



Ftalosiyenin esaslı boyarmaddelerin kimyasal yapıları ve fonksiyonel tekstillerin üretilmesinde kullanımı

Chemical structures of phthalocyanine based dyestuffs and their usage in production of functional textiles

Pınar SARAL ÖZDEMİR^{1*}, Arif Taner ÖZGÜNEY²

¹Tekstil, Giyim, Ayakkabı ve Deri Bölümü, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Rize, Türkiye.
pinar.saral@erdogan.edu.tr

²Tekstil Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye.
arif.taner.ozguney@ege.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 03.02.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 01.06.2016
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2016.77200
Derleme Makalesi/Review Article

Öz

Ftalosiyenler keskin mavi-yeşil renkli, oldukça sağlam, iki boyutlu 18 π -elektron konjuge sistemine sahip aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Makrohalka yapının merkezi koordinasyon boşluğuna periodik tablonun birçok elementinin; aromatik yapının periferel ve non-periferel konumlarına ise çeşitli fonksiyonel sübstitüentlerin bağlanmasıyla ftalosiyenlere katalitik, elektrokromik, elektriksel iletkenlik, fotovoltajik, fotoiletkenlik, ışık absorpsiyonu, foto uyarıcı gibi çeşitli özellikler kazandırmak mümkündür. Geleneksel bakır ftalosiyenin pigmenti dışında farklı ftalosiyenin türevlerinin de tekstil materyallerinin renklendirilmesinde kullanılmasıyla; farklı fonksiyonel özellikli (güç tutuşur, antibakteriyel...vs) teknik tekstillerin elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu sebeple bu araştırmada ftalosiyenler hakkında genel bilgi verilip, tekstil materyallerinin renklendirilmesi ve antibakteriyel özellik kazandırılması üzerine yapılmış bazı çalışmalar anlatılmıştır.

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin, Tekstil, Pigment, Boya

Abstract

Phthalocyanines are intensely blue-green-coloured, quite stable aromatic macrocyclic compounds having a two-dimensional 18- π electron conjugated system. Phthalocyanines are acquired various properties such as catalytic, electrochromic, electrical conductivity, photovoltaic, photo-conductivity, photo-absorption, photosensitizer by bonding most elements of the periodic table to central coordination cavity of macrocyclic structure and by linking various functional substituents to peripheral or non-peripheral position of aromatic structure. It is thought that technical textiles having different functional properties, e.g.; antibacterial, fire retardant, can be obtained by also using various phthalocyanine derivatives except traditional copper phthalocyanine pigment in colouration of textile materials. For this reason, in this research general knowledge about phthalocyanines were given then some studies about their usage in textile material colouration and being achieved antibacterial properties were told.

Keywords: Phthalocyanine, Textile, Pigment, Dye

1 Giriş

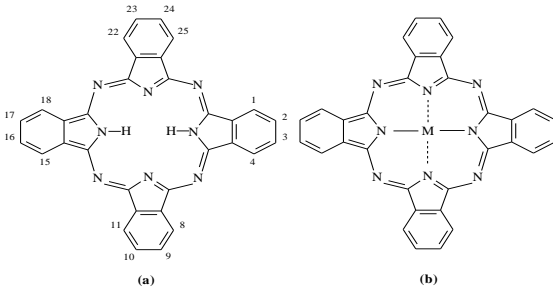
Teknik tekstiller performansları ve fonksiyonel özellikleri için tercih edilmekte ve her geçen gün artan ürün çeşitliliği ile günlük yaşamımızda daha fazla yer almaktadırlar. Günümüzde kullanıcılarına örtünme, süsleme ve kendini ifade etmenin yanında; başta sağlık, güvenlik ve enformasyon alanlarında olmak üzere, başka hizmetler de sunabilen çok fonksiyonlu akıllı tekstil ürünlerinin üretimi sınırlı olarak yapılmaktadır.

Bu çalışmada; ftalosiyenin bileşiklerinin kimyasal yapısı, sentez yöntemleri ve farklı endüstri dallarında birçok kullanım alanı sağlayan üstün özellikleri hakkında genel bilgi verilmiştir. Bu üstün özelliklerin, çeşitli fonksiyonel özelliklere sahip teknik tekstillerin üretiminde kullanılabileceği anlatılmaya çalışılmıştır. Bu fikri desteklemek için; tekstil materyallerinin renklendirilmesinde kullanılan bazı farklı ftalosiyenin yapıları ve özellikleri hakkında detaylı bilgi verilerek, bu konuda son yıllarda yapılmış bazı çalışmalara yer verilmiştir: Klasik sübstitüentsiz bakır ftalosiyenin dışında, sentezlenen yeni farklı metalloftalosiyenin türevlerinin yapıları, tekstil materyallerinin renklendirilmesinde kullanılabiliği, boyama ve haslık özelliklerinin incelenmesi ve materyalin bitim işlemsiz sadece renklendirme prosesi sonucu kazandığı antibakteriyel fonksiyonel özelliğinin nedenleri üzerinde durulmuştur.

1.1 Ftalosiyenlerin kimyasal yapısı ve sentez yöntemleri

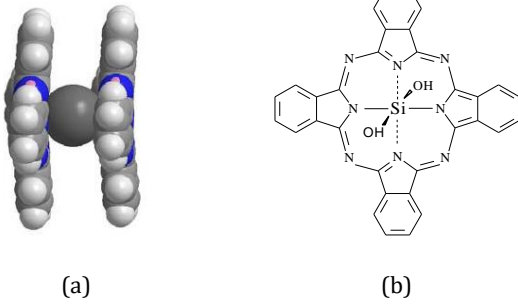
Ftalosiyenin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'nde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metallsiz ve metalli ftalosiyenler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [1]. Ftalosiyenin kelimesi Yunanca terimler olan nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) terimlerinden türetilmiştir. Ftalosiyenler, yüksek konjugasyonlu 18- π elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) çok sağlam yapıları renkli makrosiklik bileşiklerdir [2]. Merkezde iki hidrojen atomu olduğu zaman metallsiz ftalosiyenin (H_2Pc), merkezdeki hidrojenlerin yerine metal atomu geçince metalli ftalosiyenin (MPc) adını alır (Şekil 1). Metalli ftalosiyenlerde (Şekil 1b) ortadaki metal, porfirin halkasının iki azotu ile kovalent bağlıdır, aynı halkanın diğer iki azotu ile de koordine kovalent bağlıdır.

Ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini, koordinasyon oyuğunun boyutları belirler [3]. Bugüne kadar 70'ten fazla farklı element kullanılarak metalli ftalosiyenin sentezlenmiştir. Neredeyse her metal ve bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı yarı metaller ve metal olmayan fosfor, bir ftalosiyenin ligandı ile koordine olabilir [4].

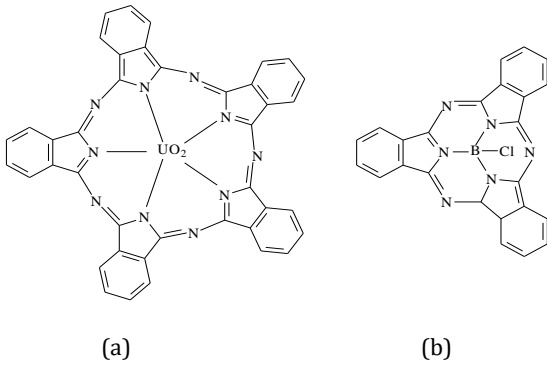


Şekil 1: (a): Metallsız ftalosiyanın (H₂Pc), (b): Metalli ftalosiyanın (MPC) [3].

