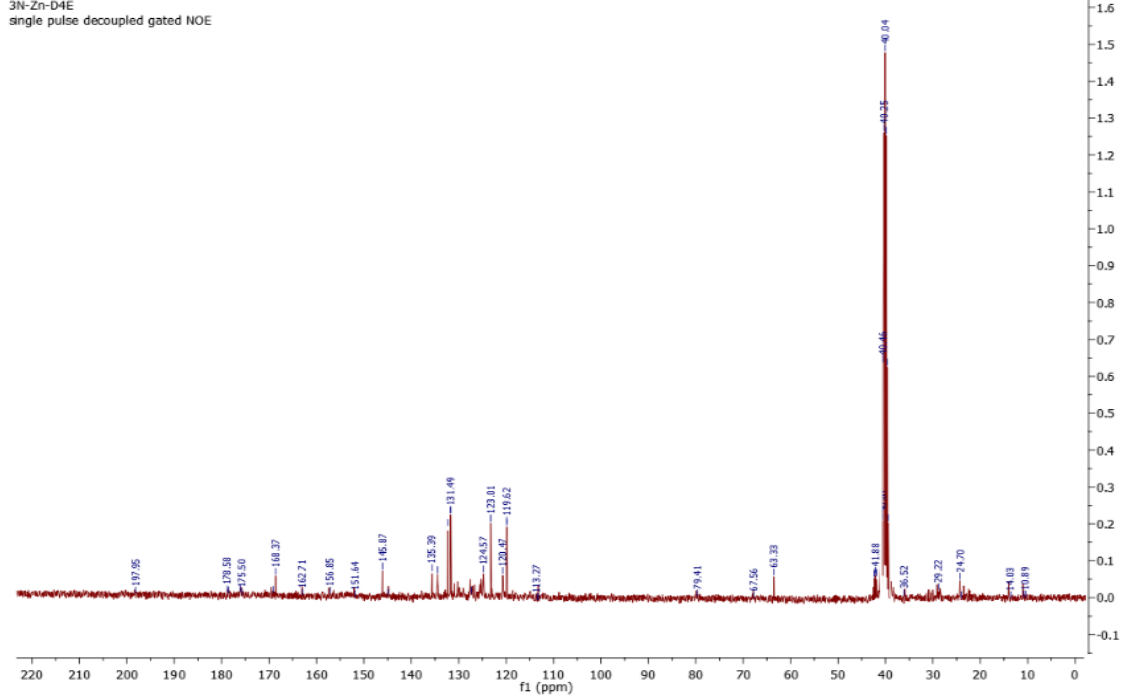
Matris olarak DIT ile baştan sona pozitif iyon yansıtma modunda çalışan MALDI-TOF MS spektroskopisi tekniği kullanılarak, **3N-D4E-ZnPc**'nin MALDI-TOF MS spektrumunda (Şekil 83) moleküler iyon pikleri olan $[M+H]^+$, $[M+2Na]^+$, $[M+2Na+K]^+$ ve $[M+2Na+K]^+$, sırasıyla, 1516,263, 1562,325, 1626,235 ve 1653,650 m/z'de izlenmiş olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 84: **3N-D4E-ZnPc**'nin MALDI-TOF MS spektrumu.

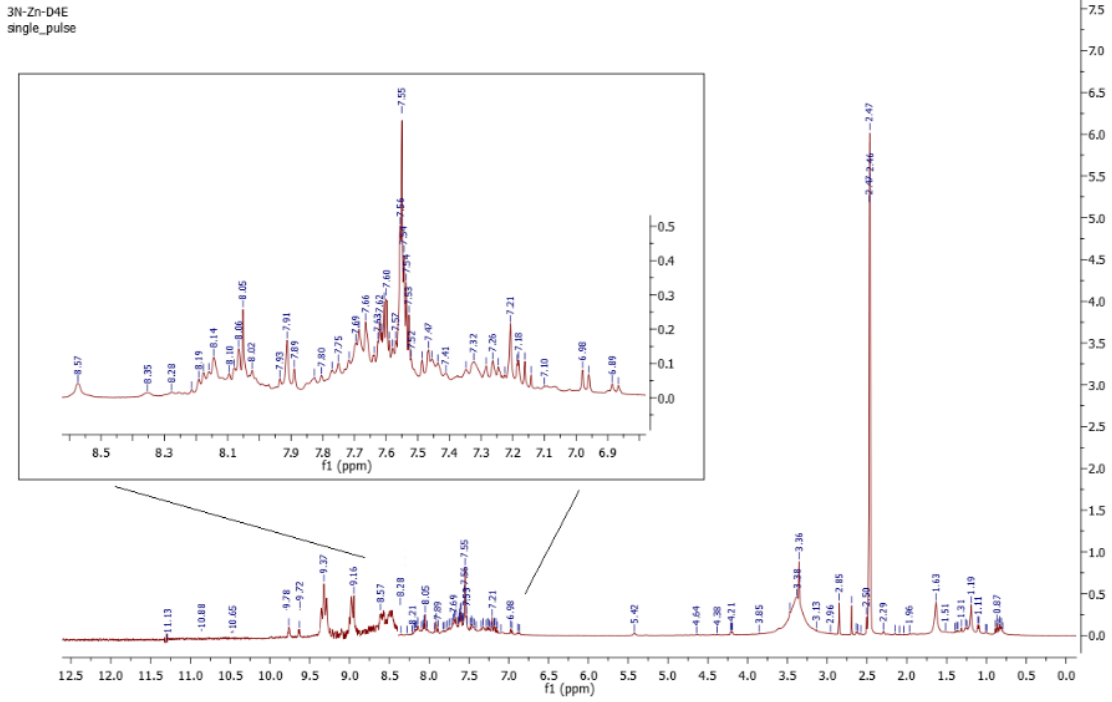
Şekil 85, solvent olarak DMSO-d₆ içindeki **3N-D4E-ZnPc**'nin ¹³C-NMR spektrumunu göstermektedir. Bir solvent olarak DMSO-d₆'nin piki δ 40,04 ppm'de gözlemlenmiştir. Ftalosiyanın halkasına oksijen köprüsü aracılığıyla sübstitüe edilen sübstitüent grupları RCH₂O- için karakteristik olan δ 41,88 ppm ile δ 79,41 ppm aralığında karbon sinyalleri gözlemlenmiştir. Ftalosiyanın halkasına sübstitüe edilmiş olan sodyum 6-(λ¹-oksidanil) naftalin-2-sülfonat gruplarına ait karakteristik aromatik karbon sinyalleri δ 113,27 ile δ134,02 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Ftalosiyanın halkasının karakteristik aromatik karbon sinyalleri ise δ 135,39 ppm ile δ 197,95 ppm aralığında gözlemlenmiştir.

3N-D4E-ZnPc'nin ^{13}C NMR spektrumunda, aromatik karbon atomlarının beklenen bölgelerinde görüldüğünü doğrulamaktadır.



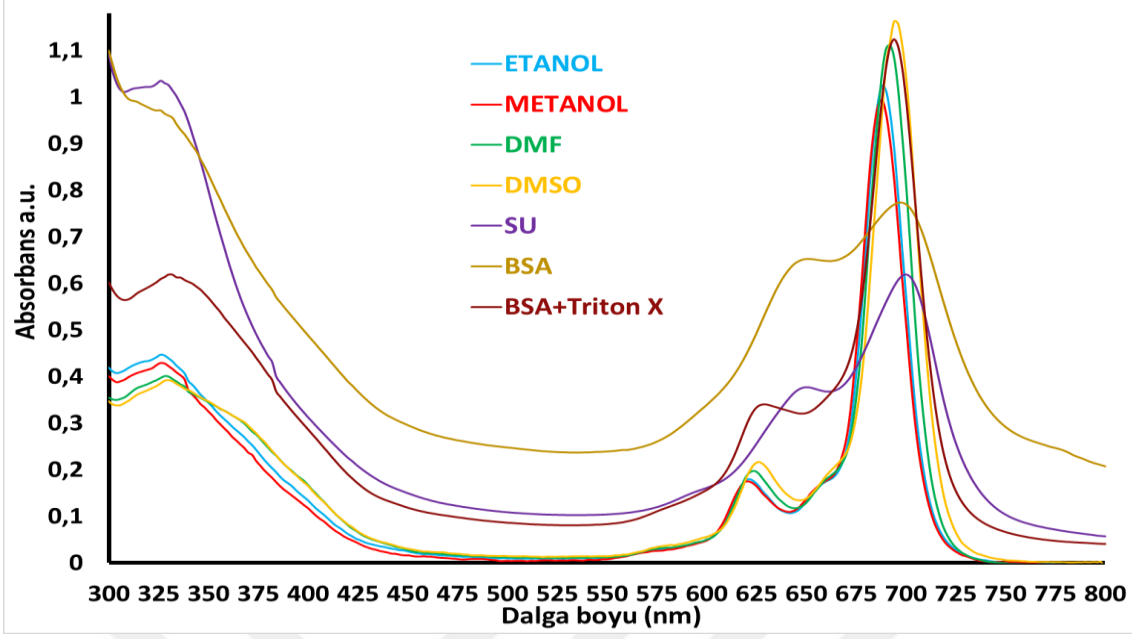
Şekil 85: DMSO- d_6 içindeki **3N-D4E-ZnPc**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

^1H -NMR spektrumunda çözücü olarak döteryumlu DMSO (DMSO- d_6) ve dahili standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır. Şekil 85, **3N-D4E-ZnPc**'nin ^1H -NMR spektrumunu göstermektedir. Çözücü piki, singlet olarak δ 2,47 ppm'de ve singlet olarak su piki δ 3,36 ppm'de gözlenmiştir. Ftalosiyanın halkasındaki aromatik protonlar için tipik sinyaller 12 proton entegre olarak multipl olarak δ 6,88 ile 9,78 ppm aralığında gözlemlenmiştir. **3N-D4E-ZnPc**'nin yapısındaki naftalin halkalarının aromatik protonları için tipik sinyaller 24 proton olarak entegre olarak multipl olarak δ 7,21 ile 8,57 ppm aralığında gözlemlenmiştir. **3N-D4E-ZnPc**'nin ^1H NMR spektrumu, ftalonitril türevi olan **3N-D4E-FN** ile karşılaştırıldığında geniş absorpsiyona sahiptir. Genişliğin, DMSO d_6 'daki agregasyon-ayırma dengesinden kaynaklanan kimyasal değişimlerle, ayrıca bu reaksiyonda elde edilen ürünün, birbirinden biraz farklı kimyasal kaymalar göstermesi beklenen dört konumsal izomerin (tetra-ikamel kompleksler için) bir karışımı olmasıyla ilgilidir.



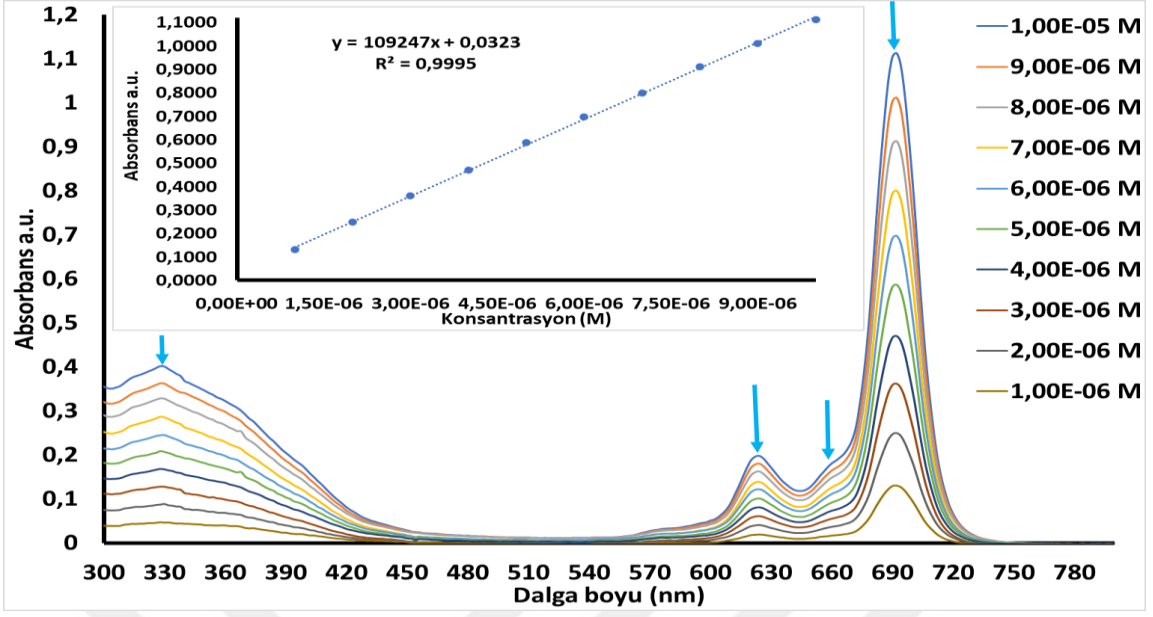
Şekil 86: DMSO-d₆ içindeki 3N-D4E-ZnPc'nin ¹H-NMR spektrumu.

