T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI SÜBSTİTÜENTLERLE ÇİNKO FTALOSİYANİNLERİN HAZIRLANMASI

EMRE YUSUF GÖL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. MEVLÜDE CANLICA

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI SÜBSTİTÜENTLERLE ÇİNKO FTALOSİYANİNLERİN HAZIRLANMASI

Emre Yusuf GÖL tarafından hazırlanan tez çalışması 11.02.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Mevlüde CANLICA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri
Doç. Dr. Mevlüde CANLICA
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. İbrahim ERDEN
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU
Marmara Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2012-01-02-KAP12 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Bu çalışmamın başlangıcından itibaren bana her türlü desteği sağlayan ve çalışmalarımda değerli önerileriyle yol gösteren saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Mevlüde CANLICA'ya;

Çalışmalarım sırasında bana gerekli izin ve imkanları sağlayan başta İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet E. EROĞLU olmak üzere bütün Kimya Bölümü'ne;

Çalışmalar sırasında en az benim kadar emek harcayan, her koşulda yardımıma koşan arkadaşlarım Ahmet ÇETİNKAYA, Tayfun ACAR ve Olcay OKUYUCU'ya;

Bütün eğitim hayatım boyunca bana her zaman destek olan aileme çok teşekkür ederim.

Şubat, 2015

Emre Yusuf GÖL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÖZET xii

ABSTRACT xiii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 2

BÖLÜM 2

FTALOSİYANİNLER 3

2.1 Ftalosiyaninlerin Keşfi ve Tarihsel Gelişimi 3
2.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı 4
2.3 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması 6
2.4 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 8
2.5 Ftalosiyaninlerin Karakterizasyonu 12
2.5.1 Ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR Spektrumları 13
2.5.2 Ftalosiyaninlerin FT-IR Spektrumları 13
2.5.3 Ftalosiyaninlerin UV-Vis Spektrumları 14
2.6 Farklı Tipteki Ftalosiyaninler 16
2.6.1 Polimer Ftalosiyaninler 16
2.6.2 Subftalosiyaninler 17
2.6.3 Naftaftalosiyaninler 18
2.6.4 Süper Ftalosiyaninler 19
2.6.5 Çözünür Ftalosiyaninler 20
2.6.6 Sandviç Ftalosiyanin (MPc_2) 21

2.7 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri 21
2.7.1 Tetra ve Okta Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi 23
2.8 Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri 24
2.9 Ftalosiyaninlerin Manyetik Özellikleri 26
2.10 Ftalosiyaninlerin Floresans Özellikleri 26
2.11 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları 27
2.11.1 Boyar Madde ve Pigment 27
2.11.2 Reaksiyon Katalizleme 27
2.11.3 Elektrokromik Görüntüleme 28
2.11.4 Optik Veri Depolama 29
2.11.5 Organik Alan Etkili Transistörler 29
2.11.6 Kimyasal Sensör Yapımı 30
2.11.7 Moleküler Güneş Pilleri 30
2.11.8 Nonlineer Optik Cihazlar 30
2.11.9 Fotodinamik Terapi 31
2.11.9.2 PDT'nin Fotokimyası 32
2.11.9.3 Fotoalgılayıcılar 33

BÖLÜM 3

BALL-TYPE FTALOSİYANİNLER ve ÖZELLİKLERİ 36

3.1 Giriş 36
3.2 Ball-Type Ftalosiyaninlerin Sentezi 37
3.3 Ball-Type Ftalosiyaninlerin Özellikleri 38
3.3.1 Elektriksel Özellikleri 38
3.3.2 Elektrokimyasal Özellikleri 39
3.3.3 Gaz Sensör Uygulamaları 39
3.3.4 Nonlineer Optik Uygulamaları 40
3.3.5 PDT Uygulamaları 41

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 42

4.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar 42
4.1.1 Kimyasallar 42
4.1.2 Cihazlar 42
4.2 Deneysel Yöntemler 42
4.2.1 4,4'-(1,2-fenilenbis(oksi))diftalonitril Sentezi (4) 43
4.2.2 4,4'-(1,3-fenilenbis(oksi))diftalonitril Sentezi (5) 43
4.2.3 4,4'-(1,2-fenilenbis(oksi))diftalonitrilden Ball-Type Çinko (II) Ftalosiyanin Sentezi (6) 44
4.2.4 4,4'-(1,3-fenilenbis(oksi))diftalonitrilden Ball-Type Çinko (II) Ftalosiyanin Sentezi (7) 45

BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve TARTIŞMA 47

KAYNAKLAR 63

ÖZGEÇMİŞ 73

SİMGE LİSTESİ

Å	Anstrong
Δ	Değişim
Δλ	Stokes kayması
nm	Nanometre
λmax	Maksimum dalga boyu
e	Elektron
α	Alfa
β	Beta
ω	Omega
°C	Santigrat derece
S	Siemens
cm	Santimetre
mg	Miligram
π	Pi
h	Planck sabiti
v	Frekans
ε	Molar absorptivite katsayısı
Φ_F	Floresans kuantum verimi
R	İndirgenme
O	Yükseltgenme

KISALTMA LİSTESİ

ac	Asetat
DBU	1,8-diazabisikloundek-7-en
DCB	Diklorobenzen
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DPA	1,8-bis(2,8,13,17-tetraetil-3,7,12,18-tetrametilporfirin-5-il) antrasen
DPB	1,8-bis(2,8,13,17-tetraetil-3,7,12,18-tetrametilporfirin-5-il) bifenilin
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
H_2Pc	Metalsiz Ftalosiyanin
HOMO	Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
LC-MS	Sıvı Kromatografisi Kütle Spektroskopisi
LUMO	Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
MPc	Metalli Ftalosiyanin
MPc_2	Sandviç Ftalosiyanin
MALDI	Matriks Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyon
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
np	nonperiferal
NPc	Naftalosiyanin
p	periferal
Pc	Ftalosiyanin
PDI	Perilendiimid
PDT	Fotodinamik Terapi
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	Ulraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ZnPc	Çinko Ftalosiyanin

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Ftalosiyanin molekülünün oluşum mekanizması 4
Şekil 2. 2 a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Metalsiz (H_2Pc) ftalosiyanin 5
Şekil 2. 3 Metalli (MPc) ve metalsiz (H_2Pc) ftalosiyaninler 6
Şekil 2. 4 Ftalosiyanin molekülünün numaralandırılması 7
Şekil 2. 5 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması 8
Şekil 2. 6 Ftalosiyaninlerde gözlenebilen koordinasyon geometrileri 10
Şekil 2. 7 Süperftalosiyanin yapısı 11
Şekil 2. 8 Lantanit sandviç tipi ftalosiyaninin yapısı 11
Şekil 2. 9 MPc'lerin enerji diyagramı 14
Şekil 2. 10 Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV-VIS absorpsiyon pikleri 15
Şekil 2. 11 Polimer Ftalosiyanin 16
Şekil 2. 12 Subftalosiyanin 17
Şekil 2. 13 Naftaftalosiyanin 18
Şekil 2. 14 Süperftalosiyanin 19
Şekil 2. 15 1,4-Sübstitüe ftalosiyanin; 2,3- Sübstitüe ftalosiyanin 20
Şekil 2. 16 Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı 21
Şekil 2. 17 Sübstitüe ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri ve ftalosiyanin öncü bileşikleri 22
Şekil 2. 18 Tetra sübstitüe ftalosiyaninin yapısal izomerleri 24
Şekil 2. 19 Bakır Ftalosiyanin Pigmentleri 27
Şekil 2. 20 Fotodinamik terapide ilaç uygulaması 32
Şekil 2. 21 Jablonski diagramı 33
Şekil 3. 1 1,2-bis(3,4-disiyanofenoksimetil)-benzenin sentezi 37
Şekil 3. 2 Reaktifler ve koşullar: DBU, izoamil alkol, $Zn(OAc)_2.2H_2O$, o-DCB, 14 sa, 180 ^oC 37
Şekil 4. 1 4,4'-(1,2-fenilenbis(oksi))diftalonitril 43
Şekil 4. 2 4,4'-(1,3-fenilenbis(oksi))diftalonitril 44
Şekil 4. 3 4,4'-(1,2-fenilenbis(oksi))diftalonitrilden Ball-Type Çinko (II) Ftalosiyanin 45
Şekil 4. 4 4,4'-(1,3-fenilenbis(oksi))diftalonitrilden Ball-Type Çinko (II) Ftalosiyanin 46
Şekil 5. 1 Ball-Type Zn(II)Pc'lerin Sentezi 48
Şekil 5. 2 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu 48
Şekil 5. 3 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu 49

Şekil 5. 4 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu 49
Şekil 5. 5 4 bileşiğinin FT-IR Spektrumu 50
Şekil 5. 6 5 bileşiğinin FT-IR Spektrumu 50
Şekil 5. 7 2 bileşiğnin ^{1}H-NMR spektrumu 51
Şekil 5. 8 3 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 52
Şekil 5. 9 4 bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu 53
Şekil 5. 10 5 bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu 54
Şekil 5. 11 4 bileşiğinin kütle spektrumu 55
Şekil 5. 12 5 bileşiğinin kütle spektrumu 55
Şekil 5. 13 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu 56
Şekil 5. 14 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu 56
Şekil 5. 15 6 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 57
Şekil 5. 16 7 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 58
Şekil 5. 17 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 59
Şekil 5. 19 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 59
Şekil 5. 18 6 bileşiğinin emisyon spektrumu 60
Şekil 5. 20 6 bileşiğinin uyarılma spektrumu 60
Şekil 5. 21 7 bileşiğinin emisyon spektrumu 61
Şekil 5. 22 7 bileşiğinin uyarılma spektrumu 61

ÖZET

FARKLI SÜBSTİTÜENTLERLE ÇİNKO FTALOSİYANİNLERİN HAZIRLANMASI

Emre Yusuf GÖL

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mevlüde CANLICA

Ftalosiyaninler doğada bulunan porfirin halka yapısının analoğu olan, sentetik makrohalkalı organik bir moleküldür. Ftalosiyaninler genellikle ftalonitril ve bunların çeşitli türevlerinden (örneğin; ftalimid, ftalik asit vb.) veya bunların sübstitüsyon ürünlerinden metalsiz olarak ve metal tuzları ile de genellikle yüksek sıcaklıklarda sentezlenmektedir. Merkezde bulunan metal iyonu ve periferal sübstitüentler değiştirilerek yeni ftalosiyaninler elde edilebilmektedir.

Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin boyarmadde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyarmadde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır. İlk olarak 2002'de Tolbin ve grubu tarafından sentezlenen ball-type ftalosiyaninler ilginç elektriksel ve elektrokimyasal özellikler göstermektedir.

Bu çalışmada rezorsinol, katekol ve 4-nitroftalonitrilden yola çıkılarak yeni ftalonitril türevleri sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen yeni ftalonitril türevleri çinko (II) asetat tuzu ile reaksiyona sokularak ball-type ftalosiyaninler elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni moleküllerin yapıları UV-Vis, FT-IR ve ^{1}H NMR spektrumları ile karekterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, çinko(II)ftalosiyanin, ball-type, katekol, rezorsinol

ABSTRACT

PREPARATION OF ZINC PHTHALOCYANINES WITH DIFFERENT SUBSTITUENTS

Emre Yusuf GÖL

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Mevlüde CANLICA

Phthalocyanines are synthetic macrocyclic compounds which are anologues of natural porphyrin macrocyclic structure. Phthalocyananines are usually synthesized starting from the appropriate phthalonitriles and their derivatives (for exm. phthalimide, phthalic acid, etc.) or their substitution yield as metal free phthalo-ciyanine and metallophthalocyanines which obtained especially in high temperatures with the presence of a suitable anhydrous metal salt.

Phthalocyanines that are completely synthetic materials are used in energy transfer, electrophotography, optic data collection, gas sensor, liquid crystal, lazer technology, one-dimensional metals as well as dyes and pigments. Ball-type phthalocyanines which were firstly synthesized by Tolbin in 2002, shows interesting electrical and electrochemical properties.

In this study novel phthalonitrile derivatives were synthesized by using resorcinol, catechol and 4-nitrophthalonitrile. With the reaction of these phthalonitriles and zinc (II) acetate we synthesized novel ball-type phthalocyanines.Moleculer structures of new products have been characterized by FT-IR, UV-Vis, ^{1}H NMR Spectroscopy methods.

Keywords: Phthalocyanine, zinc(II)phthalocyanine, catechol, resorcinol

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

En az dokuz üye ve en az üç heteroatom içeren bileşiklere makrohalkalı bileşikler denir. Makrohalka taşıyan koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyanin kompleksleri, 20. yüzyılın başında bir rastlantı sonucu bulunmuştur. 'Phthalocyanine' sözcüğü 'naphtha (kayayağı)' ve 'cyanine (koyumavi)' sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır.

Periferal sübstitüent içermeyen ftalosiyaninler organik çözücülerde genellikle çözünmezler. Bu nedenle ftalosiyanin kimyasındaki en önemli hedeflerden birisi çözünür ürünler elde etmektir. Ftalosiyaninlerin uzun alkil, alkoksi veya alkiltiyo zincirleri [1] ile sübstitüe hale gelmesi sonucu oluşan ftalosiyanin ürünleri apolar çözücülerde çözünür hale gelir. Eğer eklenen sübstitüent karboksil veya kuaterner amin grupları ise o zaman elde edilen ürünün geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerdeki çözünürlüğü artar [2-5]. Sübstitüe ftalosiyaninlerde sübstitüentin büyüklüğü ve doğası çözünürlüğü belirleyen tek faktör değildir. Ayrıca molekülün sübstitüent eklenmesi sonucu simetrisinde gerçekleşen değişimde çözünürlüğü etkileyen bir faktördür.

Genellikle tetrasübstitüe ftalosiyaninler dört yapısal izomerinden dolayı oktasübstitüentli ftalosiyaninlerden daha kararlıdır [6-8].

Ftalosiyaninler makrohalkaları arasındaki kısa mesafe sayesinde düzlemsel halkaların arasında π-elektronu kümelenmesinin yüksek olduğu konjuge sistemlerdir. Bu makrohalkaların arasına sübstitüent eklenmesiyle birlikte ftalosiyanin kümeleri arasındaki mesafe artacağından dolayı makrohalkaların çözünürlüğü artarken, diğer taraftan değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlamaktadır [9–11]. Ftalosiyaninlerin ısıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı dayanıklılığı araştırmacıları bu konuda çalışmaya itmiştir. Ftalosiyaninlerin ve metal komplekslerinin (MPc) uygulama alanlarından başlıca birkaçı kanserin fotodinamik terapisi [12,13], organik boya esaslı nano kristal yapılı ince film güneş pilleri [14,15], sıvı kristal malzeme üretimi [16], elektrokatalitik uygulamalar [17], kimyasal sensör yapımı [18], elektrokromik görüntüleme [19], boyarmadde ve pigment [20] olarak kullanımı şeklinde sıralanabilir.

Sentetik makrohalkalı bileşikler hakkında Linstead, Elvidge ve çalışma arkadaşları birkaç makale yayınlamışlardır [21,22]. 1,4,8,11-Tetraazasiklo-tetradekan'ın sentezi ilk defa 1936 da [23] gerçekleştirilmiş ise de Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi 1960'lı yılların ortalarında gerçekleştirilebilmiştir [24,25]. 1960 lardan önce makrohalkalı ligand içeren koordinasyon bileşikleri hakkında, birbirlerinden bağımsız olarak birçok bilim insanı ve grubu çalışmalar yapmıştır. Yeni Zelanda da Curtis [22] tris-etilendiaminonikel(II) perklorat'ın asetonla reaksiyonunu gerçekleştirmiştir, daha sonra da bu bileşiğin yapısını aydınlatmıştır [26].

1.2 Tezin Amacı

1,2-dihidroksibenzen ve 1,3-dihidroksibenzen bileşiklerinden yola çıkarak yeni ftalonitril türevlerinin sentezi ve sentezlenen bu ftalonitrillerden "ball-type" çinko (II) ftalosiyaninlerin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

1,2-dihidroksibenzen ve 1,3-dihidroksibenzen bileşiklerinden elde edilecek ftalosiyaninlerin "ball-type" ftalosiyanin türevleri olabileceğinin gösterilmesi.

BÖLÜM 2

FTALOSİYANİNLER

2.1 Ftalosiyaninlerin Keşfi ve Tarihsel Gelişimi

20. yüzyılın ilk yarısında boya ve pigment alanında en önemli keşif mavi ve yeşil organik pigmentlerin en önemli sınıfını oluşturan ftalosiyaninlerin keşfidir. İlk ftalosiyanin 1907 yılında 1,2-siyanobenzamid'in özelliklerinin incelendiği bir çalışma sırasında tesadüfen elde edilmiştir. Benzamid bileşiğinin alkol çözeltisinin ısıtılması sırasında, çözünürlüğü oldukça düşük olan mavi renkli ürün reaksiyon ortamından çökmüştür [27].

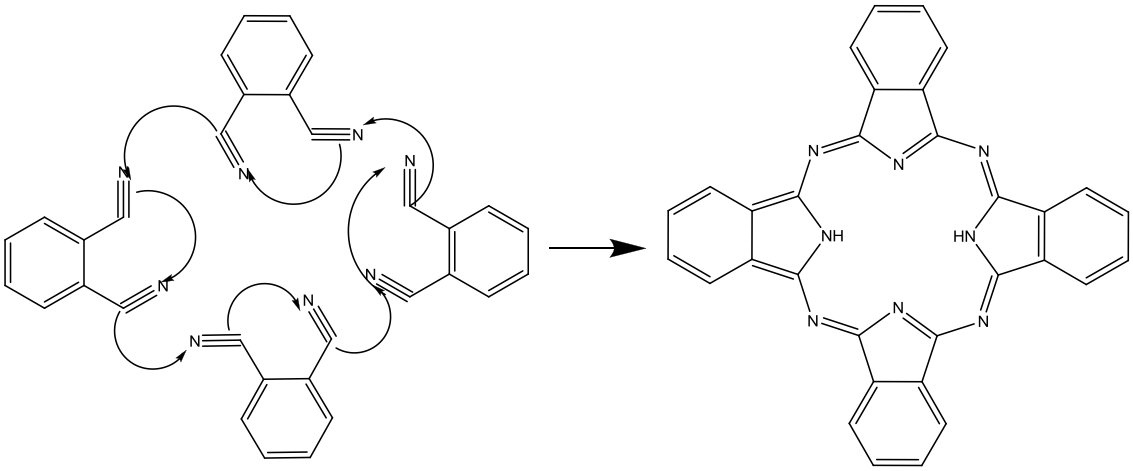
1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinde çalışan kimyagerler, Dandridge, Drescher, Dunworth ve Thomas, ftalik anhidridin amonyak ile reaksiyonundan ftalimid eldesi sırasında belli kısımlarda mavi renkli safsızlıkların oluştuğunu gözlemlemişlerdir [28]. Ftalimid ve ftalik anhidrid beyaz renkli bileşikler olduğundan dikkatlerini çeken bu mavi renkli bileşiğin izolasyonu ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar; bu mavi renkli bileşiğin demir içeren bir bileşik olduğunu göstermiştir. Emaye kaplamasında çatlaklar oluşan reaktörden reaksiyon ortamına karışan demir ile reaksiyona giren reaktantların bu bileşiği oluşturduğu anlaşılmıştır. Bu buluşun ardından, ftalosiyaninlerin oluşumu, kimyasal yapıları ve özellikleri konusundaki çalışmaları gerçekleştiren Imperial College profesörü Linstead ve çalışma arkadaşları gözlemlerini bir sistematiğe oturtarak 1934 yılında ftalosiyanin yapısını aydınlattılar [29, 30].

Ana bileşik 16 hidrojen tarafından çevrelenmiş ve çekirdek merkezinde 2 adet hidrojen atomunun bulunduğu $C_{32}H_{18}N_8$ veya $(C_8H_4N_2)_4H_2$ gibi kimyasal formüllere sahiptir.

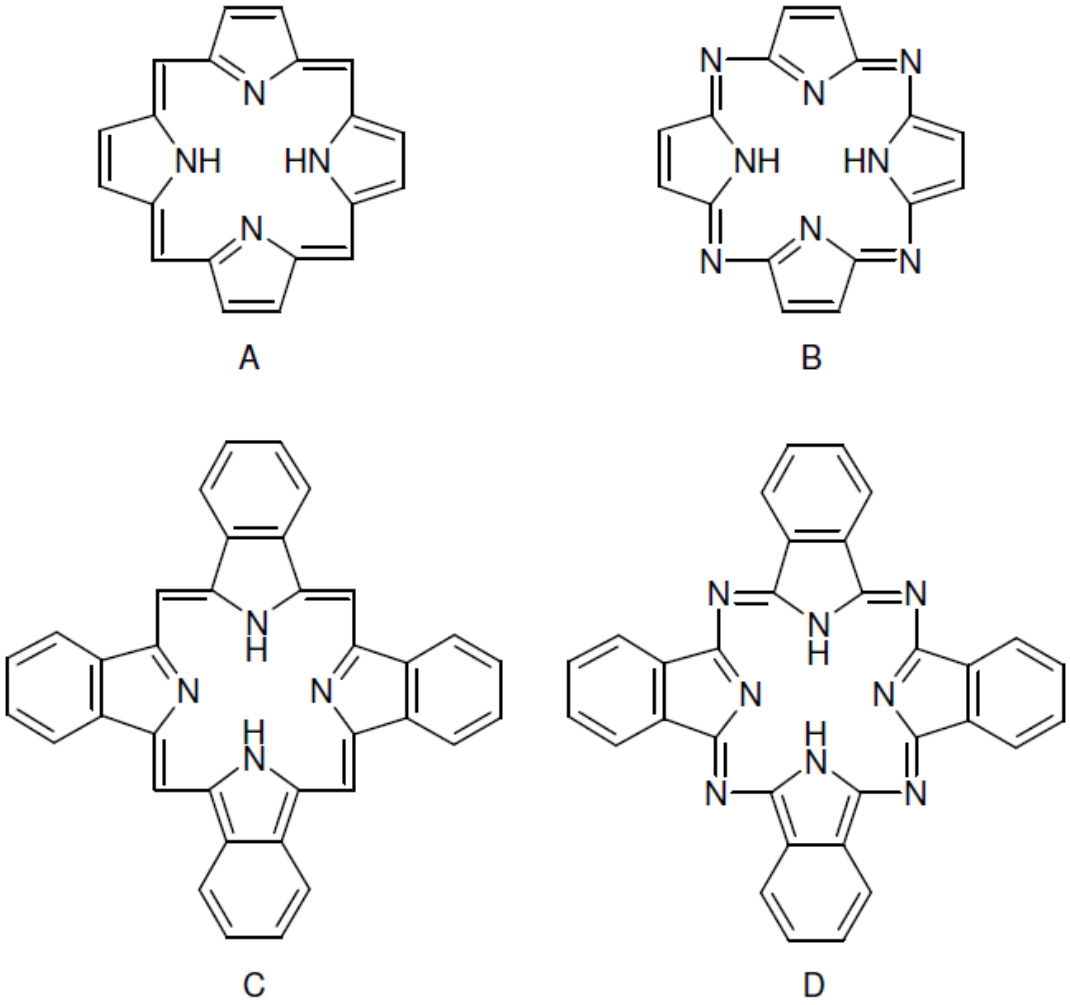
Linstead, orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin birleşiminden oluşan ftalosiyanin kelimesini ilk defa kullanmıştır. Bu büyük organik molekülün kristal yapısı sübstitüe olmamış demir ftalosiyanin üzerine yapılan X-ışını difraksiyon yöntemiyle Robertson tarafından aydınlatılmıştır [31].

2.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı

Makrohalka tetrapirol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın anologları olan porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar. Ftalosiyaninler doğada bulunan porfirin halka yapısının analoğu olan, sentetik makrohalkalı organik bir moleküldür [32]. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlere benzemektedirler. Porfirin yapısı dört pirol biriminin metil karbonlarının π-konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört isoindolin grubunun aza azotları ile bir arada tutulması ile oluşur ve 18 π elektronlu iç çekirdekteki delokalizasyon periferal benzo grupları ile daha iyi olmaktadır [32]. Ftalosiyanin ve porfirin yapıları arasındaki farklılık; dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur [7]. Bir tetraisoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur [33]. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Ftalosiyaninler dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil 2.2) [34].



Şekil 2. 1 Ftalosiyanin molekülünün oluşum mekanizması



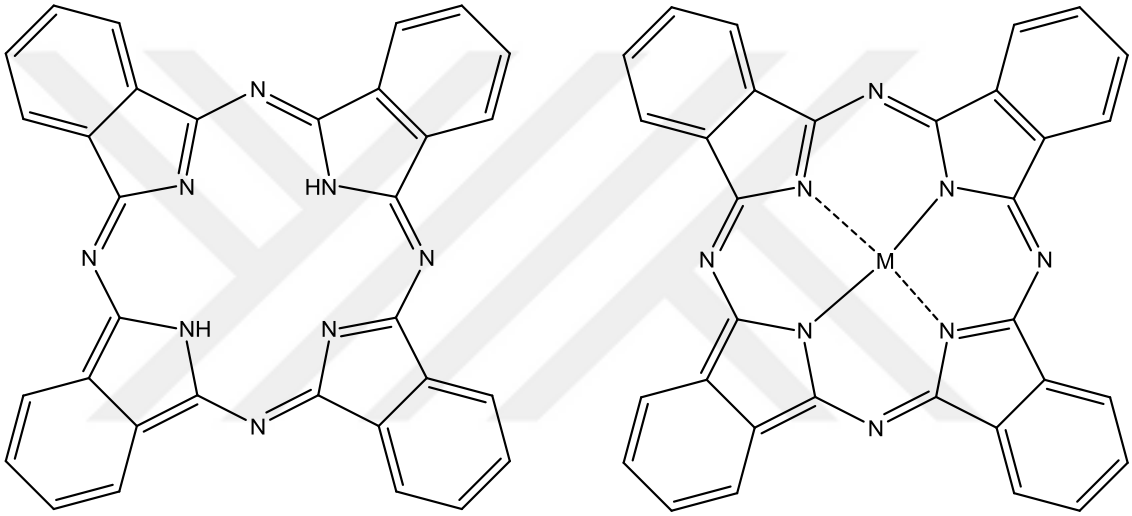
Şekil 2. 2 a) Porfirin, b) Porfirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Metalsiz (H_2Pc) ftalosiyanin

Ftalosiyaninlerin yapısına katılan azonitrojenleri porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karsı çok daha iyi bir dayanıklılık katmasına karşılık π-konjugasyonu nedeniyle ftalosiyanin halkaları arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır [32,35].