Metalli ftalosiyanınlar, örneğin Cu⁺², Co⁺², Fe⁺², Zn⁺², Ni⁺²... vd. içeren ftalosiyanınlar düzlemsel yapılarıdır ve ftalosiyanın merkezine sıkıca tutunduklarından uzaklaştırılmaları zordur, uzaklaştırdıklarında ftalosiyanın halkası bozulabilir. Ftalosiyanınların yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır. +3, +4 ve +5 değerlikli metal katyonlar, makrosiklik düzleminin üst veya altına kendilerine bir veya iki ligand bağlarlar ((HO)₂SiPc gibi) veya sandviç kompleksler oluştururlar (Şekil 2). Lantanit ve aktanidler ile beraber, sandviç yapıli kompleksler (ScPc₂, EuPc₂, SmPc₂, vd.); iki ftalosiyanın ve bir merkez metale sekiz koordine azot atomu bağlanması ile oluşur. Diğer ender görülen ftalosiyanın halkaları; merkezde bor (B⁺³) ve buna bağlı üç izoindolin ünitesinden oluşan, 14-π-elektron sistemine sahip aromatik halka olan subftalosiyanın (SubPc) ve UO₂⁺² Sn⁺⁴ gibi büyük iyonlarla elde edilen ve beş izoindolin ünitesinden oluşan 22-π-elektron sistemine sahip superftalosiyanın (SuperPc) yapılarıdır (Şekil 3).

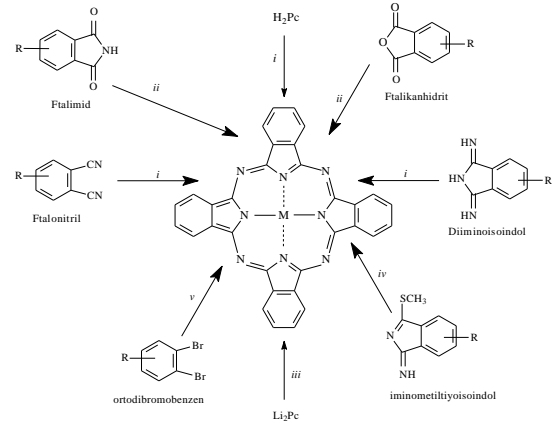


Şekil 2: (a): Sandviç yapıli komplekslerin (ScPc₂, EuPc₂) görünüşü, (b): (HO)₂SiPc' de ligandların bağlanma şekli [5].

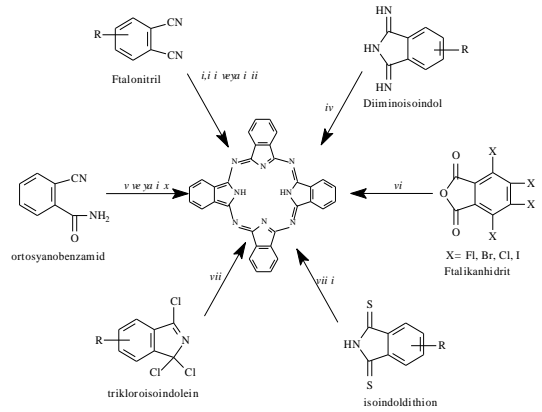


Şekil 3: (a): Süper ftalosiyanınlar (SuperPc), (b): Subftalosiyanınlar (SubPc) [6].

Metalli ve metallsız ftalosiyanınlar birçok farklı başlangıç maddesinden (Şekil 4 ve 5) çeşitli yöntemlerle elde edilebilmektedir [7].



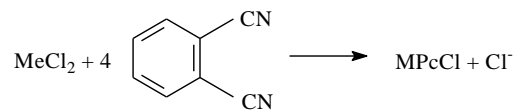
Şekil 4: Metalli ftalosiyanınların sentez yöntemleri (i): Çözücüler (Kinolin, Etilen glikol, DMAE), Susuz Metal tuzları, (ii): Üre, metal tuzları, nitrobenzen veya triklorbenzen, (iii): Metal tuzu, Etanol, (iv): DMF, (-15,-20 °C), Zn(Ac)₂, (v): CuCN, pridin veya DMF (sadece CuPc oluşur) [8].



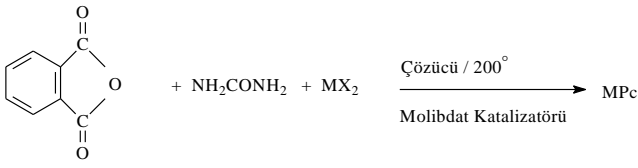
Şekil 5: Metallsız ftalosiyanınların sentez yöntemleri. (i): Li_(t) ve pentanol 135-140 °C'de kaynatma, daha sonra sulu asidik hidroliz, (ii): Hidrokinon beraberinde ısıtma, (iii): 1,8- Diazobisiklo(4,3,0)on-5-en (DBN)'de ısıtma veya pentanolle ısıtma, (iv): Pentanol veya 2-(dimetilamino)etanol (DMAE) içinde kaynatma, (v): Etil alkol de kaynatma, (vi): 1-Kloro-naftalin, üre, Co, 263°C veya Nitrobenzen, üre, ZnCl₂ karışımında ısı, (vii): Aynı miktarda diiminoisoindol ile DMF, Hidrokinon ve TEA (trietanolamin) ısı, (viii): Aynı miktarda diiminoisoindol ile DMAE 80-90 °C, ix- Mg, Sb, MgO ve ya MgCO₃ beraberinde 240 °C'de ısıtma sonra asidik hidroliz.) [8].

Metalloftalosiyanınların sentezinde genel dört metot vardır [9]:

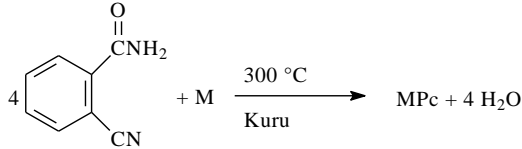
1. Ftalonitrilin, metal veya metal tuzu varlığında, nitrobenzen veya quinolin vd. gibi yüksek sıcaklıkta kaynayan çözücü varlığında reaksiyona sokulmasıyla;



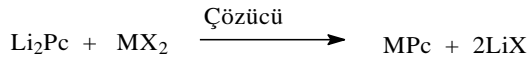
2. Ftalik asit veya ftalik anhidritin katalizatör varlığında üre ve metal tuzlarıyla; veya ftalimidin katalizatör varlığında metal tuzu ile reaksiyona sokulmasıyla;



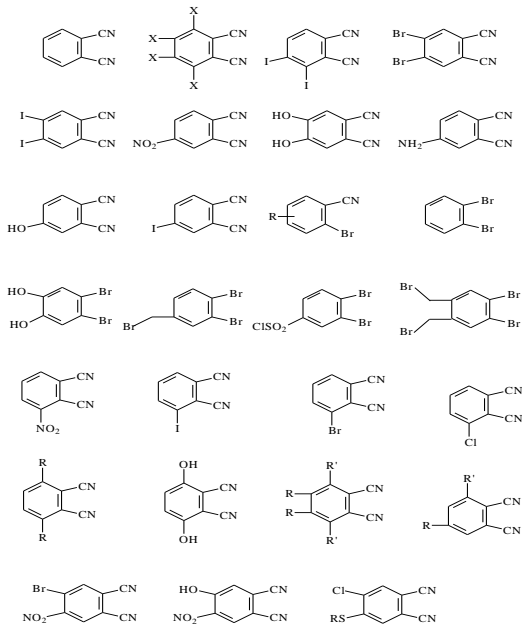
3. o-siyanobenzamidin, metal ile kuru ortamda reaksiyonuyla;



4. Metalsiz ftalosiyenin veya değişken metali ftalosiyenin (Li_2Pc) ile metalin reaksiyona sokulmasıyla, daha kararlı ftalosiyenin yapısı (MPc) elde edilir:



Süstitüsyona uğramamış ftalosiyeninler derişik H_2SO_4 hariç hemen hemen diğer çözücülerin hiçbirinde çözünmezler. Ftalosiyenin yapısı apolar (hidrojen atomları) ve polar bölgelerden (azot atomları) oluşur. Kristal yapıdaki yığılma düzenine bağlı olarak, apolar özellikli hidrojen atomları daha çok dışarı dönük yerleştiğinden, molekül apolar özellik gösterir ve suda çözünmez. Çözünürlüğü artırmak ve dolayısıyla da fiziksel, kimyasal ve diğer özelliklerini inceleyebilmek için değişik süstitüentli ftalosiyeninler (asimetrik-simetrik, polimerik, periferel-nonperiferel tetra veya okta süstitüentli yapılar vd.) sentezlemek gerekir. Bunun için en iyi yöntem başlangıç maddesi olan o-disüstitüebenzen türevlerinin 3, 4, 5, 6 pozisyonlarına mono, di, tri, tetra süstitü gruplar eklenerek sentezlenmesidir [10]. Ftalosiyeninlerin sentezinde, başlangıç maddesi olarak kullanılan bazı süstitüebenzen türevleri Şekil 6'da verilmiştir.

