

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

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TETRA SÜBSTİTÜE GRUP İÇEREN YENİ FTALOSİYANİNLERİN**  
**ELEKTROKİMYASAL, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL**  
**ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Kimyager Asiye NAS**

**EYLÜL 2013**

**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TETRA SÜBSTİTÜE GRUP İÇEREN YENİ FTALOSİYANİNLERİN  
ELEKTROKİMYASAL, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Kimyager Asiye NAS**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"DOKTOR (KİMYA)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28.06.2013  
Tezin Savunma Tarihi : 26.09.2013**

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

**Trabzon 2013**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Kimya Ana Bilim Dalında**  
**Asiye NAS Tarafından Hazırlanan**

**TETRA SÜBSTİTÜE GRUP İÇEREN YENİ FTALOSİYANİNLERİN**  
**ELEKTROKİMYASAL, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL**  
**ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 23/07/2013 gün ve 1515 sayılı**  
**kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**  
**DOKTORA TEZİ**  
**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK**  
**Üye : Prof. Dr. Halit KANTEKİN**  
**Üye : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU**  
**Üye : Prof. Dr. Atalay SÖKMEN**  
**Üye : Prof. Dr. Nevin KARABÖCEK**

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

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

Bu tez çalışması esnasında bana her türlü yardım ve desteği sağlayan,engin bilgilerinden faydalandığım, değerli önerileriyle bana her anlamda yol gösteren danışmanım, saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme raporlarımın incelenmesi sırasında değerli bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen tez izleme jürisinden Sayın Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU'na ve Sayın Prof. Dr. Atalay SÖKMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlemiş olduğum ftalosiyanın fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve sonuçların yorumlanması konusunda yardımlarını esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü öğretim üyelerinden Sayın Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ'a teşekkür ederim. Sentezlemiş olduğum ftalosiyanın elektrokimyasal ölçümleri için bana laboratuvar imkanlarını açan başta Marmara Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Atıf KOCA olmak üzere Arş. Gör. Yeliz İPEK'e ve tüm laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Organik bileşiklerin sentezinde yardımlarını aldığım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Nurhan GÜMRÜKÇÜOĞLU'na, sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR verilerini almakta yardımcı olan Muzaffer ESNAF'a ve Sakarya Üniversitesi'ne, IR spektrumlarını almakta yardımcı olan Uzm. Muammer ERDÖL'e, kütle spektrumları için Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'ne, ayrıca Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma ve mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bütün öğrenim hayatım boyunca benden maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her konuda yanımda olan başta merhum babam olmak üzere, anneme ve abilerime teşekkür ederim. Tez çalışmamın yanı sıra her konuda desteğiyle bana güç veren, anlayış gösteren ve benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan değerli eşim Sayın Murat NAS'a ve varlıkları ile hayatımı daha da anlamlandıran oğlum Ali Yağız'a ve kızım Elif İpek'e sonsuz teşekkürler.

Asiye NAS  
Trabzon 2013

## TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Tetra Sübstitüe Grup İçeren Yeni Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal, Fotofiziksel ve Fotokimyasal zelliklerinin İncelenmesi’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Halit Kantekin’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda 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. 28/06/2013

Asiye NAS

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	IX
SUMMARY.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XV
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XVI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Ftalosiyanimler.....	3
1.2.1. Ftalosiyanimlerin Keşfi.....	3
1.2.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılmaları.....	5
1.2.3. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri.....	7
1.2.4. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri ve Kararlılıkları.....	9
1.2.5. Ftalosiyanimlerin Manyetik Özellikleri.....	9
1.2.6. Ftalosiyanimlerin Çözünürlüğü.....	10
1.2.7. Ftalosiyanimlerin Oluşum Mekanizmaları.....	11
1.3. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri.....	12
1.3.1. Metallsiz Ftalosiyanimler (H <sub>2</sub> Pc).....	13
1.3.2. Metalli Ftalosiyanimler (MPc).....	14
1.3.3. Tetra ve Okta-süstitüe Ftalosiyanimler.....	15
1.3.4. Sub ve Süper Ftalosiyanimler.....	18
1.3.5. Nafta Ftalosiyanimler.....	20
1.3.6. Çözünebilir Ftalosiyanimler.....	20
1.3.7. Asimetrik Ftalosiyanimler.....	22
1.3.8. Polimerik Ftalosiyanimler.....	23
1.3.9. Dendritik Ftalosiyanimler.....	23

1.4.	Ftalosiyanın Genel Saflaştırma Yöntemleri.....	24
1.5.	Ftalosiyanın Spektral Özellikleri.....	25
1.5.1.	UV/Vis Spektroskopisi.....	25
1.5.2.	NMR Spektroskopisi.....	27
1.5.3.	İnfrared Spektroskopisi.....	27
1.5.4.	Kütle Spektroskopisi.....	28
1.6.	Ftalosiyanın Agregasyon.....	28
1.7.	Ftalosiyanın Uygulama Alanları.....	29
1.7.1.	Boyama.....	29
1.7.2.	Kimyasal Sensör Yapımı.....	29
1.7.3.	Reaksiyon Katalizleme.....	30
1.7.4.	Nükleer Kimya.....	30
1.7.5.	Optik Veri Depolama.....	30
1.7.6.	Elektrokromik Görüntüleme.....	31
1.7.7.	Sıvı Kristal.....	31
1.7.8.	İnce Film.....	32
1.8.	Ftalosiyanın Alanında Yapılan Yeni Çalışmalar.....	33
1.9.	Elektrokimyasal Yöntemler.....	41
1.9.1.	Voltametri.....	42
1.9.1.1.	Voltametik Hücre Bileşenleri.....	44
1.9.1.1.1.	Destek Elektrolit ve Çözücü Seçimi.....	45
1.9.1.1.2.	Çalışma Elektrodu (WE) (İndikatör Elektrot).....	46
1.9.1.1.3.	Referans Elektrot (RE).....	48
1.9.1.1.4.	Yardımcı Elektrot (Karşıt elektrot).....	48
1.9.2.	Voltametik Yöntemler.....	49
1.9.2.1.	Polarografi.....	49
1.9.2.1.1.	Klasik Polarografi.....	49
1.9.2.1.2.	Puls Polarografi.....	49
1.9.2.1.2.1.	Diferensiyel Puls.....	49
1.9.2.1.2.2.	Kare Dalga Voltametri (SWV).....	50
1.9.2.2.	Dönüşümlü (Siklik) Voltametri (CV).....	50
1.9.2.3.	Sıyırma Metodları.....	53
1.10.	Fotodinamik Terapi.....	53

1.10.1.	Fotodinamik Terapide Işık ve Işık Kaynakları.....	55
1.10.2.	Fotodinamik Terapide Fotoduyarlaştırıcılar.....	56
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	57
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	57
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	58
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	58
2.3.1.	4-Nitroftalimid Sentezi.....	58
2.3.2.	4-Nitroftalamid Sentezi.....	58
2.3.3.	4-Nitroftalonitril Sentezi.....	58
2.3.4.	2-Fenil-5-(p-hidroksifenil)-1,3,4-oksadiazol Sentezi.....	59
2.4.	Orjinal Bileşiklerin Sentezi.....	59
2.4.1.	4-(4-(5-Fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (3) Sentezi...	59
2.4.2.	Dinitril Türevi Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (4) Sentezi.....	60
2.4.3.	Dinitril Türevi Üzerinden Çinko (II) Ftalosiyanın (5) Sentezi.....	61
2.4.4.	Dinitril Türevi Üzerinden Kobalt (II) Ftalosiyanın (6) Sentezi.....	63
2.4.5.	Dinitril Türevi Üzerinden Kurşun (II) Ftalosiyanın (7) Sentezi.....	64
2.4.6.	4-(2-(Benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) Sentezi.....	65
2.4.7.	Dinitril Türevi Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (10) Sentezi.....	66
2.4.8.	Dinitril Türevi Üzerinden Çinko (II) Ftalosiyanın (11) Sentezi.....	67
2.4.9.	Dinitril Türevi Üzerinden Kobalt (II) Ftalosiyanın (12) Sentezi.....	69
2.4.10.	Dinitril Türevi Üzerinden Kurşun (II) Ftalosiyanın (13) Sentezi.....	70
2.4.11.	Dinitril Türevi Üzerinden Bakır (II) Ftalosiyanın (14) Sentezi.....	71
2.5.	Elektrokimyasal Ölçümler.....	72
2.5.1.	Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri.....	72
2.5.2.	Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön işlemler.....	73
2.5.3.	Ftalosiyanın Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması.....	73
2.5.4.	Dönüşümlü Voltometri ve Kare Dalga Voltametrisi.....	73
2.5.5.	Spektroelektrokimyasal ve Elektrokolorimetrik Ölçümler.....	74
2.6.	Fotokimyasal ve Fotofiziksel Ölçümler.....	75
2.6.1.	Fotofiziksel Ölçümler.....	75
2.6.1.1.	Absorpsiyon, Eksitasyon ve Emisyon Çalışmaları.....	75
2.6.1.2.	Floresans Kuantum Verimi ( $\Phi_F$ ) Çalışmaları .....	75
2.6.1.3.	Floresans Ömrü ( $\tau_F$ ) Çalışmaları .....	76



2.6.2.	Fotokimyasal Ölçümler.....	77
2.6.2.1.	Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi_{\Delta}$ ) Çalışmaları .....	77
2.6.2.2.	Fotobozunma Kuantum Verimi ( $\Phi_d$ ) Çalışmaları .....	78
3.	BULGULAR.....	79
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	86
5.	ÖNERİLER.....	109
6.	KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

TETRA SÜBSTİTÜE GRUP İÇEREN YENİ FTALOSİYANİNLERİN  
ELEKTROKİMYASAL, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ

Asiye NAS

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Halit KANTEKİN  
2013, 122 Sayfa, 49 Sayfa Ek

Bu tez çalışması kapsamında, metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması, elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada 4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il) fenol (**1**) ve 2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenol (**8**) bileşiklerinin 4-nitroftalonitril (**2**) ile reaksiyonu sonucu literatüre kayıtlı olmayan 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**3**) ve 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**9**) bileşikleri sentezlendi. Elde edilen dinitril bileşikleri (**3** ve **9**) kullanılarak *n*-pentanol ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) varlığında metallsiz ftalosiyanınlar (**4** ve **10**) elde edildi. Dinitril bileşiklerinden (**3** ve **9**) *n*-pentanol, DBU ve ilgili metal tuzlarının ( $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $PbO$ ,  $CuCl_2$ ) varlığında çinko(II) ftalosiyanınlar (**5** ve **11**), kobalt(II) ftalosiyanınlar (**6** ve **12**), kurşun(II) ftalosiyanınlar (**7** ve **13**) ve bakır(II) ftalosiyanın (**14**) sentezlendi. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, UV-Vis, MS spektral verileriyle aydınlatıldı. Sentezlenen ftalosiyanınlardan metallsiz (**4**), kobalt(II) (**6**) ve kurşun(II) (**7**) ftalosiyanınların elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) yöntemleri kullanılarak açıklandı. Dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisinde kaydedilen indirgenme-yükseltgenme potansiyellerini desteklemek amacıyla spektroeletrokimyasal ölçümler alındı. Bu çalışmada fotodinamik terapide fotoduyarlaştırıcı madde olarak kullanılabilecek metallsiz (**4**), çinko(II) (**5**) ve kurşun(II) (**7**) ftalosiyanınların fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri ayrıca çalışıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Metallsiz Ftalosiyanın, Metalli Ftalosiyanın, Dönüşümlü Voltametri, Kare Dalga Voltametri, Fotofiziksel, Fotokimyasal.

PhD. Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL, PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF NOVEL PHTHALOCYANINES BEARING TETRA SUBSTITUE GROUP

Asiye NAS

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Halit KANTEKİN  
2013, 122 Pages, 49 Pages Appendix

The aim of this work is to synthesize, characterize and investigate electrochemical, spectroelectrochemical, photophysical and photochemical properties of novel unmetallated and metallated phthalocyanines. In this work, the novel 4-(4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenoxy)phthalonitrile (**3**) and 4-(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenoxy)phthalonitrile (**9**) were synthesized by the reaction of 4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenol (**1**) and 2-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenol (**8**) with 4-nitrophthalonitrile (**2**). Metal-free phthalocyanines (**4** and **10**) were synthesized from dinitrile compounds (**3** and **9**) in the presence of *n*-pentanol and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU). Zinc(II) phthalocyanines (**5** and **11**), cobalt(II) phthalocyanines (**6** and **12**), lead(II) phthalocyanines (**7** and **13**) and copper(II) phthalocyanine (**14**) were synthesized from corresponding dinitriles in the presence of *n*-pentanol, DBU and corresponding metal salts ( $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $PbO$ ,  $CuCl_2$ ). The structures of the synthesized original compounds were identified by using elemental analysis, IR,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, UV-Vis and MS spectroscopic data.

Electrochemical properties of metal-free(II) (**4**), cobalt(II) (**6**) and lead(II) (**7**) phthalocyanines were investigated by using cyclic voltammetry (CV) and square wave voltammetry (SWV) techniques. Spectroelectrochemical studies were employed to confirm the assignments of the redox couple recorded in the CVs and SWVs of the complexes. In addition, the photophysical and photochemical properties of metal free (**4**), zinc(II) (**5**) and lead(II) (**7**) phthalocyanines, which are potential photosensitizer in photodynamic therapy, are investigated.

**Key Words:** Metal free phthalocyanine, Metallophthalocyanine, Cyclic Voltammetry, Square Wave Voltammetry, Photophysical, Photochemical.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 1. Porfirin, porfirazin, tetrabenzoporfirin ve ftalosiyanın arasındaki yapısal ilişkiler.....	3
Şekil 2. Klorofil A ve vitamin B <sub>12</sub> 'nin yapısı.....	4
Şekil 3. <i>o</i> -Siyanobenzamidden ftalosiyanın sentezi.....	4
Şekil 4. <i>o</i> -Dibromobenzenden bakır ftalosiyanın sentezi.....	5
Şekil 5. Ftalosiyanınin sübstitüsyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması.....	6
Şekil 6. Ftalosiyanınlerin adlandırılması.....	7
Şekil 7. Metalli ftalosiyanınlerin kristal yapılarının gösterimi.....	8
Şekil 8. 2, (3)-Tetrasübstitüe ftalosiyanınlerin yapısal izomerleri.....	11
Şekil 9. 1,4- ve 2,3- okta sübstitüe ftalosiyanınler.....	11
Şekil 10. Ftalosiyanın bileşiğinin oluşum mekanizması.....	12
Şekil 11. Metalsiz ftalosiyanınler için sentez yöntemleri. <i>i</i> : ısı; <i>ii</i> : n-pentanol, Li; <i>iii</i> : DBU, DMAE, alkol; <i>iv</i> : hidrokinon; <i>v</i> :metal ayrılması, <i>vi</i> : DMAE.....	14
Şekil 12. Metalli ftalosiyanınlerin sentez şeması.....	15
Şekil 13. Tetra –sübstitüe ftalosiyanınlerin genel sentez şeması.....	16
Şekil 14. Esenpınar ve arkadaşları tarafından sentezlenen tetra-sübstitüe ftalosiyanın.....	17
Şekil 15. Okta-sübstitüe ftalosiyanınlerin başlangıç maddeleri (3,6 ve 4,5 disübstitüe ftalonitril).....	17
Şekil 16. Masilela ve arkadaşlarının sentezini yaptığı okta-sübstitüe ftalosiyanın.....	18
Şekil 17. İnce ve arkadaşlarının sentezlediği sub-ftalosiyanın bileşiği.....	19
Şekil 18. Süper-ftalosiyanın bileşiği.....	19
Şekil 19. 1,2-naftaftalosiyanın (1,2-ncs) ve 2,3-naftaftalosiyanın (2,3-ncs) bileşikleri.....	20
Şekil 20. Sesalan ve arkadaşlarının sentezlediği suda çözünebilen metalli ftalosiyanın.....	21
Şekil 21. Suda çözünür kuaternize ftalosiyanınler (Durmuş vd.,2009) (Booyesen vd. 2011).....	21

Şekil 22.	İstatiksel kondenzasyon yöntemi ile sentezlenen asimetric ftalosiyanimler.....	22
Şekil 23.	Bilgin ve arkadaşlarının sentezlediği polimerik ftalosiyanim ..... 23	23
Şekil 24.	Yang ve arkadaşlarının sentezlediği poli (arilbenzileter) süstitüe grup içeren dendritik çinko ftalosiyanim.....	24
Şekil 25.	Ftalosiyanimlerin absorpsiyon spektrumlarındaki elektronik geçişleri.	25
Şekil 26.	Metalli ftalosiyanim komplekslerine ait UV-Vis spektrum örneği.....	26
Şekil 27.	Metalsiz ftalosiyanim komplekslerine ait UV-Vis spektrum örneği.....	26
Şekil 28.	Monomer ftalosiyanim yapılarından dimer veya daha büyük kompleks oluşumu.....	28
Şekil 29.	Sıvı kristal özelliği gösteren dialkilamid süstitüe ftalosiyanim ..... 32	32
Şekil 30.	LB ince film oluşumu için tasarlanmış amfifilik ftalosiyanim ..... 33	33
Şekil 31.	Agboola ve arkadaşları tarafından sentezlenen mangan ftalosiyanim... 34	34
Şekil 32.	Altun ve arkadaşları tarafından sentezlenen titan(IV) ftalosiyanimler.. 35	35
Şekil 33.	Bıyıklıoğlu ve Çakır tarafından sentezlenen diaksiyal silikon ftalosiyanimler.....	36
Şekil 34.	Durmuş ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen tetra-nonperiferal ve okta-periferal 2-merkaptopiridin-süstitüe çinko ftalosiyanimler.....	37
Şekil 35.	Masilela ve Nyokong tarafından sentezlenen asimetric çinko(II) ftalosiyanim.....	38
Şekil 36.	Mthethwa ve çalışma grubu tarafından sentezlenen magnezyum ve alüminyum ftalosiyanimler.....	38
Şekil 37.	Bekaroğlu tarafından sentezlenen top tipi metalsiz ve metalli ftalosiyanimler.....	39
Şekil 38.	Ali ve Lier tarafından sentezlenen porfirin süstitüe grup içeren asimetric çinko ftalosiyanim.....	40
Şekil 39.	Özil ve Canpolat tarafından sentezlenen triazol süstitüe grup içeren metalsiz, çinko, bakır ve kobalt ftalosiyanimler.....	41
Şekil 40.	Elekteroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması .....	42
Şekil 41.	Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri .....	44
Şekil 42.	Voltametric ölçümlerde kullanılan tipik bir hücre şeması (WE: çalışma elektrodu, RE: referans elektrot, CE: yardımcı elektrot)....	45
Şekil 43.	Civa damlalı elektrot .....	46
Şekil 44.	Havaya doygun 0.1 N KCl'de oksijenin indirgenme polarogramı .....	49
Şekil 45.	Diferensiyel puls polarografide voltaj programı .....	50

Şekil 46.	Dönüşümlü voltamogramlar.....	51
Şekil 47.	Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi.....	52
Şekil 48.	Dönüşümlü voltametrik uyarma sinyali.....	52
Şekil 49.	Fotodinamik terapinin medikal alanda kullanılması.....	54
Şekil 50.	Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavi şeması.....	55
Şekil 51.	4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	60
Şekil 52.	(4) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	61
Şekil 53.	(5) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	62
Şekil 54.	(6) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	64
Şekil 55.	(7) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	65
Şekil 56.	4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	66
Şekil 57.	(10) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	67
Şekil 58.	(11) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	68
Şekil 59.	(12) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	70
Şekil 60.	(13) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	71
Şekil 61.	(14) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	72
Şekil 62.	Elektrokimyasal ölçümler esnasında kullanılan 3 elektrotlu elektrokimyasal hücre.....	74
Şekil 63.	Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumları.....	99
Şekil 64.	Çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumları.....	100
Şekil 65.	Kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumları.....	100
Şekil 66.	Kurşun(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumları.....	101
Şekil 67.	Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları (Eksitasyon dalga boyu: 635 nm).....	102
Şekil 68.	Çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları (Eksitasyon dalga boyu: 645 nm).....	103

Şekil 69.	Fotokimyasal ölçüm düzeneği.....	104
Şekil 70.	$1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonundaki metalsiz ftalosiyanın (4) ve DPBF karışımının DMF içerisinde singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler (Ek grafik: Zamana karşı DPBF absorpsiyonunun azalması).....	105
Şekil 71.	$1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonundaki çinko(II) ftalosiyanın (5) ve DPBF karışımının DMF içerisinde singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler (Ek grafik:Zamana karşı DPBF absorpsiyonunun azalması).....	105
Şekil 72.	$1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonundaki kurşun(II) ftalosiyanın (7) ve DPBF karışımının DMF içerisinde singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler (Ek grafik: Zamana karşı DPBF absorpsiyonunun azalması).....	106
Şekil 73.	Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler (Ek grafik: Zamana karşı maddenin absorpsiyonunun azalması).....	107
Şekil 74.	Çinko ftalosiyanın (5) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler (Ek grafik: Zamana karşı maddenin absorpsiyonunun azalması).....	107
Şekil 75.	Kurşun ftalosiyanın (7) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler (Ek grafik: Zamana karşı maddenin absorpsiyonunun azalması).....	108

## TABLULAR DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri.....	80
Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri (cm <sup>-1</sup> ).....	81
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin <sup>1</sup> H NMR spektral değerleri.....	81
Tablo 4. Sentezlenen dinitril bileşiklerin <sup>13</sup> C NMR spektral değerleri.....	82
Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{maks}$ ) ve log ( $\epsilon$ ) değerleri.....	82
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z).....	83
Tablo 7. Sentezlenen komplekslerin voltametik ölçüm sonuçları .....	84
Tablo 8. Sübstitüe olmamış çinko ftalosiyanın ve sübstitüe olmuş metalsiz Pc, ZnPc ve PbPc ftalosiyanın bileşiklerinin DMF içindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon değerleri.....	85
Tablo 9. Sübstitüe olmamış çinko ftalosiyanın ve sübstitüe olmuş metalsiz Pc, ZnPc ve PbPc ftalosiyanın bileşiklerinin DMF içindeki fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri.....	85



## SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
AgCl	: Gümüş Klorür
Al(OH) <sub>3</sub>	: Alüminyum Hidroksit
CDCl <sub>3</sub>	: Dötero Kloroform
CD	: Taşınabilir Disk
CE	: Yardımcı Elektrot
CH <sub>3</sub> I	: Metil İyodür
CO <sub>2</sub>	: Karbondioksit
CoCl <sub>2</sub>	: Kobalt(II) Klorür
Co-Pc	: Kobalt Ftalosiyanın
CsF	: Sezyum Florür
CuCl <sub>2</sub>	: Bakır(II) Klorür
Cu-Pc	: Bakır Ftalosiyanın
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DBN	: 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCM	: Diklorometan
DMAE	: Dimetilaminoetanol
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DPBF	: 1,3-Difenilizobenzofuran
DVD	: Çok Amaçlı Sayısal Disk
E.n.	: Erime Noktası
FDA	: Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
Fe-Pc	: Demir Ftalosiyanın
GCE	: Camsı Karbon Elektrot
g	: Gram
H <sub>2</sub> Pc	: Metalsiz Ftalosiyanın
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sülfürik Asit

Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	: Civa Klorür
HNO <sub>3</sub>	: Nitrik Asit
NH <sub>4</sub> OH	: Amonyum Hidroksit
NH <sub>3</sub>	: Amonyak
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
ISFET	: İyon Seçici Alan Etkili Transistör
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Süper Ftalosiyenin
KCl	: Potasyum Klorür
KMnO <sub>4</sub>	: Potasyum Permanganat
KNO <sub>3</sub>	: Potasyum Nitrat
LB	: Langmuir-Blodgett
LCD	: Likit Kristal Ekranlar
LED	: Işık Yayan Diot
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
m/z	: Kütle/Yük Oranı
MgCl <sub>2</sub>	: Magnezyum Klorür
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
Mn-Pc	: Mangan Ftalosiyenin
MPc	: Metal Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
NaHCO <sub>3</sub>	: Sodyum Bikarbonat
Nes	: Naftaftalosiyeninler
Ni-Pc	: Nikel Ftalosiyenin
NO <sub>2</sub>	: Azot Dioksit
onp	: Okta Nonperiferal
op	: Okta Periferal
PbO	: Kurşun (II) Oksit

Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik Terapi
Pt-Pc	: Platin Ftalosiyenin
RE	: Referans Elektrot
SCE	: Doygun Kalomel Elektrot
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
SWV	: Kare Dalga Voltametri
TBAP	: Tetrabütülamonyum Perklorat
TC	: İnce Film
THF	: Tetrahidrofuran
TiPc	: Titan Ftalosiyenin
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
W	: Watt
WE	: Çalışma Elektrodu
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	: Çinko Asetat
Å	: Angstrom
cm <sup>-1</sup>	: Dalga Sayısı
°C	: Santigrat Derece
v	: Tarama Hızı, (V/s)
δ (ppm)	: Kimyasal Kayma Değeri
[M] <sup>+</sup>	: Moleküler İyon Piki
<sup>13</sup> C NMR	: Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>1</sup> H NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	: Singlet Oksijen

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Koordinasyon kimyası genel olarak, koordinasyon bileşiklerinin kimyası olarak tanımlanabilir. Biyolojik bünyede önemli işlevleri olan komplekslerin varlığı nedeniyle inorganik kimya alanında koordinasyon kimyası oldukça ilgi çekmektedir. Bitkilere yeşil rengini veren, fotosentez olayında katalizör görevi gören klorofil bir  $Mg^{+2}$  kompleksidir. Benzer şekilde solunum olayında oksijeni dokulara taşıyan hemoglobin  $Fe^{+2}$  iyonu içeren bir koordinasyon bileşiğidir (Kaya, 2008).

Koordinasyon bileşikleri, genel anlamda bir metal atomu veya iyonu ile bir veya daha çok ligandın (metale elektron veren atom, iyon veya moleküller) oluşturduğu bileşiklerdir. Merkez atoma koordine kovalent bağlarla bağlı atom veya atom gruplarına "ligand" adı verilir. Ligandlar merkez atoma elektron çifti vererek koordine kovalent bağları oluştururlar. Koordinasyon bileşiği adı "koordine kovalent bağ"dan gelmektedir. Koordine kovalent bağlar, kovalent bağlardan farklı olarak ligandan metale bir elektron çifti verilmesi sonucu oluşan bağlardır. Kovalent bağlarda ise bağı oluşturan her bir atom birer elektron vererek bağ oluşumunu sağlarlar. Koordinasyon bileşikleri aynı zamanda bir asit-baz katılma bileşikleridir. Bağ oluşumu esnasında ligandan elektron alan merkez atom Lewis asidi, metale elektron veren ligand, Lewis bazı olarak davranır. Genellikle kompleks olarak adlandırılan koordinasyon bileşikleri, yükü olması durumunda kompleks iyon adını alırlar (Miessler ve Tarr, 2002).

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar Danimarkalı Kimyager S. M. Jorgensen (1837-1914) ve İsviçreli Alfred Werner (1866-1919) tarafından gerçekleştirilmiştir. Werner, koordinasyon teorisini elektronun keşfinden önce önererek 1913 yılında bu çalışmalarından dolayı Nobel ödülü kazanmıştır (Ölmez ve Yılmaz, 2008). Koordinasyon bileşiklerinin yapıları Jorgensen ve Alfred Werner tarafından 19 ve 20. yüzyılın başlarında açıklansa da bu bileşikler aslında eski çağlardan beri boyar madde olarak kullanılmaktaydılar. Prusya mavisi ( $KFe[Fe(CN)_6]$ ), Aurolin sarısı ( $K_3[Co(NO_2)_6].6H_2O$ ) ve Alizarin kırmızısı (1,2-dihidroksi-9,10-antrakinon'un kalsiyum ve alüminyum tuzları) boyar maddelere örnek olarak gösterilebilir. Dikkat çekici renkleri ile ilgi çeken bu bileşiklerin yapıları 19. yüzyılın sonlarında analitik yöntemlerin gelişmesiyle açıklanmıştır (Miessler ve Tarr, 2002).

20. yüzyılın başlarına kadar kimyasal bağlanma elektrostatik model veya değerlik bağı kuramı ile açıklanmaktaydı. Elektrostatik modelde katyon ve anyonların yüklerini nötralleştirmek için bileşik oluşturdukları düşünülmekteydi. Değerlik bağı kuramında ise bir merkez atomu, değerliğini doyumak için bileşik oluşturmaktadır. Alfred Werner'in ortaya koyduğu kurama göre bir metal iyonunun birincil (esas) ve ikincil (yardımcı) olmak üzere iki değerliği vardır. Birincil değerlik ile sadece anyonlarla bağ oluştururken, ikincil değerlik ile hem anyon hem de nötr gruplarla bağlanma yapmaktadır. Birincil değerlik (esas valens) koordinasyon bileşiğindeki merkez atomun oksidasyon sayısı, ikincil değerlik (yardımcı valens) merkez atomun koordinasyon sayısıdır. Werner geliştirdiği bu kuramla 4 ve 6 koordinasyonlu komplekslerin geometrik yapılarını, izomerlerini ve iyonlaşmalarını başarılı bir şekilde açıklayarak 1913 yılında Nobel ödülü almıştır (Kaya, 2008).

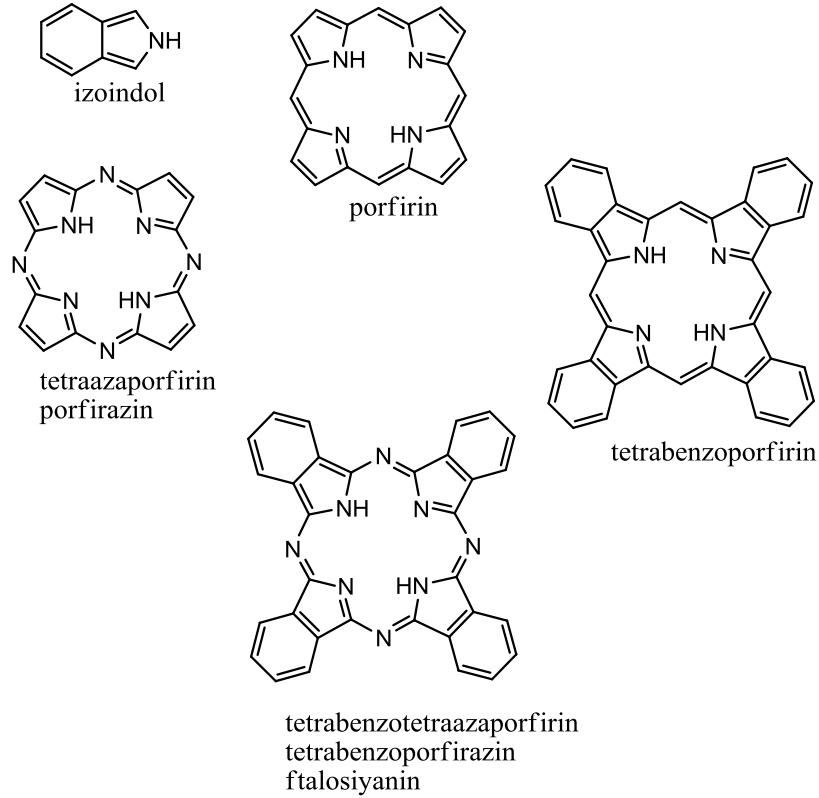
Zaman içerisinde koordinasyon bileşiklerinin yapılarını ve kimyasal bağ özelliklerini açıklamada birçok teori ileri sürülmüştür. Ortaya çıkan her kuram zaman içerisinde yetersizliğinden dolayı bir yenisinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Valans Bağ Teorisinden sonra koordinasyon bileşiklerinin elektronik yapıları ile ilgili kuramsal yaklaşımlar kullanılmıştır. Merkez atomun d orbital enerjilerindeki yarılmayı açıklamak üzere kullanılan elektrostatik yaklaşım Kristal Alan Teori olarak bilinir. Bütün bileşiklerin moleküler yapıda olduğu ve merkez atom ile ligandlar arasındaki bağların orbital bindirmesi sonucu olduğu kabulünü yapan Moleküler Orbital Teori ve son olarak da Ligand Alan Teoridir (Tunalı ve Özkar, 2007).