Robertson'un metalsiz ftalosiyaninler üzerine yaptığı çalışmalar H_2Pc molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir [36]. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır [7]. Metalsiz Ftalosiyaninde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar Porfirinlerden daha kısadır. Mezo-azot atomları üzerinde gerçekleştirilen köprü

bağlarının bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına neden olmuştur [7].

Ftalosiyaninler, non-lineer optik, Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinde ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılırlar. Bu nedenle ayrıntılı bir biçimde ele alınmışlardır. ftalosiyaninlerle ilgili bu kadar geniş araştırma ve çalışma yapılmasının nedeni çok iyi elektriksel özellikler göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturma yetkinlikleridir. Ayrıca moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilerek özellikleri incelenebilir [37]. Merkez atomu farklı (Cu, Zn, Ni, Pt, Lu v.b.) değişik metalli ftalosiyanin (MPc) türevlerinin sentezinde değişik metodlar kullanılabilir (Şekil 2.3).



Şekil 2. 3 Metalli (MPc) ve metalsiz (H_2Pc) ftalosiyaninler

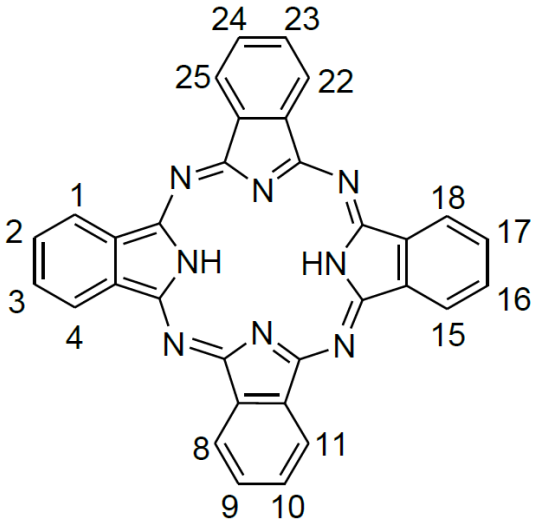
Ftalosiyaninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır [38,39].

2.3 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

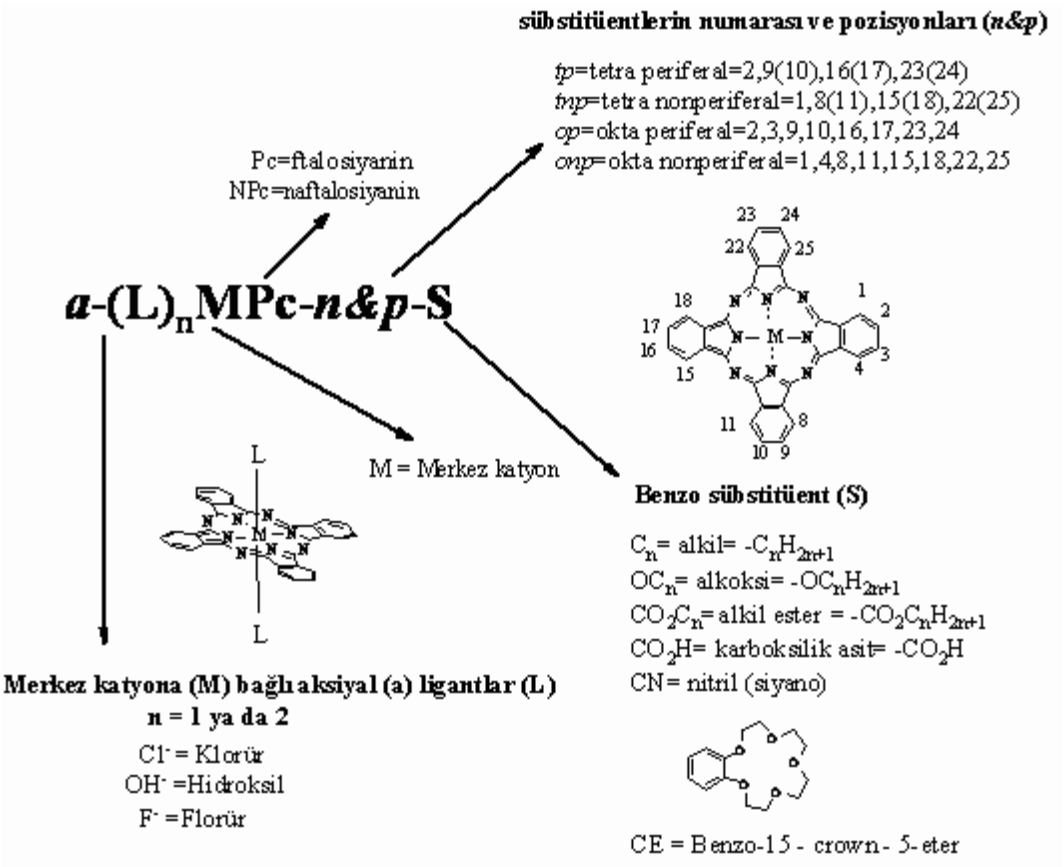
Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin”, “di-hidrojen ftalosiyanin” (H_2Pc) ya da yalnız “ftalosiyanin” (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalil ftalosiyaninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır (ZnPc gibi). Ftalosiyanin halkasındaki kabul edilmiş numaralama sistemi (Şekil 2.4) gösterilmektedir. Ftalosiyanin molekülleri üzerinde 16 tane sübstitüsyon merkezi bulunmaktadır. Ftalosiyanin halkasındaki 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları, çevresel “p” (peripheral) konumlardaki sübstitüentler β-sübstitüentler;

1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np”(non-peripheral) konumlardaki sübstitüentler α-sübstitüentler olarak adlandırılır (Şekil 2.5).

Tetrasübstitüe ftalosiyaninler dört farklı yapısal izomer (C_{4h}, C_{2v}, C_s ve D_{2h}) karışımı halinde bulunmaktadır. Bu izomerlerin birbirinden kromtografik yöntemlerle ayrılması da mümkündür [40].



Şekil 2. 4 Ftalosiyanin molekülünün numaralandırılması



Şekil 2. 5 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

2.4 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Porfirinlerin sentetik analogları olan ftalosiyaninler; tekstilde, yazıcılarda ve boya endüstrisinde boya ve pigment olarak kullanılmaktadırlar. Bakır ftalosiyanin; parlak mavi rengi, mükemmel teknik performansı, ucuz başlangıç maddelerinden yüksek verimlerle eldesi ve üretim maliyetlerinin düşüklüğü nedeniyle mavi pigment olarak özellikle tercih edilmektedir [41]. Boya ve pigment olarak kullanımlarının yanısıra ftalosiyaninler; üstün fiziksel ve kimyasal özellikler nedeniyle tıpta kanser tedavisinden ileri teknoloji malzemelerin üretimine kadar çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler [29, 30]. Ftalosiyaninlerin sahip olduğu özelliklerden bazıları;

1- Ftalosiyaninler kolaylıkla kristallendirilebilir ve sublimleştirilebilirler. Bu nedenle yüksek saflıkta malzeme üretiminde kullanılabilirler. Bu durum moleküler kimyada sıklıkla karşılaşılan bir olay değildir; genelde yüksek saflıkta malzeme üretimi için oldukça fazla sayıda farklı saflaştırma yönteminin uygulanması gerekmektedir [42].

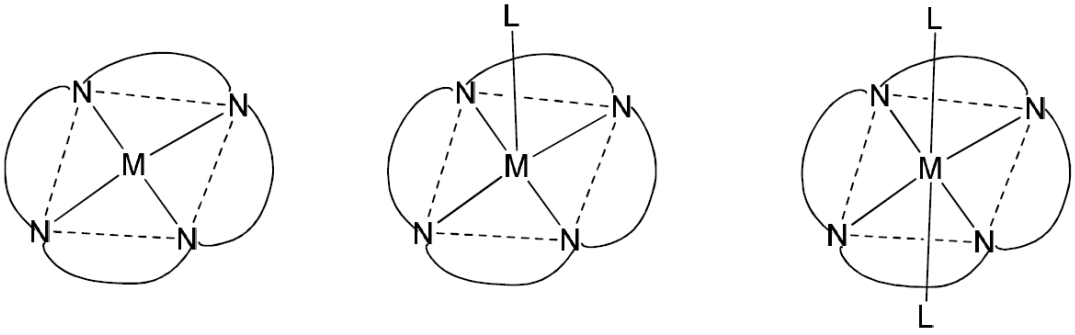
2- Ftalosiyaninler; termal ve kimyasal kararlılığı muazzam derecede yüksek bileşiklerdir. Metalli ftalosiyaninler açık havada birkaç yüz ^{o}C'ye kadar önemli derecede bir bozulma sergilemezler; vakumda pek çok ftalosiyanin kompleksi 900 ^{o}C'nin altındaki sıcaklıklarda bozunmazlar [43]. Kuvvetli bazlarda veya konsantre sülfirik asit gibi kuvvetli asitlerde ftalosiyaninler herhangi bir bozunma göstermezler. Sadece dikromat gibi kuvvetli oksitleyiciler; ftalosiyanin yapısının ftalimid veya ftalik aside ayrışmalarına neden olmaktadırlar [29, 30, 44].

3- Ftalosiyaninler; dikkat çekici optik özelliklere sahiptirler. Yapısında bulunan 18 elektron içeren konjüge π sistemi, görünür ve yakın UV bölgede 400 ve 700 nm civarında iki adet şiddetli absorbsiyon bandının oluşumuna neden olmaktadır. Çözelti içerisindeki bu absorpsiyonların molar absorpsiyon katsayıları; $2x10^{5}$ gibi yüksek değerlerdedir [42].

4- Ftalosiyaninlerin bir diğer önemli özelliği de çok çeşitli kimyasal modifikasyonlara izin veren kimyasal yapılara sahip olmalarıdır. Periyodik cetveldeki IA grubundan VB grubuna kadar birçok elementin ftalosiyanin halkasına bağlanmasıyla 70 farklı iyonun ftalosiyanin çekirdeğinde yer aldığı kompleksler sentezlenebilmektedir.

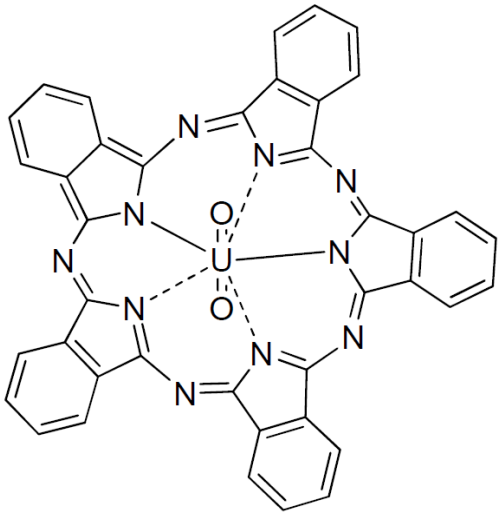
Yapıdaki metal iyonu ftalosiyaninlerin fizikokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Örneğin ftalosiyanin kompleksinin fotokimyasal uyarılma düzeyinin yapısı, molekül ünitesinin yükseltgenme-indirgenme davranışı komplekstekі metal iyonunun değiştirilmesiyle farklılaştırılabilir [42].

Birçok divalent geçiş metali 0,7-0,8 Å boyutunda iyonik çapa sahip olduğundan düzlemsel kompleksler oluşturabilirler. Metal yarıçapı veya makro halka boşluğu boyutunun aşıldığı durumlarda düzlem dışı metal kompleksler elde edilebilir. 1.20 Å iyonik yarıçapa sahip Pb^{+2} iyonunun ftalosiyanin ligandıyla oluşturduğu düzlem dışı kompleksler bu duruma örnek olarak gösterilebilir [45]. Çeşitli moleküllerin ftalosiyaninlerin eksenel konumlarına bağlanmasıyla altı koordinasyonlu oktahedral ve beş koordinasyonlu kare piramit kompleksler elde edilebilmektedir (Şekil 2.5) [46].



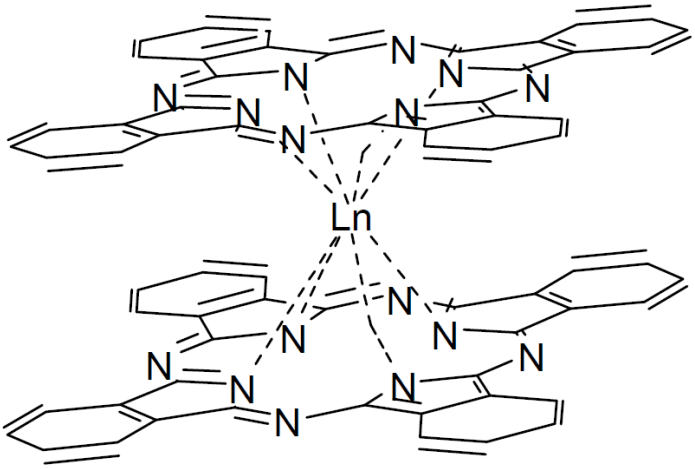
Şekil 2. 6 Ftalosiyaninlerde gözlenebilen koordinasyon geometrileri

Ftalosiyaninlerin diğer bir türü de süperftalosiyaninler olarak adlandırılan uranil ftalosiyaninlerdir. Uranil iyonu; uzun U-N bağları oluşturarak pentagonal bipiramidal ya da hekzagonalbipiramidal koordinasyon geometrilerini oluşturma eğilimindedir (Şekil 2.6). X-ışını diffraksiyon analizleri; uranil superftalosiyaninlerin 5 adet isoindolin ünitesinden oluştuğunu ve uranyum atomunun çevresinde pentagonalbipiramidal koordinasyon geometrisinin bulunduğunu kanıtlamıştır [47]. Uranil grubunun etrafındaki 20 atomdan oluşan iç halkanın neden olduğu sterik gerginlikten dolayı yapının geri kalanının şiddetli ve düzensiz bir şekilde büküldüğü yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır. Yapıdaki bu gerilim bileşiğin kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Demetalizasyon metodolojisi uygulandığında beklenen metalsiz süperftalosiyanin yapısı yerine ftalosiyanin yapısı elde edilmektedir [48]. Süperftalosiyaninin merkez çekirdeğinin 2,55 Å değerindeki yarıçapı, UO^{2+} koordinasyonu için ideal olmakla birlikte, geçiş metallerinde gözlenen metal-N örtüşmesinin kuvvetli olduğu kararlı, planar metal komplekslerin oluşumu için uygun değildir. Süperftalosiyaninlerin azot atomlarıyla örtüşmesi için gerekli büyüklüklerdeki iyon çaplarını Pb^{+2} ve Sn^{+2} gibi büyük iyonlar bile sağlayamamaktadır [49].



Şekil 2. 7 Süperftalosiyanin yapısı

Oktakoordinasyonu tercih eden metal merkezi (nadir toprak elementleri, aktinitler, grup 4 geçiş metalleri ve Sn, In, As, Sb, Bi gibi çeşitli ana grup elementleri) varlığında katlı formlarda (ikili –ve üçlü-) sandviç-tipi ftalosiyanin kompleksleri oluşmaktadır (Şekil 2.8) [50,51].



Şekil 2. 8 Lantanit sandviç tipi ftalosiyaninin yapısı

Sandviç tipi ftalosiyanin türevleri; metal merkezinin yapısı ve moleküliçi (intramoleküler) π-π etkileşimler nedeniyle diğer ftalosiyanin türevi bileşiklerinde gözlenmeyen spektroskopik, elektronik ve redoks özelliklere sahiptir. Bu üstün özellikleri nedeniyle sandviç tipi ftalosiyaninler çeşitli uygulamalar için ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar**.** Örneğin lutesyum bisftalosiyanin, diğer nadir toprak elementlerinin komplekslerinde de olduğu gibi, monoftalosiyanin türevlerine

göre çok daha kolay bir şekilde yükseltgenebilmekte veya indirgenebilmektedir [52]. Sentez koşullarındaki zorluklar nedeniyle bu tarz kompleksler hakkında oldukça az sayıda çalışma mevcuttur.

Sübstitüe olmayan ftalosiyaninlerin en önemli dezavantajı; organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin oldukça düşük olmasıdır. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin DMSO, THF ve N-N-dimetilformamid (DMF) gibi organik çözücülerdeki çözünürlükleri ihmal edilebilecek kadar düşüktür [55]. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerden sadece alkali metal ftalosiyaninler asetonda çözünürler. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin alifatik ve klorlu hidrokarbonlar, alkoller ve aprotik polar çözücülerdeki çözünürlüğü 10^{-6}-10^{-7} M'dan daha düşüktür [53]. Çözünürlüklerinin düşük olmasının nedeni olarak aromatik çekirdeğinin aşırı hidrofobik karakteri ve üst üste istiflenmeye sebep olan düzensizlikler gösterilebilir. İstiflenmeleri halinde ftalosiyaninler oldukça kararlı kristal yapılar oluşturmaktadırlar [55]. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında kullanılabilecek en uygun çözücü sülfirik asittir. Ancak pek çok ftalosiyanin için demetalizasyon reaksiyonlarına neden olabileceğinden sülfirik asidin kullanımı uygun değildir. Ayrıca sülfirik asidin kullanımı; ftalosiyanin çekirdeğindeki meso-azotların protonlanmasına yol açarak optik ve redoks özelliklerinde değişikliklere neden olmaktadır [54]. Ftalosiyaninlerin çözünürlüklerinin yanı sıra fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri de moleküle uygun sübstitüent veya fonksiyonel grupların ilavesinden etkilenmektedir**.**

2.5 Ftalosiyaninlerin Karakterizasyonu

Organik bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan elementel analiz, IR, NMR ve UV-Vis gibi spektroskopik yöntemler ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda da kullanılmaktadır. Özellikle yapılarının ilk aydınlatılmasında X-ışını tekniği kullanılmıştır [31]. Bunların yanında AAS, floresan, elektrokimyasal ölçümler gibi yöntemler de yapıyı desteklemektedir. Özellikle UV-Vis spektrofotmetrik yönteminde görünür bölgede Q-bandının pozisyonu sübstitüentler ve merkez metal atomundan önemli ölçüde etkilendiğinden bu teknik ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda önemli bir rol oynamaktadır.

NMR spektroskopisi çözünür ftalosiyanin türevleri için kullanışlı bir tekniktir. Ancak ftalosiyanin bileşiklerinin çözeltide kuvvetli agregasyon yapma eğilimleri dolayı NMR spektrumunda genişlemeye neden olmakta ve iyi bir spektrum eldesini engellemektedir.

Kütle spektrometresiyle ilgili son gelişmeler ftalosiyaninlerin karakterizyonunu kolaylaştırmaktadır. Özellikle, hızlı atom bombardımanı (FAB), ve matris-destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu (MALDI), yüksek molekül kütlesine sahip ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda önemli bir yer teşkil etmeye başlamıştır.

2.5.1 Ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR Spektrumları

Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerde periferal ve non-periferal pozisyondaki protonlar eşit şiddette sinyal vermektedir. Okta-sübstitüe ftalosiyaninler tek bir izomerden oluşurken tetra-sübstitüe ftalosiyaninler izomer karışımı halinde bulunmaktadırlar. Bu yüzden tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sinyalleri spektrumda okta-sübstitüe ftalosiyaninlere göre daha geniş çıkmaktadır. Halkaya eklenen sübstitüentler ve eksenel konumdaki ligantlarla metalli ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumu daha da karmaşık hale gelir. Sübstitüentlerin yapısına ve konumuna göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron verici gruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici guruplar kuvvetli alana kaydırır. Ayrıca elektron verici non-periferal sübstitüentler içeren ftalosiyaninlerde ^{1}H-NMR spektrumlarına ait sinyaller aynı grupları içeren periferal sübstitüe türevlerine göre genellikle daha düşük alana kaymaktadır [56].

Metalsiz ftalosiyaninlere ait ^{1}H-NMR spektrumlarında, ftalosiyanin halkasının aromatik yapısının bir kanıtı olarak, manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymaların kuvvetli alan bölgesinde geniş ve yayvan bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır [57].

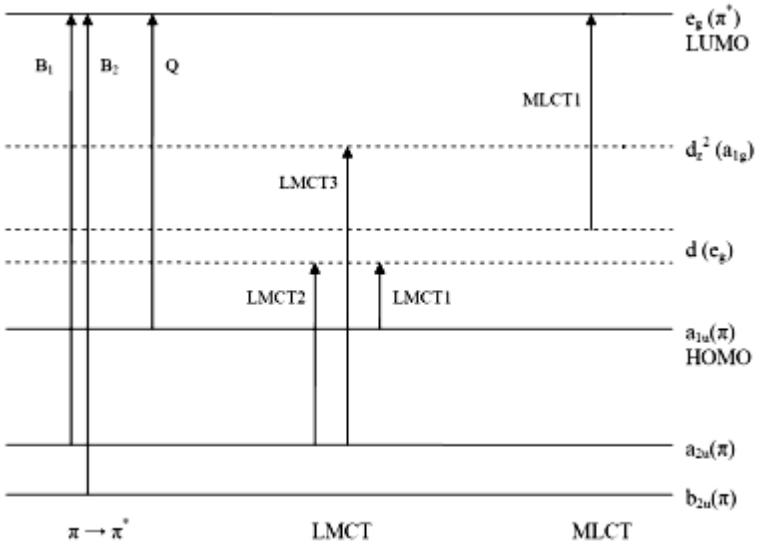
2.5.2 Ftalosiyaninlerin FT-IR Spektrumları

Metalsiz ftalosiyaninler ile metalli ftalosiyaninler arasındaki temel fark 3298 cm^{-1} civarında görülen N-H gerilme titreşim bandıdır. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin her ikisinde de aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme

bandı 3000-3050 cm^{-1} civarında, C-C gerilme titreşim bandı 1450-1600 cm^{-1} civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları 750-800 cm^{-1} arasında gözlenmektedir.

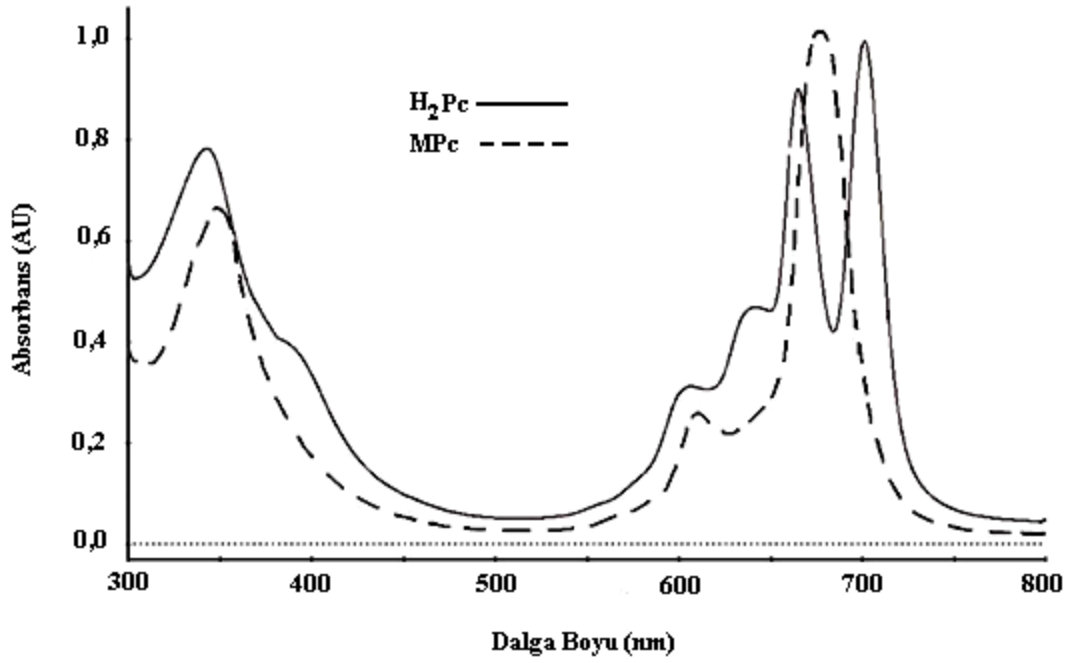
2.5.3 Ftalosiyaninlerin UV-Vis Spektrumları

Ftalosiyaninlerin kimyasal ve elektronik özellikleri 18 π-elektron sisteminden kaynaklanmaktadır. Genel olarak ftalosiyaninler UV-Vis spektrumlarında 650-720 nm arasında şiddetli Q-bandı, 300-400 nm arasında daha düşük şiddette B-bandı olarak adlandırdığımız karakteristik pikler verirler [58]. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki π-π* geçişinden kaynaklanır. B-bandı (SORET) ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.8). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-Ligant (MLCT), Ligant-Metal (LCMT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilmektedir [59].



Şekil 2. 9 MPc'lerin enerji diyagramı

Molekülün simetrisi Q-bandının şeklini belirlemede etkilidir. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc' lerde tek bir absorbsiyon piki görünürken, D_{2h} moleküler simetriye sahip metalsiz Pc' lerde Q-bandı ikiye yarılmaktadır (Şekil 2.10) [60].



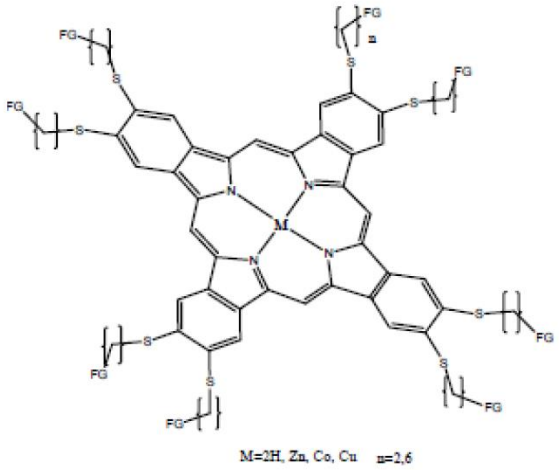
Şekil 2. 10 Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV-VIS absorpsiyon pikleri

Q-bandının yeri ve şiddeti ftalosiyanin bileşiklerinin spesifik uygulamaları açısından önemlidir. Merkez metal atomu, çözücü, agregasyon, π konjugasyonu, molekülün simetrisi, ftalosiyanin halkasına bağlı gruplar (eksenel, periferal ve non-periferal gruplar) ftalosiyaninin spektral özelliklerini etkileyen başlıca etkenlerdir. Yüksek derişimlerde veya daha polar çözücülerin kullanıldığı durumlarda agregasyon arttığı için Q-bandının solunda bir omuz oluşur ve dolayısıyla Q-bandının şiddetinde bir azalma görülür [61]. Benzer şekilde halkanın geometrisi de Q-bandının şiddetini değiştirebilir; 4 koordinasyonlu sistemlerde agregasyon sıklıkla görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Ftalosiyanin molekülüne periferal ve eksenel olarak grupların ilavesiyle, moleküller arasındaki mesafe arttığından ve ayrıca solvasyon oluşumu kolaylaştığından agregasyon azalmaktadır. Ayrıca bu grupların yapıya ilavesi Q-bandının yerini değiştirebilmektedir. Non-periferal konumdaki elektron verici gruplar Q-bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur [62]. Periferal konumdaki gruplar, naftaftalosiyaninler gibi π-konjugasyonuna katılmıyorsa Q-bandı da şiddetli bir kaymaya neden olmamaktadırlar. Ftalosiyaninlerde π-konjugasyonunun artması Q-bandının kırmızıya kaymasına neden olur.

