

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BENZOTRİAZOL GRUBU TAŞIYAN YENİ METALLİ VE METALSİZ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL  
VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Burak BARUT**

**EYLÜL 2016**

**TRABZON**



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BENZOTRİAZOL GRUBU TAŞIYAN YENİ METALLİ VE METALSİZ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL VE  
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Burak BARUT**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**  
**“YÜKSEK LİSANS (KİMYA)”**  
**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23 / 08 / 2016**

**Tezin Savunma Tarihi : 29 / 09 / 2016**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN**

**Trabzon 2016**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalında  
Burak BARUT Tarafından Hazırlanan

BENZOTRİAZOL GRUBU TAŞIYAN YENİ METALLİ VE METALSİZ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL VE  
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 23 / 08 / 2016 gün ve 1666 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Volkan ÇAKIR



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü konuda desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, insani ve ahlaki değerlerini örnek edindiğim, çok değerli ve saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Sentezlemiş olduğum benzotriazol grubu taşıyan metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve sonuçların yorumlanması konusunda değerli görüşlerini esirgemeyen Gebze Teknik Üniversitesi öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca hiçbir konuda yardımını esirgemeyen ve her zaman destek olan Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansa başladığım ilk günden bu yana yardımlarına başvurduğum ve sıkça fikir alışverişinde bulunduğum ve bana yol gösteren, bilgi birikimlerinden faydalandığım sevgili hocam Arş. Gör. Ümit DEMİRBAŞ'a teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim süresince desteklerini esirgemeyen Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında birlikte çalıştığım hocalarıma ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında beni daima destekleyen, bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim aileme; tez çalışmamın yanı sıra her konuda desteğiyle bana güç veren, anlayış gösteren ve benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan değerli meslektaşım, eşim Arş. Gör. Elif Nur BARUT'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Burak BARUT  
Trabzon 2016

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Benzotriazol Grubu Taşıyan Yeni Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Halit KANTEKİN'nin sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

29/09/2016

Burak BARUT

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET .....	VII
SUMMARY .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	IX
TABLOLAR DİZİNİ.....	XI
KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ .....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Ftalosiyanimler .....	1
1.2. Ftalosiyanimlerin Yapısı .....	2
1.3. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması.....	4
1.4. Ftalosiyanimlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	5
1.5. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri .....	7
1.6. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri .....	8
1.6.1. Metalsiz Ftalosiyanimlerin (H <sub>2</sub> Pc) Sentezi .....	9
1.6.2. Metalli Ftalosiyanimlerin (MPc) Sentezi .....	9
1.7. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri .....	10
1.7.1. UV-vis Spektroskopisi .....	10
1.7.2. İnfrared (IR) Spektroskopisi .....	11
1.7.3. NMR Spektroskopisi .....	12
1.8. Ftalosiyanim Türleri .....	13
1.8.1. Subftalosiyanimler.....	13
1.8.2. Naftaftalosiyanimler .....	13
1.8.3. Süper Ftalosiyanimler.....	14
1.8.4. Asimetrik Ftalosiyanimler .....	15
1.9. Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri .....	15
1.10. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları .....	16
1.11. Fotodinamik Terapi .....	16

1.11.1.	Fotodinamik Terapiyi Etkileyen Faktörler .....	18
1.11.2.	Fotokimyasal ve Fotofiziksel Olaylar .....	19
1.12.	Literatür Özeti .....	20
1.13.	Benzotriazololler .....	24
1.14.	Çalışmanın Amacı .....	24
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	25
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	25
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	25
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	25
2.3.1	4-Nitroftalimid Sentezi.....	25
2.3.2.	4-Nitroftalonitril Sentezi .....	26
2.4.	Orjinal Bileşiklerin Sentezi .....	26
2.4.1	3-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-(3,4-disiyanofenoksi)feniletil metakrilat (3) Sentezi.....	26
2.4.2.	{3-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-oksifeniletil metakrilat} Çinko(II) Ftalosiyanın (4) Sentezi.....	28
2.4.3.	{3-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-oksifeniletil metakrilat} Kurşun(II) Ftalosiyanın (5) Sentezi.....	29
2.4.4.	{3-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-oksifeniletil metakrilat} Ftalosiyanın (6) Sentezi .....	31
2.5.	Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerinin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi .....	34
2.5.1.	Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi .....	34
2.5.1.1	Floresans Kuantum Verimi ( $\Phi_F$ ) ve Ömrünün ( $\tau_F$ ) Hesaplanması.....	34
2.5.2.	Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	35
2.5.2.1.	Singlet Oksijen Kuantum Verim ( $\Phi_{\Delta}$ ) Hesaplanması .....	35
2.5.2.2.	Fotobozunma Kuantum Verim ( $\Phi_{\Delta d}$ ) Hesaplanması .....	36
3.	BULGULAR .....	37
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	40
5.	ÖNERİLER .....	48
6.	KAYNAKLAR.....	49
7.	EKLER .....	57
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

BENZOTRIAZOL GRUBU TAŞIYAN YENİ METALLİ VE METALSİZ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL VE  
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Burak BARUT

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Halit KANTEKİN  
2016, 56 Sayfa, 16 Sayfa Ek

Bu çalışmada, 3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-hidroksifeniletıl metakrilat süstitüe ftalonitrıl bileşigi (3) ve onun periferel çınko(II) (4), kurşun(II) (5) ve metalsiz ftalosiyanın (6) bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu ilk kez gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerin yapıları UV-vis, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin *N,N*-dimetilformamit (DMF) içerisinde fotodinamik terapi gibi fotokatalitik uygulamalar için fotoduyarlaştırıcı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Kurşun(II) ftalosiyanın bileşigi yapının merkezinde yer alan kurşun(II) iyonunun büyük çapından dolayı floresans özellik göstermemiştir. Çınko(II) ve metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin floresans kuantum verimleri standart olarak kullanılan süstitüe olmamış çınko(II) ftalosiyanın bileşiginden daha yüksek değere sahip olduğu belirlenmiştir. Süstitüe grupların ve çeşitli merkez metal iyonlarının spektroskopik, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerine etkisi incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Benzotriazol, Ftalosiyanın, Fotoduyarlaştırıcı, Fotofiziksel, Fotokimyasal



Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL  
AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF THE NOVEL  
METALLOPHthalOCYANINES AND METAL FREE THAT HAVE  
BENZOTRIAZOLE GROUP

Burak BARUT

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Prof. Dr. Halit KANTEKİN  
2016, 56 Pages, 16 Pages Appendix

In this study, the synthesis and characterization of 3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-yl)-4-hydroxyphenethyl methacrylate (**3**) substituted novel phthalonitrile compound and its peripherally substituted zinc(II) (**4**), lead(II) (**5**) and metal-free phthalocyanine (**6**) derivatives were performed for the first time. This novel compounds were characterized by obtained data from general spectroscopic methods such as UV-vis, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, elemental analysis and mass spectroscopy. The photophysical and photochemical properties of these phthalocyanines were investigated in *N,N*-dimethylformamide (DMF) solutions for determination of their photosensitizing abilities in photocatalytic applications such as photodynamic therapy. The lead(II) phthalocyanine complex did not produce any fluorescent in DMF because of the heavy atom effect of bigger lead(II) ion. The fluorescence quantum yields of studied zinc(II) and metal-free phthalocyanines were found to quite higher than unsubstituted zinc(II) phthalocyanine due to substitution of the phthalocyanine skeleton. The influence of substituent and variety of the central metal ions on spectroscopic, photophysical and photochemical properties were also determined and compared.

**Key Words:** Benzotriazole, Phthalocyanine, Photosensitizer, Photophysical, Photochemical

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Ftalimitten metallsiz ftalosiyanin sentezi.....	1
Şekil 2. <i>o</i> -dibromobenzenden bakır(I) ftalosiyaninlerin eldesi.....	1
Şekil 3. Metallsiz ve metalli ftalosiyaninler.....	2
Şekil 4. Ftalosiyanin ve porfirin bileşikleri arasındaki ilişki.....	3
Şekil 5. Periyodik tabloda ftalosiyanin kompleksleri yapılmış elementler.....	3
Şekil 6. Metalli ftalosiyanin bileşiklerinin ideal geometrileri.....	4
Şekil 7. Ftalosiyaninlerin adlandırılması.....	5
Şekil 8. Ftalosiyaninlerde olası agregasyon tipleri.....	7
Şekil 9. Ftalosiyanin sentezinde kullanılabilecek olan başlangıç maddeleri.....	8
Şekil 10. Metallsiz ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri.....	9
Şekil 11. Metalli ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri.....	10
Şekil 12. Metallsiz ve metalli ftalosiyaninlerin beklenen UV-vis spektrumları.....	11
Şekil 13. Subsftalosiyanin örneği.....	13
Şekil 14. Naftaftalosiyanin örnekleri.....	14
Şekil 15. Süper ftalosiyanin örneği.....	14
Şekil 16. Asimetrik ftalosiyanin örneği.....	15
Şekil 17. Fotodinamik terapide tedavinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 18. Jablonski diyagramı.....	20
Şekil 19. Fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiş metallsiz ve metalli ftalosiyanin bileşikleri.....	21
Şekil 20. Periferel ve non-periferel çinko(II) ftalosiyanin bileşiği.....	22
Şekil 21. Ball-tipi ftalosiyanin bileşiği.....	23
Şekil 22. Benzotriazol molekülünün yapısı ve tautomeri.....	24
Şekil 23. 3 numaralı bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	27
Şekil 24. 4 numaralı bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	29
Şekil 25. 5 numaralı bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	31
Şekil 26. 6 numaralı bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	33
Şekil 27. Fotokimyasal ölçüm düzeneği.....	35
Şekil 28. 5 numaralı bileşiğin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	43

Şekil 29. <b>4</b> numaralı bileşiğin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları .....	44
Şekil 30. <b>6</b> numaralı bileşiğin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları .....	44
Şekil 31. <b>4</b> numaralı bileşiğin singlet oksijen kuantum ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrum değişimi .....	46
Şekil 32. <b>5</b> numaralı bileşiğin fotobozunma kuantum ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrum değişimi .....	47



## TABLULAR DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri .....	37
Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektral değerleri.....	37
Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR kimyasal kayma değerleri .....	38
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektral verileri ve reaksiyon verimleri .....	38
Tablo 5. Sentezlenen ftalonitril bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR kimyasal kayma değeri .....	38
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri .....	38
Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin DMF içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal değerleri.....	39

## KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

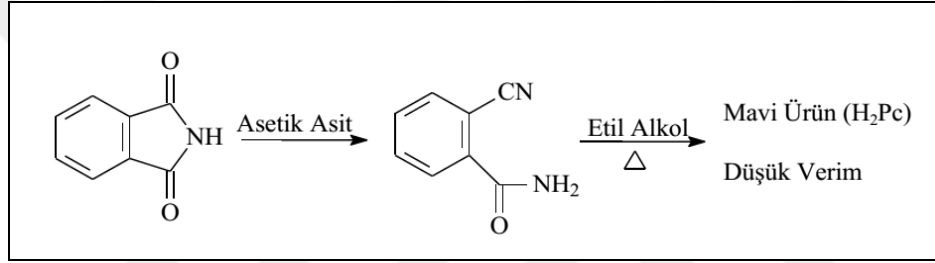
A	:	Absorbans
Atm	:	Atmosfer
A °	:	Angström
CDCl <sub>3</sub>	:	Dötero Kloroform
CHCl <sub>3</sub>	:	Kloroform
DBN	:	1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	:	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE	:	<i>N,N</i> -Dimetilaminoetanol
DMF	:	<i>N,N</i> -Dimetilformamid
DPBF	:	1,3-Difenilisobenzofuran
e.n	:	Erime Noktası
F	:	Floresans
g	:	Gram
H <sub>2</sub> Pc	:	Metalsiz Ftalosiyenin
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	:	Sülfürik Asit
HCl	:	Hidrojen Klorür
HOMO	:	En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
HPLC	:	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IC	:	İç dönüşüm
ISC	:	Sistemler arası geçiş
IR	:	Infrared Spektroskopisi
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	:	Potasyum Karbonat
LUMO	:	En düşük enerjili boş molekül orbitali
mL	:	Mililitre
mmol	:	Milimol
m/z	:	Kütle/Yük
MPc	:	Metalli Ftalosiyenin
MS	:	Kütle Spektroskopisi
N <sub>2</sub>	:	Azot gazı
nm	:	Nanometre

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	:	Kurşun(II) asetat
Pc	:	Ftalosiyenin
PDT	:	Fotodinamik Terapi
S	:	Singlet hal
T	:	Triplet Hal
UV-vis	:	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
Zn	:	Çinko metali
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	:	Çinko(II) asetat
$\delta$ (ppm)	:	Kimyasal kayma değeri
$[\text{M}+\text{H}]^+$	:	Proton tutmuş molekülün moleküler iyonu
$^1\text{O}_2$	:	Singlet oksijen
$^3\text{O}_2$	:	Triplet oksijen
$\epsilon$	:	Molar absorplama katsayısı
$\Phi_{\text{F}}$	:	Floresans kuantum verimi
$\Phi_{\text{d}}$	:	Fotobozunma kuantum verimi
$\Phi_{\Delta}$	:	Singlet oksijen kuantum verimi
$\Phi_{\Delta}^{\text{Std}}$	:	Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi
$\lambda_{\text{Em}}$	:	Maksimum emisyon dalga boyu
$\lambda_{\text{Ex}}$	:	Maksimum eksitasyon dalga boyu
$\lambda_{\text{max}}$	:	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
$\tau_{\text{F}}$	:	Floresans Ömürleri
$\tau_0$	:	Doğal radyoaktif ömrü

## 1. GENEL BİLGİLER

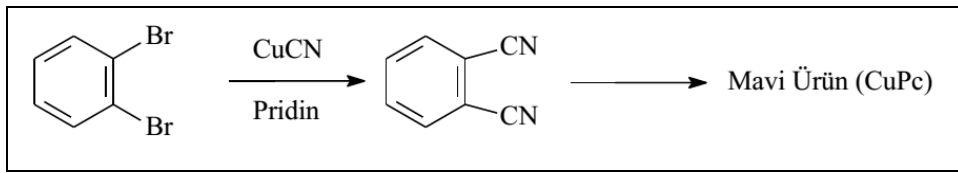
### 1.1. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler (Pc) ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta *o*-siyanobenzamid üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilmiş ancak yapısı aydınlatılamamıştır [1].



Şekil 1. Ftalimitten metallsiz ftalosiyanimin eldesi

1927'de Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von Der Weid, *o*-dibromoksilen ve dibromobenzen'i bakır (I) siyanür ile piridinde kaynatılması sırasında koyu mavi bir bileşik olduğunu görmüşlerdir [2].



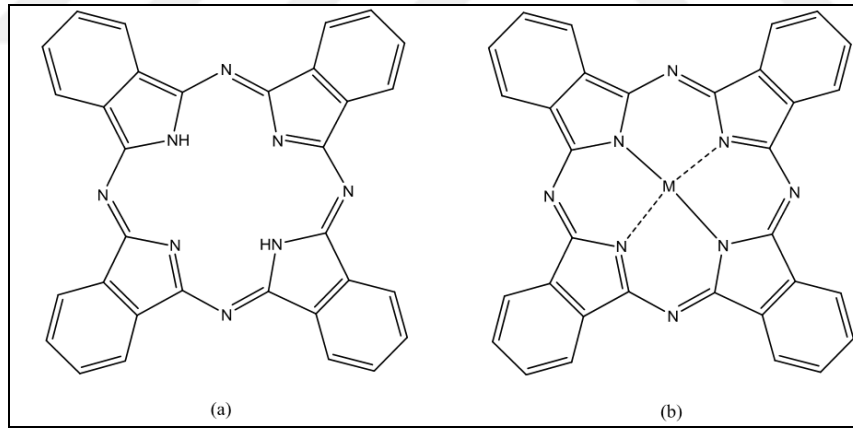
Şekil 2. *o*-dibromobenzenden bakır(I) ftalosiyanimin eldesi

1928 yılında İskoçya'da Scottish Dyes Ltd. şirketi Grangemouth tesislerinde ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında reaktördeki sızıntıdan ortaya çıkan demir metali ile oluşmuş bir kompleks belirlenmiş ve kompleksin pigment özelliği gösterdiği anlaşılınca yapısı üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmış ve bu ürün demir ftalosiyanim (FePc) olarak belirlenmiştir. 1929 yılında Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen

Linstead ve arkadaşlarının uzun süreli çalışmaları ile Prof. Dr. J. Monteath Robertson ve arkadaşlarının X-ışını Kırınım Analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında metalli ve metallsiz ftalosiyanınların yapıları aydınlatılmıştır [3].

## 1.2. Ftalosiyanınların Yapısı

Ftalik asit türevlerini temsilen “phthal” ve Grekçe mavi anlamına gelen “cyanine” kelimelerinin birleşmesiyle oluşan ftalosiyanınlar 18- $\pi$  elektron sistemine sahip sekiz karbon ve sekiz azot atomu içeren onaltı üyeli düzlemsel aromatik bir makrobileşiktir. Dört tane pirol türevinin azo-metin bağlarıyla birbirine bağlanmasıyla oluşan ve renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyanınlar, yapısal olarak porfirinlere benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar [4]. Ftalosiyanın bileşikleri metallsiz veya metalli olarak sentezlenebilirler. Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan izoindolün hidrojen atomları metal iyonu ile yer değiştirerek metalli ftalosiyanınların oluşumunu sağlamaktadır [5].



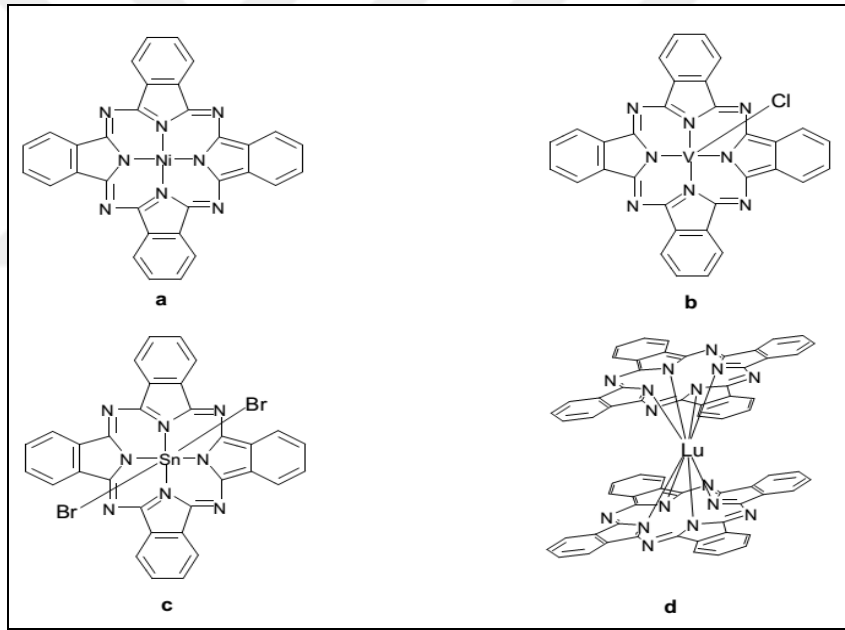
Şekil 3. Metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar

Yapısal olarak doğada bulunmayan, tamamen sentetik yollardan sentezlenen ftalosiyanınlar, doğal olarak bulunan klorofil A, vitamin B<sub>12</sub> ve hemoglobin gibi porfirin içeren yapılara benzerlik göstermektedir [6]. Ftalosiyanınların porfirinlerden yapısal olarak farkları dört benzo alt birimi içermeleri ve mezo pozisyonlarında dört azot atomunun bulunmasıdır. Bundan dolayı, tetrabenzotetraazaporfirin olarak da isimlendirilmektedir. Ftalosiyanınlar, 18- $\pi$  elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik özellik





Kare düzlem ftalosiyanınin koordinasyon sayısı dördtür. Ftalosiyanınler halka merkezinde yer alan metale bağlı olarak daha yüksek koordinasyonlu kompleksler de oluşturabilirler. Metal türüne bağlı olarak ortaya çıkan bu farklılık ftalosiyanınlerin karepiramit veya oktahedral geometride kompleksler meydana getirmesini sağlamaktadır. Bu tip yüksek koordinasyonlu geometrilerde halkaya koordine olmuş merkez metale aksiyel pozisyonlardan klor, su veya piridin gibi ligantlar bağlanabilir. Ayrıca ftalosiyanınler, lantanit ve aktinitlerle, merkez metalin arada bulunduğu, iki ftalosiyanınin molekülünün toplam sekiz koordinasyon yaparak metale bağlandığı sandviç türü metal kompleksleri verebilmektedir. Farklı ligantların aksiyel pozisyonlardan bağlanmalarıyla veya benzen halkasına yapılabilecek süstitüsyon reaksiyonlarıyla birçok ftalosiyanın türevi sentezlenebilir [9].

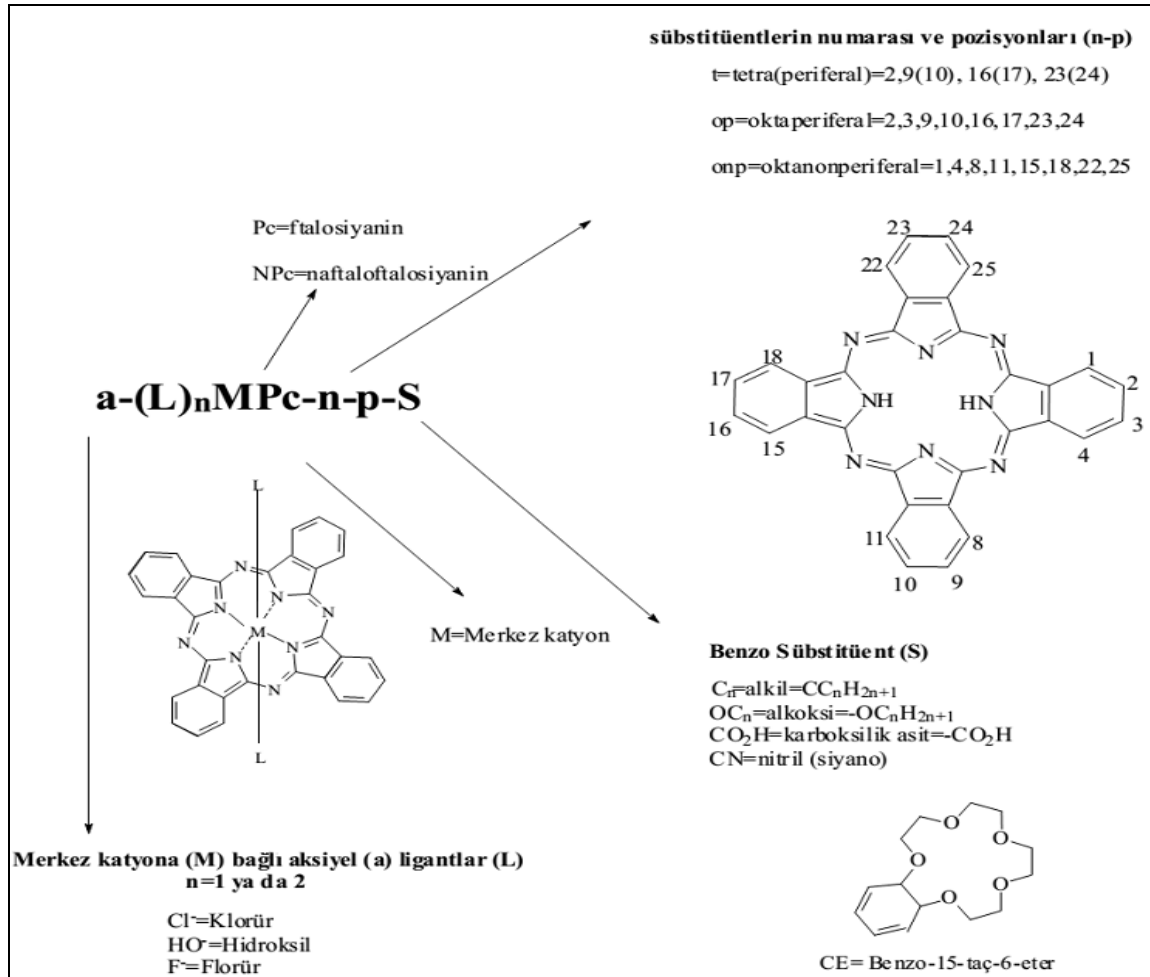


Şekil 6. Metalli ftalosiyanınin bileşiklerinin ideal geometrileri

### 1.3. Ftalosiyanınlerin Adlandırılması

Yapılarının büyüklüğü nedeniyle ftalosiyanınlerin adlandırılmasında IUPAC tarafından önerilen adlandırma sistemi kullanılır. Ftalosiyanın halka sisteminde periferal ve non-periferal olmak üzere 16 farklı bağlanma pozisyonu bulunmaktadır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 pozisyonlarındaki karbon atomlarından ftalosiyanın halkasına bağlanma gerçekleşirse bu periferal türü bir bağlanma iken, 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25

pozisyonlarındaki karbon atomlarından bağlanma gerçekleşirse bu non-periferel türü bir bağlanma olarak adlandırılmaktadır. Şekil 7’de bu bağlanmalar ve adlandırmalar ayrıntılı şekilde verilmiştir [10].



Şekil 7. Ftalosiyenlerin adlandırılması

#### 1.4. Ftalosiyenlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

18- $\pi$  elektron sistemine sahip,  $(4n+2)\pi$  Hückel kuralına uyan aromatik özellik gösteren yapılar olan ftalosiyenlerde fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık göze çarpan en önemli özelliklerdir. Genel olarak renkleri kristal yapısı ve ftalosiyenin halkasına süstitüe olan ligandların kimyasal özelliklerine bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik göstermektedir. Çoğu ftalosiyenlerin erime noktasının olmadığı, 500°C'nin üstünde ve yüksek vakum altında buharlaşıp ve süblimleştiği bilinmektedir. Havada 400-

500°C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklı olup sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalamide parçalanarak makrohalka bozunur [11]. Ftalosiyenin molekülünün kalınlığı 3.4 Å ve kavitesinin çapı ise 1.35 Å'dur. Kararlı metalli ftalosiyenin oluşmasında ftalosiyenin halkasının kavite çapı ile kaviteye yerleşecek metal iyonunun çapı arasındaki uyum oldukça önemlidir. Metal iyonunun çapı ftalosiyenin halkasının kavite çapından küçük ya da büyük ise oluşacak metalli ftalosiyenin kompleksi kararsız olur çünkü böyle durumlarda metal iyonu kolaylıkla kaviteden ayrılabilir [12]. Robertson yapmış olduğu çalışmalar sonucu metallsiz ftalosiyenin düzlemsel yapıda ve  $D_{2h}$  simetrisinde olduğunu belirlemiştir. Metalli ftalosiyenlerde metal ilavesi ile simetri  $D_{2h}$ 'dan  $D_{4h}$ 'a değişmektedir [13]. Ftalosiyenler gösterdikleri yarı iletkenlik, fotoiletkenlik ve fotoduyarlayıcı gibi özelliklerinden dolayı da geniş olarak incelenmektedirler. Ftalosiyenlerin lüminesans ve fosforesans özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir [10].

Ftalosiyenler kolayca yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi şartlara bağlı olarak ftalosiyenin halkasında da tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyenler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenirler [14].