3N-D4E-ZnPc, polar protik çözücü olan suda iyi bir şekilde çözülmüş ancak agregasyon özellik sergilemiştir (Şekil 86). 3N-D4E-ZnPc, BSA içerisinde iyi bir şekilde çözülmüş ancak agregasyon özelliğini agregasyon özelliği sergilemiştir (Şekil 86). 3N-D4E-ZnPc'nin, BSA içerisindeki çözeltisine yüzey aktif madde olarak 1 mL Triton X-100 çözeltiliye ilave edildiğinde ise agregasyonun özellik gözlemlenmemiştir (Şekil 86). Diğer yandan, 3N-D4E-ZnPc, polar protik çözücülerden MeOH ve EtOH içerisinde ise agregasyon yapmadan iyi bir şekilde çözünürlük sergilemiştir (Şekil 86). 3N-D4E-ZnPc'nin polar aprotik çözücüler olan DMSO ve DMF içinde agregasyon yapmadan iyi bir şekilde çözünürlük sergilemiştir (Şekil 86). 3N-D4E-ZnPc'nin DMSO ve DMF gibi koordineli solventlerde, metal ile aksel pozisyonda koordinasyonunu desteklediği ve böylece agregasyonun baskılanmasına neden olabilir (Şekil 86).

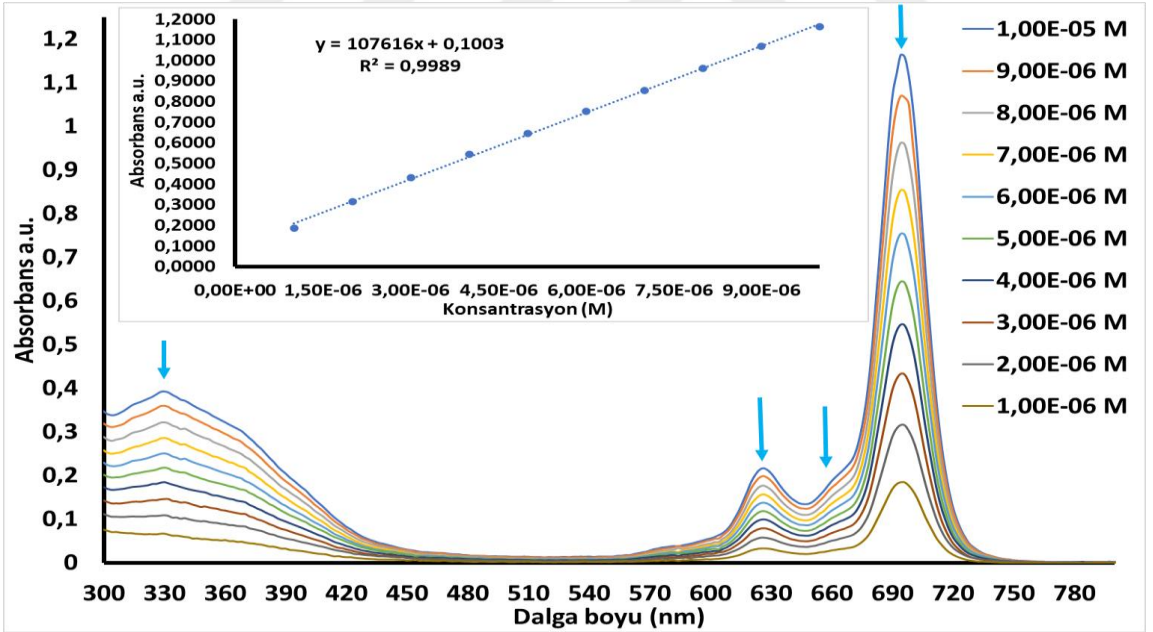


Şekil 87: 3N-D4E-ZnPc'nin $\sim 1.00 \times 10^{-5}$ M'da farklı çözücü içindeki UV-vis spektrumları.

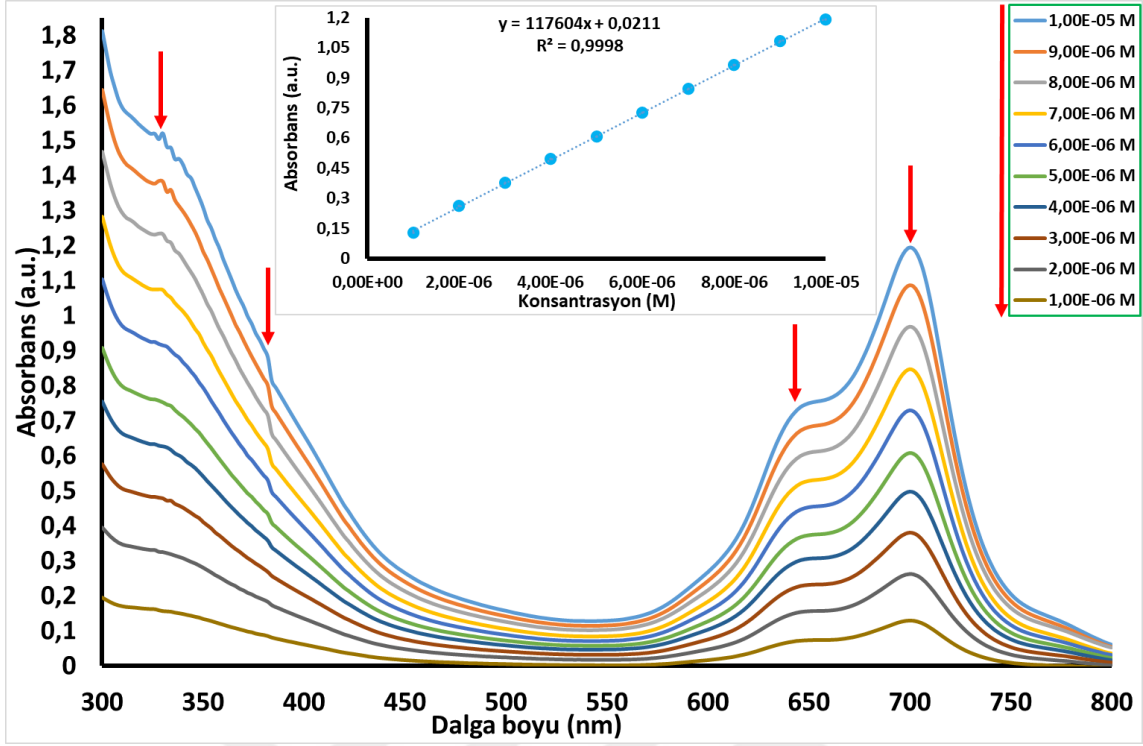
4N-D4E-InPc'nin, DMSO, DMF, BSA ve BSA+Triton X'de agregasyon davranışları $1,00 \times 10^{-5}$ M ile $1,00 \times 10^{-6}$ arasında belirli aralıklarla azalan farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir (Şekil 87-90). 4N-D4E-InPc'nin, DMSO, DMF, BSA ve BSA+Triton X'de konsantrasyonu arttıkça, daha fazla radyasyon emilip absorbans artmıştır. Böylece Q bantlarının her birinin absorpsiyon yoğunluğu da doğrusal olarak artmış ve yeni bant ve dalga boyu kaymaları gözlenmemiştir. Bu, 4N-D4E-InPc'nin, DMSO, DMF ve BSA+Triton X agregasyon türlerinin gözlenmediğine işaret eder, ancak Q bandı genişlemesi ile BSA'da çoğunlukla agregasyon davranışı göstermektedir (Şekil 87-90). 4N-D4E-InPc'nin BSA'daki agregasyonu, yüzey aktif madde olan Triton X ilavesi ile önlenmiştir (Şekil 90). Böylece, 4N-D4E-InPc'nin DMSO, DMF ve BSA+Triton X' de çoğunlukla monomerik türlere sahip olduğunu ve DMSO, DMF, BSA ve BSA+Triton X'de ise test edilen konsantrasyon aralıklarında Beer-Lambert yasasına uyduğunu kanıtlar (Şekil 87-90).



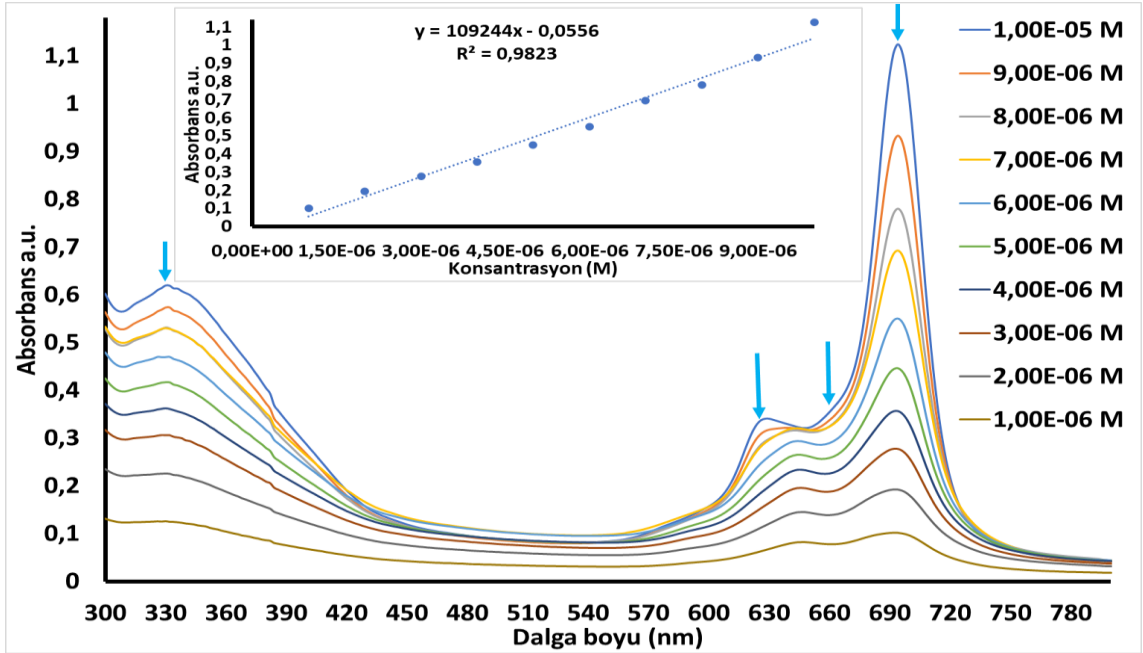
Şekil 88: 3N-4DE-ZnPc'nin DMF içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).



Şekil 89: 3N-4DE-ZnPc'nin DMSO içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).

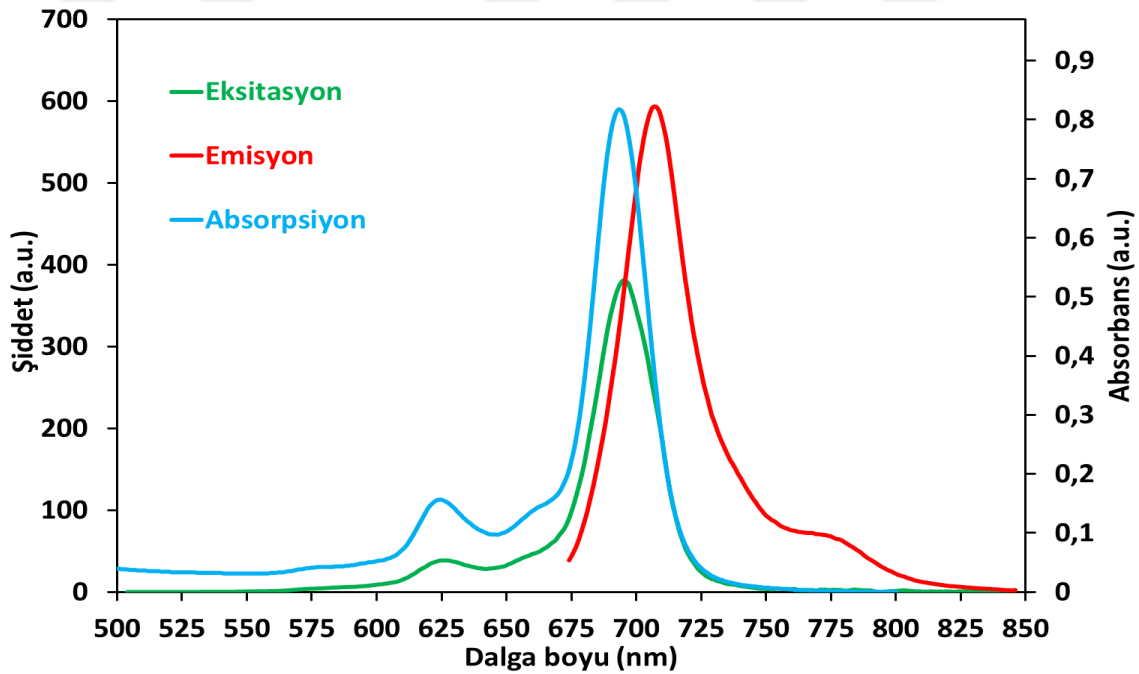


Şekil 90: BSA'da 3N-D4E-ZnPc'nin farklı konsantrasyonlarda UV-vis elektronik absorpsiyon spektrumu (iç metin: konsantrasyon ve absorbans grafiği)



Şekil 91: 3N-4DE-ZnPc'nin BSA + TRİTON X içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).