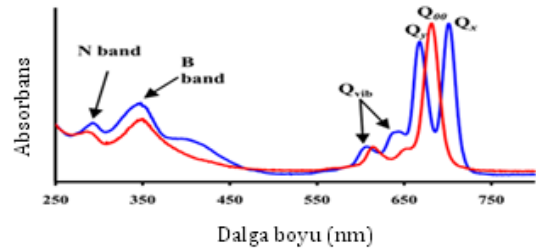


Şekil 6: Ftalosiyenin sentezinde kullanılan bazı süstitüebenzen türevleri [3].

1.2 Ftalosiyeninlerin kullanım alanları ve genel özellikleri

Makrohalkanın koordinasyon boşluğuna değişik metallere eklenmesiyle ve yapıya farklı süstitüentlerin bağlanmasıyla ftalosiyenin moleküllerine çeşitli özellikler kazandırmak mümkündür: katalitik, elektrokromik, elektriksel iletkenlik, fotovoltaiik, fotoiletkenlik, ışık absorpsiyonu, foto uyarıcı özellik gibi [11],[12]. Bu sebeple günümüzde çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler: Mürekkeplerde, tekstil boyalarında, Langmuir-Blodgett filmlerde, fotokopi makinelerinde ve lazer yazıcılarda, kimyasal sensörlerde, gaz sensörlerinde, elektrokromik görüntüleme aletlerinde, kanserin fotodinamik tedavisinde (PDT), optik disklerde ve bilgi depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında, yakıt pillerinde elektrokatalizör olarak, güneş pillerinde, fotovoltaiik hücrelerde, benzinin oktan sayısının artırılmasında, petrol ürünlerinde istenmeyen kükürlü bileşiklerin giderilmesinde katalizatör olarak, iletken ve yarı iletken polimerlerde, infrared absorplayıcı olarak kullanılmaktadırlar [13],[14].

Ftalosiyeninlerin en önemlisi olan ve manastır mavisi olarak isimlendirilen bakır ftalosiyenin, 1935 yılında ilk olarak Imperial Chemical Industries tarafından Monastral Fast Blue BS adıyla ticari olarak üretilmiştir [15]. Ftalosiyeninlerin dünyada üretimi yaklaşık 80.000 tondur, değeri bir milyar US dolarının üzerindedir. Üretiminin %95'i renklendirici olarak kullanılmaktadır [16]. Boyarmadde olarak kullanım alanı yaygın olan ftalosiyeninler; bakır ftalosiyenin ve türevleridir. Bunun dışında daha yeşilimsi tondaki nikel ftalosiyeninler de ticari olarak kullanılmaktadır. Süstitüentsiz CuPc 'ler dünya pigment pazarının %21'ini oluşturan, en önemli mavi pigmenttir. C.I Pigment Blue 15; plastik, boya ve mürekkeplerde ilk tercih edilen CuPc pigmentidir [17]. Süstitüentsiz ftalosiyeninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada $400-500^\circ\text{C}$ 'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C 'den önce bozunmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Ftalosiyeninler kolaylıkla sülfolanırlar ama nitrik asitte bozduklarından nitrolanamazlar. Makrosiklik halkadaki $18-\pi$ elektron sistemi, morötesi (UV) spektrumunda $400-700 \text{ nm}$ arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. UV-vis spektrumunda karakteristik; 350 nm civarında Soret (B) ve $650-700 \text{ nm}$ civarında dar, şiddetli Q-bantları gözlenir. Metalsiz ftalosiyeninlerde Q bantı ikiye (Q_x ve Q_y) yarılmıştır (Şekil 7), [18].



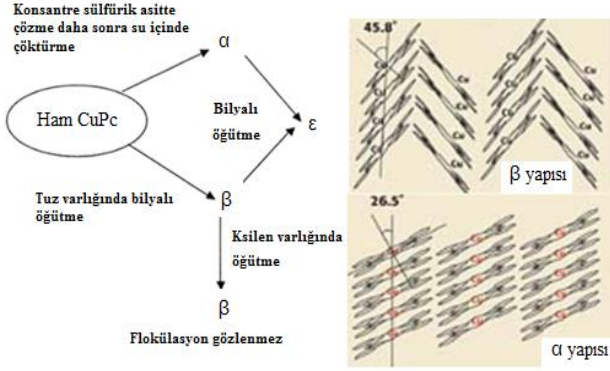
Şekil 7: MPc (kırmızı) ve H_2Pc (mavi) UV/vis spektrumu [8].

Ftalosiyeninlerin rengi mavi-yeşil tonları arasında değişiklik gösterir ve rengi belirleyen ana etmen kimyasal yapıdır. Kimyasal yapının yanı sıra, partikülün şekli, boyutu ve kristal yapısı da renk tonunu önemli derecede değiştirir. Örneğin; bakır ftalosiyenin farklı polimorfları (α , β , ϵ) belirgin biçimde farklı renkler gösterir. CuPc 'nin ϵ kristal formu daha parlak

kırmızımtırak mavi renklidir. α kristal formundakiler daha kızılımtırak, β formu daha yeşilimtırak mavi renktedir [19].

Termokararlılık da kristal yapıya bağlı olarak değişmektedir: $\beta > \epsilon > \alpha$. Ftalosiyanın yüksek sıcaklıklarda sentezi sonucunda; 5-100 μm partikül boyutlarında, diğer modifikasyonlara göre en termo-kararlı, β yapısı oluşur. β yapısının sülfürik asit çözeltisinde çözündürülmesi ve suda çöktürülmesi veya bilyalı değirmende NaCl gibi tuz varlığında öğütülmesi sonucunda partikül boyutu 30-50 nm arasında değişen α modifikasyonu oluşturulabilir. α yapısının inorganik tuz ve organik çözelti içerisinde öğütülmesiyle elde edilen 20-30 nm aralığındaki partikül boyutuna sahip yapı ise CuPc'nin ϵ formudur [16],[17]. Şekil 8'de geliştirilen kristal iç dönüşüm metodları ve α , β kristal yapısı kıyaslamalı olarak verilmiştir.

Ftalosiyanın yapısında bulunan metal iyonu değiştiğçe ve yapıya eklenen sübtitüe gruplar ile renk tonu değişmektedir. Örneğin, CuPc'nin yapısına klor sübtitüe edilmesi renge yeşilimsilik; brom sübtitüe edilmesi ise renge sarımsı yeşillik kazandırmaktadır.



Şekil 8: Çeşitli CuPc kristalin yapılarının iç dönüşümü için geliştirilmiş metodlar [17] ve α , β kristal yapısı.

1.3 Ftalosiyanın boyarmaddelerinin tekstil materyallerinin renklendirilmesinde kullanımı ve yapılan bazı çalışmalar

Suda çözünebilir ftalosiyanın çeşitli malzemelere (tekstil lifi, deri, kâğıt) afinitesi vardır. Suda çözünür olanlar genellikle iki veya dört adet sülfonik asit grubu içerirler. Suda çözünmeyen ftalosiyanın pigment boyarmadde olarak basmacılıkta, sentetik liflerin çekimleri sırasında boyamacılıkta kullanılırlar. Sülfü grubu ihtiva eden suda çözünür ftalosiyanın, tekstilde genellikle direkt (substantif) boyarmadde olarak ve uygun reaktif grupların yapıya eklenmesiyle reaktif boyarmadde olarak kullanılmaktadırlar. Ticari olarak kullanılan bakır ftalosiyanın pigmentleri Tablo 1'de verilmiştir.