2.6 Farklı Tipteki Ftalosiyaninler

2.6.1 Polimer Ftalosiyaninler

Polimer tarzındaki ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzdaki ftalosiyaninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyanin türlerine oranla oldukça azdır.



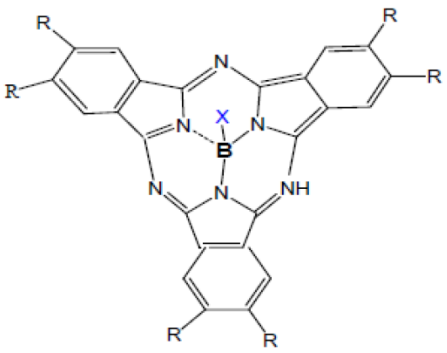
Şekil 2. 11 Polimer Ftalosiyanin

Polihalkalı polimerizasyon reaksiyonu için 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler; değişik türde -oksi, -arilendioksi ve –alkilendioksi grubu bağlı diftalonitril türevleriyle diğer nitril ve tetrakarboksilik asit türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyaninlerelde edilir. Bu polimerler yaklaşık 500 °C ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyaninlerinkinden 10^{-7}-10^{-2} $S.cm^{-1}$ daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler [63]. Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazende istenmeyen yan ürünlerden sokslet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poliizoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanin yapısına alt

birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyaninler, reaktantların belirli oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanin biriminin dianyonik formu oluşur [63].

2.6.2 Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler ilk defa Mellerve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir [64]. Subftalosiyaninler delokalize olmuş 14-π elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyaninlerin diğer bir türü de subnaftaftalosiyaninlerdir. Subnaftaftalosiyaninler delokalize olmuş 20-π elektronu ihtiva eden konjuge sistemlerdir. Subnaftaftalosiyaninler de UV-Vis spektrumda 276 ve 651 nm de soret ve Q bandı benzeri pikler verirler. Gerek subftalosiyaninler gereksede subnaftaftalosiyaninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyaninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup "kâse" biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kâsenin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır.



X = F, Cl, Br, OH, OR, Pr

SubPc

Şekil 2. 12 Subftalosiyanin

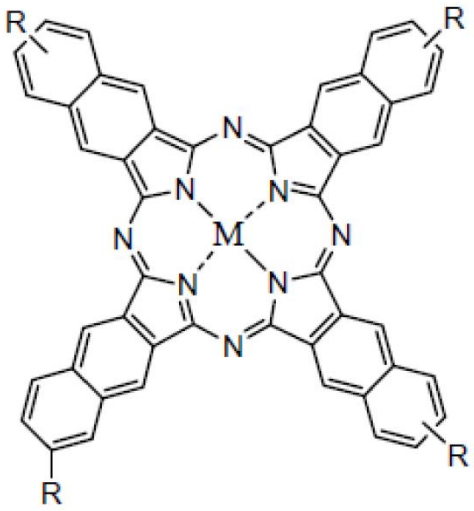
Subftalosiyaninler diğer ftalosiyaninler gibi olağanüstü optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Subftalosiyaninler, non-lineer optik özellikleri ve çok büyük absorpsiyon

katsayısına sahip olmaları nedeniyle diğer ftalosiyaninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça uygundur.

Molekülün halka kısmındaki elektron verici (donör) bir grupta elektron çekici bir grup yer değiştirdiğinde elektronik özellikler çok az değişir. Sonuç olarak subftalosiyaninlerin aksiyel pozisyonundaki ligandın değiştirilmesi elektronik özelliklerinde çok az değişlikliklere neden olur [64]. Subftalosiyaninlere benzo gruplarının eklenmesiyle elde edilen subnaftaftalosiyaninlerde λ_{max} ın 100 nm daha büyük olduğu görülür.

2.6.3 Naftaftalosiyaninler

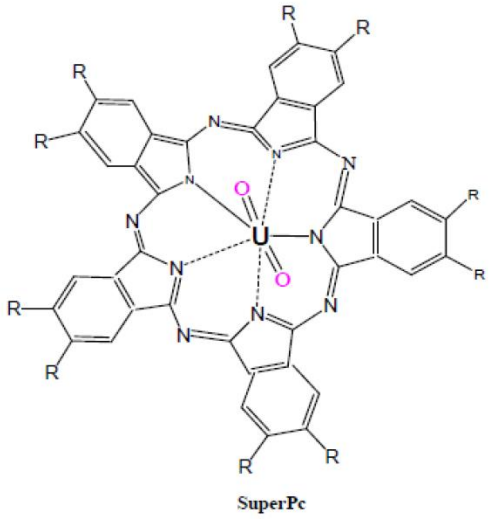
Ftalosiyaninlerin diğer bir türevi de naftaftalosiyaninlerdir. Naftaftalosiyaninler herbir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyaninler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyaninlerin 1,2-NPc ve 2,3-NPc olmak üzere iki ana sınıfla yapısı aydınlatılabilmiştir. Naftaftalosiyaninler (NPc) ilave π-elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π-elektron sistemi NPc lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler. Naftaftalosiyanin şekil 2.12'te gösterilenen bilinen sentezi Lukyanest ve arkadaşları tarafından orjinal olarak geliştirilmiştir [65].



Şekil 2. 13 Naftaftalosiyanin

2.6.4 Süper Ftalosiyaninler

Susuz uranyum klorurün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu halkalı yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane halkalı alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyanin (SPc) elde edilir. Süper ftalosiyaninler 22π-elektronuna (4n+2) sahip konjuge makrohalkalılardır. Bu tarz ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hekzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2,5-2,6 Å ya da 1,85-2,05 Å dir. X- ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonalbipiramidal geometride ortalama 0,20 Å luk bir sapma ile ftalosiyanin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm de yoğun bir bant, 810 nm de bir omuz ve 420 nm de tekrar yoğun bir bant gözlenir. Bu bantlar diğer ftalosiyanin türlerinde gözlenen soret ve Q bantlarının analoglarıdır.



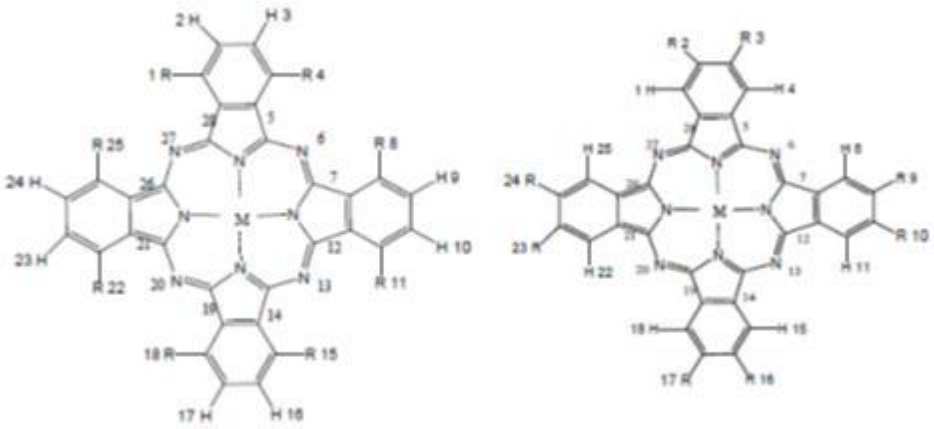
Şekil 2. 14 Süperftalosiyanin

Süperftalosiyaninlerin asitlerle, ftalosiyaninlerin ve porfirin koordinasyon komplekslerinin kolayca demetalasyon (makrohalkalı yapıdan metal iyonunun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik bir şekilde ftalosiyanin çekirdeğinin süperftalosiyaninden (beş tane iminoizoindol ihtiva eden makrohalkalı yapı) dört tane iminoizoindol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyanin türlerine büzülmesine neden olur. Uranyumdioksit süperftalosiyaninden uranyum

iyonunun Cu^{+2}, Co^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2} ya da Fe^{+3} ile yerdeğiştirme girişimleri benzer yapılı dört alt birimli ftalosiyanin türevlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip Sn^{+2} ve Pb^{+2} ile yapılan denemelerde aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyaninlerin, dört alt birimli Pc türevlerine büzülme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyaninlerin kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir. Süperftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumları diğer ftalosiyanin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaşıldığını gösterir [66].

2.6.5 Çözünür Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyanin çekirdeği etrafındaki periferal sübstituentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesiyle ve ftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyel ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir [79]. 2,3,9,10,16,17,23,24- ya da 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarındaki her bir sübstitüentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve okta sübstitue ftalosiyaninler, 2,3- ve 1,4- sübstitüe yapılar olarak isimlendirilirler. Bu yapılar 4-, 4,5- ve 3,6- sübstitue ftalonitrillerden elde edilebilir. Bu genel tetra ve okta sübstitüe ftalosiyaninler yanında 1,3,8,10,15,17,22,24-okta sübstitüe ve 1,2,4,8,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hekzasübstitüe ftalosiyaninler sentezlenmiştir.



Şekil 2. 15 1,4-Sübstitüe ftalosiyanin; 2,3- Sübstitüe ftalosiyanin

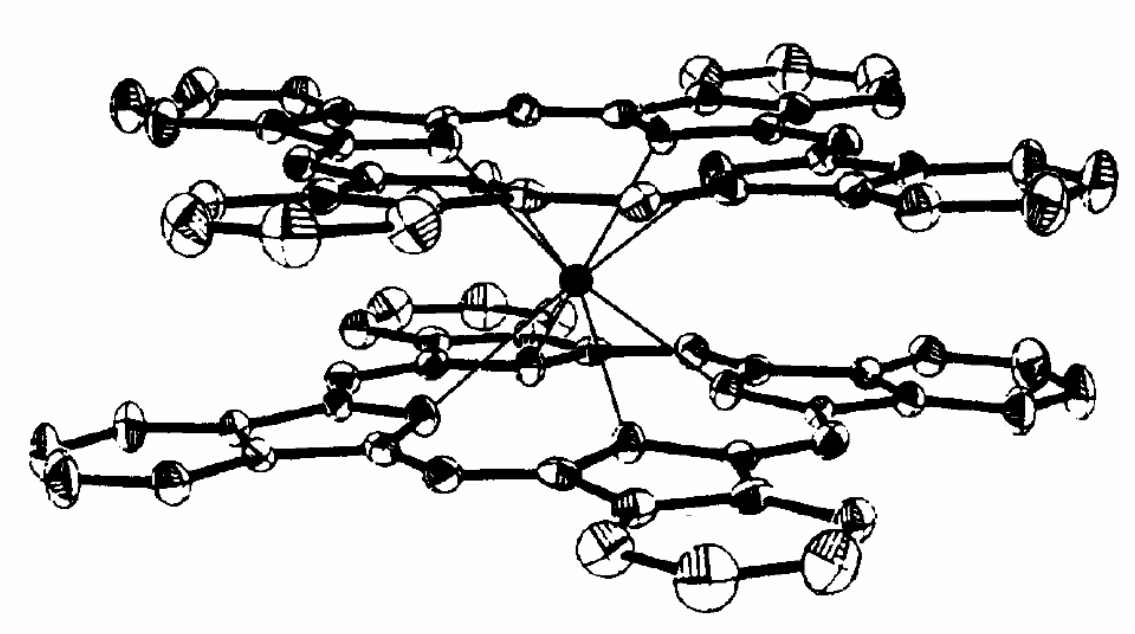
Çevresel olarak en fazla araştırılmış sübstitüe çözünür ftalosiyaninler, tetra ve okta sübstitüe ftalosiyaninlerdir. Genelde tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin çözünürlüğü,

okta-sübstitüe analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesidir [67,68].

2.6.6 Sandviç Ftalosiyanin (MPc_2)

Lantanit metal iyonları (lutesyum, Lu^{3+} gibi) iki ftalosiyanin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil 2.16) ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi ile sandviç kompleksler hazırlanabilir [69]. Ham ürün, MPc_2, H_2Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyanin kompleksi (M_2Pc_3) içerir.

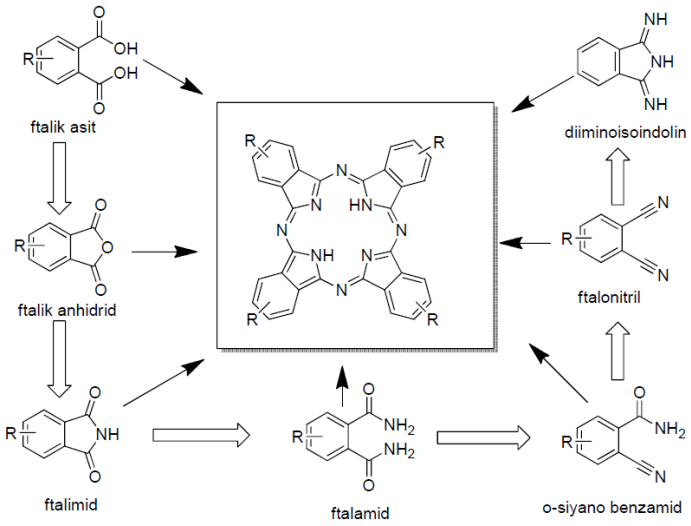


Şekil 2. 16 Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı

2.7 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanin kompleksleri; ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrid, ftalimid, diiminoisoindolin ve o-siyano benzamid gibi aromatik orto-dikarboksilik asit türevleri olan ftalosiyanin öncü bileşiklerinin metal-kalıp etkisiyle siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucunda elde edilirler (Şekil 2.17). Ftalosiyaninlerin öncü bileşiklerinin orto-sübstitüe olmaları gerekli bir şarttır. Karboksilik asit veya ilgili fonksiyonel gruplar aromatik sistemden doymuş bir atom ya da doymamış bir yapı ile ayrılmamalıdır.

Fonksiyonal grupları taşıyan atomların arasında çift bağ bulunmalı ya da kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağ oluşumunu sağlayacak yönde bir yeniden düzenlenme gerçekleşmelidir [70].



Şekil 2. 17 Sübstitüe ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri ve ftalosiyanin öncü bileşikleri

Ftalik asit türevlerinin yanısıra o-dihalobenzen ve o-halobenzonitriller de bakır siyanür varlığında ısıtıldığında ftalonitril oluşumu *in situ* bir şekilde gerçekleştiğinden ftalosiyanin oluşturabilirler [71]. Ftalosiyanin bileşiklerinin yapısından kaynaklanan sınırlamalar nedeniyle ftalosiyaninlerin modifikasyonları konusunda çeşitli kısıtlamalar mevcuttur. Ftalonitril bileşikleri gümüş ve civa dışında pek çok metal ile yüksek verimlerde ftalosiyanin kompleksi oluşturabilmektedirler [54]. Ftalonitrillerin reaksiyonu bir metal iyonu kaynağı varlığında uygun bir yüksek kaynama noktalı çözücü içinde basit ısıtma işlemini içermektedir. Ftalik anhidrid ve ftalimid yöntemini kullanarak ftalosiyanin oluşturabilmek için üre gibi bir azot kaynağına ve borik asit veya amonyummolibdat gibi bir katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca kondenzasyon reaksiyonuna uygun fonksiyonel grupların ilavesi konusunda sergiledikleri uyumsuzluklar nedeniyle ftalimid ve ftalik anhidrit türevi bileşiklerin kullanımları uygun bir yöntem değildir. Buna rağmen; üretim maliyetinin düşük olması nedeniyle büyük miktardaki endüstriyel ftalosiyanin üretiminde yaygın olarak ftalik anhidrit kullanılmaktadır [72]. Yüksek saflıkta ürün vermelerine rağmen daha pahalı bileşikler olduklarından ftalonitriller; daha çok yüksek-teknoloji uygulamalarında ve küçük ölçekli üretimlerde tercih edilmektedirler. Üretimlerinin pek çok farklı sentetik yöntemle gerçekleştirilebilmesi, kondenzasyon reaksiyonlarında %30-50 gibi yüksek verimlere

ulaşılabilmesi nedeniyle diğer o-ftalik asit türevlerine kıyasla ftalonitriller daha fazla tercih edilmektedirler.

2.7.1 Tetra ve Okta Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

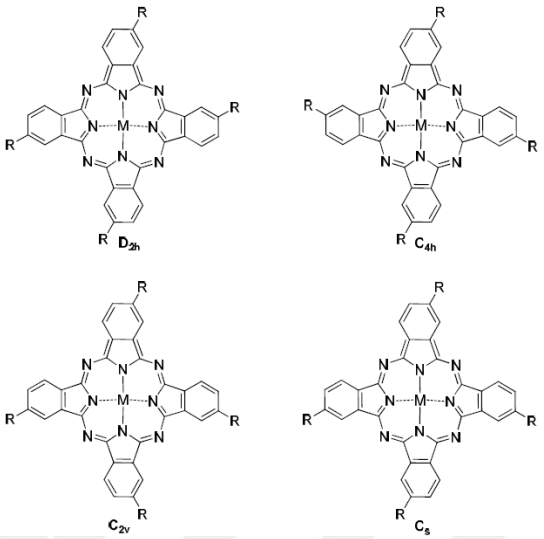
Ftalosiyaninler; ftalosiyanin öncü bileşiklerinin metal-kalıp etkisiyle siklotetramerizasyonu yoluyla sentezlenmektedir. Siklotetramerizasyon reaksiyonları genelde yüksek sıcaklıklarda ve klorobenzen, kinolin, nitrobenzen, 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler ya da reaktif eriyikleri içerisinde gerçekleştirilir. Ftalosiyanin makrohalka oluşumu; DBU, piperidin veya siklohekzilamin gibi kuvvetli organik baz varlığında 1-pentanol ya da benzer bir alkol içerisinde kaynatma yöntemiyle de gerçekleştirilebilir [7,55,73]. Bu durumda kuvvetli organik baz elektron akseptör gibi davranarak alkolat oluşumunu tetiklediğinden ftalosiyanin oluşumu daha ılımlı reaksiyon koşullarında elde edilebilir.

Metalsiz ftalosiyaninler; ftalonitril veya başka bir ftalosiyaninin öncü bileşiğinin metal alkolatlarla verdiği reaksiyon sonucu oluşturulan alkali ve toprak alkali metal komplekslerinin demetalizasyonu yöntemiyle elde edilmektedir. Metalsiz ftalosiyaninler ftalosiyanin öncü bileşiklerinin metal iyonu kaynağının bulunmadığı koşullar altındaki kondenzasyon reaksiyonuyla da sentezlenebilmektedirler. Metalsiz ftalosiyaninler; ftalonitrillerin dioksan içerisinde hidrojen ile veya N,Ndimetilaminoetanol içerisinde amonyak ile verdikleri reaksiyonlarla da elde edilebilmektedirler [55,73].

Ftalosiyanin komplekslerinin oluşumuyla sonuçlanan bu kondenzasyon yöntemleri incelendiğinde; ftalosiyanin öncü bileşiklerinin veya reaktif ara kademe bileşiklerinin basamaklı polimerizasyonunu takip eden merkez metal iyonunun koordinasyonu ve halka kapanması kademelerini içeren bir mekanizmayla ftalosiyaninlerin oluşumunun gerçekleştiği düşünülmektedir [74]. Halka kapanmasını sağlayan yalnızca metal iyonunun yönlendirme etkisi değil aynı zamanda termodinamik stabilizasyon ve ftalosiyanin makrohalkasının oluşumuyla ortaya çıkan ilave aromatikliktir [75].

3-sübstitüe ftalik asit türevinin siklotetramerizasyonu ile 1,8(11), 15(18), 22(25) tetrasübstitüe ftalosiyaninler oluşurken, 4-konumundan sübstitüe olan ftalik asit türevlerinden 2,9(10), 16(17), 23(24)-tetrasübstitüe ftalosiyaninler elde edilmektedir.

Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin dört farklı yapısal izomer (C_{4h}, C_{2v}, C_s ve D_{2h}) karışımı halinde bulunmaktadırlar. İzomerlerin birbirinden kromotografik yöntemlerle ayrılması mümkün olmakla birlikte çok fazla çaba sarfedilmesi gerekmektedir (Şekil 2.17) [70].



Şekil 2. 18 Tetra sübstitüe ftalosiyaninin yapısal izomerleri

Disübstitüe ftalik asit türevlerinin siklotetramerizasyonuyla okta sübstritüe ftalosiyaninler elde edilmektedir. Bu oktasübstitüe ftalosiyaninler simetrik nitelikleri nedeniyle tek bir izomer halinde bulunurlar. 4,5-konumlarında sübstitüent içeren ftalonitriller gibi simetrik öncü bileşiklerin varlığında tek bir izomer oluşurken 1,2- veya 3,4-konumlarında iki farklı sübstitüent taşıyan disübstitüe ftalonitriller, monosübstitüe ftalonitrillerde olduğu gibi, izomer karışımı oluşmaktadır [76].

Katı hal düzenlenme derecelerinin düşük olması ve çözücü molekülleri ile kuvvetli bir şekilde etkileşmeleri nedenleriyle oktasübstitüe ftalosiyaninlere kıyasla tetrasübstitüe ftalosiyaninler daha yüksek çözünürlük sergilemektedirler Ayrıca makrohalkanın periferal konumlarındaki sübstitüentlerin asimetrik düzenlenmeleri nedeniyle simetrisi daha düşük olan izomerler daha yüksek dipol momentlere sahiptirler [77].

2.8 Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Metalli ve metalsiz ftalosiyanin (MPc ve H_2Pc) türevlerinin saflaştırılmasında organik bileşiklerde olduğu gibi klasik saflaştırma metodları yaygın olarak kullanılmamaktadır. Çünkü bu bileşikler genellikle (MPc ve H_2Pc) kuvvetli asitlerde ve 550 ^{o}C nin üzerinde

kararlı olduklarından bunların saflaştırılmasında bazı özel saflaştırma metodları uygulanmaktadır [78].

Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler, konsantre sülfürikasit içinde çözüldükten sonra çözeltiye buz veya soğuk su ilavesi ile çöktürülerek saflaştırılabilir. Ayrıca saflaştırma işlemlerinde süblimleşme özelliklerindende yararlanılabilir. Buna ilaveten metalli ve metalsiz ftalosiyanin türevlerinin çözünmediği durumlarda genellikle alışılmış olan tekrar kristallendirme yapılamaz ve kromotografikmetodlar kullanılamaz. Fakat bazı ftalosiyaninler, az da olsa çözündükleri çözücüler varsa, ekstraksiyon ve yeniden kristallendirme metodları ile saflaştırılabilmektedirler [78].

Sübstitüe ftalosiyaninler ise sübstitüe gruplarından dolayı molekül ağırlıklarının artması ve sübstitüe gruplar arasındabir dipol-dipol etkileşmeleri olması nedeniyle süblimleşme ile saflaştırılamazlar. Bu yüzden, bazı sekiz sübstitüentli (alkilzincirli türevleri) ftalosiyaninlerden süblimasyonla saflaştırılamadığı, buna karşılık bazı dört sübstitüentli ftalosiyaninlerde ise gerçekten süblimasyon metodları uygulanarak saflaştırılabildikleri görülmüştür [67].

Bazı sübstitüe ftalosiyaninlerden sübstitüe grupların büyüklüğüne bağlı olarak moleküldeki toplanma (agregasyon) engellenir. Bu tür ftalosiyaninlerin saflaştırılmalarında süblimasyon metodları kullanılmaktadır. Bir kısım sübstitüe ftalosiyaninler ise organik çözücülerde çözüldükten sonra silikajel veya alümina bulunan kolondan geçirilerek saflaştırılabilmektedir. Bazı sübstitüe ftalosiyaninlerde konsantre sülfürikasit içinde çözüldükten sonra soğutulduğunda bozunma oranının arttığı görülmüştür. Örneğin, tetrat-butil ftalosiyanin, oktametoksi ftalosiyanin ve 2,3-naftalosiyanin gibi bileşikler deirişik sülfürik asit içinde tamamen bozunmaktadırlar. Bu ortamda oktafenil ftalosiyanin bileşiği ise sülfolanmaktadır. Bir kısım ftalosiyaninler ise derişik sülfürik asit içinde çözünmemektedirler. Bu yüzden sübstitüe ftalosiyaninlerin konsantre sülfürik asiti çinde çözünmesi ve çökelek oluşturması, sübstitüe ftalosiyaninler için bir saflaştırma metodu gibi görünsede nadiren kullanılabilmektedir.

Çözünürlüğü az olan sübstitüe ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında ise bileşiği önce derişik sülfürik asit ile çözmek ve sonrada çöktürmek ya da süblimasyon kullanılamamakta, bu tür bileşikler için bazı organik çözücüler ve su ile sadece basit yıkama işlemleri yapılmaktadır. Yaygın organik çözücülerde çözünen pekçok

sübstitüentli ftalosiyaninlerin saflaştırmasında ise, kolon kromotrografisine ilaveten ekstraksiyon ve tekrar kristallendirme gibi metodlar kullanılabilmektedir [36,67,78,79].

2.9 Ftalosiyaninlerin Manyetik Özellikleri

Birbirine komşu radikal konumları olan polimerler ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir. Bazı paramanyetik metalli ftalosiyaninlerin katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü rapor edilmiştir. MnPc'in β- kristal sekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyettir. MnPc ve tetrasiyanoeten ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur [80]. β-CuPc'in kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler incelenmiştir [81]. Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanin sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyaninler manyetik özellikler gösterir. Kısmen pirolizlenmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerdekinden daha yüksektir.