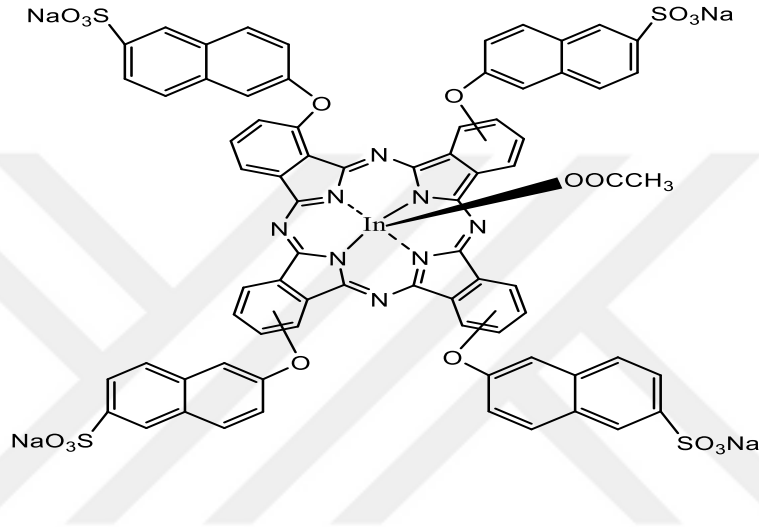
Şekil 92’de, DMF’de, **3N-D4E-ZnPc**’nin floresan eksitasyon, emisyon ve absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir. DMF’deki, **3N-D4E-ZnPc**’nin floresan davranışını belirlemek için, eksitasyon (uyarılma) ($\lambda_{Eks.}$), emisyon (λ_{Em}) bantlarının maksimum dalga boyları ve Stokes kayma (Δ_{Stokes}) değeri, sırasıyla, 695 nm, 707 nm ve 14 nm olarak belirlenmiştir. **3N-D4E-ZnPc**’nin Δ_{Stokes} değeri, DMF’de, ZnPc’den daha fazladır. **3N-D4E-ZnPc**’nin eksitasyon spektrumu, absorpsiyon spektrumuyla benzer ve ayna görüntüsüdür. **3N-D4E-ZnPc**’nin absorpsiyon spektrumundaki Q-bandının dalga boyunun, onun eksitasyon spektrumundaki Q-bandı maksimumuna yakınlığı, temel ve uyarılmış durumların nükleer konfigürasyonlarının benzer olduğunu ve uyarılmadan etkilenmediğine işaret eder.



Şekil 92: DMF’de **3N-D4E-ZnPc**’nin eksitasyon (uyarılma), absorpsiyon ve emisyon spektrumları. Eksitasyon (uyarma) dalga boyu = 664 nm.

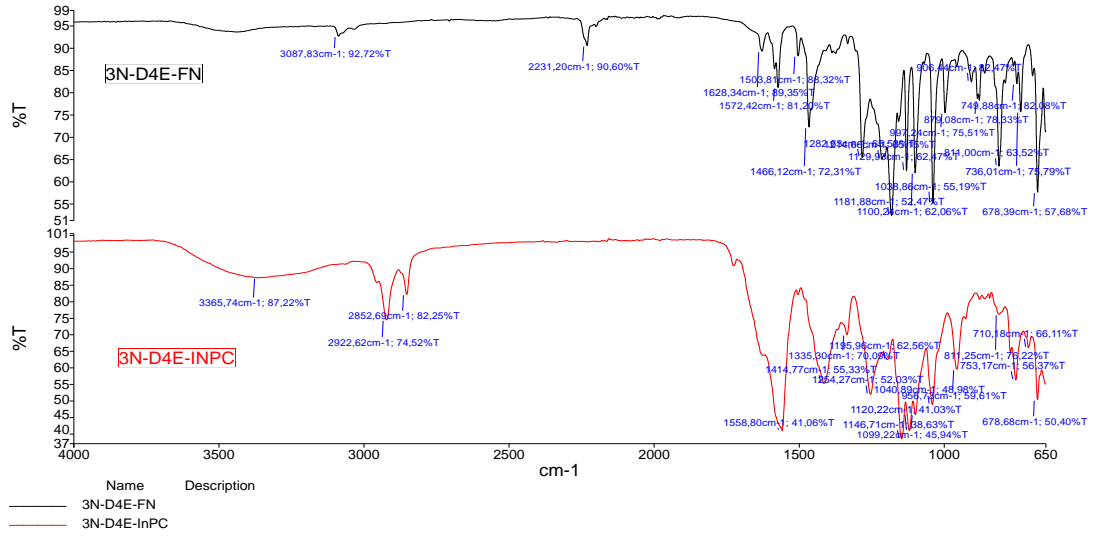
4.6. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat) ftalosiyanimato indiyum (III) asetat molekülünün karakterizasyonu. (3N-D4E-InPc).

3N-D4E-InPc, ftalonitril türevi olan **3N-D4E-FN**'nin susuz indiyum (III) asetat tuzu ile kuru bir nitrojen atmosferi altında, bazik ortamda, katalizör varlığında siklotetramerizasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir.



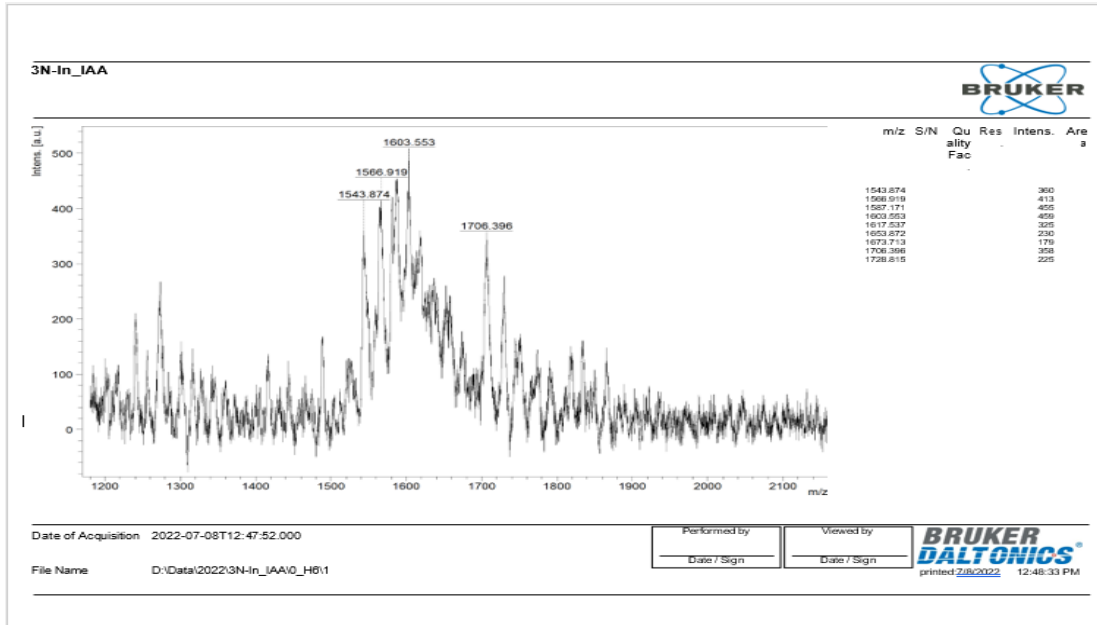
Şekil 93: 3N-D4E-InPc'nin açık formülü.

Şekil 94, **3N-D4E-FN** ve **3N-D4E-InPc**'nin FTIR spektrumlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. **3N-D4E-FN**'nin 2231 cm^{-1} 'deki $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilme bandının, **3N-D4E-InPc**' ye oluşumundan sonra gözlemlenmemiştir. **3N-D4E-InPc**'nin FTIR spektrumunda, aromatik C-H gerilmesi için 3058 cm^{-1} , alifatik C-H gerilmesi için $2853\text{--}2922\text{ cm}^{-1}$, C=O titreşimi için 1712 cm^{-1} 'de bantlar gözlemlenmiştir. Aromatik C=C germe için 1568 cm^{-1} , Ar-O-Ar germe için 1254 cm^{-1} ve O=S=O gereme titreşimi için 1335 ve 1146 cm^{-1} 'de bantları gözlemlenmiştir. Ftalosiyanın halkasının düzlem içi ve düzlem dışı bükülme titreşimleri, yaklaşık $679\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen bantlara atfedilmektedir.



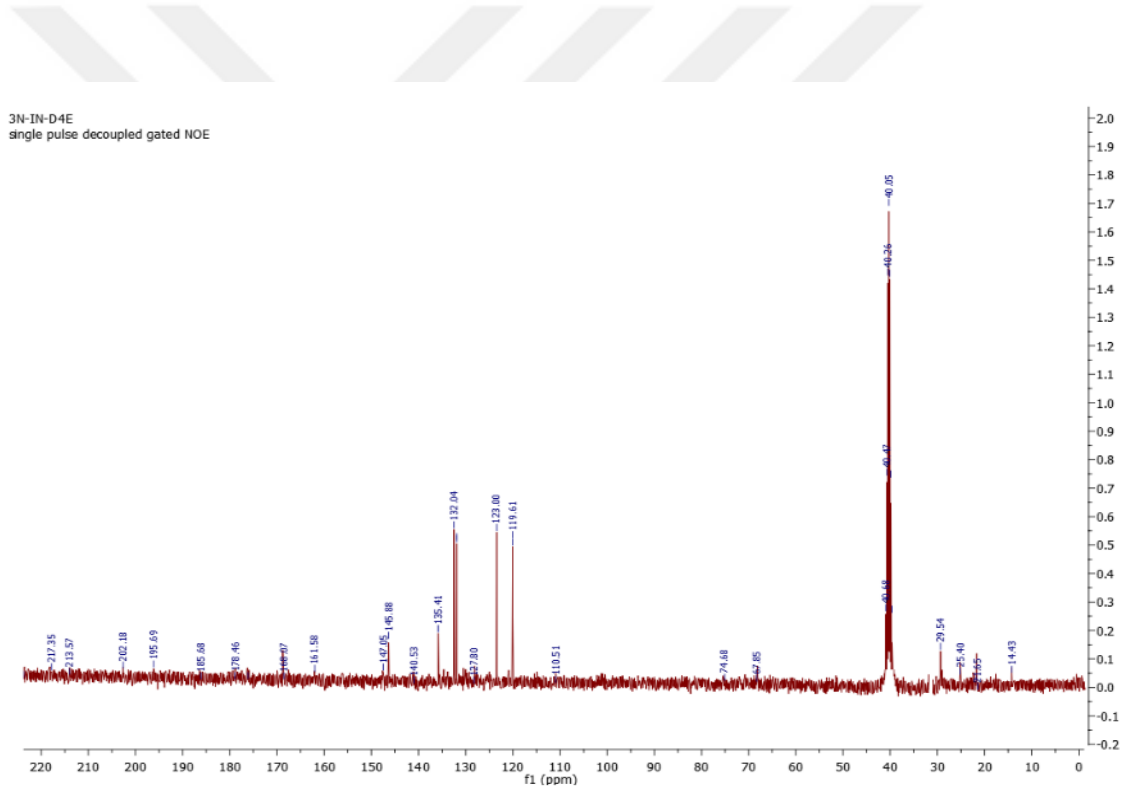
Şekil 94: 3N-D4E-FN ve 3N-D4E-InPc'nin karşılaştırılmalı FTIR spektrumları

Matris olarak DIT ile baştan sona pozitif iyon yansıma modunda çalışan MALDI-TOF MS spektroskopisi tekniği kullanılarak, **3N-D4E-InPc**'nin MALDI-TOF MS spektrumunda (Şekil 108) moleküler iyon pikleri olan $[M-OCCH_3-Na]^+$, $[M-SO_3Na]^+$, $[M-OCCH_3]^+$, $[M]^+$ ve $[M+K]^+$, sırasıyla, 1543,874, 1603,553, 1566,919, 1856,467 ve 1706,396 m/z'de izlenmiş olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 95: 3N-D4E-InPc'nin MALDI-TOF MS spektrumu.

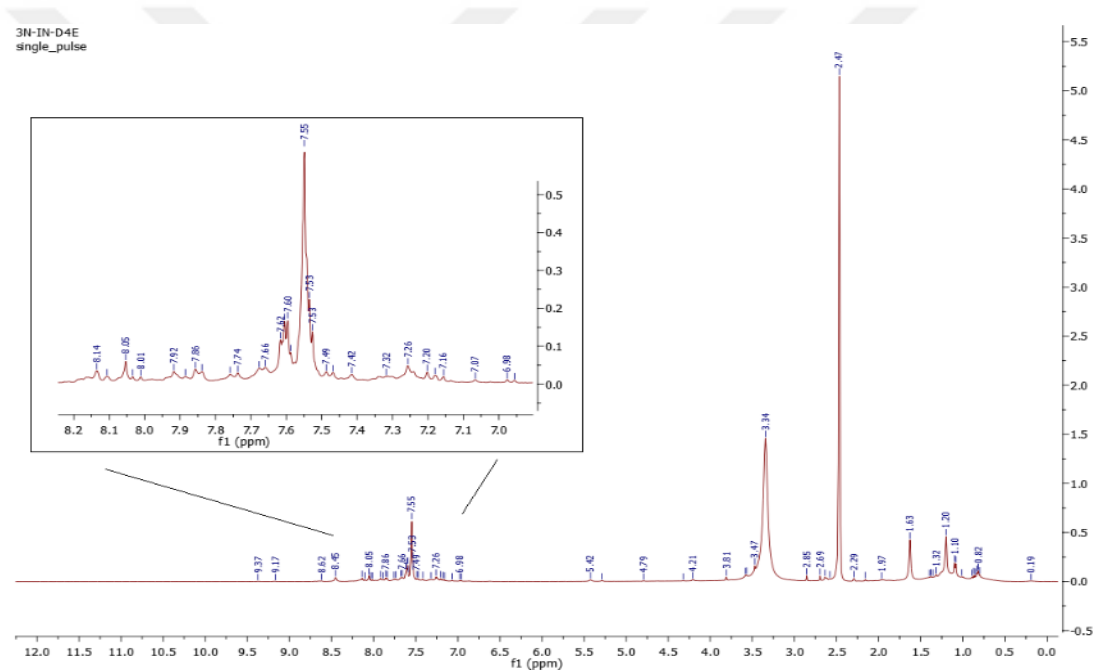
Şekil 96, solvent olarak DMSO-d₆ içindeki **3N-D4E-InPc**'nin ¹³C-NMR spektrumunu göstermektedir. Bir solvent olarak DMSO-d₆'nin piki δ 40.05 ppm'de gözlemlenmiştir. Asetat grubundaki karbonil grubunun karbonuna ve alifatik metil grubunun karbonuna ait olan karakteristik olan sinyaller sırasıyla δ 178,46 ppm ve δ 14,93 ile δ 29,54 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Ftalosiyanın halkasına sübstitüe edilmiş olan sodyum 6-(λ¹-oksidanil) naftalin-2-sülfonat gruplarına ait karakteristik aromatik karbon sinyalleri δ 110,51 ile δ132,04 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Ftalosiyanın halkasının karakteristik aromatik karbon sinyalleri ise δ 135,41 ile δ 217,35 ppm aralığında gözlemlenmiştir. **3N-D4E-InPc**'nin ¹³C NMR spektrumunda, 2 adet alifatik ve 76 adet aromatik karbon atomlarının beklenen bölgelerinde görüldüğünü doğrulamaktadır.



