

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**SUBSTİTÜE BENZOTİYAZOL GRUBU İÇEREN YENİ
FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Kimyager Ümit DEMİRBAŞ

**TEMMUZ 2017
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Kimya Anabilim Dalında
Ümit DEMİRBAŞ Tarafından Hazırlanan**

**SUBSTİTÜE BENZOTİYAZOL GRUBU İÇEREN YENİ FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 20 /06/2017 gün ve 1707 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

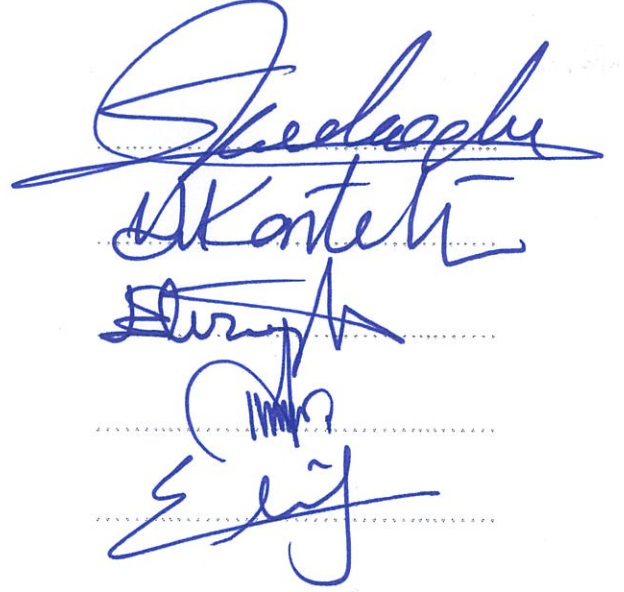
Başkan : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU

Üye : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU

Üye : Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ

Üye : Doç. Dr. Elif ÇELENK KAYA



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

SUBSTİTÜE BENZOTİYAZOL GRUBU İÇEREN YENİ FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Ümit DEMİRBAŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"DOKTOR (KİMYA)"

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 / 05 / 2017

Tezin Savunma Tarihi : 14 / 07 / 2017

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Trabzon 2017

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, literatürde kayıtlı olmayan iki ftalonitril türevi ve bu iki ftalonitril türevi üzerinden altı adet ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları çeşitli enstrümental analiz yöntemlerinin kombinasyonu ile aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen yeni ftalosiyanın türevlerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Doktora çalışmam süresince bilgi ve imkânlarını benden esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında kıymetli bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen tez izleme jürisi üyeleri Sayın Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU ve Sayın Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümlerin gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Akademik çalışmalarım boyunca bilgi ve desteklerini benden esirgemeyen, her an yanımda olup bana yol gösteren kıymetli hocalarım Doç. Dr. Hakkı Türker AKÇAY ve Yrd. Doç. Dr. Rıza BAYRAK'a en derin teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmaların yürütülmesinde, bilgi ve destekleriyle yanımda olan Arş. Gör. Burak BARUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü çalışmalarım boyunca kıymetli bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU'na teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Öğrenim hayatım boyunca yanımda olan, benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan aileme minnet ve şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması "113Z896" kodlu 1002-Hızlı Destek Projesiyle finansal olarak Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir. (TÜBİTAK)'a teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Ümit DEMİRBAŞ
Trabzon 2017

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Substitüe Benzotiyazol Grubu İçeren Yeni Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Halit KANTEKİN’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 14/07/2017

Ümit DEMİRBAŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	I V
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Amaç	1
1.2. Ftalosiyeninler.....	1
1.2.1. Ftalosiyeninlerin Keşfi.....	1
1.2.2. Ftalosiyeninlerin Yapısı	2
1.2.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması.....	3
1.2.4. Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri.....	4
1.2.5. Ftalosiyenin Türleri.....	10
1.2.5.1. Benzoannule Ftalosiyeninlerin.....	10
1.2.5.2. Subftalosiyeninlerin	11
1.2.5.3. Süperftalosiyeninlerin	11
1.2.5.4. Asimetrik Ftalosiyeninlerin.....	12
1.2.5.5. Polimerik Ftalosiyeninlerin	13
1.2.6. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri	13
1.2.7. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları.....	14
1.2.8. Ftalosiyeninlerin Özellikleri	16
1.2.8.1. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri	16
1.2.8.2. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri.....	16
1.2.8.3. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri	17
1.2.8.3.1. Ftalosiyeninlerin IR Spektral Özellikleri	17

1.2.8.3.2. Ftalosiyeninlerin 1H-NMR Spektral Özellikleri.....	17
1.2.8.3.3. Ftalosiyeninlerin Optik Özellikleri	17
1.2.8.3.4. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri	20
1.2.8.4. Ftalosiyeninlerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri.....	21
1.3. Fotodinamik Terapi (PDT) ve Temel Prensipleri	22
1.4. Tiyazol ve Benzotiyazoller	24
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	25
2.1. Kullanılan Cihazlar	25
2.2. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler	25
2.3. Orjinal Maddelerinin Sentezi	26
2.3.1. 4-(2-Metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril (3a) Bileşiğinin Sentezi	26
2.3.2. 3-(2-Metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril (3b) Bileşiğinin Sentezi.....	27
2.3.3. Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiğinin (4a) Sentezi	28
2.3.4. Çinko (II) Ftalosiyenin Bileşiğinin (5a) Sentezi.....	29
2.3.5. Kurşun (II) Ftalosiyenin Bileşiğinin (6a) Sentezi.....	30
2.3.6. Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiğinin (4b) Sentezi	32
2.3.7. Çinko (II) Ftalosiyenin Bileşiğinin (5b) Sentezi.....	33
2.3.8. Kurşun (II) Ftalosiyenin Bileşiğinin (6b) Sentezi.....	34
2.4. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçümler	36
2.4.1. Fotofiziksel Parametreler	36
2.4.1.1. Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü (Φ_F , τ_F)	36
2.4.2. Fotokimyasal Parametreler	37
2.4.2.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi.....	37
2.4.2.2. Fotobozunma Kuantum Verimi (Φ_d).....	38
2.4.2.3. 1,4-Benzokinon (BQ) ile Floresans Sönümlenme Çalışmaları.....	38
3. BULGULAR.....	40
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	44
5. ÖNERİLER.....	73
6. KAYNAKLAR	74
7. EKLER.....	77
ÖZGEÇMİŞ	

Doktora Tezi

ÖZET

SUBSTİTÜE BENZOTİYAZOL GRUBU İÇEREN YENİ FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ümit DEMİRBAŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2017, 76 Sayfa, 38 Sayfa Ek

(3a) Nolu benzotiyazol süstitüe ftalonitril bileşiği, 2-Metil-5-benzotiyazolol ile 4-nitroftalonitril'in kuru DMF içinde susuz potasyum karbonat varlığındaki reaksiyonundan sentezlendi. (3b) Nolu benzotiyazol süstitüe ftalonitril bileşiği, 2-Metil-5-benzotiyazolol ile 3-nitroftalonitril'in kuru DMF içinde susuz potasyum karbonat varlığındaki reaksiyonundan sentezlendi. Bu ftalonitriller (3a ve 3b) üzerinden (4a) ve (4b) nolu metalsiz ftalosiyanimler n-pentanol içerisinde 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) varlığında 160 °C'de azot atmosferinde sentezlenmiştir. (3a) Nolu ftalonitril bileşiği üzerinden (5a-6a) nolu metalloftalosiyanimlerin sentezi n-pentanol içerisinde ilgili metal tuzu ve 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) varlığında 160 °C'de azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. (3b) Nolu ftalonitril bileşiği üzerinden (5b-6b) nolu metalloftalosiyanimlerin sentezi n-pentanol içerisinde ilgili metal tuzu ve 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) varlığında 160 °C'de azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yeni metalsiz, çinko(II) ve kurşun (II) ftalosiyanimlerin agregasyon özellikleri, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenerek fotodinamik terapi için uygun fotoduyarlatıcılar olup olmadıkları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Benzotiyazol, Ftalosiyanim, Agregasyon, Fotokimya, Fotofizik

PhD. Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL
PROPERTIES OF NOVEL PHTHALOCYANINE COMPOUNDS THAT HAVE
SUBSTITUTED BENZOTHAIAZOLE GROUPS

Ümit DEMİRBAŞ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Halit KANTEKİN
2017, 76 Pages, 38 Appendix

Benzothiazole substituted phthalonitrile compound (*3a*) was synthesized by the reaction of 2-methyl-5-benzothiazolol and 4-nitrophthalonitrile in dry DMF in the presence of potassium carbonate as a base. Benzothiazole substituted phthalonitrile compound (*3b*) was synthesized by the reaction of 2-methyl-5-benzothiazolol and 3-nitrophthalonitrile in dry DMF in the presence of potassium carbonate as a base. The metal-free phthalocyanines (*4a and 5a*) were synthesized in n-pentanol in the presence of 1.8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) at 160 °C under inert N₂ atmosphere from the initial phthalonitrile compounds (*3a and 3b*). The metallophthalocyanines (*5a and 6a*) were synthesized in n-pentanol at 160 °C in the presence of related metal salt and 1.8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) under N₂ atmosphere from the initial phthalonitrile compound (*3a*). The metallophthalocyanines (*5b and 6b*) were synthesized in n-pentanol at 160 °C in the presence of related metal salt and 1.8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) under N₂ atmosphere from the initial phthalonitrile compound (*3b*). The aggregation, photophysical and photochemical properties of synthesized novel metal-free, zinc(II) and lead(II) phthalocyanines were also investigated. The photosensitizer properties of them were determined for using in the photodynamic therapy applications.

Key Words: Benzothiazole, Phthalocyanine, Aggregation, Photochemistry, Photophysic

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Porfirin ve ftalosiyanın molekülleri arasındaki yapısal benzerlik	2
Şekil 2. Metalli ftalosiyanın 18- π elektron sistemi.....	3
Şekil 3. Ftalosiyanın kısaltılmış IUPAC adlandırılması	4
Şekil 4. Ftalosiyana ait bazı sentez yöntemleri	6
Şekil 5. Ftalosiyanın oluşumu için önerilen mekanizma	7
Şekil 6. Tetrasübstitüe ftalosiyanın izomerleri.....	8
Şekil 7. Tetrasübstitüe ftalosiyana ait sentez şeması.....	9
Şekil 8. Bazı benzoannule ftalosiyanınlar	10
Şekil 9. Subftalosiyanın ve subnaftalosiyanın molekülleri.....	11
Şekil 10. Uranil merkez katyonlu bir süperftalosiyanın molekülü	12
Şekil 11. Periferik çevresinde farklı sübstitüe gruplara sahip bir asimmetrik ftalosiyanın molekülü.....	12
Şekil 12. Bir polimerik ftalosiyanın molekülü örneği	13
Şekil 13. Ftalosiyanın genel kullanım alanları	16
Şekil 14. Bir metalli ftalosiyanın molekülüne ait tipik absorpsiyon spektrumu.....	18
Şekil 15. Metalli (a) ve metallsiz (b) ftalosiyanın moleküllerine ait elektron geçişleri.....	19
Şekil 16. H ve J tipi agregasyon modelleri	20
Şekil 17. Jablonski diyagramı.....	21
Şekil 18. Tip I ve tip II fotooksidasyon mekanizmalarının şematik gösterimi.....	22
Şekil 19. Tip I ve tip II fotooksidasyon mekanizmaları	23
Şekil 20. Tiyazol ve izotiyazol moleküllerinin yapı formülleri.....	24
Şekil 21. (3a) Nolu 4-(2-metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril bileşiğinin sentez reaksiyonu	26
Şekil 22. (3b) Nolu 3-(2-metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	27
Şekil 23. (4a) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin sentez reaksiyonu	29
Şekil 24. (5a) Nolu çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin sentez reaksiyonu	30
Şekil 25. (6a) Nolu kurşun(II) ftalosiyanın bileşiğinin sentez reaksiyonu	31
Şekil 26. (4b) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	33

Şekil 27. (5b) Nolu çinko(II) ftalosiyenin bileşiğinin sentez reaksiyonu	34
Şekil 28. (6b) Nolu kurşun(II) ftalosiyenin bileşiğinin sentez reaksiyonu	35
Şekil 29. Fotokimyasal ölçüm düzeneği	37
Şekil 30. (4a) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumu	47
Şekil 31. (5a) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumu	48
Şekil 32. (6a) Nolu kurşun ftalosiyenin bileşiğinin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumu	48
Şekil 33. (4b) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumu	49
Şekil 34. (5b) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumu	50
Şekil 35. (6b) Nolu kurşun ftalosiyenin bileşiğinin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumu	50
Şekil 36. (4a) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumu.....	51
Şekil 37. (5a) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumu.....	52
Şekil 38. (6a) Nolu kurşun ftalosiyenin bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumu.....	52
Şekil 39. (4b) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumu.....	53
Şekil 40. (5b) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumu.....	54
Şekil 41. (6b) Nolu kurşun ftalosiyenin bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumu.....	54
Şekil 42. (4a) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin absorbands, emisyon ve eksitasyon spektrumları	55
Şekil 43. (5a) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin absorbands, emisyon ve eksitasyon spektrumları	56
Şekil 44. (4b) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin absorbands, emisyon ve eksitasyon spektrumları	56
Şekil 45. (5b) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin absorbands, emisyon ve eksitasyon spektrumları	57
Şekil 46. (4a) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi	59
Şekil 47. (5a) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi	59

Şekil 48. (6a) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi	60
Şekil 49. (4b) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi	60
Şekil 50. (5b) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi	61
Şekil 51. (6b) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi	62
Şekil 52. (4a) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi.....	63
Şekil 53. (5a) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi.....	64
Şekil 54. (6a) Nolu kurşun ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi.....	65
Şekil 55. (4b) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi.....	66
Şekil 56. (5b) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi.....	67
Şekil 57. (6b) Nolu kurşun ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi.....	68
Şekil 58. (4a) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M'lık çözeltilisine farklı konsantrasyonlarda BQ ilavesiyle floresans emisyon spektrumundaki değişimi.....	69
Şekil 59. (5a) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M'lık çözeltilisine farklı konsantrasyonlarda BQ ilavesiyle floresans emisyon spektrumundaki değişimi	70
Şekil 60. (4b) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M'lık çözeltilisine farklı konsantrasyonlarda BQ ilavesiyle floresans emisyon spektrumundaki değişimi	71
Şekil 61. (5b) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M'lık çözeltilisine farklı konsantrasyonlarda BQ ilavesiyle floresans emisyon spektrumundaki değişimi	72

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri	40
Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektral değerleri.....	40
Tablo 3. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri	41
Tablo 4. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri	41
Tablo 5. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin kütle spektral verileri ve reaksiyon verimleri	42
Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyanın komplekslerinin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri	42
Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin DMF içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri.	42
Tablo 8. Sentezlenen ftalosiyanın komplekslerinin DMF içerisindeki floresans söndürme Değerleri	43

KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
BQ	: 1,4-benzokinon
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMSO-d ₆	: Dötero dimetilsülfoksit
CDCl ₃	: Dötero kloroform
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
DPBF	: 1,3-Difenilizobenzofuran
EN	: Erime noktası
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
H ₂ Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
IR	: Infra red
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbitali
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
K _{sv}	: Stern-Volmer sabiti
M	: Metal
MPc	: Metalloftalosiyanin
np	: Non-periferal
p	: Periferal
Pb(OAc) ₂	: Kurşun(II) asetat
Pc	: Ftalosiyanin
PDT	: Fotodinamik terapi
R	: Alkil grubu
RNA	: Ribonükleik asit
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
UV-vis	: Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi
Zn(OAc) ₂	: Çinko(II) asetat

δ (ppm)	: Kimyasal kayma değeri
$^{13}\text{C-NMR}$: Karbon 13-nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
$^1\text{H-NMR}$: Proton – Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
$[\text{M}+\text{H}]^+$: Proton yakalamış moleküle ait moleküler iyon
λ_{abs}	: Maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu
λ_{Em}	: Maksimum emisyonun gerçekleştiği dalga boyu
λ_{Eks}	: Maksimum eksitasyonun gerçekleştiği dalga boyu
Φ_{F}	: Floresans kuantum verimi
Φ_{d}	: Fotobozunma kuantum verimi
Φ_{Δ}	: Singlet oksijen kuantum verimi
τ_{F}	: Floresans ömrü
τ_0	: Doğal ışımaya ömrü
k_{F}	: Floresans oran sabiti
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Amaç

Ftalosiyanimler (Pc) sahip oldukları konjuge 18- π elektron sistemleri, yüksek termal kararlılıkları ve optik özellikleri sayesinde sıvı kristal, optik veri depolama, lazer boyaları, kataliz ve fotodinamik terapi gibi geniş uygulama alanları olan makrosiklik moleküllerdir.

Tiyazoller, 5 üyeli bir halka sisteminden meydana gelen azot ve kükürt atomları içeren, karboksilaz, penisilin ve B₁ vitamini gibi doğal bileşiklerin yapısında bulunan bileşiklerdir. Tiyazol türevleri tüberküloz, hipertansiyon, şizofreni, alerjik ve parazitik enfeksiyonlar, HIV enfeksiyonları gibi ciddi hastalıkların tedavisinde ilaç aktif maddesi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda tiyazol bileşikleri kanser tedavisinde antitümör ilaçları olarak kullanılmaya başlanmış ve bu alanda olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında, biyolojik ve farmakolojik öneme sahip bu iki molekülü bir arada bulunduran bir yapı sentezlemek üzere, benzotiyazol substitüe iki farklı ftalonitril türevinin sentezi ve bu ftalonitril türevleri üzerinden periferel ve nonperiferel pozisyonlarında benzotiyazol grupları içeren metallsiz, çinko(II) ve kurşun (II) ftalosiyanimlerin sentezi ve sentezlenen bu ftalosiyanim bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

1.2. Ftalosiyanimler

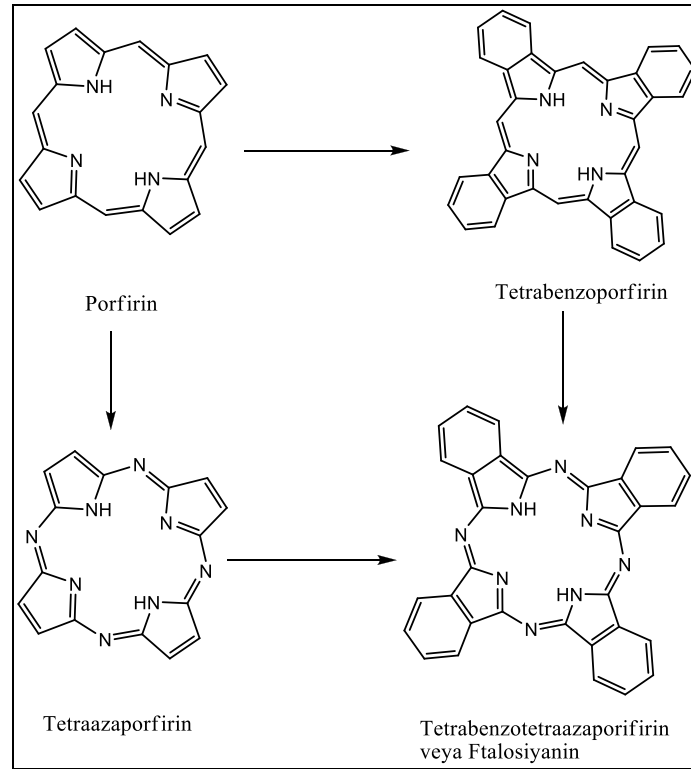
1.2.1. Ftalosiyanimlerin Keşfi

Ftalosiyanim molekülünün ilk sentezi 1907 yılında raslantısal olarak Braun and Tcherniac tarafından o-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli, çözünmeyen bir yan ürün olarak gerçekleştirilmiş. Fakat sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilememiştir. 1927 yılında, De Diesbach ve Von der Weid, o-dibromobenzen ile bakır(I)siyanürün pirindinde kaynatılması sırasında mavi renkli bir ürün olarak %23 verimle bakır ftalosiyanim elde etmişlerdir [1].

1928 yılında İskoçya’da Grangemouth şirketinin fabrikasında ftalimid üretimi esnasında içerisinde ftalik anhidrit bulunan cam kaplı reaksiyon kabının çatlaması ve kabı çevreleyen dış çelik kısmın açılması sonucu mavi-yeşil bir maddenin oluştuğu görülmüştür. Bu renkli maddenin yapısı ilk olarak ve doğru bir şekilde Prof. Reginal P. Linstead tarafından aydınlatılmıştır. Bu renkli maddeye ftalik asit türevlerini temsilen “phthal” ve Grekçe mavi anlamına gelen “cyanin” kelimelerinin birleşmesiyle oluşan “ftalosiyanın” adı verilmiştir [2].

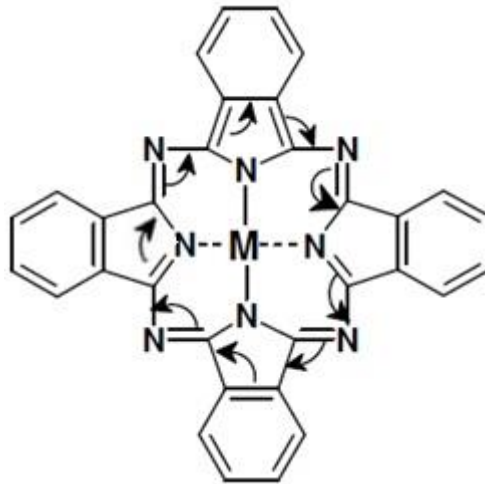
1.2.2. Ftalosiyanın Yapısı

Ftalosiyanın yapıları porfirin halka sistemine oldukça benzeyen makrosiklik moleküllerdir. Dört benzo alt birimi içermeleri ve mezo pozisyonunda dört azot atomu bulundurmaları nedeniyle porfirinlerden farklıdır. Ftalosiyanın düzlemsel konjuge $18-\pi$ elektron sistemleriyle porfirinler gibi yüksek aromatik özellik gösterirler. Ftalosiyanın ve porfirin molekülleri arasındaki yapısal benzerlik Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Porfirin ve ftalosiyanın molekülleri arasındaki yapısal benzerlik [1]

Ftalosiyanimler dört iminoizindol biriminden oluşmuş, merkezinde uygun büyüklükte çeşitli metal iyonlarının (Cu^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Si^{+4} , Ti^{+4} vb.) bulunabilen makrosiklik moleküllerdir (Şekil 2). Düzlemsel konjuge $18-\pi$ elektron sistemleri sebebiyle yüksek aromatik özellik gösterirler. Metaller başta olmak üzere bor, germanyum ve arsenik gibi metaloitler dahil 70 kadar elementin ftalosiyanimlerle koordinasyon bağı yapabildiği bilinmektedir. Kare düzlem ftalosiyanimin koordinasyon sayısı dördtür ancak merkez metalin türüne bağlı olarak daha yüksek koordinasyonlu karepiramit veya oktahedral geometri ile ftalosiyanim kompleksleri de oluşabilir. Bunun yanında, lantanit ve aktinitlerle, iki ftalosiyanim molekülünün toplam sekiz koordinasyon yaparak metale bağlandığı ve merkez metalin ftalosiyanimlerin arasında bulunduğu sandviç türü metal kompleksleri de oluşturabilir [3].

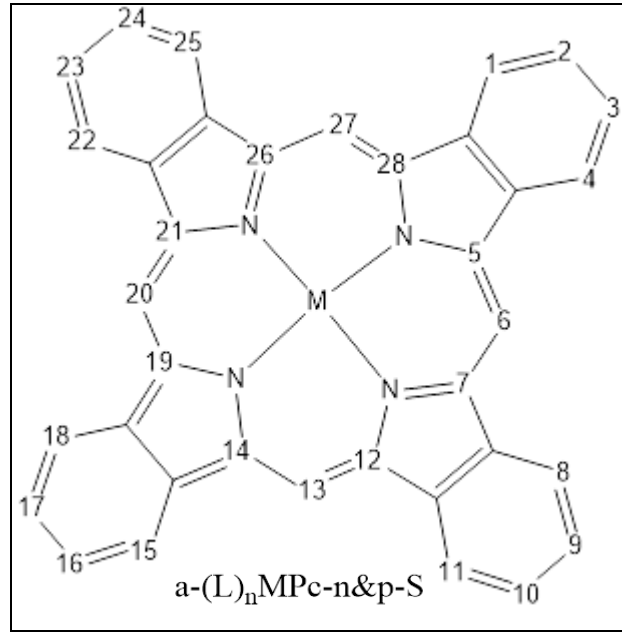


Şekil 2. Metalli ftalosiyanimlerin $18-\pi$ elektron sistemi

1.2.3. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması

Ftalosiyanimlerin büyük moleküller olmaları sebebiyle adlandırılmalarında IUPAC tarafından belirlenen özel bir sistem kullanılmaktadır. Ftalosiyanim halkası üzerindeki numaralandırma sistemi Şekil 3'te görülmektedir. Halka sisteminde periferal ve nonperiferal olmak üzere iki ayrı türde toplam 16 farklı bağlanma pozisyonu mevcuttur. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbonlarda periferal substütisyon (p), 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbonlarda ise nonperiferal substütisyon (np) gerçekleşir. IUPAC tarafından belirlenen $a-(L)_n\text{MPC}-n\&p-S$ kısa adlandırmasında, $a-(L)_n$; merkez katyona bağlı

aksiyel (a) ligantların sayısını (L_n), M; merkez katyonunu, Pc; ftalosiyanin halkasını, S; ftalosiyanin halka sistemine bağlı sübsititüentleri, n&p; ftalosiyanin halka sistemine bağlı ligantların sayısı ve pozisyonunu (t: tetrapariferal, np:nonpariferal op:oktapariferal) gösterir.



Şekil 3. Ftalosiyaninlerin kısaltılmış IUPAC adlandırılması

1.2.4. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

1,2-Dibromobenzen, ftalik asit ve anhidritler, 2-siyanobenzamit, ftalimitler, ftalonitriller, izoindolinler gibi birçok 1,2-disübstitüe benzen türevi ftalosiyanin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Ftalonitril türevinden N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) veya 1-pentanol gibi bir çözücü içerisinde, 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undek-7-en (DBU) gibi bazik bir katalizör varlığında metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) sentezi kolaylıkla gerçekleştirilebilir. N- veya izo-pentan-1-ol gibi primer bir alkolün çözücü olduğu lityum, magnezyum veya sodyum alkoksitlerin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarla da ftalosiyanin sentezi gerçekleştirilmektedir.

Metalli ftalosiyaninler, ftalonitril ve metal veya metal tuzunun çözücüsüz ortamda yüksek sıcaklıklara ısıtılması ile elde edilebilir. Bu yöntemin dez avantajı çıkılan yüksek sıcaklıklarda ftalosiyanine bağlı yan grupların çoğu zaman kararlılığını koruyamamasıdır. Bunun yanı sıra N,N-dimetil formamit (DMF), 1-kloronaftalin, kinolin, DMAE gibi

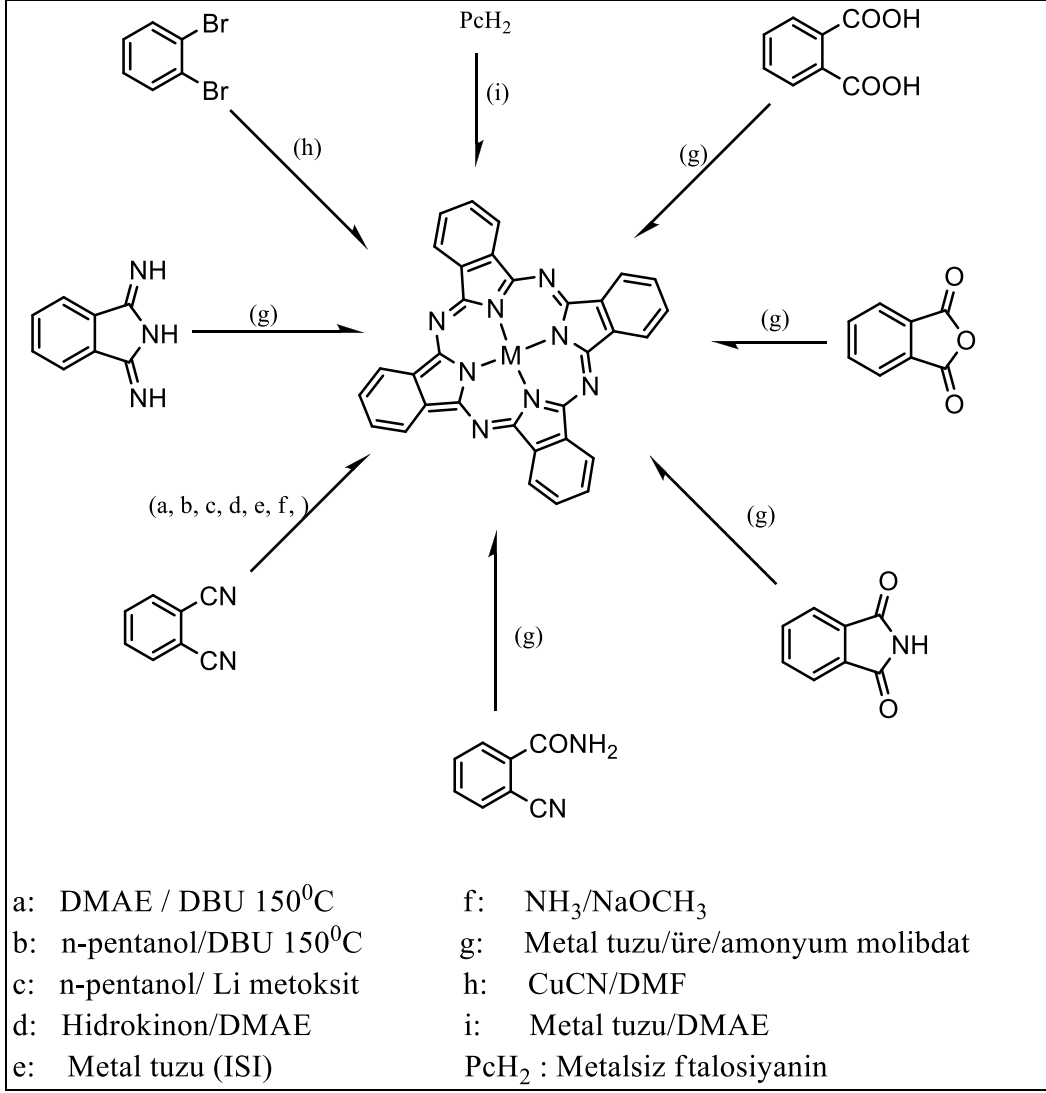
yüksek kaynama noktalı bir çözücü ortamında ftalonitrillerin metal tuzları ile siklotetramerizasyonu sonucu metalli ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilebilir. Bu reaksiyonda katalizör olarak az miktarda DBU veya DBN gibi bazlar kullanılabilir.

Metalli ftalosiyanın sentezi için ftalimit, ftalik asit ve ftalik anhidrit gibi başlangıç maddeleri kullanılabilir. Bu sentez yöntemi esas başlangıç maddesi olarak ftalik anhidrit sentezi üzerine kurulur. Yöntemde üre eriyiği reaksiyonlarda azot kaynağı olarak kullanılır. Buna ilaveten uygun metal tuzları varlığında ve amonyum molibdat katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonlar da mevcuttur.

Özellikle silisyum ve germanyum ftalosiyanınların sentezinde katalitik miktarda sodyum metoksit varlığında ftalonitril ve amonyağın reaksiyonuyla elde edilen diiminoizindol birimi ftalosiyanın sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılır.

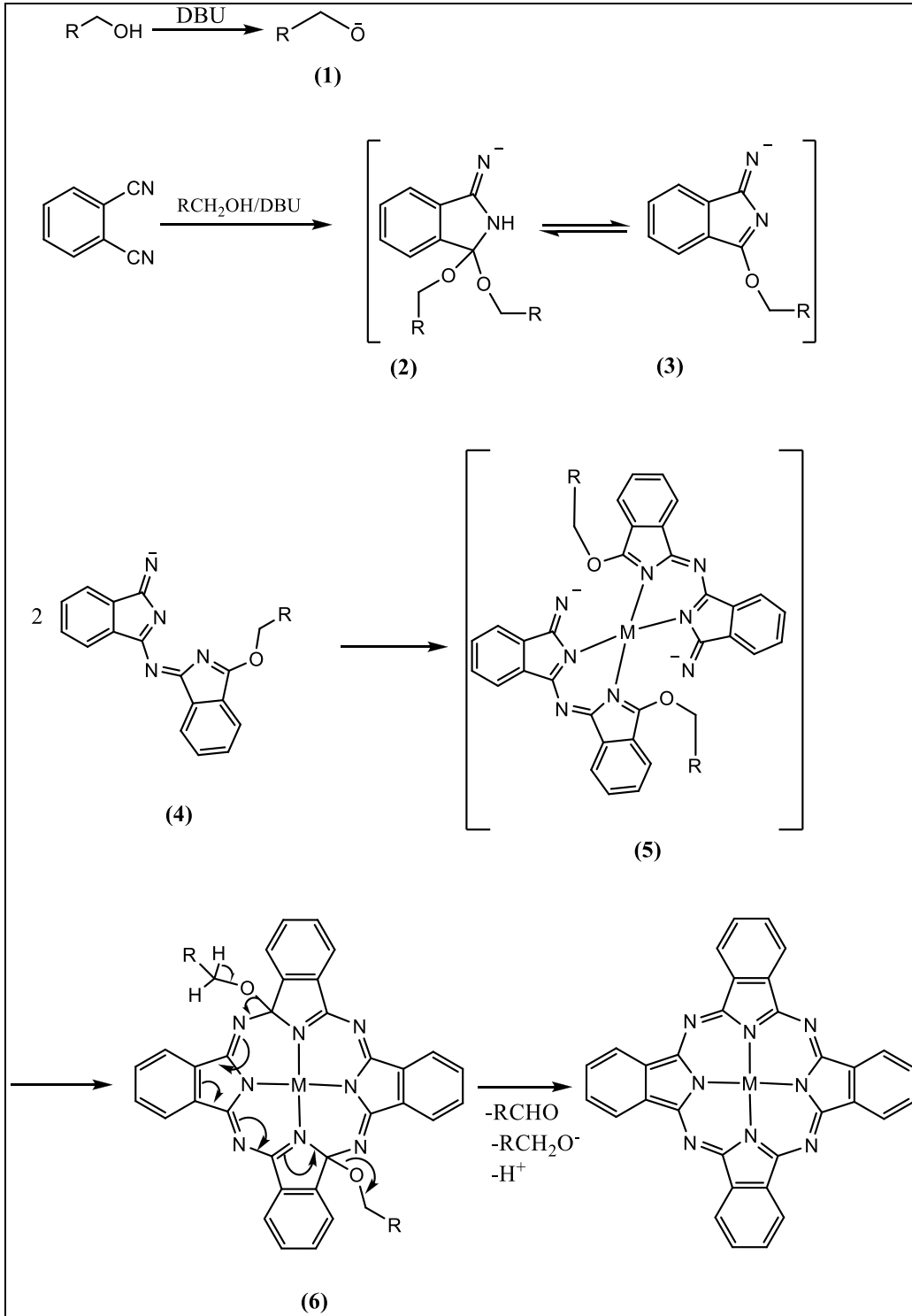
Bakır ftalosiyanın sentezi için 1,2-dibromobenzen ile CuCN bileşiğinin kinolin veya DMF ortamında reaksiyonu önemli yöntemdir.

Metalsiz ftalosiyanınlar uygun metal veya metal tuzları varlığında kolaylıkla metalli ftalosiyanınlara dönüştürülebilir. Ftalosiyanınların sentezine ait bazı reaksiyon yöntemleri Şekil 4'te şematik olarak gösterilmiştir [2]



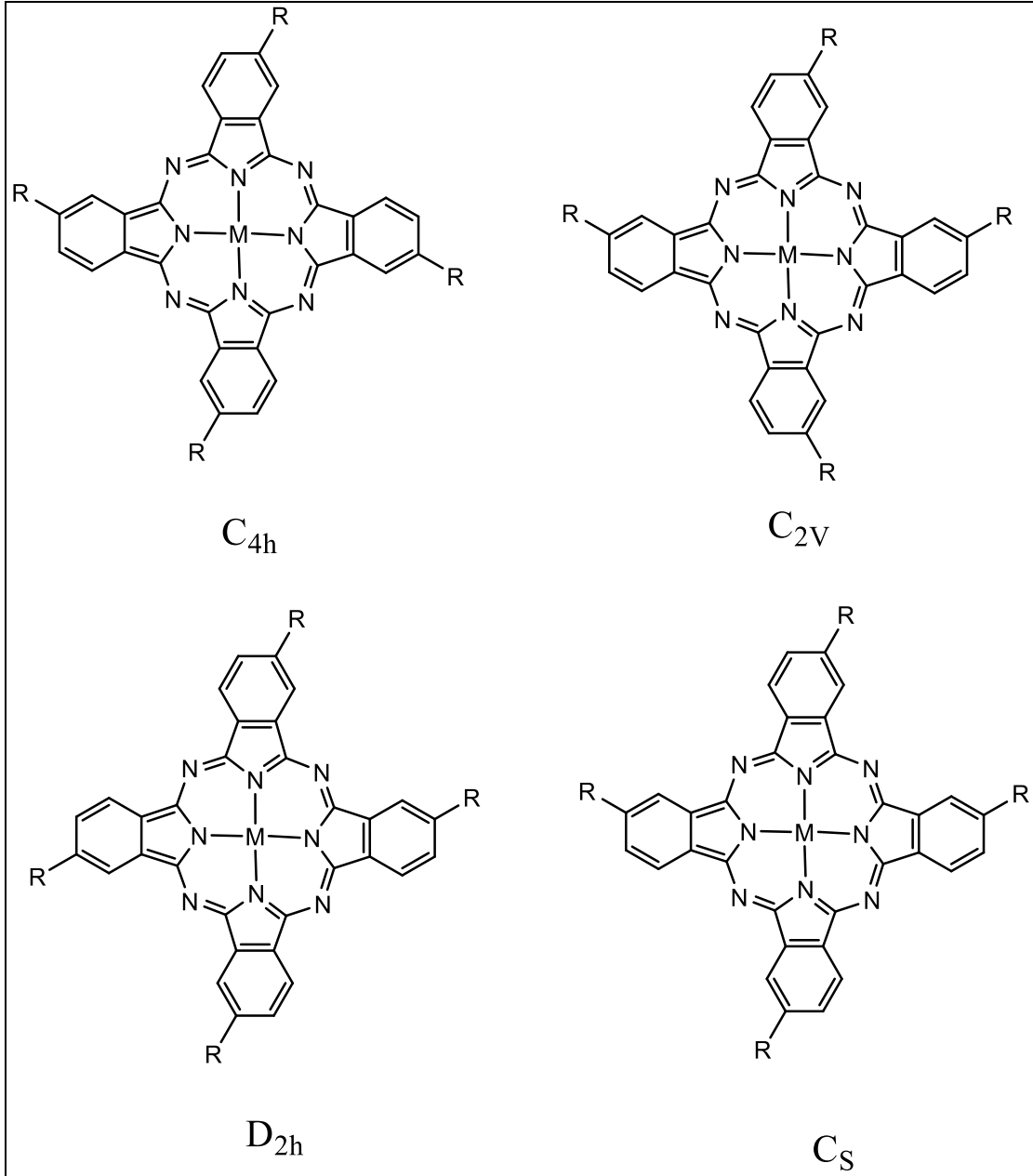
Şekil 4. Ftalosiyaninlerin sentezine ait bazı yöntemler [2]

Ftalosiyaninlerin sentez mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamasa da sentez reaksiyonu sırasında izole edilmiş bazı ara ürünler esas alınarak bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 5). Bu mekanizmaya göre; reaksiyon, baz olarak kullanılan DBU'nun alkolden bir proton koparmasıyla başlar. Protonun kopmasıyla oluşan ürün (1) ftalonitiril ile reaksiyona girerek iminoizoindol türevlerini (2 ve 3) meydana getirir. İminoizoindol birimlerinin dimerleşmesiyle diiminoizoindol birimleri (4) oluşur. Metal etkisiyle bir araya gelen diiminoizoindol birimleri (5 ve 6) üzerinden ftalosiyanin molekülü oluşur [3, 4].



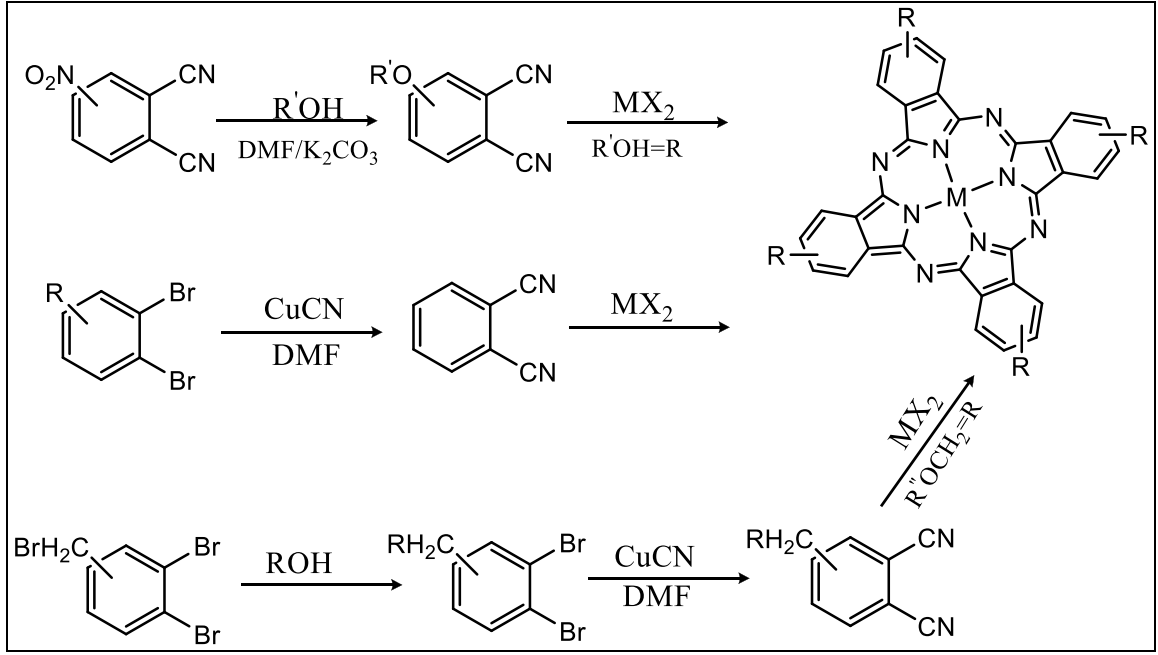
Şekil 5. Ftalosiyanın oluşumu için önerilen mekanizma [3]

3- ve 4-Süstitüe ftalonitrillerin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı reaksiyonlarla periferel ve nonperiferel süstitüe ftalosiyanimler elde edilebilir. Bu reaksiyon sonunda elde edilen ftalosiyanimin 4 izomerin karışımından oluşmuş bir üründür (Şekil 6).



Şekil 6. Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerinin izomerleri [5]

Sentez sonunda oluşan bu 4 ftalosiyenin izomerinin klasik yöntemlerle birbirinden ayrılması pek mümkün değildir. Bu izomerlerin ayrılması ve karışım içindeki miktarlarının belirlenmesi HPLC gibi yüksek performanslı kromatografi sistemleriyle gerçekleştirilebilir [5]. Şekil 7’de tetrasübstitüe ftalosiyenlere ait sentez yöntemleri görülmektedir.



Şekil 7. Tetrasüstitüe ftalosiyanimlere ait sentez şeması [5]

Ftalosiyanimlerin klasik sentez sürelerinin uzun ve reaksiyon verimlerinin düşük olması araştırmacıları yeni ftalosiyanim sentez yöntemleri geliştirmeye yönlendirmiştir. Günümüzde ftalosiyanim sentezinde reaksiyon ortamının mikrodalga ışınlar ile ısıtılması alternatif bir yol olarak kullanılmaktadır. Klasik ısıtmayla ulaşılabilen sıcaklıklara mikrodalga ışınlarıyla ulaşarak reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Mikrodalga etkisiyle molekülerin hareketlilikleri artırılarak reaksiyon hızlandırılır ve reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesi sağlanmış olur.