Ftalosiyenlerin bir diğer önemli fiziksel özelliği ise çözünürlükleridir. Ftalosiyenlerin en önemli dezavantajlarından biri yaygın çözücülerde veya suda çözünürlüğünün az olmasıdır. Ftalosiyenin molekülleri arasında güçlü  $\pi$  elektron etkileşiminin ( $\pi$ -çakışması olayı) varlığı onların çözünürlüğünü düşüren en önemli faktördür. Ftalosiyenin molekülleri arasındaki  $\pi$ -çakışması olayı engellendiğinde onların farklı çözücüler içerisindeki çözünürlüğü arttırılır. Ftalosiyenlerin çözünürlüğü, onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması açısından çok önemlidir. Ftalosiyenlerin polar çözücülerde ve suda çözünürlüğü genellikle periferik pozisyonlara, polar veya iyonik grupların (örneğin  $-NR_3^+$ ,  $-COO^-$  gibi) eklenmesiyle artar. Apolar organik çözücülerde çözünür yapmak için ise bu grupların uzun alkil veya alkoksi zincirleri, büyük sübstitüentler veya taç eter gibi makrosiklik yapıların bağlanması gerekmektedir [15,16].

### 1.5. Ftalosiyenin Agregasyon Özellikleri

İki veya daha fazla ftalosiyenin halkası moleküler arası çekim kuvvetlerinden dolayı yüz yüze (H tipi agregasyon) veya yan yana (J tipi agregasyon) istiflenerek kümeler oluştururlar ve böylece moleküller dimer ya da poligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. Oluşan bu kümelere agregat ve bu duruma da agregasyon adı verilir. Agregasyon ftalosiyenin uygulama alanlarında çeşitli engeller oluşturabilir. Ayrıca agregasyon yapı analizleri için problem teşkil etmektedir. Agregasyon UV-vis spektrumlarında absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kaymasına (maviye kayma) ve genişlemesine yol açar.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında ise agregasyon sonucu daha yayvan pikler meydana gelir ve eşleşmeler gözlenemez [17].



Şekil 8. Ftalosiyenin agregasyon tipleri

Ftalosiyenin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar; sübstitüent etkisi, merkez iyon etkisi, çözücü etkisi, konsantrasyon etkisi ve sıcaklık etkisi.

**Sübstitüent Etkisi:** Hidrofobik gruplarla sübstitüe olmuş ftalosiyenlerde hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğilimi, su içerisinde dimer oluşmasına sebep olabilir. Bu nedenle ftalosiyenler genellikle su içerisinde çözüldüklerinde agregasyon yapmaktadırlar. Sübstitüe gruplar nonperiferik konumlarda yerleştiklerinde, birbirlerinden uzaklaşarak istiflenme eğilimi azalacağı için agregasyonun azalması beklenir [18].

**Merkez iyon etkisi:** Ftalosiyenin merkezinde bulunan metal iyonu ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , vb.), sübstitüentlerin ve çözücünün de etkisiyle dimer molekül oluşturmaya elverişli ise agregasyona sebep olabilir. Ftalosiyenin molekülünde dimerleşmeyi önleyebilmek amacıyla, aksiyel ligant yerleştirme yoluna gidilebilir [18].

**Çözücü Etkisi:** Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) arttıkça ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-vis

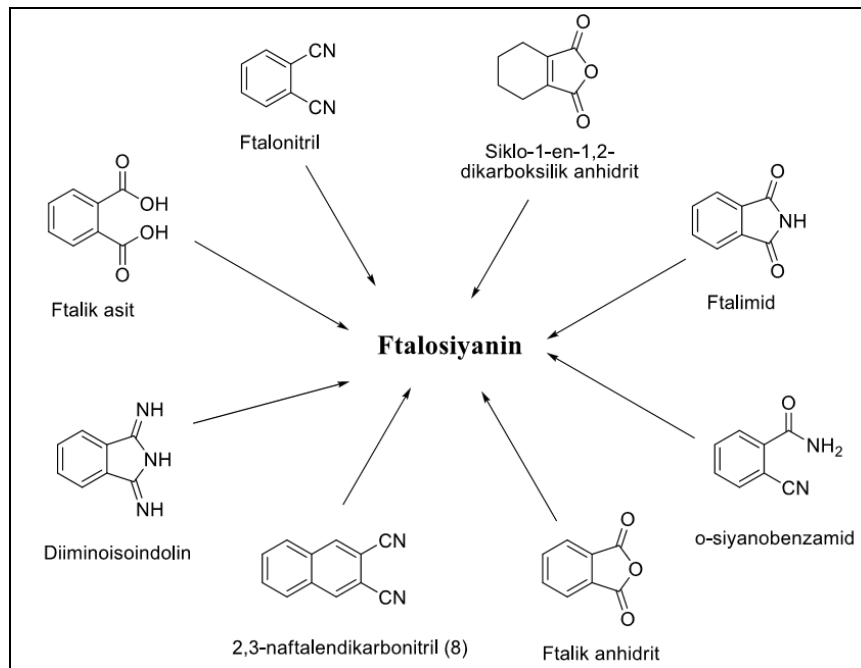
spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanın Q bandlarının şiddeti azalır ve maviye kayma olur [18].

**Konsantrasyon Etkisi:** Molekülün çözelti içindeki konsantrasyonunun artmasıyla, moleküller birbirine yaklaşacağı için agregasyon artabilir [18].

**Sıcaklık Etkisi:** Sıcaklık arttıkça moleküller birbirinden uzaklaşacağı için agregasyon azalır [18].

### 1.6. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

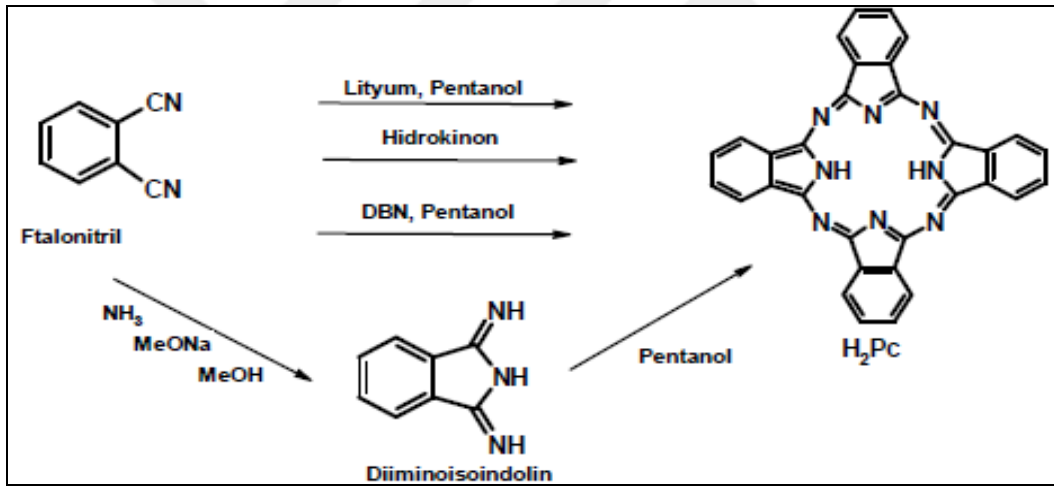
Ftalosiyanın Şekil 9'da görüldüğü gibi diiminoizindolin, ftalonitril, ftalik anhidrid, ftalimid, ftalik asit ve *o*-siyanobenzamid gibi birçok farklı başlangıç maddelerinden yola çıkarak sentezlendiği bilinmektedir [19]. Bu başlangıç maddelerinin doğrudan ya da *n*-pentanol, kinolin, DMF, DMAE gibi yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde ısıtılması sonucu siklotetramerizasyon reaksiyonu ile ftalosiyanın sentezlenebilir. Ürün verimini arttırmak için başlangıç maddelerinin siklotetramerleşmesinde etkili maddeler olan 1,8-diazobisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), 1,5-diazobisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ve susuz NH<sub>3</sub> gibi bazı katalizörler kullanılabilir [20,21].



Şekil 9. Ftalosiyanın sentezinde kullanılacak olan başlangıç maddeleri

### 1.6.1. Metalsiz Ftalosiyeninlerin ( $H_2Pc$ ) Sentezi

Ftalonitrilden, metalsiz ftalosiyenin sentezlemek için çeşitli siklotetramerizasyon metotları bulunmaktadır. Örneğin, ftalonitril türevinin çözücü kullanılmadan doğrudan ısıtılması ile metalsiz ftalosiyenin sentezlenebilir [22]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu sonucu diiminoizoindoline dönüşür ve diiminoizoindolün DMAE içerisinde çözülüp kaynatılması ile metalsiz ftalosiyenin elde edilir [23]. Aynı zamanda ftalonitril türevinin DMAE gibi bazik bir çözücü içerisinde ısıtılması veya n-pentanolde çözülüp ortama DBU, DBN gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazik bir katalizörün ilavesinden sonra ısıtılması ile siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu metalsiz ftalosiyenin sentezlenir [24]. Diğer bir yöntemde,  $Li_2Pc$ 'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu  $H_2Pc$  hazırlanması olduğu bilinmektedir [25].

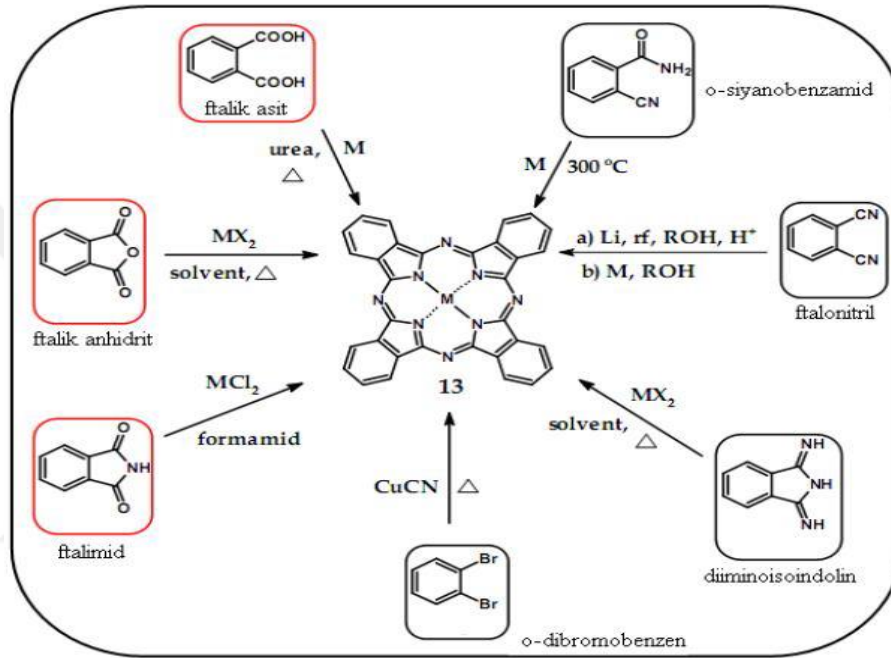


Şekil 10. Metalsiz ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri

### 1.6.2. Metalli Ftalosiyeninlerin (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyeninler genel olarak ftalonitril veya iminoizoindolinin yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde template etki gösteren metal veya metal tuzları ile siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu sentezlenebilir [26]. Template etki, uygun ligandların donör atomlarıyla etkileşip, zincir şeklindeki ligandların fonksiyonel gruplarını halka kapamaya uygun bir pozisyona getirebilmesine denilmektedir. Ayrıca MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre)

varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak,  $H_2Pc$  ya da  $Li_2Pc$  ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da  $MPc$  oluşturur [27-29]. Ancak bu yol,  $H_2Pc$ 'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi nedeniyle kloronaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir. Bu farklı sentez yöntemlerinin ortak özelliği çok basamaklı olmaları ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmeleridir.



Şekil 11. Metalli ftalosiyanın sentez yöntemleri

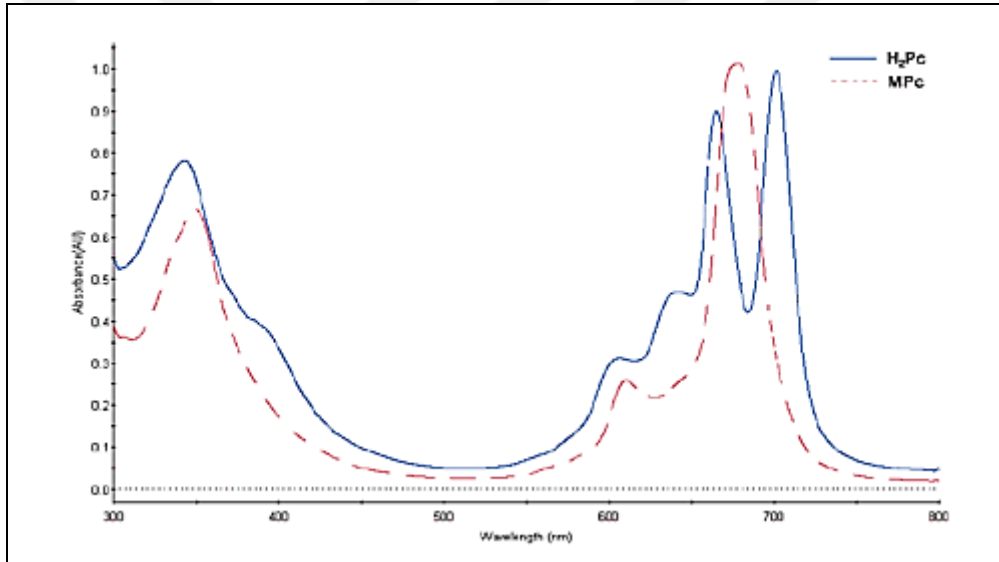
## 1.7. Ftalosiyanın Spektroskopik Özellikleri

### 1.7.1. UV-vis Spektroskopisi

Ftalosiyanın  $\pi$ -elektronca zengin olmaları nedeniyle ultraviyole ve görünür bölgede  $\pi \rightarrow \pi^*$  veya  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler [20]. Çözelti halinde ftalosiyanın absorpsiyon spektrumları Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere iki ana bant içermektedir [30].  $\pi \rightarrow \pi^*$  Geçişlerine karşılık gelen ve 650-750 nm'de görülen Q bantları ftalosiyanın metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi vermektedir. Metallsiz ftalosiyanın hemen hemen eşit çift bant verirken, metalli ftalosiyanın tek ve daha şiddetli bir bant vermektedir. Bunun nedeni



metalli ftalosiyenin bileşiklerinde ftalosiyenin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyenin bileşikleri  $D_{4h}$  simetrisine sahiptir ve HOMO→LUMO geçişine karşılık gelen tek bir Q bandı verir. Metalsiz ftalosiyenlerde ise ftalosiyenin halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomları oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi  $D_{2h}$  olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve birisinin şiddetinin diğerinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir. Ftalosiyenlerin UV-vis spektrumlarında önemli karakteristik bantlardan birisi de Soret (B) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu bant  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelmektedir [31].



Şekil 12. Metalsiz ve metalli ftalosiyenlerin beklenen genel UV-vis spektrumları

### 1.7.2. Infrared (IR) Spektroskopisi

Ftalosiyenlerin IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalsiz ve metalli ftalosiyenlerin IR spektrumlarında, aromatik halka C-H gerilme titreşimleri  $3000-3050 \text{ cm}^{-1}$ , C=C gerilme titreşimleri  $1580-1610 \text{ cm}^{-1}$ , C-C gerilme titreşimleri  $1450-1600 \text{ cm}^{-1}$  ve düzlem dışı C-H eğilme bandları  $750-800 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlemlenmektedir [32]. Metalli ve metalsiz ftalosiyenlerin IR spektrumları

arasındaki fark, ftalosiyanın iç kısmındaki  $3280\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen -NH titreşiminden kaynaklanmaktadır [33].

### 1.7.3. NMR Spektroskopisi

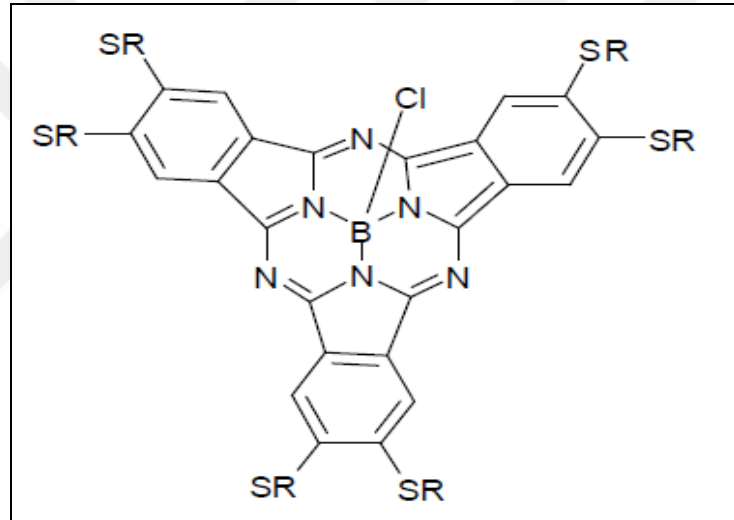
Makrosiklik  $\pi$ -elektron sistemine sahip olmalarından dolayı ftalosiyaninler diğer diyamanyetik halkalı yapıların  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda gözlenen kaymaları göstermektedirler [34]. Bilindiği gibi yapısında aromatik halka bulunan bileşikler bir manyetik alan içerisine getirildiğinde aromatik halkada bulunan  $\pi$ -elektronları, dış manyetik alanın etkisi ile bir halka akımı oluşturur. Bu halka akımı, sekonder bir manyetik alan meydana getirir. Oluşan sekonder manyetik alanın yönü, halka içinde dış manyetik alan ile zıt, halka dışında ise paralel yöndedir. Aromatik halkanın meydana getirdiği halka akımına diyamanyetik halka akımı denir [35]. Bunun sonucunda, aromatik halkanın dışında kalan bölgede dış manyetik alanın şiddeti artarken, halka içinde ve üstünde kalan bölgelerde dış manyetik alanın şiddeti azalır. Böylece, aromatik halka çevresinde manyetik anizotropi oluşur. Halka dışında bulunan protonlar, dış manyetik alana oranla daha şiddetli bir manyetik alanın etkisinde kalarak anti-perdelemeye uğrar ve rezonansları aşağı alana kayar. Diğer taraftan halka içinde ve halka üzerinde bulunan protonlar kuvvetli perdeleme bölgesinde bulduklarından rezonansları yukarı alana kayar ve ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda gözlenmektedir [35]. Metallsiz ftalosiyaninlerde merkezde bulunan (-NH) protonları TMS'den daha kuvvetli alanda (eksi bölgede) sinyal vermektedir [36]. Aksiyal olarak bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların makrosikliğe uzaklığı ve relatif pozisyonlarına bağlıdır. Metalli ftalosiyaninlerin içerdiği metalin türü onların NMR spektrumlarının alınıp alınmamasında önemli rol oynar.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  gibi paramanyetik metal iyonları içeren ftalosiyaninlerin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları alınamamaktadır [37].

## 1.8. Ftalosiyenin Türleri

### 1.8.1. Subftalosiyenler

Üç adet izoiminoindol biriminden oluşan subftalosiyenin sentezi ilk kez Meller ve Osko tarafından ftalonitril ile bor halojenürlerinin reaksiyonundan 1972 yılında gerçekleştirilmiştir [38,39].

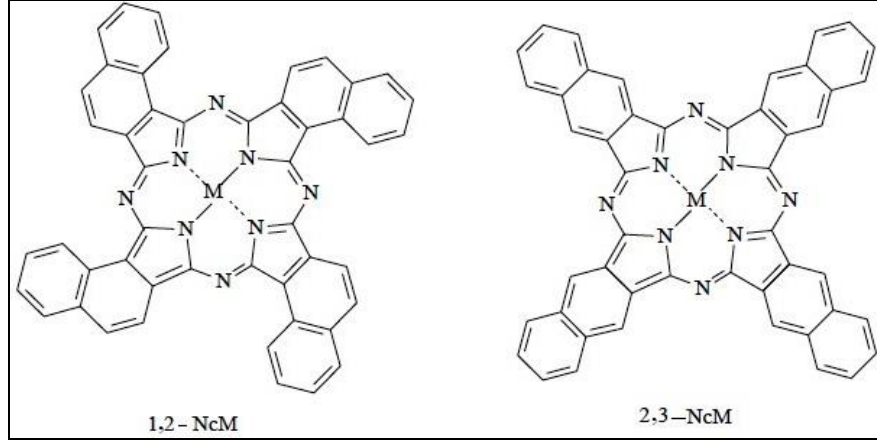
14- $\pi$  elektronu ihtiva eden subftalosiyenler, UV-vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarında olup, Soret (B) ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir [40].



Şekil 13. Subftalosiyenin örneği

### 1.8.2. Naftoftalosiyenler

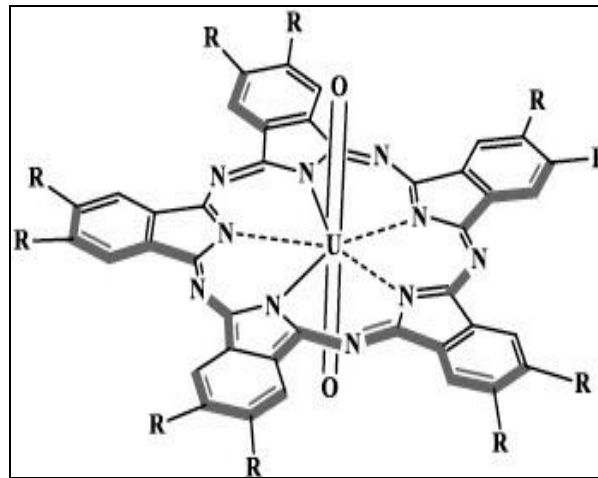
Ftalosiyenlerin diğer bir türevi olan naftoftalosiyenler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. UV-vis spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki vermektedirler. Artan  $\pi$ -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çeken bu koyu yeşil kristal bileşikler kolayca süblimleşmezler ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar [41].



Şekil 14. Naftofalosiyanın örnekleri

### 1.8.3. Süper Ftalosiyaninler

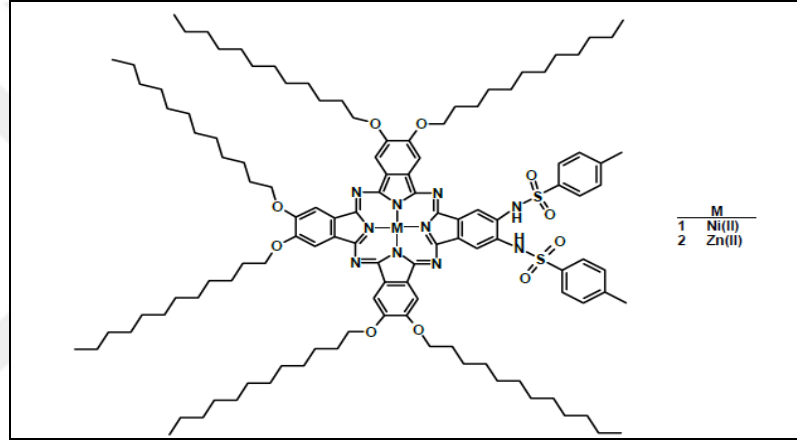
Süperftalosiyanın bileşikleri, azot atmosferi altında kuru DMF ya da kinolin içerisinde susuz  $UO_2Cl_2$  ile sübtitüe ftalonitrilin siklopentamerizasyonu sonucu düşük verim ile elde edilirler.  $22-\pi$  elektron sistemine sahip olan süperftalosiyaninler Hückel kuralına uymakta olup aromatik özellik gösteren makrosiklik bileşiklerdir. Bu bileşiklerde düzensellikten sapma diğer ftalosiyanin türlerine göre oldukça fazla olup, bu durum  $^1H$ -NMR spektrumundan anlaşılabilir. UV-vis spektrumlarında metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin B ve Q bandlarının analogları olan, 914 nm'de şiddetli bir absorpsiyon bandı, 810 nm'de bir omuz bandı ve 420 nm'de yine yoğun bir absorpsiyon bandı gözlenmektedir [42].



Şekil 15. Süper ftalosiyanin örneği

#### 1.8.4. Asimetrik Ftalosiyanimler

Asimetrik ftalosiyanimler, asimetrik sübstitüe bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3, 4-, 3, 5-, 3, 4, 5-, 3, 4, 6-substitüe hali) veya iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Kobayashi ve arkadaşları tarafından iki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB türünde tek bir ürünün sentezi yapılmıştır. Bu sentez iki ekivalent disiyanobenzo-15-taç-5, iki ekivalent 3,6-difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260 °C' de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç defa farklı çözücü sistemleri ile bazik alümina kolondan geçirilmiştir [43].



Şekil 16. Asimetrik ftalosiyanimin örneği

#### 1.9. Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri

Sübstitüe olmayan ftalosiyanimlerin ısıya ve asitlere karşı dayanıklı olması nedeniyle süblimasyon veya konsantre sülfirik asit içerisinde çözme ve bunun akabinde suda çöktürme ile saflaştırılabilirler. Bunun yanı sıra, saflaştırma için su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Ftalosiyanim bileşiklerine yeni grupların eklenmesi bileşiğin çözünürlüğüne etki etmektedir ve bundan dolayı çözünürlük farkından yararlanılarak saflaştırma yapılması mümkün olmaktadır. Çözünürlüğü az olan ftalosiyanimlerin çeşitli çözücülerde yıkayarak safsızlıklar uzaklaştırılabilir. Ayrıca sübstituent olarak amino grubu taşıyan ftalosiyanimler derişik HCl içerisinde çözme ve daha sonra bazik ortamda çöktürme yolu ile saflaştırılabilmektedir. Çözünürlüğü yüksek ftalosiyanim bileşiklerinde ise ince tabaka kromatografisi (TLC),

yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), jel permasyon kromatografisi, sabit fazlı silikajel veya bazik alümina olan kolon kromatografisi gibi kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırılabilir [44].

### **1.10. Ftalosiyanın Uygulama Alanları**

Ftalosiyanın güzel ve parlak renklere sahip olmaları, oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları ve sıcaklığa karşı dayanıklı olmaları sebebiyle bilimsel ve teknolojik alanda oldukça ilgi çekmektedirler [45]. Ftalosiyanın; kimyasal sensörlerde [46], güneş pillerinde [11], yarı iletken metallerde [47], sıvı kristallerde [48], veri depolamada [49], giyimde boyarmadde olarak [50], metal ve plastiklerin yüzeylerini boyamada [50], katalizör olarak yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarında [51], yüksek enerjili bataryalarda, fotokopi makinelerinde, fotoiletken ajan olarak, biyosensörlerde, fotokatalizör olarak, petrolde oktan oranını artırmakta ve son yıllarda fotoduyarlaştırıcı özelliklerinden dolayı, alternatif bir kanser tedavi yöntemi olan fotodinamik terapide [52] kullanılmaktadır.