Sentetik bir tetrapireol türevi olan ve yapısal benzerliklerinden dolayı porfirinler gibi doğadaki benzerlerinin özelliklerinin incelenmesinde uygun birer moleküler model olan ftalosiyaninler, zamanla eşsiz özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte birçok uygulamada porfirinlere üstünlük sağlamış, bugün ise üzerinde en çok çalışılan koordinasyon ve makrosiklik bileşikleridir (Sharman ve van Lier, 2003). Ftalosiyaninler önceleri boyar madde olarak kullanılmış olmalarına rağmen son zamanlarda teknolojinin birçok alanında kullanılmaktadırlar. Yüksek teknoloji malzemesi olabilme yetenekleri yanısıra malzeme biliminde de kendine ciddi bir yer bulan ftalosiyaninler, pigment, boyar madde, fotodinamik terapi aracı, katalizör gibi oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

## 1.2. Ftalosiyanimler

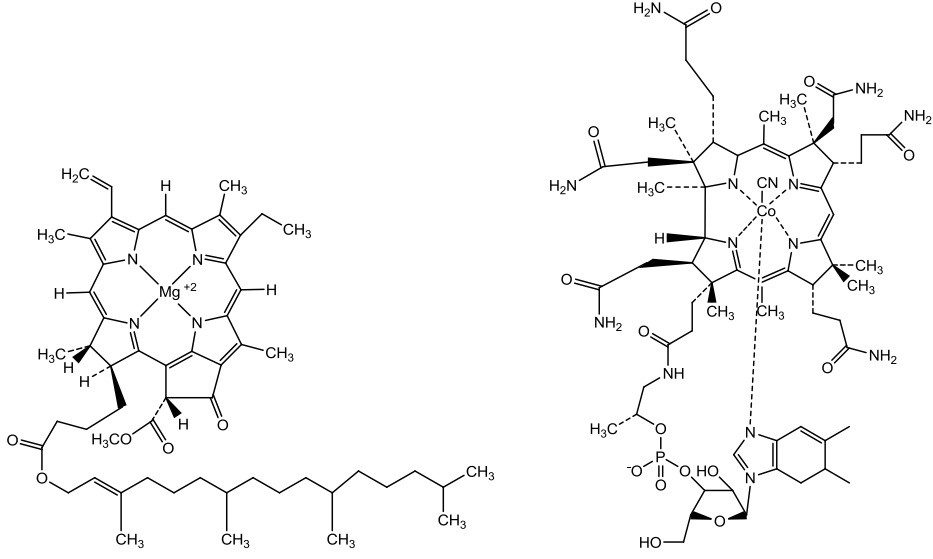
### 1.2.1. Ftalosiyanimlerin Keşfi

Ftalosiyanim (Pc) kelimesi Yunanca nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) terimlerinin bir araya gelmesiyle türetilmiştir (Thomas, 1990). Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyanimler dört izoindol biriminin 1-3 konumlarından aza (-N=N) köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan 18  $\pi$  elektronlu düzlemsel aromatik bir makro halkadan oluşmaktadır (de la Torre vd., 2010). Ftalosiyanimler doğal porfirinlerle karşılaştırıldıklarında, köşegenel N-N bağ uzunluklarının ftalosiyanimlerde (396 pm) porfirinlere (402 pm) göre daha kısa olduğu görülmüştür (Yang, 2006).



Şekil 1. Porfirin, porfirazin, tetrabenzoporfirin ve ftalosiyanim arasındaki yapısal ilişkiler

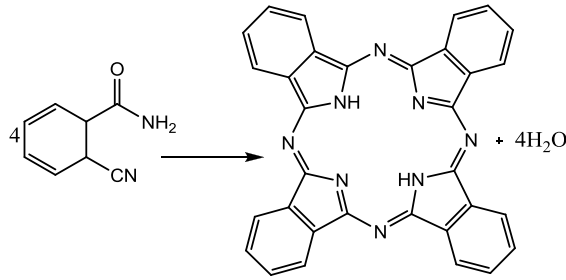
Ftalosiyanimler hemoglobin, klorofil A ve vitamin B<sub>12</sub> gibi porfirinlere yapısal olarak benzemelerine rağmen, doğada bulunmayan tamamen sentetik ürünlerdir (Şekil 2) (Moser ve Thomas, 1983).



Şekil 2. Klorofil A ve vitamin B<sub>12</sub>'nin yapısı

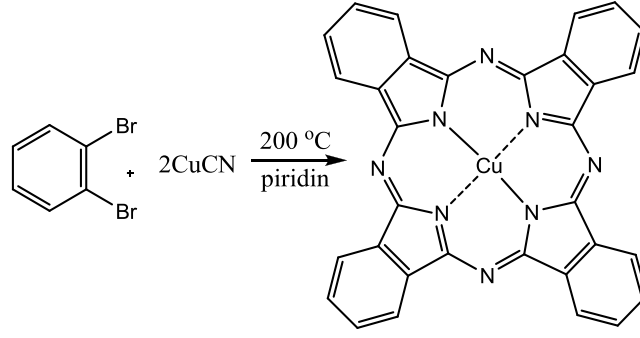
Ftalosiyanın porfirin sisteminden farkı içerdikleri dört benzo ünitesi ve mezo konumunda metin grupları ile yer değiştirmiş aza köprüleridir. Bu nedenle ftalosiyanınler tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılabilirler (McKeown, 1998).

Braun ve Tcherniac tarafından 1907 yılında Güney Metropolitan Gaz Şirketi'nde ftalimid ve asetik asitten *orto*-siyanobenzamid eldesi esnasında tesadüfen elde edilen bu koyu renkli çözünmeyen yan ürün, doğada bulunmayan sentetik bir makrosiklidir (Şekil 3) (McKeown, 1998).



Şekil 3. *o*-Siyanobenzamiddan ftalosiyanın sentezi

Benzer şekilde Diesbach ve von der Weid, 1927 yılında bakır siyanür ile *orto*-dibromobenzenin piridindeki reaksiyonu sonucu oldukça kararlı bakır ftalosiyanın (Cu-Pc) kompleksi elde etmişlerdir (Şekil 4). Diesbach ve von der Weid'in elde ettikleri mavi renkli bu bileşik alkalilere, derişik sülfürik aside ve havaya karşı oldukça kararlı bir davranış göstermiştir (Thomas, 1990).



Şekil 4. *o*-Dibromobenzenden bakır ftalosiyanın sentezi

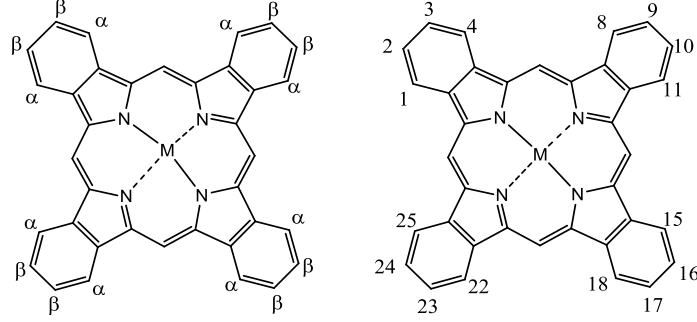
Ftalosiyanın bileşiğinin yapısı tam olarak 1928 yılında İskoçya’da ftalik anhidritten ftalimidin endüstriyel olarak hazırlanması esnasında Dandridge ve Dunsworth tarafından aydınlatılmıştır (McKeown, 1998). Ftalosiyanınların sentezi ve özelliklerini aydınlatmaları nedeniyle Dandridge ve çalışma arkadaşları 1929 yılında patent almışlardır. Dandridge ve Dunsworth’un bu konudaki ilk çalışmaları, demir içeren bu yan ürünün oldukça karalı ve çözünür olmayan pigment olarak bir potansiyele sahip olduğunu göstermek olmuştur (Thomas, 1990). Ftalosiyanınların tesadüfi sentezinden yıllar sonra 1929-1933 yılları arasında Reginald P. Linstead bu bileşiklerin akademik alanda ilgi uyandıracığını düşünerek Imperial Chemical Industries ile işbirliği yapmıştır. Ftalosiyanın bileşiğinin dört iminoizoidol biriminden meydana gelen simetrik bir makrosiklik olduğunu gösteren Linstead, metalsiz ftalosiyanınin doğru yapısına ulaşabilmek için elemental analiz, moleküler kütle belirleyici ve oksidatif degrasyon gibi yöntemler kullanmıştır (McKeown, 1998). Linstead’in ftalosiyanınler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle ftalosiyanınların yapılarını doğrulamıştır.

### 1.2.2. Ftalosiyanınların Adlandırılmaları

Ftalosiyanın halka sisteminin kabul edilen numaralandırma sistemi Şekil 5’de verilmiştir. Makrosiklik süstitüsyon için ftalosiyanın halkasının dört benzo ünitesi üzerinde 16 tane uygun konum bulunmaktadır. Ftalosiyanın halkasının 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 ( $\alpha$ -pozisyon) konumlarına bağlı gruplar  $\alpha$ -süstitüentler (periferal olmayan) olarak adlandırılırken, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 ( $\beta$ -pozisyon) konumlarına bağlı gruplar  $\beta$ -süstitüentler (periferal) olarak adlandırılırlar (Nemykin ve Lukyanets, 2010). Benzen halkasının  $\alpha$  ve  $\beta$  konumlarına değişik süstitüentlerin ilavesiyle periyodik tablodaki

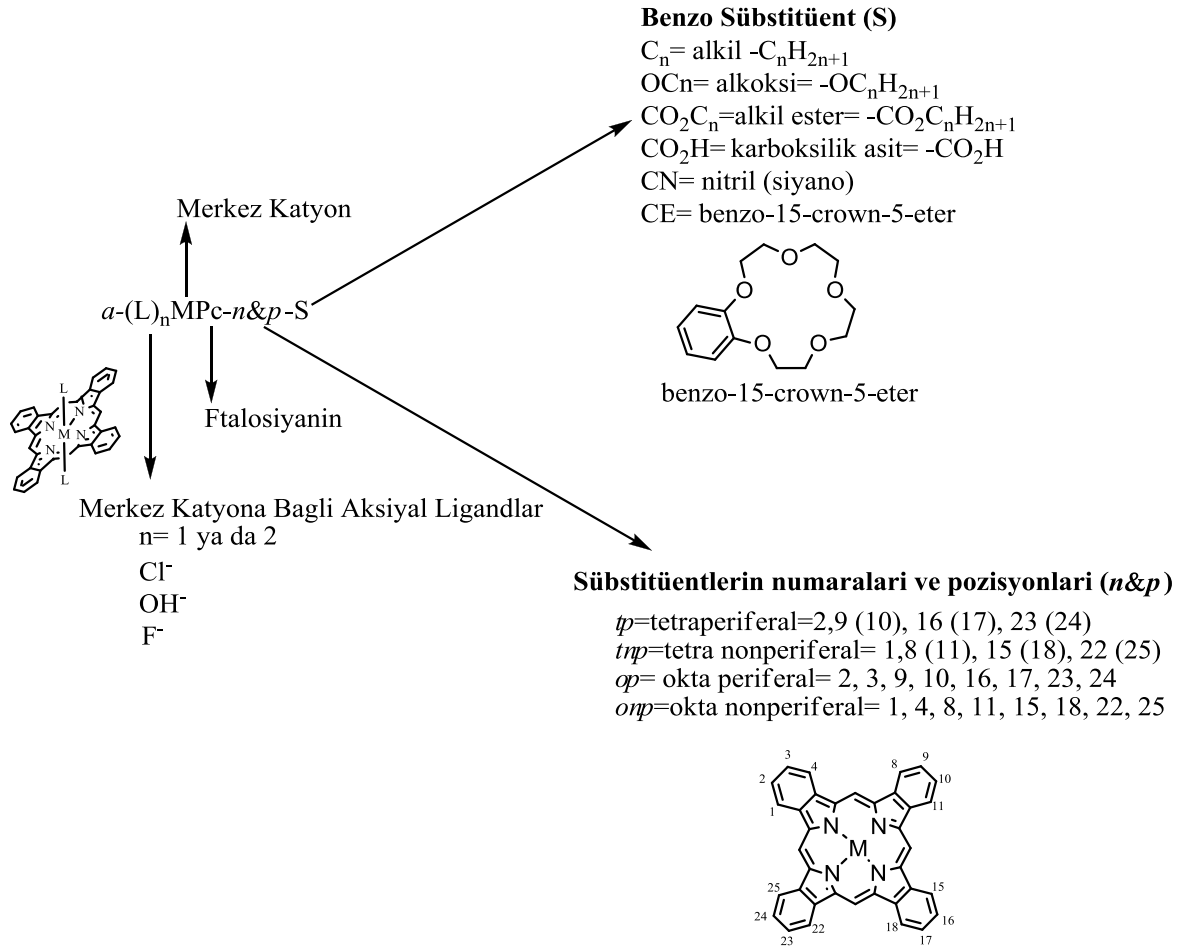


hemen hemen tüm metal iyonlarıyla oldukça fazla sayıda farklı ftalosiyanin elde edilebilir (Bekaroğlu, 2010). Bugüne kadar ftalosiyaninlerde merkez atom olarak farklı 70'den fazla element kullanılmıştır (de la Torre vd., 2010).



Şekil 5. Ftalosiyaninin sübstitüsyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması

Şekil 6'da görüldüğü gibi merkez katyona bağlı her aksenal ligand 'a' kısaltması kullanılarak iyondan önce yazılır (örn; a-(HO)<sub>2</sub>SiPc-op-OC<sub>12</sub>). Bu ifadede periferel sübstitüent taşıyan okta sübstitüe ftalosiyanin için -op ifadesi kullanılmıştır. Ayrıca periferel olmayan okta sübstitüe ftalosiyaninler 'onp', periferel olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaninler ise 't' kısaltması ile gösterilmiştir (McKeown,1998).



Şekil 6. Ftalosiyeninlerin adlandırılması

Metal içermeyen ftalosiyeninler ‘serbest baz ftalosiyenin’, “dihidrojen ftalosiyenin (H<sub>2</sub>Pc)” veya kısaca “ftalosiyenin (Pc)” olarak adlandırılırlarken, metal içeren ftalosiyeninlerde (MPc) bulunan katyon, ftalosiyenin kelimesinden önce ifade edilerek kısaltma yapılır (Co-Pc, Cu-Pc gibi...) (Thomas, 1990).

### 1.2.3. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninlerin çoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin bakır ftalosiyeninde süstitüe klor atomlarının sayısının artmasıyla birlikte renk maviden yeşile doğru kayar (Acar, 2008).

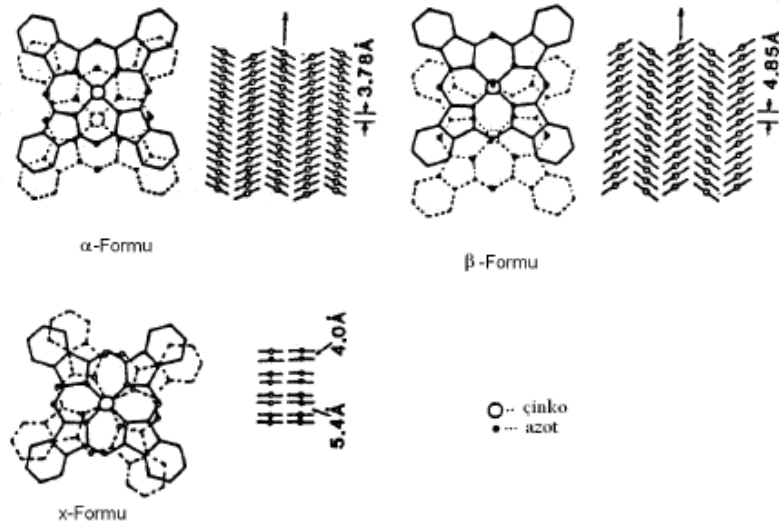
Ftalosiyeninlerin çoğunun belli bir erime noktaları olmamakla birlikte 500 °C’nin üzerinde ve yüksek vakum altında buharlaşıp süblimleşirler. Havada 400-500 °C’ye kadar

önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakum altında metal komplekslerinin büyük bir bölümü 900 °C'den önce bozunmaz (Lawton, 1958).

Porfirin makrohalkası gibi ftalosiyanınlar de 16 atomu ve 18  $\pi$ -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır (McKeown, 1998). Ftalosiyanınların çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Kare düzlem yapıdaki Cu-Pc, Ni-Pc, Pt-Pc komplekslerinin koordinasyon sayısı dördür. Koordinasyon sayısı su veya amonyak gibi ligandların merkez atoma aksiyal olarak bağlanmasıyla artarak kare piramidal veya oktahedral yapılar oluşabilir (Moser ve Thomas, 1983).

Ftalosiyanınin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 Å olmakla beraber metalli ftalosiyanınin molekülünün simetrisi  $D_{4h}$ , metallsiz ftalosiyanınin molekülünün simetrisi  $D_{2h}$  simetrisine uygundur (Nyokong, 2010).

Ftalosiyanıninlerin kristal yapıları arasında en önemli iki formu  $\alpha$  ve  $\beta$  formlarıdır (Şekil 7).  $\alpha$ - formu daha sıkı bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanınin moleküllerinden oluşurken, termodinamik yönden daha kararlı olan  $\beta$ -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküllerdeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapı gösterir.  $\alpha$ - formunun öğütülmesiyle x-formu elde edilebilir ve bu yapılar x-ışını kırınımı yöntemiyle birbirlerinden ayrılabilirler (Hammond vd., 1996).



Şekil 7. Metalli ftalosiyanıninlerin kristal yapılarının gösterimi

#### 1.2.4. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri ve Kararlılıkları

Termal ve kimyasal kararlılıkları birçok araştırma alanında ftalosiyeninleri ilgi çekici hale getirmiştir (Qiu vd., 2005). Ftalosiyeninlerin kimyasal ve termal kararlılıkları oldukça yüksektir. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklı olmalarına rağmen bütün ftalosiyeninler  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  gibi kuvvetli oksitleyicilerle muamele edildiğinde ftalimide dönüşürler.

Benzen halkalarına nitro, siyano, triflorometil, triflorometiltiyo gibi flor içeren süstitüentler bağlayarak ftalosiyeninlerin yükseltgen maddelere karşı kararlılığı artırılabilir (Wöhrle vd., 1980).

Ftalosiyeninlerin kimyasal özelliklerinde ve kararlılıklarında merkez atomu büyük rol oynar. Metalin iyonik çapı, ftalosiyenin merkez kavite çapından ( $1.35 \text{ \AA}$ ) büyük ya da küçük olduğunda metal atomları ftalosiyenin halkasından kolaylıkla ayrılabilir (Hamuryudan, 1994). İyonik çapı  $1.75 \text{ \AA}$  olan kurşun ve  $1.18 \text{ \AA}$  olan magnezyum iyonları bu duruma örnektir.

Metal içeren ftalosiyeninler genel olarak iki bölümde toplanabilir. Elektrokovalent ftalosiyeninler alkali ve toprak alkali metal ftalosiyeninlerden oluşurken, organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitlerle metalsiz ftalosiyenin haline dönüşebilirler. Kovalent ftalosiyeninlerin kararlılıkları elektrokovalent olanlara nazaran daha fazladır, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler.

#### 1.2.5. Ftalosiyeninlerin Manyetik Özellikleri

Bir veya birden fazla ortaklanmamış elektron içeren metalli ftalosiyeninler paramanyetik davranış gösterirler. Mıknatıs gibi davranan bu bileşiklerin iki türü mevcuttur. Bunlardan ilki ferromanyet diğeri ise tek-molekül manyettir. Tek molekül manyetler, manyetik maddelerin yeni bir sınıfı olmasına rağmen kendiliğinden mıknatıslama özelliği gösterirler. Üzerinde çalışma yapılan ilk ftalosiyenin bazlı ferromanyet  $\beta$ -formlu mangan(II) ftalosiyenidir (Ishikawa, 2010). İkinci ferromanyet olan demir(II) ftalosiyenin ve demir(II) ftalosiyenin bileşiğinin  $\alpha$ -formu üzerinde çalışma yapan Evangelisti ve çalışma arkadaşları demir atomlarının ftalosiyenin komplekslerinde kuvvetli ferromanyetik zincirler ve zincirler arasında zayıf antiferromanyetik etkileşimlerin olduğunu göstermişlerdir (Evangelisti vd., 2002).

### 1.2.6. Ftalosiyeninlerin Çözünürlüğü

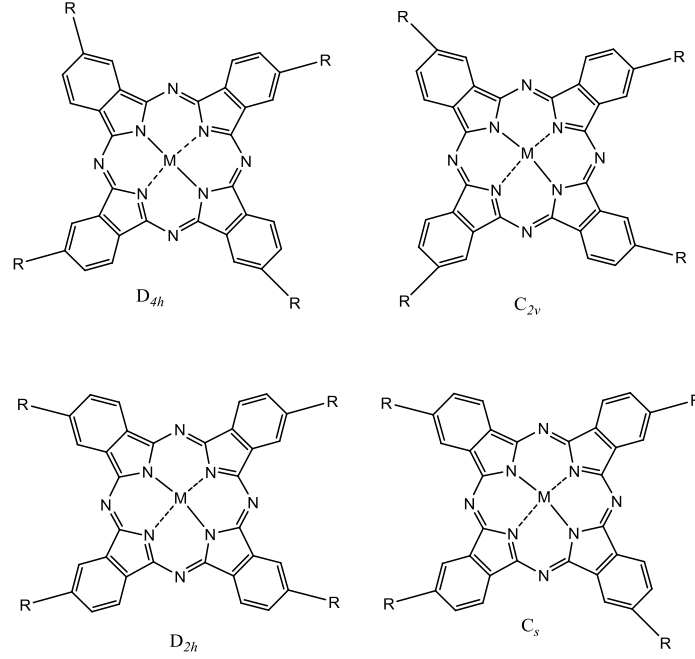
Porfirazin ve ftalosiyenin türündeki bileşiklerin en önemli dezavantajı organik çözücülerdeki düşük çözünürlükleridir (Bayır, 2005). Bunun sebebi ftalosiyenin bileşiklerinin düzlemsel ve hacimli yapılarından dolayı kolayca istiflenebilmeleridir. Ftalosiyenin halkasının periferel ve aksiyal konumlarına bağlanan bazı gruplar ftalosiyeninlerin istiflenme eğilimini azaltarak ftalosiyeni çözünür hale getirebilir. Bu durumda periferel konumlara bağlanan hacimli süstitüentler  $\pi$  sistemlerinin molekülerici etkileşimini azaltarak ftalosiyenleri organik çözücülerde (özellikle polar olmayan) çözünür hale getirir (Seikel vd., 2011).

Ftalosiyenin halkasının periferel konumlarına büyük ve hacimli grupların (alkil, alkoksi gibi...) bağlanması ftalosiyenin türlerinin çözünürlüğünü artırır (Sleven vd., 2001). Ftalosiyeninlerin sudaki çözünürlükleri birçok kimyacı için biyolojik ve tıbbi alanlarda çalışma olanağı sağladığından oldukça önemli bir konu haline gelmiştir (Dumoulin vd., 2010). Suda çözünen ftalosiyenler fotodinamik terapi için fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılabilirdiğinden fotodinamik terapi uygulamalarında ftalosiyeninlerin sudaki çözünürlüklerinin önemi oldukça büyüktür. (Durmuş vd., 2011). Hidrofilik süstitüentler ftalosiyeninlerin sudaki çözünürlüğünü artırırlar (sülfonatlar (Ogunsipe ve Nyokong, 2005), karboksilatlar (Verdree vd., 2007), fosfor bazlı gruplar (Dumoulin vd., 2010), kuaternize amino grupları (de Filippis vd., 2000) (Durmuş vd., 2009) (Booyesen vd., 2011), piridinyum tuzları (Mineo vd., 2012)).

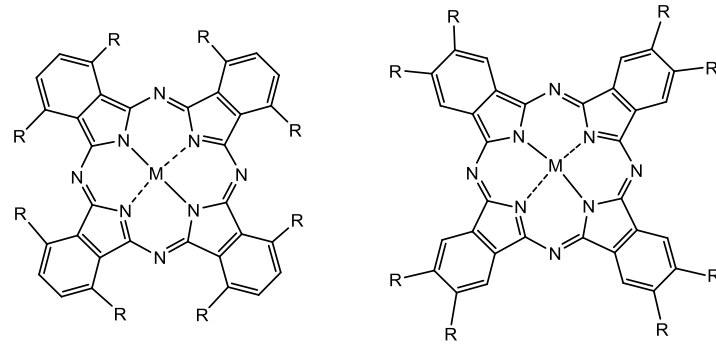
Merkez metal iyonuna aksiyal konumdan bağlanmış hidrofilik gruplar da ftalosiyeninlerin sudaki çözünürlüğüne yardımcı olur (Zhu vd., 2006). Perfloroalkil grupları ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırarak molekülerici agregasyona engel olup hedef bileşiğin saflaştırılmasını kolaylaştırır (Qiu vd., 2009).

Çözünürlüğü sağlayan tek durum süstitüentlerin türü değildir (Durmuş ve Nyokong, 2007-a) (Sesalan vd., 2008). Süstitüentlerin neden olduğu simetrideki değişim de çözünürlük için önemlidir. Genel olarak tetra-süstitüe ftalosiyeninler simetrik okta süstitüe ftalosiyeninlerden daha iyi çözünürler (Durmuş ve Nyokong, 2007-a). Çünkü tetrasüstitüe ftalosiyeninler izomer karışımları halinde elde edilmelerinden dolayı istiflenme eğilimleri düşüktür (Lokesh ve Adriaens, 2013). 4-süstitüe ftalonitrillerden hazırlanan tetra-süstitüe ftalosiyeninler  $D_{2h}$ ,  $D_{4h}$ ,  $C_{2v}$  ve  $C_s$  simetrilerine sahip dört izomer karışımından oluşurlar (Şekil 8). Bu izomerleri birbirinden ayırmak oldukça güç olsa da

Jiang ve çalışma arkadaşları tetra-, tri ve di- $\beta$ -sülfonik ftalosiyanın çinko komplekslerinin izomerlerini yüksek performans sıvı koromatografisi (HPLC) yöntemini kullanarak izole etmeyi başarmışlardır (Jiang vd., 2011).



Şekil 8. 2, (3)-Tetrasüstitüe ftalosiyanınların yapısal izomerleri

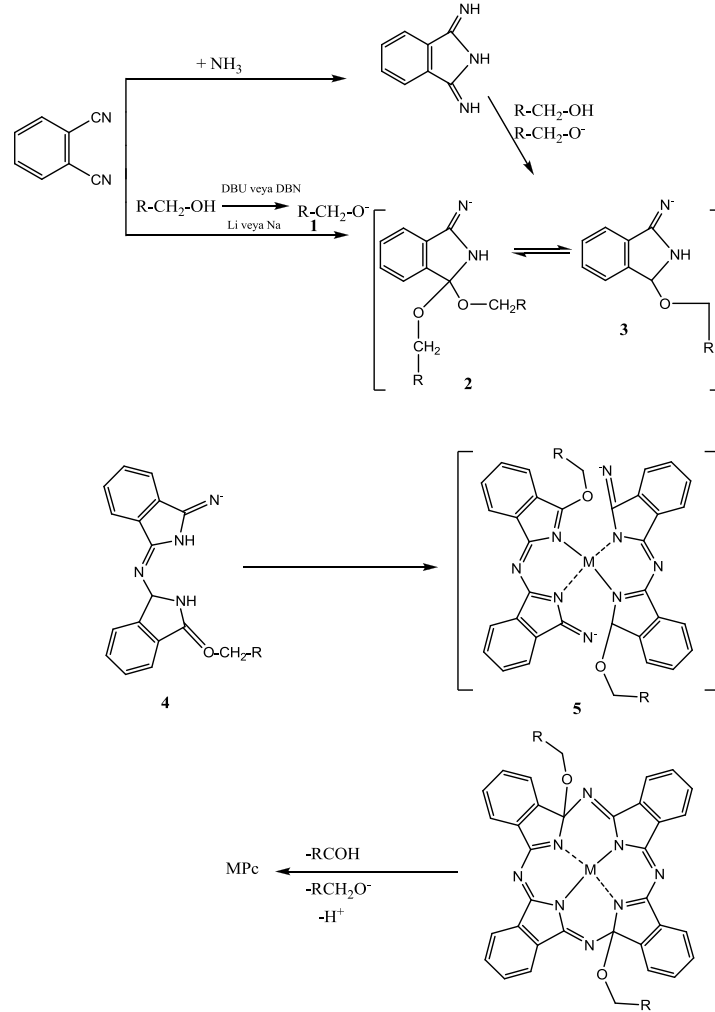


Şekil 9. 1,4- ve 2,3- Okta süstitüe ftalosiyanınlar

### 1.2.7. Ftalosiyanınların Oluşum Mekanizmaları

Ftalosiyanın eldesinde ilk olarak, bir alkol varlığında DBU veya 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi bazlar alkolün protonunu kopartarak oldukça kuvvetli bir nükleofilik alkoksit tür **1** oluştururlar. Bu türler nitrile veya imide nükleofilik

olarak saldırarak **2** ve **3** araürünlerinin oluşumunu sağlarlar. Templeyt reaksiyonda bir miktar daha ftalonitril ilavesiyle bir süre sonra **4** ara ürünü oluşur. Yarı ftalosiyanın halkasını temsil eden araürün **4** kendi içinde kondenzasyona uğrayarak **5** ara ürünü oluşur. Ara ürün **5**, aldehit ve hidrit kaybederek halka kapanmasıyla ftalosiyanın molekülünü oluşturur (Şekil 10) (McKeown, 2005).



Şekil 10. Ftalosiyanimin bileşiğinin oluşum mekanizması

### 1.3. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanimin ligandı periyodik tabloda yer alan metallerin hemen hemen hepsiyle koordine olabilmesi nedeniyle bugüne kadar merkez atom olarak yetmişten fazla element kullanılarak birbirinden farklı oldukça fazla sayıda ftalosiyanim kompleksi elde edilmiştir (de la Torre vd., 2010). Ftalosiyanimler genelde ftalimid, ftalik asit, ftalikanhidrit, o-

siyanobenzamid, ftalonitril, 1,2-dibromobenzen ya da izoiminoindolün yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde veya doğrudan ısıtılmasıyla siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu elde edilirler (Leznoff ve Lever, 1989-1996).

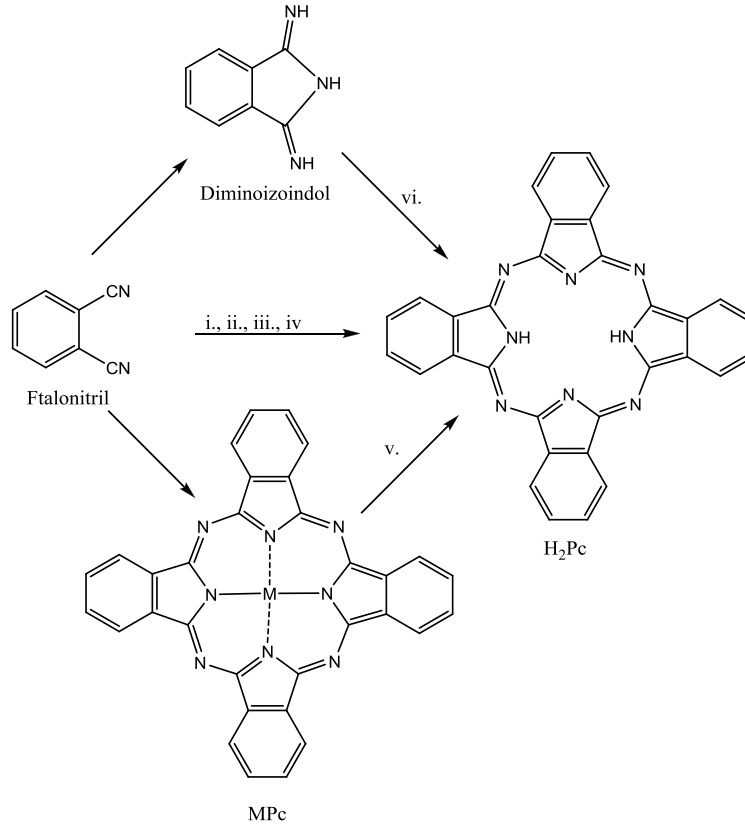
### 1.3.1. Metalsiz Ftalosiyeninler (H<sub>2</sub>Pc)

Metalsiz ftalosiyeninlerin sentezi ilk kez *o*-siyanobenzamidin etanol içindeki reaksiyonu sonucu Braun ve Tcherniac tarafından gerçekleştirilmiştir (McKeown, 1998). 1907 yılından sonra, ftalosiyenin bileşiklerinin hazırlanması için oldukça fazla sayıda sentetik yöntem geliştirilmiştir.