C.I Direct Blue 199, C.I Direct Blue 86, C.I Reactive Blue 3, C.I Reactive Blue 7, C.I Reactive Blue 14, C.I Reactive Blue 15, C.I Reactive Blue 21, C.I Reactive Blue 25, C.I Reactive Blue 63, C.I Reactive Blue 71, C.I Reactive Blue 77, C.I Reactive Blue 140, C.I Reactive Blue 231 ticari olarak üretilen suda çözünür ftalosiyanın içerikli boyalardır (Şekil 9), [20].

Sentezlenen pigmentlerin tekstil boyama endüstrisinde kullanılabilmesi için partikül boyut dağılımının ortalama 100 - 500nm arasında olması gerekmektedir [21]. Bu sebeple ham pigment boyutunun çeşitli öğütme yöntemleriyle (yatay bilyalı öğütücüler, gezegen hareketli bilyalı öğütücüler,

mikroakışkanlaştırıcılar (microfluidizer) vd.) küçültülmesi ve primer parçacıklara ayrılacak şekilde dispersiyon hale getirilmesi gerekir. Bu şekilde renklendirilen yüzeylerdeki pigmentten; optimum renk tonu, renk verimi ve parlaklığı, yüksek adsorbsiyon performansı, yüzeyde homojen dağılım sağlanır [22].

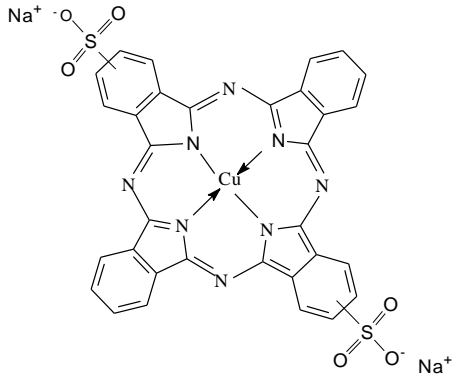
Bakır merkez atomlu ftalosiyanın uzun yıllardır tekstil endüstrisinde kullanılmıştır. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda farklı metal içerikli veya metallsiz ftalosiyanın türevlerinin de tekstil materyallerinin renklendirilmesinde kullanımı incelenmiştir:

Yano ve diğ. (2006), çalışmasında [23]; $\text{FePc}(\text{COOH})_4$ ile boyanmış liflerin, çeşitli protein esaslı allerjenleri (sedir, hamam böceği, uyuz böceği, tahıl tozları, kedi kaynaklı) üzerine adsorbe ettiğini kanıtlamıştır. Bu şekilde çalışmalarından yola çıkarak atopik hastalar için yıkayıp tekrar kullanılabilen, allerjenleri yakalayan (üzerine adsorbe edebilen) çeşitli tekstil ürünleri üretilebileceğini savunmuşlardır. Allerjen proteinlerdeki disülfid bağının allerjik etki yarattığı düşünülmektedir. Pc ise bu bağı bozmamakta fakat adsorbe edebilmektedir.

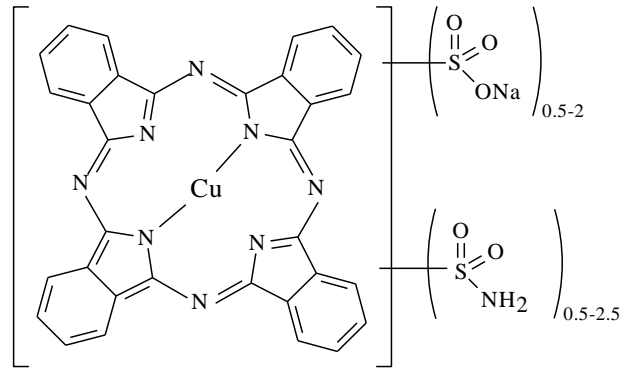
Kobayashi ve diğ. (2010) çalışmasında [24]; merserize edilmiş ve edilmemiş örme kumaşları, bakır içerikli C.I Reactive Blue 71 ve C.I Reactive Blue 237 ile boyanmıştır. C.I Reactive Blue 71 (Kayacion Turquoise E-NA) turkuaz renkli yapısı açıklanmamış ftalosiyanın yapıyla boyarmadde. Çalışmada pamuklu kumaşlara sırasıyla bakır (II) sülfat çözeltisi ile ön mordanlama, boyama ve yine bakır (II) sülfat çözeltisi son mordanlama işlemi uygulanmıştır. Sadece ön mordanlanmış, mordanlanıp boyanmış ve son mordanlanmış boyalı merserize ve merserize olmayan kumaşların; etantiyol maddesine karşı koku giderici özellikleri ve *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı antibakteriyel etkileri incelenmiştir.

Tablo 1: Ticari olarak kullanılan bakır ftalosiyanın pigmentler [17].

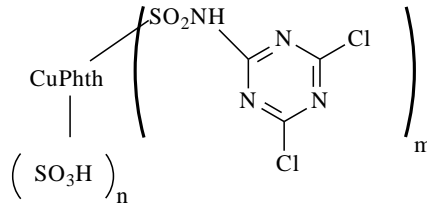
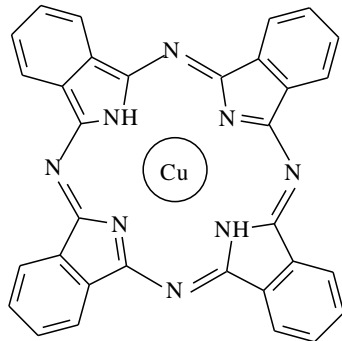
C.I Numarası	Kristal Modifikasyonu	Renk Tonu	Halojen Atomu	
Pigment Blue 15	α	Hayır	Kırmızımsı mavi	-
Pigment Blue 15:1	α	Evet	Blue 15'ten daha yeşil	Cl (0.5 -1)
Pigment Blue 15:2	α	Evet	Kırmızımsı mavi	Cl (0.5 -1)
Pigment Blue 15:3	β	Flokülasyon olmaz	Yeşilimsi mavi	-
Pigment Blue 15:4	β	Flokülasyon olmaz	Yeşilimsi mavi	-
Pigment Blue 15:6	ϵ	Evet	Çok kırmızımsı mavi	-
Pigment Green 7	-	-	Mavimsi yeşil	Cl (14-15)
Pigment Green 36	-	-	Sarımsı yeşil	Br (4-9) ve Cl (8-2)



(a): C.I Direct Blue 86 yapısı.

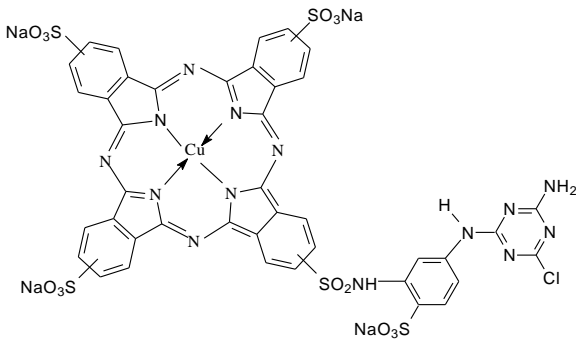


(b): Direct Turquoise Blue 199 yapısı.

