**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# "CLİCK" KİMYASI İLE YENİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ

Kimyager Yusuf YILMAZ

**FBE Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı :** Doç. Dr. M. Kasım ŞENER

İSTANBUL, 2010

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# "CLİCK" KİMYASI İLE YENİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ

Kimyager Yusuf YILMAZ

**FBE Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı :** Doç. Dr. M. Kasım ŞENER

İSTANBUL, 2010

**İÇİNDEKİLER**

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ ..... iv

ŞEKİL LİSTESİ ..... v

ÖNSÖZ ..... vii

ÖZET ..... viii

ABSTRACT ..... ix

1. GENEL BİLGİLER ..... 1

2. GENEL BİLGİLER ..... 2

2.1 Ftalosiyaninler ..... 2
2.1.1 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ..... 2
2.1.2 Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri ..... 4
2.1.2.1 Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi ..... 4
2.1.2.2 Metal İçeren Ftalosiyanin Sentezi ..... 4
2.1.3 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Metodlar ..... 5
2.1.4 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları ..... 6
2.1.4.1 Boya ..... 6
2.1.4.2 Katalizör ..... 6
2.1.4.3 Fotodinamik Terapi ..... 7
2.1.4.4 Elektrokromik Görüntüleme ..... 8
2.1.4.5 Optik Veri Depolama ..... 8
2.1.4.6 Kimyasal Sensör Yapımı ..... 9
2.1.4.7 Sıvı Kristal ..... 9
2.1.5 Ftalosiyanin Türleri ..... 10
2.1.5.1 Subftalosiyaninler ..... 10
2.1.5.2 Süperftalosiyaninler ..... 11
2.1.5.3 Naftalosiyaninler ..... 12
2.1.5.4 Asimetrik Ftalosiyaninler ..... 12
2.1.5.5 Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninler ..... 14
2.1.5.6 Okta Sübstitüe Ftalosiyaninler ..... 17
2.1.5.7 Polimerik Ftalosiyaninler ..... 17

2.2 "CLİCK" KİMYASI ..... 19

2.2.1 "Click" Kimyasının Gelişimi ..... 19
2.2.2 "Click" Kimyasının Felsefesi ..... 20
2.2.3 "Click" Kimyasının Özü ..... 21
2.2.4 "Click" Reaksiyonlarının Sınıflandırılması ..... 22
2.2.4.1 Halka Katılmaları ..... 22
2.2.4.2 Nükleofilik Halka Açılmaları ..... 22
2.2.4.3 Aldol Tipi Olmayan Karbonil Kimyası ..... 22
2.2.4.4 Karbon-Karbon Çoklu Bağına Katılma ..... 23

2.2.5 Cu(I) Katalizörlüğünde Terminal Alkinler ve Azidlerin Huisgen 1,3-dipolar Halka Katılma Reaksiyonu ve Mekanizması ..... 24
2.2.6 Katalizörler ..... 26
2.2.7 "Click" Kimyasının Zorlukları ..... 28
2.2.8 "Click" Kimyasının Uygulanma Alanları ..... 30
2.2.8.1 "Click" Kimyasının Biyokonjugasyonda Uygulanması ..... 30
2.2.8.2 "Click" Kimyasının Malzeme Biliminde Uygulanması ..... 31
2.2.8.3 "Click" Kimyasının Ftalosiyaninlerde Uygulanması ..... 34

3. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER ..... 39

3.1 Kullanılan Cihazlar ..... 39
3.2 Kullanılan Maddeler ..... 39

4. DENEYSEL KISIM ..... 40

4.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi ..... 40
4.1.1 Dialkil-(3,4-disiyanofenil)malonat Sentezi ..... 40
4.1.2 Dialkil-(3,4-disiyanofenil)malonat'ın Potasyum Tuzu ..... 40
4.1.3 Dialkil-(3,4-disiyanofenil)propargilmalonat: (1a, 1b) ..... 41
4.1.4 2,9,17,23-(1,1-(Dimetoksikarbonil)-2-(etinil)etil)-ftalosiyanin: (2) ..... 41
4.1.5 2,9,17,23-(1,1-(Dimetoksikarbonil)-2-(etinil)etil)-ftalosiyaninato bakır(II): (3) ..... 42
4.1.6 "Click" Kimyası ile Yeni Bir Ftalosiyanin Türevinin Sentezi: (4) ..... 43

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA ..... 45

KAYNAKLAR ..... 55

EKLER ..... 59
Ek 1 **1b** bileşiğine ait GS-MS spektrumu ..... 60
Ek 2 **1b** bileşiğine ait $^{1}$H-NMR spektrumu ..... 61
Ek 3 **1b** bileşiğine ait $^{13}$C-NMR spektrumu ..... 62

ÖZGEÇMİŞ ..... 68

## KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| CC | "Click" Kimyası |
| $CH_2Cl_2$ | Diklormetan |
| CuAAC | Cu(I) Katalizli Azid-Alkin Halka Katılması |
| DBU | 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en |
| DMF | N,N-Dimetilformamid |
| DMSO | Dimetil Sülfoksit |
| FT-IR | Frouier Transform İnfrared |
| E.N. | Erime Noktası |
| HDC | Huisgen 1,3-dipolar Halka Katılması |
| $H_2Pc$ | Metalsiz Ftalosiyanin |
| $H_2Pc$-*t*-tb | Tetra-*tersiyer*-bütil Metalsiz Ftalosiyanin |
| MPc | Metalli Ftalosiyanin |
| MPc-*t*-tb | Tetra-*tersiyer*-bütil Metalli Ftalosiyanin |
| MPc-*t*-$SO_3H$ | Tetra Sülfonik Asit Sübstitüe Ftalosiyanin |
| MPc-*t*-$CO_2H$ | Tetra Karboksilik Asit Sübstitüe Ftalosiyanin |
| MS | Kütle Spektroskopisi |
| NPc | Naftalosiyanin |
| NMR | Nükleer Manyetik Rezonans |
| Pc | Ftalosiyanin |
| SWNT | Single-Walled Nanotube |
| THF | Tetrahidrofuran |
| UV-VIS | Ultraviyole-Görünür |
| WORM | Bir Kez Yazılıp Çok Kez Okunan Diskler |

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı....3
Şekil 2.2: Metalsiz ftalosiyanin sentezi....4
Şekil 2.3: Metalli ftalosiyanin sentezi....5
Şekil 2.4: Okta ve tetra sübstitüe lutesyum bisftalosiyanin....8
Şekil 2.5: Dodesiloksimetil sübstitüe ftalosiyaninlerin sıvı kristal özellikleri....10
Şekil 2.6: Subftalosiyanin sentezi....11
Şekil 2.7: Sübstitüe süperftalosiyanin sentezi....12
Şekil 2.8: Sübstitüe naftalosiyanin sentezi....12
Şekil 2.9: Subftalosiyanin üzerinden asimetrik ftalosiyanin sentezi....13
Şekil 2.10: MPc-*t*-tb'nin sentezi....14
Şekil 2.11: Tetra sübstitüe ftalosiyaninin (MPc-*t*-tb) yapısal izomerleri....15
Şekil 2.12: Tetra sübstitüe ftalosiyanin sentezi....16
Şekil 2.13: Tetra sübstitüe MPcs sentezi için ftalik anhidrit metodu....16
Şekil 2.14: 15-crown-5 sübstitüe ftalosiyanin sentezi....17
Şekil 2.15: Polimerik ftalosiyaninlerin sentezi....18
Şekil 2.16: "Click" kimyası içerikli yayınların son dört yıldaki artışı....19
Şekil 2.17: "Click" kimyasının uygulanma alanları....20
Şekil 2.18: HDC'nin özel formu....21
Şekil 2.19: Uç alkin ve azide ait HDC reaksiyonu....22
Şekil 2.20: Nükleofilik halka açılması....22
Şekil 2.21: Non-aldol karbonil kimyası....23
Şekil 2.22: Karbon-karbon çoklu bağına katılmalar....23
Şekil 2.23: "Click" statüsüne giren reaksiyonların toplu gösterimi....24
Şekil 2.24: HDC nin reaksiyon mekanizması....26
Şekil 2.25: Cp*Ru tipi katalizörler ile 1,5-disubstitüe-1,2,3-triazol oluşumu....27
Şekil 2.26: Cu(I) katalizörü olmadan HDC ile regio izomerlerin oluşumu....28
Şekil 2.27: HDC reaksiyonunun verimini düşüren alkin homokapling türleri....29
Şekil 2.28: Alkin modifiye DNA da kullanılan azid etiketleri ve alkin modifiye üridin nükleosidleri....31
Şekil 2.29: Fokin ve arkadaşlarının "click" kimyası ile sentezledikleri dendrimer....32
Şekil 2.30: Azid türevli şeker ve alkin türevli polimer kullanılarak neoglikopolimer sentezi....33

Şekil 2.31: Cu(I) katalizli "click" reaksiyonu ile yıldız polimerlerin genel sentezi .....33
Şekil 2.32: "Click" kimyası ile non-agregasyon özellikli Pc ve yeni bir asimetrik Pc türevi .....34
Şekil 2.33: ZnPc fonksiyonel bir SWNT'ün "click" kimyası ile sentezi.....35
Şekil 2.34: Duble "click" reaksiyonu ile yeni binükleer Pc sentezi.....36
Şekil 2.35: Uç alkin substitüe yeni bir Pc türevinin sentezi .....37
Şekil 2.36: "Click" kimyası ile uç alkin substitüe Pc'nin modifikasyonu.....38
Şekil 2.37: HDC ile oktaasetilen sübstitue Pc'nin postmodifikasyonu.....38
Şekil 4.1: Dimetil-(3,4-disiyanofenil)propargilmalonat (**1a**, **1b**) sentezi .....41
Şekil 4.2: 2,9,17,23-(1,1-(Dimetoksikarbonil)-2-(etinil)etil)ftalosiyanin'in (**2**) sentezi .....42
Şekil 4.3: 2,9,17,23-(1,1-(Dimetoksikarbonil)-2-(etinil)etil)ftalosiyaninato bakır(II)'nin (**3**) sentezi .....43
Şekil 4.4: "Click" kimyası ile 1,2,3-triazol sübstitüe yeni bir ftalosiyanin türevi sentezi .....44
Şekil 5.1: Dialkil-(3,4-disiyanofenil)propargilmalonat (**1a**, **1b**) .....45
Şekil 5.2: **1a** bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....46
Şekil 5.3: Terminal alkin sübstitüe metalsiz ftalosiyanin (**2**) .....47
Şekil 5.4: Terminal alkin sübstiüe metalsiz ftalosiyanine ait UV-VIS spektrumu.....48
Şekil 5.5: Terminal alkin sübstiüe metalsiz ftalosiyanine ait FT-IR spektrumu.....48
Şekil 5.6: **2** bileşiğine ait MALDI-TOF MS spektrumu.....49
Şekil 5.7: Terminal alkin sübstitüe bakır ftalosiyanin (**3**).....50
Şekil 5.8: **3** bileşiğine ait UV-VIS spektrumu .....51
Şekil 5.9: **3** bileşiğine ait FT-IR sepektrumu.....51
Şekil 5.10: Tetra triazol sübstitüe bakır ftalosiyanin (**4**).....52
Şekil 5.11: **4** bileşiğine ait UV-VIS spektrumu .....53
Şekil 5.12: **4** bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....53
Şekil 5.13: **4** bileşiğine ait MALDI-TOF MS spektrumu.....54

## ÖNSÖZ

Araştırmalarım sırasında, gerekli olan her türlü imkanı sağlayan Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı, Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya ve bana yol gösteren, her türlü konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Sayın Doç. Dr. M. Kasım ŞENER'e;

Çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan Rektörlük Özel Kalem Müdürü Sayın Yrd. Doç. Dr. İbrahim ERDEN'e;

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek veren ve yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM, Prof. Dr. Nüket ÖCAL, Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN, Öğr. Gör. Dr. Basri DEMİRYÜREK, Uzm. Dr. Ahmet Lütfi UĞUR, Arş. Gör. Dr. Ali ERDOĞMUŞ, Arş. Gör. M. Arif KAYA, Arş. Gör. Sibel KORKUT EKEN, Kimyager Bülent AYDIN, Tekniker Mustafa DEMİRELLİ, Yüksek Kimyager Murat Emrah MAVİŞ ve Kimyager Fulya GÜNAY'a;

Çalışmalarım süresince her an manevi desteğini üzerimde hissettiğim Kimyager Fatma KOYUNCU'ya;

Ayrıca benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2010 Yusuf YILMAZ

## ÖZET

Ftalosiyaninler genellikle ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimit veya bunların sübstitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlardan elde edilirler. 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.

Ftalosiyanin ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik anhidritten o-siyano benzamid sentezlenmesi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Fakat metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapısı tam olarak Linstead ve grubu tarafından 1934 yılında aydınlatılmıştır. Bundan sonra periyodik cetvelin hemen hemen tüm metal iyonlarını kullanarak çok sayıda metalli ftalosiyaninler hazırlanmıştır. Periferal sübstitüent içermeyen ftalosiyaninler genellikle organik çözücülerde çözünür değildirler. Periferal pozisyonlara hacimli grupların ilave edilmesi organik çözücülerdeki çözünürlüğünü artırmaktadır.

Son zamanlarda, hızlı, tekrarlanabilir, düşük yan ürünlü ve yüksek toleranslı reaksiyon koşulları ile kullanışlı bir sentetik metod olan azidler ve alkinler arasındaki 1,3-dipolar halka katılması, “click” reaksiyonu olarak büyük ilgi görmektedir. Cu(I) katalizli “click” reaksiyonuyla yeni makromoleküllerin hazırlanması ile ilgili çok sayıda çalışma rapor edilmesine karşın ftalosiyaninlere uygulanması ile ilgili birkaç örnek mevcuttur

Terminal alkin sübstitüe yeni ftalosiyaninler iki adımda sentezlenmiştir. İlk olarak dialkil-(3,4-disiyanofenil)propargilmalonat, dialkil-(3,4-disiyanofenil)malonat’ın potasyum tuzu ile propargil bromürün, 2:1 aseton / asetonitril içerisinde, kaynama noktası sıcaklığındaki reaksiyonu ile sentezlendi. Daha sonra alkin sübstitüe ftalosiyaninler, n-pentanol içerisinde, DBU varlığında dialkil-(3,4-disiyanofenil)propargilmalonatın siklotetramerizasyonu ile sentezlendi. Ham ürünler, hareketli faz olarak kloroform / metanol (100:1) kullanılarak kolon kromotografisi (sabit faz olarak silikajel kullanıldı) ile saflaştırıldı. Alkin sübstitüe metalsiz ftalosiyanin ve azidometil fenil sülfidin 1,3-dipolar halka katılması, indirgeyici ajan olarak sodyum askorbat, katalizör olarak da Cu(II)sülfat pentahidrat kullanılarak, oda sıcaklığında, tetrahidrofuran/su içerisinde gerçekleştirildi. Her bir benzo ünitesi üzerinde tek bir sübstituentin bulunmasından dolayı, ftalosiyaninler tüm yapısal izomerlerinin bir karışımı halindedirler. Mavi renkli ürünler kloroform, diklorometan, aseton, tetrahidrofuran, karbontetraklorür gibi çözücülerde kolaylıkla çözünmektedir.

Sonuç olarak, ftalonitrilden terminal alkin gruplarını korumaksızın her bir benzo ünitesi üzerinde ester ve uç alkin gruplarını içeren yeni ftalosiyanin türevleri çalışmamızda sentezlenmiştir. Ayrıca alkin sübstitue metalsiz ftalosiyaninin “click” reaksiyonu ile türevlendirilmesi ve eş zamanlı olarak metallenmesi gerçekleştirilmiştir.



Anahtar Kelimeler: “Click” Kimyası, Ftalosiyanin, Supramoleküler Birleşme, Metallenme.

**ABSTRACT**

Phthalocyanines generally can be synthesized by the reaction of metal salts with phthalonitrile, phthalic anhydride, phthalimide or their substituted products. Phthalocyanines that are completely synthetic materials are used in energy transfer, electrophtography, optic data collection, gas sensor, liquid crystal, lazer technology, one-dimensional metals as well as dyes and pigments.

Phthalocyanine was first obtained in 1907 by Braun and Tcherniac, as a by-product of the preparation of o-cyanobenzamide from phthalimide and acetic anhydride at high temperature. The structures of the metal free and metallo phthalocyanines were illuminated exactly by Linstead and coworkers in 1934. Since that time and with almost all the metal ions in the periodic table, numerous metal phthalocyanines have been prepared. Unsubstituted phthalocyanines are generally insoluble in organic solvents. The introduction of bulky substituents on the peripheral position of the macrocycle increases their solubility in organic solvents.

Recently, 1,3-dipolar cycloadditions, from the reactions between azides and alkynes known as “click reaction”, have been recognized as a useful synthetic methodology due to their being fast, quantitative, reproducible, resistant to side reactions, and highly tolerant to reaction conditions. Although numerous applications of click chemistry for the preparation of novel macromolecules have been frequently reported, only a few examples are available for phthalocyanine derivatives.

The novel phthalocyanines bearing a terminal alkyne moiety were prepared in two steps. First the dialkyl(3,4-dicyanophenyl)propargylmalonates were synthesized by coupling potassium salt of dialkyl-3,4-dicyanophenylmalonates with propargyl bromide in acetone / acetonitrile (2:1) at reflux temperature. Then, the phthalocyanines were prepared by the standart method of cyclotetramerization of dialkyl (3,4-dicyanophenyl) propargylmalonates in the presence of DBU in n-pentanol for 20 h. The products were purified by column chromatography using silica gel as the stationary phase and chloroform-methanol (100:1) mixtures as the eluent. The 1,3-dipolar cycloaddition of alkynyl-substituted free-base Pc with azidomethyl phenyl sulfide was carried out in tetrahydrofuran/water at room temperature using copper(II)sulfate pentahydrate as catalyst and sodium ascorbate as reducing agent. As a naturel consequence of the single substituent on each benzo group, the phthalocyanines are all a mixture of constitutional isomers. The blue products are easily soluble in a number of solvents such as $CHCl_3$, $CH_2Cl_2$, acetone, THF, carbon tetrachloride.

In conclusion, a novel phthalocyanine derivatives carrying a terminal alkyne unit each benzo group together with ester functionalities have been synthesized for the first time without protective/deprotective chemistry. Derivatization and in situ metallation of alkynyl-substituted free-base Pc have been also accomplished using click chemistry.

Keywords: Click Chemistry, Phthalocyanine, Supramolecular Association, Metallation.

# 1. GİRİŞ

Ftalosiyaninler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gas Company'de çalışırken asetik anhidrit ve ftalimid'den *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Bu sübstitüe olmamış demir ftalosiyaninin yapısı çeyrek yüzyıl sonra Linstead ve Robertson tarafından X-ışınları difraksiyon yöntemi ile aydınlatılmıştır (Moser vd., 1983). Benzer şekilde de Diesbach ve Von der Weid 1927'de Fribourg Üniversitesinde *o*-dibromobenzen'in CuCN ile piridin içerisinde 200 °C'de ısıtılması esnasında % 23 verimle mavi renkli bir yan ürün elde etmiş fakat yapısını aydınlatamamışlardır (De Diesbach ve Von der Weid, 1927). 1930 yılına kadar Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Yine bu grup 1930 ve 1940 yılları arasında ise çeşitli ftalosiyaninlerin ve çok sayıda metal komplekslerinin sentez metodlarını geliştirmiştir (Linstead, 1934).

Ftalosiyaninler elektronikten tıbba kadar teknolojinin çok geniş bir alanında kullanılmaktadırlar. Isıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı oldukça dayanıklı olan ftalosiyaninlerin periferal sübstitüent içermeyenleri organik çözücülerde çözünmezler. Periferal pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi bir taraftan çözünürlüğü artırırken diğer taraftan değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır (Şener, 2005).

Çok geniş uygulama ve kullanım alanları bulunan bu makro halkalara, son zamanlarda çok sık çalışılan ve literatürdeki yayın sayısı çığ gibi büyüyen "Click" Kimyasının uygulanması da ilgi görmeye başlamıştır. "Click" kimyasının başka alanlarda (özellikle polimer ve ilaç gibi) kullanımı ve uygulamaları ile ilgili literatürde bir çok yayın olmasına rağmen, bu tekniğin ftalosiyaninlere uygulanışı sadece birkaç yayınla sınırlıdır.

"Click" kimyası, bir sentezcinin bir reaksiyondan beklentilerinin neredeyse %100 ünü sunan harika bir tekniktir. Bu teknik, geniş kullanım ve uygulama alanına sahip olması, kolaylıkla gerçekleşiyor olması, oda sıcaklığında ve sulu ortamda yürümesi, çok yüksek verimle sonuçlanıyor olması, çok az miktarda yan ürünlü ki bu yan ürünün de kromotografik yöntemlere ihtiyaç duyulmadan uzaklaştırılıyor olması nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Sharpless vd., 2001).

# 2. GENEL BİLGİLER

## 2.1 Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin (Pc) grubu maddelerin ilki 1907 yılında Londra' da ftalimid ve asetanhidritten *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiş, kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı araştırmacıları bu konuda çalışmaya itmiştir. Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 °C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C den önce bozunmaz. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozunur.

Ftalosiyaninleri süblimleştirmek kolaydır, böylece çok saf ürünler elde edilir. Ftalosiyaninler periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedirler. Metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır.

Ftalosiyaninlerin periferal pozisyonlarına çeşitli sübstitüentlerin takılmasıyla, farklı özellikler kazandırılmıştır. Prior tarafından yapılan bir inceleme sonucunda 134 uygulama alanı olduğu tespit edilmiştir. 1963- 1975 yılları arasında bu rakama 800 değişik uygulama alanı eklenmiş olması (Moser, 1983) günümüzde bu rakamın hangi boyutlara ulaştığının göstergesi olarak kabul edilebilir.

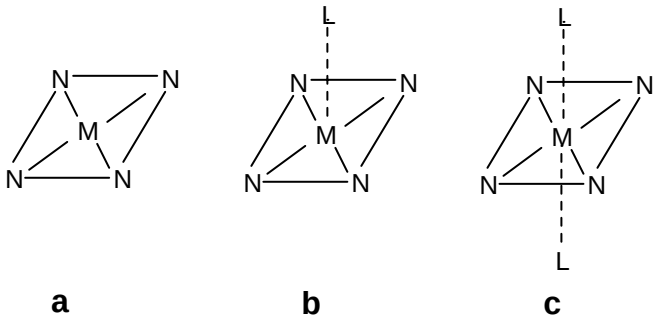
Mavi ve yeşil renklerin tonlarında elde edilen ftalosiyaninler ilk yıllarda olduğu gibi günümüzde de matbaa mürekkepleri, plastik, aluminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında, tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Kükürdün ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde olduğu gibi katalitik uygulamaları yanında tıpda, yarı iletken olarak, sıvı kristal olarak, lazerlerde, yağlayıcı maddelerde ve benzeri alanlarda kullanılabilir olması ftalosiyanin bileşiğini oldukça ilginç kılmaktadır (Şener, 2005).

### 2.1.1 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Metalli ftalosiyanin molekülü $D_{4h}$ simetrisindedir. Çeşitli moleküllerin eksenel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel yapı, beş koordinasyonlu piramit yapıya ya da altı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.1).

Ftalosiyaninlerin eldesinde aromatik *o*-dikarboksilli asitler ya da bu asitlerin amid, imid, nitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının

arasında çift bağ bulunması gereklidir. Ftalosiyanin molekülü dört iminoizoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.




Şekil 2.1 Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı

a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu

b) Kare piramit, beş koordinasyonlu

c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1,35 °A olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

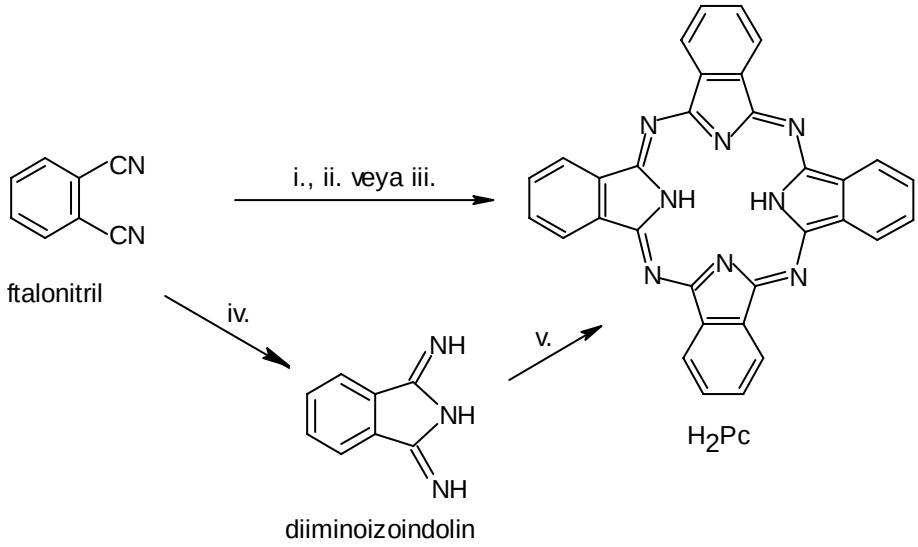
Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Vakumda 400-500 °C de bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden $HNO_3$ dışında anorganik asitlerle reaksiyonunda bir değişiklik olmaz.

Bütün ftalosiyaninler $HNO_3$ ve $KMnO_4$ gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metalli ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar.

### 2.1.2 Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

#### 2.1.2.1 Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

Ftalosiyanin sentezinde en yaygın olarak kullanılan çıkış maddesi ftalonitrildir (1,2-disiyanobenzen). Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin ($H_2Pc$) elde edilebilir. Benzer olarak ftalonitrilin n-pentanol içerisinde 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) varlığında siklotetramerizasyonu sonucu $H_2Pc$ elde edilebilir. İlave olarak, metalsiz ftalosiyanin ftalonitrilin n-pentanol içerisinde çözünmüş lityum metali çözeltisi ile kaynatılması sonucu da elde edilebilir. Metalsiz ftalosiyanin elde edilmesinde kullanılan diğer bir çıkış maddesi de diiminoizoindolindir. Diiminoizoindolin ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan elde edilir. Diiminoizoindolinden $H_2Pc$'ye daha ılımlı koşullarda geçilebilir (Şekil 2.2).

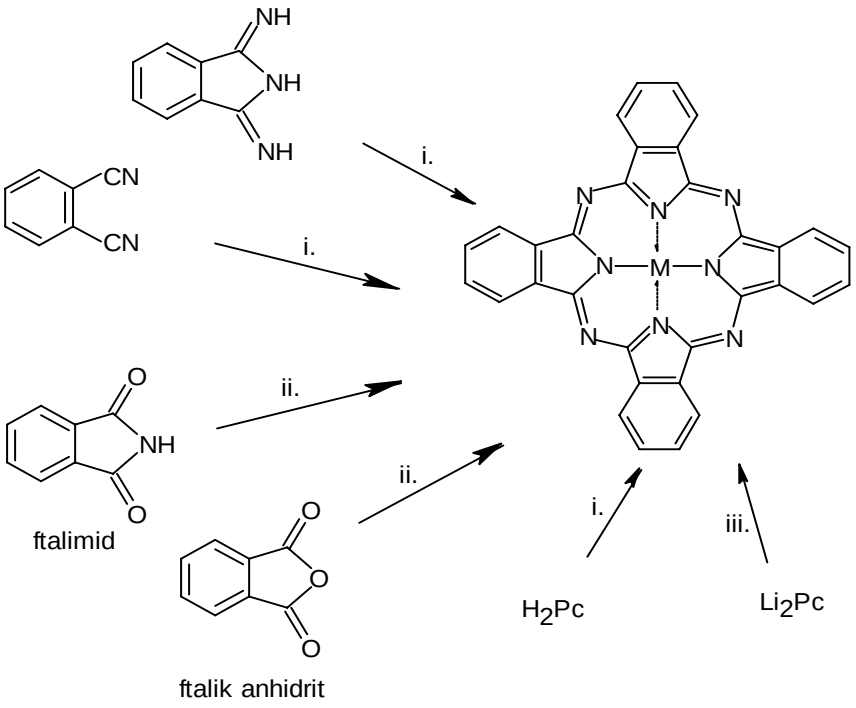



Şekil 2.2 Metalsiz ftalosiyanin sentezi: i. lityum, pentanol ve hidroliz ii. hidrokinon ile eritme iii. DBU ile pentanolde kaynatma iv. amonyak, metanol, sodyum metoksit v. Yüksek kaynama noktasına sahip alkolde kaynatma.

#### 2.1.2.2 Metal İçeren Ftalosiyanin Sentezi

Metal içeren ftalosiyaninler (MPc) ftalonitril veya diiminoizoindolin ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan elde edilebilir. İlave olarak ftalik anhidrit veya ftalimidin, inert bir çözücü içerisinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal tuzu ve üre ile reaksiyonlarından sentezlenebilir. Alternatif olarak metalsiz ftalosiyaninlere metal ilavesi veya lityum gibi ($Li_2Pc$) metal içeren ftalosiyaninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir

metalle yer değiştirmesinden metalli ftalosiyaninler elde edilir. $Li_2Pc$ kompleksinin aseton ve etil alkolde çözünmesinden dolayı metalli ftalosiyanin sentezi için kullanılması avantajlıdır ve çözünür olmayan metallo ftalosiyanin ürünü, metal-iyon yerdeğiştirme reaksiyonu tamamlanmasıyla kolayca elde edilir. Yukarıda belirtilen sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Çözücü olarak genellikle n-pentanol, n-hekzanol, kinolin gibi yüksek kaynama sıcaklığına sahip çözücüler kullanılmaktadır (Şekil 2.3).




Şekil 2.3 Metalli ftalosiyanin sentezi: i. yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde (kinolin gibi) metal tuzları ile birlikte kaynatma ii. yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde üre ve metal tuzları ile kaynatma iii. metal tuzlarıyla etanolde kaynatma.

### 2.1.3 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Metodlar

Sübstitüe olmayan ftalosiyaninler süblimasyon veya konsantre sülfürik asit içerisinde çözme ve bunu takiben buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilir. Bu klasik metodlar ftalosiyaninlerin saflaştırılması için uygulanabilir, çünkü ftalosiyaninler asit ve ısıya dayanıklıdır. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir.

Çözünürlüğü artırılmış sübstitüe ftalosiyaninlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alumina veya silikajelin sabit faz olarak kullanıldığı kolon kromotografisi tekniği uygulanabilir. Kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Bazı durumlarda sübstitüe

olmamış ftalosiyaninler için uygulanan metodlar da uygulanmasına rağmen molekül ağırlığı arttıkça termal kararlılık düşer ve süblimasyon yapmak zorlaşır. Sübstitüe ftalosiyaninlerin aside karşı dayanıklılıkları azaldığı için sülfürik asitle saflaştırma genellikle önerilmez.

### 2.1.4 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyaninlerin ticari alanda kaliteli bir ürün olmaları üç faktöre dayanır. Birincisi, güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları; ikincisi, olağanüstü kimyasal kararlılıklarıdır. Bakır ftalosiyanin 580 °C de değişmeden süblimleşir ve konsantre sülfürik asitte bozunmadan çözünür. Ayrıca bu teknik ile saflaştırmada yapılır. Üçüncü faktör ise, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyanin bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

#### 2.1.4.1 Boya

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyaninin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle bakır ftalosiyanin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürme ile $\alpha$- tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat $\beta$-tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyaninler suda çözünür boyalar olarak tekstilde kullanılmaya başlamıştır (McKeown, 1998).

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

#### 2.1.4.2 Katalizör

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

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal

elektrodları yerine metalli ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır (Thomas, 1990).

Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir (Thomas, 1990).

Kobalt ftalosiyaninli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksidin önce karbonmonokside daha sonra da karbonmonoksidin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanin ile kükürtdioksidin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür sülfonik asit sübstitüe demir ftalosiyanin kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır (Thomas, 1990).

### 2.1.4.3 Fotodinamik Terapi

Fotodinamik tedavi, tümör teşhisi ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde sübstitüe olmuş ftalosiyanin kompleksleri fotoalgılayıcı olarak kullanılır. Fotoalgılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışını ile aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımakta iken uyarıldığında oluşan singlet oksijen spinleri birbirine zıt iki elektron bulundurur ve temel haldekinden daha yüksek enerjili ve kısa ömürlü olur.

Porfirin ve ftalosiyaninlerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotoalgılayıcı maddenin vücutta yayılmasını önlemek için isotiyosiyanat grupları bulunduran yeni fotoalgılayıcı maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücresine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotoalgılayıcı antikor ile adreslenmektedir. Fotoalgılayıcı bağlanmış antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda yayılmadan tümör hücrelerinde toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece hasta güneş ışığı almış olsa bile diğer hücrelerde bir hasar olmaz (Philips, 1997).