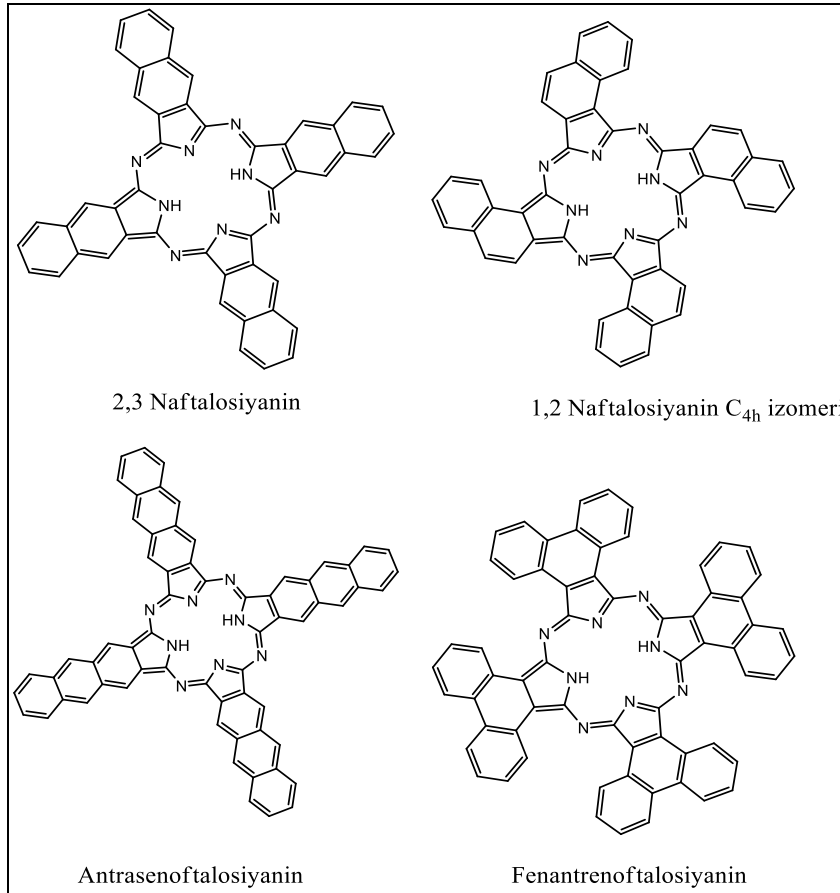
Mikrodalga ile ısıtmada reaksiyon türüne göre çözücü ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlar ya da katı hal reaksiyonları gibi farklı metotlar uygulanabilir. Mikrodalga ışınları doğrudan absorplayabilen polar çözücüler varlığında reaksiyonlar daha kısa sürede gerçekleşir. Apolar çözücüler mikrodalga ışınlarını absorplayamazlar. Mikrodalga işlemlerinde genellikle su, aseton, metanol ve DMF gibi çözücüler kullanılır [6].

Çözücüsüz ortamlarda mikrodalga reaksiyonları farklı koşullarda gerçekleştirilebilmektedir [7]. Çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaktiflerin oldukça saf olması gerekir. Mikrodalga katı hal reaksiyonlarında reaktif maddelerden biri polar olmalıdır.

1.2.5. Ftalosiyenin Türleri

1.2.5.1. Benzoannule Ftalosiyaninler

Benzoannule ftalosiyaninler, benzoannule ftalonitrillerin klasik ftalosiyanin sentezine benzer koşullardaki reaksiyonu ile elde edilir. Şekil 8’de bazı benzoannule ftalosiyanin örnekleri görülmektedir.

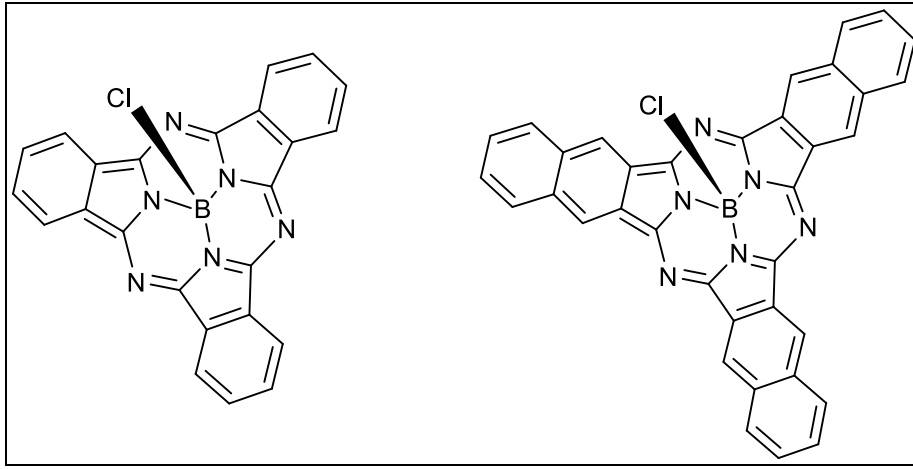


Şekil 8. Bazı benzoannule ftalosiyaninler

Bu bileşiklerin en temel özelliği genişlemiş π -elektron sistemine sahip olmalarıdır. Ftalosiyaninlerle karşılaştırıldıklarında 2,3-naftalosiyaninlerden başlayıp 2,3-antrasenosiyaninlere doğru elektronik absorpsiyon spektrumlarında Q bandında artan bir kırmızıya kayma gösterirler. Bu tip ftalosiyaninlerin çözünürlükleri klasik ftalosiyaninlere göre daha azdır. Bunun nedeni genişlemiş π -elektron sistemlerinin moleküller arası π - π etkileşimini artırıp agregasyonu (yığılma) güçlendirmesidir [8].

1.2.5.2. Subftalosiyeninler

Subftalosiyeninler $14-\pi$ elektron sistemine sahip, kırmızı renkli, görünür bölgede kuvvetli absorpsiyon bantları veren bileşiklerdir. Subftalosiyeninler 305 nm’de bir Soret bandı ve 565 nm’de Q bandına ait güçlü absorpsiyon bantları verirler. Subftalosiyeninlerin şekilleri kaseye benzer. Kase şeklindeki bu yapıda merkez bor atomuna aksiyel pozisyondan bağlanan ligantlar alt kısma yerleşir. Şekil 9’da subnaftalosiyenin ve subftalosiyenin molekülleri görülmektedir [9].

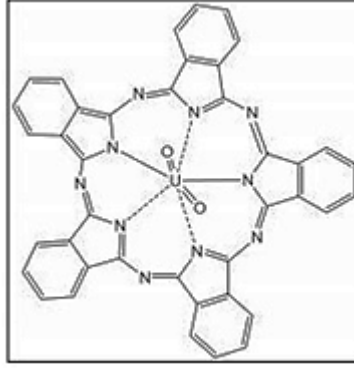


Şekil 9. Subftalosiyenin ve subnaftalosiyenin molekülleri

Subftalosiyeninlerin süksinimitle reaksiyonuyla ftalosiyeninler elde edilebilir. Bu dönüşüm esnasında merkez atom ve aksiyel ligantlar halka genişlemesi reaksiyonuyla yapıdan ayrılır.

1.2.5.3. Süperftalosiyeninler

Süper ftalosiyeninler susuz uranil diklorür ile ftalonitrilin DMF içerisinde ısıtılması ile elde edilirler. Bileşik beş iminoizoidol birimiyle uranil katyonunun birbirine kenetlenmesi ile oluşmuş beşgen çift piramit yapıdadır. Merkez uranil katyonuna aksiyel olarak oksijen atomları bağlanmıştır. Şekil 10’da bir süperftalosiyenin molekülü görülmektedir [10].

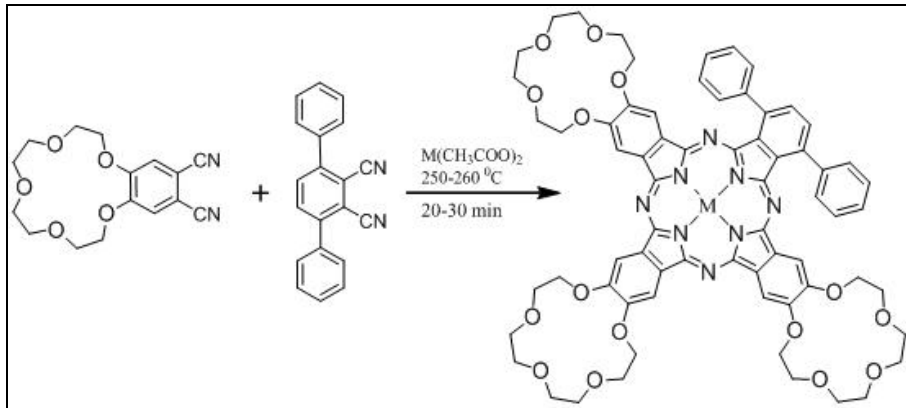


Şekil 10. Uranil merkez katyonlu bir süperftalosiyenin molekülü

Süperftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumlarında 912 nm’de ftalosiyeninlerdeki Q bandına karşılık gelen şiddetli bir bant ve 810 nm’de bu banda ait bir omuz görülür. Ayrıca 420 nm’de ftalosiyeninlerdeki Soret bandına karşılık gelen bir bant gözlenir.

1.2.5.4. Asimetrik Ftalosiyaninler

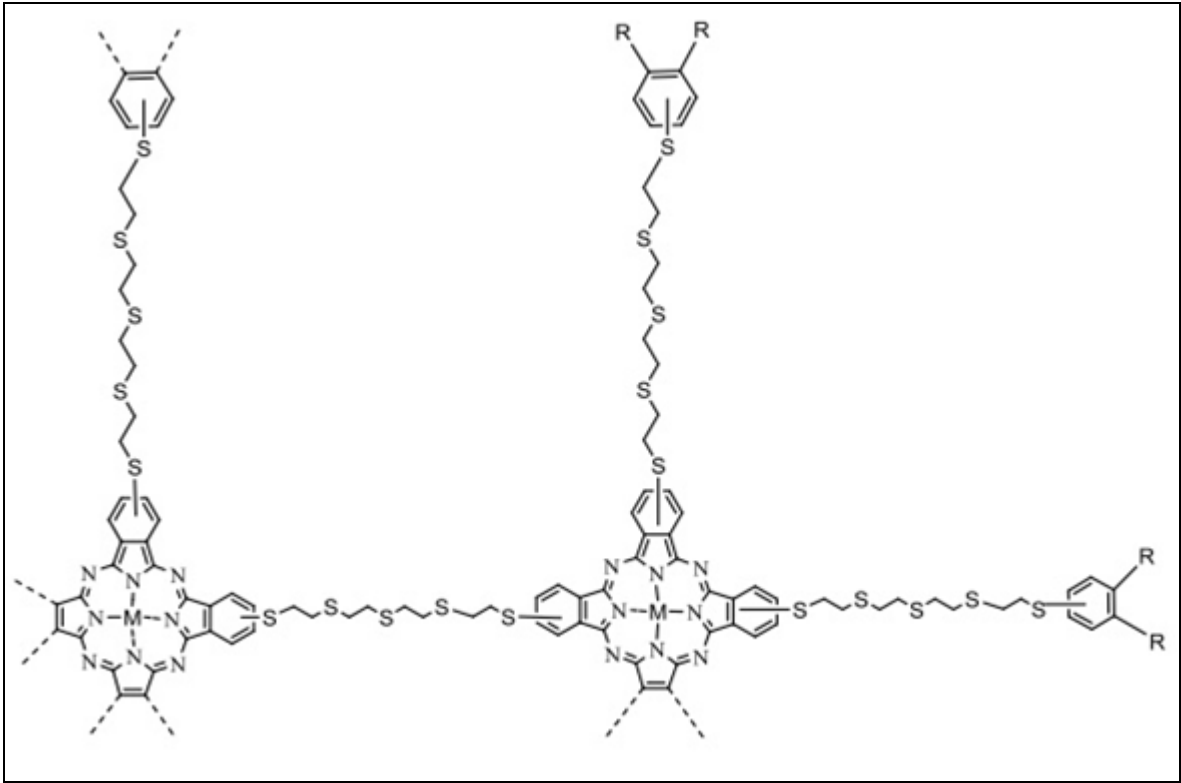
Asimetrik ftalosiyaninler, asimetrik substitue bir ftalonitril ya da iki farklı substitüe ftalonitril kullanılarak sentezlenebilirler. İki farklı ftalonitril türevi kullanılarak AAAB türünde tek bir ürünün sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu türdeki asimetrik ftalosiyanin türevlerinin saflaştırılması oldukça güçtür. Saf bir ürün elde etmek için bazik alümina kolon kullanılarak ham ürünün birkaç kez farklı çözücü sistemleriyle kolondan geçirilmesi gerekir (Şekil 11) [11].



Şekil 11. Periferel çevresinde farklı substitüe gruplara sahip bir asimetrik ftalosiyanin molekülü

1.2.5.5. Polimerik Ftalosiyeninler

Polimerik ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyeninlere oranla oldukça büyüktür. Polimerik tarzdaki ftalosiyeninlerin senteziyle ilgili çalışmalar literatürde oldukça azdır [12]. 1,2,4,5,-tetrasiyanobenzen gibi tetranitril monomerler veya farklı türlerde -alkilendioksi, -arilendioksi ve -oksi grubu bağlı diftalonitril türevleri kullanılarak polisiklotetramerizasyonla polimerik ftalosiyeninler elde edilebilir (Şekil 12). Polimerik ftalosiyeninler yaklaşık 500 °C'ye kadar oldukça yüksek termal kararlılık gösterirler [12].



Şekil 12. Bir polimerik ftalosiyenin molekülü örneği

1.2.6. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe grup içermeyen ftalosiyeninler süblimasyon veya konsantre sülfirik asit içerisinde çözme ve bunu takiben suda çöktürme ile saflaştırılabilirler. Bunun yanında su ve yaygın organik çözücülerle basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleriyle de saflaştırma gerçekleştirilebilir. Ftalosiyeninlere farklı süstitüe grupların eklenmesiyle oluşan çözünürlük farklarına bağlı olarak da saflaştırma yapılması mümkündür.

Çözünürlüğü düşük olan ftalosiyanimler farklı çözücülerle yıkanarak safsızlıklar giderilebilir. Ayrıca amino grubu süstitüentlere sahip ftalosiyanimler derişik HCl içerisinde çözümlü, bazik ortamda çöktürölerek saflaştırılabilir. Yüksek çözümlüklü ftalosiyanimlerin saflaştırılmasında farklı kromatografik yöntemler uygulanabilir.

1.2.7. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları

İlk sentezlendiği dönemlerde yalnızca kararlılığı yüksek bir boya olarak kullanılan ftalosiyanimlerin uygulama alanları, yeni uygulama alanlarının bulunmasıyla sürekli artmaktadır. Metalli ve metallsiz ftalosiyanimler bugün önemli teknolojik sistemlerde kullanılmaktadır ve gelecekte bu bileşiklerin birçok problemin çözümünde önemli anahtar bileşikler olacağı düşünölmektedirler. Özellikle malzeme bilimi açısından gösterdikleri ilginç özellikleri sebebiyle, çok uzun bir süredir bilinmesine ve üzerinde çalışılmasına rağmen ftalosiyanim kimyası günümüzde hala önemli bir çalışma alanı olarak literatürdeki yerini korumaktadır. Ftalosiyanimler ve analogları günümüzde; lineer olmayan optik malzemelerde, sıvı kristal malzemelerde, Langmuir-Blodgett filmlerde, optik veri depolayıcı olarak kaydedilebilir disklerde, elektrokromik malzemelerin üretiminde, yarı iletken malzemelerde, gaz sensörlerinde ve fotoduyarlı malzemelerin üretiminde önemli temel kimyasallardan biridir.

Ftalosiyanimler yüksek molar absorpsiyon katsayılarından dolayı pigment ve boyar madde olarak kullanılabilirler. Günümüzde ftalosiyanimler boyar madde olarak tekstilde, dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır [13].

Ftalosiyanimlerin kimyasal sensör olarak kullanımları gelişmekte olan uygulama alanlarından biridir. Metallsiz ve metalli ftalosiyanimler tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında düşük konsantrasyondaki azot oksit gazlarını (NO_x), O_2 ve NH_3 gazlarını algılayabilmektedirler [14].

İnce filmler yaklaşık 1 μm kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır. Genellikle elektronik yarı iletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılırlar. İnce filmler vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodgett gibi farklı yöntemlerle elde edilebilmektedir. Değişik kalınlığa ve tanecik boyutuna sahip ftalosiyanim ince filmleri hazırlanabilmektedir ve farklı mikroelettronik cihazlarda kullanılmaktadır.

Ftalosiyanimlerden ince film eldesi en çok Langmuir-Blodgett yöntemi ile gerçekleştirilmektedir [15].

Elektrokromizm bir elektrik potansiyeli çevrimi uygulandığında elektrokromik özelliğe sahip malzemenin renginin değiştiği işlemler bütünüdür. Günümüzde, akıllı malzemelerin yapımında, görüntülü panolarda, güneş gözlüklerinde, saat ekranlarında, binalarda kullanılan pencere camlarında, otomobil aynalarında elektrokromik özelliğe sahip bileşikler kullanılmaktadır [16]. Ftalosiyanimlerin kimyasal ve termal kararlılıklarının, iletkenlik ve redoks aktiflik gibi özelliklerinin değiştirilebilir olması bu alanda da kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Yaygın olarak elektrokromik özellik gösteren ftalosiyanimler nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanim bileşikleridir.

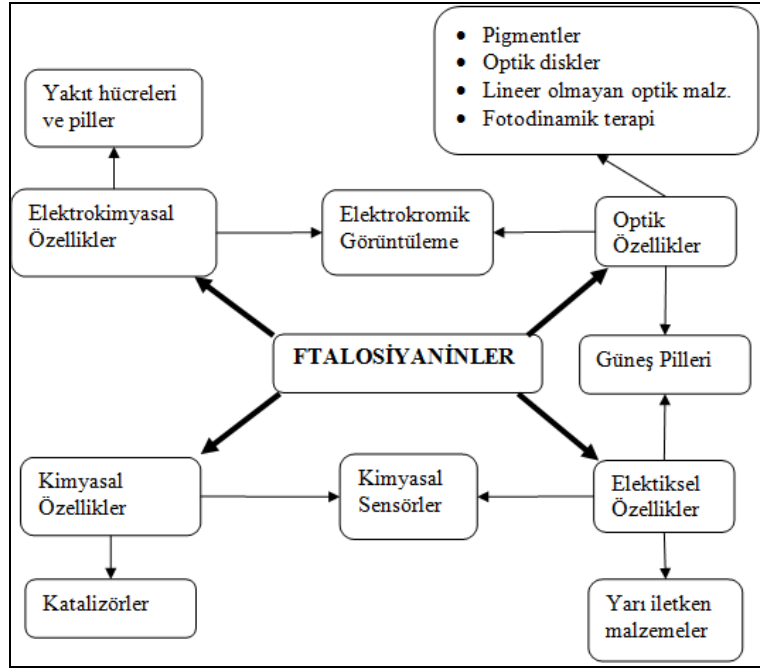
Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın non-lineer ortamdaki davranışlarını incelemektedir. Günümüzde non-lineer optik cihazlarında yarı iletken kuantum yapıları cihazlar baskınlığını korurken ftalosiyanimli cihazların da ağırlığı artmaya başlamıştır. Ftalosiyanimler konjuge makrohalkalarındaki yüksek π elektron delokalizasyonundan dolayı yüksek non-linearite gösterirler. Bu alanda ftalosiyanimler başta telekomünikasyon olmak üzere elektronik sektörlerde de kullanılmaya başlamıştır [17].

Özellikle redoks aktif merkez metal iyonu içeren metaloftalosiyanimlerin önemli reaksiyonları katalizlediği bilinmektedir. Ftalosiyanimler bir çok oksidasyon reaksiyonunu katalizleyebilmektedir. Katalizör olarak uygun metalleri ftalosiyanimler kullanıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Yine yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak zeloit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanimlerin kullanılabileceği bilinmektedir [18].

Sıvı kristal maddeler aynı anda hem katıların hemde sıvıların fizikokimyasal özelliklerini gösteren maddelerdir. Günümüzde sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranlarında, otomotiv sektöründe ve daha pekçok sektörde kullanılmaktadır. 1982 sıvı kristal özelliği olan ilk ftalosiyanim sentezlenmiş ve daha sonra sıvı kristal ftalosiyanimler üzerindeki çalışmaların sayısı artmıştır [19].

Fotodinamik terapi (PDT) yöntemi alternatif bir kanser tedavi yöntemidir. Bu yöntemle kanserli hücreler yok edilirken sağlıklı hücrelere zarar verilmez. Ftalosiyanimler görünür bölgede 600-800 nm arasında şiddetli absorpsiyon yapmaları, uyarılmış halde singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olmaları, sağlıklı hücrelere göre kanserli hücrelere karşı daha seçici olabilmeleri ve ışık olmadığı durumda toksit olmamaları nedeni ile PDT de kullanılabilecek uygun fotoduyarlaştırıcılardır [20].

Ftalosiyeninlerin kullanım alanları Şekil 13’de verilmiştir [5].



Şekil 13. Ftalosiyeninlerin genel kullanım alanları

1.2.8. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

1.2.8.1. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri genellikle merkezdeki metal iyonuna bağlı olarak değişir. Merkez metal iyonuna göre iki sınıf metalli ftalosiyenin vardır. Birinci tip alkali ve toprak alkali metal iyonlarını içerip organik çözücülerde çözünmeyen, asitlerle kolayca metalsiz ftalosiyeninlere dönüşebilen, vakumda yüksek sıcaklıkta süblimleşmeyen ftalosiyeninlerdir. İkinci tip ise 1-kloronaftalen ve kinolin gibi çözücülerde az çözünen ve oldukça kararlı olan metalli ftalosiyeninlerdir [21].

1.2.8.2. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninlerin renkleri ftalosiyenin halkasına bağlanmış olan süstitüe gruplara bağlı olarak maviden yeşile kadar değişebilir. Birçok ftalosiyenin bileşiği yüksek vakum altında 500 °C’de buharlaşır, erime noktaları yoktur ve süblimleşebilirler.

1.2.8.3. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

1.2.8.3.1. Ftalosiyeninlerin IR Spektral Özellikleri

Ftalosiyenin bileşiklerinin IR spektrumlarının yorumlanması titreşim bantlarının çokluğu ve yapının büyüklüğünden dolayı zordur. Ftalosiyeninlerin aromatik halkalarının C-H gerilme titreşimleri $3046-3060\text{ cm}^{-1}$, C=C gerilme titreşimleri $1580-1610\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenir. Metalsiz ftalosiyeninlerde halka merkezinde bulunan -NH gerilme titreşimleri 3280 cm^{-1} civarında gözlenir.

1.2.8.3.2. Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ Spektral Özellikleri

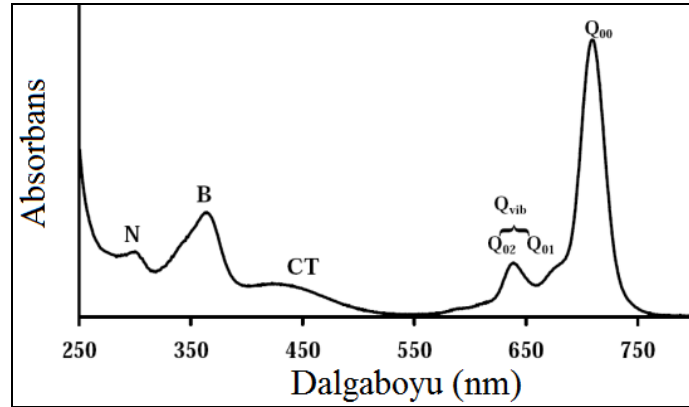
Süstitüe olmamış ftalosiyeninlerin düşük çözünürlüklerinden dolayı bu bileşiklerin karakterizasyonunda NMR spektroskopisinden yeterince faydalanılamamaktadır. Fakat periferel/nonperiferel pozisyonlarına süstitüe gruplar eklenmiş ftalosiyeninlerin çözünürlükleri artar ve bu yapıların karakterizasyonunda NMR spektroskopisi önemli hale gelir. Cu(II) ve Co(II) gibi merkezinde paramanyetik metal iyonları içeren ftalosiyeninlerin NMR spektrumları alınamamaktadır. Diğer yandan ftalosiyenin moleküllerinin ölçüm esnasında agregasyona uğramaları NMR spektrumlarındaki sinyalleri yayvanlaştırabilmektedir.

Simetrik metalli ftalosiyeninlerinde ikincil alandan kaynaklanan perdeleme etkisiyle ftalosiyenin halkasının $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri düşük alanlarda gözlenir. Süstitüent-halka etkileşimleri ftalosiyenin molekülünün protonlarını normalde oldukları yerden daha yukarı veya aşağı alana kaydırabilir. Metalsiz ftalosiyeninlerde $18-\pi$ elektron sistemine bağlı olarak meydana gelen manyetik anizotropiden dolayı halka içi -NH protonlarının sinyalleri $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisinde referans olarak kabul edilen tetrametilsilana ait sinyalden (TMS) daha yukarı alanda (eksi bölge) görülür [4].

1.2.8.3.3. Ftalosiyeninlerin Optik Özellikleri

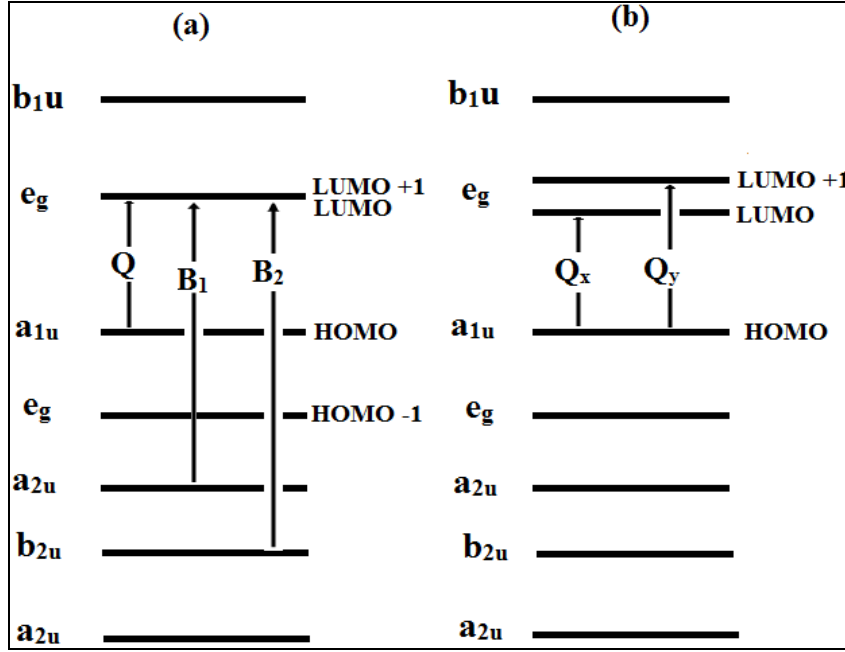
Absorpsiyon spektrumlarında $600-750\text{ nm}$ arasında gözlenen keskin Q bandı ve 350 nm civarında gözlenen yayvan B (Soret) bandı ftalosiyeninlerin en karakteristik optik

özellikleridir. B (Soret) bandı, B_1 ve B_2 olmak üzere iki tanedir. Ayrıca ftalosiyanın absorpsiyon spektrumlarında şiddeti Q bandının yaklaşık %10'u kadar olan bir veya iki adet zayıf titreşim bandı (Q_{vib}) Q bandına eşlik eder. Metalli ftalosiyanın absorpsiyon spektrumunda oldukça şiddetli Q ve B bantları gözlenir. Q bandı a_{1u} (π) simetrisindeki HOMO orbitali ile e_g simetrisindeki (π^*) LUMO orbitali arasında gerçekleşen elektron geçişi ile gözlenir. B (Soret) bandı ise a_{2u} ve b_{2u} simetrikli orbitallerden e_g simetrikli orbitale elektron geçişi ile gerçekleşir. B_1 ve B_2 bantlarının üst üste çakışması ile çoğunlukla B (Soret) bandı yayvan tek bant olarak gözlenir. Yük transfer geçişleri (CT) yaklaşık 400-500 nm civarında Q ve B bantları arasındaki bölgede çok zayıf bantlar olarak gözlenebilir. Yük transferi metalden liganda doğru ise metal-ligant yük transfer bandı (MLCT), liganttan metale doğru ise ligant-metal yük transfer bandı (LMCT) olarak adlandırılır. 300 nm'nin altında gözlenen ve yüksek enerjili geçişlerden kaynaklanan N bandı karakteristik olmayan geçişlere aittir. Metalli bir ftalosiyanın molekülüne ait UV-vis spektrumu Şekil 14'de gösterilmiştir [22-24].



Şekil 14. Bir metalli ftalosiyanın molekülüne ait tipik absorpsiyon spektrumu

Metalsiz ftalosiyanınlarda metalli ftalosiyanınlardan farklı olarak Q bandı ikiye yarılr. Bu yarılmının sebebi metalsiz ftalosiyanınlarda metallilerle kıyasla simetrisinin düşmesidir. Molekül simetrisindeki bu azalma ile LUMO orbitali dejenere olarak ikiye yarılr. Bu yarıлма sonucunda Q_x ve Q_y olarak tanımlanan iki geçiş meydana gelir. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınlara ait elektron geçişleri Şekil 15'de gösterilmiştir [22, 23].



Şekil 15. Metalli (a) ve metalsiz (b) ftalosiyenin molekülerine ait elektron geçişleri

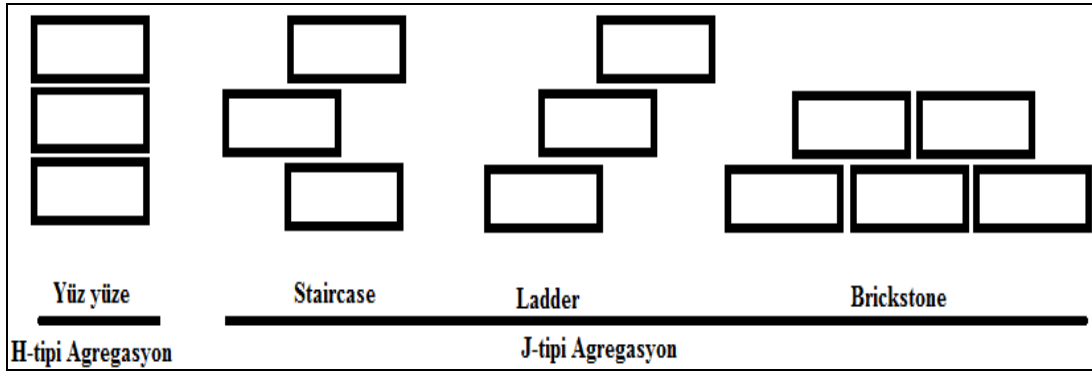
Ftalosiyenin absorpsiyon spektrumlarındaki bantların yeri, keskinliği ve şiddeti periferel ligantlar, merkezi metal, kullanılan çözücü ve ftalosiyenin agregasyon özelliklerine bağlıdır. Periferel olanlarla kıyaslandığında nonperiferel substitüe ftalosiyenlerde daha yüksek dalga boylu kırmızıya kayma gözlenir. Elektron salıcı substitüentlerin nonperiferel pozisyonlara bağlanması, HOMO-LUMO orbitallerinin enerji aralığının küçülmesine neden olarak daha yüksek dalga boylarında Q ve B bantları gözlenmesine neden olur. Bu durumun aksine elektron salıcı substitüentlerin periferel pozisyonlara bağlandığı ftalosiyenlerde daha düşük dalgaboylu Q ve B bantları elde edilir. Elektron çekici substitüentlerin bağlanması durumunda ise durum öncekinin tam tersidir [23].

Farklı polaritedeki çözücülerin absorpsiyon spektrumundaki bantlarda çeşitli değişikliklere yol açtığı bilinmektedir. Genellikle polarite arttığında Q bandının kırmızıya kaydığı gözlenmektedir. Piridin, N,N-dimetilformamit, dimetilsülfoksit gibi çözücüler Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur. Konjuge ve aromatik çözücüler de aynı etkiyi gösterir. Kloroform, diklorometan gibi asidik çözücüler halka oksidasyonu üzerinde etkili olarak Q bandının zamanla 500 nm civarında yayvan bir banda dönüşmesine neden olur. Ayrıca bu tip çözücüler serbest elektron çifti bulundurmadıkları için agregasyonu arttırlar [22, 23].

1.2.8.3.4. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

Agregasyon, van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle düzlemsel ftalosiyenin halkalarının çeşitli formlarda dimerik veya oligomerik istiflenmeler meydana getirmesidir. Ftalosiyeninler sahip oldukları π -elektron sistemleri ve düzlemsel yapıları sebebiyle agregasyon eğilimindedirler. Agregasyonla ftalosiyenin moleküllerinin fotofiziksel özellikleri de ciddi oranda değişir. Agregasyon sebebiyle ftalosiyenin molekülünde Q bandında yayvanlaşma ve yarılmalar, kırmızıya (J tipi agregasyon) veya maviye (H tipi agregasyon) kaymalar gözlenebilir [22].

H tipi agregasyon ftalosiyenin halkalarının üst üste yığılmasıdır. J tipi agregasyonda ftalosiyenin moleküllerinin yığılması tam olarak üst üste yığılma değildir. J tipi agregasyonda birkaç farklı yığılma modeli mevcuttur. Bunlara örnek olarak “staircase”, “ladder (merdiven)” ve “brickstone (tuğla)” modelleri verilebilir. Şekil 16’da H ve J tipi agregasyonlara ait yığılma modelleri görülmektedir [22,25].



Şekil 16. H ve J tipi agregasyon modelleri

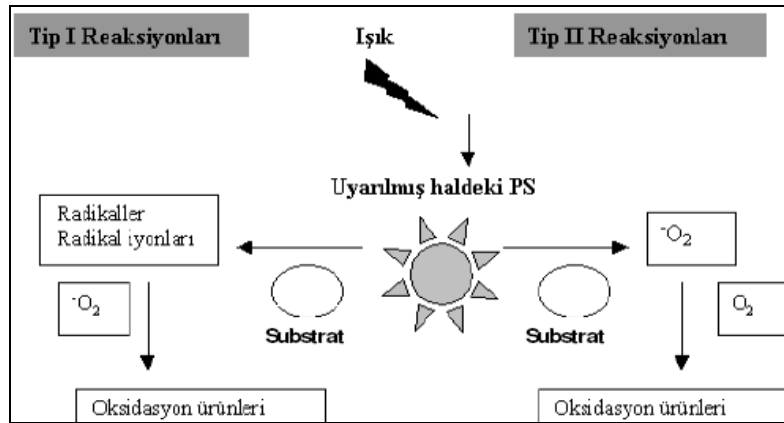
Ftalosiyeninlerin agregasyon özellikleri kullanılan çözücünün polaritesine, substitüentlerin bağlanma pozisyonu ve tipine bağlı olarak değişir. Ftalosiyeninlerde α -pozisyonuna bağlanmış büyük hacimli sübstitüenler sterik etki sebebiyle agregasyonu azaltırlar. Ayrıca büyük hacimli sübstitüenler halkanın düzlemselliğini bozarak ftalosiyenin molekülünün agregasyonunu düşürürler [22].

1.3. Fotodinamik Terapi (PDT) ve Temel Prensipleri

Fotodinamik terapinin esası oksijen ve yakın-görünür dalga boyu aralığındaki ışın varlığında canlı hücrelerin fotodinamik etkiyle yıkımı veya hasara uğratılmasına dayanır. Bu yöntemin en büyük avantajı kullanılan ışımının canlı hücrelere zarar verebilen X-ray ışınları gibi yüksek enerjili ışınların aksine düşük enerjili ışınlar olmasıdır.

Canlı bir dokunun oksijen ve ışık varlığında yıkımı (fotooksidasyon) tip 1 (radikal ara ürünler) ve tip 2 (singlet oksijen) olmak üzere iki temel mekanizma ile ifade edilebilir (Şekil 18).

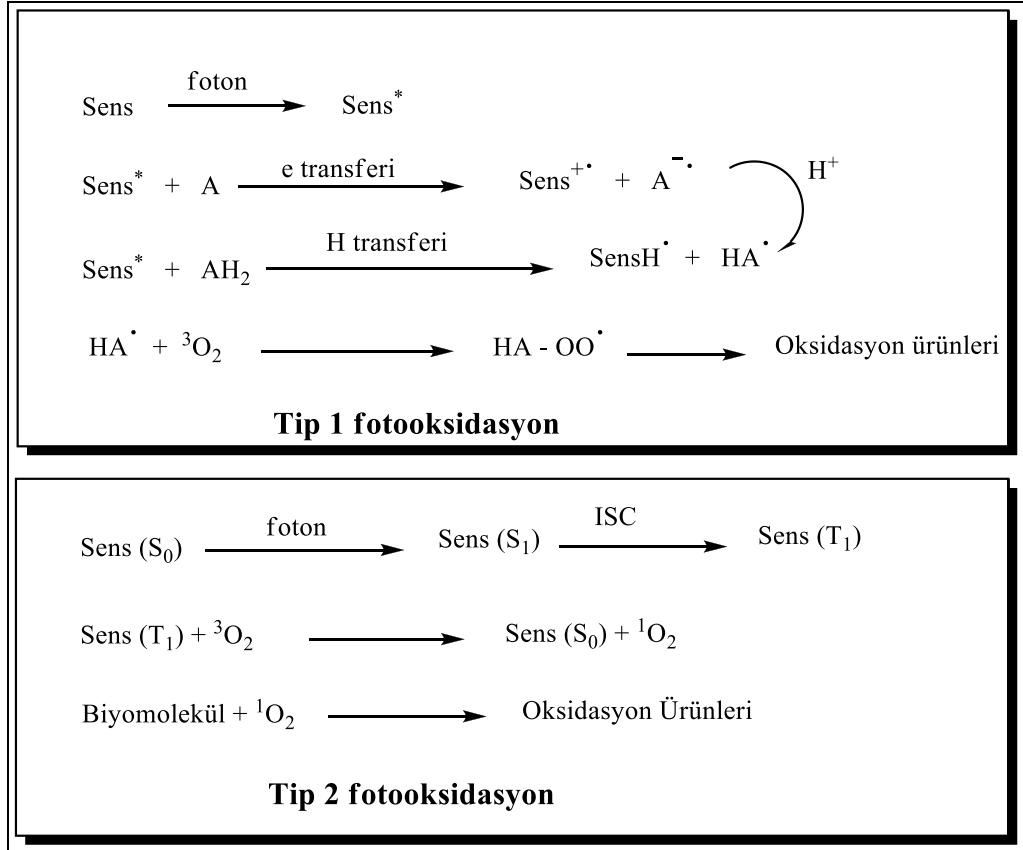
Tip I (radikal ara ürünler) Mekanizması; fotoduyarlı maddenin uyarılması ile meydana gelen yapının (sens*) elektron veya H atomu aktarımı yoluyla hedef yapının (A) radikalik türlerini meydana getirmesidir. Oluşan radikalik türün (HA.) ortamda mevcut bulunan triplet (3O_2 - temel düzey) oksijenle reaksiyona girmesiyle fotooksidasyonu gerçekleşir (Şekil 19).



Şekil 18 Tip I ve tip II fotooksidasyon mekanizmalarının şematik gösterimi

Tip II (singlet oksijen) Mekanizması; Porfirin ve ftalosiyanın gibi fotoduyarlı malzemeler varlığında gerçekleşen fotooksidasyon mekanizmasıdır. Bu mekanizmada fotoduyarlı malzeme uygun dalgaboyundaki ışını absorplayarak bulunduğu temel düzeyden (S_0) uyarılmış triplet düzeye (S_1) geçer. Uyarılmış düzeydeki yüksek enerjili madde sistemler arası geçiş yaparak uyarılmış triplet düzeye (T_1) geçer. Uyarılmış triplet düzeydeki (T_1) molekül temel düzeye dönmek yerine enerjisini triplet temel düzeydeki oksijene (3O_2) aktararak oksijenin singlet düzeye (1O_2) uyarılmasını sağlar. Uyarılmış

haldeki singlet oksijen biyomolekülle reaksiyona girerek biyomolekülün oksidasyonuna sebep olur. Bu uyarılma ve durulma döngüleri arasında fotoduyarlı malzemenin bir katalizör gibi davranmasıyla sürekli biçimde singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) meydana gelir (Şekil 19) [26].



Şekil 19. Tip I ve tip II fotooksidasyon mekanizmaları

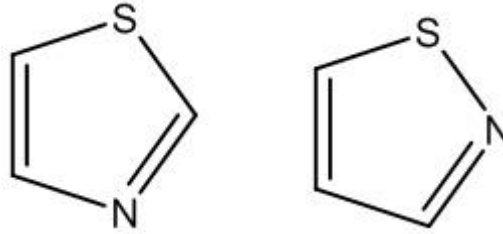
Fotodinamik terapi oral yolla veya damar yoluyla fotoduyarlı malzemenin hastaya enjeksiyonu ile başlar. İlacın hastaya verilmesinden yaklaşık 3-96 saat sonra tümörlü dokuda biriken fotoduyarlı maddenin uygun aralıktaki kırmızı ışığa maruz bırakılmasıyla tedavi gerçekleştirilir.

Fotodinamik terapinin dokularda meydana getirdiği hasarın seçimliliğinde iki faktör etkilidir. Bunlardan ilki fotoduyarlı malzemenin düşük konsantrasyonlarda tümörlü dokularda sağlıklı dokulara göre daha seçici olmasıdır. Diğer faktör ise sadece tümörlü bölgenin ışına maruz bırakılmasıdır. Fotodinamik terapide genellikle görünür ışığın kırmızı bölgesi kullanılır. Kırmızı ışık dokuya nüfuzunun daha fazla olması ve düşük enerjili olması sebebiyle avantajlıdır [27].

Bir fotoduyarlı malzemenin fotodinamik terapide kullanılması için 600-800 nm bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapması, ışık olmadığı zaman toksik olmaması, singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olması gerekir. Ftalosiyanın molekülleri bu özelliklere sahip olmalarından dolayı fotodinamik terapide etkin bir biçimde kullanılabilir potansiyele sahiptirler [27].

1.4. Tiyazol ve Benzotiyazoller

Tiyazoller, 5 üyeli bir halka sisteminden meydana gelen, kükürt ve azot atomları içeren doğada önemli bir rol oynayan heterosiklik moleküllerdir. Tiyazol halkası B₁ vitamini, penisilin ve karboksilaz gibi doğal bileşiklerin yapısal bileşenidir. Tiyazol türevleri hipertansiyon, şizofreni, tüberküloz, mikrobiyal, alerjik ve parazitik enfeksiyonlar ve HIV enfeksiyonları gibi ciddi hastalıkların tedavisinde ilaç aktif maddesi olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda bazı tiyazol bileşikleri özellikle boya endüstrisinde etkin kullanım alanına sahiptir. Bunlara ek olarak son yıllarda tiyazol türevli bileşikler kanser tedavisinde antitümör ilaçları olarak kullanılmaya başlanmış ve bu alanda olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 20) [28].



Şekil 20. Tiyazol ve izotiyazol moleküllerinin yapı formülleri

Bir diğer tiyazol türevi olan benzotiyazoller çoğu doğal bileşiğin yapısında bulunmaktadır. Son yıllarda benzotiyazollerin antitümör, antiviral, antifungal ve antimikrobiyal aktiviteleri üzerinde çalışmalar mevcuttur. İki ve beş pozisyonlarında süstitüe gruplar içeren benzotiyazollerin ve benzimidazol türevlerinin bazı gram negatif ve gram pozitif bakterilerine ve mayalara karşı biyolojik aktivitelere sahip oldukları rapor edilmiştir [29].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spekr. (K.T.Ü. Kimya Bölümü, Trabzon)
NMR Spektrometresi	: Agilent 400 MHz NMR Spekr. (R.T.E.Ü. Merkez Laboratuvarı, Rize)
UV-vis Spektrofotometresi	: Shimadzu 2101 UVPc Uv-Visible Spekr. (G.T.Ü. Kimya Bölümü, Gebze/Kocaeli)
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)
Floresans Spektrofotometresi	: Varian Cary Eclipse Fluorescence Spekr. (G.T.Ü. Kimya Bölümü, Gebze/Kocaeli)

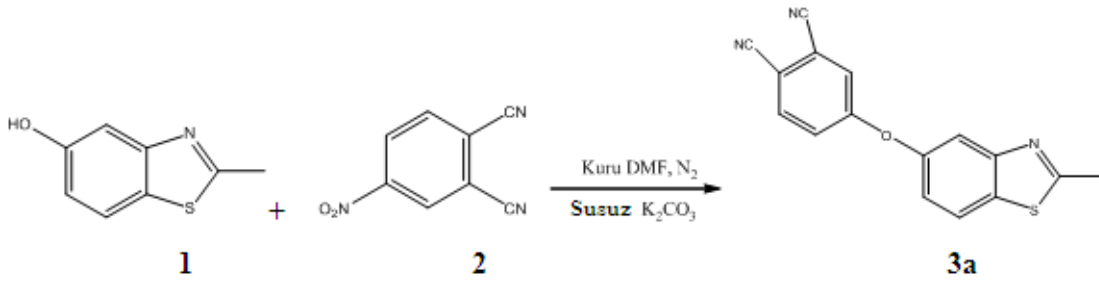
2.2. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler

2-Metil-5-benzotiyazolol	1.8-diazabisiklo[4.5.0]undek-7-en (DBU)
4-Nitroftalonitril	Kloroform
3-Nitroftalonitril	Metanol
Potasyum karbonat	Etanol
Çinko(II)asetat	Aseton
Kurşun (II)asetat	Etilasetat
Çinko(II) ftalosiyanin	Dimetilformamid
DPBF (1,3-difenilizobenzofuran)	CDCl ₃
1,4-Benzokinon (BQ)	DMSO-d ₆
n-pentanol	

2.3. Orjinal Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 4-(2-Metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril (3a) Bileşiğinin Sentezi

50 mL'lik iki boyunlu bir reaksiyon balonuna azot atmosferinde (2,00 g, 12,11 mmol) 2-metil-5-benzotiyazolol (**1**), 15 mL kuru DMF ve (2,10 g, 12,11 mmol) 4-nitroftalonitril konuldu. 50 °C'de 30 dakika karıştırmanın ardından reaksiyon karışımına susuz (2,51 g, 18,17 mmol) K₂CO₃ 2 saatte 8 kısımda ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) (kloroform;metanol, 10;1 çözücü sistemi) ile kontrol edilerek reaksiyon içeriği azot atmosferinde 50 °C'de 3 gün karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon içeriği 200 g buz-su karışımına dökülerek 1 saat karıştırıldı. Çökelek süzüldü, ele geçen ham ürün etanolden kristallendirilerek elde edilen açık kahve renkli madde vakum altında kurutuldu.