Süstitüe olmamış metalsiz ftalosiyeninler genellikle *o*-disüstitüe benzen türevlerinden (ftalonitril, ftalimid, ftalikanhidrit, 1,3-diiminoizoindol) hazırlanırlar (Leznoff ve Lever, 1989-1996). Bu başlangıç maddeleri arasında en sık kullanılanı ftalonitril ve 1,3-diiminoizoindoldür. Metalsiz ftalosiyeninlerin siklotetramerizasyonu için çeşitli yöntemler vardır bu yöntemlerinden bazıları şu şekildedir (Şekil 11):

- Yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde veya çözücü kullanılmadan doğrudan ftalonitrilin ısıtılmasıyla metalsiz ftalosiyeninler sentezlenebilir (Chauhan vd., 2003).
- Ftalonitril ve lityum metalinin pentanol içinde kaynatılması ile elde edilen dilityum ftalosiyenin asetik asitle muamelesi sonucu metalsiz ftalosiyenin elde edilebilir (Brewis vd., 1998).
- Bu yönteme alternatif olarak ftalonitrilin 1,3-diiminoizoindole dönüşmesiyle dimetilaminoetanol gibi bir çözücü varlığında metalsiz ftalosiyenin elde edilebilir (Leznoff ve Hall, 1982).
- Alkol içindeki DBU gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir bazın ve N,N-dimetiletanol amin varlığında ftalonitrilin siklotetramerizasyonu sonucu metalsiz ftalosiyenin elde edilebilir (Lee ve Ng, 2002). Burada DBU'nun varlığı sadece reaksiyon hızına etki etmez, aynı zamanda yüksek verimle ürün oluşumunu kolaylaştırır (Chauhan vd., 2007).
- Hidrokinon içinde çözücü kullanılmadan eritilmiş ftalonitrilin halka kapanma reaksiyonu ile de metalsiz ftalosiyenin elde edilebilir (Thompson vd., 1993).
- Metal içeren ftalosiyeninden metalin ayrılması yöntemi ile de elde edilebilirler (Alzeer vd., 2009).





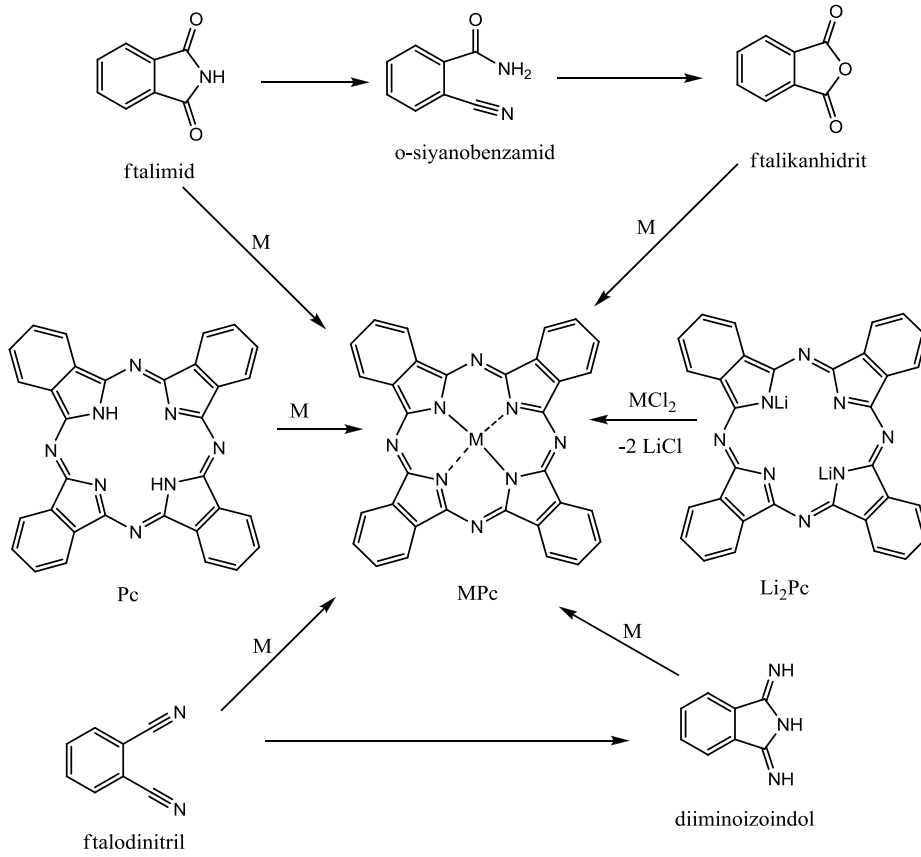
Şekil. 11. Metalsiz ftalosiyanimler için sentez yöntemleri. i: ısı; ii: *n*-pentanol, Li; iii: DBU, DMAE, alkol; iv: hidrokinon; v: metal ayrılması, vi: DMAE

### 1.3.2. Metalli Ftalosiyanimler (MPc)

Metalli ftalosiyanimin eldesi için yeni bir yöntem ftalonitril bileşiğinin metal tuzu varlığında ısıtılmasıdır (Lokesh ve Andriaens, 2013). Ancak bu yöntem düşük termal kararlılığa sahip süstitüentler için uygun değildir çünkü reaksiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşir. Bu nedenle metalli ftalosiyanimin sentezinde ftalonitrilin metal tuzu varlığında siklotetramerizasyonu, yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü (kinolin, DMF, 1-kloronaftalin, DMAE) varlığında gerçekleştirilir. Acar ve arkadaşları DBU gibi kuvvetli non-nükleofilik bazların varlığında 1-pentanol içerisinde dinitrillerin yüksek verimle ftalosiyanimlere dönüştüklerini belirtmişlerdir (Acar vd., 2013).

Ayrıca, metalsiz ftalosiyanim ile metal tuzunun DMF'deki çözeltisinin 150 °C'de 24 saat karıştırılarak reaksiyona girmesi sonucu metalli ftalosiyanimler sentezlenebilirler (Bilgin vd., 2006-a). Metalsiz ftalosiyanimler ile metal tuzunun mikrodalga yöntemi kullanılarak reaksiyonu sonucu da metalli ftalosiyanimlerin eldesi mümkündür (Liu, 2001).

Lityum ftalosiyenin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirilmesi ile de metalli ftalosiyenler elde edilebilirler (Fukuda vd., 2005). Benzer şekilde *o*-siyanobenzamid, ftalik anhidrit veya ftalimid ile metal tuzu ve amonyum molibdat varlığında bu sentez gerçekleştirilebilir (Topuz vd., 2013). Ftalonitril ve amonyağın sodyum metoksit varlığında reaksiyonu sonucu elde edilen diiminoizindol de metalli ftalosiyenin için iyi bir başlangıç maddesidir. Bu bileşik genellikle silikon ve germanyum ftalosiyenlerin hazırlanışında kullanılır (Şekil 12) (Yavuz, 2009).

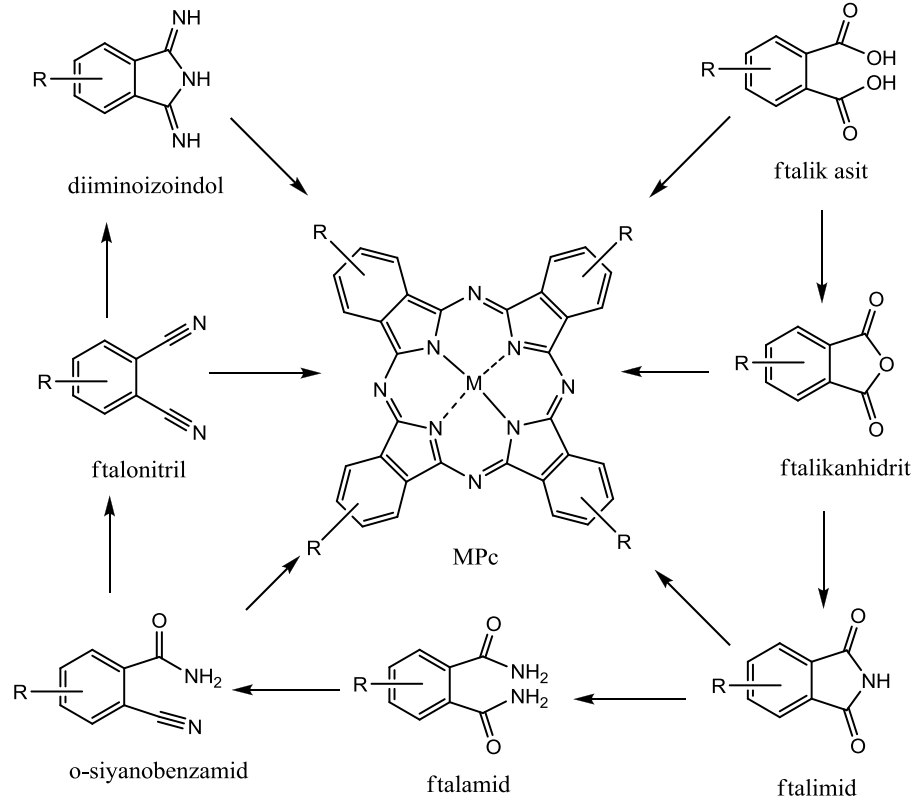


Şekil 12. Metalli ftalosiyenlerin sentez şeması

### 1.3.3. Tetra ve Okta Süstitüe Ftalosiyenler

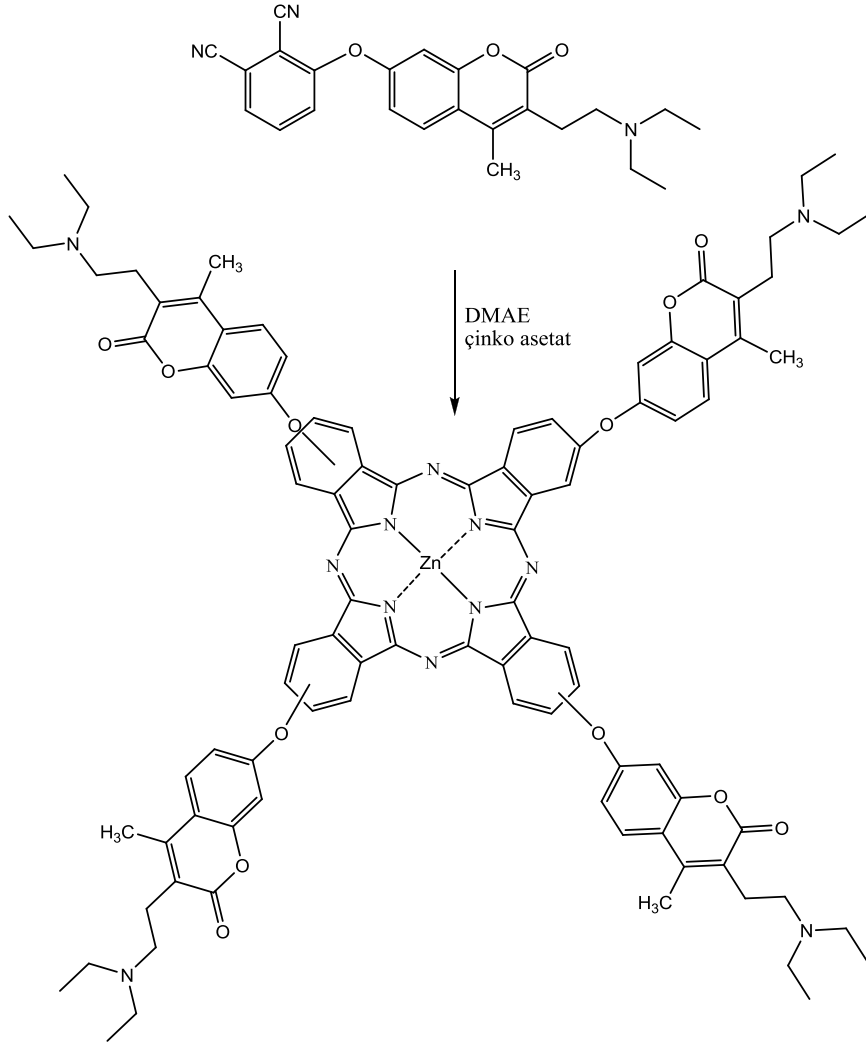
Tetra ve okta-süstitüe ftalosiyenlerin sentezinde periferel süstitüentler ftalosiyenin halkasına iki yöntemle yerleştirilebilir. Bunlardan ilki, aromatik elektrofilik süstitüsyon, diğeri ise başlangıç bileşiğinin tetramerizasyonudur. İkinci ve daha sıklıkla kullanılan methodda *orto*-ftalik asit türevleri (anhidritler, imidler, amidler ve nitriller)

kullanılır. Sübstitüe olmuş metallsiz ve metalli ftalosiyanınların eldesinde çoğunlukla nitril bileşikleri kullanılmaktadır (Şekil 13) (Nemykin ve Lukyanets, 2010).



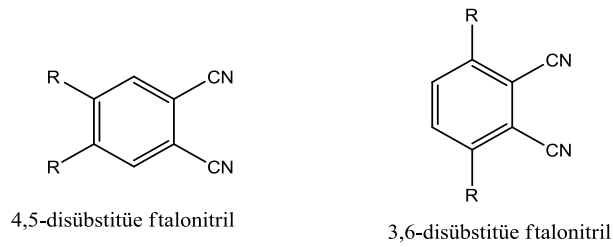
Şekil 13. Tetra-sübstitüe ftalosiyanınların genel sentez şeması

Ftalonitril ya da ftalikasidin mono sübstitüe türevlerinin kullanılmasıyla tetra sübstitüe simetrik ftalosiyanınlar, di-sübstitüe türevlerinin kullanılmasıyla okta-sübstitüe simetrik ftalosiyanınlar elde edilebilir. Tetra-sübstitüe ftalosiyanınlar 3 ve 4-sübstitüe ftalonitrillerden 145 °C'de DMAE varlığında elde edilebilirler (Şekil 14) (Esenpınar vd., 2010). Bu reaksiyon sonucu dört farklı simetride dört yapısal izomer karışımı elde edilir (Nemykin ve Lukyanets, 2010). 1,4-tetra sübstitüe ftalosiyanınlar için 4-sübstitüe, 1,3-tetrasübstitüe ftalosiyanınlar için 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır.



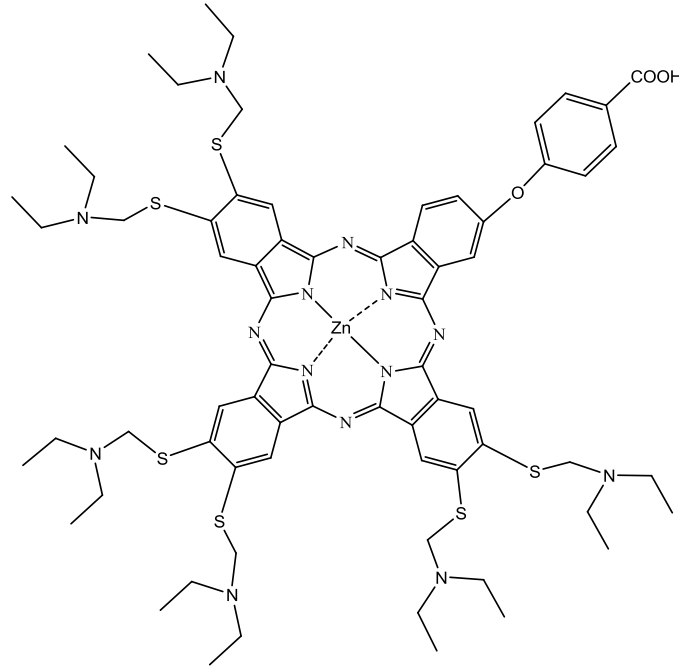
Şekil 14. Esenpınar ve arkadaşları tarafından sentezlenen tetra-sübstitüe ftalosiyanın

Okta-sübstitüe ftalosiyanınların sentezi, tetra-sübstitüe olanlarla benzerlik gösterir. 3 ve 4-sübstitüe ftalonitril yerine 3,6 ve 4,5-disübstitüe ftalonitril kullanılması durumunda 1,4 ve 2,3-okta sübstitüe ftalosiyanınlar elde edilir (Şekil 15).



Şekil 15. Okta-sübstitüe ftalosiyanınların başlangıç maddeleri (3,6 ve 4,5 disübstitüe ftalonitril)

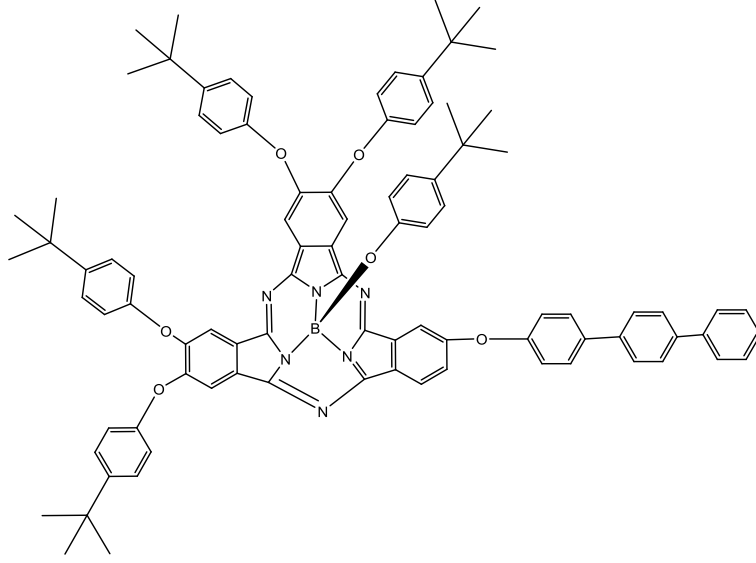
Masilela ve çalışma arkadaşlarının sentezlediği okta-sübstitüe çinko ftalosiyanın, iki farklı tür dinitril bileşiğinin 130 °C'de, DBU ve çinko tuzu varlığında sentezinden elde edilmiştir (Şekil 16) (Masilela vd., 2013).



Şekil 16. Masilela ve arkadaşlarının sentezini yaptığı okta-sübstitüe ftalosiyanın

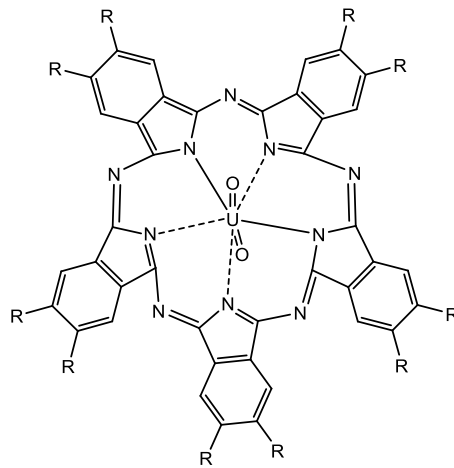
#### 1.3.4. Sub ve Süper Ftalosiyaninler

$B^{+3}$  gibi küçük iyonlarla elde edilen ftalosiyaninler sub-ftalosiyanin olarak adlandırılırlar. Sub (alt) ftalosiyaninlerde üç adet izoiminoindol alt birimi bulunmaktadır. İlk kez 1972 yılında Meller ve Ossko tarafından ftalonitril ile bor triklorürün reaksiyonundan elde edilen sub-ftalosiyaninler delokalize olmuş 14- $\pi$  elektron sistemine sahiptir (Claessens vd., 2002). Kırmızımsı mor renge sahip olan sub-ftalosiyaninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup kase biçimli aromatik yapıda oldukları açıklanmıştır (Rauschnabel ve Hanack, 1995). Son yıllarda İnce ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu sub-ftalosiyaninin yapısı aşağıda gösterilmektedir (Şekil 17) (İnce vd.,2011).



Şekil 17. İnce ve arkadaşlarının sentezlediği sub-ftalosiyanın bileşiği

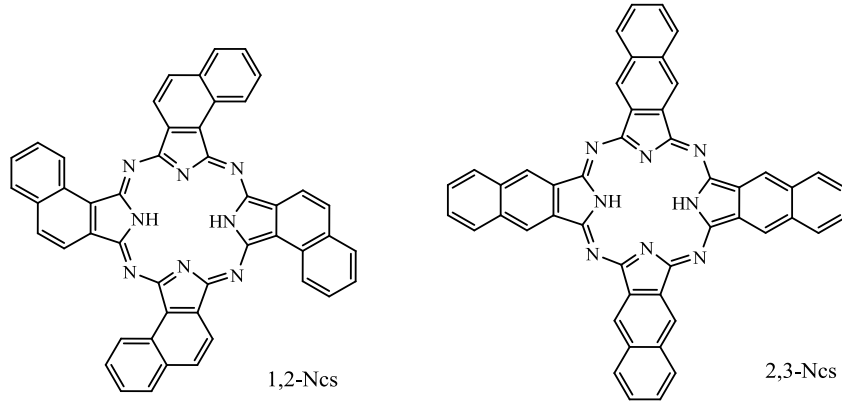
22- $\pi$  elektron sistemine sahip, yapısında beş adet iminoizindol alt birimi bulunduran süperftalosiyanimler ilk kez 1964 yılının başlarında ftalonitril ile kuru uranil klorür reaksiyonu sonucu sentezlenmiş (de la Torre vd., 2001) ve yapıları 1975 yılında X-ray kristallografi yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu tür ftalosiyanimler uranyum oksit ve  $\text{Sn}^{+4}$  iyonlarının pentagonal bipiramidal veya hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanim çekirdeğindeki azot atomları ile koordine olmasıyla oluşmaktadır (Şekil 18) (McKeown, 1998).



Şekil 18. Süper-ftalosiyanın bileşiği

### 1.3.5. Nafta Ftalosiyeninler

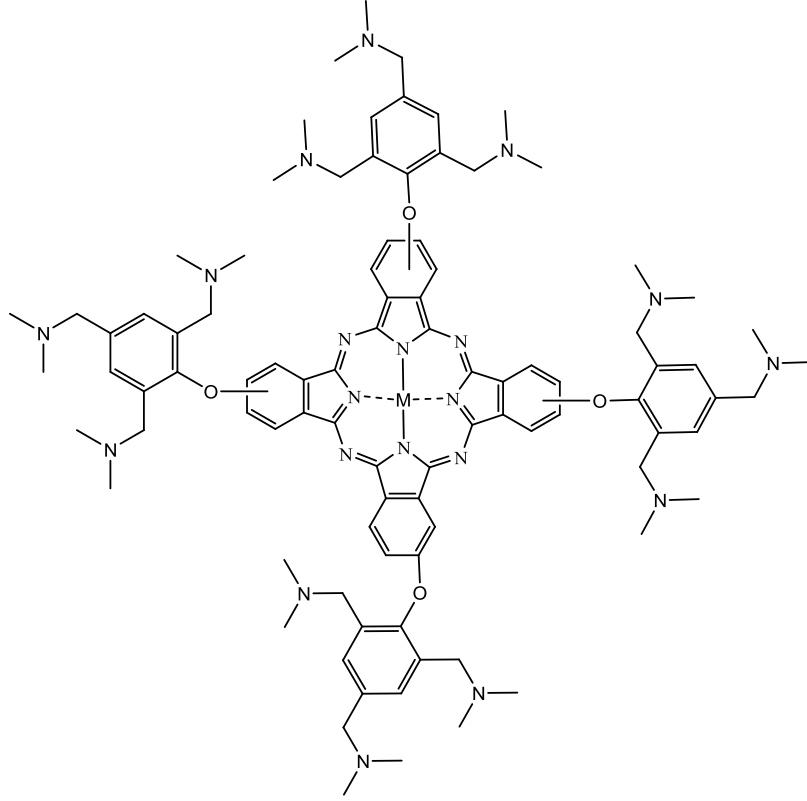
Ftalosiyenin bileşiklerinin diğere bir alt grubu da nafta ftalosiyeninlerdir. Her bir izoindol alt birimine benzo halkası bağlanmasıyla elde edilen nafta ftalosiyeninlerin eldesi için 1,2-naftalnitrid bileşiginden başlanırsa 1,2-naftaftalosiyenin (1,2-Ncs), 2,3-naftalnitrid bileşiginden başlanırsa 2,3-naftaftalosiyenin (2,3-Ncs) bileşigi elde edilir.  $\pi$ -elektron sistemleri incelendiğinde 2,3-naftaftalosiyeninlerin izomerlerinin bulunmadığı, ancak 1,2-naftaftalosiyeninlerin dört yapısal izomerinin olduğu belirtilmiştir (Şekil 19) (Kobayashi, 2003).



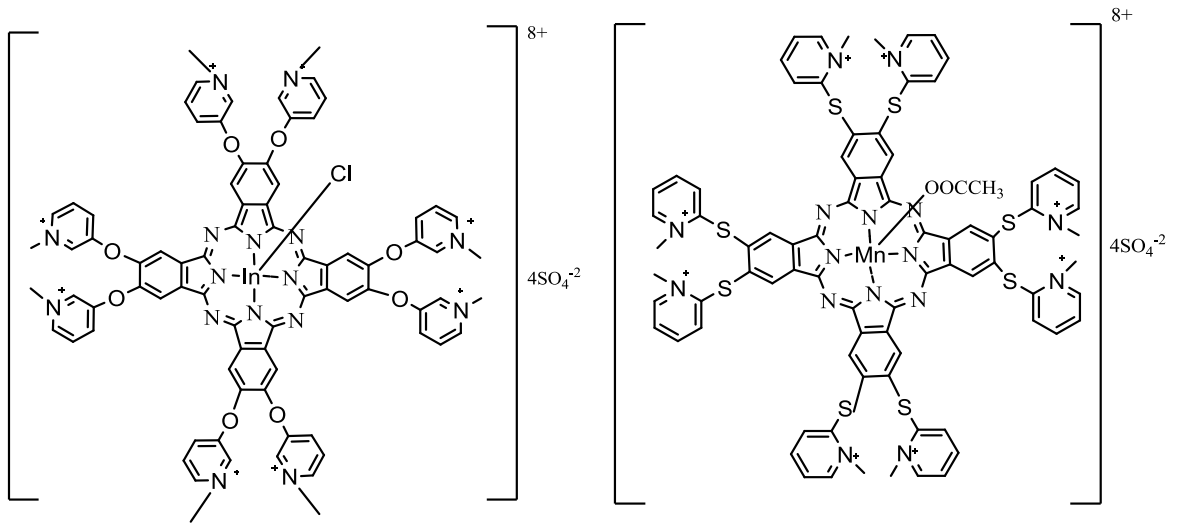
Şekil 19. 1,2-Naftaftalosiyenin (1,2-Ncs) ve 2,3-naftaftalosiyenin (2,3-Ncs) bileşikleri

### 1.3.6. Çözünebilir Ftalosiyeninler

Bölüm 1.2.6. da bahsedildiği gibi, ftalosiyeninlerin çözünürlüğü periferel konumlara bağlı süstituentlerin türüne bağlı olarak değişmektedir. Periferel konumlara bağlı alkil, alkoksi gibi gruplar organik çözücülerde çözünen ftalosiyeninler elde etmemizi sağlarken, sülfonatlar, karboksilatlar, kuaternize amonyum tuzları gibi gruplar suda çözünen ftalosiyenin eldesini kolaylaştırır.



Şekil 20. Suda çözünebilir metalli bir ftalosiyanın (Sesalan vd., 2008).

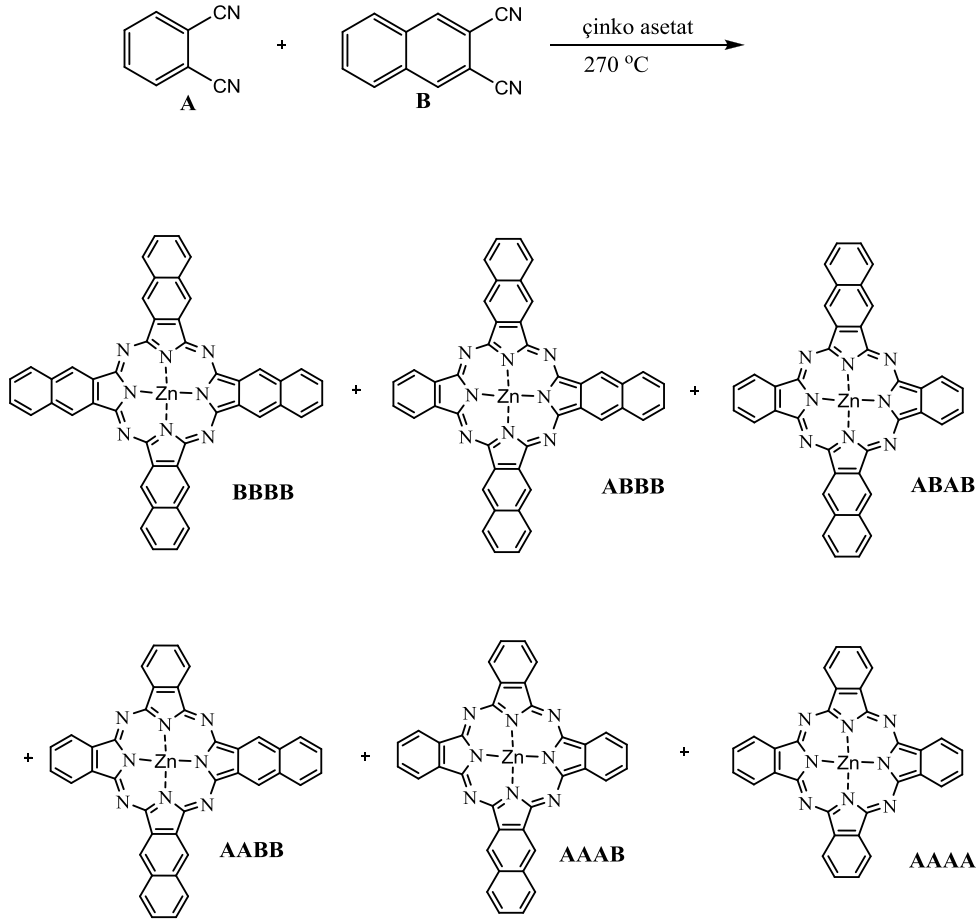


Şekil 21. Suda çözünür kuaternize ftalosiyaninler (Durmuş vd., 2009),(Booyesen vd., 2011).



### 1.3.7. Asimetrik Ftalosiyanimler

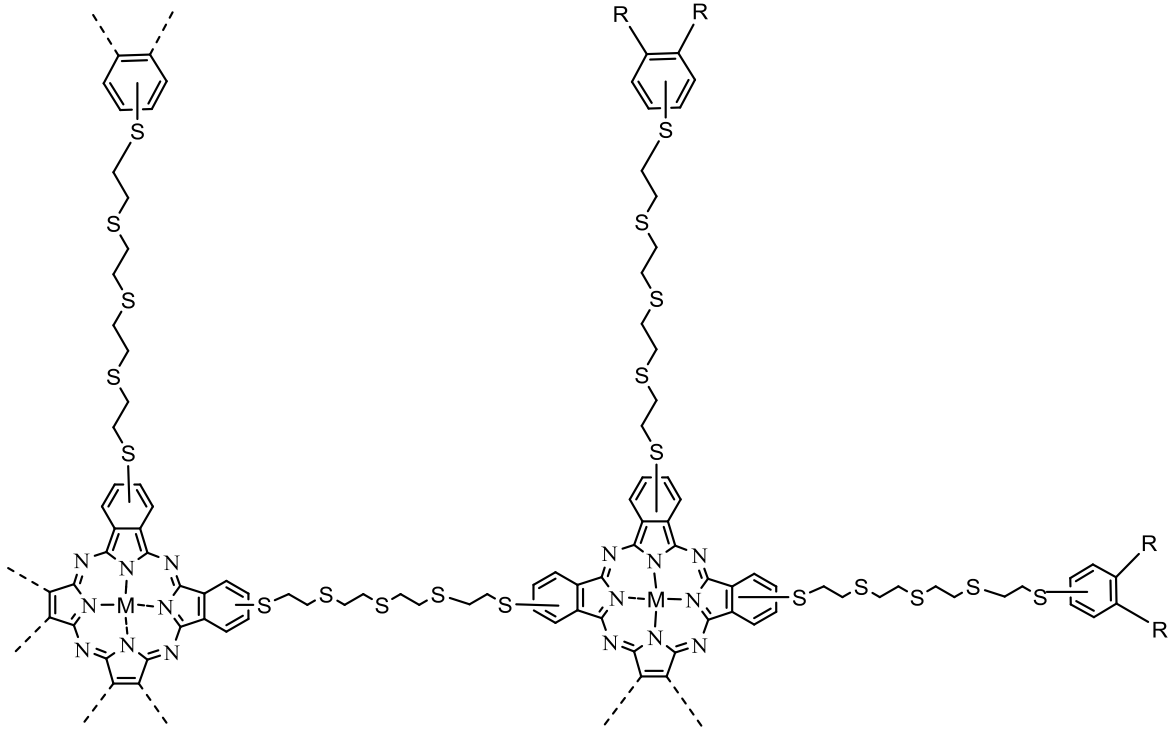
Asimetrik ftalosiyanimler, aynı molekül içerisinde fonksiyonel grup olarak farklı süstitüentler içerdiğinden birçok araştırmacı tarafından ilgi çekici bileşikler olmuşlardır. Asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi için bugüne kadar verilmiş birden fazla yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında en çok tercih edileni, iki farklı ftalonitril, diiminoizindol veya türevlerinin istatistiksel kondenzasyonudur. Bu yöntemle teorik olarak birbirinden farklı 6 tane asimetrik ftalosiyanim elde edilebilir. İki ftalonitril türevinin 3:1 oranında reaksiyona girmesiyle genellikle A<sub>4</sub> % 33, A<sub>3</sub>B % 44 ve diğer ürünler % 23 verimle elde edilirler (Şekil 22) (Rodriguez-Morgade vd., 2003).