### 2.1.4.4 Elektrokromik Görüntüleme

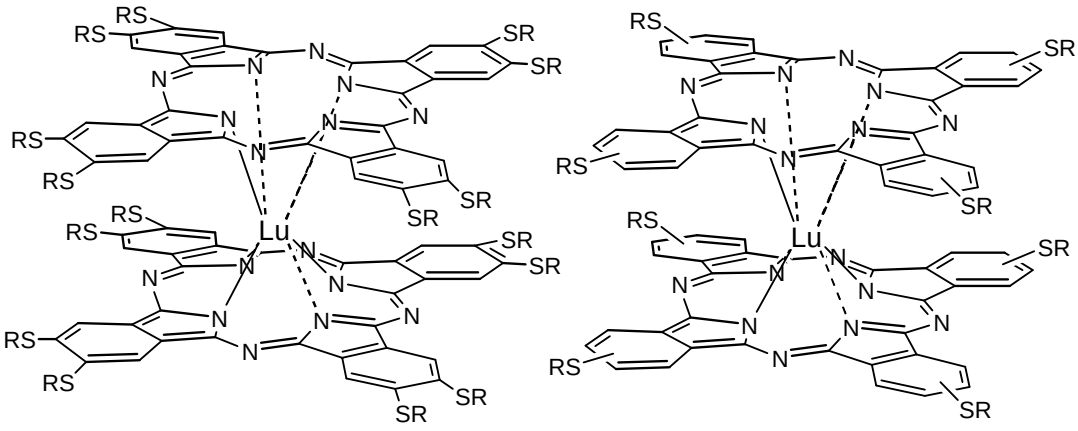
Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir.

Ftalosiyanin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallerinin (lantanidler) bisftalosiyanin bileşikleridir (Şekil 2.4). Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü $LnPc_2$ olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü $LnHPc_2$ olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün $LnPc_2$' nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{1-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elekrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasındaki π-elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir $LnPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir (Moussavi vd., 1988):

$$LuPc_2^- \rightleftharpoons LuPc_2 \rightleftharpoons LuPc_2^+$$

$$(Pc^{2-}\ Ln^{3+}\ Pc^{2-})^- \rightleftharpoons (Pc^{2-}\ Ln^{3+}\ Pc^-)^0 \rightleftharpoons (Pc^-\ Ln^{3+}\ Pc^-)^+$$

Mavi Yeşil Turuncu




Şekil 2.4 Okta ve tetra sübstitüe lutesyum bisftalosiyanin

### 2.1.4.5 Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır (Emmelius vd., 1989). Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok

kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. 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 (Diaz, 2008).

### 2.1.4.6 Kimyasal Sensör Yapımı

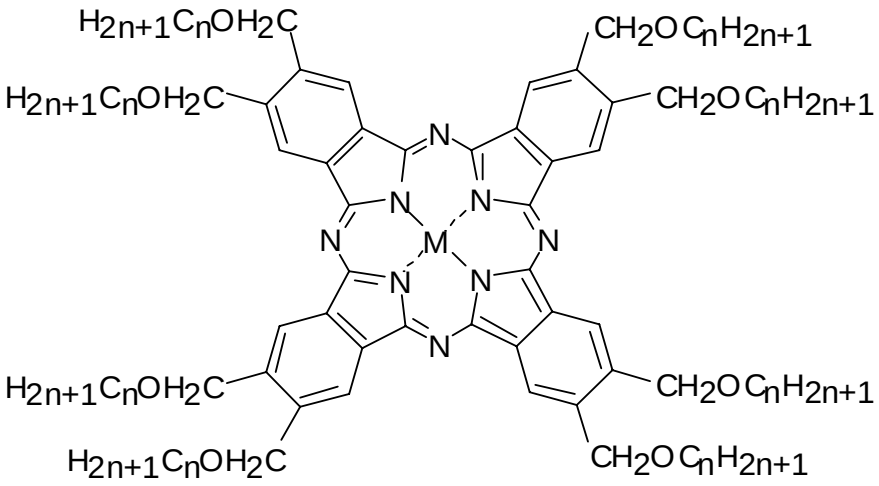
Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitler ($NO_x$) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algılarlar (Zhou, 1996).

### 2.1.4.7 Sıvı Kristal

Ftalosiyanin metal kompleksleri diskotik metallomezogenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir. Tetrakarboksilik asit sübstitüe ftalosiyaninin sodyum tuzunun liyotropik mezomorfizminin 1979 yılında rapor edilmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiği 1982 yılında J. Simon tarafından sentezlenmiştir (Piechocki, 1982). Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilgi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden kaynaklanmıştır (İletken zincirler diskotik mezofaz kolonlarından oluşturulabilir).

Ftalosiyaninler çok çeşitli metal iyonları ile kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile sübstitüe edilmiş, metalli veya metalsiz ftalosiyanin türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler (Şekil 2.5) (Guillon vd., 1985; Piechocki vd., 1982). X-ışını kırınımı verileri bu moleküllerde merkez atomundan bağımsız olarak 31 A° luk sabit tabaka parametreli iki boyutlu bir hekzagonal yapıyı gösterir.

Alkoksimetil ($CH_2OC_nH_{2n+1}$) sübstitüe ftalosiyaninato Pb(II) kompleksleri n= 8 ve 12 olduğunda oda sıcaklığında kararlı olan bir hekzagonal kolomnar mezofaz oluştururlar. Bu nedenle kurşun iyonunun varlığı ciddi bir şekilde sıvı kristal ftalosiyaninlerin faz geçiş sıcaklıklarını düşürür (Piechocki vd., 1987). X-ışını kırınımı verileri n= 12 bileşiği için kolonlar arası mesafenin 31 A° olduğunu göstermektedir. Bu veriler aynı yan zincire sahip diğer ftalosiyanin komplekslerinde bulunmuş kolonlar arası mesafelerle tam bir uyum içerisindedir. Benzer Sn(II) kompleksleri kararlı değildir. Bu kompleksler havada direkt olarak dihidroksi kalay(IV) bileşiğine dönüşmektedir. Okside edilmiş bu bileşik saf olarak Sn(II) kompleksinin hidrojen peroksit ile reaksiyona sokulması ile elde edilmiştir (Sirlin vd., 1987). Bu bileşik rektangular (dikdörtgen) kolomnar mezofazı ve daha yüksek sıcaklıklarda büyük ihtimalle su kaybına bağlanabilen başka bir faz gösterir.




| M | n | Mezomorfik Özellikler (°C) | | |
|---|---|---|---|---|
| 2H | 12 | K 79 | $D_{hd}$ ~ 260 I | |
| Cu | 12 | K 53 | $D_{hd}$ > 300 I | |
| Zn | 12 | K 78 | $D_{hd}$ > 300 I | |
| Mn | 12 | K 44 | $D_{hd}$ 280 I | |
| Pb | 12 | K -12 | $D_{hd}$ 125 I | |
| $Sn(OH)_2$ | 12 | K 59 | $D_{rd}$ 95 (su kaybı) 114 (polimerizasyon) | |

Şekil 2.5 Dodesiloksimetil sübstitüe ftalosiyaninlerin sıvı kristal özellikleri

Değişik ftalosiyanin metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken; erime noktaları (kristalden sıvı kristale geçiş) için Pb < Mn < Cu < $Sn(OH)_2$ < Zn = 2H ve berraklaşma noktaları (sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, $Sn(OH)_2$ < Pb < 2H < Mn < Cu = Zn sıraları tespit edilmiştir.

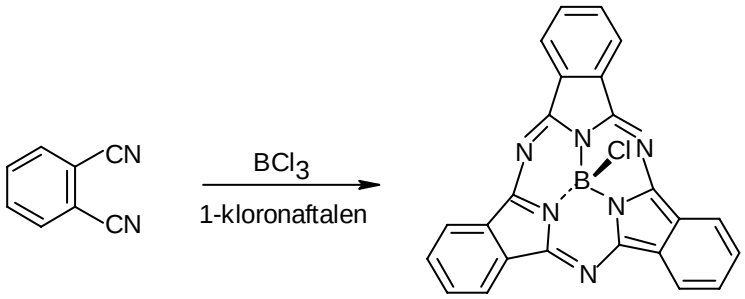
### 2.1.5 Ftalosiyanin Türleri

#### 2.1.5.1 Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler ilk defa 1972 yılında Meller ve Osska tarafından ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.6) (Hanack vd., 1991). Subftalosiyaninler ftalosiyaninlerin en düşük homologlarıdır.

Subftalosiyaninler delokalize olmuş 14-π elektronu ihtiva eden sistemler olduklarından UV-VIS bölgesinde şiddetli absorpsiyon pikleri verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyaninlerin diğer bir türü de

subnaftalosiyaninlerdir. Subnaftalosiyaninler delokalize olmuş 20-π elektronu içeren konjuge sistemlerdir. Subnaftalosiyaninler de UV-VIS bölgesinde 276 ve 651 nm' de Soret ve Q bandı benzeri pikler verirler. Gerek subftalosiyaninler gerekse de subnaftalosiyaninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyaninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup 'kase' biçimindedir. Subftalosiyaninler diğer ftalosiyaninler gibi olağanüstü optik ve elektriksel özellikler gösterirler.

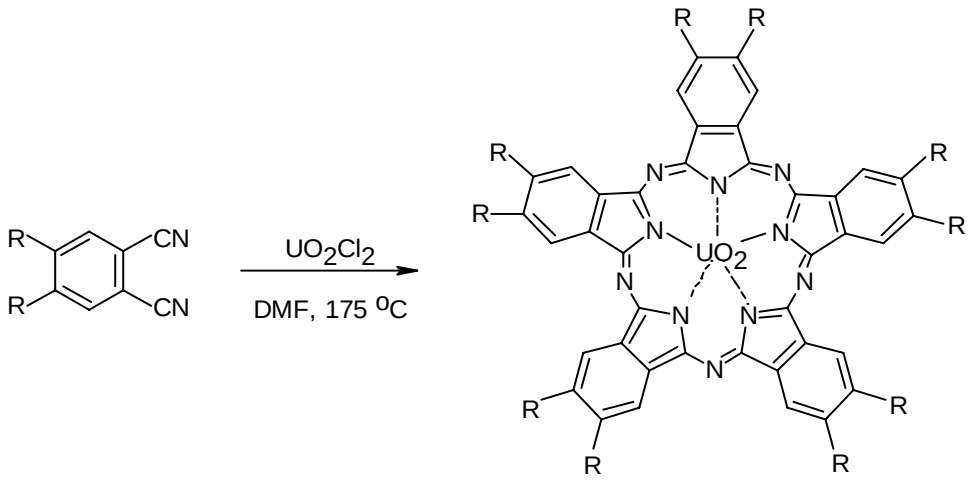



Şekil 2.6 Subftalosiyanin sentezi

### 2.1.5.2 Süperftalosiyaninler

Susuz uranyum klorürün, ftalonitril ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyanin elde edilir. Süperftalosiyaninler 22-π elektrona sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hekzagonal bipiramidal geometride azot atomlarıyla koordine olması ile oluşur.

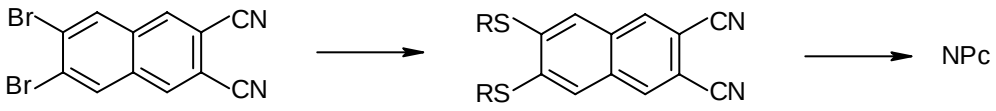
X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal yapıda ortalama 0,20 °A'luk bir sapma ile ftalosiyanin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumlarında 914 nm'de bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar bir band gözlenir. Bu bandlar diğer ftalosiyanin türlerinde gözlenen Soret ve Q bandlarının analoglarıdır. Sübstitüe süperftalosiyaninler, kuru DMF veya kinolin içerisinde sübstitüe ftalonitril ile susuz uranil klorürün siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir (Şekil 2.7). Ürün izomer karışım halinde elde edildiğinden reaksiyon verimi çok düşüktür.




Şekil 2.7 Sübstitüe süperftalosiyanin sentezi

### 2.1.5.3 Naftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin diğer bir türevi de naftalosiyaninlerdir (NPc) (Şekil 2.8) (Mikhalenko vd., 1971). Naftalosiyaninler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının ilave edilmesiyle oluşurlar ve elektronik spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftalosiyaninler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftalosiyaninler ilave π-elektron sistemleri nedeni ile oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π-elektron sitemi NPc'lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler (Marcuccio vd., 1985; Mikhalenko vd., 1971).

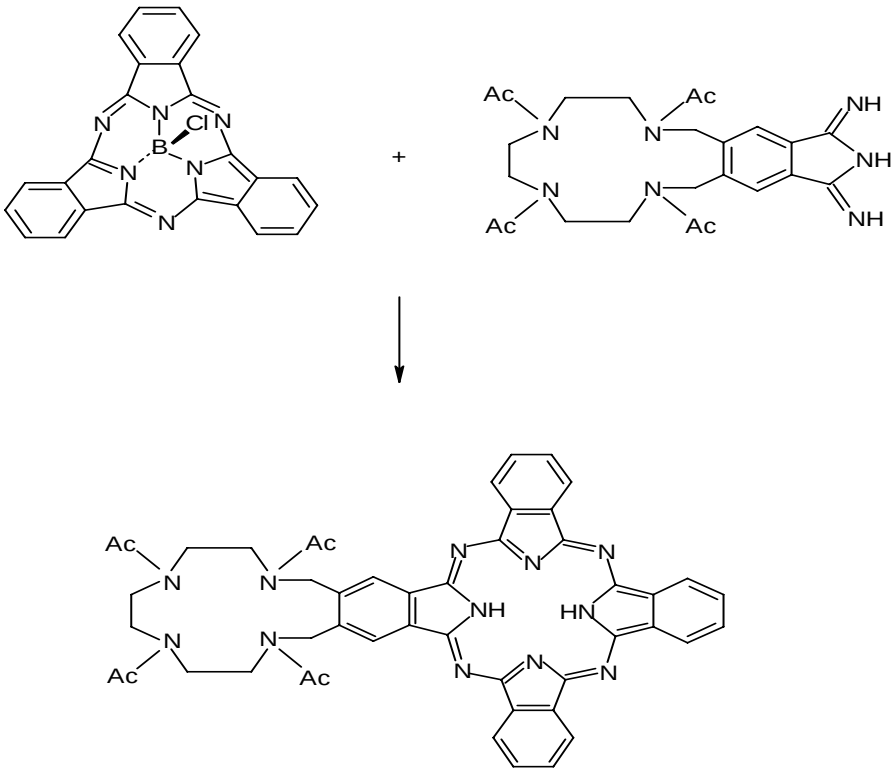



Şekil 2.8 Sübstitüe naftalosiyanin sentezi

### 2.1.5.4 Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninlerin non-lineer optik, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı, bu tip ftalosiyaninlerin son yıllarda önem kazanmasına ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılmasına neden olmuştur. Asimetrik ftalosiyaninler iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinde elde edilirler. Ancak bu izomerleri birbirinden ayırmak oldukça güçtür. Genel olarak dört farklı sentez yöntemi vardır. İlk

yöntem, iki farklı sübstitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoizoindolinin farklı oranlarda muamele edilerek reaksiyonun gerçekleştirilmesidir (Mikhalenko vd., 1971). İkinci yöntemde asimetrik ftalosiyaninler, fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril ile farklı bir fonksiyonel grup içeren diğer bir ftalonitrilin kondenzasyonu yoluyla oluşur. Oluşan ftalosiyaninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmekte mümkün olabilmektedir (Leznoff ve Hall, 1982). Üçüncü yöntemde, ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla elde edilen ve subftalosiyanin adı verilen (Marcuccio, 1985) bir makrosiklik molekül kullanılır. Örnek olarak subftalosiyaninin tetraaza halkası içeren iminoizoindolin ile reaksiyonu verilebilir (Musluoğlu vd., 1992).

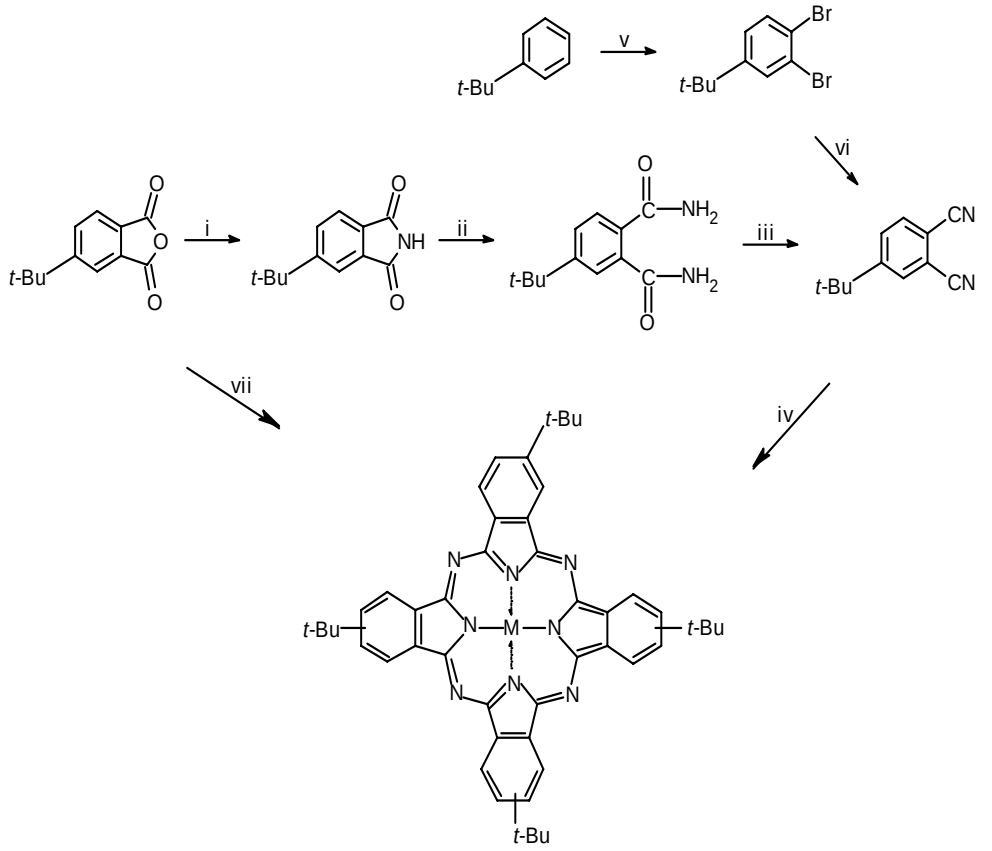



Şekil 2.9 Subftalosiyanin üzerinden asimetrik ftalosiyanin sentezi

Dördüncü asimetrik ftalosiyanin sentez yönteminde ise, herhangi bir iminoizoindolinin 1,3,3-trikloroizoindolin ile reaksiyonu sonucunda yarı simetrik bir ftalosiyanin sentezi gerçekleştirilir (Idelson, 1967).

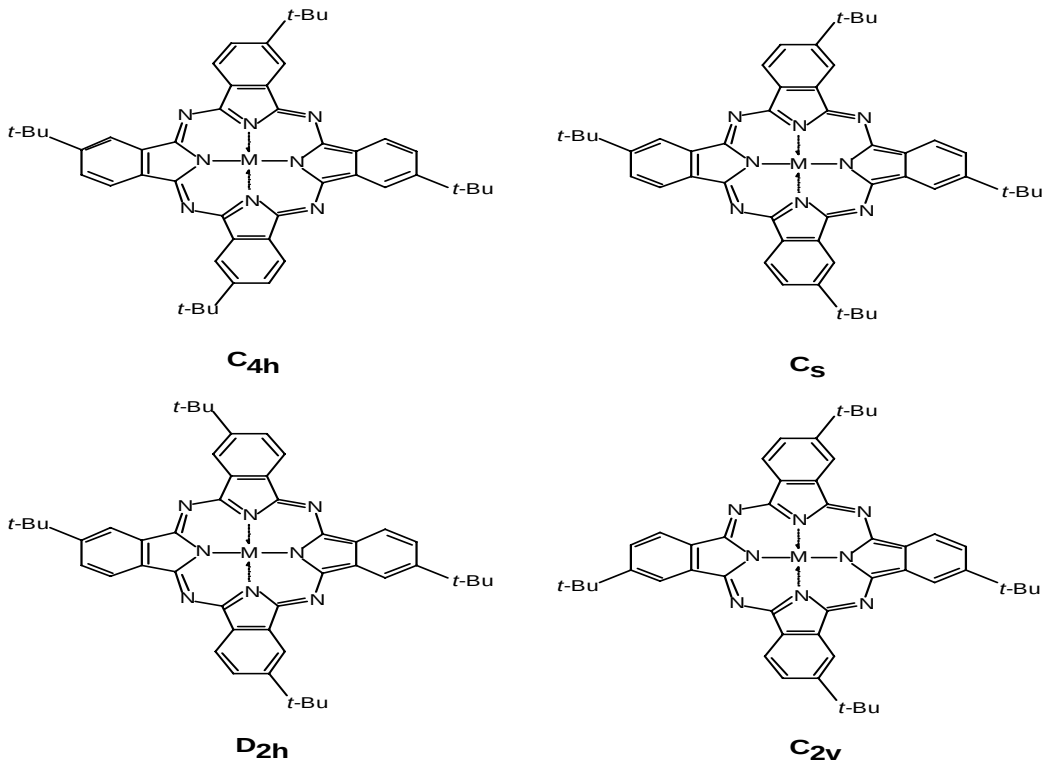
### 2.1.5.5 Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninler

Tetra-*tersiyer*-bütil ftalosiyanin (MPc-*t*-tb) en yaygın çalışılan tetra sübstitüe ftalosiyanin türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli sübstitüent içermesinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. İlave olarak, *tersiyer*-bütil grupları ftalosiyanin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. İlk kez Şekil 2.10'de gösterilen sentez yolu kullanılarak Lukyanets'in grubu tarafından sentezlenmiş (Ford vd., 1992) ve bu sentezlere ilaveler 1982'de Hanack ve arkadaşları tarafından da yapılmıştır (Leznoff ve Lever, 1989). Alternatif olarak daha kısa sentez yolu Şekil 2.15 v, vi ve vii'de verilmiştir (Hanack vd., 1982; Leznoff ve Hall, 1982). 4-*tersiyer*-bütilftalonitril, $H_2$Pc-*t*-tb ve bazı metal türevleri ticari olarak da mevcuttur.



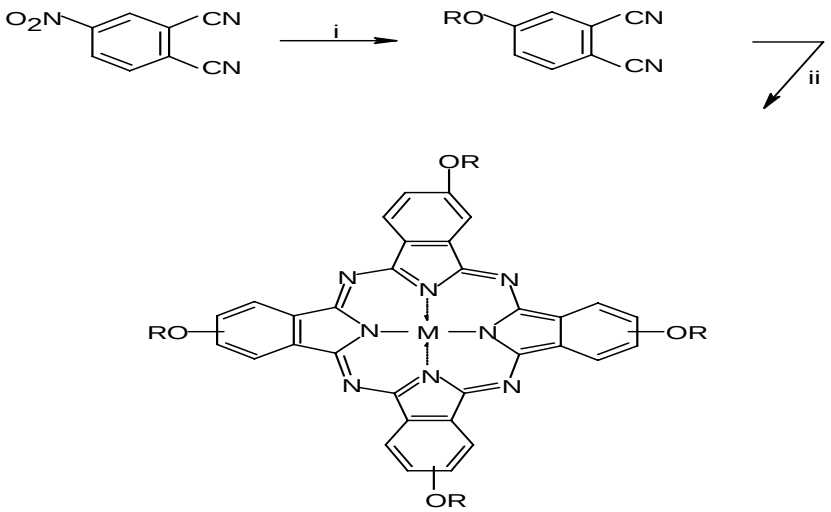

Şekil 2.10 MPc-t-tb'nin sentezi: i. Üre, ısı. ii. Amonyak. iii. Fosforpentaklorür kullanılarak dehidratasyon. iv. ftalonitril siklotetramerizasyonu. v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. vi. CuCN, DMF, kaynatma. vii. Metal tuzu ve üre ile eritme

Genellikle MPc-t-tb gibi tetra sübstitüe ftalosiyaninler $D_{2h}$, $C_{4h}$, $C_{2v}$, ve $C_s$ simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil 2.11). Bu izomerlerin ayrılması için kromotografi teknikleri kullanılarak düşük verimle saf maddeler elde edilebilir (Metz vd., 1984). İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır. İzomerik karışımlar 4-tersiyer-bütilftalonitril gibi monosübstitüe başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disübstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan sübstitüe ftalosiyanin ürünleri verirler.




Şekil 2.11 Tetra sübstitüe ftalosiyaninin (MPc-*t*-tb) yapısal izomerleri

Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan yaygın diğer bir yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yerdeğiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla sübstitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.12). Faydalı malzeme özelliklerine sahip pek çok tetra sübstitüe ftalosiyaninler bu yolla hazırlanır (Hanack vd., 1993).



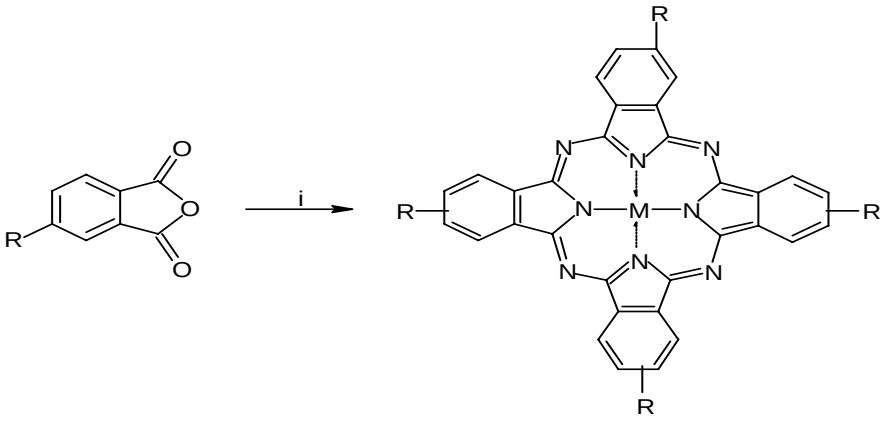

R = -$CH_2C(CH_3)_2$

R =

R = -$CH_2CH_2(OCH_2CH_2)nOCH_3$

Şekil 2.12 Tetra sübstitüe ftalosiyanin sentezi; başlangıç maddeleri ve şartlar.
i.Alkol, susuz potasyum karbonat, DMF, 50 °C.
ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

Suda çözünen MPc-*t*-$SO_3H$ ve MPc-*t*-$CO_2H$ türevleri gibi tetra sübstitüe metal ftalosiyaninlerin sentezi için uygulanan bir başka yol ise sübstitüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur (Şekil 2.13) (Marcuccio vd., 1985). MPc-t-$CO_2H$ uygun alkollerle esterleştirilebilir.



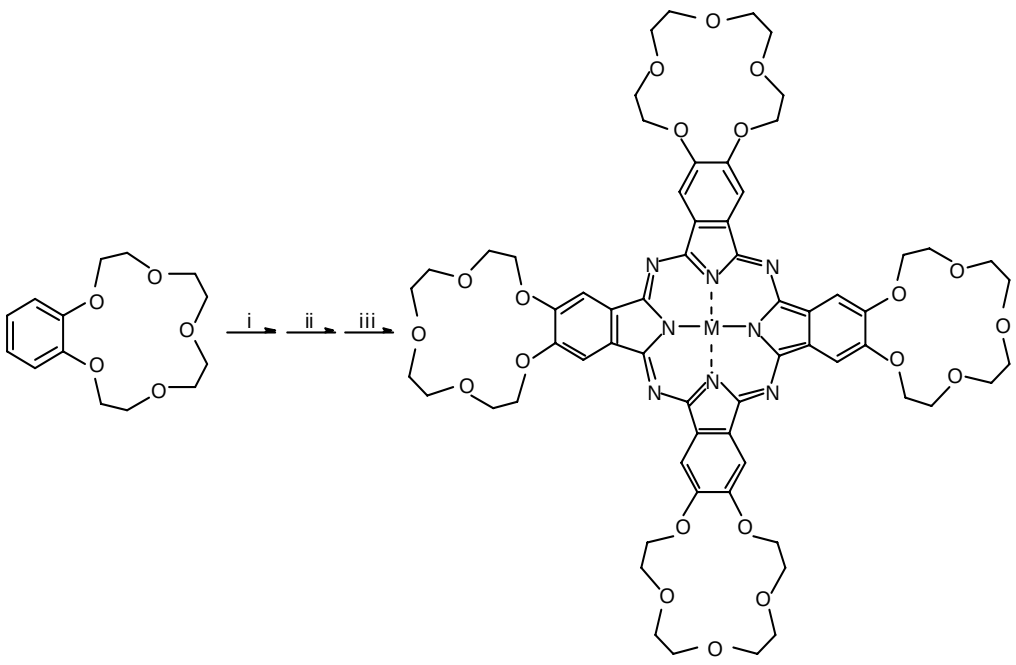

R = *t*-Bu; MPc-*t*-tb
R = -$SO_3H$; MPc-*t*-$SO_3H$
R = -$CO_2H$; MPc-*t*-$CO_2H$

Şekil 2.13 Tetra sübstitüe MPcs sentezi için ftalik anhidrit metodu; başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Üre ve metal tuzu ile eritme.

### 2.1.5.6 Okta Sübstitüe Ftalosiyaninler

Bu tek izomerli ftalosiyaninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir. Bu tip ftalosiyaninlere ilginç bir örnek olarak sentezi ilk defa Prof. Dr. Özer Bekaroğlu ve grubu tarafından gerçekleştirilen taç eter sübstitüe ftalosiyaninler verilebilir (Şekil 2.14). Sentezlenen bu ftalosiyanin türevi bilinen ve çok kullanılan çözücülerde kolay çözünebilmektedir. Bu çözünürlük özelliği sayesinde spektrofotometrik ölçümleri de kolayca yapılabilmiştir. Taç eterli bakır ftalosiyanin aynı zamanda diskotik türde bir sıvı kristal fazına örnek oluşturmuştur (Piechocki vd., 1982; Şener, 2005).

Taç eter sübstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyanin türevlerinin sentezi için benzo-15-crown-5'in dibromo türevinden yola çıkılmıştır. Taç eterlerin alkali metal tutma özelliklerinden faydalanılarak sulu fazdan organik faza metallerin geçiş ölçümleri yapılmış ve $K^+$ iyonunu seçimli olarak tuttuğu gözlenmiştir.



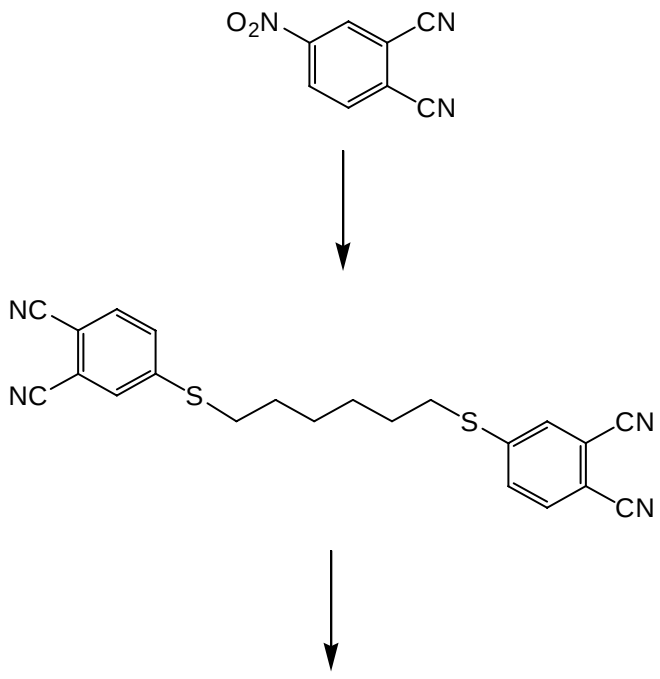

Şekil 2.14 15-crown-5 sübstitüe ftalosiyanin sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar:
i. Brom, $CH_2Cl_2$, 0 °C. ii. CuCN, DMF, 150 °C.
iii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

### 2.1.5.7 Polimerik 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 2.15) (Ahsen vd.,

1995). Polisiklopolimerizasyon reaksiyonunun olabilmesi için 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonitriller çıkış maddesi olarak kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyaninler elde edilir. Bu polimerler yaklaşık 500 °C'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler.

Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soxhlet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileri ile 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 Ftalosiyanin

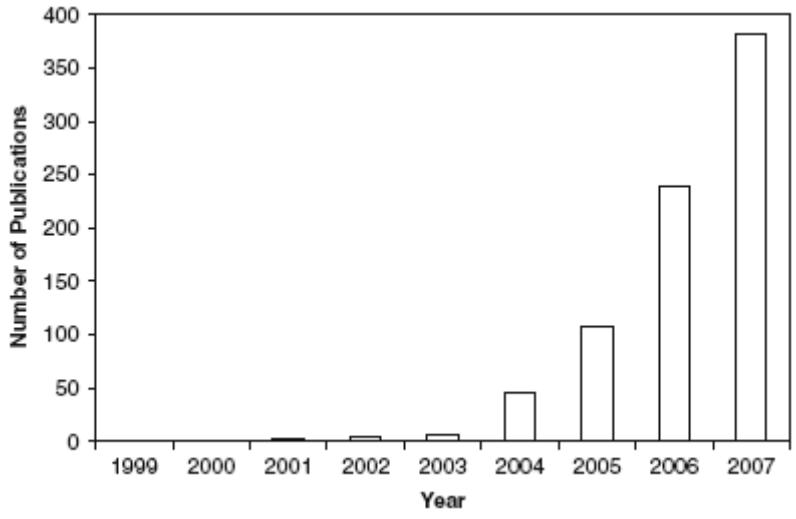
Şekil 2.15 Polimerik ftalosiyaninlerin sentezi

## 2.2 "CLİCK" KİMYASI

### 2.2.1 "Click" Kimyasının Gelişimi

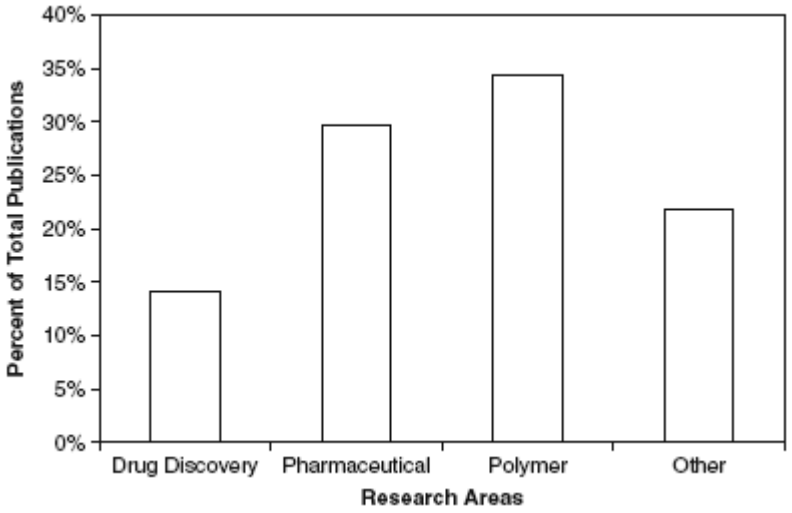
İlk defa 1999 da 217.American Chemical Society yıllık toplantısında Dr. Barry Sharpless'ın grubu tarafından ortaya atılan "click" kimyası (CC) benzer yayınların miktarındaki artışla çok önemli bir konu haline geldi (Christopher vd., 2008). "Click" kimyasının temelleri kurulduğundan bu yana, bu duyarlı ve hassas kimyasal yaklaşımın uygulamalarını tanımlayan yayınlarda patlama derecesinde artış oldu. Farklı uygulama alanlarında, ilginç etkiye sahip "click" kimyasının tam önemini son yıllarda, geniş bir şekilde bir makalede bulmak mümkün olacaktır. İnsanlar subjektif, spesifik review'lara ve daha detaylı bilgilere yönlendirileceklerdir (Moses ve Moorhouse, 2007). 31 Aralık 2007 tarihinde SciFinder Scholar ile yapılan bir literatür taramasında, anahtar kelime olarak "click" kimyası veya "click" reaksiyonu verilen, bunların içinde makaleler, ön yazılar, özetler, patentler ve tezler de bulunan toplam 788 yayın bulunmuştur. Şekil 2.16 da görüldüğü gibi bu alandaki yayınlar 4 yıl boyunca hızlı bir şekilde artmıştır (Christopher vd., 2008).

Dr. Sharpless 2001 yılında, "click" kimyası'nı; birimsel, geniş kullanım alanı olan, çok yüksek verimli, kromotografik yöntemler kullanılmadan ayrılabilen zararsız yan ürünler oluşturan ve sterospesifik bir reaksiyon olarak tanımladı. Gerekli karakteristik aşamalar, basit reaksiyon koşulları (ideal olan, aşamalar, su ve oksijene duyarsız olmalıdır), başlangıç materyal ve reaktantların kolay bulunur olması, hiç çözücü kullanılmaması kullanılsa bile su gibi zararsız olması veya kolay uzaklaştırılabilir olması ve basitçe ürünün izolasyonunu içerir. Saflaştırma eğer gerekli ise, destilasyon veya kristalizasyon gibi kromatografik olmayan yöntemlerle yapılmalı ve ürün fizyolojik şartlar altında stabil olmalıdır.




Şekil 2.16 "Click" kimyası içerikli yayınların son dört yıldaki artışı

İlaç keşfi için bu filozofik düşünce çok cazip olsa da, bu alanda tıbbi kimyagerler tereddütlü gözükmektedirler. Şekil 2.17'de görüldüğü gibi SciFinder Scholar tarafından belirlenen yayınların sadece % 14'ü ilaç keşfiyle alakalıdır. İlginç olarak, polimer bilimindeki "click" reaksiyonunun uygulamaları hızla büyümekte ve bu çabuk gelişen bir başarı olarak görülmektedir. "Click" reaksiyonunun biyomedikal uygulamaları, özellikle farmakoloji biliminde, büyük ilgi uyandıran bir alan olarak ortaya çıkmaktadır (Christopher vd., 2008).




Şekil 2.17 "Click" kimyasının uygulanma alanları

### 2.2.2 "Click" Kimyasının Felsefesi

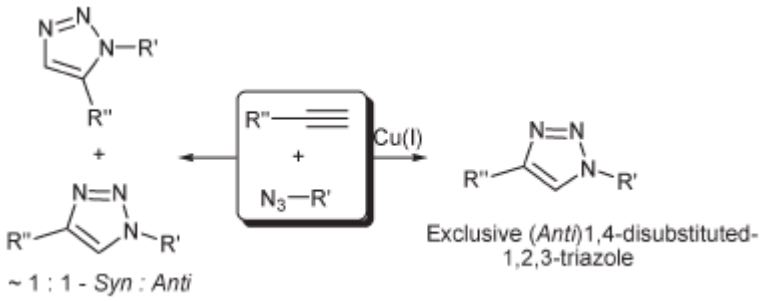
Doğadaki moleküller incelendiğinde karbon-heteroatom bağlanmasının karbon-karbon bağlanmasından çok daha fazla tercih edildiği görülmektedir. Örneğin nükleik asitler, proteinler ve polisakkaritler karbon-heteroatom bağları ile bağlanmış kondenzasyon polimerleridir. Benzer basit yapılı birimlerden büyük oligomerlerin yapımındaki bu strateji, dikkate değer farklılıkları ve birimsellikleri ile bütün yapıların oluşumunda doğal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Bütün proteinler dönüşümlü heteroatom bağları ile bir birine bağlanmış 20 aminoasitten oluşmuştur.

İşlevsellik için araştırmalarda "click" kimyası güçlü bir strateji olarak görev alır ve bir cümleyle tam olarak şu şekilde özetlenebilir "Bütün araştırmalar yapımı kolay olan moleküllerle sınırlandırılmalıdır". "Click" kimyasının özü son derece güçlü reaktantlara dayandığından kimyagerler dönüşümlü karbonil bazlı yapıların mükemmel bir şekilde kontrolünde doğal yetenekten mahrumdurlar.

Bu reaksiyonlar kinetik kontrolle frenlenebilir, son derece güvenilir ve seçici süreçlerdir. Sharpless tarafından ileri sürülen "click" kimyası kapsamında bir aşama zorlu da olsa kullanışlı olmalıdır. Reaksiyonlar birimseldir, geniş kullanım alanlarına sahiptir, yüksek verimle gerçekleşir, kromotografik yöntemlere ihtiyaç olmadan uzaklaştırılabilen çok az miktarda yan ürün oluşturur, steroseçicidir, gerçekleşmesi kolaydır, zararsız veya kolaylıkla uzaklaştırılabilen çözücüler gerektirir. İdeal olarak "click" kimyası için kullanılacak reaktantlar ve materyaller kolaylıkla bulunabilir olmalıdır. Petrokimya endüstrisinde alkan buharlarının parçalanması yolu ile elde edilebilen veya doğadan kolaylıkla temin edilebilen materyaller bu güçlü yaklaşımın kullanışlı bir rastlantı olduğunu göstermektedir (Moses ve Moorhouse, 2007).

### 2.2.3 "Click" Kimyasının Özü

"Click" statüsünde sayılabilecek reaksiyonlar arasında, 1,2,3-triazol oluşturmak üzere alkinler ve azidlerin Huisgen 1,3-dipolar halka katılma (HDC) reaksiyonu hiç şüphesiz akla gelen ilk örnektir (Şekil 2.18). Reaksiyon şartları, fonksiyonel gruplara geniş ölçüde tolerans ve onların kinetik dayanıklılığı ile birleşmiş, fonksiyonel azid ve alkinlerin kolaylıkla sentezi birbirlerini tamamlayan bu çiftleri özellikle cazip kılmaktadır. Halbuki HDC, "click" kimyasının merkezinde bu reaksiyonda yer almış suyun olumlu etkileri ve Cu(I) katalizörü altında azid-alkin birleşmesinin, etkili oranda hızlanmasının son zamanlardaki keşfidir.




Şekil 2.18 HDC nin özel formu: Cu(I) katalizörlüğünde 1,4-triazolün özel bir şekli ile sonuçlanırken, termal olarak uyarıldığında 1,4- ve 1,5-triazollerin hemen hemen 1:1 karışımı ile sonuçlanır.

Bu yeni reaksiyon modeli 1,4-disübstitüe 1,2,3-triazol (anti-1,2,3-triazol) için seçicidir ve hemen hemen tamamının dönüşümü ile yürür ve herhangi bir grup korumaya ihtiyaç

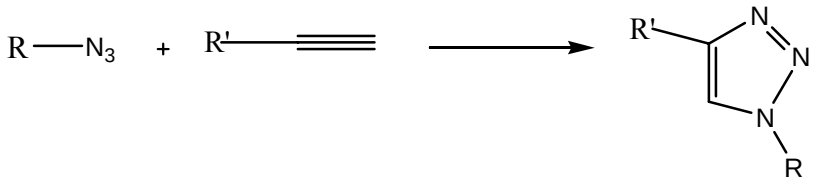
duyulmaz. Genellikle hiçbir saflaştırma işlemi gerektirmez. Bu mükemmele yakın reaksiyon "click" kimyası ile eş anlamlı sayılır ve sıklıkla "click" reaksiyonu olarak bilinir. Bu güçlü bağlanma şekli süreci son derece mükemmel olduğunu ispat etmiş ve "click" kimyası konsepti bir idealden bir gerçeğe dönüşmüştür (Moses ve Moorhouse, 2007).

### 2.2.4 "Click" Reaksiyonlarının Sınıflandırılması

Daha önce de bahsedildiği gibi "click" kimyası, çok az veya hiç saflaştırma gerektirmeyen, yüksek verimli, gerçekleşmesi basit güçlü bir reaksiyon grubunu kapsamaktadır ve bu reaksiyonlar çok yönlüdür. Bugüne kadar "click" reaksiyonunun dört ana sınıfı belirlenmiştir.

#### 2.2.4.1 Halka Katılmaları

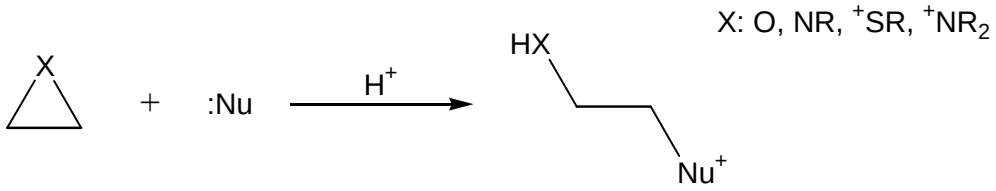
Bunlar öncelikle 1,3-dipolar halka katılması olarak adlandırılırlar. Fakat hetero Diels Alder halka katılmasını da içerirler (Şekil 2.19).




Şekil 2.19 Uç alkin ve azide ait HDC reaksiyonu

#### 2.2.4.2 Nükleofilik Halka Açılmaları

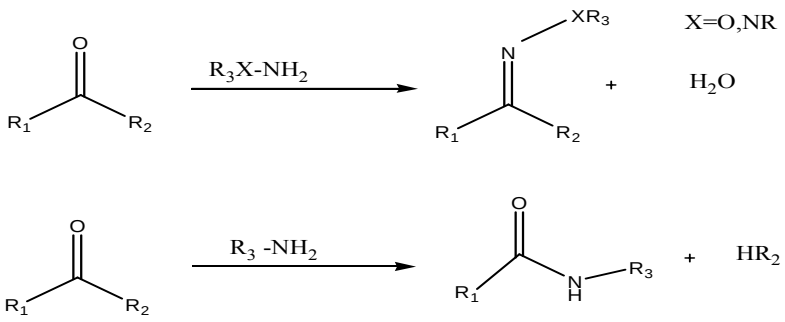
Bunlar siklik sülfatlar, epoksitler, aziridinler gibi gergin heterosiklik elektrofillerin açılması olarak adlandırılırlar (Şekil 2.20).




Şekil 2.20 Nükleofilik halka açılması

#### 2.2.4.3 Aldol Tipi Olmayan Karbonil Kimyası

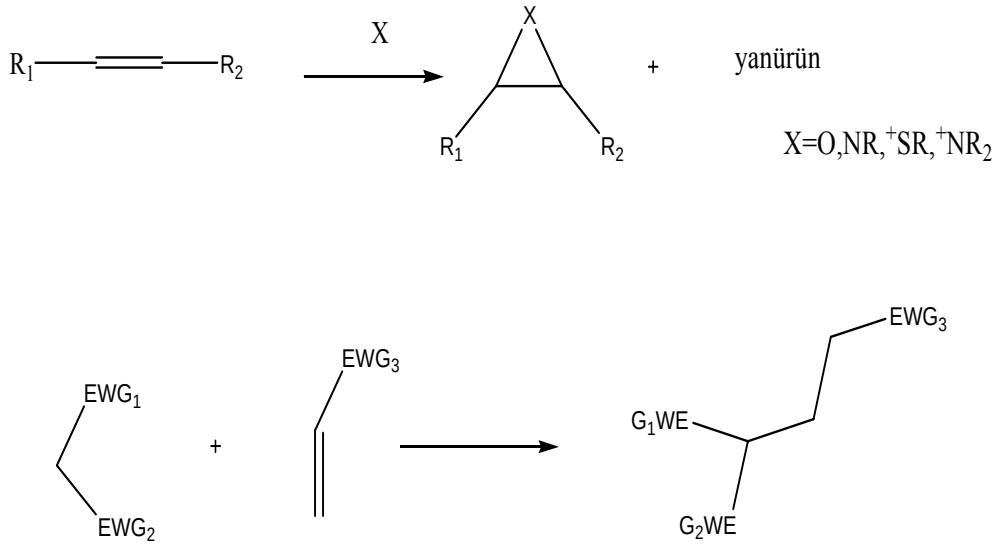
Örnekler, oksim eterler, aminler, hidrazonlar, tiyoüreler ve ürelerin oluşumlarını içerir. Aldol tipi karbonil reaksiyonları genellikle düşük termodinamik hareket gücüne sahiptir bundan dolayı reaksiyon süreleri daha uzundur ve yan ürünler oluştururlar. Bu yüzden bu reaksiyonlar "click" reaksiyonları olarak dikkate alınmazlar (Şekil 2.21).




Şekil 2.21 Non-aldol karbonil kimyası

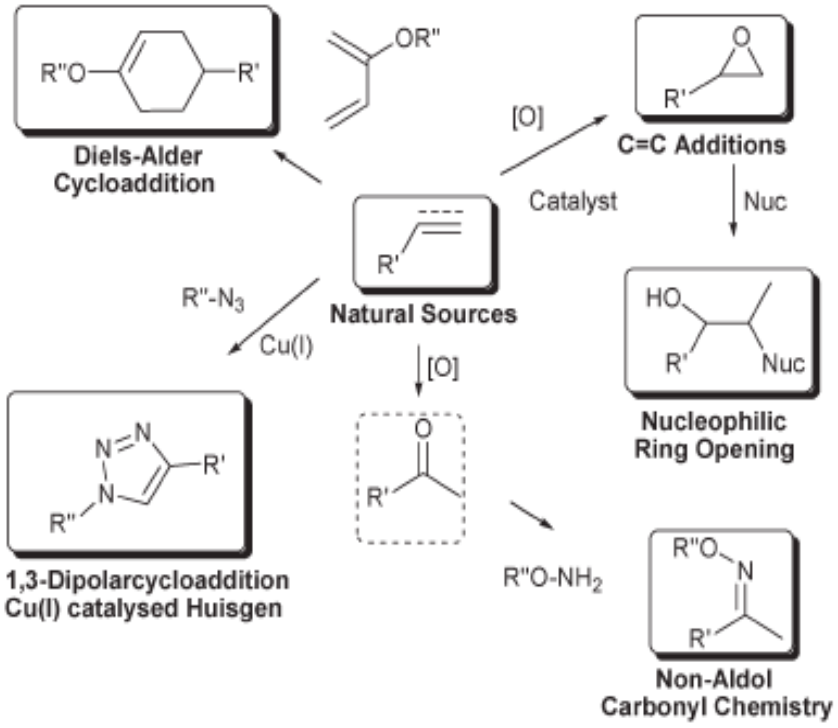
### 2.2.4.4 Karbon-Karbon Çoklu Bağına Katılma

Örnek olarak epoksidasyon, aziridasyon, dehidroksilasyon, sulfonil halojen katılmaları, nitrosil halojen katılmalar, belirli Michael katılmaları içermektedir (Şekil 2.22).




Şekil 2.22 Karbon-karbon çoklu bağına katılmalar

Bu dört ana sınıflandırmanın arasında (Şekil 2.23), halka katılmaları, özellikle Cu(I) katalizli, 1,2,3-triazoller oluşturmak üzere terminal alkinler ve azidlerin Huisgen 1,3-dipolar siklo katılmaları (HDC), en geniş kullanılanıdır. Daha önce adı geçen literatüre dayalı aramalarda, yayınların hemen hemen % 100 ü birçok farklı araştırma alanında uygulamaları bulunan bu "click" reaksiyonuna aittir (Christopher vd., 2008).




Şekil 2.23 "Click" statüsüne giren reaksiyonların toplu gösterimi

### 2.2.5 Cu(I) Katalizörlüğünde Terminal Alkinler ve Azidlerin Huisgen 1,3-dipolar Halka Katılma Reaksiyonu ve Mekanizması

1,2,3 triazoller oluşturmak için terminal alkinler ve azidlerin, Cu(I) katalizli, Huisgen 1,3-dipolar halka katılması "click" reaksiyonuna örnek bir modeldir (Şekil 2.19). Bu reaksiyon "click" kimyasının tüm şartlarını mükemmel bir şekilde yerine getirir ve bu yüzdendir ki yararlanılması son derece basit ve güvenilirdir. Bu reaksiyonda sadece onu regioseçici yapan 1,4-disübstitüe ürünler oluşur.

HDC genellikle yüksek sıcaklık gerektirmez. Fakat geniş bir sıcaklık aralığında (0-160 $^{o}$C), su dahil çeşitli çözücüler içinde ve geniş pH aralığında (5-12) gerçekleştirilebilir. HDC katalizörsüz versiyonundan $10^7$ kat daha hızlı yürür ve saflaştırma sadece ürünün filtrasyonundan meydana gelir. Ayrıca HDC sterik faktörlerden etkilenmez. Farklı olarak, sübstitüe primer, sekonder, tersiyer ve aromatik azidler bu dönüşüme kolaylıkla katılırlar. Asetilenin yapısında meydana gelebilecek çeşitliliklere toleransı da mükemmeldir. Bu karakteristiklerin tümü yukarıda belirttiğimiz diğer "click" reaksiyonları arasında özellikle bu halka katılmasını popüler kılar.

Azid ve terminal alkinlerin reaksiyonunun oldukça basit olması ve bunların standart şartlarda son derece dayanıklı olmaları bu halka katılmasını popüler yapan ek iki sebep olarak ayrıca

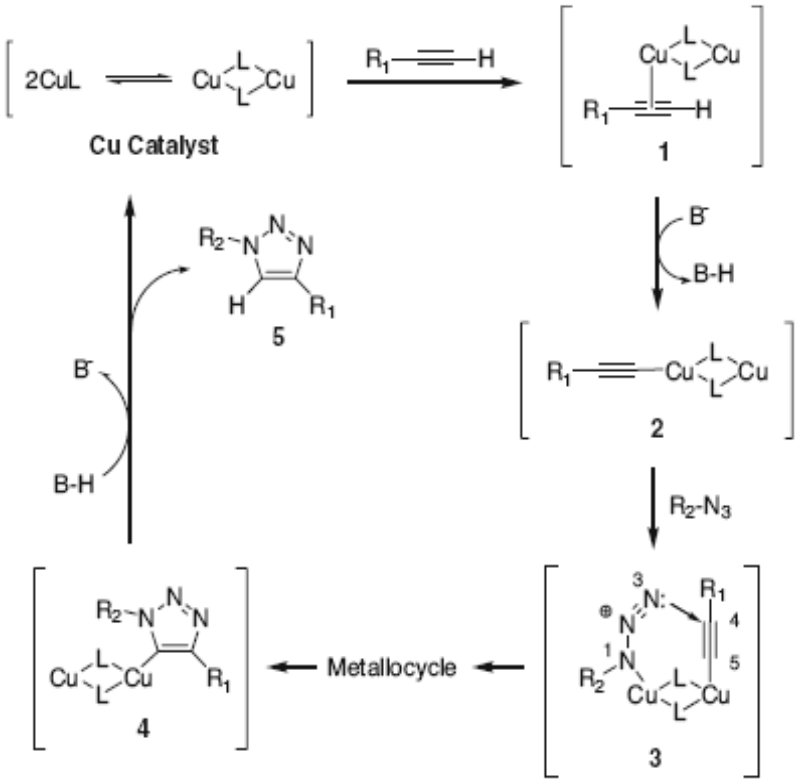
gösterilebilir. Azidler ve terminal alkinler geniş pH aralığına, çözücü çeşitliliğine, biyolojik moleküllere, adi organik sentez şartlarına, suya, oksijene ve canlı sistemlerin reaksiyon koşullarına tolerans gösterebilirler. Alifatik azidlerin bozulmasına rağmen, yukarıdaki şartlarda onların dayanıklı olmasını sağlayan kinetik bir bariyer vardır ve bu azidler kinetik olarak desteklenir. Bu azidler aslında alkin gibi, bir dipolarofil kontağa geçinceye kadar çözelti içerisinde saklı olarak dururlar (Christopher vd., 2008).

Genellikle halka katılması reaksiyonları planlanmış bir mekanizmayla ilerler. Oysa, HDC ile gerçekleştirilmiş moleküler yapı ve deneysel kinetik veri yavaş yavaş yürüyen bir reaksiyon gibi görünmektedir. Katalizörle gerçekleşen HDC reaksiyonunun aktivasyon duvarı katalizörsüz gerçekleşen HDC reaksiyonundan daha yüksektir. Dahası yavaş yavaş yürüyen katalizörlü HDC reaksiyonu planlanmış katalizörlü bir reaksiyondan 11 kcal / mol daha düşük aktivasyon duvarına sahiptir.

Deneysel bulgu ve Cu(I)'in alkinle kolayca etkileşmesi esas alındığında reaksiyonun ilk basamağında Cu(I) alkin dimerinin pi komleksleşmesi olduğu düşünülür (Şekil 2.24). Sonra, uçtaki protonun asetilenden ayrılması ile Cu-asetilen kompleksi oluşur. Aslında kullanılan reaksiyon şartlarına bağlı olarak oluşabilen Cu-asetilen kompleksinin birçok çeşidi mevcuttur. Şekil 2.24'de gösterilen Cu-asetilen kompleksi mümkün olanlardan birisidir. $Cu^{1}$ in pi kompleksleşmesi baz eklenmeksizin sulu bir çözücü içerisinde protonun ayrılmasını sağlayacak derecede uç alkinin pKa'sını 9.8 pH birimi kadar aşağı çeker. Eğer asetonitril gibi bazik olmayan bir çözücü kullanılırsa N,N'–diizopropilamin (DIPEA) veya 2,6-lutidin gibi bir baz eklenmesi zorunlu hale gelmektedir.

Şekil 2.24'de devam eden basamakta N(1), Cu-asetilen kompleksinde ikinci Cu a bağlı ligandlardan birinin yerine geçer ve elektronik faktörler ve yakınlıktan dolayı N(3), alkin türevindeki C(4)'e kolaylıkla atak yapabilir. Triazolü oluşturmak için N(1) üzerindeki eşleşmemiş elektron çifti C(5)'e atak yaptığında metallohalka daralır ve bakır dimerine bağlı triazol halkası oluşur oluşmaz bağlı Cu dimeri hemen ikinci bir alkin ile kompleksleşir.

Ancak, bu ikinci alkin kompleksi, elverişsiz yapısından dolayı halka katılmasına dahil olamaz ve Şekil 2.24'deki 4 yapısını yeniden oluşturmak için protonlanma şartıyla ayrışır. Son bir protonlanmayla $Cu^{1}$ katalizörü, farklı substratlar ile yeni bir katalitik döngüye katılmak için 1,2,3-triazolden ayrılır (Christopher vd., 2008).




Şekil 2.24 HDC nin reaksiyon mekanizması

### 2.2.6 Katalizörler

HDC reaksiyonlarında aktif kataliz oluşturmak için pek çok yöntem vardır. En çok kullanılan tekniklerden biri Cu(II) tuzunu ($CuSO_4.5H_2O$ gibi) Cu(I) tuzu şekline indirgemektir. İndirgeyici ajan olarak genellikle sodyum askorbat kullanılır (3 ya da 10 kat fazlası), fakat hidrazin ve tris-(2-karboksietil)fosfin (TCEP) gibi diğer indirgeyici ajanlarla da başarılı sonuçlar alınmıştır. Bu yöntemin avantajları, ucuz olması, su içinde gerçekleştirilebilir olması ve inert atmosfere gerek duyulmamasıdır. Daha önce de anlatıldığı gibi, sulu bir çözücü sadece baza olan ihtiyacı ortadan kaldırmaz, grupları koruma ihtiyacını da ortadan kaldırır. OH ve NH fonksiyonel grupları sulu çözeltide görünmez olur ve çevreye dost bir uygulamadır. Dezavantajı ise, indirgeyici ajan Cu(II)'yi Cu(0)'a indirgeyebilir. Bu genellikle, katalizöre ya da ilave edilen bakırı stabilize eden ajana (tris-hidroksipropiltriazolilmetilamin gibi) uygun oranda indirgeyici ajan kullanılarak önlenebilir.

Katalizör oluşturmada ikinci yol Cu(I) tuzunu direkt eklemektir. Son yıllarda bu tarz pek çok bileşik oluşturulmuştur (CuBr, CuI, $CuOTf{\cdot}C_6H_6$ (OTf=triflorometansülfanat), $[Cu(NCCH_3)_4][PF_6]$ gibi). Bu metotta indirgeyici ajana gerek yoktur, fakat inert bir ortamda ve organik bir çözücü içerisinde yapılmak zorundadır. Aşırı miktardaki 2,6-lutidin ve DIPEA

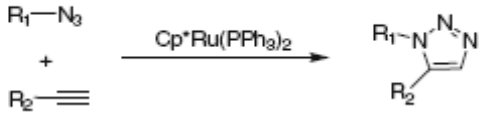
bazlarının kullanımı en az miktarda yan ürün oluşturan en iyi sonuçları vermiştir. Cu(I) tuzları, Cu(II) kadar güvenilir değildir.

Katalizör oluşturmada bir başka yol ise bakır metalinin amin tuzuyla oksitlenmesidir. Bu yolda pek çok dezavantaj görülmektedir. Uzun reaksiyon zamanı ve çok miktarda bakır gerekmektedir. Ayrıca daha pahalıdır ve metalin çözünmesi için hafif asidik bir ortam gerekmektedir. Bu da reaktantlar arasında bulunan ve aside hassas olan fonksiyonel gruplara zarar verebilir.

Son zamanlarda, HDC reaksiyonlarında katalizör olarak Cu(I) modifiye zeolitlerin kullanıldığı rapor edilmiştir. Zeolitler, aluminasilikat mineralleri ailesindendir, doğal ya da sentetik olarak üretilebilir, oldukça porözdür ve bu yüzden de geniş yüzey alanı vardır. Aktif asit kısmının yüksek konsantrasyonu, yüksek termal / hidrotermal stabilitesi ve yüksek oranda seçiciliği sebebiyle özellikle katalizör olarak kullanılır. HDC reaksiyonlarında Zeolit USY (Cu(I) modifiye) CuCl'den daha iyi sonuçlar vermiştir. Ürün verimi % 13 daha fazladır ve reaksiyon süresi 3 kat daha kısadır.

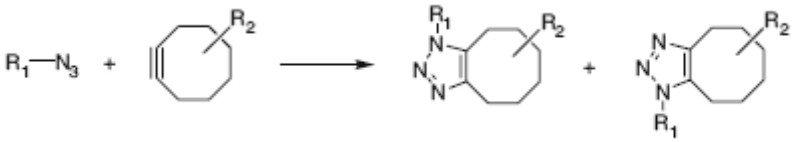
Bir başka araştırma grubu katalizör olarak bakırın yerini alabilecek bir şeyler bulmayı denediler. Diğer geçiş metallerinin alkinler ile etkileşebileceği bilindiğinden, Golas ve arkadaşları azid uçlu polistiren ile propargil eterin reaksiyonundan polimer yapmak için üç farklı tipte katalizör kullandılar: $NiCl_2$, $PtCl_2$ ve $PdCl_2$. Hiçbirisi CuBr kadar hızlı katalitik aktivite göstermediği gibi hepsi polimerizasyon ürünü oluşumuna neden olmuştur. $PtCl_2$ ile en yüksek moleküler ağırklıklı polimerler elde edilmiş, bunu $PdCl_2$ ve $NiCl_2$ izlemiştir.

2005 yılında, "click" kimyasında yeni katalizörler olarak pentametil siklopentadienil rutenyum(II) kompleksleri keşfedildi ($Cp^*RuCl(PPh_3)_2$ gibi). Daha önceden bahsedilen katalizörlerin aksine Cp*Ru kompleksleri sadece 1,5-disübstitüe-1,2,3-triazolleri meydana getirdi. Buna ilaveten, bu kompleksler hem terminal hem de internal alkinlere benzer şekilde etki gösterebilmektedir. Bu reaksiyonla ilgili bir örnek Şekil 2.25'de gösterilmiştir. Yeni keşfedilmelerinden dolayı, "click" kimyasında Rutenyum kompleksleriyle ilgili bilgiler sınırlıdır.




Şekil 2.25 Cp*Ru tipi katalizörler ile 1,5-disubstitüe-1,2,3-triazol oluşumu

Sonuç olarak çalışmalar göstermiştir ki, katalizörler siklo katılma prosesinde her zaman istenmez. Elektron sayısı az olan alkinler kullanılarak, reaksiyon ortam koşullarında rahatlıkla ilerleyebilir. Halbuki, elektronca zayıf olan alkinler nükleofillere karşı çok reaktiftir ve yan ürün oluşturabilir. Bu yan ürünler ise reaksiyonu "click" kimyasından uzaklaştırabilir. Diğer çalışmalar göstermiştir ki, eğer alkin ilk olarak sekiz üyeli halkaya bağlanıp siklooktin oluştururssa, siklo katılma hızlı gerçekleşir. Siklooktinler halka gerginliği (18 kcal / mol) sebebiyle çok kararsızdır, bu halka gerginliği siklooktinlerin azidlerle hemen reaksiyonuna sebep olur. Bu durum, geleneksel "click" reaksiyonlarında olduğu gibi, basit olarak bir asetilen fonksiyonel grubun katılmasından çok daha karışıktır. Siklooktin metoduyla katılma ilgisi regioizomerlerin rasemik karışımlarını oluşturur (Şekil 2.26). Bu koşul tipik olarak farmasötik uygulamalarda önemsiz olsa da, regiospesifik olması açısından "click" kimyası için çok önemlidir (Christopher vd., 2008).