Şekil 96: DMSO-d₆ içindeki **3N-D4E-InPc**'nin ¹³C-NMR spektrumu

¹H-NMR spektrumunda çözücü olarak döteryumlu DMSO (DMSO-d₆) ve dahili standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır. Şekil 97, **3N-D4E-InPc**'nin ¹H-NMR spektrumunu göstermektedir. Çözücü piki, singlet olarak δ 2,47 ppm'de ve singlet olarak su piki δ 3,34 ppm'de gözlenmiştir. **3N-D4E-InPc**'nin indiyum(III) asetat protonları olan karakteristik alifatik protonları için tipik sinyaller 3 protonu entegre eden singlet olarak δ

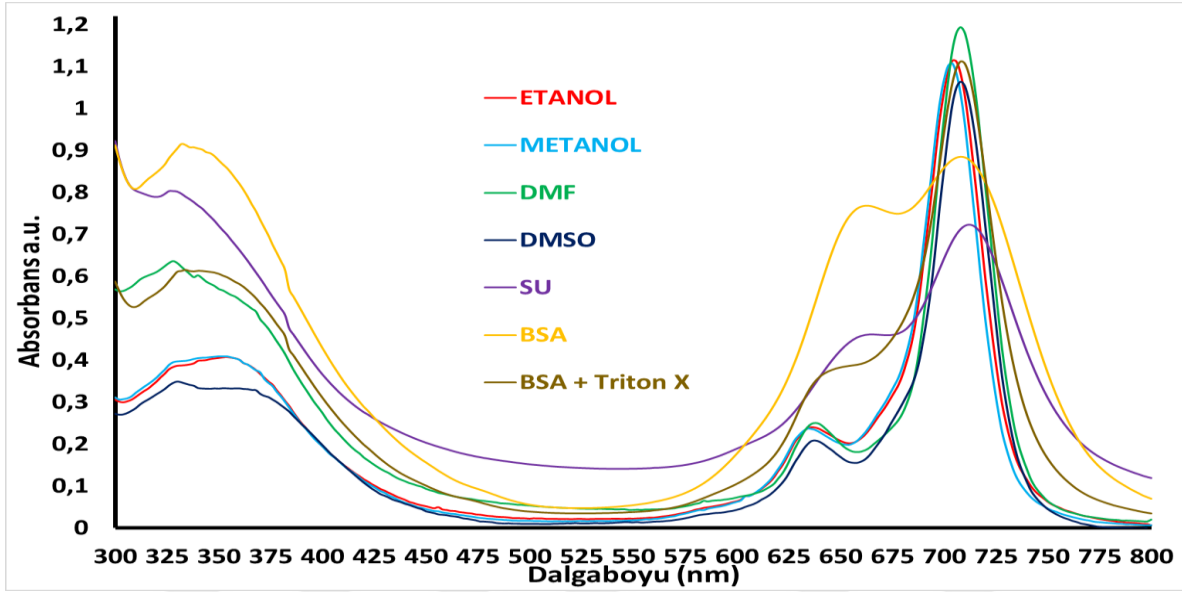
2,85 ppm'de gözlemlenmiştir. Ftalosiyanın halkasındaki aromatik protonlar için tipik sinyaller 12 proton entegre eden multipler olan δ 6,98 ile δ 8,62 ppm aralığında gözlemlenmiştir. **3N-D4E-InPc**'nin yapısındaki naftalin halkalarının aromatik protonları için tipik sinyaller 24 proton olarak entegre eden multipler olarak δ 7,26 ile δ 7,55 ppm aralığında gözlemlenmiştir. **3N-D4E-InPc**'nin ^1H NMR spektrumu, ftalonitril türevi olan **3N-D4E-FN** ile karşılaştırıldığında geniş absorpsiyona sahiptir. Genişliğin, DMSO d_6 'daki agregasyon-ayırışma dengesinden kaynaklanan kimyasal değişimlerle, ayrıca bu reaksiyonda elde edilen ürünün, birbirinden biraz farklı kimyasal kaymalar göstermesi beklenen dört konumsal izomerin (tetra-ikameli kompleksler için) bir karışımı olmasıyla ilgilidir.



Şekil 97: **3N-D4E-InPc**'nin ^1H -NMR spektrumu.

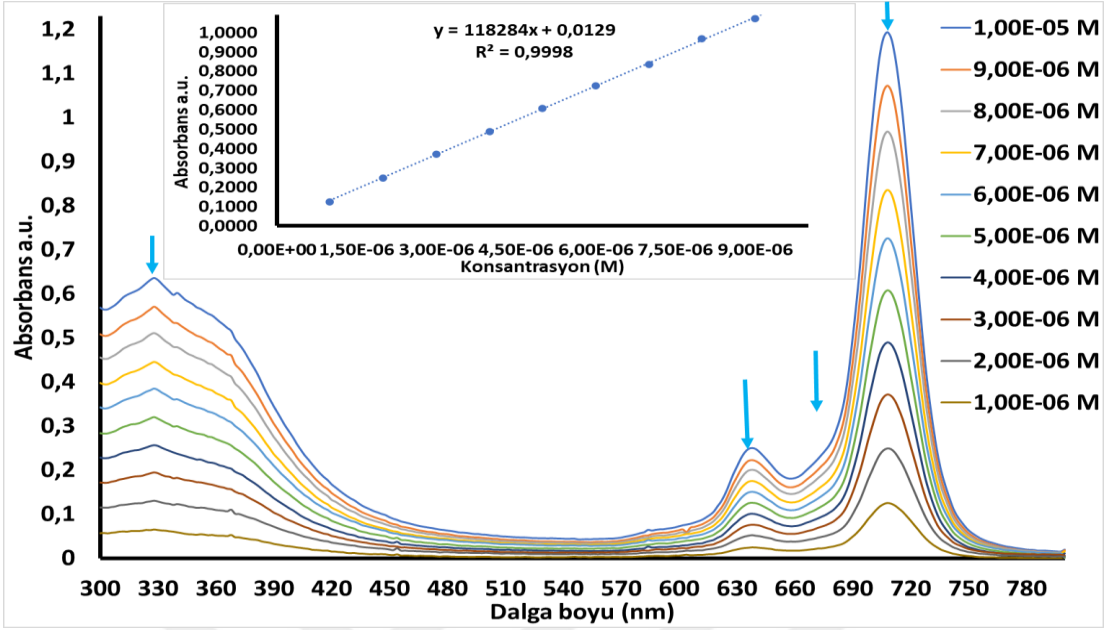
3N-D4E-InPc, polar protik çözücü olan suda iyi bir şekilde çözülmüş ancak agregasyon özellik sergilemiştir (Şekil 98). **3N-D4E-InPc**, BSA içerisinde iyi bir şekilde çözülmüş ancak agregasyon özelliğini agregasyon özelliği sergilemiştir (Şekil 97). **3N-D4E-InPc**'nin, BSA içerisindeki çözeltisine yüzey aktif madde olarak 1 mL Triton X-100 çözeltiliye ilave edildiğinde ise agregasyonun özellik gözlemlenmemiştir (Şekil 97). Diğer yandan, **3N-D4E-InPc**, polar protik çözücülerden MeOH ve EtOH içerisinde ise agregasyon yapmadan iyi bir şekilde çözünürlük sergilemiştir (Şekil 97). **3N-D4E-InPc**'nin polar

aprotik çözücüler olan DMSO ve DMF içinde agregasyon yapmadan iyi bir şekilde çözünürlük sergilemiştir (Şekil 97). **3N-D4E-InPc**'nin DMSO ve DMF gibi koordineli solventlerde, metal ile aksenel pozisyonda koordinasyonunu desteklediği ve böylece agregasyonun baskılanmasına neden olabilir (Şekil 98).

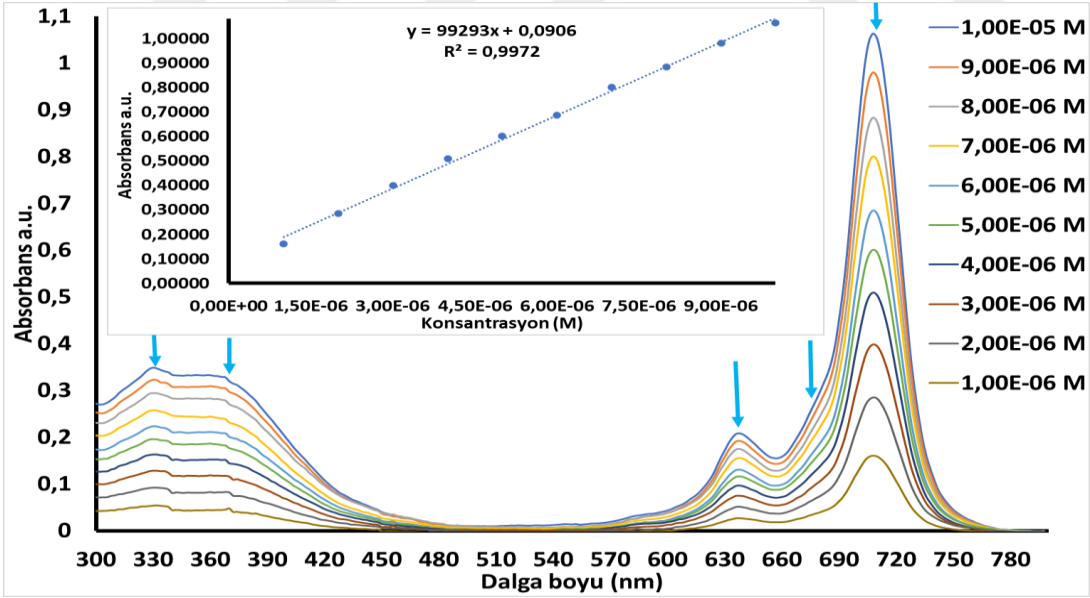


Şekil 98: **3N-D4E-InPc**'nin $\sim 1.00 \times 10^{-5}$ M'da farklı çözücü içindeki UV-vis spektrumları.

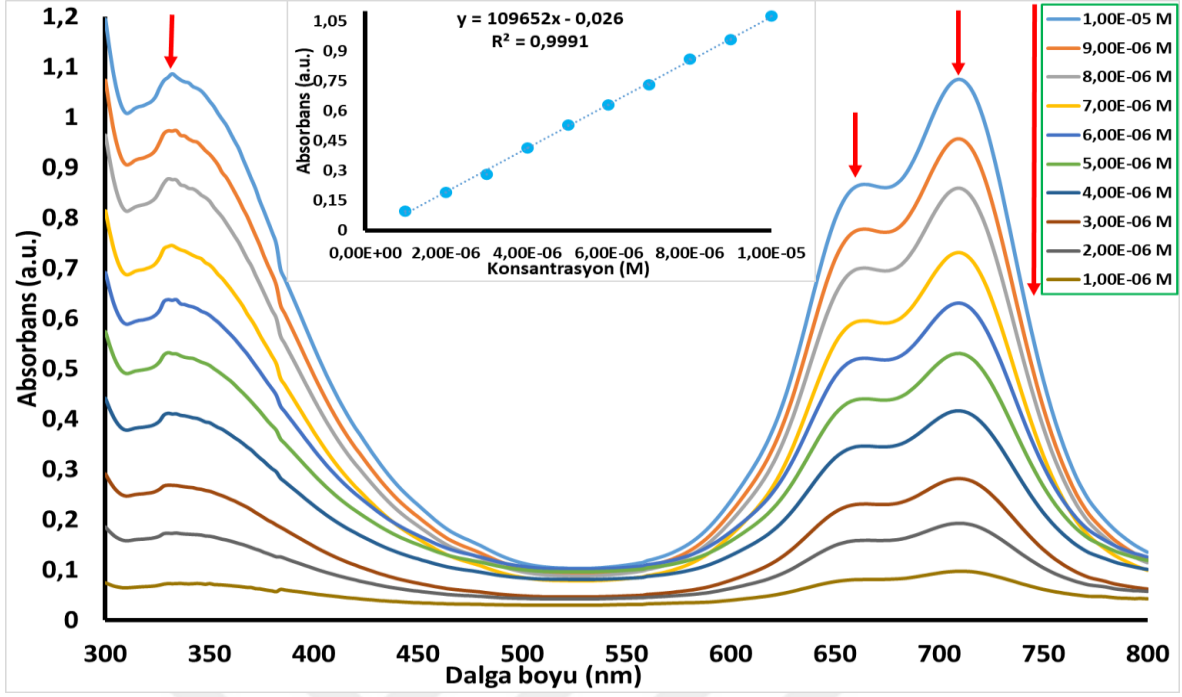
4N-D4E-InPc'nin, DMSO, DMF, BSA ve BSA+Triton X'de agregasyon davranışları $1,00 \times 10^{-5}$ M ile $1,00 \times 10^{-6}$ arasında belirli aralıklarla azalan farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir (Şekil 98-101). **4N-D4E-InPc**'nin, DMSO, DMF, BSA ve BSA+Triton X'de konsantrasyonu arttıkça, daha fazla radyasyon emilip absorbans artmıştır. Böylece Q bantlarının her birinin absorpsiyon yoğunluğu da doğrusal olarak artmış ve yeni bant ve dalga boyu kaymaları gözlenmemiştir. Bu, **4N-D4E-InPc**'nin, DMSO, DMF ve BSA+Triton X agregasyon türlerinin gözlenmediğine işaret eder, ancak Q bandı genişlemesi ile BSA'da çoğunlukla agregasyon davranışı göstermektedir (Şekil 99-102). **4N-D4E-InPc**'nin BSA'daki agregasyonu, yüzey aktif madde olan Triton X ilavesi ile azaltıldığı gözlenmiştir (Şekil 101). Böylece, **4N-D4E-InPc**'nin DMSO, DMF ve BSA+Triton X' de çoğunlukla monomerik türlere sahip olduğunu ve DMSO, DMF, BSA ve BSA+Triton X'de ise test edilen konsantrasyon aralıklarında Beer-Lambert yasasına uyduğunu kanıtlar (Şekil 99-102).