2.10 Ftalosiyaninlerin Floresans Özellikleri

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

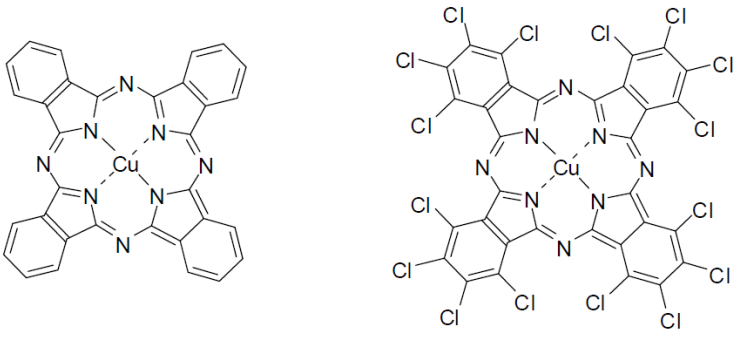
Birçok çalışmada, ftalosiyaninlerde violet emisyon gözlendiği belirtilmektedir. Bunun için değişik ftalosiyanin türevleri (ZnTSPc ve α- $H_2Pc(OBu)_8$) üzerinde çalışma yapılmış ve yalnızca Q bandın uzun dalga boyunda uyarıldığı zaman fluoresans gözlenmediğini fakat B bandında uyarıldığında görünür bölgede emisyon verdiği belirtilmiştir.

2.11 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

2.11.1 Boyar Madde ve Pigment

İlk kez 1907 yılında iki Alman kimyacı A. Braun ve J.Tcherniac tarafından bulunan mavi renkli bilinmeyen bir madde olan ftalosiyaninden sonra, 1927 yılında İsviçre de iki araştırmacı çalışmaları sırasında kazara bakır ftalosiyanin, bakır naftalosiyanin ve oktametil bakır ftalosiyanin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Ancak bu renkli maddenin gerçek keşfi sadece beyaz renkli ürünün oluşması beklenen reaksiyon balonunda mavi renkli bir maddenin oluşması ile Scottish Dyes şirketi tarafından yapılmıştır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile bakır ftalosiyanin ilk kez 1953 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır (Şekil 2.19).

Mükemmel yeşil ve mavi renklere sahip ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, metal ve plastik yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Günümüz endüstrisinin gittikçe artan talebini karşılamak üzere yılda binlerce ton ftalosiyanin yeşil ve mavi boyar madde olarak üretilmektedir.



Şekil 2. 19 Bakır Ftalosiyanin Pigmentleri

2.11.2 Reaksiyon Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin

içeren metalli enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir. Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düsük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oryantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksite iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferal olarak sübstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur. Metalli ftalosiyaninler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojenle indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir. Ftalosiyaninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun metalli ftalosiyaninlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc‟ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPc bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyaninin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz. CoPc'li karbon elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbonmonoksite daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t- SO_3H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

2.11.3 Elektrokromik Görüntüleme

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

Elektrokromik bileşikler görüntülü panolarda, akıllı malzeme yapımında, otomobil aynaların renginin hava koşullarına göre otomatik olarak değişiminde, güneş gözlüklerinde, binalarda kullanılan pencere camlarında ve saat ekranlarında kullanılmaktadır. Yaygın olarak elektromik özellik gösteren ftalosiyaninler nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanin bileşikleridir. Bu komplekslerin sentezlenmeleri sonucu nötral yeşil bir ürün olan ve formülü olan $LnPc_2$ elde edilir ve bu üründen de nötral mavi bir ürün olan $LnHPc_2$ förmülündeki ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, $LnPc_2$' nin elektrokimyasal çalısmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan [Pc^{2-} Ln^{3+} Pc^{2-}] anyonudur. Bu ürün farklı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özelliklere sahiptir [19].

2.11.4 Optik Veri Depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağrılmasıdır. Ftalosiyaninler çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için uygunlukları yüzünden bu alanda çok geniş bir kullanıma sahiptir. İnce film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [82,83].

2.11.5 Organik Alan Etkili Transistörler

Organik alan etkili transistörler (OFET'ler) moleküler elektronikte potansiyel uygulamaları nedeni ile son zamanlarda çok dikkat çekmektedir. Ftalosiyaninler bu tür cihazların aktif birer bileşenidir [42]. Bu konuda gerçekleştirilen ilk çalışmalarda ftalosiyanin tabanlı transistörler; yarıiletken ($LuPc_2$) ve yalıtkan (ZnPc) ftalosiyaninlerden oluşan iki katlı yapılardı. Daha sonraları alan etkili transistörlerin üretiminde, hem p-tipi yarıiletkenlik (havada) hem de n-tipi davranış (vakumda) sergileyen aktif yarıiletken (doğal ya da doplanmış yalıtkan) katman genelde, yüksek eşik voltajına neden olan hataların çokça gözlendiği ince filmlerdir [60]. Ftalosiyaninlerin doğal yük taşıma özelliklerinin incelenmesi ve yüksek hareketlilik eldesi için tek kristal ve submikrometre boyutlu tek kristal sıralı bakır ftalosiyanin kuşakları, sentezlenmiş ve OFET cihazları üretilmiştir. Bu cihazlar düşük eşik voltajı ve yüksek taşıyıcı mobilitesi sergilemektedirler [84].

2.11.6 Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar Ģeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederler [18].

2.11.7 Moleküler Güneş Pilleri

Ftalosiyaninler, etkin foton hasadı, zengin redoks kimyası ve p-tipi yarıiletkenlik özelliklerini sağlayan 700 nm civarında yüksek uyarılma katsayısını sağlayan bileşiklerdir. Ayrıca bu bileşikler yüksek kararlılığa, yüksek LUMO enerji seviyesine ve görece yüksek boşluk hareketliliğine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle ftalosiyaninler, güneş enerji dönüştürme sistemlerindeki uygulamalar için üzerinde en çok çalışma gerçekleştirilen bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar.

Ftalosiyaninler ve yarıiletken polimer veya fulleren gibi akseptör moleküllerle birlikte fotovoltaik cihazlara anten olarak eklenmektedirler [85]. Bu bağlamda; ftalosiyanin-C_{60} diyod ve ftalosiyanin-esaslı polimer örnekleri sentezlenmiş ve bu örneklerden bazıları konjuge polimer/fulleren karışımlarına ilave edilmiştir. Ancak bu yapılardan elde edilen verimlerin çok düşük olduğu gözlenmiştir [86]. Boya ile hassaslaştırılmış güneş pillerinde (DSSC) fotonlar; gözenekli metal oksit gibi geniş band aralığına sahip materyal tabakası üzerindeki boya molekülleri tarafından toplanmaktadır. Uv/mavi/kırmızı/yakın IR spektral alanlarındaki yoğun absorpsiyonları nedeniyle ftalosiyaninler DSSC'lerde boya olarak kullanılmaktadırlar [87].

2.11.8 Nonlineer Optik Cihazlar

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlineer ortamdaki davranışını incelemektedir. Günümüzde nonlineer optik cihazların gelişiminde yarı iletken kuantum yapılı cihazlar baskın olmasına rağmen ftalosiyaninli cihazlar da ağırlığını artırmaya başlamışlardır. Ftalosiyaninler yüksek oranda konjuge makrohalkanın delokalize π elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlineerite gösterirler. Bu kullanım alanında ftalosiyaninlerin başta telekominikasyon olmak üzere elektronik sektörler de yıldızı parlamaktadır.

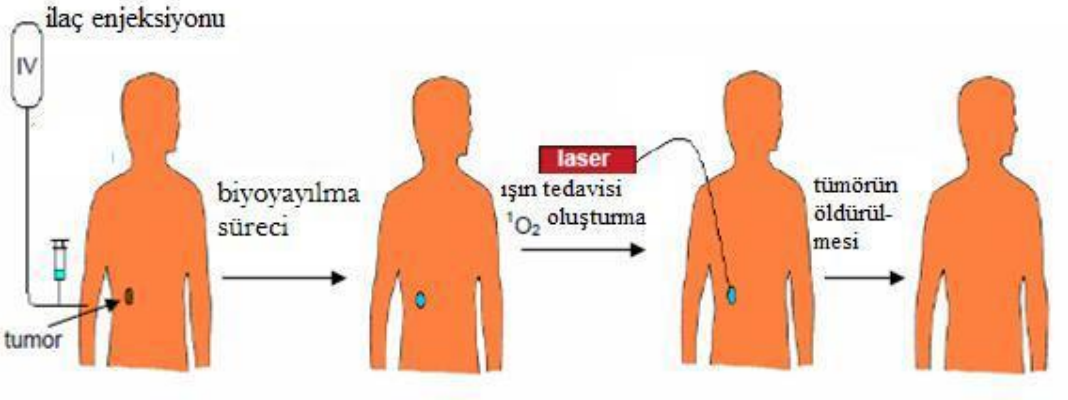
2.11.9 Fotodinamik Terapi

Günümüzde kanser tedavisinde bütün dünyada yaygın olarak kullanılan üç ana yöntem; ameliyat, kemoterapi, ve radyoterapidir. Kanserli dokunun tümü ya da bir kısmı ameliyatla alınabilir. Büyük bir ameliyat geçiren kişilerin iyileşmeleri haftalar ya da aylar sürebildiği gibi ameliyat sonrası ağrı olabilir Cerrahi müdahele sonrası hastaya gerekli görülürse kemoterapi ve/veya radyoterapi uygulanabilir. Kemoterapi, normal hücrelere olası en az zararı vererek, kanserli hücreleri öldürebilen bir ilaç tedavisi yöntemidir [88]. Mide bulantısı, kusma, saç dökülmesi, halsizlik gibi birçok yan etkisi vardır. Radyoterapi ışınla (x-ışını) tedavi yöntemidir. Vücüdun içinden ve dışından ışınlama olarak ikiye ayrılır. Dıştan tedavide, x ışınları bir makineden doğrudan kanserli organa ve çevresindeki dokuya yönlendirilir. İçten tedavide ise, içine radyoaktif madde konulan kapsüller kişinin vücut boşluğuna, tümörün üzerine ya da çevresine yerleştirilir. Bazı hastalarda radyoterapiden sonra yorgunluk, deride kızarıklık ya da yanma hissi, mide bulantısı, kusma ve ishal gibi yan etkiler görülebilir. Bu üç ana kanser tedavi yöntemine alternatif olabilecek olan fotodinamik terapi (photodynamic therapy (PDT)) A.B.D, Almanya, Japonya, İngiltere, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülke sağlık kurumu tarafından birçok kanser tedavi uygulamaları için onaylanmıştır[69]. PDT 1960'ların başında şekillenmeye başlamış, 1980'lerin başında Amerikan Yiyecek ve İlaç Kurulu'nun (Food and Drug Administration (FDA)) hematoporphyrin (HpD) türevi olan Photofrin isimli ilacın klinik uygulamalarına onay vermesiyle birçok kanserin tedavisinde uygulanmaya başlanmıştır [89-92].

PDT başlı başına üç önemli bileşenden oluşur: fotoalgılayıcı, ışık, oksijen. Fotoalgılayıcı, tümör hücrelerinde lokalize olan ve spesifik dalga boyuna sahip ışık ile aktive olan bir ilaçtır. Dougherty ve arkadaşları PDT'nin klinik testlerini ilk kez metastatik göğüs kanseri olan hastalara cilt kullanan hematoporfirini fotoalgılayıcı olarak uygulayanlardı. Fotoalgılayıcı, spesifik bir dalgaboyunda maksimum absorpsiyon yapan ışık ile aktive olan bir kimyasal maddedir [93]. Hematoporfirinin ana kimyasal içeriği bilinmiyordu. Yan etki olarak ışığa hassasiyetin görülülmesi, yeni fotoalgılayıcıların sentezini tetikleyen bir faktör olmuştur.

2.11.9.1 PDT'nin Mekanizması

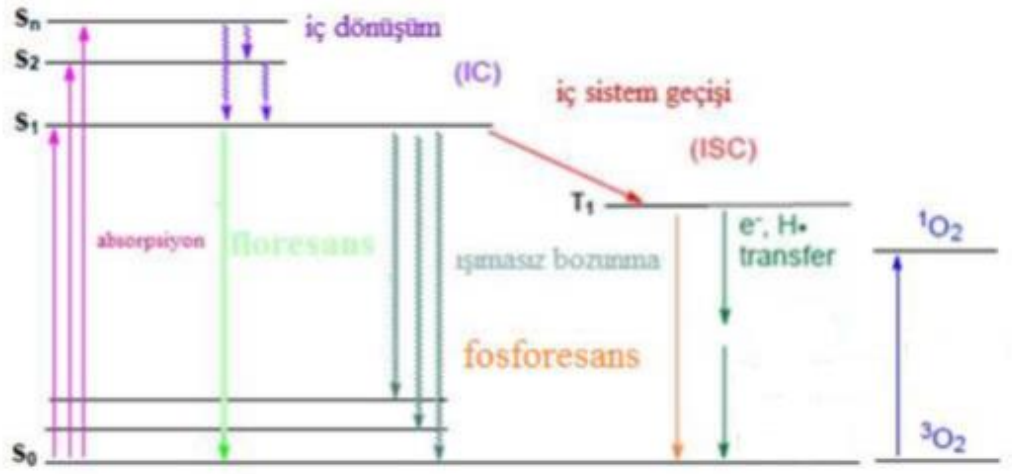
Fotoalgılayıcı damardan hastaya enjekte edilir ve bu fotoalgılayıcılar seciçi olarak tümor hücrelerinde lokalize olurlar. Doku altı lokalizasyon, fotoalgılayıcıların fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Fotoalgılayıcılar normal hücreler için genellikle toksik değildir; sadece ışın tedavisi yapılmış anormal hücreleri etkilerler. İstenen fotobiolojik reaksiyonun oluşması için ışının dalgaboyu fotoalgılayıcı tarafından absorbe edilmeli ve bu dalga boyu fotoalgılayıcının absorpsiyon spektrumu ile eşleşmelidir [94]. Işın direkt fotoalgılayıcı içeren dokuya verildiğinde aktive olur ve doku hızlıca yok edilir. (Şekil 2.20)



Şekil 2. 20 Fotodinamik terapide ilaç uygulaması

2.11.9.2 PDT'nin Fotokimyası

Doku tahribatları, singlet oksijen ($^1O_2$), superoksit radikali(O^{2-}) gibi reaktif oksijen türleri (ROS) tarafından oluşturulur. ROS, PDT'nin protein, lipit gibi biyomolekülleri parçalaması ile olusturulan foto ürünleridir [95]. ROS, hücresel toksisiteyle fotoalgılayıcı çevresinde bulunan doku arasına girerler ve bunlar hızlı büyüyen tümor hücreleri için etkilidir [96].



Şekil 2. 21 Jablonski diagramı

$^1O_2$ içeren etkin enerji transfer reaksiyonu elde etmek için fotoalgılayıcının lokalizasyonu tümor dokusuna en azından 20 nm yakın olmalıdır [96]. Fotoalgılayıcının uyarılması dokunun karakteristik özelliklerine ve kalınlığına bağlıdır [97]. Fotoalgılayıcı kırmızı ışık enerjisini absorplayarak uyarılmış singlet hale geçer ve hızlıca triplet hale dönüşür [98]. Fotoalgılayıcı triplet halde singlet halden daha uzun süre kalır ve singlet oksijenin oluşumu gerçekleşir. Singlet -triplet dönüşümü "intersystem crossing" sistemler arası geçiş olarak bilinir. Triplet hal, temel hale döner ve fotoalgılayıcı başka bir fotonu absorplayarak döngüyü devam ettirir. Fotoalgılayıcı temel haline geri döndüğünde enerjiyi ısı veye floresans şeklinde geri yayar. Bu mekanizma tümorlerin bulunması için kullanılır.

2.11.9.3 Fotoalgılayıcılar

Porfirin (monomerik ve oligometrik porfirinlerin karışımı olan komplex) ve hematoporfirin klinik ve deneysel çalışmalarda en çok çalışılan fotoalgılayıcılardır. Bu iki fotoalgılayıcılar birince nesil fotoalgılayıcıleri temsil ederler. Porfirin, FDA (Food and Drug Administration) tarafından onaylanmış kanser tedavisinde kullanılan tek fotoalgılayıcıdır[99]. Bu ilacın kırmızı ışığı zayıf absorplaması; dolayısıyla düşük doku geçirgenliği ve işlem sonrası ışığa hassasiyet gibi yan etkileri ve eksik yönleri vardır [100]. Birinci nesil fotoalgılayıcıların kısıtlı karakterinin üstesinden gelmek için ikinci nesil fotoalgılayıcıler geliştirildi [101].

Klinik denemeler yapılan birçok ikinci nesil fotoalgılayıcılar; ftalosiyaninler, klorinler ve porfirin türevleridir. Fotoalgılayıcıların 600 nm üstündeki bandları genellikler PDT tedavisinde hedeflerdir [102]. Şimdilerde otuzdan daha fazla farlı fotoalgılayıcılar önklinik çalışmalarında kullanılıyorlar ve bunların çoğu tetrapirol türevleridir[103].

İyi bir fotoalgılayıcı

- Karanlıkta toksik olmamalı,
- Triplet kuantum verimi yüksek olmalı, triplet enerjisi 94 Kj/mol değerinden yüksek ve singlet oksijenin yüksek kuantum verimi yüksek olmalı,
- Görünür bölge spektrumunda kırmızı ve ileri kırmızı ışığı absorplayabilmeli,
- Tümor hücrelerine seçici olarak yerleşebilmedir [104].

Bilim adamları ftalosiyaninlerle yüksek absorpsiyon katsayısı yüzünden çok ilgilenmişlerdir (650-680nm) ve doku içine işlemede ideal olduğunu göstermişlerdir [105]. Ftalosiyaninlerin yüksek kuantum alanında, kısa ömürlü singlet ve uzun ömünlü triplet duruma sahiptirler [105]. Ftalosiyaninler biyolojik olarak uyumlu solventlerde çözünmezler. Oysa kimyasalların *in vivo* (direk canlı üzerinde) olarak çalışmaları için çözülmüş veya hücre zarından geçebilecek hale (antikorlara bağlanabilir hale veya yağda çözünebilir hale) gelmeleri gerekmektedirler [106].

Ftalosiyaninleri çözünür yapmak için, periferal konumlara ya uzun zincirli alkil grupları ya da quaternize amin veya karboksi, sülfoksi gibi suda çözünür gruplar bağlanmalıdır. Molekülün çözünürlüğü sağlandıktan sonra triplet halde kalma süresini, triplet hal enerjisini, singlet oksijen kuantum verimini arttırmak gerekir. Fotoalgılayıcıya bağlanan metal intersystem Crossing (ISC)'i artırır bu sayede triplet hal oluşum olasılığı artar. Metalli ftalosiyaninlerin metalsizlere göre daha etkili PDT bileşeni olduğu bulunmuştur [107]. İkinci nesil fotoalgılayıcıların potonsiyel hedefleri; tümörün plazma membranları, mitokondrisi, lizozomu, dolaşımı ve çekirdeğidir [108]. Plazma membrandaki hasar, hücreler PDT ışığına maruz kaldıktan sonraki birkaç dakika içinde gözlenebilir. Hücreleri direk PDT'nin fotohasarına maruz bırakmak tümör tedavisi için faydalıdır. McMahon'nun ve arkadaşlarının 1994 yaptığı çalışmalar, ftalosiyaninlerle yapılan PDT'nin birincil dolaşım sızıntılarına sebep olduğunu göstermiştir.

Fotoalgılayıcıların tümör hücrelerindeki lokalizasyonu fotoduyarlılığa bağlıdır ve bu 30 dakika ile 7 gün arasında değişir [109,110]. Eğer normal dokularla kıyaslarsak fotoalgılayıcıların neden tümör hücrelerinde lokalize olduğunu anlayabiliriz. Tümör hücrelerindeki spesifik lokalizasyon neoplastik hücrelerin, zayıf lenfatik iltihabı boşaltmaların, dolaşımın veya fotoalgılayıcıların moleküllerle etkileşiminin çoğalma oranına bağlı olabilir.

BÖLÜM 3

BALL-TYPE FTALOSİYANİNLER ve ÖZELLİKLERİ

3.1 Giriş

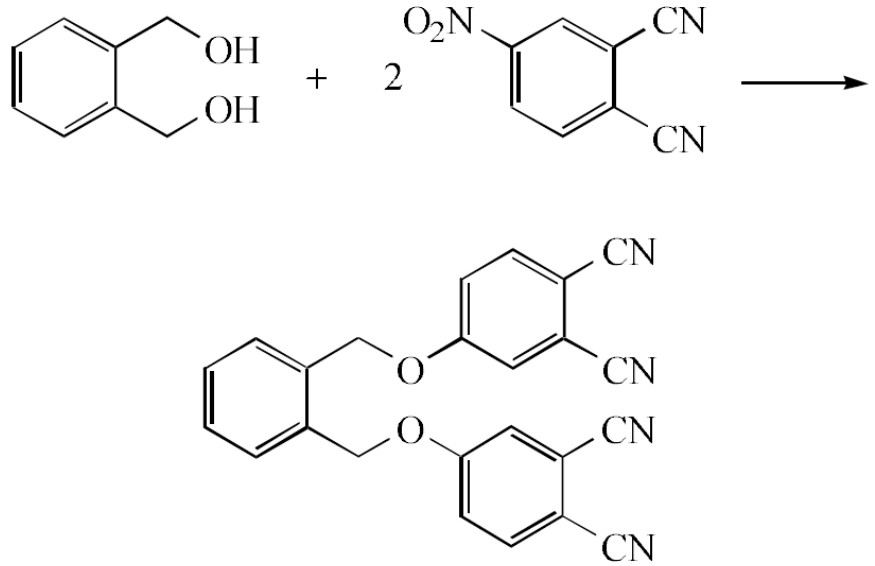
"Ball-type" fatlosiyaninler ilk olarak 2002 yılında Tolbin tarafından belirlenmiş yeni bir ftalosiyanin türüdür [111]. Bu yeni tür fatlosiyaninler iki ftalosiyanin monomerinin bütün benzen halkalarının periferal pozisyonlarında dört köprü sübstitüente sahiptir, bunlar cofacial olarak düzenlenmiştir. İki ftalosiyanin halkası arasındaki uzaklık, kimyasal ve fiziksel özellikler bu bağlayıcıların içeriğine bağlıdır ve esas monomerlerden önemli farklılıklar gösterir. Bu tür bileşiklerdeki iki metal merkezi veya yüz yüze düzenlenmiş iki ftalosiyanin halkası arasındaki güçlü etkileşim spektroskopik ve elektrokimyasal ölçümlerle belirlenmiştir [112,113]. Daha sonraki yıllarda ise özellikle Türkiye'den bazı araştırmacılar yeni "ball-type" ftalosiyaninlerin sentezi ve bu bileşiklerin çeşitli potansiyel uygulama alanları ile ilgili çalışmalar gerçekleştirmiştir [111-113,115-134].

Face-to-face etkileşimler porfirazin türevlerinde de incelenmiştir. Porfirazin yapılarında metal-metal etkileşimleri çok ilgi çekmiş ve metal-metal etkileşimini kuvvetlendirmek için makrohalkaların rijit moleküllerle birbirlerine bağlandığı bimetaloporfirin yapıları kullanılmıştır. Çalışmalarda cofacial porfirinler (DPA)H_4 ve (DPB)H_4 yapıları incelenmiştir [114].

3.2 Ball-Type Ftalosiyaninlerin Sentezi

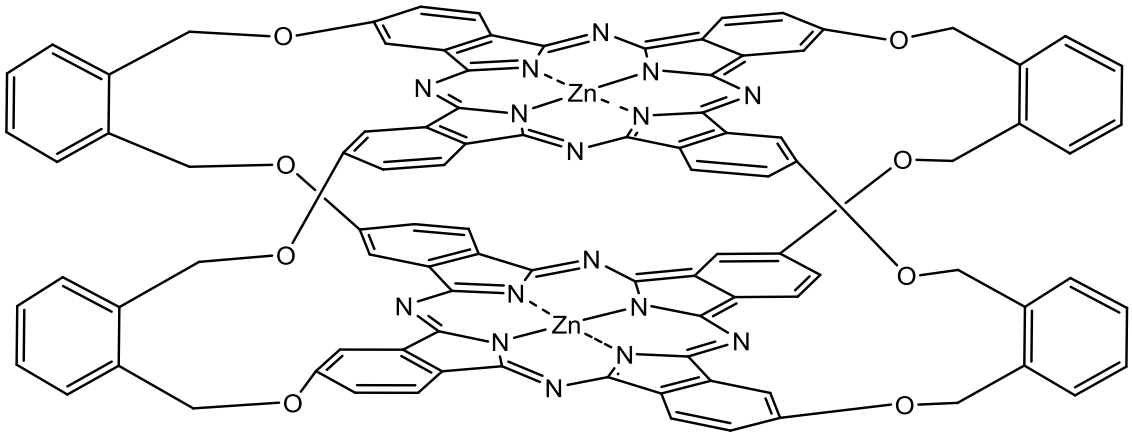
“Ball-type” ftalosiyaninlerin sentezi çözücü ve katı fazda olmak üzere iki yöntem ile gerçekleştirlmektedir.

2002 yılında Tolbin tarafından yapılan çalışmada yeni tipte binükleer ftalosiyanin elde etmek için yaygın metod olan bir aromatik halkadaki aktifleşmiş nitro grubunun nükleofilik sübstitüsyonu takip edilmiştir ve Şekil 3.1’e göre 1,2-bis(3,4-disiyanofenoksimetil)-benzenin sentezi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 1 1,2-bis(3,4-disiyanofenoksimetil)-benzenin sentezi

Daha sonra 1,2-bis(3,4-disiyanofenoksimetil)-benzen, izoamil alkol ve DBU varlığında Ar atmosferi altında 14 sa boyunca ısıtılarak “ball-type” çinko ftalosiyanin elde edilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3. 2 Reaktifler ve koşullar: DBU, izoamil alkol, $Zn(OAc)_2.2H_2O$, *o*-DCB, 14 sa, 180^{o}C

Bu reaksiyonun verimi 1.84% ile oldukça düşüktür. Sonraki çalışmada aynı "ball-type" ZnPc katı fazda çinko asetat miktarı 10 kat arttırılarak ve reaksiyon karışımı katalizör olmadan 250 ^{o}C sıcaklıkta 5 dakika sürede hazırlanmıştır. Bu kez verim 33% olarak belirlenmiştir [111].

"Ball-type" ftalosiyaninlerin beklenen elektriksel, elektrokimyasal, optik, kemosensör ve diğer özellikleri yüzünden farklı bağlayıcılarla metalli ve metalsiz ball-type ftalosiyaninlerin sentezi yapılmıştır.

3.3 Ball-Type Ftalosiyaninlerin Özellikleri

Bu yeni bileşikler "face-to-face" Pc halkaları ya da iki metal merkezi arasındaki kuvvetli etkileşim nedeniyle ilginç elektriksel, elektrokimyasal, gaz sensörü ve optik özellikler göstermektedir. Son yıllarda ftalosiyanin bileşikleri ve bunların türevleri temelli moleküler elektronik araçların üretimine bir hayli önem gösterilmektedir. Moleküler yarı iletken ince filmleri kullanan çok sayıdaki uygulamada Pc filmlere dayanan araçların geliştirilmesi bu bileşiklerdeki yük taşıma kabiliyeti ve iletkenlik mekanizması hakkındaki bilgilere dayanmaktadır. Bu bileşiklerde bu parametrelerin belirlenmesi özel araç uygulamaları için materyalin uygunluğu hakkında belirleyici faktör olarak önemli rol oynar [115,116].