Şekil 2.26 Cu(I) katalizörü olmadan alkin ve azidin Huisgen 1,3-dipalar halka katılması ile regio izomerlerin rasemik karışımının oluşması

### 2.2.7 "Click" Kimyasının Zorlukları

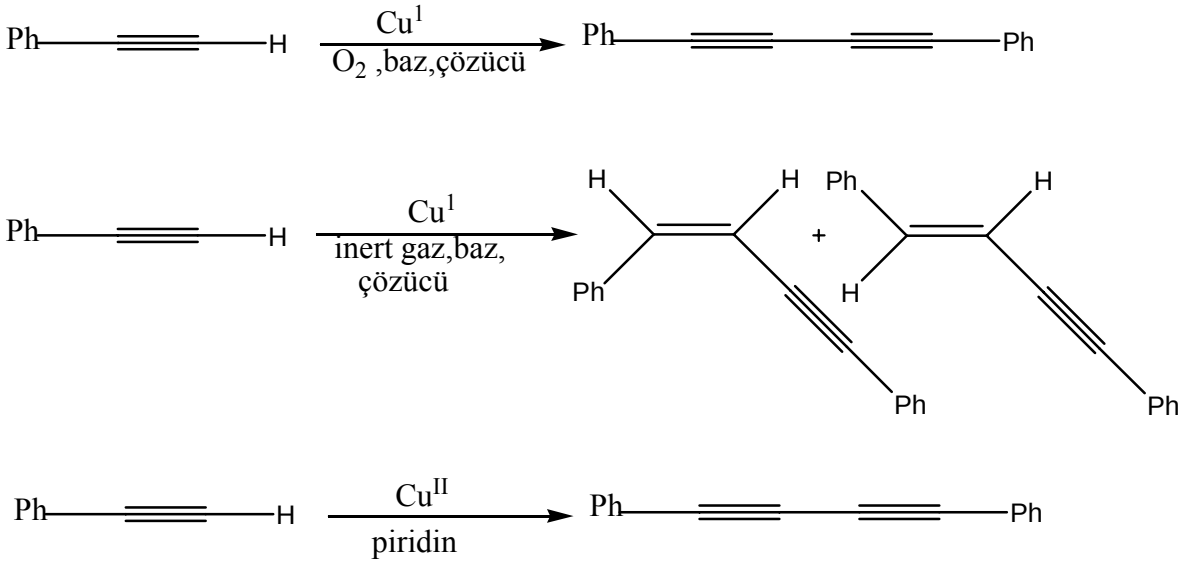
Şu ana kadar terminal alkin ve azidlerin,Cu(I) katalizli Huisgen 1,3-dipolar halka katılmaları şartlar ne olursa olsun her zaman yüksek verimli, güçlü bir reaksiyondur fikri verildi. Oysa ki HDC'nin her biri ayrı ayrı tartışılabilecek bir takım sınırlamaları vardır. İlk olarak, her halka katılmasında olduğu gibi, eğer dien'in (azid) elektronu oldukça az ise dien reaksiyona girmeyecektir. Bunun temel durum konfigürasyon enerjisi bir dienofil (uç alkin) ile karşılıklı etkileşmesi için oldukça düşüktür. Aynı şekilde dienofil de elektronca oldukça zengin olmayabilir. Bu şartların ortaya çıkması oldukça düşük ihtimaldir ve bu şartların oluşması için uygulanmış ilaçlarda veya biyolojik sistemlerde yaygın olmayan fonksiyonel gruplar gereklidir.

Daha yaygın bir problem de alkinin homokaplingidir. Bu bir alkinin azid yerine ikinci bir alkinle reaksiyona girmesi ile ortaya çıkar. Şekil 2.27 de gösterildiği gibi bir çok alkinin homokapling reaksiyonu vardır ki bunlardan üç tanesi görülmektedir. Bunlar Glaser, Straus ve Eglinton kaplingleridir. Bunlardan bazıları (Glaser ve Straus) $Cu^{I}$ katalizörü gerektirken diğerleri $Cu^{II}$ katalizörü gerektirir (Eglinton). Yine bunlardan bazısı (Glaser) reaksiyona

girmek için oksijenin varlığına ihtiyaç duyarken diğerleri (Straus) inert atmosferde yürüyebilir. Bu reaksiyonların çoğu sterik olarak hacimli bir bazın kullanımıyla minimize edilebilir. Küçük bazlar tetrametiletilendiamin (TMEDA), piridin ve trietilamin sıklıkla bu tip reaksiyonların oluşmasına yol açar.

Daha az yaygın bir problem de $Cu^{I}$ in doygunluğudur. $Cu^{I}$-asetilen kompleksi "click" reaksiyonunda yer almak için azid ile fiziksel kontakta bulunmak zorundadır (Şekil 2.24). Eğer kompleks tamamen terminal alkinler ile sarılırsa, alkinlerin kompleks ile şelat oluşturma riski vardır ki $Cu^{I}$ in doygunluğu bu yüzdendir. Bu durum fonksiyonel azid gruplarının komplekse ulaşmasını engeller.

Birbirine çok yakın dört terminal alkin içeren bir substrat HDC reaksiyonu vermez. Halbuki alkinler, azid fonksiyonel grupları ile yer değiştirdiğinde substrat kolaylıkla reaksiyona girer. Bazı azidlerin kararlılığı da bir kısıtlama olabilir. Eğer bir organik molekülde azot atomlarının karbon atomlarına oranı yüksek veya eşitse molekül patlayıcı olarak düşünülür ve çok tehlikelidir. Örneğin metil azid sıklıkla patlayarak ayrışır ve ağır metal azidleri genellike ateşleyici olarak kullanılır. Bunların hepsi basınç veya sıcaklık gibi çok küçük harici bir enerji gerektirir (Christopher vd., 2008).




Şekil 2.27 HDC reaksiyonunun yüzde verimini düşüren alkin homokaplingi türleri; Glaser (üst), Straus (orta), Eglinton (alt).

"Click" kimyasının özellikle farmakolojide de dezavantajları vardır. En belirgin dezavantajlarından bir tanesi "click" kimyasında bakır katalizörüne ihtiyaç duyulmasıdır.

İnsan vücudunun bakıra ihtiyacı olduğu halde vücuda gereğinden fazla bakırın girmesi çok kötü sonuçlar doğurabilir. Bazı belirgin yan etkileri hepatit, nörolojik rahatsızlıklar, böbrek hastalıkları ve alzaymırdır. Bu toksisitenin sebebi bakırın reaksiyon koşullarını değiştirmek için tek elektronları kolaylıkla alabilmesi ve verebilmesidir, bundan dolayı hidroksilsiz radikaller oluşturmak için hidrojen peroksitin canlı sistemlerde indirgenmesi gibi toksik reaksiyonları katalizler. Bu yüzden "click" kimyasının canlı sistemlerde uygulanması için bakır katalizörünün tamamen uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu her zaman kolaylıkla olmayabilir fakat birkaç araştırma ekibi bazı başarılı sonuçlar göstermiştir.

"Click" kimyasında diğer bir zorluk 1,2,3-triazollerin biyouygunluğunu kapsar. 1,2,3-triazollerin ilk keşfi bir asırdan daha önce yapılmış olmasına rağmen onların biyolojik aktiviteleri hakkında çok şey bilinmemektedir. Bazı 1,2,3-triazol içeren bileşiklerin başlı başına toksisiteleri geniş bir şekilde incelenmiş fakat genel bir sonuç belirlenememiştir. 12 Kasım 2007 de ScFinder Scholar ile yapılan bir araştırmada belirlendiği gibi 1,2,3-triazollerin canlı sistemdeki metabolizmasını anlatan herhangi bir yayına rastlanmamıştır (Christopher vd., 2008).

### 2.2.8 "Click" Kimyasının Uygulanma Alanları

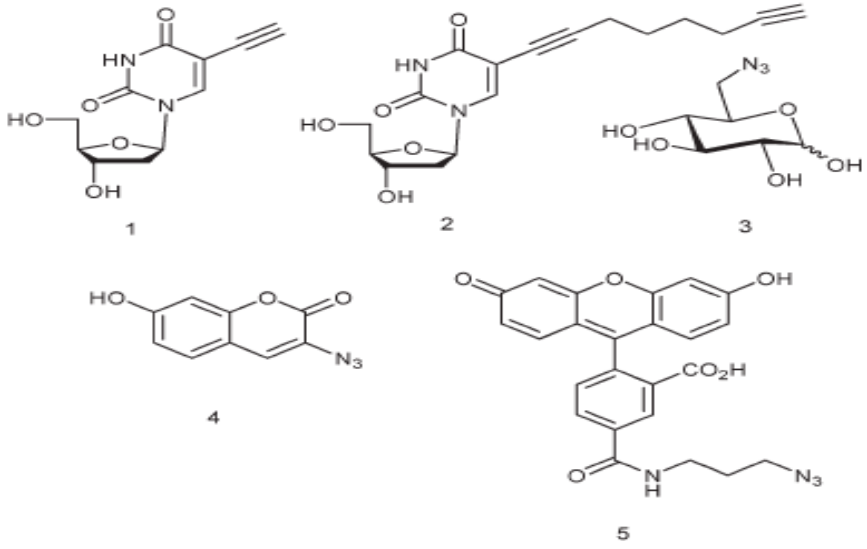
#### 2.2.8.1 "Click" Kimyasının Biyokonjugasyonda Uygulanması

Biyokonjugasyon, kimya ve moleküler biyoloji arasında geniş bir bilim alanını kapsar. Biyokonjugasyon teknikleri genellikle bir biyomolekül iskeletine sentetik basamakların kovalent bağlanmasını içerir. Örnekler, proteinler ve nükleik asitlerin ligandlar, şelatlar, radyoizotoplar ve benzer uçlar tarafından modifikasyonunu içerir. Biyokonjugasyon canlı sistemlerde biyomoleküllerin belirlenmesine yardım eder. Halen, bu bağlamda işe yarar sadece birkaç reaksiyon ispat edilmiştir.

"Click" kimyası biyokonjugasyonun bilimsel gelişiminde başvurulan en son stratejidir. Özellikle Cu(I) katalizli HDC reaksiyonunda, alkin ve azidlerin organik bileşikler içerisinde bir araya getirilmesi, onların biyoortagonal özellikleri ve su dahil çok geniş miktarda çözücüye toleransı onları biyokonjugasyon amaçları için ideal çiftler yapar. Azid fonksiyonel grubu, bilinen doğal bileşiklerin hepsinde olmadığı için özellikle çok iyi araştırılır. Bu grubun kendine özgü yüksek reaktivitesine rağmen, azidler limitli sayıda reaksiyonda seçici bağlanmaya girerler.

Modifiye DNA nın yüksek yoğunluklu fonksiyonalitesi, alkin modifiye DNA'yı sentetik olarak dekore etmek için kullanılan "click" kimyası Carell ve arkadaşları tarafından, gerçekleştirildi. DNA, Şekil 2.28'deki alkin modifiye üridin nükleosidlerinin birleşmesi ile

phosphoramidite* kimyası kullanılarak sentezlendi. Şekil 2.28'deki azidler, potansiyel olarak kullanışlı etiketler olduklarından seçilmiştir. Şeker sübstitüe azid bileşiği, sadece triazol oluşumundan sonra floresans özellik gösteren kumarin sübstitüe azid bileşiği (Şekil 2.28) seçici Ag boyanması için kullanılan yarı korunmuş bir aldehittir (Moses ve Moorhouse, 2007).

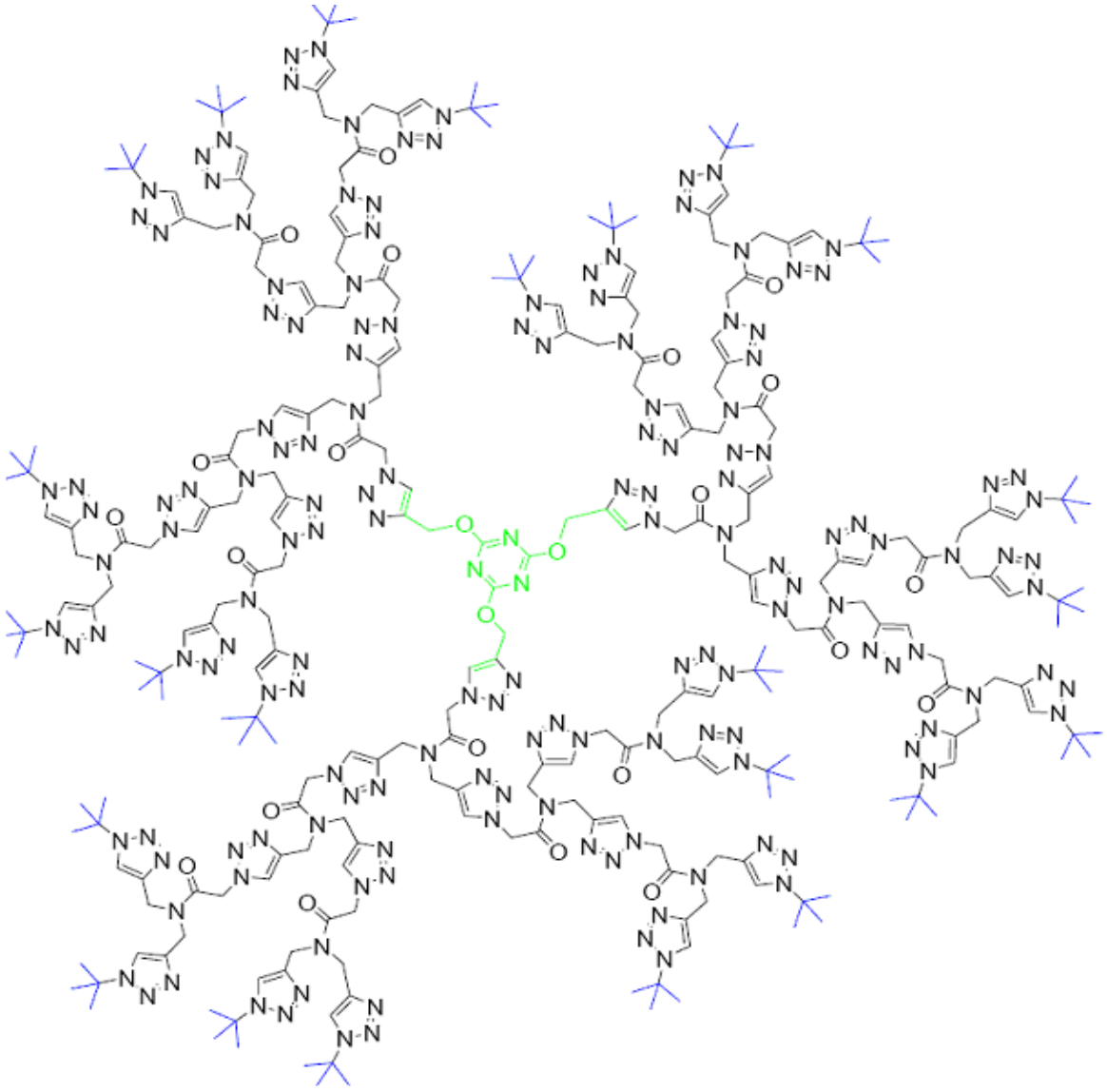



Şekil 2.28 Alkin modifiye DNA da kullanılan azid etiketleri ve alkin modifiye üridin nükleosidleri

### 2.2.8.2 "Click" Kimyasının Malzeme Biliminde Uygulanması

Dendrimerler malzeme ve ilaç kimyasında uygulamaları ve benzersiz özellikleri ile büyük ilgi görmeye devam eden sentetik moleküllerdir. Dendrimer sentezi 25 yıldan daha uzun zamandır yapılmasına rağmen, saflaştırmadaki zorlukları ve saf olmayan ürünlerin kromotografik ayrımının uzun olması gibi problemler ortaya çıkmaya devam etmektedir. Bu problemler bir dereceye kadar Cu(I) katalizli "click" kimyasının dendrimer sentezine uygunluğu ile giderilebilir. "Click" kimyası temelli dendrimerin ilk örneği Fokin ve arkadaşları tarafından sentezlendi. Fokin, birbirinden ayrı kolları, azid anyonu ile sübstitüsyondan sorumlu, değişken bir klor grubu içeren bir bis-alkinil iskeleti üzerinden ardışık "click" reaksiyonları ile ilk defa sentezlendi. Sonuç olarak Şekil 2.29'da görülen dentritik molekül elde edildi.

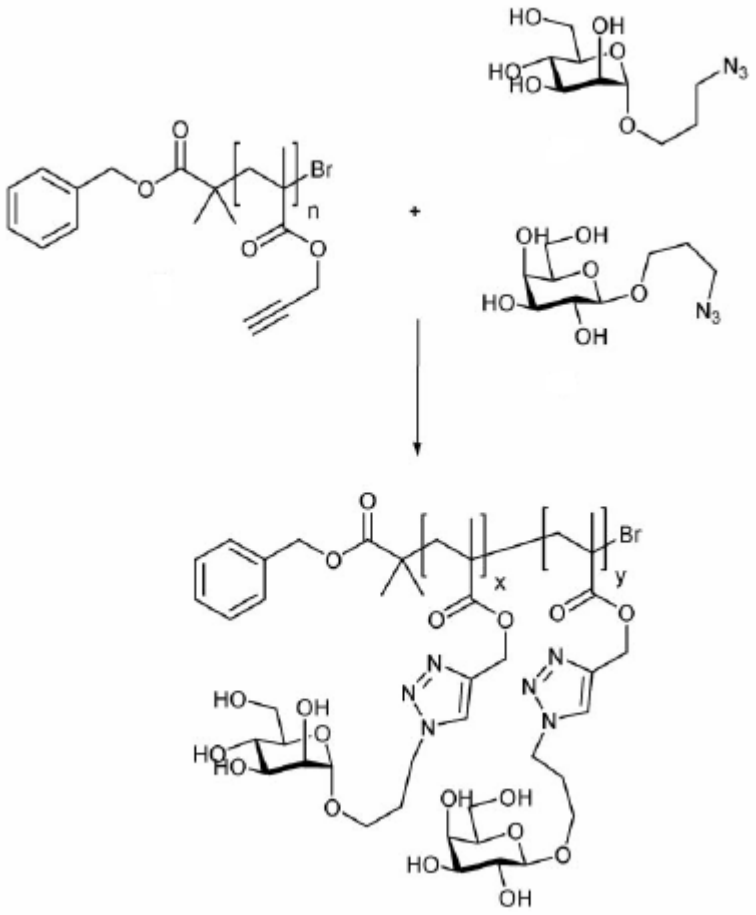
* DNA ve diğer nükleik asitlerin sentezi



Şekil 2.29 Fokin ve arkadaşlarının "Click" kimyası ile sentezledikleri dendrimer

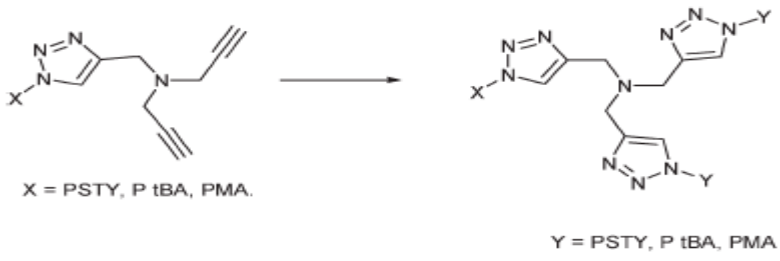
Bu sentez sadece reaktantların stokiyometrik miktarlarını gerektirir ve reaksiyonlar çoğunlukla her basamakta basitçe yapılan izolasyonla sonuca ulaştırır. Üçüncü ve dördüncü jenerasyonda üretilen dendronlar azid uçlu zincir ve bir monomer çeşidiyle üretilir. Tüm ikinci ve bazı üçüncü jenerasyon dendrimerler saf katılar olarak direkt izole edilirler.

"Click" kimyasının temelleri (yüksek verim, uygunluk ve kolay gerçekleşme) onu polimer sentezi için ideal bir sistem yapmaktadır. Az verimli dönüşümler, bir polimerin yapısında reaksiyon ortamının sterik ulaşılmazlığının bir sonucu olarak tamamlanmamış reaksiyonlardan kaynaklanır. "Click" reaksiyonunu kullanarak Haddleton ve arkadaşları neoglikopolimer sentezini gerçekleştirmiştir (Şekil 2.30) (Moses ve Moorhouse, 2007).



Şekil 2.30 Azid türevli şeker ve alkin türevli polimer kullanılarak neoglikopolimer sentezi

"Click" kimyası 3 kollu yıldız polimerlerin sentezinde de kullanılmaktadır. Mikro kollu yıldız polimerler farklı kimyasal bileşimli kollar içerir. Bunların ilaç dağılımında, tıpta, nanoşablon yapılarında ve fotonikte uygulamaları vardır (Şekil 2.31) (Moses ve Moorhouse, 2007).

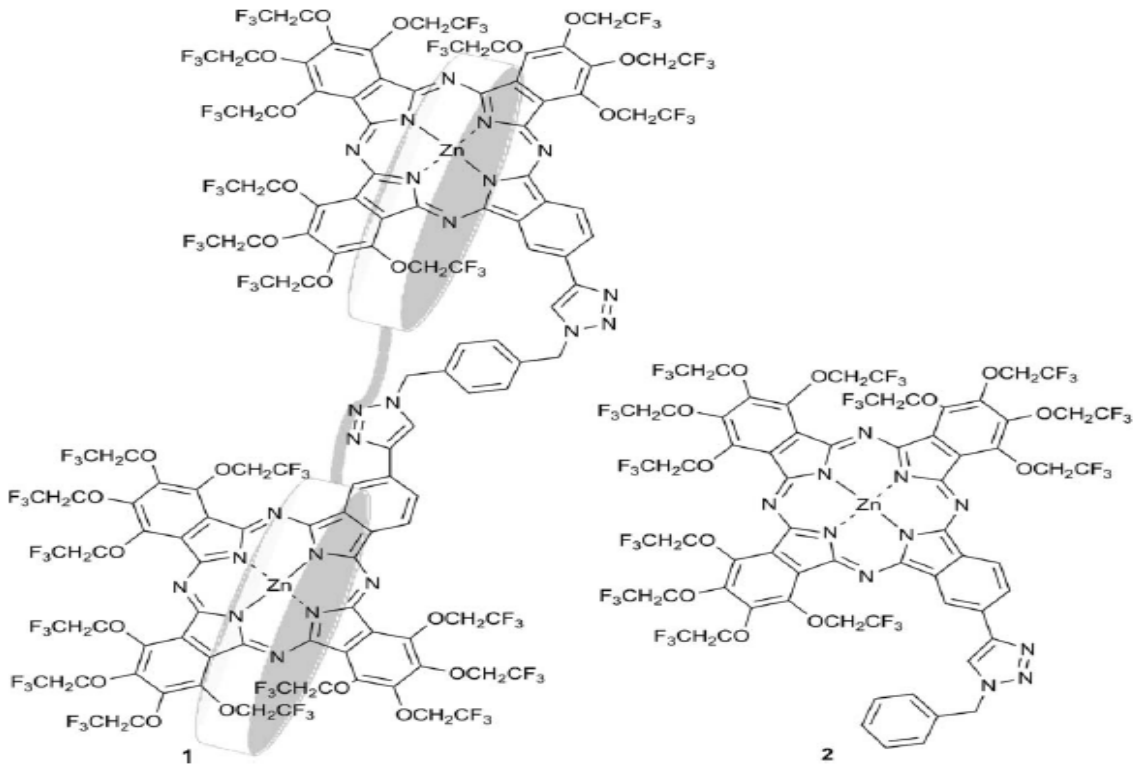



Şekil 2.31 Cu(I) katalizli "click" reaksiyonu ile yıldız polimerlerin genel sentezi

### 2.2.8.3 "Click" Kimyasının Ftalosiyaninlerde Uygulanması

Son zamanlarda yeni bileşiklerin sentezinde "click" kimyasının uygulanması ile ilgili sayısız yayın çıkmasına rağmen bu tekniğin ftalosiyaninlere uygulanması ile ilgili literatürde yalnızca birkaç yayın (Campidelli vd., 2008; Chen vd., 2009; Diazz vd., 2008; Juricek vd., 2008; Yoshiyama vd., 2009a; 2009b) bulunmaktadır.

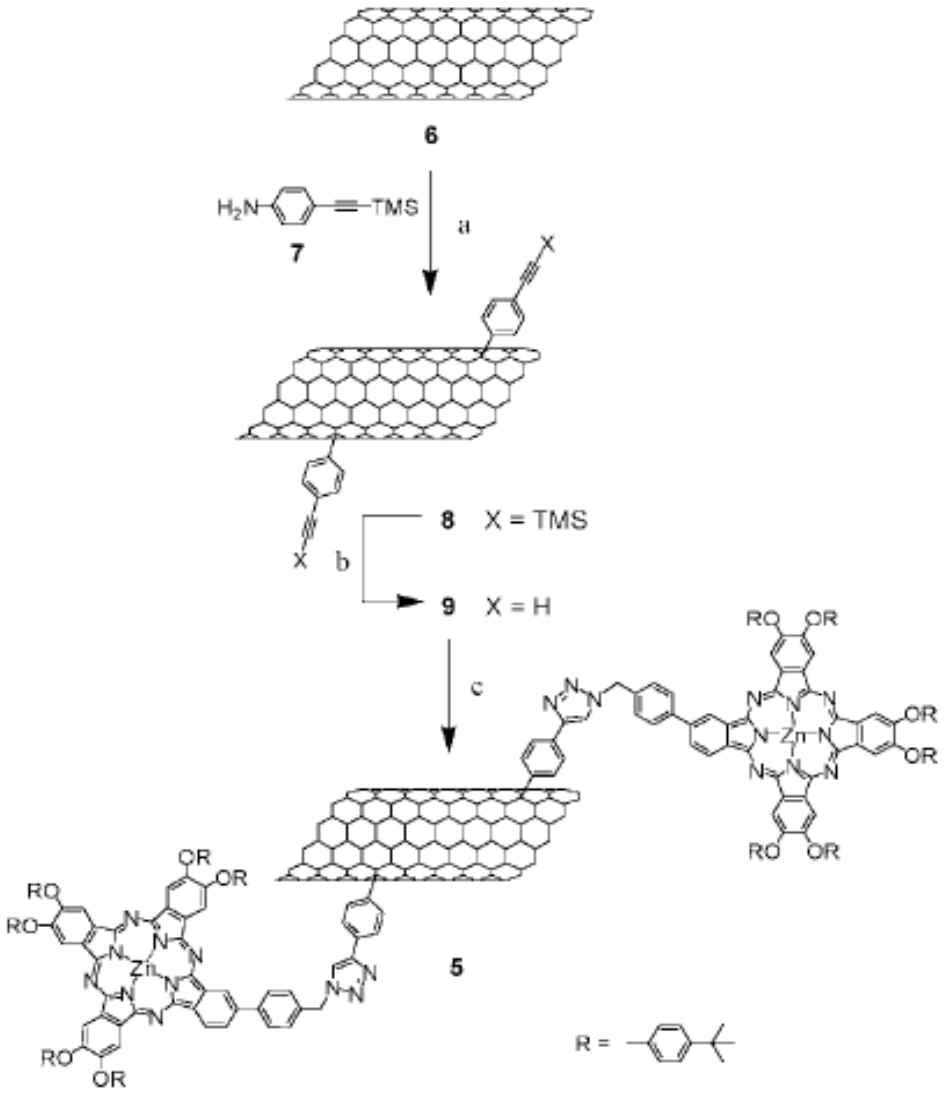
Dışarıdan herhangi bir yardım almaksızın Pc'lerin sadece doğal halleriyle, hem çözücüler hem de katı filmler içerisinde, agregasyon özelliklerinin kontrolü ve önlenmesi, materyal biliminde, özellikle güneş pilleri, optik filtreler, sensörler ve fotodinamik terapi için çok zordur (Campidelli vd., 2008). Şekil 2.32 de görülen, trifloroetoksi grupları içeren binükleer Pc güçlü bir nonagregasyon özellik göstermektedir. Şekil 2.32'deki mononükleer çinko ftalosiyanin "click" kimyasının asimetrik Pc'ye uygulanmasıyla elde edilen yeni bir Pc türevidir.




Şekil 2.32 "Click" kimyası ile non-agregasyon özellikli Pc ve yeni bir asimetrik Pc türevi

"Click" kimyasının doğuşu nanotüp bazlı fonksiyonel materyallerin kolaylıkla elde edilmesine çok mükemmel çözümler getirebilir. Cu(I) katalizörü varlığında alkin ve azid türevlerinin arasındaki Huisgen 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu "click" kimyasının en etkili reaksiyonunu temsil etmektedir. Diğer taraftan Pc'lerin fullerenlere ve nanotüplere

yatkınlığı karbon nanoyapılı Pc bazlı fotovoltaiklere ve diğer elektronik aletlere mükemmel yaklaşımı son zamanlarda ortaya çıkmaya başlamıştır. Şekil 2.33'de Tour ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen prosedürde 4-(trimetilsilil)etinilanilin ile SWNT'lerin fonksiyoneleştirlmesi ve mütakiben bir azid grubu taşıyan çinko ftalosiyanin türevine bağlanması gösterilmiştir (Chen vd., 2009).

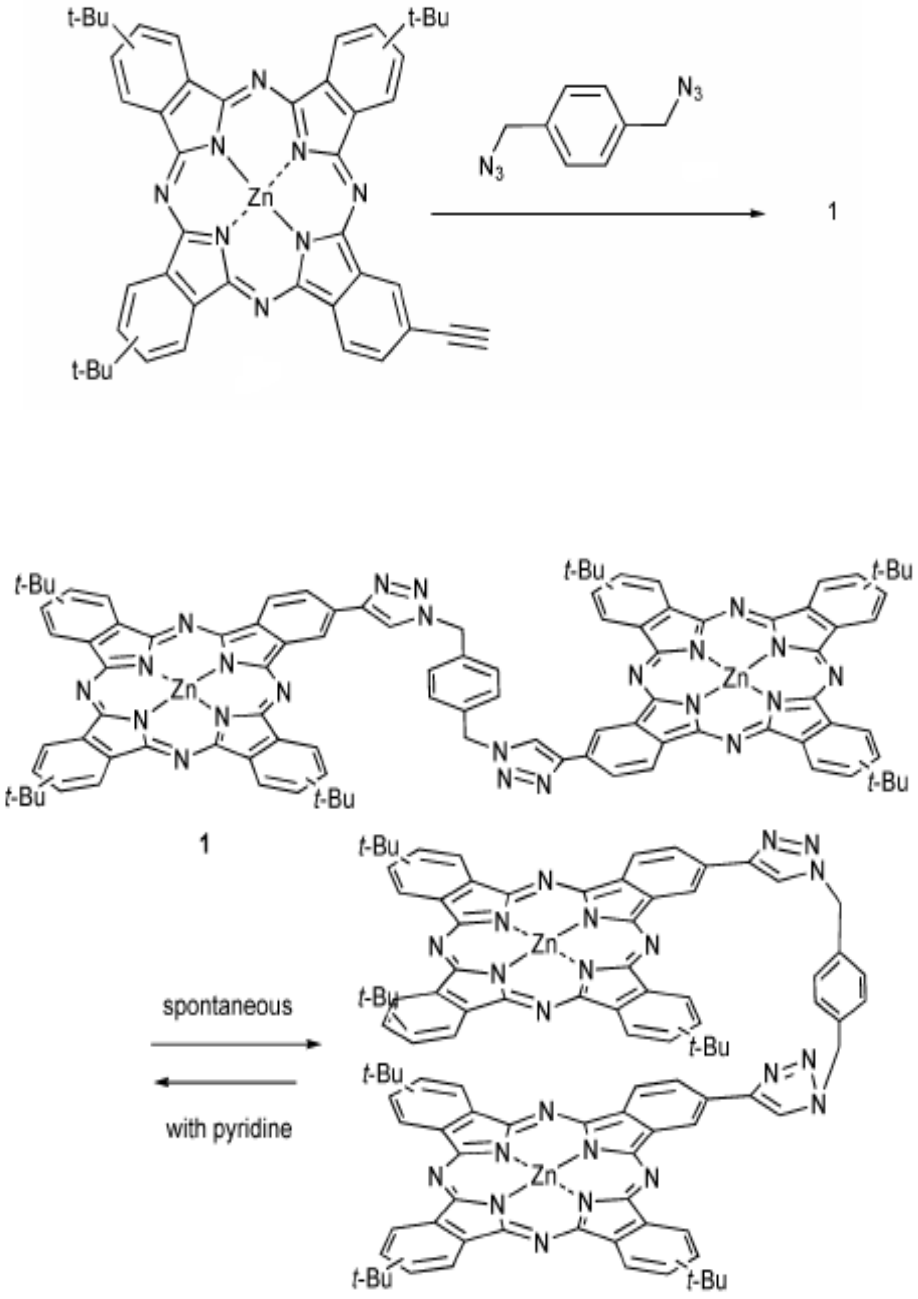



[a] (a) Isoamyl nitrite, NMP, 60 °C, 48 h; (b) $NBu_4F$, THF/NMP, rt, 1 h; (c) **1**, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, sodium ascorbate, NMP, 70 °C, 48 h.