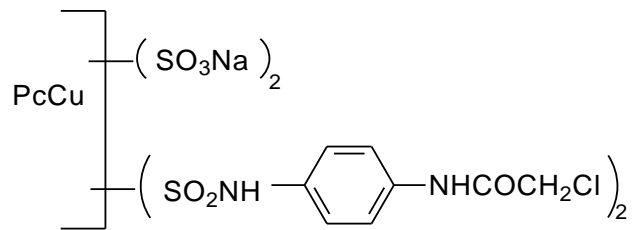


m: 2,3
n: 1,2

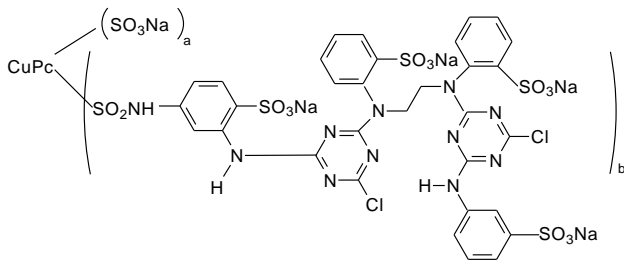
(c): C.I Reactive Turquoise Blue 140 yapısı.



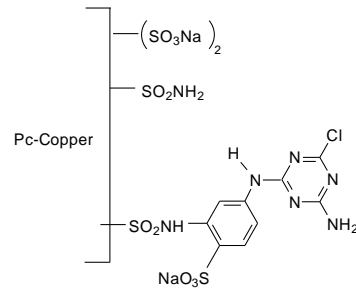
(d): C.I Reactive Blue 15 yapısı.



(e): C.I Reactive Blue 3 yapısı.



(f): C.I Reactive Blue 63 yapısı.

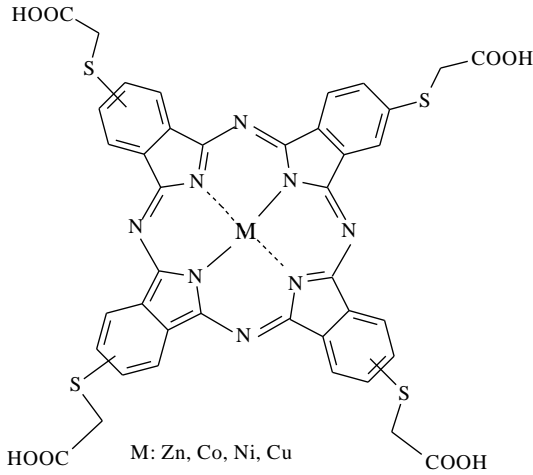


(g): C.I Reactive Blue 7 yapısı

Şekil 9: (a-g). Suda çözünür bazı ftalosiyanın boyarmaddelerinin yapısı [20].

Sadece bakır sülfat ile mordanlama (M), sadece boyama (B), önce mordanlama sonra boyama (M-B) ve önce boyama sonra mordanlama (B-M) işlemi görmüş numunelerde sağlanan koku giderici özellik kıyaslandığında; $B < M-B < B-M < M$ olduğu gözlemlenmiştir. Numunelerin bakır iyonu alımı arttıkça, koku giderici özellikleri artmaktadır. Boya molekülünün yapısında bulunan bakır iyonunun etkinliği; ön mordanlama veya sonradan mordanlama sırasında pamuk ve boyaya bağlanan bakır iyonunun etkinliğinden daha düşüktür. Boyanmış numuneler içerisinde en yüksek koku giderici etki; merserize edilmemiş, boyandıktan sonra mordanlanmış kumaşlarda gözlemlenmiştir. Koku giderici özelliğinin yanı sıra mordan boyalı pamuklu kumaşların; *Staphylococcus aureus* ve metisilin dirençli *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı antibakteriyel etki gösterdiği de kanıtlanmıştır.

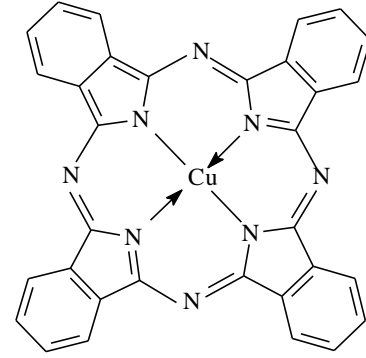
Gül ve diğ. (2011), çalışmasında [25]; iki değerlikli metal tuzlarının Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) varlığında, 4-(karboksümetilsülfonil)ftalonitril başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu ile dört periferel tiyoglikolik asit grupları içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanimler (Şekil 10) hazırlanmıştır. Hazırlanan yeni bileşikler IR, UV-Vis, kütle spektrumları ve $^{13}\text{C-NMR}$ ve $^1\text{H-NMR}$ ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan suda çözünür metalofthalosiyanim türevleri ile katyonik pamuklu kumaş çektirme yöntemine göre boyanmıştır. Boyanan kumaşın su ve yıkama haslıkları incelenmiştir. Bakır, nikel ve kobalt içerikli ftalosiyanimler ile boyanan numunelerde homojen, etkili bir boyama elde edilmiştir. Haslık sonuçları da kullanım açısından yeterli çıkmıştır. Çalışmanın, özellikle hava temizleyici materyallerin üretimi gibi alanlarda; heterojen ftalosiyanim katalizatorlerinin tekstil endüstrisinde kullanımına yönelik gelecekte yapılacak çalışmalara yararlı olacağı vurgulanmıştır.



Şekil 10: Gül ve diğ. sentezlediği Pc yapıları [25].

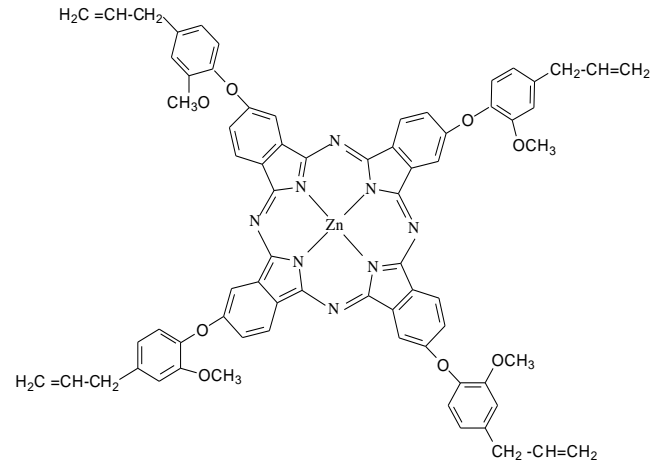
Hao ve diğ. (2012), çalışmasında [21]; polimerik dispersiyon madde ile ham sübstütüentsiz mavi bakır ftalosiyanimi mikro-jet öğütme metoduna (mikrofluidizer ile) göre öğütürerek, partikül boyut dağılımı 80 nm olacak şekilde nanoskala pigment süspansiyonu hazırlamıştır. Nanoboyutlu hazırlanan pigmentlerin (Şekil 11) katyonize edilmiş pamuklu kumaş üzerine adsorbsiyon özellikleri incelenmiştir. Katyonize kumaş çektirme yöntemine göre pigment çözeltisiyle işleme sokulup, daha sonra binder çözeltisi içine sokulmuştur. Sürme ve yıkama haslık değerleri ile renk verimi (K/S) değerleri incelenmiştir. Öğütme sonucu iyi dispersiyon stabilitesi

sağlanmıştır. Boyama sırasında, banyoya eklenen tuz miktarı arttıkça, pH derecesi (6-9) artırıldıkça ve sıcaklık arttıkça, pigment adsorbsiyonu azalmıştır. Pigment konsantrasyonu arttıkça renk verimi değerleri artarken, yıkama ve sürme haslığı değerleri azalmıştır. Reaktif boya ile kıyaslandığında elde edilen sürme haslığı değerleri daha düşüktür. Genel olarak bakıldığında, birçok endüstriyel uygulama açısından kabul edilebilir haslık değerleri elde edilmiştir.



Şekil 11: Hao ve diğ. sentezlediği pigment yapısı [21].