Şekil 22. İstatistiksel kondenzasyon yöntemi ile sentezlenen asimetrik ftalosiyanimler

### 1.3.8. Polimerik Ftalosiyeninler

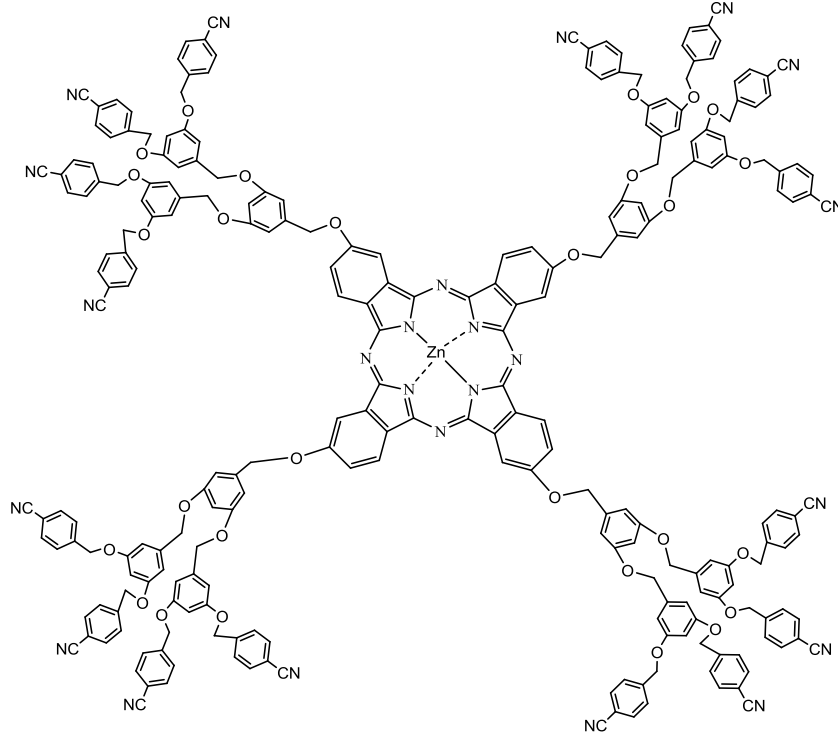
1950li yıllarda ilk kez sentezlenen polimerik ftalosiyeninler tetrakarbonitrillerin, oksiarilendioksi, alkilendioksi köprülü diftalonitrillerin veya karboksilik asit türevlerinin metal tuzu varlığında siklotetramerizasyon reaksiyonu ile sentezlenebilirler (Şekil 23) (Bilgin vd., 2006-b).



Şekil 23. Bilgin ve arkadaşlarının sentezlediği polimerik ftalosiyenin

### 1.3.9. Dendritik Ftalosiyeninler

Dendrimerler bir merkez içeren, tekrarlanan birimlerden oluşan ve belli bir molekül ağırlığı olan makromoleküllerdir (Yabaş, 2005). Ftalosiyenin merkezli dendrimerler üzerine literatüre kayıtlı çok fazla çalışma bulunmamaktadır. İlk sentezlenen suda çözünür dendritik ftalosiyenin oktakis[3,5-(dikarboksifenoksi)]Zn-Pc'dir. Bu ftalosiyenin bileşiminde uç ester grupları hidroliz olarak karboksilatlarla dönüşür ve ftalosiyenin bileşiği suda çözünür hale gelir (Kobayashi, 1999). Dendritik ftalosiyeninlere bir örnek de, Yang ve arkadaşlarının sentezlediği poli (arilbenzileter) süstitüe grup içeren dendritik çinko ftalosiyenidir (Şekil 24) (Yang vd., 2013).



Şekil 24. Yang ve arkadaşlarının sentezlediği poli (arilbenzileter) süstitüe grup içeren dendritik çinko ftalosiyanın

#### 1.4. Ftalosiyanın Genel Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyanın türlerinin saflaştırılmaları, yapılarının aydınlatılması için gerekli olan spektroskopik analizde oldukça fazla önem taşımaktadır. Ancak verimlerinin oldukça düşük olduğu düşünülürse, saflaştırma işleminde zorluklarla karşılaşmak mümkündür.

Periferel çevresinde grup buldurmeyen ftalosiyanınların saflaştırılma işlemleri, süstitüe ftalosiyanınlere göre nispeten daha kolaydır. Süstitüe ftalosiyanınların saflaştırılması, genellikle sabit faz olarak alümina veya silika jelin kullanıldığı kolon kromatografisi yöntemidir (Bekaroğlu, 2010), ekstraksiyon veya çözünürlük farklarından yararlanılarak su veya organik çözücülerle yıkamak da (Arslanoğlu vd., 2013) bir tür saflaştırma yöntemidir.

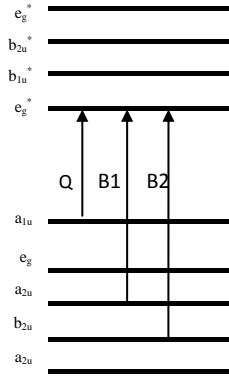
Süstitüe olmamış ftalosiyanınler derişik sülfürik asitte çözünerek buzda veya soğuk suda çöktürme yöntemiyle saflaştırılabilirken, süstitüe ftalosiyanınler aside karşı çok fazla dayanıklı olmadıklarından bu yöntem süstitüe olmuş ftalosiyanınleri saflaştırırken tercih edilmez. İnce tabaka kromatografisi (TLC) (Yanık vd., 2009) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (Jiang vd., 2011) kullanılan teknikler arasındadır. Preparatif jel permitasyon

kromatografisi (Bekaroğlu, 2010) ve süblimasyon (McKeown, 1998) teknikleri de ftalosiyanınları saflaştırmada kullanılabilen teknikler arasında yer alır.

## 1.5. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri

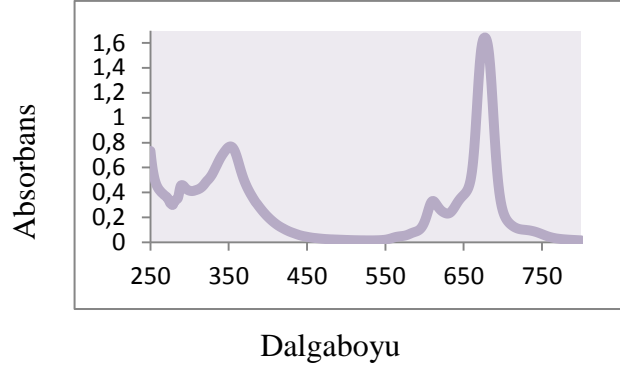
### 1.5.1. UV/Vis Spektroskopisi

Ftalosiyanınlar ultraviyole (morötesi) ve görünür bölgede  $\pi-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanınların absorpsiyon spektrumları yaklaşık olarak 670 nm civarında keskin bir Q bandı ve yaklaşık olarak 340 nm civarında zayıf bir B (Soret) bandı olmak üzere iki kısma ayrılır (Nyokong, 2010).  $\pi-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelen Q bandı bölgesi, ftalosiyanınların metal içerip içermediklerine dair bilgi edinmemize yardımcı olur. Q bandı,  $a_{1u}$  simetrlili temel halden (HOMO)  $e_g$  simetrlili uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanır. B bandı ise  $a_{2u}$  veya  $b_{2u}$  simetrlili orbitaller ile  $e_g$  simetrlili orbital arasındaki  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden geçişten kaynaklanır (Şekil 25) (Leznoff ve Lever, 1993).



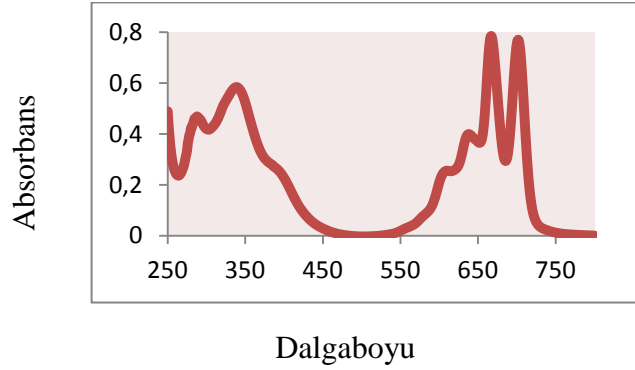
Şekil 25. Ftalosiyanınların absorpsiyon spektrumlarındaki elektronik geçişleri

$D_{4h}$  simetrisindeki metalli ftalosiyanınlarda Q bandında keskin bir pik görülmesi (Fukuda ve Kobayashi, 2010), ftalosiyanın halkasında bulunan metal ile bağ yapabilen birbiriyle eşdeğer olan dört azot atomundan kaynaklanır (Mack ve Stillman, 2001). Bu tür ftalosiyanın komplekslerine ait UV-Vis spektrum örneği Şekil 26'da gösterilmektedir.



Şekil 26. Metalli ftalosiyenin komplekslerine ait UV/Vis spektrum örneği

$D_{2h}$  simetrisine sahip metallsiz ftalosiyenlerde ise simetrisinin düşmesi, Q bandındaki piklerin yarılarak iki eşit band oluşturmasının sonucudur (Makarov vd., 2007). Ftalosiyenin halkasının çekirdeğinde bulunan azot atomlarının ikisi NH azotu olduğundan simetri değişime uğrayarak LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve Q bandında birisinin şiddeti diğerinden biraz daha düşük olan iki adet absorpsiyon piki gözlenir (Kobayashi vd., 2000). Bu tür ftalosiyenin komplekslerine ait UV-Vis spektrum örneği Şekil 27’de gösterilmektedir.



Şekil 27. Metallsiz ftalosiyenin komplekslerine ait UV/Vis spektrum örneği

Q bandının yeri ve şiddeti çözücüye, konsantrasyona, merkezdeki metal iyonuna, periferik ve non-periferik süstitüsyona, agregasyona göre değişiklik gösterebilir (Bekaroğlu, 2010). Polaritesi yüksek olan çözücüler veya yüksek konsantrasyonda agregasyon artar ve Q bandının yanında bir omuz gözlenir. Ftalosiyenlerde  $\pi$  konjugasyonunun artması kırmızıya kaymaya neden olacağından, non-periferik konumdaki

sübstitüentlerin elektron verici grupları Q bandında kırmızıya kaymaya (batokromik) neden olur (Sürgün, 2008).

### 1.5.2. NMR Spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, bileşiklerin çözünürlükleri ile doğrudan ilişkili olduğundan süstitüe olmamış organik çözücülerdeki çözünürlüğü az olan ftalosiyanınların karakterizasyonunda NMR spektroskopisinden yararlanılmaz. Süstitüe olmuş ftalosiyanınların proton NMR spektrumunda ( $^1\text{H}$  NMR) geniş  $\pi$  elektron sisteminden dolayı benzen halkası diyamanyetik halka akımı meydana getirir. Aromatik halkaya bağlı protonların rezonansları düşük alanda ortaya çıkar (Balcı, 2004). Aksiyal ligandların bağlı olduğu durumlarda ise yüksek alana doğru kayma gözlenir.

Metalsiz ftalosiyanınların  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda metalli ftalosiyanınlardan farklı olarak ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonları TMS'den daha yüksek alana (negatif ppm) kayabilir (Nombona vd., 2010). Bazı durumlarda da kuvvetli agregasyon halka içi protonlarının görünmesini engelleyebilir (Kantekin vd., 2007).

### 1.5.3. Infrared Spektroskopisi

Ftalosiyanınların IR spektrumlarında C-H gerilme bantları  $3056\text{ cm}^{-1}$  civarında görülür (Pişkin vd., 2011). Benzen halkası içeren bileşikler için karakteristik olan pikler yaklaşık olarak  $1600\text{ cm}^{-1}$  de gözlenir. C-C gerilim titreşim bantlarına ait olan bu pikler  $1608$  ve  $1582\text{ cm}^{-1}$  olmak üzere iki pik şeklinde ortaya çıkabilir.  $1000\text{ cm}^{-1}$ 'in altındaki frekans aralığında ise düzlemdışı  $A_{2u}$  titreşimleri gözlenir.  $728$  ve  $774\text{ cm}^{-1}$ 'de metalli ftalosiyanınlere ait düzlemdışı C-H eğilme bantları görülür. Düzlemdışı titreşimlere ait  $434$ ,  $680$ ,  $695$ ,  $797$ ,  $948$  ve  $955\text{ cm}^{-1}$ 'de ise diğerlerine nazaran daha zayıf pikler görülebilir (Gladkov vd., 2001).

Metalsiz ftalosiyanınlerde, metallilerden farklı olarak yaklaşık  $3289\text{ cm}^{-1}$ 'de NH gerilme titreşim bantları gözlemlenir (Acar vd., 2013).

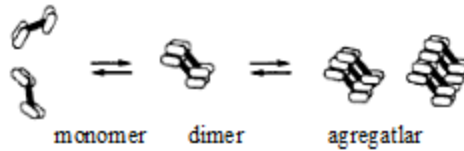
#### 1.5.4. Kütle Spektroskopisi

Kütle spektroskopisi diğer yöntemlerle birlikte ftalosiyanın yapı tayininde önemli bir yer tutmaktadır. Kütle spektrumları moleküler iyonların kararlılığı ve parçalanma ürünleri hakkında bize bilgi verir.

MALDI-TOF, matrix-DCTB kütle spektrumunda  $[M]^+$ ,  $[M+nH]^+$  veya  $[M-nH]^+$  ( $n=1-3$ ) moleküler iyon pikleri ortaya çıkmaktadır. Bu pikler karakteristik ftalosiyanın fragment iyon sinyalleridir. Önemli bir nokta da matrisi DHB ile değiştirerek sadece iyon piki saptamaktır (Tolbin vd., 2009).

#### 1.6. Ftalosiyanın Agregasyonu

Agregasyon genellikle monomer ftalosiyanın yapılarından dimer veya daha büyük kompleks yapılara ulaşmak için ftalosiyanın üst üste istiflenmesi sonucu ortaya çıkar (Şekil 28) (Snow, 2003). Agregasyon konstrasyona, çözücünün yapısına, periferel süstitüentlere, metal iyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterir (Dominquez vd., 2001). Metalli ftalosiyanın çözücü içerisinde agrega olabilirler. Bu agregasyon ftalosiyanın fotoduyarlaştırıcı yeteneğini azaltır. Metalli ftalosiyanın komplekslerinin merkez metal atomlarına düzlemsel ligandların bağlanması büyük ölçüde agregasyonu engeller. Çözücülerin agregasyon üzerine etkisi büyüktür. Sulu çözücüler yüksek oranda agregasyona neden olurken, organik çözücülerin agregasyonu önemli ölçüde azalttığı bilinmektedir (Tretyakova vd., 2007). Ftalosiyanın agrega olma eğilimi, çözelti halinde düzlemsel makrosiklikler arasındaki kuvvetli etkileşimlerden kaynaklanır (Snow, 2003). Periferel süstitüentler,  $\pi$ -elektron taşıyan düzlemsel makrosiklik halkalar arasındaki uzaklığı arttırarak çözünmeye yardımcı olur (Ogunsipe vd., 2003).



Şekil 28. Monomer ftalosiyanın yapılarından dimer veya daha büyük kompleks oluşumu

## **1.7. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları**

### **1.7.1. Boyama**

Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin boyar madde olma özellikleri uzun yıllardır incelenmektedir. 1935 yılında Imperial Chemical Industries tarafından üretilen ticari bakır ftalosiyenin “Manastır Mavisı” adını almıştır. 1937 yılında ABD’de, ısıya, ışığa, kimyasallara karşı dayanıklılığı gibi özelliklerinden dolayı mavi pigment olarak adlandırılan bakır ftalosiyenin üretimine başlanmış, günümüzde ise endüstrinin ihtiyaçlarını karşılamak üzere 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürün haline gelmiştir. Ftalosiyeninler mavi ve yeşil, tüm boya çeşitlerinde bir kullanım alanına sahiptirler. Dış boyalar, çeşitli tiplerde emülsiyon boyaları, otomobil cilaları, emayeler vb... Ftalosiyeninler yazıcı mürekkebi olarak, dolma kalem mürekkeplerinde, yağlı boyalarda, plastik renklendirmede, tekstil renklendirmede, kağıt, deri sanayisinde mavi-yeşil boyar madde olarak kullanılmaktadır (Bekaroğlu, 2010).

Ftalosiyeninler, sabuna, aside, deterjana, alkaliye oldukça fazla direnç gösterirler. Bu bileşikler parafin ve çözücülerde çözünemezler, ışığa dayanıklıdırlar. Milori mavisinden iki kat, tavus kuşu mavisinin Eriyoglisin tipinden 4-7 kez, ultramarin mavisinden 20 kez daha güçlü boyalardır. Ftalosiyeninler, kauçuk, stiren polimer köpükleri, selüloz asetat tabakları, poliesterleri, vinil aromatik polimerler ve daha pek çok plastik ya da polimerik materyali renklendirmede kullanılmaktadırlar.

### **1.7.2. Kimyasal Sensör Yapımı**

Ftalosiyeninler ve metal kompleksleri azotoksit gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algılayabildiklerinden kimyasal sensör olarak kullanılabilirler (Zhou vd., 1996). Ftalosiyeninlerin UV spektrumları, elektron veren veya çeken gazlara maruz bırakıldıklarında değişkenlik gösterir. Bu özelliklerinden dolayı elektrokimyasal ve optik gaz sensörleri geliştirilmiştir. İndirgen ve yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyeninler en sıklıkla çalışılan sensörlerdir (Sürgün, 2008).

Yakın zamanda Shu ve çalışma arkadaşları tarafından demir(II) ftalosiyenininin NO<sub>2</sub> gazına karşı duyarlı olduğu ve sensör olarak kullanılabileceği üzerine bir çalışma



yapılmıştır (Shu vd., 2010). Bu çalışmada azot atmosferi altında toksik seviyedeki NO<sub>2</sub> gazının uzun süreli görüntülenmesi Fe-Pc bazlı NO<sub>2</sub> sensörler tarafından sağlanmıştır.

### 1.7.3. Reaksiyon Katalizleme

Spesifik ftalosiyanimler, yarı iletkenler, kimyasal transformasyonlar için katalizör olarak davranış göstermektedirler ve biyokimyasal sistemlerin model çalışmalarını da kapsamaktadırlar. Metalli ftalosiyanimler arasında redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimler birçok önemli kimyasal reaksiyonda katalizör olarak kullanılırlar (Cao ve Jiang, 2002). Demir, bakır, kobalt, paladyum ftalosiyanimler, hidrokarbonların yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılırlar. Ftalosiyanimlerin sülfonatları ise petrol içerisindeki merkaptan ve diğer kükürtlü bileşiklerin hava ile yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılırlar. Ham petrol içinde bulunan tiyollerin giderilmesinde de demir veya kobalt ftalosiyaniminin kullanımı mümkündür. Kobalt, demir ve vanadyum ftalosiyanimler, yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılmaktadırlar.

### 1.7.4. Nükleer Kimya

Ftalosiyanimlerin iyonlaştırıcı radyasyona karşı oldukça kararlı olmaları nedeniyle nükleer kimyada birçok kullanım alanı vardır. Metalli ftalosiyanimlerin nötronlarla ışınlanması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (<sup>64</sup>Cu, <sup>60</sup>Co, <sup>99</sup>Mo gibi) üretilir. Elde edilen nükleoidler ftalosiyanimle şelatlaşmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası süzülerek geride kalan metalli ftalosiyaniminden ayrılır. Zenginleştirilmiş radyonükleoidler sulu ortamdadır. Bu “Szilard Chalmers Prosesi” olarak bilinmektedir (Conte vd., 1979).

### 1.7.5. Optik Veri Depolama

Son zamanlarda yüksek kapasiteli veri depolama ve hızlı veri transferi gibi ileri teknoloji uygulamalarında fotokromik maddeler oldukça önem kazanmıştır. Fotokromik maddeler uyarıldıklarında oluşan her izomer kendine özgü ve eşsiz spektroskopik özellikler göstermektedir. Yüksek kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için uygun olan ftalosiyanimler, bu özelliklerden dolayı CD-ROM ve DVD-ROM

teknolojilerinde, veri okuma, yazma ve silmede ilgi çekici malzemeler olmuşlardır (Geng vd., 2003).

### **1.7.6. Elektrokromik Görüntüleme**

Elektrokromizm elektrokromik özellik ihtiva eden bir malzemenin bir elektrik potansiyeli çevrimi uygulaması esnasında renk değiştirmesine denir. Bir maddedeki renk değişiminin gözlenebilir olması, uygulama alanlarında oldukça fazla avantaj sağlamaktadır (Bamfield, 2001). Elektrokromik malzemelerin kullanım alanları teknolojinin ilerlemesi ile gün geçtikçe artmaktadır. Elektrokromik özelliğe sahip ftalosiyaninler genellikle nadir toprak elementlerinin (lantanitler) bisftalosiyanin bileşikleridir. Lutesyum bisftalosiyanin ince filminin elektrokromik özelliğinin fark edilmesiyle metalli ftalosiyaninlerin bu özellikleri incelenmeye başlanmıştır. Lutesyum bisftalosiyanin bileşiğinin farklı potansiyelerde görünür bölgede çeşitli renkler vermesi, bu bileşiğin elektrokromik cihazda test edilmeye başlanmasına neden olmuştur (Bekaroğlu, 2010).

Elektrokromik maddeler arabaların dikiz aynalarında, tavan camlarında, güneş gözlüklerinde, binalarda kullanılan pencere camlarında, saat ekranlarında ve reklam panolarında sıkça kullanılmaktadırlar. Geliştirilmekte olan alanlar ise tekstil uygulamaları, kaplama malzemeleri, kamuflaj malzemeleri ve televizyon ekranlarıdır (Mortimer vd., 2006).

### **1.7.7. Sıvı Kristal**

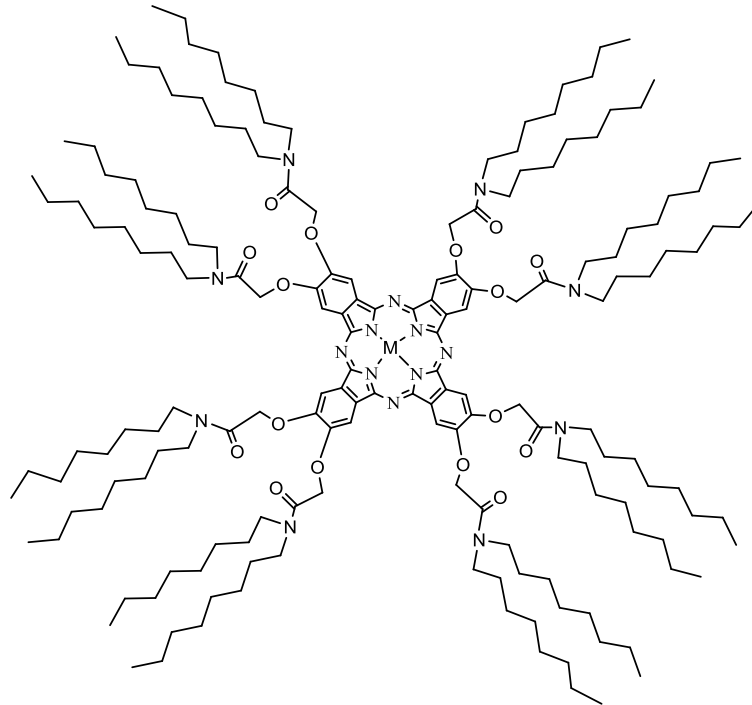
1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer'in "kolesteril benzoat" maddesinin birbirinden farklı iki erime noktasına sahip olduğunu belirlemesi ile sıvı kristaller ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Diğer bileşikler gibi belirgin bir erime noktasına sahip olmayan bu bileşik, iki erime noktasına sahiptir. İlk erime noktası biraz puslu bir yapıda iken, ikinci erime noktası tamamen saydam ve net sıvı olduğunu gözlemlemiştir. Reinitzer'in keşfettiği kristal özelliklerine sahip olduğu kadar, sıvı özelliklerini de taşıyan maddeler sıvı kristal olarak adlandırılmıştır. Bu buluştan sonra sıvı kristaller hakkında daha geniş çaplı araştırmalar yapılmış ve sıvı kristaller teknolojide birçok kullanım alanı bulmuştur. 1982 yılında Piechocki ve arkadaşları tarafından ilk kez sıvı kristal ftalosiyanin sentezlenmiş, sonrasında ise çok sayıda sıvı kristal ftalosiyanin çalışmaları yapılmıştır

(Piechocki vd., 1982). Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanimler arasında özellikle metalli ftalosiyanimler tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden dolayı ilgi çekici bileşikler olmuşlardır.

- Bugünün teknolojisinde kolesterik likit kristaller termometrelerde kullanılırlar.
- Likit kristallerin bilinen en geniş kullanım alanı, likit kristal ekranlardır (LCD)

(Kim vd., 2009).

- Likit kristaller hologramlarda kullanılırlar.
- Tıpta kullanılan sıcaklık haritalarında da likit kristallerden faydalanılır.

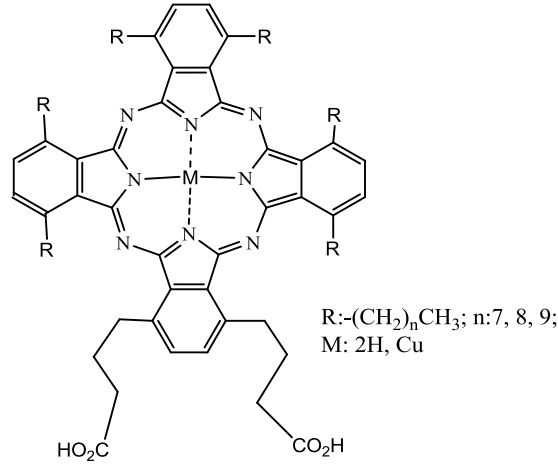


Şekil 29. Sıvı kristal özelliği gösteren dialkilamid süstitüe ftalosiyanim (de la Torre vd., 2001).

### 1.7.8. İnce Film

İnce film (TC) iyi yayılma özelliğine sahip, toz boya endüstrisinin normalden daha düşük kalınlıklardaki uygulamalarda kullanımı için tasarlanmış, bir boyadır. Mükemmel genel özelliklerinin yanında iyi bir yapışma ile mükemmel yayılım ve parlaklık sağlar. İnce filmler yaklaşık 1 µm kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır ve genellikle elektronik yarıiletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Değişik kalınlığa ve

tanecik boyutuna sahip ftalosiyenin ince filmleri hazırlanabilmektedir. Bu tür ince filmlerin yapısal değişimleri, yüksek çözünürlüğe sahip X-ray difraksiyonu ile incelenebilmektedir. Ftalosiyaninlerin mikroelektronik cihazlarda kullanılabilmesi için bu bileşiklerin ince filmlerinin oluşturulması gerekmektedir. İnce film oluşturabilmek için birçok yöntem mevcuttur (süblimasyon, evaporasyon, elektro kaplama, Langmuir Blodgett vb...) (Schlettwein, 2001). Ftalosiyaninlerin ısıya, ışığa ve kimyasallara karşı dayanıklı bileşikler olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir Blodgett filmleri oluşturabilmeleri açısından önem taşır. Ftalosiyanin ince filmlerinin yapımında birçok film üretme tekniğinin arasında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır (Compos-Teran vd., 2012).



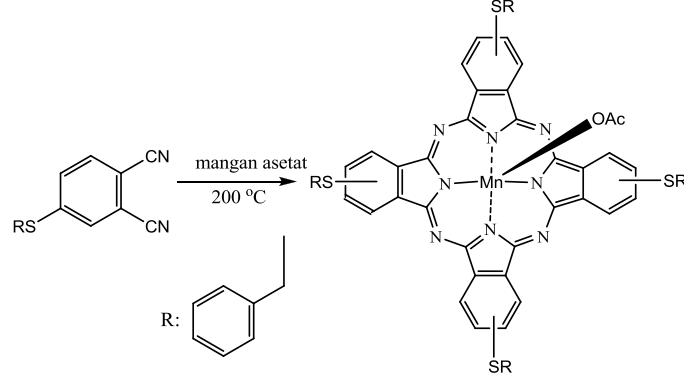
Şekil 30. LB ince film oluşumu için tasarlanmış amfifilik ftalosiyanin (de la Torre vd., 2001).

### 1.8. Ftalosiyaninler Alanında Yapılan Yeni Çalışmalar

Ftalosiyaninlerle ilgili son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Uygulama alanlarının geniş bir alana yayılması, bu konuda çok sayıda bilimsel çalışmanın yapılmasını da beraberinde getirmiştir. Bu bölümde, son yıllarda ilgi çeken ftalosiyanin bileşiklerine ait yeni sentez yöntemlerinden bahsedilecektir.

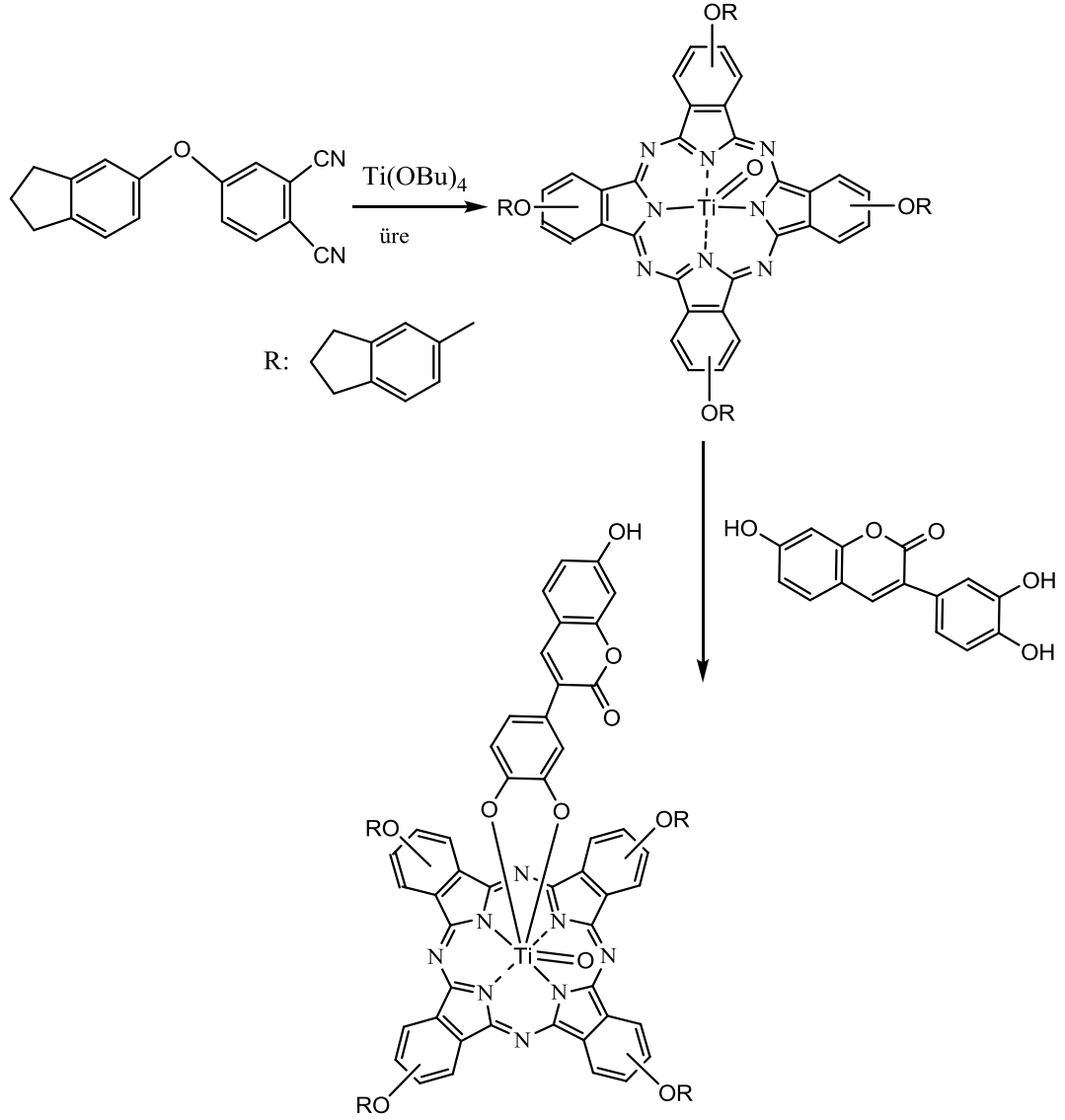
Agboola ve çalışma arkadaşları 2007 yılında yeni tür mangan ftalosiyanin kompleksleri sentezlediler. 4-(benzilmerkapt)-ftalonitril bileşiğinin kuru mangan(II) asetat varlığında etilen glikol içindeki 200 °C'deki reaksiyonundan kırmızı renkli MnPc % 48 verimle elde edildi. Bu ftalosiyanin bileşiğinin elektrokimyasal özelliklerini inceleyen

çalışma grubu, bu bileşiğin kimyasal katalizör ve sensör olarak kullanılabilceği sonucuna vardılar (Şekil 31) (Agboola vd., 2007).