3.3.1 Elektriksel Özellikleri

Son yıllarda mono ftalosiyanin ince film cihazların doğru akım elektriksel özellikleri yaygın bir şekilde araştırıldı, ancak "ball type" fatlosiyaninlerin doğru akım davranışları hakkında çok az araştırma yapıldı. Binükleer ftalosiyaninler eşsiz spektroskopik, elektrokimyasal ve elektriksel özellikleri nedeniyle büyük ilgi çekmektedirler. Molekülün iki yarısı arasındaki kuvvetli etkileşim genellikle elektronik absorpsiyonda, MCD spektoskopisinde ve elektrokimyada tanımlanır [117].

Ftalosiyaninlerin elektronik ve diğer özelliklerinin sübstitüentlerin "periferal" ya da "non-periferal" konumlarda olmasına, metal ve çözücüye bağlı olarak önemli ölçüde değiştiği bilinmektedir. "Ball-type" ftalosiyaninler sözkonusu olduğunda bu sübstitüentler köprü görevi görür ve yalnızca iki ftalosiyanin arasındaki uzaklığı ve molekülün boyutuna bağlı olarak "face-to-face" ftalosiyaninlerin yalnızca simetrisini

değil aynı zamanda bu bileşiklerin özelliklerini de değiştirir. Yapılan araştırmalar sonucunda mono ftalosiyaninlerle karşılaştırıldıklarında "ball-type" ftalosiyaninlerin daha iyi elektriksel özellikleri olduğu gözlenmiştir [115,118-120].

3.3.2 Elektrokimyasal Özellikleri

Ball-type ftalosiyaninler ilgi çekici elektrokimyasal özelliklere sahiptir.Organik yarı iletken temelli fotovoltaik cihazlar, düşük ağırlık, düşük malzeme ve işlem maliyeti, mekanik esneklik gibi avantajları nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Bu özellikler nedeniyle gelecekte enerji kaynağı olarak umut vaat eden adaylardır. Pc bileşikleri, geniş bir spektrumda kuvvetli absorpsiyon katsayıları nedeniyle organik güneş pillerinde soğurucu olarak iyi bir seçimdir. Yapılan çalışmalarda PDI kromoforu ZnPc'ye, spektrumda bileşiğin neredeyse hiç absorpsiyon vermediği 400-600 nm arasını da kapsayacak yeni bir donör-akseptör konjugat sentezi amacıyla eklenmiştir. İki ayrı bileşenin bir molekül içerisinde bu şekilde birleştirilmesinin, moleküller arası olası elektronik etkileşimlerin sonucu olarak bu bileşiklere kıyasla modifiye HOMO-LUMO boşluklu bir bileşik oluşturması ve böylece ilginç spektroskopik ve elektrokimyasal özellikler beklenmektedir. Bu tarz bir moleküler yapının güneş pili sistemleri için uygun olduğu düşünülmektedir [121].

3.3.3 Gaz Sensör Uygulamaları

Çalışmalar sonucunda "ball-type" ftalosiyaninlerin gaz sensör özellikleri ve oksijen indirgenmesi yolula dikkate çekici elektroktalitik özellikleri gösterilmiştir [122,123].

Asit yağmurlarının esas kaynağı olan kükürt dioksit (SO_2) insan sağlığı için zehirli bir gazdır ve çevreye zarar verir. Çevre ve insan sağlığına yönelik bu tehlikeli yapısı nedeniyle kükürt dioksit sensörlerinin geliştirilmesi çok önemlidir. En çok kullanılan sensörler tanımlanacak gazın, yüzey üzerine ince film olarak konulansensör malzame ile reaksiyona girdiği ve belirli bir özellikte ölçülebilir bir değişikliğe sebep olan kimyasal sensörlerdir. Ancak sensörlerin çoğunluğu SO_2 için yalnızca yüksek sıcaklıklarda iyi bir seçicilik ve cevap vermiştir. Ftalosiyaninlerin NO_x, NH_3 ve halojenler gibi gazlara maruz kaldıklarındaki amaca uygun ve reversible elektriksel/optik değişimler bu molekülleri sensör uygulamaları için çok ilginç malzemeler yapmaktadır [124].

Fenoftaleyn (PP) bilinen bir asit-baz indikatörüdür. PP 8'den küçük pH değerlerinde renksiz lakton (H_2PP)formunda bulunur. pH 8'den 10'a yükselirken oluşan kırmızpembe rengin sebebinin dianyon formu (PP^{2-}) olduğu kabul edilmiştir [125].

Bilindiği gibi, karbon dioksit sera etkisine ve solunum yolu rahatsızlıklarına neden olur. Bu yüzden, tanımlanması ve CO_2 konsantrasyonunun kontrolü oldukça önemlidir. Yapılan çalışmalar neticesinde ball-type ftalosiyaninlerin oda sıcaklığı ve CO_2 atmosferinde (10,000 ppm) cevaplama özellikleri gösterilmiştir. CO_2 deneme hücresine verildiğinde, sensörün iletkenliği başlangıçta birkaç dakika boyunca artmış daha sonra artış hızı yavaşlamıştır [125]. Ayrıca yapılan son çalışmalarda sentezlenen ball-type ftalosiyaninlerin 1500 ppm altındaki CO_2 konsantrasyonlarında cevap vermediği görülmüştür [126].

Uçucu organik bileşikler boyalar ve katkılar gibi endüstriyel ve evsel uygulamaların sonucunda havada çokça bulunurlar. Bu bileşiklerin buharları tehlikelidir ve uzun vadede sağlık ve çevre ile ilgili problemlere neden olabilirler. Örneğin, bir yıl süreyle 200 ppm toluen buharına maruz kalındığında böbreklerde zarar meydana glir ve hafıza kaybına yol açar, 600 ppm ise beyinde kalıcı hasarlara yol açar. Bu nedenle bu bileşiklerin tepiti önemlidir. Sentezlenen "ball-type" ftalosiyaninlerin toluen, aseton, kloroform gibi uçucu organik bileşiklerin saptanmasında etkili olduğu çalışmalar neticesinde gösterilmiştir [127].

3.3.4 Nonlineer Optik Uygulamaları

Son yıllarda nonlinear optik (NLO) malzemeler üzerine optik bilgi prosesi, optik sınırlayıcı vs. gibi potansiyel uygulamalardaki gelecek vaat eden sonuçlar nedeniyle çok sayıda araştırma yapılmıştır. Optik sınırlayıcı melzemelerin geliştirlmesi yoğun ilgi çekmektedir. Optik sınırlayıcılar düşük şiddetteki çevre ışın seviyeleri için yükse transmittans gösterirken şiddetli optik ışınları güçlü bir şekilde azaltan araçlardır. Bugüne kadar belirlenmiş çok sayıdaki NLO absorplayıcıları arasında ftalosiyaninler yüksek ters doyurulabilir absorpsiyonlarına (RSA) bağlı olarak mükemmel optik sınırlayıcı malzemelerdir. Çalışmalar sonucunda ball-type supramoleküler hekziltiyo sübstitüentli hekza-ftalosiyaninato-hekzaçinko (II) (ZnPc) ticari bir polimer ürün olan

poli(metilmetilakrilat) (PMMA)'ya bağlanmıştır ve nonlinear absorpsiyonu ve optik sınırlayıcı özellikleri incelenmiştir [128].

3.3.5 PDT Uygulamaları

Fotodinamik terapi (PDT) olarak adlandırılan görece yeni bir kanser tedavi yönteminde fotosensitizer olarak MPc komplekslerinin kullanılması oldukça ilgi görmektedir. PDT'nin uygulanma yöntemi tümöre yönendirilmiş fotosensitizerin görünür ışıkla uyarılmasına dayanır. Uyarılmadan sonra, enreji fotosensitizerden (triplet uyarılmış halinde) temel haldeki oksijene ($^3O_2$)transfer edilir ve böylece uyarılmış singlet halde oksijen ($^1O_2$) oluşur. Yüksek trplet durum kuantum verimleri ve uzun triplet ömürleri etkilifotosensitizasyon için gereklidir [129,130].

Yapılan çalışmalar sonucunda MgPc türevleri ZnPc türevlerine kyasla daha uzun *t*T değerleri göstermiştir ve bu kompleksler PDT için potansiyel göstermektedir [131].

Ftalosiyaninlerin PDT özellikleri Mg^{2+}, Zn^{2+} gibi diyamanyetik merkez atomlarının varlığından kuvvetli bir şekilde etkilenir. Ti ve Si kullanılarak hazırlanan ftalosiyaninlerde TiPc'lerin yüksek triplet durum kuantum verimleri ve uzun triplet ömürleri PDT için potansiyel kullanımlarını ortaya çıkarmıştır [132].

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

4.1.1 Kimyasallar

Dimetilsülfoksit (Merck), n-Pentanol (Merck), DBU(1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) (Sigma-Aldrich), Aseton (Teknik), Etil alkol (Teknik), Metil alkol (Teknik), Kloroform (Teknik), Çinko(II)asetat (Merck), Rezorsinol (1,3-dihidroksibenzen) (Merck), Silikajel (Merck), Katekol (1,2-dihidroksibenzen) (Sigma-Aldrich), 4-nitroftalonitril (abcr), Potasyum karbonat.

4.1.2 Cihazlar

Infrared spektrumları (FT-IR) BRUKER (ATR) spektrofotometresinde alındı. UV spektrumları Agilent 8453 UV-Vis Spectrophotometer spektrofotometresinde alındı. Kütle spektrumları SHIMADZU LC-MS cihazı ile ölçüldü. Nükleer magnetik rezonans spektrumları (^{1}H-NMR) Bruker Ultra Shield Plus, ultra long hold time Magnet system 500 MHz 54 mm cihazı ile alındı. Erime noktası tayini Electrothermal Gallenkamp Apparatus cihazı ile yapıldı.

4.2 Deneysel Yöntemler

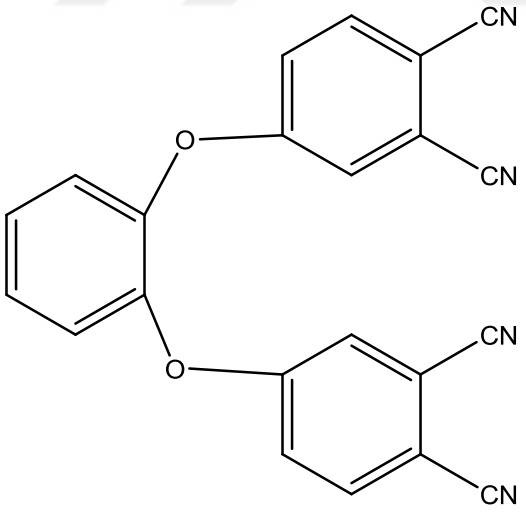
Ball-type ftalosiyanin sentezleri için katı faz yöntemi ön denemeler için kullanıldı, daha sonraki aşamalar için sıvı faz tercih edildi. Elde edilen bileşiklerin karakterizasyonu FT-

IR, UV-Vis ve ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemleri ile yapıldı. Ayrıca Zn(II)Pc'lerin DMSO'da floresan spektrumları da alındı.

4.2.1 4,4'-(1,2-fenilenbis(oksi))diftalonitril Sentezi (4)

4-nitroftalonitril (11,53 mmoL, 1,997 g, **1**) azot gazı altında DMSO (10 mL) ile çözülerek üzerine 1,2-dihidroksibenzen (9,036 mmoL, 0,995 g **2**) eklendi. Daha sonra üzerine susuz potasyum karbonat (17,73 mmoL, 2,45 g) eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 7 gün boyunca karıştırıldıktan sonra elde edilen karışım 100 mL su ile çöktürüldükten sonra vakum altında süzüldü. Süzme işleminden sonra elde edilen ürün 70 ^{o}C'de etüvde ve daha sonra desikatörde susuz P_2O_5 üzerinden kurutuldu. Yapılan ince tabaka kromatografisi sonucu maddeye ayrıca bir saflaştırma işlemi yapılmasına gerek duyulmamıştır.

Verim: 1,35 g (% 65). Erime noktası: 181 °C. ^{1}H-NMR (aseton): δ, ppm 8.001 (2H, Ar–H), 7.62 (2H, Ar–H), 7.52 (4H, Ar–H), 7.40 (2H, Ar–H). Bileşiğin kapalı formülü $C_{22}H_{10}N_4O_2$ ve molekül ağırlığı 362.34 g/moL' dür. DMSO, $CHCl_3$, DMF, Aseton, THF, EtOH ve MeOH da çözülmektedir.



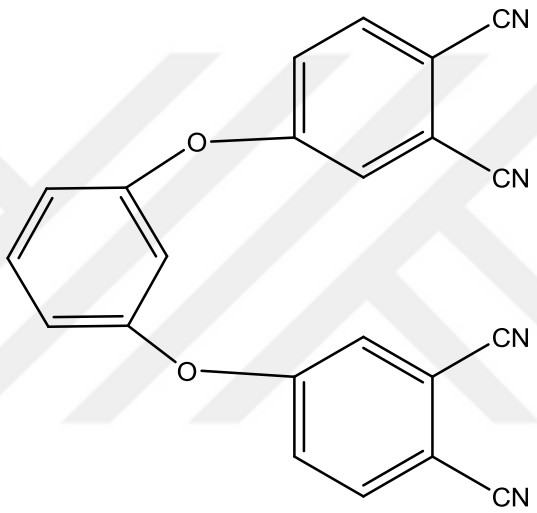
Şekil 4. 1 4,4'-(1,2-fenilenbis(oksi))diftalonitril

4.2.2 4,4'-(1,3-fenilenbis(oksi))diftalonitril Sentezi (5)

4-nitroftalonitril (11,53 mmoL, 1,997 g, **1**) azot gazı altında DMSO (10 mL) ile çözülerek üzerine 1,3-dihidroksibenzen (9,036 mmoL, 0,995 g **4**) eklendi. Daha sonra üzerine susuz potasyum karbonat (17,73 mmoL, 2,45 g) eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 7

gün boyunca karıştırıldıktan sonra elde edilen karışım 100 mL su ile çöktürüldükten sonra vakum altında süzüldü. Süzme işleminden sonra elde edilen ürün 70 ^{o}C'de etüvde ve daha sonra desikatörde susuz P_2O_5 üzerinden kurutuldu. Yapılan ince tabaka kromatografisi sonucu maddeye ayrıca bir saflaştırma işlemi yapılmasına gerek duyulmamıştır.

Verim: 1,42 g (% 68). Erime noktası: 170 °C. ^{1}H-NMR (DMSO): δ, ppm 8.13 (2H, Ar–H), 7.94 (2H, Ar–H), 7.60 (3H, Ar–H), 7.15 (3H, Ar–H). Bileşiğin kapalı formülü $C_{22}H_{10}N_4O_2$ ve molekül ağırlığı 362.3 g/moL' dür. DMSO, $CHCl_3$, DMF, Aseton, THF, EtOH ve MeOH da çözülmektedir.

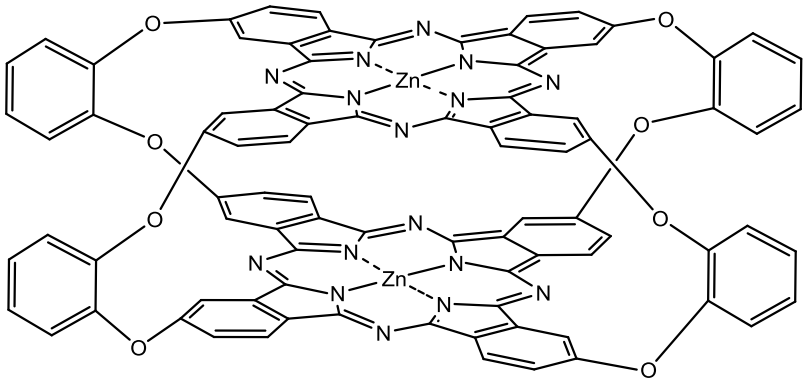


Şekil 4. 2 4,4'-(1,3-fenilenbis(oksi))diftalonitril

4.2.3 4,4'-(1,2-fenilenbis(oksi))diftalonitrilden Ball-Type Çinko (II) Ftalosiyanin Sentezi (6)

4,4'-(1,2-fenilenbis(oksi))diftalonitril (300 mg, 0,828 mmoL, **3**) ve susuz çinko (II) asetat (150 mg, 0,817 mmoL), 5 mL n-pentanol ve 10 damla DBU reaksiyon tüpü içerisinde azot atmosferi altında 190 ^{o}C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan yeşil renkli karışım su-etanol (hacimce 1:1) karışımında yıkanarak santrifüjle çöktürüldü. Daha sonra elde edilen çökelti 12 mL DMSO'da çözüldü ve silika jel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Yürütücü faz olarak önce kloroform daha sonra metanol kullanıldı.

Verim: 58 mg (% 4,5). Erime noktası: > 350°C. ^{1}H-NMR (DMSO): δ, ppm 7.15-7.75 (40H, Ar–H). Bileşiğin kapalı formülü $C_{88}H_{40}N_{16}O_8Zn_2$ ve molekül ağırlığı 1580,18 g/moL' dür. DMSO da çözülmektedir.

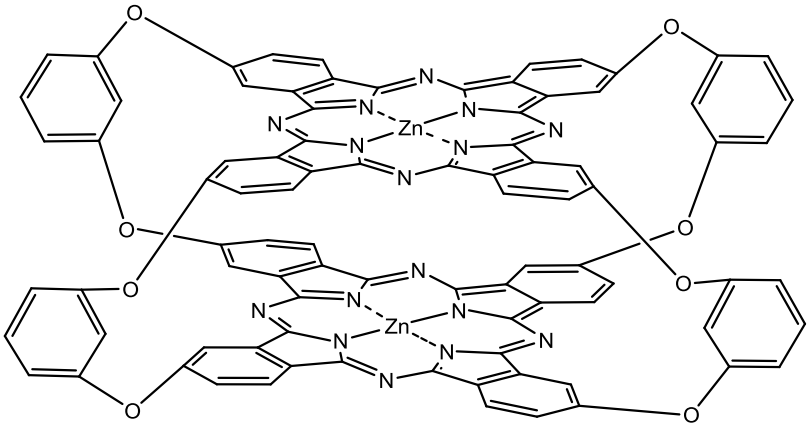


Şekil 4. 3 4,4'-(1,2-fenilenbis(oksi))diftalonitrilden Ball-Type Çinko (II) Ftalosiyanin

4.2.4 4,4'-(1,3-fenilenbis(oksi))diftalonitrilden Ball-Type Çinko (II) Ftalosiyanin Sentezi (7)

4,4'-(1,3-fenilenbis(oksi))diftalonitrilden (300 mg, 0,828 mmoL, **4**) ve susuz çinko (II) asetat (150 mg, 0,817 mmoL), 5 mL n-pentanol ve 10 damla DBU reaksiyon tüpü içerisinde azot atmosferi altında 190 ^{o}C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan yeşil renkli karışım su-etanol (hacimce 1:1) karışımında yıkanarak santrifüjle çöktürüldü. Daha sonra elde edilen çökelti 12 mL DMSO'da çözüldü ve silika jel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Yürütücü faz olarak önce kloroform daha sonra metanol kullanıldı.

Verim: 48 mg (% 3,67). Erime noktası: > 350°C. ^{1}H-NMR (DMSO): δ, ppm 7.03-7.85 (40H, Ar–H). Bileşiğin kapalı formülü $C_{88}H_{40}N_{16}O_8Zn_2$ ve molekül ağırlığı 1580,18 g/moL' dür. DMSO da çözülmektedir.



Şekil 4. 4 4,4’-(1,3-fenilenbis(oksi))diftalonitrilden Ball-Type Çinko (II) Ftalosiyanin

Kullanılan tüm başlangıç maddelerinin ve sentezlenen tüm bileşiklerin FT-IR spektrumu çekildi. 4,4’-(1,2-fenilenbis(oksi))diftalonitril hariç tüm bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumu için DMSO kullanılırken, 4,4’-(1,2-fenilenbis(oksi))diftalonitril için aseton kullanıldı. **4** ve **5** bileşiklerinin LC-MS ölçümlerinde hareketli faz olarak %70-%30 asetonitril-su karışımı kullanıldı. **6** ve **7** bileşiklerinin UV-Vis Spektrumu, DMSO içerisinde 1,2x10^{-4} M derişimde çözeltileri hazırlanarak çekildi. **6** ve **7** bileşiklerinin floresans spektrumları alınırken gerekli çözeltiler DMSO kullanılarak hazırlandı. Yapılan ölçümler sonucunda floresans kuantum verimi Φ_F hesaplandı (Şekil 5.22) [135,136].

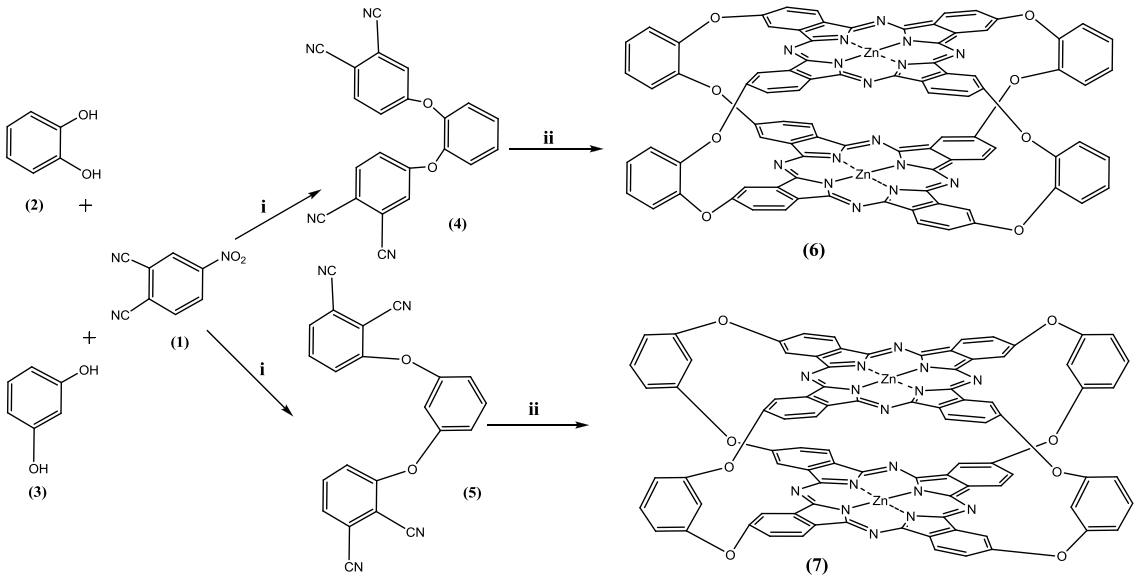
$$\Phi_F = \Phi_{F(Std)} \frac{F . A_{Std} . n^2}{F_{Std} . A . n^2_{Std}} \qquad (4.1)$$

Yukarıdaki formülde F ve F_{std} sırasıyla ölçümü alınan maddenin ve standardın floresans eğrisi altında kalan alanlarıdır. A ve A_{std} örnek ve standardın uyarılma dalgaboyundaki absorbanslarıdır. n ve n_{std} örnek ve standart için kullanılan çözücülerin kırılma indisleridir. $\Phi_{F(std)}$ ise standardın floresans kuantum verimidir, standart olarak ZnPc kullanıldı [132].

BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

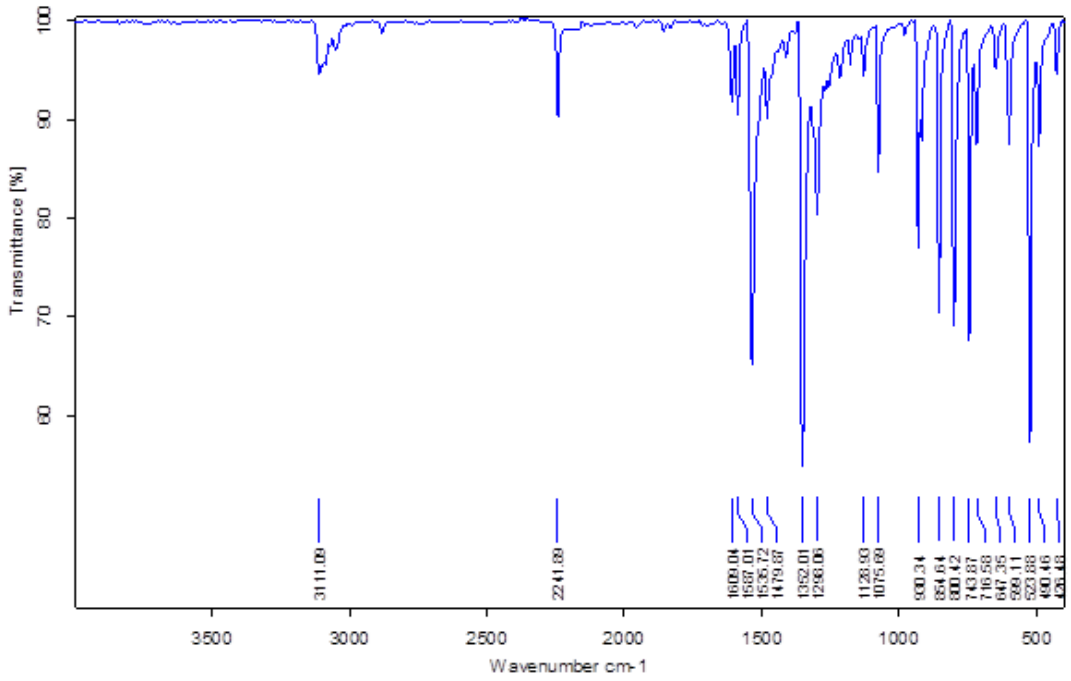
Ticari olarak piyasada bulunan 4-nitroftalonitril **1**, o-dihidroksibenzen (Katekol) **2** ve m-dihidroksibenzen (Rezorsinol) **3** bileşikleri hazır olarak satın alındı. Saflıkları TLC ile kontrol edildi. Sentez aşamalarında değişiklikleri görebilmek amacıyla Katekol ve Rezorsinol'ün FT-IR ve ^{1}H-NMR spektrumları alındı. Bu maddeler ile 4-nitroftalonitril DMSO'da K_2CO_3 varlığında oda koşullarında reaksiyona sokulmuştur. Diftalonitrillerin oluşumu reaksiyon süresince TLC ile kontrol edildi. Reaksiyonun 1 hafta sonra bittiğine karar verildikten sonra karışım suda çöktürüldü. Her iki madde vakumda kurutulduktan sonra $Zn(OAc)_2$ metal tuzu kullanılarak DBU varlığında n-pentanol'de yaklaşık 24 saat süreyle azot atmosferi ve 190 °C sıcaklıkta reaksiyona sokuldu (Şekil 5.1). Reaksiyon sonrası karışım çöktürüldü, saflaştırıldı ve elde edilen yeşil renkli ürünlerin karakterizasyonu için FT-IR, ^{1}H-NMR ve UV-Vis spektroskopik analizleri yapıldı. Bağlanmanın nereden gerçekleştiğine karar vermek için giriş maddelerinin de FT-IR ve ^{1}H-NMR spektrumları da alınarak kıyaslandı.



i: DMSO, oda sicakligi, 7 gün

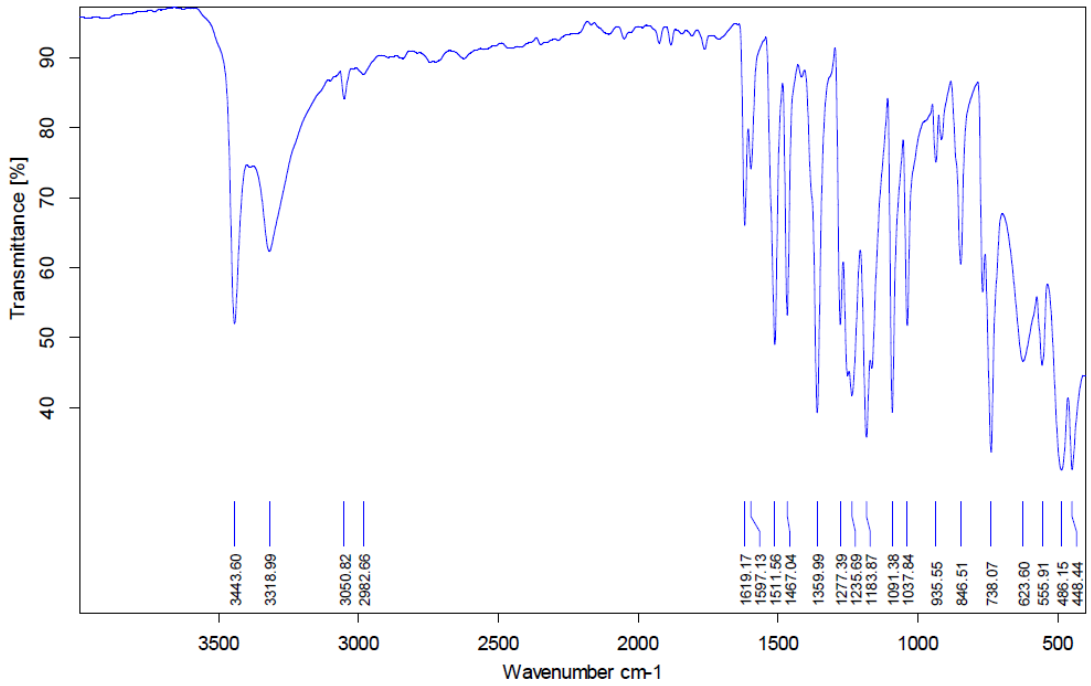
ii: n-pentanol, metal tuzu, 24 saat

Şekil 5. 1 Ball-Type Zn(II)Pc'lerin Sentezi



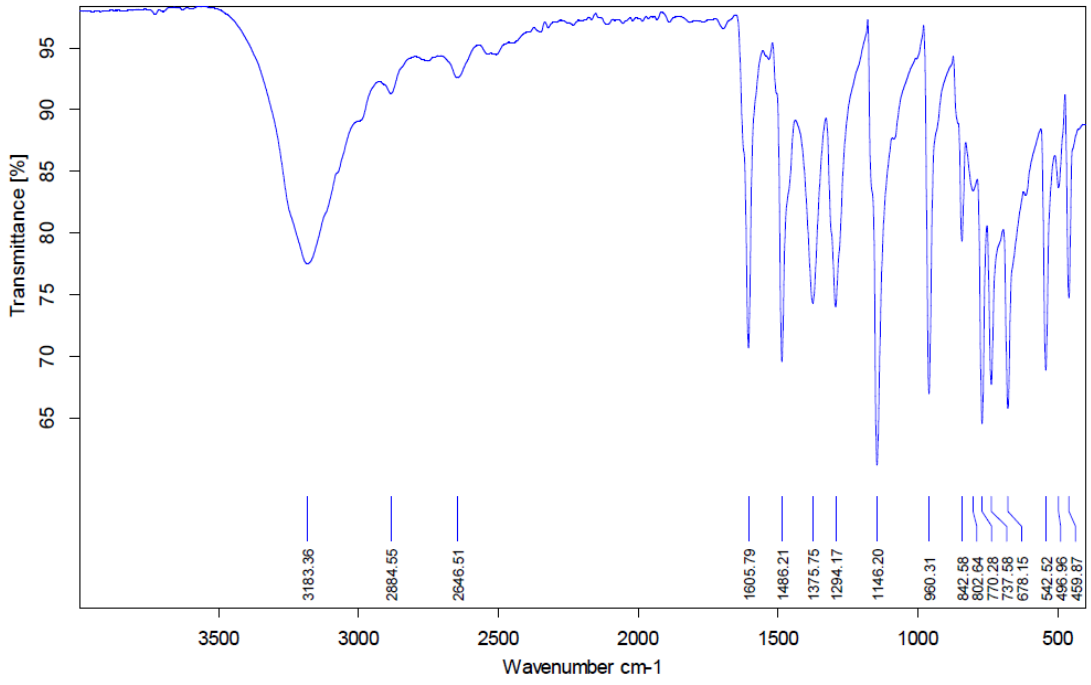
Şekil 5. 2 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu

1 bileşiğinin FT-IR spektrumunda aromatik –C-H gerilmeleri 3111 cm^{-1}'de görülmektedir. Yapıda bulunan -C≡N grubuna ait gerilme 2241 cm^{-1}'de görülmektedir. Ayrıca -NO_2 grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilmeler sırasıyla 1587 ve 1352 cm^{-1}'de görülmektedir.



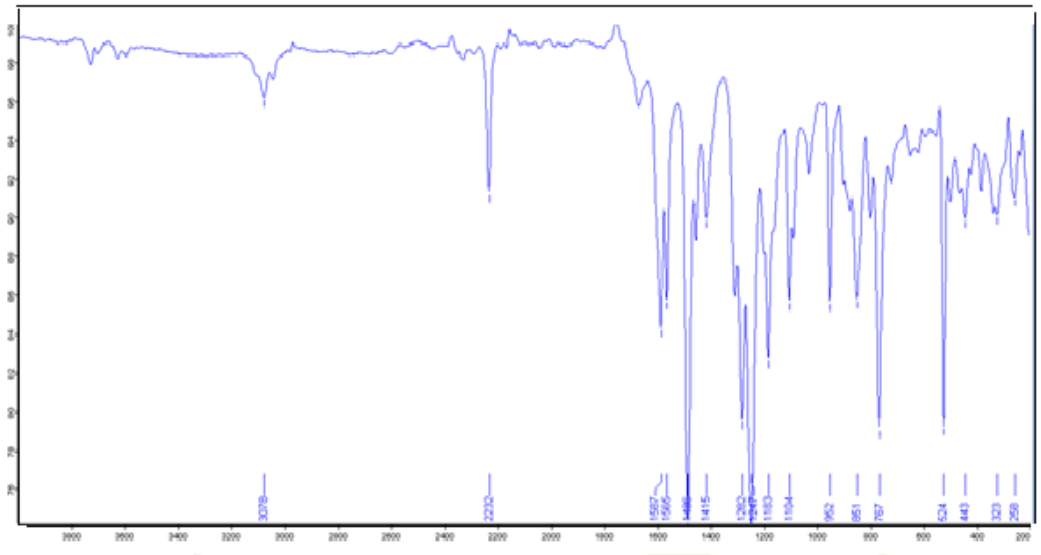
Şekil 5. 3 2 bileşiğinin FT-IR Spektrumu

2 bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıda bulunan -OH bandı 3300 cm^{-1} de görülmektedir. Ayrıca aromatik -C-H derilmeleri 2982 cm^{-1} de gözlenmiştir.



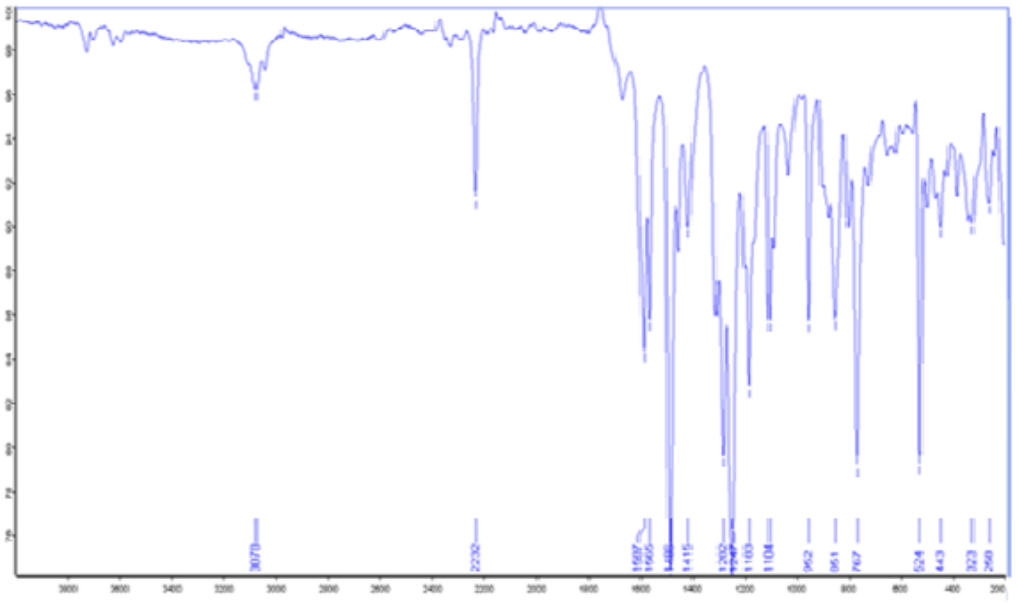
Şekil 5. 4 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu

3 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik –OH gerilmesi 3183,86 cm^{-1}'de görülmektedir. Ayrıca aromatik -C-H gerilmeleri 2800 cm^{-1} civarında gözlenmiştir.



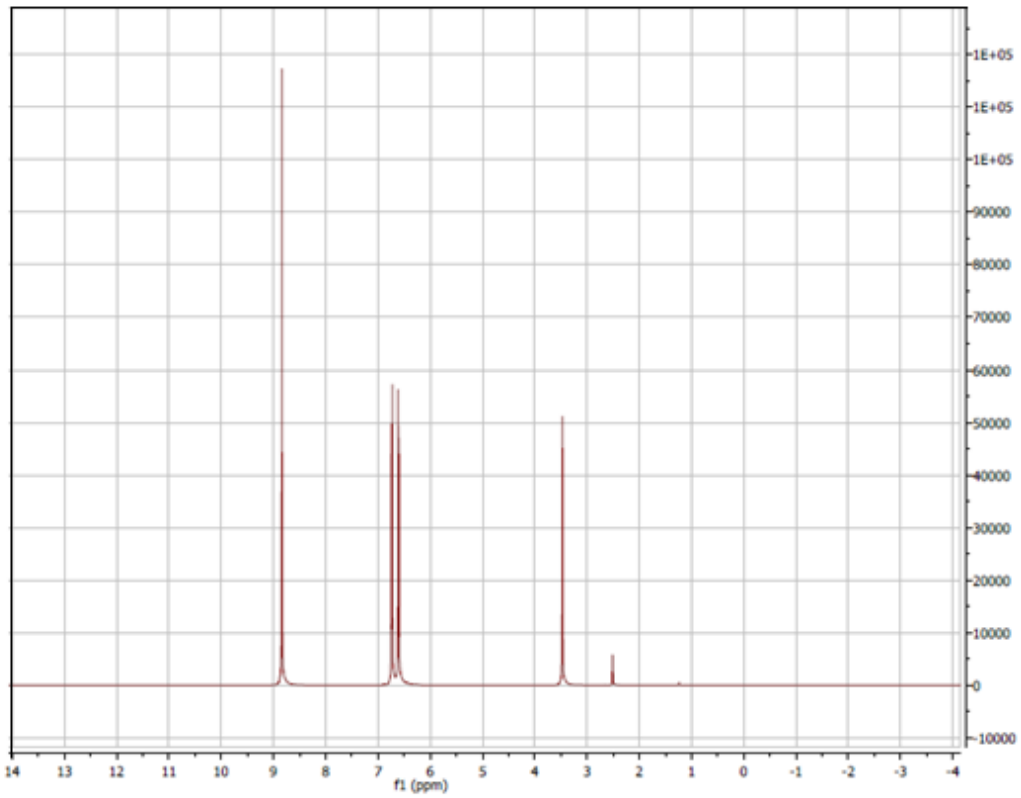
Şekil 5. 5 4 bileşiğinin FT-IR Spektrumu

4 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik -C≡N gerilmesi 2232 cm^{-1} de tek pik halinde çıkarken, -C-O-C gerilmeleri 1282-1104 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Ayrıca aromatik -C-H gerilmeleri 3078 cm^{-1} civarında görülmüştür.



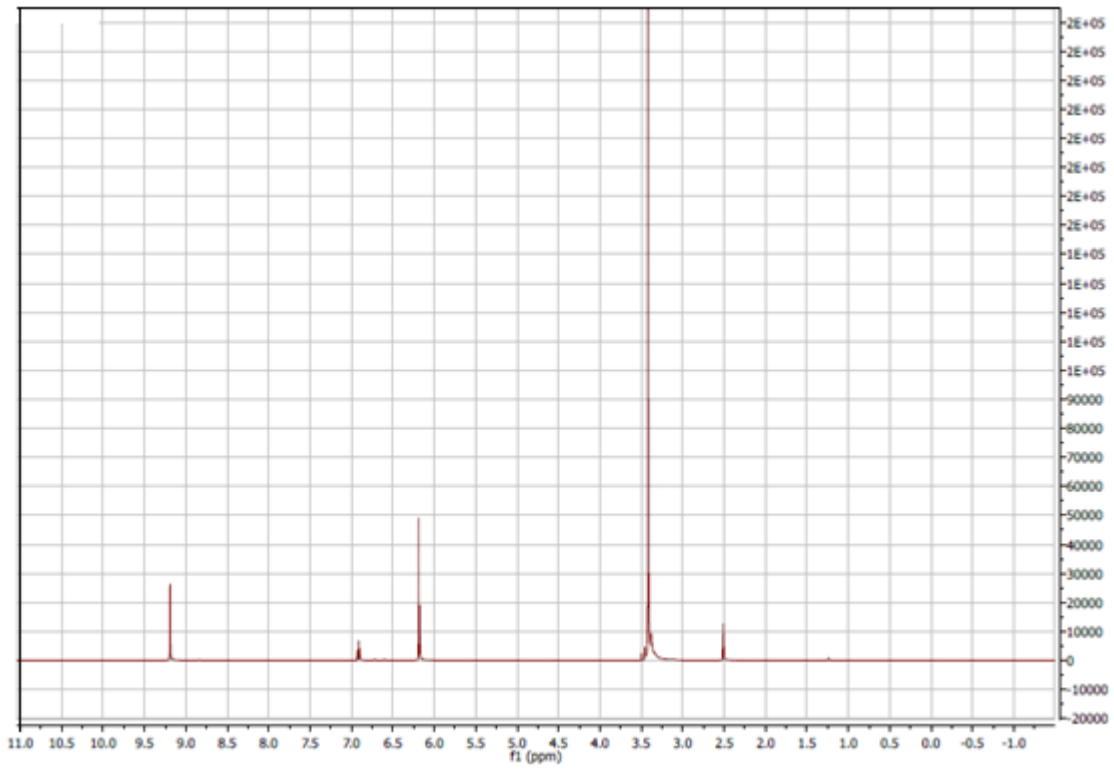
Şekil 5. 6 5 bileşiğinin FT-IR Spektrumu

5 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik -C≡N gerilmesi 2232 cm^{-1} de tek pik halinde çıkarken, -C-O-C gerilmeleri 1282-1104 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Ayrıca aromatik -C-H gerilmeleri 3078 cm^{-1} civarında çıkmıştır.



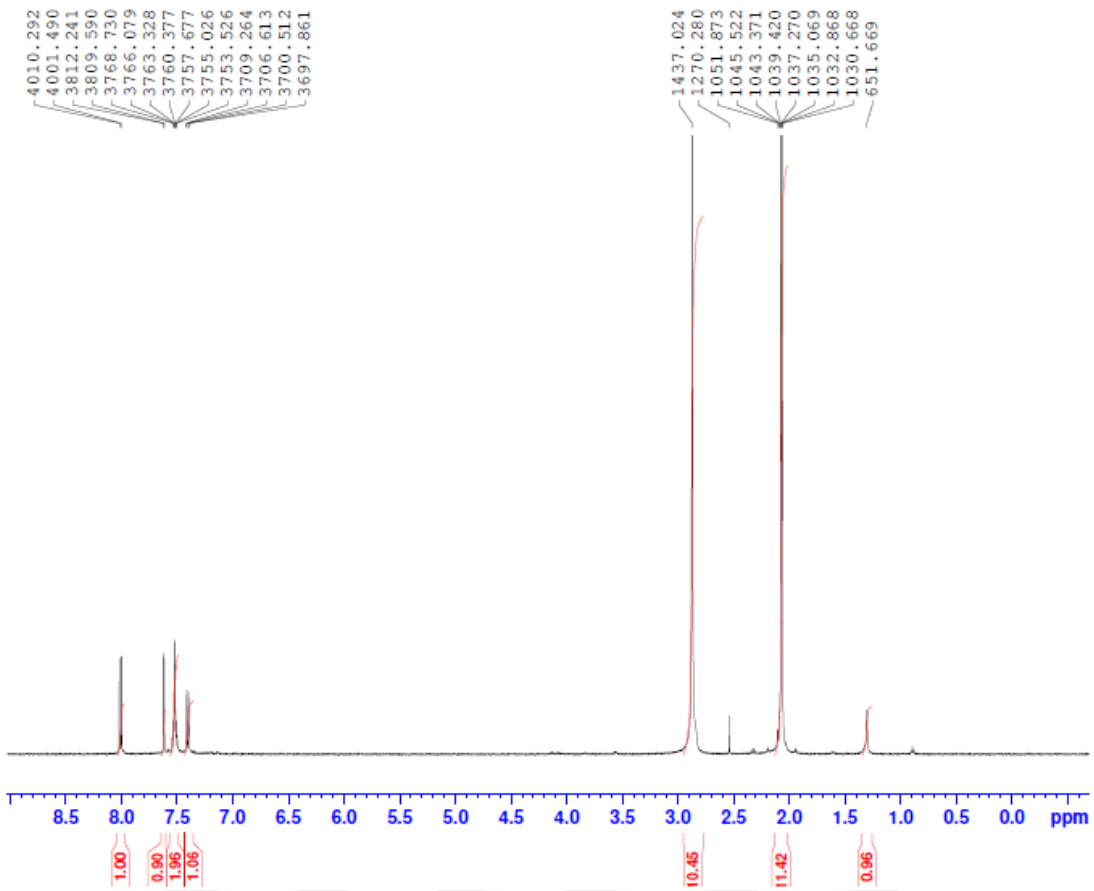
Şekil 5. 7 2 bileşiğnin ^{1}H-NMR spektrumu

2 bileşiğinin DMSO'da alınan spektrumunda 8,84 ppm'de 2 adet –OH'a ait singlet pik görülmüştür. 6,72-6,75 ppm aralığında toplam 2 H değerinde aromatik-H çok pik protonları görülmüştür (J=6,73). 6,59-6,62 ppm aralığında 2 H değerinde aromatik-H çoklu pik protonları görülmektedir. D_2O exchange spektrumu alındığında –OH pikinin kaybolduğu görüldü.



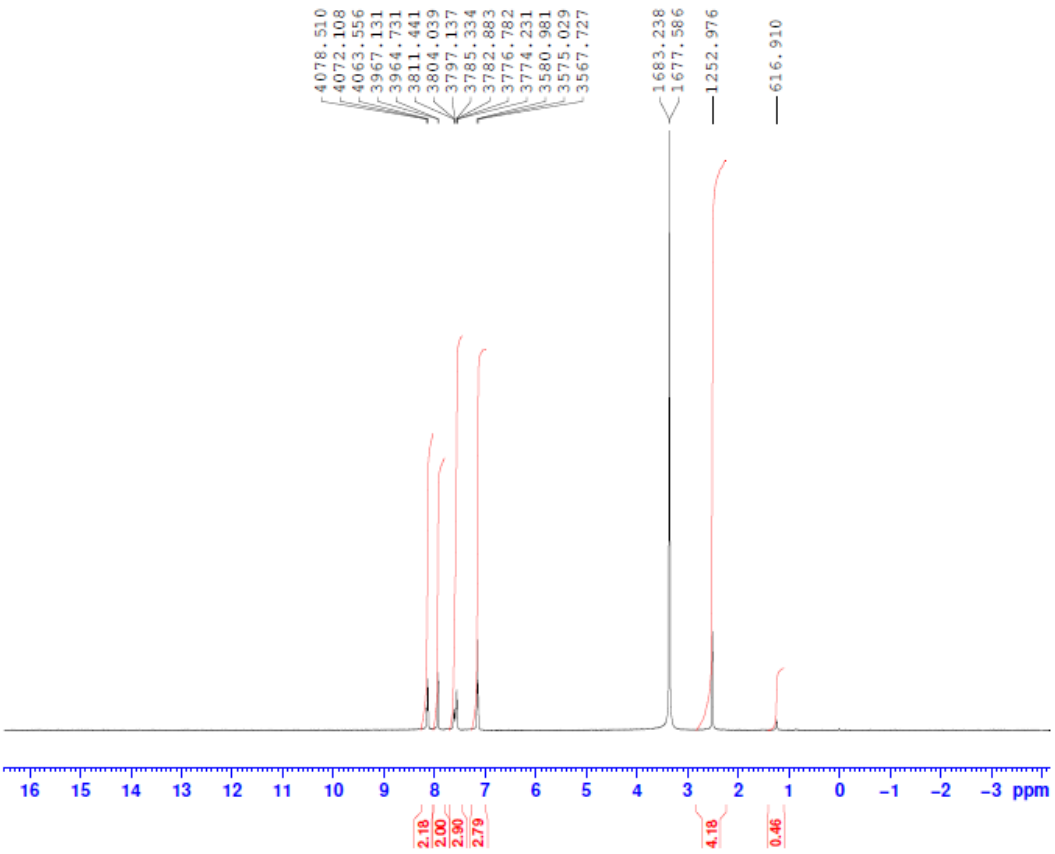
Şekil 5. 8 3 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

3 bileşiğinin DMSO'da alınan spektrumunda 9,19 ppm'de 2 adet –OH'a ait singlet pik görümüştür. 6,19 ppm'de 1 H değerinde aromatik-H singlet piki görülmüştür. 6,92 ppm'de 1 H değerinde aromatik-H triplet piki görülmüştür. 6,93 ve 6,90 ppm'de her biri birer H değerinde aromatik-H dublet pikleri görülmüştür. D_2O exchange spektrumu alındığında –OH pikinin kaybolduğu görüldü.



Şekil 5. 9 4 bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu

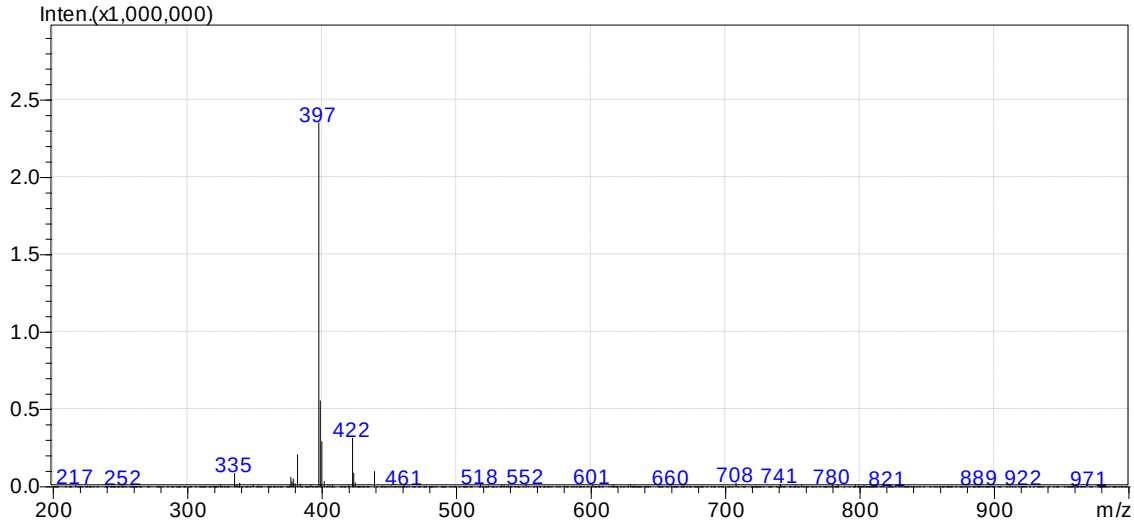
Asetonda'da alınan ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.3-8.1 ppm aralığında görülmektedir. 8,001 ppm'de 2 H değerinde aromatik-H singlet piki görülmektedir. 7,62 (8,16) (J=7,62) 2 H değerinde aromatik-H dublet piki görülmektedir. 7,52 ppm'de 4 H değerinde aromatik-H çoklu piki görülmektedir. 7,40 ppm'de 2 H değerinde aromatik-H çoklu piki görülmektedir. **2** numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumunda görülen 8,84 ppm'de görülen –OH piki bağlanmanın gerçekleşmesi ile kayboldu.