Şekil 2.33 ZnPc fonksiyonel bir SWNT'ün "click" kimyası ile sentezi

Pi konjuge yapıların en iyilerinden biri olan ftalosiyaninlerin organik elektronik aletler de kullanımı özel ilgi çekmektedir. "Click" kimyasının polimer bilimindeki uygulamaları hızla

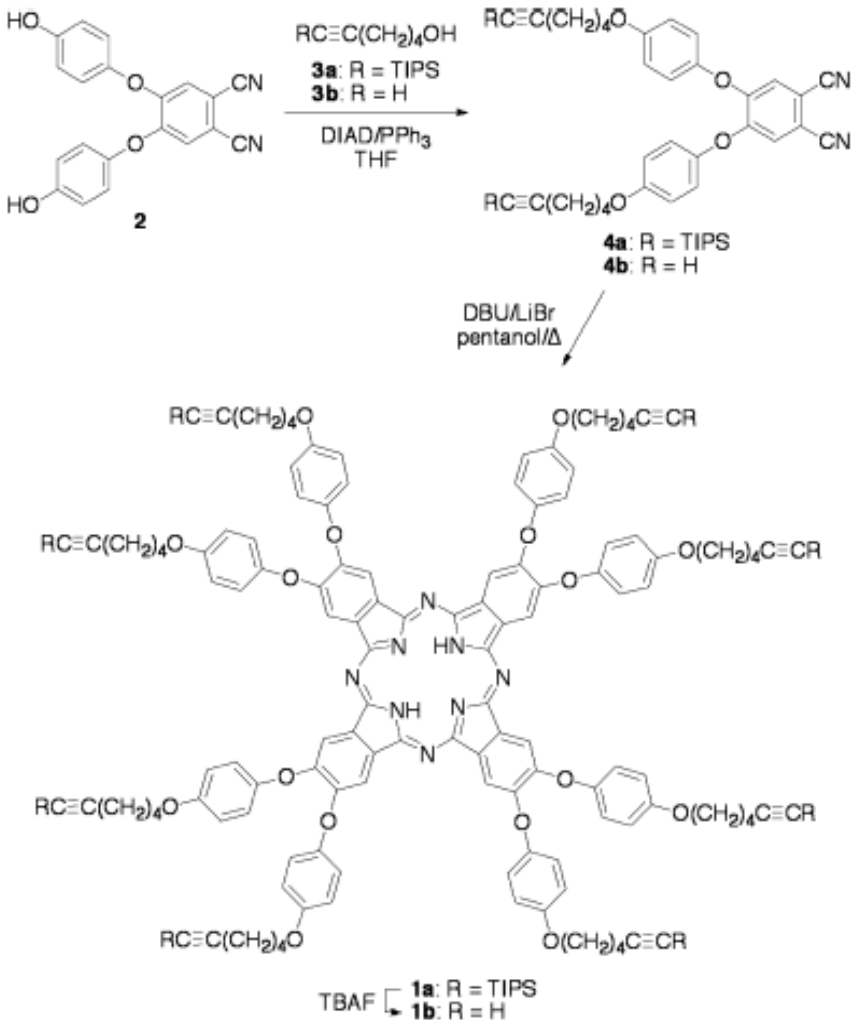
artmaktadır. Pc polimerlerin sentezi için "click" reaksiyonunun uygulandığı sadece birkaç örnek bulunmaktadır (Yoshiyama vd., 2009b) Şekil 2.34'de görüldüğü gibi duble "click" reaksiyonu ile binükleer Pc türevi sentezlenmiştir. Aynı yolla polimerler de sentezlenmektedir.



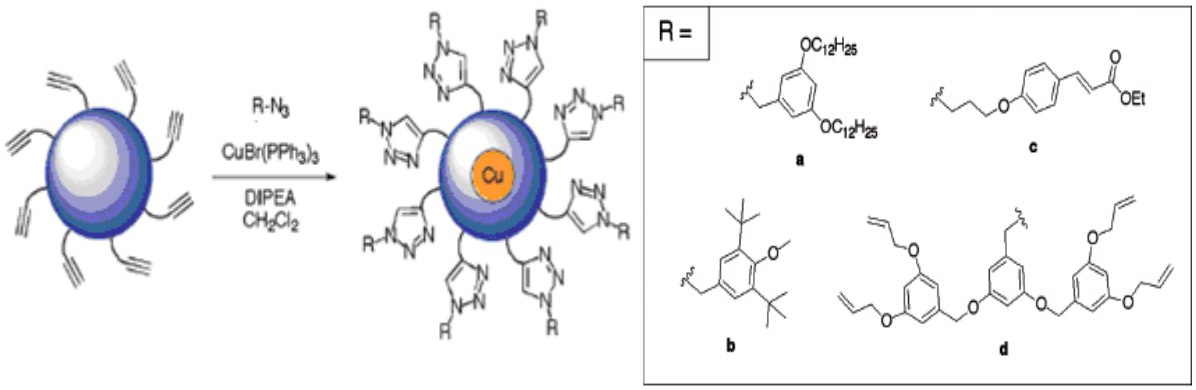

Şekil 2.34 Duble "click" reaksiyonu ile yeni binükleer Pc sentezi

"Click" kimyasının, CuAAC, bir çok çalışmada yeni polimerler ve materyallerin sentezi için yararlı olduğu ispat edilmiştir.CuAAC son derece yüksek verimli ve reaksiyon şartlarındaki uygunluğundan dolayı Pc modifikasyonu için ideal bir reaksiyondur.

Bir ftalosiyaninin periferal pozisyonunun alkin fonksiyonel olması kullanılan çok miktarda fonksiyonel substitüentlerin çeşitliliğine imkan sağlayan CuAAC'yi kolaylaştırır. Bu yaklaşım ile, bir kütüphane dolusu Pc molekülü tek bir Pc çekirdeğinden hazırlanabilir (Chen vd., 2009). Şekil 2.35'de periferal pozisyonda alkin sübstitüe bir Pc ve Şekil 2.36'da değişik azidlerin varlığında "click" reaksiyonu ile bu Pc türevinin modifikasyonu gösterilmiştir.

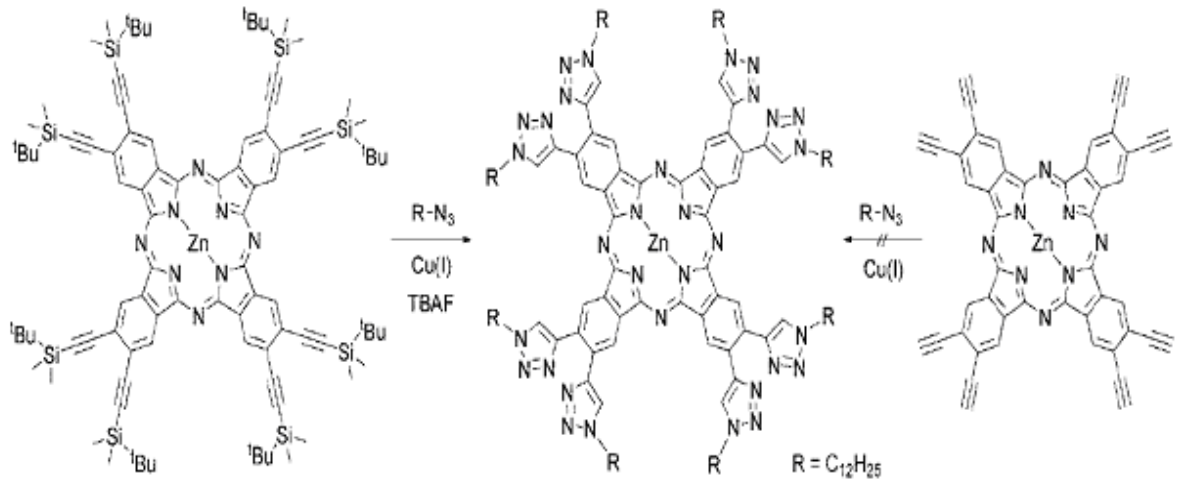



Şekil 2.35 Uç alkin substitüe yeni bir Pc türevinin sentezi




Şekil 2.36 "Click" kimyası ile uç alkin substitüe Pc'nin modifikasyonu

Son zamanlarda keşfedilen, "click" reaksiyonları sınıfından olan, 1,2,3-triazol türevlerini oluşturmak üzere alkinler ve azidler arasındaki Cu(I) katalizli 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu ile Pc'lerin postmodifikasyonuna diğer bir örnek Şekil 2.37'de gösterilmiştir (Yoshiyama vd., 2009a).




Şekil 2.37 HDC ile oktaasetilen sübstitüe Pc'nin postmodifikasyonu

"Click" kimyasının ftalosiyaninlere uygulanması ile yukarıda bazı örnekler verilmiştir. Çok geniş kullanım alanı bulunan ftalosiyaninlere bu müthiş tekniğin uygulanışı ileriki yıllarda daha da çok artacaktır.

# 3. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

## 3.1 Kullanılan Cihazlar

| | |
|---|---|
| Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektrometresi | : Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (ATR) |
| Mor Ötesi (Ultraviyole) Spektrometresi | : Ati-Unicam UV-VIS Spektrometer UV2 |
| NMR Spektrometresi | : Varian Unity Inova 500 MHz Spectrometer |
| Elementel Analiz | : Thermo Flash EA 1112 |
| Kütle Spektrometresi | : Microflex LT MALDI-TOF MS VG Zabspec GC-MS |
| Erime Noktası Tayini | : Electrothermal Gallenkamp Apparatus |

## 3.2 Kullanılan Maddeler

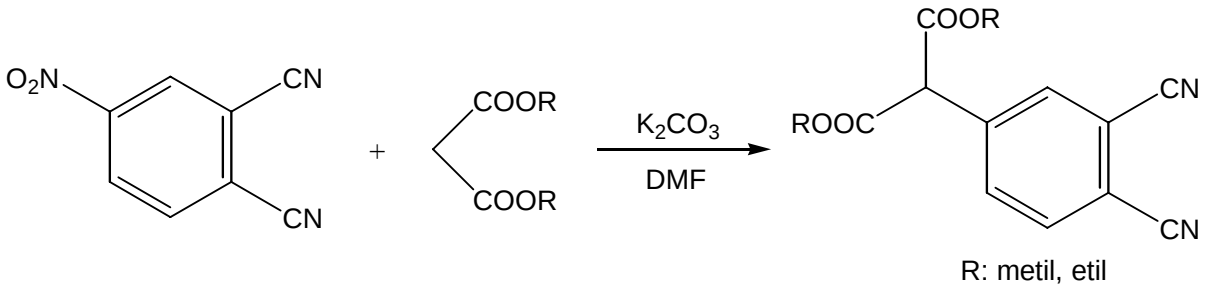
4-nitroftalonitril, dimetil malonat, dietil malonat, potasyum karbonat, DMF, tetrabütilamonyum tetrafloroborat, n-hekzan, potasyum hidroksit, etil alkol, dietil eter, propargil bromür, aseton, asetonitril, diklormetan, DBU, silikajel, kloroform, metanol, bakır(II) klorür, n-pentanol, bakır(II) sülfat pentahidrat, sodyum askorbat, THF, azidometil fenil sülfit ve sodyum sülfat ile Merck, Aldrich ve Fluka firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

# 4. DENEYSEL KISIM

## 4.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

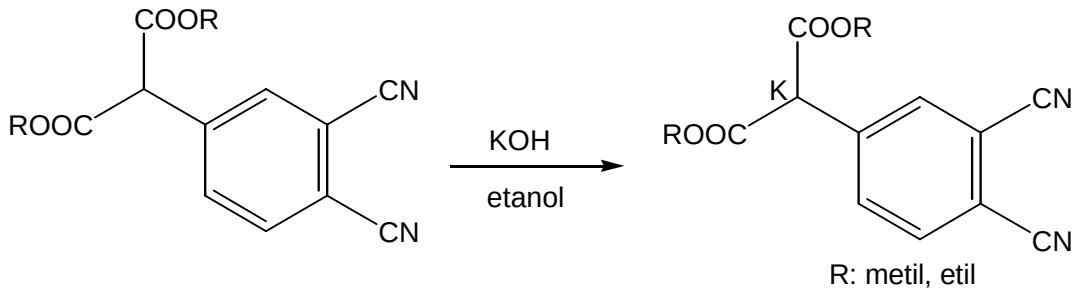
### 4.1.1 Dialkil-(3,4-disiyanofenil)malonat Sentezi (Roze vd., 1992)

1,5 g (7,5 mmol) 4-nitroftalonitril, 1,8 g (13 mmol) potasyum karbonat ve 0,289 g (0,87 mmol) tetrabutil amonyum tetrafloroborat 20 ml kuru dimetil formamid içerisinde karıştırılır. Üzerine 1,25 ml (veya 3,5 ml dietil malonat) dimetil malonat eklenir. Karıştırmaya bu şekilde 50 °C de argon altında yaklaşık 15 saat (dietil malonat için 25 saat) devam edilir. Daha sonra reaksiyon karışımı buzlu suya dökülür. Oluşan kahverengi ürün süzülür, önce suyla daha sonra da hekzanla yıkanır. Son olarak da % 70 alkol/su karışımından (dietil malonat türevi alkolden kristallendirilir) kristallendirilir. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ Verim: 0,48 g (%40), E.N. 108-111 °C; $C_{15}H_{14}N_2O_4$ Verim: 1,25 g (% 50), E.N. 70-71 °C.



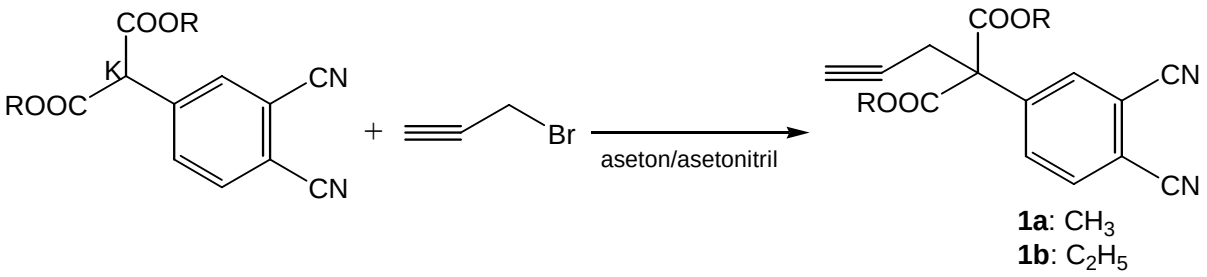

### 4.1.2 Dialkil-(3,4-disiyanofenil)malonat' ın Potasyum Tuzu (Roze vd., 1992)

0,48 g (1,8 mmol) dimetil-(3,4-disiyanofenil)malonat (veya 0,86 g (2.6 mmol) dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat) 20 ml etanolde çözülür. Üzerine 15 ml (dietil malonat için 10 ml) etanolde çözülmüş 0,12 g (dimetil malonat için 0,19 g) KOH ilave edilir. Oluşan sarı renkli potasyum tuzu süzülür. Önce soğuk alkolle daha sonra eter ile yıkanır. $C_{13}H_9N_2O_4K$ Verim: 0,39 g (% 70); $C_{15}H_{13}N_2O_4K$ Verim: 0,81 g (% 75).



### 4.1.3 Dialkil-(3,4-disiyanofenil)propargilmalonat: (1a, 1b)

2:1 aseton/asetonitril (150 ml) içerisindeki dialkil-(3,4-disiyanofenil)malonat'ın potasyum tuzu (3,0 mmol, 0,9 g dimetil-3,4-disiyanofenilmalonat, 0,97 g dietil-3,4-disiyanofenilmalonat) üzerine 0,54 g (3,6 mmol) propargil bromür (% 80'lik, toluen içerisinde) eklenir. Karışım argon atmosferinde 20 saat geri soğutucu altında kaynatılır ve süzülür. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Geriye kalan yağımsı ürün önce suyla sonra hekzan ile yıkanır. Ham ürün diklormetandan kristallendirilir. **1a** ve **1b** aseton, kloroform ve THF gibi çözücülerde çözünmektedirler. **1a**, Verim: 0,75 g (% 84) E.N. 90-91 °C; **1b**, Verim: 0,79 g (% 81) E.N. 47 °C.

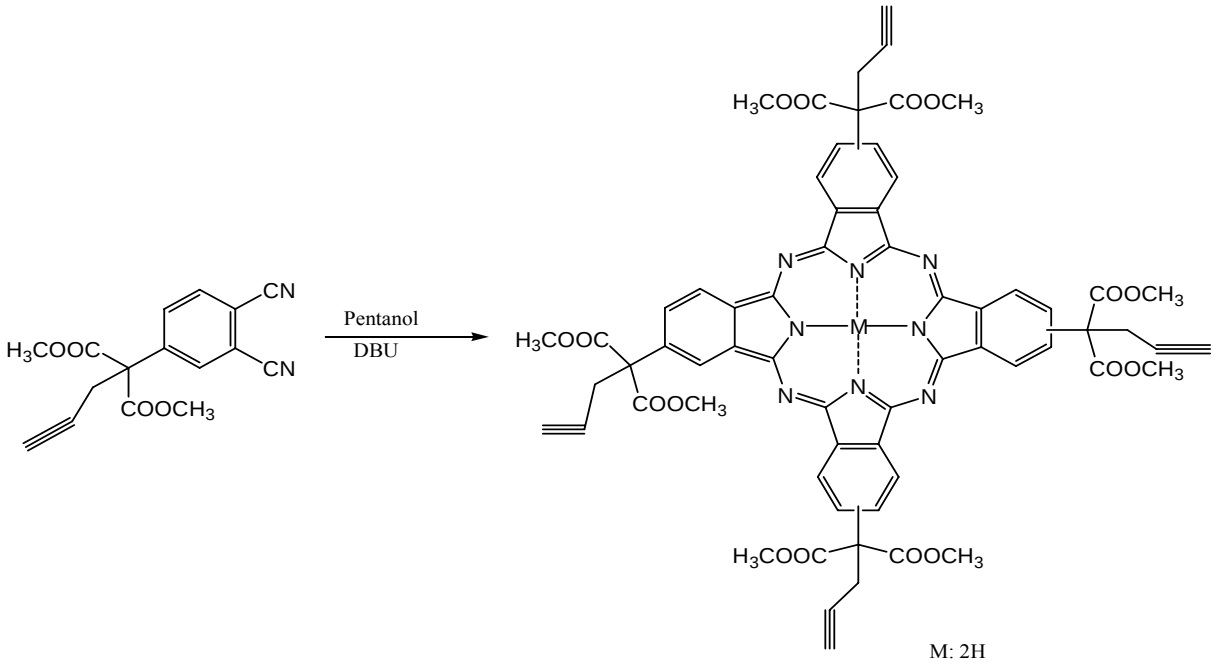



Şekil 4.1 Dialkil-(3,4-disiyanofenil)propargilmalonat (**1a**, **1b**) sentezi

### 4.1.4 2,9,17,23-(1,1-(Dimetoksikarbonil)-2-(etinil)etil)ftalosiyanin: (2)

0,1 g (0,33 mmol) dimetil-(3,4-disiyanofenil)propargilmalonat 1 ml n-pentanol içerisine alınır. Üzerine katalitik miktarda DBU eklenir. 140 °C de 20 saat karıştırılır. Çözücü uzaklaştırılır ve ürün kolon kromotografisi ile saflaştırılır. (Silikajel, kloroform / metanol 100:1) $C_{64}H_{50}N_8O_{16}$ Verim: 0,075 g (% 20).

| Elementel Analiz | C | H | N |
|---|---|---|---|
| **Teorik** | 64,75 | 4,25 | 9,44 |
| **Pratik** | 64.63 | 4,22 | 9,41 |

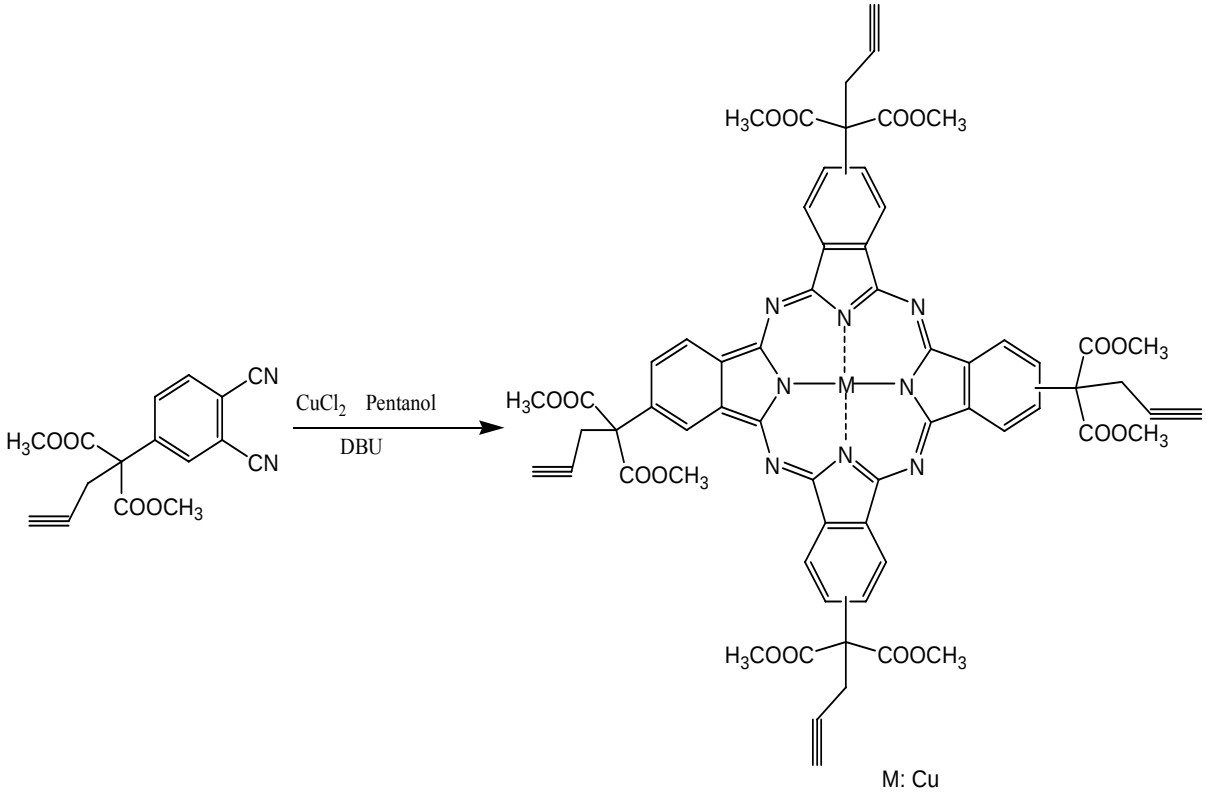



Şekil 4.2 2,9,17,23-(1,1-(Dimetoksikarbonil)-2-(etinil)etil)ftalosiyanin'in (**2**) sentezi

### 4.1.5 2,9,17,23-(1,1-(Dimetoksikarbonil)-2-(etinil)etil)ftalosiyaninato bakır(II): (3)

0,1 g (0,33 mmol) dimetil-(3,4-disiyanofenil)malonat, 0,011 g (0,08 mmol) $CuCl_2$ ve katalitik miktarda DBU, n-pentanol içerisine alınır. Karışım 140 °C de 20 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çökelti süzülür ve metanolle yıkanır. Ham ürünün kloroform ile ekstraksiyonundan sonra kolon kromotografisiyle (silika jel, kloroform / metanol, 100:1) saflaştırılır. $C_{64}H_{48}N_8O_{16}Cu$ Verim: 0,010 g (% 10).

| **Elementel Analiz** | **C** | **H** | **N** |
|---|---|---|---|
| **Teorik** | 61,56 | 3,87 | 8,97 |
| **Pratik** | 61,62 | 3,85 | 8,93 |

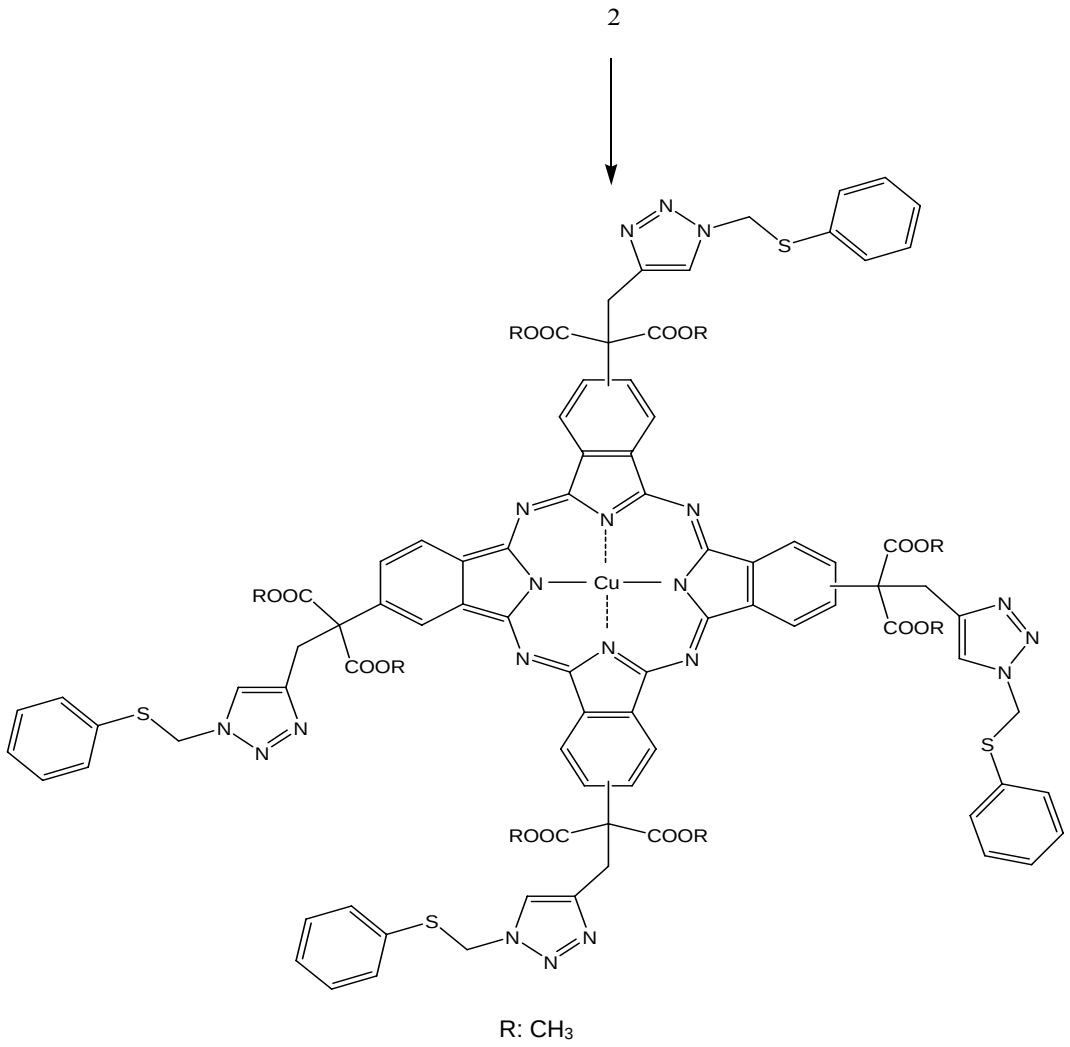



Şekil 4.3 2,9,17,23-(1,1-(Dimetoksikarbonil)-2-(etinil)etil)ftalosiyaninato bakır(II)'nin (**3**) sentezi

### 4.1.6 "Click" Kimyası ile Yeni Bir Ftalosiyanin Türevinin Sentezi: (4)

0,025 g (0,015 mmol) **2** bileşiği, 0,0084 ml (0,06 mmol) azidometilfenil sülfid, 0,015 g (0,06 mmol) $CuSO_4.5H_2O$ ve 0,012 g (0,06 mmol) sodyum askorbattan oluşan bir karışım 4 ml THF / $H_2O$ (1:1) çözücü sistemine alınır. Karışım oda sıcaklığında, inert atmosferde, 24 saat karıştırılır. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra ürün diklorometan içine alınır. Su ile yıkanır ve $Na_2SO_4$ ile kurutulur. Süzme ve çözücünün döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılması işlemlerinden sonra ürün, reaksiyona girmeden kalan azidometilfenil sülfidi uzaklaştırmak için metanolle yıkanır. $C_{92}H_{76}N_{20}O_{16}S_4Cu$ Verim: 0,022 g (% 51).

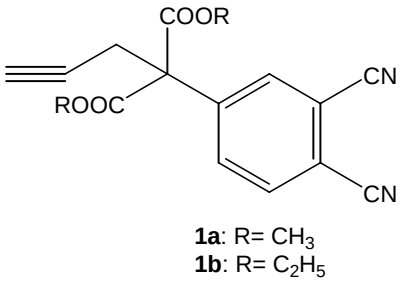
| **Elementel Analiz** | **C** | **H** | **N** |
|---|---|---|---|
| **Teorik** | 57,87 | 4,01 | 14,67 |
| **Pratik** | 57,93 | 3,99 | 14,68 |




Şekil 4.4 “Click” kimyası ile 1,2,3-triazol sübstitüe yeni bir ftalosiyanin türevi sentezi

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

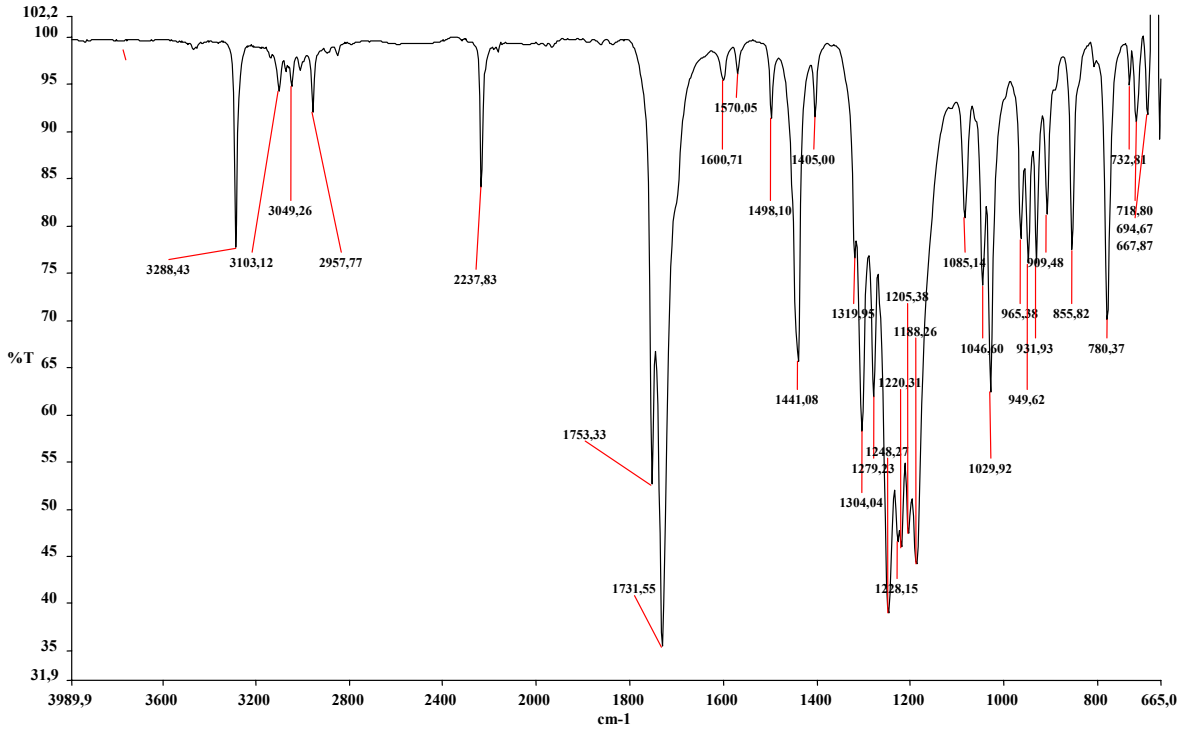
Son yıllarda "Click" Kimyası yeni birçok bileşiğin sentezinde yaygın olarak kullanılan bir metod olmasına karşın ftalosiyaninlere uygulanması ile ilgili örnekler sayılıdır. Bu çalışmada ilk adım olarak terminal alkin sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi ve daha sonra "Click" Kimyasının ftalosiyaninlere uygulanması amaçlanmıştır. Bunun için asidik CH protonlarına sahip moleküllerin nitroftalonitrildeki $NO_2$ grubu ile yerdeğiştirme yeteneğinden yararlanılmıştır. İlk olarak 4-nitroftalonitril ve dialkilmalonatların (alkil grubu: metil, etil) reaksiyonundan dialkil-(3,4-disiyanofenil)malonat elde edilmiş, sonra buradaki CH grubununda propargil bromür ile reaksiyona sokulmasıyla dialkil-(3,4-disiyanofenil)propargilmalonat (**1a**, **1b**) (Şekil 5.1) elde edilmiştir.