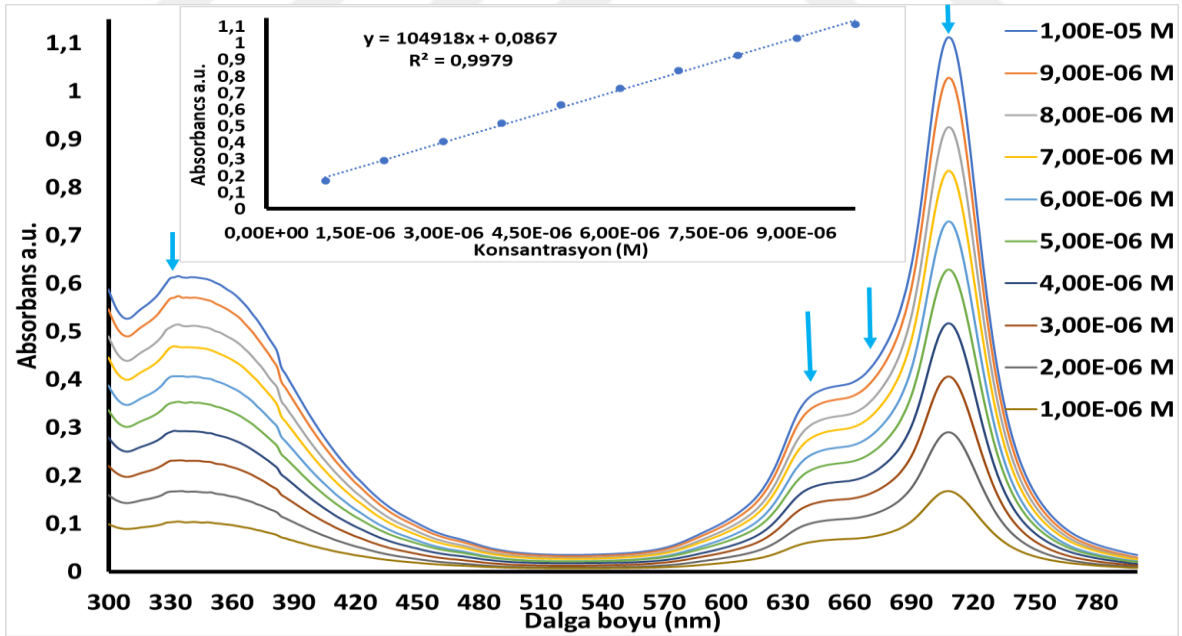
Şekil 99: 3N-4DE-InPc'nin DMF içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).



Şekil 100: 3N-D4E-InPc'nin DMSO içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).

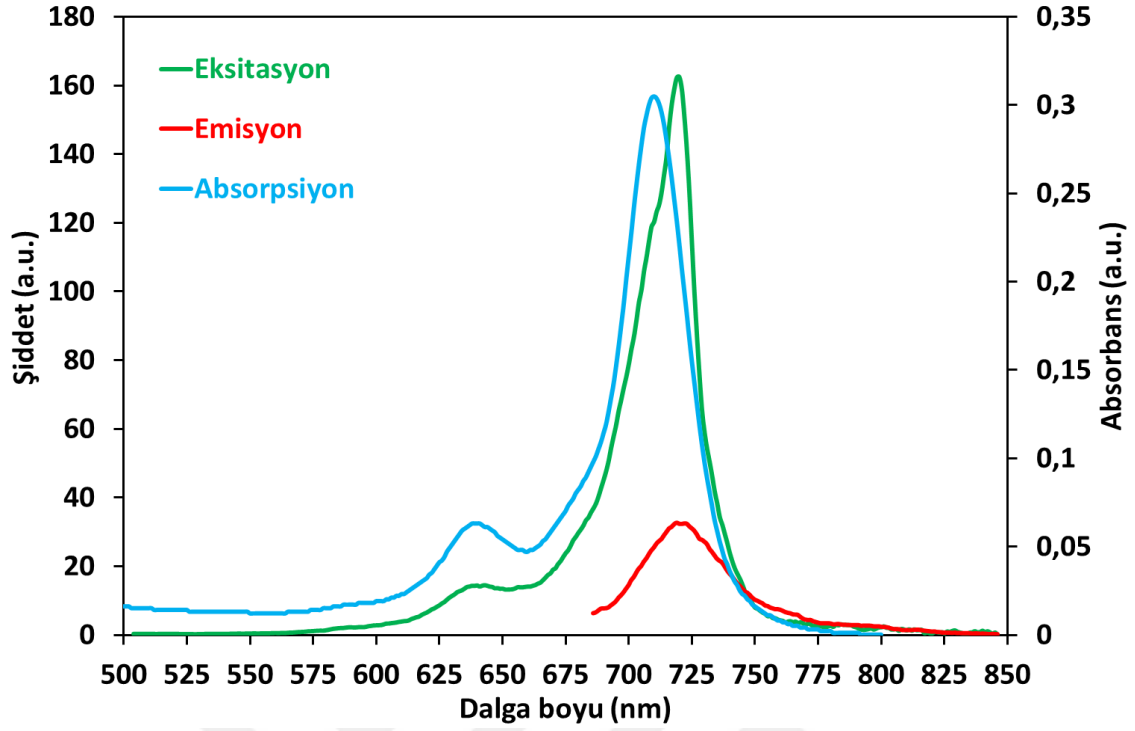


Şekil 101: BSA'da 3N-D4E-InPc'nin farklı konsantrasyonlarda UV-vis elektronik absorpsiyon spektrumu (iç metin: konsantrasyon ve absorbans grafiği)



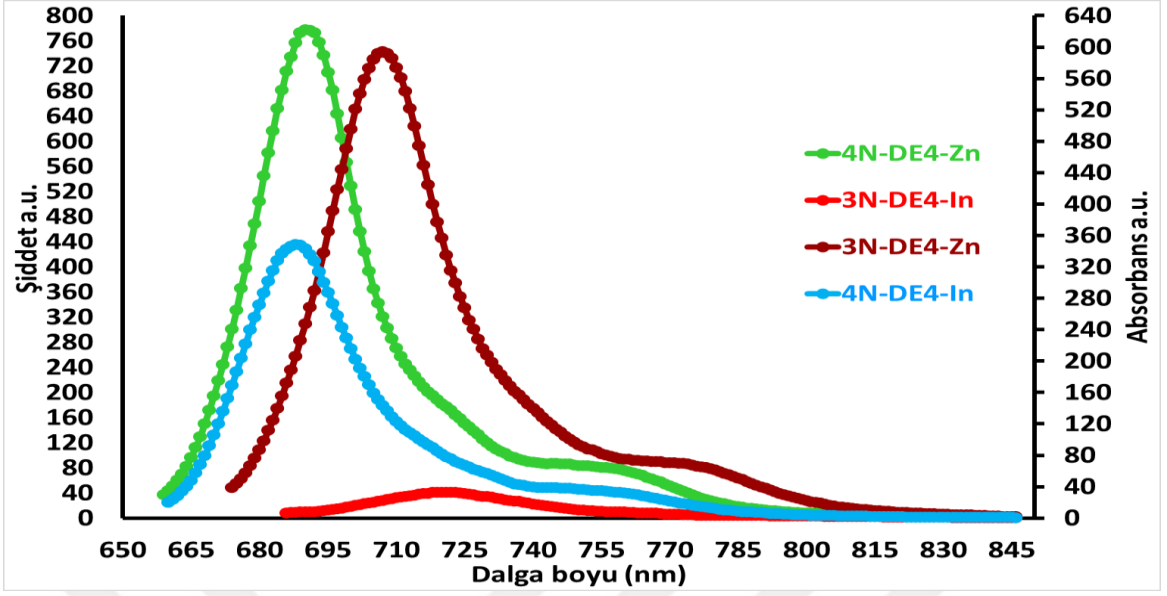
Şekil 102: 3N-D4E-InPc'nin BSA + TRİTON X içindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışı. (İç metin: absorbans ve konsantrasyon grafiği).

Şekil 103, DMF'de **3N-D4E-InPc**'nin floresan eksitasyon, emisyon ve absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. DMF'deki, **3N-D4E-InPc**'nin floresan davranışını belirlemek için, eksitasyon (uyarılma) ($\lambda_{Eks.}$), emisyon (λ_{Em}) bantlarının maksimum dalga boyları ve Stokes kayma (Δ_{Stokes}) değeri, sırasıyla, 720 nm, 722 nm ve 3 nm olarak belirlenmiştir. **3N-D4E-InPc**'nin Δ_{Stokes} değeri, DMF'de süstitüe edilmemiş indiyum(III) asetat metalli ftalosiyanın [In(OAc)Pc] ve hematoporfirin IX klorürün Δ_{Stokes} değerlerinden daha düşüktür. Bu, ftalosiyanın molekülleri tarafından yayılan radyasyonun daha düşük kendi kendine soğurulmasının bir göstergesidir. Ayrıca, temel tekli durum (S0) ile uyarılmış tekli durum (S1) arasındaki dipol momentinde çok az fark olduğunu da gösterir. **3N-D4E-InPc**'nin, merkezinde ağır metal atomu olan ve uzun bir iyon yarıçapına büyük koordinasyon sayısına sahip olan indiyum iyonunun varlığı nedeniyle, floresan emisyonunun spektrumundaki maksimum yoğunluğa sahip dalga boyunun şiddetinin önemli ölçüde az yoğun olduğu gözlenmiştir. **3N-D4E-InPc**'nin eksitasyon spektrumu, absorpsiyon spektrumuyla benzer ve ayna görüntüsüdür. **3N-D4E-InPc**'nin absorpsiyon spektrumundaki Q-bandının dalga boyunun, onun eksitasyon spektrumundaki Q-bandı maksimumuna yakınlığı, temel ve uyarılmış durumların nükleer konfigürasyonlarının benzer olduğunu ve uyarılmadan etkilenmediğini göstermektedir. Ancak, **3N-D4E-InPc**'nin absorpsiyon ve eksitasyon spektrumlarında gözlemlenen Q-bandı maksimumları arasındaki fark 9 nm idi. Bu, büyük olasılıkla uzun iyonik yarıçap, büyük koordinasyon sayısına, üç değerlikli, ağır metal iyonu olan indiyum(III) asetatın varlığından kaynaklanan simetri kaybından dolayı uyarılmadan sonra moleküldeki değişiklikleri ve nükleer konfigürasyondaki değişiklikleri gösterir.



Şekil 103: DMF'de 3N-D4E-InPc'nin eksitasyon (uyarılma), absorpsiyon ve emisyon spektrumları. Eksitasyon (uyarma) dalga boyu = 676 nm.

Şekil 104, DMF'de, 4N-D4E-ZnPc, 3N-D4E-InPc, 3N-D4E-ZnPc ve 4N-D4E-InPc'nin floresans emisyon spektrumlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. 4N-D4E-ZnPc, 3N-D4E-InPc, 3N-D4E-ZnPc ve 4N-D4E-InPc'nin maksimum yoğunluktaki floresans emisyon dalga boyları, süstitüent içermeyen ZnPc ve In(OAc)Pc'nin maksimum yoğunluktaki floresans emisyon dalga boylarından daha uzundur. Bu, ftalosiyanın halkası üzerinde süstitüent olarak sülfonil grubunun H-bağları yapma eğilimi yüksek olduğundan, H-bağ etkisi nedeniyle emisyon bantlarının daha fazla kırmızıya kaymasıyla ilgilidir.



Şekil 103: DMF'de, çalışılan metalli ftalosiyanın komplekslerinin emisyon spektrumlarının karşılaştırılması.

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, yeni ftalonitril türevleri olan sodyum 6-(3,4-Disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril (**4N-D4E-FN**) ve sodyum 6-(2,3-Disiyanofenoksi) naftalin-2-sülfonat ftalonitril (**3N-D4E-FN**) bileşikleri ve bunların periferal/non-periferal pozisyonlarından tetrakis olarak sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat gruplarıyla süstitüe edilmiş çinko(II) (**4N-D4E-ZnPc** ve **3N-D4E-ZnPc**)/indiyum(III) asetat (**4N-D4E-InPc** ve **3N-D4E-InPc**) metalli ftalosiyanın komplekslerinin sentezleri ve saflaştırılmaları tarif edilmiştir.