Şekil 5. 10 5 bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu

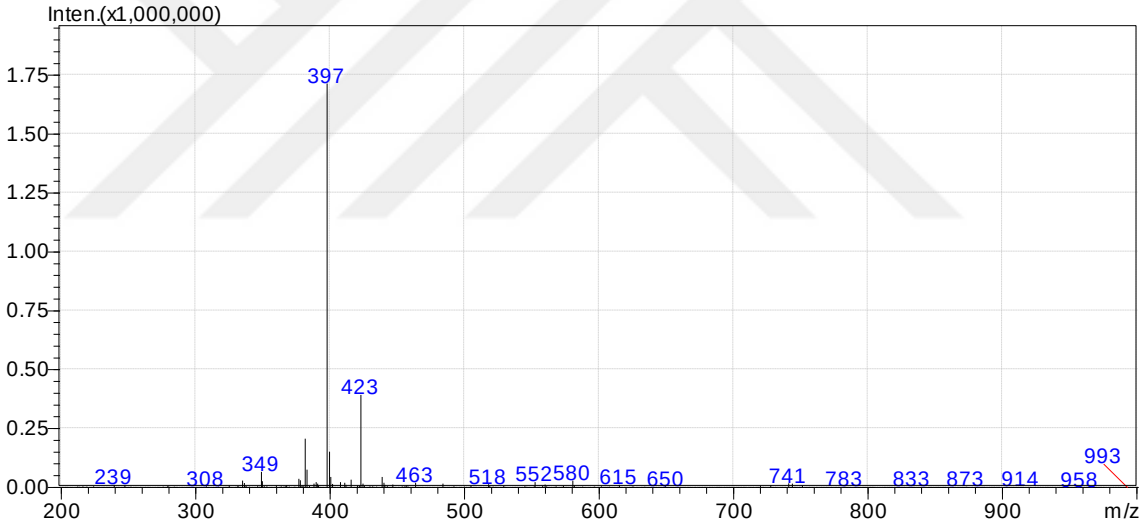
DMSO'da alınan ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7-8,3 ppm aralığında 10 adet H'a karşılık gelecek şekilde görülmektedir. 8,13 (J=8,13) ppm'de 2 H değerinde aromatik-H dublet piki görülmektedir. 7,94 (J=7,9) ppm'de 2 H değerinde aromatik-H dublet piki görülmektedir. 7,6 ppm'de 3 H değerinde aromatik-H çoklu piki görülmektedir. 7,15 ppm'de 3 H değerinde çoklu piki görülmektedir. **3** numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumunda görülen 9,19 ppm'de görülen –OH piki bağlanmanın gerçekleşmesi ile kayboldu.

4 ve **5** bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrumunda –OH pikinin görülmemesi bağlanmanın buradan gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Buna ek olarak **4** ve **5** bileşiklerinin D_2O exchange spektrumları da alındı, kaybolan herhangi bir pik gözlenmediğinden dolayı önerilen yapının başarı ile sentezlendiğine karar verildi.



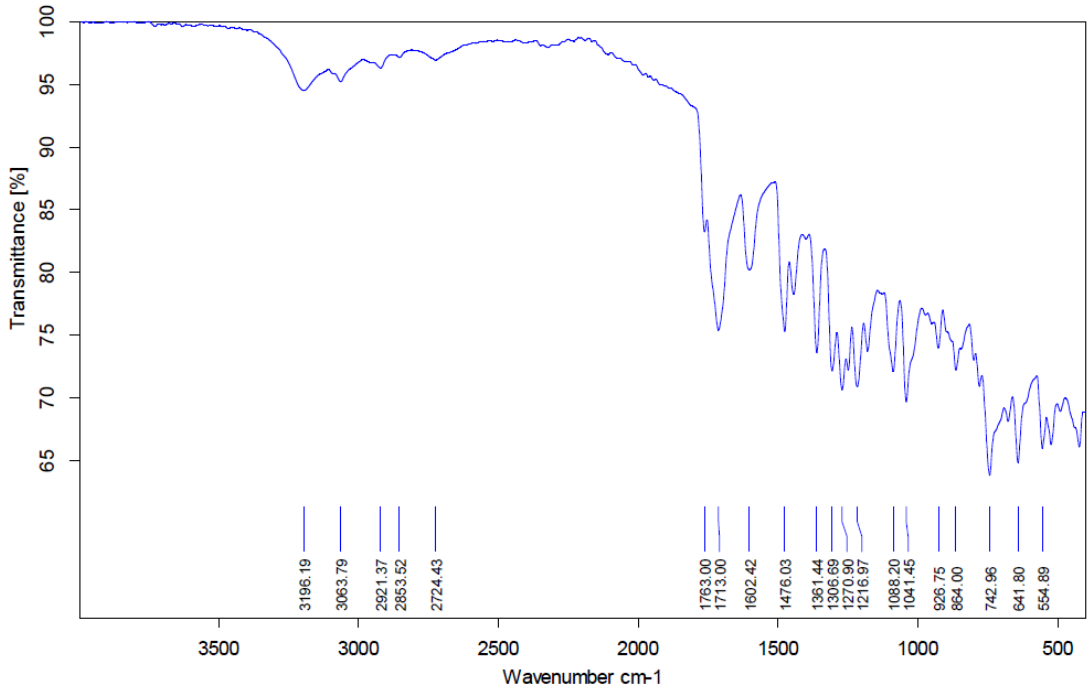
Şekil 5. 11 4 bileşiğinin kütle spektrumu

4 bileşiğinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki 397 m/z'de $[M+2H_2O+H]^+$ gözlendi. 422 m/z'deki pik ise $[M+3H_2O+Li-H]$ olduğu düşünüldü.



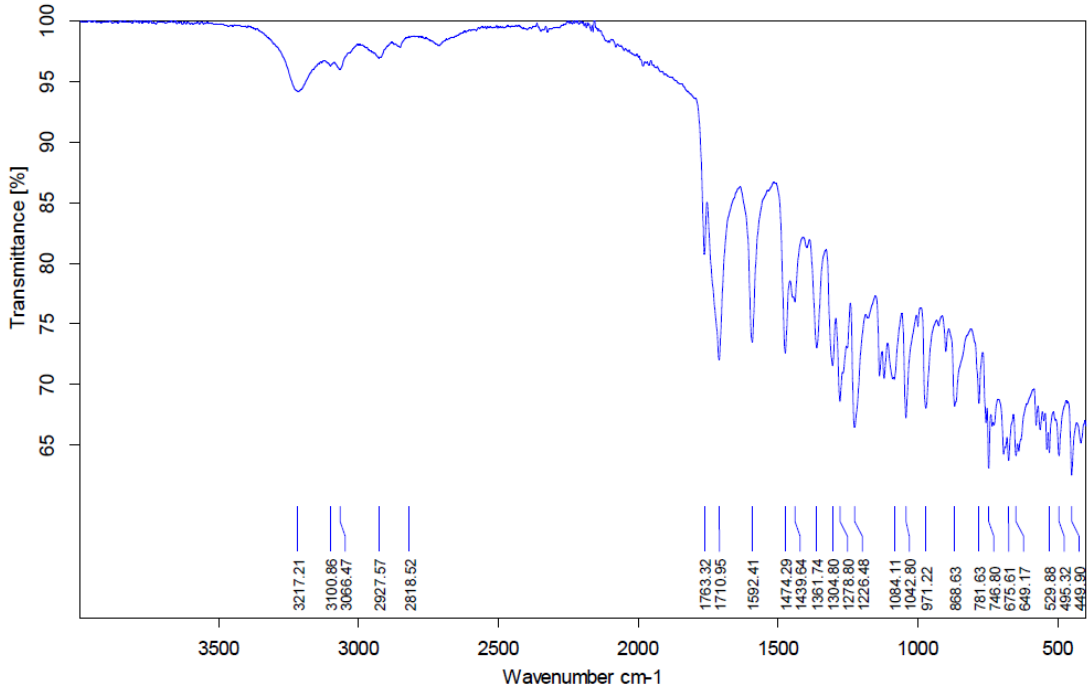
Şekil 5. 12 5 bileşiğinin kütle spektrumu

5 bileşiğinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki 397 m/z'de $[M+2H_2O+H]^+$ gözlenmiştir. 423 m/z'deki pik ise $[M+3H_2O+Li]^+$ olduğu düşünüldü.



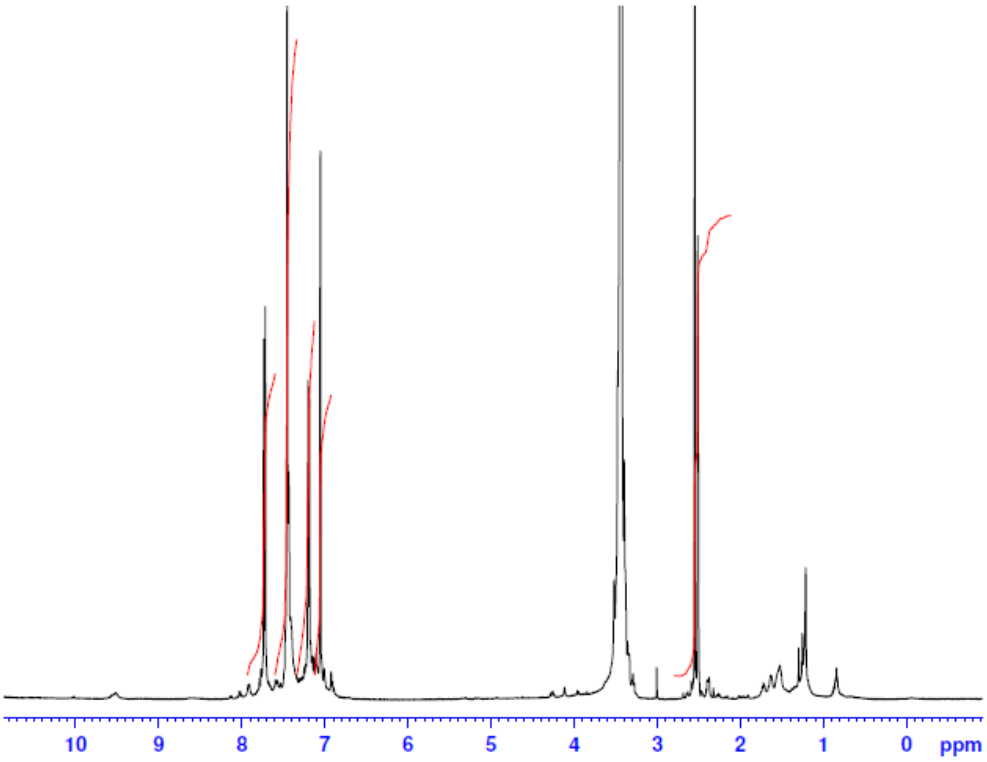
Şekil 5. 13 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu

6 bileşiğinin IR spektrumunda aromatik –C-H gerilmeleri 3063 cm^{-1} de görülmektedir. Ayrıca –C-O-C gerilmeleri 1270-1041 cm^{-1} de gözlenmiştir ve 2232 cm^{-1} de görülen -C≡N gerilmesi kaybolmuştur.



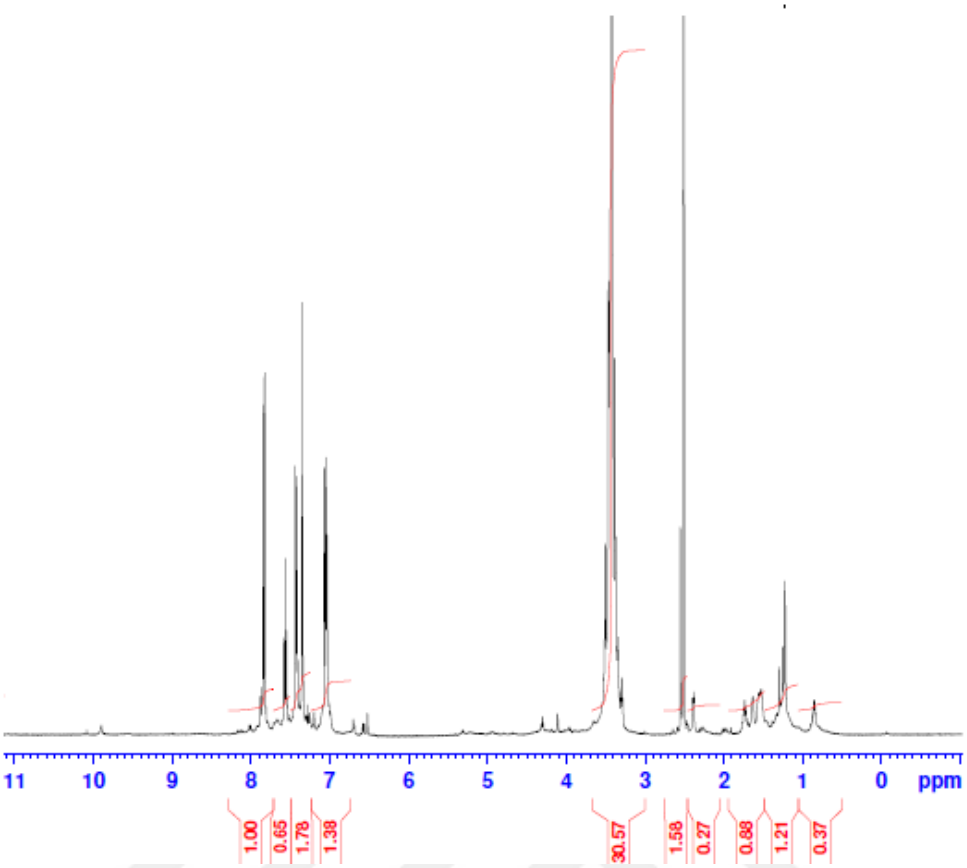
Şekil 5. 14 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu

7 bileşiğinin IR spektrumunda aromatik –C-H gerilmeleri 3066 cm^{-1} de görülmektedir. Ayrıca –C-O-C gerilmeleri 1278-1042 cm^{-1} de gözlenmiştir ve 2232 cm^{-1} de görülen -C≡N gerilmesi kaybolmuştur.



Şekil 5. 15 6 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

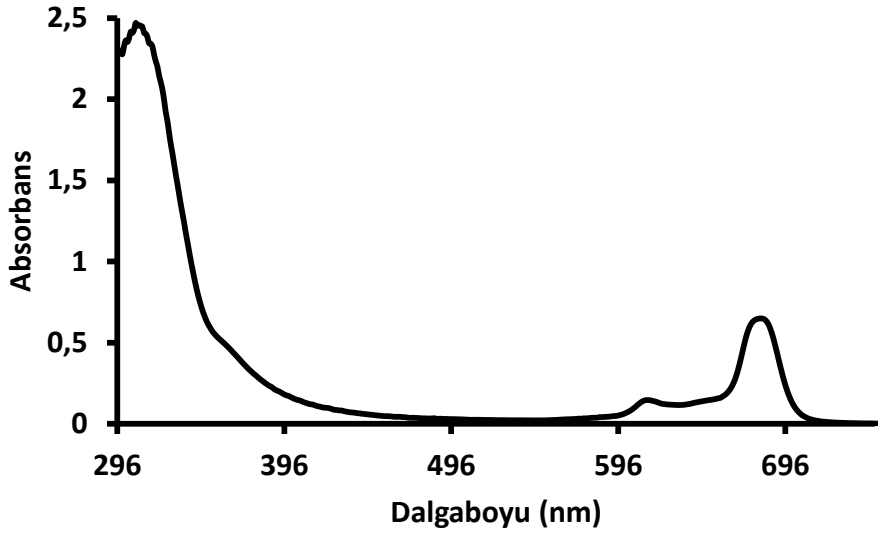
6 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda 7,15-7,75 arasında 40 adet H'ye karşılık gelen aromatik-H protonları görülmektedir.



Şekil 5. 16 7 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

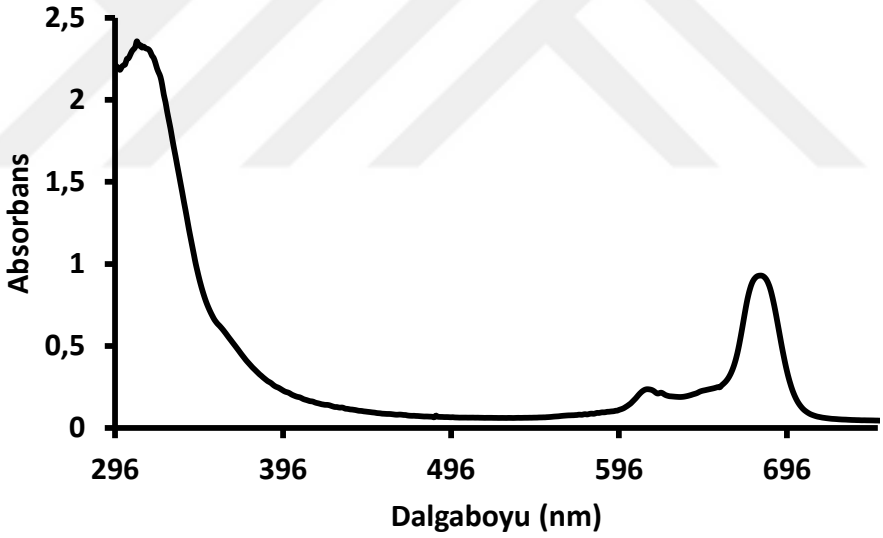
7 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda 7,03-7,85 ppm arasında 40 adet H'ye karşılık gelen aromatik-H protonları görülmektedir.

6 ve **7** bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrumunda görülen protonlar aromatik-H olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5. 17 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

6 bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda B-bandı 307 nm ve Q-bandı 681 nm'de gözlenmektedir.

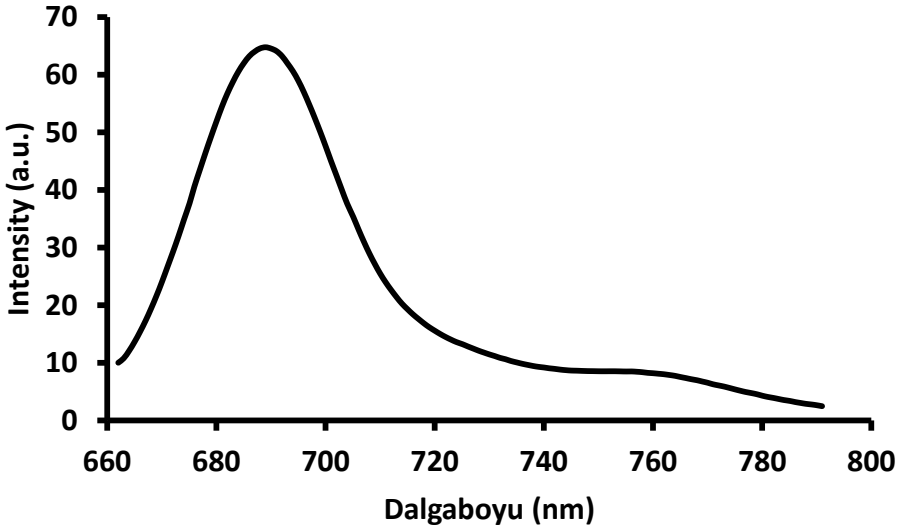


Şekil 5. 18 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

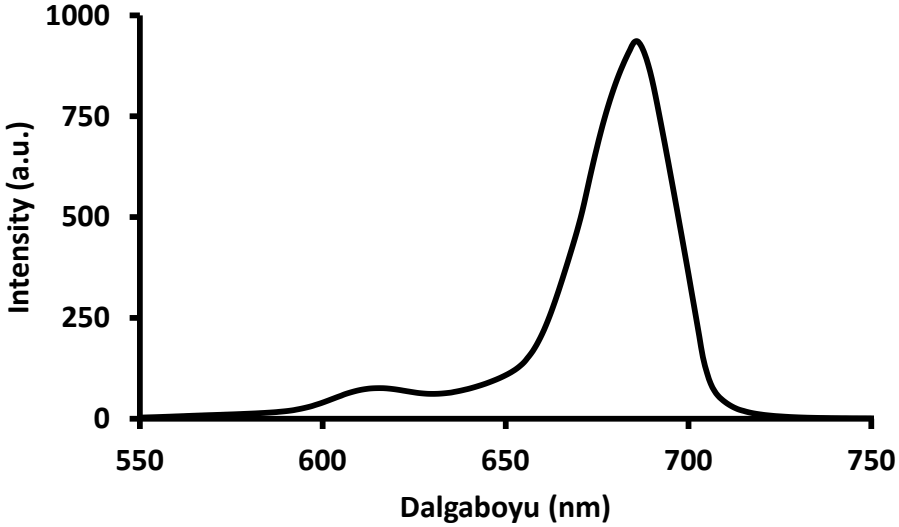
7 bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda B-bandı 309 nm ve Q-bandı 680 nm olarak gözlenmiştir.

Buna göre her iki sübstitüentin yapıları arasındaki tek farkın o- ve m- olarak pozisyon farkı, UV-Vis spektrumlarına bakıldığında aynı konsantrasyonda hazırlanmalarına rağmen birbirlerine göre batokromik veya hipsokromik kayma gözlenmezken **6** bileşiğinde **7**'ye göre hipokromik kayma görüldü. 6 bileşiğinin dalgaboyu değerlerine

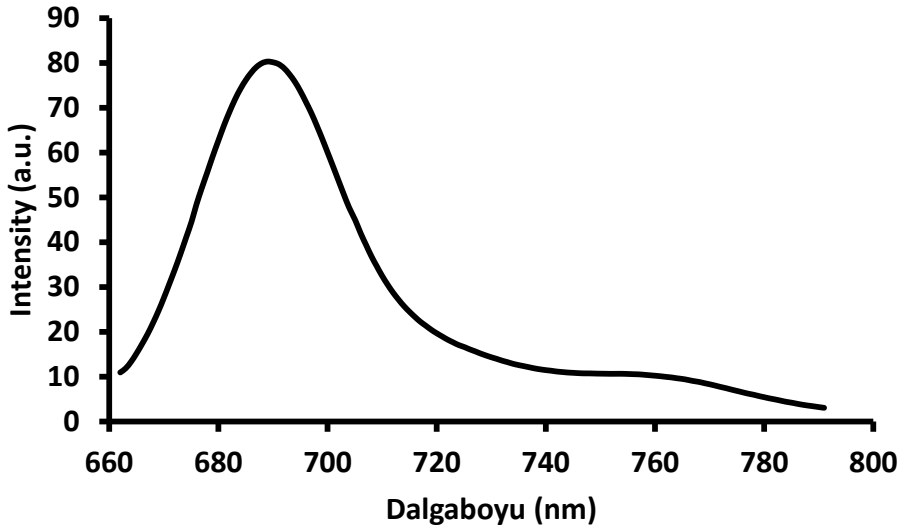
karşılık gelen molar ekstinksiyon (ε) katsayılarının log ε hesabı yapılmıştır ve log ε değerleri B bandı için 4,31 ve Q bandı için 3,73 olarak bulunmuştur. **7** bileşiğinin ise dalgaboyu değerlerine karşılık gelen molar ekstinksiyon (ε) katsayılarının log ε değerleri B bandı için 4,28 ve Q bandı için 3,89 olarak bulunmuştur.



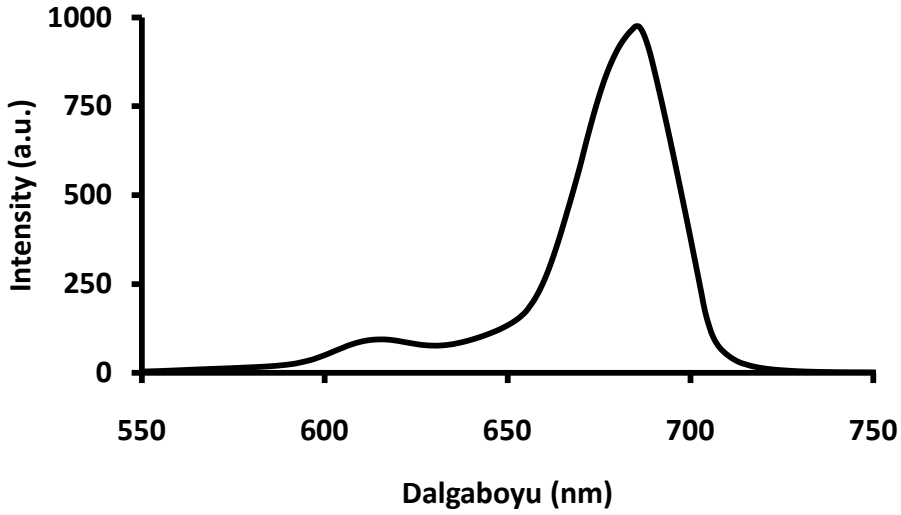
Şekil 5. 19 6 bileşiğinin emisyon spektrumu



Şekil 5. 20 6 bileşiğinin uyarılma spektrumu



Şekil 5. 21 7 bileşiğinin emisyon spektrumu



Şekil 5. 22 7 bileşiğinin uyarılma spektrumu

6 ve **7** bileşiklerinin floresans spektrumları için komplekslerin çözeltileri DMSO'da hazırlandı. Her iki madde de 640 nm'de uyarıldığında **6** ve **7** kompleksi için emisyon λ_{max} = 689 nm'de görülürken uyarılma(excitation) spektrumu ise **6** ve **7** için aynı olarak λ_{max} = 686 nm'de saptandı. Bundan dolayı da Stockes kaymaları ($\Delta\lambda$) sırasıyla 5 ve 6 nm olarak bulundu. Sübstitüent olarak Katekol ve Rezorsinol'ün yapıları düşünüldüğünde o- ya da m- pozisyonları arasında bir fark olmadığı sonucuna varıldı.

6 ve **7** bileşikleri için floresans kuantum verimleri hesaplandı. Buna göre **6** bileşiği için Φ_F değeri 0,0132 ve **7** bileşiği için Φ_F değeri 0,0114 olarak bulundu. Beklenildiği gibi iki

halka arasındaki “face-to-face” etkileşimler nedeniyle singlet hal ve triplet hal arasındaki enerji farkı azalmış ve floresans verimi mono ftalosiyaninlere göre daha düşük çıkmıştır.

Sonuç olarak elde edilen spektrumlara göre, hedeflenen yapıların başarıyla sentezlendiği görüldü.

KAYNAKLAR

[1] Gümüş, G., Gül, A. ve Ahsen, V., (1997). "Synthesis and Characterization of New Soluble Metallo-phthalocyanines with Bulky Substituents", New Journal of Chemistry, 21: 589-594.

[2] Dinçer, H.A., Gül, A. ve Koçak, M.B., (2004). "A novel route to 4-chloro-5-alkyl-phthalonitrile and phthalocyanines derived from it", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 8: 1204-1208.

[3] Şener, M.K., Gül, A. ve Koçak, M.B., (2003). "Synthesis of tetra(tricarbethoxy)- and tetra(dicarboxy)- substituted soluble phthalocyanines" , Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 7: 617-623.

[4] Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M.B. ve Bekaroğlu, Ö., (2001). "Synthesis of New Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines with Tertiaryor Quaternary Aminoethyl Substituents", Monatshefte für Chemie, 132: 813-819.

[5] Bayir, Z.A., (2005)."Synthesis and characterization of novel soluble octacationic phthalocyanines",Dyes and Pigments, 65: 235-242.