Şekil 21. (3a) Nolu 4-(2-metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril bileşiğinin sentez reaksiyonu

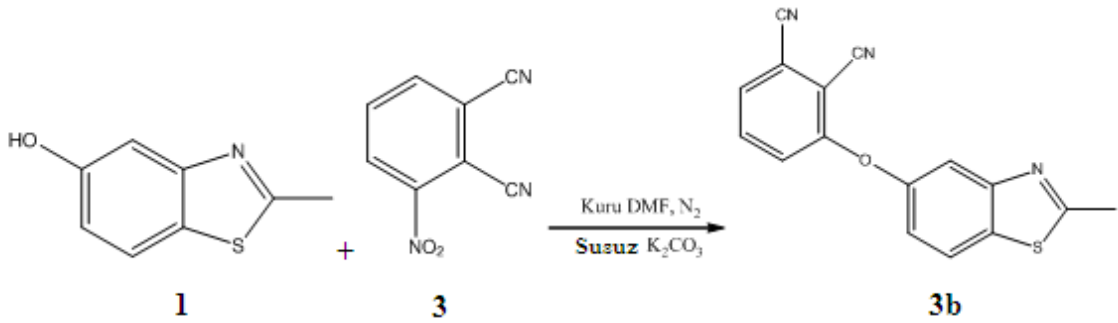
Kapalı Formül	: C ₁₆ H ₉ N ₃ OS
Verim	: 2,29 g (% 64,93)
Erime Noktası	: 204-206 °C
IR, ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3073-3042 (Ar-H), 2997 (Alif. C-H), 2225 (C≡N), 1587-1556 (C=N), 1484-1450 (C=C), 1318, 1275, 1244, 1171, 1129, 1089, 870, 824, 704.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7,90-7,88 (d, 1H, Ar-H), 7,73-7,71 (d, 1H, Ar-H), 7,65-7,64 (d, 1H, Ar-H), 7,30-7,26 (m, 2H, Ar-H), 7,11-7,08 (dd, 1H, Ar-H), 2,87 (s, 3H, CH ₃).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 170,11 (C=N), 161,85, 154,75, 152,09, 135,43,

133,44, 123,12, 121,46, 121,37, 117,85, 117,72,
115,31 (C≡N), 114,86 (C≡N), 114,27, 109,05, 20,32
(CH₃).

MS (ESI), (m/z) : Hesaplanan: 291,05 ; Bulunan: 292,08 [M+H]⁺.

2.3.2. 3-(2-Metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril (3b) Bileşiğinin Sentezi

50 mL'lik iki boyunlu bir reaksiyon balonuna azot atmosferinde (2,00 g, 12,11 mmol) 2-metil-5-benzotiyazolol (**1**), 15 mL kuru DMF ve (2,10 g, 12,11 mmol) 3-nitroftalonitril konuldu. 50 °C'de 30 dakika karıştırmanın ardından reaksiyon karışımına (2,51 g, 18,17 mmol) susuz K₂CO₃ 2 saatte 8 kısımda ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) (kloroform; metanol, 10;1 çözücü sistemi) ile kontrol edilerek reaksiyon içeriği azot atmosferinde 50 °C'de 3 gün karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon içeriği 200 g buz-su karışımına dökülerek 1 saat karıştırıldı. Çökelek süzüldü, ele geçen ham ürün etanolden kristallendirilerek elde edilen açık kahve renkli madde vakum altında kurutuldu.



Şekil 22. (3b) Nolu 3-(2-metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril bileşiğinin sentez reaksiyonu

Kapalı Formül	: C ₁₆ H ₉ N ₃ OS
Verim	: 1,86 g (% 52,73)
Erime Noktası	: 196-198 °C
IR, ν _{max} / cm ⁻¹	: 3083-3033 (Ar-H), 2923 (Alif. C-H), 2232 (C≡N), 1573- 1561 (C=N), 1468-1450 (C=C), 1309, 1261, 1176, 1147, 1132, 1067, 884, 800, 621.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) , (δ :ppm) : 7,89-7,87 (d, 1H, ArH), 7,65-7,64 (d, 1H, Ar-H),
7,58-7,54 (m, 1H, Ar-H), 7,48-7,46 (dd, 1H, Ar-H),
7,15-7,10 (m, 2H, Ar-H), 2,85 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) , (δ :ppm) : 170,03 (C=N), 160,88, 154,59, 152,43, 134,45, 133,
27, 127,21, 123,00, 120,55, 117,72, 117,36, 115,06
(C=N), 113,85 (C=N), 112,64, 106,22, 20,31 (CH_3).

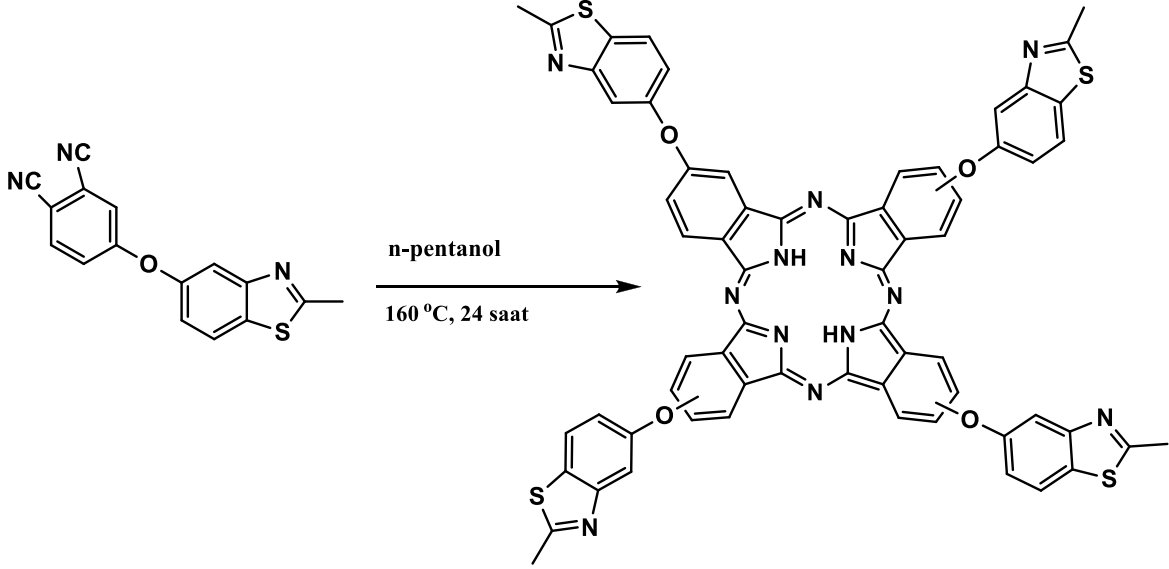
MS (ESI), (m/z) : Hesaplanan: 291,05 ; Bulunan: 292,14 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

2.3.3. Metallsiz Ftalosiyenin Bileşiminin (4a) Sentezi

(0,2 g, 0,69 mmol) 4-(2-Metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril (3a) bileşiği, (3 damla) 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve (5 mL) n-pentanol Schlenk tüpü içerisinde 160 °C'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 30 mL etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Yeşil renkli katı ürün sırasıyla sıcak etanol, aseton ve etilasetat ile yıkandı. Yeşil renkli katı ham ürün kolon kromatografisi ile kloroform:metanol (8:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı ve vakum altında kurutuldu.

Kapalı Formül : $\text{C}_{64}\text{H}_{38}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$
Verim : 61 mg (% 30,2)
Erime Noktası : >300 °C
IR, ν_{max} / cm^{-1} : 3286 (N-H), 3062 (Ar-H), 2920-2851 (Alif. C-H),
1598-1558 (C=N), 1475-1448 (C=C), 1308, 1262,
1174, 1129, 1090, 951, 741.
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3),(δ :ppm) : 7,89 -7,85 (m, 4H, Ar-H), 7,78-7,76 (m, 4H, Ar-H),
7,68-7,66 (m, 4H, ArH), 7,57-7,52 (m, 4H, ArH),
7,21-7,10 (m, 8H, ArH), 2,96 (s, 12H, CH_3), -6.64
(bs, 2H, NH).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3),(δ :ppm) : 170,60, 162,27, 160,17, 157, 85,155,07, 153,14,
137,17, 133,41, 124,67, 123,40, 122,81, 118,78,
117,56, 116,84, 109,01, 20,77 (CH_3),
MALDI-TOF-MS, (m/z) : Hesaplanan: 1166,20; Bulunan: 1166,20 [M] $^+$.

UV-vis (DMF) λ_{\max}/nm [$(10^{-5} \epsilon, \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$]: 700 (4,04), 671 (4,20), 638 (3,90), 609 (3,77), 343 (4,11).



Şekil 23. (4a) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.4. Çinko(II) Ftalosiyanın Bileşiğinin (5a) Sentezi

(0,2 g, 0,69 mmol) 4-(2-metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril (3a) başlangıç bileşiği, (31,65 mg, 0,17 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, (3 damla) DBU ve (5 mL) n-pentanol Schlenk tüpü içerisinde 160 °C’de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 30 mL etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Yeşil renkli katı ürün sırasıyla sıcak etanol, aseton ve etilasetat ile yıkandı. Yeşil renkli katı ham ürün kolon kromatografisi ile kloroform:metanol (9:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı ve vakum altında kurutuldu.

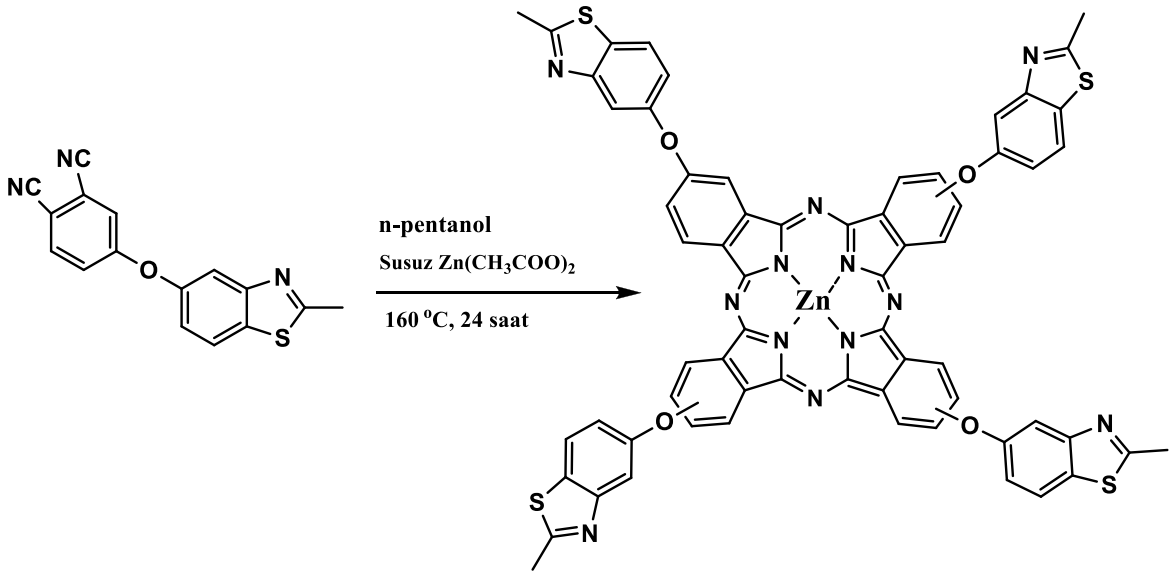
Kapalı Formül	: $\text{C}_{64}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Zn}$
Verim	: 74 mg (% 35,1)
Erime Noktası	: >300 °C
IR, $\nu_{\max} / \text{cm}^{-1}$: 3062 (Ar-H), 2969 (Alif. C-H), 1599-1558 (C=N), 1484-1448 (C=C), 1309, 1263, 1172, 1130, 1085, 1042, 953, 744, 728.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO),(δ :ppm) : 8,57 -7,82 (m, 18H, Ar-H), 7,67-7,57 (m, 4H, Ar-H), 7,32-7,23 (m, 2H, ArH), 2,83 (s, 12H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO),(δ :ppm) : 169,43, 156,40, 156,07, 154,85, 154,80, 151,05, 139,52, 133,28, 131,10, 123,74, 123,21, 118,03, 116,41, 115,14, 109,45, 20,37 (CH_3).

MALDI-TOF-MS, (m/z) : Hesaplanan: 1228,12; Bulunan: 1228,84 $[\text{M}]^+$.

UV-vis (DMF) λ_{max} /nm [$(10^{-5} \epsilon, \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$]: 678 (5,37), 611 (4,63), 357 (4,96).

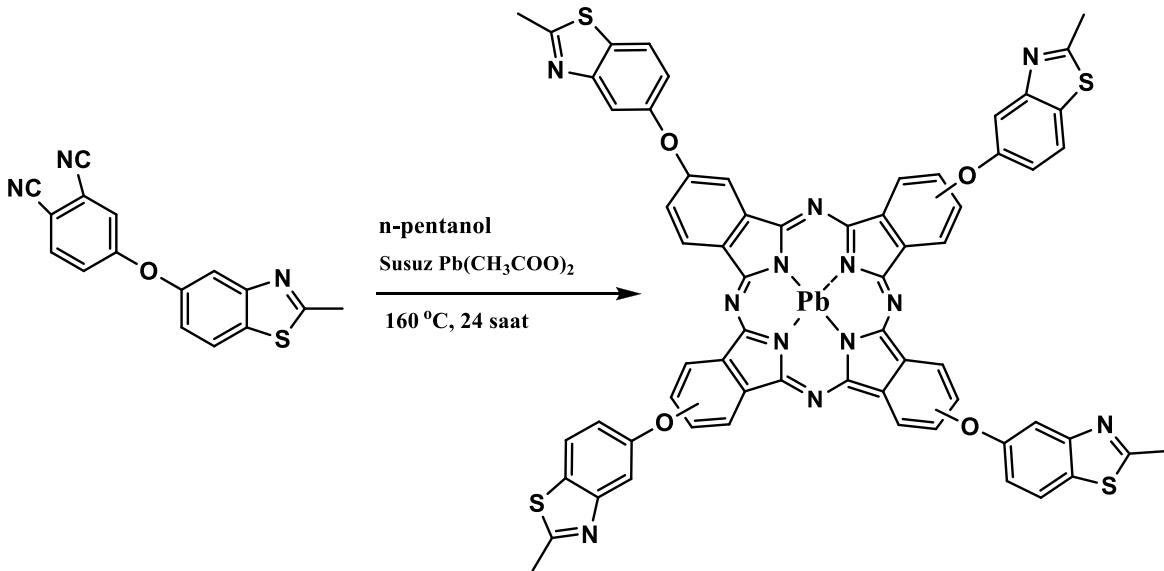


Şekil 24. (5a) Nolu çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.5. Kurşun(II) Ftalosiyanınin Bileşiğinin (6a) Sentezi

(0,2 g, 0,69 mmol) 4-(2-Metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril (3a) bileşiği, (56,11 mg, 0,17 mmol) susuz Pb(OAc)₂, (3 damla) DBU ve (5 mL) n-pentanol Schlenk tüpü içerisinde 160 °C'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 30 mL etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Yeşil renkli katı ürün sırasıyla sıcak etanol, aseton ve etilasetat ile yıkandı. Yeşil renkli katı ham ürün kolon kromatografisi ile kloroform:metanol (11:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı ve vakum altında kurutuldu.

Kapalı Formül	: C ₆₄ H ₃₆ N ₁₂ O ₄ PbS ₄
Verim	: 66 mg (% 28,10)
Erime Noktası	: >300 °C
IR, ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3057 (Ar-H), 2992-2919 (Alif. C-H), 1596-1557 (C=N), 1479-1447 (C=C), 1384, 1324, 1210, 1170, 1129, 1076, 1039, 952, 930, 724.
¹ H-NMR(DMSO- d ₆), (δ:ppm)	: 8,99 (bs, 4H, Ar-H), 8,68 (bs, 4H, Ar-H), 8,15 (s, 2H, ArH), 7,95-7,91 (d, 4H, ArH), 7,78-7,64 (m, 6H, ArH), 7,50-7,44 (m, 2H, ArH), 7,30 (s, 2H, ArH), 2,81 (s, 12H, CH ₃).
¹³ C-NMR(DMSO- d ₆), (δ:ppm)	: 169,43, 156,39, 156,22, 154,85, 154,81, 154,58, 139,45, 131,10, 130,58, 123,71, 123,21, 118,66, 117,82, 117,32, 109,52, 20,27 (CH ₃).
MALDI-TOF-MS, (m/z)	: Hesaplanan: 1372,16; Bulunan: 1373,67 [M+H] ⁺ .
UV-vis (DMF) λ_{\max} /nm [(10 ⁻⁵ ε, dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]:	709 (5,08), 639 (4,34), 361 (4,65).

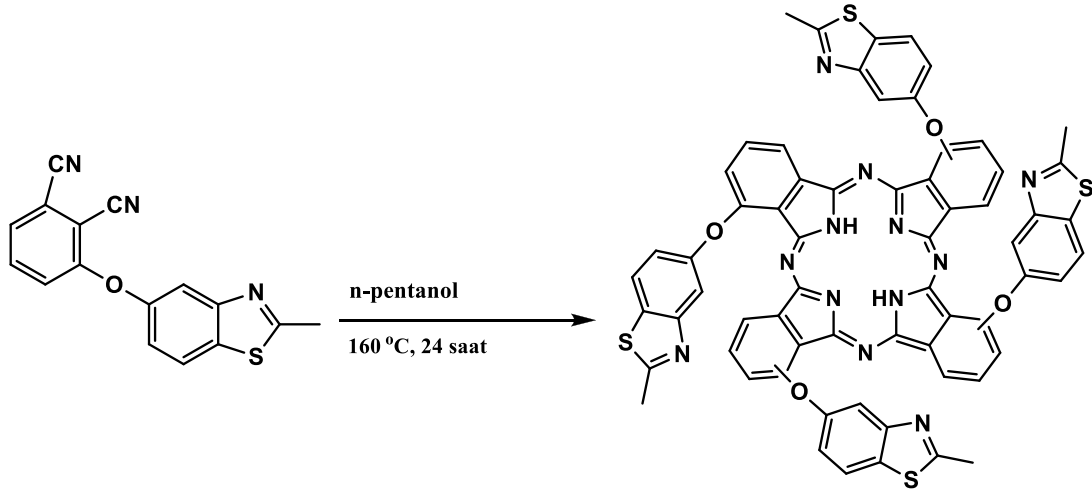


Şekil 25. (6a) Nolu kurşun(II) ftalosiyanın bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.6. Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiminin (4b) Sentezi

(0,2 g, 0,69 mmol) 3-(2-Metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril (3b) bileşiği, (3 damla) 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve (5 mL) n-pentanol Schlenk tüpü içerisinde 160 °C'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 30 mL etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Yeşil renkli katı ürün sırasıyla sıcak etanol, aseton ve etilasetat ile yıkandı. Yeşil renkli katı ham ürün kolon kromatografisi ile kloroform:metanol (10:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı ve vakum altında kurutuldu.

Kapalı Formül	: C ₆₄ H ₃₈ N ₁₂ O ₄ S ₄
Verim	: 56 mg (% 27,7)
Erime Noktası	: >300 °C
IR, ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3286 (N-H), 3059 (Ar-H), 2923 (Alif. C-H), 1583-1557 (C=N), 1486-1448 (C=C), 1333, 1309, 1267, 1237, 1128, 1068, 1021, 957, 865, 745.
¹ H-NMR(CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7,88 -7,73 (m, 10H, Ar-H), 7,72-7,42 (m, 6H, Ar-H), 7,34-7,26 (m, 8H, ArH), 2,86 (s, 12H, CH ₃), -1,50 (s, 2H, NH)
¹³ C-NMR(CDCl ₃), (δ:ppm)	: 170,87, 155,10, 154,22, 153,55, 137,00, 133,57, 129,17, 124,75, 122,85, 118,61, 116,81, 114,32, 105,92, 20,88 (CH ₃).
MALDI-TOF-MS, (m/z)	: Hesaplanan: 1166,20; Bulunan: 1167,44 [M+H] ⁺ .
UV-vis (DMF) λ_{\max} /nm [(10 ⁻⁵ ε, dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]	: 717 (5,02), 671 (5,03), 638 (4,56), 609 (4,46), 343 (4,76).



Şekil 26. (4b) Nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.7. Çinko(II) Ftalosiyenin Bileşiğinin (5b) Sentezi

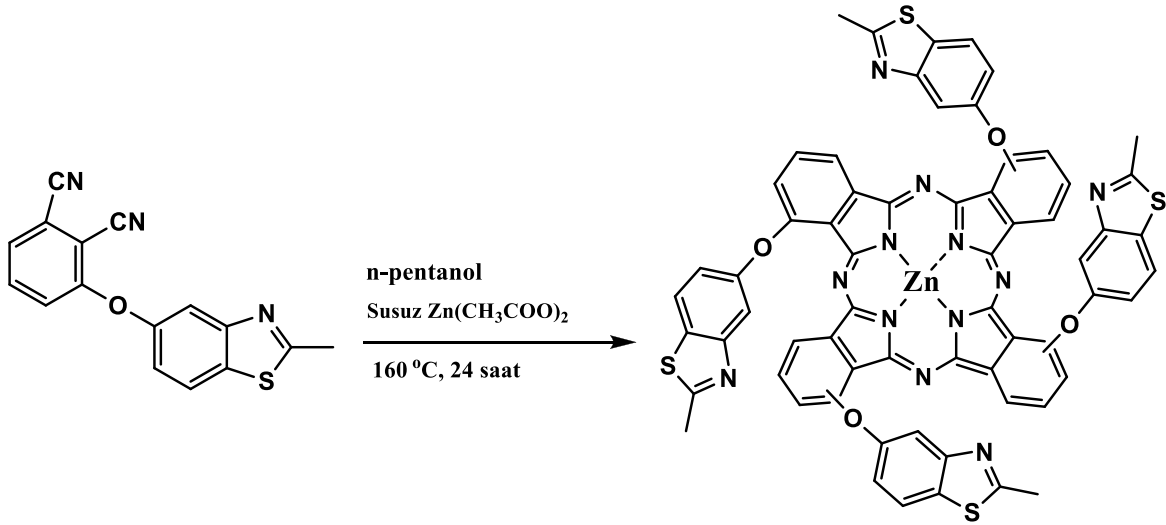
(0,2 g, 0,69 mmol) 3-(2-Metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril (3b) bileşiği, (31,65 mg, 0,17 mmol) susuz $Zn(OAc)_2$, 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) (3 damla) ve (5 mL) n-pentanol Schlenk tüpü içerisinde 160 °C’de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 30 mL etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Yeşil renkli katı ürün sırasıyla sıcak etanol, aseton ve etilasetat ile yıkandı. Yeşil renkli katı ham ürün kolon kromatografisi ile kloroform:metanol (7:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı ve vakum altında kurutuldu.

Kapalı Formül	: $C_{64}H_{36}N_{12}O_4S_4Zn$
Verim	: 64 mg (% 30,2)
Erime Noktası	: >300 °C
IR, ν_{max} / cm^{-1}	: 3062 (Ar-H), 2919 (Alif. C-H), 1581-1558 (C=N), 1481-1448 (C=C), 1330, 1267, 1230, 1111, 1088, 1045, 966, 877, 743.
1H -NMR(DMSO- d_6), (δ :ppm)	: 9,09 -8,82 (m, 2H, Ar-H), 8,54-8,37 (m, 2H, Ar-H), 8,09-8,06 (m, 6H, ArH), 7,75-7,57 (m, 8H, ArH), 7,29-7,22 (m, 6H, ArH), 2,78 (s, 12H, CH_3).

^{13}C -NMR(DMSO- d_6),(δ :ppm) : 169,08, 155,60, 154,71, 154,42, 152,79, 150,18,
139,86, 130,76, 129,10, 129,08, 122,73, 118,28,
116,63, 113,24, 109,75, 20,32 (CH_3).

MALDI-TOF-MS, (m/z) : Hesaplanan: 1228,12; Bulunan: 1229,67 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

UV-vis (DMF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [$(10^{-5} \epsilon, \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$]: 693 (5,30), 623 (4,53), 329
(4,67).

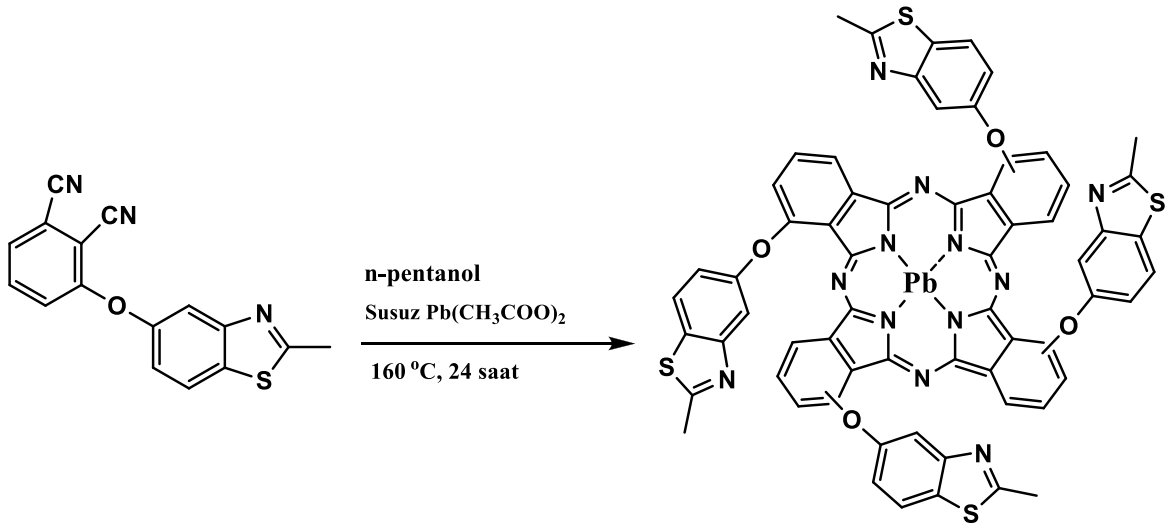


Şekil 27. (5b) Nolu çinko(II) ftalosiyenin bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.8. Kurşun(II) Ftalosiyenin Bileşiğinin (6b) Sentezi

(0,2 g, 0,69 mmol) 3-(2-Metilbenzo[d]tiyazol-5-iloksi)ftalonitril (3b) bileşiği, (56,11 mg, 0,17 mmol) susuz $\text{Pb}(\text{OAc})_2$, 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) (3 damla) ve (5 mL) n-pentanol Schlenk tüpü içerisinde 160 °C'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 30 mL etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Yeşil renkli katı ürün sırasıyla sıcak etanol, aseton ve etilasetat ile yıkandı. Yeşil renkli katı ham ürün kolon kromatografisi ile kloroform:metanol (9:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı ve vakum altında kurutuldu.

Kapalı Formül	: C ₆₄ H ₃₆ N ₁₂ O ₄ PbS ₄
Verim	: 51 mg (% 21,9)
Erime Noktası °C	: 300 °C
IR, ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3059 (Ar-H), 2992-2920 (Alif. C-H), 1581-1557 (C=N), 1479-1448 (C=C), 1311, 1266, 1234, 1107, 1076, 1044, 963, 872, 751.
¹ H-NMR(DMSO- d ₆),(δ :ppm)	: 9,41-9,26 (m, 2H, Ar-H), 9,14-9,08 (m, 2H, Ar-H), 8,64-8,58 (m, 2H, ArH), 8,42-8,38 (m, 2H, ArH), 8,28-8,21 (m, 2H, ArH), 8,08-7,24 (m, 14H, ArH), 2,78 (s, 12H, CH ₃).
¹³ C-NMR(DMSO-d ₆),(δ :ppm)	: 169,16, 155,48, 154,83, 154,57, 154,37, 152,22, 137,78, 133,44, 129,20, 123,78, 122,69, 118,20, 117,68, 112,67, 109,49, 20,32 (CH ₃).
MALDI-TOF-MS, (m/z)	: Hesaplanan: 1372,16; Bulunan: 1373,13 [M+H] ⁺ .
UV-vis (DMF) λ_{\max} /nm [(10 ⁻⁵ ϵ , dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]:	726 (5,18), 654 (4,43), 334 (4,79).



Şekil 28. (6b) Nolu kurşun(II) ftalosiyanın bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.4. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçümler

2.4.1. Fotofiziksel Parametreler

2.4.1.1. Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü (Φ_F , τ_F)

Bir molekül tarafından absorplanan ışık kimyasal olayların yanında floresans ve fosforesans gibi moleküller arası enerji aktarımı ve benzeri birçok fotofiziksel olaya neden olmaktadır. Kuantum verimi, floresans ve fosforesans olaylarından birinin hızının absorplanan ışık şiddetine oranı olarak tanımlanmıştır.

Floresans kuantum verimi (Φ_F) ölçümlerinde standart olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın (ZnPc) kullanılmıştır. Floresans kuantum verimleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır [30].

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

Burada F, kuantum verimi hesaplanacak bileşiğin ve F_{Std} standartın floresans emisyon eğrileri altında kalan alanlardır. A, floresans kuantum verimi hesaplanacak bileşiğin ve A_{Std} standartın uyarılma dalga boyundaki absorbanslarıdır. n, floresans kuantum verimi hesaplanacak bileşik için ve n_{Std} standart için kullanılan çözücülerin kırılma indisleridir. Standart olarak kullanılan süstitüe olmamış çinko ftalosiyanınin DMF içerisindeki floresans kuantum verimi $\Phi_F = 0,17$ 'dir [30].

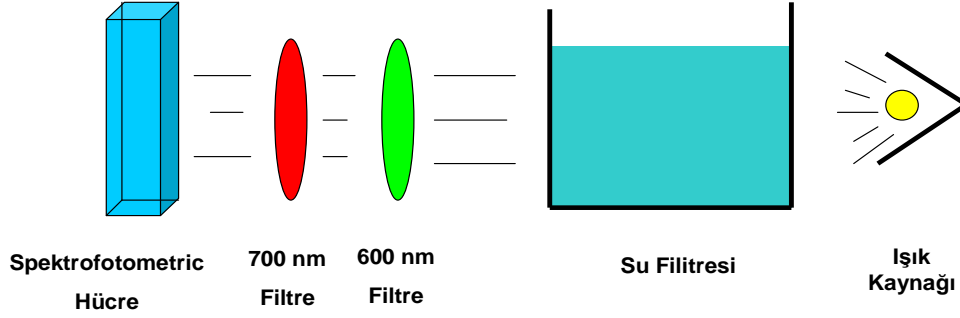
Uyarılmış haldeki bir molekülün ömrü (τ); başlangıç konsantrasyonunun 1/e değerine düşmesi için geçmesi gereken zamandır. Bir molekülün floresans ömrü, floresans kuantum verimi ve doğal ışımaya (τ_0) ömürleri yardımı ile aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır. Doğal ışımaya ömrü ise Strickler-Berg denklemini kullanarak hesaplama yapan PHOTOCHEMCAD programı kullanılarak belirlenmiştir [27].

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

Burada τ_0 ; numunenin doğal ışımaya ömrü ve τ_f ise numunenin floresans ömrüdür.

2.4.2. Fotokimyasal Parametreler

Fotokimyasal çalışmalarda kullanılan düzenek Şekil 29’da görülmektedir.



Şekil 29. Fotokimyasal ölçüm düzeneği

Fotokimyasal ölçümlerde ışık kaynağı olarak 300 Watt’lık General Electric quartz lamba, ultraviyole ve infrared radyasyonları filtre etmek için bir su filtresi ve ayrıca 600 nm’lik bir filtre kullanılmıştır. Ayrıca yine aynı amaç için 700 nm’lik ışığı geçirebilen bir filtre kullanılmıştır.

2.4.2.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin singlet oksijen kuantum verimleri (Φ_{Δ}), kuantum verimi hesaplanmak istenen bileşik ve standart olarak kullanılan ZnPc bileşiğinin ayrı ayrı hazırlanan çözeltilerine karanlık ortamda singlet oksijen söndürücü DPBF (1,3-difenilizobenzofuran) bileşiğinin ilave edilmesi ve ardından ışığa maruz bırakılmalarıyla çözeltilerin her beş saniyede bir, belirli dalga boyundaki (417 nm) absorbanlarının ölçülmesi yoluyla tespit edilmiştir. Işığa maruz bırakılan ftalosiyanın çözeltilerinde, uyarılmayla başlayan mekanizma neticesinde singlet oksijen oluşumu meydana gelmiştir. Ortamdaki DPBF konsantrasyonunu açığa çıkan singlet oksijenin DPBF’yi bozmasıyla azaltmıştır. Çalışılan çözeltilerin UV-vis ölçümleri kısa süreli aralıklarla tekrarlanmıştır. DPBF’nin maksimum absorban yaptığı 417 nm dalga boyunda zamanla meydana gelen absorban azalma miktarından, DPBF konsantrasyonunun azalma oranı tespit edilmiştir. Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [30].

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

Burada, $\Phi_{\Delta}^{\text{Std}}$ standart olarak kullanılan çinko ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimidir (DMF içerisinde, $\Phi_{\Delta}^{\text{Std}} = 0,56$) [27]. R numunenin, R_{Std} ise standartın DPBF'yi yükseltgeme hızlarıdır. I_{abs} numunenin, $I_{\text{abs}}^{\text{Std}}$ standartın ışık absorplama oranlarıdır. Kullanılan ışığın şiddeti ise 6.63×10^{15} foton $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 'dir.

2.4.2.2. Fotobozunma Kuantum Verimi (Φ_d)

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin fotobozunma kuantum verimleri (Φ_d), numunelerin ışıkla bozunmaları sırasında UV-vis grafiklerinde Q bandlarının absorbans değerleri takip edilerek, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [27].

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

Burada C_0 numunenin ışığa maruz kalmadan önceki ve C_t numunenin ışığa maruz kaldıktan sonraki konsantrasyonlarıdır. V çözelti hacmi, N_A Avogadro sabiti, S ışınlamada kullanılan küvet yüzeyinin alanı, t ışınlama süresi ve I_{abs} ise absorplanan ışın miktarıdır. Kullanılan ışığın şiddeti 2.21×10^{16} foton $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ dir.

2.4.2.3. 1,4-Benzokinon (BQ) ile Floresans Sönümlenme Çalışmaları

Sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri için floresans sönümlenme çalışmaları komplekslerin doygun çözeltilerine farklı konsantrasyonlarda BQ eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Karışımlardaki BQ konsantrasyonları sırasıyla 0, 0,008, 0,016, 0,024, 0,032 ve 0.040 mol dm^{-3} 'tür. Her bir BQ konsantrasyonu için numunelerin floresans spektrumları ölçülmüştür. Stern-Volmer denklemi kullanılarak BQ konsantrasyonuna bağlı olarak floresans şiddetindeki değişimler hesaplanmıştır [27].

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv} [BQ] \quad (5)$$

Burada I_0 ortamda BQ mevcut değilken ölçülen floresans şiddeti ve I ortamda BQ varken ölçülen floresans şiddetidir. [BQ] benzokinon konsantrasyonudur. K_{sv} , bimoleküler sönmleme sabiti (k_q) ve τ_F üzerinden hesaplanan Stern–Volmer sabitidir. K_{sv} değeri, I_0/I oranından hesaplanan değerlerin, benzokinon konsantrasyonuna [BQ] karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimine eşittir.

3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında literatürde kayıtlı olmayan 8 yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları, IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektroskopisi verilerinden faydalanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen yeni bileşiklerin IR spektrumları ATR tekniğiyle alınmıştır. UV-vis spektrumları DMF içerisinde 1x10⁻⁵ mol dm⁻³ konsantrasyonunda alınmış ve maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyuna karşılık gelen molar absorpsiyon katsayılarının logaritmaları (log ε) hesaplanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ölçümleri yapılırken çözücü olarak dötero kloroform (CDCl₃) ve dötero dimetilsülfoksit (DMSO-d₆) kullanılmıştır.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri

Bileşik	$\nu(\text{NH})$ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{Ar. CH})$	$\nu(\text{Alif. CH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
(3a)	2225 _(C=N)	3073-3042	2997	1587-1556
(3b)	2232 _(C=N)	3083-3033	2923	1573-1561
(4a)	3286 _(NH)	3062	2920-2851	1598-1558
(5a)	---	3062	2969	1599-1558
(6a)	---	3057	2992-2919	1596-1557
(4b)	3286 _(NH)	3059	2923	1583-1557
(5b)	---	3062	2919	1581-1558
(6b)	---	3059	2992-2920	1581-1557

Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektral değerleri

Bileşik	Çözücü	λ_{max} (log ε)				
(4a)	DMF	700 (4,04)	671 (4,20)	638 (3,90)	609 (3,77)	343 (4,11)
(5a)	DMF	---	678 (5,37)	611 (4,63)	---	357 (4,96)
(6a)	DMF	---	709 (5,08)	639 (4,34)	---	361 (4,65)
(4b)	DMF	717 (5,02)	671 (5,03)	638 (4,56)	609 (4,46)	343 (4,76)
(5b)	DMF	---	693 (5,30)	623 (4,53)	---	329 (4,67)
(6b)	DMF	---	726 (5,18)	654 (4,43)	---	334 (4,79)

Tablo 3. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin ¹H-NMR spektral değerleri

Bileşik	H-Aromatik	CH ₃	NH _{çekirdek}
(3a)	7,90-7,88 (d 1H, Ar-H) 7,73-7,71 (d 1H, Ar-H) 7,65-7,64 (d, 1H, Ar-H) 7,30-7,26 (m, 2H, Ar-H) 7,11-7,08 (dd, 1H, Ar-H)	2,87 (s, 3H, CH ₃)	
(3b)	7,89-7,87 (d, 1H, Ar-H), 7,65-7,64 (d, 1H, Ar-H), 7,58-7,54 (m, 1H, Ar-H), 7,48-7,46 (dd, 1H, Ar-H), 7,15-7,10 (m, 2H, Ar-H),	2,85 (s, 3H, CH ₃)	---
(4a)	7,89 -7,85 (m, 4H, Ar-H) 7,78-7,76 (m, 4H, Ar-H) 7,68-7,66 (m, 4H, Ar-H) 7,57-7,52 (m, 4H, Ar-H) 7,21-7,10 (m, 8H, Ar-H)	2,96 (s, 12H, CH ₃)	-6.64 (bs, 2H, NH).
(5a)	8,57 -7,82 (m, 18H, Ar-H) 7,67-7,57 (m, 4H, Ar-H) 7,32-7,23 (m, 2H, ArH)	2,83 (s, 12H, CH ₃)	---
(6a)	8,99 (bs, 4H, Ar-H) 8,68 (bs, 4H, Ar-H) 8,15 (s, 2H, ArH) 7,95-7,91 (d, 4H, Ar-H) 7,78-7,64 (m, 6H, Ar-H) 7,50-7,44 (m, 2H, Ar-H) 7,30 (s, 2H, Ar-H)	2,81 (s, 12H, CH ₃)	---
(4b)	7,88 -7,73 (m, 10H, Ar-H) 7,72-7,42 (m, 6H, Ar-H) 7,34-7,26 (m, 8H, Ar-H)	2,86 (s, 12H, CH ₃)	-1,50 (s, 2H, NH)
(5b)	9,09 -8,82 (m, 2H, Ar-H) 8,54-8,37 (m, 2H, Ar-H) 8,09-8,06 (m, 6H, Ar-H) 7,75-7,57 (m, 8H, Ar-H) 7,29-7,22 (m, 6H, Ar-H)	2,78 (s, 12H, CH ₃)	
(6b)	9,41-9,26 (m, 2H, Ar-H) 9,14-9,08 (m, 2H, Ar-H) 8,64-8,58 (m, 2H, Ar-H) 8,42-8,38 (m, 2H, Ar-H) 8,28-8,21 (m, 2H, Ar-H) 8,08-7,24 (m, 14H, Ar-H)	2,78 (s, 12H, CH ₃)	

Tablo 4. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik	δ (ppm) kimyasal kayma değerleri
(3a)	170,11 (C=N), 161,85, 154,75, 152,09, 135,43, 133,44, 123,12, 121,46, 121,37, 117,85, 117,72, 115,31 (C≡N), 114,86 (C≡N), 114,27, 109,05, 20,32 (CH ₃).
(3b)	170,03 (C=N), 160,88, 154,59, 152,43, 134,45, 133,27, 127,21, 123,00, 120,55, 117,72, 117,36, 115,06 (C≡N), 113,85 (C≡N), 112,64, 106,22, 20,31 (CH ₃).
(4a)	170,60, 162,27, 160,17, 157,85, 155,07, 153,14, 137,17, 133,41, 124,67, 123,40, 122,81, 118,78, 117,56, 116,84, 109,01, 20,77 (CH ₃).
(5a)	169,43, 156,40, 156,07, 154,85, 154,80, 151,05, 139,52, 133,28, 131,10, 123,74, 123,21, 118,03, 116,41, 115,14, 109,45, 20,37 (CH ₃).
(6a)	169,43, 156,39, 156,22, 154,85, 154,81, 154,58, 139,45, 131,10, 130,58, 123,71, 123,21, 118,66, 117,82, 117,32, 109,52, 20,27 (CH ₃).
(4b)	170,87, 155,10, 154,22, 153,55, 137,00, 133,57, 129,17, 124,75, 122,85, 118,61, 116,81, 114,32, 105,92, 20,88 (CH ₃).
(5b)	169,08, 155,60, 154,71, 154,42, 152,79, 150,18, 139,86, 130,76, 129,10, 129,08, 122,73, 118,28, 116,63, 113,24, 109,75, 20,32 (CH ₃).
(6b)	169,16, 155,48, 154,83, 154,57, 154,37, 152,22, 137,78, 133,44, 129,20, 123,78, 122,69, 118,20, 117,68, 112,67, 109,49, 20,32 (CH ₃).

Tablo 5. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin kütle spektral verileri ve reaksiyon verimleri

Bileşik	Hesaplanan kütle (g/mol) (m/z)	Spektral veri	Reaksiyon verimi
(3a)	291,05	292,08 [M+H] ⁺	%64,9
(3b)	291,05	292,14 [M+H] ⁺	%52,7
(4a)	1166,20	1166,20 [M] ⁺	%30,2
(5a)	1228,12	1228,84 [M] ⁺	%35,1
(6a)	1372,16	1373,67 [M+H] ⁺	%28,1
(4b)	1166,20	1167,44 [M+H] ⁺	%27,7
(5b)	1228,12	1229,67 [M+H] ⁺	%30,2
(6b)	1372,16	1373,13 [M+H] ⁺	%21,9

Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyenin komplekslerinin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri

Bileşik	Q band λ_{max} , (nm)	$\log \epsilon$	Eksitasyon λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes shift Δ_{Stokes} , (nm)
(4a)	670, 699	4,16, 3,99	670, 700	705	5
(5a)	677	5,35	678	689	11
(6a)	708	5,09	---	---	---
(4b)	689, 715	5,02, 5,02	689, 717	723	6
(5b)	692	5,30	693	702	9
(6b)	723	5,19	---	---	---
Zn Pc*	670	5,37	670	676	6

Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin DMF içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri (k_F = Floresans oran sabiti. Değerler $k_F = \Phi_F/\tau_F$ formülü kullanarak hesaplanmıştır).

Bileşik	Φ_F	τ_F (ns)	$^a k_F$ (s ⁻¹) (x10 ⁸)	τ_0 (ns)	Φ_d (x 10 ⁻³)	Φ_Δ
(4a)	0,16	4,66	0,35	28,41	9,39	0,20
(5a)	0,13	3,13	0,40	25,04	0,33	0,61
(6a)	---	---	---	---	1,59	0,14
(4b)	0,10	3,15	0,31	32,47	0,17	0,14
(5b)	0,13	2,80	0,47	21,37	0,32	0,67
(5b)	---	---	---	---	0,15	0,10
Zn Pc*	0,17	1,03	1,65	6,05	0,02	0,56

Tablo 8. Sentezlenen ftalosiyanin komplekslerinin DMF içerisindeki floresans, söndürme değerleri

Bileşik	$K_{sv}^{BSA}/(M^{-1})$	$K_q/10^{10} (M^{-1} s^{-1})$
(4a)	39,16	0,84
(5a)	35,90	1,15
(6a)	---	---
(4b)	22,78	0,72
(5b)	32,26	1,15
(6b)	---	---
Zn Pc*	57,60	5,59

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

(3a) Nolu orijinal başlangıç bileşiği, kuru DMF ortamında potasyum karbonatın baz olarak kullanıldığı, 50 °C'de, N₂ atmosferinde 3 günde gerçekleşen nükleofilik aromatik sübtitüsyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir. (3a) Bileşiğinin IR spektrumunda, 2-metil-5-benzotiyazolol başlangıç bileşiğine ait –OH gerilme titreşiminin kaybolması ve 2225 cm⁻¹'de C≡N grubuna ait gerilme titreşim frekansının ortaya çıkışı sübtitüsyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir (Ek Şekil 1). (3a) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 2), 2-metil-5-benzotiyazolol bileşiğine ait –OH protonu sinyalinin kaybolması ve ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 3) sırasıyla 115,31 ve 114,86 ppm'de görülen C≡N karbon rezonansları sentezlenen ürünün yapısını desteklemektedir. Ayrıca kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) 292,08 [M+H]⁺ iyon pikinin görülmesi yeni bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir.