Sentezlenen bu yeni bileşiklerin ve ftalosiyanın komplekslerinin yapıları, FTIR, UV-vis, ¹H -NMR, ¹³C-NMR ile MALDI-TOF kütle spektroskopik teknikleriyle karakterize edilerek aydınlatılmış ve bu spektroskopik tekniklerden elde edilen veri ve spektrumlar önerilen her bir yeni bileşiğin ve ftalosiyanın komplekslerinin yapıları ile uyum içerisinde olduğu bildirilmiştir.

Yeni metalli-ftalosiyanın komplekslerinin agrega olmayan türlerle (çoğunlukla monomerik türler) agregasyon yapmadan, metanol ve etanol gibi polar protik solventlerde ve DMSO ve DMF gibi aprotik solventlerde ayrıca BSA+Triton X'de iyi çözünürlük sergiledikleri, diğer yandan polar protik çözücü olan suda ve BSA'da da iyi bir çözünürlük sergiledikleri ancak önemli derecede agregasyon yaptıkları bu agregasyonun BSA içine yüzey aktif madde olan Triton X ilavesiyle önlediği rapor edilmiştir.

Yeni metalli-ftalosiyanın halkalarının periferal/non-periferal pozisyonlarından tetrakis olarak sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat gruplarını içermeleri nedeniyle Q bantlarının DMSO ve DMF'de yüksek molar absorpsiyon katsayısı ile daha kırmızı bir bölgeye doğru kaydığı bildirilmiştir. Yeni metalli-ftalosiyanınlardan, merkezinde ağır metal iyonu olan indiyum(III) asetatı içeren **3N-D4E-InPc**'nin Q bantlarının DMSO ve DMF'de yüksek molar absorpsiyon katsayısı ile en fazla kırmızı bir bölgeye doğru kaydığı bildirilmiştir. Bunun ardından DMSO ve DMF'de yüksek molar absorpsiyon katsayısı ile Q bantlarının en fazla kırmızı bir bölgeye doğru kayan **3N-D4E-ZnPc** olduğu ve bunun nedeni ise güçlü elektron veren süstitüentler ftalosiyanın halkası üzerindeki periferik olmayan

konumlara bağlandığında, Q bantları yüksek oranda spektrumun kırmızı bölgesine kaymasıyla ilgili olduğu bildirilmiştir. Bu etkiler, moleküler orbital hesaplamalarında atomik orbital katsayılarının boyutu dikkate alınarak kolayca açıklanabilir. 1a-1u HOMO'daki periferik olmayan karbonlardaki katsayılar, periferik karbonlardakinden daha büyüktür, bu nedenle, periferik olmayan konumlara elektron veren gruplar eklendiğinde bu yörüngenin kararsız hale gelme derecesi daha büyüktür. Sonuç olarak, HOMO-LUMO aralığı küçülür ve birincil olarak geçişten kaynaklanan Q bandı daha uzun bir dalga boyuna kayar.

Yeni metalli ftalosiyenin kompleksleri için gözlemlenen Stokes kaymaları, ftalosiyenin kompleksleri için karakteristik olduğu rapor edilmiştir. Ftalosiyenin merkezinde, çinko(II) metal iyonu içeren ftalosiyeninlerin [**3N-D4E-ZnPc** ve **4N-D4E-ZnPc**], DMF'de, benzer floresan davranış gösterdiği, eksitasyon spektrumlarının absorpsiyon spektrumlarına benzer olduğu ve her iki spektrum da floresan spektrumlarının ayna görüntüleri olduğu bildirilmiştir. Diğer yandan, ftalosiyenin merkezinde, çinko(II) metal iyonu içeren ftalosiyeninlerin [**3N-D4E-ZnPc** ve **4N-D4E-ZnPc**], DMF'de, benzer floresan davranış gösterdiği, eksitasyon spektrumlarının absorpsiyon spektrumlarına yaklaşık olarak benzer olduğu bildirilmiştir. Ftalosiyenin merkezinde, indiyum (III) asetat metal iyonu içeren ftalosiyeninlerin [**3N-D4E-InPc** ve **4N-D4E-InPc**], indiyum (III) metal iyonunun düzlemsel olmayan etkisi ve büyük metal iyonunun koordinasyonu nedeniyle DMF'de düşük floresans yoğunluğa sahip oldukları, yok denecek kadar az floresans emisyon yoğunluğuna ise **3N-D4E-InPc**'nin sahip olduğu bildirilmiştir. Bu ftalosiyeninlerin floresans özellikleri, merkezi metalin değişmesinden önemli ölçüde etkilenmiştir.

Ftalosiyenin boşluğunda çinko(II) veya indiyum(III) asetat metal iyonunun varlığı ve bunun yanı sıra periferik veya non-periferik pozisyonlardan tetrakis olarak sodyum 6-oksinaftalin-2-sülfonat ftalosiyenin halkasına süstitüe edilerek bu tez çalışmasında çalışılan ftalosiyeninlerin her biri yeterli ve gelişmiş florens davranışlarıyla ayrıca farklı polar protik ve aprotik çözücülerde agrega olmayan türlerle (çoğunlukla monomerik türler) yüksek çözünürlüğe ve uzun dalga boylarında maksimum absorpsiyon kapasitesine sahip olmaları nedeniyle bilim ve teknolojinin farklı alanlarındaki birçok uygulamada, ileri teknolojik malzemeler olarak, özellikle fotokatalitik uygulamalar için potansiyel fotoduyarlaştırıcılar olarak kullanılabilceği önerilmektedir.

KAYNAKÇA

- Achar, B. N., Bhandari, J. M. (1993). "Preparation and structural studies of metal (II)-1,3,8,10,15,17,22,24,- actanitrophthalocyanines". *Transition Met. Chem*, 18, 423-426.
- Ali H., Van Lier J. E. (1999). "Metal complexes as photo-and radiosensitizers". *Chemical Reviews*, 99 (9), 2379-2450.
- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G., Taylor, R. (1987). "Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond Lengths in organic compounds". *Journal of the Chemical society, Perkin transactions 2*, (12), 1-19.
- Andringa, A. M., Meijboom, J. R., Smits, E. C. P., Mathijssen, S. G. J., Blom, P. W. M., de Leeuw, D. M. (2011). "Gate-bias controlled charge trapping as a mechanism for NO₂ detection with field-effect transistors". *Adv. Funct. Mater.*, 21 (1), 100–107.
- Arslan, S. P. (2016). "Phthalocyanines: Structure, Synthesis, Purification and Application". *J. Life. Sci.*, 6 (2/2), 188-197.
- Bao, Z., Lovinger, A. J., Dodabalapur, A. (1997). "Highly ordered vacuum-deposited thin films of metallophthalocyanines and their applications in field-effect transistors". *Adv. Mater.*, 9, 42.
- Barret, P. A., Frye, D. A., Linstead, R. P. J. (1938). *Chem. Soc.*, 1157.
- Barrett, P. A., Dent, C. E., Linstead, R. P. (1936). *J. Chem. Soc.*, 1719.
- Barut, B., Yalçın, C. Ö., Demirbaş, Ü. (2020). "The water soluble Zn (II) and Mg (II) phthalocyanines: Synthesis, photochemical, DNA photodamage and PDT effects against A549 cells". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 405, 112946.
- Berg, K., Bommer, J. C., Moan, J. (1989). "Evaluation of sulfonated aluminum phthalocyanines for use in photochemotherapy. A study on the relative efficiencies of photoinactivation". *Photochem Photobiol.*, 49 (5), 587–594.

- Bilgin, A., Ertem, B., Gök, Y. (2003). "The synthesis and characterization of a new metal-free phthalocyanine substituted with four dilopp macrocyclic moieties", *Tetrahedron letters*, 44 (19), 3829-3833.
- Blume, J. E., Oseroff, A. R. (2007). "Aminolevulinic acid photodynamic therapy for skin cancers". *Dermatol Clin.*, 25 (1), 5–14.
- Bohrer, F. I., Sharoni, A., Colesniuc, C., Park, J., Schuller, I. K., Kummel, A. C., Trogler, W. C. (2007). "Gas Sensing Mechanism in Chemiresistive Cobalt and Metal-Free Phthalocyanine Thin Film". *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (17), 5640-5646.
- Bora, M., Schut, D., Baldo, M. A. (2007). "Combinatorial detection of volatile organic compounds using metal-phthalocyanine field effect transistors". *Anal. Chem.*, 79 (9), 3298–3303.
- Brach, P. J., Grammatica, S. J., Ossanna, O. A., Weinberg, L. J. (1970). "Improved synthesis of metal-free phthalocyanines". *Heterocycl. Chem.*, 7, 1403-1405.
- Braun, A., Tcherniac, J. (1907). "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalimid". *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40, 2709-2714
- Brewis, M., Clarkson, G. J., Humberstone, P., Makhseed, S., McKeown, N. B. (1988). "The Synthesis of some Phthalocyanines and Naphthalocyanines Derived from Sterically Hindered Phenols". *Chem, Eur. J.*, 4 (9), 1633-1640.
- Brown, S. B., Brown, E. A., Walker, I. (2004). "The present and future role of photodynamic therapy in cancer treatment". *Lancet Oncol.*, 5 (8), 497-508.
- Celli, J. P., Spring, B. Q., Rizvi, I., Evans, C. L., Samkoe, K. S., Verma, S., Pogue, B. W., Hasan, T. (2010). "Imaging and Photodynamic Therapy: Mechanisms Monitoring, and optimization". *Chem. Rev.*, 110 (5), 2795-2838.
- Chan, V. S., Marshall, J. F., Svensen, R., Phillips, D., Hart, J. R. (1987). "Photosensitising activity of phthalocyanine dyes screened against tissue culture cells". *Photochem Photobiol.*, 45 (6), 757–761.
- Cid, C. C., Jimenez-Cadena, G., Riu, J., Maroto, A., Xavier Rius, F., Batema, G. D., van Koten, G. (2009). "Selective detection of SO₂ at room temperature based on

organoplatinum functionalized single-walled carbon nanotube field effect transistors". *Sens. Actuators B. Chem.*, 141 (97), 103-220

Claessens, C. G., de la Torre, G., Torres, T. (2006). "Phthalocyanine: old dyes. New materials. Puttig color in nanotechnology". *Chemical Communications*, 20, 2000-2015.

Claessens, C. G., González-Rodríguez, D., Torres, T. (2002). "Subphthalocyanines: singular nonplanar aromatic compounds synthesis, reactivity, and physical properties". *Chemical Reviews*, 102 (3), 835-854.

Clark, R. J. H, Hester, R. E. (1993). *Advances in Spectroscopy* (22 cilt). John Wiley & Sons: New York.

Collins, G. C. S., Schiffrin, D. J. (1982). "The electrochromic properties of lutetium and other phthalocyanines". *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 139 (2), 335-369.

Cotter, M. A. (1977). "Hard spherocylinders in an anisotropic mean field: A simple model for a nematic liquid crystal". *J. Chem. Phys.*, 67, 1098.

Çakır, V., Çakır, D., Pişkin, M., Durmuş, M., Bıyıklıoğlu, Z. (2014). "Water soluble peripheral and non-peripheral tetrasubstituted zinc phthalocyanines: Synthesis, photochemistry and bovine serum albumin binding behavior". *Journal of Luminescence.*, 154, 274-284.

de Diesbach, H., von der weid, E. (1927). "Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine". *Helv. Chim. Acta.*, 10 (1), 886-888.

de Saja, J. A., Rodriguez-Mendez, M. L. (2005). "Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines". *Adv. Colloid Interface Sci.*, 116 (1), 1-11.

Dent, C. E., Linstead, R. P. J. (1934). *Chem. Soc.*, 1027.

Dhami, D., Phillips, D. (1996). "Comparison of the photophysics of an aggregating and nonaggregating aluminium phthalocyanine system incorporated into unilamellar vesicles". *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chem.*, 100 (1-3), 77-84.

- Dietrich, D., Viout, P., Lehn, J.M. (1993). "Macrocyclic Chemistry Aspect of Organic and Inorganic supramolecular Chemistry". *Acta Crystallographica section B.*, 49 (6), 926-1075.
- Ding, X., Xu, H., Zhang, L., Jiang, D., Lu, A. (1999). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 337, 48.
- Dougherty, T. J., Grindey, G. B., Fiel, R., Weishaupt, K. R., Boyle, D. G. J. (1975)." Photoradiation Therapy. II. Cure of Animal Tumors With Hematoporphyrin and Light". *Natl. Cancer Inst.*, 55 (1), 115-121.
- Dugherty, T. J., Gomer, C. J., Henderson, B. W., Jori, G., Kessel, D., Korbelik, M., Moan, J., Peng, Q. J. (1998). "Photodynamic Therapy". *National Cancer Intitue*, 90 (12), 889-905.
- Dulog, L., Gittinger, A. (1993). "Synthesis and characterization of poly [2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(dodecyloxycarbonyl)phthalocyaninatogermoxane]". *Makromol. Chem.*, 194 (2), 493-500.
- Durmuş, M., Ahsen, V. (2010). "Water- soluble cationic Gallium (III) and İndium (III) phthalocyanines for photodynamic therapy". *Journal of Inorganic Biochemistry*, 104 (3), 297-309.
- Duro, J. A., de la Torre, G., Barbera, J., Serrano, J. L., Torres, T. (1996). "Synthesis and Liquid-Crystal Behavior Of Metal-Free and Metal-Containig Phthalocyanines Substitues with Long Chain Amide Groups". *Chem. Mat.*, 8 (5), 1061-1066.
- El-Kaream, S. A. A., Elsamie, G. H. A., Alkareem, A. S. A. (2018). "Sono-photodynamic modality for cancer treatment using biodegradable bio-conjugated sonnelux nanocomposite in tumor bearing mice: activated cancer therapy using light and ultrasound". *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 503 (2), 1075–1086.
- Elkington, D., Cooling, N., Belcher, W., Dastoor, P. C., Zhou, X. (2014). "Organic thin-film transistor (OTFT)-based sensors". *Electronics*, 3 (2), 234–254.
- Elvidge, J. A., Golden, J. H. (1957). "Conjugated Macrocycles. Part XXVIII. Adducts from Diiminoizindoline and Arylene-m-diamines, and a New Type Cross-conjugated Macrocycle with Three-quarters of the Chromophore of Phthalocyanine". *J. Chem. Soc.*, 700-709.