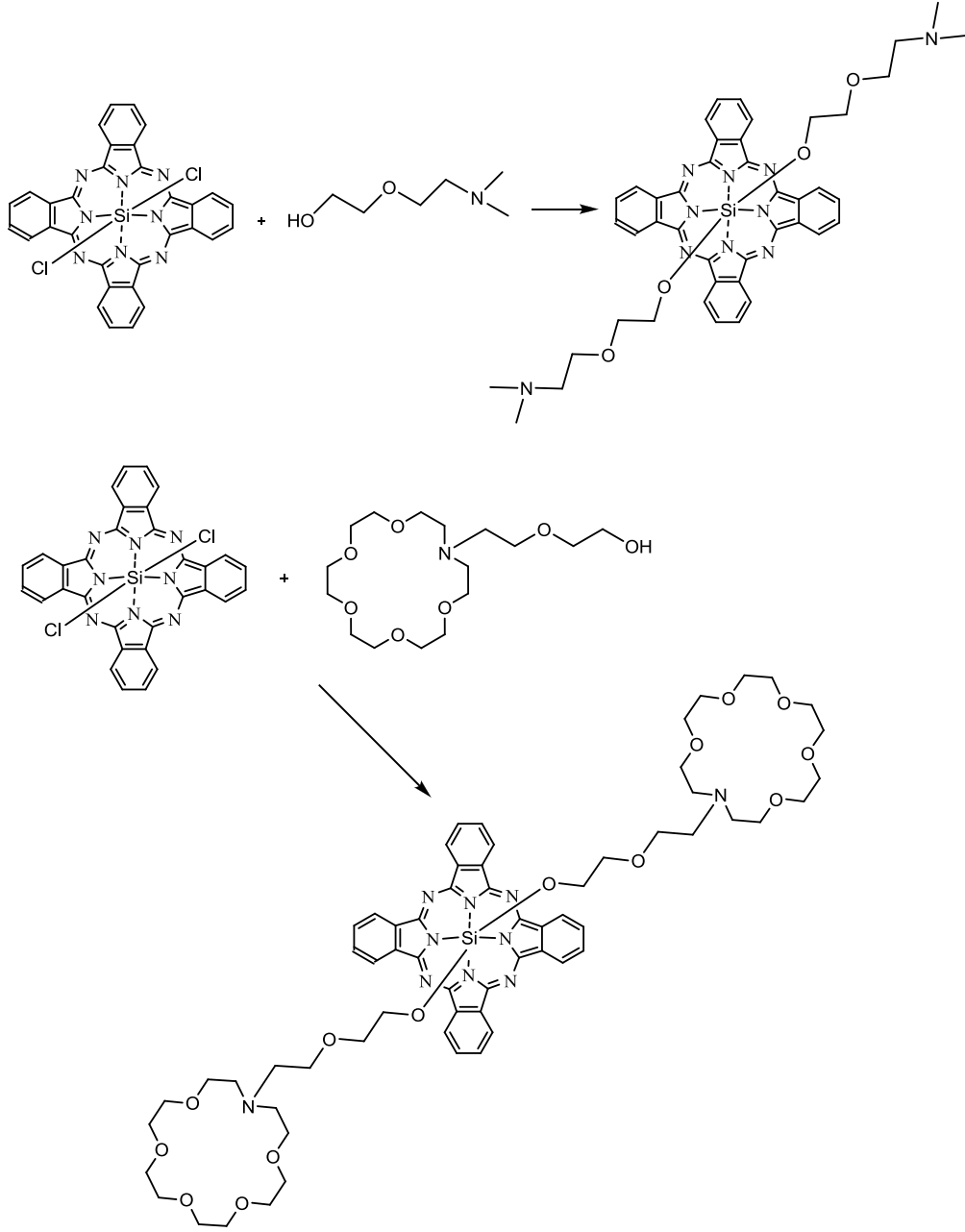
Şekil 31. Agboola ve arkadaşları tarafından sentezlenen mangan ftalosiyanın

Altun ve arkadaşları 4-(2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi)ftalonitril,  $Ti(OBu)_4$  ve ürenin 1-oktanol içerisindeki 150 °C'de 6 saat reaksiyonundan elde edilen ham maddeyi Soxhlet cihazı ile 12 saat boyunca metanolla yıkayıp, titan ftalosiyanınlar elde ettiler. Bu ürün kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldıktan sonra % 94 gibi oldukça yüksek bir verimle elde edildi. Titan(IV)oksit ftalosiyanın bileşiğinin 3-(3,4-dihidroksifenil)-7-hidroksi kumarin ile THF içinde kaynama noktasında gerçekleşen reaksiyon sonucu ise aksiyal olarak süstitüe olmuş TiPc elde edildi (Şekil 32) (Altun vd., 2013).



Şekil 32. Altun ve arkadaşları tarafından sentezlenen titan(IV) ftalosiyanimler

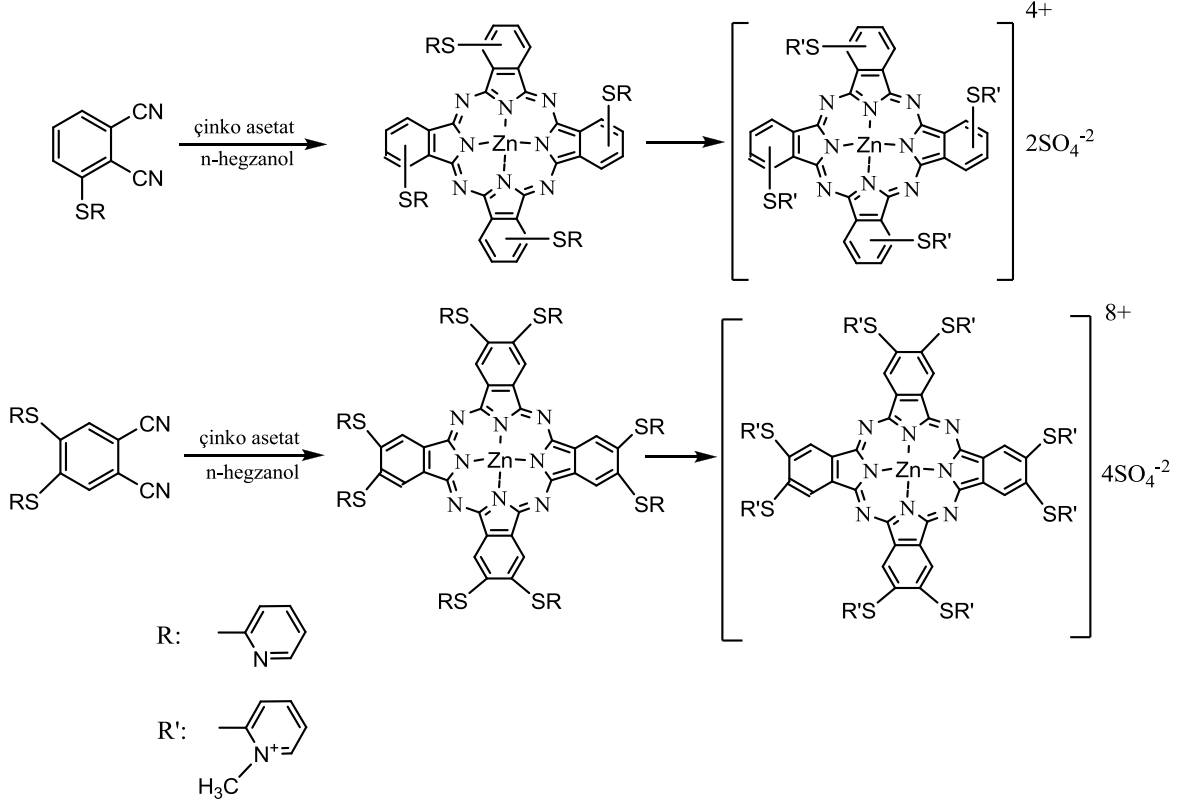
Bıyıklıoğlu ve Çakır, 2-[2-(dimetilamino)etoksi] veya 2-[2-(1,4,7,10,13-pentaoksa-16-azasiklootadekan-16-il)etoksi] grupları ile aksiyal olarak disüstitüe olmuş silikon ftalosiyanim komplekslerini dikloro süstitüe silikon ftalosiyanim ile (2-(2-(dimetilamino)etoksi)etanol) veya 2-[2-(1,4,7,10,13-pentaoksa-16-azasiklootadekan-16-il)etoksi]etanol bileşiklerinin sodyum hidrit ile toluen içerisindeki reaksiyonundan elde ettiler. Organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip olan bu bileşiklerin agregasyon özellikleri DMSO içinde ölçüldü (Şekil 33) (Bıyıklıoğlu ve Çakır, 2012).



Şekil 33. Bıyıklıoğlu ve akır tarafından sentezlenen diaksiyal silikon ftalosiyanimler

Suda ozunebilen 2-merkaptopiridin sübstitüe tetra nonperiferal ve okta periferal çinko ftalosiyanimlerin sentezi, fotofiziksel ve fotokimyasal zellikleri Durmuş ve çalışma arkadaşları tarafından 2011 yılında gerçekleştirildi. Yeni ftalosiyanimler, ftalonitril bileşikleri ile kuru çinko asetatın DBU varlığında *n*-hegzanolde 160 C’deki 12 saatlik reaksiyonu sonucu elde edildi. Fotodinamik terapi uygulamaları için fotoduyarlaştırıcı özelliği gösterdiği düşünülen kuaternize çinko ftalosiyanimlerin sentezi ise çinko

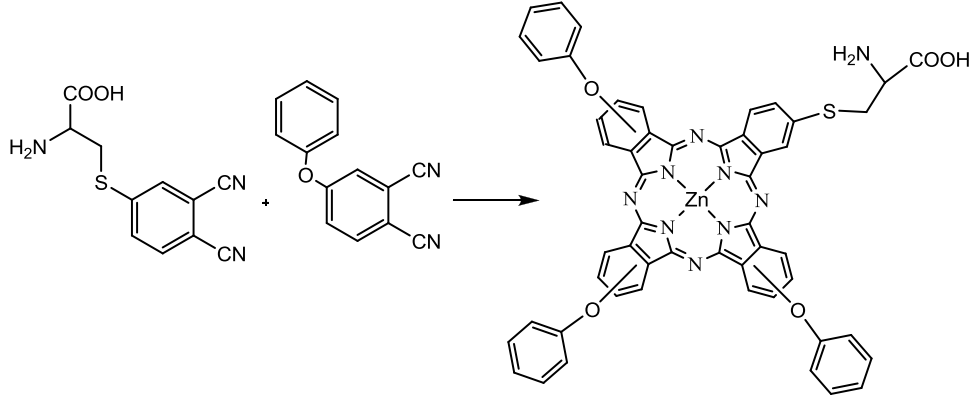
ftalosiyaninlerin DMF ve dimetilsülfat ile 120 °C'deki reaksiyonu sonucu gerçekleştirildi (Şekil 34) (Durmuş vd., 2011).



Şekil 34. Durmuş ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen tetra-nonperiferal ve okta-periferal 2-merkaptopiridin-süstitüe çinko ftalosiyaninler

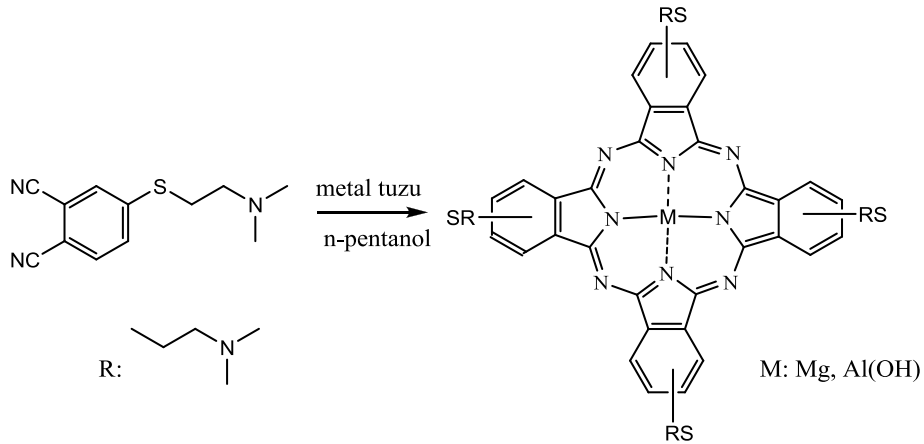
Asimetrik çinko ftalosiyanin türleri, Masilela ve Nyokong tarafından 2012 yılında sentezlendi. 4-sisteinil ftalonitril ve 4-fenoksi ftalonitrilin DMAc, çinko asetat ve DBU varlığında 130 °C'deki reaksiyonu sonucu elde edilen bu yeni ftalosiyanin türevinin enerji transfer çalışmaları kaydedilmiştir (Şekil 35) (Masilela ve Nyokong, 2012-b).





Şekil 35. Masilela ve Nyokong tarafından sentezlenen asimetrik çinko(II) ftalosiyanın

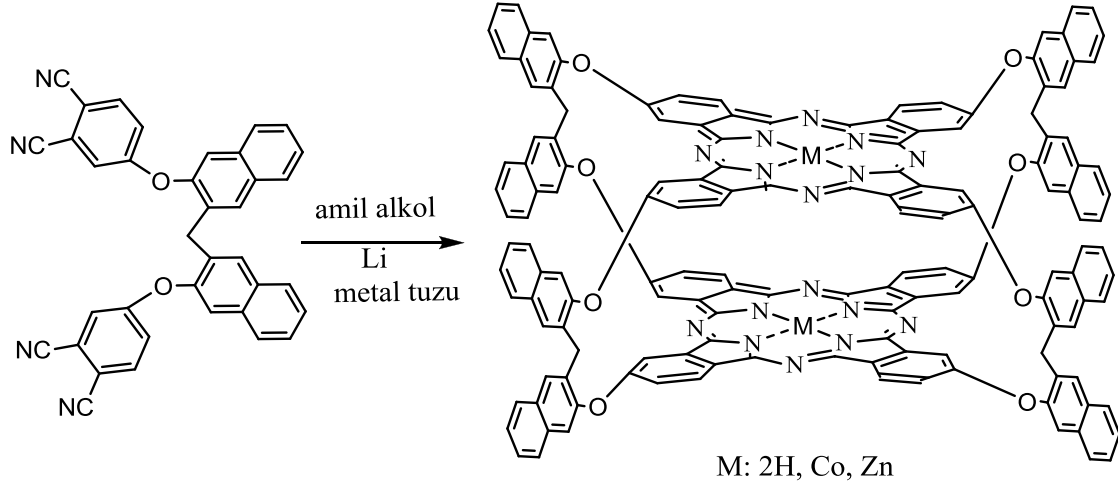
Mthethwa ve çalışma grubu, 2-(dimetilamino)etantiyo süstitüe magnezyum ve alüminyum ftalosiyanınleri ve suda çözünür analoglarını sentezlediler. Ftalonitril bileşiğinin  $MgCl_2$ , DBU ve n-pentanolde  $140\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyonu sonucu magnezyum ftalosiyanın, benzer şekilde  $Al(OH)_3$  tuzu varlığında alüminyum ftalosiyanın ve bu ftalosiyanınlerin  $CH_3I$  ve kloroform ile kaynama sıcaklığında 3 saatlik reaksiyonu sonucu kuarternize amonyum türevlerini sentezlediler. Suda çözünen ftalosiyanın türlerinin agregasyon eğilimlerinin fazla olduğu, ancak altın nano-parçacık ile konjuge durumunda agregasyonun azaldığı kaydedilmiştir (Şekil 36) (Mthethwa vd., 2012).



Şekil 36. Mthethwa ve çalışma grubu tarafından sentezlenen magnezyum ve alüminyum ftalosiyanınler

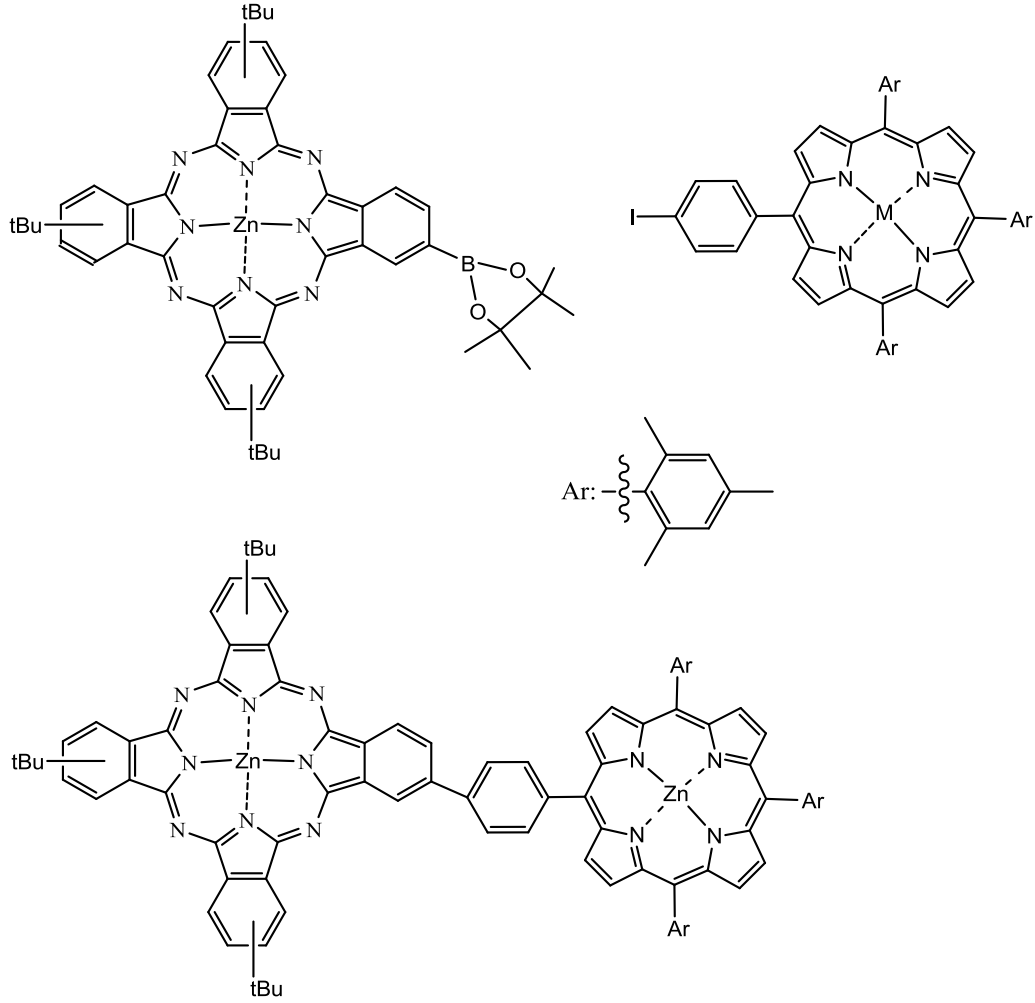
Bekaroğlu, 1,1'-metilen-di(2-naftol) ve 5-nitro ftalonitrilden başlayarak bis ftalonitril sentezledi. Top tipi metalsiz ftalosiyanın sentezi için, amil alkol içinde bis ftalonitril ve Li

metalinin süspansiyonu 170 °C'de 8 saat ısıtıldı. Bis ftalonitril bileşiğinin ilgili metal tuzlarıyla 280 °C'de 3 dakika gibi kısa süreli bir reaksiyonunun ardından top tipi Co ve Zn ftalosiyanimler elde edildi (Şekil 37) (Bekaroğlu, 2010).



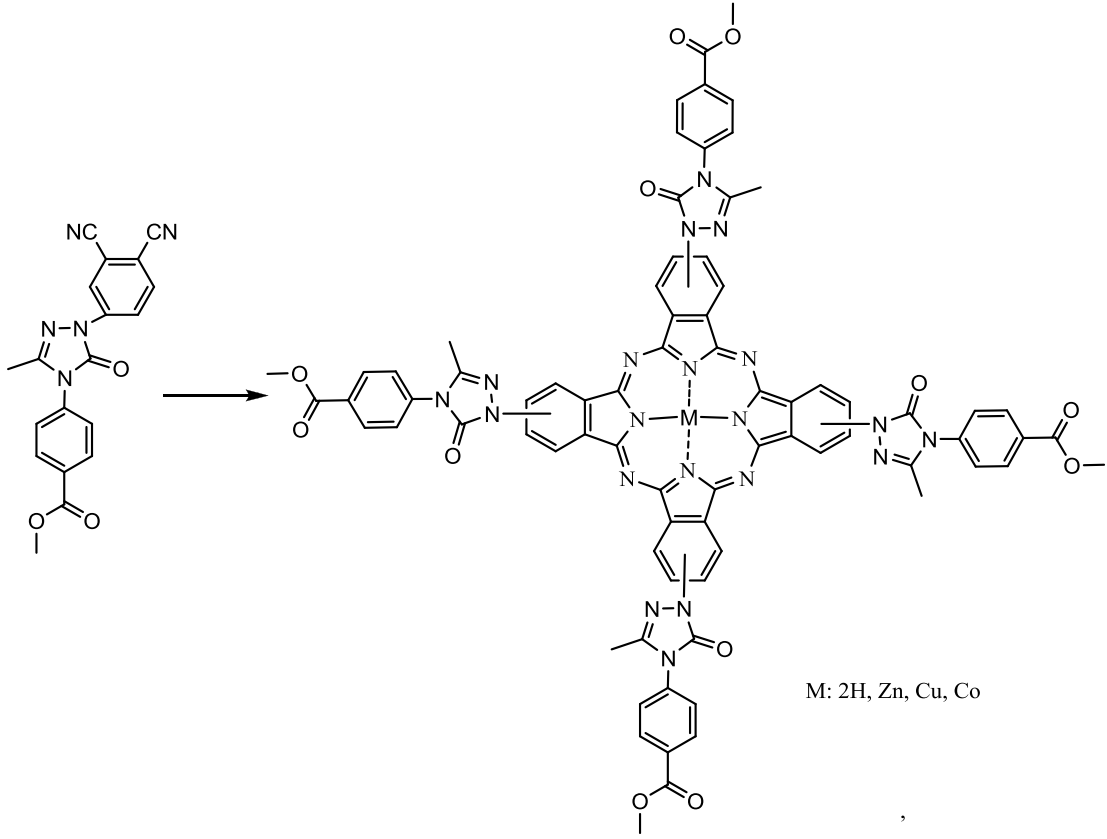
Şekil 37. Bekaroğlu tarafından sentezlenen top tipi metallsiz ve metalli ftalosiyanimler

Ali ve Lier, 2009 yılında yaptıkları çalışmada porfirin ve çinko ftalosiyanim kromoforları içeren ftalosiyanimler sentezlediler. Bu çalışmada porfirinin para pozisyonundaki mezo fenil grupları direkt olarak ftalosiyanine bağlanmıştır. Suzenki cross coupling reaksiyonuna göre Pc-boronat ve Zn-porfirin, katalizör ve CsF gibi bir baz varlığında DMF içinde 90 °C'de 3 saat ısıtıldı. Çinko ftalosiyanim türevinin enerji transfer çalışmaları kaydedilmiştir (Şekil 38) (Ali ve Lier, 2009).



Şekil 38. Ali ve Lier tarafından sentezlenen porfirin süstitüe grup içeren asimetrik çinko ftalosiyanın

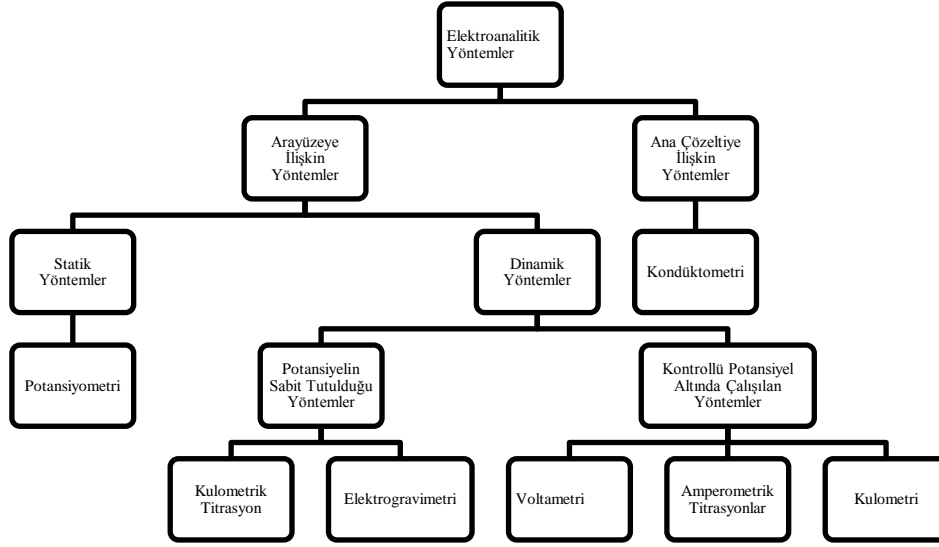
Özil ve Canpolat, triazol süstitüe grup içeren ftalosiyanınlerin eldesi için üç ayrı yöntem önerip, karşılaştırma yapmışlardır. İlk yöntemde, dinitril bileşiği n-pentanol içinde ve DBU varlığında kaynama sıcaklığında 20 saat ısıtıldı. Yeni yöntemlerden biri olan ikinci yöntemde, ftalonitril bileşiği, 2-(dimetilamino)etanol ve DBU 300W, 160 °C’de 5 dakika mikrodalga ışınına maruz bırakıldı. Son yöntemde ise dinitril bileşiği ve DBU, çözücü kullanılmaksızın 300W, 160 °C’de 5 dakika mikrodalga ışınına maruz bırakıldı. Bu yöntemlere benzer şekilde metal tuzları varlığında Co, Zn ve Cu ftalosiyanınler sentezlendi. Reaksiyon şartları ve verimler göz önünde bulundurulduğunda, çözücü kullanılmaksızın gerçekleştirilen sentezlerin en yüksek verimde ve en kısa sürede elde edildikleri ortaya koyulmuştur (Şekil 39) (Özil ve Canpolat, 2013).



Şekil 39. Özil ve Canpolat tarafından sentezlenen triazol süstitüe grup içeren metallsiz, çinko, bakır ve kobalt ftalosiyeninler

### 1.9. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektroanalitik kimya, çözeltilerin elektrokimyasal hücrelerin bir kısmı haline getirildikten sonra, elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ve ölçülen bu özelliklerden yararlanılarak maddenin tayini üzerine kurulmuş olan metodlar topluluğudur (Gündüz, 2005). Farklı yükseltgenme basamaklarındaki türlerin belirlenmesinde kullanılan bu yöntemler için kullanılan cihazlar kromatograflara ve spektrofotometrelere nazaran daha ucuz olduklarından sıklıkla tercih edilirler (Skoog vd., 1998).



Şekil 40. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması (Skoog vd., 1998).

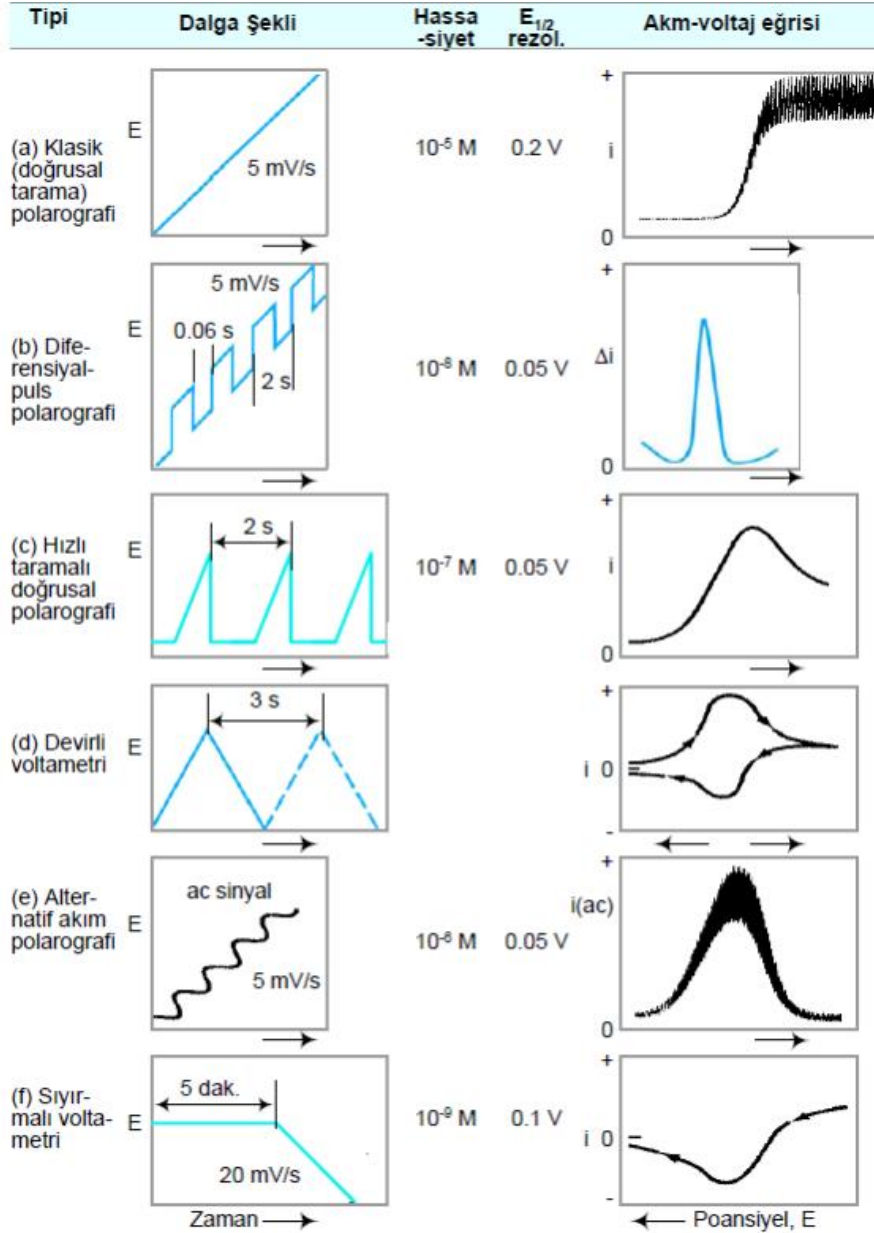
Elektrokimya genel olarak elektronik bir iletken (metal, grafit veya yarı iletken) ile iyonik bir iletken (elektrolit) arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları inceler. Elektrokimya pratikte büyük bir öneme sahiptir. Bazı metallerin saf eldesi ve yüzeylerinin metalle kaplanmasında bu yöntem kullanılır. Elektrokimyasal tekniklerde potansiyometri (analit derişimine karşı potansiyel), kronopotansiyometri (zaman karşı potansiyel), elektrogravimetri (toplanan fazın ağırlığı), kondüktometri (iletkenlik), polarografi, voltametri (akım-potansiyel), amperometri (analit derişimine karşı akım şiddeti), kulometri (akım miktarı) gibi yöntemler kullanılmaktadır (URL-2, 2013).

Bu yöntemler potansiyometrik ve potansiyostatik olmak üzere iki grupta toplanabilir. Her iki durumda da ölçüm en az iki elektrot ve bir elektrolit çözeltisini içeren elektrokimyasal hücrede gerçekleşir. Elektrotlardan biri hedef analite yanıt verirken (indikatör, çalışma elektrodu WE) diğer elektrodun (referans elektrot, RE) potansiyeli analit çözeltinin özelliklerinden bağımsızdır.

### 1.9.1. Voltametri

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemlere verilen isimdir. Özetle, voltametri ince bir mikroelevtroda uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın

ölçülmesidir. Voltametriye analit minimum miktarda harcanırken diğer analitik yöntemlerde sarfiyat miktarı fazladır. 1920’li yılların başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky’nin voltametrisinin özel bir türü olan polarografiyi bulmasıyla voltametrik yöntemlerin alanı gelişmiştir. Bu buluş Jaroslav Heyrovsky’e 1959 yılında Kimya Nobel ödülü kazandırmıştır (Skoog vd., 2004). Voltametrik yöntemlerde, elektrokimyasal bir hücrede polarizlenebilen bir çalışma elektrodu (indikatör elektrot) ile karşılaştırma (referans) elektrodu arasına değeri zamanla değişen potansiyel uygulanması sonucu ortaya çıkan akımın üç elektrotlu sistemlerde çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot, iki elektrotlu sistemlerde ise çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında ölçülmesi temeline dayanır (Yıldız ve Genç 1993). Voltametri inorganik, fizikokimya ve biyokimyacılar tarafından yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında, yüzeylerdeki absorpsiyon olaylarında ve elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Voltametriye çalışma elektrodunun voltajı değiştirilirken akım ölçülür. Elektrota çok farklı voltajların uygulanmasıyla ortaya çıkan voltaj-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denir. Voltametriye kullanılan potansiyelin zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri Şekil 41’de verilmiştir. Burada mikroamper mertebesinde olan akım, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Bu grafik voltamogram olarak adlandırılır (Gündüz, 2005). Voltametriye elektroda, zaman göre değişimi çok farklı olan voltajlar uygulanabilir. Oluşan bu voltaj-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denir (Skoog vd., 2004). Voltametriye uygulanan potansiyel uyarma sinyalleri Şekil 41’de özetlenmiştir.