Şekil 5.1 Dialkil-(3,4-disiyanofenil)propargilmalonat (**1a, 1b**)

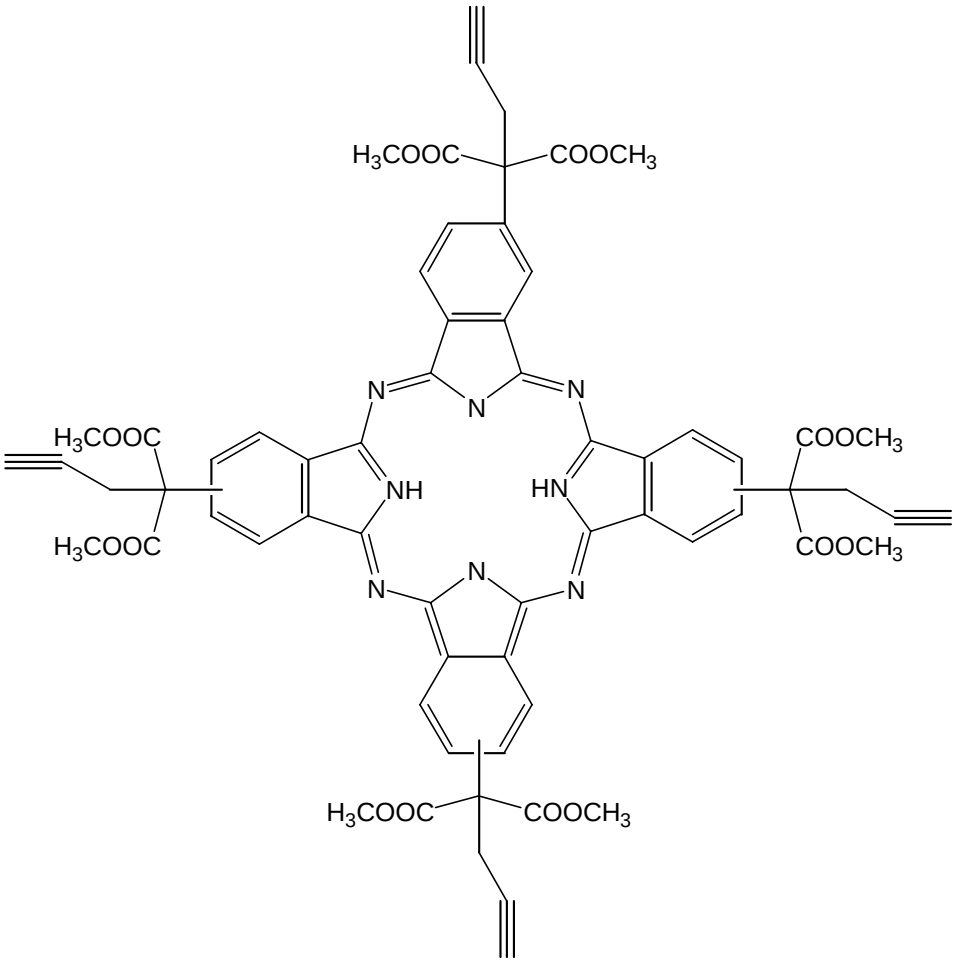
**1a** bileşiği daha önce sentezlenmiş ancak reaksiyon sonunda saf olarak elde edilemediği için kolon kromotografisi ile saflaştırılmıştır (Roze vd., 1992). Literatürdekinden farklı olarak yeni çözücü sistemi ile **1a** bileşiği saf ve yüksek verimle elde edilmiş, herhangi bir kromotografik ayırmaya ihtiyaç duyulmaksızın diklormetandan kristallendirilmiştir. **1b** bileşiğinin sentezi de aynı metodla gerçekleştirilmiştir. **1a** bileşiğine ait FT-IR spektrumu Şekil 5.2 de görülmektedir. Dinitril türevlerinin (1a, 1b) FT-IR spektrumunda bu bileşiklere ait karakteristik C≡N gerilmesi 2237 ve 2241 $cm^{-1}$ de tek pik halinde çıkarken, C=O gerilmesi 1753 $cm^{-1}$ de, C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri 1228-1188 $cm^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Terminal alkin hidrojenine ait gerilme titreşim bantları 3288 ve 3278 $cm^{-1}$ de keskin bir pik olarak görülmektedir. Ayrıca alifatik ve aromatik C-H gerilmeleri 3100-2940 $cm^{-1}$ aralığında çıkmıştır. **1b** bileşiğinin $^1$H NMR (Ek 2)spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 8,19-7,94 ppm aralığında gözlenmiştir. Ayrıca $CH_2$ protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 4,25-4,19 ppm aralığında multiplet ve 3,26 ppm'de singlet olarak çıkarken, terminal alkin protonu 2,95-2,94 ppm ve $CH_3$

protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 1,19-1,16 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmiştir. Bu bileşiğin GC-MS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda (Ek 1) ise moleküler iyon $[M]^+$ piki 324 de zayıf bir şekilde gözlenirken, M-$COOC_2H_5$, M-($C_2H_5$+$COOC_2H_5$), M-($OC_2H_5$+$COOC_2H_5$), M-2($COOC_2H_5$), M-(2$COOC_2H_5$+HCN) ve M-(2$COOC_2H_5$+2HCN) molekül bölünmelerine karşılık gelen piklerde gözlenmiştir.



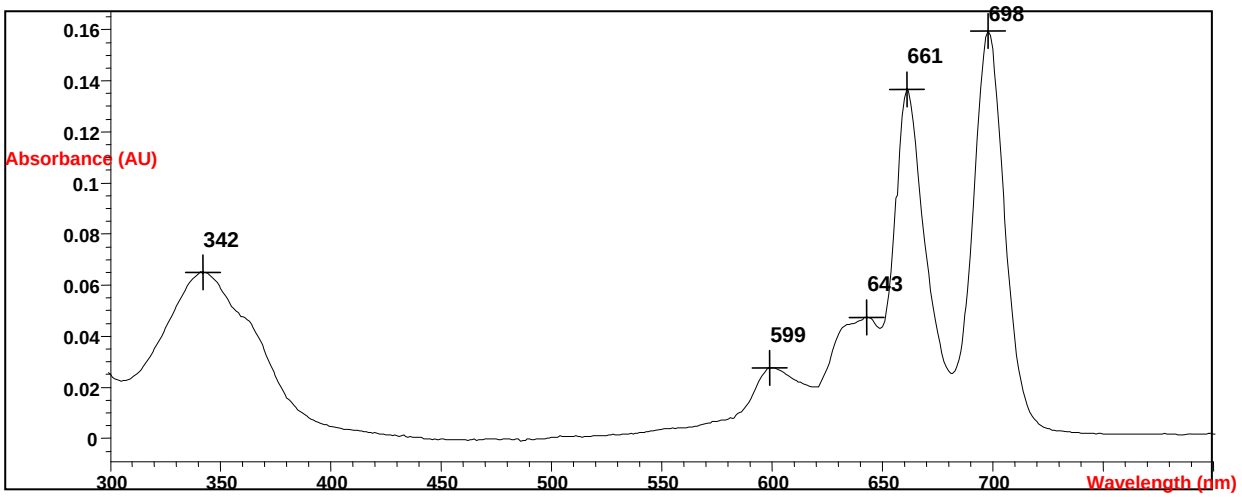

Şekil 5.2 **1a** bileşiğine ait FT-IR spektrumu

Genellikle ftalonitril bileşiğinin ftalosiyanin türevleri, yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (n-pentanol, n-hekzanol) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) varlığında hazırlanmaktadır. Metalli ftalosiyaninler hazırlanırken ayrıca ilgili metal tuzu da ortamda bulunmaktadır (Gürek, 1996). **1a** bileşiğinin ftalosiyanin türevleri (**2**, **3**) katalitik miktarda DBU varlığında n-pentanol içerisinde sentezlenmiştir. Elde edilen ftalosiyanin türevleri (**2**, **3**) kolon kromotografisi ile saflaştırılmıştır. Literatürde terminal alkin sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi, ftalonitrildeki alkin grupları korunarak yapılmıştır. Bu çalışma da uç alkin grupları korunmaksızın siklotetramerizasyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.3). Yeni bileşiklerin yapıları FT-IR, MALDI-TOF MS, UV-VIS ve elementel analiz gibi spektral tekniklerle aydınlatılmaya çalışılmıştır.



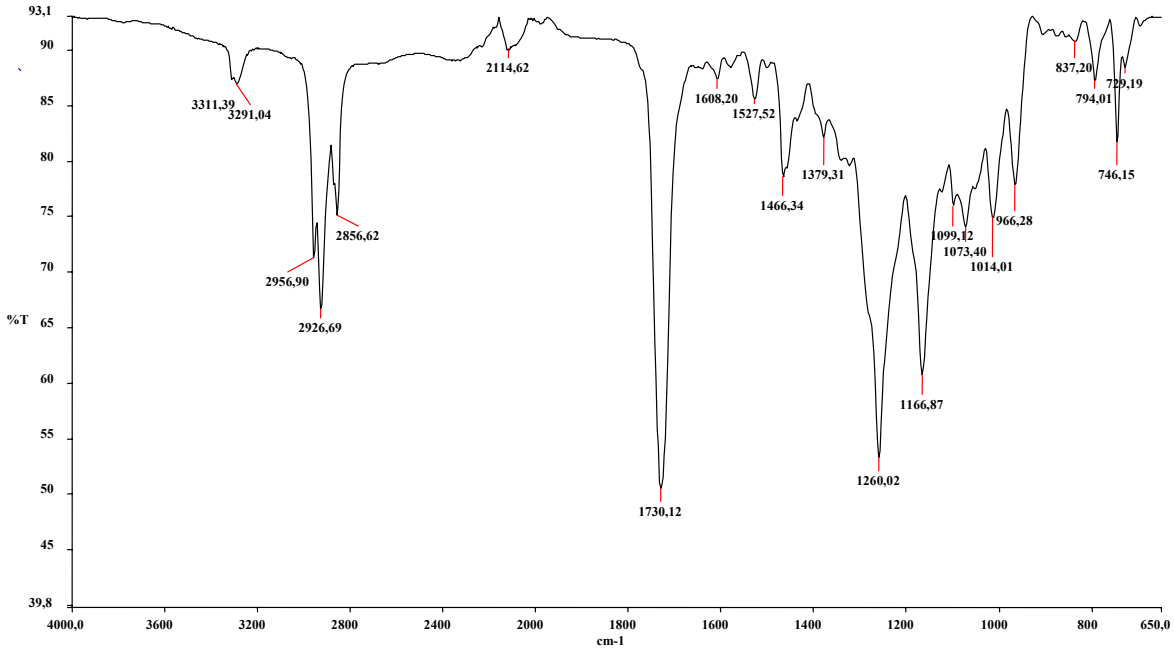

Şekil 5.3 Terminal alkin sübstitüe metalsiz ftalosiyanin (**2**)

Mor ötesi (UV) spektroskopisi, organik molekülde, özellikle konjugasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir. Çok halkalı aromatik bileşiklerde konjugasyon derecesi mor ötesi analizi ile anlaşılır. Ftalosiyaninler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyaninlerin bilinen organik çözücülerde $10^{-4}$-$10^{-5}$ M konsantrasyonlarda yapılan UV-VIS ölçümlerinde, Q bandı olarak adlandırılan şiddetli π-π* geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metalsiz ftalosiyaninleri ayırt etmek içinde karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyaninler 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metalli ftalosiyaninler aynı bölgede şiddetli tek bir band verirler (Erdik, 2002). Şekil 5.4 de **2** bileşiğine ait UV-VIS spektrumunda 661 ve 698 nm de Q bandı görülmektedir. 342 nm de görülen band ise yine ftalosiyaninlerin karakteristik bandlarından B bandıdır. **2** bileşiğine ait UV-VIS spektrumuna bakıldığında bunun bir metalsiz ftalosiyanine ait olduğu anlaşılmaktadır.



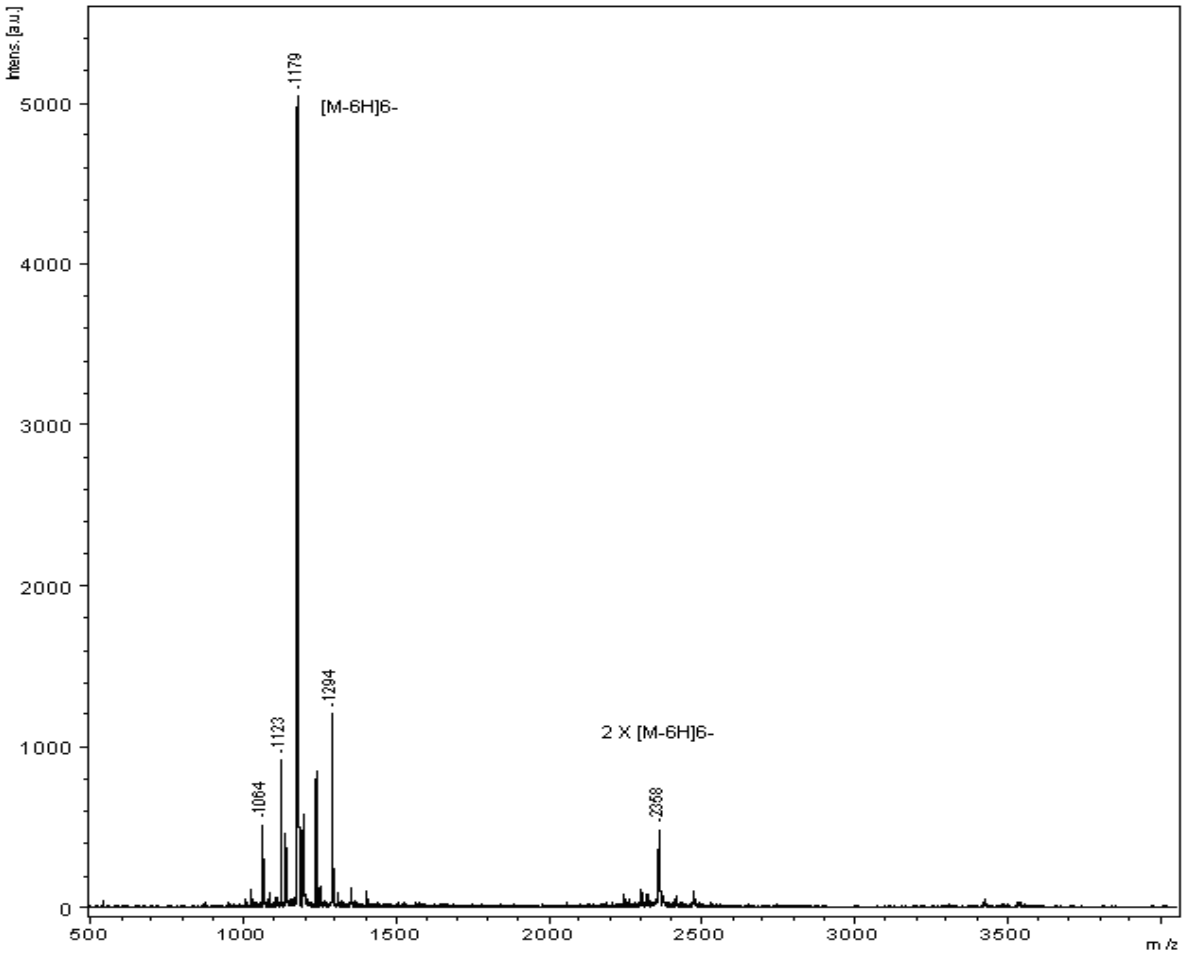

Şekil 5.4 Terminal alkin sübstitüe metalsiz ftalosiyanine ait UV-VIS spektrumu

**2** bileşiğine ait FT-IR spektrumu Şekil 5.5 de görülmektedir. Terminal alkin hidrojeni gerilme titreşim bandı ve karbon üçlü bağ karbon gerilme titreşimine ait band sırasıyla 3291 ve 2114 $cm^{-1}$ de görülmektedir. Ayrıca C=O gerilmesi 1730 $cm^{-1}$ de gözlenirken, alifatik C-H gerilmeleri 2850-2950 $cm^{-1}$ aralığında çıkmıştır.




Şekil 5.5 Terminal alkin aübstitüe metalsiz ftalosiyanine ait FT-IR spektrumu

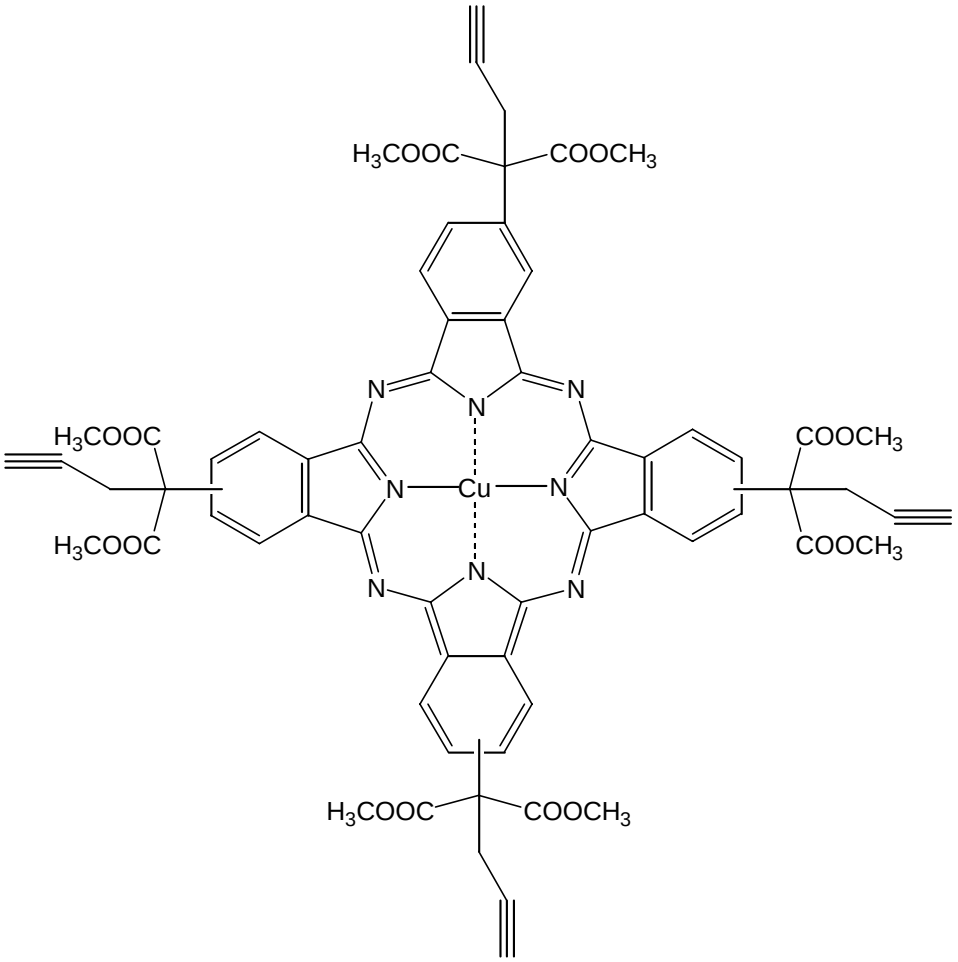
Kütle spektroskopisi, günümüzde mevcut spektroskopik yöntemler arasında kimyacıya tüm molekülün yapısı hakkında bilgi veren ve çoğu kez molekül kütlesinin ve molekül formülününde bulunmasını sağlayan yegane yöntemdir. Bu yöntemde molekül çeşitli tekniklerle iyonlaştırılır ve parçalanır. Yapıda bulunan grupların parçalanması ile yapı aydınlatılmış olur. Parçalanma ürünlerinden yüzde bolluğu en fazla olan pike temel pik denir (Erdik, 2002). 2 bileşiğine ait kütle spektrumunda (Şekil 5.6) temel pik M-6H olarak 1179 da görülmektedir. Yapımızın teorik molekül ağırlığı 1185 olarak hesaplanmıştır. 2358 de görülen pikinde tam 2 × [M-6H] a karşılık geldiği görülmektedir. Bu pikden, parçalanma sonucu oluşan iki ftalosiyanin molekülünün supramoleküler etkileşim ile biraraya geldiği anlaşılmaktadır.




Şekil 5.6 **2** bileşiğine ait MALDI-TOF MS spektrumu

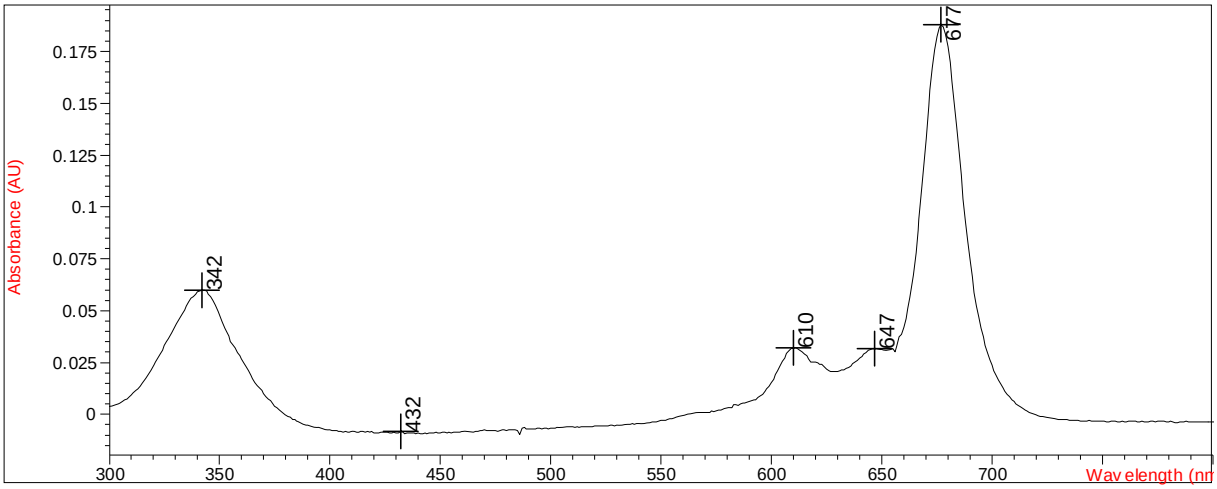
**1a** bileşiğinin n-pentanol içerisinde $CuCl_2$ ile siklotetramerizasyonu sonucu **3** bileşiği düşük bir verimle elde edilmiştir. Verimin düşük olmasının nedeni ortamda Cu(II) tuzunun

bulunması ve alkin gruplarının metal tuzu varlığında homokaplingi sonucu çözünmeyen polimerik türlere dönüşmesidir. **3** bileşiği (Şekil 5.7) çözünmeyen türlerden kloroform ile ekstraksiyon sonucu ayrılmış ve kolon kromotografisi ile saflaştırılmıştır.

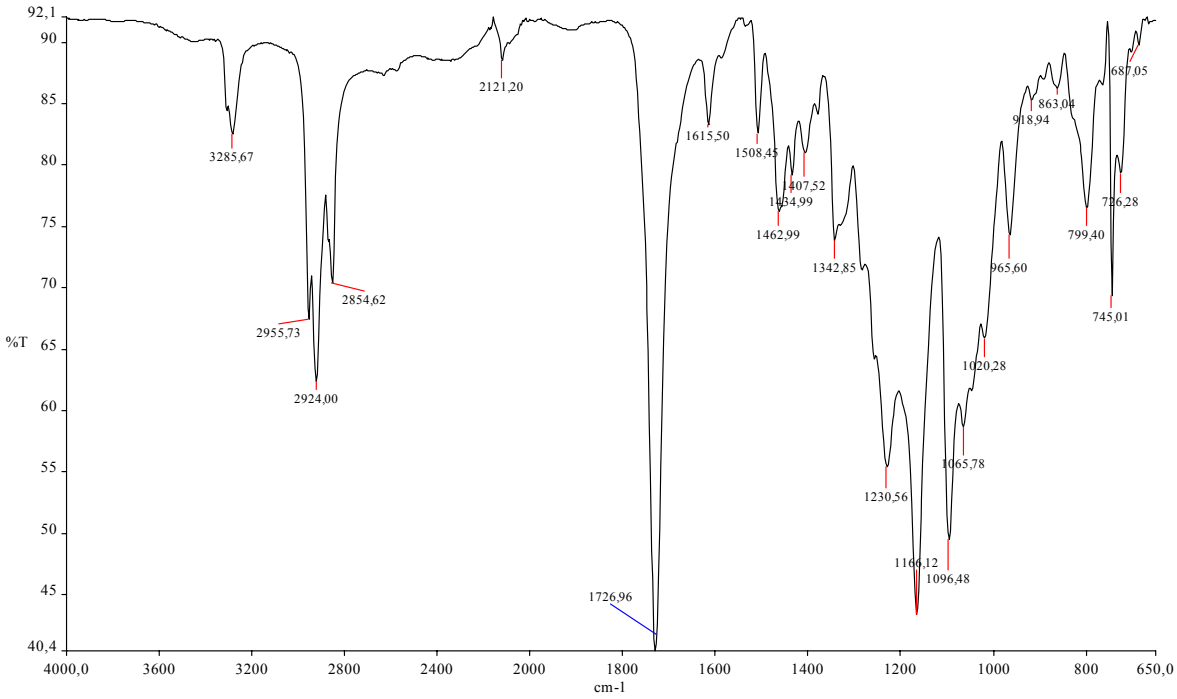



Şekil 5.7 Terminal alkin sübstitüe bakır ftalosiyanin (**3**)

**3** bileşiğine ait UV-VIS spektrumunda metalloftalosiyaninler için karakteristik Q bandı 677 nm de çıkarken B bandı 342 nm de görülmüştür (Şekil 5.8). Bu bileşiğin FT-IR spektrumunda alkin hidrojeni gerilme titreşim bandı 3285 $cm^{-1}$ ve karbon üçlü bağ karbon gerilme titreşimi de 2121 $cm^{-1}$ de görülmektedir. C=O gerilmesi 1726 $cm^{-1}$ de gözlenirken, alifatik C-H gerilmeleri 2855-2955 $cm^{-1}$ aralığında çıkmıştır (Şekil 5.9). **2** ve **3** nolu bileşiklerin elementel analiz sonuçları beklenen yapıyı desteklemektedir. Her iki terminal alkin sübstitüe ftalosiyanin türevi kloroform, diklormetan, THF, aseton, karbontetraklorür gibi polar ve apolar çözücülerde çözünmektedir.



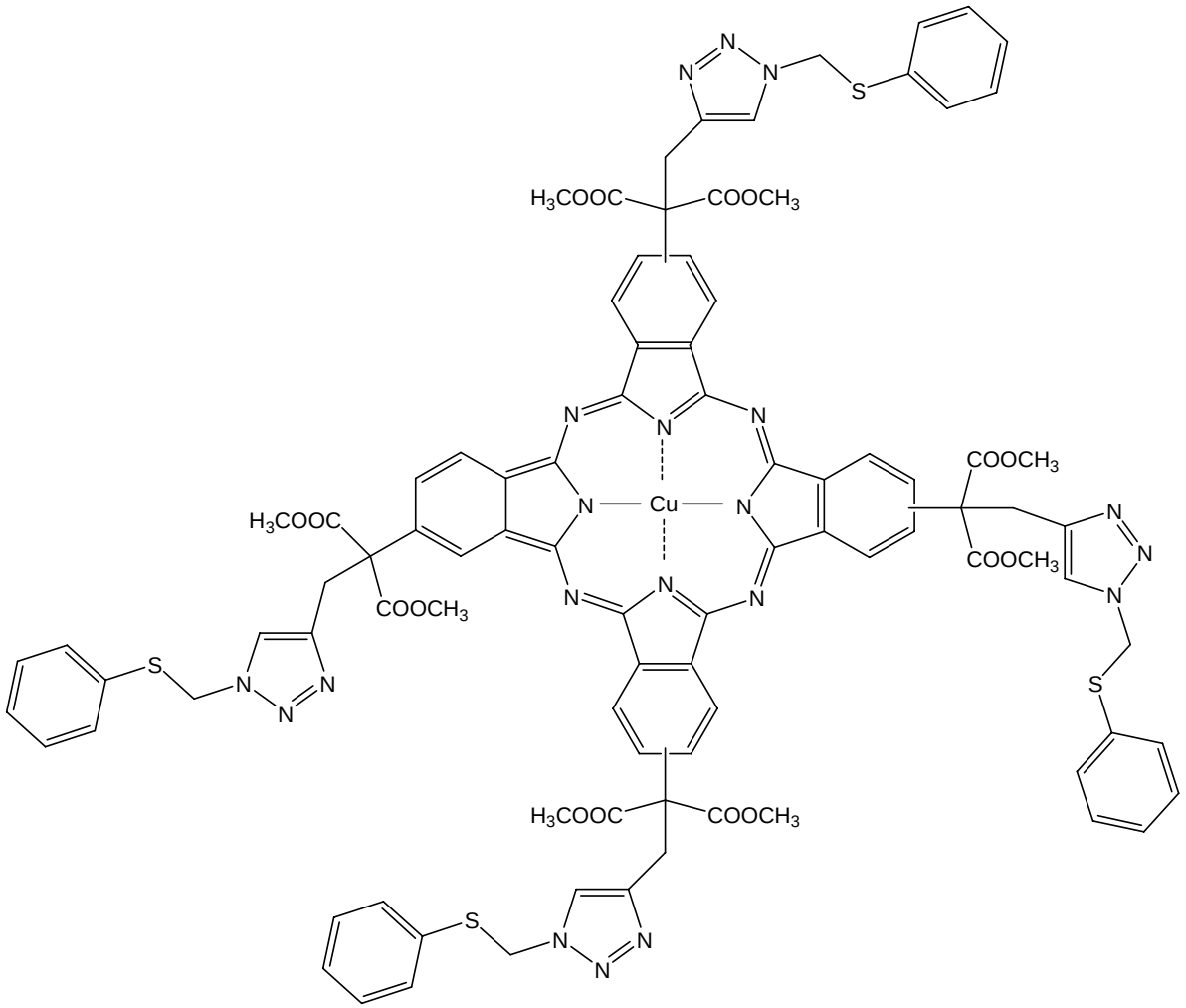

Şekil 5.8 **3** bileşiğine ait UV-VIS spektrumu




Şekil 5.9 **3** Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

Sentezlemiş olduğumuz metalsiz ftalosiyanin (**2**) bileşiğinden "click" reaksiyonlarının bir çeşidi olan Huisgen 1,3-dipolar Halka Katılması (HDC) reaksiyonu ile 1,2,3-triazol sübstitüe ftalosiyanin türevi (**4**) sentezlenmiştir. Bu reaksiyon "click" reaksiyonlarının en çok bilinen ve uygulanan reaksiyonudur.

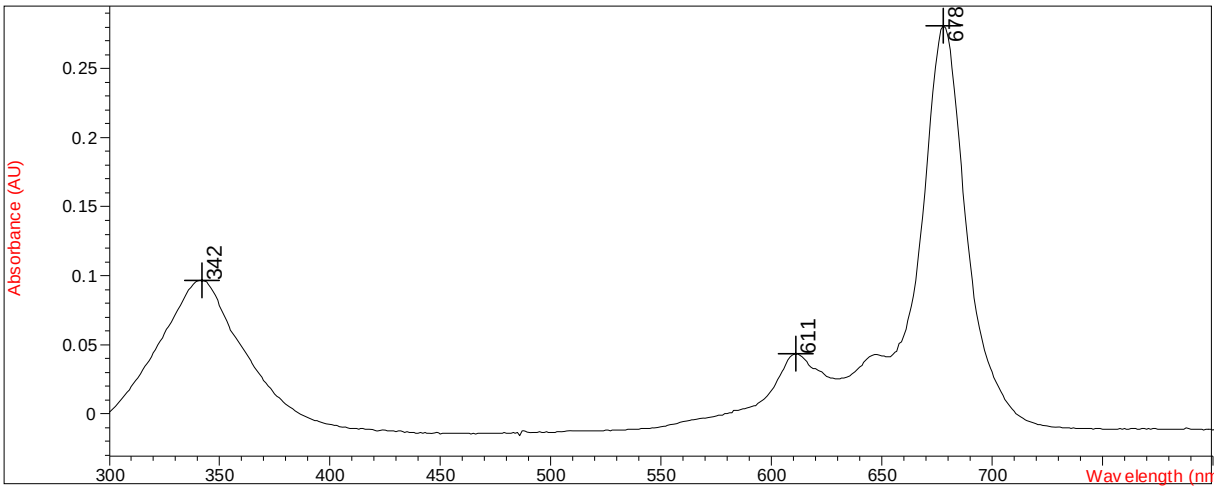
1,2,3-triazol sübstitüe ftalosiyanin türevi (Şekil 5.10), **2** bileşiğinin $CuSO_4.5H_2O$ katalizörlüğünde, THF / $H_2O$ çözücü sistemi içerisinde azidometilfenil sülfid ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. İndirgeyici ajan olarak sodyum askorbat kullanılmış ve reaksiyonu katalizleyen Cu(II) yi Cu(I) e indirgemiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup, 20 saat sonunda çözücü uzaklaştırıldıktan sonra safsızlıklar kromotografik ayırmaya gerek olmaksızın metanolle yıkamak suretiyle giderilmiştir. **4** bileşiği, terminal alkin sübstitüe ftalosiyaninlerden farklı olarak DMF'de de çözünmektedir.