- Erdem, M., Korkmaz, E., Kösoğlu, G., Ahmetali, E., Farajzadeh, N., Eryürek, G. ve Koçak, M. B. (2020). “Nonlinear optical behavior and optical power limiting characteristics of peripheral symmetrical and nonsymmetrical zinc phthalocyanines with nanosecond pulsed excitation”. *Polyhedron*, 195, 114975.
- Esenpınar, A. A., Durmuş, M., Bulut, M. (2013). “Tetra-3-[(2-diethylamino) Ethyl]-7-Oxo-4- Methylcoumarin-Substituted Zinc Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Aggregation Effects on Photophysical/Photochemical Properties”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 213 (2-3), 171–179.
- Farajzadeh, N., Kösoğlu, G., Erdem, M., Eryürek, G., Burkut Koçak, M. (2020). “Nonlinear optical properties of peripheral symmetrically and nonsymmetrically 4-(trifluoromethoxy) phenoxy substituted zinc phthalocyanines”. *Synthetic Metals*, 266, 116440.
- Foley, M. S., Beeby, A., Parker, A. W. (1997). “Excited triplet state photophysics of the sulphonated aluminium phthalocyanines bound to human serum albumin”. *J. Photochem Photobiol. B.*, 38 (1), 10–17.
- Hurley, T. J., Robinson, M. A., Trotz, S. I. (1967). “Complexes derived from 1,3-diiminoisoindoline-containing ligands. II. Stepwise formation of nickel phthalocyanine”. *Inorganic Chemistry*, 6 (2), 389-392.
- Ion, R. M. (2003). *Porphyrins and photodynamic therapy of cancer*. FMR, Bucharest.
- Irie, M., Fukaminato, T., Matsuda, K., Kobatake, S. (2014). “Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators”. *Chem. Rev.*, 114 (24), 12174–12277.
- Ishikawa, N., Ohno, O., Kaizu, Y., Kobayashi, H. (1992). “Localized orbital study on the electronic structure of phthalocyanine dimers”. *J. Phys. Chem.*, 96, 8832-8839.
- Jagerovic, N., Alkorta, I., Elguero, J. Fernandez Castano, C., Foces Foces, C., Lıamas Saiz, A. L. (1996). “Hexadeca,8pyrazol-1-yl) phthalocyanine: A soluble Phthalocyanine absorbing 780 nm”. *New J. Chem.*, 20 (10), 1081-1086.
- Jiang, Y., Wilson, A., Hochbaun, A., Carter, J. (2002). *Proc. SPIE*, 36, 1868-1880.
- Jiang, Y., Wilson, B., Hochbaum, A., Carter, J. (2002). *Proc. SPIE*, 4677, 247–254.

- Jin, Z., Nolan, K., McArthur, C. R., Lever, A. B. P., Leznoff, C. C. (1994). "Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical studies of metal-free 2,9,16, tetraferrocenylphthalocyanine". *Journal of Organometallic Chemistry*, 468 (1), 205-215.
- Kadish, K., Smith, K.M., Guillard, R. (2000). *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Properties and Materials*. Vol. 17. Academic Press: U.S.A
- Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R. (2003). *The Porphyrin Handbook: Applications of Phthalocyanines* Vol 19. Academic Press: USA.
- Kalz, W., Homborg, H., Küppers, H., Kennedy, B. J., Murray, M. S. (1986). "Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by Moessbauer, Magnetic susceptibility, and ESR measurements". *Inorg Chem.*, 25 (15), 2539.
- Kaplan M. L., Lovinger A. J., Reents Jr W. D., Schmidt, P. H. (1984). "The preparation, spectral properties, and X-ray structural features of 2, 3- naphthalocyanines". *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 112 (3-4), 345- 358.
- Kaya, E. N., Köksoy, B., Yes, S., Durmus, M. (2020)." Purple silicon (IV) phthalocyanine axially substituted with BODIPY groups". *Dyes and Pigm.*, 172, 107867.
- Kempa, A., Dobrowolski, J. Can. (1988). "Palladium phthalocyanine and its polymorphic forms". *J. Chem.*, 66 (10), 2553.
- Kessel, D. (2004). "Photodynamic therapy: from the beginning". *Photodiagn. Photodyn. Ther.*, 1, 3-4.
- Khan, H. U., Roberts, M. E, Knoll, W., Bao, Z. N. (2011). "Pentacene based organic thin film transistors as the transducer for biochemical sensing in aqueous media". *Chem. Mater.*, 23 (7), 1946–1953.
- Kobayashi, N. (1999). "Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subazaporphyrins, Subphthalocyanines, Subnaphthalocyanines and Related Compounds". *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 03 (06), 453–467.
- Kobayashi, N., (1999). "Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subazaporphyrins, Subphthalocyanines, Subnaphthalocyanines and Related Compounds". *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3 (6-7), 453–467.

- Kobayashi, N., Higashi, R., Tomura, T. (1997). "Phthalocyanines Containing Silicons, in Their Periheral Substituent Groups". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70 (11), 2693-2698.
- Kolarova, H., Tomankova, K., Bajgar, R., Kolar, P., Kubinek, R. (2009). "Photodynamic and sonodynamic treatment by phthalocyanine on cancer cell lines". *Ultr. Med Biol.* 35 (8), 1397-1404.
- Kong, H., Jung, B. J., Sinha, J., Katz, H. E. (2012). "Electrical "turn-on" response of poly (3,3"- didodecylquaterthiophene) and electron donor blend transistors to 2,4,6-trinitrotoluene". *Chem Mater.*, 24 (14), 2621–2623.
- Köken, E. C. (2014). Investigation of Sonodynamic Effects of Chloraluminium Phthalocyanine and Docetaxel on Ehrlich Acid Tumor Cells PhD thesis, Adnan Menderes University: Turkey.
- Kubler, A. C. (2005). "Photodynamic therapy". *Med. Laser Appl.*, 20 (1), 37-45.
- Ledoux, I., Zyss, J. (1994). "Nonlinear Optics in Multipolar Media: Theory And Experiments". *Chem. Rev.*, 94, 77-105.
- Lee, S. C., Hwang, B. W., Lee, S. J., Choi, H. Y., Kim, S. Y., Jung, S. Y., Ragupathy, D., Lee, D. D., Kim, J. C. (2011). "A novel tin oxide-based recoverable thick film SO₂ gas sensor promoted with magnesium and vanadium oxides". *Sens. Actuators B.*, 160 (1), 1328–1334.
- Legge, K. D. (2004). "Water Soluble Phthalocyanines For Photodyanamic Therapy", PhD. Thesis, Lennard-Jones Laboratories School of Chemistry & Physics Keele University.
- Lelievre, D., Petit, M. A., Simon, J. (1989)." Description of a nematic liquid crystal based on the phthalocyanine subunit". *Liquid Crystals*, 4 (6), 707–710.
- Leznoff, C. C., Drew, D. M. Can. (1996)." The use of bisphthalonitriles in the synthesis of side-strapped 1,11,15,25-tetrasubstituted phthalocyanimnes". *Canadian Journal of Chemistry*, 74 (4), 307-318.
- Leznoff, C. C., Hall, T. W. (1982)." The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support". *Tetrahedron Letters*, 23 (30), 3023–3026.

- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P. (1989). Phthalocyanines Properties and application. VCH publishers. Nem York.
- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P. (1996). Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH publishers. New York.
- Leznoff, C. C., Marcuccio, S. M., Greenberg, S., Lever, A. B. P., Tomer, K. B. (1985).” Metallophthalocyanine dimers incorporating five-atom covalent bridges Canadian Journal of chemistry, 63 (3), 623-631.
- Li, D. A., Ratner, M. A., Marks, T. J. (1988).” Molecular and Macromolecular Nonlinear Optical Materials. Probing Architecture / Electronic Structure/ Frequency Doubling Relations via an SCF-LCAO MECI π Electron Formalism”. J. Am. Chem. Soc., 110, 1707-1715.
- Li, H., Guarr, T. F. (1991).” Reversible electrochromism in polymeric metal phthalocyanine thin films”. Journal of Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 297 (1), 169–183.
- Li, Q., Liu, Q., Wang, P., Feng, X., Wang, H., Wang, X. (2014).” The effects of Ce6-mediated sono-photodynamic therapy on cell migration, apoptosis and autophagy in mouse mammary 4T1 cell line”. Ultrasonics, 54 (4), 981–989, doi:10.1016/j.ultras.2013.11.009.
- Liu, Y., Wang, P., Liu, Q., Wang, X. (2016).” Sinoporphyrin sodium triggered sonophotodynamic effects on breast cancer both in vitro and in vivo”. Ultr. Sonochem., 31, 437–448, doi: 10.1016/j.ultrasonch.2016.01.038.
- Liua, Z., Li, J., Chen, W., Liu, L., Yu, F. (2020).” Light and sound to trigger the Pandora’s against breast cancer: a combination strategy of sonodynamic, photodynamic and phpttherma therapies”. Biomaterials 232, 119685, doi: 10.1016/j.biomaterials.209.119685.
- Lochlin, J., Shinbo, K., Onishi, K., Kaneko, F., Bao, Z., Advincula, R. C. (2003).” Ambipolar organic Thin Film Transistor-like Behavior of Cationic and Anionic Phthalocyanines Fabricated Using Layer-by-Layer Deposition from Aqueous Solution”. Chem. Mater. 15 (7), 1404-1412.

- Lokesh, K. S., Adriaens, A. (2013).” Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes”. *Dyes and Pigm.*, 96, 269-277.
- Macdonald, I. J., Dougherty, T.J. (2001). “Basic principle of photodynamic therapy”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 5, 105-129.
- Madru, R., Guillaud, G., Al Sadoun, M., Maitrot, M., Andre´, J.- J., Simon, J., Even, R. (1988).” A well-behaved field effect transistor based on an intrinsic molecular semiconductor”. *Chem. Phys. Lett.*, 145 (4), 343-346.
- Mapare, S. V., Yu, P. L., Sarkar, A., Mukhopadhyay, S. C. (2013).” A review of sensor technology for in-field phosphate monitoring”. *I. Conf. Sens. Technol.* 411–418.
- Marcus, S. L., McIntyre, W. R. (2002).” Photodynamic therapy systems and applications”. *Expert Opin Emerg Drugs*, 7 (2), 321–327.
- Matharu, A. S., Jeeva, S., Ramanujam, P. S. (2007).” Liquid crystals for holographic optical data storage”. *Chem. Soc. Rev.*, 36 (12), 1868–1880.
- McKeown, N. B. (1988). *Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function.* Cambridge University Press. Cambridge.
- McKeown, N. B. (1998). *Phthalocyanines Materials: Synthesis, Structure and Function,* Cambridge Un. Pres. Cambridge.
- McKeown, N. B., Chambrier, I., Cook, M. J. (1990).” Synthesis and Characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl-and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25 bis(carboxypropyl)phthalocyanines”. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, 1169-1177.
- Metz, J., Schneider, O., Hanack, M. (1984).” Synthesis and Properties of sSubstitued (Phthalocyaninato) iron and (Phthalocyaninato) cobalt Compounds and Their Pyridine adducts”. *Inorg. Chem.*, 23 (8), 1065-1071.
- MısıR, M. N., Gök, Y., Kantekin, H. (2007).” Synthesis and Characterization of Metal-free and Metallophthalocyanines Containing N₂S₂-type Macrocyclic Moieties Linked Ferrocenyl Groups”. *J. Organomet. Chem.*, 692 (7), 1451-1456.
- Mikhaleiko, S. A., Derkache, V. M., Luk’yanets, E. A. (1981).” Phthalocyanines and related-compounds. 19. Tetraamino- substituted and octaamino-substituted Phthalocyanines”. *Zh. Obshch. Khim.* 51 (7), 1650-1657.

- Mikhaleiko, S. A., Korobkova, E. V., Luk'yanets, E. A. (1970). Zh. Obshch. Khim., 40, 400, J. Gen. Chem. USSR, 40, 367.
- Minami, N., Sasaki, K., Tsuda, K. (1983). "Improvement of the performance of particulate phthalocyanine photovoltaic cells by the use of polar polymer binders". Journal of applied physics, 54 (11), 6764-6766.
- Mortimer, R. J. (1997). "Electrochromic materials". Chem. Soc. Rev., 26, 147-156.
- Mortimer, R. J. (1999). "Organic electrochromic materials". Electrochim. Acta, 44 (18), 2971-2981.
- Motloun, B. M., Babu, B., Prinsloo, E., Nyokong, T. (2019). "The photophysical and photodynamic therapy activity of In and Zn phthalocyanines when incorporated into individual or mixed Pluronic micelles". Polyhedron, 174, 114157.
- Muranaka, A., Yonehara, M., Uchiyama, M. (2010). "Azulenocyanine: A New Family of Phthalocyanines with Intense Near-IR Absorption". J. Am. Chem. Soc., 132 (23), 7844-7845.
- Nalwa, H. S., Shirk, J. S. (1996). in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), Phthalocyanines: Properties and Applications, vol. 4, VCH, New York, p. 79ff.
- Negrimovskii, V. M., Derkache, V. M., Kaliya, O. L., Luk'yanets, E. A. (1991). "Phthalocyanines and Related Compounds. Part 32. Synthesis and Some Properties of Tetra-(II),(IV) and Octanitro-Substituted Phthalocyanines (IV). Zh. Obshch. Khim., 61, 460.
- Nemykin, V. N., Dudkin, S. V., Dumoulin, F., Hirel, C., Gürek, A. G., Ahsen, V. (2014). Synthetic approaches to asymmetric phthalocyanines and their analogues, ARKIVOC, 142-204.
- Nicholson, M. M., Pizzarello, F. A. (1979). "Charge Transport in Oxidation Product of Lutetium DiPhthalocyanine". J. Electrochem. Soc., 126 (9), 1490-1495.
- Nicholson, M. M., Pizzarello, F. A. (1981). "Cathodic Electrochromism of Lutetium Diphthalocyanine Films". J. Electrochem. Soc., 128 (8), 1740-1743.