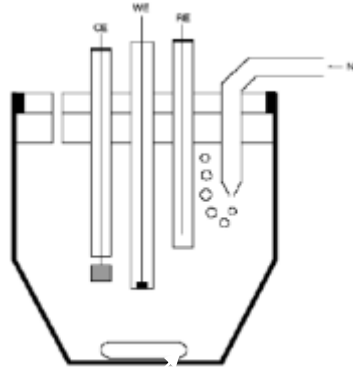
Şekil 41. Voltamtride kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri (URL-3, 2013).

### 1.9.1.1. Voltametrik Hücre Bileşenleri

Elektrokimyasal olarak voltametrik analizler, cam, kuartz veya teflon kaplanmış kaplar kullanılarak gerçekleştirilir. Kabın yapıldığı malzeme, kirlenme ve adsorpsiyon yanlıgılarının en az olduğu maddelerden seçilmelidir (Henden vd., 2001). Ucuz, saydam ve inert olması da istenilen diğer özellikler arasındadır. Voltametrik hücre, analiti ve destek elektrolitin fazlasını içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrotdan oluşur. Voltametrik

yöntemlerin uygulanmasında genellikle üçlü elektrot sistemi kullanılır: Çalışma elektrodu, referans elektrot ve yardımcı elektrot (Skoog vd., 2004).

Aşağıdaki şekilde tipik bir voltametre hücresi ve voltametrik ölçme sistemi görülmektedir. Sistemde bir mikro çalışma elektrodu, bir referans elektrot ve bir yardımcı (karşı) elektrot bulunur (Şekil 42). Akım, çalışma ve yardımcı elektrotlar arasında akar; çalışma ve referans elektrotlar arasındaki voltaj kaydedilir (URL-2, 2013).



Şekil 42. Voltametrik ölçümlerde kullanılan tipik bir hücre şeması (WE: çalışma elektrodu, RE: referans elektrot, CE: yardımcı elektrot)

#### 1.9.1.1.1. Destek Elektrolit ve Çözücü Seçimi

Voltametrizde elde edilen akımın yalnızca difüzyon kontrollü olabilmesi için ortama iyonik göçün tamamını üstlenmek üzere destek elektrolit ilave edilir. Destek elektrolit olarak genellikle yükseltgenme ve indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları veya iyonik bileşikler kullanılır. Bu amaçla ortama KCl, KNO<sub>3</sub> gibi bir inorganik tuz, bir mineral asidi veya baz katılabilir. Tetrabütülamonyum perklorat (TBAP) da destek elektrot olarak kullanılabilen tuzlar arasındadır ( Koca, 2011). Sitrik asit/sitrat veya asetik asit/asetat gibi tampon sistemleri pH kontrolünün gerektiği konularda destek elektrolit olarak kullanılabilir (Baycan, 2006).

Çözücü seçiminde ise öncelikli olarak analitin bu çözücüdeki çözünürlüğünün iyi olmasına dikkat edilir. Çözücü analitle ve ürünle tepkime vermemeli, elektrotla da tepkimeye girmemelidir (URL-2, 2013). Çözücü olarak genellikle su, asetonitril, dimetilformamid, dimetilsülfoksit, metanol, diklorometan (Sezer vd., 2010) gibi su içermeyen yüksek saflıkta çözücüler tercih edilmelidir.

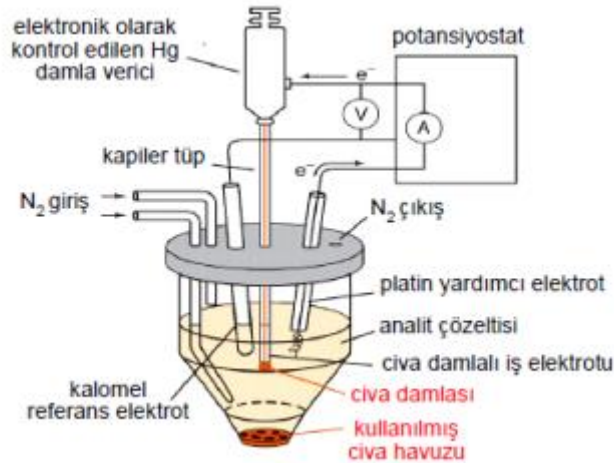


### 1.9.1.1.2. Çalışma Elektrodu (WE) (İndikatör Elektrot)

Elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrot, çalışma elektrodu olarak adlandırılır. Analitin yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği elektrottur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım denir (Sadıkoğlu, 2005). Çalışma elektrotları, polarizasyonu arttırmak için yüzey alanı birkaç milimetre kare veya mikrometre kare olan mikroelektrotlardır (Skoog vd., 2004). Elektrodun yüzeyi, polarizlenmenin kolay olabilmesi için mümkün olduğu ölçüde küçük tutulur (Gündüz, 2005). İdeal bir indikatör elektrot, analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir (Skoog vd., 1998). Bu elektrotlar üçe ayrılır:

- Metalik (Au, Pt...),
- Membran (Cam elektrot, sıvı, kristalin, gaz duyarlı),
- İyon seçici Alan Etkili Transistörler (ISFET) (Skoog vd., 2004).

Voltametik tekniklerde çalışma elektrodu olarak en çok platin elektrot kullanılır. Platin elektrot doğrudan kullanılabilirdiği gibi, telin yüzeyi modifiye edilerek de kullanılabilir. Bu elektrotların dışında hidrojen iyonunun indirgenmesine gösterdiği aşırı geriliminden dolayı büyük negatif potansiyellerde civa elektrotlar kullanılabilir. Palografinin diğer voltametik tekniklerden farkı da çalışma elektrodu olarak civa elektrodu kullanmasıdır (Skoog vd., 2004).



Şekil 43. Civa damlalı elektrot (URL-3, 2013).

Şekil 43’de şematize edilen civa kökenli elektrotların anodik çalışma bölgesi oldukça dardır. Bu nedenle platin, altın gibi metallerin kullanıldığı elektrotlar veya karbon elektrotlar geniş anodik tarama bölgeleri için daha uygundur. Ancak bu katı elektrotlarla çalışmanın getirdiği dezavantajlar da vardır. Elektrot yüzeyinde absorplanmış veya birikmiş safsızlıklar düzensiz ve tekrarlanabilirliği düşük sonuçlar elde etmemize neden olur. Bu sorunla karşılaşmamak için her kullanımdan önce elektrotların mutlaka iyice temizlenmesi gerekmektedir (Skoog vd., 1998).

Karbon geniş bir anodik potansiyel aralığına, düşük atık akıma, düşük elektriksel dirence ve tekrarlanabilir yüzey yapısına sahip olduğundan ideal bir elektrot materyalidir (Tural vd., 2003). Karbon elektrot ile yapılan çalışmalarda -1,8 V ile + 1,8 V gibi geniş bir aralıkta çalışma imkanı bulunur (Tunçel, 1996). Karbon elektrot türü olan camsı karbon elektrot (GCE) Yamada ve Sato tarafından 1962 yılında hazırlanmıştır (Yamada ve Sato, 1962). Camsı karbon elektrot yüzeyindeki küçük gözeneklerden dolayı diğer elektrotlardan farklıdır. Camsı karbon elektrotta aktivasyonu sağlamak için ön işlemler yapmak gerekebilir:

- Parlatma (Daldal, 2010),
- Kimyasal ve elektrokimyasal işlemler (Wang ve Hutchins, 1985),
- Düşük basınç altında sıcaklık uygulaması (Weightman vd., 1984).

Aktivasyon işlemi yüzey kirliliklerinden kurtulma, yüzeyde fonksiyonel grupların oluşturulması ve yüzey alanının büyütülmesi amaçlı yapılır.

Bir çalışma elektrodu genel anlamda aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- İletken olmalı,
- Çalışma aralığında inert olmalı,
- Negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı,
- Kolay işlenebilir olmalı.

### 1.9.1.1.3. Referans Elektrot (RE)

Küçük akım şiddetlerinde polarize olmayan elektrot olarak tanımlanır. Referans elektrotun potansiyeli çalışma esnasında sabit kaldığından, potansiyeli ölçülen diğer elektrotlarla kolayca karşılaştırılabilir. Referans elektrodun potansiyelindeki değişim akım, zaman ve değişkenlerdeki değişimden mümkün olduğunca az etkilenir. Bir hücrede referans elektrot olarak genellikle  $Ag/Ag^+$ ,  $Ag/AgCl$ ,  $Hg/Hg_2Cl_2$  (kalomel) (Christian, 1994), SHE (Standart Hidrojen Elektrot) ve SCE (Doymuş Kalomel Elektrot) kullanılır (Skoog vd., 1998).

Referans elektrodun potansiyeli tam olarak bilinmektedir. Bu elektrodu içeren devrenin direnci oldukça yüksek olduğundan bu elektrottan hiç akım geçmez. İdeal bir referans elektrodun sahip olması gereken özellikler şu şekilde sıralanmaktadır:

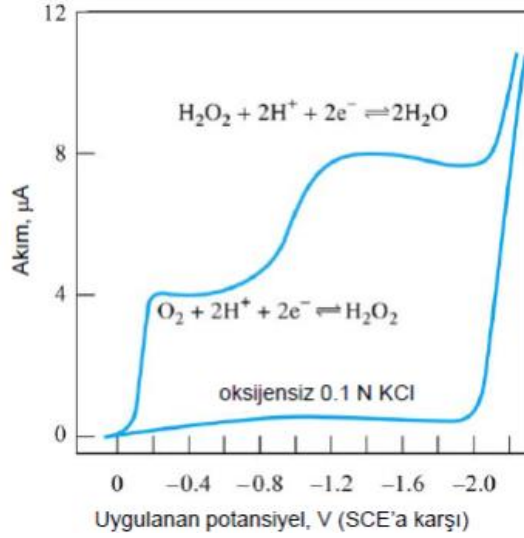
- Potansiyeli sabit olmalı, zamanla değişmemeli,
- Potansiyeli sıcaklıktan etkilenmemeli,
- Ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline dönmeli,
- Tersinir olup Nernst eşitliğine uymalı (Gündüz, 2005).

### 1.9.1.1.4. Yardımcı Elektrot (Karşıt Elektrot)

Yardımcı elektrot, pilden akım geçmesini sağlar. Genellikle soy metallerden seçilen yardımcı elektrotların potansiyeli ölçülmez ve bilinmez. Helezon şeklinde sarılmış Pt tel veya civa havuzu şeklinde olabilen elektrot, elektriğin kaynaktan gelip mikroelektrota (çalışma elektrotu) aktarılmasını sağlar (Skoog vd., 2004).

Voltametik analizin sağlıklı olabilmesi için bazı parametrelere dikkat edilmelidir.

- Destek elektrolit saf olmalı,
- Çalışmalar termostatik koşullarda yapılmalı,
- Çözünmüş oksijen geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları verdiği için (Şekil 44), elektroinert bir gaz ( $N_2$ , He,  $CO_2$ ) yardımıyla ortamdan uzaklaştırılmalı.



Şekil 44. Havaya doymun 0.1 N KCl'de oksijenin indirgenme polarogramı (Skoog vd., 2004).

## 1.9.2. Voltametrik Yöntemler

### 1.9.2.1. Polarografi

#### 1.9.2.2. Klasik Polarografi

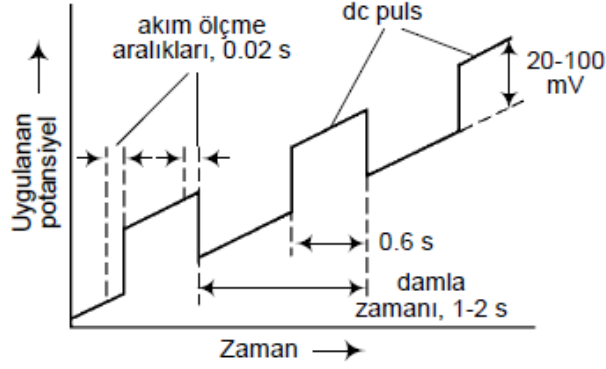
Polarografi, önceki konularda da bahsedildiği gibi çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodunun kullanıldığı voltametrik bir yöntemdir. Damlayan civa elektrodun potansiyeli bir referans elektroda (Ag/AgCl veya doymuş kalomel) karşı değiştirilir. Damlayan civa elektrot (DCE) ile referans elektrot arasında bir potansiyometre yardımıyla potansiyel uygulanarak hücreden geçen akım bir amperometre ile ölçülür. Ölçülen akımın uygulanan potansiyele karşı grafiği polarogram adını alır (Skoog vd., 1998).

#### 1.9.2.2.1. Puls Polarografi

##### 1.9.2.2.1.1. Diferensiyal Puls

Diferensiyal puls tekniği, birçok elektroaktif türün eser miktar tayininde yaygın olarak kullanılır. Bu teknikte polarografik hücreye zamanla artan bir doğru akım potansiyel uygulanır. Pulstan önce ve sonra olmak üzere iki tane akım ölçümü yapılır. Puls başına

akımdaki fark doğrusal olarak artan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen eğri, pik şeklinde olup yüksekliği derişimle doğru orantılıdır (Şekil 45) (Skoog vd., 2004).



Şekil 45. Diferensiyel puls polarografide voltaj programı (Skoog, 1985).

Bu polarografik yöntemin üstünlüğü, yarı-dalga potansiyelleri 0.04V ile 0.05 V kadar farklı olan maddeler için bile ayrı ayrı pik maksimumları elde edilmesidir. Diğer yöntemlerde bu fark en az 0.2 V olmalıdır (Skoog vd., 2004).

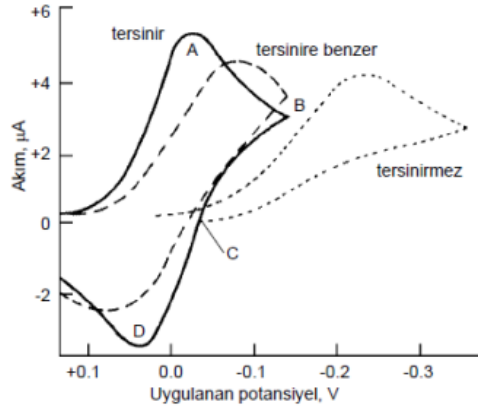
#### 1.9.2.2.1.2. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

Kare dalga voltametrisi son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls polarografi tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha kısa bir sürede elde edilir. Damlayan civa elektrodu ile tarama, yükleme akımı hemen hemen sabitken bir damla ömrünün son birkaç saniyesi içinde gerçekleştirilir. Kare dalga voltametrisi asılı civa damla elektrodu ve kromatografik dedektörler ile kullanılmaktadır (Skoog vd., 2004).

#### 1.9.2.3. Dönüşümlü (Siklik) Voltametri (CV)

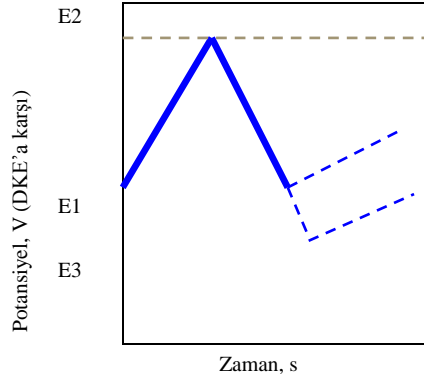
Dönüşümlü voltametrizde, karıştırılmayan bir çözeltide küçük bir durgun elektrodun akım cevabı üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılır. Referans elektrot doymuş kalomel elektrottur. Başlangıç taramasının yönü, numune bileşimine bağlı olarak negatif veya pozitif olabilir. Genellikle tarama süresi 1ms veya daha kısa süreden 100 s veya daha uzun süre aralığındadır (Skoog vd., 2004).

Şekil 46'da üç tane devirli voltametrik eğri görülmektedir. Kesiksiz eğri tersinir bir reaksiyona aittir. Katodik A pikinin oluşumu hızlı-taramalı polarografide olduğu gibidir. Potansiyel tersine çevrildiğinde (B noktası), akım pozitif kalır. Bunun nedeni, çoğunlukla, analitin difüzyon kontrollü indirgenmesidir. Analit indirgenmeyecek duruma geldiğinde C potansiyeline ulaşılır. Burada akım sıfırdır. Potansiyelde daha fazla pozitif değerlere gidildiğinde, önceden indirgenmiş olan tanecikler yükseltgenmeye başlar ve bu olay konsantrasyon sıfır oluncaya kadar devam eder. Sonuçta anodik D piki oluşur. Tersinir bir reaksiyonda A ve D pikleri arasındaki potansiyel farkı  $(2 \times 0.0282/n)$  V'dur. Elektrot potansiyeli daha yavaş olursa veya daha az dönüşümlü ise, potansiyel farkı büyür (Skoog, 1985).



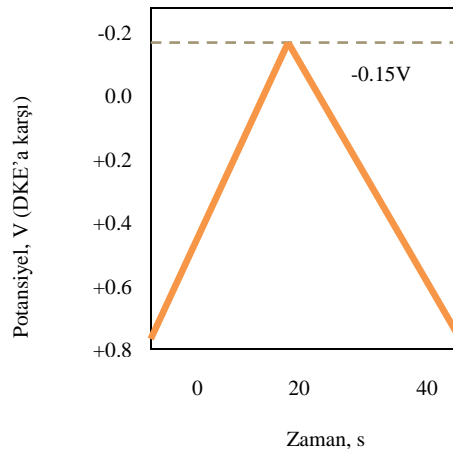
Şekil 46. Dönüşümlü voltamogramlar

Potansiyel taraması bir E1 başlangıç potansiyeli ve E2 potansiyeli arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri adını alır (LSV). Eğer E2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri olur. Ters taramada potansiyel E1'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E3 potansiyeline de götürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada yükseltgenme meydana gelir (Şekil 47) (Çekirdek, 2005).



Şekil 47. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi

Şekil 48'deki örnekte mikroelektrot üzerine doymuş kalomel elektroda karşı potansiyel önce +0.8 volttan -0.15V'a (standart kalomel elektrot) değiştirilir, sonra tarama ters yöne çevrilip +0.8V'da tarama durdurulur. Bu işlem genellikle birkaç defa tekrarlanır. Bu potansiyel aralığında, tayini yapılacak analitin difüzyon kontrollü yükseltgenmesi veya indirgenmesi meydana gelir (Gündüz, 2005). Daha negatif potansiyeller yönünde tarama ileri tarama, zıt yöndeki tarama da geri tarama olarak adlandırılır (Skoog vd., 2004). Dönüşümlü voltametrinde elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişir.



Şekil 48. Dönüşümlü voltametrik uyarma sinyali

#### 1.9.2.4. Sıyırma Metodları

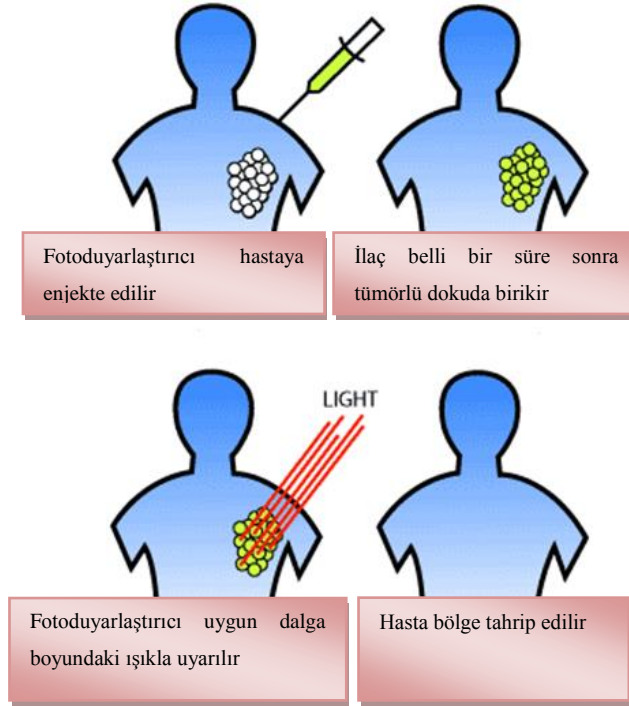
Sıyırma yöntemleri, başlangıç basamağı karakteristik olan pek çok elektrokimyasal analizi kapsar. Bu işlemlerde analit, önce bir civa veya katı elektrot üzerinde toplanır. Elektroliz ve karıştırma durdurulduktan sonra mikroelektrot üzerinde biriken analit, elektrot üzerinden sıyırılarak voltametrik yöntemlerin biri ile tayin edilir (Skoog vd., 2004).

#### 1.10. Fotodinamik Terapi

Eski Mısırlıların 4000 yıl kadar önce bitkilerle güneş ışığının kombinasyonu ile deri hastalıklarını tedavi etmelerinden yıllar sonra Raab ve çalışma arkadaşlarının tek hücreli organizmalar üzerinde yaptıkları çalışma bugünkü fotodinamik terapinin temelini oluşturmuştur (Raab, 1900) (Sternberg vd., 1998). Fotodinamik terapi (PDT), fotoduyarlaştırıcı adı verilen moleküllerin ışık ile uyarılmasının ardından oluşan singlet oksijenin kanserli hücreleri tahrip etmesi esasına dayanan yeni bir tedavi türüdür (Huang vd., 2001) (Moor vd., 2003). PDT protokolü 1995 yılında Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA, Food and Drug Administration) tarafından onaylandıktan sonra Kanada, Amerika, Çin ve birkaç Avrupa ülkesinde fotoduyarlaştırıcı ilaçlar kullanılmaya başlanmıştır. FDA, hematoporfirin türevi (HpD) olan Photofrin® isimli ilacın kullanılmasına izin vermesiyle birlikte bu uygulama yürürlüğe girmiştir (Wilson, 2002) (URL-1, 2013).

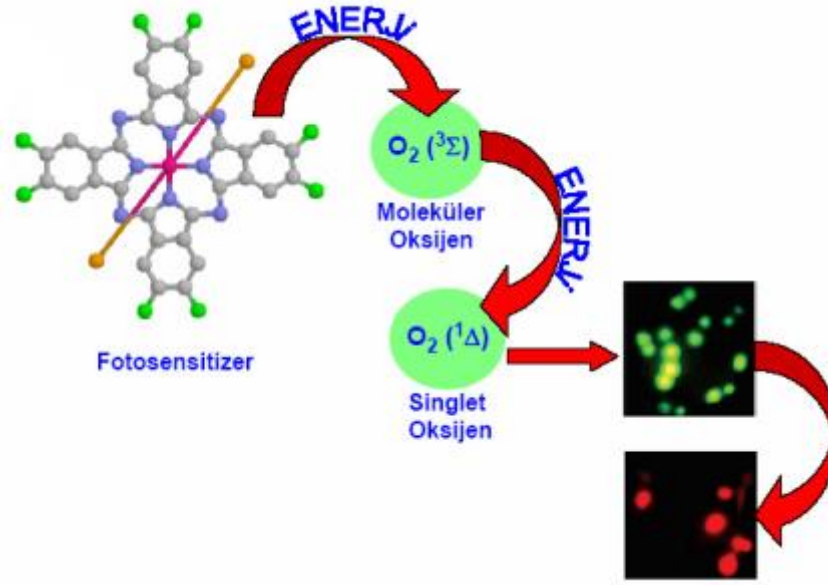
Bu tekniğin medikal uygulamasında ilk olarak ışığa duyarlı bir kimyasal madde (fotoduyarlaştırıcı) hastaya verilip 24 saat hedef dokuda birikmesi sağlanır (Dolmans, 2003). Boyar madde vücuttan dışarı atılırken, bir kısmı tümörün içinde kalır. Fotoduyarlaştırıcının uygun dalga boyunda ışığa maruz kalmasıyla oluşan serbest radikaller ve singlet oksijen ( $^1O_2$ ) birçok biyolojik moleküle etkileşip kanserli hücreyi tahrip eder (Şekil 49) (Vrouenraets vd., 2003).





Şekil 49. Fotodinamik terapinin medikal alanda kullanılması

PDT uygulamalarındaki oluşan fototoksisite sonucu hücre ölümü gerçekleşir. Belli dalga boyundaki ışık, fotoduyarlaştırıcı tarafından absorplandığında gerçekleşen tepkimeler sonucunda, açığa çıkan aşırı reaktif ve son derece toksik olan singlet oksijen ( $^1\text{O}_2$ ), sadece o bölgede hücre tahribine sebep olur.  $^1\text{O}_2$  'in dokudaki ömrü çok kısa ve yereldir. Böylelikle çevre dokuya zarar vermeden tümörlü bölgedeki hücrelerin ölmesi sağlanır (URL-1, 2013). Kanser tedavisinde kullanılan kemoterapi ilaçlarının toksik özelliklerinden dolayı sağlıklı hücrelerin de yok olmasına neden olurken, fotodinamik terapi yönteminde fotoduyarlaştırıcılar, normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda birikme ve korunabilme eğilimi gösterirler. Böylelikle PDT tekniğinde sağlıklı hücreler zarar görmezken, sadece hastalıklı dokular tahrip olur (Jinling vd., 2001).



Şekil 50. Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavi şeması

Fotodinamik terapi, toksik olmayan üç ajanın kombine etkisine dayanmaktadır: Işık, fotoduyarlaştırıcı, oksijen (Veerendra vd., 2009).

### 1.10.1. Fotodinamik Terapide Işık ve Işık Kaynakları

Fotodinamik terapide kırmızı ya da kızılötesi diye adlandırılan, gözle görülmeyen, uzun dalga boyundaki ışık kullanılır. Kullanılan lazer ışığı 630-800 nm arasındaki kırmızı dalga boyunda olmalıdır çünkü insan dokusunda ışığın en geçirgen olduğu dalga boyu aralığı 630-(850-900) nanometre civarındadır. Fotobiyolojik reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ışığın fotoduyarlaştırıcı tarafından absorblanabilmesi gerekmektedir. Bu durum, ışığın dalga boyu ile fotoduyarlaştırıcının elektronik absorpsiyon spektrumunun uyumu halinde mümkün olur (Nowis vd., 2005). Işık kaynağı olarak ise, lazerler, ışık yayan diotlar (Light Emitting Diodes, LEDs) ve filtreli lambalar kullanılabilir (Wilson, 2002). Birçok araştırmacı PDT çalışmaları için halojen, floresan, tungsten veya zenon lambalar kullanmaktadır (Nowis vd., 2005). Fotodinamik terapide kullanılan ışık kaynağı, fotoduyarlaştırıcının *in vivo*'daki aktivasyon spektrumuna uygunluk gösteren dalga boyundaki ışığı sağlamalıdır. Fotoduyarlaştırıcıların bir çoğu geniş dalga boyu aralığında aktive olabilir ancak fotoduyarlaştırıcının maksimum

absorbsiyonu veren dalga boyu ile aktive edilmesi, yüksek miktarda singlet oksijen üretilmesine yardımcı olur (Yanık, 2010).

### 1.10.2. Fotodinamik Terapide Fotoduyarlaştırıcılar

Fotodinamik terapi uygulamaları için uygun olan fotoduyarlaştırıcılar (ışığa duyarlı madde) şu özelliklere sahip olmalıdır (Luksiene, 2003)

- Kimyasal anlamda saf olmalı,
- Yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip olmalı,
- Doku seçiciliğine sahip olmalı,
- Doku derinliklerine nüfuz edecek kadar fazla ışık absorplamalı,
- Toksik olmamalı.

Son zamanlarda üzerine sıklıkla çalışılan fotoduyarlaştırıcı bileşik gruplarından birisi de ftalosiyanın bileşikleridir. Sentezlenmekte olan yeni fotoduyarlaştırıcıların pek çoğu, porfirin türü bileşikler, ftalosiyanınlar ve teksapirinlerden oluşmaktadır (Leznoff ve Lever, 1989). Fotoduyarlaştırıcılar olarak davranan ftalosiyanınların yüksek dalga boyundaki ışığı absorplayabilmeleri, yüksek triplet hal kuantum verimlerine ve triplet halde uzun ömürlere sahip olmaları, ışık kullanılmadığı zaman herhangi bir toksik etkilerinin olmaması fotodinamik terapide etkin olarak kullanılabilirliklerini göstermektedir (Atilla vd., 2007).

Ayrıca sülfonat (Ogunsipe ve Nyokong, 2005), karbonat, fosfonat ve kuaternerleştirilebilen amino gruplarının (Booyesen vd., 2011) ftalosiyanın halkasına periferel ya da non-periferel olarak bağlanmaları ile suda çözünebilir ftalosiyanın bileşikleri elde edilebilir. Ancak bu bileşiklerin sudaki çözünürlükleri agregasyona neden olmaktadır. Ftalosiyanınların, çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların fotoduyarlılık yeteneğini azaltmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için silikon (Çoşut vd., 2010), germanyum (Masilela ve Nyokong, 2012-a) veya kalay (Idowu ve Nyokong, 2008) ftalosiyanınlara aksiyal pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferel pozisyonlarından hacimli süstitüentler eklenmektedir. Ayrıca çinko (Güzel vd., 2013) ve aliminyum (Idowu ve Nyokong, 2007) gibi diamanyetik metaller içeren ftalosiyanınlar de fotodinamik terapide kullanılan fotoduyarlaştırıcı madde özelliği gösterirler.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrometresi	:	Perkin Elmer FT-IR Spektrometre Frontier (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)
NMR Spektrofotometresi	:	Varian Mercury 200 MHz NMR Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)
NMR Spektrofotometresi	:	Varian Mercury 300 MHz NMR Spektrometre (Sakarya Üniversitesi-Sakarya)
UV-Vis Spektrometresi	:	Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)
Kütle Spektrofotometresi	:	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü- Kocaeli)
Elementel Analiz	:	Costech ECS 4010 Spektrometre (C, H, N) (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)
Voltametrik Analizör	:	Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat (Marmara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü)
Spektrofotometre	:	Ocean Optics QE65000 (Marmara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü)
Floresans Spektrofotometresi	:	Varian Cary Eclipse (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü- Kocaeli)

## 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Derişik sülfürik asit, derişik nitrik asit, ftalimid, 4-nitroftalimid, THF, amonyum hidroksit, NH<sub>3</sub>, kuru DMF, tiyonil klorür, 4-nitroftalamid, sodyum bikarbonat, ester formil hidrazon, 4-hidroksibenzoikasit hidrazin, etil asetat, aseton, 4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenol, 4-nitro ftalonitril, kuru potasyum karbonat, etanol, *n*-pentanol, DBU, dietileter, metanol, silika jel, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, PbO, CuCl<sub>2</sub>, 2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenol, dötero kloroform, kloroform, TBAP, diklorometan, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dimetilsülfoksit, DPBF, saf su.

## 2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

### 2.3.1. 4-Nitroftalimid Sentezi

40 ml derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 10 ml % 100'lük HNO<sub>3</sub> karışımına 15 °C'de 8 g (0,05 mol) ftalimid 15 dakikalık periyotlarla kısım kısım ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı yavaşça 35 °C'ye çıkartılıp, 45 dakika bu sıcaklıkta karıştırılmaya devam edildi. 0 °C'ye soğutulan reaksiyon içeriği 200 g buzun üzerine dökülerek sarı renkli katı madde çöktürüldü. Oluşan madde krozedden süzüldü, soğuk suyla yıkandı ve etanolden kristallendirildi. Verim: 6,6 g (% 63). E.n: 194-195 °C (Young ve Onyebuagu, 1990).

### 2.3.2. 4-Nitroftalamid Sentezi

6,5 g (0,033 mol) 4-nitroftalimidin 65 ml THF'deki çözeltisi 40 °C'de karıştırıldı. 47 ml derişik NH<sub>4</sub>OH bu çözeltiliye ilave edildi ve çökelek oluşumu gözlemlendi. Reaksiyon karışımından 2 saat boyunca NH<sub>3</sub> gazı geçirildi. Karışım 0 °C'ye soğutulduktan sonra krozedden süzüldü. Verim: 5,13 g (% 72). E.n: 196-197 °C (Young ve Onyebuagu, 1990).

### 2.3.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

250 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine 35 ml kuru DMF konularak 0°C ye soğutuldu. Reaksiyon karışımı üzerine 3,7 ml tiyonil klorür sıcaklık 5 °C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra karışım 10 dakika karıştırıldı. Bu karışım üzerine (5 g; 0,024 mol) 4-nitroftalamid 10 dakikalık periyotlarla sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon

karişımı 45 dakika bu sıcaklıkta ve 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 100 g buz üzerine yavaş yavaş döküldü. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde krozedden süzüldü. Ele geçen katı madde önce üç kez 250 ml'lik kısımlar halinde saf su ile, daha sonra da 250 ml % 5'lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde etüvde 50 °C'de kurutuldu. Verim: 3,41 (% 82); e.n.: 140-141 °C (Young ve Onyebuagu, 1990).