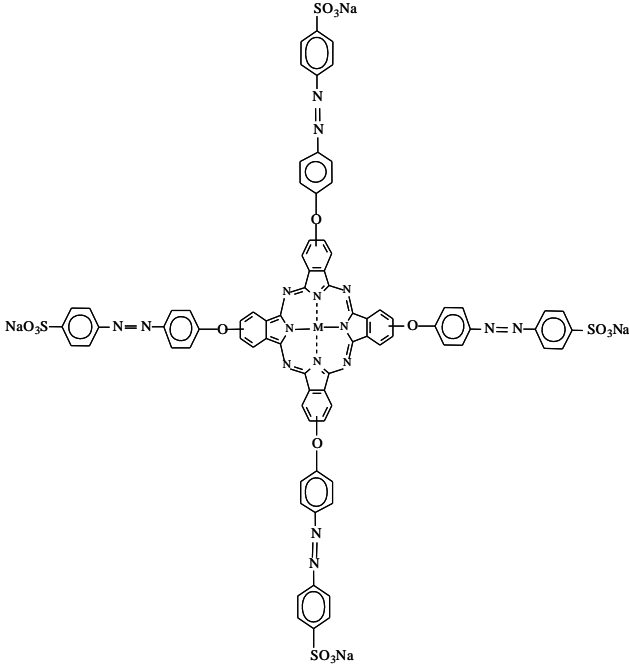
Özgüney ve diğ. (2013) çalışmasında [26]; tetra periferel eugenol sübstütüentli çinko ftalosiyanim sentezlemiştir (Şekil 12). Pigment öğütme işleminden sonra pamuklu kumaşlar pigment baskı yöntemiyle renklendirilmiştir. Elde edilen kumaşların antibakteriyel özellikleri, sürme ve ışık haslıkları incelenmiştir. Basılan kumaşların *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı etkili olduğu; *Klebsiella Pneumoniae* bakterisine karşı ise etkili olmadığı görülmüştür. Genel olarak pigment baskıda elde edilen haslık değerlerden daha iyi yaş ve kuru sürme haslığı değerleri elde edilmiştir. Işık haslığı değeri ise daha düşüktür.



Şekil 12: Özgüney ve diğ. sentezlediği Pc yapısı [26].

Saral Özdemir ve diğ. (2016), çalışmasında [27]; azo grupları içeren suda çözünebilir çinko ftalosiyanim (Şekil 13) ile çektirme yöntemine göre boyanmış pamuklu kumaşın; boyanma özelliklerini (K/S, L, a*, b*, C*, h* değerleri), renk haslık değerlerini (ışık, su, ter, klorlanmış su, sürme, yıkama) ve antibakteriyel aktivitesini incelemiştir. Farklı konsantrasyonlarda yapılan boyamalar sonucunda homojen yeşil boyalı yüzeyler elde edilmiştir. Boya konsantrasyonu arttıkça renk verimi artmıştır. Boyanan kumaşların *Staphylococcus aureus* ve *Klebsiella Pneumoniae* bakterisine

karşı oldukça etkili olduğu görülmüştür. Su, yıkama, kuru sürtme ve ter haslığı değerleri iyi derecededir. Işık haslığı değerleri kötü, yaş sürtme haslığı ve klor haslığı değerleri ise orta derecededir. Geliştirilen kumaşın gelecekte askeriye, koruyucu giysiler ve özellikle medikal tekstillerde kullanılabileceği vurgulanmıştır.



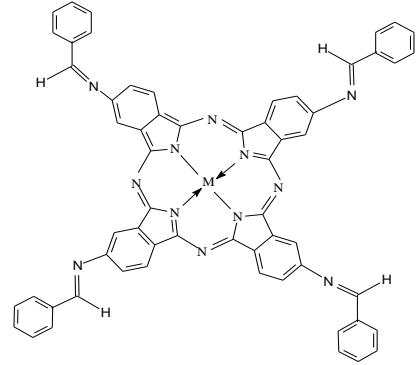
Şekil 13: Saral Özdemir ve diğ. sentezlediği Pc yapısı [27].

1.3.1 Bazı ftalosiyanın yapılarının antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi

Yapılmış birçok çalışmada [26-33], bazı metalli ftalosiyanın türevlerinin farklı birçok bakteri türlerine karşı antibakteriyel etkisi olduğu kanıtlanmıştır. Ftalosiyanın sahip olduğu antimikrobiyal özellikler içerdiği metal iyonun cinsine ve sahip olduğu süstitüe grupların çeşitlerine göre farklılık göstermektedir.

Şaşmaz ve diğ. (2003) çalışmasında [34]; bazı ftalosiyanın ve polimerik ftalosiyanın komplekslerinin yedi farklı bakteri (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis*, *Morexella catarrhalis*, *Escherichia coli*, *Enterobacter cloacae* ve *Pseudomonas aeruginosa*) ve iki maya (*Candida Albicans* ve *Candida tropicalis*) türüne karşı agar disk metoduna göre antimikrobiyal etkinliklerini incelemiştir. Onbeş farklı ftalosiyanın kompleksinin değişik seviyelerde bir veya daha fazla bakteriye karşı antimikrobiyal etki gösterdiği gözlenmiştir. İki ftalosiyanın tipinin *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı, onbeş ftalosiyanın kompleksinin *Morexella catarrhalis* bakterisine karşı ve bir ftalosiyanın kompleksinin ise *Pseudomonas aeruginosa* bakterisine karşı etkili olduğu gözlenmiştir. Genellikle en yüksek antibakteriyel aktivite çinko metal iyonu içeren ftalosiyanın komplekslerinde saptanmıştır.

Moinuddin Khan ve diğ. (2012) çalışmasında [35]; simetrik süstitüentli 2, 9, 16, 23-tetra-feniliminoftalosiyanın metal bakır (II), kobalt (II), nikel (II) ve çinko (II) komplekslerinin sentezi (Şekil 14), karakterizasyonu ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 14. Tetra simetrik süstitüe feniliminoftalosiyanın yapısı, M: Co, Zn, Cu, Ni [35].

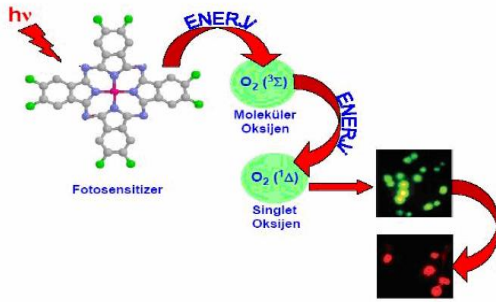
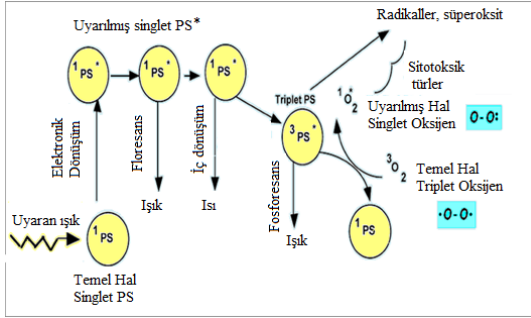
Xanthomonas citri ve Xanthomonas compstris patojenik bakterilerine karşı imino ftalosiyanın türevlerinin antibakteriyelliği; agar disk cup/plate metoduna göre incelenmiş ve standart antibakteriyel ilaç (Ciprofloxacın) ile kıyaslanmıştır. Sentezlenen tüm metalli iminoftalosiyanınlerin inhibisyon alanı, standart ilaca göre yüksektir ve en yüksek inhibisyon alanı çinko metalli imino ftalosiyanınde gözlenmiştir.