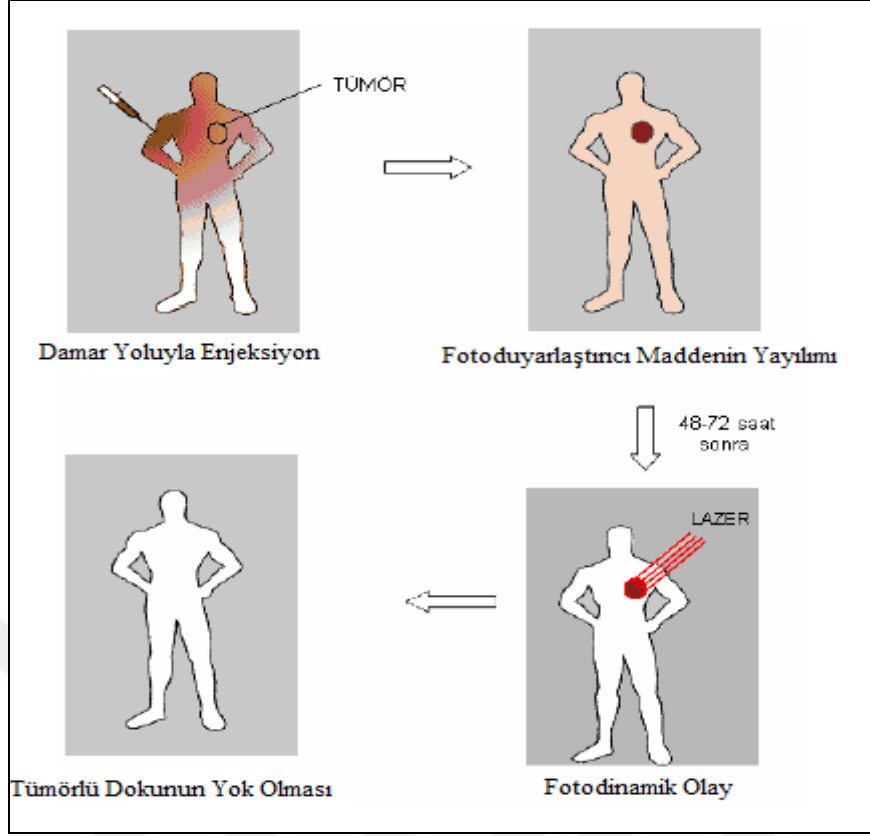
### **1.11. Fotodinamik Terapi**

Ameliyat, kemoterapi ve radyoterapi günümüzde kanser tedavisinde en yaygın kullanılan 3 yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntemlerin kanserli dokuyu yok etmesinin yanı sıra mide bulantısı, kızarıklık, saç dökülmesi, halsizlik gibi yan etkilerinin bulunması bilim insanlarını alternatif bir kanser tedavisi metodu arayışına sürüklemiştir. Bu araştırmaların sonucunda kemoterapinin alt dalı olarak bilinen fotodinamik terapi (PDT) ortaya çıkmıştır [53].

PDT, ışığa duyarlı bir fotoduyarlaştırıcının kanserli dokuda birikmesi ve uygun dalga boyunda ışığa maruz bırakılmasıyla oluşan serbest radikaller ve singlet oksijenin kanserli dokuyu parçalaması esasına dayanan bir kanser tedavi yöntemidir. Belli dalga boyundaki ışığın fotoduyarlaştırıcı madde tarafından absorblanması ve bu tepkilemeler sonucu açığa çıkan singlet oksijenin sadece kanserli doku üzerinde bir tahribata neden olması ve böylelikle çevre dokuya zarar vermeden yalnızca tümörlü bölgedeki hücrelerin yok edilmesi fotodinamik terapiyi diğer kanserle mücadele yöntemlerinden üstün kılmaktadır.

Fotoduyarlaştırıcı olarak davranan ftalosiyanınların yüksek dalga boyundaki ışığı absorblayabilmeleri yüksek triplet hal kuantum verimlerine, triplet halde uzun ömürlere sahip olmaları, yüksek miktarlarda singlet oksijen üretebilmeleri ve ışık kullanılmadığı zaman herhangi bir toksik etkilerinin olmaması fotodinamik terapide etkin olarak kullanılabilirliklerini artırmaktadır [54]. 1980'lerin başında Amerikan Yiyecek ve İlaç Kurulu'nun (Food and Drug Administration, (FDA)) hematoporfirin (HpD) türevi olan Photofrin isimli ilacın klinik uygulamalarına onay vermesiyle birçok kanserin tedavisinde bu metot uygulanmaya başlanmıştır [55, 56]. PDT, A.B.D, Almanya, Japonya, İngiltere, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülkede sağlık kurumları tarafından çeşitli kanser tedavi uygulamaları için onaylanmıştır [57].

PDT ile tedavide ilk olarak fotoduyarlaştırıcı madde damar yolundan verilmektedir. Fotoduyarlaştırıcı madde hızla tümörlü dokulara lokalize olur ve hedef hücrelerde birikmesi sağlanır. Vücuda verildikten 48-72 saat sonra, fotoduyarlaştırıcı maddenin konsantrasyonu tümörlü dokularda artar. Bunun sebebi, tümörlü dokuların daha büyük dokusal hacme sahip olması, tümör dokusundaki mikrodamarlarda çatlakların bulunması ve tümörlü dokuların büyük miktarlarda kollajen içermesidir. Fotoduyarlaştırıcı madde tümörlü dokuda biriktikten sonra uygun dalga boylu ışın tümörlü dokuya verilir ve fotoduyarlaştırıcı madde aktive olur ve fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda üretilen singlet oksijenin etkisiyle doku hızlıca yok edilir [58].



Şekil 17. Fotodinamik terapide tedavinin şematik gösterimi

### 1.11.1. Fotodinamik Terapiyi Etkileyen Faktörler

Fotodinamik terapinin etkinliği oksijen derişimine, ışığa ve fotoduyarlayıcıya bağlıdır. Fotodinamik terapinin etkin olabilmesi için fotoduyarlayıcı ve singlet oksijenin biyolojik yapıya uygun yakınlıkta olması gerekmektedir çünkü fotoduyarlayıcının ve oksijenin uyarılmış halleri kısa yarı ömre sahiptirler.

Hedef hücrelerdeki oksijen molekülleri konsantrasyonu, tedavi açısından büyük öneme sahiptir. Oksijen konsantrasyonu, terapi esnasında oksidatif reaksiyonlarda oksijen molekülleri harcandığı için azalır. Hedef dokuda yeterli ölçüde oksijen difüzyonu ve sirkülasyonu olması gerekir. Aksi halde ödem oluşumuyla oksijenin yenilenme oranı azalır bu ise fotodinamik terapinin etkinliğini azaltır. Çözüm olarak fotodinamik terapi esnasında ışık şiddetini düşürerek ve daha uzun süre ışık uygulayarak oksijenin daha yavaş harcanması ve böylece harcanan oksijenin yenilenmesi sağlanabilir. Bir diğer çözüm ise ışığın belli aralıklarla uygulanmasıdır. Fakat hedef dokuda ödem oluşumu oksijenin



difüzyonunu etkiler. Bu yüzden, hedef dokudaki oksijenin yenilenebilmesi için ışığın 48 saat aralıklarla uygulanması gerekebilir [59].

Fotodinamik terapi ile tedavi edilecek bölge derinlerde ise kullanılacak en uygun ışık görünür bölgedeki kırmızı ışıktır. Kullanılan lazer 630-800 nm arasındaki kırmızı dalga boyunda olması insan dokusuyla uyumludur (insan dokusunun ışın geçirgenliği yaklaşık 630 ile 900 nm aralığında en iyidir). Fotobiyolojik reaksiyonun gerçekleşmesi için (ışık canlı içerisinde aktive olabilmesi için) ışığın fotoduyarlaştırıcı tarafından absorblanabilmesi gerekir. Bu ancak ışığın dalga boyu ile fotoduyarlaştırıcının elektronik absorpsiyon spektrumunun uyumu halinde mümkün olur [60]. Lazerler, ışık yayan diyotlar ve lambalar (filtreli) ışık kaynağı olarak sıkça kullanılabilir [61]. Birçok araştırmacı PDT çalışmaları için halojen, floresan, tungsten veya zenon lambalar kullanılmaktadır. Fotoduyarlaştırıcılar geniş dalga boyu aralığında aktive olabilir ancak fotoduyarlaştırıcının maksimum absorpsiyonu veren dalga boyu ile aktive edilmesi yüksek miktarda singlet oksijen üretilmesine yardımcı olur [62].

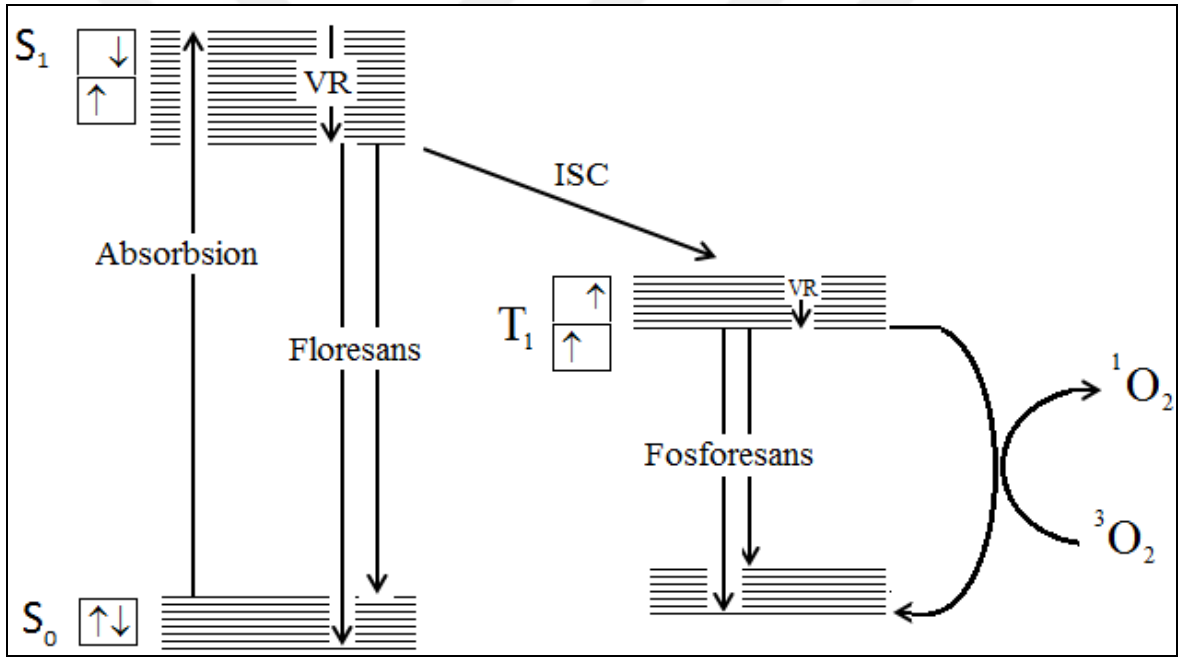
Fotodinamik terapinin etkinliğini büyük ölçüde hedef hücre yakınlarındaki fotoalgılayıcı konsantrasyonu belirler. Işık fotonunun enerjisini absorblayan fotoduyarlaştırıcı molekülünün yarı ömrü çok kısadır aynı şekilde oluşan singlet oksijen molekülünün de yarı ömrü çok kısadır. Işık ile uyarılan fotoduyarlaştırıcı aşırı enerjisini kaybederken, enerji transferi ile oluşan singlet oksijende kimyasal reaktivitesini kısa bir süre içerisinde kaybeder. Bu sebepten dolayı eğer singlet oksijen hedeften uzakta oluşmuşsa herhangi bir tedavi edici etki göstermeden yok olur [59].

### 1.11.2. Fotokimyasal ve Fotofiziksel Olaylar

Işığın atom ve bileşiklerle olan etkileşimini araştıran bilim dalına “fotokimya”, ışığın madde ile etkileşimdeki fiziksel süreçlere ise “fotofizik” denir [9].

Jablonski diyagramı moleküllerin temel ve uyarılmış düzeyleri arasındaki geçişleri açıklamak için yaygın olarak kullanılır. Şekil 18’te görüldüğü gibi diyagramdaki yatay çizgiler temel ve uyarılmış enerji düzeylerini gösterirken dikey oklar bu düzeyler arasındaki geçişleri ifade eder. Temel enerji seviyesindeki ( $S_0$ ) bir molekül ışığı absorpladığında uyarılmış singlet hale ( $S_1$ ) geçer. Uyarılan molekül etrafını saran moleküllerle çarpışarak enerjisinin bir kısmını kaybeder ve uyarılmış halin en düşük titreşim seviyesine düşer (VR- iö geçiş (vibrational relaxation)). Fakat çevredeki

moleküller, molekülü temel enerji seviyesine getirmek için gerekli daha büyük enerjiyi sağlayamayabilirler. Bu nedenle elektronik uyarılmış molekül kendiliğinden ışın yaymak için yeterli ömür kazanır ve kalan fazla enerjiyi ışın olarak yayar ve “floresans ışımaya” meydana gelir. Fosforesans ışımaya floresans ışımaya benzemekle birlikte uyarılmış düzeydeki ( $S_1$ ) elektron temel düzeye dönmek yerine spin değiştirir, sistemler arası geçiş (intersystem crossing (ISC)) yaparak triplet ( $T_1$ ) düzeye geçer. Bu triplet düzeyden ışımaya gerçekleşirse “fosforesans” meydana gelir. Triplet düzeyin emisyonundan meydana gelen ışımaların enerjisi floresans ışımaya göre çok daha düşüktür, bu sebepten fosforesans ışımaya daha yüksek dalga boylarında gözlenir [62]. Üçüncü bir yol ise üzerindeki enerjiyi  $^3O_2$  molekülüne vererek  $^1O_2$  (singlet oksijen) oluşturur [9].



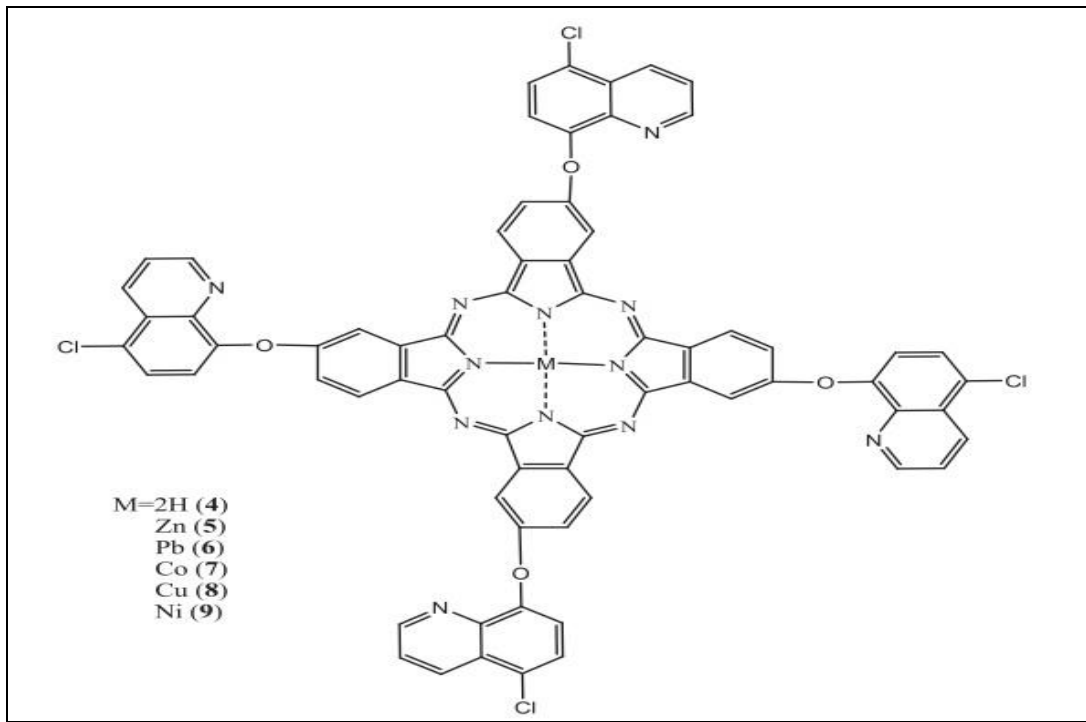
Şekil 18. Jablonski diyagramı

### 1.12. Literatür Özeti

İlk sentezlendiği dönemde yalnızca kararlılığı yüksek bir boya olarak kullanılan ftalosiyanın önemi, yeni uygulama alanlarının bulunmasıyla sürekli artmaktadır. Birçok çalışmaya konu olan metalli ve metalsiz ftalosiyanın bugün önemli teknolojik sistemlerde kullanılmakta ve gelecekte birçok problemin çözümünde önemli bir anahtar rolü oynayacak bileşikler olarak düşünülmüştür [63]. Son yıllarda, ftalosiyanın bileşikleri

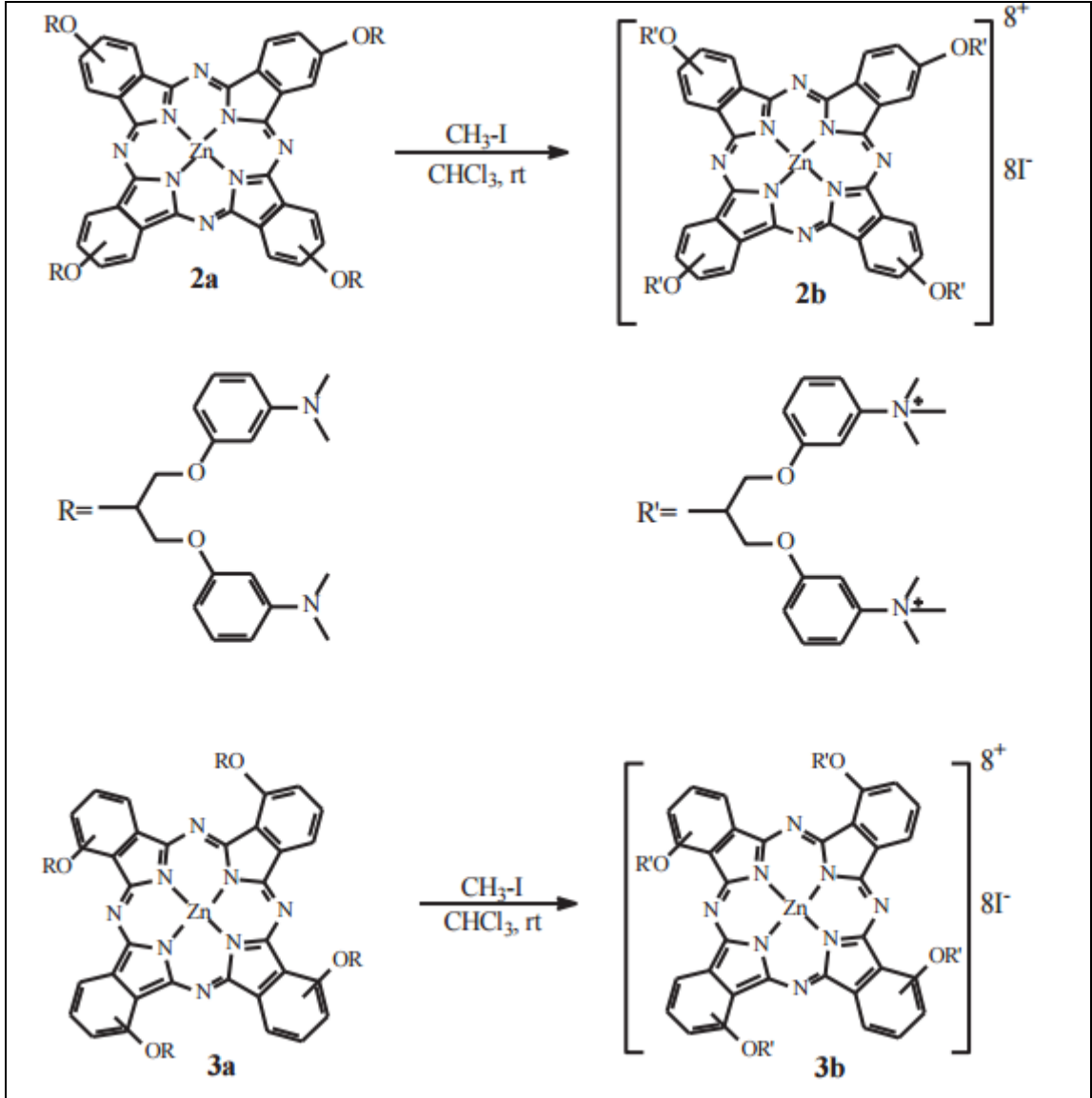
fotoduyarlaştırıcı ve antioksidan özelliklerinden dolayı tıp ve ilaç sanayinde oldukça ilgi çekici bileşikler haline gelmişlerdir [64, 65].

2014 yılında Prof. Dr. Halit KANTEKİN ve Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ'un araştırma grupları arasında yapılan ortak çalışmada tetrakis-(5-klorokinolin-8-il-oksi) sübstitüe metallsiz, çinko(II), kurşun(II), kobalt(II), bakır(II) ve nikel(II) ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş ve fotokimyasal ve fotofiziksel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda çinko(II) bileşiğinin fotodinamik terapi için en uygun ajan olabileceği sonucuna varılmıştır [66].



Şekil 19. Fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiş metallsiz ve metalli ftalosiyanın bileşikleri

2015 yılında Doç. Dr. Zekeriya Bıyıklıoğlu ve araştırma grubunun gerçekleştirdiği çalışmada periferel ve non-periferel 1,3-bis[3-(dimetilamino)fenoksi]propan-2-ol tetra sübstitüe çinko(II) ftalosiyanın ve bu bileşiklerin suda çözünür formları sentezlenip ve karakterize edilmiştir. Daha sonra bu bileşiğin fotofiziksel ve fotokimyasal çalışmalarının yanı sıra DNA ile etkileşimi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda non-periferel ve suda çözünür non-periferel bileşiğin daha yüksek aktivite gösterdiği ortaya çıkmıştır. Ayrıca suda çözünür bileşiklerin DNA ile elektrostatik olarak etkileştikleri ortaya konulmuştur [67].

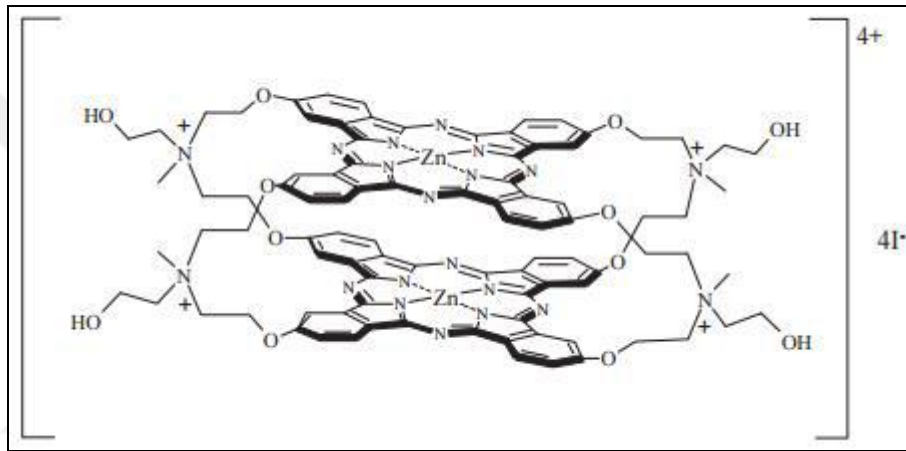


Şekil 20. Periferel ve non-periferel çinko(II) ftalosiyenin bileşiği

2016 yılında Cihan Kantar ve arkadaşları tarafından, azo grubu içeren Schiff bazı sübstitüe çinko(II) ftalosiyenin bileşikleri sentezlemiş ve absorpsiyon, emisyon özelliklerinin yanı sıra ksantin oksidan ve asetilkolinesteraz enzimleri inhibisyonları incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin etkili ksantin oksidaz inhibitörü olduğu belirlenirken, asetilkolinesteraz inhibitörü olarak etki göstermediği sonucuna varılmıştır [68].

2012 yılında Ao Wang ve arkadaşları, 1,2-etandiamin türevli çinko(II) ftalosiyenin bileşikleri sentezleyip, antikanser özelliklerini incelemiştir. Bu çalışma sonucunda sentezledikleri bileşiklerin antikanser özelliğe sahip oldukları sonucuna varılmıştır [69].

2015 yılında Ebru Yabaş ve arkadaşları ball-tipi ftalosiyanın bileşiklerini sentezlemiş ve antikanser potansiyelinin olup olmadığını araştırmıştır. Bu çalışmada CT-DNA ile bileşiğin spektrofotometrik olarak etkileşimi incelenmiştir. Bununla birlikte ftalosiyanın-DNA mekanizmasını anlamak için termodinamik özellikleri termal denatürasyon, elektroforetik ve viskozimetre yöntemlerle araştırılmıştır. Tüm bu çalışmaların sonunda sentezledikleri bileşiğin DNA sarmalının arasına yerleştiğini yani interkalasyon yaptığı belirlenmiştir. Bunun sonucunda sentezlenen ftalosiyanın bileşiğinin fotodinamik terapi için uygun olduğunu kanser tedavilerinde kullanılabilirliği ortaya koyulmuştur [70].



Şekil 21. Ball-tipi ftalosiyanın bileşiği

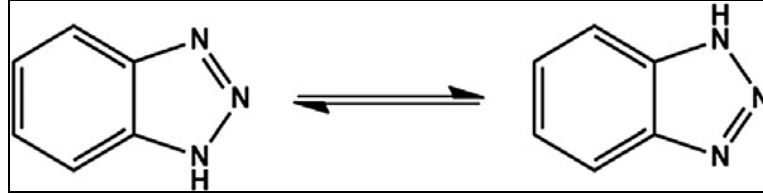
2016 yılında Cemre Gül ve arkadaşları tarafından, alkoksi sübstitüe altın(III) ftalosiyanın sentezi gerçekleştirip, karakterize edilmiştir. Altın(III) bileşiklerinin antikanser potansiyelinin yüksek olduğundan dolayı, altın(III) ftalosiyanın bileşiklerinin de benzer potansiyele sahip olabileceği düşünülmüştür [71].

2009 yılında Li Shuai ve arkadaşları tarafından, sentezledikleri ftalosiyanın bileşiklerinin topoizomerez I ve topoizomerez II inhibisyonu üzerine araştırma yapılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda sentezledikleri ftalosiyanın antikanser özelliğe sahip olduğunu ortaya koymuşlardır [72].

2014 yılında Metin Çelebi ve arkadaşları tarafından, (2-((2-hidroksietil)(p-tolil)amino)etoksi) ve (2-((2-phenoksietil)p-tolil)amino)etoksi)ftalonitril türevli ftalosiyanın bileşikleri sentezlenip antioksidan ve antibakteriyal özelliklerini incelemiştirler. Bu çalışmada bileşiklerin göstermiş olduğu etkili aktivitelerden dolayı fotodinamik terapi için uygun ajan olabilecekleri belirlenmiştir [73].

### 1.13. Benzotriazoller

Üç azot içeren heterohalkalı bir bileşik olan benzotriazol, üzerinde elektron çifti taşıyan beş üyeli halkaya sahip olup, iki tautomerik formda bulunur [74].



Şekil 22. Benzotriazol molekülünün yapısı ve tautomeri

Benzotriazol bileşikleri farmakolojik ve biyolojik açıdan oldukça önemlidirler. Benzotriazol bileşikleri antibakteriyal [75], antioksidan [76], antiprotozoal [77], antiviral [78], antikanser [79], kolesterol düşürücü [80], antimikotik [81], potasyum kanalı aktivatörü [82], protein kinaz inhibitörü [83] ve anti-inflamatuar [84] özellikleri, birçok araştırma grubu tarafından ortaya konarak literatüre geçmiştir [85].

### 1.14. Çalışmanın Amacı

Ftalosiyanimler, güzel ve parlak renklere sahip olmaları, oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları ve sıcaklığa karşı dayanıklı olmaları sebebiyle bilimsel ve teknolojik alanda oldukça ilgi çekmektedirler. Benzotriazoller de biyolojik ve farmakolojik olarak oldukça önemli bileşiklerdir. Literatüre bakıldığında benzotriazol süstitüe ftalosiyanim bileşiklerinin sentezine ait çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu yüzden, bu tez çalışmasında, farmakolojik ve biyolojik aktiviteye sahip olan benzotriazol bileşikleri ile ftalosiyanimleri bir araya getirerek ftalosiyanimde var olan fotoduyarlaştırıcı aktiviteyi artıracığı düşünülmüş olup, periferal 3-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-hidroksifenetil metakrilat süstitüe metallsiz, çinko(II) ve kurşun(II) ftalosiyanim bileşikleri sentezlenmiş, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spekr. (KTÜ Kimya Bölümü – Trabzon)
UV-vis Spektrofotometresi	: Perkin Elmer - Lambda 25 (KTÜ Kimya Bölümü – Trabzon)
Kütle Spektrometresi	: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS Spekr. (Gebze Teknik Üniversitesi)
NMR Spektrometresi	: Varian XL-200 NMR Spekr. (Giresun Üniversitesi)
Floresans Spektrometresi	: Varian Eclipse spektroflorometre (Gebze Teknik Üniversitesi)
Elementel Analiz	: Leco 932 Elementel Analiz Cihazı (KTÜ Kimya Bölümü)

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Çalışmada kullanılan kuru *N,N*-dimetilformamit, susuz potasyum karbonat, susuz  $Zn(CH_3COO)_2$ , susuz  $Pb(CH_3COO)_2$ , 1,8-diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), kuru *n*-pentanol, etanol, saf su, etil asetat, kloroform, metanol, 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF) ve dötero kloroform Fluka ve Merck'ten satın alınmıştır. Kolon kromatografisinde kullanılan silika jel 60 (0.04-0.63 mm) Merck'ten satın alınmıştır.