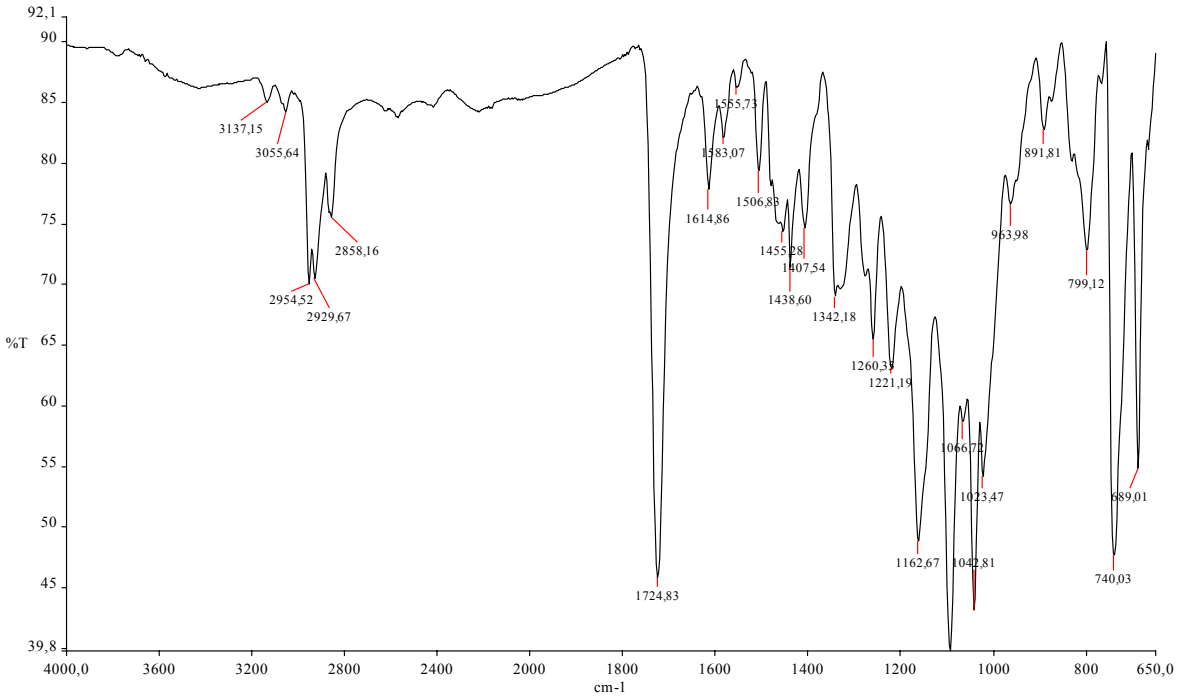

Şekil 5.10 Tetra triazol sübstitüe bakır ftalosiyanin (**4**)

**4** bileşiğinin sentezi sırasında olağan "click" reaksiyonundan farklı olarak reaksiyonu katalizleyen Cu(II) tuzunun aynı zamanda metalsiz ftalosiyanini metallediği de görülmüştür. "Click" koşullarında eş zamanlı olarak makrosiklik halkanın metallenmesi literatüre ilk olarak bu çalışma ile kazandırılmıştır. Bu bileşiğe ait UV-VIS spektrumunda Q bandı 678 nm

de tek bir tane absorpsiyon piki olarak gözlenmiştir (Şekil 5.11). **4** bileşiğine ait FT-IR spektrumunda uç alkin gruplarına ait 3280 ve 2120 $cm^{-1}$ civarında görülen bandların kaybolduğu ve aromatik bölgede triazol ve benzen halkalarından kaynaklanan iki yeni bandın ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 5.12).

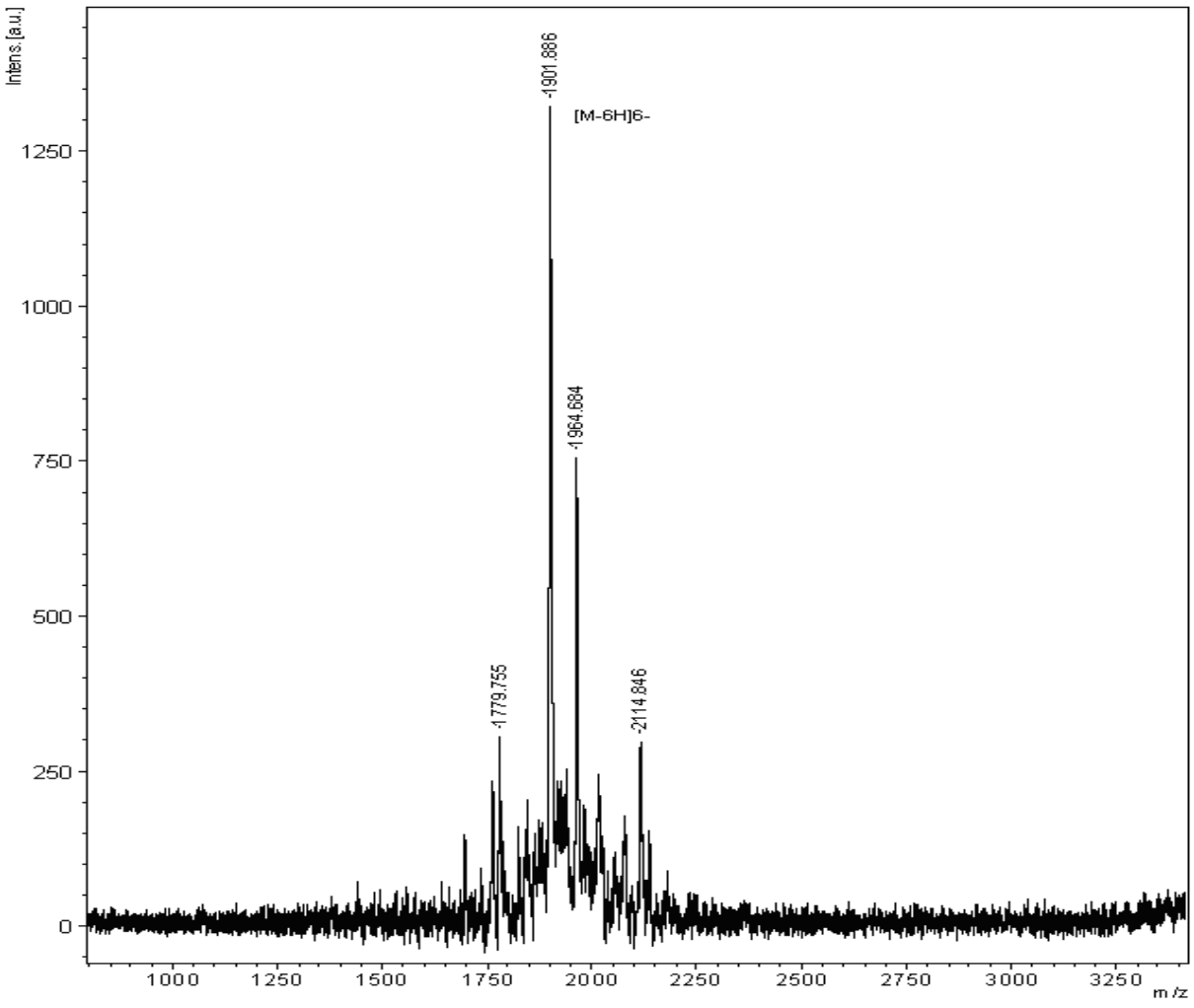



Şekil 5.11 **4** bileşiğine ait UV-VIS spektrumu




Şekil 5.12 **4** bileşiğine ait FT-IR spektrumu

"Click" reaksiyonu sonucu oluşan yeni ftalosiyanin türevine ait kütle spektrumunda 1901 de [M-6H] temel piki görülmektedir (Şekil 5.13).




Şekil 5.13 **4** bileşiğine ait MALDI-TOF MS spektrumu

Sonuç olarak bu çalışmada "Click" Kimyasının ftalosiyaninlere uygulanması ile yeni bir ftalosiyanin türevi sentezlenmiştir. "Click" reaksiyonu koşullarında ftalosiyanin halkasının eş zamanlı olarak metallenmesi bir ilk olarak gösterilmiştir. Ayrıca terminal alkin sübstitüe ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi alkin grupları korunmadan gerçekleştirilmiştir.

## KAYNAKLAR

Ahsen, V., Gürek, A., Musluoğlu, E. ve Bekaroğlu, Ö., (1989), "Novel Phthalocyanines with Aza Crown Ether Moieties", Chem. Ber., 122: 1073-1074.

Ahsen, V., Özdemir, M., Öztürk, Z. Z., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1995), "Synthesis and Electrical-properties of Alkanediyldisulfanyl-bridged Polymeric Phthalocyanines", Journal of Chemical Research-S, 9: 348-349.

Ahsen, V., Yılmazer, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., (1991), "Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of A Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine", Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 2: 401-406.

Ahsen, V., Yılmazer, E., Gürek, A., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1988), "Synthesis and Characterization of Crown-Ether Containing Phthalocyanines with Group-IV-A Elements", Helvetica Chimica Acta, 71: 1616-1621.

Berg, K., Bommer, J. C. ve Moan, J., (1989), "Evaluation of Sulfonated Aluminum Phthalocyanines for Use in Photochemotherapy- A Study on the Relative Efficiencies of Photoinactivation", Photochemistry and Photobiology, 49: 587-594.

Brasseur, N., Ali, H., Wagner, R., Langlois, R., Rousseau, J. ve Van Lier, J. E., (1987), "Biological Activities of Phthalocyanines.5. Photodynamic Theraphy of EMT-6 Mammary-Tumors in mice with Sulfonated Phthalocyanines", Photochemistry and Photobiology, 45: 581-586.

Campidelli vd., (2008), "Facile Decoration of Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes with Phthalocyanines via "Click Chemistry", J. Am. Chem. Soc., 130: 11503–11509.

Christopher, D. H., Xin-Ming, L,. ve Dong, W., (2008), "Click Chemistry, A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences ", Pharmaceutical Research, Vol. 25, No. 10.

Chan, W. S., Svensen, R., Phillips, D. ve Hart, I. R., (1986), "Cell Uptake, Distribution and Response to Alumınum Chloro Sulfonated Phthalocyanine", A Potential Antitumor Photosensitizer, Br. J. Cancer, 53: 255-263.

Chatlani, P. T., Bedwell, J., Macrobert, A. J., Barr, H., Boulos, P. B., Krasner, N., Phillips, D. ve Bown, S. G., (1991), "Comparison of Distribution and Photodynamic Effects of Di-sulfonated and Tetra-sulfonated Aluminum Phthalocyanines in Normal Rat Colon", Photochemistry and Photobiology, 53: 745-751.

Chen, X., Thomes, J., Gangopathyay, P., Norwood, R. A., Peygehambarian ve McGrath, D. V., (2009), "Modification of Symmetrically Substituted Phthalocyanines Using Click Chemistry: Phthalocyanine Nanostructures by Nanoimprint Lithography", J. Am. Chem. Soc., 131: 13840-13843.

De Diesbach, H. ve Von der Weid, E., (1927), "Quelques Sels Complexes des odinitriles avec le cuivre et la pyridine", Helvetica Chimica Acta, 10: 886-888.

Diaz, D. D., Cid, J. J., Vazquez, P. ve Torres, T., (2008), "Strength Enhancement of Nanostructured Organogels through Inclusion of Phthalocyanine-Containing Complementary Organogelator Structures and In Situ Cross-Linking by Click Chemistry", Chem. Eur. J., 14: 9261 – 9273.

Emmelius, M., Pavlowski, G. ve Vollmann, H. W., (1989), "Materials for Optical-Data Storage", Angew. Chem. Int. Ed., 28: 1445-1471.

Erdik, E., (2002), Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro, Ankara.

Ford, W. E., Rodgers, M. A .J., Rihter, B. D. ve Kenney, M. E., (1992), "Synthesis and Photochemical Properties of Aluminum, Gallium, Silikon and Tin Naphthalocyanines", Inorganic Chemistry, 31: 3371.

Guillon, D., Weber, P., Skoulios, A., Piechocki, C. ve Simon, J., (1985), "Columnar Mesophases from Metal and Metal-free Derivatives of Phthalocyanine", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 130: 223-229.

Gürek, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1994), "Oktakis(Alkylthio)-substituted Phthalocyanines and Their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions", Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 9: 1419-1423.

Gürek, A. G., (1996), Tetratiya Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyaninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Hanack, M., Meng, D. Y., Beck, A., Sommerauer, M. ve Subramanian, L. R., (1993), "Separation of Structural Isomers of Tetra-Tert-Butylphthalocyaninatonickel(II) ", Journal of The Chemical Society-Chemical Communications, 1: 58-60.

Hanack, M., Metz, J. ve Pavlowski, G., (1982) "Soluble Trans-Di-1-Alkynyl (TetraAlkylPhthalocyaninato)Metaland Poly-Trans-Ethynyl (TetraAlkylPhthalocyaninato) Metal IVB Derivatives", Chem. Ber., 115: 2836-2853.

Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., (1991), "Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-naphthalocyaninato)iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes", J. Org. Chem., 56: 3501-3509.

H, Ali. ve Van Lier, J. E., (1999), "Metal Complexes as Photo and Radiosensitizers", Chem. Rev., 99: 2379-2450.

Idelson, E. M., (1967) U.S. Pat., No: 4,961,654.

Juricek, M., Kouwer, P. H. J., Rehak, J., Sly, J. ve Rovan, A. E., (2008), "A Novel Modular Approach to Triazole-Functionalized Phthalocyanines Using Click Chemistry", J. Org. Chem., 74: 21-25.

Kitahara, K., Asano, T., Hamano, K., Tokita, S. ve Nishi, H., (1990), "Synthesis of 2,3,11,12,20,21,29,30-Octadodecylthio-2,3-naphthalocyanines", J. Heterocyclic Chem., 27: 2219-2220.

Koshev, E. I., Solev'eva, L. I., Mikhalenko, S. A. ve Luk'yanets, E. A., (1976) "Synthesis of Substituted Ortho Phthalonitriles by Rosenmunde-Brown Reaction", Mendeeleva (Mendeleev Chemistry Journal), 21: 465-466.

Koçak, M., Cihan, A., Okur, A. İ. ve Bekaroğlu, Ö., (1991), "Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Substituted with 4 Tetraaza Macrocycles", Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 8: 577-578.

Koray, A. R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., (1986), "Preparation of A Novel, Soluble Copper Phthalocyanine with Crown-Ether Moieties", Journal of The Chemical Society-Chemical Communications, 12: 932-933.

Linstead, R. P., (1934), "Phthalocyanines, A New Type of Synthetic Colouring Matters", Journal of the American Chemical Society, 1016, Part I.

Leznoff, C. C., ve Lever A. B. P., (1989), Phthalocyanines Properties and Applications Vol 1, VCH, Weinheim.

Leznoff, C. C., ve Hall, T. W., (1982), "The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical

Phthalocyanine on a Polymer Support", Tetrahedron Letters, 23: 3023-3026.

Moser, F. H. ve Thomas, A. L., **(**1983), The Phthalocyanines, Manufacture and Applications Vol II. CRC, Florida.

McKeown, N. B., (1998), Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.

Moses, E. J. ve Moorhouse, A. D., (2007), "The Growing Application of Click Chemistry" , Chem. Soc. Rev., 36: 1249-1262.

Meller, A. ve Ossko, A., (1972), "Triisoindolo[1,2,3-CD-1',2',3'-GH-1",2",3"-KL][2,3A,5,6A,8,9A,9B]-hena-azaboraphenalene", Monatsh. Chem., 103: 150-155.

Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J. ve Weiss, R., (1988), "Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine", Inorganic Chemistry, 27: 1287-1291.

Metz, J., Schneider, O. ve Hanack, M., (1984), "Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato)Iron and (Phthalocyaninato)Cobalt Compounds and their Pyridine Adducts", Inorganic Chemistry, 23: 1065-1071.

Marcuccio, S. M., Svırskaya, P. I., Greenberg, S., Lever, A. B. P., Leznoff, C. C. ve Tomer, K. B., (1985), "Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through 2-Atom and 4-Atom Bridges", Canadian Journal of Chemistry, 63: 3057-3069.

Mikhalenko, S. A., Barkanov, S. V., Lebedev, O. L. ve Luk'yanets E. A., (1971), "Phthalocyanines and Related Compounds. 9. Synthesis and Electron Absorption Spectra of Tetra-4-Tert-Butyl-Phthalocyanines", Zhurnal Obshchei Khimii, 41: 2735.

Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., ve Bekaroğlu, Ö., (1992) "Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent", Chem. Ber., 125: 2337-2339.

Musluoğlu, E., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1991), "Water Soluble Phthalocyanines Containing Aza-Crown Ether Substituents", Chem. Ber., 124: 2531-2536.

Musluoğlu, E. ve Bekaroğlu, Ö., (1994), "Phthalocyanines Substituted with Crown-Ethers Through Sulfanyl Bridges", Journal of Chemical Research-S, 11: 420-421.

Paquette, B., Ali, H., Langlois, R. ve Van Lier, J. E., (1988), "Biological Activities of Phthalocyanines.8. Cellular Distribution in V-79 Chinese-Hamster Cells and Phototoxicity of Selectively Sulfonated Aluminum Phthalocyanines", Photochemistry and Photobiology, 47: 215-220.

Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D. ve Weber, P., (1982), Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104: 5245-5247.

Piechocki, C., Boulou, J. C. ve Simon, J., (1987), "Annelides .22. discotic Mesogens Possessing an Electrical Dipole-moment Perpendicular to the Molecular Plane - synthesis and Mesomorphic Properties", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 149: 115-120.

Philips, D., (1997), In Progress in Reaction Kinetics, 22, 175.

Roze, M. P., Berzin'sh, E. L.ve Neiland, O. Y., (1992), "Synthesis of 3,4-dicyanophenyl malonıc Esters and Their Use in The Production of Soluble Phthalocyanınes", Riga Tec. Uni., Vol. 28, 4: 827-830.

Sirlin, C., Bosio, L. ve Simon, J., (1987), "Spinal Columnar Liquid-crystals–Polymeric Octasubstituted Mu-oxo-(phthalocyaninato)tin(IV)", Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 5: 379-380.

Singer, C. R. J., Linch, D. C., Bown, S. G., Huehns, E. R. ve Goldstone, A. H., (1988), "Differential Phthalocyanine Photosensitization of Acute Myeloblastic-Leukemia Progenitor Cells-A Potential Purging Technique for Autologous Bone-Marrow", Br. J. Heamatology, 68: 417-422.

Sharpless, K. B., Finn, G .M. ve Kolb, C. H., (2001), "Click Chemistry: Diverse Chemical Function From a Few Good Reactions", Angew. Chem. Int. Ed., 40: 2004-2021.

Şener, M. K., (2005), Hacimli Esterik Substitüentler İçeren Ftalosiyaninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

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

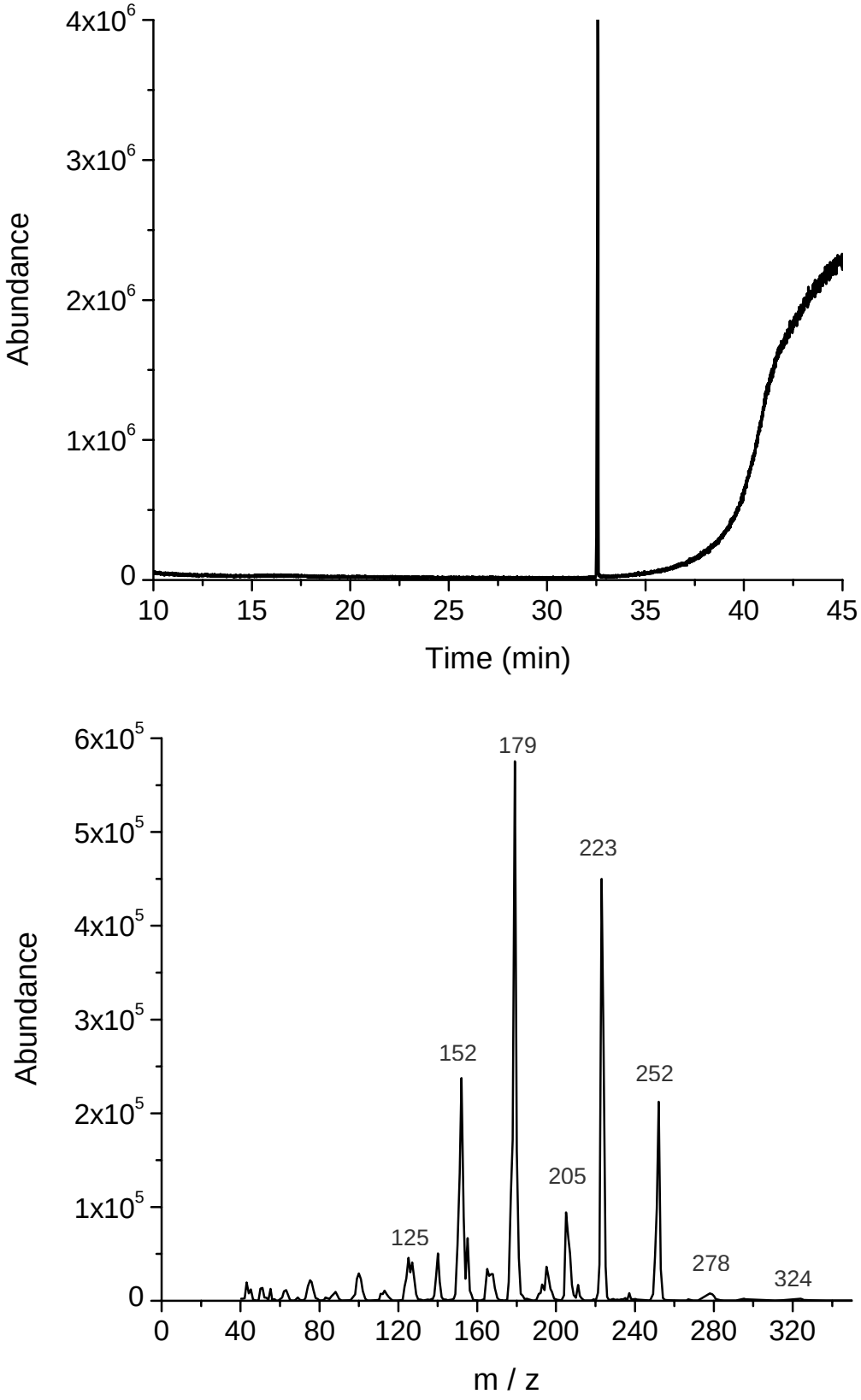
Vacus, J., (1994), "Synthese et Etude de Phthalocyanines Luminescentes Pour Le Marquage Biologique", These de Doctorat de L'universite Pierre et Marie Curie, Paris.

Yoshiyama, H., Shibata, N., Sato, T., Nakamura, S. ve Toru, T., (2009), "Synthesis of Triflouroethoxy-coated binuclear phthalocyanines with click spacers and investigation of their clamshell behaviour", Org. Biomol. Chem., 7: 2265–2269.

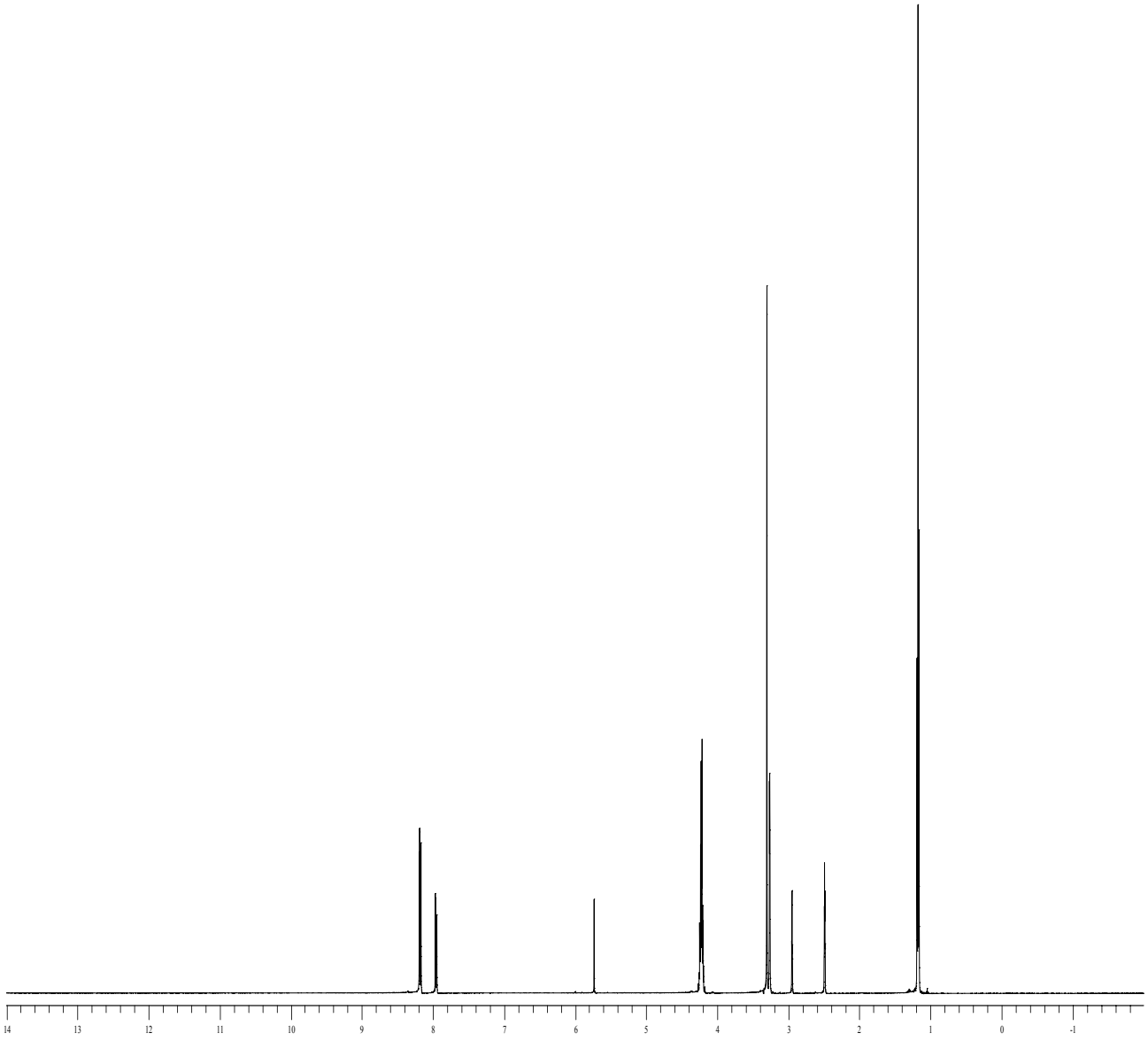
Yoshiyama, H., Shibata, N., Sato, T., Nakamura, S. ve Toru, T., (2009), "Synthesis of covalently linked binuclear clamshell phthalocyanine by double-click reaction", Org. Biomol. Chem. 6: 4498-4501.

Zhou, Z, Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. ve Bekaroğlu, Ö., (1996), " Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, Appl. ", Organomet. Chem., 10: 557-577.

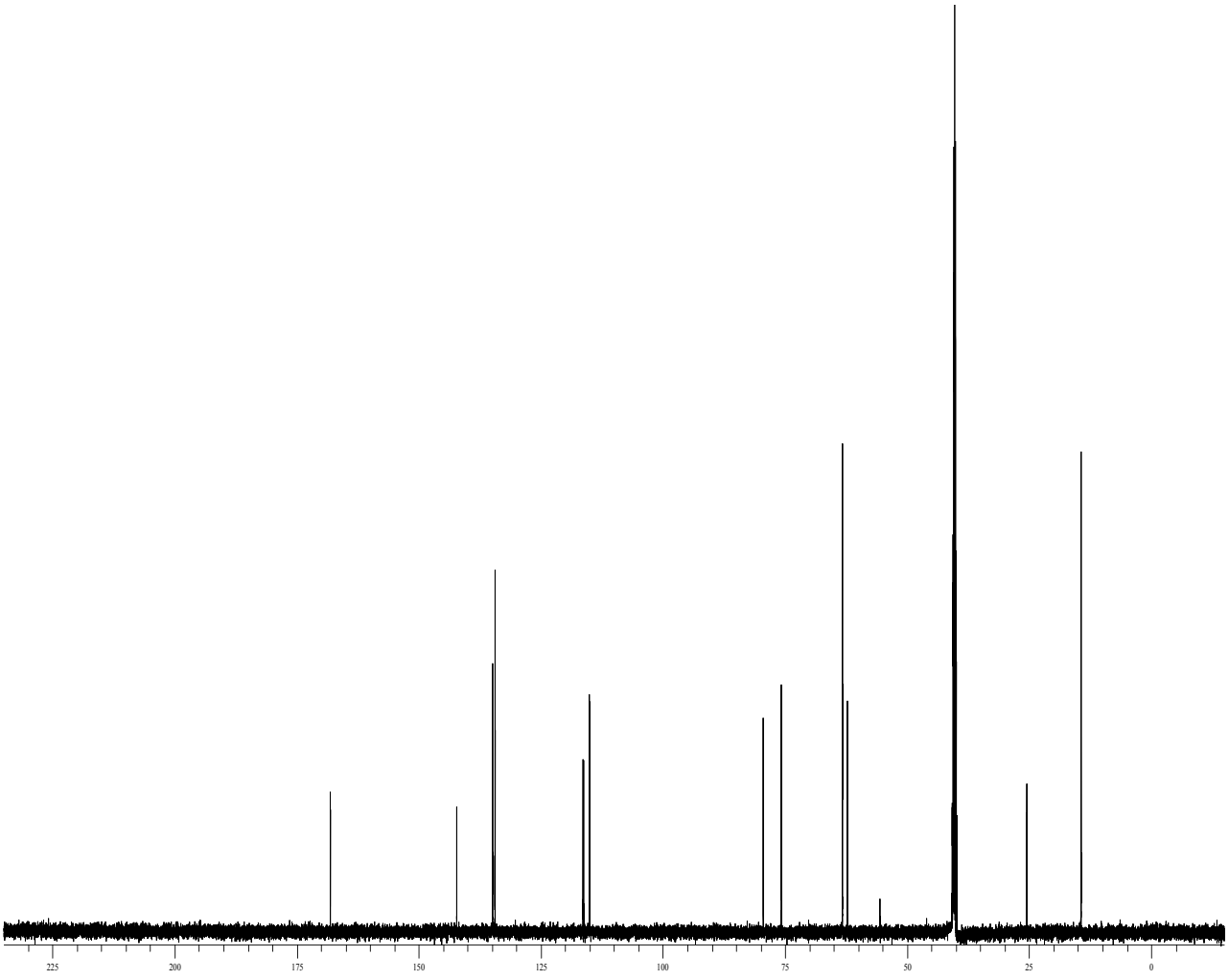
**EKLER**




Ek 1. **1b** bileşiğine ait GC-MS spektrumu




Ek 2. **1b** bileşiğine ait $^{1}$H-NMR spektrumu




Ek 3. **1b** bileşiğine ait $^{13}$C-NMR spektrumu

Polyhedron 28 (2009) 3419–3424

Contents lists available at ScienceDirect

Polyhedron

journal homepage: www.elsevier.com/locate/poly

# Derivatization and in situ metallation of phthalocyanines using click chemistry

Yusuf Yılmaz, M. Kasım Şener *, İbrahim Erden, Ulvi Avcıata

*Department of Chemistry, Yıldız Technical University, 34210, Davutpaşa, Istanbul, Turkey*

ARTICLE INFO

*Article history:*
Received 21 May 2009
Accepted 10 July 2009
Available online 24 July 2009

*Keywords:*
Click chemistry
Phthalocyanine
Supramolecular association
Metallation

ABSTRACT

Dialkyl (3,4-dicyanophenyl)propargylmalonates were prepared by the reaction of propargyl bromide and the potassium salt of dialkyl-3,4-dicyanophenylmalonates. A cyclotetramerization reaction was achieved in pentanol in the presence of DBU without protective/deprotective chemistry, affording the peripherally tetrasubstituted alkynyl phthalocyanines. Subsequently, in situ metallation and 'clicking' were employed for the first time as an efficient and quantitative route to tetratriazole-functionalized phthalocyanines.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Phthalocyanines (Pc) and their metal complexes (MPc) have attracted considerable interest and have been found to be highly promising candidates for a variety of uses, such as liquid crystals [1], gas sensors [2], catalysts [3,4], photosensitizers [5] and dye-sensitized solar cells [6,7]. Tailoring of the properties of these compounds either by addition of various groups on the periphery or by insertion of different metal ions gives rise to outstanding architectural flexibility. Ester functionalities have often been added on the periphery of phthalocyanines to improve their solubility in a number of solvents and to obtain phthalocyanines containing carboxylic acid moieties [8–15]. We reported on the synthesis and spectroscopic studies of MPc's substituted with tricarbethoxyethyl and dicarboxyethyl groups designed to control intermolecular dimerization of the MPc's in solution [16]. The introduction of a fluorescent group together with ester moieties on the phthalocyanine core has been also accomplished [17,18]. On the other hand, alkynyl-substituted phthalocyanines have been found to be particularly interesting in that each alkynyl group causes a red shift of 4–6 nm in the Q band region of the spectrum, and can hence be applied in "fine tuning" a Pcs absorption spectrum. Alkynyl phthalocyanines are also convenient starting materials for the preparation of Pc-based dyads and triads [19–21].