Ftalosiyanın bileşikleri UV bölgesinde (B bantı) ve özellikle görünür bölgede (Q bantı) ışığı absorbe edebilen foto uyarıcı (ışığa duyarlı) maddelerdir [36]. Işığa maruz kalan ftalosiyanınlerde oluşan enerji dönüşümleri ve singlet oksijen oluşumu Şekil 15'te verilmiştir [37]. Ftalosiyanınler uyarılmış singlet halden uyarılmış triplet haline geçerken sahip olduğu fazlalık enerjisini; ya etrafa ışık yayarak (fosforesans) dışarı verir ya da etrafında bulunan temel haldeki oksijen moleküllerine vererek onların kararsız yapılı singlet oksijene dönüşmesini sağlar. Oluşan singlet oksijen de farklı uygulama alanlarında bakterilerin ölmesini (foto dinamik antimikrobiyal terapi) veya kanserli dokuların tahrip edilmesi (foto dinamik terapi) sağlamaktadır. Yeni gelişen uygulama alanlarından biri foto dinamik terapidir. Foto dinamik terapi, ışığa-duyarlı-ilacın (foto uyarıcı) hastaya damar yoluyla verilmesini (veya topikal olarak uygulanmasını) takiben bu ilacın tümörlü dokuda birikmesinin ardından, belli dalga boyundaki ışık ile uyarılarak kanserli hücrelerin tahrib edilmesi esasına dayanır [38]. Diğer gelişen uygulama alanlarından birisi de foto dinamik antimikrobiyal terapidir. Vücutta gelişen herhangi bir enfeksiyonun tedavisinde kullanılan antibiyotik ve antiseptikler vücudun tümünü etkileyen maddelerdir. Foto dinamik antimikrobiyal terapinin, bu ilaçların yerine geçebilecek; lokal olarak uygulanabilen, invaziv olmayan bir tedavi yöntemi olabileceği düşünülmektedir [28].

Ftalosiyanınlerin singlet oksijen verimleri yapısında bulunan metal iyonuna göre değişiklik göstermektedir. Diamanyetik metal iyonları (Zn^{+2} , Al^{+3}) içeren ftalosiyanınlerin triplet halde kalma süreleri daha uzundur ve daha yüksek triplet kuantum verimine sahiptirler. Bu sebeple ürettikleri singlet oksijen miktarı da daha fazla olmaktadır [36]. Üretilen singlet oksijen miktarının artması, antimikrobiyal etkinliğinin artmasını sağlamaktadır.

Yapılan bazı patent çalışmalarında [29]-[31], suda çözünür ftalosiyanın bileşiklerinin, oksijen, su ve görünür veya infrared ışık altında oldukça iyi antimikrobiyal etki gösterdiği kanıtlanmıştır. Kumaş üzerindeki boyanın veya sadece boyanın foto uyarıcı özelliğinden dolayı sağladığı antibakteriyel aktivitenin tayin edilmesi esnasında, farklı olarak; numuneler

belirli mesafeden, belirli dalga boyunda verilen ışık altında, belirli sürelerde bekletilir. Bu şekilde fotoaktivasyon gerçekleşmektedir. Daha sonra gerçekleşen bakteriyel azalma hesaplanır. Fotoaktivasyon sonucu; tekstil yüzeylerinin temizlenebileceği, leke çıkarma işleminin ve ağartma işleminin yapılabileceği; yıkama sırasında uygun ışık ve su varlığında, deterjan yerine uygun kimyasallarla birlikte ftalosiyanınların kullanılabilceği düşünülmektedir.



Şekil 15: Ftalosiyanınların singlet oksijen açığa çıkarması ve enerji dönüşümleri (PS: Foto uyarıcı, Pc) [37].

Gram negatif ve gram pozitif bakterilerin hücre duvarlarının yapısı birbirinden farklıdır. Gram pozitif bakterilerin hücre duvarı geçirgen, peptidoglikan yapılı iken Gram negatif bakterilerin dış çepçerleri negatif yüklü lipopolisakarit yapılıdır. Suda çözünür anyonik ftalosiyanın foto uyarıcıları, gram negatif bakterilere penetrasyon sağlayamaz. Suda çözünür katyonik ftalosiyanın bileşikler ise gram negatif hücrelerin fotodinamik inaktivasyonu sırasında hücre duvarına bağlanır ve penetrasyon sağlanır. Bu sebeple katyonik ftalosiyanınlar daha geniş spektrumlu antibakteriyel etkiye sahiptir [28].

Kalhotka ve diğ. (2012) çalışmasında [39]; seçtikleri, suda çözünür periferik sübtütüentli on iki farklı ftalosiyanın türevinin antimikrobiyal etkisini incelemiştir. Alüminyum ve çinko merkez atomlu yapılar sentezlenmiştir. Çalışmanın amacı; geniş spektrumlu antimikrobiyal etkiye sahip katyonik suda çözünür ftalosiyanınlar hazırlamaktır. Sentezlenen ftalosiyanınların *Escherichia coli* 3988 (Gram negatif), *Enterococcus faecalis* CCM 4224 (Gram pozitif) ve *Pseudomonas aeruginosa* CCM 1960 (Gram negatif) bakterilerine karşı antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda alınan ftalosiyanın türevleri, bakterilerle karıştırılarak çözeltiler hazırlanmıştır. Numune çözeltiler yapay ışık altında, oda sıcaklığında, belirli sürede karıştırılmıştır. Daha sonra petri kaplarında uygun besi ortamına aşılınmış ve oluşan koloniler sayılmıştır. Sonuçlar CFU/ml cinsinden (CFU: Koloni oluşturan birim) ifade edilmiştir. Sonuç olarak; gram negatif bakterilerin seçilmiş ftalosiyanınlara karşı daha dayanıklı olduğu gözlenmiştir.

Negatif ve nötr ftalosiyanınlar, gram pozitif bakteri üzerinde etkili iken katyonik esaslı ftalosiyanınlar her iki grup üzerinde de etkilidir. Kuaterner amin sübtütüentli çinko metaloftalosiyanın ve üre türevli sübtütüent içeren alüminyum metaloftalosiyanınların yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahip oldukları görülmüştür.

2 Sonuçlar ve öneriler

Son yıllarda teknik tekstillere olan ihtiyaç gittikçe artmaktadır. Çeşitli ftalosiyanın türevlerinin tekstil materyalleriyle kombine edilmesi farklı özelliklerde ürünlerin üretimini sağlayabilmektedir.

Antimikrobiyal özellikli kumaş üretimiyle ilgili incelenen çalışmalardan da görüldüğü gibi, değişik metal kombinasyonları ve farklı sübtütüent kombinasyonlarıyla üretilen çok çeşitli ftalosiyanın türevlerinin sahip olduğu üstün özellikler, sadece renklendirilme işlemiyle tekstil materyallerine fonksiyonel özellik olarak kazandırılabilir. Gelecekte yapılabilecek çeşitli çalışmalarla daha farklı fonksiyonel özellikli (güç tutuşur, antimikrobiyal, buruşmazlık, su iticilik, renk değiştirebilen materyaller vd.) tekstillerin de elde edilebileceği düşünülmektedir.

Antibakteriyellik özelliği çok eski yıllardan beri bilinen gümüş metal iyonu içerikli metaloftalosiyanınlar kristal yapıları, boyanabilirliği, kumaş üzerindeki antibakteriyel özellikleri, kumaşların renk ölçümleri ve haslık özellikleri incelenebilir. Ayrıca bor içerikli subftalosiyanınlar üretilerek; kumaş üzerindeki boyanabilirlikleri, renk değişimleri ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi ve güç tutuşurluk özelliklerinin artırılması düşünülebilir.

Kendisinin antibakteriyel özelliğe sahip olduğu bilinen azo bileşikler, fenolik bileşikler, kateşin, rezorsinol, guayakol grupları ftalosiyanın yapısında sübtütüent olarak kullanılabilir. Bu bileşikler içeren, çeşitli metali ve metalsiz yapıların kumaş üzerindeki antibakteriyellik özellikleri ve renk değişimleri incelenerek kıyaslanabilir ve aynı yapılarla sübtütüent grup olarak suda çözünür grupların da eklenmesiyle farklı tekstil materyallerinin çeşitli yöntemlerle boyanabilirliği ve singlet oksijen üretimine dayalı olarak kumaşların antibakteriyel özellikleri ve haslıkları değerlendirilebilir.