(3b) Nolu orijinal başlangıç bileşiği, kuru DMF ortamında potasyum karbonatın baz olarak kullanıldığı, 50 °C'de, N₂ atmosferinde 3 günde gerçekleşen nükleofilik aromatik sübtitüsyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir. (3b) Bileşiğinin IR spektrumunda, 2-metil-5-benzotiyazolol başlangıç bileşiğine ait –OH gerilme titreşiminin kaybolması ve 2232 cm⁻¹'de C≡N grubuna ait gerilme titreşim frekansının ortaya çıkışı sübtitüsyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir (Ek Şekil 5). (3b) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 6), 2-metil-5-benzothiazolol bileşiğine ait –OH proton sinyalinin kaybolması ve ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 7) sırasıyla 115,06 ve 113,85 ppm'de görülen C≡N karbon rezonansları sentezlenen ürünün yapısını desteklemektedir. Ayrıca kütle spektrumunda (Ek Şekil 8) 292,14 [M+H]⁺ iyon pikinin görülmesi yeni bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir.

(4a) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiği, (3a) numaralı sübtitüe ftalonitril türevinin ve (4b) nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiği, (3b) numaralı sübtitüe ftalonitril türevinin n-pentanol ortamında ve katalizör olarak DBU varlığında, N₂ atmosferinde 160 °C'de 24 saat karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. (5a-6a) Nolu metalli ftalosiyanın türevleri (3a) numaralı ftalonitril türevinin ve (5b-6b) nolu metalli ftalosiyanın türevleri (3b) numaralı ftalonitril türevinin ilgili metal tuzları varlığında n-pentanol ortamında ve katalizör olarak DBU varlığında, N₂ atmosferinde 160 °C'de 24 saat karıştırılmasıyla sentezlenmişlerdir. Sentezlenen yeni ftalosiyanın bileşikleri (4a-6a ve 4b-6b) kolon kromatografisi yardımıyla

saflaştırılmış ve yapıları IR, UV-vis, NMR ve kütle spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen (4a-6a) numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin IR spektrumları sırasıyla Ek Şekil 9, 14, 19'da görülmektedir. Başlangıç bileşiğinin (3a) IR spektrumunda 2225 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşim frekansının ftalosiyanın (4a-6a) IR spektrumlarında görülmemesi siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı şekilde (4b-6b) numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin IR spektrumları sırasıyla Ek Şekil 24, 29, 34'de görülmektedir. Başlangıç bileşiğinin (3b) IR spektrumunda 2232 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşim frekansının ftalosiyanın (4b-6b) IR spektrumlarında görülmemesi siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. (4a ve 4b) Nolu metalsiz ftalosiyanın IR spektrumlarında (Ek Şekil 9 ve Ek Şekil 24) 3286 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim frekansları metalsiz ftalosiyanın moleküllerinin halka içi -NH gerilme titreşimlerine aittir. Sentezlenen metalli ve metalsiz ftalosiyanın (4a-6a ve 4b-6b) IR spektrumlarının diğer kısımları başlangıç bileşiklerinin (3a ve 3b) IR spektrumuna oldukça benzemektedir.

(4a ve 4b) Nolu metalsiz ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında sırasıyla -6,64 ve -1,50 ppm'de görülen halka içi -NH protonlarına ait sinyaller (Ek Şekil 10 ve Ek Şekil 25) sentezlenen bileşiklerin yapılarını $^1\text{H-NMR}$ yönünden desteklemektedir. (4a ve 4b) Nolu metalsiz ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının diğer kısımları ve metalloftalosiyanın (5-6a ve 5-6b) $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (Ek Şekil 15, 20, 30 ve 35) birbirinden pek farklı değildir.

Sentezi gerçekleştirilen (4a-6a) nolu ftalosiyanın bileşiklerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında (3a) nolu ftalonitril türevinin $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait $115,31$ ve $114,86\text{ ppm}$ 'de gözlenen karbon rezonanslarının ve (4b-6b) nolu ftalosiyanın bileşiklerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında (3b) nolu ftalonitril türevinin $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait $115,06$ ve $113,85\text{ ppm}$ 'de gözlenen karbon rezonanslarının kaybolması önerilen yapıları $^{13}\text{C-NMR}$ yönünden desteklemektedir. Bunun dışında sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları (Ek Şekil 11, 16, 21, 26, 31 ve 36) birbirine oldukça benzerdir.

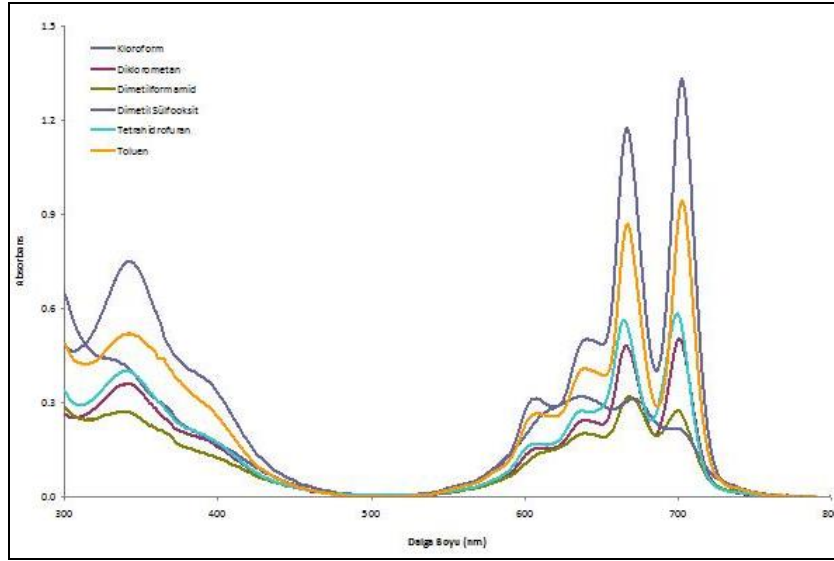
(3a) Nolu ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen metalsiz, Zn(II) ve Pb(II) ftalosiyanın bileşiklerinin (4a-6a) kütle spektrumlarında sırasıyla $1166,20\text{ [M]}^+$, $1228,84\text{ [M]}^+$ ve $1373,67\text{ [M+H]}^+$ moleküler iyon pikleri gözlemlenmektedir ve bu değerler önerilen yapıları desteklemektedir (Ek Şekil 12, 17, 22). (3b) Nolu ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen metalsiz, Zn(II) ve Pb(II) ftalosiyanın bileşiklerinin (4b-6b) kütle

spektrumlarında sırasıyla 1167,44 [M+H]⁺, 1229,67 [M+H]⁺ ve 1373,13 [M+H]⁺ moleküler iyon pikleri gözlemlenmektedir ve bu değerler önerilen yapıları desteklemektedir (Ek Şekil 27, 32, 37).

(3a ve 3b) Nolu ftalonitril türevleri üzerinden sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin (4a-6a ve 4b-6b) UV-vis spektrumları oda sıcaklığında DMF içerisinde kaydedilmiştir. (4a) Nolu metalsiz ftalosiyanın UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 13) 700 ve 671 nm'de, keskin bir şekilde ikiye yarılmış bir bant ve bu bantın yanında omuz şeklinde 638 ve 609 nm'de gözlenen bantlar metalsiz ftalosiyanın karakteristik absorpsiyon bantlarıdır. (4b) Nolu metalsiz ftalosiyanın UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 28) 717 ve 671 nm'de, keskin bir şekilde ikiye yarılmış bir bant ve bu bantın yanında omuz şeklinde 638 ve 609 nm'de gözlenen bantlar metalsiz ftalosiyanın karakteristik absorpsiyon bantlarıdır. Q bandı olarak tanımlanan bu absorpsiyon bantları, HOMO → LUMO ve HOMO → LUMO+1 geçişlerine aittir. Bu olay metalsiz ftalosiyanın D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermektedir. 343 nm'de görülen absorpsiyon bandı, daha düşük enerjili dolu molekül orbitallerinden LUMO orbitallerine geçişler şeklinde ortaya çıkan B bandıdır [31]. (5a) Nolu Zn(II)Pc bileşiğinin UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 18) 678 nm'de keskin bir bant, 611 nm'de bir omuz ve 357 nm'de yayvan bir bant gözlenmiştir. 678 nm'de gözlenen bant Q bandı, 357 nm'de gözlenen bant B bandına aittir. (5b) Nolu Zn(II)Pc bileşiğinin UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 33) 693 nm'de keskin bir bant, 623 nm'de bir omuz ve 329 nm'de yayvan bir bant gözlenmiştir. 693 nm'de gözlenen bant Q bandı, 329 nm'de gözlenen bant B bandıdır. (6a) Nolu Pb(II)Pc bileşiğinin UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 23) 709 nm'de keskin bir bant, 639 nm'de bir omuz ve 361 nm'de yayvan bir bant gözlenmiştir. 709 nm'de gözlenen bant Q bandı, 361 nm'de gözlenen bant B bandıdır. (6b) Nolu Pb(II)Pc bileşiğinin UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 38) 726 nm'de keskin bir bant, 654 nm'de bir omuz ve 334 nm'de yayvan bir bant gözlenmiştir. 726 nm'de gözlenen bant Q bandı, 334 nm'de gözlenen bant B bandıdır. Tüm bu veriler, metalli ftalosyaninlerin D_{4h} simetrisi ile uyum içerisinde.

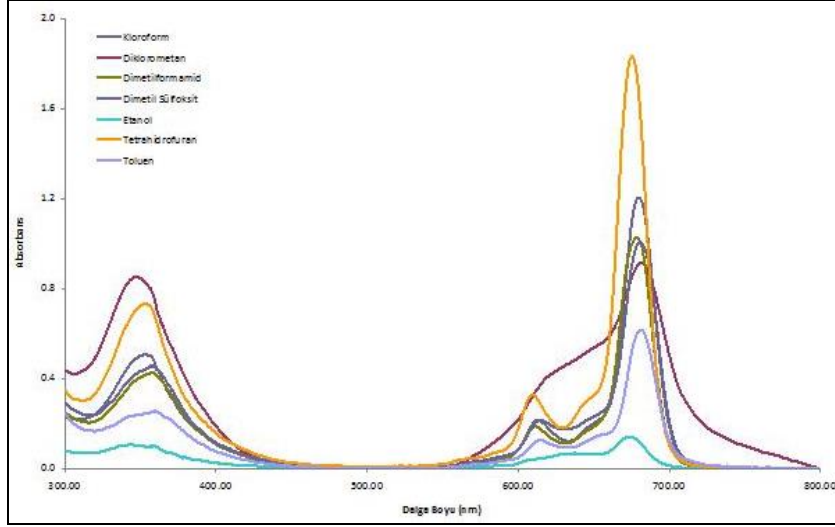
Sentezlenen ftalosiyanın türevlerinin agregasyon özelliklerinin incelenmesi amacıyla (4a-6a ve 4b-6b) nolu ftalosiyanın UV-vis spektral özelliklerinin değişimi sırasıyla kloroform, diklorometan, dimetilformamid, dimetilsülfoksit, tetrahidrofur, toluen ve etanol çözücüleri içinde 1.0x10⁻⁵ M konsantrasyonunda incelenmiştir. (4a) Nolu metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin farklı çözücülerde 1.0x10⁻⁵ mol/dm³ konsantrasyonunda alınan UV-vis spektrumları incelendiğinde (Şekil 30) kloroform, diklorometan,

tetrahidrofuran ve toluen çözücülerinde agregasyon gözlenmezken dimetilformamid ve dimetilsülfoksit çözücülerinde ftalosiyanın bileşiminin agregasyona uğradığı gözlenmiştir. DMF çözücüsündeki UV-vis spektrumuyla karşılaştırıldığında (4a) numaralı ftalosiyanın bileşiminin tetrahidrofuran çözücüsündeki UV-vis spektrumunda maviye kayma ve kloroform, diklorometan, dimetilsülfoksit ve toluen çözücülerindeki UV-vis spektrumlarında kırmızıya kayma gözlenmiştir.



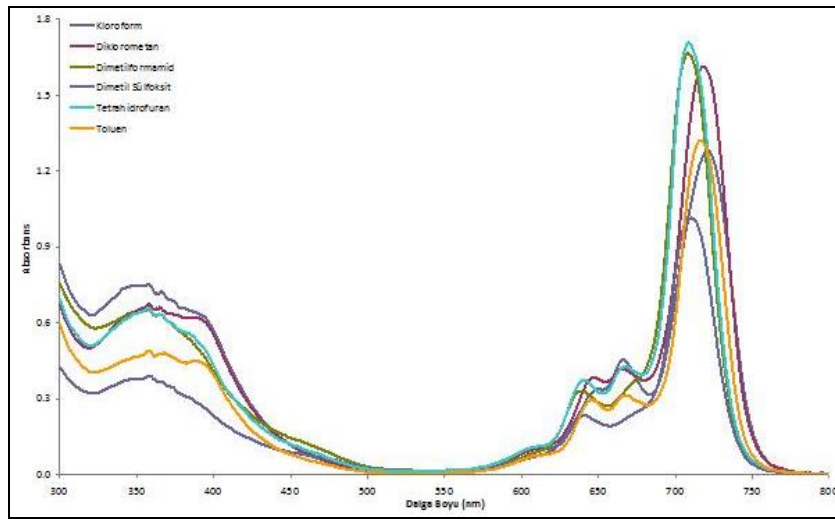
Şekil 30. (4a) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiminin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumu

(5a) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiminin farklı çözücülerde 1.0×10^{-5} mol/dm³ konsantrasyonunda alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde (Şekil 31) kloroform, dimetilformamid, dimetilsülfoksit, tetrahidrofuran ve toluen çözücülerinde agregasyon gözlenmezken diklorometan ve etanol çözücülerinde ftalosiyanın bileşiminin agregasyona uğradığı gözlenmiştir. DMF çözücüsündeki UV-vis spektrumuyla karşılaştırıldığında (5a) numaralı ftalosiyanın bileşiminin tetrahidrofuran ve etanol çözücülerindeki UV-vis spektrumunda maviye kayma ve kloroform, diklorometan, dimetilsülfoksit ve toluen çözücülerindeki UV-vis spektrumlarında kırmızıya kayma gözlenmiştir.



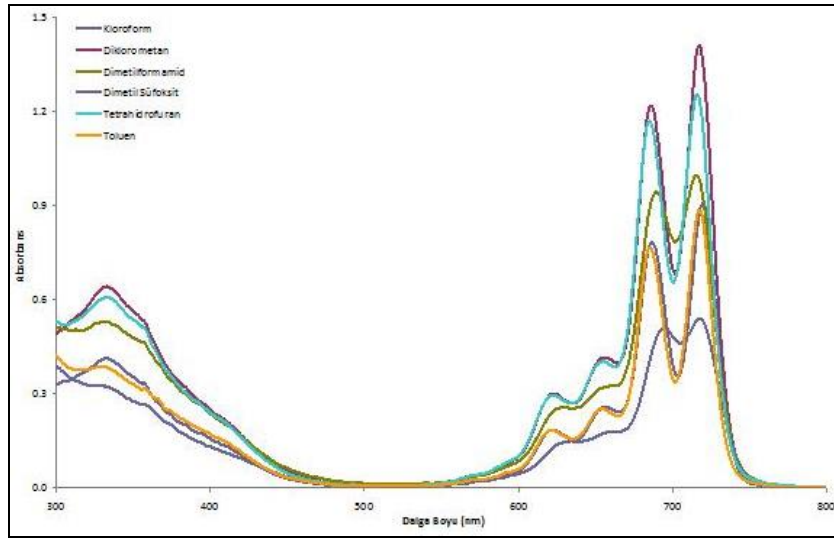
Şekil 31. (5a) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiminin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumu

(6a) Nolu kurşun ftalosiyanın bileşiminin farklı çözücülerde 1.0×10^{-5} mol/dm³ konsantrasyonunda alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde (Şekil 32) kloroform, diklorometan, dimetilformamid, dimetilsülfoksit, tetrahidrofuran ve toluen çözücülerinde agregasyon gözlenmemiştir. DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis spektrumuyla karşılaştırıldığında (6a) numaralı ftalosiyanın bileşiminin kloroform, diklorometan, dimetilsülfoksit, tetrahidrofuran ve toluen çözücülerinde UV-vis spektrumunda kırmızıya kayma gözlenmiştir.



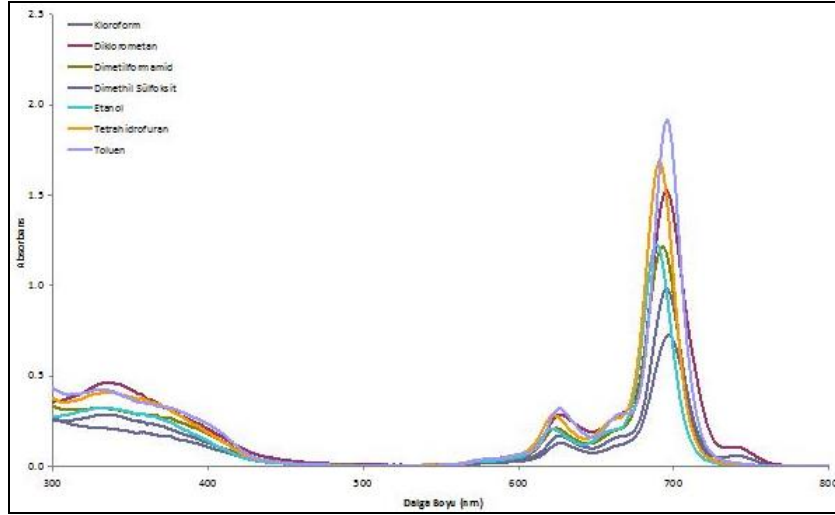
Şekil 32. (6a) Nolu kurşun ftalosiyanın bileşiminin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumu

(4b) Nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiminin farklı çözücülerde 1.0×10^{-5} mol/dm³ konsantrasyonunda alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde (Şekil 33) kloroform, diklorometan, tetrahidrofur ve toluen çözücülerinde agregasyon gözlenmezken dimetilformamid, dimetilsülfoksit çözücülerinde ftalosiyenin bileşiminin agregasyona uğradığı gözlenmiştir. DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis spektrumuyla karşılaştırıldığında (4b) numaralı ftalosiyenin bileşiminin tetrahidrofur çözücüsü içerisindeki UV-vis spektrumunda maviye kayma ve kloroform, diklorometan, dimetilsülfoksit ve toluen çözücülerinde UV-vis spektrumlarında kırmızıya kayma gözlenmiştir.



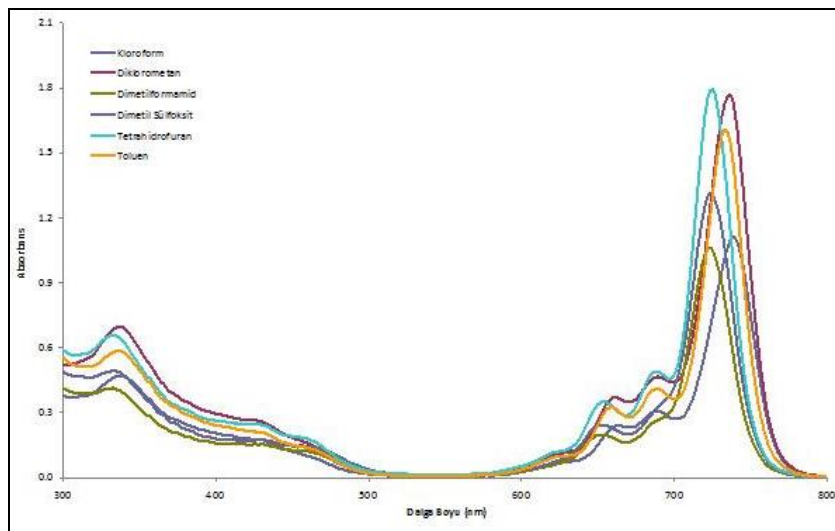
Şekil 33. (4b) Nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiminin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumu

(5b) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiminin farklı çözücülerde 1.0×10^{-5} mol/dm³ konsantrasyonunda alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde (Şekil 34) kloroform, diklorometan, dimetilformamid, dimetilsülfoksit tetrahidrofur, toluen ve etanol çözücülerinde agregasyon gözlenmemiştir. DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis spektrumuyla karşılaştırıldığında (5b) numaralı ftalosiyenin bileşiminin tetrahidrofur ve etanol çözücülerinde UV-vis spektrumunda maviye kayma ve kloroform, diklorometan, dimetilsülfoksit ve toluen çözücülerinde UV-vis spektrumlarında kırmızıya kayma gözlenmiştir.



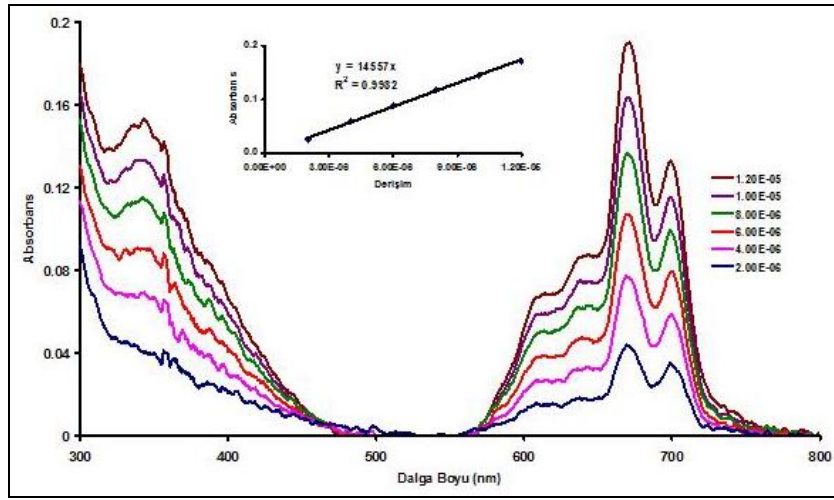
Şekil 34. (5b) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiminin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumu

(6b) Nolu kurşun ftalosiyanın bileşiminin farklı çözücülerde 1.0×10^{-5} mol/dm³ konsantrasyonunda alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde (Şekil 35) kloroform, diklorometan, dimetilformamid, dimetilsülfoksit, tetrahidrofuran ve toluen çözücülerinde agregasyon gözlenmemiştir. DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis spektrumuyla karşılaştırıldığında (6b) numaralı ftalosiyanın bileşiminin kloroform, diklorometan, dimetilsülfoksit, tetrahidrofuran ve toluen çözücülerinde UV-vis spektrumunda kırmızıya kayma gözlenmiştir.



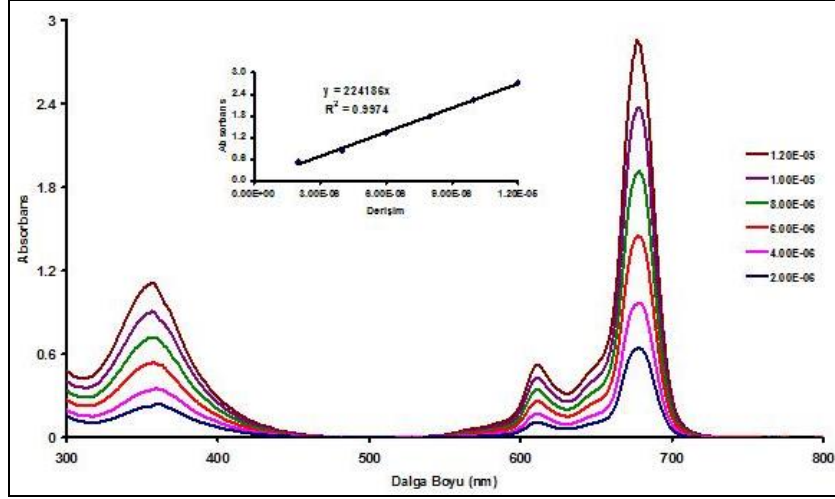
Şekil 35. (6b) Nolu kurşun ftalosiyanın bileşiminin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumu

Ayrıca sentezlenen ftalosiyanınin türevlerinin agregasyon özelliklerinin incelenmesi amacıyla (4a-6a ve 4b-6b) nolu ftalosiyanınlerin UV-vis spektral özelliklerinin değişimi DMF çözücüsü içerisinde farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir. (4a) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiminin DMF çözücüsü içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (Şekil 36) incelendiğinde konsantrasyon artarken Q bandının absorpsiyonunun da arttığı gözlenmiştir. Konsantrasyon artışının absorbans ile değişimini gösteren korelasyon grafiğinden de görüldüğü gibi 1.2×10^{-5} ile 2×10^{-6} M mol/dm³ konsantrasyon aralığında Beer-Lambert kanunundan sapma olmamıştır. Bu sonuç bileşiğin ölçüm yapılan konsantrasyon aralığında herhangi bir agregasyon yapmadığını göstermiştir.



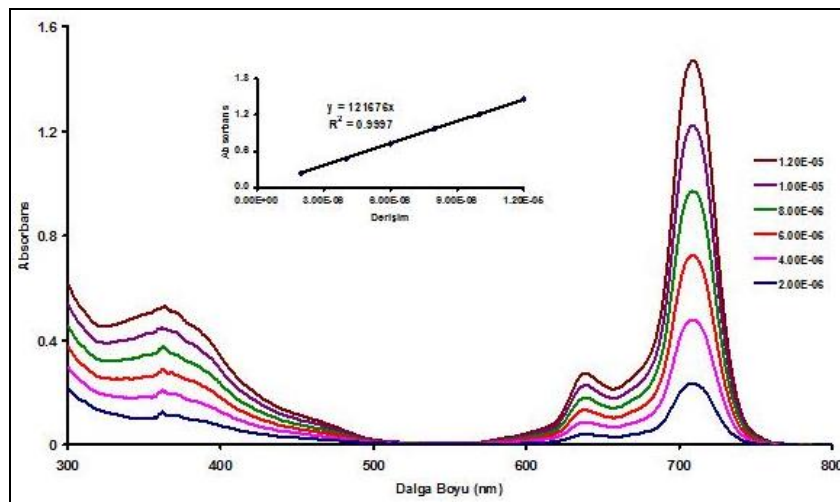
Şekil 36. (4a) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiminin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumu

(5a) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiminin DMF çözücüsü içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (Şekil 37) incelendiğinde konsantrasyon artarken Q bandının absorpsiyon şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. Konsantrasyon artışının absorbans ile değişimini gösteren korelasyon grafiğinden de görüldüğü gibi 1.2×10^{-5} ile 2×10^{-6} M mol/dm³ konsantrasyon aralığında Beer-Lambert kanunundan sapma olmamıştır. Bu sonuç bileşiğin ölçüm yapılan konsantrasyon aralığında herhangi bir agregasyon yapmadığını göstermiştir.



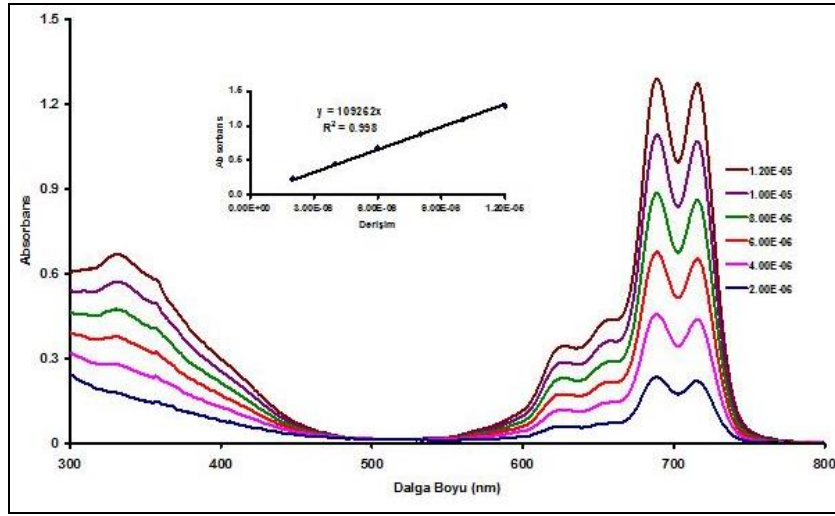
Şekil 37. (5a) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumu

(6a) Nolu kurşun ftalosiyanın bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (Şekil 38) incelendiğinde konsantrasyon artarken Q bandının absorpsiyon şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. Konsantrasyon artışının absorpsiyon ile değişimini gösteren korelasyon grafiğinden de görüldüğü gibi 1.2×10^{-5} ile 2×10^{-6} M mol/dm³ konsantrasyon aralığında Beer-Lambert kanunundan sapma olmamıştır. Bu sonuç bileşiğin ölçüm yapılan konsantrasyon aralığında herhangi bir agregasyon yapmadığını göstermiştir.



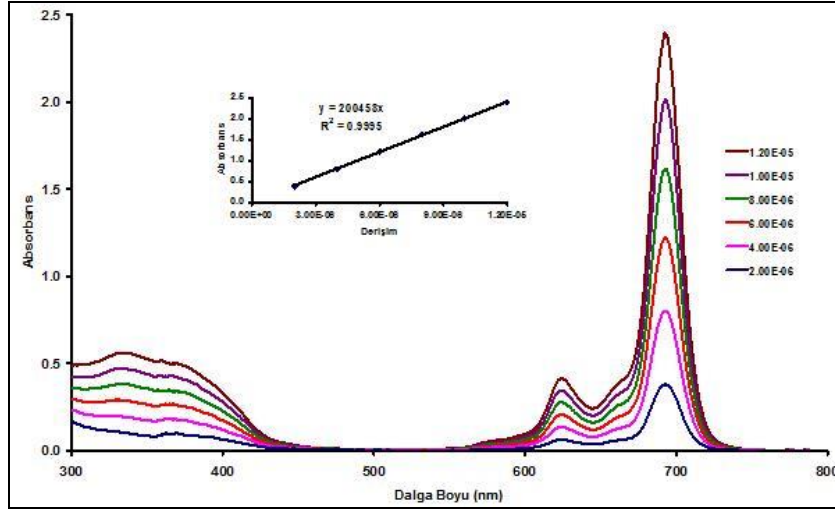
Şekil 38. (6a) Nolu kurşun ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumu

(4b) Nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiminin DMF çözücüsü içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (Şekil 39) incelendiğinde konsantrasyon artarken Q bandının absorpsiyon şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. Konsantrasyon artışının absorbans ile değişimini gösteren korelasyon grafiğinden de görüldüğü 1.2×10^{-5} ile 2×10^{-6} M mol/dm³ konsantrasyon aralığında Beer-Lambert kanunundan sapma olmamıştır. Bu sonuç bileşiğin ölçüm yapılan konsantrasyon aralığında herhangi bir agregasyon yapmadığını göstermiştir.



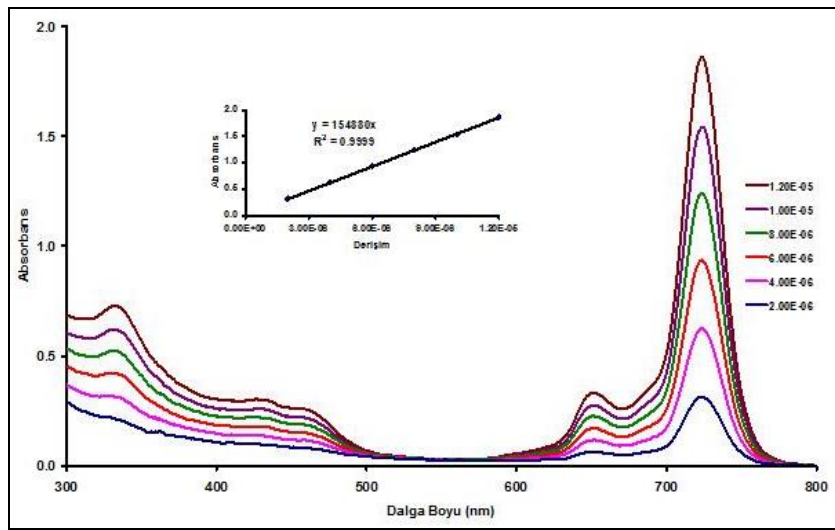
Şekil 39. (4b) Nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiminin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumu

(5b) Nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiminin DMF çözücüsü içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (Şekil 40) incelendiğinde konsantrasyon artarken Q bandının absorpsiyon şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. Konsantrasyon artışının absorbans ile değişimini gösteren korelasyon grafiğinden de görüldüğü gibi 1.2×10^{-5} ile 2×10^{-6} M mol/dm³ konsantrasyon aralığında Beer-Lambert kanunundan sapma olmamıştır. Bu sonuç bileşiğin ölçüm yapılan konsantrasyon aralığında herhangi bir agregasyon yapmadığını göstermiştir.



Şekil 40. (5b) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumu

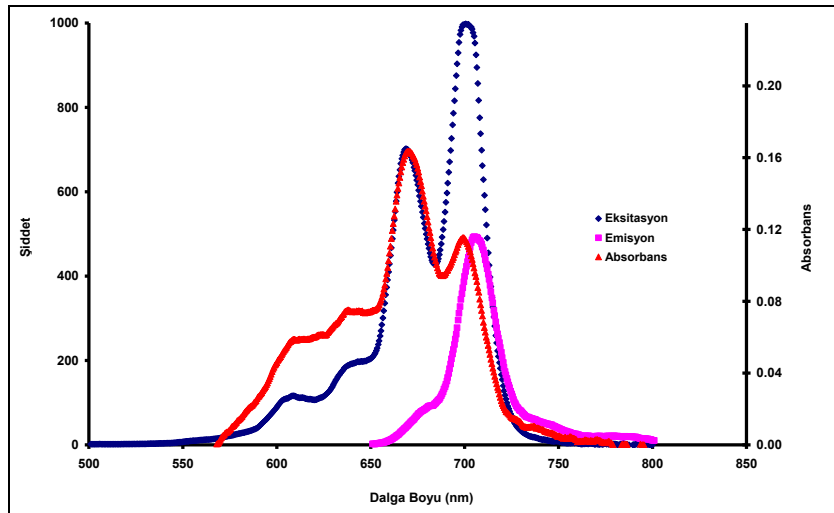
(6b) Nolu kurşun ftalosiyenin bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (Şekil 41) incelendiğinde konsantrasyon artarken Q bandının absorpsiyon şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. Konsantrasyon artışının absorbans ile değişimini gösteren korelasyon grafiğinden de görüldüğü gibi 1.2×10^{-5} ile 2×10^{-6} M mol/dm³ konsantrasyon aralığında Beer-Lambert kanunundan sapma olmamıştır. Bu sonuç bileşiğin ölçüm yapılan konsantrasyon aralığında herhangi bir agregasyon yapmadığını göstermiştir.



Şekil 41. (6b) Nolu kurşun ftalosiyenin bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrümü

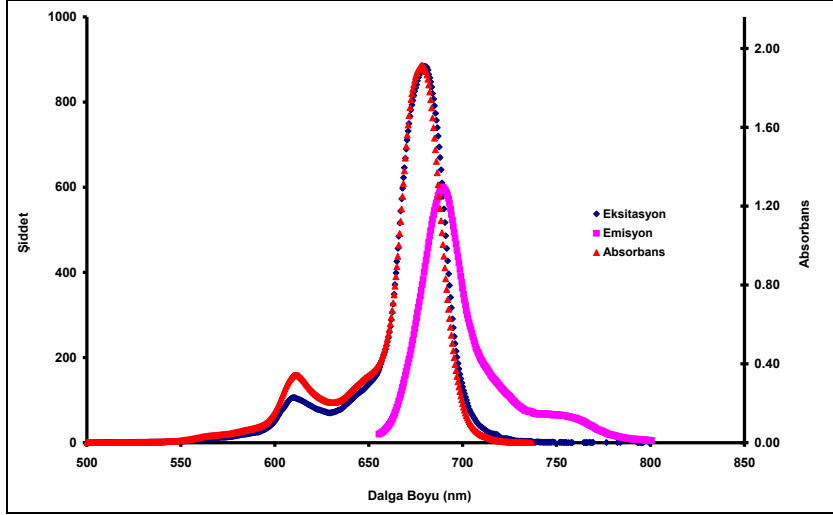
Sentezlenen yeni ftalosiyanın agregasyon özelliklerinin incelenmesinin ardından (4a-6a ve 4b-6b) ftalosiyanın bileşiklerinin fotodinamik terapi (PDT) için uygun bileşikler olup olmadıkları incelenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın PDT yönteminde foto algılayıcı olarak kullanılabilirliğinin tespiti için fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu nedenle bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen metalli ve metallsiz ftalosiyanın (4a-6a ve 4b-6b) floresans kuantum verimi ve ömrü, singlet oksijen kuantum verimi ve fotobozunma kuantum verimleri tespit edilmiştir.

Şekil 42’de (4a) Numaralı metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumu görülmektedir. (4a) Numaralı metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin floresans eksitasyon maksimumlarının sırasıyla 670 ve 700 nm ve floresans emisyon maksimumunun 705 nm olduğu görülmektedir. Bu bileşiğe ait Stokes değişimi değeri 5 nm’dir.



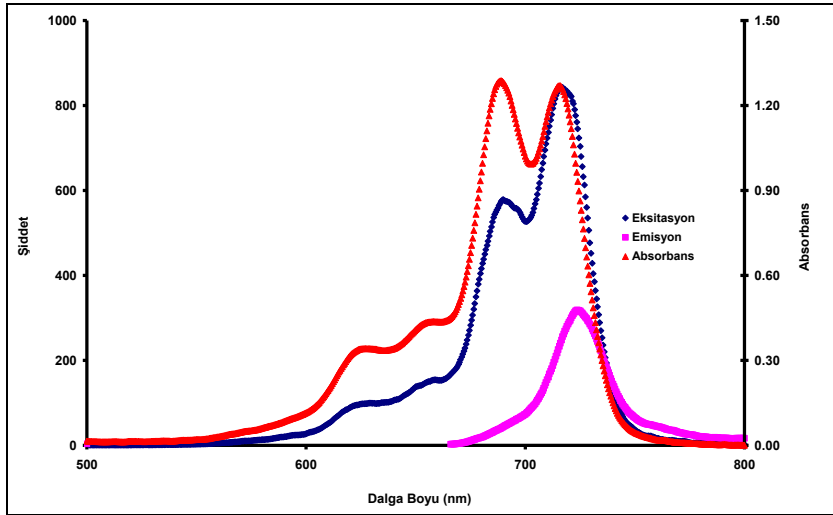
Şekil 42. (4a) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları

Şekil 43’de (5a) Numaralı çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumu görülmektedir. (5a) Numaralı çinko ftalosiyanın bileşiğinin floresans eksitasyon maksimumunun 678 nm ve floresans emisyon maksimumunun 689 nm olduğu görülmektedir. Bu bileşiğe ait Stokes değişimi değeri 11 nm’dir.



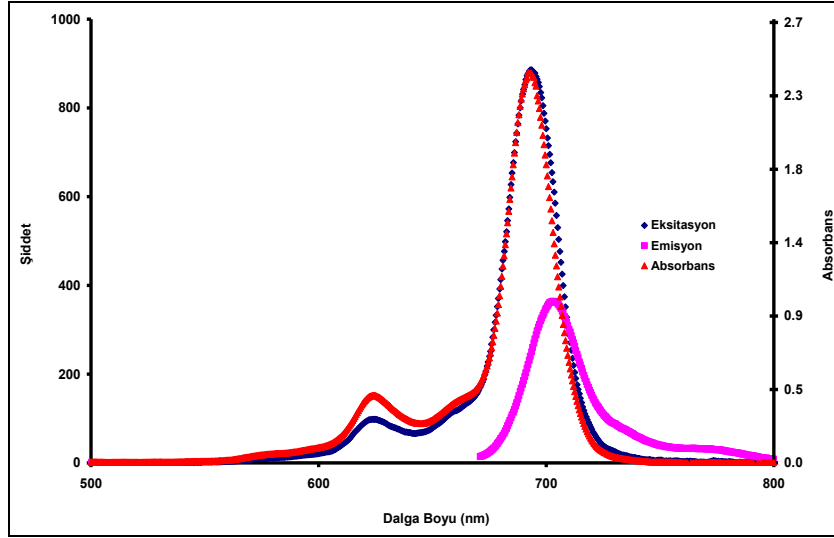
Şekil 43. (5a) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları

Şekil 44'de (4b) numaralı metallsiz ftalosiyenin bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumu görülmektedir. (4b) Numaralı metallsiz ftalosiyenin bileşiğinin floresans eksitasyon maksimumlarının sırasıyla 689 ve 717 nm ve floresans emisyon maksimumunun 723 nm olduğu görülmektedir. Bu bileşiğe ait Stokes değişimi değeri 6 nm'dir.



Şekil 44. (4b) Nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiğinin absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları

Şekil 45’de (5b) Numaralı çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumu görülmektedir. (5b) Numaralı çinko ftalosiyanın bileşiğinin floresans eksitasyon maksimumunun 693 nm ve floresans emisyon maksimumunun 702 nm olduğu görülmektedir. Bu bileşiğe ait Stokes değişimi değeri 9 nm’dir.



Şekil 45. (5b) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları

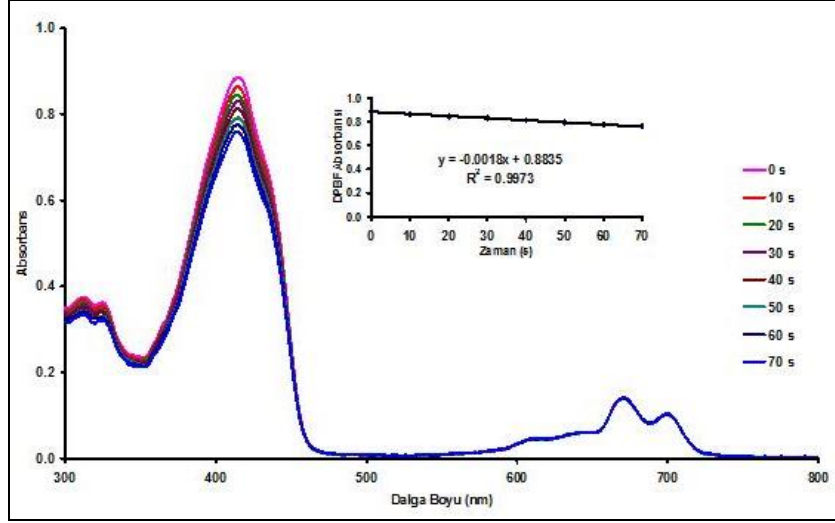
Sentezlenen yeni ftalosiyanın bileşiklerinin (4a-5a ve 4b-5b) floresans emisyon grafikleri kullanılarak floresans kuantum verimleri (Φ_F) hesaplanmış ve bu değerler sırasıyla (4a) numaralı metallsiz ftalosiyanın bileşiği için 0,16, (5a) numaralı çinko ftalosiyanın bileşiği için 0,13, (4b) numaraları metallsiz ftalosiyanın bileşiği için 0,10 ve (5b) numaralı çinko ftalosiyanın bileşiği için 0,13 olarak bulunmuştur (Tablo 7). (4a) Numaralı periferel metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin floresans kuantum veriminin, (4b) numaralı non-periferel metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin floresans kuantum veriminden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. (5a) Numaralı periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin floresans kuantum verimi ile (5b) numaralı non-periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin floresans kuantum veriminin aynı olduğu gözlenmiştir. Bulunan değerler standart ZnPc kompleksine ait değerden (0,17) daha düşüktür. Bu durum ftalosiyanın halkasına süstitüent olarak bağlanmış 2-metil-5-benzotiyazolol gruplarının etkisinden kaynaklanmaktadır. (6a) ve (6b) Numaralı kurşun ftalosiyanın bileşiklerinde ftalosiyanın

merkez kavitesindeki geniş hacimli kurşun iyonun sistemler arası geçişi artırmasından dolayı bu bileşikler oldukça düşük floresans özellik göstermiştir [32].

Sentezlenen yeni ftalosiyanın bileşiklerinin (4a-5a ve 4b-5b) floresans ömürleri (τ_F) ise sırasıyla (4a) numaralı metalsiz ftalosiyanın bileşiği için 4,66, (5a) numaralı çinko ftalosiyanın bileşiği için 3,13, (4b) numaraları metalsiz ftalosiyanın bileşiği için 3,15 ve (5b) numaralı çinko ftalosiyanın bileşiği için 2,80 olarak bulunmuştur (Tablo 7). (4a) numaralı periferel metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin floresans ömrünün, (4b) numaralı non-periferel metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin floresans ömründen daha yüksek olduğu gözlenmiştir. (5a) Numaralı periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin floresans ömrünün, (5b) numaralı non-periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin floresans ömründen daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bulunan değerler standart ZnPc kompleksine ait değerden (1,03) daha yüksektir. Ayrıca komplekslerin floresans ömürleri fotodinamik terapide fotoduyarlı maddeler olarak kullanılmaları için yeterlidir.

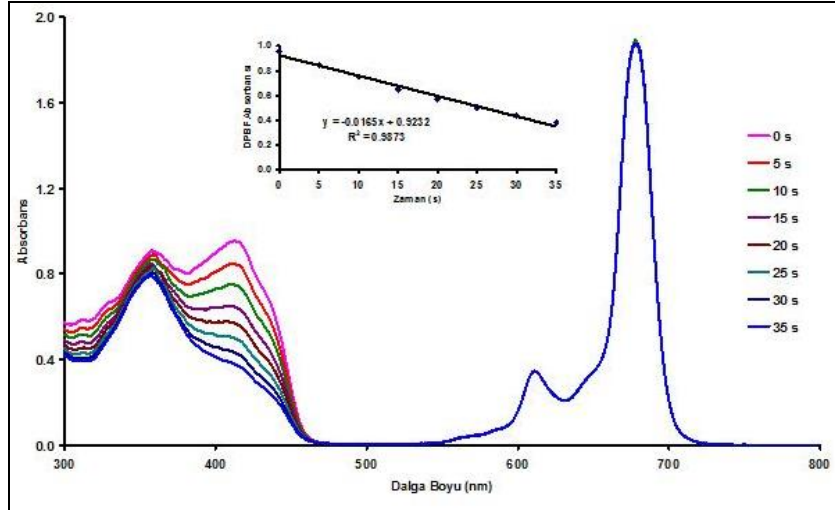
Sentezlenen yeni ftalosiyanın bileşiklerinin (4a-5a ve 4b-5b) doğal ışığa ömürleri (τ_0) ise sırasıyla (4a) numaralı metalsiz ftalosiyanın bileşiği için 28,41, (5a) numaralı çinko ftalosiyanın bileşiği için 25,04, (4b) numaraları metalsiz ftalosiyanın bileşiği için 32,47 ve (5b) numaralı çinko ftalosiyanın bileşiği için 21,37 ns olarak bulunmuştur (Tablo 7). (4a) numaralı periferel metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin doğal ışığa ömrünün, (4b) numaralı non-periferel metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin doğal ışığa ömründen daha düşük olduğu gözlenmiştir. (5a) Numaralı periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin doğal ışığa ömrünün, (5b) numaralı non-periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin doğal ışığa ömründen daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bulunan değerler standart ZnPc kompleksine ait değerden (6,05) daha yüksektir. Ayrıca bileşiklerin doğal ışığa ömürleri fotodinamik terapide fotoduyarlı maddeler olarak kullanılmaları için yeterlidir

Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ) ölçümleri gerçekleştirilirken singlet oksijen sönmüleyici DPBF'nin ortamdaki varlığı oluşan singlet oksijenin ftalosiyanın moleküllerini bozmasını engellemiştir. Böylece ortamdaki DPBF'nin absorbansı zamanla azalırken, ftalosiyanın Q bandlarında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. (4a) Nolu metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasında zamanla DPBF absorbanslarındaki azalma Şekil 46'da görülmektedir. (4a) Nolu metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisinde ölçülen singlet oksijen kuantum verimi 0,20 dir. Bulunan değer standart ZnPc kompleksine ait değerden (0,56) daha düşüktür.



Şekil 46. (4a) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

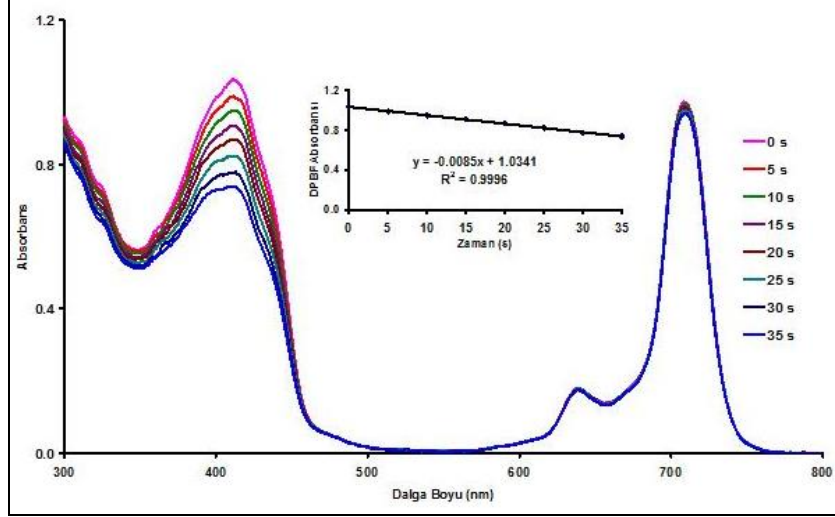
(5a) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasında zamanla DPBF absorbanslarındaki azalma Şekil 47’de görülmektedir. (5a) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisinde ölçülen singlet oksijen kuantum verimi 0,61 dir. Bulunan değer standart ZnPc kompleksine ait değerden (0,56) daha yüksektir.



Şekil 47. (5a) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

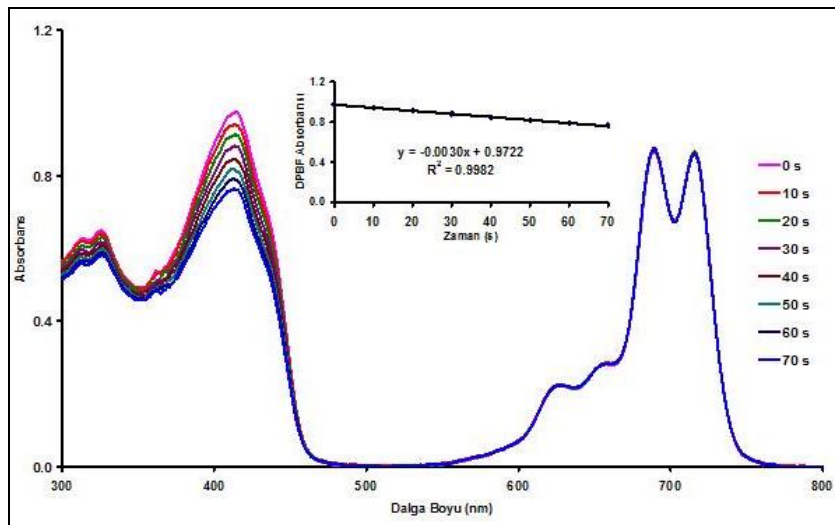
(6a) Nolu kurşun ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasında zamanla DPBF absorbanslarındaki azalma Şekil 48’de görülmektedir. (6a) Nolu

kurşun ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisinde ölçülen singlet oksijen kuantum verimi 0,14 dür. Bulunan değerler standart ZnPc kompleksine ait değerden (0,56) daha düşüktür.



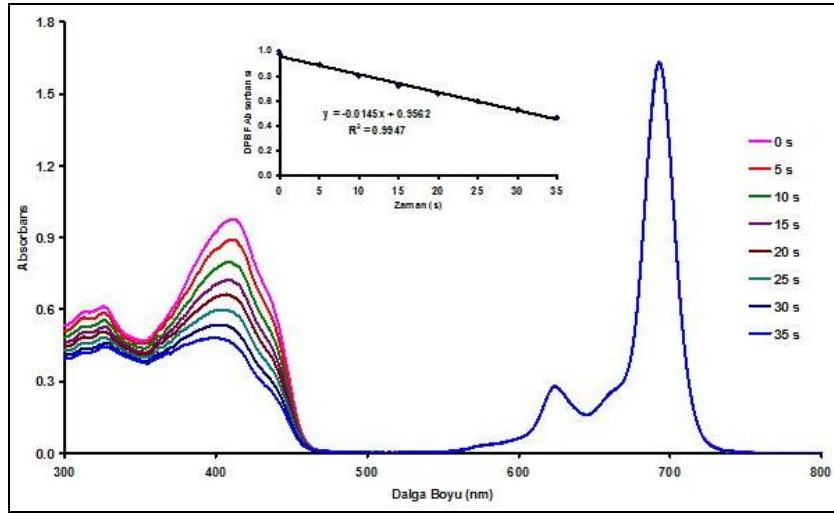
Şekil 48. (6a) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

(4b) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasında zamanla DPBF absorbanslarındaki azalma Şekil 49'da görülmektedir. (4b) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisinde ölçülen singlet oksijen kuantum verimi 0,14 dür. Bulunan değer standart ZnPc kompleksine ait değerden (0,56) daha düşüktür.



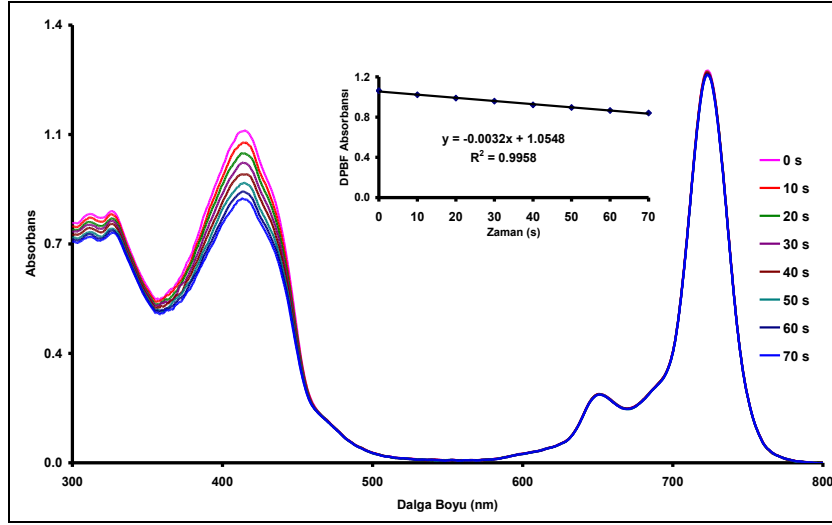
Şekil 49. (4b) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

(5b) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiminin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasında zamanla DPBF absorbanlarındaki azalma Şekil 50'de görülmektedir. (5b) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiminin DMF içerisinde ölçülen singlet oksijen kuantum verimi 0,67 dir. Bulunan değer standart ZnPc kompleksine ait değerden (0,56) daha yüksektir.



Şekil 50. (5b) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiminin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

(6b) Nolu kurşun ftalosiyenin bileşiminin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasında zamanla DPBF absorbanlarındaki azalma Şekil 51'de görülmektedir. (6b) Nolu kurşun ftalosiyenin bileşiminin DMF içerisinde ölçülen singlet oksijen kuantum verimi 0,10 dur. Bulunan değerler standart ZnPc kompleksine ait değerden (0,56) daha düşüktür.

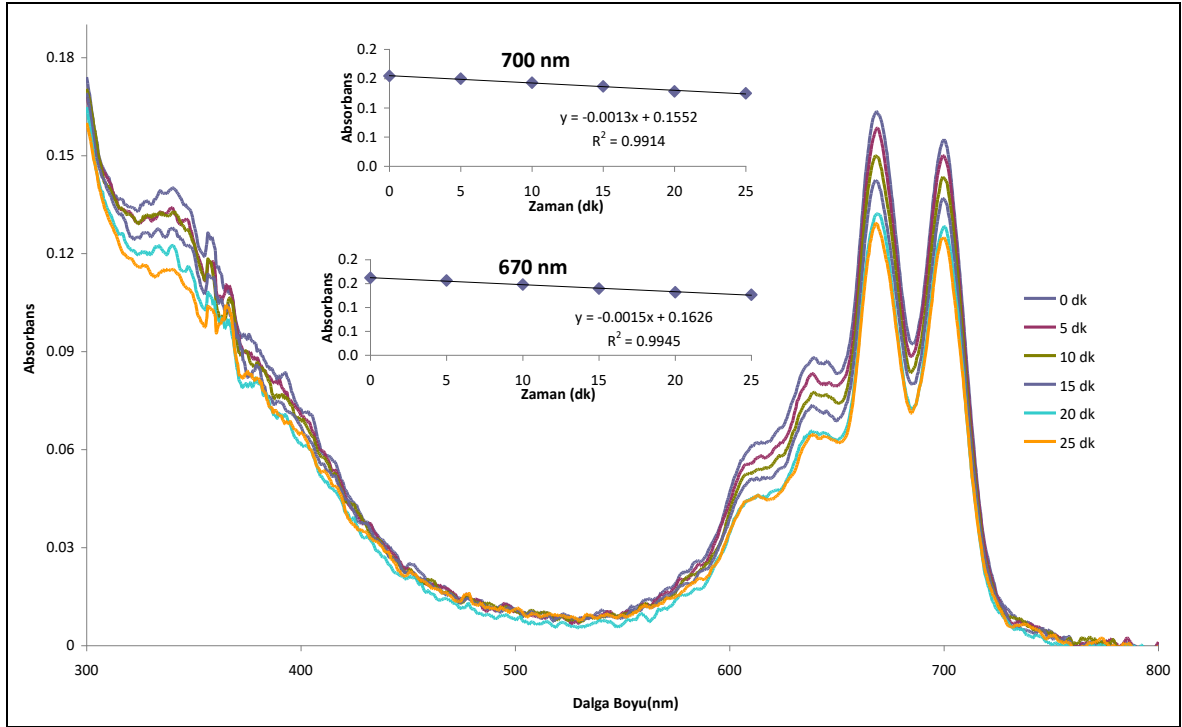


Şekil 51. (6b) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

(4a) Numaralı periferel metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum veriminin (Φ_{Δ}), (4b) numaralı non-periferel metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum veriminden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. (5a) Numaralı periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum veriminin, (5b) numaralı non-periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum veriminden daha düşük olduğu gözlenmiştir. (6a) Numaralı periferel kurşun ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum veriminin, (6b) numaralı non-periferel kurşun ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijen kuantum veriminden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. (5a) Numaralı periferel çinko ftalosiyanın ve (5b) numaralı non-periferel çinko ftalosiyanın bileşiklerinin singlet oksijen kuantum verimlerinin standart ZnPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum veriminden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sonucunda sentezlenen (4a-6a ve 4b-6b) numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin bulunan singlet oksijen kuantum verimleriyle PDT gibi fotokatalitik uygulamalar için uygun bileşikler olduğu gözlenmiştir [33].

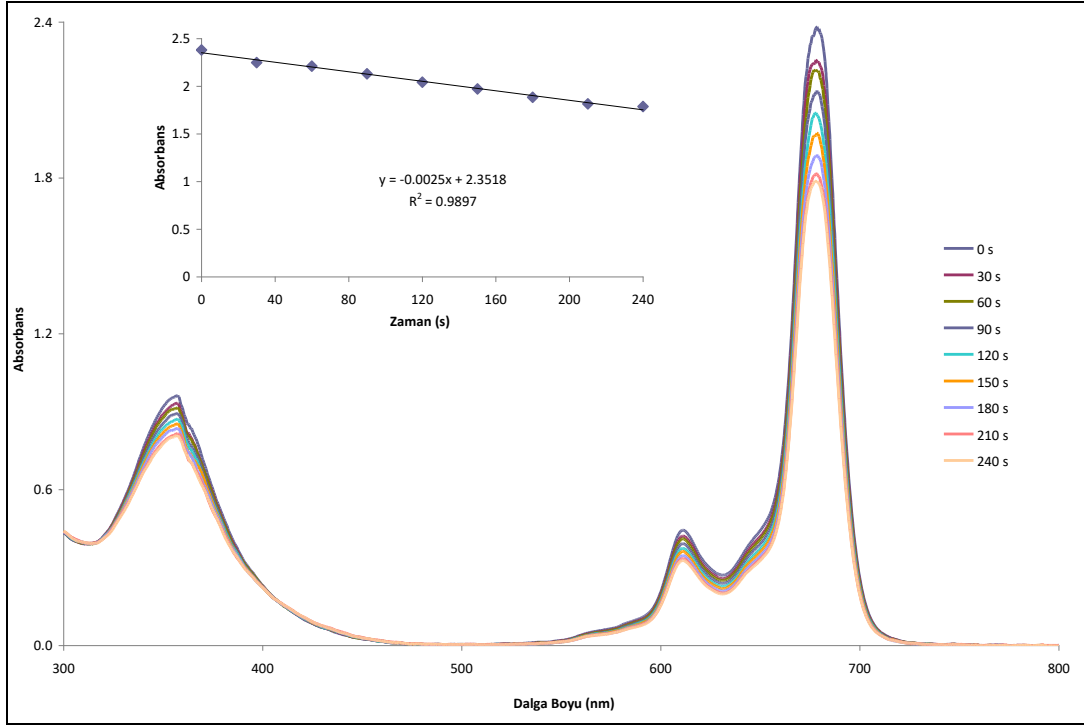
Sentezlenen yeni ftalosiyanın bileşiklerinin fotobozunmalarını incelemek amacıyla bileşiklerin DMF içerisindeki çözeltileri 5 dakikalık aralıklar ile ışığa maruz bırakılmış ve UV-vis spektrumlarındaki Q bandları değişimleri incelenmiştir (Tablo7). Şekil 52'de (4a) numaralı metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunma esnasındaki UV-vis grafiğindeki değişim görülmektedir. (4a) Nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunma kuantum veriminin (Φ_{Δ}) $9,39 \times 10^{-3}$ olduğu gözlenmiştir. Standart olarak kullanılan sübitü olmamış

ZnPc molekülünün DMF içerisindeki fotobozunma kuantum verimi $0,02 \times 10^{-3}$ 'dür. (4a) nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiği standart ZnPc bileşiğinden daha yüksek fotobozunma kuantum verimi göstermiştir.



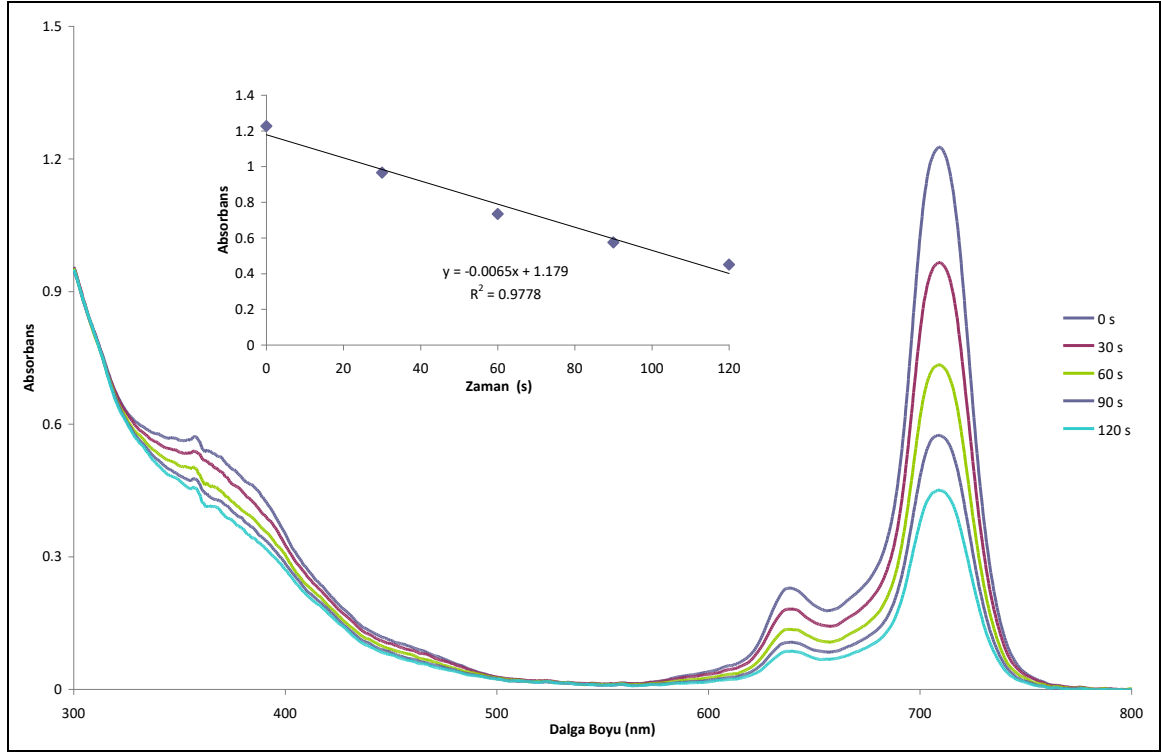
Şekil 52. (4a) Nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

Şekil 53'de (5a) Numaralı çinko ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma esnasındaki UV-vis grafiğindeki değişim görülmektedir. (5a) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum veriminin (Φ_d) $0,33 \times 10^{-3}$ olduğu gözlenmiştir. (5a) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiği standart ZnPc bileşiğinden daha yüksek fotobozunma kuantum verimi göstermiştir.



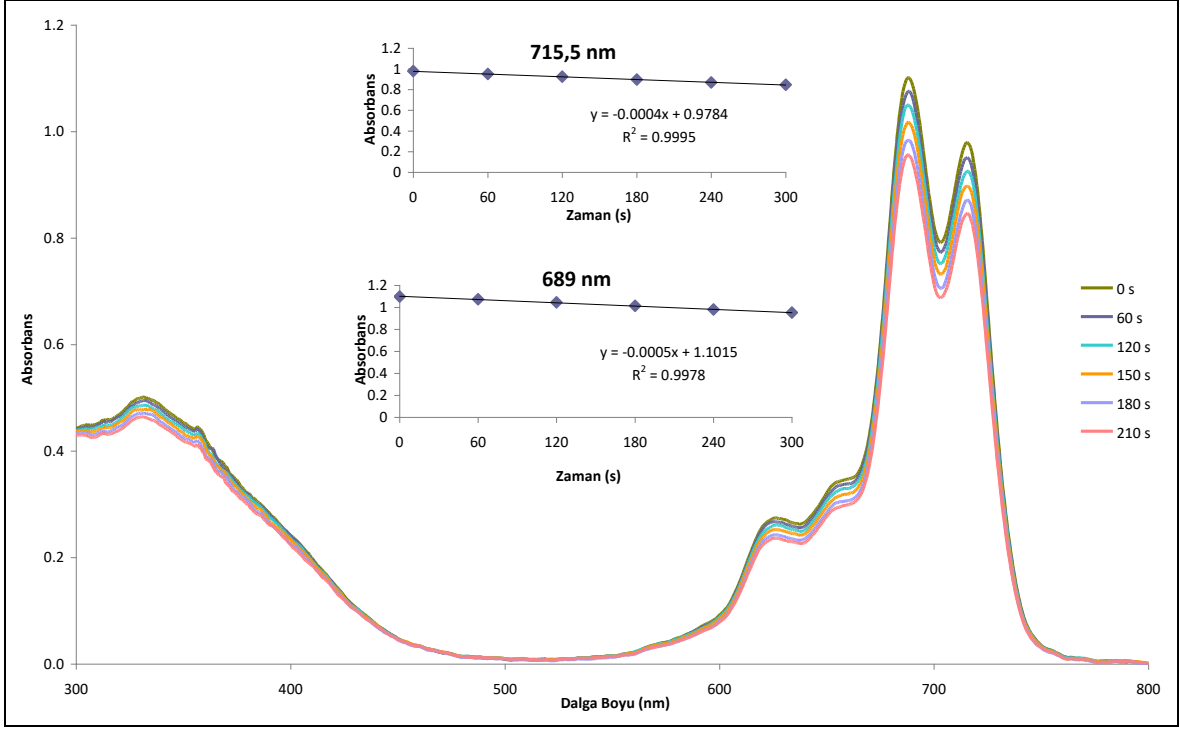
Şekil 53. (5a) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

Şekil 54’de (6a) Numaralı kurşun ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma esnasındaki UV-vis grafiğindeki değişim görülmektedir. (6a) Nolu kurşun ftalosiyenin fotobozunma kuantum veriminin (Φ_d) $1,59 \times 10^{-3}$ olduğu gözlenmiştir. (6a) Nolu kurşun ftalosiyenin bileşiği standart ZnPc bileşiğinden daha yüksek fotobozunma kuantum verimi göstermiştir.



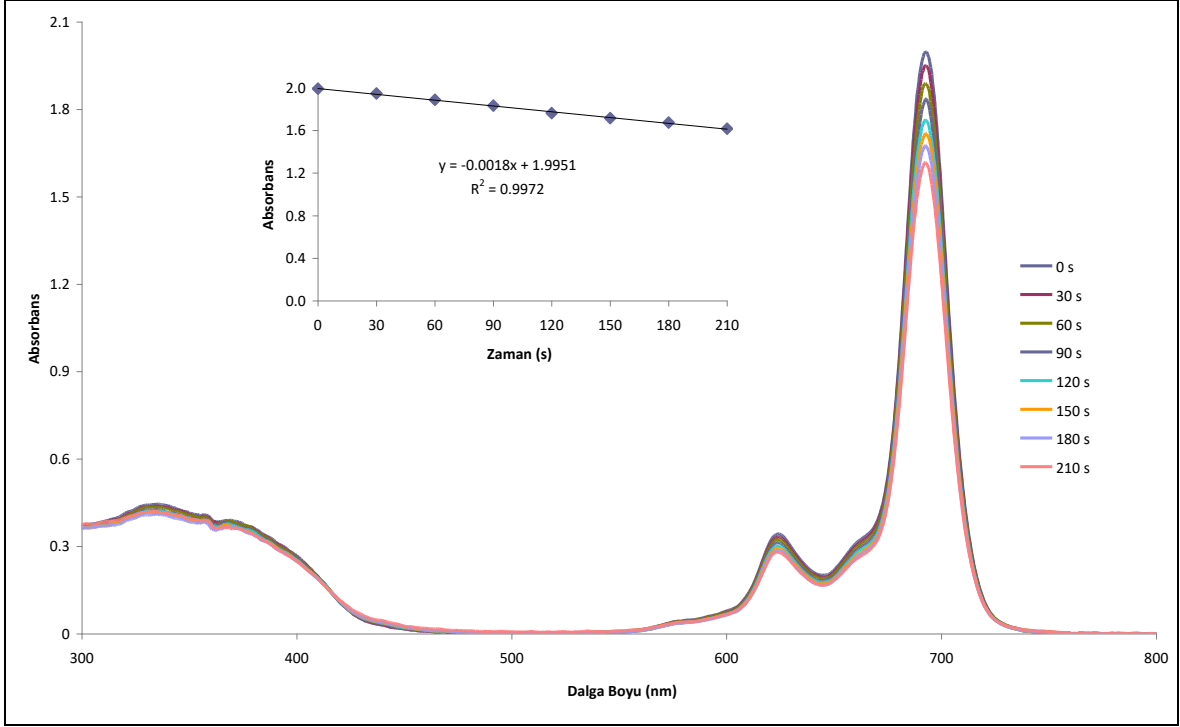
Şekil 54. (6a) Nolu kurşun ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

Şekil 55’de (4b) Numaralı metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma esnasındaki UV-vis grafiğindeki değişim görülmektedir. (4b) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum veriminin (Φ_d) $0,17 \times 10^{-3}$ olduğu gözlenmiştir. (4b) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiği standart ZnPc bileşiğinden daha yüksek fotobozunma kuantum verimi göstermiştir.



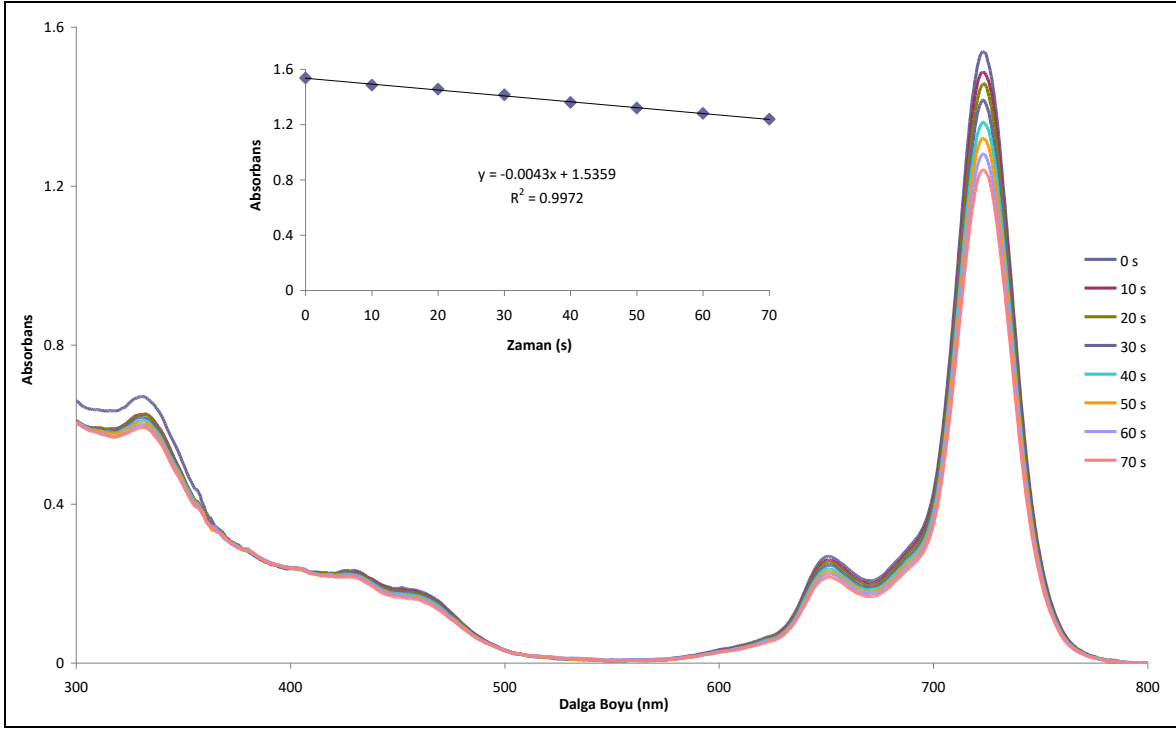
Şekil 55. (4b) Nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

Şekil 56'da (5b) numaralı çinko ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma esnasındaki UV-Vis grafiğindeki değişim görülmektedir. (5b) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum veriminin (Φ_d) $0,32 \times 10^{-3}$ olduğu gözlenmiştir. (5b) Nolu çinko ftalosiyenin bileşiği standart ZnPc bileşiğinden daha yüksek fotobozunma kuantum verimi göstermiştir.



Şekil 56. (5b) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

Şekil 57’de (6b) numaralı kurşun ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunma esnasındaki UV-vis grafiğindeki değişim görülmektedir. (6b) Nolu kurşun ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunma kuantum veriminin (Φ_d) $0,15 \times 10^{-3}$ olduğu gözlenmiştir. (6b) Nolu kurşun ftalosiyanın bileşiği standart ZnPc bileşiğinden daha yüksek fotobozunma kuantum verimi göstermiştir.

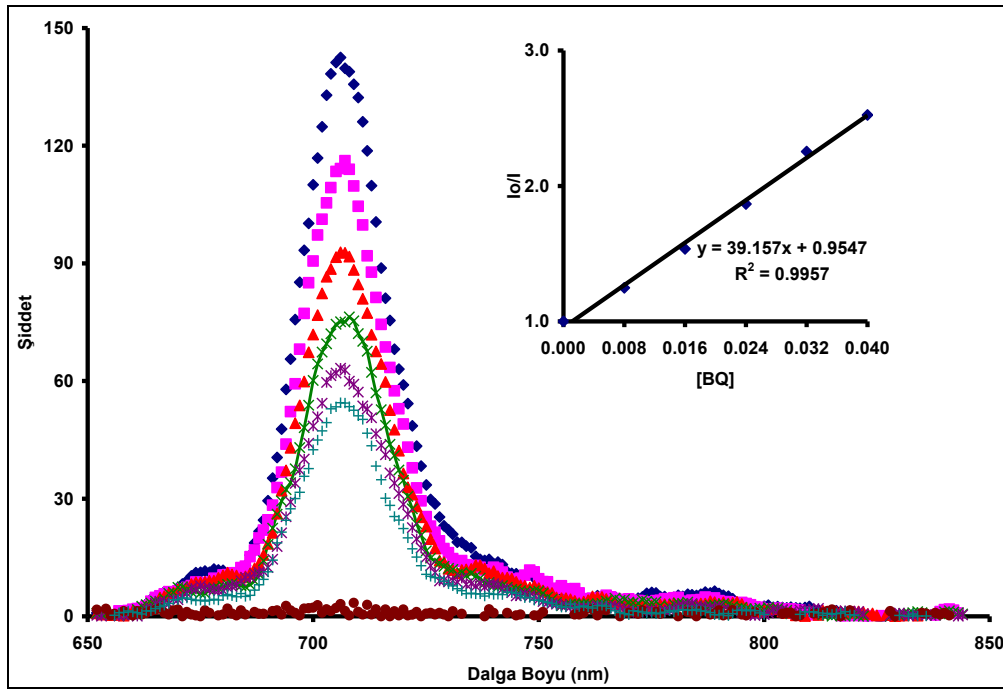


Şekil 57. (6b) Nolu kurşun ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-vis spektrumu değişimi

Kararlı ZnPc moleküllerinin fotobozunma kuantum verimlerinin yaklaşık 10^{-6} ve kararsız olanların ise yaklaşık 10^{-3} olduğu literatürde mevcuttur [34]. Sübstitüe olmamış ZnPc molekülünün ise DMF içerisindeki fotobozunma kuantum verimi $0,02 \times 10^{-3}$ 'tür. Bu değerler dikkate alındığında sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin tamamının (4a-6a ve 4b-6b) standart olarak kullanılan ZnPc bileşiğinden daha yüksek fotobozunma kuantum verimleri göstermiştir. (4a) Numaralı periferel metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunma kuantum veriminin, (4b) numaralı non-periferel metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunma kuantum veriminden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. (5a) Numaralı periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunma kuantum veriminin, (5b) numaralı non-periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunma kuantum veriminden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. (6a) Numaralı periferel kurşun ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunma kuantum veriminin, (6b) numaralı non-periferel kurşun ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunma kuantum veriminden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin tamamının (4a-6a ve 4b-6b) ışığa maruz bırakıldıklarında standart olarak kullanılan ZnPc bileşiğinden daha kararsız olduğunu

göstermiştir. Fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin (4a-6a ve 4b-6b) fotoduyarlayıcı özelliklere sahip olduğunu göstermiştir.

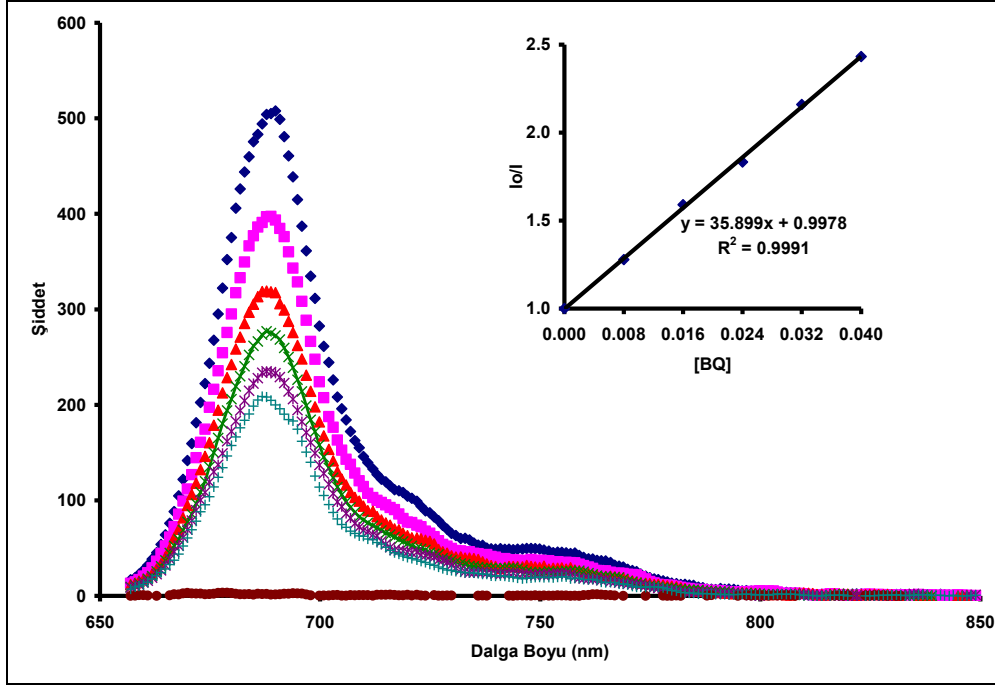
Şekil 58 (4a) Nolu metlsiz ftalosiyanın bileşiğinin BQ tarafından floresans sönümlenmesini göstermektedir. Doğrunun eğimi (4a) numaralı metlsiz ftalosiyanın bileşiğine ait Stern-Volmer sabitini (K_{sv}) vermektedir. (4a) Numaralı metlsiz ftalosiyanın bileşiğine ait K_{sv} değeri $39,16 \text{ M}^{-1}$ 'dir. Elde edilen bu K_{sv} değeri standart olarak kullanılan sübtitüe olmamış ZnPc'ye ait değerden ($K_{sv}=57.60 \text{ M}^{-1}$) daha düşüktür. (4a) Nolu metlsiz ftalosiyanın bileşiğine ait bimoleküler söndürücü sabitinin (k_q) ise $0,84 \times 10^{-10}$ olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu bimoleküler söndürücü sabiti değeri standart olarak kullanılan sübtitüe olmamış ZnPc'ye ait değerden ($K_q/10^{10}=5.59 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) daha düşüktür.



Şekil 58. (4a) Nolu metlsiz ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisinde $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 'lık çözeltisine farklı konsantrasyonlarda BQ ilavesiyle floresans emisyon spektrumundaki değişim. [BQ] = 0, 0.008, 0.016, 0.024, 0.032, 0.040 M ve BQ ile doymuş

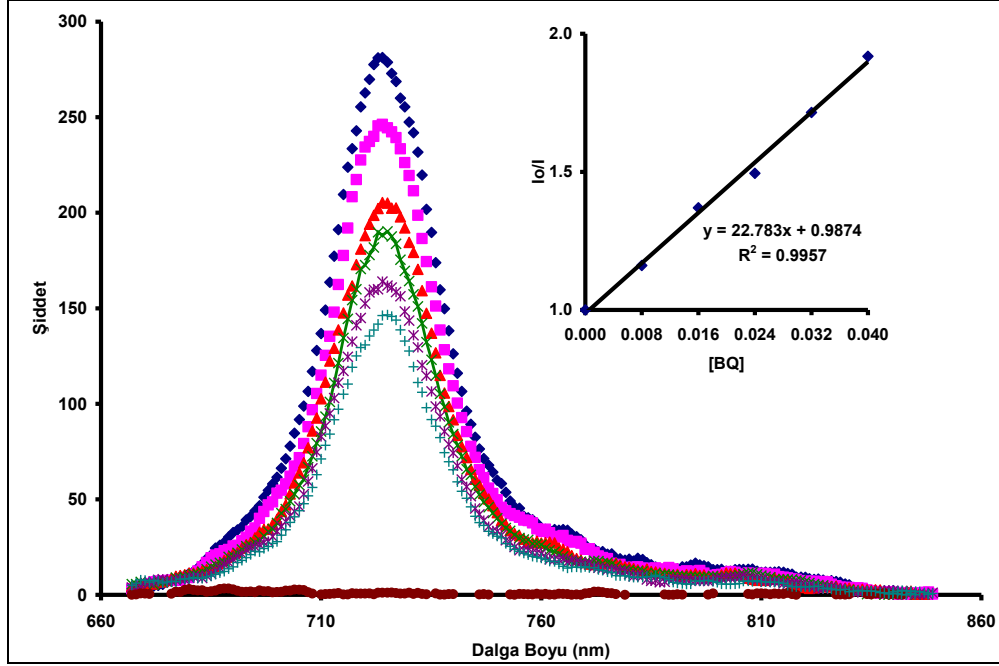
Şekil 59 (5a) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin BQ tarafından floresans sönümlenmesini göstermektedir. Doğrunun eğimi (5a) numaralı çinko ftalosiyanın bileşiğine ait Stern-Volmer sabitini (K_{sv}) vermektedir. (5a) numaralı çinko ftalosiyanın bileşiğine ait K_{sv} değeri $35,90 \text{ M}^{-1}$ 'dir. Elde edilen bu K_{sv} değeri standart olarak kullanılan sübtitüe olmamış ZnPc'ye ait değerden daha düşüktür. (5a) Nolu çinko ftalosiyanın

bileşiğine ait bimoleküler söndürücü sabitinin (k_q) ise $1,15 \times 10^{-10}$ olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu bimoleküler söndürücü sabiti değeri standart olarak kullanılan süstitüe olmamış ZnPc'ye ait değerden daha düşüktür.



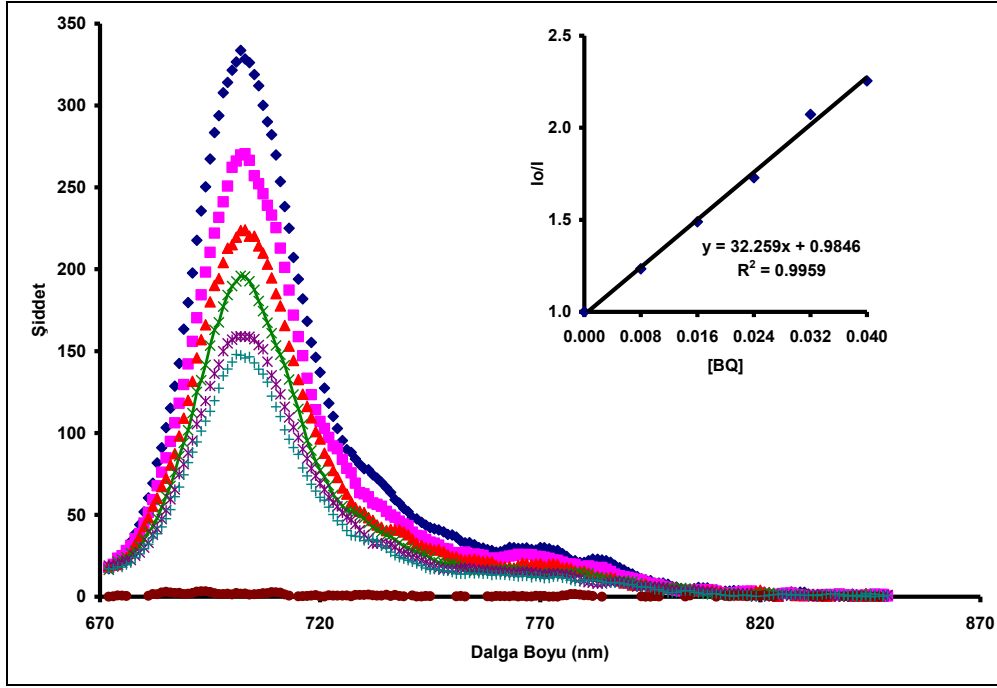
Şekil 59. (5a) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M'lık çözeltisine farklı konsantrasyonlarda BQ ilavesiyle floresans emisyon spektrumundaki değişim. [BQ] = 0, 0.008, 0.016, 0.024, 0.032, 0.040 M ve BQ ile doymuş

Şekil 60 (4b) nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin BQ tarafından floresans sönümlenmesini göstermektedir. Doğrunun eğimi (4b) numaralı metallsiz ftalosiyanın bileşiğine ait Stern-Volmer sabitini (K_{sv}) vermektedir. (4b) Numaralı metallsiz ftalosiyanın bileşiğine ait K_{sv} değeri $22,78 \text{ M}^{-1}$ 'dir. Elde edilen bu K_{sv} değeri standart olarak kullanılan süstitüe olmamış ZnPc'ye ait değerden daha düşüktür. Sentezlenen (4b) nolu metallsiz ftalosiyanın bileşiğine ait bimoleküler söndürücü sabitinin (k_q) ise $0,72 \times 10^{-10}$ olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu bimoleküler söndürücü sabiti değeri standart olarak kullanılan süstitüe olmamış ZnPc'ye ait değerden daha düşüktür.



Şekil 60. (4b) Nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiminin DMF içerisinde 1×10^{-5} M'lık çözeltisine farklı konsantrasyonlarda BQ ilavesiyle floresans emisyon spektrumundaki değişim. [BQ] = 0, 0.008, 0.016, 0.024, 0.032, 0.040 M ve BQ ile doyun

Şekil 61 (5b) nolu çinko ftalosiyenin bileşiminin BQ tarafından floresans sönümlenmesini göstermektedir. Doğrunun eğimi (5b) numaralı çinko ftalosiyenin bileşimine ait Stern-Volmer sabitini (K_{sv}) vermektedir. (5b) Numaralı çinko ftalosiyenin bileşimine ait K_{sv} değeri $32,26 \text{ M}^{-1}$ 'dir . Elde edilen bu K_{sv} değeri standart olarak kullanılan sübstitüe olmamış ZnPc'ye ait değerden daha düşüktür. (5b) Nolu çinko ftalosiyenin bileşimine ait bimoleküler söndürücü sabitinin (k_q) ise $1,15 \times 10^{-10}$ olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu bimoleküler söndürücü sabiti değeri standart olarak kullanılan sübstitüe olmamış ZnPc'ye ait değerden daha düşüktür.



Şekil 61. (5b) Nolu çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMF içerisinde 1×10^{-5} M'lık çözeltisine farklı konsantrasyonlarda BQ ilavesiyle floresans emisyon spektrumundaki değişim. [BQ] = 0, 0.008, 0.016, 0.024, 0.032, 0.040 M ve BQ ile doymuş

(4a) Numaralı periferel metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin Stern-Volmer sabiti ve bimoleküler söndürücü sabitinin, (4b) numaralı non-periferel metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin Stern-Volmer sabiti ve bimoleküler söndürücü sabitinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. (5a) numaralı periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin Stern-Volmer sabitinin, (5b) numaralı non-periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin Stern-Volmer sabitinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. (5a) ve (5b) Nolu bileşiklerin bimoleküler söndürücü sabiti değerlerinin aynı olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerine (4a-5a ve 4b-5b) ait Stern-Volmer sabitlerinin (K_{sv}) standart olarak kullanılan ZnPc'ye ait Stern-Volmer sabitinden (K_{sv}) daha düşük olduğu gözlenmiştir (Tablo 8). Bu durumun sebebi sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinde (4a-5a ve 4b-5b) bulunan 2-metil-5-benzotiyazolol substitüentlerinin K_{sv} değerlerini düşürmesidir. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerine (4a-5a ve 4b-5b) ait bimoleküler söndürücü sabitlerinin standart olarak kullanılan substitüe olmamış ZnPc kompleksine ait değerden ($5,59 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) daha düşük olduğu gözlenmiştir (Tablo 8).

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında 8 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerden 2 tanesi periferel (3a) ve non-periferel (3b) ftalonitril bileşikleri ve 6 tanesi de yeni metalli (5a-6a ve 5b-6b) ve metallsiz (4a ve 4b) ftalosiyenin bileşikleridir. Ftalosiyenin bileşikleri klasik sentez yöntemiyle Schlenk tüpü içerisinde 24 saatte sentezlenmiştir.

Ftalosiyenin molekülleri için potansiyel uygulama alanları belirlenirken en önemli sorun sentezlenen bileşiklerin çözelti ortamında agregasyon yapmamasıdır. Agregasyon sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin çeşitli uygulama alanlarındaki kullanılabilirliklerini kısıtlamaktadır. Sentezi gerçekleştirilen yeni ftalosiyenin bileşiklerinin farklı çözücülerde hazırlanan çözelti ortamlarında da agregasyona uğramaması bu bileşikleri daha değerli kılmıştır.

Günümüzde Langmuir-Blodgett filmler, sıvı kristal malzemeler, kaydedilebilir diskler, yarı iletken malzemeler, elektrokromik malzemelerin üretimi, gaz sensörleri ve fotoduyarlı malzemelerin üretimi, çözeltide fotooksidasyon, fotoredoks reaksiyonları, foto dinamik terapi uygulamaları, fotoelektrokimyasal ve fotovoltaik hücreler, elektrofotografik uygulamalar gibi çok sayıda alanda kullanılan ftalosiyenin bileşikleri bir çok endüstriyel alanda kullanım imkanı bulmuştur. Sentezlenen yeni metalli ve metallsiz ftalosiyenin bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi sonucunda bileşiklerin fotodinamik terapi uygulamaları için uygun PDT ajanları olabileceği görülmüştür.

Benzotiyazol bileşiklerinin biyolojik ve farmakolojik özellikleri dikkate alındığında, benzotiyazol grupları içeren yeni başlangıç bileşikleri olarak sentezlenen (3a) ve (3b) numaralı ftalonitril bileşikleri ve onlar üzerinden sentezlenen benzotiyazol grupları içeren ftalosiyenin bileşiklerinin biyolojik açıdan oldukça önemli bileşikler olduğu düşünülmektedir. Gerek yeni sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin gerekse bu bileşikler kullanılarak gerçekleştirilen fotodinamik terapi çalışmalarının literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

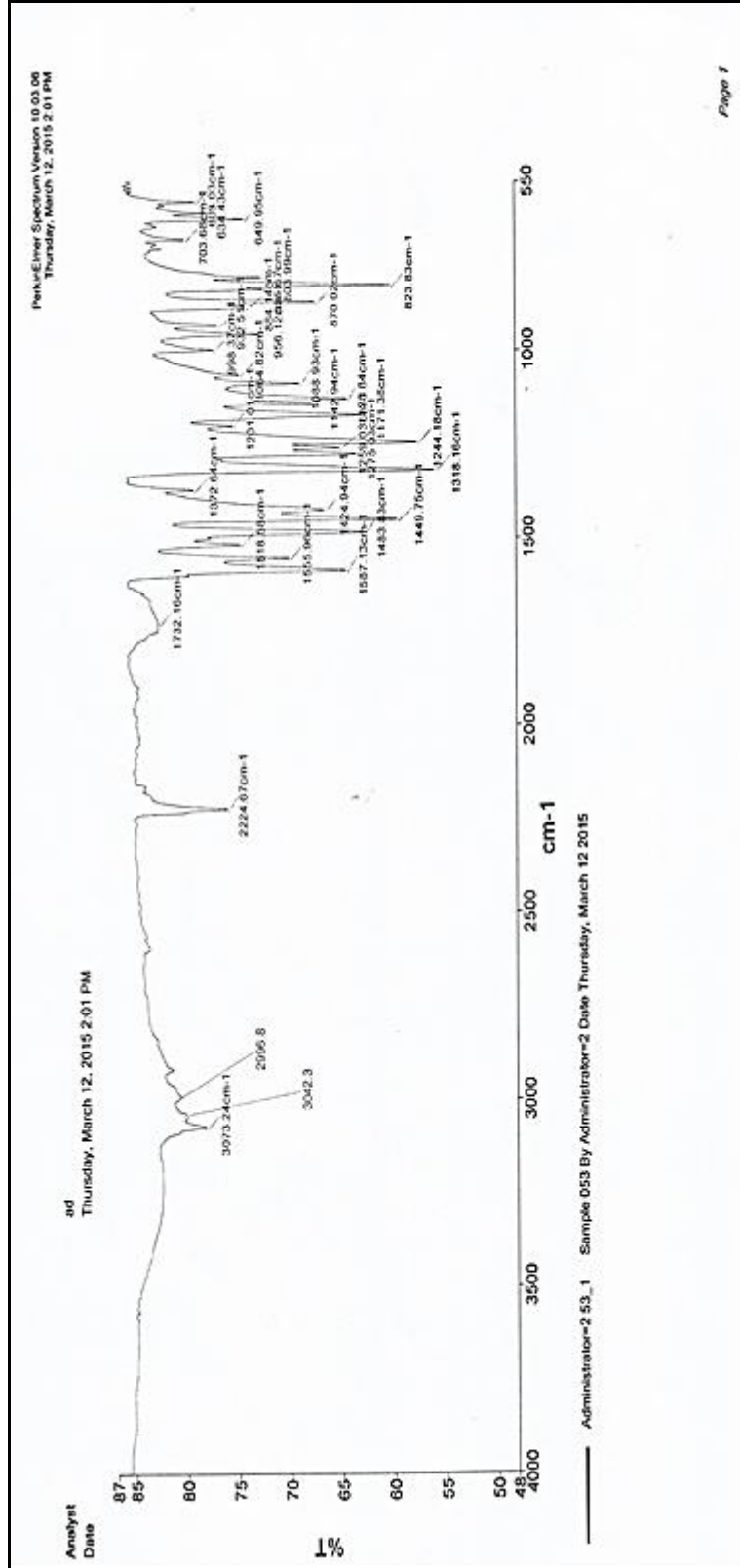
6. KAYNAKLAR

1. Berthold, H., Synthesis of a Phthalocyanine Scaffold as a Core of Highly Glycosylated Dendritic Structures and a Novel Fluorenyl Spiro-Annulated Phthalocyanine, Doctoral Thesis, University of Hamburg, Faculty of Mathematics, Informatics and Natural Sciences, Hamburg, 2008.
2. Lapok, L., Synthesis and Photocatalytic Properties of New Water-Soluble Phthalocyanines and Related Compounds, Doctoral Thesis, Der Universität Bremen, Des Fachbereichs 2 (Biologie/Chemie), Bremen, 2006.
3. Darwish, M. A., Preparation, Characterization and X-ray Crystal Structures of New Axially Functionalized Phthalocyanines and Phthalocyanine Modified SBA-15 Materials, Doctoral Thesis, Universität Marburg, dem Fachbereich Chemie, Marburg, 2006.
4. Agboola, B. O., Catalytic Activities of Metallophthalocyanines Towards Detection and Transformation of Pollutants, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2007.
5. Moustafa, T. E. Y., Synthesis and Characterization of Some New Phthalocyanines for Potential Industrial Application, Doctoral Thesis, Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Tübingen, 2004.
6. Coquerel, Y. ve Rodriguez, J., Microwave-assisted Olefin Metathesis, Eur. J. Org. Chem., 7 (2008) 1125-1132.
7. Batonov, G. M., Berezhetskaya, N. K., Kossyi, I. A. ve Magunov, A., N., Solid-state Chemical Reactions Initiated by Optical and Microwave Radiation, Technical Physics Letters, 33 (2007) 530-533.
8. Mario, C., Binuclear Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Optical Limiting Properties, Doctoral Thesis, Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Tübingen, 2004.
9. Jones, J. A., An Investigation into The Ring-Enlargement Reactions of Boron Subphthalocyanine and Boron Subphthalocyanine, Master of Science, Eastern Michigan University, Department of Chemistry, Michigan, 2005.
10. Jasat, A. ve Dolphin, D., Expanded Porphyrins and Their Heterologs, Chem. Rev., 97 (1997) 2267-2340.
11. Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. ve Hino, H., Low Symmetrical Phtalocyanine Analogues Substituted with Three Crown Ether Voids and Their Cation-Induced Supermolecules, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 1073-1085.

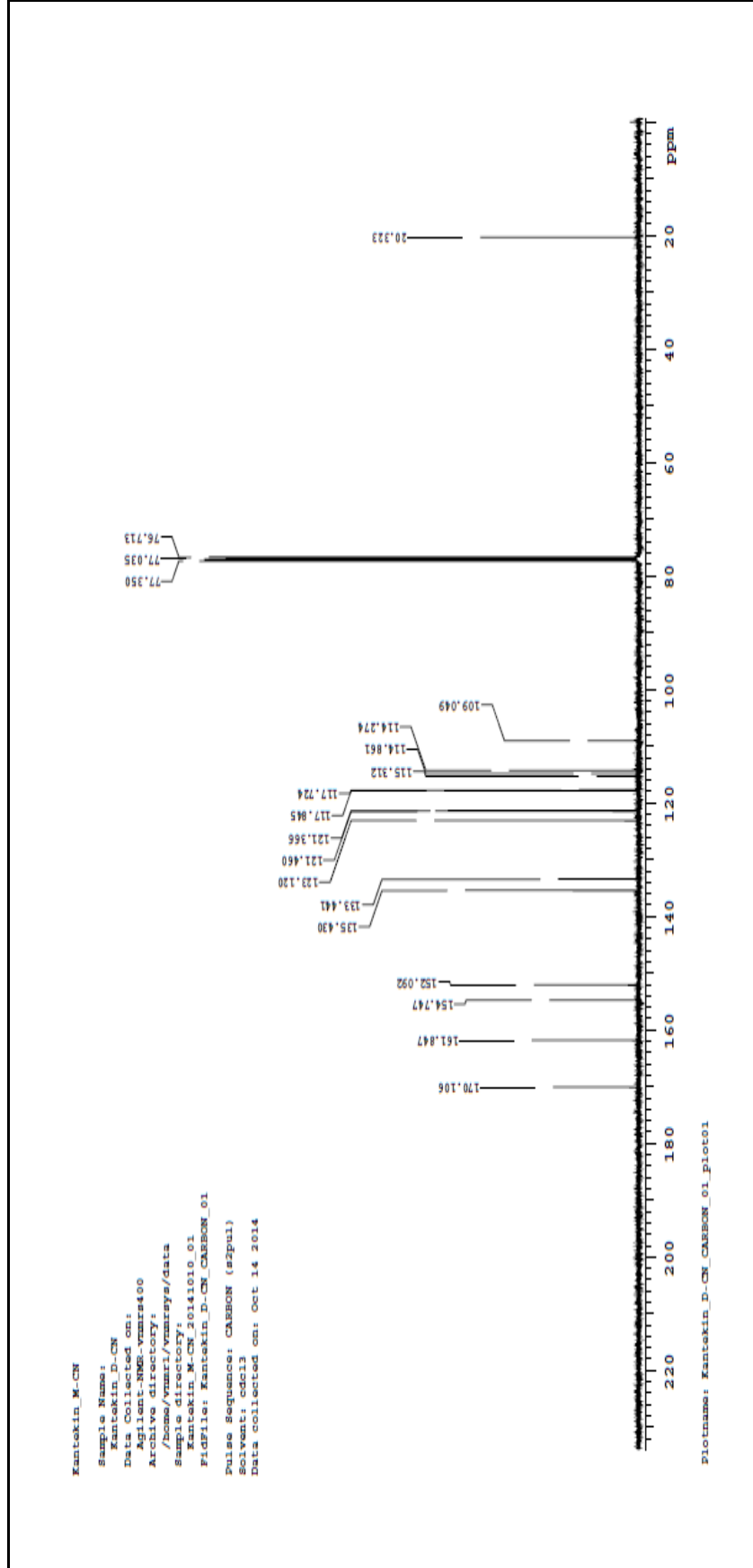
12. Wöhler, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T. B., Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanine, 4 (2000) 491-497.
13. Stillman, M. J., Nyokong, T., Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion, Phthalocyanines Properties and Applications, VCH, 3 (1989) 139–289.
14. Mert, F., Azo Grubu İçeren Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, 2011.
15. Modibane, K. D., Synthesis and Photophysical Properties of Antimonyl and Lead Phthalocyanines, Master of Science, Rhodes University, Grahamstown, 2009.
16. Makarov, S. G., Suvorova, O. N., Litwinski, C., Ermilov, E. A., Roeder, B., Tsaryova, O., Dülcks, T. ve Woehrl, D., Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines, Eur. J. Inorg. Chem., 4 (2007) 546–552.
17. Kobayashi, N., Muranaka, A. ve Ishii, K., Symmetry-Lowering of the Phthalocyanine Chromophore by a C2 Type Axial Ligand, Inorg. Chem., 39 (2000) 2256–2257.
18. Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Patnos, G. D., Torres, T. ve Guldi, D. M., Guanosine and Fullerene Derived de-Aggregation of a New Phthalocyanine-Linked Cytidine Derivative, Tetrahedron, 62 (2006) 2123–2131.
19. . Snow, A. W., Properties and Materials Phthalocyanines, The Porphyrin Handbook, 17 (2003) 129.
20. Meller, A. ve Ossko, A., Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, Monatsh. Chem., 103 (1972) 150–155.
21. Kobayashi, N., Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subzaporphyrins, Subphthalocyanines, Subnaphthalocyanines and Related Compounds, J. Porphyr. Phthalocvan., 3 (1999) 453–467.
22. Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Cerny, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82–90.
23. Hamuryudan, E., Diaza-Dioksa Süstitüe Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
24. Chidawanyika, W. J. U., Photophysicochemical Studies of d^{10} Metallo-phthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2010.

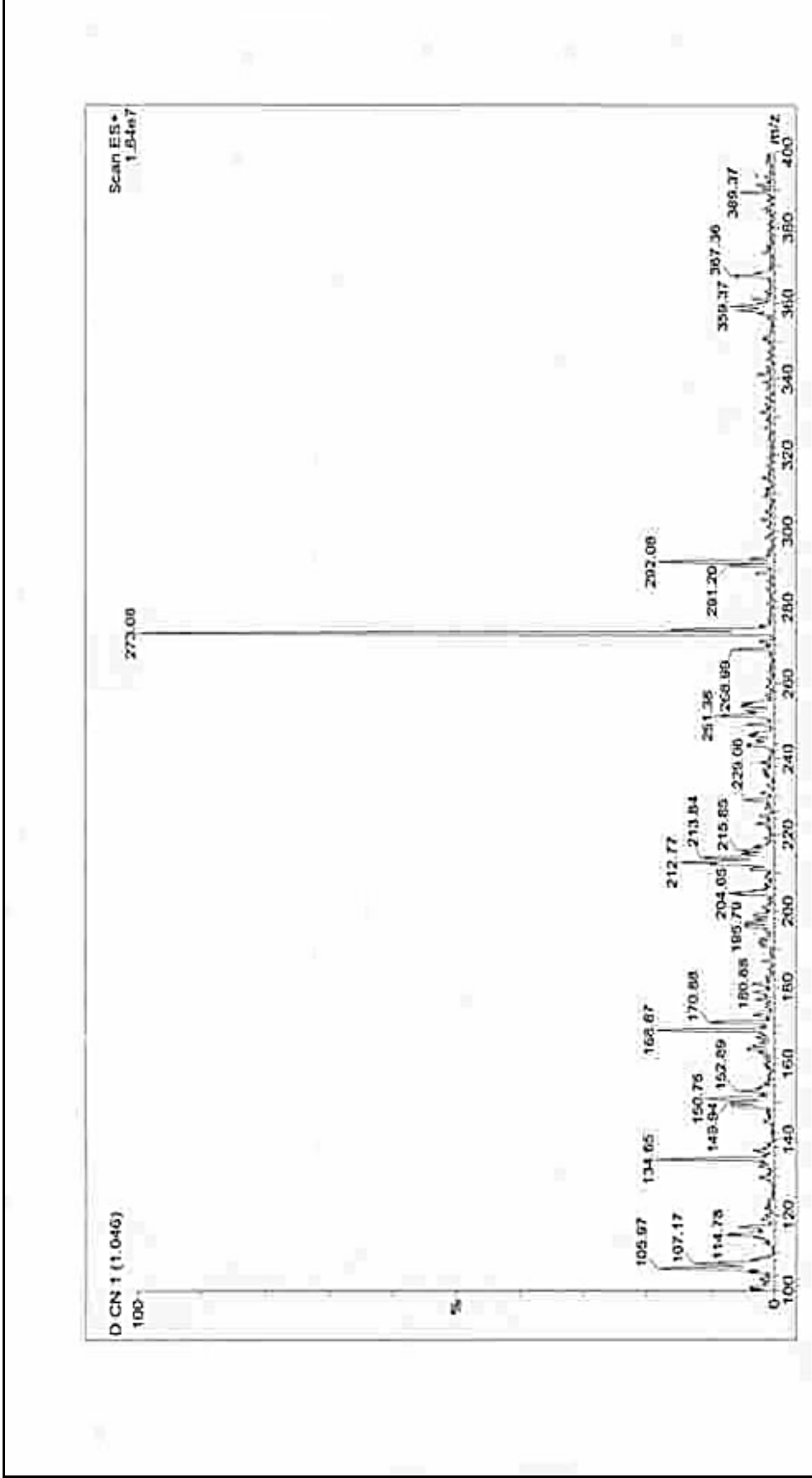
25. Idowu, M. A., Photophysical and Photochemical Behaviour of Metallo phthalocyanines: Effect of Nanoparticles and Molecules of Biological Importance, Doctoral Thesis, Rhodes Univesity, Grahamstown, 2009.
26. Modibane, K. D., Synthesis and Photophysical Properties of Antimonyl and Lead Phthalocyanines, Master of Science, Rhodes University, Grahamstown, 2009.
27. Hollingsworth, J., A Study of The Self-Assembly of Water-Soluble Porphyrins in Aqueous Solution, Master of Science, Lousiana State University, Agricultural and Mechanical College, Lousiana, 2009.
28. Yanık, H., Yeni İndiyum Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2010.
29. Kaya, E. Ç., Yeni Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
30. Söyleyici, H. C., Tiyazollerin Türevlerinin ve Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
31. Turan-Zitouni, G., Demirayak, Ş., Özdemir, A., Kaplancıklı, Z. A., Yıldız, M. T., Synthesis of some 2-[(benzazole-2-yl)thiacetyl amino]thiazole derivatives and their antimicrobial activity and toxicity, Eur. J. Med. Chem., 39 (2003) 267-272.
32. Bayrak, R., Akçay, H. T., Durmuş, M., Değirmencioğlu, İ., Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Highly Soluble Phthalocyanines Substituted with Four 3,5-dimethylpyrazole-1-methoxy Groups, J. Organomet. Chem., 696 (2011) 3807-3815.
33. Whalley, J. M., Conjugated Macrocycles .32. Absorption Spectra of Tetrazaporphins and Phthalocyanines - Formation of Pyridine Salts, J. Chem. Soc., 58 (1961) 866-&.
34. Modibane D. K., Nyokong T., Polyhedron 27 (2008) 1102-1110.
35. Nyokong, T., Effects of Substituents on the Photochemical and Photophysical Properties of Main Group Metal Phthalocyanines, Coord. Chem. Rev., 251 (2007) 1707-1722.

7. EKLER

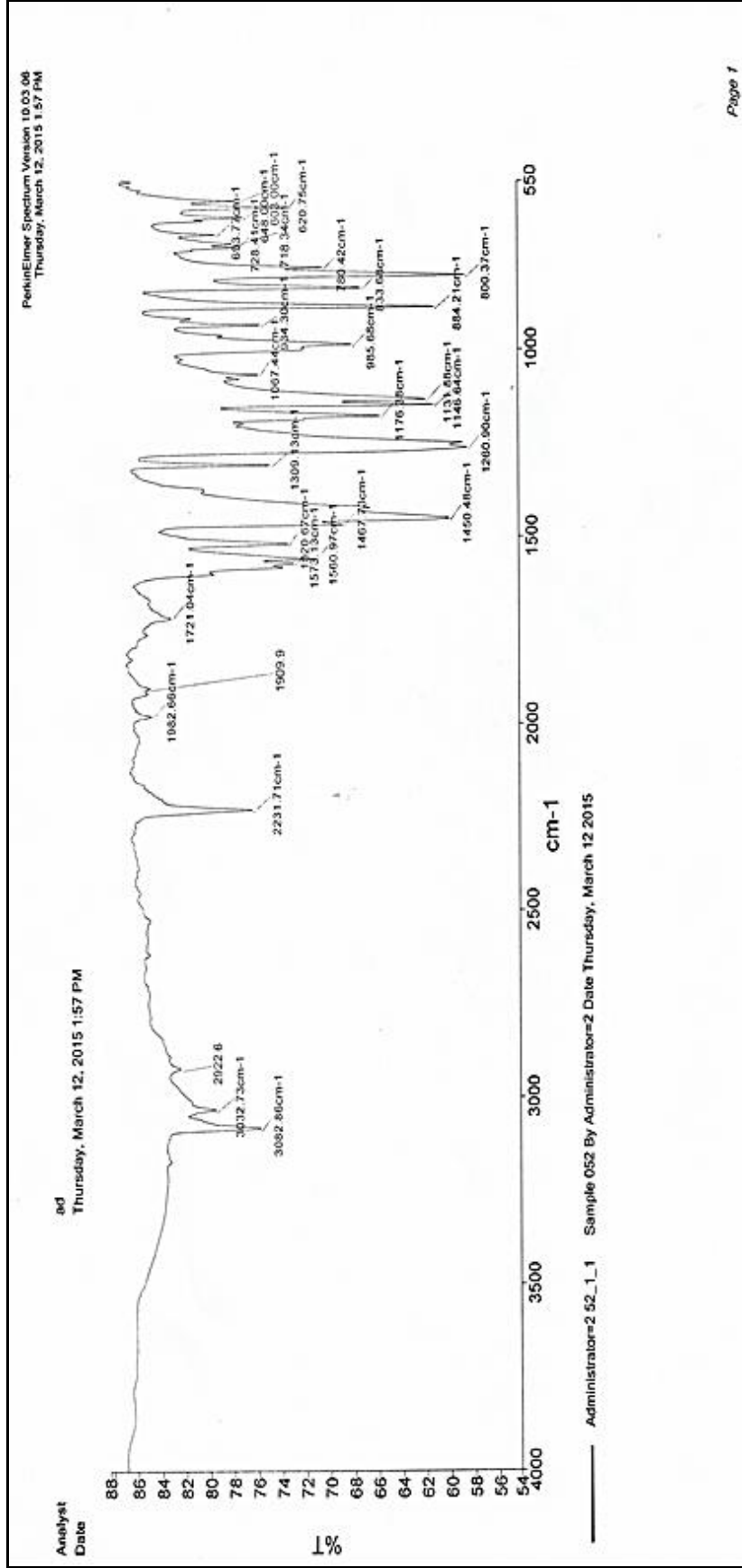


Ek Şekil 1. (3a) Nolu ftalonitril bileşiğinin IR spektrumu

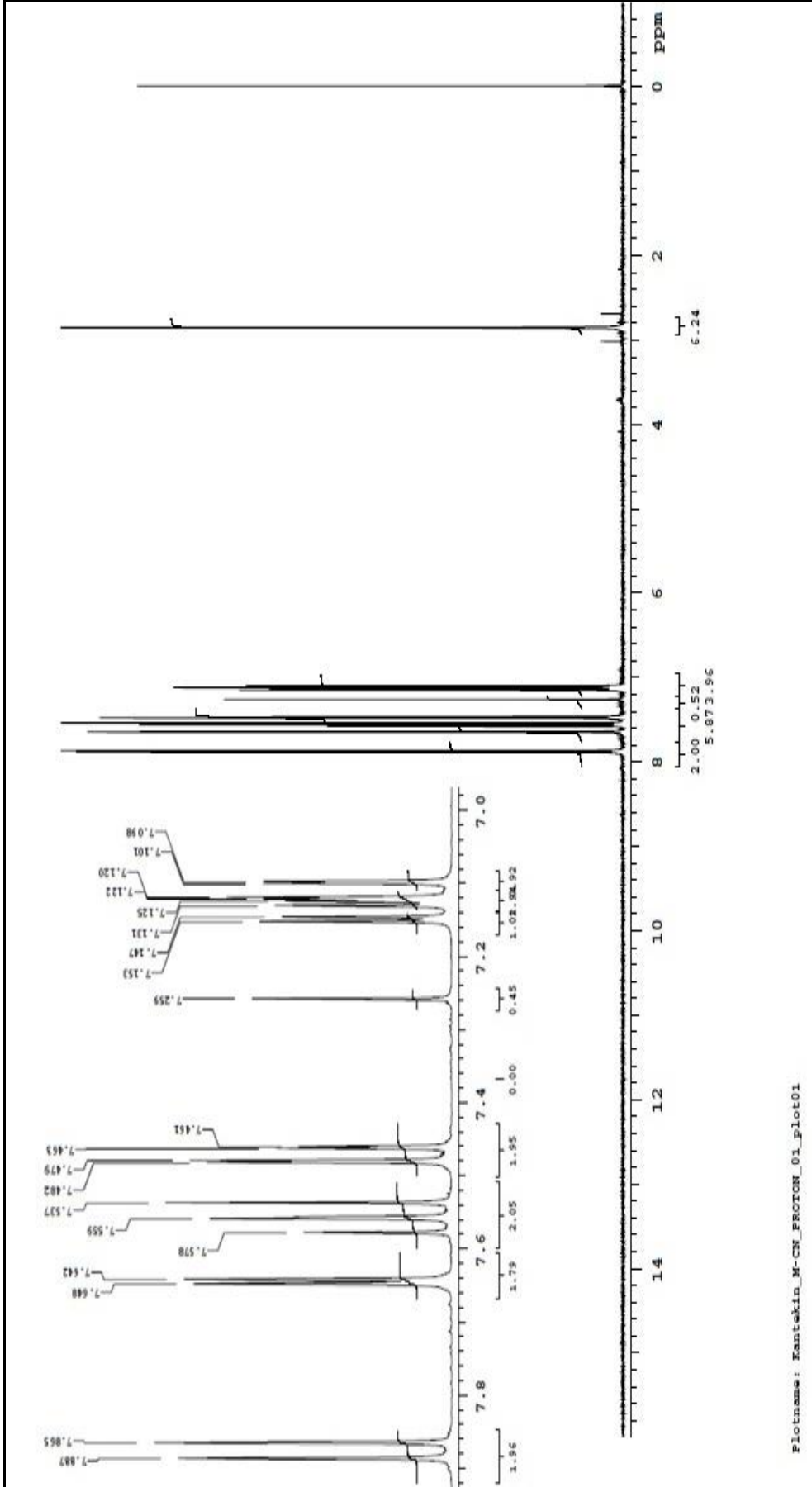
Ek Şekil 3. (3a) Nolu ftalonitril bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



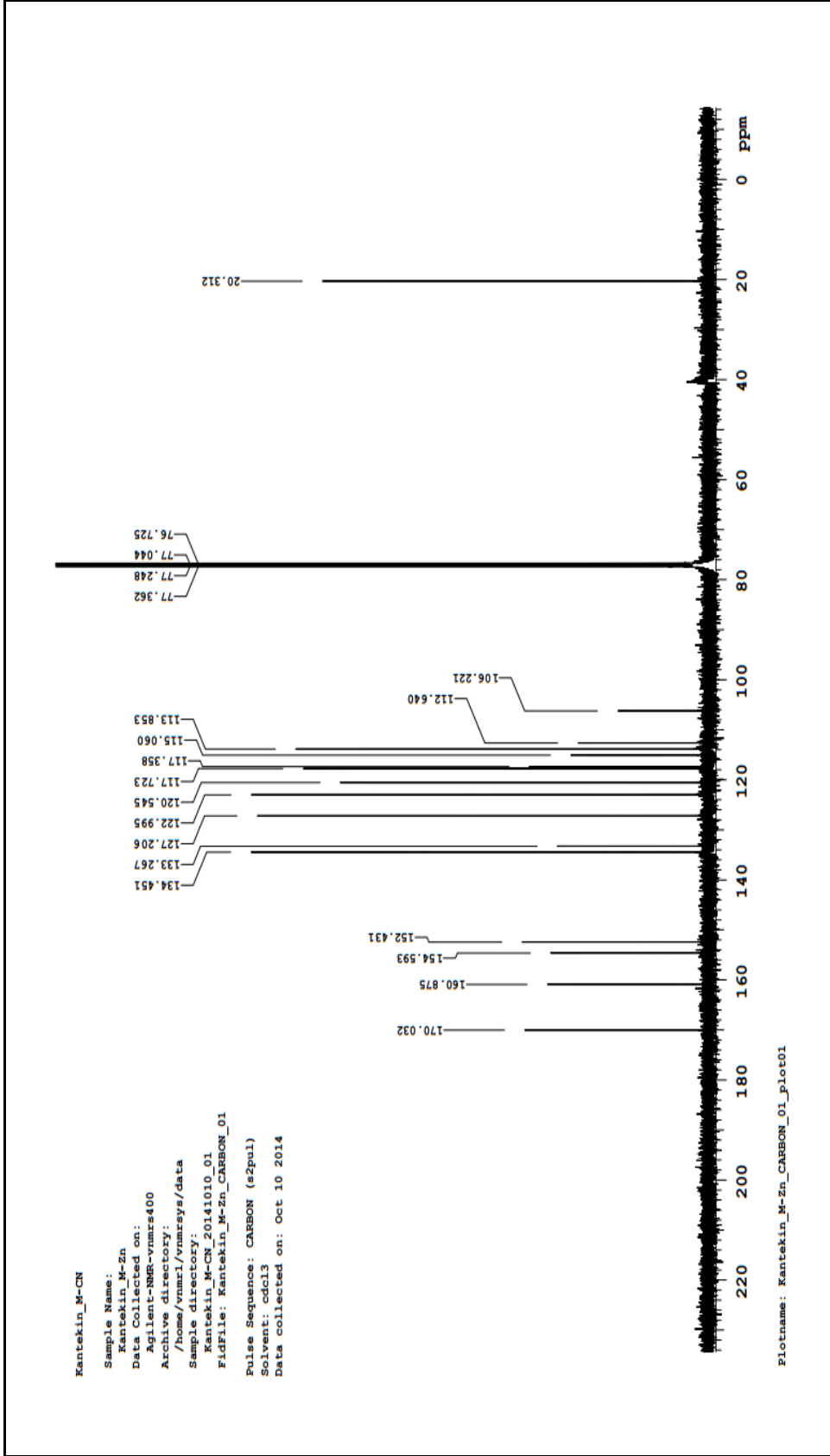
Ek Şekil 4. (3a) Nolu fthalonitril bileşiğin Kütle spektrumu

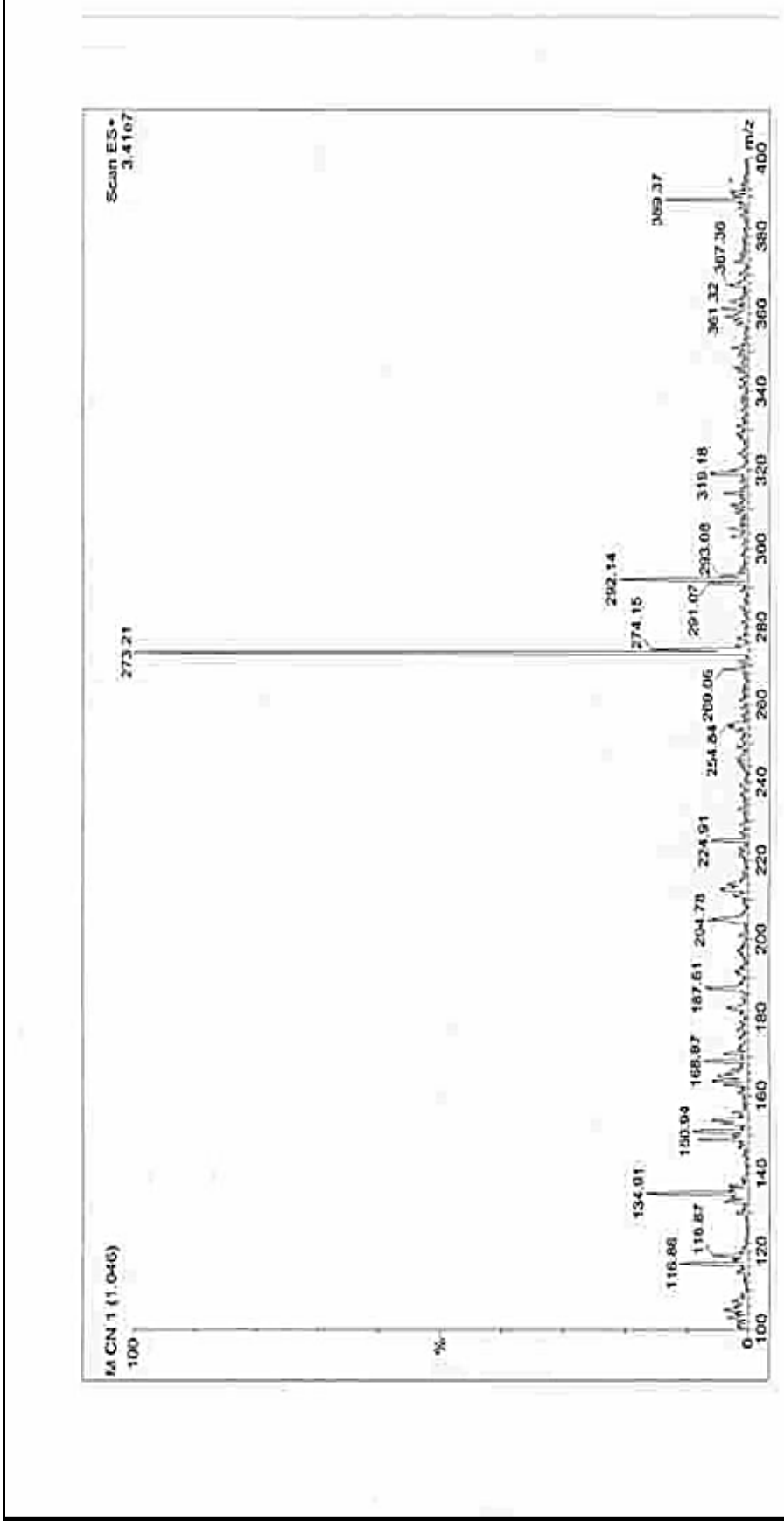


Ek Şekil 5. (3b) Nolu ftalonitрил bileşğinin IR spektrumu

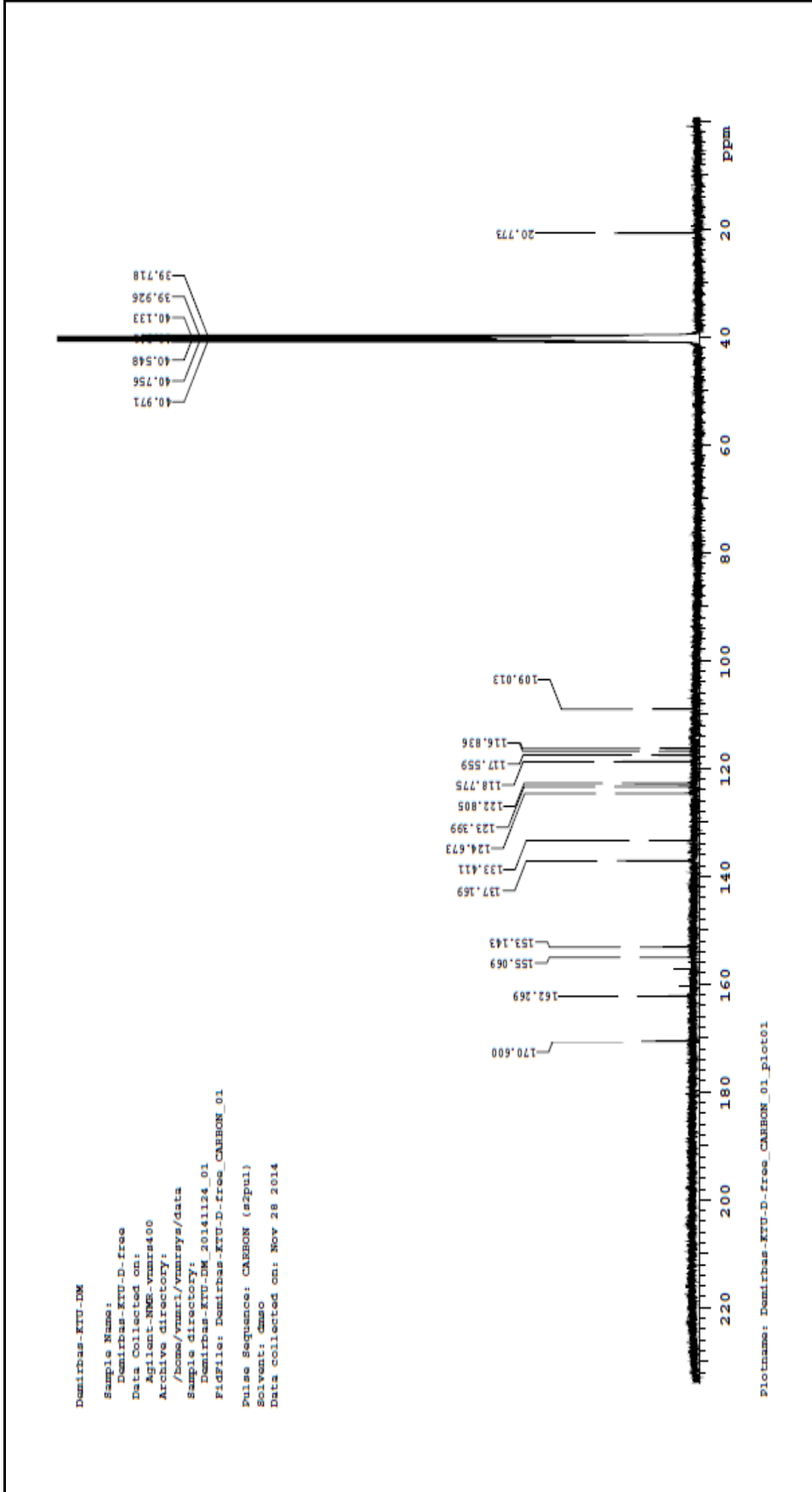


Ek Şekil 6. (3b) Nolu ftalonitril bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

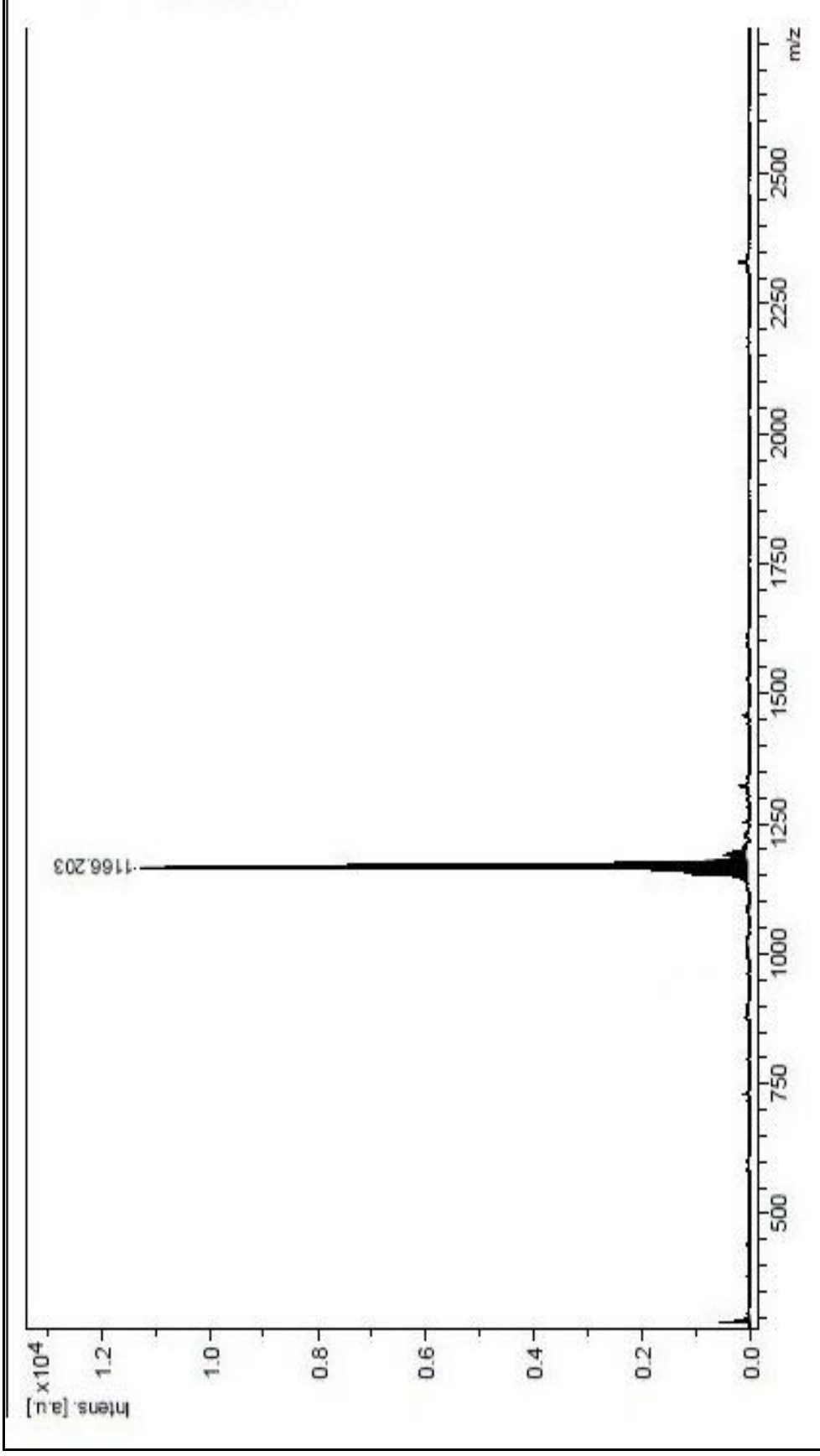
Ek Şekil 7. (3b) Nolu ftalonitril bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



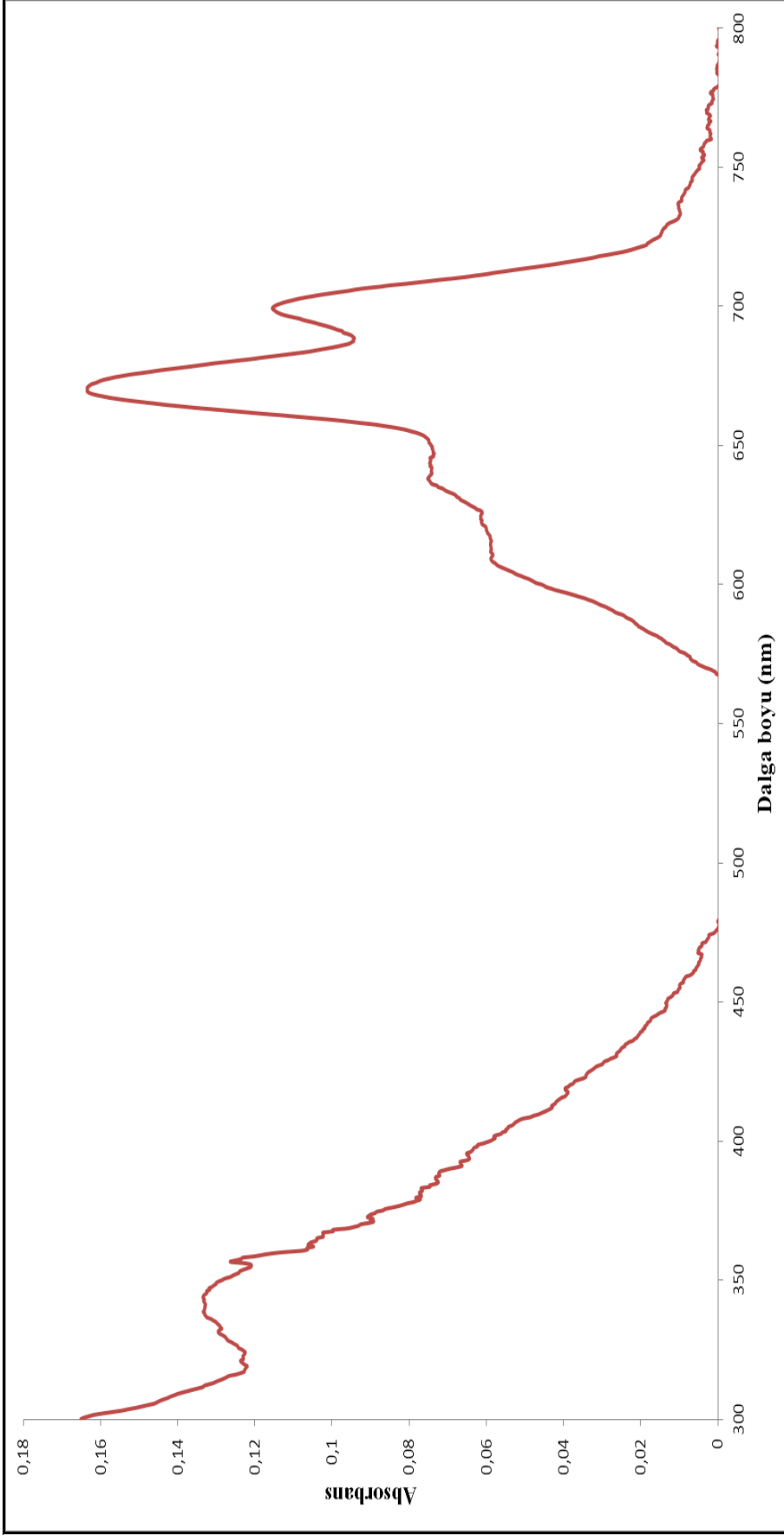
Ek Şekil 8. (3b) Nolu flalonitril bileşiminin Kütle spektrumu