### 2.3. Başlangıç Maddelerin Sentezi

#### 2.3.1. 4- Nitroftalimid Sentezi

250 mL'lik bir beher içine 25 mL  $H_2SO_4$  koyulduktan sonra üzerine 6.5 mL % 65'lik  $HNO_3$  yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım 15 °C'ye soğutulduktan sonra (5 g, 0.034 mol) ftalimid küçük kısımlar halinde ilave edildi. Karışım 35 °C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra

0°C'ye soğutuldu. Daha sonra karışım 150 g buza yavaş yavaş döküldü. Oluşan çökelti krozeden süzüldü ve saf suyla yıkandı. Elde edilen katı madde 200 mL etanolde ısıtılarak çözüldü ve kristallendirildi. Daha sonra vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 5.87 g (% 45), e.n: 197-199 °C [86].

### 2.3.2. 4-Nitroftalonitril Sentezi

250 mL'lik üç boyunlu bir balona 50 mL kuru DMF koyuldu ve reaksiyon ortamının sıcaklığı buz banyosu ile 0 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı üzerine 5 mL tiyonil klorür sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlaveden sonra karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Bu karışıma (5 g, 23.9 mmol) 4-nitroftalamid yavaş yavaş sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. İlaveden sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı ve 150 g buza döküldü. Oluşan katı madde krozeden süzüldü. Elde edilen katı madde önce % 5'lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle daha sonra fazla miktarda soğuk saf su ile yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde vakum etüvünde 65 °C'de kurutuldu. Verim: 3.35 g (% 81), e.n: 193 °C [86].

## 2.4. Orijinal Bileşiklerin Sentezi

### 2.4.1. 3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-(3,4-disiyanofenoksi)fenilettil metakrilat (3) Sentezi

Üç boyunlu 200 mL'lik balona (2.00 g, 6.19 mmol) 3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-hidroksifenetil metakrilat (**1**), (1.07 g, 6.19 mmol) 4-nitroftalonitril (**2**) ve 15 mL kuru DMF konularak azot atmosferi altında 50 °C'de 10 dk boyunca karıştırıldı. Bu sürenin sonunda (2.56 g, 18.57 mmol) susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reaksiyon ortamına 2 saatlik sürede bu sıcaklıkta kısım kısım ilave edildi. Reaksiyon azot atmosferinde 50 °C'de 96 saat karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı buz-su karışımı üzerine döküldü, reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü, destile suyla yıkandı, etil alkolden kristallendirildi ve vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 2.00 g (%72); e.n: 126-128 °C

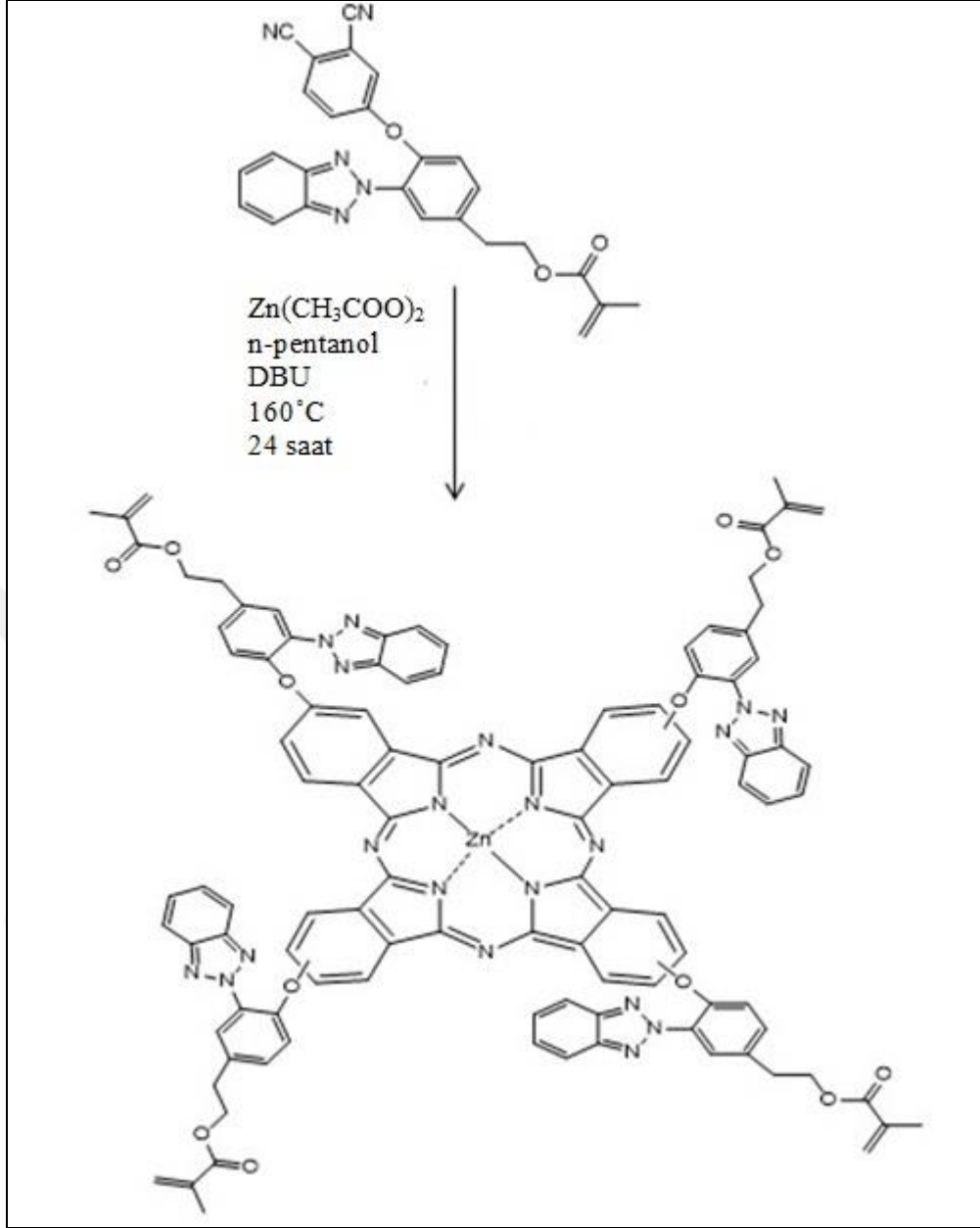




#### 2.4.2. {3-2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-oksifeniletıl metakrilat} Çinko(II) Ftalosiyanın (4) Sentezi

Bir schlenk tüpüne (0.3 g, 0.67 mmol) 3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-(3,4-disiyanofenoksi)fenetil metakrilat (**3**), (30.73, 0.17 mmol) susuz Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 5 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve 3 mL kuru n-pentanol konularak reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. 10 mL hekzan ilave edildi, yeşil renkli ürün  okt r ld  ve süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 mL hekzan ile 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Reaksiyona girmemiş organik maddelerin giderilmesi için katı madde sırayla birkaç kez sıcak etanol, aseton ve etil asetat ile yıkandı. Desikatörde vakum altında kurutulduktan sonra 100:1.5 kloroform:metanol üzücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Verim: 149 mg (% 48); e.n.> 300 °C (bozunma).

Kapalı Formül	: C <sub>104</sub> H <sub>76</sub> N <sub>20</sub> O <sub>12</sub> Zn
IR (KBr Tablet) , ν/cm <sup>-1</sup>	: 3066 (Aromatik -CH), 2927-2872 (Alifatik-CH), 1713 (C=O), 1602 (C=N), 1504, 1232, 1044 (C-O-C), 820, 743.
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO) , (δ:ppm)	: 8.44-8.19 (m, 6H/ArH), 8.01-7.87 (m, 18H/ArH), 7.58-7.40 (m, 16H/ArH), 5.96 (bs, 4H/=CH), 5.41 (bs, 4H/=CH), 3.80-3.10 (bt, 8H/-OCH <sub>2</sub> ), 2.90-2.10 (bs, 8H/CH <sub>2</sub> ), 1.91 (s, 12H/CH <sub>3</sub> ).
MS (MALDI), (m/z)	: Hesaplanan: 1861.53 ; Bulunan: 1862.74 [M+H] <sup>+</sup> .
Elementel Analiz	: Hesaplanan: C, 67.04; H, 4.11; N, 15.03 Bulunan: C, 67.21; H, 3.98; N, 14.86.
UV-vis (DMF, 1x10 <sup>-5</sup> M)	: 286 (4.79), 351 (4.33), 613 (3.91), 651 (3.92), 679
Λ <sub>max</sub> /nm (log �)	(4.64).



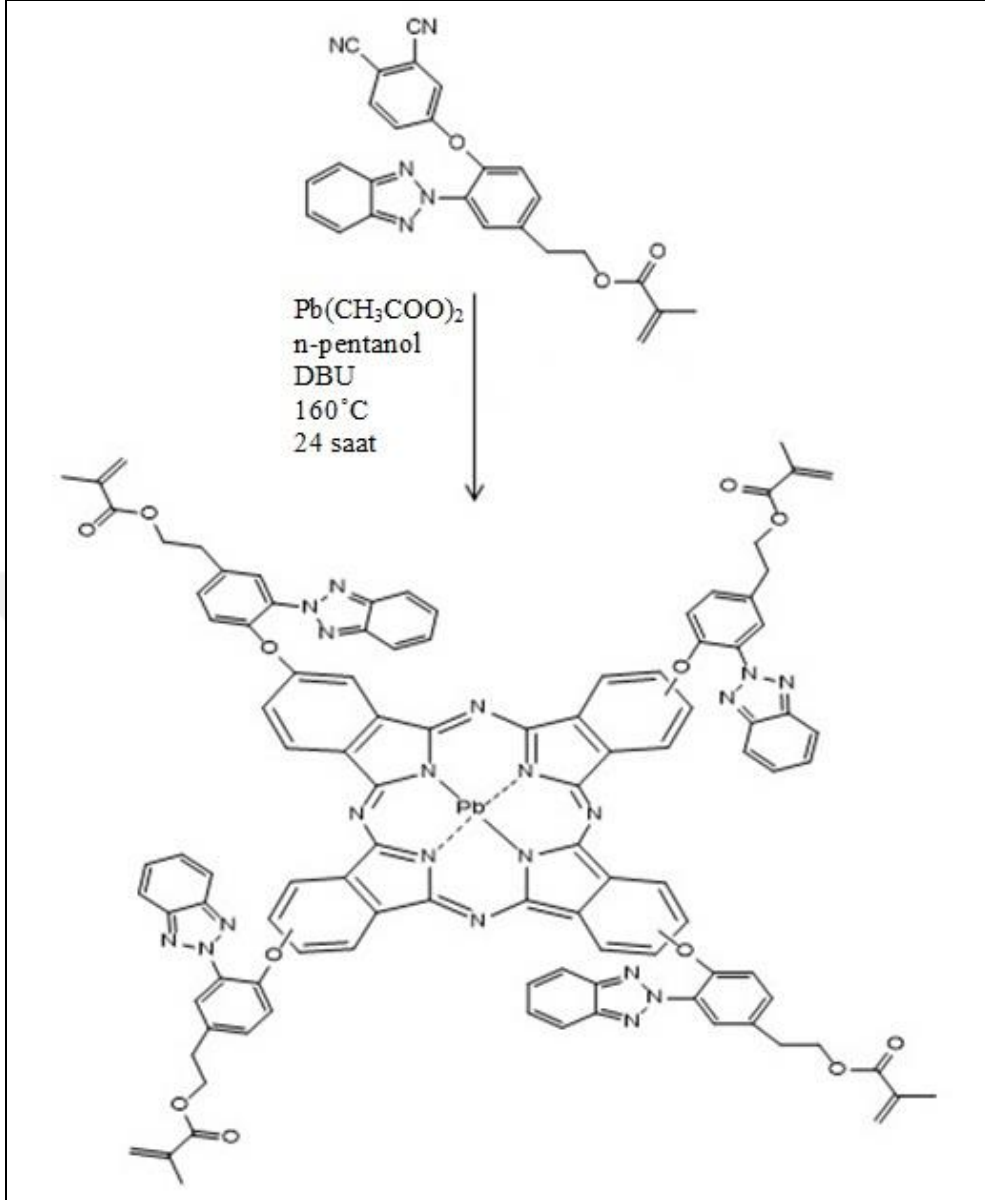
Şekil 24. 4 numaralı bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.3. {3-2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-oksifeniletıl metakrilat} Kurşun(II) Ftalosiyanın (5) Sentezi

Bir schlenk tüpüne (0.3 g, 0.67 mmol) 3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-(3,4-disiyanofofenoksi)fenetil metakrilat (3), (55.29 mg, 0.17 mmol) susuz  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 5 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve 3 mL kuru n-pentanol konularak reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. 10 mL hekzan ilave edildi, yeşil renkli ürün çöktürüldü ve süzüldü.

Yeşil renkli katı madde 40 mL hekzan ile 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Reaksiyona girmemiş organik maddelerin giderilmesi için katı madde sırayla birkaç kez sıcak etanol, aseton ve etil asetat ile yıkandı. Desikatörde vakum altında kurutulduktan sonra 100:2.5 kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Verim: 141 mg (% 42); e.n.> 300 °C (bozunma).

Kapalı Formül	: C <sub>104</sub> H <sub>76</sub> N <sub>20</sub> O <sub>12</sub> Pb
IR (KBr Tablet) , v/cm <sup>-1</sup>	: 3061 (Aromatik -CH), 2918-2872 (Alifatik-CH), 1716 (C=O), 1603 (C=N), 1504, 1231, 1041 (C-O-C), 816, 740.
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) , (δ:ppm)	: 9.20-9.14 (m, 4H/ArH), 8.76-8.70 (bs, 4H/ArH), 7.98-7.91 (m, 12H/ArH), 7.78-7.75 (m, 4H/ArH), 7.66-7.61 (m, 8H/ArH), 7.42-7.39 (m, 8H/ArH), 6.02 (bs, 4H/=CH), 5.22 (bs, 4H/=CH), 3.81-3.77 (t, 8H/OCH <sub>2</sub> ), 2.97-2.94 (t, 8H/CH <sub>2</sub> ) 2.50 (s, 12H/CH <sub>3</sub> ).
MS (MALDI), (m/z)	: Hesaplanan: 2004.57 ; Bulunan: 2005.68 [M+H] <sup>+</sup> .
Elementel Analiz	: Hesaplanan: C, 62.30; H, 3.82; N, 13.97 Bulunan: C, 62.51; H, 3.71; N, 14.12.
UV-vis (DMF, 1x10 <sup>-5</sup> M)	: 275 (5.14), 359 (4.72), 640 (4.48), 670 (4.45), 711 (5.22).
Λ <sub>max</sub> /nm (log ε)	



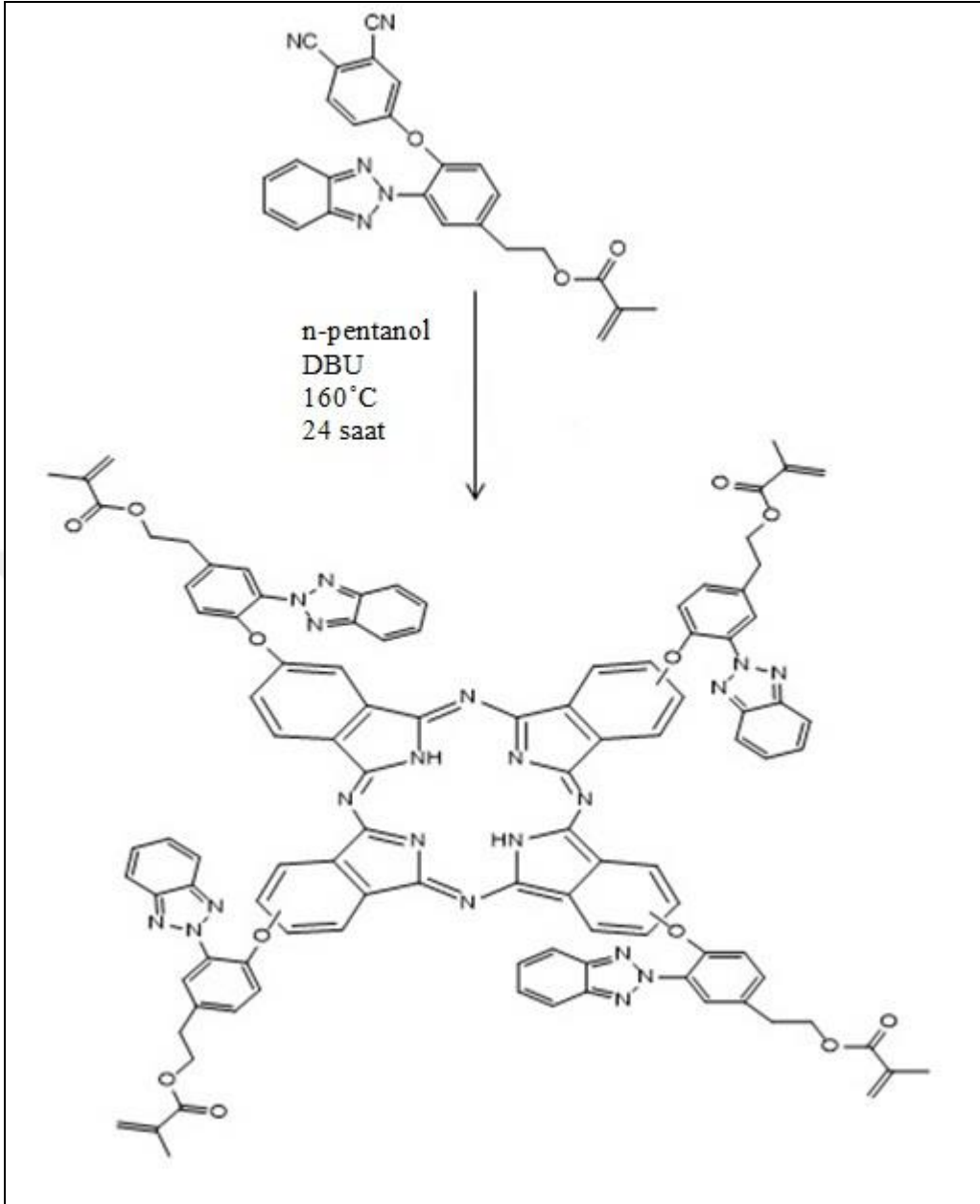
Şekil 25. 5 numaralı bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.4. {3-2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-oksifenetil metakrilat} Ftalosiyanın (6) Sentezi

Bir schlenk tüpüne (0.3 g, 0.67 mmol) 3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-(3,4-disiyanofenoksi)fenetil metakrilat (3), 5 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en ve 3 mL kuru n-pentanol konularak reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. 10 mL hekzan ilave edildi, yeşil renkli ürün çöktürüldü ve süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 mL hekzan ile 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Reaksiyona girmemiş organik maddelerin giderilmesi

için katı madde sırayla birkaç kez sıcak etanolle, aseton ve etil asetat ile yıkandı. Vakum altında kurutulduktan sonra (100:2) kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Verim: 114 mg (% 38); e.n.> 300 °C (bozunma).

Kapalı Formül	: C <sub>104</sub> H <sub>78</sub> N <sub>20</sub> O <sub>12</sub>
IR (KBr Tablet) , v/cm <sup>-1</sup>	: 3287 (-NH), 3066 (Aromatik -CH), 2930-2874 (Alifatik-CH), 1715 (C=O), 1605 (C=N), 1504, 1232 (C-O-C), 1011, 821, 741.
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO) , (δ:ppm)	: 8.42-7.24 (bm, 40H/ArH), 6.11 (bs, 4H/=CH), 5.21 (bs, 4H/=CH), 3.72 (bs, 8H/OCH <sub>2</sub> ), 2.87 (bs, 8H/CH <sub>2</sub> ), 1.26 (s, 12H/CH <sub>3</sub> ).
MS (MALDI), (m/z)	: Hesaplanan: 1799.61 ; Bulunan: 1799.76 [M] <sup>+</sup> .
Elementel Analiz	: Hesaplanan: C, 69.40; H, 4.37; N, 15.56. Bulunan: C, 69.61; H, 4.25; N, 15.74.
UV-vis (DMF, 1x10 <sup>-5</sup> M)	: 290 (4.99), 610 (4.23), 639 (4.41), 670 (4.73), 700 (4.70).
Λ <sub>max</sub> /nm (log ε)	



Şekil 26. 6 numaralı bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu

## 2.5. Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerinin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

### 2.5.1. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi

#### 2.5.1.1. Floresans Kuantum Verimi ( $\Phi_F$ ) ve Ömrünün ( $\tau_F$ ) Hesaplanması

Absorplanan ışık kimyasal olaylar yanında floresans ve fosforesans gibi moleküller arası enerji aktarımı ve benzeri birçok fotofiziksel olaya neden olmaktadır. Basit olarak, bu olaylardan birinin hızının absorplanan ışık şiddetine oranı o olay için kuantum verimi olarak tanımlanmıştır.

Fotofiziksel ölçümler için ftalosiyanın bileşiğinin floresans spektrumu alındı. Elde edilen spektrum kullanılarak sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin floresans kuantum verimi ( $\Phi_F$ ) ve ömrü ( $\tau_F$ ) tespit edildi. Standart madde olarak kullanılan sübstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisindeki floresans kuantum verimi  $\Phi_F = 0.12$ 'dir. Floresans kuantum verimi aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplandı [87].

$$\Phi_F = \Phi_{F(\text{Std})} \frac{F \cdot A_{\text{Std}} \cdot n^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot n_{\text{Std}}^2} \quad (1)$$

Bu formülde;  $\Phi_F$ : Numunenin floresans kuantum verimi,  $\Phi_{F(\text{std})}$ : Standart bileşiğin floresans kuantum verimi (Standart olarak sübstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiği kullanılacaktır), F: Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan,  $F_{\text{Std}}$ : Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan, A: Numunenin absorbansı,  $A_{\text{Std}}$ : Standart bileşiğin absorbansı, n: Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi,  $n_{\text{Std}}$ : Standart bileşiğin çözüldüğü çözücünün refraktif indisidir.

Floresans ömürleri (lifetimes) aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplandı. Bu hesaplamalar için PhotochemCAD programı kullanıldı [87].

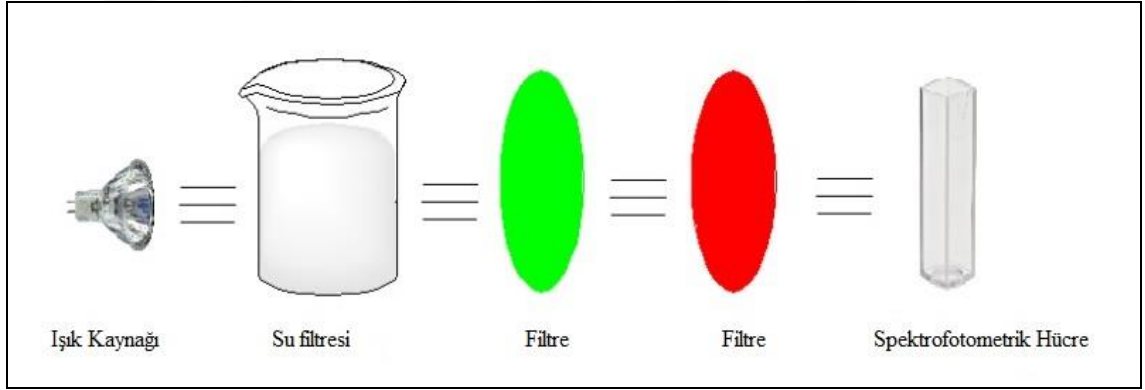
$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \quad (2)$$



Bu formülde;  $\Phi_F$ : Numunenin floresans kuantum verimi,  $\tau_F$ : Floresans ömürleri (lifetime),  $\tau_0$ : Numunenin doğal radiatif ömürleridir (Natural radiative lifetime)

### 2.5.2. Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Bu ölçümler için UV-vis spektrofotometre, floresans spektrofotometre ve Şekil 27'de ki fotokimyasal ölçüm düzeneği kullanıldı. Bu ölçümlerde ışık kaynağı olarak 300 W'luk General Electric quartz lamba, ultraviyole ve infrared radyasyonları filtre etmek için su filtresi ve ayrıca 600 nm'lik bir filtre kullanılmıştır. Ayrıca yine çalışılacak olan dalga boyundaki ışığı elde etmek için 670 nm'lik filtre kullanılmıştır.



Şekil 27. Fotokimyasal ölçüm düzeneği

#### 2.5.2.1. Singlet Oksijen Kuantum Verim ( $\Phi_\Delta$ ) Hesaplanması

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü yapılırken Şekil 27'de verilen düzenek ve çözücü olarak DMF kullanıldı. Singlet oksijen kuantum verimi ölçümü için; sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri DMF içerisinde çözüldükten sonra içerisine singlet oksijen söndürücü [1,3-difenilisobenzofuran(DPBF)] ilave edildi. Daha sonra bu karışım 5'er saniye aralıklarla ışığa maruz bırakılarak UV spektrumu alınarak DPBF bileşiğine ait 417 nm'deki absorpsiyonunun değişimi incelendi. DPBF bileşiği ışığa çok hassas olduğu için bu bileşiklerin çözeltisi karanlık ortamda hazırlandı. Standart madde olarak kullanılan süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi  $\Phi_\Delta = 0.56$ 'dir. Singlet oksijen kuantum verimi aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplandı [87].

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{\text{Std}} \frac{R \cdot I_{\text{abs}}^{\text{Std}}}{R^{\text{Std}} \cdot I_{\text{abs}}} \quad (3)$$

Bu formülde;  $\Phi_{\Delta}$ : Numunenin singlet oksijen kuantum verimi,  $\Phi_{\Delta}^{\text{Std}}$ : Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi (Standart olarak DMF için süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiği, sulu çözeltiler için süfolanmış süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiği kullanıldı), R: DPBF bileşiğinin ftalosiyanın varlığında absorbands değışimi,  $R^{\text{Std}}$ : DPBF bileşiğinin standart varlığında absorbands değışimi,  $I_{\text{abs}}$ : Numunenin absorpladığı ışık miktarı,  $I_{\text{abs}}^{\text{Std}}$ : Standart maddenin absorpladığı ışık miktarı.

### 2.5.2.2. Fotobozunma Kuantum Verim ( $\Phi_{\Delta d}$ ) Hesaplanması

Fotobozunma (photodegradation) ölçümü için de yukarıda verilen düzenek kullanıldı. Bu amaçla, sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri uygun bir çözücü içerisinde (DMF) çözüldükten sonra belli süre aralıklarla ışığa maruz bırakıldıktan sonra UV spektrumları alınarak ftalosiyanın bileşiğinin Q bandındaki değışim incelendi. Fotobozunma kuantum verimi aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplandı [87].

$$\Phi_d = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V \cdot N_A}{I_{\text{abs}} \cdot S \cdot t} \quad (4)$$

Bu formülde;  $\Phi_{\Delta d}$ : Numunenin fotobozunma kuantum verimi,  $C_0$ : Numunenin ışık uygulamadan önceki konsantrasyonu,  $C_t$ : Numunenin ışık uygulandıktan sonraki konsantrasyonu, V: Kullanılan hacim,  $N_A$ : Avagadro sabiti, t: Işınlama zamanı, S: Işınlama için kullanılan UV küvetinin alanı,  $I_{\text{abs}}$ : Kullanılan ışığın gücüdür.

### 3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında 3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-hidroksifenetil metakrilat (**1**) ve 4-nitroftalonitril (**2**) başlangıç maddeleri kullanılarak 3-((2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-(3,4-disiyanofenoksi)fenetil metakrilat (**3**) bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen 3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-(3,4-disiyanofenoksi)fenetil metakrilat (**3**) bileşiği ile susuz Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, n-pentanol ve DBU kullanılarak periferik Zn(II) ftalosiyanın (**4**) ve Pb (II) ftalosiyanın (**5**) bileşikler sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra metallsiz ftalosiyanın bileşiği (**6**) sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalonitril türevi bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi kullanılırken, yeni sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında IR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR elementel analiz ve kütle spektroskopik verilerinden faydalanılmıştır. UV-vis spektrumları alınırken çözücü olarak DMF kullanılmış olup, spektrumlardaki maksimum absorpsiyon dalga boyuna karşılık gelen molar absorplama katsayısı (ε) hesaplanmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanın bileşiklerinin fotodinamik terapide fotoduyarlaştırıcı olarak kullanıma uygunluğunun tayin edilmesi için agregasyon, fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri

Bileşik	v(N-H)	v(Ar-H)	v(C-H)	v(C≡N)	v(C=O)	v(C=N)	v(C-O-C)
(3)	-	3067-3037	2992-2960	2234	1712	1591	1280,1245,1014
(4)	-	3066	2927-2872	-	1713	1602	1504,1232,1044
(5)	-	3061	2918-2872	-	1716	1603	1504,1231,1041
(6)	3287	3066	2930-2874	-	1715	1605	1504,1232

Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektral değerleri

Bileşik	Çözücü	λ <sub>maks</sub> (logε)				
(4)	DMF	286 (4.79)	351 (4.33)	613 (3.91)	651 (3.92)	679 (4.64)
(5)	DMF	275 (5.14)	359 (4.72)	640 (4.48)	670 (4.45)	711 (5.22)
(6)	DMF	290 (4.99)	610 (4.23)	639 (4.41)	670 (4.73)	700 (4.70)

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik	-ArH	=CH	-OCH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>
(3)	8.03-8.02 (1H), 7.84 -7.79 (2H), 7.67-7.62 (1H), 7.53-7.38 (2H), 7.30-7.24 (4H)	6.12 (1H), 5.59 (1H)	4.51-4.44 (2H)	3.20-3.13 (2H)	1.95 (3H)
(4)	8.44-8.19 (6H), 8.01-7.87 (18H), 7.58-7.40 (16H)	5.96 (1H), 5.41 (1H)	3.80-3.10 (8H)	2.90-2.10 (8H)	1.91 (12H)
(5)	9.20-9.14 (4H), 8.76-8.70 (4H), 7.98-7.91 (12H), 7.78-7.75 (4H), 7.66-7.61 (8H), 7.42-7.39 (8H)	6.02 (4H), 5.22 (4H)	3.81-3.77 (8H)	2.97-2.94 (8H)	2.50 (12H)
(6)	8.42-7.24 (40H),	6.11 (4H), 5.21 (4H)	3.72 (8H)	2.87 (8H)	1.26 (12H)

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektral verileri ve reaksiyon verimleri

Bileşik	Molekül Kütle (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(3)	449.15	449.28 [M] <sup>+</sup>	% 72
(4)	1861.53	1862.74 [M+H] <sup>+</sup>	% 48
(5)	2004.57	2005.68 [M+H] <sup>+</sup>	% 42
(6)	1799.61	1799.76 [M] <sup>+</sup>	% 38

Tablo 5. Sentezlenen ftalonitril bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değeri

Bileşik	δ (ppm) kimyasal kayma değerleri
(3)	166.89 (C=O), 161.40 (C=N), 145.24, 144.74, 138.14 (-C=), 136.47, 136.27, 132.94, 132.68, 128.15 (=CH <sub>2</sub> ), 128.11, 126.31, 123.76, 122.59, 121.96, 118.55, 116.81, 116.19 (C≡N), 115.68 (C≡N), 108.76, 64.88 (OCH <sub>2</sub> ), 33.92 (CH <sub>2</sub> ), 18.40 (CH <sub>3</sub> ).

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

Bileşik	Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları (%)		
	C	H	N
(3)	69.48 (69.51)	4.26 (4.22)	15.58 (15.63)
(4)	67.04 (67.21)	4.11 (3.98)	15.03 (14.86)
(5)	62.30 (62.51)	3.82 (3.71)	13.97 (14.12)
(6)	69.40 (69.61)	4.37 (4.25)	15.56 (15.74)

Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin DMF içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal değerleri

Bileşik	$\Phi_F$	$\tau_F$ (ns) $\pm$ 0.01	$k_F$ (s <sup>-1</sup> )(x10 <sup>7</sup> )	$\tau_0$ (ns)	$\Phi_d$ (x10 <sup>-3</sup> )	$\Phi_\Delta$
(4)	0.21	4.75 (100.00)	4.42	22.62	0.38	0.51
(5)	-	-	-	-	4.19	0.15
(6)	0.16	3.05 (100.00)	5.25	19.07	0.089	0.26
ZnPc	0.12	3.64 (100.00)	3.30	30.34	0.023	0.56

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-hidroksifenilet il metakrilat türevli ftalonitril bileşiği (**3**), aprotik bir çözücü olan kuru DMF ortamında baz olarak susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanıldığı bir reaksiyonla 50 °C'de, N<sub>2</sub> atmosferinde 4 günde gerçekleşen bir nükleofilik aromatik sübtütüsyon reaksiyonu sonunda %72 verimle sentezlenmiştir. Bu yeni ftalonitril bileşiğinin yapısal karakterizasyonunda FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisinden faydalanılmıştır. Bu bileşiğin IR spektrumunda **3** numaralı bileşiğe ait 2234 cm<sup>-1</sup>'de C≡N grubuna ait yeni titreşim frekansının ortaya çıkışı sübtütüsyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda başlangıç maddesi olan **1** numaralı bileşiğe ait –OH protonuna ait sinyalin kaybolması ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda nitril karbonuna ait 116.19 ppm ve 115.68 ppm'de sinyallerin görülmesi, yeni ürünün yapısını desteklemektedir. Ayrıca, 449.28 [M]<sup>+</sup> moleküler iyon pikinin görülmesi ve bileşiğe ait deneysel ve teorik elementel analiz değerlerinin uyumluluğu bu yeni bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir.

3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-hidroksifenilet il metakrilat sübtütü çinko(II) bileşiğinin Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, n-pentanol ve DBU varlığında, 160 °C'de 24 saat süre boyunca N<sub>2</sub> atmosferinde karıştırılmasıyla %48 verimle sentezlenmiştir. Bu bileşiğin yapısı UV-vis, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen **4** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumunda, **3** numaralı bileşiğe ait C≡N gerilim titreşiminin yer almaması yapıyı desteklemektedir. Bununla birlikte **4** numaralı bileşiğin UV-vis spektrumu oda sıcaklığında DMF içerisinde kaydedilmiştir. **4** Numaralı ftalosiyanın bileşiğinin UV-vis spektrumunda 679 nm'de keskin bir absorpsiyon bandı, 651 nm'de bir omuz ve 351 nm'de yayvan bir bant gözlenmiştir. 679 nm'de gözlenen keskin absorpsiyon bandı, molekülün HOMO → LUMO geçişine ait Q bandı, 351 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı ise daha düşük enerjili dolu orbitallerden LUMO orbitaline geçişine ait B bandı olarak bilinmektedir. **4** Numaralı bileşiğin UV-vis spektrumuna ait veriler Zn(II) ftalosiyanın bileşiğinin D<sub>4h</sub> simetrisi ile uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Bu bileşiğe ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 8.44-8.19, 8.01-7.87, 7.58-7.40 ppm'de aromatik protonlara ait, 5.96, 5.41 ppm'de =CH protonlarına ait, 3.80-3.10 ppm'de –OCH<sub>2</sub> protonlarına ait, 2.90-2.10 ppm'de CH<sub>2</sub> protonlarına ait ve 1.91 ppm'de CH<sub>3</sub> protonlarına ait sinyaller görülmüştür. Bununla

birlikte 1862.74  $[M+H]^+$  moleküler iyon pikinin görülmesi ve bileşiğe ait deneysel ve teorik elementel analiz değerlerinin uyumluluğu **4** numaralı bileşiğin sentezinin gerçekleştiğini desteklemektedir.

3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-hidroksifeniletıl metakrilat süstitüe kurşun(II) (**5**) bileşiği  $Pb(CH_3COO)_2$ , n-pentanol ve DBU varlığında, 160 °C'de 24 saat süre boyunca  $N_2$  atmosferinde karıştırılmasıyla %42 verimle sentezlenmiştir. Bu bileşiğin yapısı FT-IR,  $^1H$ -NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen **5** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumunda, **3** numaralı bileşiğe ait  $C\equiv N$  gerilim titreşiminin yer almaması yapıyı desteklemektedir. Bununla birlikte **5** numaralı bileşiğin UV-vis spektrumu oda sıcaklığında DMF içerisinde kaydedilmiştir. **5** numaralı ftalosiyanın bileşiğinin UV-vis spektrumunda 711 nm'de keskin bir absorpsiyon bandı, 670 nm'de bir omuz ve 359 nm'de yayvan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. **5** numaralı bileşiğin UV-vis spektrumuna ait verileri bu bileşiğin geometrisinin  $D_{4h}$  simetrisi ile uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Bu bileşiğe ait  $^1H$ -NMR spektrumunda 9.20-9.14, 8.76-8.70, 7.98-7.91, 7.78-7.75, 7.66-7.61, 7.42-7.39 ppm'de aromatik protonlara ait, 6.02, 5.22 ppm'de =CH protonlarına ait, 3.81-3.77 ppm'de  $-OCH_2$  protonlarına ait, 2.97-2.94 ppm'de  $CH_2$  protonuna ait ve 2.50 ppm'de  $CH_3$  protonuna ait sinyaller görülmüştür. Bununla birlikte 2005.68  $[M+H]^+$  moleküler iyon pikinin görülmesi ve bileşiğe ait deneysel ve teorik elementel analiz değerlerinin uyumluluğu **5** numaralı bileşiğin sentezinin gerçekleştiğini desteklemektedir.

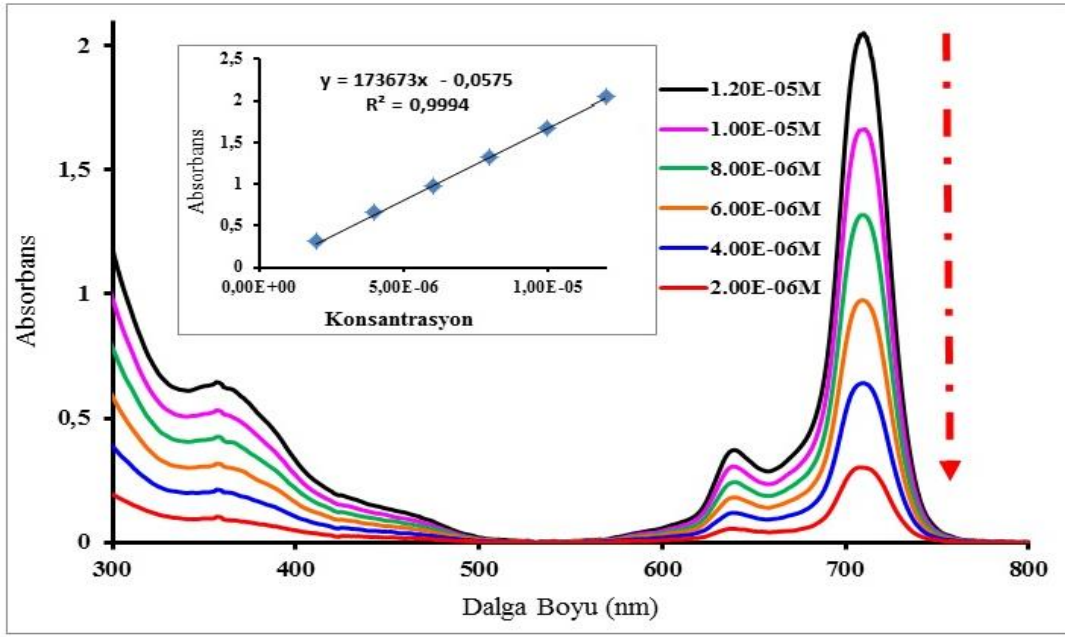
3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-hidroksifeniletıl metakrilat süstitüe metalsiz (**6**) bileşiği n-pentanol ve DBU varlığında, 160 °C'de 24 saat süre boyunca  $N_2$  atmosferinde karıştırılmasıyla %38 verimle sentezlenmiştir. Bu bileşiğin yapısı UV-vis, FT-IR,  $^1H$ -NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen **6** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumunda, **3** numaralı bileşiğe ait  $C\equiv N$  gerilim titreşiminin yer almaması ve bileşiğin iç kısmında yer alan  $-NH$  grubuna ait  $3287\text{ cm}^{-1}$ 'de ki titreşim frekansı yapıyı desteklemektedir. Bununla birlikte **6** numaralı bileşiğin UV-vis spektrumu oda sıcaklığında DMF içerisinde kaydedilmiştir. **6** numaralı ftalosiyanın bileşiğinin UV-vis spektrumunda 700 ve 670 nm'de keskin iki absorpsiyon bandı ve 290 nm'de yayvan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. **6** numaralı bileşiğin UV-vis spektrumuna ait veriler bileşiğin geometrisinin  $D_{2h}$  simetrisi ile uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Bu bileşiğe ait  $^1H$ -NMR spektrumunda 8.42-7.24 ppm'de aromatik protonlara ait, 6.11, 5.21 ppm'de =CH protonlarına ait, 3.72 ppm'de  $-OCH_2$

protonlarına ait, 2.87 ppm'de CH<sub>2</sub> protonlarına ait ve 1.26 ppm'de CH<sub>3</sub> protonlarına ait sinyaller görülmüştür. Bununla birlikte 1799.76 [M]<sup>+</sup> moleküler iyon pikinin görülmesi ve bileşiğe ait deneysel ve teorik elementel analiz değerlerinin uyumluluğu **6** numaralı bileşiğin sentezinin gerçekleştiğini desteklemektedir.

Bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasının ardından **4**, **5** ve **6** bileşiklerinin fotodinamik terapide uygun fotoduyarlaştırıcı olup olmadıklarını araştırmak amacıyla fotofiziksel (floresans kuantum verimi ve floresans ömrü) ve fotokimyasal (singlet oksijen kuantum verimi ve fotobozunma kuantum verimi) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

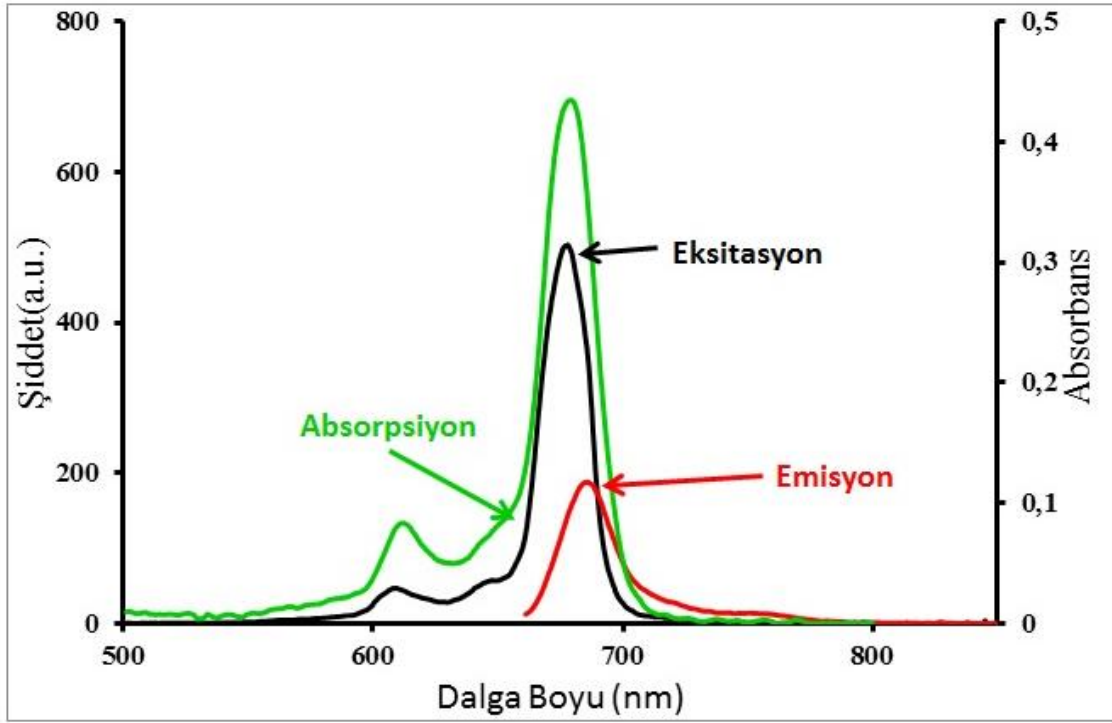
Bu çalışmada **4**, **5** ve **6** ile gösterilen ftalosiyanın bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin tespitinde biyolojik çalışmalarda düşük konsantrasyonlarda (%0.1) herhangi bir toksik etkisi bulunmayan ve ftalosiyanınlarla herhangi bir agregasyon oluşturmayan düşük konsantrasyonda DMF çözücüsü kullanılmıştır [88,89]. **4**, **5** ve **6** numaralı bileşiklerin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarının agregasyon davranışları değerlendirilmiştir. Örnek olarak **5** numaralı ftalosiyanın bileşiğine ait agregasyon grafiği Şekil 28'de verilmiştir. **5** numaralı ftalosiyanın bileşiğinin UV-vis spektrumları DMF'de  $2.0 \times 10^{-6}$  –  $1.2 \times 10^{-5}$  M konsantrasyon aralığında incelendiğinde; dalga boyunda herhangi bir değişim olmazken, Q bandının azaldığı görülmüştür. Bu çalışmada absorbans ile konsantrasyon arasındaki grafik çizildiğinde Lambert-Beer yasasına uygun olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle **5** numaralı bileşiğin agregasyon yapmadığı sonucuna varılmıştır. **4** ve **6** numaralı bileşiklerde benzer özelliklere sahip olduğundan dolayı agregasyon yapmadıkları sonucuna varılmıştır.



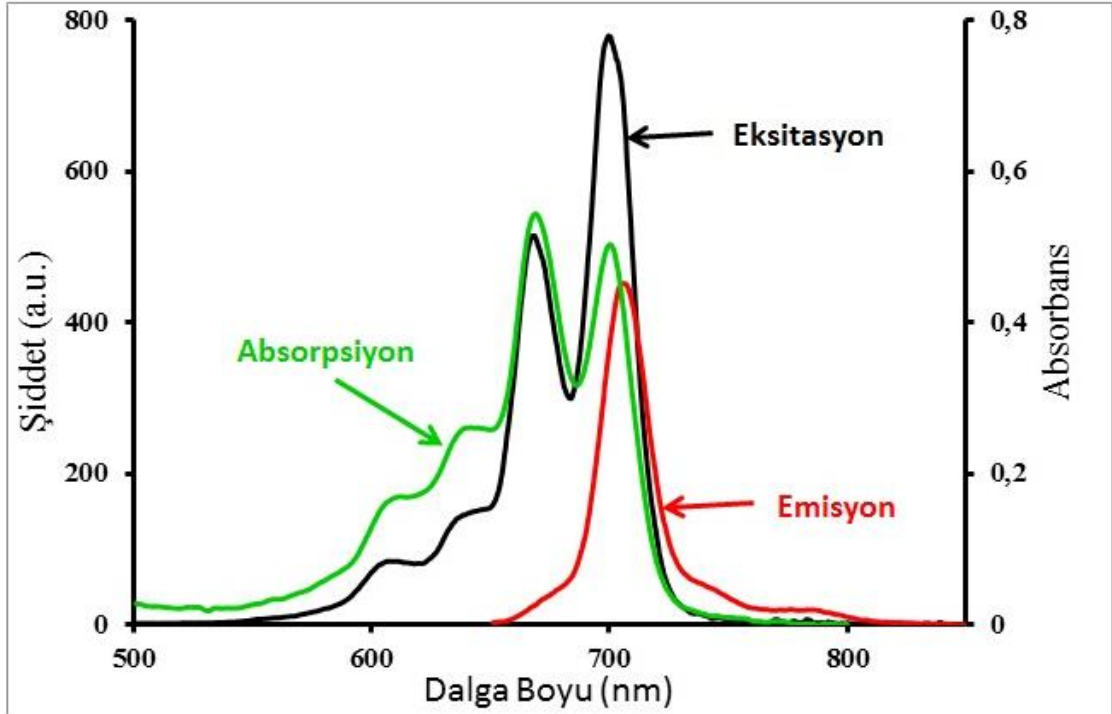


Şekil 28. 5 numaralı bileşiğin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları

Şekil 29 ve Şekil 30'da DMF içerisindeki 4 ve 6 numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. 5 numaralı bileşiğin kurşun(II) iyonundan dolayı floresans emisyonunun düşük olmasından dolayı, bileşiğin emisyon ve eksitasyon spektrumları ölçülemediği. Bundan dolayı 5 numaralı ftalosiyanın bileşiğinin fotofiziksel ölçümleri gerçekleştirilememiştir. 4 ve 6 numaralı bileşiklerin eksitasyon spektrumları benzer şekilde olduğu gözlenmiştir. DMF içerisindeki 4 ve 6 numaralı bileşikler 685 nm ve 706 nm'de emisyon pikleri görülmüştür. 4 Numaralı bileşik 679 nm'de eksitasyon piki gösterirken, 6 numaralı bileşik ise 700 ve 669 nm'lerde eksitasyon piki göstermektedir. Bu iki bileşiğe ait Stokes kayma ( $\Delta_{\text{stokes}}$ ) değerleri sırasıyla 8 nm ve 7 nm'dir. Bu değerler standart olarak kullanılan substitüe olmamış çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinden ( $\Delta_{\text{stokes}} = 6$  nm) daha yüksek olduğu belirlenmiştir [87].



Şekil 29. 4 numaralı bileşiğin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları



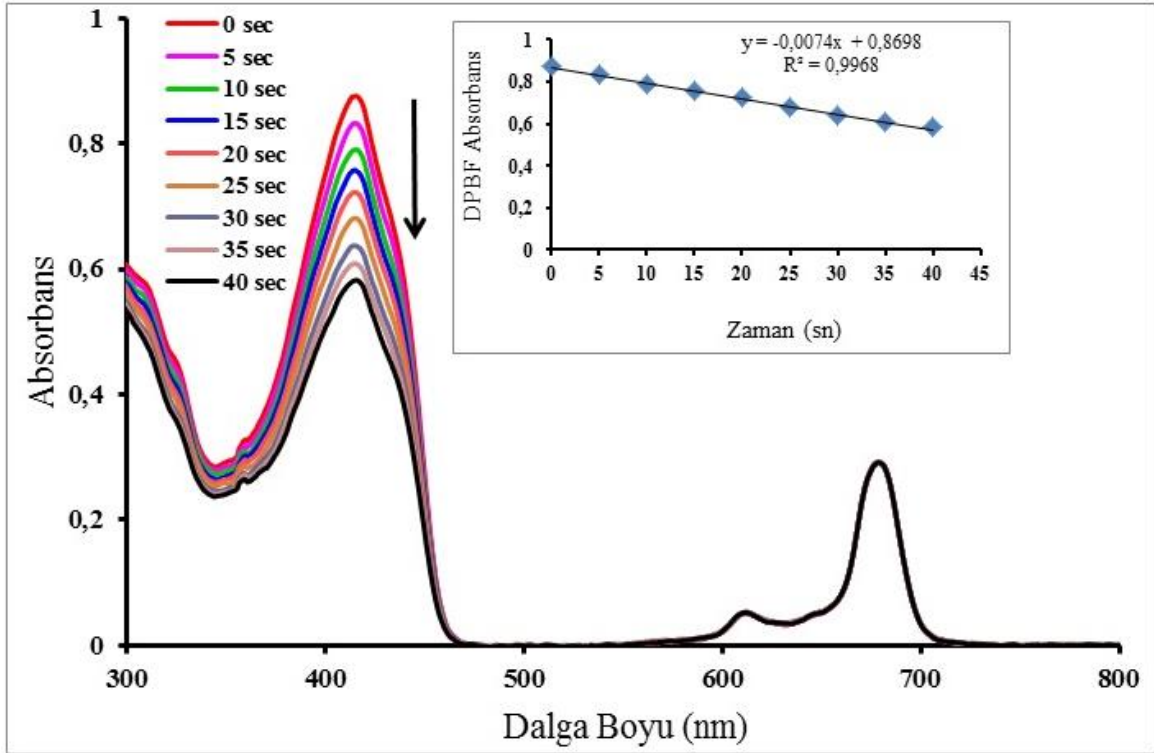
Şekil 30. 6 numaralı bileşiğin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları

Fotodinamik uygulamalar için fotoduyarlaştırıcının, floresans kuantum verimi ( $\Phi_F$ ), floresans ömrü ( $\tau_F$ ), floresans oran sabiti ( $k_F$ ), doğal radiatif ömür ( $\tau_0$ ) oldukça önemlidir. İdeal bir fotoduyarlaştırıcının, vücut içerisinde görüntülenebilmesi için bir miktar floresans özellik göstermesi gerekmektedir. **4** ve **6** numaralı bileşiklerin floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ ) Tablo 7’de verilirken, **5** numaralı bileşiğin merkez kavitesinde bulunan kurşun (II) iyonunun büyüklüğü nedeniyle floresans ölçümleri alınamamış ve bu nedenle floresans kuantum verimleri hesaplanamamıştır. **4** ve **6** numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin floresans emisyon grafikleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda floresans kuantum verimleri sırasıyla 0.21 ve 0.16 olarak bulunmuştur. Bu değerler standart olarak kullanılan substitute olmamış çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinden (0.12) yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni 3-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-hidroksifenilet il metakrilat sübtitüe grubunun floresans sönümlemeyi azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Floresans ömürleri ( $\tau_F$ ), floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ ) ile doğrudan ilişkilidir. **4** ve **6** numaralı bileşiklerin floresans ömürleri ( $\tau_F$ ) sırasıyla 4.75 ve 3.05 ns’dir. Standart olarak kullanılan substitute olmamış çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin floresans ömrü 3.64 ns olarak hesaplanmıştır. **4** Numaralı bileşik, standart bileşikten daha yüksek floresans ömrüne sahipken, **6** numaralı bileşik ise daha düşük ömre sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi **6** numaralı bileşiğin merkez kavitesinde metal atomunun olmadığı düşünülmektedir. **4** ve **6** numaralı bileşiklerin floresans oran sabiti ( $k_F$ ) standart olarak kullanılan bileşikten yüksek iken, doğal radiatif ömrü ( $\tau_0$ ) ise standart bileşikten düşük olduğu bulunmuştur.

Üretilen singlet oksijenin miktarı singlet oksijen kuantum verimi ( $\Phi_\Delta$ ) olarak verilmektedir. Bileşiklerin, singlet oksijen kuantum verimleri singlet oksijen sönümleyici olarak kullanılan 1,3-difenilizobenzofuran (DPBF) bileşiği kullanılarak belirlenmiştir. 417 nm’de DPBF’nin absorbansının azalmasına UV-vis spektrofotometresi ile incelenmiştir. Ancak bu azalma gözlenirken, Q bandlarında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bileşiklerin singlet oksijen kuantum verimleri Tablo 7’de verilirken, örnek olarak Şekil 31’de verilen **4** numaralı bileşiğin DPBF absorbansının azaldığı görülmektedir. Sentezlenen üç ftalosiyanın bileşiğinin de singlet oksijen kuantum verimi ( $\Phi_\Delta$ ), standart bileşikten düşük bulunmuştur. **4**, **5** ve **6** numaralı bileşiklerin singlet oksijen kuantum verimleri sırasıyla 0.51, 0.15 ve 0.26 iken, standart bileşiğin verimi 0.56 bulunmuştur. **4** numaralı bileşiğin en yüksek verim gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum literatürle

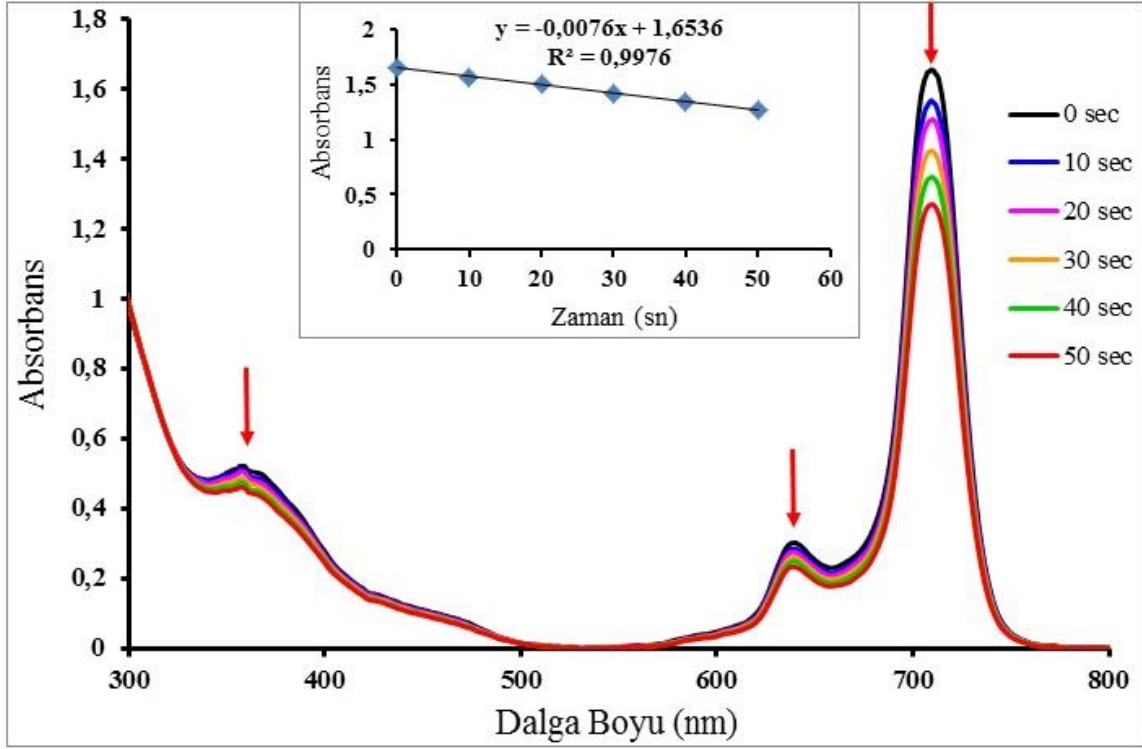
kıyaslandığında beklenen durum olduğu söylenebilir. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiklerinin Zn(II) iyonunun  $d^{10}$  elektron dağılımına sahip olmasından dolayı, en yüksek triplet ve singlet oksijen verime sahip olduğu bilinmektedir [90]. Bu sebeple çalışmamızda 4 numaralı bileşiğin fotodinamik terapi uygulamalar için en uygun fotoduyarlaştırıcı ajan olduğu belirlenmiştir.



Şekil 31. 4 numaralı bileşiğin singlet oksijen kuantum ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

Fotodinamik terapi gibi fotokatalitik uygulamalarda, fotoduyarlaştırıcının ışık altındaki fotostabilitesi oldukça önemlidir. Fotoduyarlaştırıcılar, vücut içerisine enjekte edilmelerinden sonra kanda çözünmeleri ve hücre içerisine alındıktan sonra burada aktivasyonun gerçekleşmesi için yeterli sürede bozunmadan kalması gerekmektedir. Bu durum bileşiklerin fotobozunma kuantum verimi ( $\Phi_d$ ) ile belirlenebilmektedir [91]. Bileşiklerin fotobozunma kuantum verimleri Tablo 7’de verilmiştir. 4, 5 ve 6 numaralı bileşiklerin fotobozunma kuantum verimleri sırasıyla,  $0,38 \times 10^{-3}$ ,  $4,19 \times 10^{-3}$  ve  $0,089 \times 10^{-3}$  olarak belirlenmiştir. Şekil 32’de 5 numaralı bileşiğin fotobozunmalarını incelemek için UV-vis spektrumunda Q bandındaki değişim incelenmiştir. Standart olarak kullanılan

süstitüe olmamış çinko(II) ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi  $0.023 \times 10^{-3}$  olarak bulunmuştur. Sentezlenen üç ftalosiyenin bileşiğinin de standart bileşikten daha düşük kararlılığa sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 32. 5 numaralı bileşiğin fotobozunma kuantum ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

## 5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, 3-(2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-hidroksifenilet il metakrilat süstitüe ftalonitril bileşiğı (3) ve onun çinko(II) (4), kurşun(II) (5) ve metalsiz ftalosiyanın (6) türevleri ilk kez sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerden ftalonitril bileşiğı (3)'ün FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, elementel ve kütle spektroskopisi metotlarıyla, ftalosiyanın bileşikleri ise UV-vis, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, elementel ve kütle spektroskopisi metotlarıyla karakterize edilmiştir. Ftalosiyanın bileşiklerinin DMF çözücüsü içerisinde fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kurşun(II) (5) ftalosiyanın bileşiğinin merkez kavitesinde bulunan kurşun(II) iyonunun çapının büyük olması nedeniyle, floresans özellik göstermediğı belirlenmiştir. Bu sebeple fotofiziksel ölçümleri gerçekleştirilememiştir. Fotofiziksel ölçümlere bakıldığında, çinko(II) (4) ve metalsiz ftalosiyanın (6) bileşiklerinin standart olarak kullanılan süstitüe olmamış çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinden daha yüksek floresans kuantum verimine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Floresans ömürlerine bakıldığında ise 4 numaralı bileşik standart bileşikten daha yüksek iken, 6 numaralı bileşik daha düşük değer göstermiştir. 4 Numaralı bileşik standart bileşiğe yakın singlet oksijen kuantum verimi göstermesine rağmen, 5 ve 6 numaralı bileşikler daha düşük verimler göstermiştir. Tüm bileşiklerin fotobozunma kuantum verimleri standart bileşikten yüksek bulunmuştur. Bu durum süstitüe grubun bileşiklerin fotokararlılığını azaltığını ortaya koymuştur. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde, biyolojik öneme sahip benzotriazol grup taşıyan süstitüe çinko(II) ftalosiyanınin (4) bileşiğinin fotodinamik terapide kullanılabilme potansiyeli olduğu ortaya konulmuştur. Ancak kullanılabilirliğini kanıtlamak için *in vitro* ve *in vivo* çalışmalar yapılarak desteklenmek zorundadır.

## 6. KAYNAKLAR

1. Braun, A. ve Tcherniac, J., Uber die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40 (1907) 2709-2714.
2. De Deisbach, H. ve Von Der Weid. E., Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta., 10 (1927) 886-887.
3. Dandridge, A. G., Drescher, H. A. ve Thomas, J., Dyes, British Patent., 322 (1927) 169.
4. Moser, F. H. ve Thomas, A. L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, II., 1983.
5. Yılmaz, İ., Sübstitüe Ftalosiyanimler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
6. Sobbi, A. K., Wöhrle, D. ve Schlettwein, D. J., Photochemical Stability of Various Porphyrins in Solution and as Thin Film Electrodes, J. Chem. Soc.- Perkin Trans., 3 (1993) 481-488.
7. Albay, A., 4-kloro-3-nitrofenol Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanim Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2006.
8. Çakır, V., Tetra Sübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Elektropolimerizasyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 2014.
9. Bayrak, R., Periferal Çevresinde Farklı Triazol Grupları Taşıyan Yeni Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 2013.
10. Çakır, D., Suda Çözünebilen Yeni Çinko Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Fotodinamik Terapi Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 2015.
11. Gurek, A. G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1996.
12. Durmuş, M., Yeni Tip Non-Periferal Alkoksi Sübstitüe Ftalosiyanim Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, 2004.

13. Stillman, M. J. ve Nyokong, T., Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion, Phthalocyanines Properties and Applications, VCH, 3 (1989) 139–289.
14. Ömeroğlu, İ., Periferal Tetra Süstitüe Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Trabzon, 2014.
15. Günsel, A., Kandaz, M., Koca, A. ve Salih, B., Functional Fluoro Substituted Tetrakis-Metallophthalocyanines: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry and Spectroelectrochemistry, J. Fluorine Chem., 129 (2008) 662–668.
16. Çakır, D., Göl, C., Çakır, V., Durmuş, M., Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., Water Soluble {2-[3-(diethylamino)phenoxy]ethoxy} Substituted Zinc(II) Phthalocyanine Photosensitizers, J. Lumin., 159 (2014) 79-87.
17. Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Patnos, G. D., Torres, T. ve Guldi, D. M., Guanosine and Fullerene Derived de-Aggregation of a New Phthalocyanine-Linked Cytidine Derivative, Tetrahedron, 62 (2006) 2123–2131.
18. Snow A. W., The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Properties and Materials, (Eds. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.) Academic Press, USA, 2003.
19. Akçay, H., T., Trifenil İmidazol Grubu Taşıyan Yeni Periferal Tip Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 2012.
20. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, 1, VCH, Weinheim, 1989.
21. Sharman, W. M. ve Van Lier, J. E., The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesis of Phthalocyanine Precursors, 15 (2003) 1-60.
22. Chauhan, S. M. S., Srinivas, K. A., Srivastava, P. K. ve Sahoo, B., Solvent-Free Synthesis of Phthalocyanines, J. Porphyr. Phthalocyan., 7 (2003) 548–550.
23. Leznoff, C. C. ve Hall, T. W., The Synthesis of Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 3023–3026.
24. Lee, C. H. ve Ng, D. K. P., Cerium-Promoted Formation of Metal-Free Phthalocyanines, Tetrahedron Lett., 43 (2002) 4211–4214.
25. Mc Keown, N. B., Chambrier, I. ve Cook, M. J., Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18-Hexa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl) Phthalocyanines, J. Chem.Soc., Perkin Trans., 1 (1990) 1169–1177.
26. Lokesh, K. S. ve Adriaens, A., Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes, Dyes Pigm., 96 (2013) 269–277.



27. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., The Synthesis and Properties of New Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing Four Diloop Macrocyclic Moieties, Supramol. Chem., 18 (2006) 361–369.
28. Fukuda, T., Ishiguro, T. ve Kobayashi, N., Non-planar Phthalocyanines with Q Bands Beyond 800 nm, Tetrahedron Lett., 46 (2005) 2907–2909.
29. Topuz, B. B., Gündüz, G., Maviş, B. ve Çolak, Ü., Synthesis and Characterization of Copper Phthalocyanine and Tetracarboxamide Copper Phthalocyanine Deposited Mica-Titania Pigments, Dyes Pigm., 96 (2013) 31–37.
30. Ceylan, T., Altındal, A., Erbil, M. K. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization, conduction and Gas Sensing Properties of Novel Multinuclear Metallo Phthalocyanines (Zn, Co) with Alkylthio Substituents, Polyhedron, 25 (2006) 737–746.
31. Bıyıklıoğlu, Z., Makrosiklik Grup İhtiva Eden Yeni Çözünür Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 2009.
32. Atacı, E., Azo Grubu ve Suda Çözünebilen Bazı Ftalosiyanınların Mikrodalga Yardımlı Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, 2012.
33. Ziminov, A. V., Ramsh, S. M., Terukov, E. I., Trapeznikova, I. N., Shamanin V. V. ve Yurre T. A., Correlation Dependences in Infrared Spectra of Metal Phthalocyanines, Semiconductors, 40,10 (2006) 1161-1166.
34. Maskasky, J. E., Mooney, J. R. ve Kenney, M. E., Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2132-2133.
35. Balcı, M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Metu Press, Ankara, 2000.
36. Snow, A., Griffith, J. R. ve Marullo, N. P., Synthesis and Characterization of Heteroatom-Bridged Metal-Free Phthalocyanine Network Polymers and Model Compounds, Macromolecules, 17 (1984) 1614-1624.
37. Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., Mc Arthur, C. R. ve Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on their <sup>1</sup>H-NMR Spectra, J. Organomet. Chem., 61 (1996) 3034–3040.
38. Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D. ve Torres, T., Subphthalocyanines: Singular Nonlinear Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, Chem. Rev., 102 (2002) 835-853.

39. Nas, A., Tetrakis Sübstittüe Grup İçeren Yeni Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
40. Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Cerny, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82–90.
41. Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Lage Metal of Centered Template Reactions – Chemical and Spectral Studies of The ‘Superphthalocyanine’ 111 Dioxocyclopentakis (1 İminoisonodolinate) Uranium and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 4695–1705.
42. Jasat, A. ve Dolphin, D., Expanded Porphyrins and Their Heterologs, Chem. Rev., 97 (1997) 2267–2340.
43. Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. ve Hino, H., Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crownm Ether Voidsand Their Cation-Induceed Supermolecules, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 1073-1085.
44. Moser, F. H. ve Thomas, A. L., The Phthalocyanines: Properties, CRC Pres, 1 (1983) 277.
45. McKeown, N. B., Chemistry of Solid State Materials 6, Phthalocyanine Materials., Cambridge Univ. Press, 1988.
46. Sharman, W. M. ve Van Lier, J. E., Phthalocyanines: Synthesis, The Porphyrin Handbook, 15 (2003) 1-60 .
47. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., Synthesis and Characterization of New Metal-free and Metallophthalocyanines Containing Macrotricyclic moieties, Polyhedron, 24 (2005) 1117-1124.
48. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, 2, VCH Publisher, New York, 1993.
49. Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollmann, H. W., Materials for optical data storage, Angew. Chem. Int. Ed., 28 (1989) 1445- 1471.
50. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Phthalocyanines properties and applications, 4, VCH Publisher, New York, 1996.
51. Yılmaz, F., Özer, M., Kani, İ. ve Bekaroğlu, Ö., Catalytic Activity of A Thermoregulated, Phase-Separable Pd(II)-Perfluoroalkylphthalocyanine Complex in An Organic/fluorous Biphasic System: Hydrogenation of Olefins. Catal. Lett.,130 (2009) 642-647.

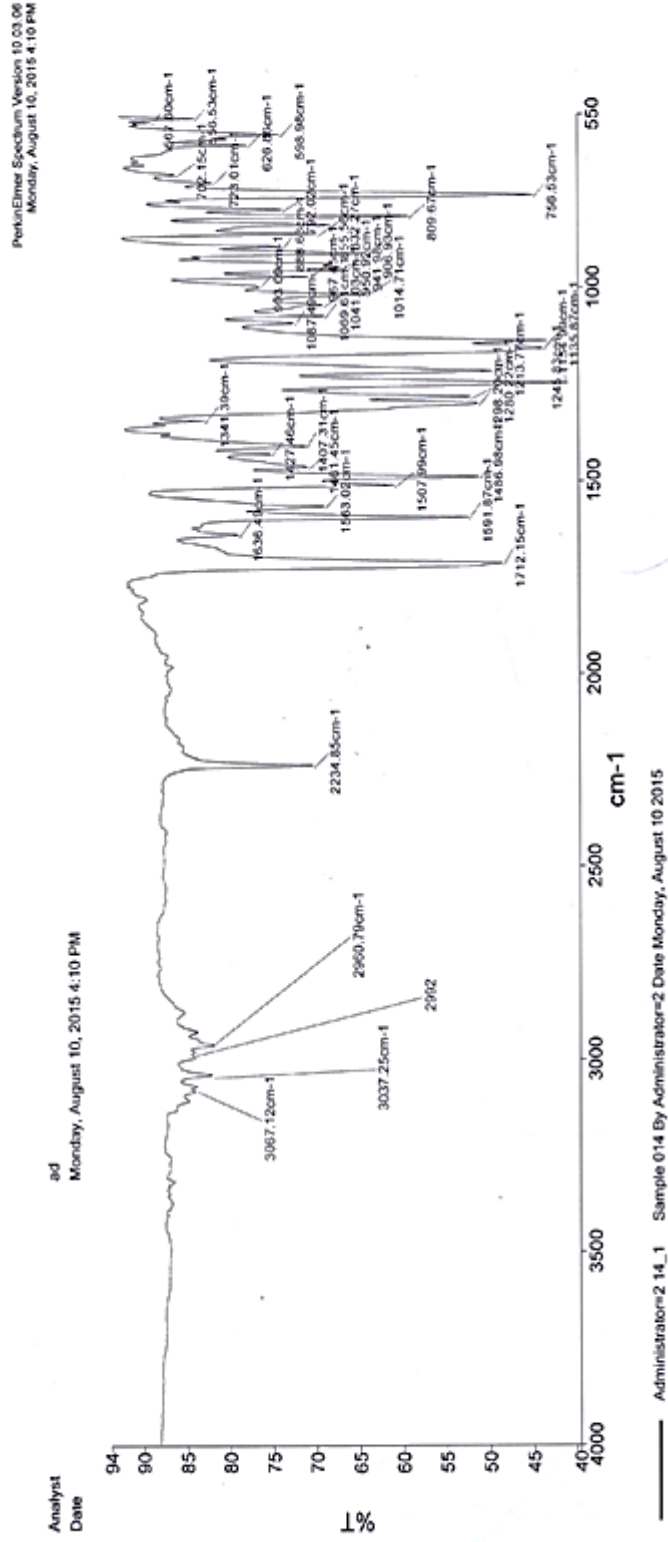
52. Çakır, D., Göksel, M., Çakır, V., Durmuş, M., Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., Amphiphilic Zinc Phthalocyanine Photosensitizers: Synthesis, Photophysical Properties and *in vitro* Studies for Photodynamic Therapy. Dalton Trans., 44 (2015) 9646-9658.
53. Bonnett, R., In Chemical Aspects of Photodynamic Therapy. Gordon and Breach Science Publishers, London, 2000.
54. Demirbaş, Ü., Bayrak, R., Pişkin, M., Akçay, H. T., Durmuş, M. ve Kantekin, H., Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Novel Tetra Substituted Metal Free and Metallophthalocyanines Bearing Triazine Units, J. Organomet. Chem., 724 (2013) 225-34.
55. Prasad, P. N., Introduction to Biophotonics. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2003.
56. Zheng, H., A Review of Progress in Clinical Photodynamic Therapy. Technol. Can. Res. T., 4 (2005) 283–293.
57. Uslan, C., Yeni Silisyum Ftalosiyanimlerin Sentezi ile Fotokimyasal ve Biyolojik Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
58. Demirkapı, D., Yeni Silisyum Ftalosiyanimlerin Sentezi ile Fotokimyasal ve Biyolojik Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2013.
59. Atsay, A., Suda Çözünen Yeni Tetra-Katyonic Ftalosiyanimler, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2009.
60. Nowis, D., Makowski, M., Stoklosa, T., Legat, M., Issat, T. ve Jakub, G., Direct Tumor Damage Mechanisms of Photodynamic Therapy, Acta Biochim. Pol., 52 (2005) 339-352.
61. Wilson, B. C., Photodynamic Therapy for Cancer: Principles, Can. J. Gastroenterol., 16 (2002) 6, 393-396.
62. Yanık, H., Yeni İndiyum Ftalosiyanim Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, 2010.
63. Moustafa, T. E. Y., Synthesis and Characterization of Some New Phthalocyanines for Potential Industrial Application, Doctoral Thesis, Universitat Tübingen, Fakultat für Chemie und Pharmazie, Tübingen, 2004.
64. Nyokong, T. ve Antunes, E., Influence of Nanoparticle Materials on The Photophysical Behavior of Phthalocyanines, Coord. Chem. Rev., 257 (2013) 2401–2418.

65. Ağırtaş, M. S., Cabir, B. ve Özdemir, S., Novel Metal (II) Phthalocyanines with 3,4,5-Trimethoxybenzyloxy-Substituents: Synthesis, Characterization, Aggregation Behaviour and Antioxidant Activity, Dyes Pigments, 96 (2013) 152–157.
66. Nas, A., Demirbaş, Ü., Pişkin, M., Durmuş, M. ve Kantekin, H., The Photophysical and Photochemical Properties of New Unmetallated and Metallated Phthalocyanines Bearing Four 5-chloroquinolin-8-yloxy Substituents on Peripheral Sites, J. Lumin., 145 (2014) 635-642.
67. Çakır, V., Çakır, D., Pişkin, M., Durmuş, M. ve Bıyıklıoğlu, Z., New Peripherally and Non-peripherally Tetra-Substituted Water Soluble Zinc Phthalocyanines: Synthesis, Photophysics and Photochemistry, J. Organomet. Chem., 783 (2015) 120-129.
68. Kantar, C., Mavi, V., Baltaş, N., İslamoğlu, F. ve Şaşmaz, S., Novel Zinc(II)Phthalocyanines Bearing Azo-Containing Schiff Base: Determination of pKa Values, Absorption, Emission, Enzyme Inhibition and Photochemical Properties, J. Mol. Struct., 1122 (2016) 88-99.
69. Wang, A., Zhou, L., Fang, K., Zhou, L., Lin, Y., Zhou, J. ve Shaohua, W., Synthesis of Novel Octa-Cationic and Non-Ionic 1,2-ethanediamine Substituted Zinc (II) Phthalocyanines and Their *in vitro* Anti-Cancer Activity Comparison, Eur. J. Med. Chem., 58 (2012) 12-21.
70. Yabaş, E., Bağda, E. ve Bağda, E. The Water Soluble Ball-Type Phthalocyanine as New Potential Anticancer Agents. Dyes Pigments, 120 (2015) 220-227.
71. Gül, C., Sevim, M. A. ve Gül, A., Synthesis and Characterization of A Novel Alkoxy Substituted Gold(III) Phthalocyanine, Inorg. Chem. Comm., 69 (2016) 10-12.
72. Shuai, L., Wang, S., Zhang, L., Fu, B. ve Zhou, X., Cationic Porphyrins And Analogues as New DNA Topoisomerase I and II Inhibitors. Chem. and Biodiver., 6 (2009) 827-837.
73. Çelebi, M., Ağırtaş, M. S., Okumus, V. ve Özdemir, S., Metallo Phthalocyanines Bearing (2-((2-hydroxyethyl)(p-tolyl)amino)ethoxy) and (2-((2-phenoxyethyl)(p-tolyl)amino)ethoxy) Phthalonitrile Substituents: Synthesis, Characterization, Aggregation Behavior, Antioxidant And Antibacterial Activity, Synthetic Met., 195 (2014) 154-161.
74. Seyitdanlıoğlu, P., Ketonik Mannich Bazları Kullanılarak Süstitüe İndol, Benziimidazol ve Benzotriazol Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2016.
75. Jamkhandi, C. M. ve Disouza, J. I., Benzotriazole Derivatives as Antimicrobial Agents, Asian J. Phar. Biol. Res., 2 (2012) 123-130.
76. Jamkhandi, C. M. ve Disouza, J. I., Evaluation of Antioxidant Activity For Some Benzotriazole Substituted With N-Phenylacetamide And Acetylcarbamic Acid Derivatives, Intern. J. Pharm. Pharm. Sci., 5 (2013) 249-253.

77. Lopez-Vallejo, F., Castillo, R. Yopez-Mulia, L. ve Medina-Franco, J. L., Benzotriazoles and Indazoles Are Scaffolds With Biological Activity Against *Entamoeba histolytica*, J. Biomol. Screen., 16 (2011) 862-868.
78. Borowski, P., Deinert, J., Schalinski, S., Bretner, M., Ginalski, K., Kulikowski, T. ve Shugar, D., Halogenated Benzimidazoles And Benzotriazoles As Inhibitors of the NTPase/helicase Activities of Hepatitis C and Related Viruses, Eur. J. Biochem., 270 (2003) 1645-1653.
79. Beauchard, A., Jaunet, A., Murillo, L., Baldeyrou, B., Lansiaux, A., Cherouvrier, J. R., Domon, L., Picot, L., Bailly, C., Besson, T. ve Thiery, V., Synthesis and Antitumoral Activity of Novel Thiazolobenzotriazole, Thiazoloindolo[3,2-c]quinoline and Quinolinoquinoline Derivatives, Eur. J. Med. Chem., 44 (2009) 3858-3865.
80. Paglietti, G., Sanna, P., Carta, A., Sparatore, F., Vazzana, I., Peana, A. ve Satta, M., Choleric Activity of 3-[Ring substituted Benzotriazol-1(2)-yl]alkanoic and Alkenoic Acids, Farm. Sci., 40 (1994) 693-702.
81. Nanjunda, S., Sarala, G., Priya, B. S., Gaonkar, S. L., Shashidhara, J. ve Rangappa, K. S., Microwave-assisted Synthesis of N-alkylated Benzotriazole Derivates: Antimicrobial Studies, Bioorg. Med. Chem. Lett., 16 (2006) 999-1004.
82. Tricarico, D., Mele, A., Calzolaro, S., Cannone, G., Camerino, G. M., Dinardo, M. M. Latorre, R. ve Conte Camerino, D., Emerging Role of Calcium-Activated Potassium Channel in the Regulation of Cell Viability Following Potassium Ions Challenge in HEK293 Cells and Pharmacological Modulation, PLoS one, 8 (2013) 69551.
83. Sarno, S., Reddy, H., Meggio, F., Ruzzene, M., Davies, S.P., Donella-Deana, A., Shugar, D. ve Pinna, L. A., Selectivity of 4,5,6,7-tetrabromobenzotriazole, an ATP Site-Directed Inhibitor of Protein Kinase CK2, FEBS Lett., 496 (2001) 44-48.
84. Sparatore, F., Boido, A., Cappello, B., Diurno, V., Mazza, M. T. ve Piscopo, E., Vazzana, I., 4'-Benzotriazol-2-yl)-phenylalkanoic and -Phenoxyalkanoic Acids and Corresponding N-oxides as Potential Anti-Inflammatory Agents, Boll. Soc. Ital. Biol. Sper., 57 (1981) 871-876.
85. Briguglio, I., Piras, S., Corona, P., Gavini, E., Nieddu, M., Boatto, G. ve Carta, A., Benzotriazole: An Overview on Its Versatile Biological Behavior, Eur. J. Med. Chem., 97 (2015) 612-648.
86. Young, G. J. ve Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
87. Demirbaş, Ü., Pişkin, M., Barut, B., Bayrak, R., Durmuş, M. ve Kantekin, H., Metal-free, Zinc(II) and Lead(II) Phthalocyanines Functioning with 3-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-yl)-4-hydroxyphenethyl Methacrylate Groups: Synthesis and Investigation of Photophysical and Photochemical Properties, Synthetic Met., 220 (2016) 276-285.

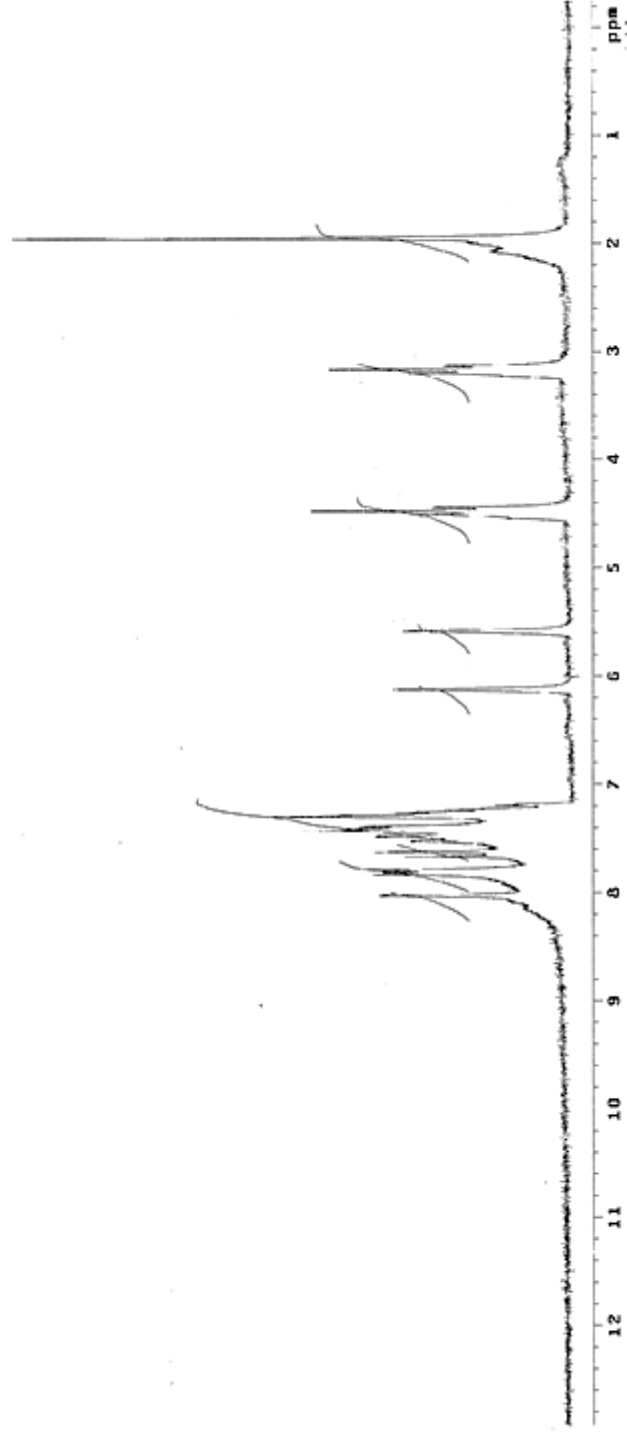
88. Master, A. M., Rodriguez, M. E., Kenney, M. E., Oleinick, N. L. ve Gupta, A. S., Delivery of the Photosensitizer Pc in PEG-PCL Micelles for *in vitro* PDT Studies, J. Pharm. Sci., 99 (2010) 2386-2398.
89. Decreau, R., Richard, M. J., Verrando, P., Chanon, M. ve Julliard, M., Photodynamic Activities of Silicon Phthalocyanines Against Achromic M6 Melanoma Cells and healthy human melanocytes and keratinocytes, J. Photochem. Photobiol., 48 (1999) 48-56.
90. Demirbaş, Ü., Bayrak, R., Pişkin, M., Akçay, H. T., Durmuş, M. ve Kantekin, H., Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Novel Tetra Substituted Metal Free and Metallophthalocyanines Bearing Triazine Units, J. Org. Chem., 55 (2013) 225-234.
91. Nyokong, T., Effects of Substituents on the Photochemical and Photophysical Properties of Main Group Metal Phthalocyanines, Coord. Chem. Rev., 251 (2007) 1707-1722.

## 7. EKLER



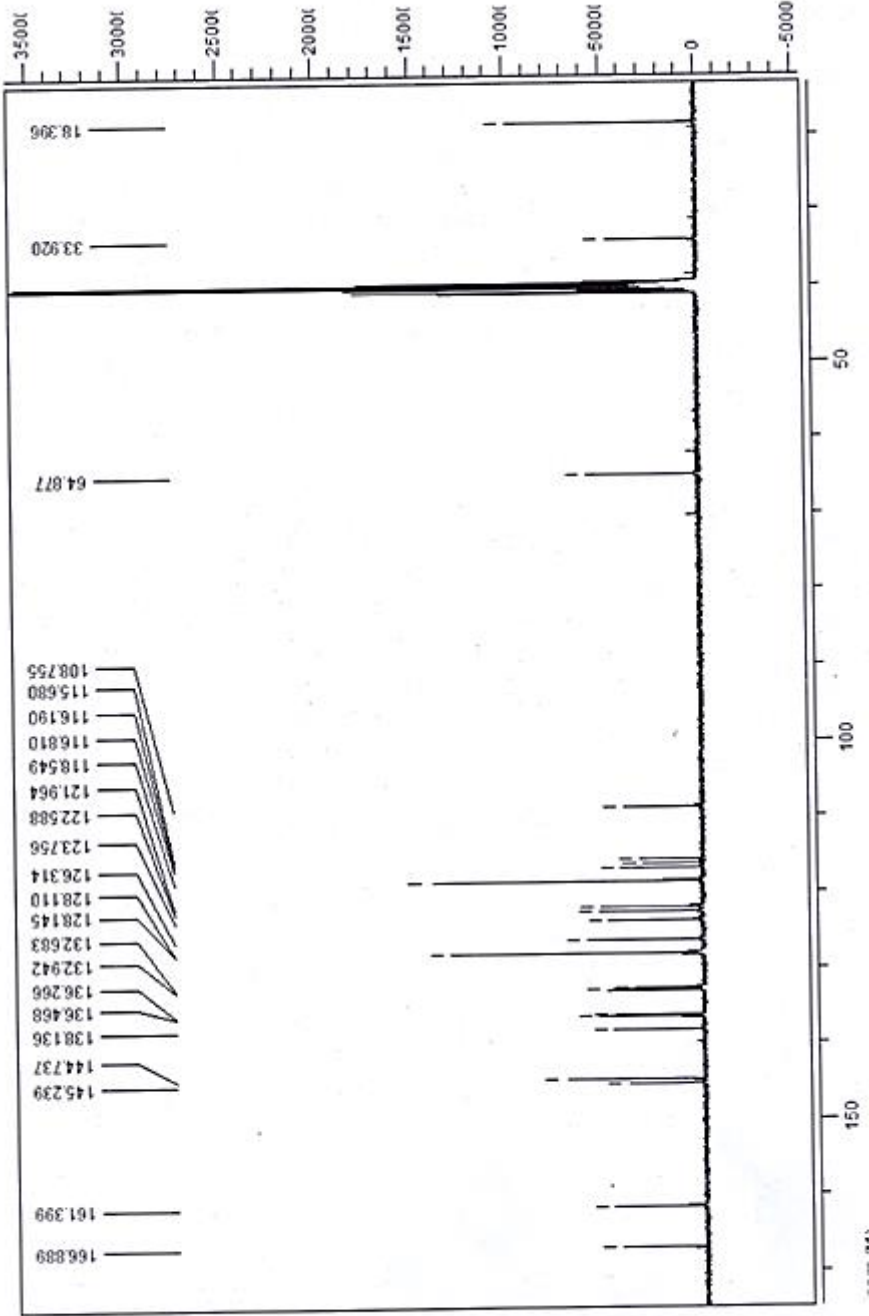
Ek Şekil 1. (3) Bileşiğinin IR Spektrumu

CGC13  
11.4.12  
Automation directory:  
Pulse Sequence: s2pu1

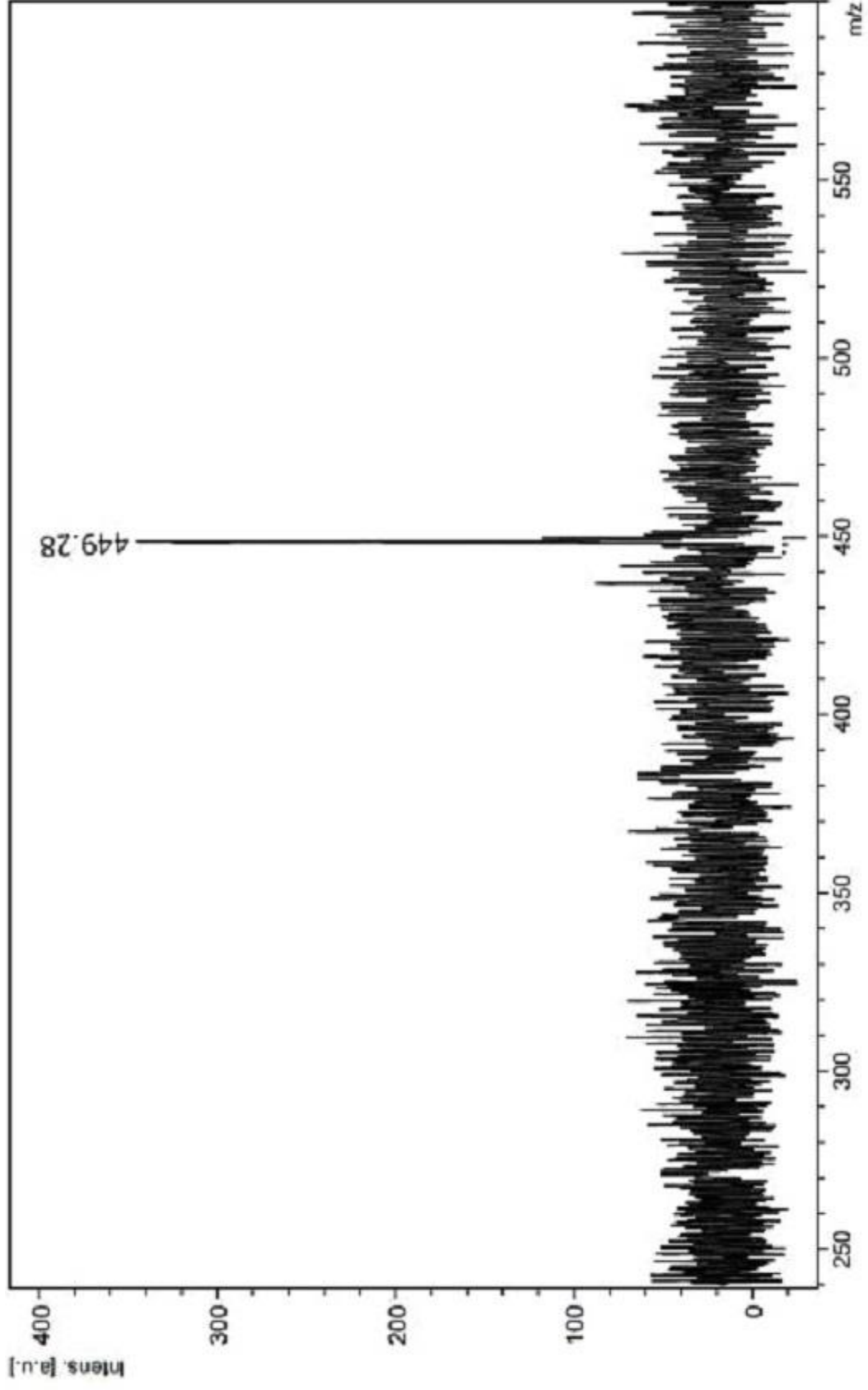


Ek Şekil 2. (3) Bileşiğışinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

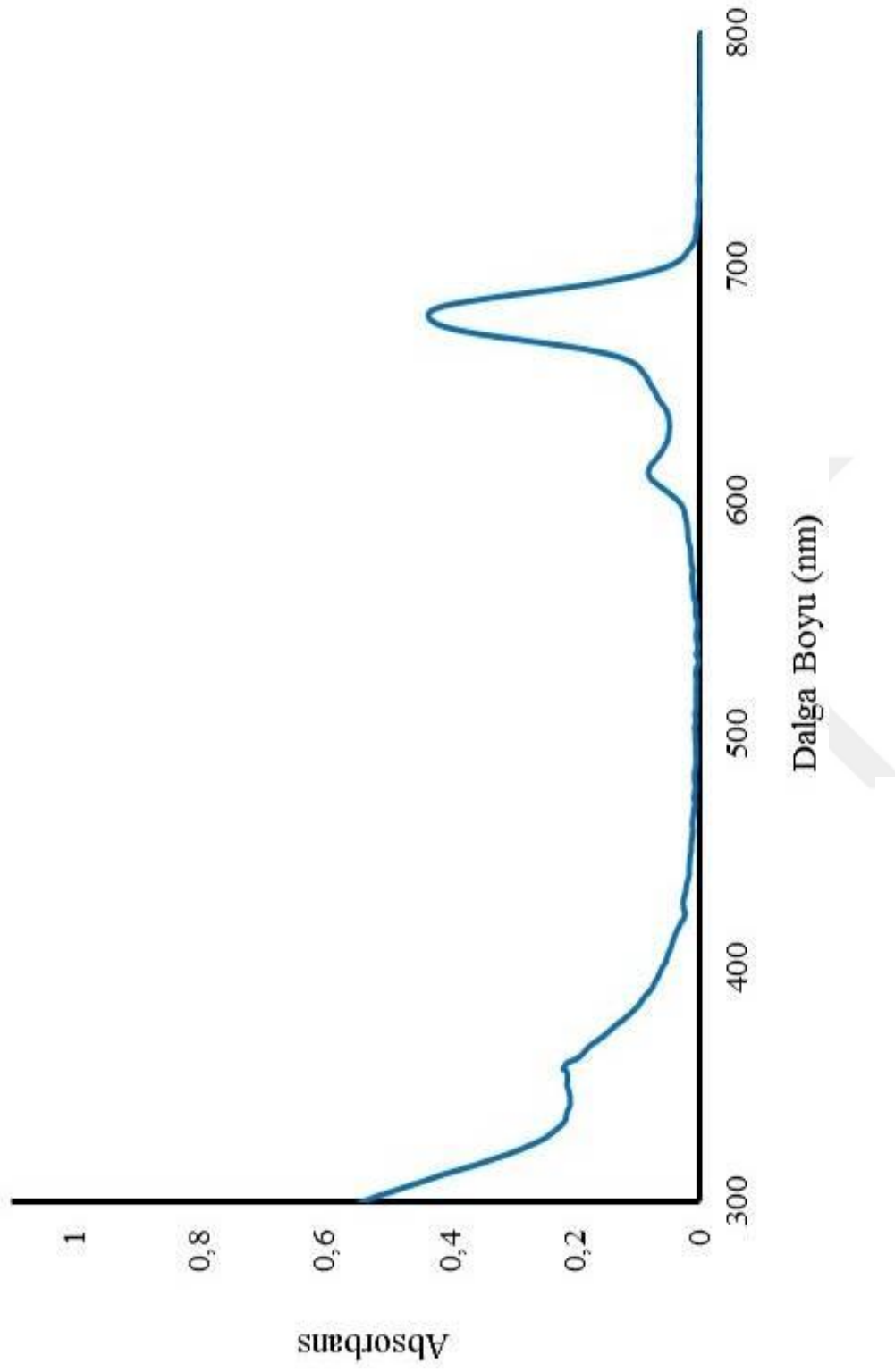




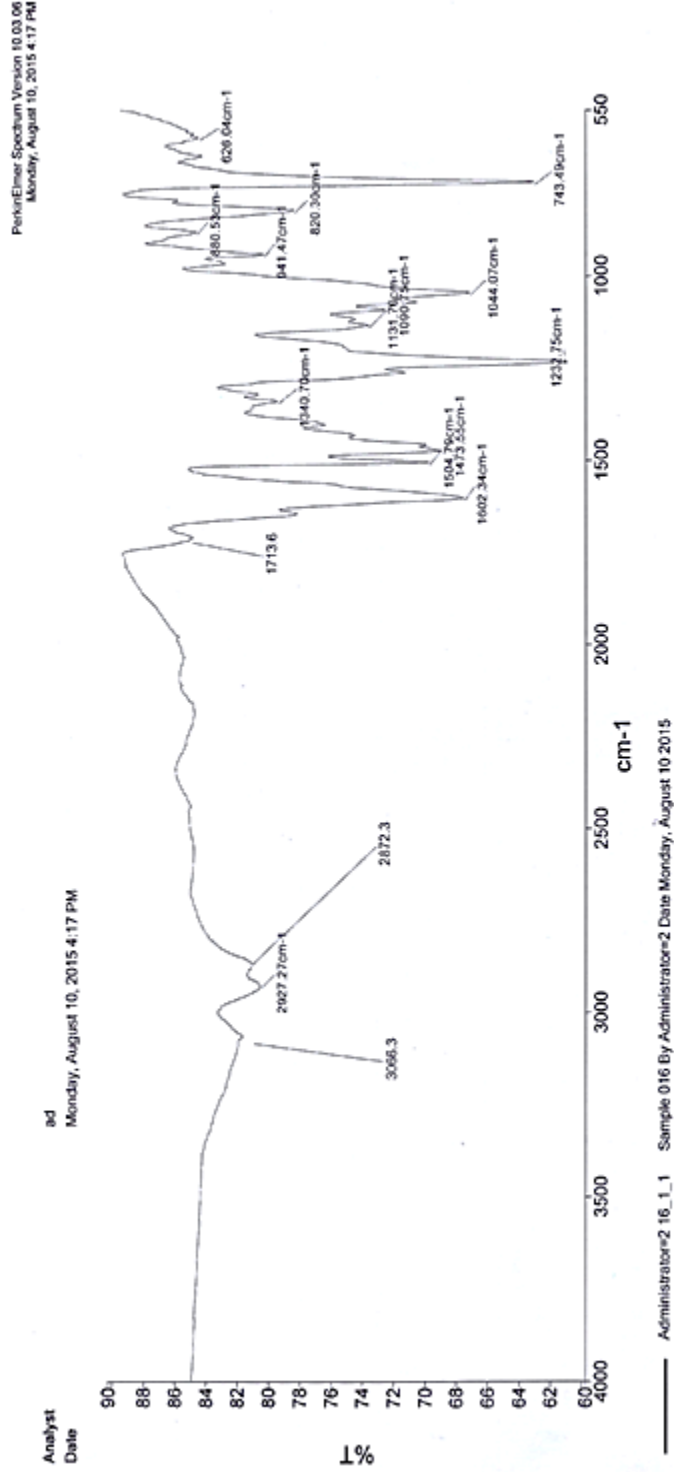
Ek Şekil 3. (3) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrogramı



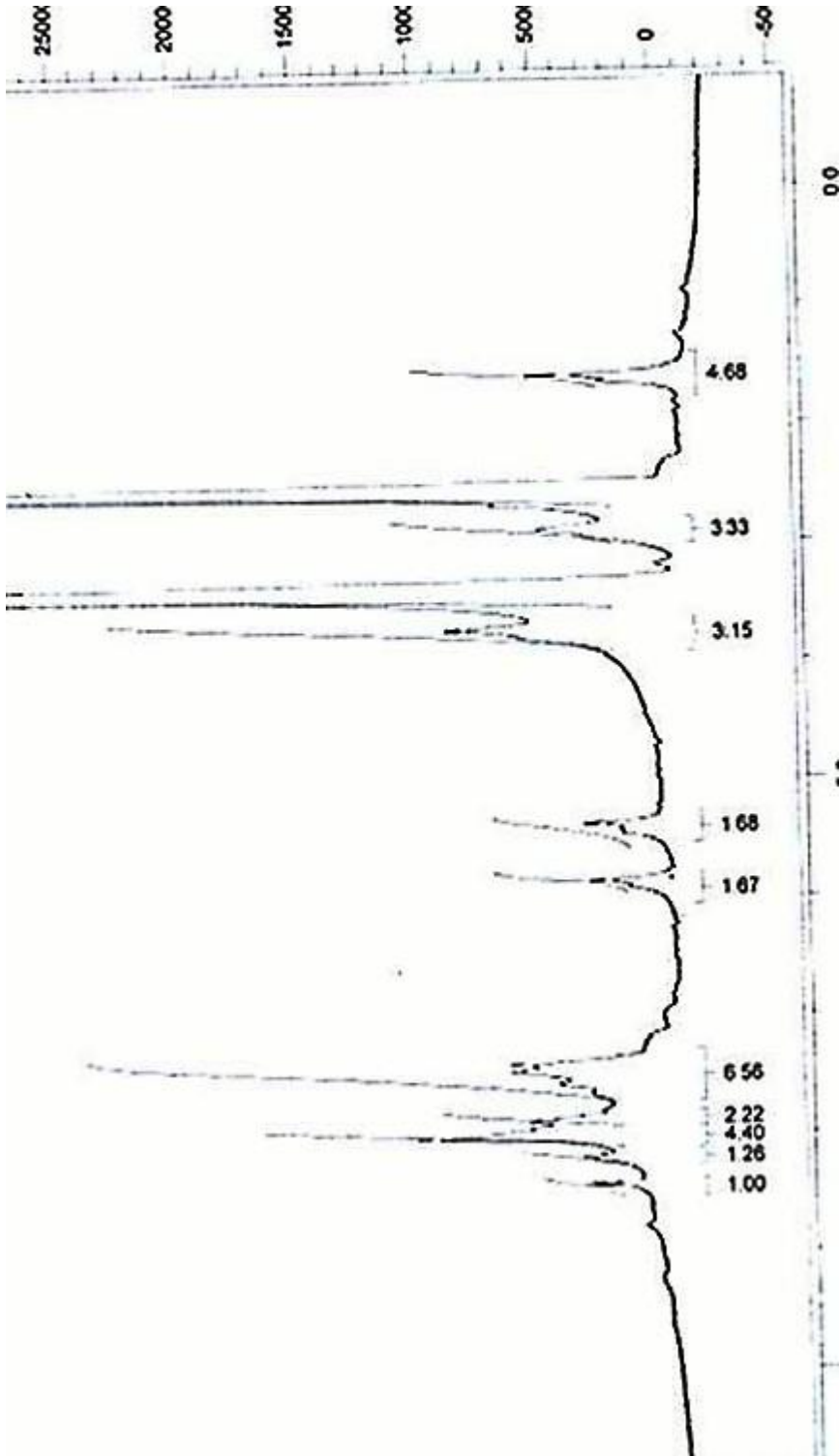
Ek Şekil 4 (3) Bileşiminin Kütle Spektrumu

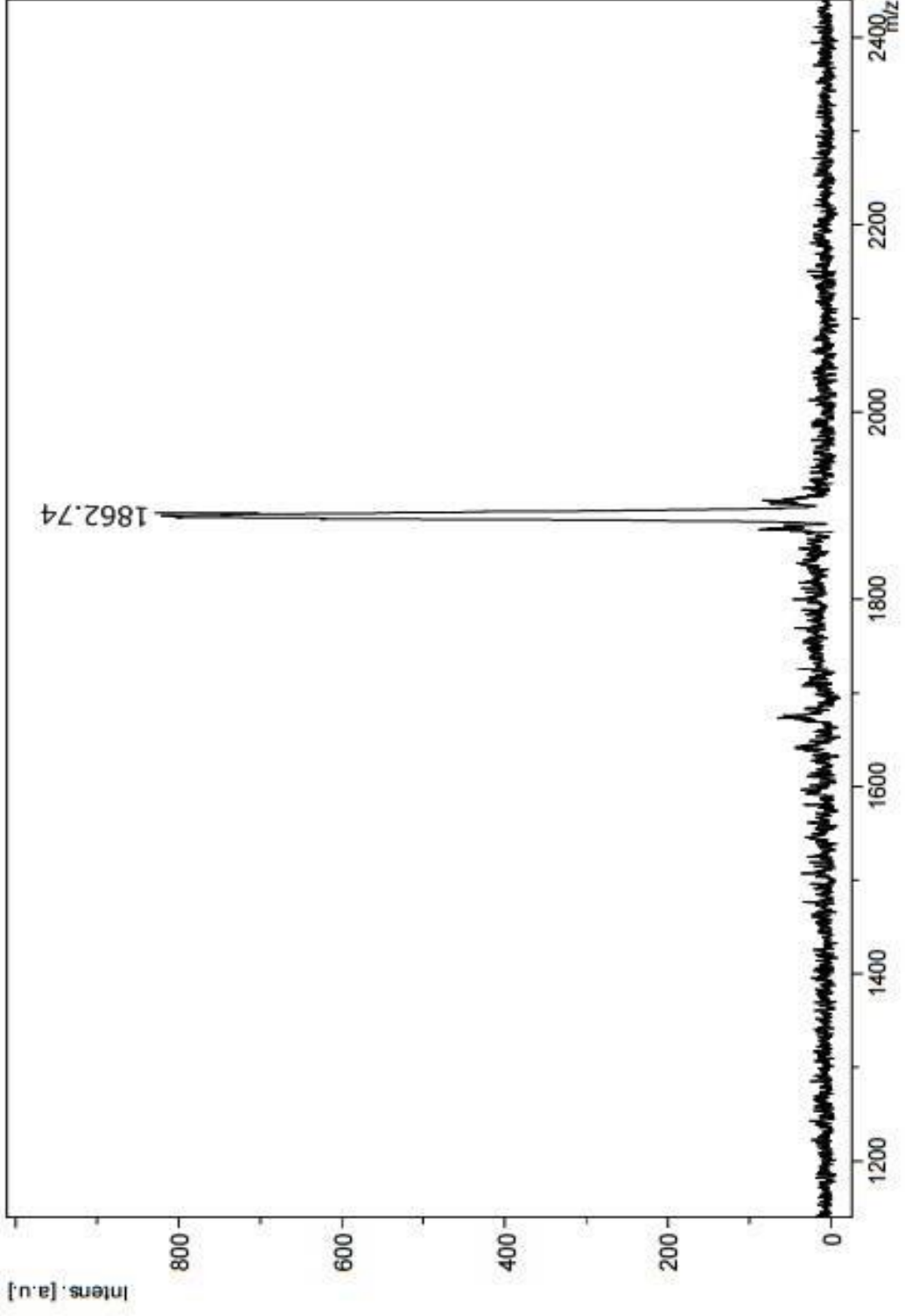


Ek Şekil 5 (4) Bileşiğinin UV-vis Spektrumu

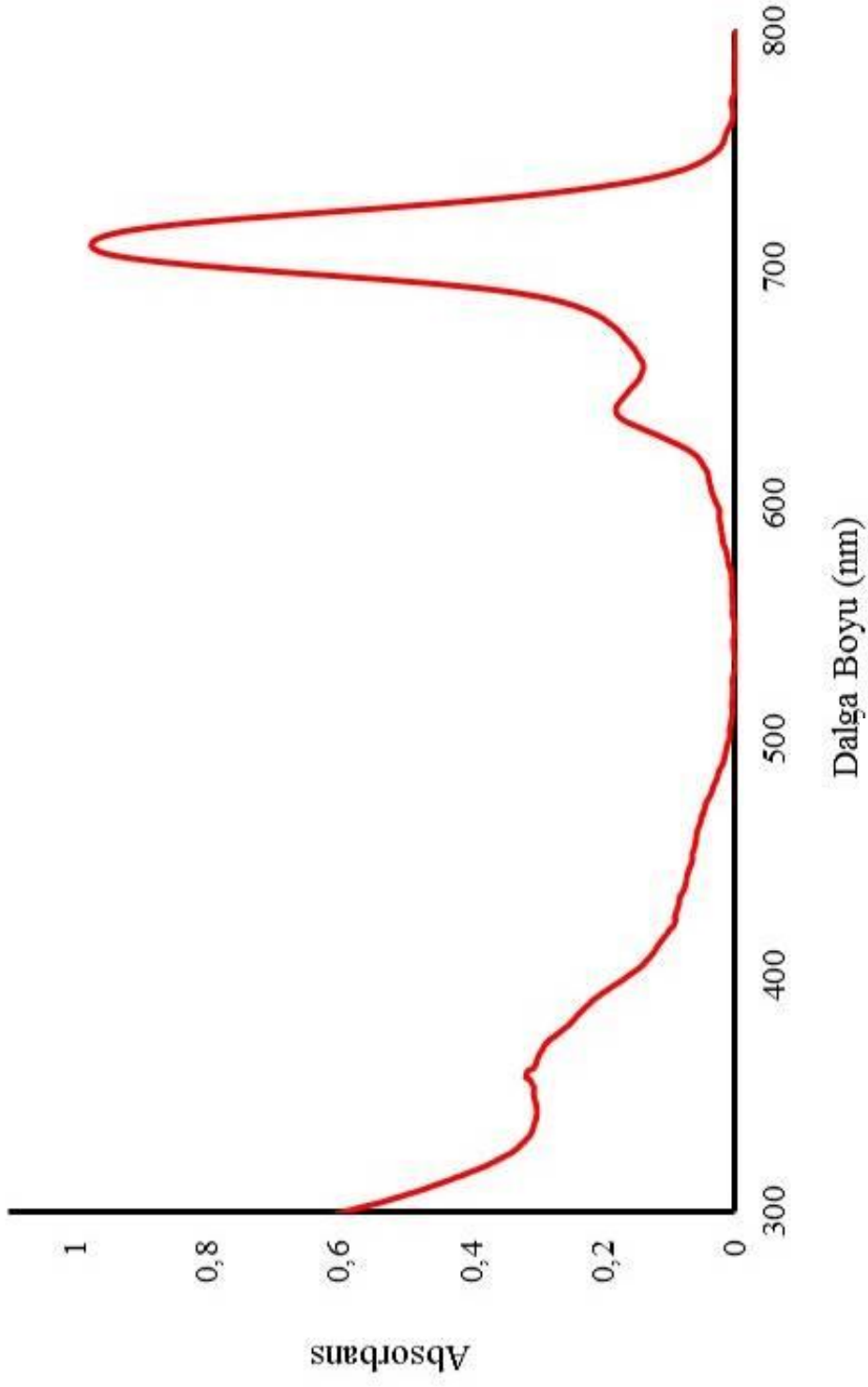


Ek Şekil 6 (4) Bileşğinin IR Spektrumu

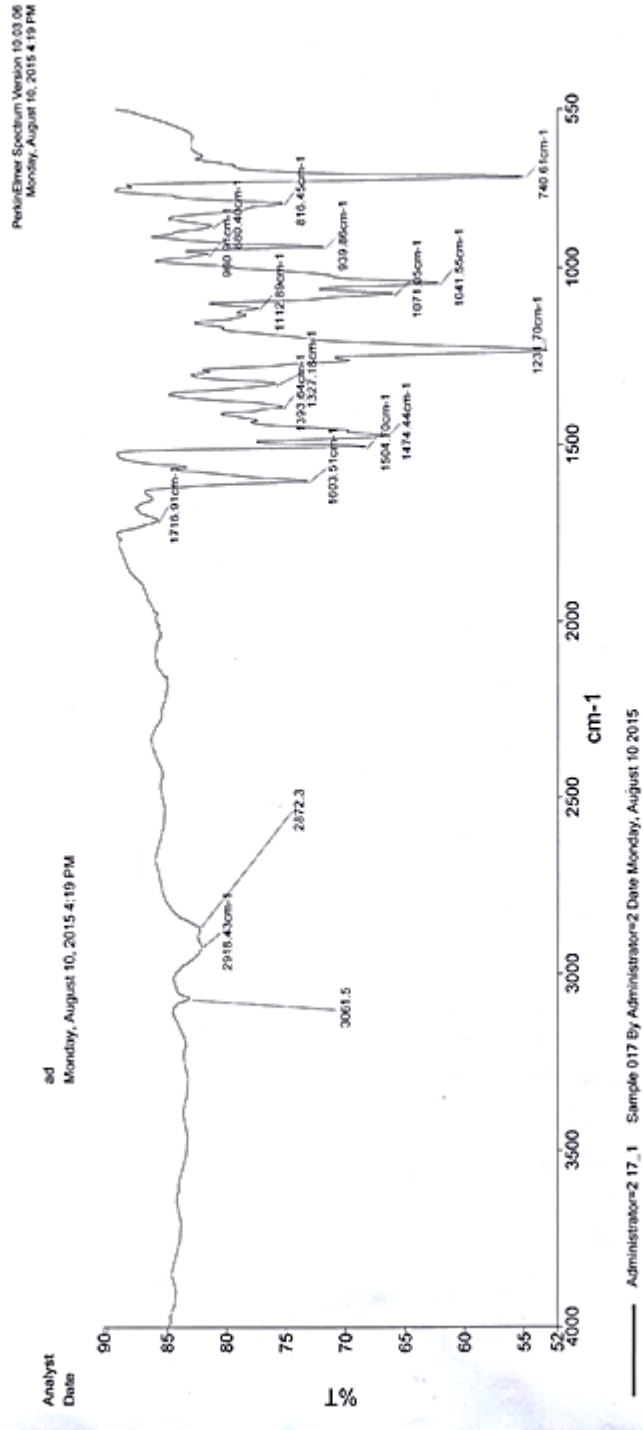
Ek Şekil 7 (4) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



Ek Şekil 8 (4) Bileşiminin Kütle Spektrumu

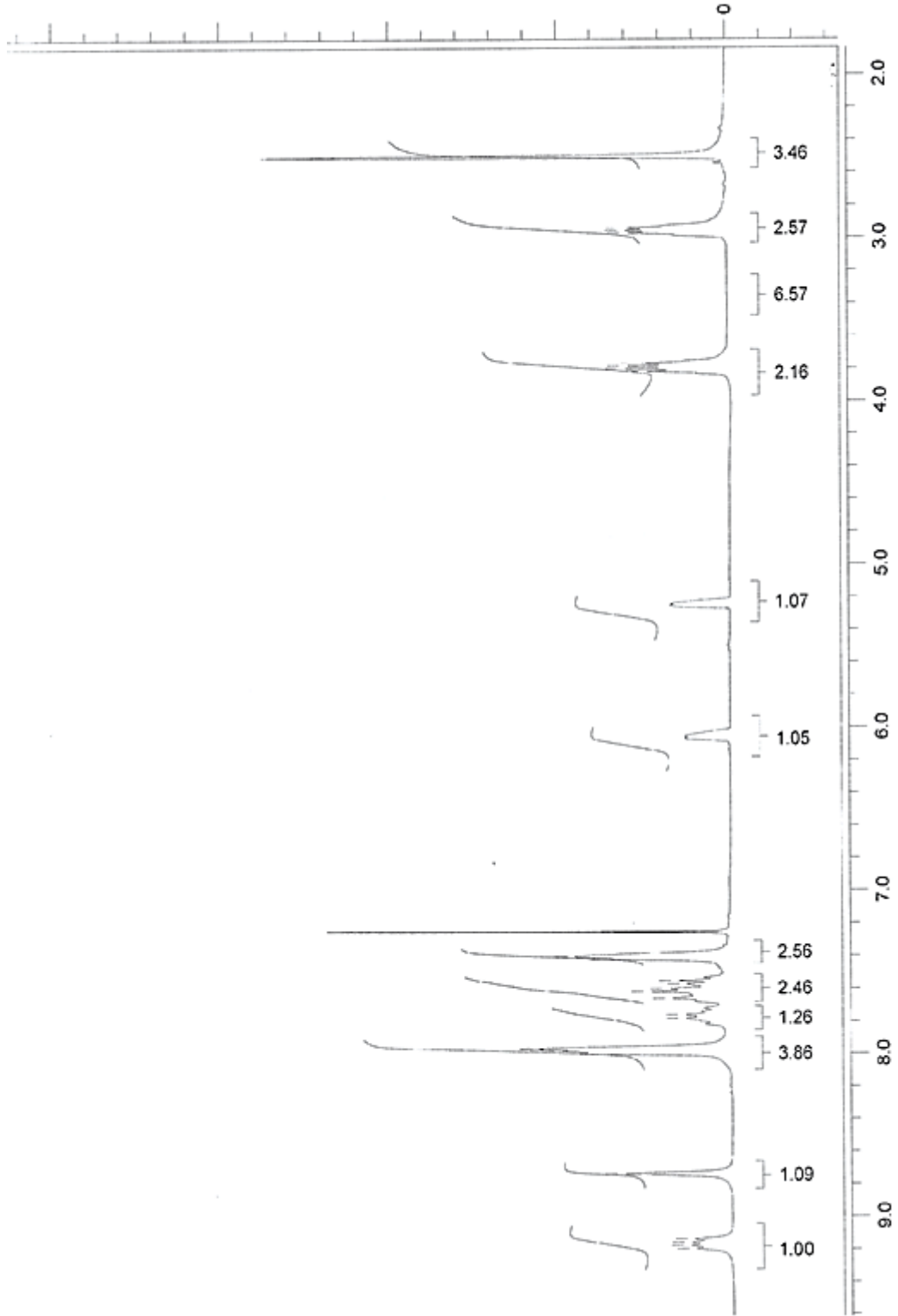


Ek Şekil 9. (5) Bileşiğinin UV-vis Spektrumu

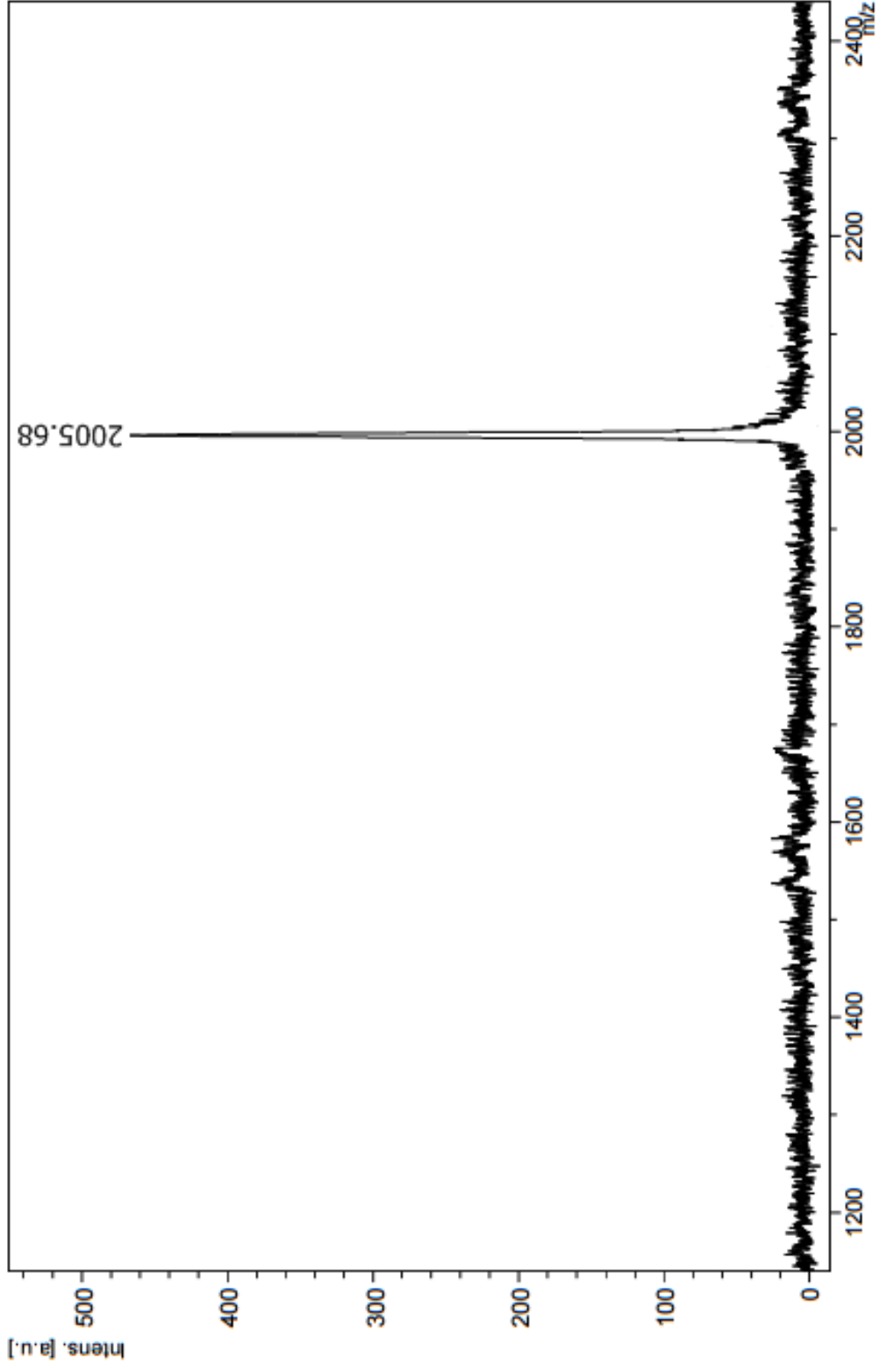


Ek Şekil 10. (5) Bileşiminin IR Spektrumu

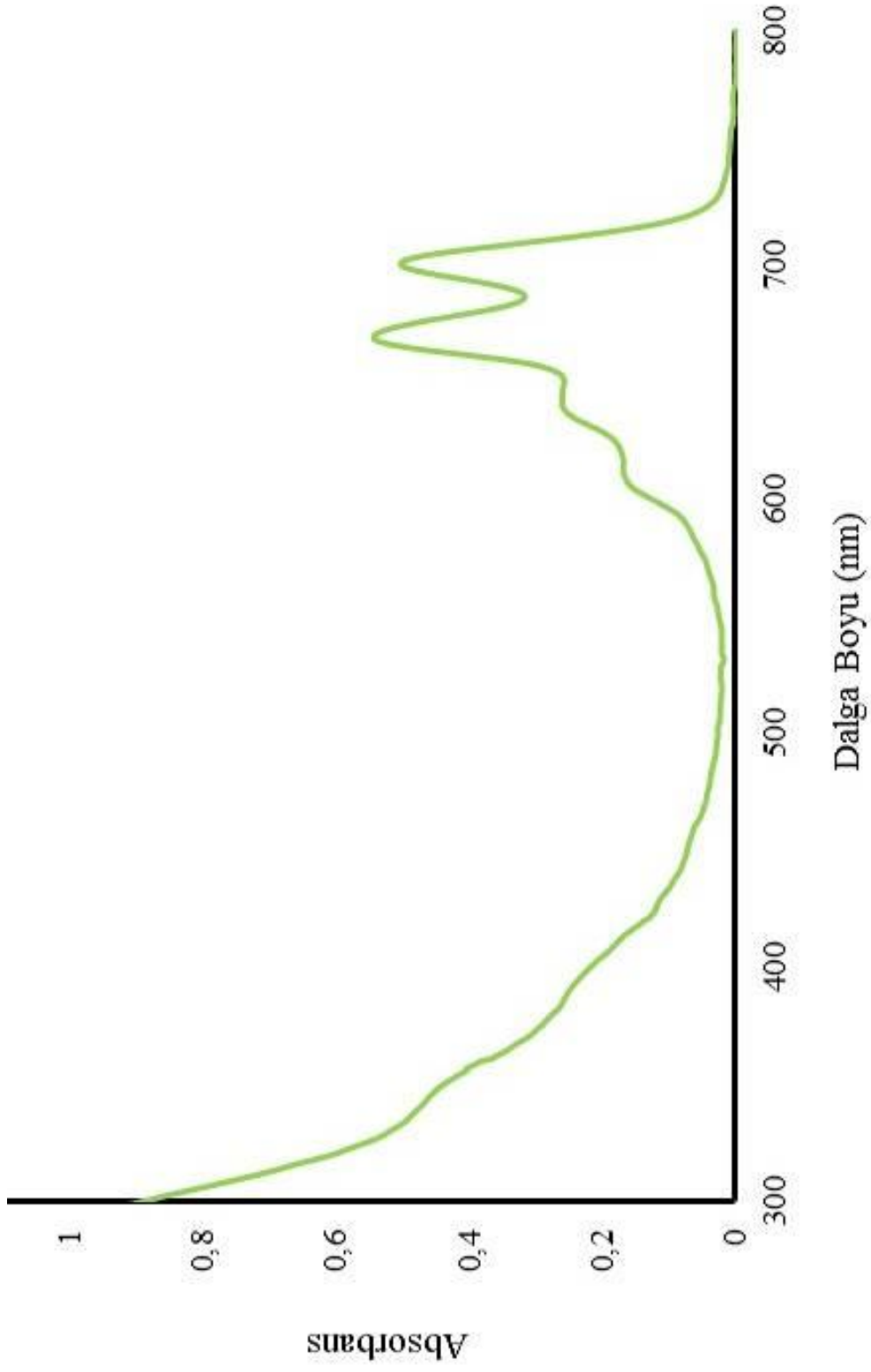




Ek Şekil 11. (5) Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

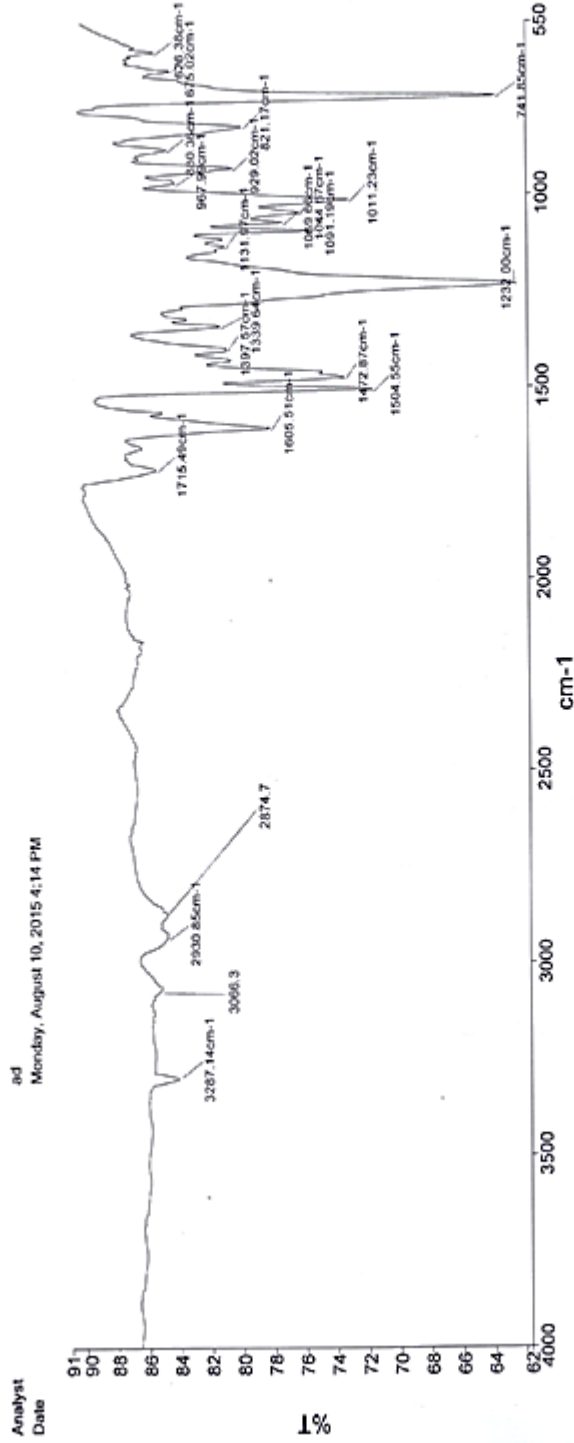


Ek Şekil 12. (5) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

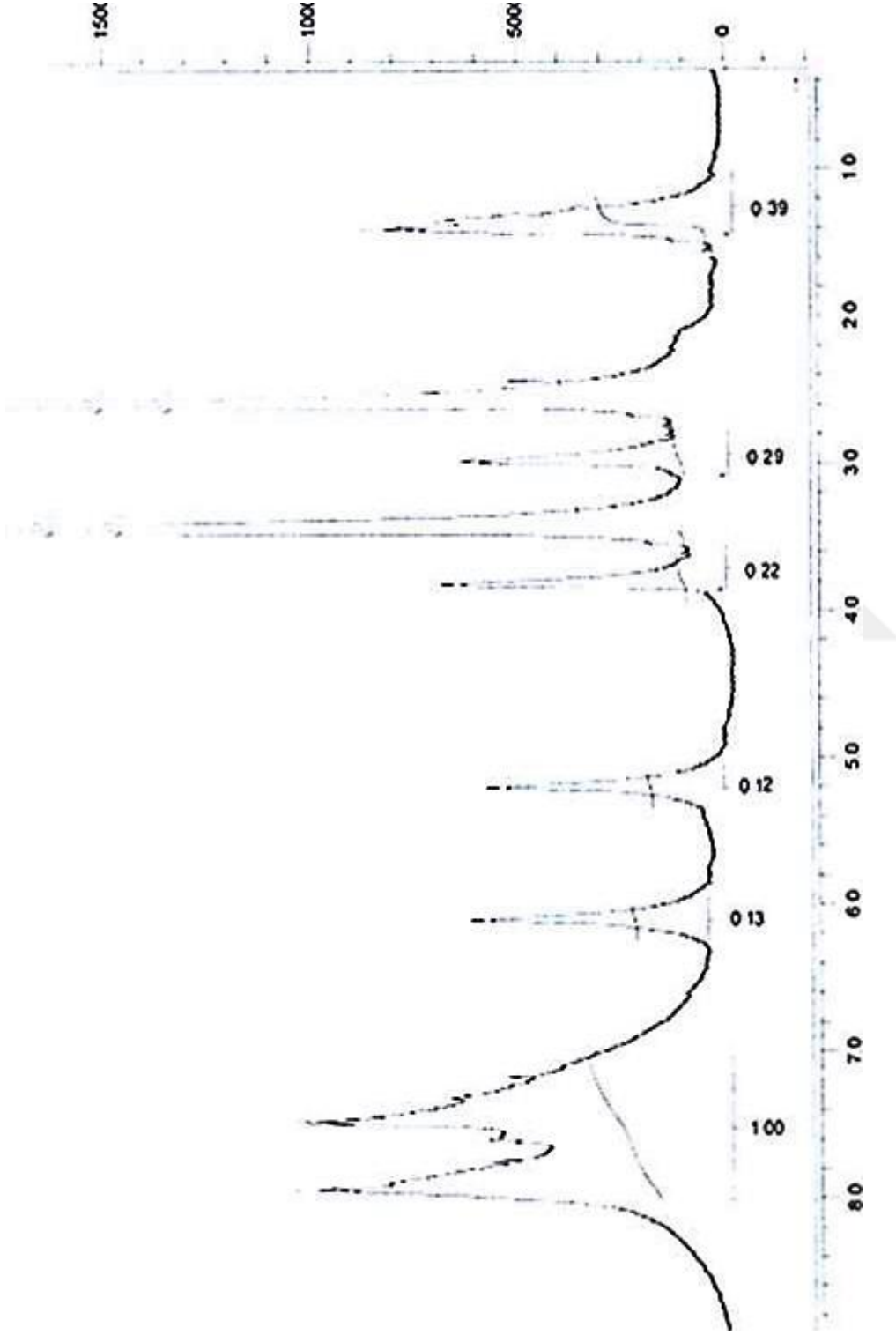


Ek Şekil 13. (6) Bileşiminin UV-vis Spektrumu

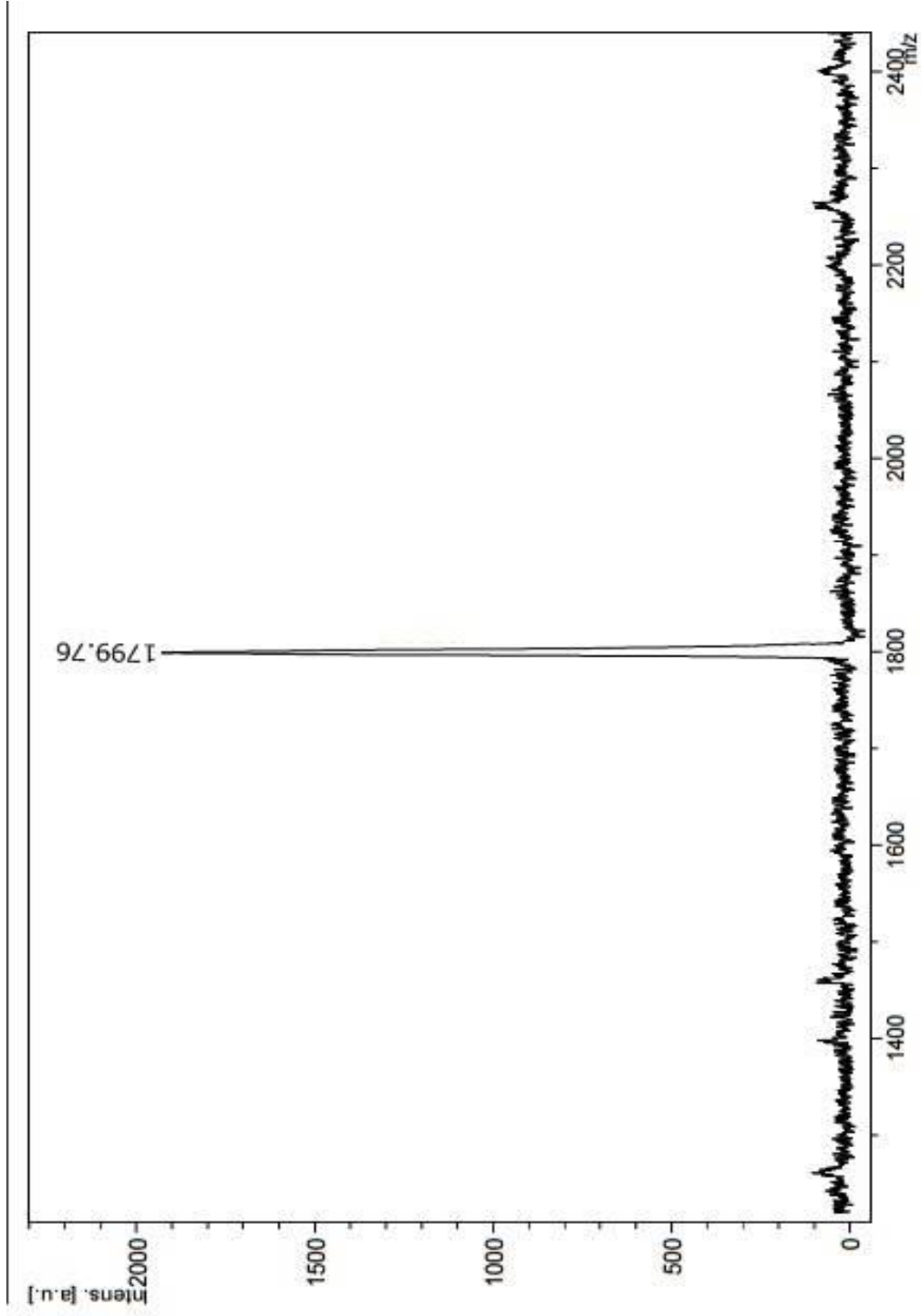
PerkinElmer Spectrum Version 10.03.06  
Monday, August 10, 2015 4:14 PM



Ek Şekil 14. (6) Bileşiğinin IR Spektrumu



Ek Şekil 15. (6) Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



Ek Şekil 16. (6) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

01.10.1988 tarihinde Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimi Trabzon'da tamamladı. 2008 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Haziran 2013'de Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesini ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü 1.likle tamamladı. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. Haziran 2014'de Karadeniz Teknik Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Eczacılıkta Biyokimya Anabilim Dalında ikinci yüksek lisansına başladı ve 2016 Ocak ayında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2016 Şubat ayında Sağlık Bilimleri Enstitüsü Eczacılıkta Biyokimya Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Yüksek Lisans Tezi ve yapmış olduğu diğer bilimsel çalışmaları yurtdışı hakemli bilimsel dergilerde yayınlanmıştır. Orta derecede İngilizce bilmekte olup, evlidir.