3 Kaynaklar

- [1] Şen BN. Terminal Alkinil Sübtütüent Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyanınlar. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2013.
- [2] Akkuş F. Nonperiferik Grup Taşıyan Benzopirrolük Bileşiklerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kompleks Oluşumlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye, 2011.
- [3] Kantar C. Fenol ve Türevlerini İçeren Ftalosiyanınların Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye, 2004.
- [4] Garcia J, Gonzalez A, Gouloumis A, Maya EM, Perez MD, Rey BD, Vazquez P, Torres T. "Phthalocyanines and related compounds: subunits for the preparation of molecular materials". *Turkish Journal of Chemistry*, 22, 23-31, 1998.
- [5] Hart MM. Cationic Exchange Reactions Involving Dilithium Phthalocyanine. MSc Thesis, Wright State University, Dayton, USA, 2009.

- [6] Mert F. Azo Grubu İçeren Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Rize, Türkiye, 2011.
- [7] İlgin C. Karboksilik Asit Sübstituentleri İçeren Ftalosiyeninler. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2009.
- [8] Namlı M. Bazı İzokinolin İçeren Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotosensitizer Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Rize, Türkiye, 2013.
- [9] Harikumar PS. Electrochemical Studies on Metal Phthalocyanines. PhD Thesis, Cochin Universty of Science and Technology, Cochin, India, 1990.
- [10] Yang J. Synthesis of Novel Red-Shifted Phthalocyanines. PhD Thesis, Dublin City University, Dublin, Ireland, 2006.
- [11] Sakamoto K, Ohno-Okumura E. "Syntheses and functional properties of phthalocyanines". *Materials*, 2, 1127-1179, 2009.
- [12] Hiroaki I. *Optical Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds, A Guide for Beginners*. Japan, Springer Tokyo, 2015.
- [13] Kadish KM, Smith KM, Guillard R. *The Porphyrin Handbook: Applications of Phthalocyanines*. Volume 19, California, USA, Academic Press, Elsevier, 2003.
- [14] Jiang J. *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*. Series Editor: Mingos DMP. Structure and Bonding (Book 135), Heidelberg, Berlin, Germany, Springer Verlag, 2010.
- [15] Keen IM. "The platinum metal phthalocyanines: The preparation and characteristics of the pure compounds". *Platinum Metals Review*, 8(4), 143-144, 1964.
- [16] Wöhrle D, Schnurpfeil G, Makarov SG, Kazarin A, Suvorova ON. "Practical Applications of Phthalocyanines-from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices". *Macroheterocycles*, 5(3), 191-202, 2012.
- [17] Bamfield P, Hutchings MG. *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*. 2nd ed. UK, The Royal Society of Chemistry, 2010.
- [18] Yalçınkaya H. Tiyofen Grupları İçeren Ftalosiyeninlerin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi İstanbul, Türkiye, 2010.
- [19] Paint Coating Industry (PCI). "Copper Phthalocyanines". <http://www.pcimag.com/articles/83452-copper-phthalocyanines>, (Erişim tarihi: 22.11.2014).
- [20] Narayan Group of Industries. http://www.narayan-pigments.com/pigment_blue_153.html. (Erişim tarihi: 28.11.2014).
- [21] Hao L, Wang R, Liu J, Cai Y, Liu R. "Investigating the adsorption performance of nanoscale pigment on cationized cotton substrate". *Powder Technology*, 222, 176-181, 2012.
- [22] Pal L, Fleming III PD. "The study of ink pigment dispersion parameters". *The Hilltop Review*, 2, 61-70, 2006.
- [23] Yano H, Sugihara Y, Shirai H, Wagatsuma Y, Kusada O, Matsuda T, Kuroda S, Higaki S. "Phthalocyanine-dyed fibers adsorb allergenic proteins". *Amino Acids*, 30, 303-305, 2006.
- [24] Kobayashi Y, Kosaka K, Nakanishi T. "Deodorizing and antibacterial abilities of knitted cotton fabrics mordant dyed with reactive dyes and copper (II) sulfate". *Textile Research Journal*, 80(3), 271-278, 2010.
- [25] Gül A, Sevim AM, İlgin C. "Preparation of heterogeneous phthalocyanine catalysts by cotton fabric dyeing". *Dyes and Pigments*, 89, 162-168, 2011.
- [26] Özgüney AT, Kantar C, Saral Özdemir P, Seventekin N, Şaşmaz S. "Investigation of fastness properties and antibacterial effect of metallophthalocyanine (M:Zn) Containing Eugenol Printed on Cotton Fabric". *Tekstil ve Konfeksiyon*, 23(2), 261-266, 2013.
- [27] Özdemir Saral P, Özgüney AT, Kaya Kantar G, Şaşmaz S, Seventekin N. "An investigation of fastness and antibacterial properties of cotton fabric coloured with water-soluble zinc phthalocyanine containing azo groups". *Tekstil ve Konfeksiyon*, 26(1), 92-99, 2016.
- [28] Ryskova L, Buchta V, Karaskova M, Rakusan J, Cerny J, Slezak R. "In vitro antimicrobial activity of light-activated phthalocyanines". *Central European Journal of Biology*, 8(2), 168-177, 2013.
- [29] Polony R, Reinert G, Hölzle G, Pugin A, Vonderwahl R. *Phthalocyanine Compounds and Anti-microbial Use*. United States Patent, 1985, Patent Number: 4, 530, 924.
- [30] Hölzle G, Reinert G, Polony R. *Process For Bleaching Textiles And For Combating Microorganisms With Sulphonated Phthalocyanine Carrying Halogen Or Pseudohalogen Substituents As Photoactivator*. United States Patent, 1984, Patent Number:4, 456, 452.
- [31] Polony R, Reinert G, Hölzle G, Pugin A, Vonderwahl R. *Process For Combating Micro-organisms, And Novel Phthalocyanine Compounds*. United States Patent, 1982, Patent Number: 4, 318, 883.
- [32] Minnock A, Vernon DI, Schofield J, Griffiths J, Parish JH, Brown SB. "Photoinactivation of bacteria. Use of a Cationic Water-Soluble Zinc Phthalocyanine to Photoinactivate both Gram-negative and Gram-positive Bacteria". *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 32(3), 159-164, 1996.
- [33] Minnock A, Vernon DI, Schofield J, Griffiths J, Parish JH, Brown SB. "Mechanism of uptake of a cationic water-soluble pyridinium zinc phthalocyanine across the outer membrane of escherichia coli". *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 44(3), 522-527, 2000.
- [34] Ağar E, Karaoğlu AŞ, Şaşmaz S. "Antimicrobial activities of some phthalocyanine derivatives". *Journal of Faculty of Pharmacy of Gazi University*, 20(2), 79-86, 2003.
- [35] Moinuddin Khan MH, Venugopala Reddy KR, Keshavayya J. *Chapter 15 : Synthesis, Spectral, Magnetic, Thermal and Antimicrobial Studies on Symmetrically Substituted 2, 9, 16, 23-tetraphenyliminophthalocyanine complexes*. Editor: Bobbarala V. A Search For Antibacterial Agents, InTech, 305-318, 2012.
- [36] Crutchley RJ, DeRosa MC. "photosensitized singlet oxygen and its applications". *Coordination Chemistry Reviews*, 233-234, 351-371, 2002.
- [37] Özdemir Saral P. Bazı Farklı Sübstitüe Gruplar İçeren Çinko Ftalosiyenin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Tekstil Materyallerinin Renklendirilmesi. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye, 2015.
- [38] Staicu A, Pascu A, Nuta A, Sorescu A, Raditoiu V, Pascu ML. "Studies about phthalocyanine photosensitizers to be used in photodynamic therapy". *Romanian Reports in Physics*, 65(3), 1032-1051, 2013.
- [39] Kalhotka L, Hrdinova Z, Korinkova R, Prichastalova J, Konecna M, Kubac L, Lev J. "Test of phthalocyanines antimicrobial activity". *2012 Nanocon*, Brno, Czech Republic, EU, 23-25.10.2012.