### **2.3.4. 2-Fenil-5-(p-hidroksifenil)-1,3,4-oksadiazol Sentezi**

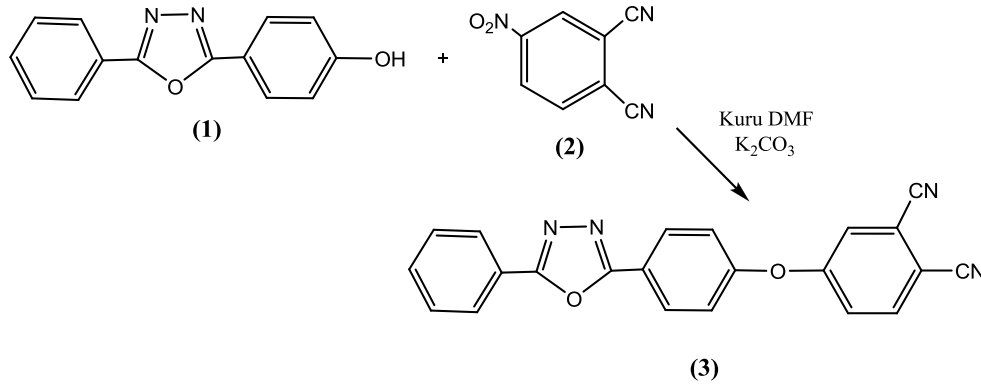
Tek boyunlu 200 ml'lik bir balona ester formilhidrazon (0,02 mol) ve 4-hidroksibenzoik asit hidrazin (0,02 mol) koyularak yağ banyosunda 110-120 °C'de 1.5 saat ısıtıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 4-6 ml etil asetat viskoz karışıma eklendi. Reaksiyon içeriği buzdolabında soğutulduğunda beyaz katı maddenin çöktüğü gözlemlendi. Katı madde aseton-su (1:2) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: 2 g (% 42), e.n.: 253-254 °C (Yıldırım ve Bekircan, 2013).

## **2.4. Orjinal Bileşiklerin Sentezi**

### **2.4.1. 4-(4-(5-Fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (3) Sentezi**

Üç boyunlu 200 ml'lik bir balona azot atmosferinde 2-fenil-5-(p-hidroksifenil)-1,3,4-oksadiazol (**1**) (1,30 g; 5,46 mmol), 4-nitroftalonitril (**2**) (0,95 g; 5,46 mmol) ve 15 ml kuru DMF konularak 50 °C'de yarım saat karıştırıldı. Bu süre sonunda ortama kuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3,0 g; 21,84 mmol) 2 saatlik bir sürede 8 kısım halinde ilave edildi. Reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderildikten sonra reaksiyon azot atmosferinde 50 °C'de 5 gün karıştırıldı. Reaksiyonun gidişatı ince tabaka kromografisi yöntemi ile kontrol edildi Bu süre sonunda reaksiyon içeriği 150 ml buz-su karışımı üzerine dökülerek sulu faz 3×50 mL'lik kısımlar halinde kloroform ile ekstrakte edilip, ekstraktlar kuru sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Beyaz renkli katı ürün desikatörde vakumda kurutulup, etanolden kristallendirildi (Şekil 51). Verim: 1,44 g (% 72); e.n.: 203-207 °C.

Elementel Analiz	:	$C_{22}H_{12}N_4O_2$
Hesaplanan (%)	:	C: 72,52; H: 3,32; N: 15,38.
Bulunan (%)	:	C: 72,45; H: 3,27; N: 15,43.
IR, $v/cm^{-1}$	:	3076 (Ar-H), 2230 ( $C\equiv N$ ), 1588 ( $C=N$ ), 1480, 1279, 1247 (Ar-O-C), 1063, 951, 842, 704, 686.
$^1H$ NMR ( $CDCl_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	:	8,26 (d, 2H, Ar-H); 8,16 (d, 2H, Ar-H); 7,80 (d, 1H, Ar-H); 7,58 (m, 3H, Ar-H); 7,36 (t, 4H, Ar-H).
$^{13}C$ NMR ( $CDCl_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	:	165,09; 160,83; 156,75; 135,88; 132,24; 129,76; 129,42; 127,23; 123,92; 122,60; 122,35; 122,03; 121,15; 118,24; 115,37; 114,94; 110,24.
MALDI-TOF, (m/z)	:	Hesaplanan: 364,36; Bulunan: 364,49 $[M]^+$ .

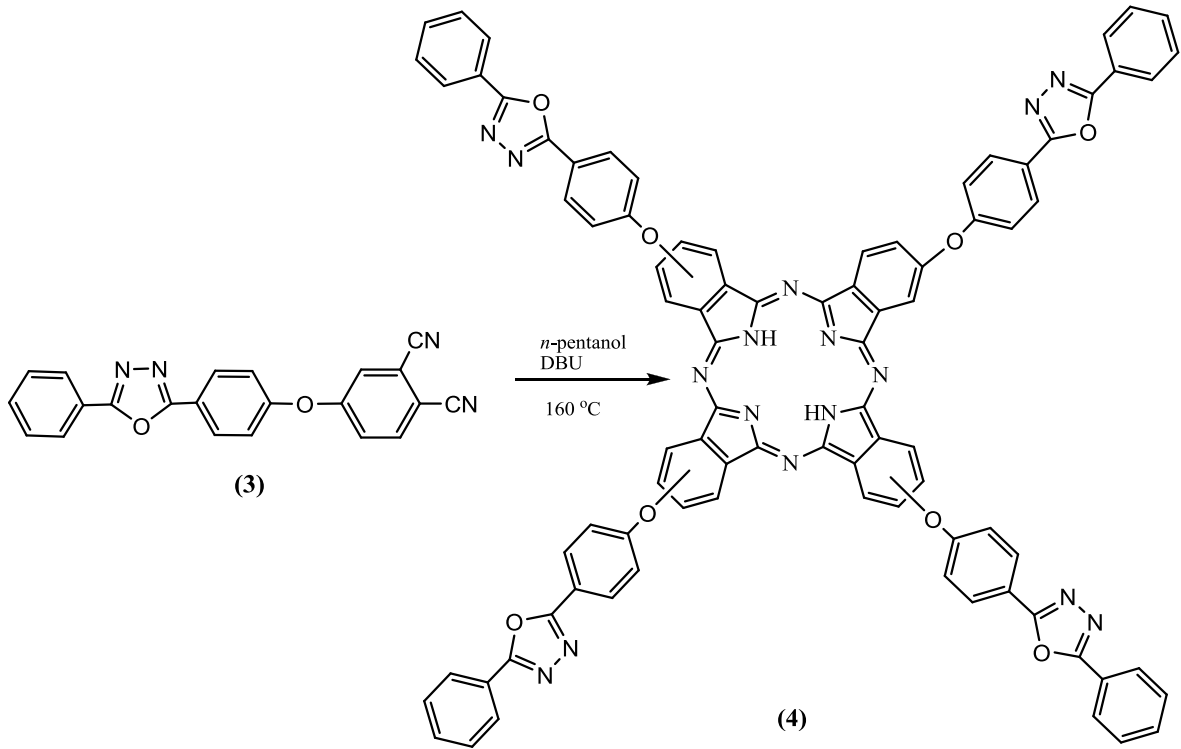


Şekil 51. 4-(4-(5-Fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (3) bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.2. Dinitril Türevi Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (4) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (3) (300 mg; 0,82 mmol), 3 ml *n*-pentanol ve 3 damla DBU konularak azot atmosferinde sistemin oksijeni birkaç kez giderildi. Reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat azot atmosferinde karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup 10 ml etanol ilavesiyle çöktürülerek süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 ml etanolla 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Katı madde saf su, etanol ve dietil eterle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Ham ürün, 91:9 klorofom:metanol çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen yeşil renkli saf ürün desikatörde vakumda kurutuldu (Şekil 52). Verim 129 mg (% 43); e.n.:>300 °C.

Elementel Analiz	: C <sub>88</sub> H <sub>50</sub> N <sub>16</sub> O <sub>8</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 72,42; H: 3,45; N: 15,36.
Bulunan (%)	: C: 72,37; H: 3,40; N: 15,39.
IR, v/cm <sup>-1</sup>	: 3291 (N-H), 3057 (Ar-H), 1605 (N-H, eğilme), 1548 (C=N), 1492, 1237 (Ar-O-C), 1092, 743.
<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7,85 (m, 16H, Ar-H); 7,33 (m, 32H, Ar-H).
UV-Vis (CHCl <sub>3</sub> ), λ <sub>maks</sub> (log ε)nm	: 704 (5,24); 668 (5,24); 641 (5,04); 611 (4,89); 290 (5,19).
MALDI-TOF, (m/z)	: Hesaplanan: 1459,47; Bulunan: 1459,63 [M] <sup>+</sup> .



Şekil 52. (4) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

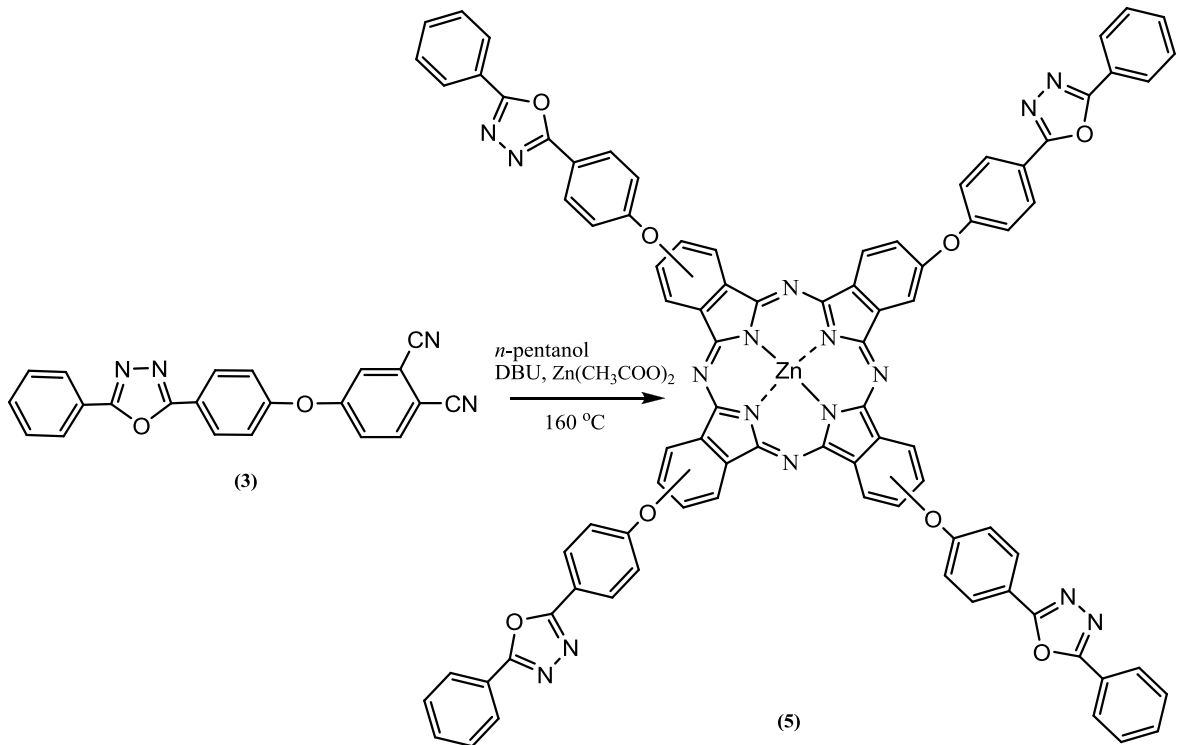
### 2.4.3. Dinitril Türevi Üzerinden Çinko (II) Ftalosiyanın (5) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (3) (300 mg; 0,82 mmol), kuru Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (38 mg; 0,21 mmol), 3 ml *n*-pentanol ve 3 damla DBU konularak azot atmosferinde sistemin oksijeni birkaç kez giderildi. Reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat azot atmosferinde karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup 10 ml etanol ilavesiyle çöktürülerek süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 ml



etanolle 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Katı madde saf su, etanol ve dietil eterle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Ham ürün, 80:20 klorofom:metanol çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen yeşil renkli saf ürün desikatörde vakumda kurutuldu (Şekil 53). Verim 120 mg (% 38); e.n.:>300 °C.

Elementel Analiz	:	$C_{88}H_{48}N_{16}O_8Zn$
Hesaplanan (%)	:	C: 69,41; H: 3,18; N: 14,72.
Bulunan (%)	:	C: 69,38; H: 3,22; N: 14,76.
IR, $v/cm^{-1}$	:	3063 (Ar-H), 1604 (C=N), 1486, 1235 (Ar-O-C), 1086, 943, 837, 709, 687.
$^1H$ NMR (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ :ppm)	:	8,48 (m, 16H, Ar-H); 7,79 (m, 32H, Ar-H).
UV-Vis ( $CHCl_3$ ), $\lambda_{maks}(\log \epsilon)nm$	:	682 (5,28); 618 (4,71); 354 (4,77); 293 (5,05).
MALDI-TOF, (m/z)	:	Hesaplanan: 1522,84; Bulunan: 1522,46 $[M]^+$ .

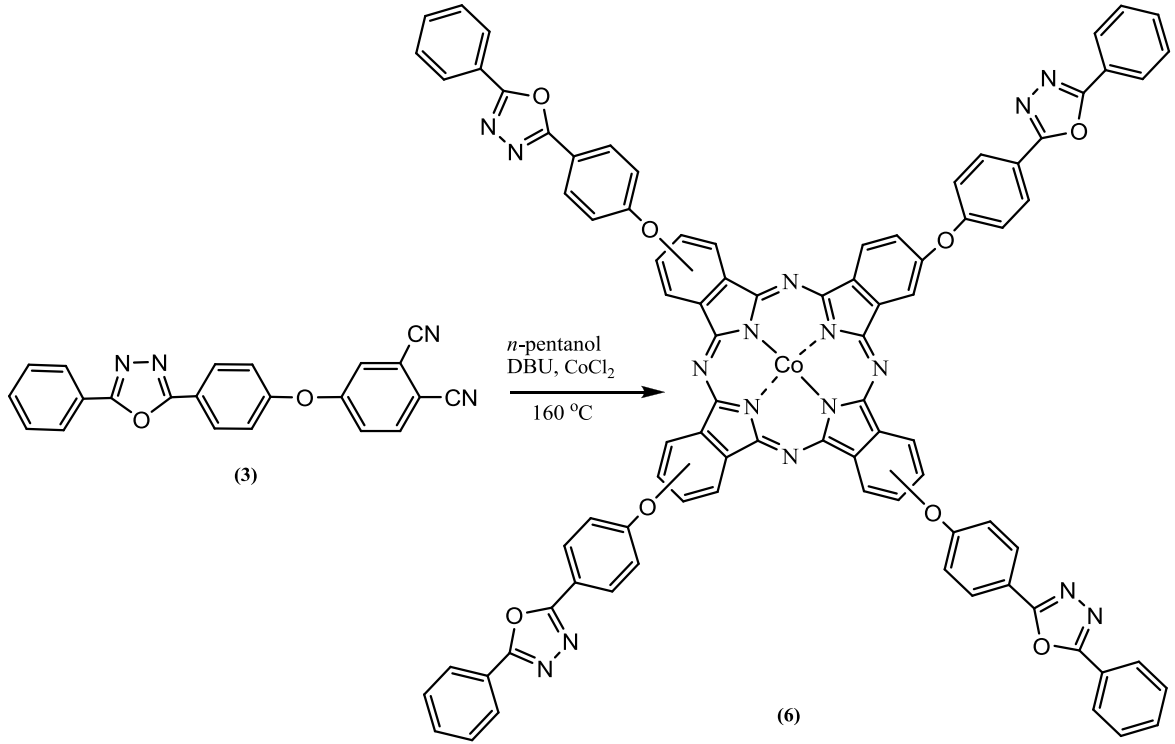


Şekil 53. (5) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.4. Dinitril Türevi Üzerinden Kobalt (II) Ftalosiyanın (6) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**3**) (300 mg; 0,82 mmol), kuru CoCl<sub>2</sub> (27 mg; 0,21 mmol), 3 ml *n*-pentanol ve 3 damla DBU konularak azot atmosferinde sistemin oksijeni birkaç kez giderildi. Reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat azot atmosferinde karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup 10 ml etanol ilavesiyle çöktürülerek süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 ml etanolla 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Katı madde saf su, etanol ve dietil eterle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Ham ürün, 93:7 klorofom:metanol çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen yeşil renkli saf ürün desikatörde vakumda kurutuldu (Şekil 54). Verim 165 mg (% 53); e.n.:>300 °C.

Elementel Analiz	: C <sub>88</sub> H <sub>48</sub> CoN <sub>16</sub> O <sub>8</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 69,70; H: 3,19; N: 14,78.
Bulunan (%)	: C: 69,68; H: 3,25; N: 14,83.
IR, v/cm <sup>-1</sup>	: 3061 (Ar-H), 1603 (C=N), 1467, 1407, 1232 (Ar-O-C), 1164, 1058, 957, 836, 709, 687.
UV-Vis (CHCl <sub>3</sub> ), λ <sub>maks</sub> (log ε)nm :	677 (5,22); 614 (4,81); 296 (5,15).
MALDI-TOF, (m/z)	: Hesaplanan: 1516,38; Bulunan: 1517,38 [M+H] <sup>+</sup> .



Şekil 54. (6) bileşiğinin elde edilış reaksiyonu

#### 2.4.5. Dinitril Türevi Üzerinden Kurşun (II) Ftalosiyanın (7) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (3) (300 mg; 0,82 mmol), kuru PbO (47 mg; 0,21 mmol), 3 ml *n*-pentanol ve 3 damla DBU konularak azot atmosferinde sistemin oksijeni birkaç kez giderildi. Reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat azot atmosferinde karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup 10 ml etanol ilavesiyle çöktürülerek süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 ml etanolle 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Katı madde saf su, etanol ve dietil eterle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Ham ürün, 80:20 klorofom:metanol çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen yeşil renkli saf ürün desikatörde vakumda kurutuldu (Şekil 55). Verim: 94 mg (% 27); e.n.:>300 °C.

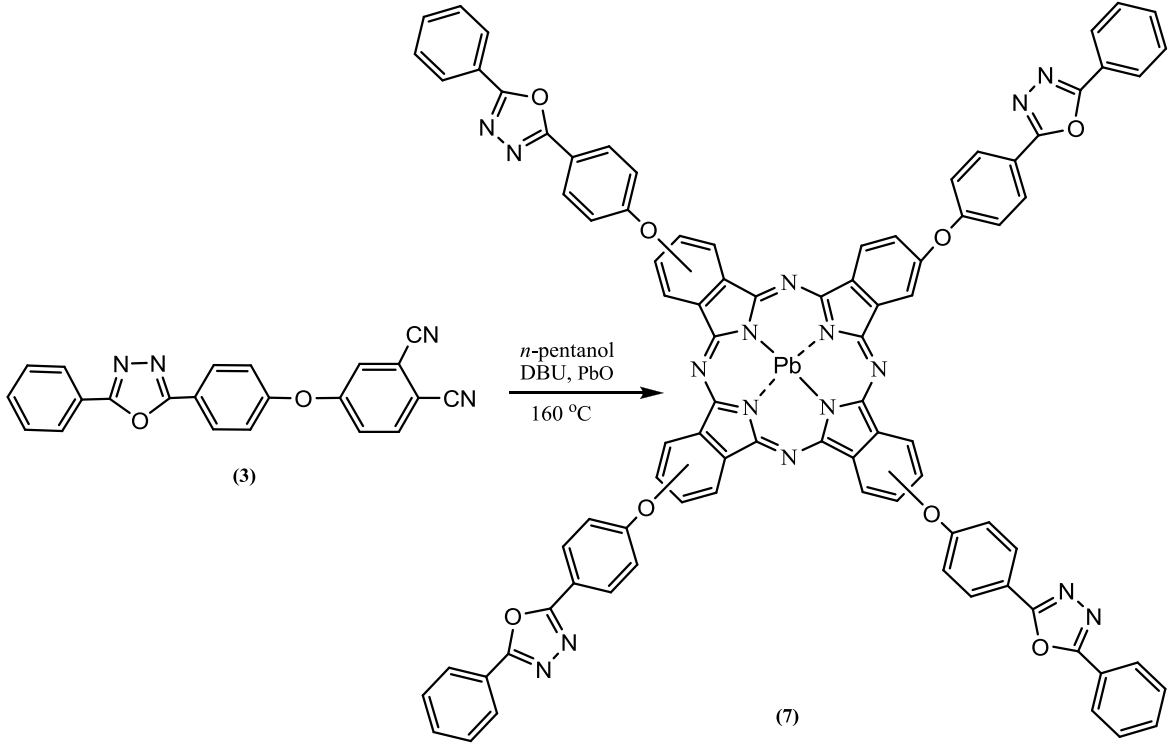
Elementel Analiz	: C <sub>88</sub> H <sub>48</sub> N <sub>16</sub> O <sub>8</sub> Pb
Hesaplanan (%)	: C: 63,49; H: 2,91; N: 13,46.
Bulunan (%)	: C: 63,51; H: 2,96; N: 13,41.
IR, v/cm <sup>-1</sup>	: 3061 (Ar-H), 1602 (C=N), 1469, 1387, 1227 (Ar-

O-C), 1074, 939, 833, 708, 686.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm) : 7,79 (m, 12H, Ar-H); 7,18 (m, 36H, Ar-H).

UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{maks}}$ (log  $\epsilon$ )nm : 716 (5.29), 651 (4.76), 365 (5.03), 290 (5.25).

MALDI-TOF, (m/z) : Hesaplanan: 1664,65; Bulunan: 1664,26  $[\text{M}]^+$ .

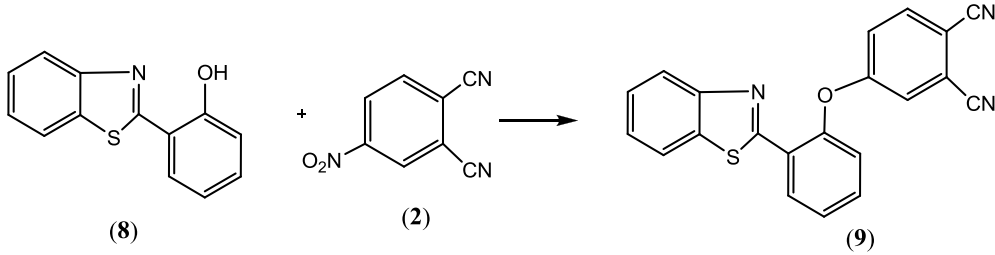


Şekil 55. (7) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.6. 4-(2-(Benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) Sentezi

Üç boyunlu 200 ml'lik bir balona azot atmosferinde 2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenol (**8**) (1,0 g; 4,4 mmol), 4-nitroftalonitril (**2**) (0,76 g; 4,4 mmol) ve 15 ml kuru DMF konularak 50 °C'de yarım saat karıştırıldı. Bu süre sonunda ortama kuru  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2,43 g; 17,6 mmol) 2 saatlik bir sürede 8 kısım halinde ilave edildi. Reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderildikten sonra reaksiyon azot atmosferinde 50 °C'de 120 saat karıştırıldı. Reaksiyonun gidişatı ince tabaka kromatografisi yöntemi ile kontrol edildi Bu süre sonunda reaksiyon karışımı buz üzerine dökülerek dinitril bileşiği çöktürülerek süzüldü. Beyaz renkli katı ürün desikatörde vakumda kurutuldu (Şekil 56). Verim: 1,5 g (% 97); e.n.: 177-179 °C.

Elementel Analiz	: C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS
Hesaplanan (%)	: C: 71,37; H: 3,14; N: 11,89.
Bulunan (%)	: C: 71,39; H: 3,19; N: 11,85.
IR, v/cm <sup>-1</sup>	: 3070 (Ar-H), 2234 (C≡N), 1601, 1561 (C=N), 1485, 1251 (Ar-O-C), 1105, 955, 837, 759, 694 (C-S).
<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 8,60 (d, 1H, Ar-H); 8,11 (d, 1H, Ar-H); 7,91 (d, 1H, Ar-H); 7,75 (d, 1H, Ar-H); 7,53-7,22 (m, 7H, Ar-H).
<sup>13</sup> C NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 161,01; 152,68; 151,14; 135,79; 132,70; 131,30; 127,33; 126,79; 125,91; 123,65; 122,06; 121,87; 121,68; 121,43; 118,12; 115,44; 115,06; 109,92.
MALDI-TOF, (m/z)	: Hesaplanan: 353,40; Bulunan: 353,12 [M] <sup>+</sup> .

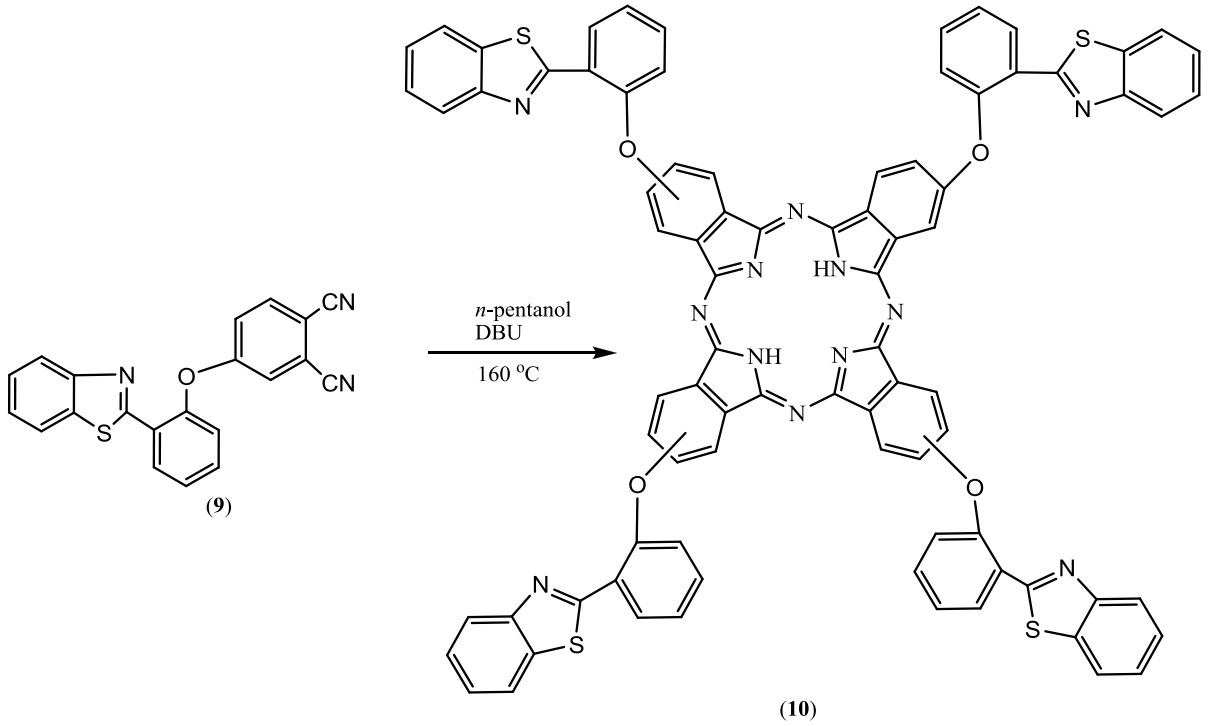


Şekil 56. 4-(2-(Benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.7. Dinitril Türevi Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (10) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) (300 mg; 0,85 mmol), 3 ml *n*-pentanol ve 3 damla DBU konularak azot atmosferinde sistemin oksijeni birkaç kez giderildi. Reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat azot atmosferinde karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup 10 ml etanol ilavesiyle çöktürülerek süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 ml etanolla 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Katı madde saf su, etanol ve dietil eterle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Ham ürün, 93:7 klorofom:metanol çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen yeşil renkli saf ürün desikatörde vakumda kurutuldu (Şekil 57). Verim 110 mg (% 37); e.n.:>300 °C.

Elementel Analiz	: C <sub>84</sub> H <sub>46</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 71,27; H: 3,28; N: 11,87.
Bulunan (%)	: C: 71,33; H: 3,36; N: 11,89.
IR, v/cm <sup>-1</sup>	: 3287 (N-H), 3060 (Ar-H), 1610 (N-H, eğilme), 1577 (C=N), 1447, 1228 (Ar-O-C), 1089, 925, 752, 692 (C-S).
<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 8,50 (m, 4H, Ar-H); 8,05 (m, 4H, Ar-H); 7,37- 6,98 (m, 36H, Ar-H).
UV-Vis (THF), λ <sub>maks</sub> (log ε)nm	: 700 (5,20); 665 (5,16); 638 (4,81); 605 (4,68); 383 (4,78).
MALDI-TOF, (m/z)	: Hesaplanan: 1415,63; Bulunan: 1415,57 [M] <sup>+</sup> .



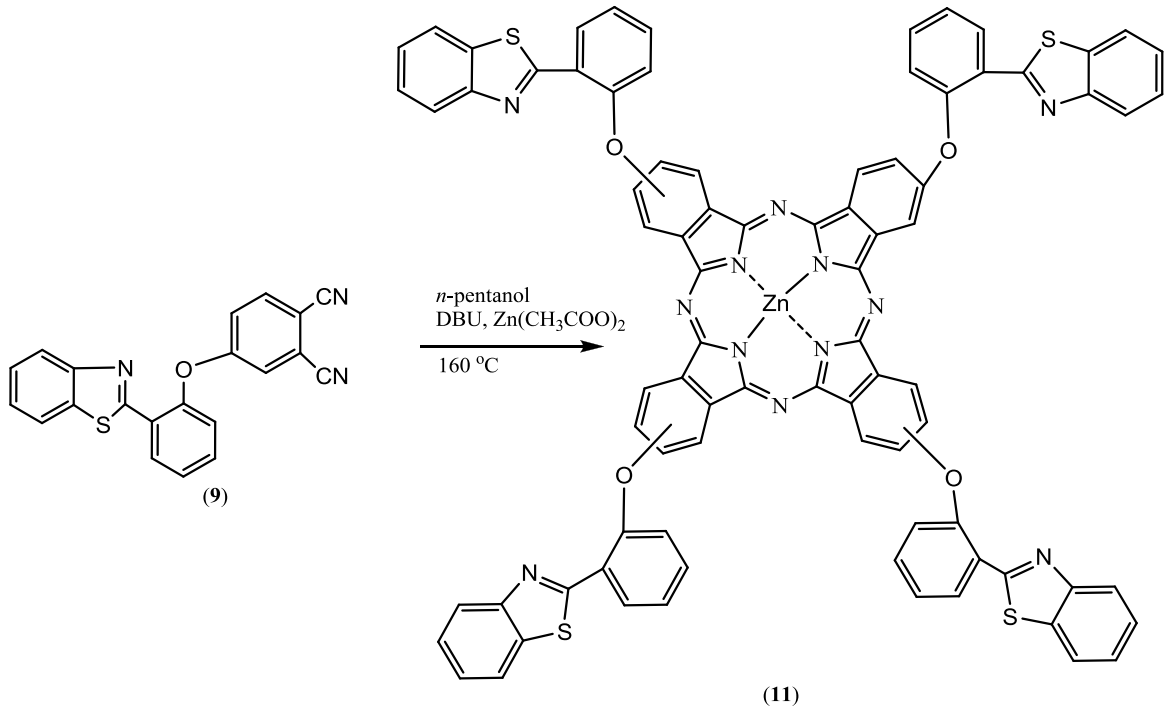
Şekil 57. (10) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.8. Dinitril Türevi Üzerinden Çinko (II) Ftalosiyanin (11) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) (300 mg; 0,85 mmol), kuru Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (38 mg; 0,21 mmol), 3 ml *n*-pentanol ve 3 damla DBU konularak azot atmosferinde sistemin oksijeni birkaç kez giderildi. Reaksiyon karışımı 160

$^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat azot atmosferinde karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup 10 ml etanol ilavesiyle çöktürülerek süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 ml etanolla 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Katı madde saf su, etanol ve dietil eterle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Ham ürün, 93:7 klorofom:metanol çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen yeşil renkli saf ürün desikatörde vakumda kurutuldu (Şekil 58). Verim 83 mg (% 26); e.n.: $>300^{\circ}\text{C}$ .

Elementel Analiz	:	$\text{C}_{88}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Zn}$
Hesaplanan (%)	:	C: 68,22; H: 3,00; N: 11,36.
Bulunan (%)	:	C: 68,30; H: 3,08; N: 11,32.
IR, $\text{v}/\text{cm}^{-1}$	:	3059 (Ar-H), 1717, 1610 (C=N), 1448, 1316, 1229 (Ar-O-C), 1042, 941, 833, 746, 692 (C-S).
$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	:	8,92 (m, 8H, Ar-H); 7,93 (m, 8H, Ar-H); 7,36 (m, 28H, Ar-H).
UV-Vis (THF), $\lambda_{\text{maks}}$ (log $\epsilon$ )nm	:	673 (5,30); 607 (4,63); 356 (4,96); 328 (5,02).
MALDI-TOF, (m/z)	:	Hesaplanan: 1479,01; Bulunan: 1479,40 $[\text{M}]^+$ .