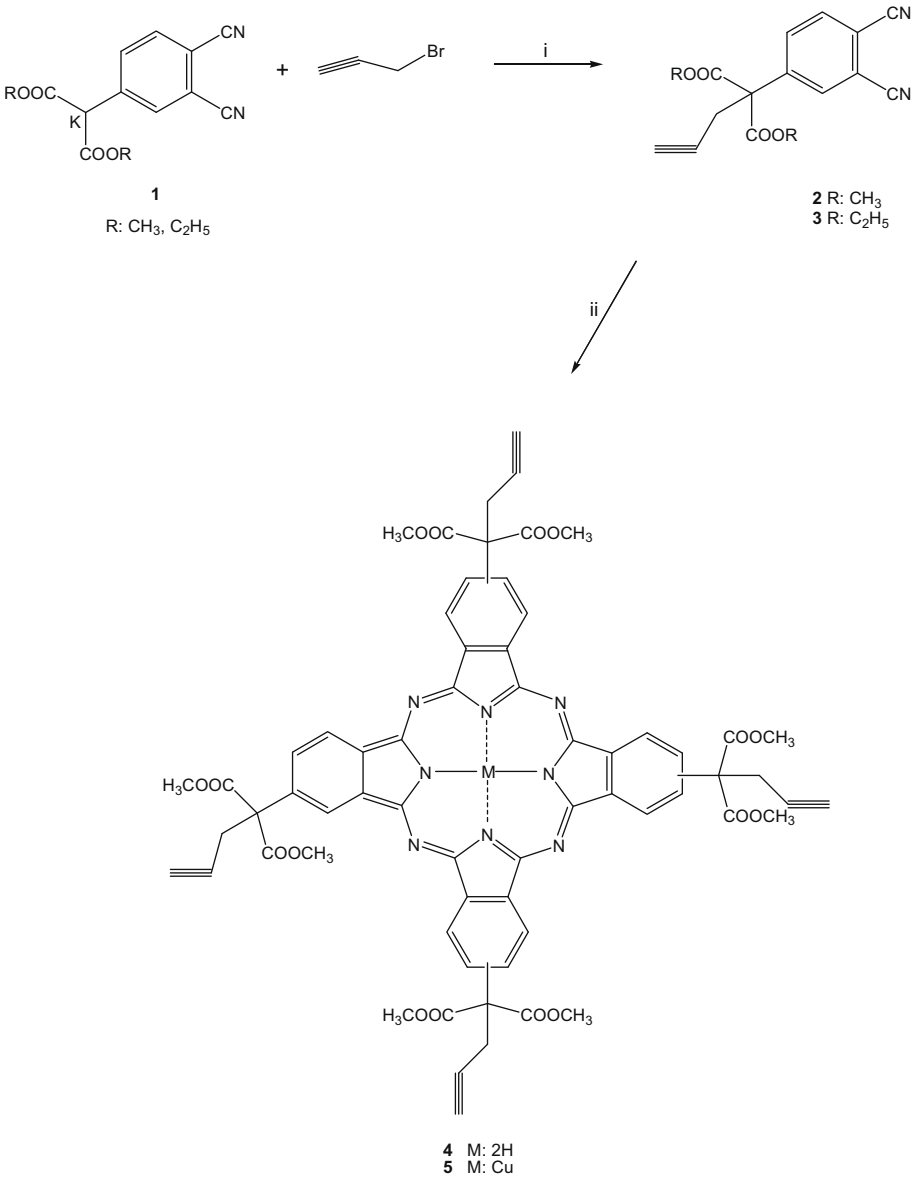
Recently, 1,3-dipolar cycloadditions, from the reactions between azides and alkynes known as "click reactions", have been recognized as a useful synthetic methodology due to their being fast, quantitative, reproducible, resistant to side reactions and highly tolerant to reaction conditions. The $Cu^{I}$-catalyzed click reaction has been utilized for the functionalization and preparation of novel materials, such as macromonomers [22], dendrimers [23], bioconjugates [24] and shell cross-linked nanoparticles [25], among many others. Although numerous applications of click chemistry for the preparation of novel macromolecules have been frequently reported, only four examples are available for phthalocyanine derivatives [26–29]. In the present work, novel phthalocyanine derivatives carrying a terminal alkyne unit on each benzo group together with ester functionalities have been synthesized for the first time without protective/deprotective chemistry. Derivatization and in situ metallation of the alkynyl-substituted free-base Pcs has been also accomplished using click chemistry. To the best of our knowledge, this in situ metallation of a metal-free macrocycle under the click reaction conditions is the first example in the literature.

## 2. Experimental

IR spectra were recorded on a Perkin–Elmer Spectrum One FT-IR (ATR sampling accessory) spectrophotometer, and electronic spectra on a Unicam UV2 UV–Vis spectrophotometer. Elemental analyses were performed on a Thermo Flash EA 1112. $^{1}H$ NMR and $^{13}C$ NMR spectra were recorded on a Varian Unity Inova 500 MHz spectrometer using TMS as an internal reference. Mass spectra were measured on a Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS and VG Zabspec GC–MS. Melting points were determined on an Electrothermal Gallenkamp apparatus. All reagents and solvents were of reagent grade quality and were obtained from commercial suppliers. The homogeneity of the products was tested in each step by TLC ($SiO_2$). Dialkyl-3,4-dicyanophenylmalonates and their potassium salts were synthesized according to the published procedure [30]. Dimethyl-3,4-(dicyanophenyl)propargylmalonate (**2**)

* Corresponding author. Tel.: +90 212 383 41 76; fax: +90 212 383 41 34.
*E-mail address:* mkasimsener@gmail.com (M. K. Şener).

0277-5387/$ - see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.poly.2009.07.033




**Scheme 1.** Reagents and conditions: (i) acetone/acetonitrile, reflux; (ii) *n*-pentanol, DBU, reflux, $CuCl_2$ for **5**.

was also synthesized according to the literature procedure, with some minor modifications [31].

### 2.1. General procedures for the preparation of dialkyl (3,4-dicyanophenyl)propargylmalonates (**2**, **3**)

To the potassium salt of dialkyl-3,4-dicyanophenylmalonate (3.0 mmol, 0.9 g dimethyl-3,4-dicyanophenylmalonate, 0.97 g diethyl-3,4-dicyanophenylmalonate) in 2:1 acetone/acetonitrile (150 mL) was added propargyl bromide (3.6 mmol, 80% in toluene, 0.54 g). The mixture was boiled for 20 h under Ar and then filtered. The solvent was evaporated under reduced pressure to give an oily residue, which was washed with water until the product was free of KBr and finally crystallized from dichloromethane. These compounds were soluble in acetone, chloroform and THF. **2**. Yield: 0.75 g, 84%. Mp: 90–91 °C. FT-IR $\nu$ ($cm^{-1}$): 3288 (H–C≡C–), 3103–3049 (CH, aromatic), 2957 (CH, aliphatic), 2237 (C≡N), 1753, 1731 (C=O). **3**. Yield: 0.79 g, 81%. Mp: 47 °C. FT-IR $\nu$ ($cm^{-1}$): 3278 (H–C≡C–), 3085 (CH, aromatic), 2979–2940 (CH, aliphatic), 2241 (C≡N), 1753, 1724 (C=O); $^1$H NMR (DMSO-$d_6$) $\delta$: 8.19–8.16 (aromatic H), 7.96–7.94 (aromatic H), 4.25–4.19 ($OCH_2$), 3.26 ($CH_2$), 2.95–2.94 (H–C≡), 1.19–1.16 ($CH_3$); $^{13}$C NMR ($CDCl_3$) $\delta$: 168.1, 142.2, 134.8, 134.4, 134.3, 116.3, 116.2, 115.1, 114.9, 79.4, 75.7, 63.2, 62.2, 25.5, 14.3; GC–MS *m/z*: 324 $[M]^+$, 252 $[M-COOC_2H_5]^+$, 223 $[M-(C_2H_5+COOC_2H_5)]^+$, 205 $[M-(OC_2H_5+COOC_2H_5)]^+$, 179 $[M-2(COOC_2H_5)]^+$, 152 $[M-(2(COOC_2H_5)+HCN)]^+$, 125 $[M-(2(COOC_2H_5)+2(HCN))]^+$.

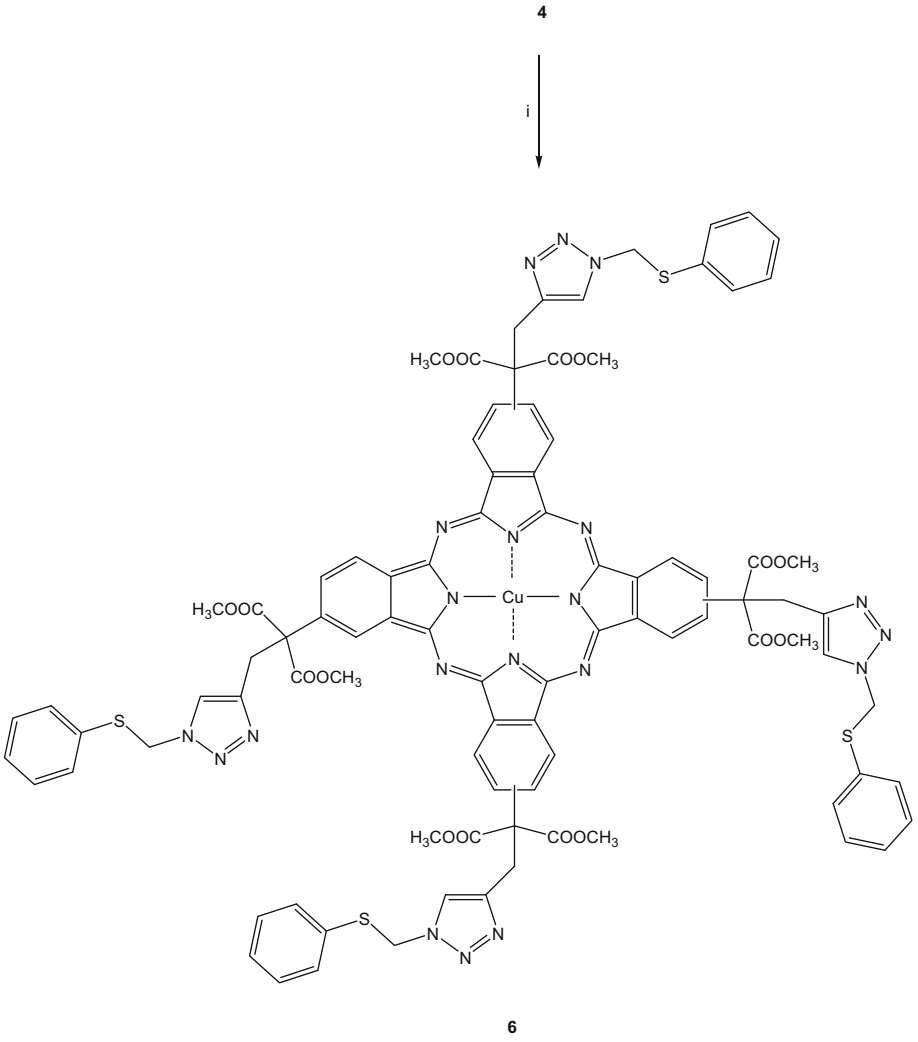
### 2.2. 2,9,17,23-(1,1-(Dimethoxycarbonyl)-2-(ethynyl)ethyl)phthalocyanine (**4**)

A mixture of dinitrile **2** (0.1 g, 0.33 mmol) and a catalytic amount of DBU in *n*-pentanol (1 mL) was heated at 140 °C with stirring for 20 h. After evaporation of the solvent, the residue was purified by column chromatography ($SiO_2$, chloroform/methanol 100:1). Yield: 0.075 g, 20%. FT-IR $\nu$ ($cm^{-1}$): 3311 (N–H), 3291 (H–C≡C–), 2956–2856 (CH, aliphatic), 2114 (–C≡C–), 1726 (C=O); UV–Vis $\lambda_{max}$ (nm) in chloroform: 698, 661, 342; MALDI-TOF MS (2,5-dihydroxybenzoic acid or sinapic acid) *m/z*: 1179.6

$[M-6H]^{6-}$, 2358 $2 \times [M-6H]^{6-}$. *Anal.* Calc. for $C_{64}H_{50}N_8O_{16}$: C, 64.75; H, 4.25; N, 9.44. Found: C, 64.63; H, 4.22; N, 9.41%.

### 2.3. 2,9,17,23-(1,1-(Dimethoxycarbonyl)-2-(ethynyl)ethyl)phthalocyaninatocopper (**5**)

A mixture of dinitrile **2** (0.1 g, 0.33 mmol), $CuCl_2$ (0.011 g, 0.08 mmol) and a catalytic amount of DBU in *n*-pentanol (1 mL) was heated at 140 °C with stirring for 20 h. The reaction mixture was cooled to room temperature. The precipitate was filtered off and washed with methanol. After extraction of the crude product with chloroform, the purification was carried out by column chromatography on silica gel using chloroform/methanol (100:1) as the eluent to afford **5** as a blue solid. Yield: 0.010 g, 10%. FT-IR $\nu$ ($cm^{-1}$): 3285 (H–C≡C–), 2955–2854 (CH, aliphatic), 2121 (–C≡C–), 1726 (C=O); UV–Vis $\lambda_{max}$ (nm) in chloroform: 677,




**Scheme 2.** Reagents and conditions: (i) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, NaAsc., THF/$H_2O$, rt.

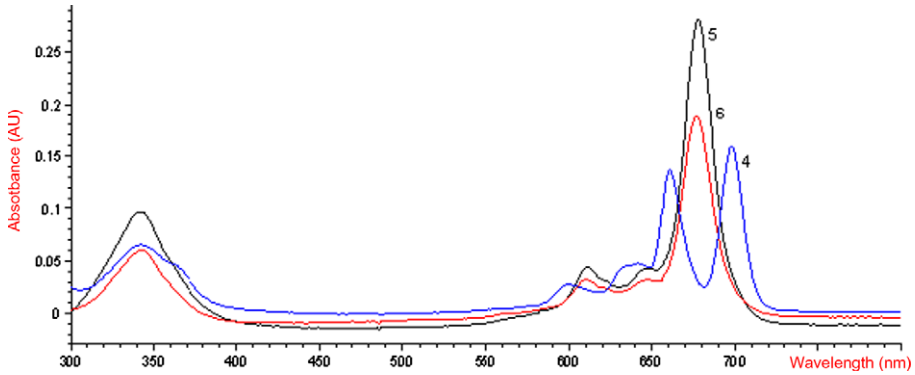



**Fig. 1.** UV–Vis spectra of **4** (blue line), **5** (black line) and **6** (red line) in chloroform. Concentration: $\sim 10^{-6}$ mol $l^{-1}$. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

342. *Anal.* Calc. for $C_{64}H_{48}N_8O_{16}Cu$: C, 61.56; H, 3.87; N, 8.97. Found: C, 61.62; H, 3.85; N, 8.93%.

### 2.4. Preparation of **6** using click chemistry

A mixture of **4** (0.025 g, 0.015 mmol), azidomethyl phenyl sulfide (0.0084 mL, 0.06 mmol), $CuSO_4.5H_2O$ (0.015 g, 0.06 mmol) and sodium ascorbate (0.012 g, 0.06 mmol) were dissolved in 4 mL of THF/$H_2O$ (1:1). The mixture was stirred at room temperature for 24 h under Ar. The solvent was removed under reduced pressure, and the residue was taken up in dichloromethane, washed with water and dried over $Na_2SO_4$. After the filtration and evaporation of the solvent, the product was washed with methanol to remove unreacted azidomethyl phenyl sulfide. Yield: 0.022 g, 51%. FT-IR $\nu$ ($cm^{-1}$): 3137–3055 (CH, aromatic), 2954–2858 (CH, aliphatic), 1724 (C=O); UV–Vis $\lambda_{max}$ (nm) in chloroform: 678, 342; MALDI-TOF MS (2,5-dihydroxybenzoic acid) *m/z*: 1901.8 $[M-6H]^{6-}$. *Anal.* Calc. for $C_{92}H_{76}N_{20}O_{16}S_4Cu$: C, 57.87; H, 4.01; N, 14.67. Found: C, 57.93; H, 3.99; N, 14.68%.

## 3. Results and discussion

The novel phthalocyanines bearing a terminal alkyne moiety were prepared in two steps. First the dialkyl (3,4-dicyano-

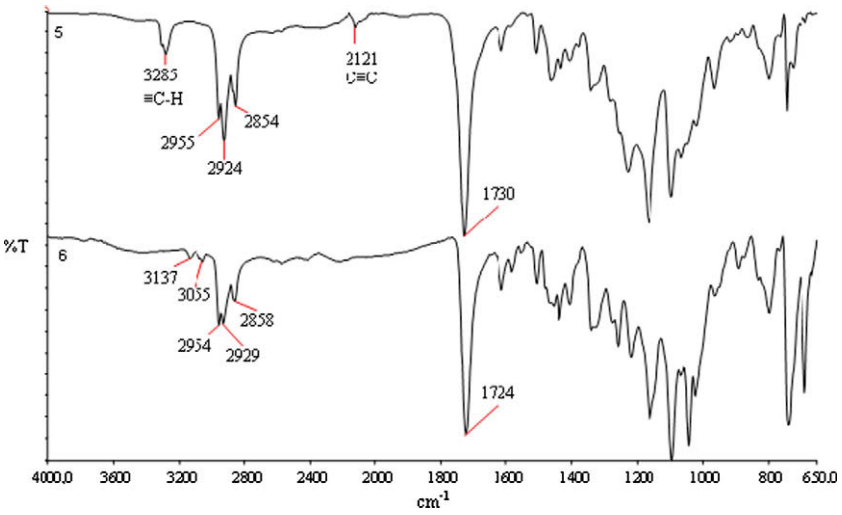



**Fig. 2.** FT-IR spectra of **5** and **6**.

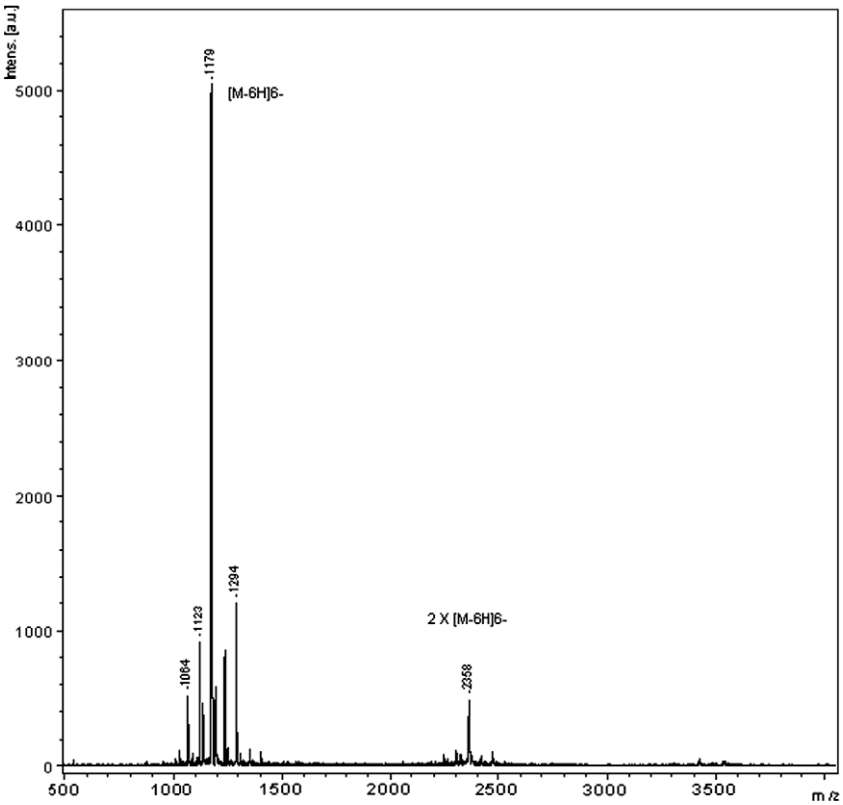



**Fig. 3.** MALDI-TOF MS spectrum of **4**.

phenyl)propargylmalonates **2**, **3** were synthesized by coupling the potassium salts of dialkyl-3,4-dicyanophenylmalonates **1** with propargyl bromide in acetone/acetonitrile (2:1) at reflux temperature. Then, phthalocyanines **4** and **5** were prepared by the standard method of cyclotetramerization of dialkyl (3,4-dicyanophenyl) propargylmalonates in the presence of DBU in pentanol for 20 h; anhydrous $CuCl_2$ was added when a copper phthalocyanine was desired (Scheme 1). Some difficulties were encountered in trying to obtain copper phthalocyanine (**5**). When the cyclotetramerization reaction was carried out in the presence of anhydrous $CuCl_2$, insoluble polymeric species were obtained with the metallophthalocyanine. The desired product **5** was separated from insoluble polymeric material by extraction with chloroform. The products **4** and **5** were purified by column chromatography using silica gel as the stationary phase and chloroform–methanol (100:1) mixtures as the eluent. The 1,3-dipolar cycloaddition of compound **4** with azidomethyl phenyl sulfide was carried out in THF/$H_2O$ at room temperature using $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ as a catalyst and sodium ascorbate as the reducing agent (Scheme 2). Under these reaction conditions, metallation of **4** was also observed (Fig. 1). As a natural consequence of the single substituent on each benzo group, the phthalocyanines (**4**–**6**) are all a mixture of constitutional isomers. Attempts were made to separate each of them by HPLC, but the isomers did not separate [18]. The blue products are easily soluble in a number of solvents, such as chloroform, dichloromethane, THF, acetone, $CCl_4$. In addition, 1,2,3-triazole-substituted phthalocyanine (**6**) is soluble in DMF as a different solvent.

The structures of the novel compounds were confirmed by elemental analysis together with FT-IR, $^1$H NMR, $^{13}$C NMR, UV–Vis and MS spectroscopic techniques. In the FT-IR spectra of the alkynyl-substituted phthalocyanines, the click functionality propargyl group was evidenced by characteristic bands of H–C≡C– and –C≡C– appearing at 3285 $cm^{-1}$ and 2121 $cm^{-1}$, respectively. After the click reaction, the characteristic bands of the propargyl group disappeared completely and also the aromatic CH stretchings from the triazole and benzene rings appeared at 3137 and 3055 $cm^{-1}$, respectively (Fig. 2). The MALDI-TOF MS spectrum of the free-base Pc is especially interesting. The MALDI-TOF mass spectrometry (MS) experiment showed a main peak at *m/z* 1179 which was attributed $[M-6H]^{6-}$. This experiment also showed a peak at *m/z* 2358 which was due to supramolecular association of two molecules of the metal-free phthalocyanine **4** (Fig. 3). In the MALDI-TOF MS spectrum, we observed the $[M-6H]^{6-}$ peak at *m/z* 1901.8 for **6** (Fig. 4). In the $^1$H NMR spectrum of compound **4**, as a consequence of the presence of four constitutional isomers and supramolecular association, the signals are broad and uninformative. Nevertheless, the integration values of the various assignable signals are consistent with the expected values. The paramagnetic nature of copper(II) phthalocyanines (**5** and **6**) precluded NMR measurements on these compounds [32].

The phthalocyanines display typical electronic spectra with two strong absorption regions, one of them in the UV region at about 300–350 nm (B band) and the other one in the visible region at 600–700 nm (Q band). All the metallophthalocyanines (**4**–**6**) exhi-

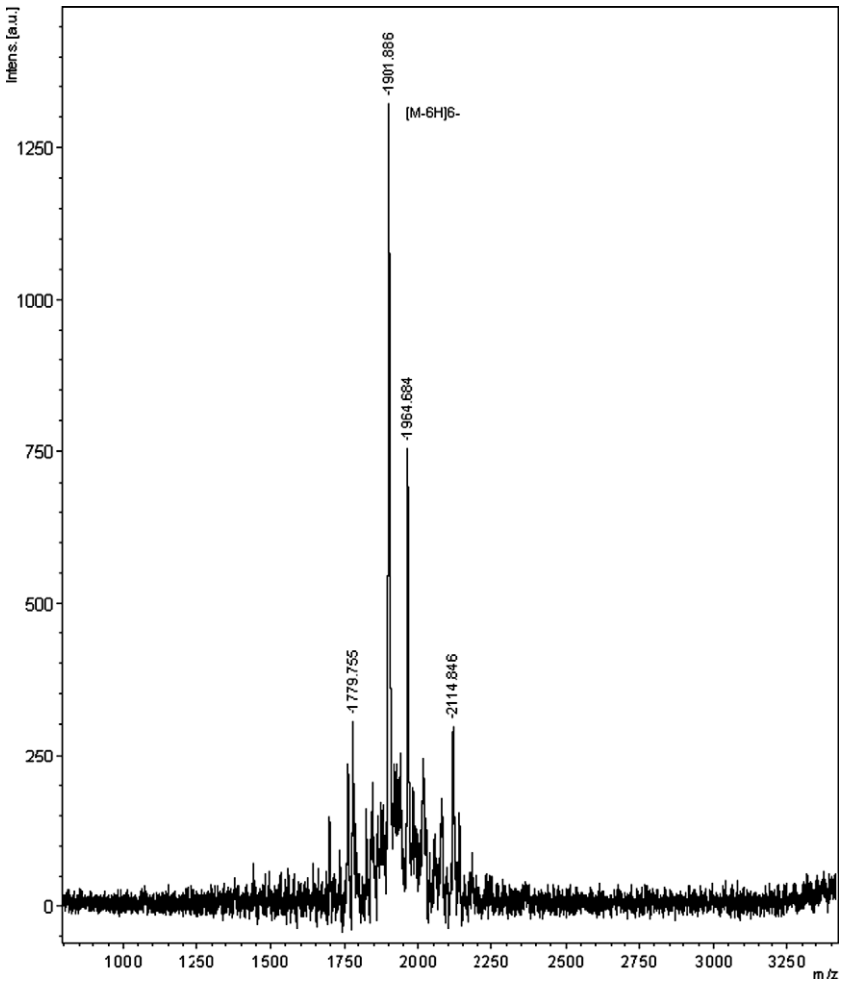



**Fig. 4.** MALDI-TOF MS spectrum of **6**.

bit intense Q bands around 675–680 nm with a relatively sharp absorption peak and almost no shoulder on the higher energy side, which would correspond to aggregated species [16]. The spectrum of compound **4**, is somewhat different from those of **5** and **6**, with a split Q band (661 and 698 nm) indicating lower symmetry ($D_{2h}$) of the metal-free derivative (Fig. 1).

In summary, we have synthesized alkynyl-substituted phthalocyanines without protective/deprotective chemistry. In addition, we have applied click chemistry to the synthesis of soluble tetratriazole-functionalized phthalocyanines. Further studies on the click reaction of **4** with functional azides are currently in progress.

## Acknowledgement

This work was supported by the Research Fund of the Yıldız Technical University.

## References

[1] A.G. Gürek, T. Basova, D. Luneau, C. Lebrun, E. Kol'tsov, A.K. Hassan, V. Ahsen, Inorg. Chem. 45 (2006) 1667.
[2] R. Zhou, F. Josse, W. Göpel, Z.Z. Öztürk, Ö. Bekaroğlu, Appl. Organomet. Chem. 10 (1996) 557.
[3] A. Koca, M.K. Şener, M.B. Koçak, A. Gül, Int. J. Hydrogen Energy 31 (2006) 2211.
[4] V.B. Sharma, S.L. Jain, B. Sain, Tetrahedron Lett. 44 (2003) 383.
[5] E.A. Lukyanets, J. Porphyr. Phthalocyan. 3 (1999) 424.
[6] P.Y. Reddy, L. Giribabu, C. Lyness, H.J. Snaith, C. Vijaykumar, M. Chandrasekharam, J.-H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, Angew. Chem., Int. Ed. 46 (2007) 373.
[7] L. Giribabu, C.V. Kumar, V.G. Reddy, P.Y. Reddy, C.S. Rao, S.-R. Jang, J.-H. Yum, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 (2007) 1611.
[8] U. Drechsler, M. Pfaff, M. Hanack, Eur. J. Org. Chem. 12 (1999) 3441.
[9] W. Liu, T.J. Jensen, F.R. Fronczek, R.P. Hammer, K.M. Smith, M.G.H. Vicente, J. Med. Chem. 48 (2005) 1033.
[10] C. Choi, P. Tsang, J. Huang, E.Y.M. Chan, W. Ko, W. Fong, D.K.P. Ng, Chem. Commun. 19 (2004) 2236.
[11] H.A. Dinçer, A. Gül, M.B. Koçak, J. Porphyr. Phthalocyan. 8 (2004) 1204.
[12] V.T. Verdree, S. Pakhomov, G. Su, M.W. Allen, A.C. Countryman, R.P. Hammer, S.A. Sopper, J. Fluoresc. 17 (2007) 547.
[13] B. Tylleman, R. Gomez-Aspe, G. Gbabode, Y.H. Geerts, S. Sergeyev, Tetrahedron 64 (2008) 4155.
[14] M.-R. Ke, J.-D. Huang, S.-M. Weng, J. Photochem. Photobiol. A 201 (2009) 23.
[15] S. Sergeyev, O. Debever, E. Pouzet, Y.H. Geerts, J. Mater. Chem. 17 (2007) 3002.
[16] M.K. Şener, A. Gül, M.B. Koçak, J. Porphyr. Phthalocyan. 7 (2003) 617.
[17] M.K. Şener, A. Koca, A. Gül, M.B. Koçak, Polyhedron 26 (2007) 1070.
[18] M.K. Şener, A. Gül, M.B. Koçak, Transition Met. Chem. 33 (2008) 867.
[19] A. Gonzalez-Cabello, P. Vazquez, T. Torres, J. Organomet. Chem. 637–639 (2001) 751.
[20] C.C. Leznoff, B. Suchozak, Can. J. Chem. 79 (2001) 878.
[21] E.M. Garcia-Frutos, S.M. O'Flaherty, E.M. Maya, G. De la Torre, W. Blau, P. Vazquez, T. Torres, J. Mater. Chem. 13 (2003) 749.
[22] A.P. Vogt, B.S. Sumerlin, Macromolecules 39 (2006) 5286.
[23] C. Ornelas, J. Ruiz Aranzaes, E. Cloutet, S. Alves, D. Astruc, Angew. Chem., Int. Ed. 46 (2007) 872.
[24] J.-F. Lutz, H.G. Boerner, Prog. Polym. Sci. 33 (2008) 1.
[25] M.J. Joralemon, R.K. O'Reilly, C.J. Hawker, K.L. Wooley, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 16892.
[26] M. Juricek, P.H.J. Kouwer, J. Rehak, J. Sly, A.E. Rowan, J. Org. Chem. 74 (2009) 21.
[27] D.D. Diaz, J.J. Cid, P. Vazquez, T. Torres, Chem. Eur. J. 14 (2008) 9261.
[28] S. Campidelli, B. Ballesteros, A. Filoramo, D Diaz-Diaz, G. De la Torre, T. Torres, G.M.A. Rahman, C. Ehli, D. Kiessling, F. Werner, V. Sgobba, D.M. Guldi, C. Cioffi, M. Prato, J.-P. Bourgoin, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 11503.
[29] H. Yoshiyama, N. Shibata, T. Sato, S. Nakamura, T. Toru, Org. Biomol. Chem. 6 (2008) 4498.
[30] M.P. Roze, E. Berzins, O. Neilands, Zh. Org. Khim. 28 (1992) 827.
[31] S.B. Kahl, J. Li, Inorg. Chem. 35 (1996) 3878.
[32] E. Hamuryudan, Z.A. Bayır, Ö. Bekaroğlu, Dyes and Pigments 43 (1999) 77.

## ÖZGEÇMİŞ

| | | |
|---|---|---|
| Doğum tarihi | 03.10.1984 | |
| Doğum yeri | Reşadiye/Tokat | |
| Lise | 2000-2004 | Tokat Atatürk (YDA) Lisesi |
| Lisans | 2004-2008 | Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü |
| Yüksek Lisans | 2008- | Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı |