

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**FLOR GRUPLARI İÇEREN YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
METALSİZ ve ÇİNKO FTALOSİYANİNİN FOTOFİZİKSEL ve
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİBEL ERSOY

**TEMMUZ 2017
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİMDALINDA
Sibel ERSOY Tarafından Hazırlanan**

**FLOR GRUPLARI İÇEREN YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, METALSİZ VE
ÇİNKO FTALOSİYANİNİN FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

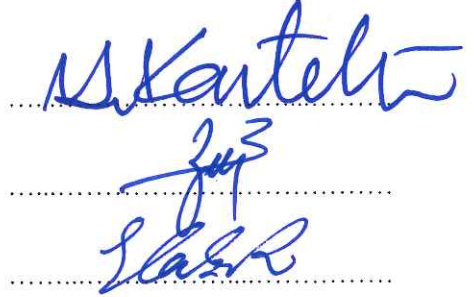
başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 11 / 07 / 2017 gün ve 1710 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Volkan ÇAKIR



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı ve Gümüşhane Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Bu çalışma süresince engin bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, her konuda yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e çok teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın başlangıcından itibaren bana her türlü desteği sağlayan ve çalışmalarımnda değerli önerileriyle yol gösteren saygı değer hocam ve eş danışmanım Doç.Dr. Elif ÇELENK KAYA'ya minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalar sırasında benden desteklerini esirgemeyen ve yol gösteren Doç.Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na teşekkür ederim.

Metalsiz ftalosiyanın (2) ve ZnPc (3) bileşikleri ile ilgili fotofiziksel ve fotokimyasal çalışmaların tamamlanmasında yardımlarından dolayı Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr. Mahmut DURMUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaların bir kısmı için laboratuvar çalışmalarında deneyimlerini benimle paylaşan Ayşe AKTAŞ KAMILOĞLU'na teşekkür ederim.

Çalışmalar sırasında her türlü desteği ve fedakârlığı gösteren eşim Öğr. Gör. Uğur ERSOY'a, eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hiç esirgemeyen sevgili anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Sibel ERSOY
Trabzon 2017

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Flor Grupları İçeren Yeni Ftalosiyanınların Sentezi, Metalsiz ve Çinko Ftalosiyanınin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Halit KANTEKİN’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı, 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. 26/07/2017

Sibel ERSOY

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler	2
1.3. Ftalosiyanimler	5
1.4. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	8
1.5. Ftalosiyanimlerin Sentezi	9
1.5.1. Substitüe Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	9
1.5.1.1. Metalsiz Ftalosiyanim (H ₂ pc) Sentezi	9
1.5.1.2. Metaloftalosiyanimlerin (Mpc) Sentezi	10
1.6. Ftalosiyanimlerin Yeni Sentez Yöntemleri.....	12
1.7. Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri.....	13
1.8. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları	14
1.8.1. Boya.....	14
1.8.2. Katalizör	15
1.8.3. Fotodinamik Terapi	15
1.8.3.1. Fotodinamik Terapi Ajanları	17
1.8.3.1.1. Fotodinamik Terapide Işık ve Işık Kaynakları.....	17
1.8.3.1.2. Fotodinamik Terapide Fotosensitizerler	17
1.8.3.1.3. Singlet Oksijen	18
1.8.4. Elektrokromik Görüntüleme.....	20

1.8.5.	Optik Veri Depolama.....	20
1.8.6.	Kimyasal Sensör Yapımı	21
1.8.7.	Sıvı Kristal	21
1.8.8.	Analiz.....	22
1.8.9.	Kromatografik Ayırma	22
1.9.	Ftalosiyanınların Özellikleri	22
1.9.1.	Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri.....	22
1.9.2.	Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri	23
1.10.	Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri.....	24
1.10.1.	NMR Spektroskopisi	24
1.10.2.	IR Spektroskopisi	25
1.10.3.	Uv-vis Spektroskopisi.....	25
1.11.	Ftalosiyanınların Agregasyon Özellikleri.....	27
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	30
2.1.	Kullanılan Aletler	30
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	30
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi	30
2.3.1.	4-Nitroftalimid Sentezi	30
2.3.2.	4-Nitroftalamid Sentezi	31
2.3.3.	4-Nitroftalonitril Sentezi.....	31
2.4.	Orijinal Maddeleri Sentezi.....	31
2.4.1.	4-(3-(Triflorometil)Benziltio)Ftalonitril (1) Sentezi	31
2.4.2.	Dinitril Türevi (1) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (2) BileşğİNİN Sentezi.....	32
2.4.3.	Dinitril Türevi (1) Üzerinden Çinko(Iı) Ftalosiyanın (3) Sentezi	33
2.4.4.	Dinitril Türevi (1) Üzerinden Kobalt (Iı) Ftalosiyanın (4) Sentezi	34
2.4.5.	Dinitril Türevi (1) Üzerinden Demir (Iı) Ftalosiyanın (5) Sentezi.....	35
2.5.	Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçümler.....	36
3.	BULGULAR.....	39
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	43
5.	ÖNERİLER.....	55
6.	KAYNAKLAR	57

7. EKLER	64
ÖZGEÇMİŞ.....	81



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

FLOR GRUPLARI İÇEREN YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, METALSİZ VE ÇİNKO FTALOSİYANİNİN FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sibel ERSOY

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2017, 63 Sayfa, 17 Sayfa Ek

Bu çalışmada (3-(triflorometil)fenil)metantiol ve 4-nitroftalonitril başlangıç bileşikleri kullanılarak 4-(3-(triflorometil)benziltiyo)ftalonitril (1) bileşiği sentezlendi. Elde edilen dinitril bileşiği (1) kullanılarak n-pentanol, DBU ile metallsiz ftalosiyanın (2) bileşiği sentezlendi. Ayrıca dinitril bileşiği (1) kullanılarak DMAE, DBU ve sırası ile kuru $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $Fe(CH_3COO)_2$ tuzları kullanılarak çinko (II) ftalosiyanın (3), kobalt (II) ftalosiyanın (4) ve demir (II) ftalosiyanın (5) bileşikleri sentezlendi. Aynı zamanda, metallsiz ftalosiyanın (2) ve çinko (II) ftalosiyanın (3) bileşiklerinin PDT özelliği incelendi.

Elde edilen orijinal bileşiklerin yapıları çeşitli spektral tekniklerle (IR, 1H - NMR, UV-vis ve MALDI-TOF-MS) aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Makrosiklik, ftalosiyanın, ftalonitril, metalli ftalosiyanın, metallsiz ftalosiyanın, fotodinamik terapi.

Master Thesis

SUMMARY

THE SYNTHESIS OF THE NEW PHTHALOCYANINE INCLUDES FLUORINE GROUPS AND INVESTIGATION ABOUT PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF THE METAL-FREE AND ZINC PHTHALOCYANINE

Sibel ERSOY

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program

Supervisor: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2017, 63 Pages, 17 Pages Appendix

In this work, 4-(3-(trifluoromethyl)benzylthio)phthalonitril (1) compound was synthesized using (3-(trifluoromethyl)phenyl)metanthio and 4-nitrophthalonitrile as starting compounds. The metal-free phthalocyanine (2) was synthesized using dinitrile compound (1) with n-pentanol, DBU. Beside this, zinc (II) phthalocyanine (3), cobalt (II) phthalocyanine (4), iron (II) phthalocyanine (5) were synthesized using dinitrile compound (1) DMAE, DBU and dry $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $Fe(CH_3COO)_2$ salts, respectively. Also PDT properties of metal-free phthalocyanine (2) and zinc (II) phthalocyanine (3) were investigated. The structures of the synthesized original compounds were identified by using several spectral techniques, (IR, 1H - NMR, UV-vis ve MALDI-TOF-MS).

Key Words: Macrocyclic, phthalocyanine, phthalonitrile, metallophthalocyanine, metal-free phthalocyanine, photodynamic therapy.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Hemoglobin.....	2
Şekil 2. İlk sentezlenen taç eter dibenzo-18-taç-6'nın sentez reaksiyonu.....	3
Şekil 3. N,S,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler.....	3
Şekil 4. Azot-kükürt-oksijen karışık donörlü makrosiklikler.....	4
Şekil 5. a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanın	5
Şekil 6. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi	6
Şekil 7. Metal ftalosiyanın ideal geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal c) 6 koordinasyonlu oktahedral d) 8 koordinasyonlu sandviç.....	7
Şekil 8. Ftalosiyanın adlandırılması.....	8
Şekil 9. H ₂ Pc'nin sentez şeması	10
Şekil 10. Metalli ftalosiyanın genel sentez metotları	11
Şekil 11. 15-Üyeli Tetraoksamonoaza Makrosiklik Gruplar İçeren Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Mikrodalga Enerjisi Kullanılarak Sentezi	12
Şekil 12. Dioksaditiyadiaza Makrosiklik Gruplar İçeren Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Mikrodalga Enerjisi Kullanılarak Sentezi	13
Şekil 13. Fotodinamik terapide hastaya damar yoluyla verilen (1); ışığa-duyarlı ilaç belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir (2); Daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç (3); sadece bulunduğu bölgedeki dokunun tahribatına neden olur (4).....	16
Şekil 14. Fotodinamik terapi yöntemiyle kanser tedavisi.....	16
Şekil 15. Triplet ve singlet oksijenin MO enerji diyagramı	19
Şekil 16. Fotosensitizer olarak porfirin veya ftalosiyanın kullanıldığında gerçekleşen fotooksidasyon mekanizması	20
Şekil 17. Pentaflorobenziloksi substitüe metalsiz ve metalli Ftalosiyanın	21
Şekil 18. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın UV-vis spektrumları(Q bandı) a) bakır ftalosiyanın, b) metalsiz Ftalosiyanın	25
Şekil 19. Ftalosiyanın ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler.....	26
Şekil 20. PcH ₂ 'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74x10 ⁻⁶ - 4.89x10 ⁻⁴ M)	29
Şekil 21. (1) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	32

Şekil 22. (2) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	33
Şekil 23. (3) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	34
Şekil 24. (4) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	35
Şekil 25. (5) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	36
Şekil 26. Fotokimyasal ölçüm düzeneği.....	46
Şekil 27. H2Pc (2) bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon grafikleri. Eksitasyon dalgaboyu = 657nm.....	47
Şekil 28. H2Pc (2) bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon grafikleri. Eksitasyon dalgaboyu = 652 nm.....	47
Şekil 29. H2Pc Bileşiğinin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi. (DMSO).....	48
Şekil 30. H2Pc (2) Bileşiğinin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV Spektrumu Değişimi. (DMSO).....	49
Şekil 31. H2Pc (2) Bileşiğinin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV Spektrumu Değişimi. (DMF)	49
Şekil 32. ZnPc (3) bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon grafikleri. Eksitasyon dalgaboyu = 661 nm.....	50
Şekil 33. ZnPc (3) Bileşiğinin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-vis Spektrumu Değişimi.	51
Şekil 34. ZnPc (3) Bileşiğinin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV Spektrumu Değişimi. (DMSO).....	52
Şekil 35. ZnPc (3) bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon grafikleri. Eksitasyon dalgaboyu = 660 nm.....	53
Şekil 36. ZnPc (3) Bileşiğinin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV Spektrumu Değişimi. (DMF)	54

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen Bileşiklerin IR Spektrum Değerleri	39
Tablo 2. Sentezlenen Bileşiklerin UV-vis Spektral Değerleri	39
Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin ¹ H-NMR spektrum değerleri (δ=ppm).....	40
Tablo 4. Sentezlenen Bileşiklerin Verim ve Kütle Spektrum Değerleri (m/z)	40
Tablo 5. Metalsiz ftalosiyanın (2) bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri	40
Tablo 6. Metalsiz ftalosiyanın (2) bileşiğinin DMSO içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri	40
Tablo 7. Metalsiz ftalosiyanın (2) bileşiğinin bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri	41
Tablo 8. Metalsiz ftalosiyanın (2) bileşiğinin DMF içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri	41
Tablo 9. Tetra substitüe çinko ftalosiyanın (3) bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri.....	41
Tablo 10. Tetra substitüe çinko ftalosiyanın (3) bileşiğinin DMSO içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri	41
Tablo 11. Tetra substitüe çinko ftalosiyanın (3) bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri	42
Tablo 12. Tetra substitüe çinko ftalosiyanın (3) bileşiğinin DMF içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri	42

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
CDCl ₃	: Dötero kloroform
CoCl ₂	: Kobalt (II) Klorür
CoPz	: Kobalt Porfirazin
CuCl ₂	: Bakır (II) Klorür
DBU	: 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DBN	: 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
e.n	: Erime Noktası
g	: Gram
GPC	: Jel geçirgen kromatografisi
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbital
IR	: İnfrared Spektroskopisi
KBr	: Potasyum bromür
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
LUMO	: En Düşük Enerjili Dolu Olmayan Molekül Orbital
M	: Molarite
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metal Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
MW	: Mikrodalga
N	: Normalite
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi

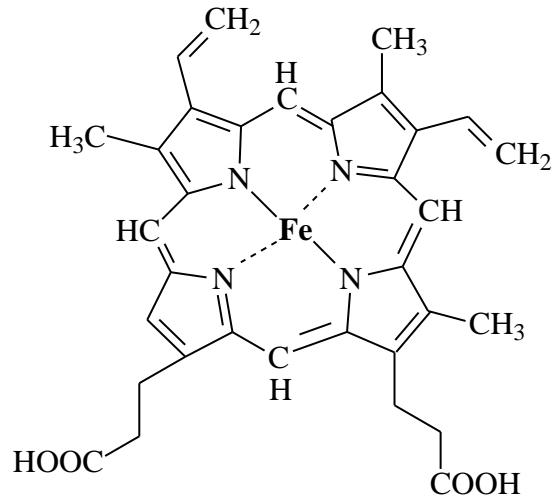
THF	: Tetrahidrofuran
NH ₃	: Amonyak
Zn(CH ₃ COO) ₂	: Çinko (II) Asetat
Å	: Angström
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
°C	: Santigrad derece
δppm	: Kimyasal Kayma Değeri
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki
UV-vis	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
Φ _F	: Floresans kuantum verimi
Φ _d	: Fotobozunma Kuantum Verimi
Φ _Δ	: Singlet Oksijen Kuantum Verimi
τ _O	: Doğal ışınma ömrü
τ _F	: Floresans Ömrü
K _{SV}	: Stern-Volmer sabiti

1.GENEL BİLGİLER

1.1.Giriş

Koordinasyon kimyası alanında ilk ciddi çalışma 1895 yılında Alfred Werner tarafından yapılmıştır. Günümüzde oldukça geniş bir kullanım alanı bulan koordinasyon bileşikleri konusunda yapılan çalışmalar bu yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük ilerlemeler göstermiştir [1]. Koordinasyon kimyası alanındaki bu hızlı ilerlemeler ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik bileşiklerin reaksiyonundan meydana gelmesi, organik ve inorganik kimya arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır [2]. Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal iyonu ve bu metal iyonun özelliğine göre farklı sayıda yüklü veya yüksüz grupların merkez atomuna sıkıca bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde meydana gelen bileşiğe “kompleks” veya “koordinasyon bileşiği” denir. Merkez atomuna bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Ligandların iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup içermesi halinde, reaksiyon sonucunda oluşan komplekste bir veya daha fazla halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen bileşik “şelat bileşiği” veya “metal şelat”, metal ile reaksiyona giren bu tür ligandlara “şelat teşkil edici” denir [1].

Koordinasyon bileşikleri günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır ve canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Mesela, hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hem'in prostetik grubu bu tür bileşiklere bir örnektir. Yine bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren ve hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi de bir magnezyum-pirrol kompleksidir Miyoglobin, ftalosiyanın ve vitamin B₁₂'de benzer öneme sahip koordinasyon bileşiklerindedir (Şekil 1).



Şekil 1. Hemoglobin

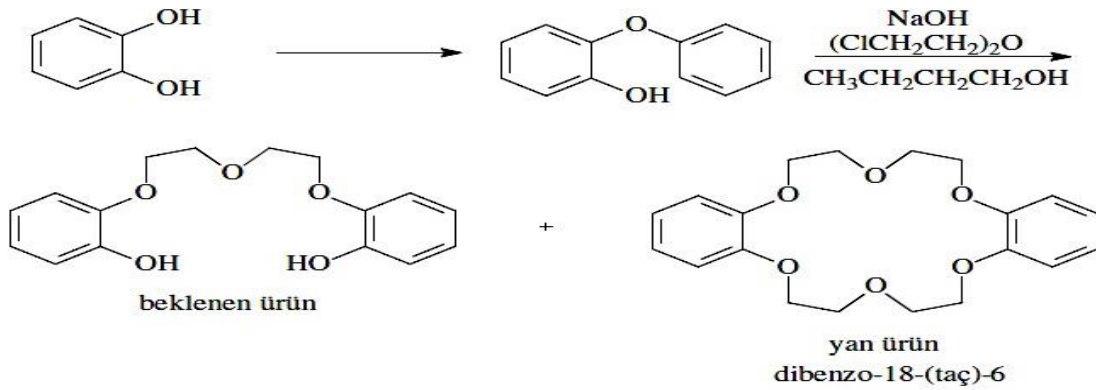
Koordinasyon kimyasının vic-dioksim ve makrosiklik grubu bileşikleri günümüzde boyar maddeler ve lak sanayiinde, otooksidasyon kataliz, polimerizasyon endüstrisinde, analitik reaktifler olarak, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayiinde, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadırlar [3].

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan makrosiklikler 1967 yılından beri üzerinde yoğun olarak çalışılan taç eter bileşikleridir. Taç eterler alkali ve toprak alkali metallere ve hatta organik moleküllerle bile kompleks oluşturmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı biyolojik sistemlerde önemli model olarak kullanılmaktadırlar. Çalışmaların birçoğu alkali veya toprak alkalilere karşı seçici reseptörlerin yapımı üzerine yoğunlaşmıştır. Bu katyonlar, düşük plaklaşabilme yeteneklerinden dolayı sert katyonlar olarak ifade edilirler. Geçiş metalleri ise kolay polarlaşabilmelerinden nedeniyle yumuşak katyonlar olarak ifade edilirler. Kimyasal sensörler, atık sulardan radyoaktif veya zehirli metallerin uzaklaştırılması, membran taşınımı, faz-transfer katalizi ve katyonların seçimli kompleksleşmesi uygulama alanları arasında yer almaktadır [4].

1.2. Makrosiklik Bileşikler

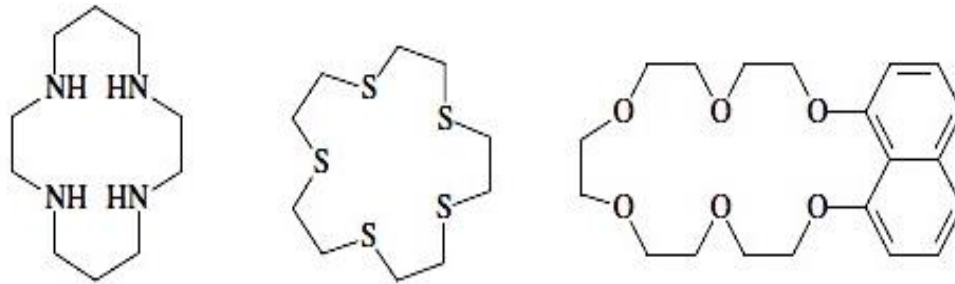
Makrosiklik bileşikler; en az üç donör atoma ve en az dokuz üyeye sahip halkalı bileşiklerdir. Makrosiklik halkada bulunan donör atomları oksijen, azot, kükürt olduğu gibi fosfor, arsenik, silisyumda olabilir [4]. 1967 yılında Charles Pederson, yaptığı bir çalışma

sırasında tesadüfi bir şekilde taç eterleri bulmuş ve yapısını aydınlatmıştır. Pederson katekolün monotetrahidropranil kompleksini hazırlamış sonra bu bileşiği NaOH ile dikloroetileter ve bütanol ile muamelesi sonucunda istenilen ürünü, bunun yanı sıra dibenzo-18-taç-6 bileşiğini elde etmiştir.

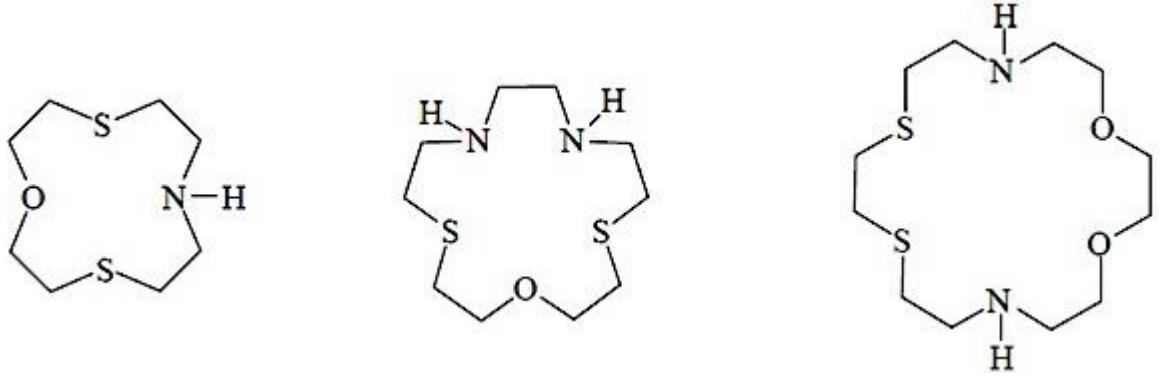


Şekil 2. İlk sentezlenen taç eter dibenzo-18-taç-6'nın sentez reaksiyonu

Pederson yan ürün olarak elde ettiği bu bileşiklerin yapısını aydınlattıktan sonra, bu bileşiklerin moleküler modellerini bir kral tacına benzetmiş ve isimlerini "taç eterler" olarak tanımlamıştır [5].



Şekil 3. N,S,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler



Şekil 4. Azot-kükürt-oksijen karışık donörlü makrosiklikler

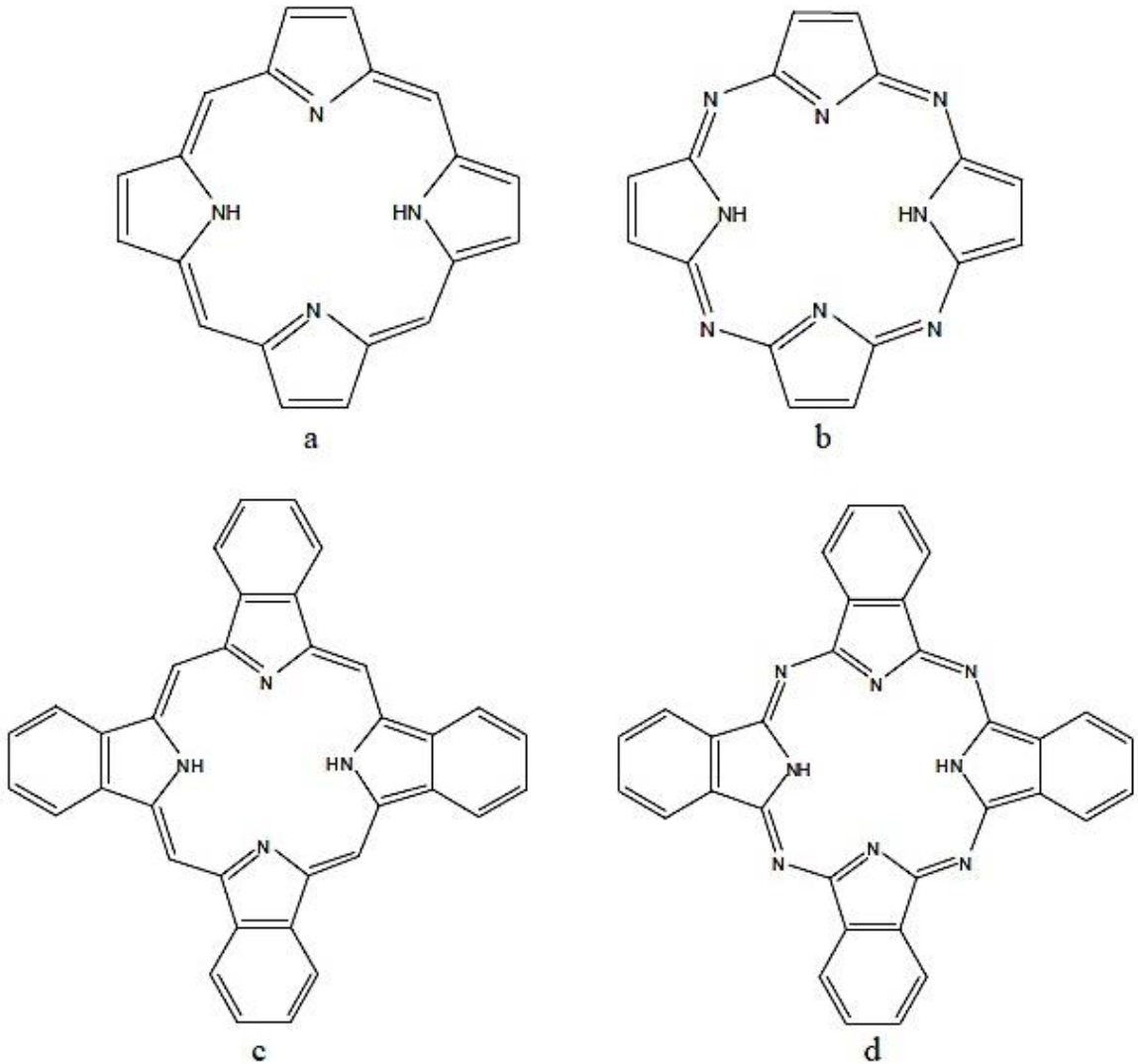
Alkali, toprak alkali ve geçiş metal kompleksleri ile makrosiklik bileşikler "konak konuk etkileşimi" yaparlar. Makrosiklik bileşik bir konak, metal iyonu ise konuk olarak davranır. Bu etkileşimi ve oluşan yeni bileşiğin yapısal özelliklerini inceleyen bilim dalına da "konak-konuk kimyası" denir. Konak-konuk etkileşimi sonucu meydana gelen kompleksin kararlılığı makrosiklik ligandın kavite büyüklüğüne, makrosikliğin içerdiği donör atomların cinsine ve sayısına, sterik engellemelere, bağlanacak iyonun yüküne ve büyüklüğüne bağlıdır. Söz konusu olan sertlik kavramı asitler ve bazlar için elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan yani polarlaşabilirliği düşük olan atom veya iyon olarak tanımlanmaktadır. Yumuşaklık ise elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan yani polarlaşabilirliği yüksek olan atom, iyon veya moleküldür [6].

Katyonlar, makrosiklik bileşiklerin oluşumu esnasında reaksiyon verimini büyük ölçüde etkiler. Reaksiyon gerçekleşirken metal atom veya iyonu düz zincirli bileşiğe bağlanarak kompleks oluşturur ve tıpkı bir şablon gibi davranarak reaksiyonun ikinci kademesinde halkanın kapanmasını sağlar. Bu etkiye "template etki" denir [7,8].

Ftalosiyanimler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, podandlar, polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşiklere örnek verilebilir.

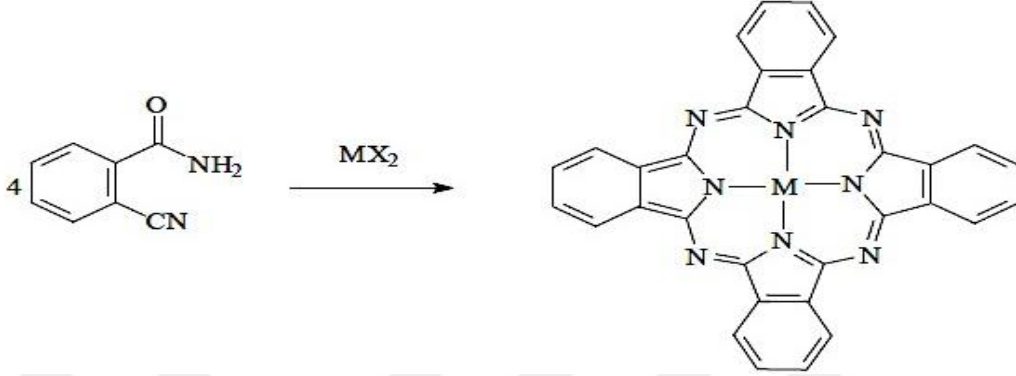
1.3. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler (Pc), 18 - π - elektron sistemli düzlemsel makro halkalar olup dört iminoizindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler. Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyanimlerin orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki nafta ve koyu mavi anlamındaki siyanin kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Ftalosiyanimler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar.



Şekil 5. a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanim

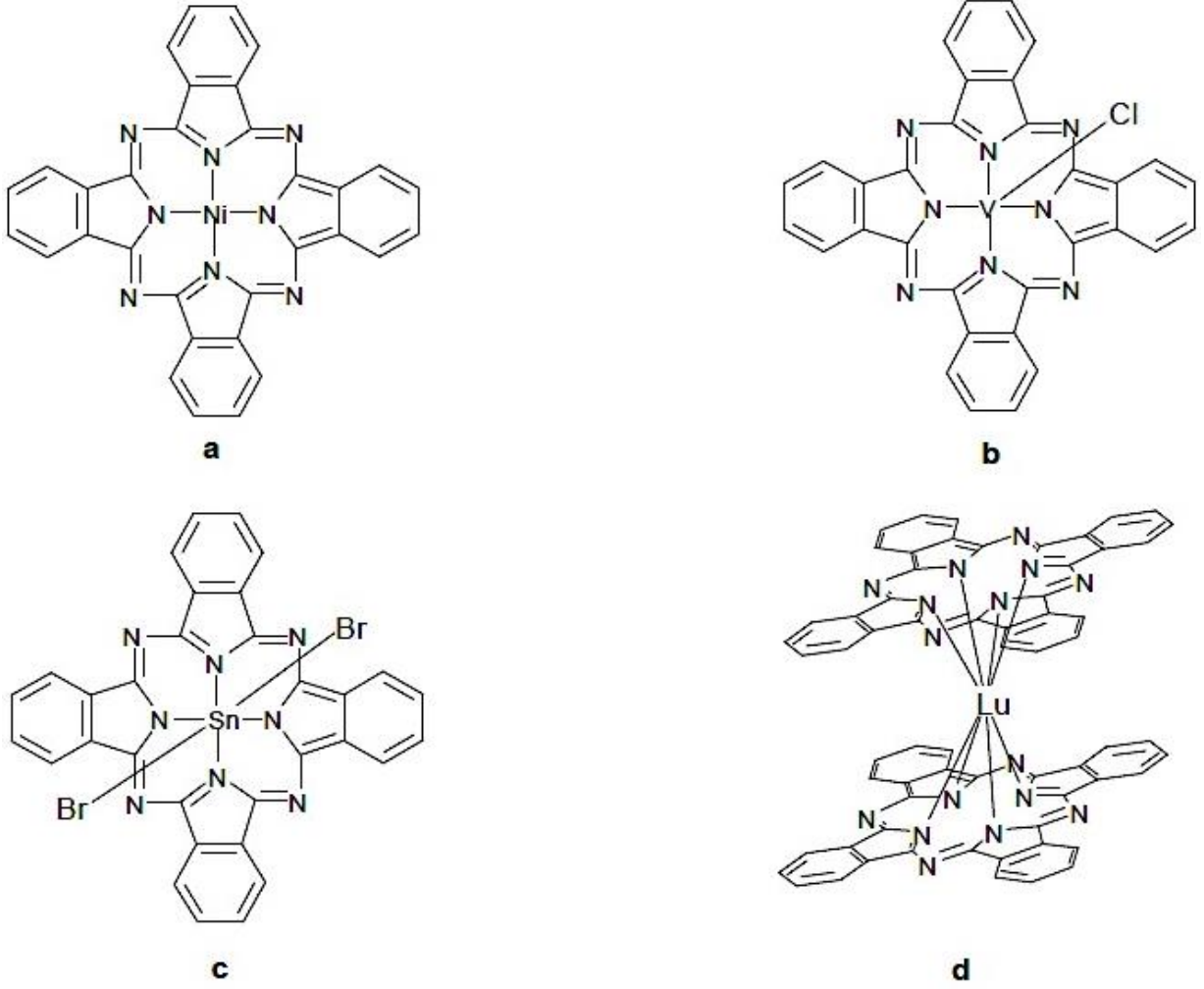
Ftalosiyanimler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tscherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetik anhidritten ortosiyano benzamid'in sentezi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak rastlantı sonucu bulunmuştur [9].



Şekil 6. Ftalosiyanimlerin ilk sentez yöntemi

Ftalosiyanim bileşiklerinin ilk sentezlenmesinden yaklaşık 25 yıl sonra Linstead ve arkadaşlarının 1929 yılında başlayan ve 1933 yılına kadar devam eden uzun süreli çalışmaları ve Robertson'un X-ışını kırınım analizleri sonucunda yapıları aydınlatılabildi ve çeşitli metal ftalosiyanimlerin sentez metotları geliştirilebilmiştir [10-11]. Ftalosiyanimin yapısının aydınlatılmasıyla merkez boşluğunun birçok metali alabilecek büyüklükte olduğu tespit edilmiştir [12]. Günümüze kadar yaklaşık 70 farklı element ftalosiyanimlerde merkez atom olarak kullanılmıştır.

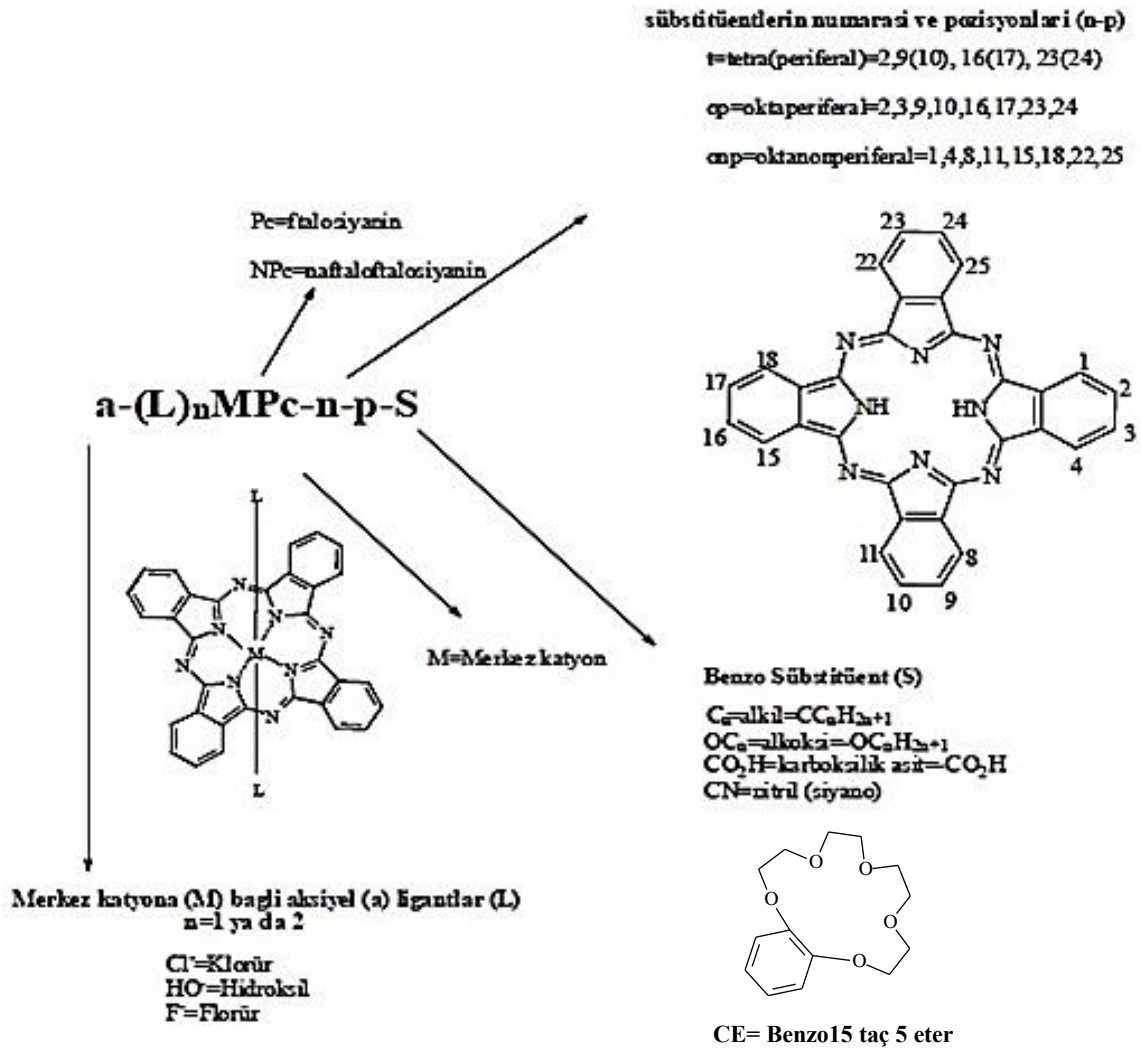
Kare düzlem geometride olan ftalosiyanimin koordinasyon sayısı dördür. Daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle, karepiramit, tetrahedral ve oktahedral gibi yapılar oluşur. Ftalosiyanimler, Lantanid ve Aktinidlerle sekiz koordinasyonlu sandviç tarzı kompleks oluştururlar [13].



Şekil 7. Metal ftalosiyeninlerin ideal geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal c) 6 koordinasyonlu oktahedral d) 8 koordinasyonlu sandviç

Ftalosiyeninler (Pc) ilk defa 1935 yılında büyük çapta üretilerek piyasaya sunulmuştur. Yılda yaklaşık 1200 yayın ve patent ile günümüze kadar sürekli çalışılmış ve 50.000 tonun üzerinde üretilerek önemini her geçen gün artırmıştır [14].

1.4. Ftalosiyenin Adlandırılması



Şekil 8. Ftalosiyenin adlandırılması

Metal içermeyen ftalosiyenler “dihidrojen ftalosiyenin”, “serbest baz ftalosiyenin” (H₂Pc) ya da yalnız ftalosiyenin (Pc) olarak isimlendirilir. Metal içeren ftalosiyenlerde (MPc), kation ftalosiyeninden önce yazılarak gösterilir (“NiPc” gibi).

Ftalosiyenin halkasında kabul edilen numaralandırma sistemi yukarıdaki şekilde gösterildiği gibidir. Dört benzen halkası ünitesi üzerinde makrosiklik sübstitüsyon için 16 konum mevcuttur. 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları, çevresel olmayan “non-periferal” (np) konumlar, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları çevresel “periferal” (p) konumlar olarak adlandırılır [13]. Dört izomerden oluşan periferal olarak

tetra-sübstitue olmuş bir ftalosiyanın “t” kısaltması ile belirtilir. Metalsiz tetra-terciyer-butil ftalosiyanınin “H₂Pc-t-tb” kısaltılmış gösterimi örnek olarak verilebilir. Makroalkaya bağlanan sübstituentler kısaltılmış isimden (Pc) sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-oktahekzil ftalosiyaninatonikel(II) “NiPc-onp-C₆” olarak kısaltma ile gösterilir. Buradaki C₆ her biri 6 tane karbon atomunu içeren (hekzil,-C₆H₁₃) periferol olmayan sekiz alkil sübstitüenti gösterir. Merkezi katyona bağlı eksen doğrultusundaki herhangi bir ligand “a” kısaltmasıyla iyondan önce yazılır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- oktadodesiloksiftalosiyaninatosisilyum(IV) dihidroksit, “a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂” kısaltmasıyla yazılan bir ftalosiyanın türevi örneği olarak gösterilir.

1.5. Ftalosiyanınlerin Sentezi

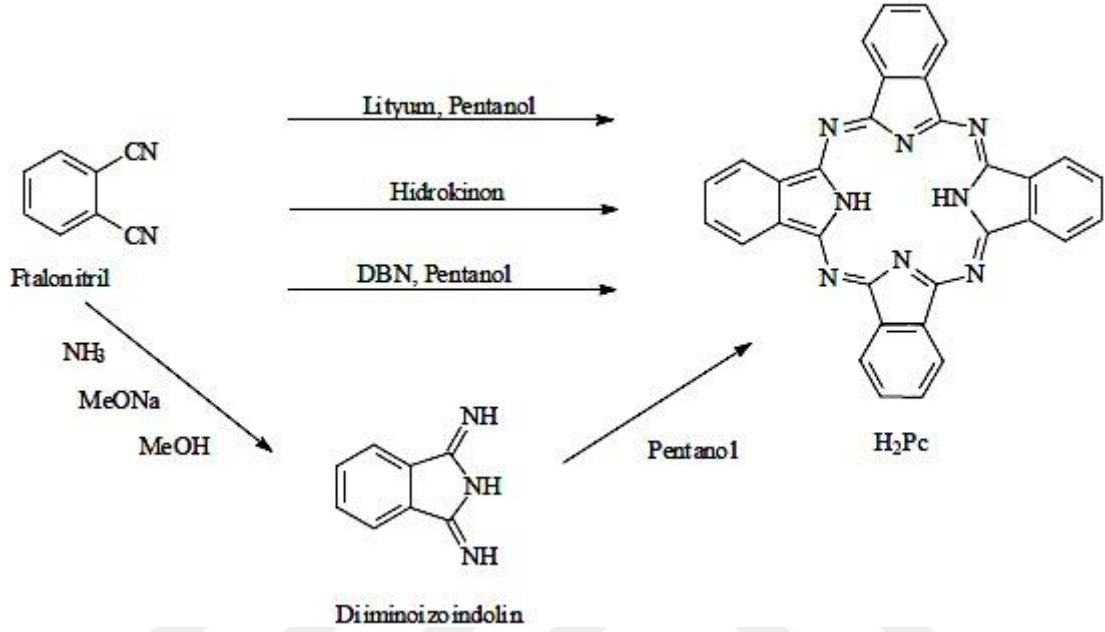
Geçmişten günümüze ftalosiyanınlerin ve türevlerinin sentezlenmesinde birçok yöntem geliştirilmiştir. Günümüzde periyodik cetveldeki metallerin hemen hemen tümüyle ftalosiyanınler sentezlenebilmektedir. Tek basamaklı bir reaksiyonda, genellikle yüksek kaynama noktalı çözücülerle, ftalamid, ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalonitril, o-siyanobenzamid, diiminoizindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden elde edilebilir. Alkali-metal ftalosiyanın çözeltisine, metal tuzu katılmasıyla metalli ftalosiyanınler (MPc) elde edilebilirken, taze hazırlanmış alkali-metal ftalosiyanın çözeltisine, hidroklorik asit, metanol ya da su gibi proton vericilerin ilavesiyle, metalsiz ftalosiyanınler (H₂Pc) alkali-metal ftalosiyanınlerin metal değişimi yöntemiyle sentezlenebilmektedirler.

1.5.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanınlerin Sentezi

1.5.1.1. Metalsiz Ftalosiyanın (H₂Pc) Sentezi

Ftalonitril üzerinden ftalosiyanın sentezi oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu tip reaksiyonlar genellikle çözücü kullanmaksızın ftalonitrilin erime noktasında gerçekleştirilir [15]. Bazen de 1-kloronaftalen ve kinolin gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler de kullanılabilir [16]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoizindolin, H₂Pc’ yi oluşturur [17]. İndirgeyici reaktif olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de H₂Pc hazırlanabilir [18]. 1,5-

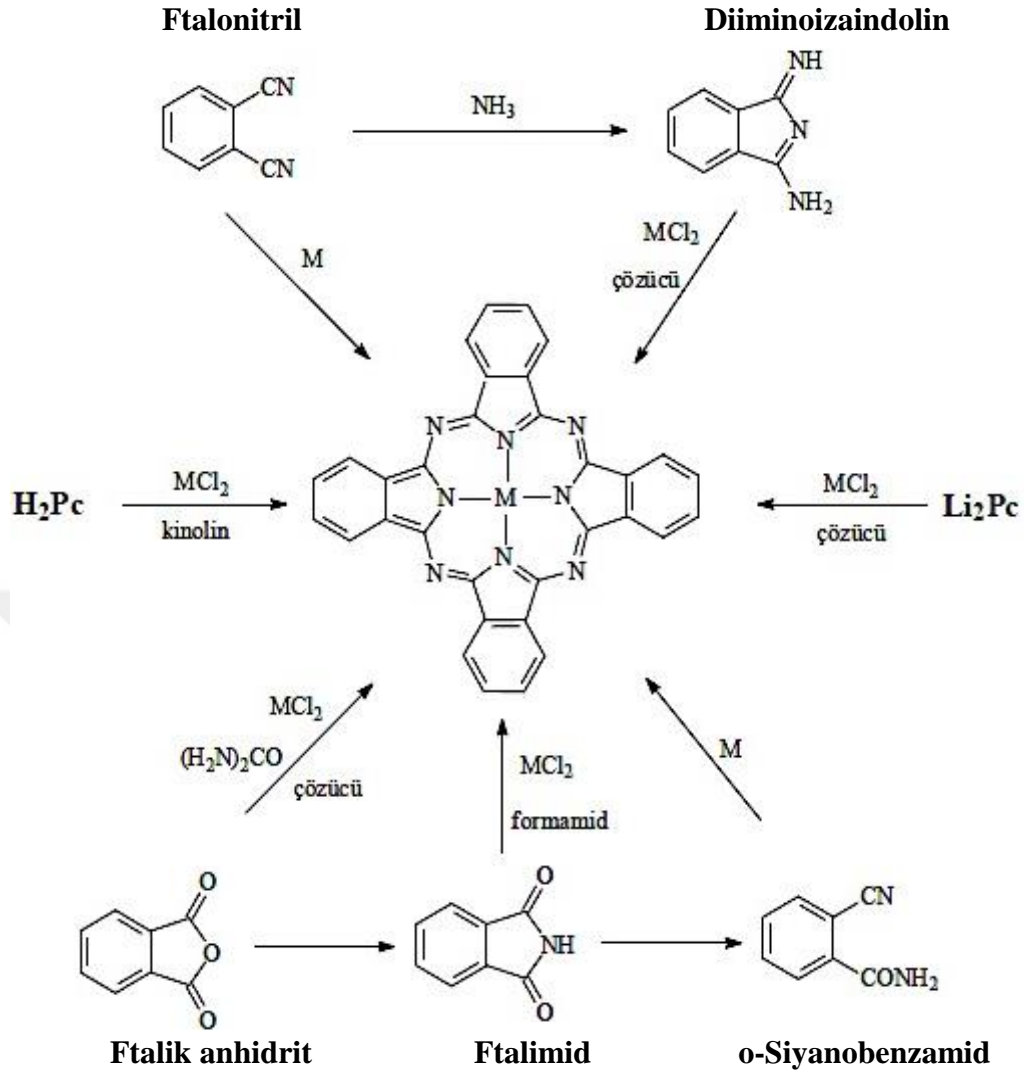
diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [19]. Diğer bir yöntemde, Li_2Pc 'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu H_2Pc hazırlanmasıdır [20].



Şekil 9. H_2Pc 'nin sentez şeması

1.5.1.2. Metaloftalosiyeninlerin (MPc) Sentezi

Metal içeren ftalosiyeninler genellikle ftalonitril veya bunun substitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan elde edilir.



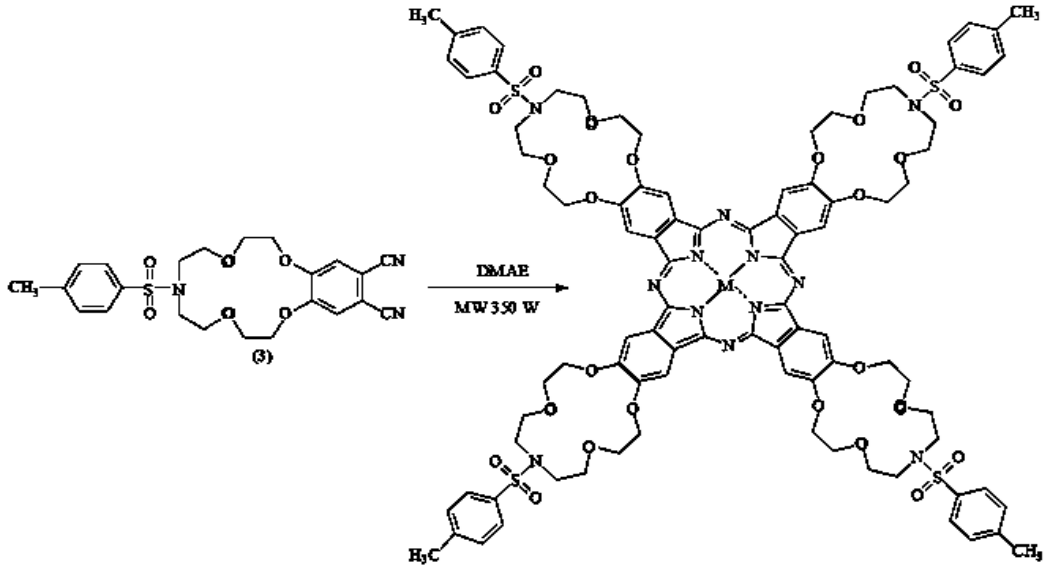
Şekil 10. Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez metotları

Bunun yanı sıra ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların substitüsyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan da elde edilebilir. Yine metallsiz ftalosiyaninlere metal ilavesi veya metalli ftalosiyaninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirilmesi de MPC oluşturur. Fakat bu yolda metallsiz ftalosiyaninlerin çoğunun organik çözücülerde çözünmemesi nedeniyle kloronaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücüler kullanılmalıdır.

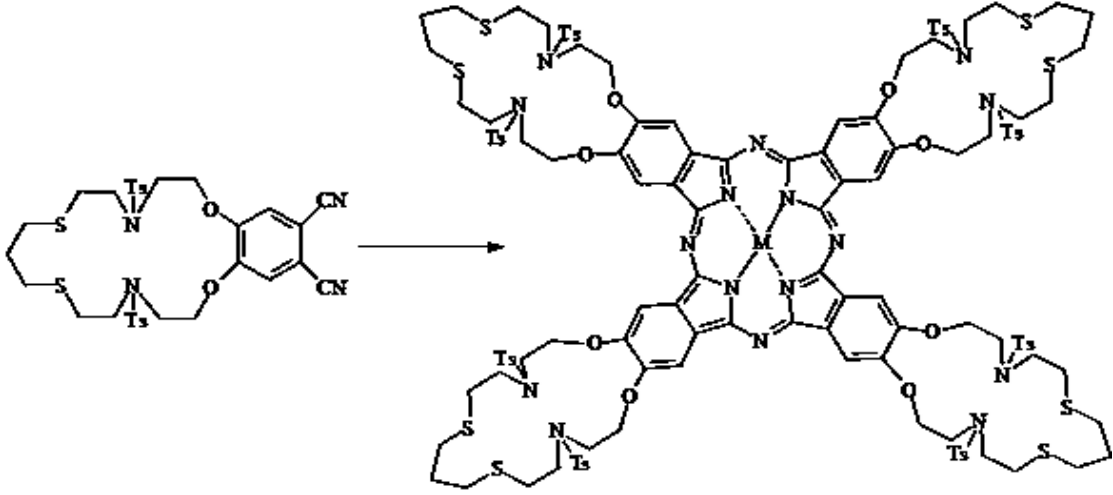
1.6. Ftalosiyenin Yeni Sentez Yöntemleri

Son yıllarda ftalosiyenin sentezinde geliştirilen yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa zamanda ve daha verimli reaksiyonlar gerçekleştirmek mümkündür. Bu yeni yöntemlerin başında mikrodalga enerjisi (MW) kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelir. Mikrodalgalar elektromanyetik enerjidir. Mikrodalga enerjisi iyon göçüyle ya da dipollerin dönmesiyle moleküler geçişlere neden olan iyonize olmayan radyasyondur. Ancak molekülün yapısında bir değişikliğe yol açmaz. Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumda IR ve radyo dalgaları arasında kalır. Kısa reaksiyon süresi, yüksek verim ve kolay uygulanabilirlik nedeniyle bu yöntem klasik yöntemlere tercih edilmektedir [21].

Çalışma grubumuz tarafından 2008 yılında mikrodalga enerjisi kullanılarak 15-üyelik tetraoksamonoaza makrosiklik [22], diazaditiya makrosiklik [23], tetraoksaditiyadiaza makrosiklik [24] grupları içeren metallsiz ve metalli ftalosiyenler sentezlenmiştir.



Şekil 11. 15-Üyelik Tetraoksamonoaza Makrosiklik Gruplar İçeren Metalli ve Metallsiz Ftalosiyenlerin Mikrodalga Enerjisi Kullanılarak Sentezi



Şekil 12. Dioksaditiyadiaza Makrosiklik Gruplar İçeren Metalli ve Metallsiz Ftalosyaninlerin Mikrodalga Enerjisi Kullanılarak Sentezi

1.7. Ftalosiyenin Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun çözünürlüğünün az olması kristallendirme ve kromatografik yöntemlerin kullanılmasını engeller. Ftalosiyenin bileşiklerinde klasik saflaştırma yöntemlerinin kullanılabilirliği ise ftalosiyenin bileşiğinin kuvvetli asitlere ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılığına bağlıdır.

Substitüe ftalosiyeninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır.

1. Derişik H_2SO_4 'de çözdükten ve süzdükten sonra, soğuk suda veya buzda yeniden çöktürme,
2. Amino substitüe ftalosiyeninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme,
3. Alimüna üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirme,
4. Normal, flaş ya da vakum metodlarını kullanarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uçurulması ya da yeniden kristallendirme,
5. Jel geçirgen kromatografisi (GPC),
6. Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyeninleri elde etmek üzere çözünmeyen substitüe ftalosiyeninleri uygun çözücülerde yıkama,

7. Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen substitüe ftalosiyanınlerin çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve çözücünün uçurulmasıyla da ekstrakte edilmiş substitüe ftalosiyanınin yeniden kristallendirilmesi,
8. Süblimasyon yöntemleri,
9. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC).

1.8. Ftalosiyanınlerin Uygulama Alanları

1934 yılında yapılarının aydınlatılmasından sonra ftalosiyanın bileşikleri çok iyi mavi ve yeşil renkleriyle uzun yıllar pigment olarak kullanılmışlardır. Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan Pc'ler, fotokopi makinalarında foto iletken eleman, kanser iyileştirmesi ve tıp alanındaki diğer uygulamalarda foto dinamik eleman, kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedede ve benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak uygulamaları vardır.

Ftalosiyanınlerin ticari olarak uygulamada yer almasının üç ana nedeni vardır:

- Güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları,
- Oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları,
- Işığa karşı dayanıklı olmaları

Bu üstün özelliklerine bağlı olarak ftalosiyanın bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

1.8.1. Boya

Metal içeren ftalosiyanınler maviden yeşile değişen canlı ve parlak renklere sahiptir. Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanınler tekstil dışında yazıcı mürekkebi olarak, dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanın üretilmektedir.

1.8.2. Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalleri ftalosiyanim katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalleri ftalosiyanimin katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır. Ftalosiyanim bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler [25].

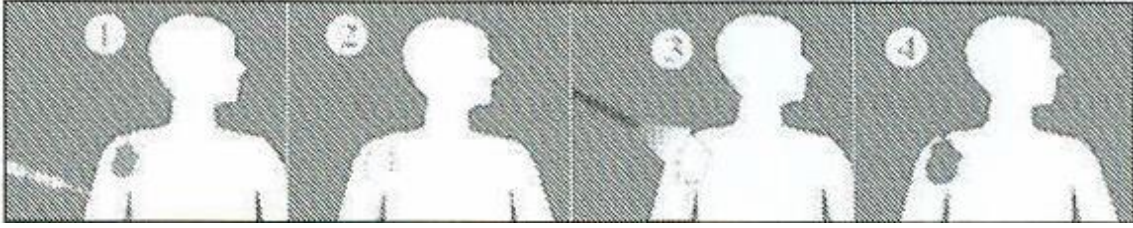
1.8.3. Fotodinamik Terapi

Ultraviyole (UV), görünür ya da görünürde yakın bölgedeki ışığın tedavi edici kullanıldığı tüm uygulamalar fototerapi olarak adlandırılır. Işığa duyarlı bir fotokemoterapotik ajanın kullanıldığı fototerapi uygulamaları için fotokemoterapi terimi kullanılmaktadır. PDT ise fotokemoterapinin bir alt dalıdır [26].

Fotodinamik tedavi çoğunlukla çeşitli kötü huylu tümörlerin tedavisi için kullanılmasının yanı sıra, son zamanlarda gözlerde retina tabakasında meydana gelen yaşa bağlı makular rejenerasyon(sarı benek hastalığı), yüzeysel deri lezyonları olan aktinik keratoz'un, acne vulgaris, bowen hastalığı ve yüzeysel bazal hücreli karsinom gibi çeşitli dermatolojik hastalığın tedavisinde, kullanımı yaygınlaşmaktadır [27,28-30].

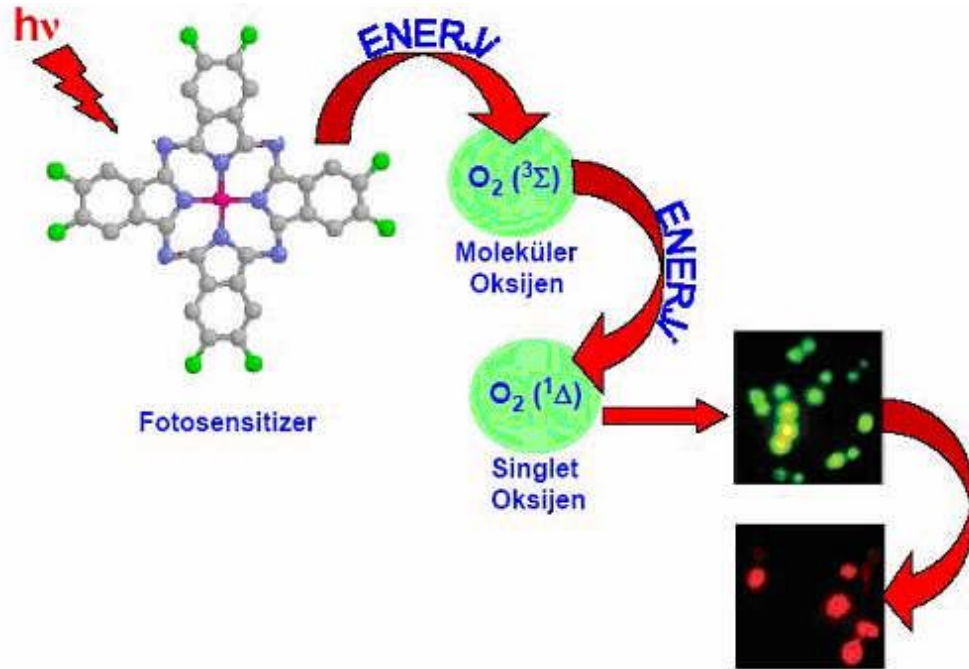
PDT (Fotodinamik Terapi) kanser tedavisi için bir seçenek sunmaktadır. PDT, ışığa-duyarlı ilacın (photosensitizer) hastaya damar yoluyla verilmesini (veya topikal olarak uygulanmasını) takiben bu ilacın tümörlü dokuda birikmesinin ardından, belli dalga boyundaki ışık ile uyarılarak kanserli hücrelerin tahrip edilmesi esasına dayanır (Şekil 13), [31,32-34]. Işığa-duyarlı bu ilaçların normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda birikme ve muhafaza edilebilme eğilimleri çok daha fazladır [35].

Moleküler oksijen varlığında, PS'nin ışık ile aktive olması sonucunda oluşan serbest radikaller ve singlet oksijen, lipid, protein ve nükleik asitler gibi birçok biyolojik molekülle etkileşerek, hedeflenen bölgedeki hücreleri tahrip eder.



Şekil 13. Fotodinamik terapiye hastaya damar yoluyla verilen (1); ışığa-duyarlı ilaç belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir (2); Daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç (3); sadece bulunduğu bölgedeki dokunun tahribatına neden olur (4).

Fotodinamik terapinin klinikteki olumlu sonuçları, yan etkilerinin yok denecek kadar az olması ve uygulanabilirliğinin kolaylığı nedeniyle A.B.D, Almanya, Japonya, İngiltere, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülke sağlık kurumu tarafından birçok kanser ve diğer hastalıkların tedavi uygulamaları için onaylanmıştır. 1980'lerin başında Amerikan Gıda ve İlaç Kurulu'nun (Food and Drug Administration (FDA)) hematoporphyrin (HpD) türeviden olan Photofrin isimli ilacın klinik uygulamalarına onay vermesiyle birçok kanserin tedavisinde uygulanmaya başlanmıştır [36,37].



Şekil 14. Fotodinamik terapi yöntemiyle kanser tedavisi

1.8.3.1. Fotodinamik Terapi Ajanları

1.8.3.1.1. Fotodinamik Terapide Işık ve Işık Kaynakları

Fotodinamik terapide kırmızı ya da kızılötesi diye adlandırılan, uzun dalga boyundaki ışık kullanılır. Kullanılan lazer ışığı 630-800 nm arasındaki kırmızı dalga boyunda olmalıdır. Çünkü insan dokusunda ışığın en geçirgen olduğu dalga boyu aralığı 630-850 nm civarındadır. Fotobiyolojik reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ışığın fotosensitizer tarafından absorblanabilmesi gerekmektedir. Bu durum, ışığın dalga boyu ile fotosensitizerin elektronik absorpsiyon spektrumunun uyumu halinde mümkün olur [38]. Işık kaynağı olarak ise, lazerler, ışık yayan diotlar (Light Emitting Diodes, LEDs) ve filtreli lambalar kullanılabilir [39]. Birçok araştırmacı PDT çalışmaları için halojen, floresan, tungsten veya zenon lambalar kullanmaktadır [38]. Fotodinamik terapide kullanılan ışık kaynağı, fotosensitizerin in vivo'daki aktivasyon spektrumuna uygunluk gösteren dalga boyundaki ışığı sağlamalıdır. Fotosensitizerlerin bir çoğu geniş dalga boyu aralığında aktive olabilir ancak fotosensitizerin maksimum absorpsiyonu veren dalga boyu ile aktive edilmesi, yüksek miktarda singlet oksijen üretilmesine yardımcı olur [40].

1.8.3.1.2. Fotodinamik Terapide Fotosensitizerler

Bir fotosensitizer malzemenin fotodinamik terapide kullanılması için kimyasal anlamda saf olması, doku seçiciliğine sahip olması ve 600-800 nm bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapması, singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olması ve ışık olmadığı zaman toksik olmaması gerekir [41].

Sentezlenmekte olan yeni fotosensitizerlerin pek çoğu, porfirin türü bileşikler, ftalosiyaninler ve teksapirinlerden oluşmaktadır [42]. Fotosensitizer olarak davranan ftalosiyaninlerin yüksek dalga boyundaki ışığı absorplayabilmeleri, yüksek triplet hal kuantum verimlerine ve triplet halde uzun ömürlere sahip olmaları, ışık kullanılmadığı zaman herhangi bir toksik etkilerinin olmaması fotodinamik terapide etkin olarak kullanılabilirliklerini göstermektedir [43].

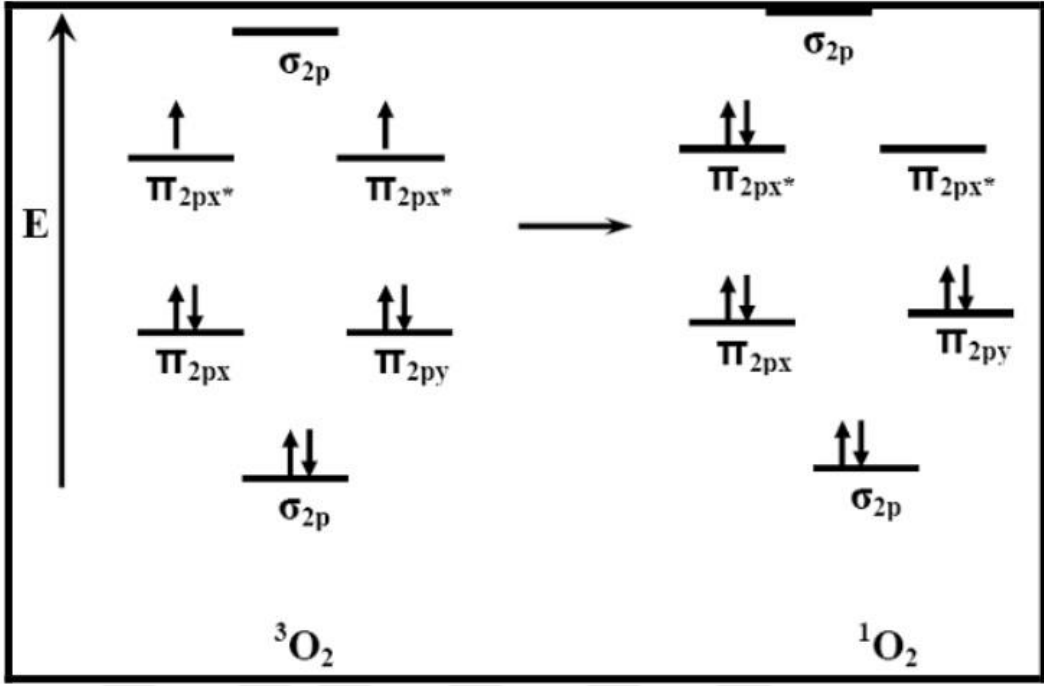
Metalli ftalosiyaninler genellikle, 650-700 nm civarında maksimum absorpsiyon yapmakta ve Ga, Al [44], Zn [45] ftalosiyaninler PDT'de fotosensitizer olarak kullanılmaktadır. Metalli ftalosiyaninlerden çinko ftalosiyaninler bazı nedenlerden dolayı

PDT için en uygun fotosensitizerlerden biridir. Bu nedenler; çinko ftalosiyanimler uygun sübstituentleri içerdiklerinde suda çözünebilirler ve bu da vücuda enjeksiyon için oldukça önemlidir. Zorunlu hücrel hasarda gerekli olan singlet oksijen gibi önemli türlerin oluşumu için triplet ömürleri yeterince uzundur. Maksimum absorpsiyon bandları uzun dalgaboyu bölgesindedir (630-760 nm) [46].

1.8.3.1.3. Singlet Oksijen

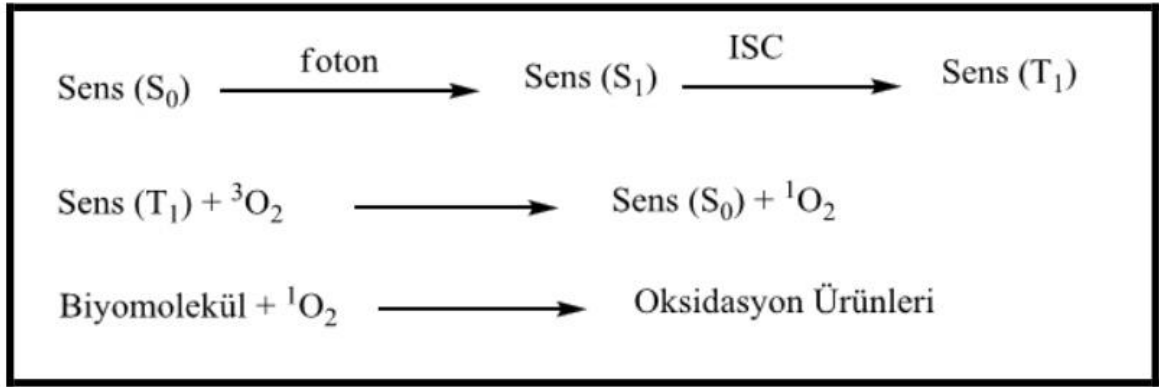
Moleküler oksijen dış orbitallerinde paylaşılmamış iki elektron içerir. Bu elektronlar, spinleri aynı yönde ve farklı orbitallerde iken minimum enerji seviyesindedirler (Şekil 15). Radikal tanımına göre oksijen “diradikal” yapıya sahip bir moleküldür. Oysa oksijenin reaktivitesi beklenenin aksine çok düşüktür. Diradikal bir yapıya sahip olan oksijenin herhangi bir molekül ile tepkimeye girebilmesi için, tepkimeye gireceği molekülün de benzer yapıya (farklı orbitallerde spinleri aynı yönde elektron içermesi) sahip olması gerekir. Oysa başta organik moleküller olmak üzere atom ve moleküller orbitallerinde elektronları antiparalel ve eşleşmiş olarak içerirler veya paylaşılmamış elektronlar kovalent bağlara katılmışlardır. Bunun sonucu olarak oksijenin diğer moleküllere olan reaktivitesi son derece kısıtlanmıştır. Bu kısıtlama “spin kısıtlaması” olarak adlandırılır. Canlıların oksijeni kullanabilmesi için, oksijene elektron transferi yaparak spin kısıtlamasını aşmaları gerekir. Bu işlem için canlılar bazı metal iyonlarından (Fe, Cu, Mn, Zn) yararlanırlar.

Oksijenin enerjetik olarak uyarılan singlet oksijen formunda spin kısıtlamasının kaldırılmış olması nedeniyle reaktivite çok yüksektir. Aldığı enerjiyi çevreye dalga enerjisi şeklinde verip yeniden moleküler oksijene dönebilir. Singlet oksijen diğer moleküllerle etkileştiğinde ya içerdiği enerjiyi transfer eder, ya da kovalent tepkimelere girer. Özellikle karbon-karbon çift bağları singlet oksijenin tepkimeye girdiği bağlardır [47]. Singlet oksijen doymamış yağ asitleri ile de doğrudan tepkimeye girerek peroksi radikalini oluşturur ve OH kadar etkin bir şekilde lipid peroksidasyonunu başlatabilir. Bu özelliklerinden dolayı son zamanlarda singlet oksijen, hava ve su kirlenmesine neden olan kimyasal maddelerin fotobozunmasında [48] ve PDT uygulamalarında [49, 50] geniş kullanım alanı bulmuştur.



Şekil 15. Triplet ve singlet oksijenin MO enerji diyagramı

Fotodinamik terapide fotosensitizer olarak porfirin ve ftalosiyanın gibi fotosensitizerler kullanıldığında fotodinamik terapi mekanizması şu şekilde gerçekleşmektedir. Fotosensitizer (porfirin veya ftalosiyanın) bulunduğu temel düzeyden (S_0) uygun dalgaboyundaki ışın yoluyla uyarılmış singlet düzeye (S_1) geçer. Uyarılmış singlet düzeydeki madde sistemler arası geçiş yoluyla uyarılmış triplet düzeye (T_1) geçiş yapar. Uyarılmış triplet düzeydeki (T_1) molekül temel düzeye dönmek yerine enerjisini triplet temel düzeydeki oksijene ($^3\text{O}_2$) aktararak oksijenin singlet düzeye ($^1\text{O}_2$) uyarılmasını sağlar. Uyarılmış singlet oksijen, ilgili biyomolekülle reaksiyona girerek molekülün oksidasyonuna neden olur. Bu uyarılma ve durulma döngüleri arasında fotosensitizer bir katalizör gibi davranarak sürekli bir biçimde singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) meydana gelmesini sağlar (Şekil 16) [51].



Şekil 16. Fotosensitizer olarak porfirin veya ftalosiyanın kullanıldığında gerçekleşen fotooksidasyon mekanizması

1.8.4. Elektrokromik Görüntüleme

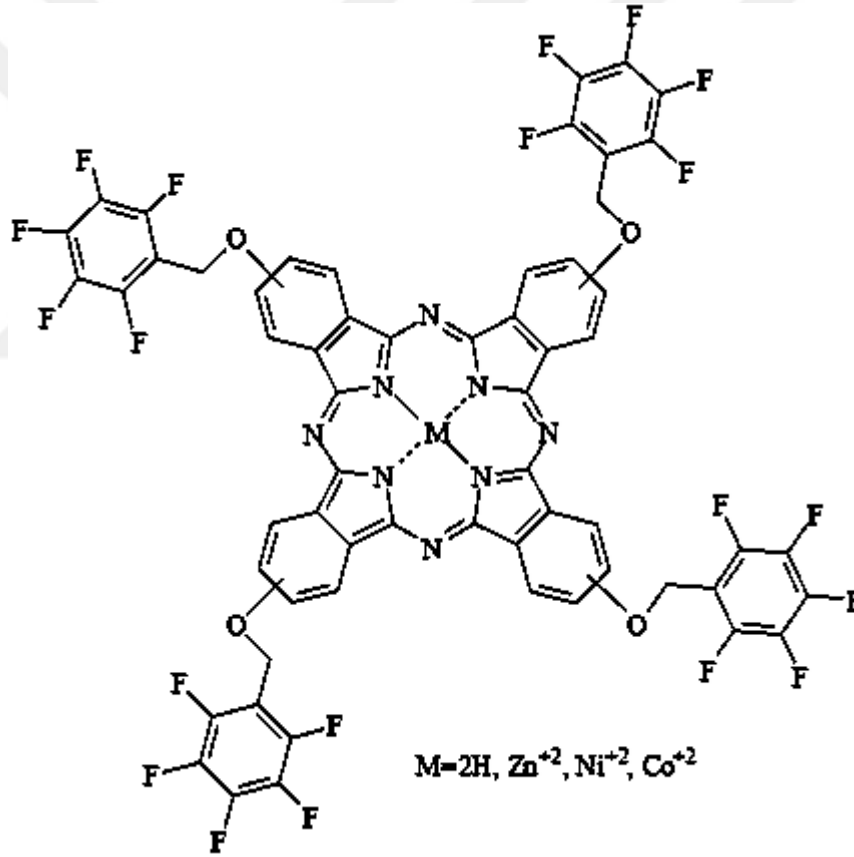
Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallerinin (Lantanitler) bisftalosiyanin bileşikleridir.

1.8.5. Optik Veri Depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağrılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarıiletken diod lazerlerinde kullanılmaya uygun IR absorblayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır [52]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarıiletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok önemli malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delikte optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

1.8.6. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksit (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [53]. Genellikle floro-substitüe ftalosiyanimler polar ve aprotik çözücülerde de yüksek çözünürlükleriyle bilinmektedirler ve kimyasal sensörler olarak kullanımı için iyi elektron donördürler. Şekil 17’de pentaflorobenziloksi substitüe metallsiz ve metalli ftalosiyanimlere örnek verilmiştir [54].



Şekil 17. Pentaflorobenziloksi substitüe metallsiz ve metalli Ftalosiyanimler

1.8.7. Sıvı Kristal

Sıvı kristaller yaklaşık yüzyıldır biliniyor olmasına karşın, son yirmi beş yılda oldukça büyük ilgi duyulan konulardan biri haline gelmiştir. Bu ilginin artışı birkaç nedene

dayanır. İlki, sıvı kristaller display endüstrisinde yeni bir devir açmış olması ve bu yüzden temel bilimcilerde büyük bir ilgi uyandırmasıdır. İkincisi, insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol işlevleri nedeni ile biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır. Sonuncu ve en önemli olanı ise, sıvı kristallerin fiziksel özelliklerinin son derece ilginç olmasıdır [55].

Ftalosiyanimler sahip oldukları birçok özelliğinin yanında, substitüe yan gruplara bağlı olarak sıvı kristal özellik gösterirler. Ftalosiyanim metal kompleksleri diskotik metallomesogenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir [56]. Sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilgi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden kaynaklanmaktadır.

1.8.8. Analiz

Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kanser yapıcıdır. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanim boyaların bu cins maddeleri absorblama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde kullanılırlar.

1.8.9. Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyanimler üzerine çok iyi şekilde absorblanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silikajelin ftalosiyanimlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler.

1.9. Ftalosiyanimlerin Özellikleri

1.9.1. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Ftalosiyanim molekülünün merkezini oluşturan, iminoizindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanimlerin oluşumunu sağlar. Metal içeren ftalosiyanimlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun şablon etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenden dolayı metalsiz ftalosiyanimlerin eldesinde

ürün verimi metal içeren ftalosiyanimlere kıyasla daha düşüktür. Metalli ftalosiyanimlerin genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani elektrovalent ftalosiyanimler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metallsiz ftalosiyanimler elde edilir.

İkinci tip kovalent ftalosiyanim kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlılırlar, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanim molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün yalancı aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyanimlerin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanim molekülünün oyuk çapı 1.35 Å'dur. Metallerin iyon çapı bu değerlerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyanimden kolayca ayrılabilir. Kobalt ftalosiyanim, sülfat atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonuna katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyanimler benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırılabilir. Ftalosiyanim varlığında benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir. Ftalosiyanimler kolayca sülfonlanabilir, fakat nitrik asitle bozduklarından nitrolanamazlar.

1.9.2. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri

Fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık ftalosiyanimlerin iki önemli özelliğidir. Ftalosiyanimlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin bakır ftalosiyaniminin tonu substitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

Birçok ftalosiyaniminin suda ve organik çözücülerde çözünürlüğü çok azdır. Ftalosiyanim bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å'dur. Ftalosiyanim molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 Å'dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır. 0.7 ve 0.8 Å'luk iyonik yarıçapa sahip iki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanim molekülünün ortasındaki kaviteye yerleşebilir.

Metalin iyonik yarıçapı büyükse, bu durumda metal makrosiklik düzleminin dışına çıkar. 1.2 Å'luk iyonik yarıçapa sahip Pb^{+2} iyonu için durum böyledir [57,58]. Lantanidler ise sandviç şeklinde kompleks oluşturur. Metal iki ftalosiyanın molekülünün arasına girer. Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 500 °C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyanınlar vakum altında 900 °C'de dahi kararlıdır.

Ftalosiyanınların gösterdikleri yarıiletkenlik, fotoiletkenlik ve fotosensitizör gibi özelliklerinden dolayı da geniş olarak incelenmektedirler. Ftalosiyanınların lüminesans ve fosforesans özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir.

1.10. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri

1.10.1. NMR Spektroskopisi

Ftalosiyanınların 1H -NMR spektrumunda, makrosiklik π sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdikleri bilinir. Ftalosiyanınların aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyal bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır [59].

Metalsiz ftalosiyanınların 1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π elektron sistemlerinin ($4n+2$ elektron) etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha yüksek alana kaymasıdır [60]. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyanınların 1H -NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır [59].

Lantanit bisftalosiyanınlar dianyon şeklindeki yapısından dolayı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır [42].

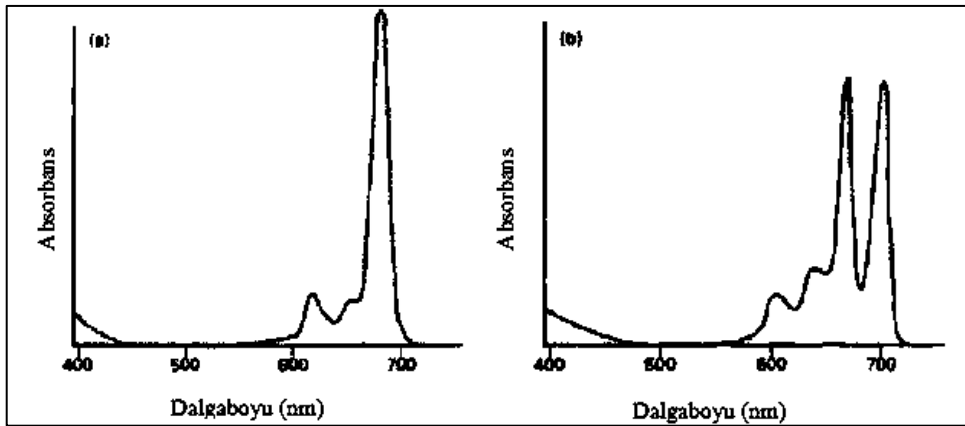
Lutesyum ftalosiyanın türevlerinin bütün nötral yeşil formları radikalik yapılarından dolayı paramanyetik ve 1H -NMR spektrumlarında aromatik çekirdek üzerindeki protonlar gözlenemez. Ayrıca aromatik çekirdek merkezine yakın yan zincirlerdeki protonlarda, paramagnetik merkezden etkilendiği için görülmemektedir. Nötral mavi bisftalosiyanın ve monoftalosiyanın türevleri diamanyetik özelliğe sahip olduklarından aromatik çekirdek üzerindeki protonlar görülebilmektedir [61].

1.10.2. IR Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin IR spektrumlarında gözlenen titreşim sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm titreşimlerin karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyenin iç kısmındaki 3280 cm^{-1} 'de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyeninler sülfonil substitüentlerinin yönelmesiyle, substitüe olmayan ve o-substitüe olanlara göre yakın-IR'de absorpsiyon titreşimlerinin daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [62].

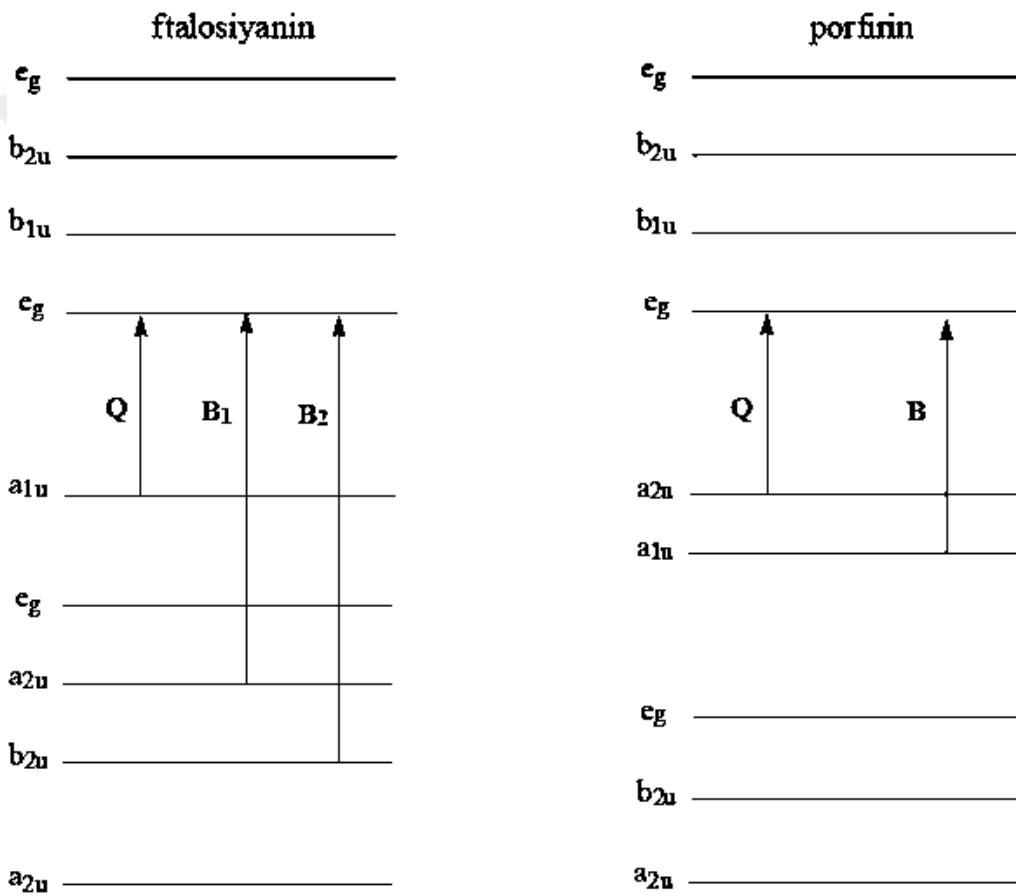
1.10.3. UV-vis Spektroskopisi

Doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan ftalosiyeninler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir [63]. π -Elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyeninler görünür ve ultraviole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler [42]. Ftalosiyeninlerin UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sebep olduğu Q bandları bulunmaktadır [64,65]. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve metalli ftalosiyeninleri ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metallsiz ftalosiyeninler 650-720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler. Metalli ftalosiyeninler ise şiddetli tek bir band verirler (Şekil 18), [42].



Şekil 18. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumları(Q bandı) , a) bakır ftalosiyenin, b) metallsiz Ftalosiyenin

Metalli ftalosiyenin spektrumundaki şiddetli Q bandı, A_{1g} (a_{2u}) temel hal ile E_u ($a_{1u}e_{1g}$) simetrisindeki ilk uyarılmış singlet (tek) hal arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin çifte dejenerasyonundan doğmaktadır [64]. Yani en yüksek dolu molekül orbitalinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül orbitaline (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle Q bandı absorpsiyonu oluşur [66]. İkinci $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini gösteren B bandının oluşumuna a_{2u} veya b_{2u} orbitali ile e_g (LUMO) orbitali arasındaki geçiş sebep olmaktadır (Şekil 19).



Şekil 19. Ftalosiyenin ve porfirinin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler

Metalsiz ftalosiyenin durumunda tüm haller indirgenmiş D_{2h} molekül simetrisinden dolayı eş enerjili değildir. Bu yüzden Q bandı iki banda yarılr. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bantlar, metalden liganda veya ligandan metale yük transferinden ortaya çıkmaktadır [67].

Metalli ftalosiyeninlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri; çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarak da değişmektedir. Genelde metalli ftalosiyeninlerin CHCl_3 içinde alınan UV/vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz, 610 nm'de ise zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyaninden kaynaklanır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının şiddetinin azaldığı 630 nm'de yeni band oluştuğu görülür. Bu durum agregat oluşumunu gösterir.

1.11. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyaninler kendi yapısal özelliklerine, çözüdükleri çözücünün özelliğine ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer veya oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. İki veya daha fazla ftalosiyanin halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri ile istiflenmesine agregasyon adı verilir.

Ftalosiyaninlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder. Bunlar: çözücü etkisi, konsantrasyonun etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonunun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonunun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması, ftalosiyaninin metalsiz ya da metalli ftalosiyanin oluşu ve makrosiklik birim (taç eter halkası gibi) ihtiva eden ftalosiyaninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali metal tuzlarıdır.

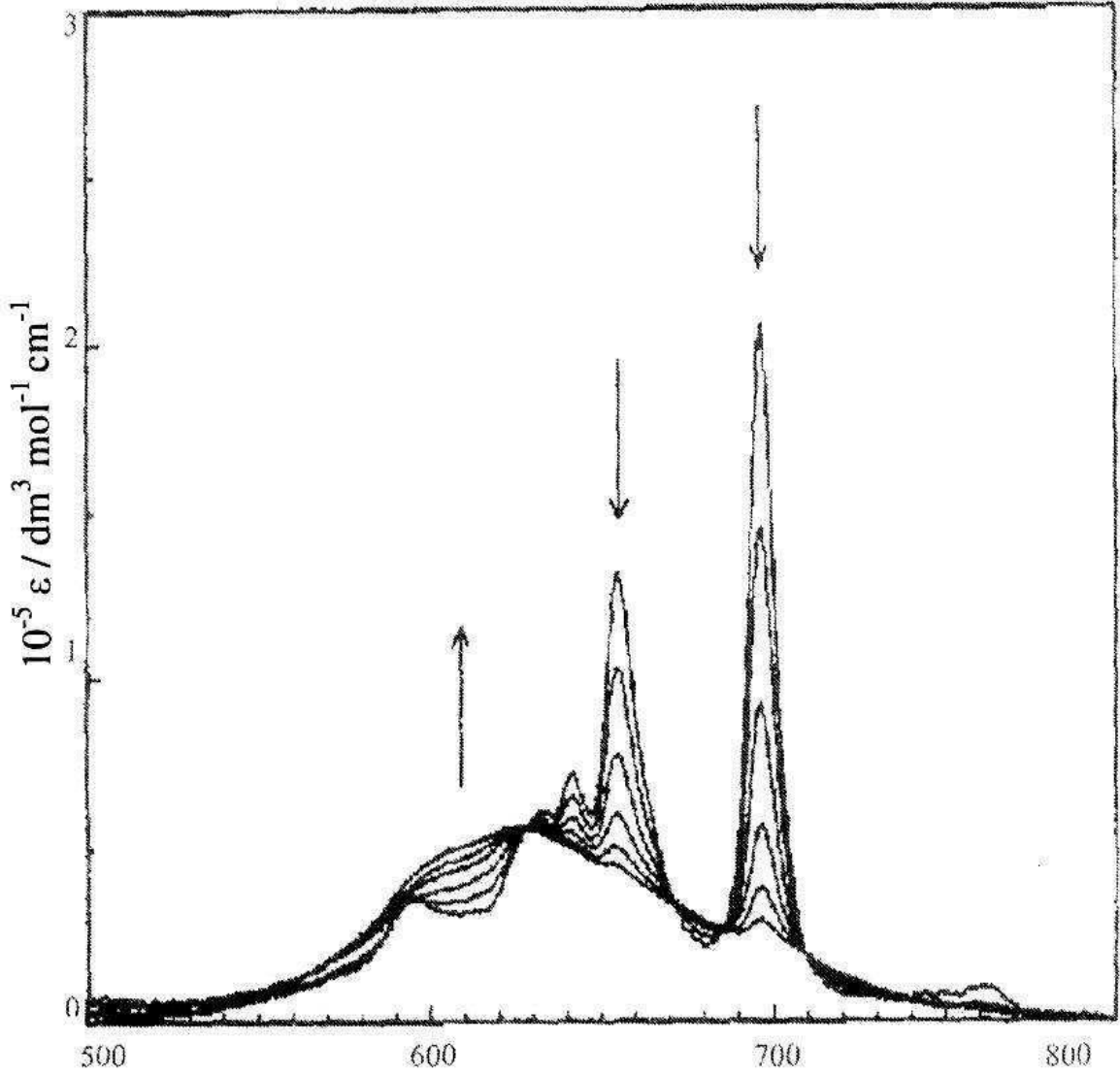
Ftalosiyaninlerle hazırlanan çözeltilerin elektronik absorpsiyon spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına (soret bandı) ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait absorpsiyon bandları görülür. Bu bandların şekli ve birbirlerine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Şayet konjugasyon yoksa metalsiz ftalosiyaninler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyaninlerin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu iki absorpsiyon bandı Q_x ve Q_y olarak isimlendirilir ve 670 ve 720 nm civarında gözlenir. Ayrıca bu bandların overton bandları yaklaşık 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bandların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm'deki bandların pik yüksekliği azalmaktadır [68]. Monomer yapıdan dimer yapıya geçildiğinde yaklaşık 30-50 nm'lik kayma söz konusudur. Bunun yanında absorpsiyon şiddetlerinde azalma ve bandların keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşma da agregasyon sonucundadır. Metalli

ftalosiyeninler genel olarak D_{4h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Metalli ftalosiyeninlerin elektronik spektrumunda 680 nm'de şiddetli band ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir band gözlenir. Bu da bize metalli ftalosiyeninlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir. Ftalosiyeninlerin agregasyonuna çözücünün etkisi oldukça fazladır [69,70]. Benzen, karbon tetraklorür gibi apolar çözücülerde UV-vis spektrumu alındığında 720 nm ve 670 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte iki band gözlenir. Bu spektrum monomer yapıdaki ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumudur. Fakat metanol gibi polar bir çözücüde 630 nm'de geniş bir band görülür.

Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-vis spektrumunda monomer yapıli ftalosiyeninlerin 720 nm'deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm'deki piklerinin şiddeti ve yayvanlığı artar. Apolar ya da dielektrik sabiti küçük olan çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir.

Periferal substitüent grup olarak makrosiklik birim (örneğin taç eter halkası gibi) ihtiva eden bazı ftalosiyenin türevleri için çözelti ortamına ilave edilen alkali, toprak alkali metal tuzları ftalosiyeninlerin agregasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler. İlave edilen tuzdaki metal katyonunun iyon çapının makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonları, iki ftalosiyenin molekülü arasında olacak şekilde makrosiklik kavitelere yerleşir. Bu şekilde dimer ya da oligomer formlar oluşturarak agregasyona sebebiyet verir [71, 72].

Yapılan deneysel çalışmalar konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğunu ortaya koymuştur. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktasi) ftalosiyenin dodekan çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda absorpsiyon spektrumu Şekil 20'de verilmiştir. Okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir.



Şekil 20. PcH₂'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M)

Burada dodekan çözücüsünün seçilmesinin amacı dielektrik sabitinin son derece düşük olmasıdır. Böylece çözücünün etkisinden kaynaklanacak agregasyon engellenebilecektir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 600-625 nm'deki bandın şiddetinde ve yayvanlığında bir artış olur [72]. Bunun nedeni konsantrasyon arttığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır.

Sıcaklıkla agregasyon ters orantılıdır. Sıcaklık azaldığı zaman agregasyon artmaktadır. Lever ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, oda sıcaklığında Q bandlarını 670 ve 720 nm civarında monomer halinde, -180 °C'ye soğuttuklarında bu bandları 650 nm civarında pik yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemişlerdir [59,73].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

- İnfrared Spektroskopisi : Perkin Elmer Two FT-IR Spektrometre
(G.Ü. SBF, Gümüşhane)
- NMR Spektrofotometresi : Varian Mercury 400 MHz NMR Spektrometre
(R.T.E.Ü Merkez Laboratuvarı, Rize)
- UV-vis Spektrofotometresi : Shimadzu 2101 UVPc Uv-Visible Spekr.
(G.T.Ü. Kimya Bölümü, Gebze/Kocaeli)
Perkin Elmer Lambda 25 UV-vis Spektrometre
(G.Ü. SBF, Gümüşhane)
- Kütle Spektrometresi : Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS Spekr.
(G.T.Ü. Kimya Bölümü, Gebze/Kocaeli)
Micromass Quattro LC-MS/MS Spekr.
(K.T.Ü Kimya Bölümü, Trabzon)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

(3-(triflorometil)fenil)metantiol, 4-nitroftalimid, 4-nitroftalamid, Difosfor pentaoksit, K_2CO_3 , etil alkol, kloroform, kuru DMF, n-pentanol, THF, tiyonil klorür, kuru $Zn(CH_3COO)_2$, kuru $Fe(CH_3COO)_2$, kuru $CoCl_2$, 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), dimetilaminoetan, %65'lik HNO_3 , H_2SO_4 , %30'luk NH_3 , %5'lik $NaHCO_3$, ftalimid, kuru mavi bant, siyah bant, silikajel, ince tabaka plağı.

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 4-Nitroftalimid Sentezi

250 ml'lik bir beher içine 25 ml H_2SO_4 kondu ve üzerine 6.5 ml %65'lik HNO_3 yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım $15\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulduktan sonra ftalimid (5 g 34 mmol) küçük kısımlar halinde ilave edildi. Karışım $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat karıştırıldıktan sonra $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu. Daha sonra karışım 150 g buza yavaş yavaş döküldü. 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 [74].

2.3.2. 4-Nitroftalamid Sentezi

500 ml'lik tek boyunlu bir balona 4-nitroftalimid (5.7 g, 29.6 mmol) ve 35 ml %30'luk NH₃ kondü ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı süzöldü ve katı madde saf suyla yıkandı. Daha sonra katı maddeye 150 ml THF ilave edildi ve karıştırıldı. Beyaz katı madde krozeden süzöldü ve vakum etüvünde 110 °C'de P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: 5.2 g (%84), e.n: 198 °C [74].

2.3.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

250 ml'lik üç boyunlu bir balona 50 ml kuru DMF kondü 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 4-nitroftalamid (5g, 23.9 mmol) yavaş yavaş sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. İlaveden sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı ve 150 g buza dököldü. Oluşan katı madde krozeden süzöldü. Elde edilen katı madde önce %5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle sonra birkaç kez soğuk saf suyla yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde vakum etüvünde 65 °C'de kurutuldu. Verim: 3.35 g (%81), e.n.: 193 °C [74].

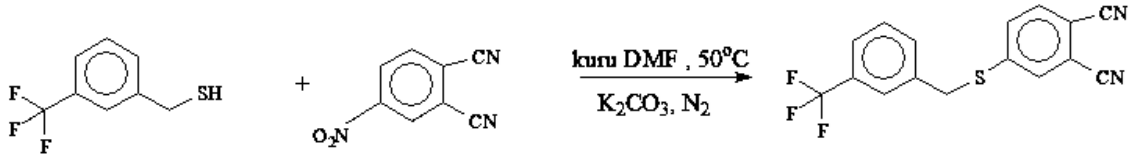
2.4. Orijinal Maddeleri Sentezi

2.4.1. 4-(3-(triflorometil)benziltio)ftalonitril (1) Sentezi

100 ml'lik iki boyunlu bir balona azot atmosferinde 2 ml (3-(triflorometil)fenil)metantiol (C₈F₃SH₈) (2,586 g,13.84mmol), 20 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (2,414 g, 13.84 mmol) kondü. Karışım 50 °C'de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K₂CO₃ (0.722 g, 5.28 mmol) 2 saatte küçük kısımlar halinde ilave edildi. Daha sonra reaksiyon ortamının çözönmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon içeriği azot

atmosferinde 50 °C'de 4 gün karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve 100 g buza dökülerek 6 saat karıştırıldı. Oluşan katı süzüldü, vakum desikatöründe P₂O₅ yanında kurutuldu. Elde edilen ürün 3:2 hekzan:kloroform çözücü sistemi kullanılarak silika jel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Vakum desikatöründe kurutuldu ve açık sarı renkli kristal madde elde edildi.

Verim	: 3.1 g (% 73), E.N: 160-162°C
IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	: 3058(Ar-H), 2230(C≡N), 1236(Ar-S-C)
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.62-7.49 (m,7H,Ar-H), 4,29(s,2H,CH ₂)
MALDI-TOF-MS m/z	: 318 [M] ⁺

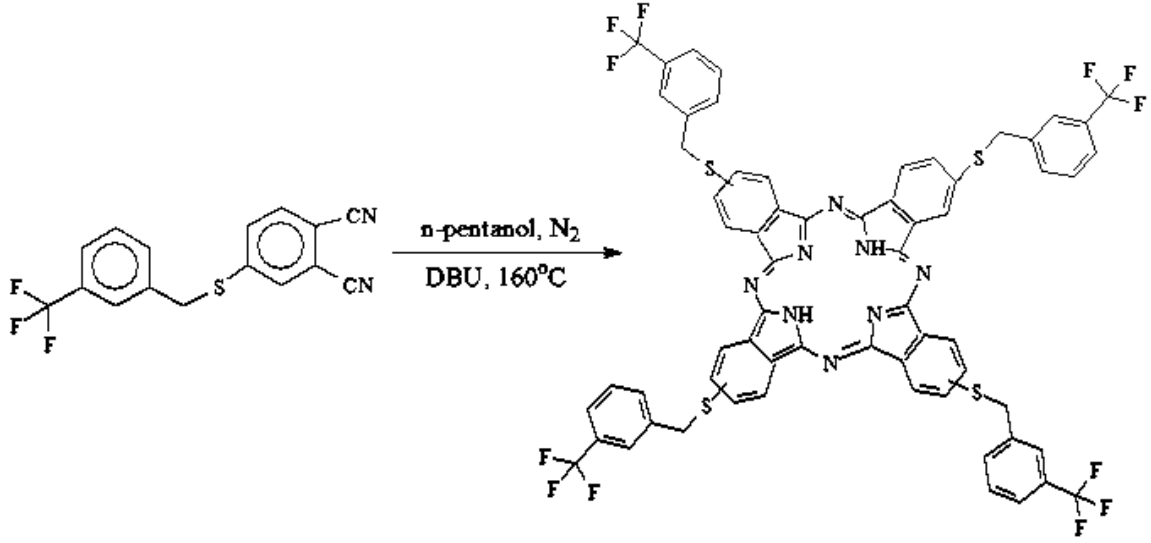


Şekil 21. (1) Numaralı Bileşiğin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.2. Dinitril Türevi (1) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (2) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(3-(triflorometil)benziltio)ftalonitril (C₁₆N₂F₃SH₉) (300 mg, 0.944 mmol), üzerine 5 ml n-pentanol ve 3 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C'de 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan ham ürün kloroform kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Verim	: 112.7 mg (%37.5), E.N> 300 °C
IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	: 3288 (N-H), 3061(Ar-H),2918-2849 (C-H), 1235 (Ar-S-C)
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.57- 7.32 (m, 20H, Ar-H), 7.02- 6.59 (m, 8H, Ar-H), 3.96 (s, 8H, CH ₂) , -7.93 (br ,S, 2H, N-H)
UV-vis (Klorofom), $\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)\text{nm}$: 344(5.13), 653(4.72), 649(4.89), 677(5.09), 711(5.08)
MALDI-TOF-MS m/z	: 1274 [M] ⁺

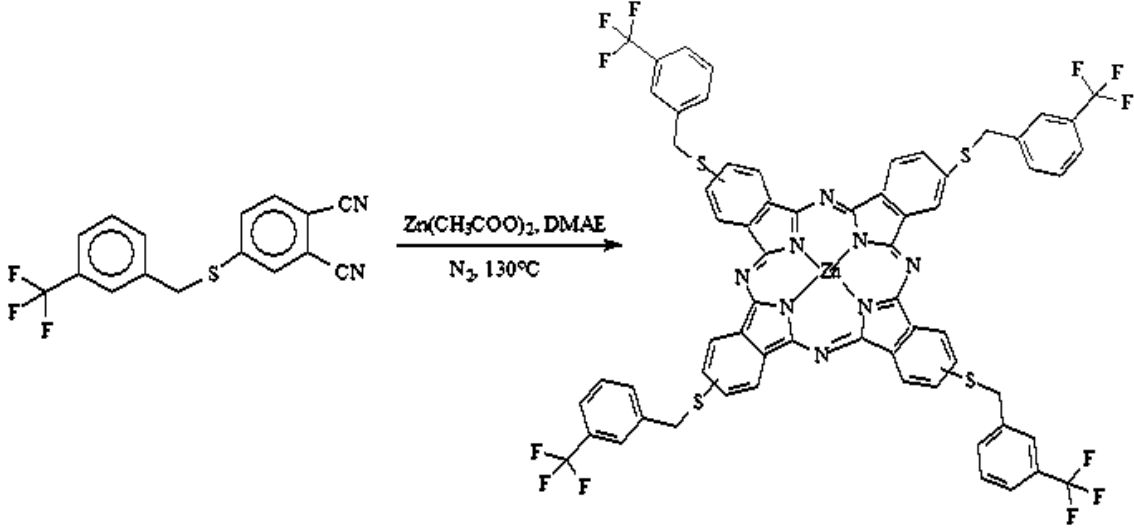


Şekil 22. (2) Numaralı Bileşiğin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.3. Dinitril Türevi (1) Üzerinden Çinko(II) Ftalosiyanın (3) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(3-(triflorometil)benziltio)ftalonitril ($C_{16}N_2F_3SH_9$) (300 mg, 0.944 mmol), üzerine 2 ml DMAE, kuru $Zn(CH_3COO)_2$ (0.043 g, 0.236 mmol) ve 3 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan ham ürün kloroform kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Verim	: 119.9 mg (%38), E.N> $300\text{ }^\circ\text{C}$
IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	: 3060(Ar-H), 2917-2849(C-H), 1162 (Ar-S-C)
1H -NMR ($CDCl_3$), (δ :ppm)	: 7.84-7.37 (m, 28H, Ar-H), 4.56 (s, 8H, CH_2)
UV-vis (Klorofom), $\lambda_{maks}(\log\epsilon)nm$: 356(4.75), 621(4.39), 688(5.09)
MALDI-TOF-MS m/z	: 1338 $[M]^+$

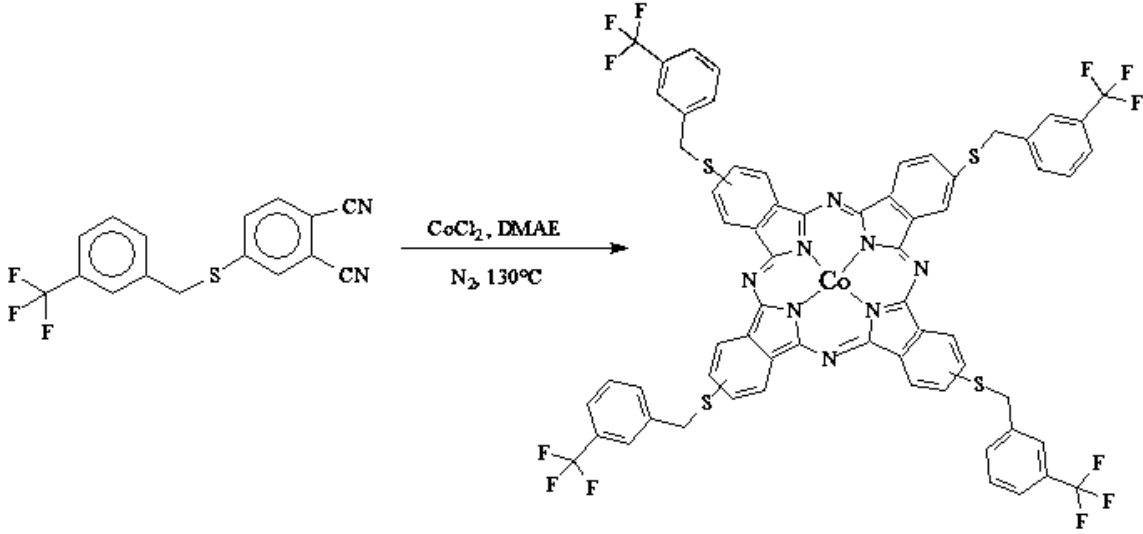


Şekil 23. (3) Numaralı Bileşiğin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.4. Dinitril Türevi (1) Üzerinden Kobalt (II) Ftalosiyanın (4) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(3-(triflorometil)benziltio)ftalonitril ($C_{16}N_2F_3SH_9$) (300 mg, 0.944 mmol), üzerine 1.5 ml DMAE, kuru $CoCl_2$ (0.0306 g, 0.236 mmol) ve 3 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde $130^\circ C$ 'de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup ham ürün kloroform kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Verim	: 132 mg (%42), E.N> $300^\circ C$
IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	: 3044(Ar-H), 2920-2851(C-H), 1233(Ar-S-C)
UV-vis (Klorofom), $\lambda_{maks}(\log\epsilon)nm$: 306(4.78), 614(4.39), 679(4.77)
MALDI-TOF-MS m/z	: 1331 [M] ⁺

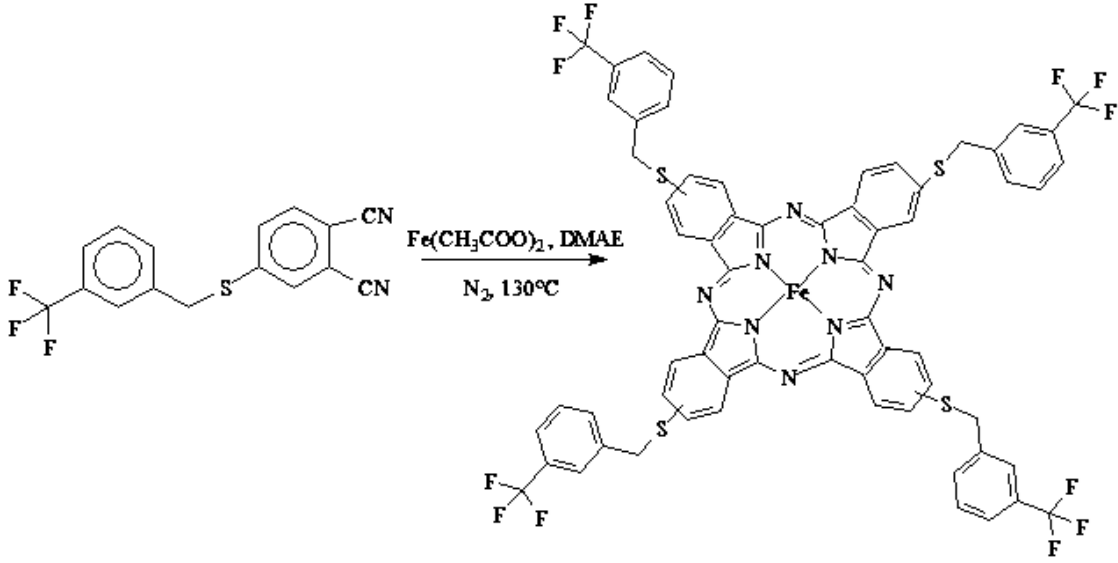


Şekil 24. (4) Numaralı Bileşiğin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.5. Dinitril Türevi (1) Üzerinden Demir (II) Ftalosiyanın (5) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(3-(triflorometil)benziltio)ftalonitril ($\text{C}_{16}\text{N}_2\text{F}_3\text{SH}_9$) (300 mg, 0.944 mmol), üzerine 2 ml DMAE, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.041 g, 0.236 mmol) ve 3 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 130°C 'de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup ham ürün kloroform kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Verim	: 124 mg (% 39.7), E.N > 300°C
IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	: 3038(Ar-H), 2918-2850(C-H), 1162 (Ar-S-C)
UV-vis (Klorofom), $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)\text{nm}$: 306(5.48), 699(5.11)
MALDI-TOF-MS m/z	: 1328 $[\text{M}]^+$



Şekil 25. (5) Numaralı Bileşiğin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.5. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçümler

Ftalosiyenin bileşiklerinin foto algılayıcılar olarak 600-800 nm bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapmaları, singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olmaları bu maddelerin fotodinamik tedavide foto algılayıcılar olarak kullanılmasını sağlamıştır. Elde edilen H₂Pc (2) ve ZnPc (3) komplekslerinin absorbans, eksitasyon ve emisyon ölçümleri oda sıcaklığında 1cm uzunluğunda küvetler kullanılarak ölçülmüştür. Ayrıca çalışmada H₂Pc (2) ve ZnPc (3) bileşiklerinin DMSO içerisinde fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

- Fotofiziksel Parametreler
 - Floresans kuantum verimi ve ömrü

Floresans kuantum verimi (Φ_F) aşağıdaki formül kullanılarak belirlenmiştir [75].

$$\Phi_F = \Phi_{F(\text{std})} \frac{FA_{\text{std}}\eta^2}{F_{\text{std}}A\eta_{\text{std}}^2} \quad (1)$$

Burada F ve F_{std} sırasıyla H₂Pc (2) ve ZnPc (3) bileşiklerinin ve standartın floresans emisyon eğrilerinin altında kalan alanlarıdır. A ve A_{std} H₂Pc (2) ve ZnPc (3) bileşiklerinin ve standartın uyarılma dalgaboyundaki absorbanslarıdır. η^2 ve η_{std}^2 sırasıyla H₂Pc (2) ve ZnPc (3) bileşiklerinin ve standart için kullanılan çözücülerin kırılma indeksi. Standart

olarak DMSO içerisinde çözülmüş olan substitüe olmayan ZnPc bileşiği kullanılmıştır. H₂Pc (2) ve ZnPc (3) ve standartın her ikisinde aynı dalga boyunda uyarılmıştır. Uyarılma dalgaboyunda çözücünün absorpsiyonu 0.04 ve 0.05 arasındadır.

Doğal ışığa ömrü (τ_0) Strickler-Berg denklemini kullanan PHOTOCHEMCAD programı kullanılarak belirlendi. [76] Floresans ömrü (τ_F) Denklem 2 kullanılarak hesaplandı.

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

➤ Fotokimyasal Parametreler

- Singlet oksijen kuantum verimi

Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ) için sırasıyla standart ve H₂Pc (2) ve ZnPc (3) bileşiklerinin DMSO içerisinde 3 ml çözeltileri hazırlandı. İçerisine singlet oksijen söndürücü olarak DPBF ilave edildi. Denklem 3 kullanılarak singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ) hesaplandı [77].

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

Burada Φ_Δ^{std} standart olarak kullanılan H₂Pc ve ZnPc bileşiklerinin singlet oksijen kuantum verimidir. R ve R_{std} sırasıyla H₂Pc - ZnPc ve standartın absorpsiyon değişimidir. I_{abs} ve I_{abs}^{std} sırasıyla H₂Pc - ZnPc ve standartın absorpladığı ışık miktarıdır. DPBF içeren algılayıcı çözeltisi konsantre olarak hazırlanarak Q-bandı bölgesinde uyarıldı. DPBF bileşiğinin singlet oksijen ile bozunması 417 nm'de kaydedilmiştir. Φ_Δ hesaplamaları için ışık şiddeti 6.6×10^{15} foton s⁻¹ cm⁻² 'dir.

- Fotobozunma kuantum verimi

Fotobozunma kuantum veriminin (Φ_d) belirlenmesi Denklem 4 yardımıyla olur [78].

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

Burada C_o ve C_t sırasıyla $H_2Pc - ZnPc$ sırasıyla bileşiklerinin uyarılmadan önceki ve sonraki konsantrasyonlarıdır. V reaksiyon hacmi, N_A Avagadro sabiti, S uyarılan hücrenin alanı, t uyarılma süresi ve I_{abs} kullanılan ışığın gücüdür. Φ_d hesaplamaları için ışık şiddeti 2.2×10^{16} fotons⁻¹ cm⁻² olarak kullanılmıştır.



3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde olmayan 5 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-vis, ¹H-NMR ve kütle analiz verileri kullanılmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları Perkin Elmer Two FT-IR Spektrometre ile alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. UV-vis spektrumları alınırken çözücü olarak kloroform kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{\max} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log ϵ değerleri hesaplanmıştır. ¹H-NMR spektrumları alınırken dötero çözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır. Ayrıca yeni bileşiklerin yapıları Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS kütle spektroskopisi cihazıyla alınan kütle spektrumlarıyla desteklenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerden (2) nolu metalsiz ve (3) nolu ZnPc bileşiklerinin fotodinamik terapi çalışması yapılmıştır. Yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan IR, ¹H-NMR, kütle ve UV-vis spektral verileri aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen Bileşiklerin IR Spektrum Değerleri

Bileşik	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{Ar-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{Ar-S-C})$
(1)	-	3058	-	2230	1236
(2)	3288	3061	2918-2849	-	1235
(3)	-	3060	2917-2849	-	1162
(4)	-	3044	2920-2851	-	1233
(5)	-	3038	2918-2850	-	1162

Tablo 2. Sentezlenen Bileşiklerin UV-vis Spektral Değerleri

Bileşik	$\lambda_{\max}(\log\epsilon)$					
(2)	344(5.13)	-	615(4.72)	649(4.89)	677(5.09)	711(5.08)
(3)	356(4.75)	-	621(4.39)	-	688(5.08)	-
(4)	306(4.78)	-	624(4.39)	-	679(4.77)	-
(5)	306(5.48)	-	-	-	699(5.11)	-

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri ($\delta=\text{ppm}$)

Bileşik	N-H	Ar-H	CH_2
(1)	-	7.62-7.49(7H)	4.29(2H)
(2)	-7.93 (2H)	7.57-7.32(20H), 7.02-6.59(8H)	3.96(8H)
(3)	-	7.37-7.84(28H)	4.56(8H)

Tablo 4. Sentezlenen Bileşiklerin Verim ve Kütle Spektrum Değerleri (m/z)

Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(1)	318	318 $[\text{M}]^+$	%86
(2)	1274	1274 $[\text{M}]^+$	%37.5
(3)	1338	1338 $[\text{M}]^+$	%38
(4)	1331	1331 $[\text{M}]^+$	%42
(5)	1328	1328 $[\text{M}]^+$	%39.7

Tablo 5. Metallsiz ftalosiyenin (2) bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri

Bileşik	Çözücü	Q band λ_{max} , (nm)	ϵ	Eksitasyon λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes shift Δ_{Stokes} , (nm)
H_2Pc (2)	DMSO	713; 689	4.45; 4.61	714; 688	723	10

Tablo 6. Metallsiz ftalosiyenin (2) bileşiğinin DMSO içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri

Bileşik	Çözücü	Φ_{F}	τ_{F} (ns)	$^b k_{\text{F}}(\text{s}^{-1}) (\times 10^8)$	τ_0 (ns)	$\Phi_{\text{d}} (\times 10^{-3})$	Φ_{Δ}
H_2Pc (2)	DMSO	0.13	0.54	2.43	4.14	0.32	0.20

Tablo 7. Metallsiz ftalosiyenin (2) bileşiminin bileşiminin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri

Bileşik	Çözücü	Q band λ_{\max} , (nm)	ϵ	Eksitasyon λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes shift Δ_{Stokes} , (nm)
H ₂ Pc (2)	DMF	712; 682	4.78; 4.88	713; 684	720	8

Tablo 8. Metallsiz ftalosiyenin (2) bileşiminin DMF içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri

Bileşik	Çözücü	Φ_F	τ_F (ns)	$^b k_F (s^{-1}) (x10^8)$	τ_0 (ns)	$\Phi_d (x10^{-3})$	Φ_Δ
H ₂ Pc (2)	DMF	0.13	0.39	3.64	2.76	0.088	0.30

Tablo 9. Tetra substitüe çinko ftalosiyenin (3) bileşiminin DMSO içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri

Bileşik	Çözücü	Q band λ_{\max} , (nm)	ϵ	Eksitasyon λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes shift Δ_{Stokes} , (nm)
ZnPc (3)	DMSO	693	5.12	694	703	10
Std-ZnPc [a]	DMSO	672	5.14	672	682	10

[a] I. Gürol, M. Durmus, V. Ahsen, T. Nyokong, Dalton. Trans. 34 (2007) 3782-3791.

Tablo 10. Tetra substitüe çinko ftalosiyenin (3) bileşiminin DMSO içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri

Bileşik	Çözücü	Φ_F	τ_F (ns)	$^b k_F (s^{-1}) (x10^8)$	τ_0 (ns)	$\Phi_d (x10^{-3})$	Φ_Δ
ZnPc (3)	DMSO	0.19	0.87	2.17	4.48	0.022	0.78
Std-ZnPc	DMSO	0.20 ^[a]	1.22 ^[b]	1.47 ^[b]	6.80 ^[b]	0.026 ^[b]	0.67 ^[c]

[a] A. Ogunsipe, J.Y. Chen, T. Nyokong, New J. Chem. 28 (2004)822-827.

[b] I. Gürol, M. Durmus, , V. Ahsen, T. Nyokong, Dalton. Trans. 34 (2007) 3782-3791.

[c] N. Kuznetsova, N. Gretsova, E. Kalmykova, E. Makarova, S. Dashkevich, V. Negrimovskii, O. Kaliya, E. Luk'yanets, Russ. J. Gen. Chem. 70 (2000) 133-140.

Tablo 11. Tetra substitüe çinko ftalosiyenin (3) bileşğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri

Bileşik	Çözücü	Q band λ_{\max} , (nm)	ϵ	Eksitasyon λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes shift Δ_{Stokes} , (nm)
ZnPc (3)	DMF	689	5.12	689	699	10
Std-ZnPc ^[a]	DMF	670	5.37	670	676	6

^[a] Y. Zorlu, F. Dumoulin, M. Durmus, V. Ahsen, Comparative studies of photophysical and photochemical properties of solketal substituted platplatinum(II) and zinc(II) phthalocyanine sets, Tetrahedron 66 (2010) 3248–3258.

Tablo 12. Tetra substitüe çinko ftalosiyenin (3) bileşğinin DMF içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri

Bileşik	Çözücü	Φ_F	τ_F (ns)	$^b k_F (s^{-1}) (x10^8)$	τ_0 (ns)	$\Phi_d (x10^{-3})$	Φ_Δ
ZnPc (3)	DMF	0.15	0.41	4.10	2.47	0.30	0.81
Std-ZnPc ^[b]	DMF	0.17	1.03	1.65	6.05	0.023	0.56

^[b] Y. Zorlu, F. Dumoulin, M. Durmus, V. Ahsen, Comparative studies of photophysical and photochemical properties of solketal substituted platplatinum(II) and zinc(II) phthalocyanine sets, Tetrahedron 66 (2010) 3248–3258.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle 4- Nitroftalimid [74], 4- Nitroftalamid [74] ve 4- Nitroftalonitril [74] verilen literatüre göre sentezlendi. Bu bileşik verilen literatürlerdeki yöntemler kullanılarak saflaştırılmış ve karakterize edilmiştir.

4- (3- triflorometil) benziltio) ftalonitril bileşiği başlangıç maddeleri (3- (triflorometil) fenil) metantiol ve 4- nitroftalonitrilin kuru DMF içerisinde çözüldükten sonra azot atmosferinde kuru K_2CO_3 'ın 2 saatte eşit miktarlarda ortama ilavesi ile $50^\circ C$ 'de 4 gün karıştırılması sonucu % 73 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen 4- (3-(triflorometil) benziltio) ftalonitril(1) bileşiğinin IR spektrumunda başlangıç bileşiklerinde var olan S-H ve NO_2 grubu gerilme titreşimlerinin kaybolması ve bunun yerine yapıda 2230 cm^{-1} de $C\equiv N$, grubuna ait gerilme titreşiminin ortaya çıkması, sentezlenen bileşikler IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (Ek Şekil 1)

4-(3-(triflorometil)benziltio) ftalonitril (1) bileşiğinin 1H -NMR spektrumunda (Ek Şekil 2) başlangıç maddesinin S-H grubuna ait pikin kaybolması ve yapıdaki 7.62-7.49 (m,7H,Ar-H), 4,29(S,2H,CH₂) piklerinin gözlenmesi, bu yapıyı H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. Ayrıca 1 bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 3) 318 [M]^+ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması yeni bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir.

Metalsiz ftalosiyanın (2) bileşiği, dinitril türevi (1) bileşiğinin n-pentanol içerisinde, azot atmosferinde, katalizör olarak kuvvetli bir organik baz olan DBU varlığında $160^\circ C$ 'de 24 saat karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. Ham ürün, kloroform kullanılarak silikajel üzerinden kalan kromatografisi ile saflaştırılmış ve % 37,5 verimle elde edilmiştir. Metalsiz ftalosiyanın (2) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 4) (1) bileşiğine ait 2230 cm^{-1} de $C\equiv N$ gerilme titreşiminin kaybolması 3288 cm^{-1} 'de gözlenen (N-H) gerilim titreşiminin ortaya çıkması, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu metalsiz ftalosiyanın (2) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca yapıda 3061 cm^{-1} de Ar-H, $2918\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H ve 1235 cm^{-1} de Ar-S-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Bu bileşiğin H-NMR spektrumunda metalsiz ftalosiyanınlar için çok karakteristik olan merkezi ftalosiyanın halkasındaki (-NH) protonlarına ait [73] kimyasal kayma değeri $-7,93\text{ ppm}$ 'de (Br,S,2H,N-H) gözlenmiştir. Bu veri bize ftalosiyanın halkasında yer alan protonların

rezonans halinde bulunduğunu gösterir. Bunun yanı sıra metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile ftalonitril başlangıç bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu arasında fazla fark olmamakla birlikte aromatik ve alifatik protonlara ait değerler şu şekildedir; 7.57- 7.32 (m, 20H, Ar-H), 7.02- 6.59 (m, 8H, Ar-H), 3.96 (s, 8H, CH_2) , -7.93 (br ,S ,2H, N-H). (Ek Şekil 5) Bunun yanı sıra bu bileşiğin MALDI- TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 6) $1274 [\text{M}]^+$ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması, yeni bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir.

Metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 7) görünür bölgede gözlenen $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait Q bantları, $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 711(5.08), 677(5.09), 649(4.89), 615(4.72)$ nm'de gözlenmiştir. Soret bandına ait değerler ise $344(5.13)$ nm'de görülmektedir. Bu bileşiğin $711(5.08)$ ve $677(5.09)$ nm civarında iki adet şiddetli Q bandı vermesi, $\text{D}_{2\text{h}}$ simetrisinde olan monomerik metallsiz ftalosiyanın oluştuğunu göstermektedir. 3 numaralı periferel tetra süstitüe çinko ftalosiyanın bileşiği, dinitril (1) bileşiğinin DMAE içerisinde, azot atmosferinde susuz Zn $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve DBU kullanılarak 130°C 'de 24 saat karıştırılması sonucu sentezlenmiştir. Hem ürün kloroform kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırılarak %38 verimle elde edilmiştir. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda 2230 cm^{-1} de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının kaybolması siklotetramerizsyon reaksiyonu sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ortaya çıkan pikler şu şekildedir; 7.84-7.37 (m, 28H, Ar-H), 4.56 (s, 8H, CH_2). Bunun yanı sıra bu bileşiğin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 10) $1338 [\text{M}]^+$ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması yeni bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir.

Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin (3) oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 11) Q bandı $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 688 (5.08)$ nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve $621(4.39)$ nm'de omuz bandı olarak gözlenmiştir. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin Soret bandına ait değerler ise; $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 356 (4.75)$ nm'de gözlenmiştir. Metalli ftalosiyanınlerde singlet Q bandının gözlenmesi, bu bileşiğin simetrisinin $\text{D}_{4\text{h}}$ olduğunun bir göstergesidir [79]. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin UV-vis spektrumunda 688 nm 'de singlet olarak gözlenen şiddetli Q bandı bileşiğin simetrisinin $\text{D}_{4\text{h}}$ olduğuna işaret etmektedir. 4 numaralı periferel tetra süstitüe kobalt (II) ftalosiyanın bileşiği, dinitril (1) bileşiğinin DMAE içerisinde, azot atmosferinde susuz CoCl_2 ve DBU

kullanılarak 130 °C’de 24 saat karıştırılması sonucu sentezlenmiştir. Ham ürün kloroform kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırılarak %42 verimle elde edilmiştir. Kobalt (II) ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 12) başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda 2230 cm⁻¹ de gözlenen C≡N gruba karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Bileşiğin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 13) 1331 [M]⁺’da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir.

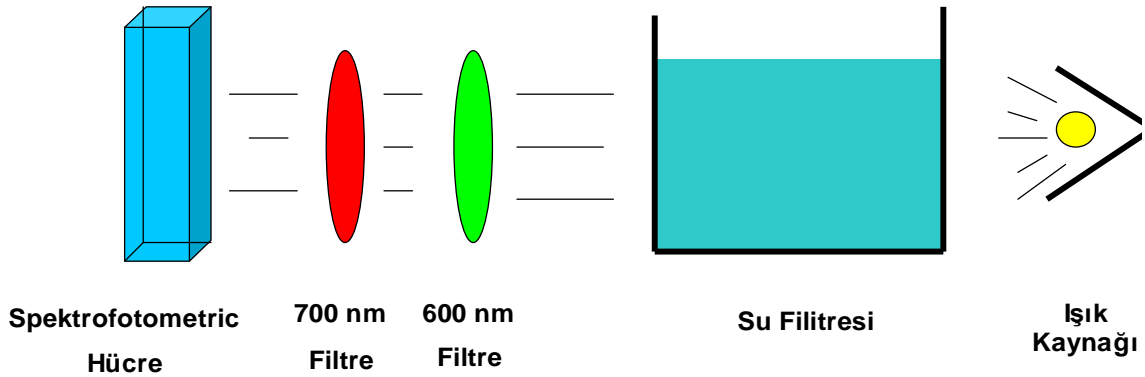
Kobalt (II) ftalosiyanın bileşiğinin (4) oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 14) Q bandı $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 679(4.77)$ nm’de şiddetli bir absorpsiyon ve 614(4.39) nm’de zayıf bir omuz bandı olarak gözlenmiştir

5 numaralı periferel tetra süstitüe demir (II) ftalosiyanın bileşiği, dinitril (1) bileşiğinin DMAE içerisinde, azot atmosferinde susuz Fe(CH₃COO)₂ ve DBU kullanılarak 130 °C’de 24 saat karıştırılması sonucu sentezlenmiştir. Ham ürün kloroform kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırılarak %39,7 verimle elde edilmiştir. Demir (II) ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda 2230 cm⁻¹ de gözlenen C≡N grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Bunun yanı sıra bu bileşiğin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 16) 1328 [M]⁺’da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması yeni bileşiğin önerilen yapısı desteklenmektedir.

Demir (II) ftalosiyanın bileşiğinin (5) oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 17) Q bandı $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 699(5.11)$ nm’de bir absorpsiyon olarak gözlenmiştir. Demir (II) ftalosiyanın bileşiğinin Soret bandına ait değerler ise $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 306(5.48)$ nm’de gözlenmiştir. Metalli ftalosiyanınlerde singlet Q bandının gözlenmesi, bu bileşiklerinin simetrisinin D_{4h} olduğunun bir göstergesidir. Demir (II) ftalosiyanın bileşiğinin UV-vis spektrumunda 699 nm’de singlet olarak gözlenen şiddetli Q bandı, bileşiğin simetrisinin D_{4h} olduğuna işaret etmektedir.

H₂Pc (2) ve ZnPc (3) komplekslerinin sentez aşamasının tamamlanmasından sonra, bu komplekslerin fotodinamik terapi için uygunluğu incelenmiştir. Günümüzde kanser tedavisinde bütün dünyada yaygın olarak kullanılan üç ana yöntem; ameliyat, kemoterapi ve radyoterapidir. Fakat bu üç yönteminde hasta için birçok olumsuz yönleri vardır. Bu üç ana kanser tedavi yöntemine alternatif olabilecek olan fotodinamik terapi (PDT) birçok

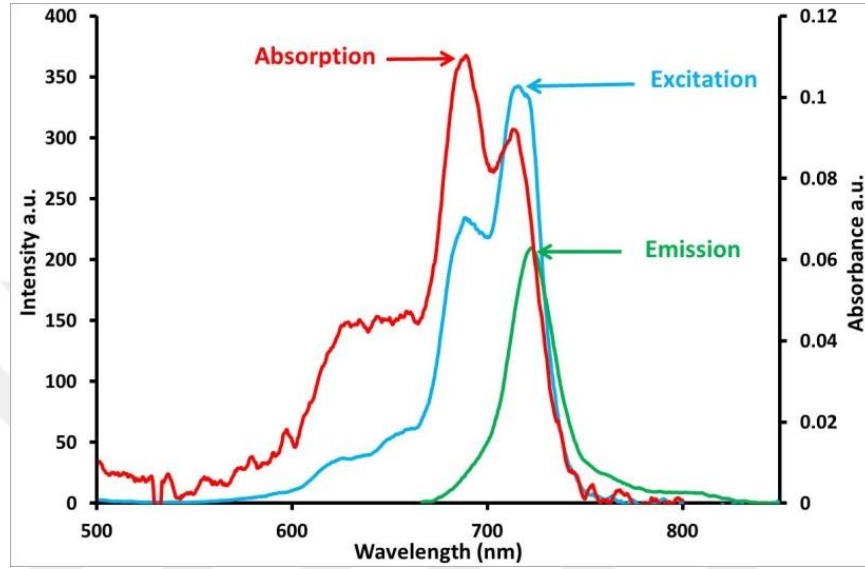
ülke sağlık kurumu tarafından kanser tedavi uygulamaları için onaylanmıştır. PDT, ışığa duyarlı ilacın hastaya damar yoluyla verilmesini takiben bu ilacın tümörlü dokuda birikmesinin ardından, belli dalga boyundaki ışık ile uyarılarak tümörü yok etmesi prensibine dayanır. Tümörlü hücrenin yayılmadan yok edilmesi kanser tedavilerinin temel amaçlarından biridir. Fakat günümüzde uygulanan yöntemlerde sağlıklı hücelere de zarar verilmektedir. Bu noktada ftalosiyanın bileşiklerinin 600-800 nm bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapmaları, singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olmaları, ışık olmadığı zaman toksik olmamaları bu maddelerin fotodinamik tedavide foto algılayıcılar olarak kullanılmasını sağlamıştır. Merkez atomu olarak diyamanyetik atomları (Zn^{2+} , Al^{3+} ve Ga^{3+}) içeren ftalosiyanın komplekslerinin singlet oksijen verimleri yüksektir. Yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip moleküller PDT ajanı olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptirler. Bir bileşiğin foto algılayıcı olarak kullanılabilirliğini tespit etmek için bu bileşiğin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesinde fayda vardır. Bu nedenle bu çalışmada da elde edilen H_2Pc (2) ve $ZnPc$ (3) bileşiklerinin floresans kuantum verimi ve ömrü, singlet oksijen üretme kapasitesi ve fotobozunma özellikleri incelenmiştir [41]. Fotokimyasal ölçümler için Şekil 26'da gösterilen düzenek kullanılmıştır.



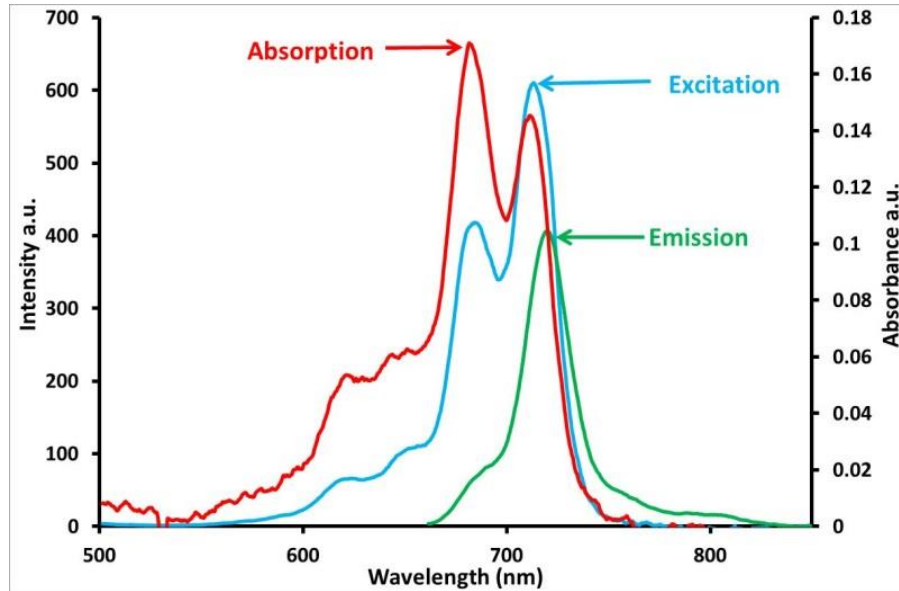
Şekil 26. Fotokimyasal ölçüm düzeneği

Şekil 27'de H_2Pc (2) bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. Eksitasyon dalgaboyu = 657nm'dir. Floresans emisyon piki 723 nm'de görülmektedir. Eksitasyon spektrumu absorpsiyon spektrumuna benzerdir. Bu iki spektrumun benzer olması H_2Pc (2) bileşiğinin floresans çalışmaları sırasında herhangi bir bozunmaya uğramadığını göstermektedir. Stokes shifts değeri H_2Pc

(2) bileşiği için 10 nm'dir. Şekil 28' de H₂Pc (2) bileşiğinin DMF çerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. Eksitasyon dalgaboyu = 652 nm'dir. Floresans emisyon piki 720 nm'de görülmektedir. Stokes shifts değeri H₂Pc (2) bileşiği için DMSO içerisinde 10 nm DMF içerisindeki değeri ise 8 nm'dir.



Şekil 27. H₂Pc (2) bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon grafikleri



Şekil 28. H₂Pc (2) bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon grafikleri

H₂Pc (2) bileşiğinin elde edilen floresans emisyon grafiği kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda floresans kuantum verimi DMSO içerisinde $\Phi_F = 0.13$ olarak bulunmuştur.

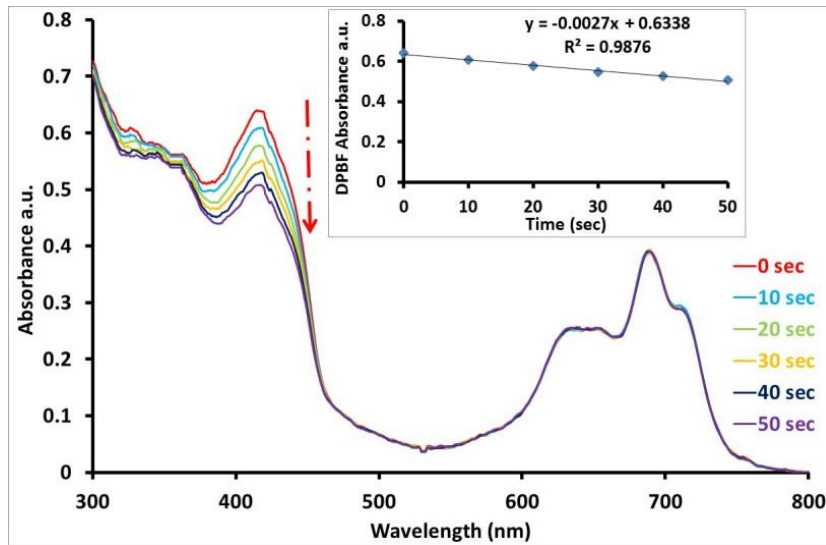
H₂Pc (2) bileşiği için DMSO içerisindeki floresans ömrü $\tau_F = 0.54$ ns'dir ve bu değer DMF içerisindeki $\tau_F = 0.39$ ns ile kıyaslandığında daha yüksektir.

H₂Pc (2) bileşiğinin DMSO içerisindeki doğal ışımaya ömrü (τ_0) ve floresans sabiti (k_F) değerleri Tablo 6'da verilmiştir. H₂Pc (2) bileşiğinin τ_0 değeri 4.16 ns'dir. DMF içerisindeki doğal ışımaya ömrü (τ_0) ve floresans sabiti (k_F) değerleri Tablo 8'de verilmiştir. DMF içerisindeki τ_0 değeri 2.76 ns'dir.

Singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri için; sentezlenen H₂Pc (2) bileşiği DMSO içerisinde çözüldükten sonra içerisine singlet oksijen söndürücü (quencher) olarak 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF) ilave edilmiştir. Daha sonra bu karışım 5'er saniye aralıklarla ışığa maruz bırakılarak UV spektrumları alındı. DPBF bileşiğine ait 417 nm'deki absorpsiyonunun değişimi incelendi. (Şekil 29). DPBF bileşiği ışığa çok hassas olduğu için DPBF çözeltileri karanlık ortamda hazırlanmıştır.

Singlet oksijen kuantum veriminin büyüklüğünün belirlenmesinde singlet uyarılmış hal ömrü ve triplet uyarılmış hal ile oksijenin temel hali arasındaki enerji geçişinin etkisi vardır. Ayrıca bağlı substitüentlerin ve çözücülerin etkisinde önemlidir.

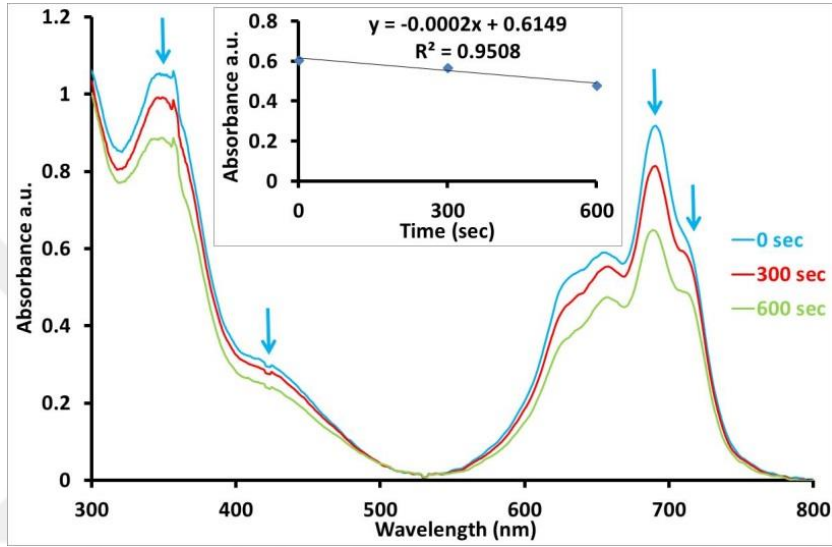
H₂Pc (2) bileşiğinin DMSO içerisindeki Φ_Δ değeri 0.20 olup bu değer DMF içerisindeki ($\Phi_\Delta = 0.30$) değerden daha düşüktür.



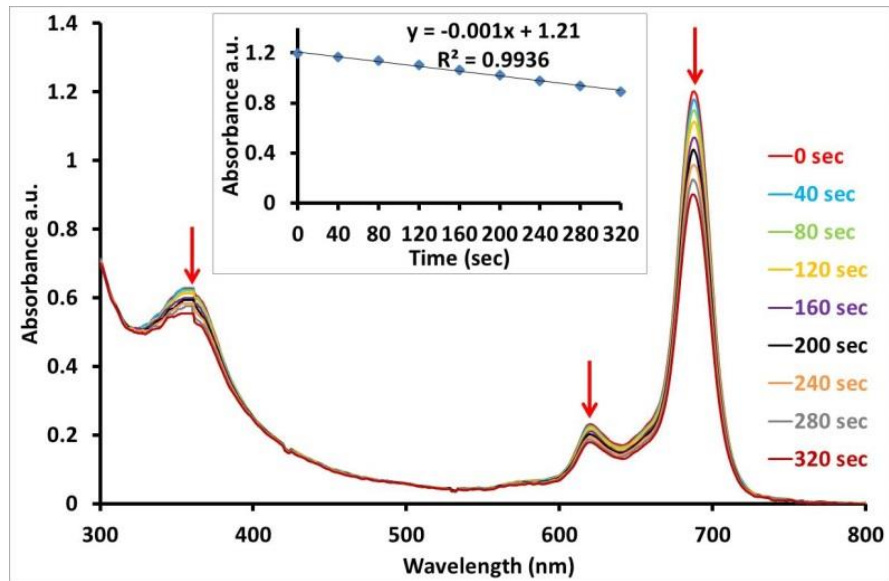
Şekil 29. H₂Pc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında uv-vis spektrumu değişimi (DMSO)

Sentezlenen H₂Pc (2) bileşiği DMSO ve DMF içerisinde ayrı ayrı çözüldükten sonra 10 dakikalık aralıklarla 100 voltluk ışığa maruz bırakılıp UV spektrumları alındı ve Q bandlarındaki değişim incelenmiştir (Şekil 30-31). Bu çalışma ile ftalosiyanın bileşiklerinin ışığa karşı duyarlılıkları belirlenmiştir.

Tablo 6’da H₂Pc (2) bileşiğinin DMSO içerisindeki Tablo 8’de ise DMF içerisindeki fotobozunma kuantum verimleri (Φ_d) görülmektedir.



Şekil 30. H₂Pc (2) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki uv spektrumu değişimi (DMSO)



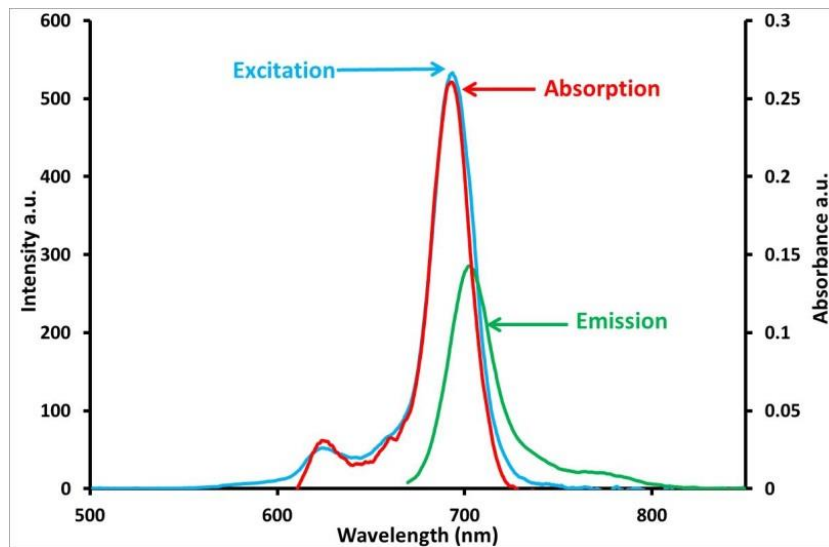
Şekil 31. H₂Pc (2) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki uv spektrumu değişimi (DMF)

Şekil 32’de ZnPc (3) bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. Eksitasyon dalgaboyu = 661 nm’dir. Floresans emisyon piki 703 nm’de görülmektedir. Eksitasyon spektrumu absorpsiyon spektrumuna benzerdir. Bu iki spektrumun benzer olması ZnPc (3) bileşiğinin floresans çalışmaları sırasında herhangi bir bozunmaya uğramadığını göstermektedir. Stokes shifts değeri ZnPc (3) bileşiği için 10 nm’dir ve bu değer DMSO içerisindeki metalli ftalosiyanın kompleksleri için benzerdir.

ZnPc (3) bileşiğinin elde edilen floresans emisyon grafiği kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda floresans kuantum verimi $\Phi_F = 0.19$ olarak bulunmuştur bu değer standart ZnPc bileşiğinin floresans kuantum veriminden ($\Phi_F = 0.20$ DMSO içerisinde) daha düşüktür.

Floresans ömrü (τ_F) uyarılmış haldeki bir molekülün ortalama ömrünü (süresini) gösterir ve bu değer floresans kuantum verimi Φ_F ile doğrudan ilişkilidir. Daha uzun floresans ömrü daha yüksek floresans kuantum verimi demektir. Floresans ömrünü kısaltan herhangi bir faktör floresans kuantum verimi (Φ_F) değerinde doğrudan azaltır [80,81]. Floresans ömrü (τ_F) Strickler-Berg denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [82]. ZnPc (3) bileşiği için floresans ömrü $\tau_F = 0.87$ ns’dir ve bu değer DMSO içerisindeki standart ZnPc değeri ($\tau_F = 1.22$ ns) ile kıyaslandığında daha düşüktür.

Doğal ışınma ömrü (τ_0) ve floresans sabiti (k_F) değerleri tablo 10’ da verilmiştir. ZnPc (3) bileşiğinin τ_0 değeri 4.48 ns’dir.



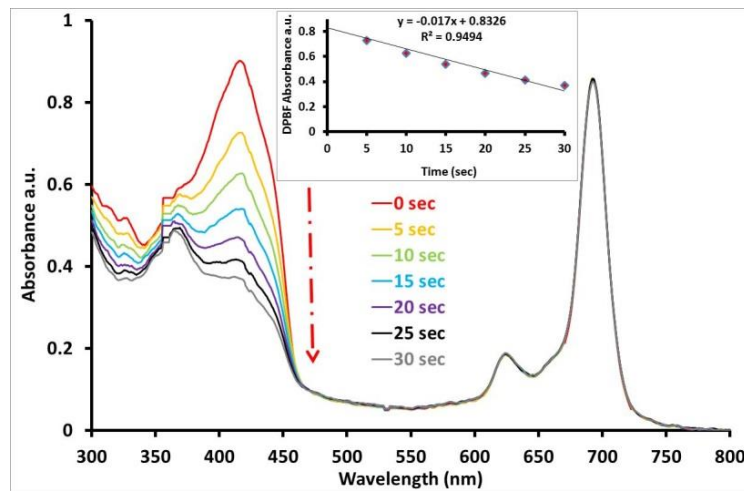
Şekil 32. ZnPc (3) bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon grafikleri

Singlet oksijen kuantum verimi ölçümlerinde Şekil 26’da gösterilen düzenek kullanılmıştır. Singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri için; sentezlenen ZnPc (3) bileşiği DMSO içerisinde çözüldükten sonra içerisine singlet oksijen söndürücü (quencher) olarak 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF) ilave edilmiştir. Daha sonra bu karışım 5 er saniye aralıklarla ışığa maruz bırakılarak UV spektrumları alındı. DPBF bileşiğine ait 417 nm’deki absorpsiyonunun değişimi incelendi. (Şekil 33). DPBF bileşiği ışığa çok hassas olduğu için DPBF çözeltileri karanlık ortamda hazırlanmıştır.

Singlet oksijen kuantum veriminin büyüklüğünün belirlenmesinde singlet uyarılmış hal ömrü ve triplet uyarılmış hal ile oksijenin temel hali arasındaki enerji geçişinin etkisi vardır. Ayrıca bağlı substitüentlerin ve çözücülerin etkiside önemlidir.

Singlet oksijen kuantum veriminin (Φ_{Δ}) belirlenmesi sırasında oluşan singlet oksijeni yok etmesi için ortamda DPBF bulunmasından dolayı ZnPc (3) kompleksinin fotobozunması gözlenmemiştir. Q bandında bir azalma veya yeni bantların oluşumu söz konusu değildir. DMSO içerisinde ölçülen ZnPc (3) kompleksinin Φ_{Δ} değeri ($\Phi_{\Delta}= 0.78$), standart ZnPc kompleksinin Φ_{Δ} değeri ile karşılaştırıldığında substitüe olmamış standart ZnPc değerinden ($\Phi_{\Delta}= 0.67$) [83] daha yüksektir.

Al, Ga ve In ftalosiyanınların ölçülen değerleri (Φ_{Δ}) singlet oksijen kuantum verimi değerleri 0.27 ile 0.90 arasındadır [84]. Zn (II) ftalosiyanın (3) bileşiğinin $\Phi_{\Delta} =0.78$ olup, bu değer yukarıda verilen ftalosiyanınlar için belirlenmiş singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}) değerleri içerisinde yer almaktadır. Bu durum (3) bileşiğinin benzer bileşikler gibi fotodinamik terapide kullanılabilceğini göstermektedir.

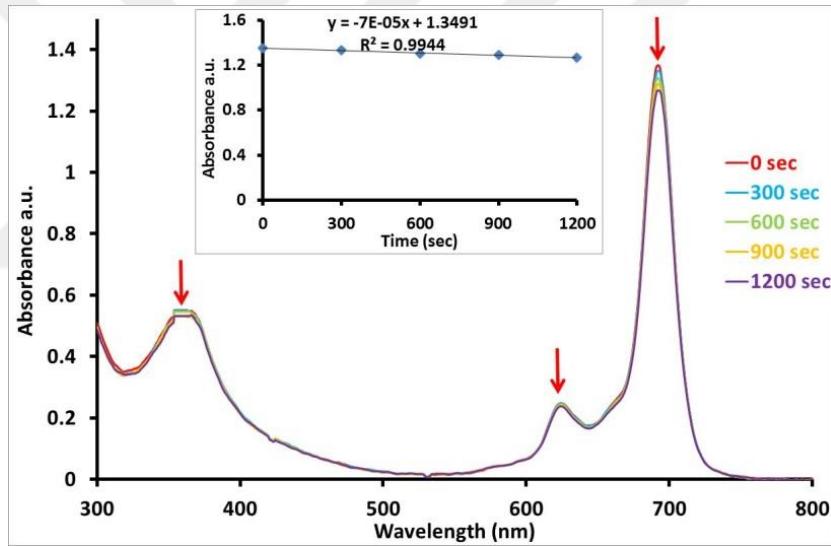


Şekil 33. ZnPc (3) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-vis spektrumu değişimi

Işık etkisi altında moleküllerin bozunması moleküllerin kararlılık çalışmaları için kullanılabilir ve bu fotokatalitik olarak kullanımları tasarlanan moleküller için özellikle önemlidir.

Sentezlenen ZnPc (3) bileşiği DMSO içerisinde çözüldükten sonra 10 dakikalık aralıklarla 100 voltluk ışığa maruz bırakılıp UV spektrumları alındı ve Q bandlarındaki değişim incelenmiştir (Şekil 32). Bu çalışma ile ftalosiyanın bileşiklerinin ışığa karşı duyarlılıkları belirlenmiştir.

Tablo 10'da ZnPc (3) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi (Φ_d) görülmektedir. Bu değer substitüe olmamış ZnPc ftalosiyanın kompleksi ile karşılaştırıldığında (3) bileşiğinin fotodinamik terapi uygulamaları için substitüe olmamış ZnPc'ye göre daha uygun olacağını göstermektedir.



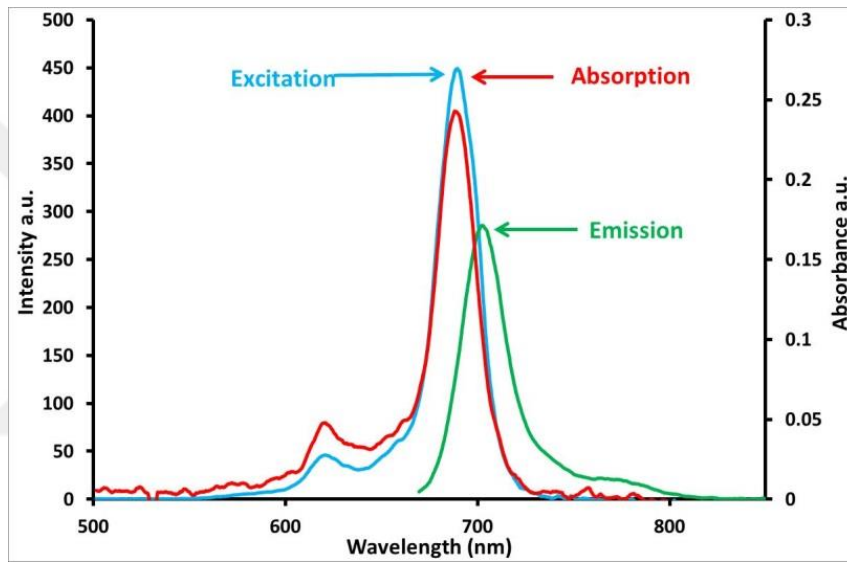
Şekil 34. ZnPc (3) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV spektrumu değişimi (DMSO)

Şekil 35'te ZnPc (3) bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. Eksitasyon dalgaboyu = 660 nm'dir. Floresans emisyon piki 699 nm'de görülmektedir. Eksitasyon spektrumu absorpsiyon spektrumuna benzerdir. Bu iki spektrumun benzer olması ZnPc (3) bileşiğinin floresans çalışmaları sırasında herhangi bir bozunmaya uğramadığını göstermektedir. Stokes shifts değeri ZnPc (3) bileşiği için 10 nm'dir ve bu değer DMF içerisindeki metalli ftalosiyanın kompleksleri için benzerdir.

ZnPc (3) bileşiğinin elde edilen floresans emisyon grafiği kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda floresans kuantum verimi $\Phi_F = 0.15$ olarak bulunmuştur bu değer standart ZnPc bileşiğinin floresans kuantum veriminden ($\Phi_F = 0.17$ DMF içerisinde) daha düşüktür.

ZnPc (3) bileşiği için floresans ömrü $\tau_F = 0.41$ ns'dir ve bu değer DMF içerisindeki standart ZnPc değeri ($\tau_F = 1.03$ ns) ile kıyaslandığında daha düşüktür.

Doğal ışımaya ömrü (τ_0) ve floresans sabiti (k_F) değerleri Tablo 12'de verilmiştir. ZnPc (3) bileşiğinin τ_0 değeri 2.47 ns'dir.

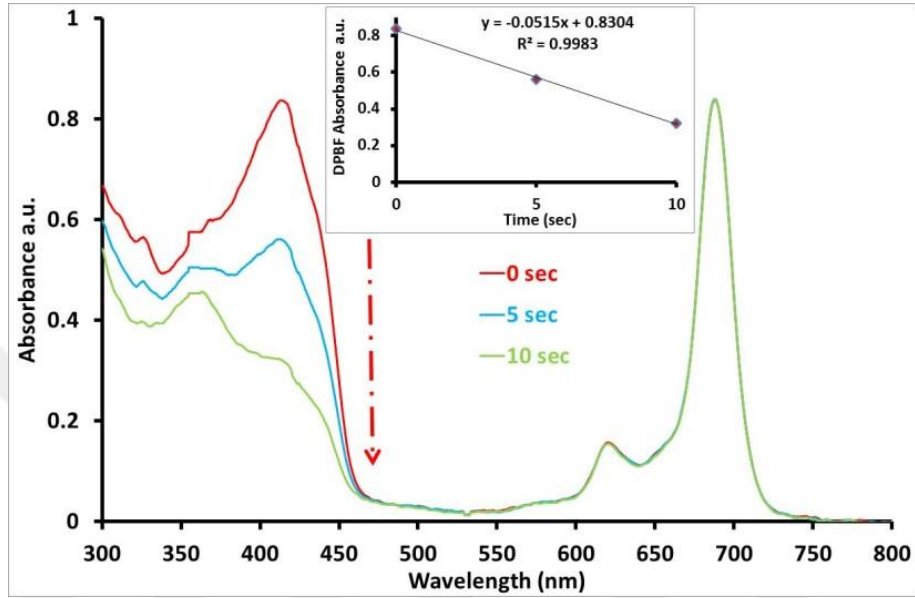


Şekil 35. ZnPc (3) bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon grafikleri

Singlet oksijen kuantum veriminin (Φ_Δ) belirlenmesi sırasında oluşan singlet oksijeni yok etmesi için ortamda DPBF bulunmasından dolayı ZnPc (3) kompleksinin fotobozunması gözlenmemiştir. Q bandında bir azalma veya yeni bantların oluşumu söz konusu değildir. DMF içerisinde ölçülen ZnPc (3) kompleksinin Φ_Δ değeri ($\Phi_\Delta = 0.81$), standart ZnPc kompleksinin Φ_Δ değeri ile karşılaştırıldığında substitüe olmamış standart ZnPc değerinden ($\Phi_\Delta = 0.56$) [85] daha yüksektir.

Sentezlenen ZnPc (3) bileşiği DMF içerisinde çözüldükten sonra 10 dakikalık aralıklarla 100 voltluk ışığa maruz bırakılıp UV spektrumları alındı ve Q bandlarındaki değişim incelenmiştir (Şekil 36). Bu çalışma ile ftalosiyanın bileşiklerinin ışığa karşı duyarlılıkları belirlenmiştir.

Tablo 12’de ZnPc (3) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi (Φ_d) görülmektedir. Bu değer substitüe olmamış ZnPc ftalosiyanın kompleksi ile karşılaştırıldığında sentezlemiş olduğumuz ZnPc (3) bileşiğinin bozunmaya karşı daha kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 36. ZnPc (3) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV spektrumu değişimi (DMF)

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında literatürde kayıtlı olmayan 5 yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. 4-(3-(triflorometil)benziltio)ftalonitril (1) bileşiği (3-(triflorometil)fenil)metantiol ve 4-nitroftalonitril kuru DMF ortamında kuru K_2CO_3 kullanılarak azot atmosferinde sentezlenmiştir. (1) bileşiği n-pentanol ve DBU kullanılarak azot atmosferinde (2) bileşiği elde edilmiştir. Çinko (II) ftalosiyanın (3), kobalt (II) ftalosiyanın (4), demir (II) ftalosiyanın (5) bileşikler Schlenk tüpü içerisinde (1) nolu bileşiğin n-pentanol, DBU ve sırasıyla $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $Fe(CH_3COO)_2$ tuzlarının kullanılmasıyla azot atmosferi altında 1 gün $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırılarak ısıtılması sonucu elde edilmişlerdir.

Günümüzde ftalosiyanınlar (Pc), yazıcı mürekkebi, boya, plastik ve tekstilde renklendirici, optik malzemelerde, fotokopi makinalarında, fotoğraf makinalarında yaygın olarak kullanılmalarının yanında imünohistokimya dokuların, enfarktüs riski olan damarların, gözdeki retina damarlarının görüntülenmesinde de kullanılmaktadır. Bunların dışında fotodinamik terapi ile cilt hastalıklarında ve kanser tedavisinde geniş ölçüde yer almaktadır. Ftalosiyanınların bu kullanım alanlarında ilgi görmesinin nedeni, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerdir. Ftalosiyanın bileşiklerinin foto algılayıcılar olarak 600-800 nm bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapmaları, singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olmaları bu maddelerin fotodinamik tedavide foto algılayıcılar olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Diyamanyetik iyonlar (Zn^{2+} , Al^{3+} ve Ga^{3+}) ftalosiyanın komplekslerinin singlet oksijen verimleri yüksektir. Yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip moleküller PDT ajanı olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptirler. Bununla birlikte sentezlenmiş olduğumuz maddelerden H_2Pc (2) ve $ZnPc$ (3) bileşiklerinin fotodinamik terapi için uygunluğu incelenmiştir. $ZnPc$ (3) bileşiğinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendiğinde bu bileşiğin singlet oksijen oluşturma kapasitesinin yüksek olması bileşiğin fotodinamik terapi için uygun bir foto algılayıcı olabileceğini göstermektedir. Dolayısıyla bu uygulamaların bu konuda yapılan çalışmalara büyük katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Literatüre kazandırılan flor grupları içeren yeni ftalosiyanın bileşiklerinin (2,3,4,5) sentezi ve karakterizasyonu yeni çalışmalara model teşkil edebilir. H_2Pc (2) ve $ZnPc$ (3)

bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendiğinde PDT çalışmaları için uygun olduğu belirlenmiştir.



6. KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, . T. Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
2. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
3. Schrauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B12-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
4. Pedersen, C. S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J.Am.Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
5. Gokel, G. W. ve Korzeniowski, S. H., Macrocylic Polyether Sytheses, Springer, Berlin, 1982.
6. Cram, D. J., The Design of Molecular Hosts, Guests and Their Complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1009-1020.
7. Reinhoudt, D. N., Gray, R. T., Smith, C. J. ve Veenstra, M. I., Chemistry of Crown Ethers, Tetrahedron, 32 (1976) 254-257.
8. Blinn, E. ve Busch, D. H., Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of The Kinetic Coordination Template Effect, Inorg. Chem, 7 (1968) 820-824.
9. Braun, A. ve Tcherniac, J.,Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40 (1907) 2907-2914.
10. Linstead, R.P., A newtyp of synhetic colouring matter, J . Chem .Soc., (1934) 1016.
11. Robertson, J. M., An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. J. Chem. Soc., 615 (1935) 1195.
12. Mc Keown, N. B., Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function,Cambridge University Pres, Cambridge, 1998.
13. Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119-5122.
14. Melson, G.A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York, 7 (1979) 461-512.
15. Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertas, M. ve Bekaroglu, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivatives of A Novel Soluble

- Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans, (1998) 401-406.
16. Koçak, M., Double-Decker Lutetium (III) Diphthalocyanine with Eight Crown Ether Substituents, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4 (2000) 742-744.
 17. Leznoff, C.C ve Hall, T.W., The Synthesis of A Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on A Polymersupport, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3023-3026.
 18. Thompson, J.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hoffman, B.M. ve Ibers, J.A., Synthesis of high-purity phthalocyanines (Pc)-high intrinsic conductivities in the molecular conductor H₂(Pc) I and Ni(Pc) I *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 3546-3553.
 19. Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A., A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octa-substituted phthalocyanines, *Synthesis*, 2 (1993) 194-196.
 20. 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.
 21. Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D. ve Petit, A., Improvement in the synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation, *Tetrahedron*, 61 (2005) 179-188.
 22. Kantekin, H., Bıyıklıoğlu, Z. ve Çelenk, E., Synthesis and characterization of new metal-free and metallophthalocyanines peripherally fused to four 15-membered tetraoxamonoazamacrocycles by microwave irradiation, *Inorg. Chem. Commun.*, 11 (2008) 633-635.
 23. Çelenk, E. ve Kantekin, H., The microwave-assisted synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines peripherally fused to four 13-membered diazadithia macrocycles, *Dyes and Pigments*, 80 (2009) 93-97.
 24. Kantekin, H., Celenk, E. ve Karadeniz, H., Synthesis and characterization of new metal-free and metallophthalocyanines containing macrocyclic moieties, *Journal of Organometallic Chemistry*, 693 (2008) 1353-1358.
 25. Thomas, A.L., *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton: Florida, 1990.
 26. Bonnett R., "Chemical aspects of photodynamic therapy", 1st. Edition, Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
 27. Dougherty T. J., Gomer C. J., Henderson B. W., Jori G., Kessel D., Korbek M., Moan J., Peng Q. J., *Photodynamic Therapy*, National Cancer Institute, 90, 12 (1998) 889 - 905.

28. Levy J.G., Obochi M., New applications of photodynamic therapy, Introduction, Photochemistry and Photobiology, 64 (1996) 737–739.
29. Jeffes E. W., McCullough J. L., Weinstein G. D., Fergin P. E. ve Nelson J. S., Photodynamic therapy of actinic keratosis with topical 5-aminolevulinic acid, Arch Dermatol, 133 (1997) 727-732.
30. Gold M.H. ve Goldman M.P., 5-aminolevulinic acid photodynamic therapy: Where we have been and where we are going, Dermatologic surgery, 30 (2004) 1077- 1083.
31. Prasad, P. N., Introduction to Biophotonics, John, Wiley and Sons, Inc., NJ, Canada, 2003.
32. Brancalion, L. ve Moseley, H., Laser and non-laser light sources for photodynamic therapy, Lasers Med Sci, 17 (2002) 173-186.
33. Kessel D., Photodynamic therapy: from the beginning, Photodiagnosis and Photodynamic Therapy , 1 (2004) 3-7.
34. Bonnett, R., Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, Gordon and Breach Science Publishers, Singapore, 2000.
35. Crescenzi, E., Varriale, L., Iovino, M., Chiaviello, A., Veneziani, B.M. ve Palumbo, G., Photodynamic therapy with indocyanine green complements and enhances lowdose cisplatin cytotoxicity in MCF-7 breast cancer cells, Molecular Cancer Therapeutics, 3 (2004) 537-544.
36. Zheng H., A Review of Progress in Clinical Photodynamic Therapy, Cancer Research and Treatment, 4 (2005) 283-293.
37. Prasad P. N., Introduction to Biophotonics, 1st. Edition, John Wiley and Sons, Incorporation, 2003.
38. 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.
39. Wilson, B. C., Photodynamic Therapy for Cancer: Principles, Can. J. Gastroenterol., 16 (2002) 393–396.
40. Yanık, H., Yeni İndiyum Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2010.
41. Kaya, E. Ç., Yeni Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.

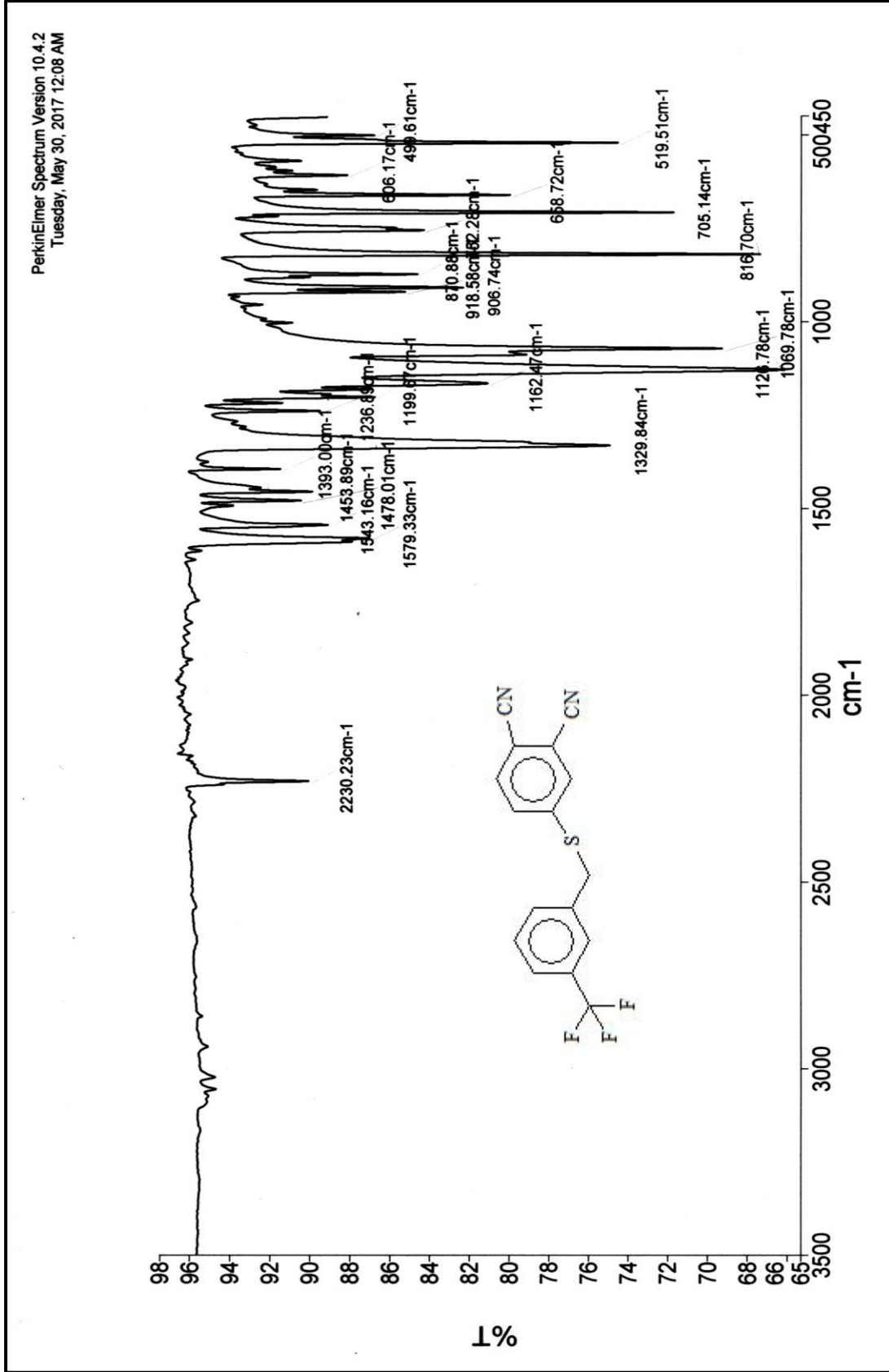
42. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P.,(Eds.): Phthalocyanines: Properties and Applications, 1, New York, USA, 1989.
43. Atilla, D., Saydan, N., Durmuş, M., Gürek, A. G., Khan, T., Rück, A., Walt, H., Nyokong, T. ve Ahsen, V., Synthesis and Photodynamic Potential of Tetra- and OctaTriethyleneoxysulfonyl Substituted Zinc Phthalocyanines, J. Photochem. Photobio. A: Chem., 186 (2007) 298–307.
44. MacDonald, I. J., Dougherty, T., Basic Principles of Photodynamic Therapy, J. Porphyr. Phthalocyan., 5 (2001) 105–129.
45. Bonnet, R. ve Martinez, G., Photobleaching of Sensitisers Used in Photodynamic Therapy, Tetrahedron, 9547.
46. Okura, I., Photosensitization of Porphyrins and Phthalocyanines, Gordon and Breach Science Publishers, Tokyo, 2000.
47. Sehlotho, N. ve Nyokong, T., Zinc Phthalocyanine Photocatalyzed Oxidation of Cyclohexzene, J. Mol. Catal. A: Chem., 219 (2004) 201–207.
48. Agboola, B., Ozoemena, K. I. ve Nyokong, T., Comparative Efficiency of Immobilized Non-Transition Metal Phthalocyanine Photosensitizers for the Visible Light Transformation of Chlorophenols, J. Mol. Catal. A: Chem., 248 (2006) 84–92.
49. Durmuş, M. ve Nyokong, T., Photophysical and Fluorescence Quenching Studies of Benzyloxyphenoxy-Substituted Zinc Phthalocyanines, Spectrochim. Acta A, 69 (2008) 1170–1177.
50. Esenpınar, A. A., Durmuş, M. ve Bulut, M., Tetra-3-[(2-diethylamino)ethyl]-7-oxo-4- methylcoumarin-Substituted Zinc Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Aggregation Effects on Photophysical/Photochemical Properties, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 213 (2010) 171–179.
51. Chidawanyika, W. J. U., Photophysical Studies of d10 Metallophthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2010.
52. Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollmann, H.W., Angew. Chem. Int. Ed., 28 (1989) 1445.
53. Zhou, Z., Jasse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. ve Bekaroğlu. Ö., Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, Appl. Organomet. Chem., 10 (1996) 557.
54. Selçukoğlu, M. ve Hamuryudan, E., Novel phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituted, Dyes and Pigment, (2006) 1-4.

55. R.H.Tredgold, M.C.J.Young, P.Hodge, ve A.Hoofar, *IEEE Proc.* 132 (1985) 151.
56. Ohta J., Jacquemin, L., Sirlin, C., Bosio, L., ve Simon, J., *New J. Chem.*, 12 (1988) 751.
57. Ukei, K., Lead phthalocyanine, *Acta Crystallographica Section B*, 29 (1973) 2290- 2292.
58. Iyechika, Y., Yahushi, K., Ikemoto, I. ve Kuroda, H., Structure of lead phthalocyanine(triclinic form), *Acta Crystallographica Section B*, 38 (1982) 766-770.
59. Lever, A.B.P., *Adv. Inorg. Radiochem*, (1965) 7-27.
60. Ceylan, T., *Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyeninlerin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1997.
61. Koray, A.G., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., Preparation of novel soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties, *J.Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 932-933.
62. Merey, Ş. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with for tridentate NNS substituents and four chloro groups, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 1-8.
63. 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. II*, 3 (1993) 481-488.
64. 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*, (2005) 1-10.
65. Dabak S., *YarıSimetrik Ftalosiyenin ve Komplekslerinin Sentezi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1996.
66. Şen, P., *Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
67. Kobayashi, N., Nakajima, S. ve Osa, T., Spectroscopic comparison of tetra-tertbutylated tetraazon porphyrin phthalocyanine, naphthalocyanine and anthrococyanine cobalt complexes, *Inorg. Chim. Acta.*, 210 (1993) 131.
68. Dodsworth, E.S., Lever, A.B.P., Seymour, P. ve Leznoff, C.C., Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 5698- 5707.

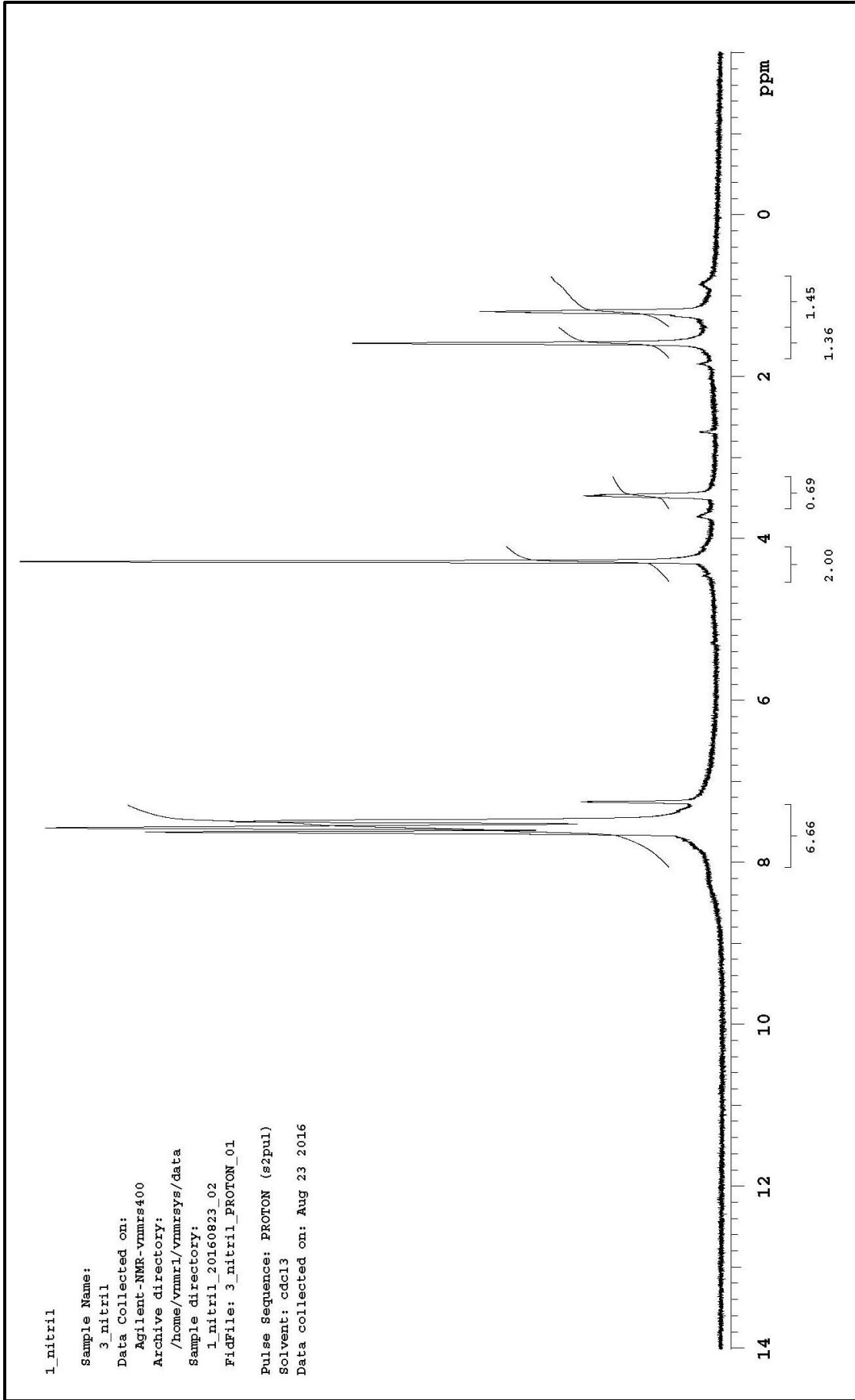
69. Sielken, O.E., Van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nolte, R.M.J., Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
70. Monohan, A.R., Brado, J.A. ve Deluca, A.F., The dimerization of a copper(II)-phthalocyanine dye in carbon tetrachloride and benzene, J. Phys. Chem., 76 (1972) 446-449.
71. Sielcken, O.E., Van de Kuil, L.A., Schoonman, J. ve Nolte, J.M., Phthalocyaninato polysiloxanes substituted with crown ether moieties, J. Am. Chem.Soc., 112 (1990) 3086-3093.
72. Schutte, W.J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyters, J.H., Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6069-6073.
73. Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.J. ve Nolte, R.J.M., Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether-substituted phthalocyanines: Toward molecular wires and molecular ion electronics, J.Am.Chem.Soc., 117 (1995) 9957-9965.
74. Young, G.J. ve Onyebugu, W., Synthesis and characterization of disubstituted phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
75. Fery-Forgues, S. ve Lavabre, D., Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationary products, J. Chem.Ed., 76 (1999) 1260–1264.
76. Ogunsipe, A. ve Nyokong, T., Photophysical and photochemical studies of sulphonated nontransition metal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., 173 (2005) 211-220.
77. Du, H., Fuh, R. A., Li J., Corkan, A. ve Lindsey, J.S., Photochem CAD: A computer- aided design and research tool in photochemistry, Photochem. Photobiol., 68 (1998) 141–142.
78. Seotsanyana-Mokhosi, I., Kuznetsova, N. ve Nyokong, T., Photochemical studies tetra-2,3-pyridin porphyrazines, J.Photochem.Photobiol.A: Chem., 140 (2001) 215–222.
79. Reisen, A., Zehnder, M. ve Kaden, T.A., Metal-complexes of macrocyclic 24 binuclear complexes, Helvetica Chimica Acta, 69 (1986) 2074-2080.
80. Durmuş, M. ve Nyokong, T., The synthesis, fluorescence behaviour and singlet oxygen studies of new water-soluble cationic gallium(III) phthalocyanines , Inorg. Chem. Commun., 10 (2007) 332-338.

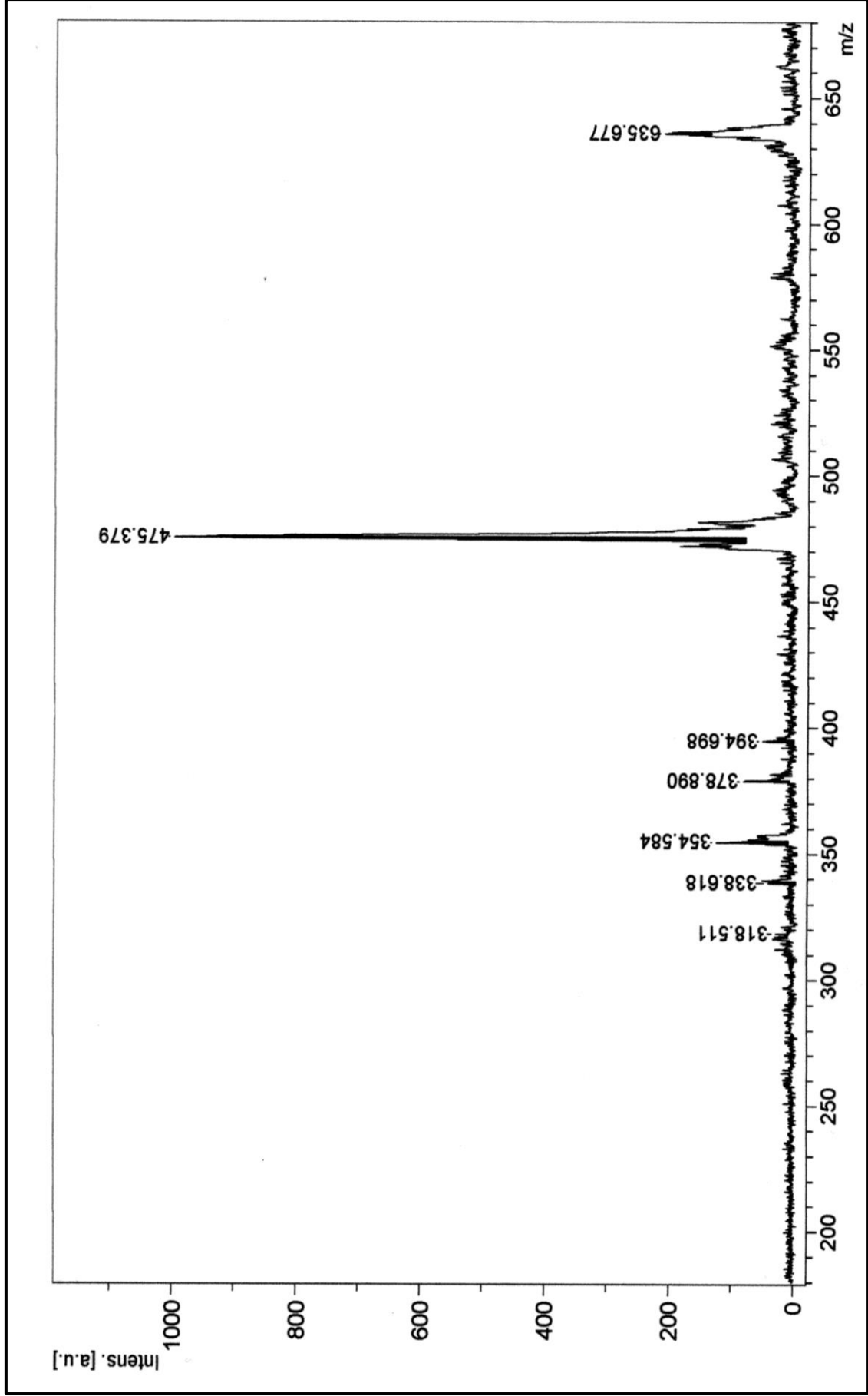
81. Durmus M. ve Nyokong, T., Synthesis, photophysical and photochemical properties of aryloxy tetra substituted gallium and indium phthalocyanine derivatives, *Tetrahedron*, 63 (2007) 1385–1394.
82. Maree, D., Nyokong, T., Suhling K. ve Phillips D., Effects of axial ligands on the photophysical properties of silicon octaphenoxy phthalocyanine, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 6 (2002) 373–376.
83. Yanık, H., Aydın, D., Durmuş M. ve Ahsen, V., Peripheral and non-peripheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 206 (2009) 18-26.
84. Ogunsipe, A., Durmus, M., Atilla, D., Gürek, A.G., Ahsen, V. ve Nyokong, T., Synthesis, photophysical and photochemical studies on long chain zinc phthalocyanine derivatives, *Synth. Met.*, 158 (2008) 839–847.
85. Zorlu Y., Dumoulin F., Durmus M., ve Ahsen V., Comparative studies of photophysical and photochemical properties of solketal substituted platplatinum(II) and zinc(II) phthalocyanine sets, *Tetrahedron* 66 (2010) 3248–3258.

7. EKLER

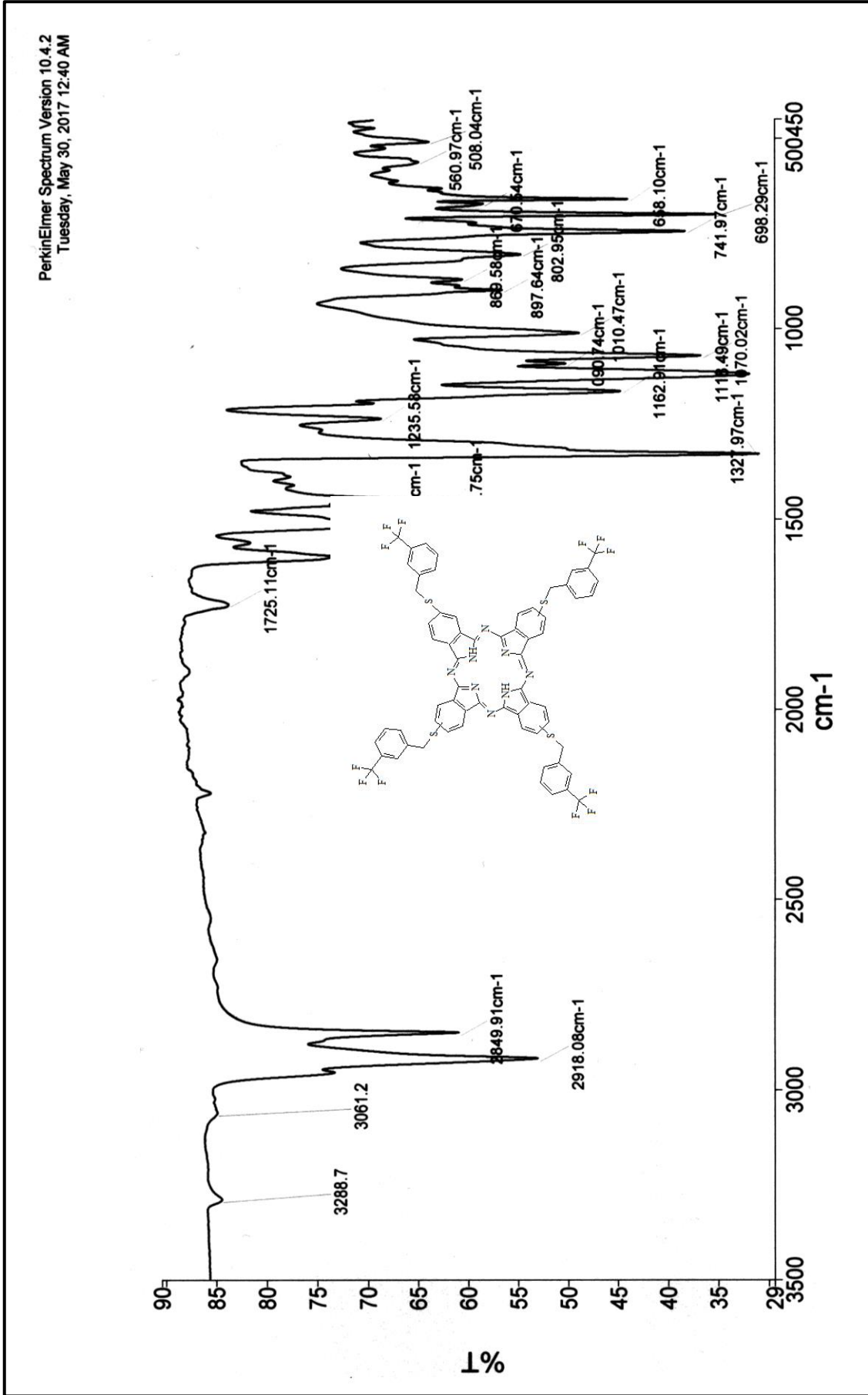


Ek Şekil 1. (1) Bileşiğinin IR Spektrumu

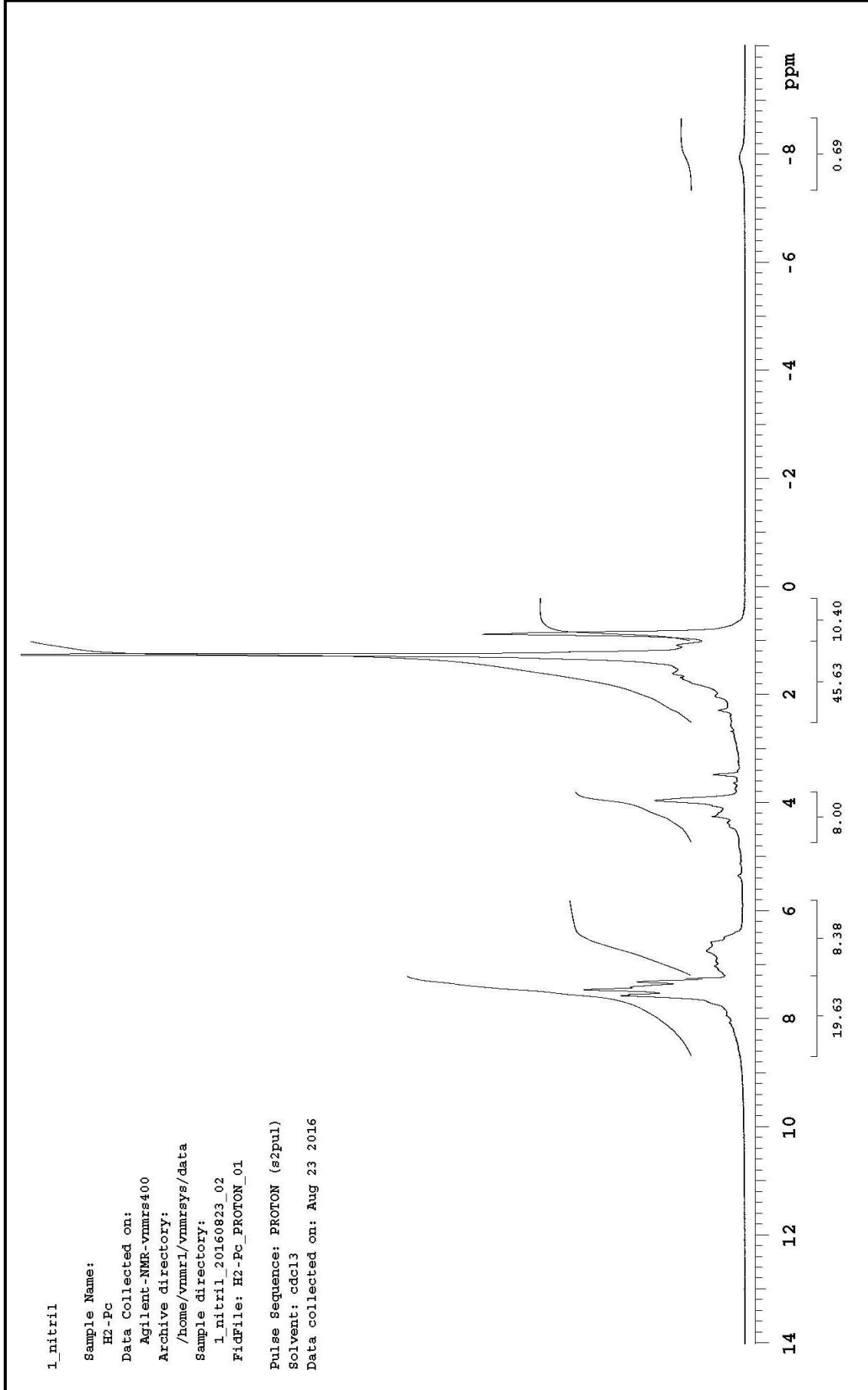
Ek Şekil 2. (1) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

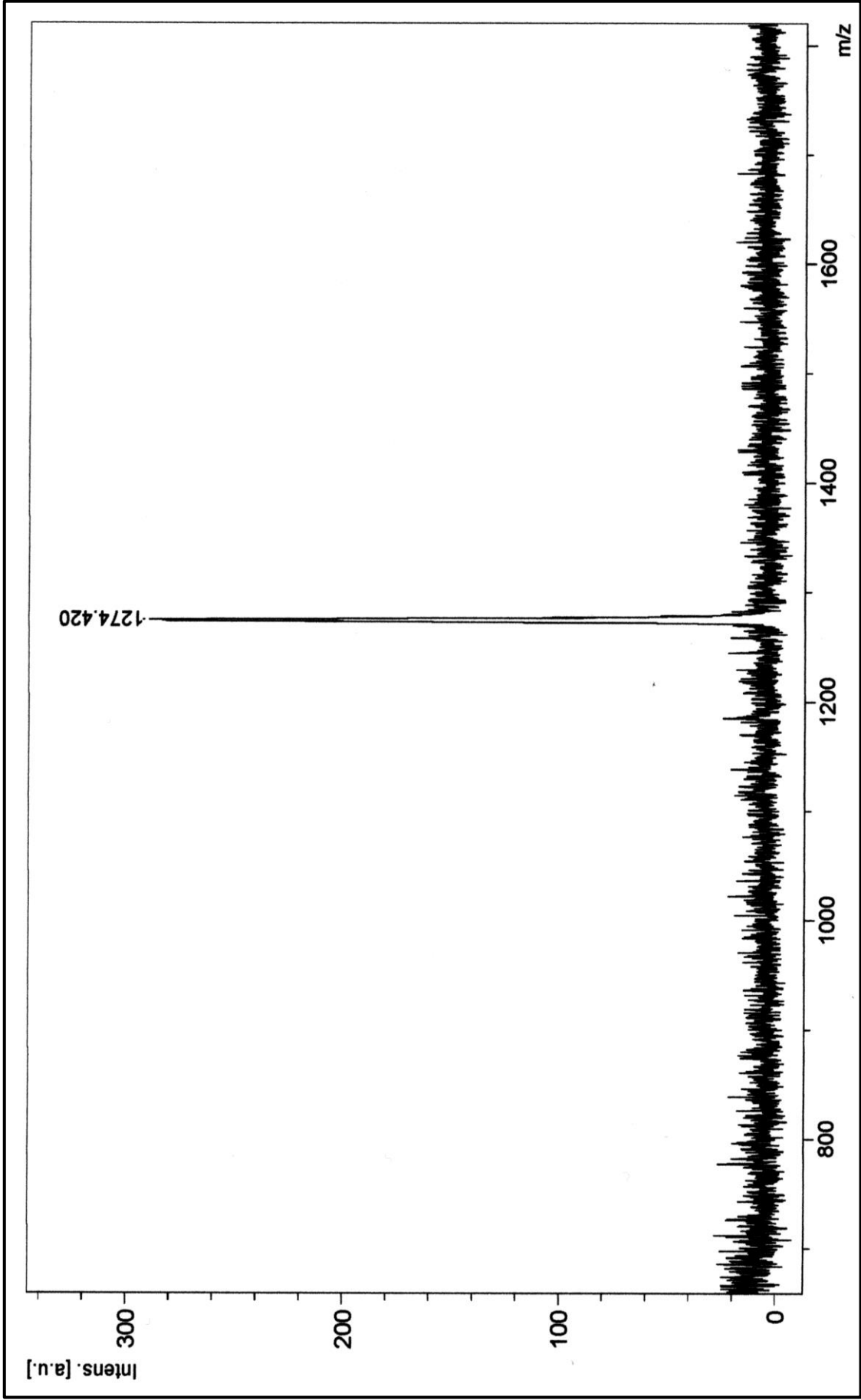


Ek Şekil 3. (1) Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu

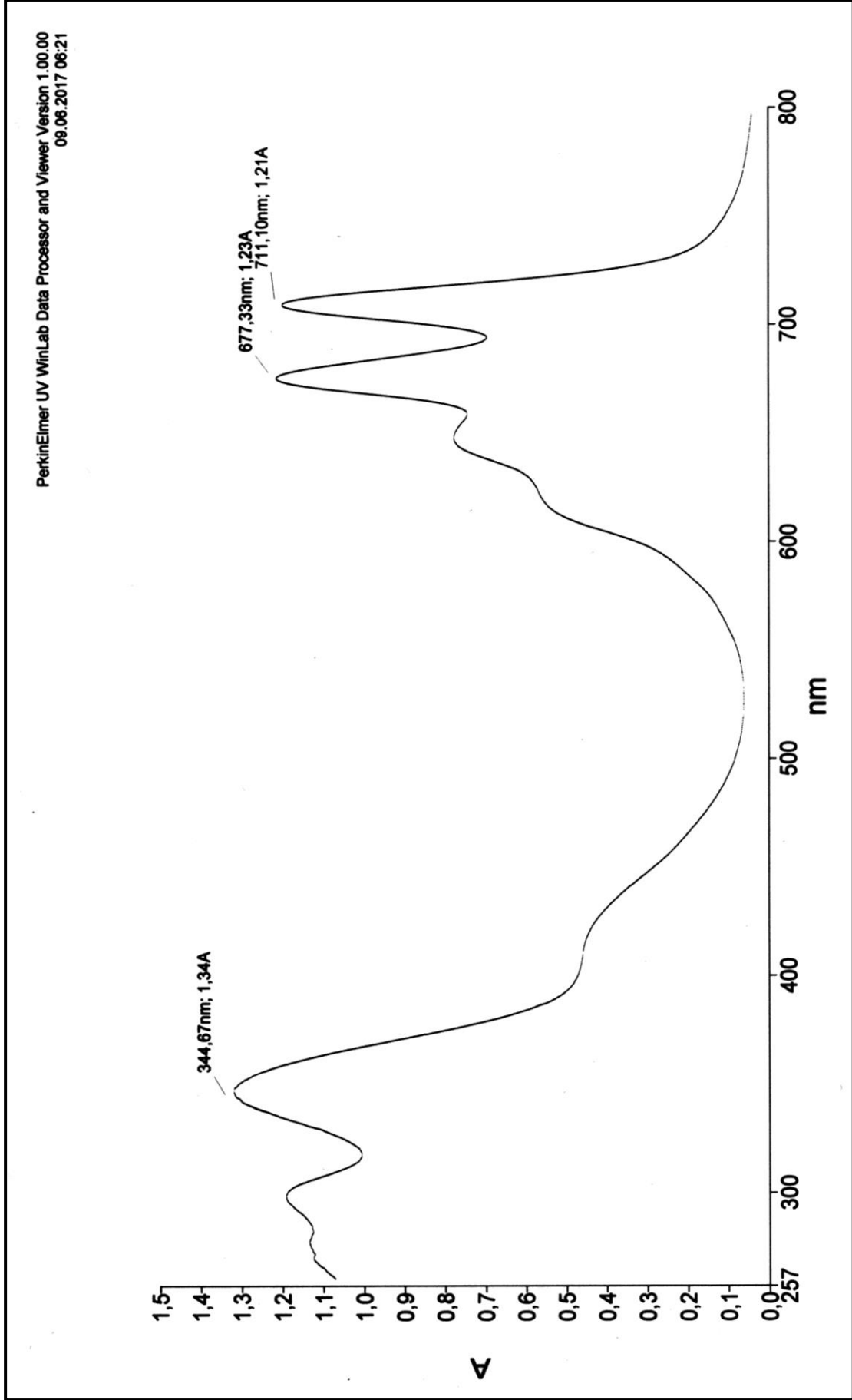


Ek Şekil 4. (2) Bileşiğinin IR spektrumu

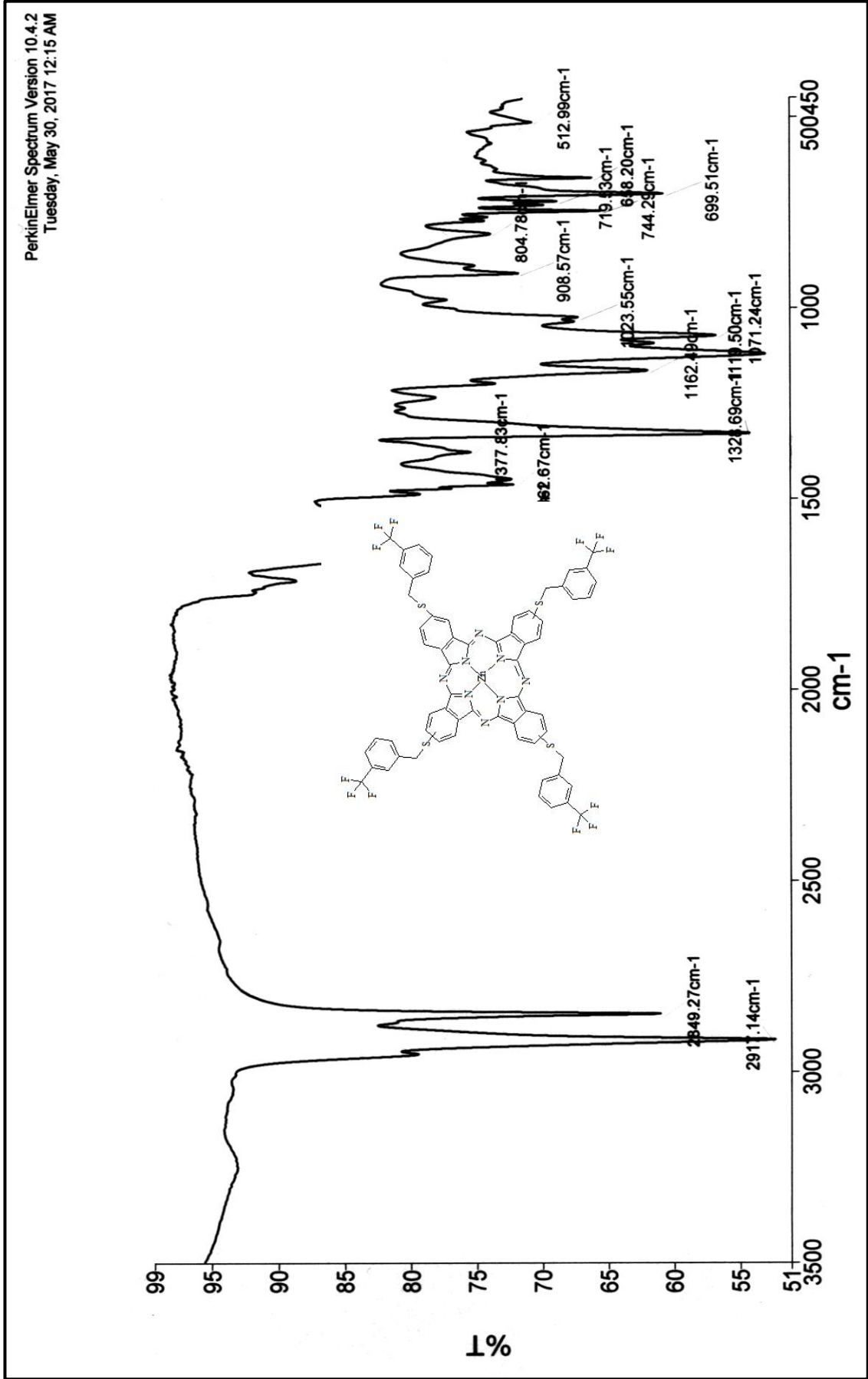
Ek Şekil 5. (2) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



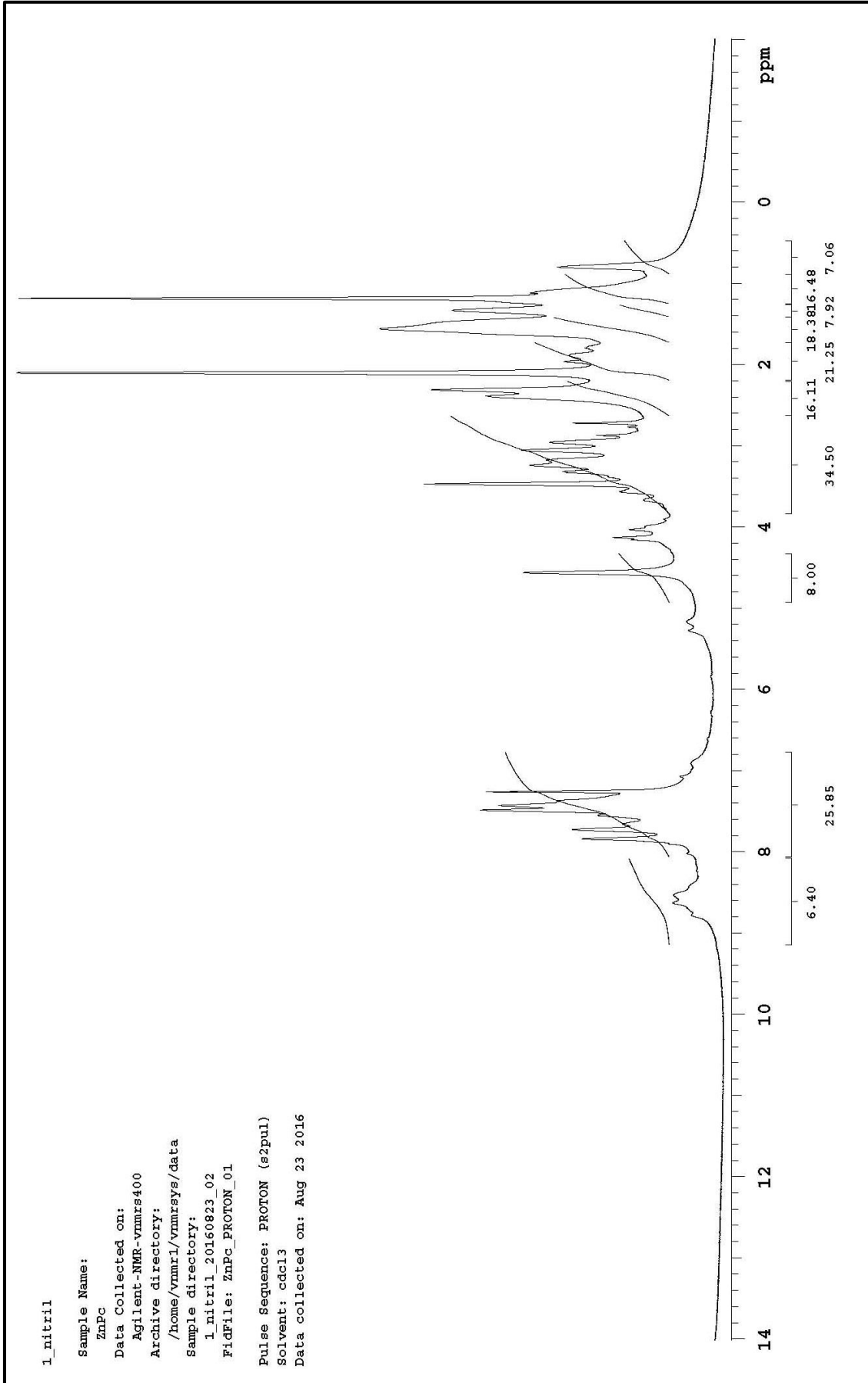
Ek Şekil 6. (2) Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu

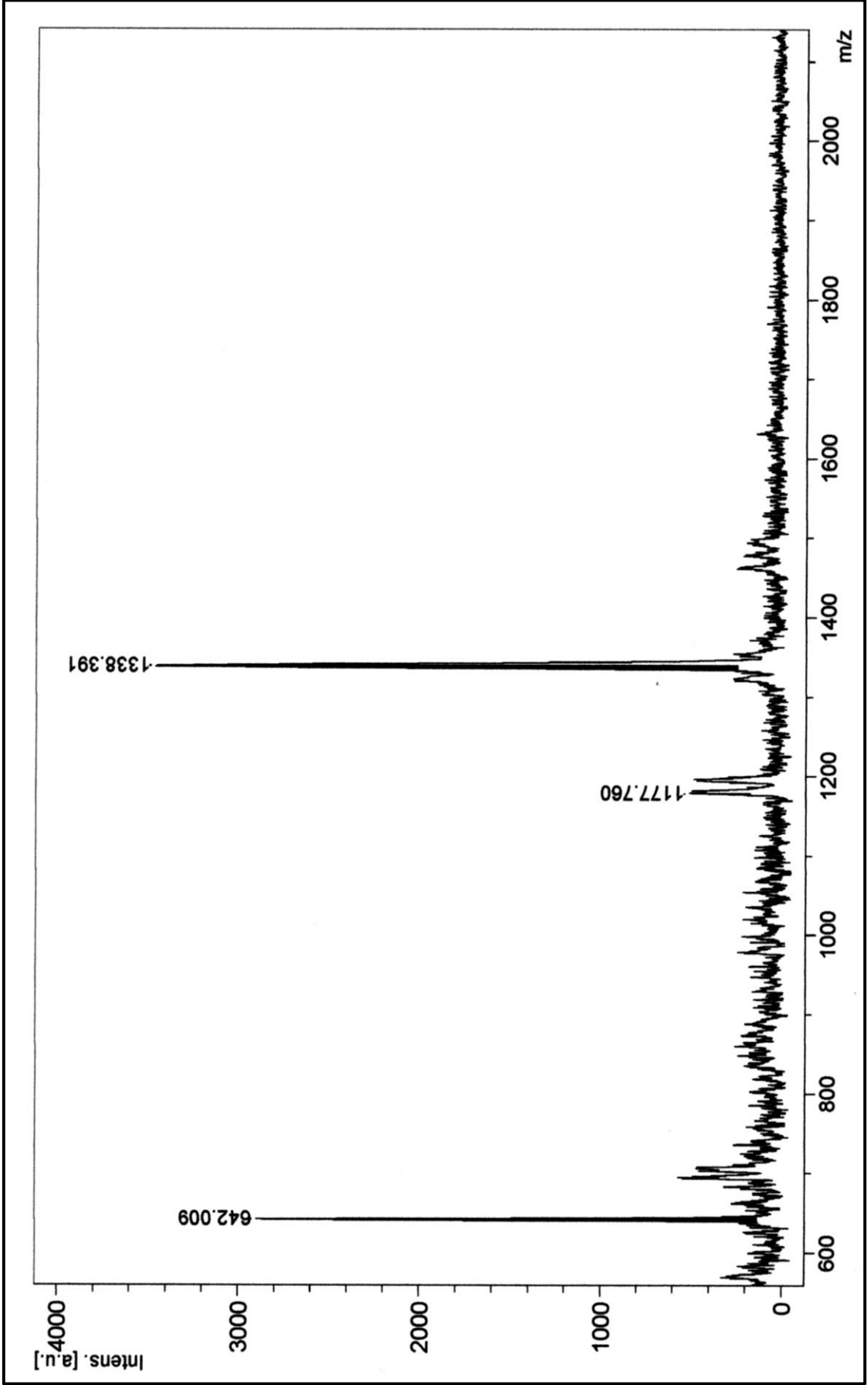


Ek Şekil 7. (2) Bileşiğinin UV-vis spektrumu

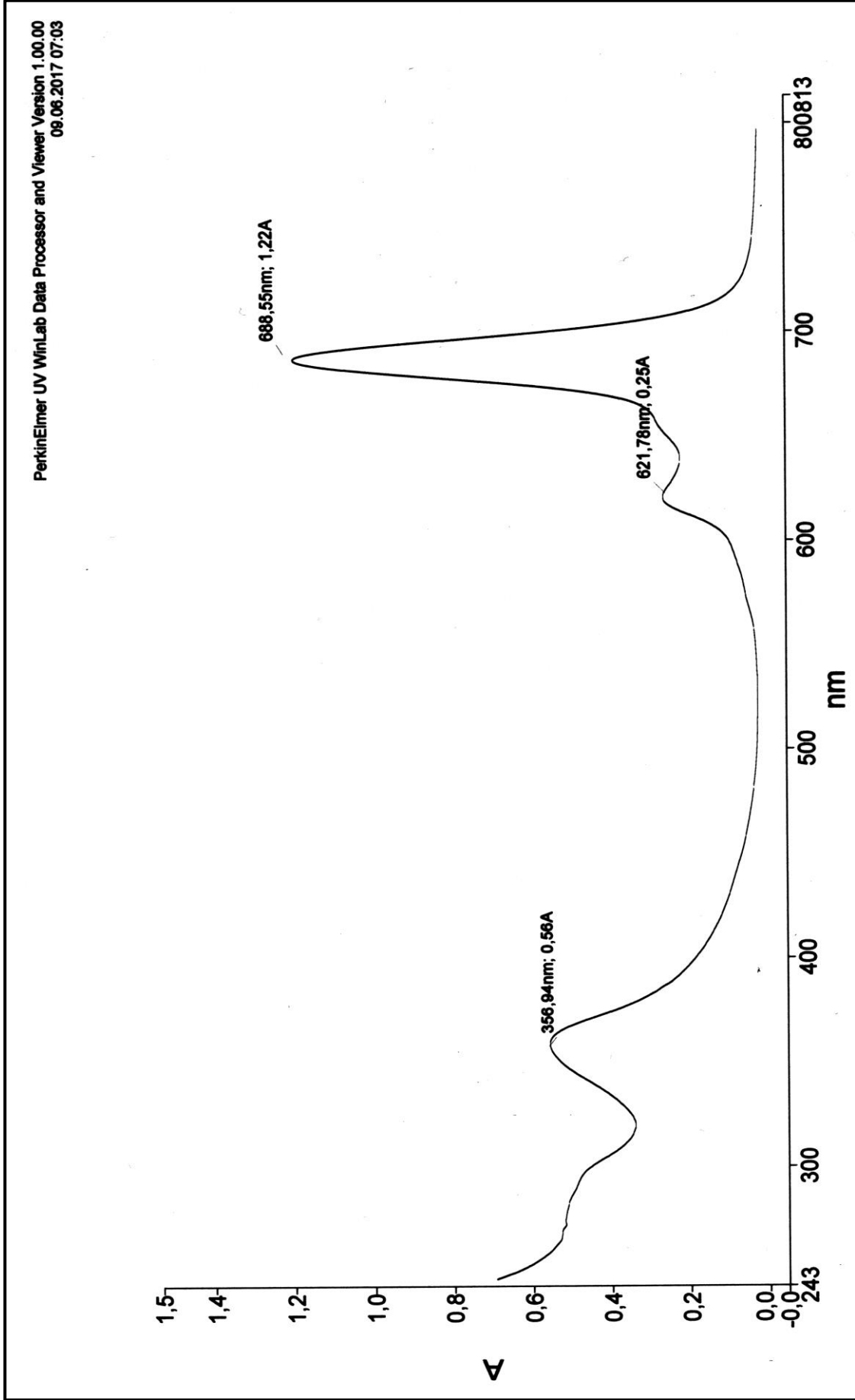


Ek Şekil 8. (3) Bileşğinin IR spektrumu

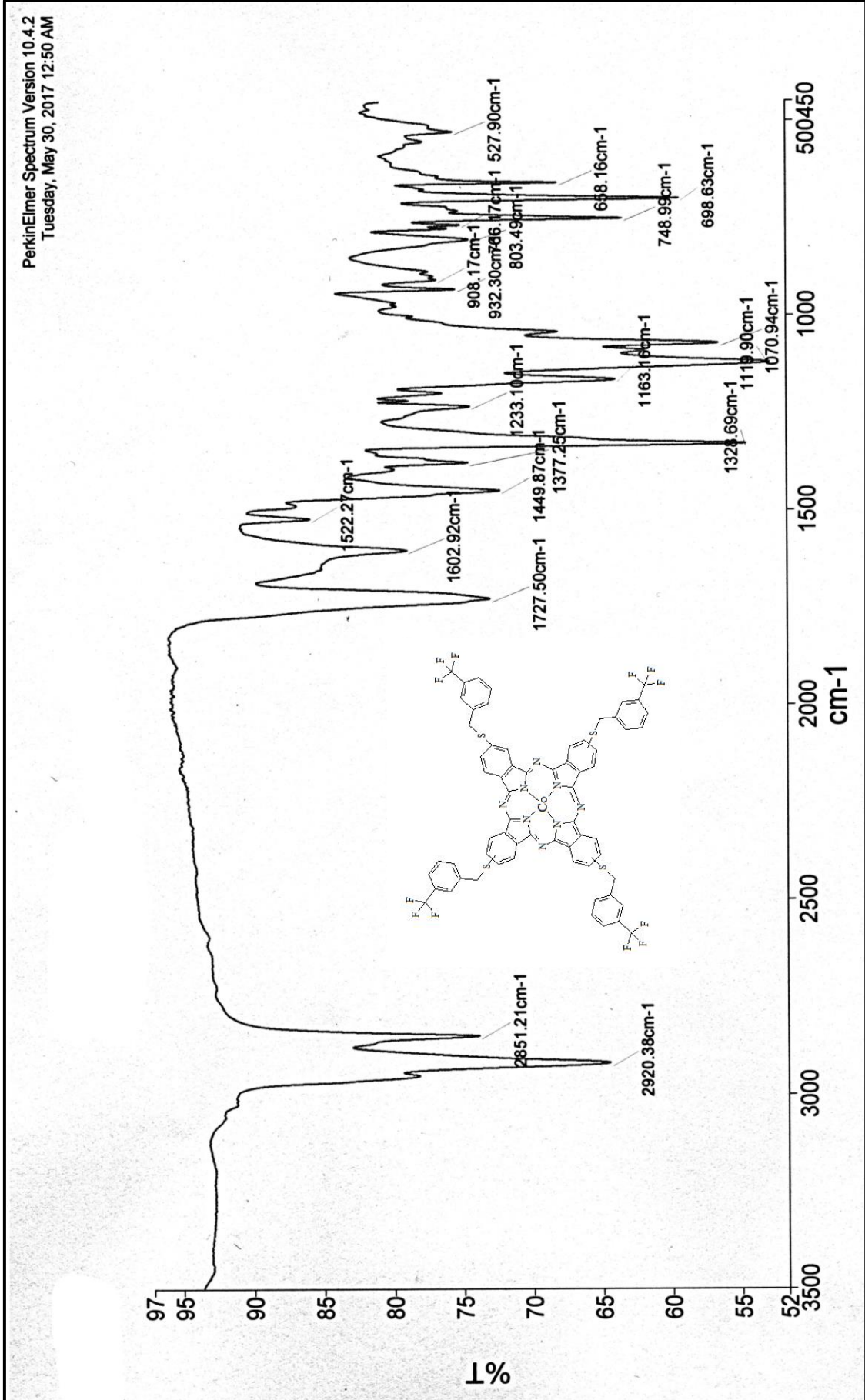
Ek Şekil 9. (3) Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu



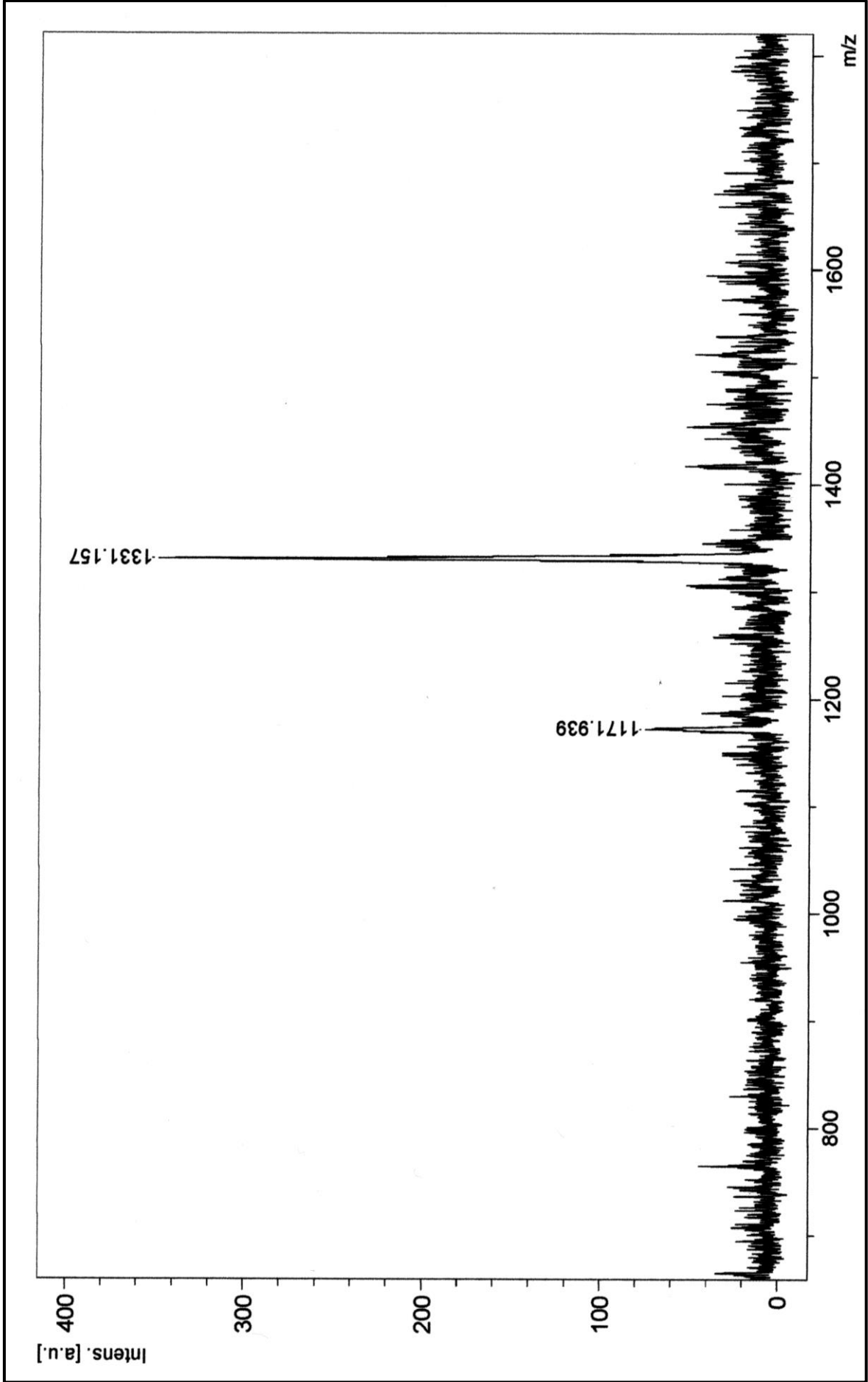
Ek Şekil 10. (3) Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu



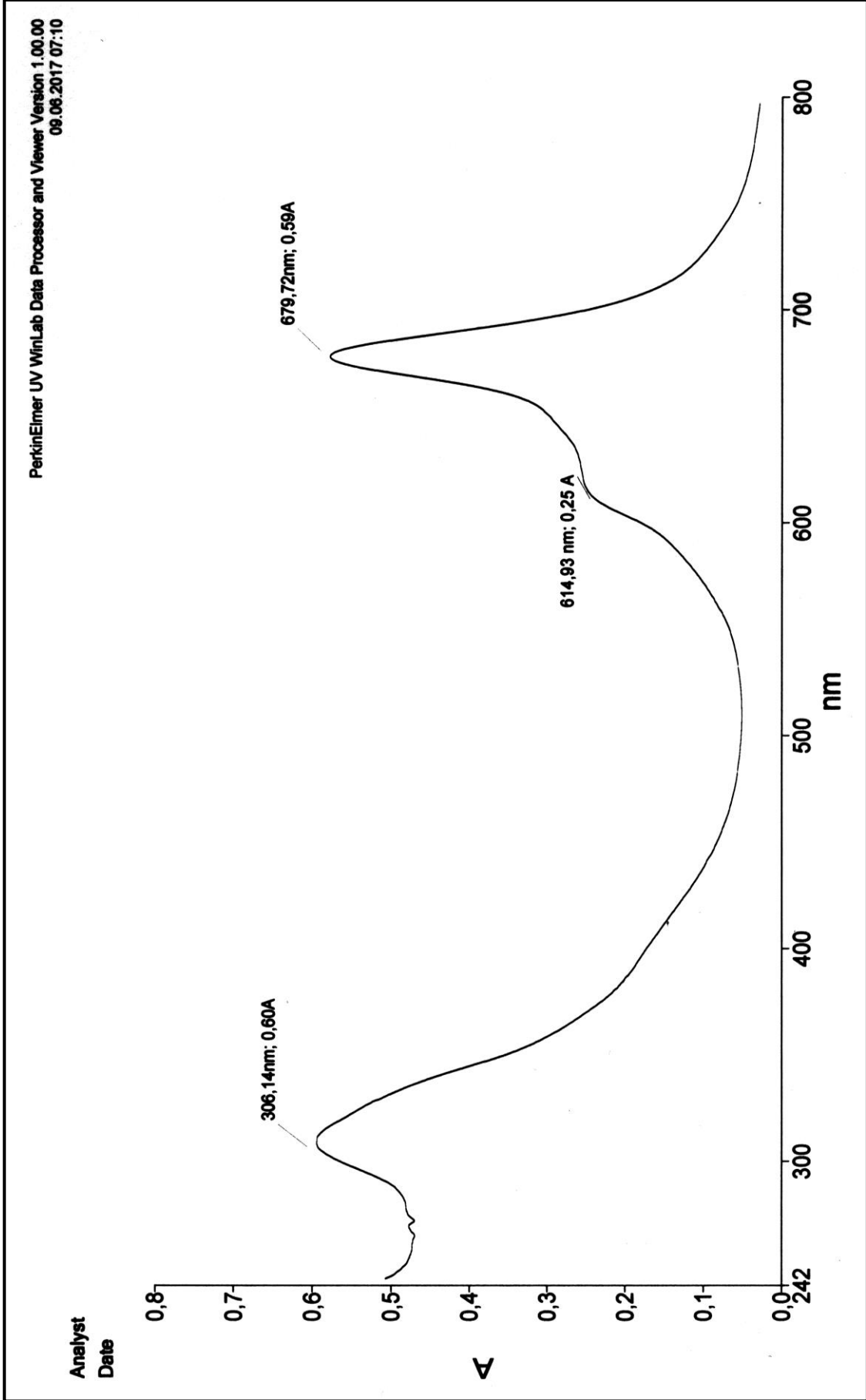
Ek Şekil 11. (3) Bileşiğinin UV-vis spektrumu



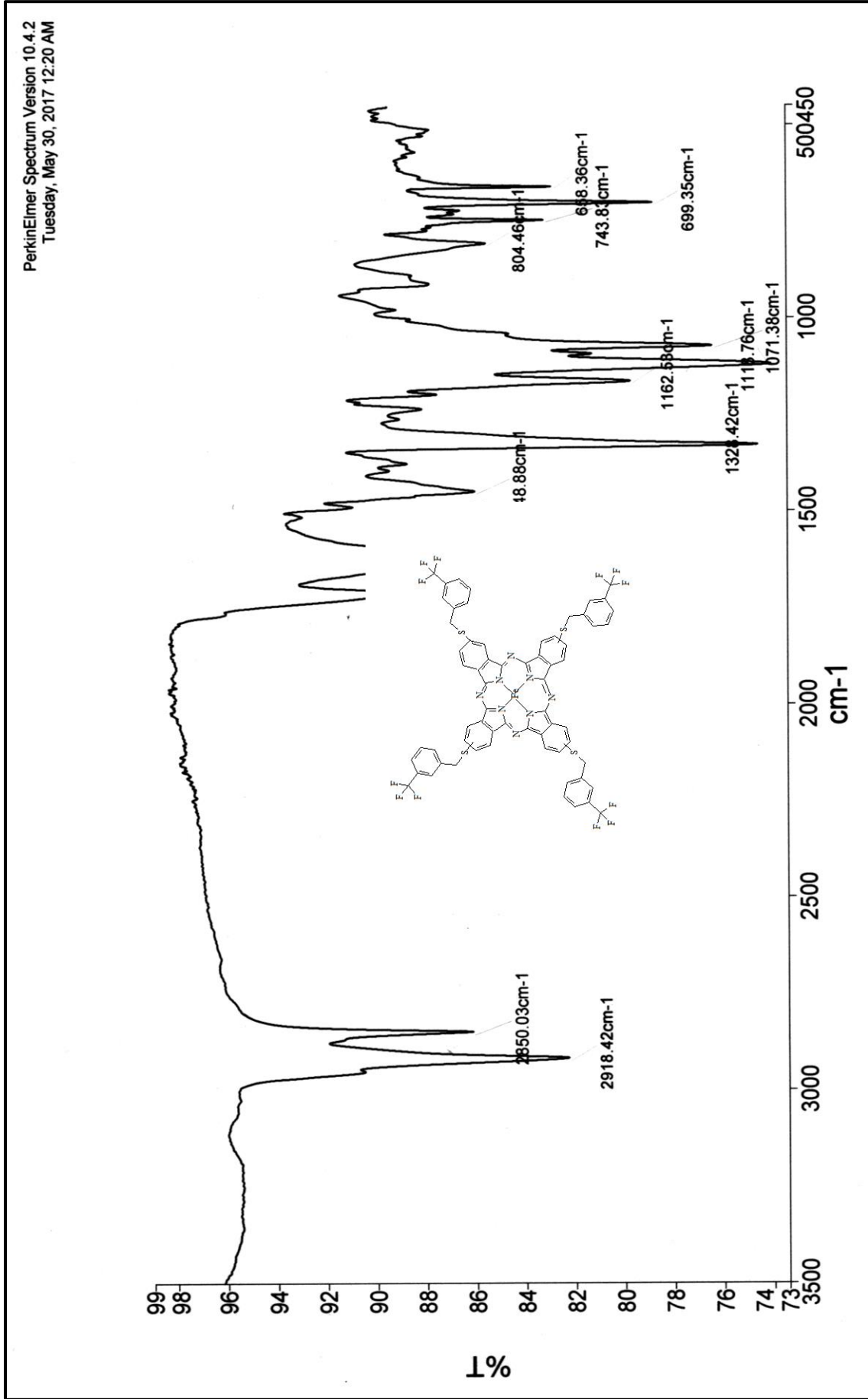
Ek Şekil 12. (4) Bileşiğinin IR spektrumu



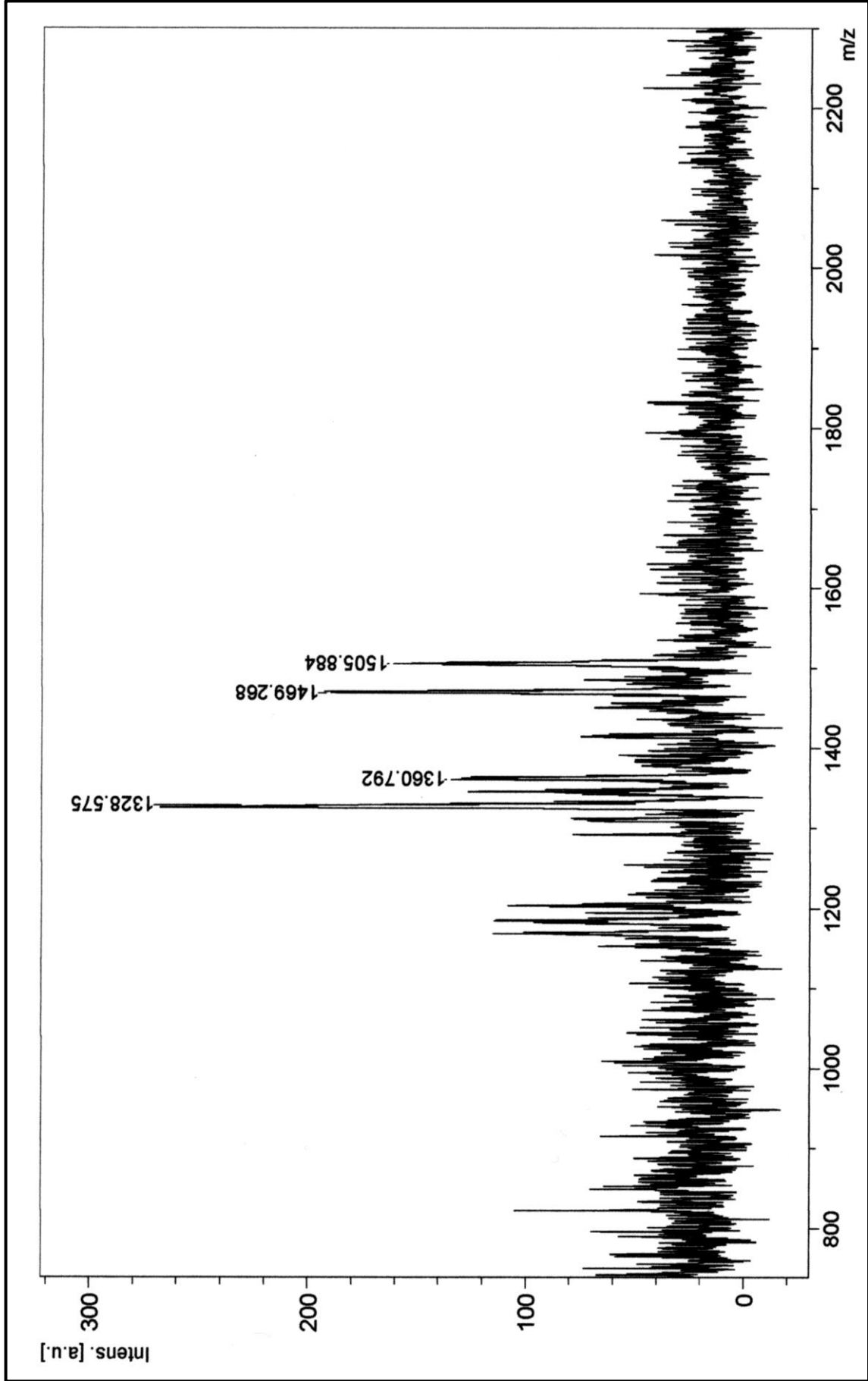
Ek Şekil 13. (4) Bileşiminin MALDI-TOF spektrumu



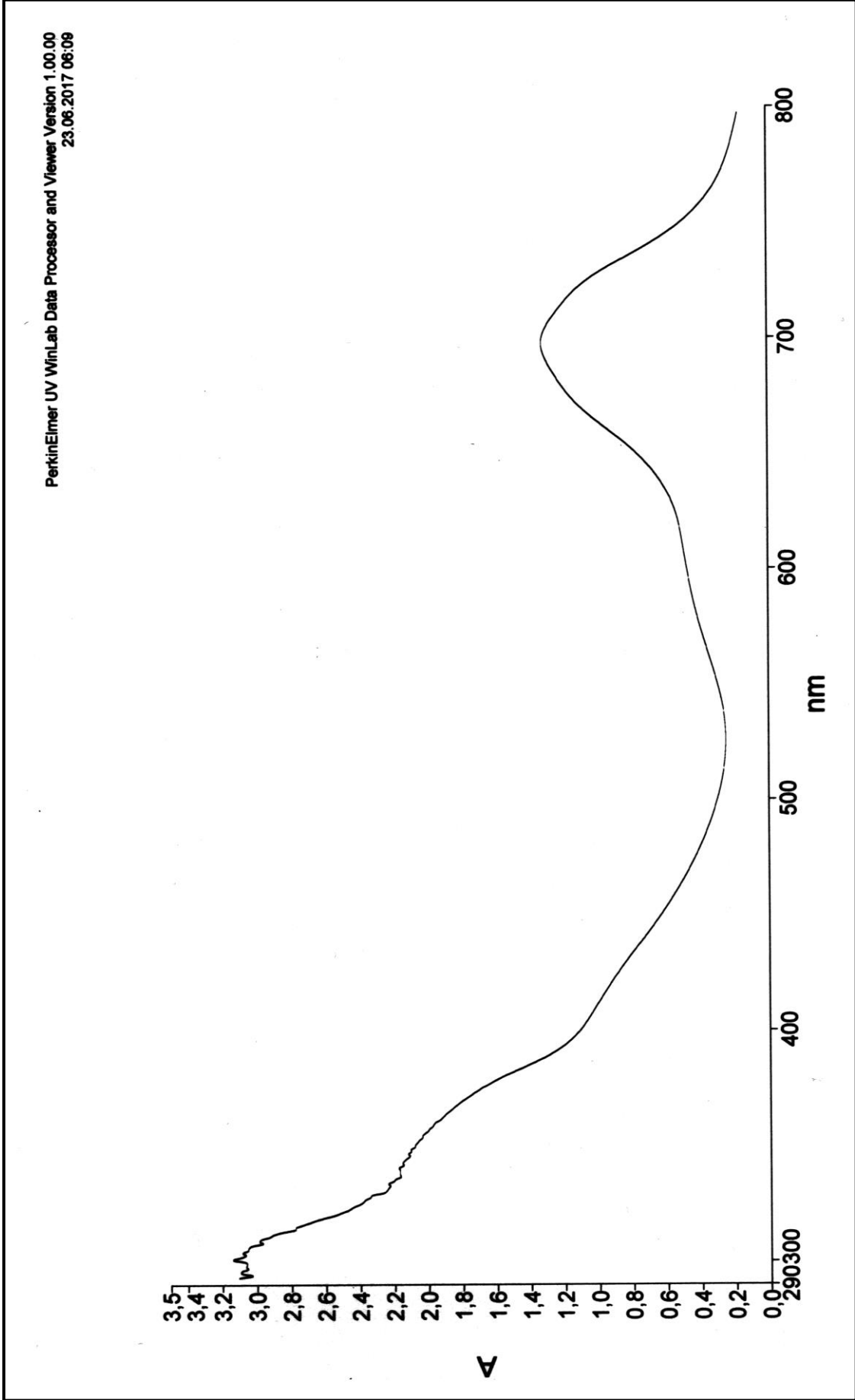
Ek Şekil 14. (4) Bileşiğinin UV-vis spektrumu



Ek Şekil 15. (5) Bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 16. (5) Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu



Ek Şekil 17. (5) Bileşiğinin UV-vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Rize’de doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Samsun’da tamamladı. 1997 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 4 yıllık eğitiminden sonra 2001 yılında mezun oldu. 2002-2004 yılları arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi alanında tezsiz yüksek lisansını tamamladı. 2004 - 2006 yılları arasında Samsun Ezgililer Eğitim Kurumlarında, 2006-2010 yılları arasında Giresun Final Dergisi Dershanesinde kimya öğretmeni olarak görev aldı. 2010 yılında Gümüşhane Üniversitesi GMYO’nda öğretim görevlisi olarak başladığı görevine halen devam etmektedir. Evli ve iki çocuk annesidir.