[6] Leznoff, C.C., Marcuccio, S.M., Grinberg,S., Lever,A.B.P. and Tomer, K.B., (1985). "Metallophthalocyanine dimers incorporating five-atom covalent bridges", Canadian Journal of Chemistry, 63: 623-631.

[7] Leznoff, C.C. and Lever A.B.P., (Eds), (1989, 1993, 1996). In Phthalocyanines: Properties and Applications, 1–4, VCH, New York.

[8] Leznoff,C.C., Hu, M., McArthur, C.R., Qin, Y. and Van Lier, J.E., (1994). "The Syntheses of 2,9,16-23- and 1,8,15,22-Tetrahydroxyphthalocyanines", Canadian Journal of Chemistry, 72: 1990-1998.

[9] McKeown,N.B., (2003). "With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine", In Porphyrin Handbook, 15: 61-124.

[10] Lukyanets,E.A. and Nemykin,V.N., (2010). "The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analogs", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 14: 1-40. 108

[11] Nemykin,V.N. and Lukyanets,E.A., (2010). "Synthesis of substituted phthalocyanines", ARKIVOC, 1: 136-208.

[12] Lukyanets,E.A., (1999).“Phthalocyanines as photosensitizers in the photodynamic therapy of cancer”, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines,3: 424-432.

[13] Kahl, S.B. and Li, J., (1996).“Synthesis and Characterization of a Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy”, Inorganic Chemistry, 35: 3878-3880.

[14] Reddy, P.Y., Giribabu, L., Lyness, C., Snaith, H.J., Vijaykumar, C., Chandrasekharam, M., Yum, J-H., Kalyanasundaram, K., Gratzel, M. and Nazeeruddin, M.K., (2007). “Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO2 Films by a Near-IR-Absorbing Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine”, Angewandte Chemie International Edition, 46: 373-376.

[15] Giribabu, L., Kumar, C.V., Reddy, V.G., Reddy, P.Y., Rao, C.S., Jang,S-R., Yum,J-H., Nazeeruddin, M.K. and Gratzel, M., (2007). “Unsymmetrical alkoxy zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO2 films”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 91: 1611-1617.

[16] Gürek, A.G., Basova, T., Luneau, D., Lebrun, C., Kol’tsov, E., Hassan, A.K. and Ahsen, V., (2006). “Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of mesomorphic octakis(hexylthio)-substituted phthalocyanine rare-earth metal sandwich complexes”, Inorganic Chemistry, 45: 1667-1676.

[17] Koca, A., Şener, M.K., Koçak, M.B. ve Gül, A., (2006). “Investigation of the electrocatalytic activity of metalophthalocyanine complexes for hydrogen production from water”, International Journal of Hydrogen Energy 31: 2211-2216.

[18] Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. and Bekaroğlu, Ö.,(1996). “Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors”,Applied Organoc Chemistry, 10: 557-577.

[19] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J. and Weiss, R., (1988). “Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine”,Inorganic Chemistry, 27: 1287-1291.

[20] McKeown, N.B.,(1988). Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.

[21] Linstead, R.P. and Whalley, M., (1952). “Conjugated Macrocycles. Part XXII. Tetraazaporphine (Porphyratine) and Its c Derivatives”, J. Chem. Soc., 4839-4846.

[22] Curtis, N. F., (1960). “Transition-metal complexes with aliphatic Schiff bases. Part I. Nickel(II) complexes with N-isopropylidene-ethylenediamine schiff bases”, J. Chem. Soc., 4409.

[23] Van Alphen, J., (1936). ‘’Rec. Trav. Chim.’’, Pays-Bas, 55:835.

[24] Bosnich, B., Poon, C. K. and Tobe, M. L., (1965). Inorg. Chem., 4: 1102.

[25] Bosnich, B., Tobe, M. L. and Webb, G. A. (1965). Inorg. Chem., 4: 1109.

[26] Curtis, N. F. and House, D. A., (1961). Chem.Ind.42:1708.

[27] Braun, A., Tcherniac, J**.** (1907). “Uber die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phatalamid” Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40: 2709-2714.

[28] Dandridge, A. G., Dunworth, S. W., Drescher, H. A. E., Thomas, A. L. (1929). United Kingdom Patent No: GB322169. London: U.K. Patent and Trademark Office.

[29] Linstead, R. P. (1934).” Phthalocyanines I. A new type of synthetic coloring Matters” J. Chem. Soc., 28: 1016-1017.

[30] Linstead, R. P., Lowe, A. R. (1934). “Phthalocyanines V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine” J. Chem. Soc., 28: 1031-1033.

[31] Robertson, J.M**.**, (1935). ‘’An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds’’, J. Chem. Soc., 29: 615-621.

[32] Sobbi, A.K., Wöhrle, D. and Schlettwein, D.J., (1993). “Photochemical Stability of Various Porphyrins İn Solution and As Thin – Film Electrodes”, J. Chem. Soc-Perkin Trans. II, 3: 481 - 488.

[33] Stuzhin, P.A. and Khelevina, O.G., (1996).“Azaporphirins; Structure of Reaction Centre and Reactions of Complex Formation”, Coord. Chem. Rev., 147: 41-86.

[34] Diebach, H. and Von Der Weid, E., (1927). “Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic Asids”, Helv. Chim. Acta., 10: 886.

[35] Stillman, M.J. and Nyokong, T., (1989). ‘’In Phthalocyanines: Properties and Applications’’, Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. Eds. VCH Publishers Inc., New York.

[36] Moser, F.H. and Thomas, A.L., (1983).’’The Phthalocyanine, Manafacture and Application’’s, CRC, Boca Raton, Florida, 11.

[37] Hanack, M., Renz,G., Ströhle j., and Schmıd, S.,(1991). ‘’Synthesis and characterization of substitüted (1,2-Naphthalocyaninato)iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes’’, J. Org. Chem.,;56:3501-3509.

[38] Ceyhan, T., (1997). Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyaninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[39] Suito, E. and Uyeda, N., (1963). “Anomalous Diffraction Contrast On Face of Lamellar Single Microcrystal of Colloidal Au”, Kolloid Z. U. Z. Polym., 193.

[40] Rager, C., Schmid, G. and Hanack, M., (1999).“Influence of substituents, reaction conditions and central metals on the isomer distributions of 1(4)-Tetrasubstituted Phthalocyanines”, Chemistry - A European Journal, 5: 280-288.

[41] Christie, R. M. (2001). “Colour Chemistry”, Cambridge: RSC Publishing.

[42] Guillaud, G., Simon, J., Germain, J. P. (1998). “Metallophthalocyanines-gas sensors, resistors and field effect transistors” Coord. Chem. Rev., 180: 1433–1484.

[43] Lawton , E. A. (1958). “The thermal stability of copper phthalocyanine” J. Phys. Chem., 62: 384-384.

[44] Linstead, R. P., Weiss, F. T. (1950). “Phthalocyanines and related compounds. Part XXI. The oxidation of phthalocyanine, tetrabenzporphin, and allied substances” J. Chem. Soc., 2981-2987.

[45] Iyechika, Y., Yakushi, K., Ikemoto I., Kuroda, H. (1982). “Structure of lead phthalocyanine (triclinic form)” Acta Crystallogr.B, 38: 766-770.

[46] Boucher, L.J. (1979). Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds. New York: Plenum Press.

[47] Day, V. W., Marks, T. J., Wachter, W. A. (1975). “Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisoindoline)” J. Am. Chem. Soc., 97: 4519-4527.

[48] Marks, T. J., Stojacovik, D. R. (1978). “Large metal ion-centered template reactions. chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolinato) Uranium(VI) and its derivatives” J. Am. Chem. Soc., 100: 1695-1705.

[49] Jasat, A., Dolphin, D. (1997). “Expanded porphyrins and their heterologs” Chem. Rev., 97: 2267-2340.

[50] Gao, Y., Ma, P., Chen, Y., Zhang, Y., Bian, Y., Li, X., Ma, C. (2009). “Design, synthesis, characterization, and ofet properties of amphiphilic heteroleptic tris(phthalocyaninato) Europium(III) complexes. The effect of crown ether hydrophilic substituents” Inorg. Chem., 48: 45-54.

[51] McKeown, N. B. (2003). “The Porphyrin Handbook” Phthalocyanines: Synthesis; The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines, 15: 61-124.

[52] Turek, P., Petit, P., Andre, J. J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Maitrot, M. (1987). “A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine radicals” J. Am. Chem. Soc., 109: 5119-5122.

[53] Moser, F. H., Thomas, A. L. (1963). Phthalocyanine Compounds. New York: Reinhold Publ. Corp.

[54] Berezin, B. D. (1981). Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines. New York: John Wiley and Sons Ltd.

[55] Sharman, W. M., van Lier, J. E. (2003). “The Porphyrin Handbook” Phthalocyanines: Synthesis; Synthesis of Phthalocyanine Precursors,15: 1-60.

[56] Tau, P., Nyokong, T. (2006). “Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium(IV) complexes tetra-substituted at the alpha and beta positions with arylthio groups” Dalton Transactions, 37: 4482-4490.

[57] Kalkan, A. (2003). Yeni bir Ftalosiyanin Porfirazin Hibrit Bileşiğinin Sentezi Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[58] Stillman, M.J., Nyokong,T. (1989). Phthalocyanines: Properties and Applicatians, eds. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, VCH Publishers, NewYork.

[59] Huang, T. H., Rieckhoff, K. E., Voigt, E. M. (1982). “Shpolskıı effect and vıbronıc spectra of the phthalocyanınes” Journal of Chemical Physics 7: 3424-3441.

[60] Orti, E., Bredas, J. L., Clarisse, C. (1990). “Electronıc-structure of phthalocyanınes - theoretıcal ınvestıgatıon of the optıcal-propertıes of phthalocyanıne monomers, dımers, and crystals” Journal of Chemical Physics, 92(2): 1228-1235.

[61] Özceşmeci, İ., Okur, A. İ., Gül, A. (2007). “New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthio) functionalities” Dyes and Pigments, 75(3): 761-765.

[62] Yanik, H., Aydin, D., Durmuş, M., Ahsen, V**.** (2009). “Peripheral and non-peripheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry” Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 206(1): 18-26.

[63] Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N., and Rai, T.B.,(2000).’’ Synthesis of structually uniform polymeric phthalocyanine’’, J.Phthalocyanines, 4:707-712.

[64] Zyskowskı, C.D., and Kennedy, V.O.,(2000).’’Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine’’. J. Pprphyrins Phthalocyanines, 4:707-712.

[65] Alı, H., and Van lıer J.E.,(1999).’’ Metal complexes as photo- and radio sensitizers’’. Chem.Rev., 99:2379-2450.

[66] Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H., and Kalz W.,(1986).’’ Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by mössbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements’’. Inorg. Chem., 25:2539-2545.

[67] Schmıd, G., Sommerauer, M., Geyer, M., Hanack, M., Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P.(1996).Phthalocyanines: Properties and Applications.

[68] Günsel, A., (2008). Oksijen köprülü Fonksiyonel Ftalosiyaninlerin Sentez Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

[69] De Cian, A., Moussaui, M., Fischer, J. and Weiss, R., (1985). “Synthesis, Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of Lutetium (III) Phthalocyanine Derivatives”, Inorganic Chem., 24: 3162 – 3167.

[70] Rager, C., Schmid, G., Hanack, M. (1999). “Influence of substituents, reaction conditions and central metals on the isomer distributions of 1(4)-tetrasubstituted phthalocyanines” Chem. Eur. J., 5: 280-288.

[71] Kaplan, M. L., Lovinger, A. J., Reents, W. D. Jr., Schmidt, P. H. (1984). “The preparation, spectral properties, and X-ray structural features of 2,3-naphthalocyanines” Mol. Cryst. Liq. Cryst., 112: 345-358.

[72] Booth, G. (1971). The Chemistry of Synthetic Dyes. New York: Academic Press.

[73] Wöhrle, D., Schrnurpfeil, G. (1992). “Efficient synthesis of phthalocyanines and related macrocyclic compounds in the presence of organic bases.” Dyes Pigments, 18, 2: 91-102.

[74] Owen, J. E., Kenny, M. E. (1962). “Phthalocyaninoaluminum compounds” Inorg. Chem., 1: 331-333.

[75] Lonsdale, K. (1937). “Magnetic anisotropy and electronic structure of aromatic Molecules” Proc. Roy. Soc. London, A159: 149-161.

[76] Nemykin, V. N., Lukyanets, E. A. (2010). “Synthesis of substituted Phthalocyanines” ARKIVOC, (i): 136-208.

[77] Chen, Y., Hanack, M., Blau, W. J., Dini, D., Liu, Y., Lin, Y., Bai, J. (2006). Soluble axially substituted phthalocyanines: Synthesis and nonlinear optical response. J. Mater. Sci., 41: 2169–2185.

[78] Moser, F.H. and Thomas, A.L., (1983). The Phthalocyanines: Properties. CRC Pres, Boca Raton, Florida.

[79] Kantar, C., (2009). Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyaninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

[80] Miller, J. S., Vazquez, C., Calabrese, J. C., Mclean, R. S. ve Epstein, A. J., (1994), “Cooperative Magnetic Behavior of Manganese(III) and Manganese(III)phthalocyaninetetracyanoethenide (1/1)”, Adv. Mat., 6: 217-221.

[81] Lee, S., Yudkowsky, M., Halperin, W. P., Ogawa, M. Y. ve Hoffman, B. M., (1987), “One- Dimensional Magnetism in Copper Phthalocyanine”, Phys. Rew. B. Cond. Mat., 35: 5003- 5007.

[82] Maiman, T.H., (1960). “Situmulated Optical Radiation in Ruby” Nature, 187: 493-494.

[83] Thomas, A. L., (1990). Phthalocyanine Research and Applications. CRC, Boca Raton., Florida.

[84] Zhang, J., Wang, H., Yan X., Wang., J., Shi J. and Yan, D., (2005).“Phthalocyanine composites as high-mobility semiconductors for organic thin-film transistors”, Advanced Materials, 17: 1191-1193.

[85] Tang, Q., Li, H., He, M., Hu, W., Liu, C., Chen, K., Wang, C., Liu, Y. and Zhu, D. (2006).“Low threshold voltage transistors based on individual single-crystalline submicrometer-sized ribbons of copper phthalocyanine”,Advanced Materials, 18: 65-68.

[86] Rostalki, J., and Meissner, D., (2000). “Photocurrent spectroscopy: a new method fort he investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n junction solar cells”,Solar Energy Materials and Solar Cells, 63: 37-47.

[87] Martınez-Dıaz, M. V., Esperanza, S., de la Escosura, A., Catellani, M., Yunus, S., Luzzati, S. and Torres, T., (2003). “New polythiophenes bearing electron-acceptor phthalocyanine chromophores”, Tetrahedron Letters, 44: 8475-8478.

[88] Hagfeldt, A., and Graetzel, M. (1995). “Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems”, Chemical Reviews., 95: 49-68.

[89] Henderson, B.W. and Dougherty, T.J., (1984), "Porphyrin Localisation and Treatment of Tumours" Eds: Darian, D.R. and Gomer, C.J., Liss A.L. (Inc.), New York.

[90] Tayyaba H., Bernhard O. , Anne C.E.M., Brian W.P., Radiation Oncology, 9:40, 605-622.

[91] Prasad P. N., (2003). "Introduction to Biophotonics", John Wiley and Sons, Inc., NJ, Canada.

[92] Zheng H., (2005). "A Review of Progress in Clinical Photodynamic Therapy" Technol Cancer Res Treat., 4: 283–293.

[93] Patrice T.,(2003). Comprehensive Series in Photochemistry and Photobiology. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

[94] Dougherty T.J., Gomer C.J., Henderson B. W., Jori G., Kessel D., Korbelik M., Moan J., Peng Q., (1998). "Photodynamic Therapy", Journal of the National Cancer Institute, 90:889-905.

[95] His R.A., Rosenthal D.I. and Glastein E. (1999). "Phototherapy in the Treatment of Cancer, Current State of the Art", Drugs, 57:725-734.

[96] Ruch A., Beck G., Bachor R., Akgun N., Gschwence MH. and Staine R. (1996). "Dynamic Fluorescence changes during Photodynamic Therapy in vitro of Hydrophilic Al(III) Phthalocyanine Tetrasulphonated and Lipophilic Zn(II) Phthalocyanine administered in Liposomes" Journal of Photochemistry and Photobiology B., Biology, 36:127-137.

[97] Peng Q., Moan J. and Nesland J.M. (1996). "Correlation Subcellular and Intratumoral Photosensitizer Localization with Ultrastructural Features after Photodynamic Therapy" Ultrastructural Pathology, 20:109-129.

[98] Npwis D., Makowski M., Stoklosa T., Legat M., Issat T. and Golab J. (2005). "Direct Tumour Damage Mechanisms of Photodynamic Therapy", Acta Biochimica Polonica, 52:339-352.

[99] Nevrelove P., Kolarova H., Bajgar R., Macecek J., Tomecka M., Tomankova K. and Strand M. (2005). "Measurement of Reactive Oxygen Species After Photodynamic Therapy in vitro" Scripta Medica, 78:281-290.

[100] Cuenca R.E., Allison R.R., Sibata C. And Downie G.H. (2004). "Breast Cancer with Chest Wall Progression: Treatment with Photodynamic Therapy", Annals of Surgical Oncology, 11:322-327.

[101] Jori G. (1996). "Tumuor Photosensitizers: Approaches to Enhance the Selectivity and Efficiency of Photodynamic Therapy", J. Photochem Photobiol B., 36:87-93.

[102] Halkiotis K., Yova D. and Pantelias G. (1999). "In vitro evaluation of the genotoxic and clastogenic potential of photodynamic therapy",Mutagenesis, 193-198.

[103] Brancaleon L., Moseley H., (2002). "Laser and non-laser light sources for photodynamic therapy", Lasers Med Sci, 17:173–186.

[104] Allison R.R., Downi G.H., Cuenca R., Hu X., Childs C.J.H. and Sibita C.H., (2004). "Photosensitizers in clinical PDT", Photodyn Ther., 1:27-42.

[105] Bonnett R., (1995). "Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy", Chemical Society Reviews, 24:19-33.

[106] Cahn W.S., Brasseur N., La Madalaine C., Quellet R. and Van Lier J.E. (2001). "Current Status of Phtalocyanine in the Photodynamic Therapy of Cancer", European Journal of Cancer, 5:1855-1860.

[107] Ruch A., Beck G., Bachor R., Akgun N., Gschwence MH. and Staine R. (1996). "Dynamic Fluorescence changes during Photodynamic Therapy in vitro of Hydrophilic Al(III) Phthalocyanine Tetrasulphonated and Lipophilic Zn(II) Phthalocyanine administered in Liposomes", Journal of Photochemistry and Photobiology B., Biology, 36:127-137.

[108] Sidney, H.A., (1974). "Introduction to Pyhsical Metallurgy", Second Edition, Mc Graw-Hill Book Co., New York.

[109] Agboola B, Ozoemena K.I. and Nyokong T. (2006). "Synthesis and electrochemical Characterisation of Benzylmercapto and dodecylmercapto Tetra Subsitituted Cobalt, Iron and Zinc Phthalocyanine Complexes" J Photochem Photobiol B.,51:2520-2526.

[110] Dougherty T.J., Gomer C.J., Henderson B. W., Jori G., Kessel D., Korbelik M., Moan J. and Peng Q., (1998). "Photodynamic Therapy", Journal of the National Cancer Institute, 90:889-905.

[111] Tolbin, A.Y., Ivanov A.V., Tomilova L. G. and Zefirov N.S., (2002). "Preparation of 1,2-bis(3,4 dicyanophenoxymethyl)benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it", Mendeelev Commun., 12:96-97.

[112] Tolbin, A.Y., Ivanov A.V., Tomilova L. G. and Zefirov N.S., (2008). "Bi- and polynuclear phthalocyanines: synthesis and study of physicochemical properties", Russian Chemical Reviews, 77:435-449.

[113] Canlıca M., Coşkun M., Altındal A. and Nyokong T., (2012). "Schottky barrier diode parameters of Ag/MgPc/p-Si structure", J. Porphyrins Phthalocyanines, 16:855-860.

[114] Guilard R., Brandes S., Tabard A., Bouhmaida N., Lecomte C., Richard P. and Latourl J.M., (1993). "Synthesis, Characterization, and Reactivity toward Dioxygen of Copper Manganese Cofacial Porphyrins. Crystal and Molecular Structures of a Heterobimetallic Biphenylene-Pillared Cofacial Diporphyrin", J. Am. Chem. Soc., 116:10202-10211.

[115] Yazıcı A., Özkan C., Gezer M.B., Altındal A., Salih B. and Bekaroğlu Ö., (2013). "Analysis of rectifying behavior of novel ball-type binuclear phthalocyanine based devices", Inorganica Chimica Acta, 404:40-48.

[116] Altındal A., Coşkun M. and Bekaroğlu Ö., (2013). "Dielectric, conduction and interface properties of Au/Pc/p-Si Schottky barrier diode", Synthetic Metals, 162:477-482.

[117] Odabaş Z., Altındal A., Özkaya A.R., Bulut M., Salih B. and Bekaroğlu Ö., (2007). "Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mononuclear and binuclear ball-type Zn(II) and Co(II) phthalocyanines substituted with 1a,8b-dihydronaphtho[*b*]naphthofuro-[3,2-*d*]furan-7,10-diyl", Polyhedron, 26:3505–3512.

[118] Canlıca M., Booysen I.N and Nyokong T., (2011). "Syntheses, electrochemical and spectroelectrochemical properties of novel ball-type and mononuclear Co(II) phthalocyanines substituted at the peripheral and non-peripheral positions with binaphthol groups", Polyhedron, 30:508–514.

[119] Canlıca M., Booysen I.N and Nyokong T., (2011). "Synthesis and electrochemical behavior of novel peripherally andnon-peripherally substituted ball-type cobalt phthalocyanine complexes", Polyhedron, 30: 522-528.

[120] Odabaş Z., Altındal A., Özkaya A.R., Bulut M., Salih B. and Bekaroğlu Ö., (2007). "Synthesis, characterization, and electrochemical, spectroelectrochemical and electrical measurements of novel ball-type four 1,10-methylenedinaphthalen-2-ol bridged metal-free, zinc(II) and cobalt(II), and metal-free clamshell phthalocyanines", Polyhedron, 30:695–707.

[121] Pekdemir F., Kurnalı S., Şengül A., Altındal A., Özkaya A.R., Salih B. and Bekaroğlu Ö., (2015). "A conformationally stressed novel ball-type perylenediimide appended zinc(II)phthalocyanine hybrid: spectroelectrochemical, electrocolorimetric and photovoltaic properties", Dalton Trans., 44:158.

[122] Ermiş E., Çimen Y., Dumludağ F., Özkaya A.R., Salih B. and Bekaroğlu Ö., (2013). "Electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type phthalocyanines", Polyhedron, 30: 129–137.

[123] Odabaş Z., Koç İ., Altındal A., Özkaya A.R., Salih B. and Bekaroğlu Ö., (2010). "Synthesis and electrochemical, in situ spectroelectrochemical, electrical and gas sensing properties of ball-type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four [1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl] bridges", Synthetic Metals,160: 967-977.

[124] Ağırtaş M.S., Altındal A., Salih B., Saydam S. and Bekaroğlu Ö., (2011). "Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type metallophthalocyanines with four 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene", Dalton Trans., 40:3315.

[125] Altun S., Altındal A., Özkaya A.R., Bulut M. and Bekaroğlu Ö., (2008). "Synthesis, characterization, electrochemical and CO_2 sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units", Tetrahedron Letters, 49:4483–4486.

[126] Altındal A., Kurt Ö., Şengül A., Bekaroğlu Ö. and (2014). "Kinetics of CO_2 adsorption onball-typedicopperphthalocyanine thin film", Sensors and Actuators B, 202:373-381.

[127] Çimen Y., Ermiş E., Dumludağ F., Özkaya A.R., Salih B. and Bekaroğlu Ö., (2014). "Synthesis, characterization,electrochemistry and VOC sensing properties of novel ball-type dinuclear metallophthalocyanines", Sensors and Actuators B, 202:1137-1147.

[128] Özdağ M.A, Ceyhan T., Ünver H., Elmali A. and Bekaroğlu Ö., (2010). "Strong optical limiting property of a ball-type supramolecular zinc-phthalocyanine in polymer-phthalocyanine composite film", Optics Communications, 283:330–334.

[129] Canlıca M., Altındal A. and Nyokong T., (2012). "The synthesis, photophysical and dielectric properties of ball-type dinuclear zinc phthalocyanine", J. Porphyrins Phthalocyanines, 16:826–832.

[130] Canlica M. and Nyokong T., (2012). "The syntheses and photophysical properties of 4,40-isopropylidendioxydiphenyl substituted ball-type dinuclear Mg(II) and Zn(II) phthalocyanines", Polyhedron, 31:704–709.

[131] Canlica M. and Nyokong T., (2011). The synthesis and photophysical properties of peripherally and non-peripherally substituted ball-type Mg(II) and Zn(II) phthalocyanines", Dalton Trans., 40:1497.

[132] Canlıca M. and Nyokong T., (2011). "Synthesis, characterization, and photophysical properties of novel ball-type dinuclear and mononuclear containing four 1,1'-binaphthyl-8,8'-diol bridged metallophthalocyanines with long triplet state lifetimes", Dalton Trans., 40:5285.

[133] Yazıcı A., Dalbul N. and Salih B., (2014). "Synthesis and Characterization of 1,2-Benzenedimethyloxy Substituted Novel Ball-Type and Mononuclear Metallo Phthalocyanines", Journal Of The Chemıcal Socıety Of Pakistan, 36:707-711.

[134] Başak A.S., Özkaya A.R., Altındal A., Salih B., Şengül A. and Bekaroğlu Ö., (2014). "Synthesis, characterization, oxygen electrocatalysis and OFET properties of novel mono- and ball-type metallophthalocyanines", Dalton Trans., 43:5858.

[135] Fery-Forgues, S.; Lavabre, D., (1999). "Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products", J. Chem. Ed., 76:1260.

[136] Fu, J.; Li, X. Y.; Ng, D. K. P.; Wu, C., (2002) "Encapsulation of Phthalocyanines in Biodegradable Poly(sebacic anhydride) Nanoparticles", Langmuir, 18:3843-3847.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Emre Yusuf GÖL

Doğum Tarihi ve Yeri :27/05/1990 Şişli/İST.

Yabancı Dili :İngilizce

E-posta :e.y.gol@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Fen Bilimleri	Beşiktaş Atatürk Anadolu Lisesi	2008

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2014	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Bildiri

1. Göl E.Y., Canlıca M., "The Synthesis and Photopyhsical Properties of 1,3-dihydroxybenzen Substitued Zinc (II) Phthalocyanines" 8th International Congress of Porphyrins and Phthalocyanines, İstanbul, 2014