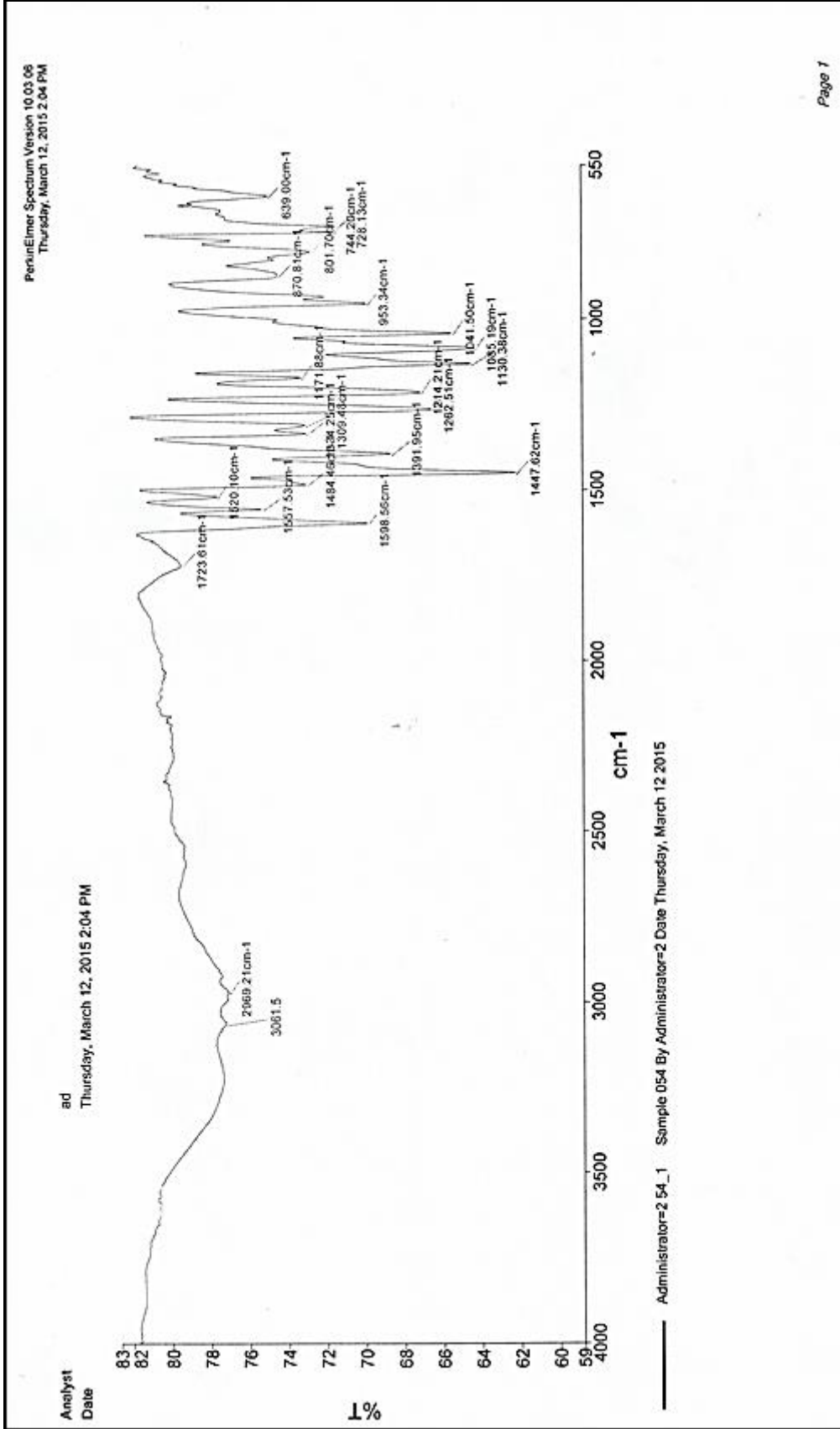
Ek Şekil 11. (4a) Nolu H₂Pc bileşiminin ¹³C-NMR spektrumu



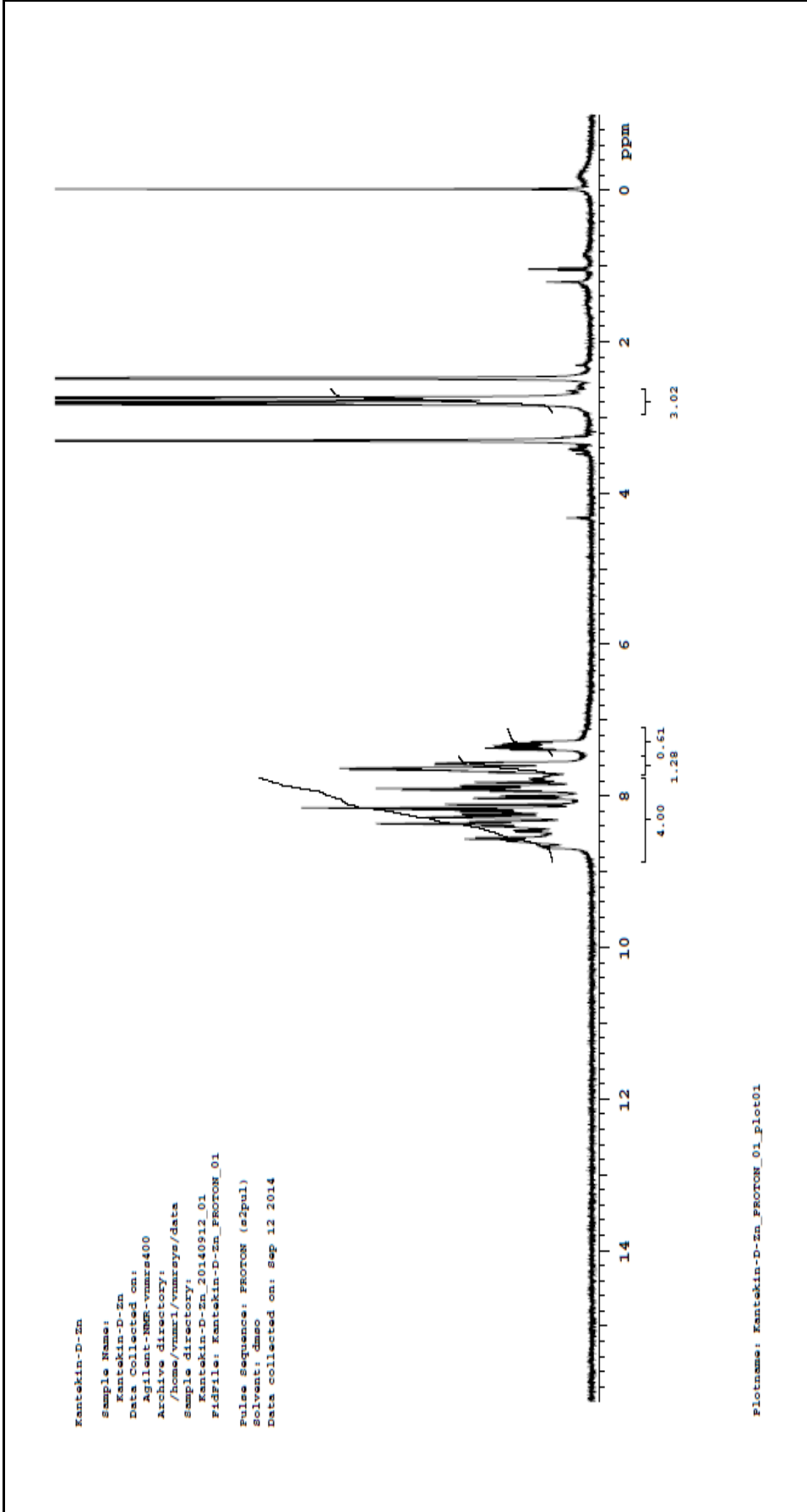
Ek Şekil 12. (4a) Nolu H_2Pc bileşiğinin Kütle spektrumu

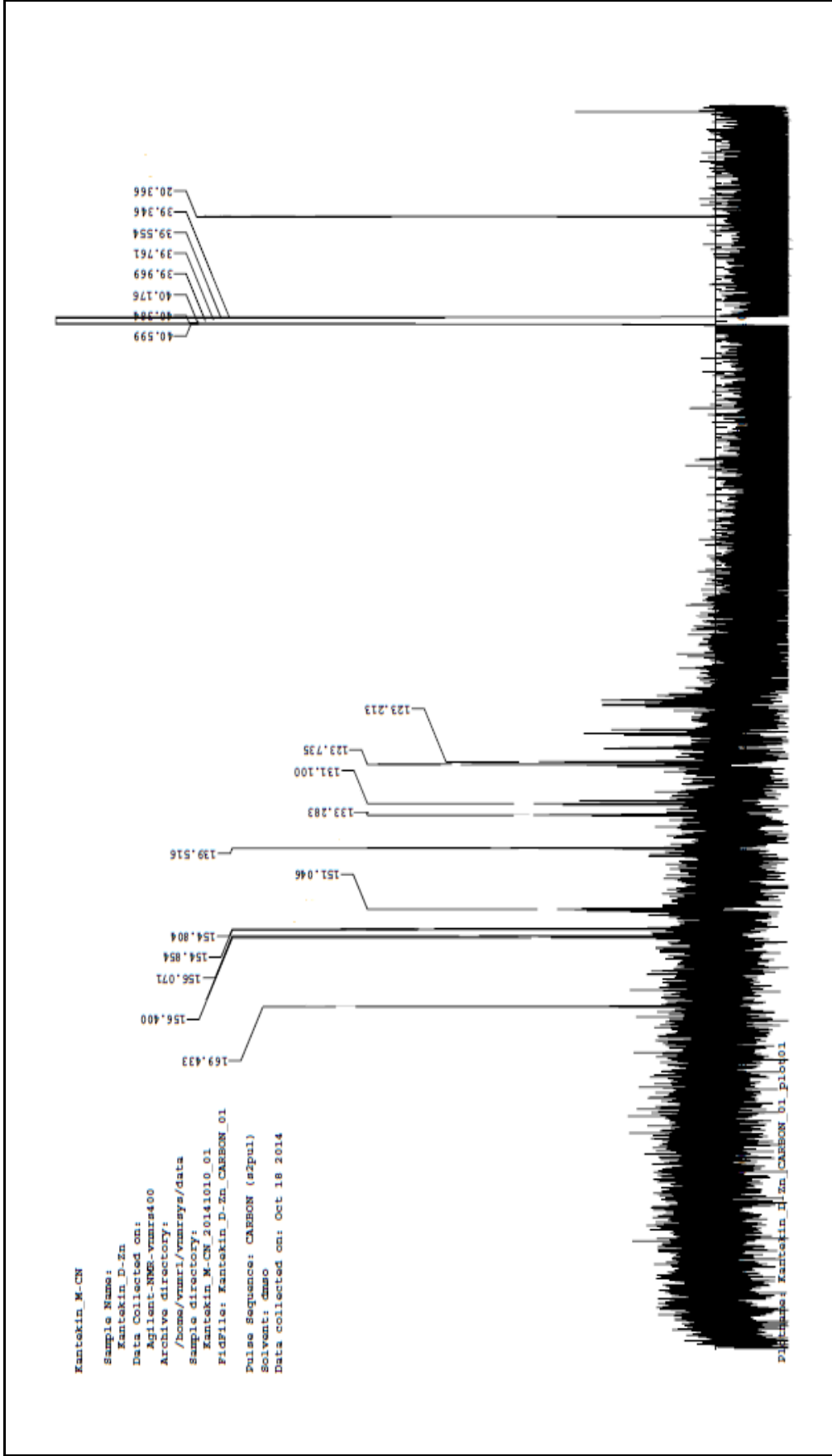


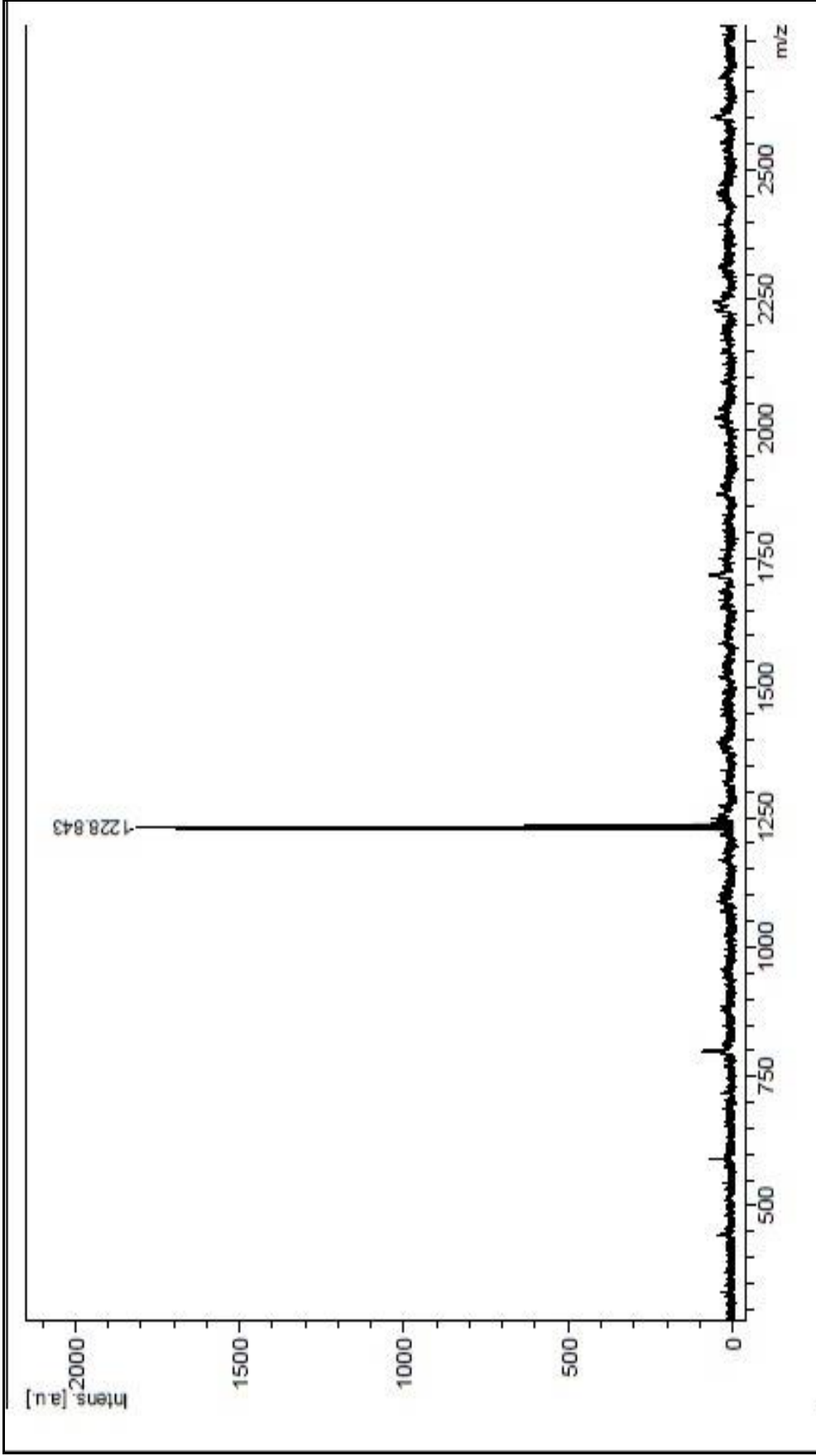
Ek Şekil 13. (4a) Nolu H₂Pc bileşiğinin UV-vis spektrumu



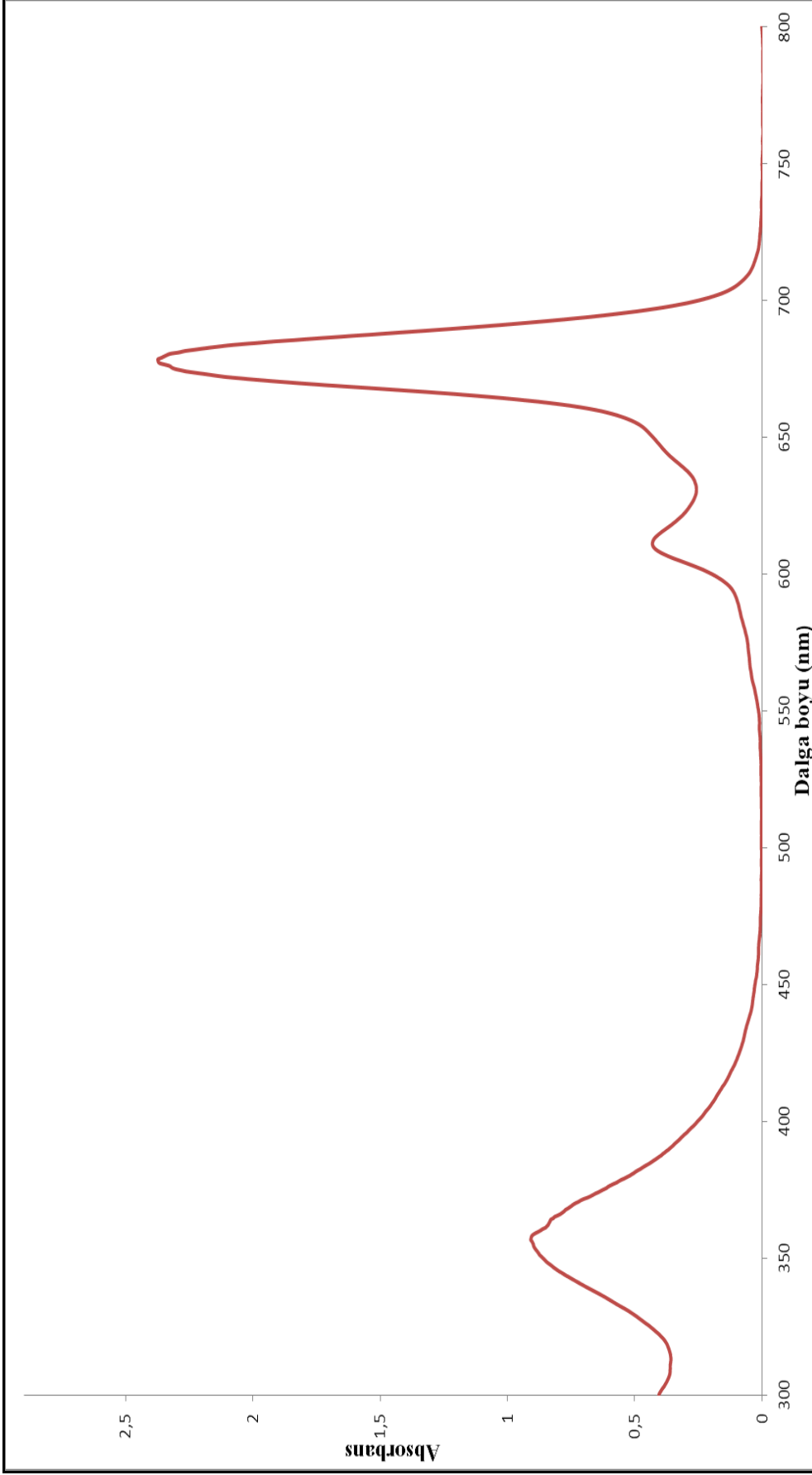
Ek Şekil 14. (5a) Nolu ZnPc bileşiğinin IR spektrumu

Ek Şekil 15. (5a) Nolu ZnPc bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

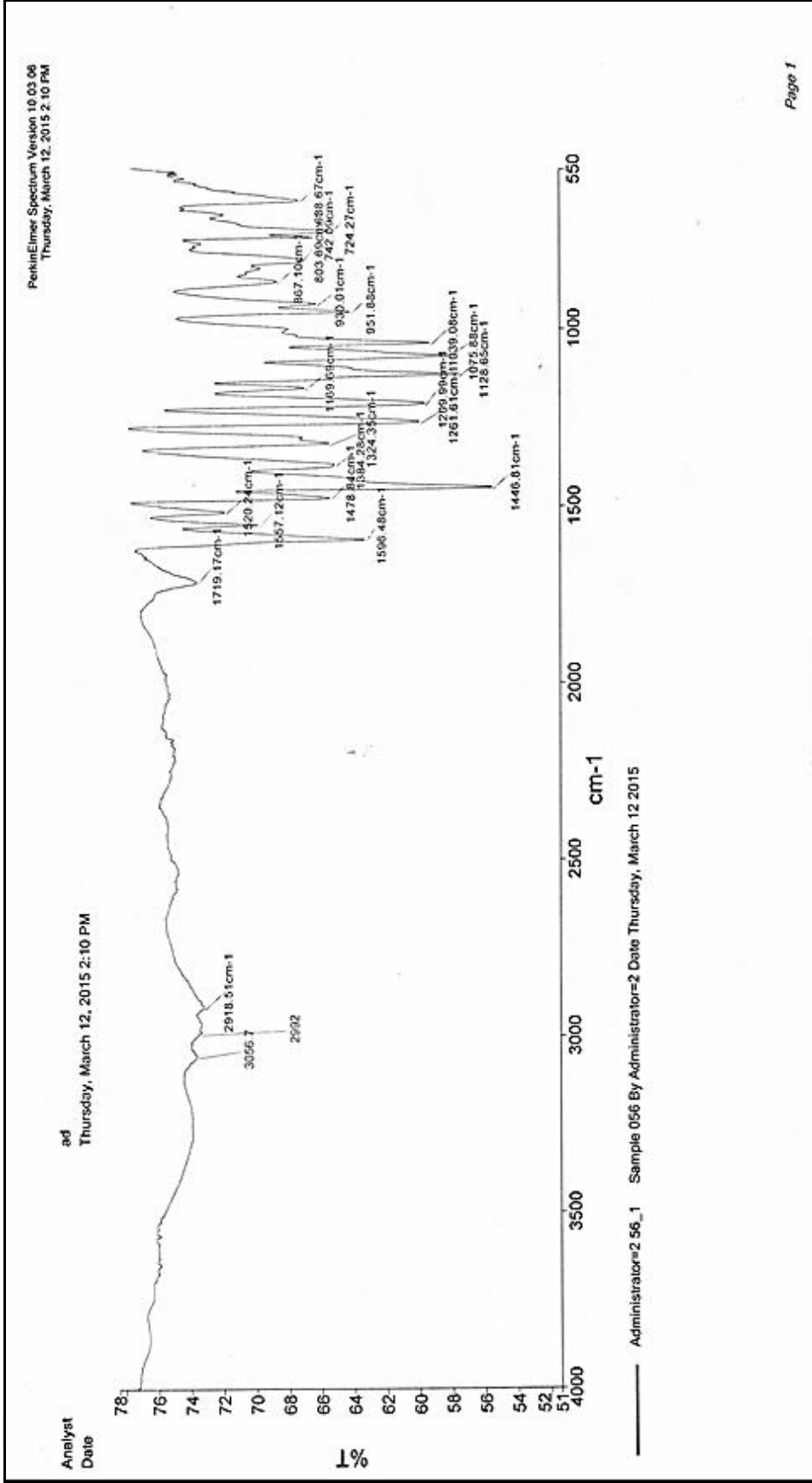
Ek Şekil 16. (5a) Nolu ZnPc bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



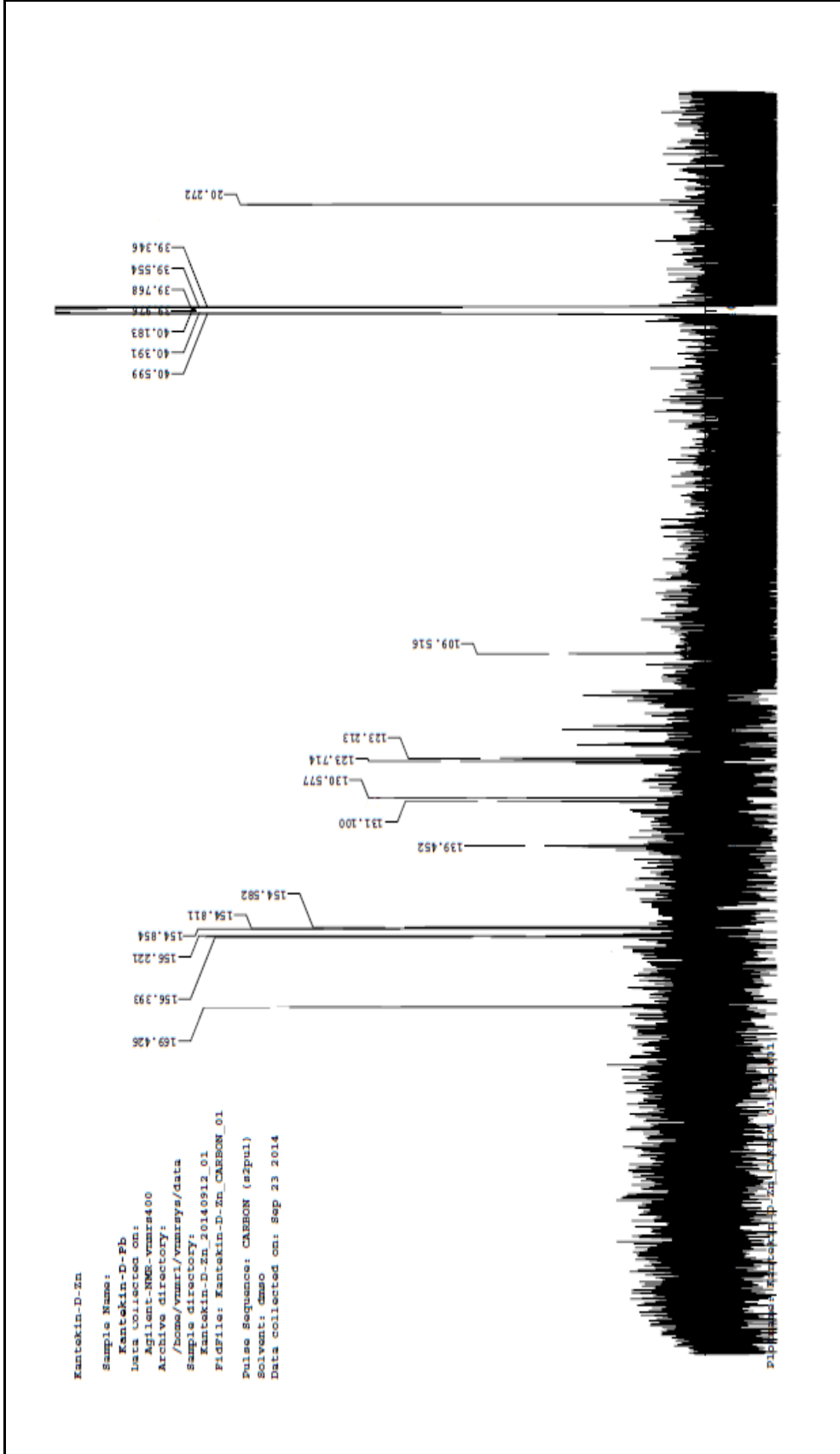
Ek Şekil 17. (5a) Nolu ZnPc bileşiğinin Kütle spektrumu

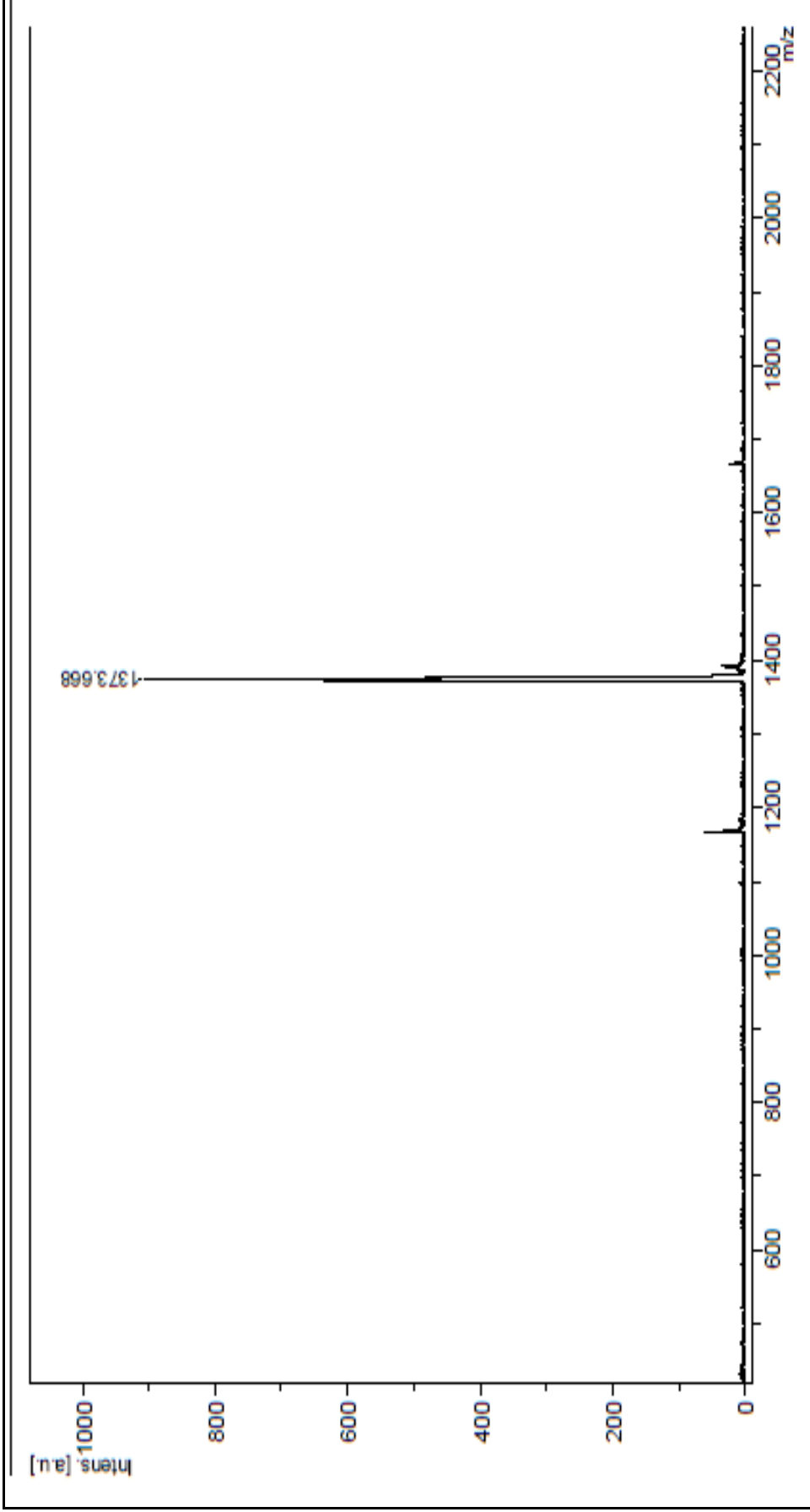


Ek Şekil 18. (5a) Nolu ZnPc bileşiğinin UV-vis spektrumu

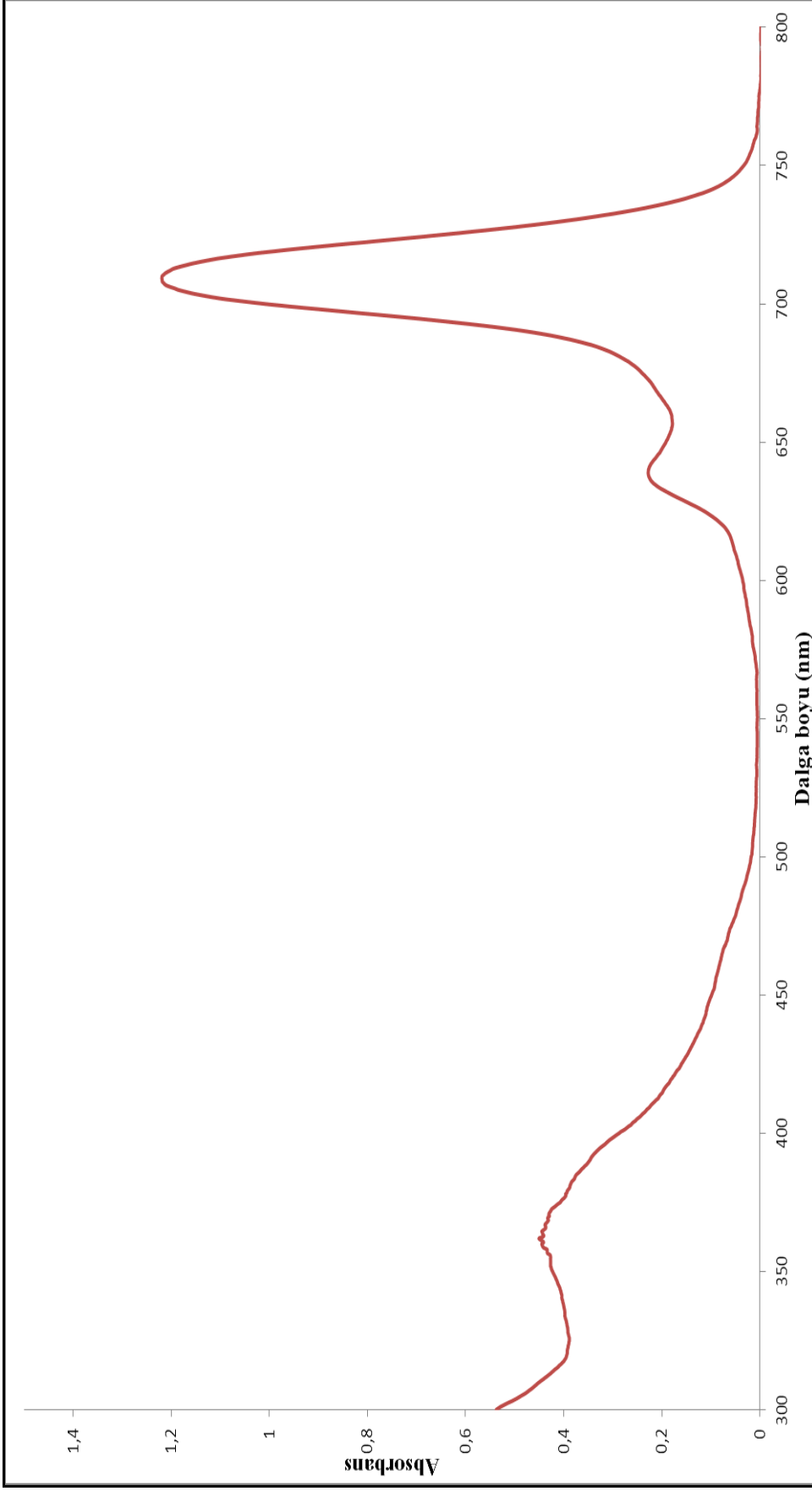


Ek Şekil 19. (6a) Nolu PbPc bileşiğinin IR spektrumu

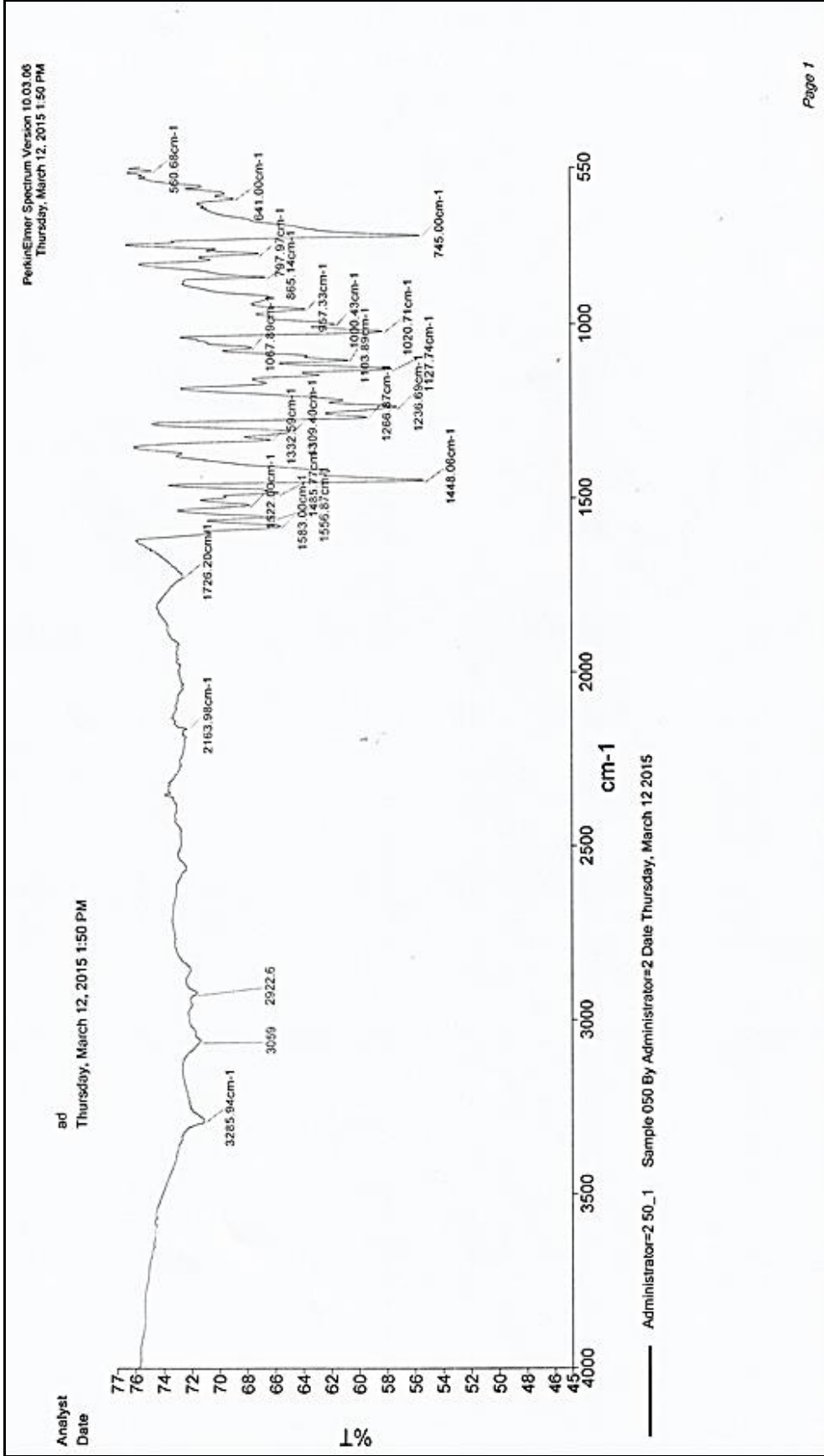
Ek Şekil 21. (6a) Nolu PbPc bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



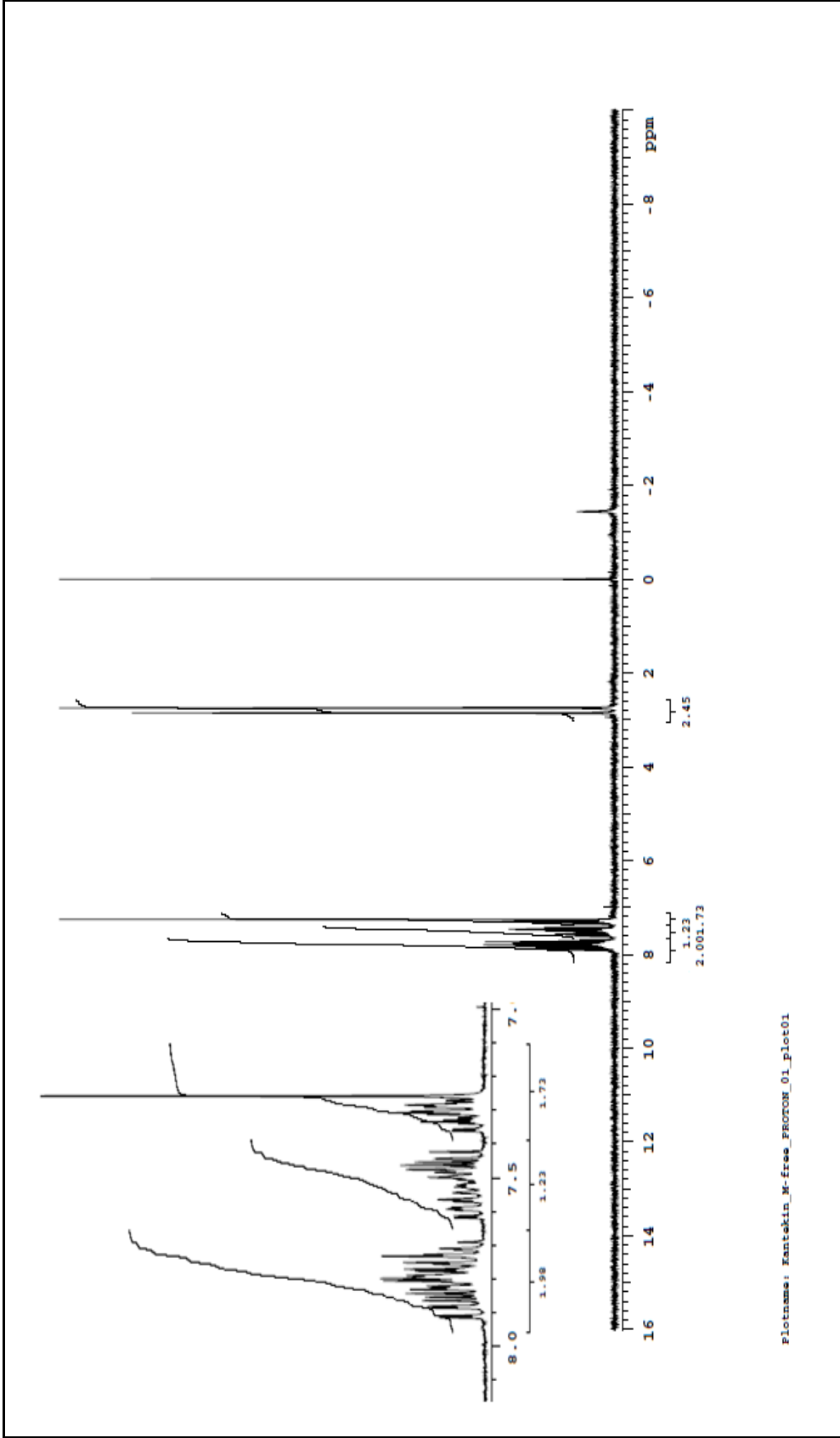
Ek Şekil 22. (6a) Nolu PbPc bileşiğinin Kütle spektrumu

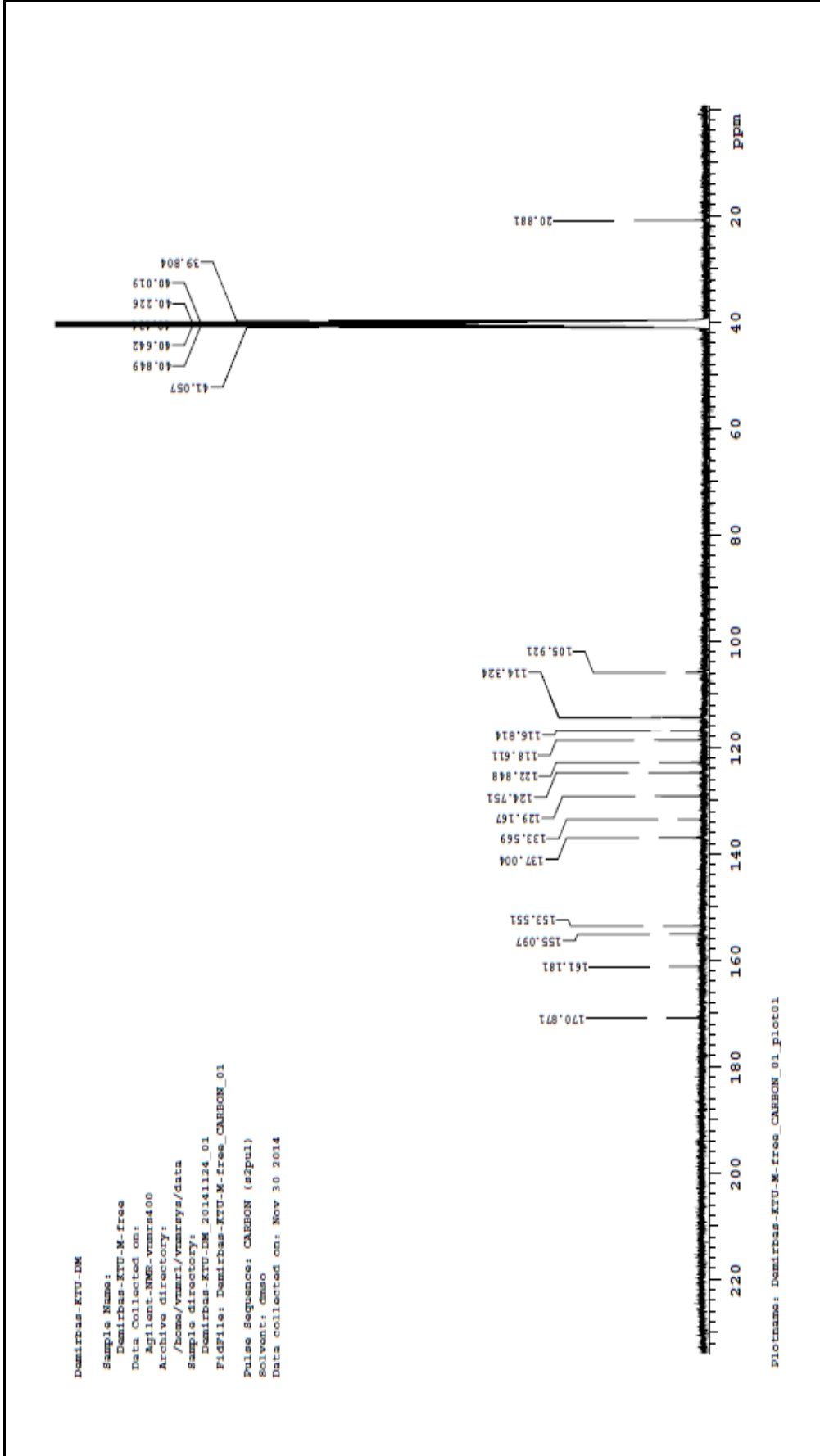


Ek Şekil 23. (6a) Nolu PbPc bileşiğinin UV-vis spektrumu

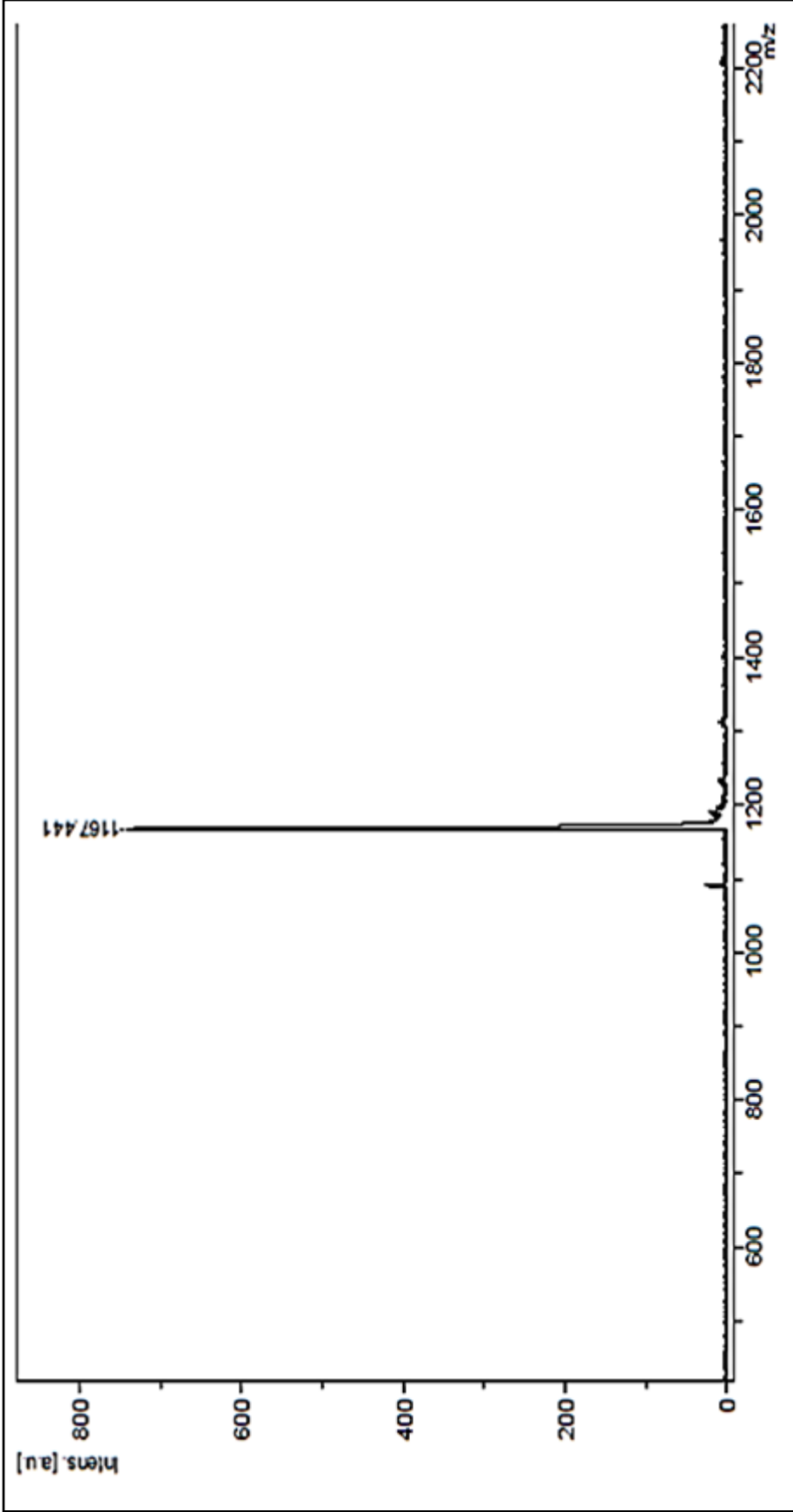


Ek Şekil 24. (4b) Nolu H₂Pc bileşiğinin IR spektrumu

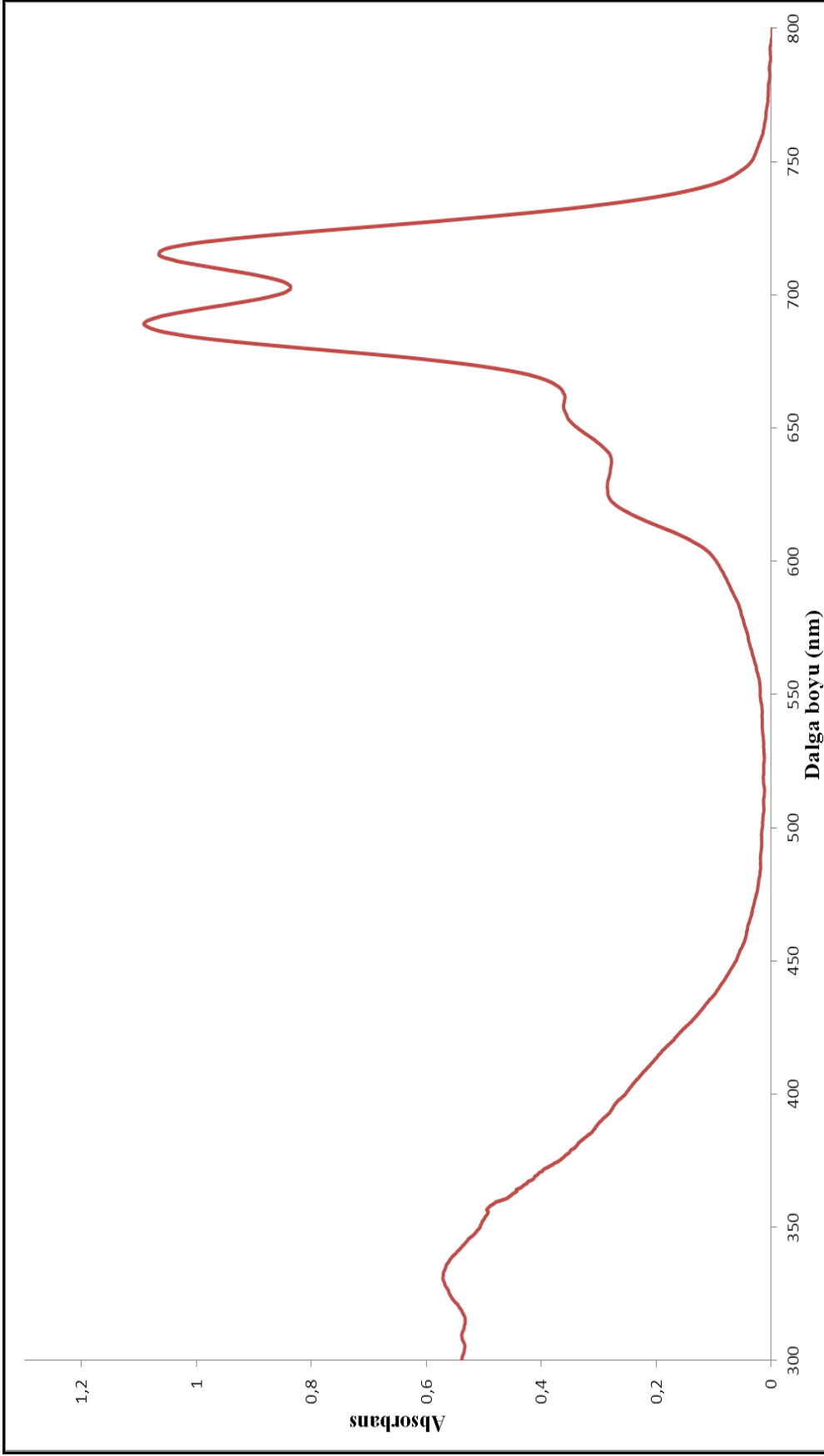
Ek Şekil 25. (4b) Nolu H_2Pc bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



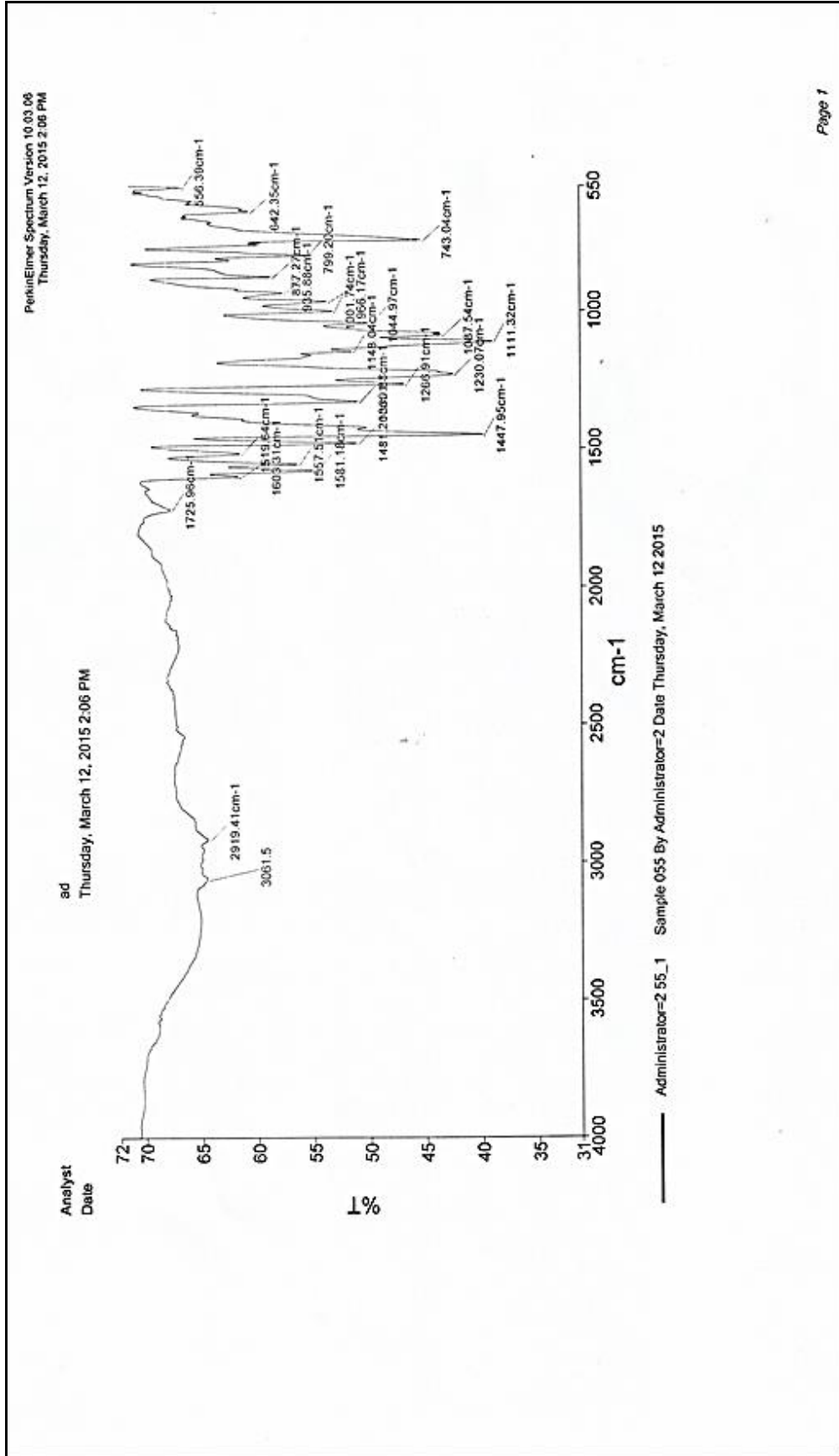
Ek Şekil 26. (4b) Nolu H₂Pc bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu



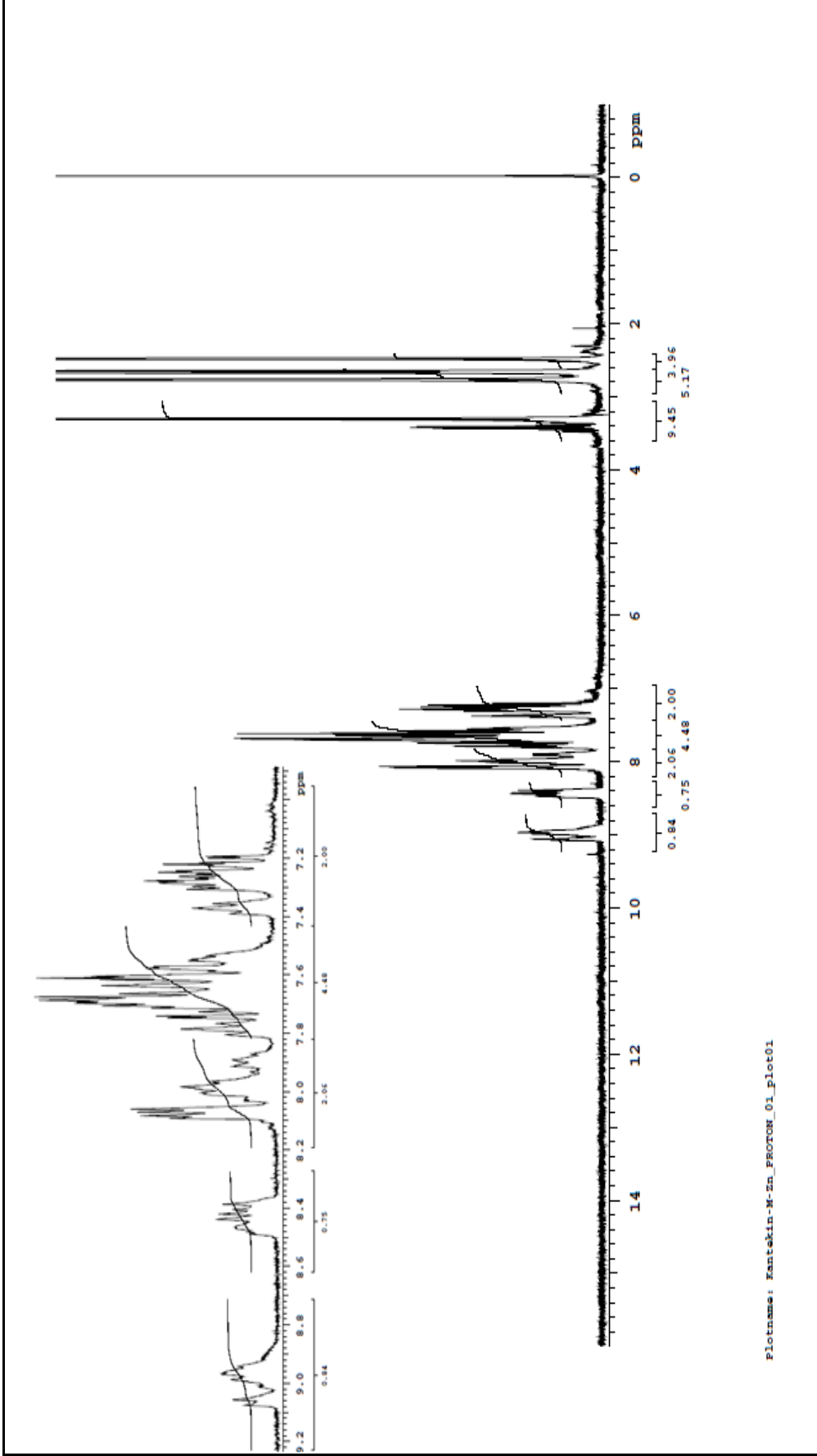
Ek Şekil 27. (4b) Nolu H₂Pc bileşiğinin Kütle spektrumu



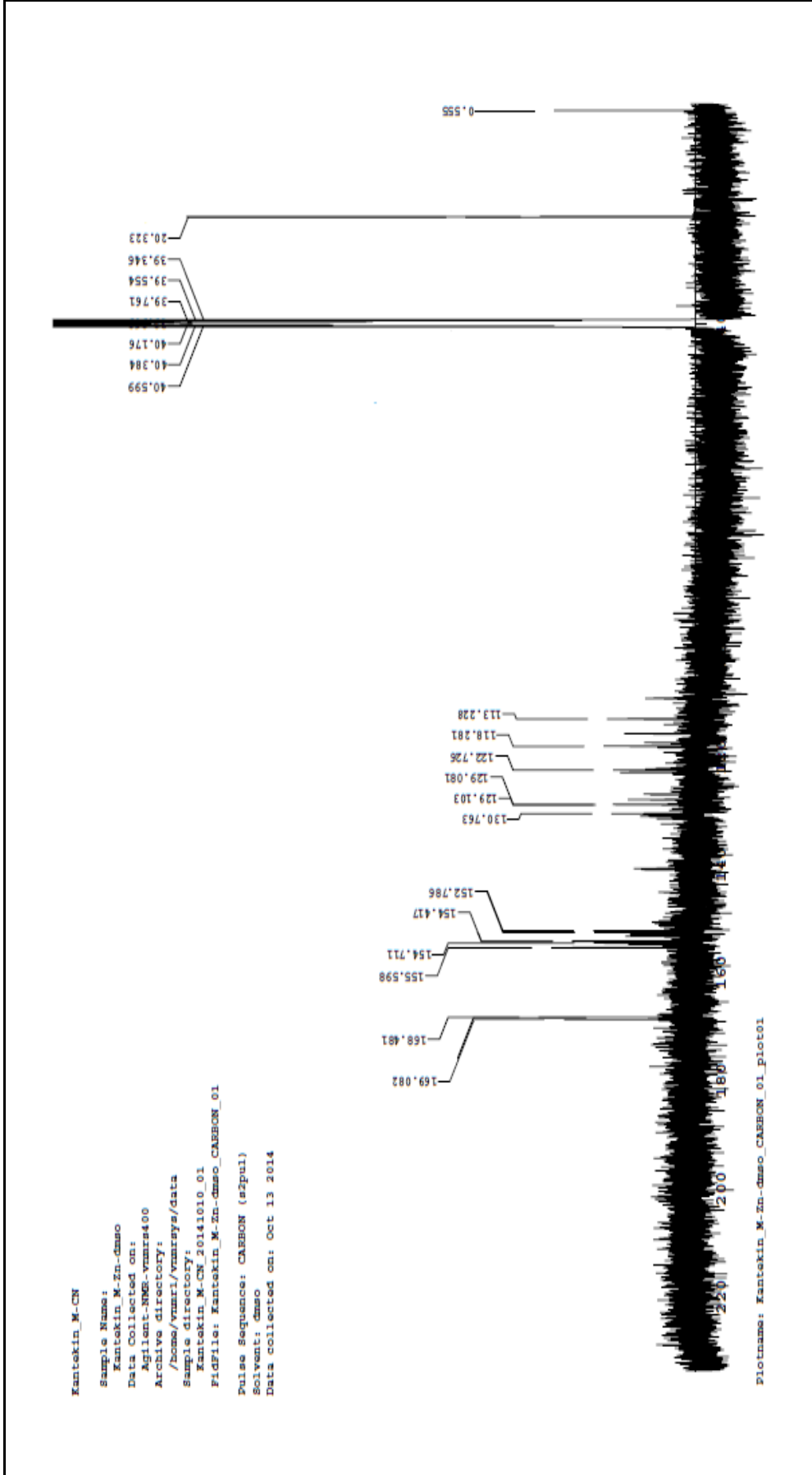
Ek Şekil 28. (4b) Nolu H₂Pc bileşiğinin UV-vis spektrumu

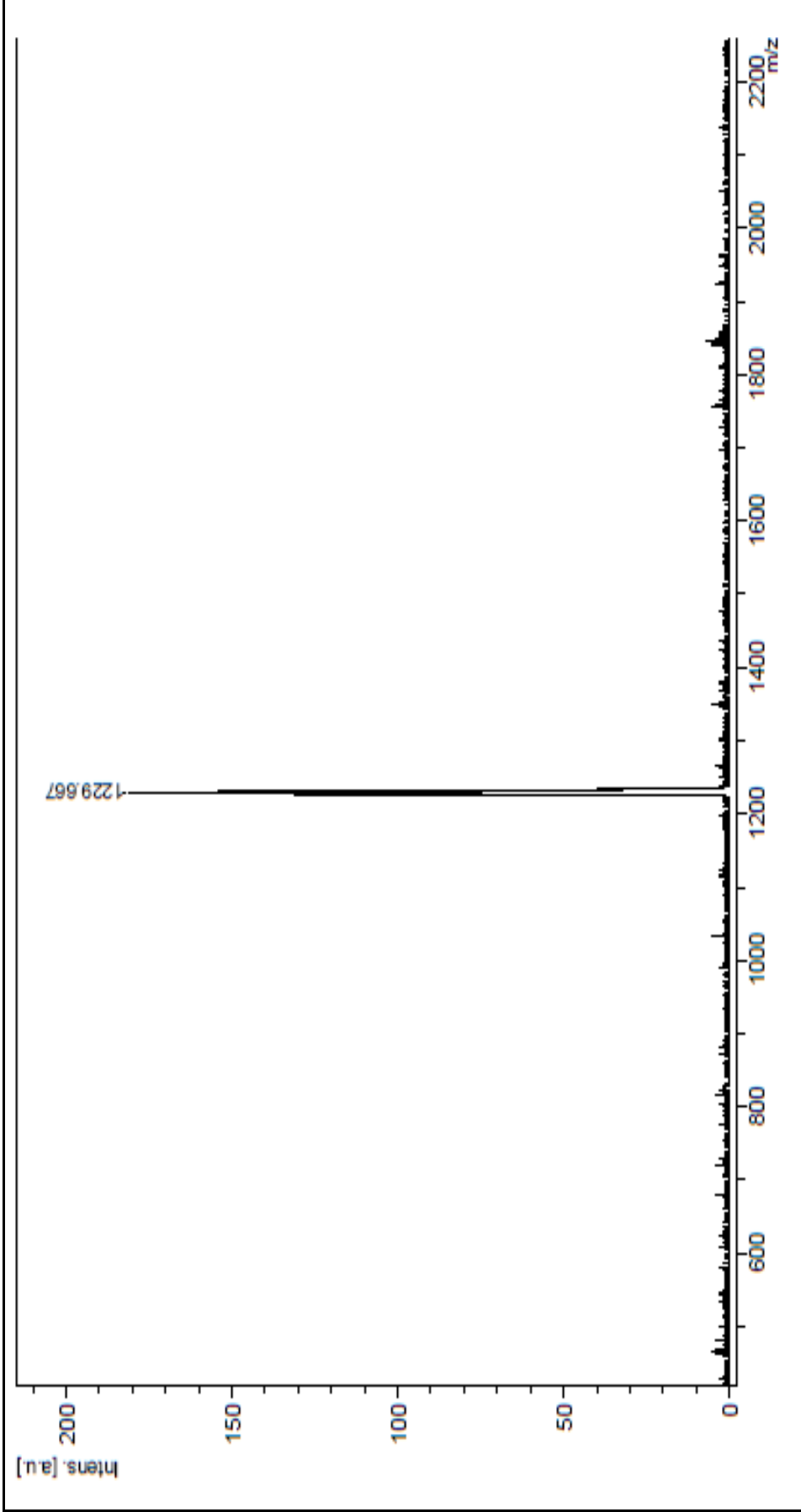


Ek Şekil 29. (5b) Nolu ZnPc bileşiğinin IR spektrumu

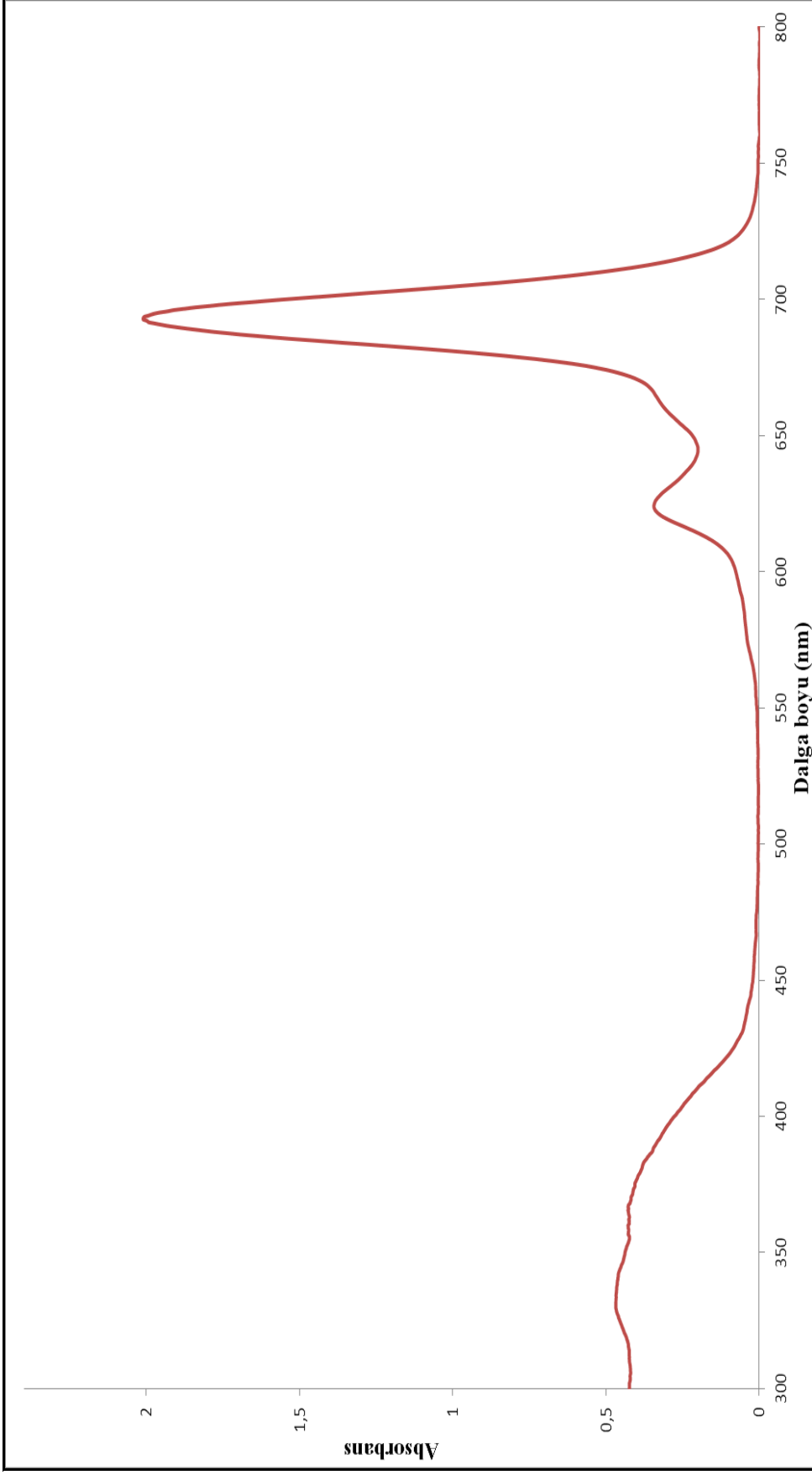


Ek Şekil 30. (5b) Nolu ZnPc bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

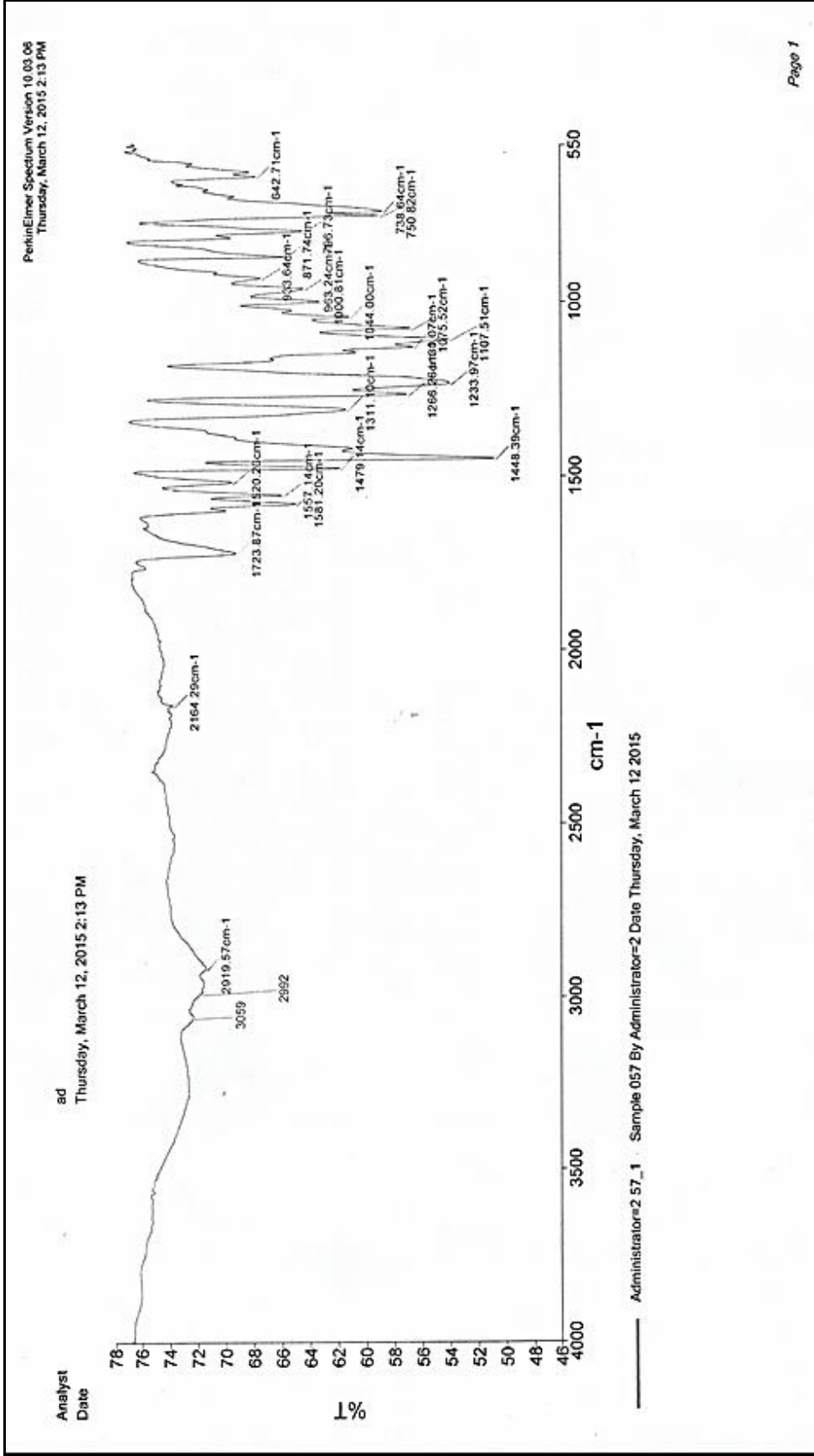
Ek Şekil 31. (5b) Nolu ZnPc bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



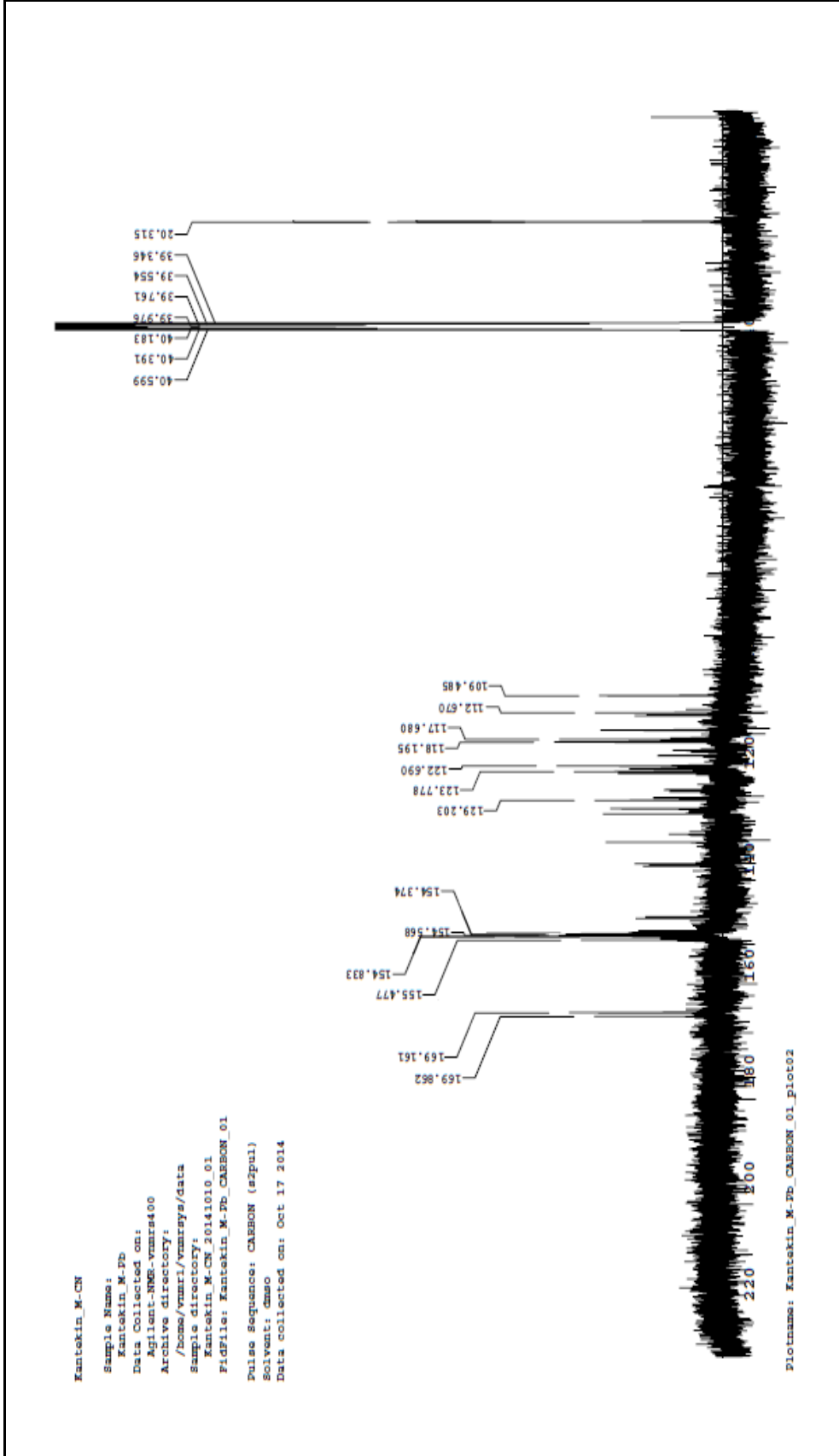
Ek Şekil 32. (5b) Nolu ZnPc bileşiğinin Kütle spektrumu

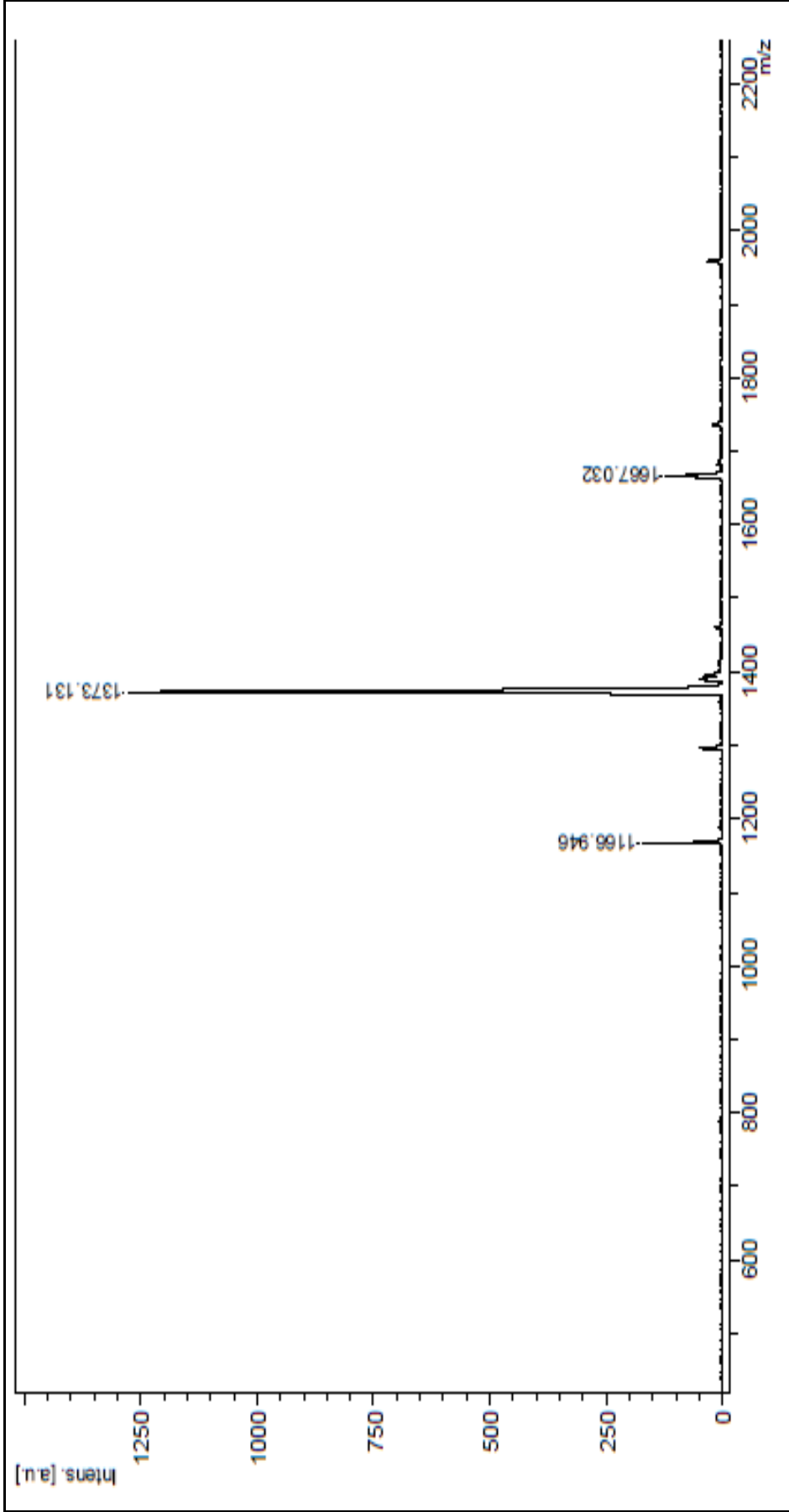


Ek Şekil 33. (5b) Nolu ZnPc bileşiğinin UV-vis spektrumu

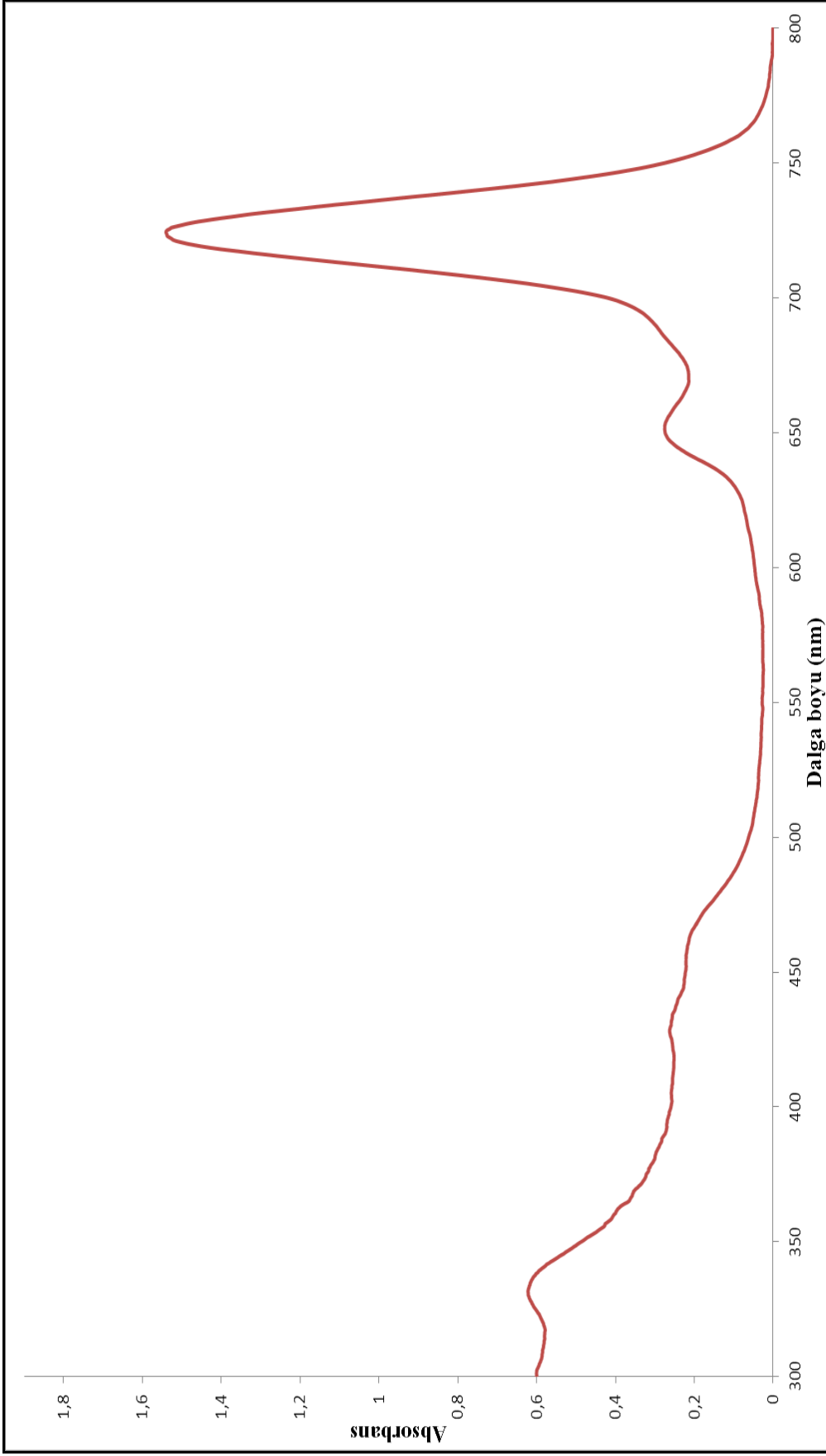


Ek Şekil 34. (6b) Nolu PbPc bileşiğin IR spektrumu

Ek Şekil 36. (6b) Nolu PbPc bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Ek Şekil 37. (6b) Nolu PbPc bileşiğin Kütle spektrumu



Ek Şekil 38. (6b) Nolu PbPc bileşiğinin UV-vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

14.01.1988 tarihinde Trabzon'da doğdu. İlköğrenimini Trabzon Yavuz Selim İlköğretim Okulunda ve orta öğrenimini ise Trabzon Fatih Lisesinde tamamladıktan sonra 2005 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenim görmeye hak kazandı. 2010 yılında öğrenim bölüm birincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalında Doktora öğrenimine başladı. 2010 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Arş. Gör. olarak görev yapmaya başladı. Yabancı dili İngilizce'dir.