- Nohr, R. S., Kuznesof, P. M., Wynne, K. J., Kenney, M. E., Siebermann, P. G. (1981).” Highly Conducting Linear Stacked Polymer: Iodine-Doped Fluoraluminum and Fluorogallium Phthalocyanines”. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4371-4377.
- Oprea, A., Weimar, U., Simon, E., Fleischer, M., Frerichs, H. P., Wilbertz, C.H., Lehmann, M. (2006). “Copper phthalocyanine suspended gate field effect transistors for NO-detection”. *Sens. Actuators B: Chemical*, 118 (1), 249–254.
- Pawlokski, G., Hanack, M. (1980).” A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines”. *Synthesis*, 4, 287-289.
- Pedersen, C. J. (1967). “New Macrocyclic Polyethers”. *J. Am. Chem.*, 89, 2495-2500.
- Philips, D. (1997). *Prog. React. Kinetics* 22, 175.
- Pişkin M., Canpolat E., Öztürk Ö. F. (2019).” The new zinc phthalocyanine having high singlet oxygen quantum yield substituted with new benzenesulfonamide derivative groups containing schiff base”. *Journal of Molecular Structure*, 1201, 1-21.
- Ponn, K.-W., Yan, Y., Li, X. Y., Ng, D. K. P. (1999).” Synthesis and Electrochemistry of Ferrocenylphthalocyanines”. *Organometallics*, 18 (17), 3528-3533.
- Pushkarev, V. E., Tomilova, L. G., Nemykin, V. N. (2016) "Historic overview and new developments in synthetic methods for preparation of the rare-earth tetrapyrrolic complexes", *Coordination Chemistry Reviews*, 319 110-179.
- Rauh, R. D. (1999).” Electrochromic windoms: an overview”. *Electrochim. Acta*, 44 (18), 3165–3176.
- Royer. J. E., Kappe, E. D., Zhang, C. Y., Martin, D. T., Troglern, W. C., Kummel, A. C. (2012).” Organic thin-film transistors for selective hydrogen peroxide and organic peroxide vapor detection”. *J. Phys. Chem. C*. 116 (46), 24566–24572.
- Saabani, A. (1998). *Journal Chemistry. Res. (S)* 672.
- Schütze, A., Pieper, N., Zacheja, J. (1995).” Quantitative ozone measurement using a phthalocyanine thin film sensor and dynamic signal evaluation”. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 23 (2), 215–217.

- Shaymurat, T., Tang, Q., Tong, Y., Dong, L., Liu, Y. (2013).” Gas dielectric transistor of CuPc single crystalline nanowire for SO₂ detection down to sub-ppm levels at room temperature”. *Adv. Mater.*, 25 (16), 2269–2273.
- Shirk, J. S., Lindle, J. R., Bartoli, F. J., Hoffman, C. A., Kafafi, Z. H., Snow, A. W. (1989).” Off-resonant third-order optical nonlinearities of metal-substituted phthalocyanines”. *Appl. Phys. Lett.*, 55, 1287.
- Silver, J., Lukes, P., Hey, O. K., O’ Connor, J. M. (1989).” The Electrochromic behaviour of zirconium diphthalocyanine and molybdenum phthalocyanine oxide”. *Polyhedron*, 8 (13), 1631-1635.
- Snow, A. W., Barger, W. R. (1989).” Molecular Packing and Iodine Doping of Oxovanadium-and Copper-Substituted Tetrakis(cumylphenoxy)phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films Studied by ESR”. *Langmuir*, 5, 973-978.
- Snow, A. W., Barger, W. R., Leznoff, C. C., Lever, A. B. P. (1989). *Phthalocyanines: properties and applications*, vol 1. Wiley, p 341.
- Soares, A. R. M. (2011). “Phthalocyanine-based system: synthesis, properties and applications”. Universidade de Aveiro, Universidade de Aveiro Departamento de Quimica, Portugal.
- Sommerauer, M., Rager, C., Hanack, M. (1996).” Separation of 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases.” *J. Arn. Chem. Soc.*, 118 (42), 10085-10093.
- Spikes, J. D., (1985).” The Historical Development of Ideas on Applications of Photosensitized Reactions in the Health Sciences”. *Primary Photo-Processes in Biology and Medicine*, 209-227.
- Tau, P., Nyokong, T., (2006).” Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium (IV) Complexes Tetrasubstituted at The Alpha and Beta Positions with Arylthio Groups”. *Dalton Trans.*, 37, 4482-4490.
- Tehrani, P., Engquist, I., Robinson, N. D., Nilsson, D., Robertsson, M., Berggren, M. (2010).” Printable organic electrochemical circuit to record time-temperature history”. *Electrochim. Acta*, 55 (23), 7061–7066.

- Tehrani, P., Hennerdal, L.O., Dyer, A. L., Reynolds, J. R., Berggren, M. (2009).” Improving the contrast of Il-printed electrochromic polymer on paper displays”. *J. Mater. Chem.*, 19 (13), 1799-1802.
- Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., McArthur, C. R., Leznoff, C. C. (1996).” Synthesis of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octaalkynylphthalocyanines and The Effects of Concentration and Temperature on Their 1H-NMR Spectra”. *J. Org. Chem.*, 61 (9), 3034-3040.
- Thomson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman, B. M., Ibers, J. (1993).” Synthesis of high-purity phthalocyanines(pc): high intrinsic conductivities in the molecular conductors H₂(pc)I and Ni (pc)I”. *A. Inorg. Chem.*, 32 (16), 3546-3553.
- Tomada, H., Saito, S., Shiraishi, S. (1983).” Synthesis of Metallophthalocyanines from Phthalonitrile with Strong Organic-Bases”. *Chem. Lett.*, 12 (3), 313-316.
- Tomato, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S. (1980).” Synthesis of Phthalocyanines from Phthalonitrile with Organic Strong Bases”. *Chem. Lett.*, 9 (10), 1277-1280.
- Tomilova, L. G., Chernykh, E. V., Loffe, T. T., Luk’yanets, E. A. (1983). *Zh. Obshch. Khim.*, 53, 2594, *J. Gen. Chem. USSR*, 53, 2339.
- Torres, T. (2006).” From subphthalocyanines to subporphyrins”. *Ang. Chem. Int. Edit.*, 45 (18), 2834-2837.
- Trogler, W. C. (2012).” Chemical sensing with semiconducting metal phthalocyanines, molecular electronic structures of transition metal complexes”. *Book Ser. Struc. Bond* 142, 91–117.
- Ulmann’s Encyclopedia. (1992). Vol. A 20 Phthalocyanine, 213.
- Vogler A., Wright R. E., Kunkely H. (1980). "Photochemical Reductive cis- Elimination in cis-Diazidobis (triphenylphosphane) platinum (II) Evidence of the Formation of Bis (triphenylphosphane) platinum (0) and Hexaazabenzene". *Angewandte Chemie International Edition in English*, 19 (9), 717-718.
- Wang, H., Kaiser, T. E., Uemura, S., Würthner, F. (2008).” Perylene bisimide J-aggregates with absorption maxima in the NIR”. *Chem. Commun.*, 10, 1181-1183.

Weber, J. H., Busch, D. H. (1965). *Inorg. Chem.*, 4, 469.

Wöhrle, D. (1993). "A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines". *Synthesis*, 194196.

Yalazan, H. (2020). "Novel peripheral tetra-substituted phthalocyanines containing methoxylated chalcone group: Synthesis, Spectral, Electrochemical and spectroelectrochemical properties". *Journal of Organometallic Chemistry*, 912, 121-181.

Yun, S. H., Kwok, S. (2017). "Light in diagnosis, therapy and surgery". *Nat. Biomed. Eng.*, 1 (1), 12-28. doi:10.1038/s41551-016-0008.

Zheng, B. D., Li, S.-L., Huang, Z.-L., Zhang, L., Liu, H., Zheng, B. -Y., Ke, M. -R., Huang, M. -R. (2010). "A non-aggregated zinc (II) phthalocyanine with hexadeca cations for antitumor and antibacterial photodynamic therapies". *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 213, 112086.

Zuluaga, M. F., Lange, N. (2008). "Combination of Photodynamic Therapy with Anti-Cancer Agents". *Curr. Med. Chem.* 15 (17), 1655-1673.

EKLER

EK 1

BİLDİRİ ÖZETİ

III. International Turkk World Congress on Science and Engineering
14-15 June 2021, Niğde - Turkey

Yeni Suda Çözünür İndiyum(III) Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu

Serkan Saruhan¹, Ömer Faruk Öztürk¹, Mehmet Piçkin²

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Çanakkale, Türkiye.

²Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme, Çanakkale, Türkiye.

mehmetpickin@ommu.edu.tr saruhancerkan01@gmail.com

Özet: Ftalosiyaninler rastlantı eseri bulunan mavi ve yeşil renge sahip makrosiklik yapılar olup dört iminoisindolinin siklotetramerizasyonu sonucu bir araya gelerek oluşturdukları 18 π elektron düzenine sahip yapılardır. Bu yapılar 8 azot ve 8 karbon atomundan oluştuğu gibi orta kısmı boş olup, aromatik kısımlarında sübtitüent bağlanabilecek non-periferel ve periferel kısımlardan oluşur. Orta alandaki boş kısımda bulunan iki hidrojen atomu birçok metalle yer değiştirebildiği gibi aromatik kısımlara bağlanan farklı sübtitüentlerle farklı çözücüler ve farklı özellik gösteren yapılar elde edilebilir. Özellikle bu bölgelere bağlanan -COOH, SO₃H ve kuaternize olmuş amonyum gruplarıyla suda çözünmeleri sağlanabilmektedir. Ftalosiyaninler kimyasal sensörlerde, lazer yazıcılarda, gaz sensörlerinde, optik veri toplama alanlarında, güneş pillerinde gibi birçok alanda kullanım alanına sahiptir. Bu yapıların özellikle IR ve UV-visible bölgede ışığı soğurması ve görünür bölgede 680-700 nm dalga boyunda ışımaya yapması özellikle ışığa duyarlı fototerapi yöntemlerinde kullanılmasına olanak sağlamıştır. Fotodinamik terapide fotokemoterapinin alt dalı olup ışık ve ışığa duyarlı bir madde (fotoduyarlaştırıcı) kullanılırken aynı zamanda oksijen de ihtiyaç vardır. Fotoduyarlaştırıcı, bu tedavide ışık ile uyarılmasıyla singlet oksijen ve radikal türler üreten etken madde olarak görev yaparken, hasta kişiye enjekte edilerek hasta dokuları bertaraf etmeyi amaçlar. İnsan metabolizması düşünüldüğünde ilaç olarak kullanılan bütün etken maddelerin suda çözünmeleri ve etkinliğinin artırılması gerekir. Buna bağlı olarak etken maddelerin tedavi amaçlı kullanılması ve diğer çözücü etkilerinin en aza indirilmesi amaçlı suda çözünen uzun dalga boyunda absorpsiyon yapabilen periferel konumlu sodyum 6- (A¹-oksidanil) naftalin-2-sülfonat sübtitüentli merkezinde ağır metal iyonu olarak In(III) metalli ftalosiyanın kompleksi sentezlenmiş olup oluşan kompleksin yapısı FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR, elemental analiz gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve spektroskopik özellikleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, Sodyum 6-oksido-naftalin-2-sülfonat, Suda çözünür, İndiyum(III)



Эл аралық Түрк Дүйнәсүнүн Илим жана Инженердик Конгресси
International Turkic World Congress on Science and Engineering

III. INTERNATIONAL TURKIC WORLD CONGRESS on SCIENCE and ENGINEERING

June 14-15, 2021 | Niğde Ömer Halisdemir University, Niğde/ TURKEY

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

for the paper entitled:

Yeni Suda Çözünür İndiyum(III) Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu

authored by:

Serkan Saruhan, Ömer Faruk Öztürk, Erdal Canpolat, Mehmet Pişkin

has been presented at the 3rd International Turkic World Congress on Science and Engineering (TURK-COSE 2021) held online on June 14-15, 2021.

Prof. Dr. Gulnara MERZADİNOVA (ENU), Prof. Dr. Murat BARUT (NOHU), and Prof. Dr. Nahit AKTAŞ (KTMU)

Co-Chairs for TURK-COSE 2021



www.ohu.edu.tr/turk-cose-tr www.ohu.edu.tr/turk-cose-kz www.ohu.edu.tr/turk-cose-kr www.ohu.edu.tr/turk-cose-en

TURK-COSE 2021

III. INTERNATIONAL TURKIC WORLD
CONGRESS on SCIENCE and ENGINEERING