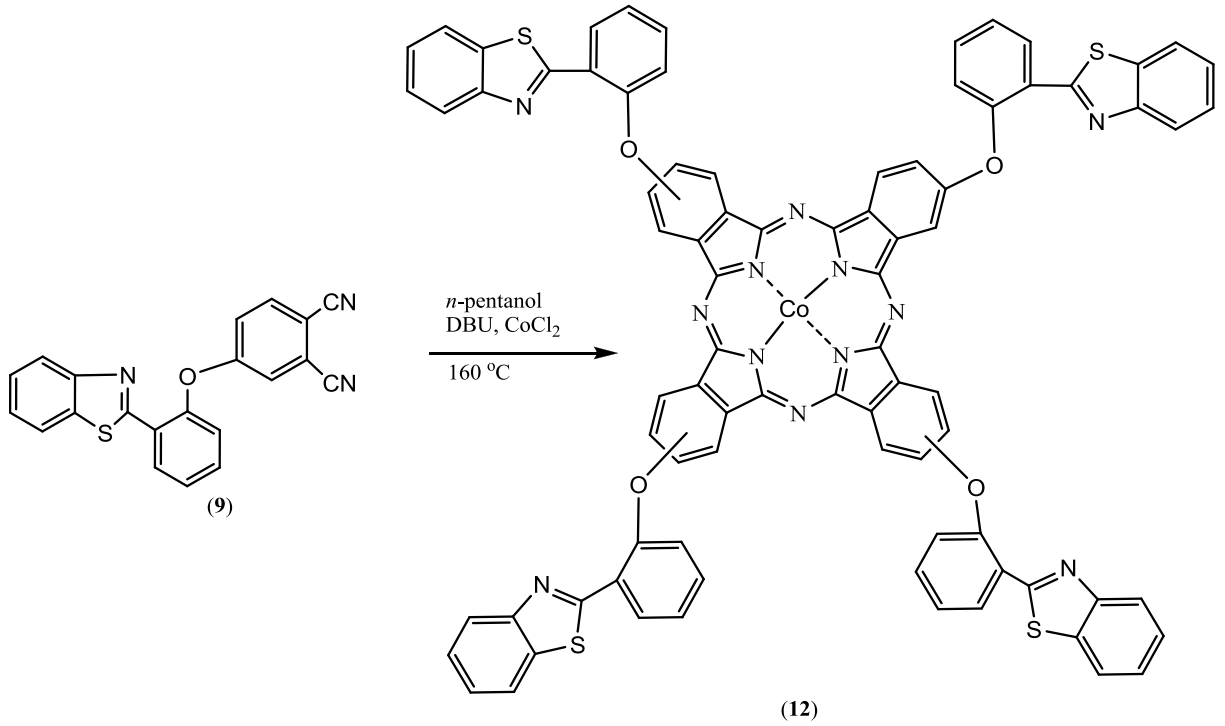
Şekil 58. (11) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.4.9. Dinitril Türevi Üzerinden Kobalt (II) Ftalosiyanın (12) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**9**) (300 mg; 0,85 mmol), kuru CoCl<sub>2</sub> (27 mg; 0,21 mmol), 3 ml *n*-pentanol ve 3 damla DBU konularak azot atmosferinde sistemin oksijeni birkaç kez giderildi. Reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat azot atmosferinde karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup 10 ml etanol ilavesiyle çöktürülerek süzüldü. Mavi renkli katı madde 40 ml etanolla 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Katı madde saf su, etanol ve dietil eterle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Ham ürün, 92:8 klorofom:metanol çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen mavi renkli saf ürün desikatörde vakumda kurutuldu (Şekil 59). Verim 68 mg (% 22); e.n.:>300 °C.

Elementel Analiz	: C <sub>84</sub> H <sub>44</sub> CoN <sub>12</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 68,52; H: 3,01; N: 11,41.
Bulunan (%)	: C: 68,49; H: 3,09; N: 11,35.
IR, v/cm <sup>-1</sup>	: 3059 (Ar-H), 1610 (C=N), 1448, 1230 (Ar-O-C), 1091, 1055, 955, 825, 751, 692 (C-S).
UV-Vis (THF), λ <sub>maks</sub> (log ε)nm	: 667 (5,26); 601 (4,64); 354 (4,91); 313 (5,21).
MALDI-TOF, (m/z)	: Hesaplanan: 1472,55; Bulunan: 1473,67 [M+H] <sup>+</sup> .





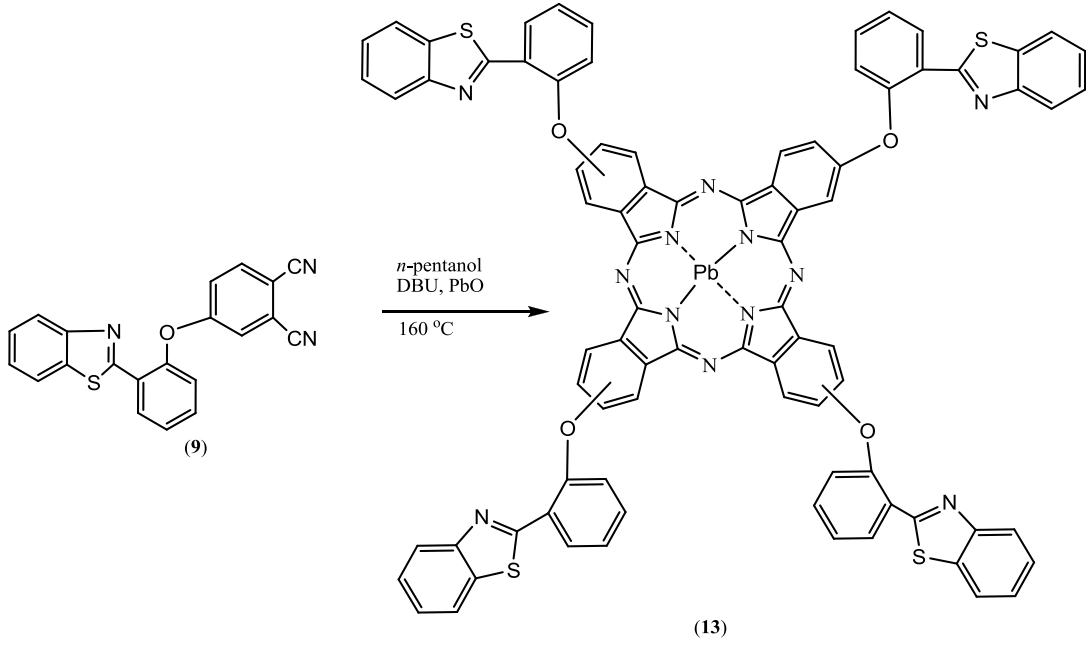
Şekil 59. (12) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.10. Dinitril Türevi Üzerinden Kurşun (II) Ftalosiyanın (13) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) (300 mg; 0,85 mmol), kuru PbO (47 mg; 0,21 mmol), 3 ml *n*-pentanol ve 3 damla DBU konularak azot atmosferinde sistemin oksijeni birkaç kez giderildi. Reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat azot atmosferinde karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup 10 ml etanol ilavesiyle çöktürülerek süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 ml etanolle 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Katı madde saf su, etanol ve dietil eterle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Ham ürün, 91:9 klorofom:metanol çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen yeşil renkli saf ürün desikatörde vakumda kurutuldu (Şekil 60). Verim 132 mg (% 38); e.n.:>300 °C.

Elementel Analiz	: C <sub>84</sub> H <sub>44</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> PbS <sub>4</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 62,25; H: 2,74; N: 10,37.
Bulunan (%)	: C: 62,28; H: 2,81; N: 10,35.
IR, v/cm <sup>-1</sup>	: 3058 (Ar-H), 1604 (C=N), 1447, 1317, 1229 (Ar-

	O-C), 1077, 939, 824, 754, 692 (C-S).
$^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	: 9,10 (m, 6H, Ar-H); 8,59 (m, 4H, Ar-H); 7,43 (m, 34H, Ar-H).
UV-Vis (THF), $\lambda_{\text{maks}}$ (log $\epsilon$ )nm	: 707 (5,29); 638 (4,60); 363 (4,87).
MALDI-TOF, (m/z)	: Hesaplanan: 1620,82; Bulunan: 1619,96 [M-H] $^+$ .

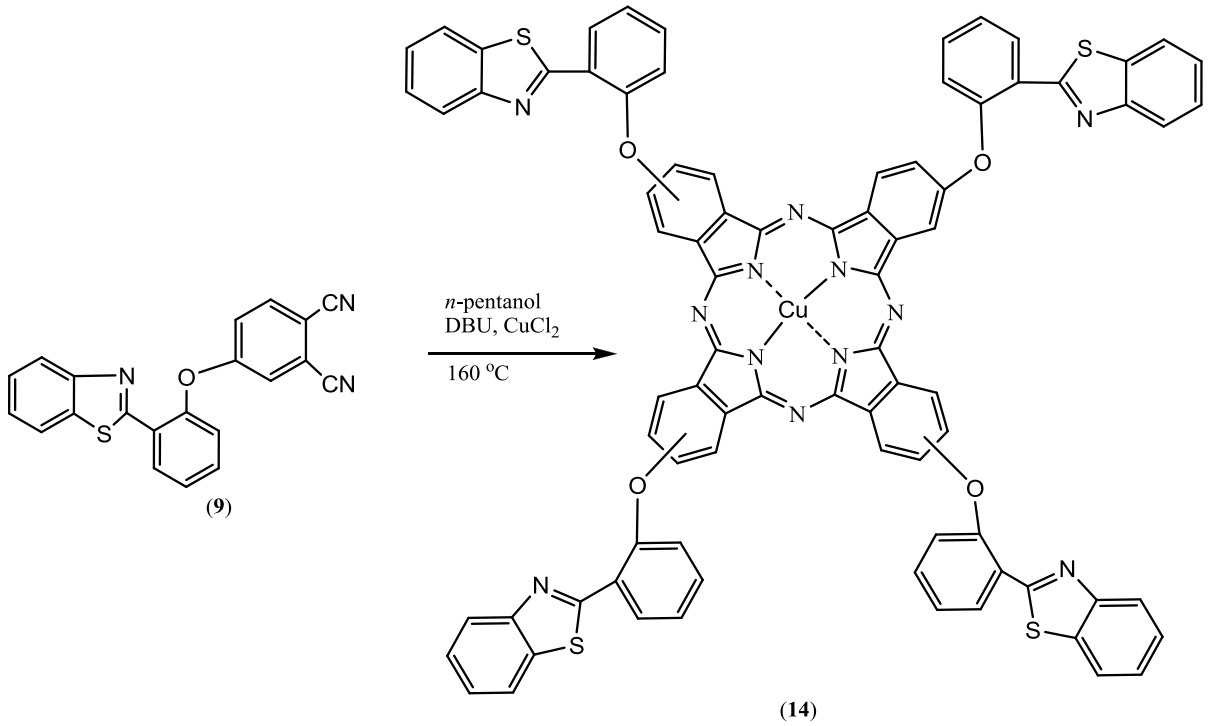


Şekil 60. (13) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.11. Dinitril Türevi Üzerinden Bakır (II) Ftalosiyanın (14) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) (300 mg; 0,85 mmol), kuru  $\text{CuCl}_2$  (28 mg; 0,21 mmol), 3 ml *n*-pentanol ve 3 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak azot atmosferinde sistemin oksijeni birkaç kez giderildi. Reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat azot atmosferinde karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup 10 ml etanol ilavesiyle çöktürülerek süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 ml etanolle 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Katı madde saf su, etanol ve dietil eterle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Ham ürün, 95:5 klorofom:metanol çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen yeşil renkli saf ürün desikatörde vakumda kurutuldu (Şekil 61). Verim 150 mg (% 48); e.n.:>300 °C.

Elementel Analiz	: C <sub>84</sub> H <sub>44</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Cu
Hesaplanan (%)	: C: 68,30; H: 3,00; N: 11,38.
Bulunan (%)	: C: 68,37; H: 3,06; N: 11,43.
IR, v/cm <sup>-1</sup>	: 3060 (Ar-H), 1610 (C=N), 1447, 1317, 1229 (Ar-O-C), 1090, 947, 876, 753, 691 (C-S).
UV-Vis (THF), λ <sub>maks</sub> (log ε)nm	: 675 (5,29); 608 (4,75); 348 (4,94).
MALDI-TOF, (m/z)	: Hesaplanan: 1477,16; Bulunan: 1478,36 [M+H] <sup>+</sup> .



Şekil 61. (14) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

## 2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

### 2.5.1. Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri

Dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisinde (SWV) çalışma aralığı +1500 ve -1500 mV olacak şekilde ayarlanıp, voltamogramlar alınmıştır. Kare dalga voltametrisinde aynı aralıkta tarama hızı 100 mV/s olarak ayarlanmıştır. Taramalar aynı parametreler kullanılarak ters yönde de gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar

(CV) alınırken çalışma aralığı değiştirilmemiş ve 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Spektroelektrokimyasal çalışmalar UV-Vis görünür bölgede 250-950 nm aralığında gerçekleştirilmiştir.

### **2.5.2. Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön İşlemler**

Her ölçümden önce platin disk elektrot, platin tül ve platin tel yüzeyi iyice temizlenip aseton ve diklorometan ile yıkandıktan sonra elektrot yüzeyleri yeniden kullanıma hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan cam malzemelerin temizliği ise kromik asit ve ultra saf su kullanılarak yapılmıştır.

SWV ve CV ölçümleri esnasında çözeltilerde çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için deneylerden önce en az 10 dakika süreyle ölçümü alınacak çözeltilerden ve deney süresince hücreye oksijen girişini önlemek amacıyla hücre üzerinden saf azot gazı geçirilmiştir.

Elektrokimyasal ölçümlerde (CV ve SWV) destek elektrolit olarak 0,10 M TBAP stok çözeltisi kullanılmıştır. Bu amaçla yeterince tetrabutylamonyum perklorat ultra saf diklorometan içindeki çözölmüştür. Bu çözeltilerden 5 ml alınarak her bir deney için gerekli çözelti sistemi oluşturulmuştur. Bu çözelti sistemiyle öncelikle boş ölçümler yapılmıştır. Boş ölçümlerin yapılmasının amacı çözücü sisteminden kaynaklanabilecek olan safsızlıkların belirlenerek bunların giderilmesi sağlamaktır.

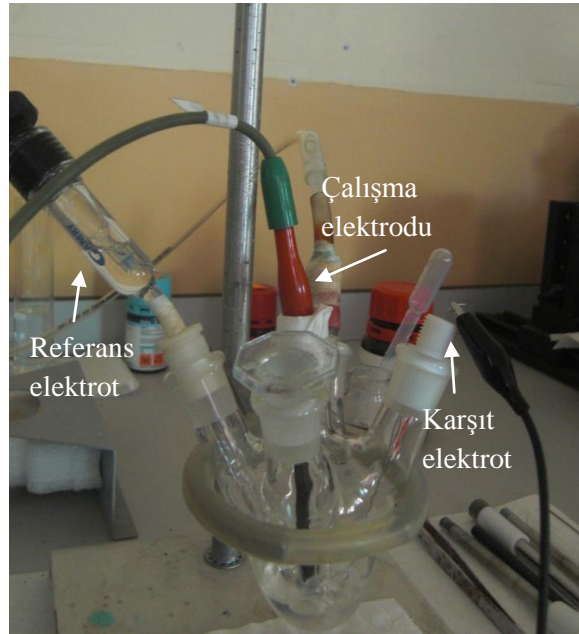
### **2.5.3. Ftalosiyanın Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması**

Elektrokimyasal ölçümlerinin yapılması amacıyla, incelenen ftalosiyanın türevlerinin 0,5 mM'lık 5'er ml stok çözeltileri hazırlanmıştır. Stok çözelti hazırlama işleminde ultra saf DCM kullanılmıştır. Daha sonra elektrokimyasal ölçümleri alınacak olan metalsiz (4), kobalt(II) (6) ve kurşun(II) (7) ftalosiyanın bileşiklerinin 0,5 mM 5'er ml'lik çözeltileri, 5 ml destek elektrolit çözelti sisteminde çözülerek oluşturulan sistemde gerekli ölçümler yapılmıştır.

### **2.5.4. Dönüşümlü Voltametri ve Kare Dalga Voltametri**

Dönüşümlü voltametri (CV) ve Kare Dalga Voltametri (SWV) ölçümleri Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan Gamry

Reference 600 Potansiyostat/ Galvanostat Voltametrik analizör cihazı ile yapılmıştır. Elektrokimyasal hücre, üç elektrotlu sistemden oluşmaktadır (Şekil 62). Ölçümler esnasında çalışma elektrodu olarak yüzey alanı  $0,071 \text{ cm}^2$  olan platin disk elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak,  $0,10\text{M}$  TBAP çözeltisi ultra saf DCM içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) alınmıştır.



Şekil 62. Elektrokimyasal ölçümler esnasında kullanılan 3 elektrotlu elektrokimyasal hücre

### 2.5.5. Spektroelektrokimyasal ve Elektrokolorimetrik Ölçümler

Spektroelektrokimyasal ve elektrokolorimetrik ölçümler için Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan Ocean Optics QE65000 spektrofotometre kullanılmıştır. 3 elektrotlu ince tabaka quartz spektroelektrokimyasal hücrede, çalışma elektrodu olarak platin tül, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak SCE kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) alınmıştır. Elektrokromatik ölçümler, aynı cihazda renk ölçüm modunda, 3 elektrotlu ince tabaka quartz spektroelektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir.

## 2.6. Fotokimyasal ve Fotofiziksel Ölçümler

Son yıllarda üzerine çok çalışılan uygulama alanlarından birisi de ftalosiyanın bileşiklerinin fotodinamik terapide foto duyarlaştırıcı madde olarak kullanılmalıdır. Ftalosiyanın bileşiklerinin 600-800 nm arasında yüksek dalga boyunda şiddetli absorpsiyon yapabilmeleri, singlet oksijen ve radikal üretebilme potansiyellerine sahip olmaları bu maddelerin fotodinamik terapide foto duyarlaştırıcı madde olarak kullanılabilirliklerine olanak sağlamaktadır. Bu çalışmada metallsiz Pc (4), ZnPc(5) ve PbPc(7) bileşiklerinin absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon ölçümleri DMF içerisinde oda sıcaklığında 1 cm uzunluğundaki küvetler kullanılarak alınmıştır. Ayrıca, yeni ftalosiyanın bileşiklerinin fotofiziksel (floresans kuantum verimleri ve ömürleri) ve fotokimyasal özellikleri (singlet oksijen kuantum verimleri, fotobozunma kuantum verimleri) DMF içinde incelenmiştir. Çözücü içerisinde agregasyon çalışmaları için bu bileşiklerin farklı çözücüler içerisinde (DMF, DMSO, DCM, CHCl<sub>3</sub>, THF) 1.10<sup>-5</sup> M konsantrasyonunda çözeltileri hazırlanmış ve ölçümleri alınmıştır.

### 2.6.1. Fotofiziksel Ölçümler

#### 2.6.1.1. Absorpsiyon, Eksitasyon ve Emisyon Çalışmaları

Periferal tetra süstitüe metallsiz Pc (4), ZnPc (5) ve PbPc (7) ftalosiyanınların floresans ölçümleri tüm bileşikler için çözünürlüğün en iyi olduğu çözücü olan DMF içerisinde alınmıştır. Ayrıca yeni ftalosiyanınların absorpsiyon ölçümleri farklı çözücüler içerisinde (DMF, DMSO, DCM, CHCl<sub>3</sub>, THF) çalışılmıştır.

#### 2.6.1.2. Floresans Kuantum Verimi ( $\Phi_F$ ) Çalışmaları

Floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylar için yayılan ışık şiddetinin absorplanan ışık şiddetine oranı olarak bilinen kuantum verimi genellikle 1'den küçüktür. Floresans kuantum verimi ( $\Phi_F$ ) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 1) (Maree vd., 2002). Floresans kuantum verimi ölçümlerinde, standart olarak DMF içerisinde çözülmüş süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın (ZnPc) kullanılmıştır ( $\Phi_F = 0.17$ ) (Zorlu vd., 2010).

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

Bu formülde;

$\Phi_F$	: Numunenin floresans kuantum verimi
$\Phi_F(\text{Std})$	: Standart bileşiğin floresans kuantum verimi
F	: Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan
$F_{\text{Std}}$	: Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan
A	: Numunenin eksitasyon dalga boyundaki absorbansı
$A_{\text{Std}}$	: Standart bileşiğin eksitasyon dalga boyundaki absorbansı
n	: Numunenin çözüldüğü çözücünün kırılma indisi
$n_{\text{Std}}$	: Standart bileşiğin çözüldüğü çözücünün kırılma indisi

olarak ifade edilmiştir.

### 2.6.1.3. Floresans Ömrü ( $\tau_F$ ) Çalışmaları

Uyarılmış bir molekülün ömrü (lifetime,  $\tau$ ) başlangıç konsantrasyonunun 1/e değerine düşmesi için gereken zamandır. Doğal ışıma ömrü ( $\tau_0$ ) Strickler-Berg denklemini kullanan PHOTOCHEMCAD programı kullanılarak belirlenmiştir (Du vd., 1998). Floresans ömürleri (lifetimes), floresans kuantum verimi ve doğal ışıma ömürleri yardımı ile aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 2).

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

Bu formülde;

$\Phi_F$  : Numunenin floresans kuantum verimi

$\tau_F$  : Floresans ömürleri (lifetime)

$\tau_0$  : Numunenin doğal ışıma ömürleri (Natural radiative lifetime)

olarak ifade edilmiştir.

## 2.6.2. Fotokimyasal Ölçümler

### 2.6.2.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi_{\Delta}$ ) Çalışmaları

Singlet oksijen kuantum verimi çalışmaları için Şekil 69'da verilen düzenek kullanıldı (Seotsanyana-Mokhosi vd., 2001) (Ogunsipe ve Nyokong, 2005). Oluşan singlet oksijen miktarını tespit etmek için singlet oksijen söndürücü olarak kullanılan DPBF bileşiğini içeren ftalosiyanın numunesinin 2 ml'lik kısmı Q-bandı bölgesinde uyarıldı.

Aşağıda verilen eşitlik kullanılarak singlet oksijen kuantum verimi hesaplandı (Eşitlik 3).

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

Bu formülde;

$\Phi_{\Delta}$  : Numunenin singlet oksijen kuantum verimi

$\Phi_{\Delta}^{\text{Std}}$  : Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi. Standart olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiği kullanıldı ( $\Phi_{\Delta}^{\text{Std}} = 0,56$ ; DMF içerisinde) (Zorlu vd., 2010).

R : DPBF bileşiğinin numune varlığında ışığa maruz kaldığında absorbansındaki azalma

$R^{\text{Std}}$  : DPBF bileşiğinin standart varlığında ışığa maruz kaldığında absorbansındaki azalma

$I_{\text{abs}}$  : Numunenin absorpladığı ışık miktarı

$I_{\text{abs}}^{\text{Std}}$  : Standart maddenin absorpladığı ışık miktarı

olarak ifade edilmiştir.



DMF içerisindeki DPBF'in konsantrasyonu 417 nm'de  $\log \varepsilon = 4,36$  olacak şekilde hazırlandı.  $\Phi_{\Delta}$  hesaplamaları için kullanılan ışık şiddeti  $9,27 \times 10^{15}$  foton  $s^{-1} cm^{-2}$  olarak ölçülmüştür.

### 2.6.2.2. Fotobozunma Kuantum Verimi ( $\Phi_d$ ) Çalışmaları

Bir kuantum enerji biriminin (bir kuantumun enerjisi  $h \cdot \nu$  çarpımına eşittir) bozunmaya uğrattığı molekül sayısı veya başka bir deyişle molekülün ışığa karşı gösterdiği dayanıklılık olarak ifade edilen fotobozunma kuantum verimi, maddenin ışıkla bozunması sırasında absorpsiyon spektrumunda meydana gelen değişimin incelenmesiyle bulunabilir. Ftalosiyanın fotobozunma, Q bandlarında meydana gelen azalma ile gözlenir ve belirli zaman aralıklarında oluşturulmuş kalibrasyon grafiklerinin eğimleri kullanılarak fotobozunma kuantum verimleri hesaplanabilir (Yanık, 2010). Bu tez kapsamında,  $\Phi_d$  hesaplamaları için kullanılan ışık şiddeti  $3,09 \times 10^{16}$  foton  $s^{-1} cm^{-2}$  olarak ölçülmüştür.

Tez kapsamında elde edilen bileşiklerin fotobozunma kuantum verimi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır (Eşitlik 4).

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

Bu formülde;

$C_0$	: Numunenin ışığa maruz bırakılmadan önceki konsantrasyonu
$C_t$	: Numunenin ışığa maruz bırakıldıktan sonraki konsantrasyonu
$V$	: Reaksiyon hacmi
$N_A$	: Avagadro sabiti
$S$	: Uyarılan hücrenin alanı
$t$	: Uyarılma süresi
$I_{abs}$	: Numune tarafından absorplanan ışığın şiddeti

olarak ifade edilmiştir.

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada 2-(4-hidroksifenil)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (**1**), 2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenol (**8**) ve 4-nitroftalonitril (**2**) başlangıç bileşikleri kullanılarak 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**3**) ve 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**9**) türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen dinitril türevleri (**3** ve **8**) kullanılarak *n*-pentanol, DBU ile metalsiz ftalosiyanimler (**4** ve **10**) sentezlenmiştir. Elde edilen dinitril türevleri (**3** ve **8**) kullanılarak *n*-pentanol, DBU ve kuru Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, PbO, CuCl<sub>2</sub> tuzları varlığında çinko(II) ftalosiyanimler (**5** ve **11**), kobalt(II) ftalosiyanimler (**6** ve **12**), kurşun(II) ftalosiyanimler (**7** ve **13**) ve bakır(II) ftalosiyanim (**14**) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, UV-Vis, kütle verileri kullanılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında, sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak kloroform ve THF kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ<sub>maks</sub> değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen logε değerleri hesaplanmıştır. <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR alınırken dötero çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> kullanılmıştır. Ayrıca elementel analizleri yapılan yeni bileşiklerin yapıları, MALDI-TOF tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

Ayrıca bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen metalsiz (**4**), kobalt(II) (**6**) ve kurşun(II) (**7**) bileşiklerinin elektrokimyasal (dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV)) çalışmaları yapılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler için 3 elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak yüzey alanı 0,071 cm<sup>2</sup> olan platin disk, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak ekstra saf diklorometan içerisinde 0,10 M konsantrasyonunda elektrokimyasal saflıkta TBAP kullanılmıştır. Spektroelektrokimyasal ölçümler için Ocean Optics QE65000 spektrofotometre kullanılmıştır. 3 elektrotlu ince tabaka kuartz spektroelektrokimyasal hücrede çalışma elektrodu olarak platin tül, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak SCE kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisinde kaydedilen indirgenme-yükseltgenme potansiyellerini desteklemek amacıyla spektroelektrokimyasal ölçümler alınmıştır. Bu çalışmada fotodinamik terapide fotoduyarlaştırıcı madde olarak kullanılabilen metalsiz (**4**),

çinko(II) (**5**) ve kurşun(II) (**7**) ftalosiyanınların fotofiziksel (floresans kuantum verimleri ve ömürleri) ve fotokimyasal (singlet oksijen kuantum verimleri, fotobozunma kuantum verimleri) özellikleri ayrıca çalışılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz, IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, kütle, UV-Vis spektral verileri, sentezlenen ftalosiyanınlardan metalsiz Pc (**4**), Co(II) Pc (**6**) ve Pb(II) Pc (**7**) bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri, metalsiz Pc (**4**), Zn(II) Pc (**5**) ve Pb(II) Pc (**7**) bileşiklerinin absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon değerleri ile fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri aşağıda tablolar halinde verilmiştir (Tablo 1- 9).

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

Bileşik	Kapalı Formülü	Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları (%)		
		C	H	N
( <b>3</b> )	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$	72,52 (72,45)	3,32 (3,27)	15,38 (15,43)
( <b>4</b> )	$\text{C}_{88}\text{H}_{50}\text{N}_{16}\text{O}_8$	72,42 (72,37)	3,45 (3,40)	15,36 (15,39)
( <b>5</b> )	$\text{C}_{88}\text{H}_{48}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Zn}$	69,41 (69,38)	3,18 (3,22)	14,72 (14,76)
( <b>6</b> )	$\text{C}_{88}\text{H}_{48}\text{CoN}_{16}\text{O}_8$	69,70 (69,68)	3,19 (3,25)	14,78 (14,83)
( <b>7</b> )	$\text{C}_{88}\text{H}_{48}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Pb}$	63,49 (63,51)	2,91 (2,96)	13,46 (13,41)
( <b>9</b> )	$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$	71,37 (71,39)	3,14 (3,19)	11,89 (11,85)
( <b>10</b> )	$\text{C}_{84}\text{H}_{46}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	71,27 (71,33)	3,28 (3,36)	11,87 (11,89)
( <b>11</b> )	$\text{C}_{88}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Zn}$	68,22 (68,30)	3,00 (3,08)	11,36 (11,32)
( <b>12</b> )	$\text{C}_{84}\text{H}_{44}\text{CoN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$	68,52 (68,49)	3,01 (3,09)	11,41 (11,35)
( <b>13</b> )	$\text{C}_{84}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{PbS}_4$	62,25 (62,28)	2,74 (2,81)	10,37 (10,35)
( <b>14</b> )	$\text{C}_{84}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Cu}$	68,30 (68,37)	3,00 (3,06)	11,38 (11,43)

Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri (cm<sup>-1</sup>)

Bileşik	v(N-H)	v(Ar-H)	v(C≡N)	v(N-H, eğilme)	v(C=N)	v(Ar-O-C)	v(C-S)
(3)	-	3076	2230	-	1588	1247	-
(4)	3291	3057	-	1605	1548	1237	-
(5)	-	3063	-	-	1604	1235	-
(6)	-	3061	-	-	1603	1232	-
(7)	-	3061	-	-	1602	1227	-
(9)	-	3070	2234	-	1561	1251	694
(10)	3287	3060	-	1610	1577	1228	692
(11)	-	3059	-	-	1610	1229	692
(12)	-	3059	-	-	1610	1230	692
(13)	-	3058	-	-	1604	1229	692
(14)	-	3060	-	-	1610	1229	691

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin <sup>1</sup>H NMR spektral değerleri

Bileşik	Aromatik H (Ar-H)
(3)	8,26 (d, 2H, Ar-H); 8,16 (d, 2H, Ar-H); 7,80 (d, 1H, Ar-H); 7,58 (m, 3H, Ar-H); 7,36 (t, 4H, Ar-H)
(4)	7,85 (m, 16H, Ar-H); 7,33 (m, 32H, Ar-H)
(5)	8,48 (m, 16H, Ar-H); 7,79 (m, 32H, Ar-H)
(7)	7,79 (m, 12H, Ar-H); 7,18 (m, 36H, Ar-H)
(9)	8,60 (d, 1H, Ar-H); 8,11 (d, 1H, Ar-H); 7,91 (d, 1H, Ar-H); 7,75 (d, 1H, Ar-H); 7,53-7,22 (m, 7H, Ar-H)
(10)	8,50 (m, 4H, Ar-H); 8,05 (m, 4H, Ar-H); 7,37-6,98 (m, 36H, Ar-H)
(11)	8,92 (m, 8H, Ar-H); 7,93 (m, 8H, Ar-H); 7,36 (m, 28H, Ar-H)
(13)	9,10 (m, 6H, Ar-H); 8,59 (m, 4H, Ar-H); 7,43 (m, 34H, Ar-H)

Tablo 4. Sentezlenen dinitril bileşiklerin  $^{13}\text{C}$  NMR spektral değerleri

Bileşik	Ar-C	Ar-C $\equiv$ N
(3)	165,09; 160,83; 156,75; 135,88; 132,24; 129,76; 129,42; 127,23; 123,92; 122,60; 122,35; 122,30; 121,15; 118,24; 110,24.	115,37; 114,94
(9)	161,01; 152,68; 151,14; 135,79; 132,70; 131,30; 127,33; 126,79; 125,91; 123,65; 122,06; 121,87; 121,68; 121,43; 118,12; 109,92.	115,44; 115,06

Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\text{maks}}$ ) ve log ( $\epsilon$ ) değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}$ , nm (log $\epsilon$ )	
	B band	Q band
H <sub>2</sub> Pc (4)	290 (5,19)	611 (4,89); 641 (5,04); 668 (5,24); 704 (5,24)
ZnPc (5)	293 (5,05); 354 (4,77)	618 (4,71); 682 (5,28)
CoPc (6)	296 (5,15)	614 (4,81); 677 (5,22)
PbPc (7)	290 (5,25); 365 (5,03)	651 (4,76); 716 (5,29)
H <sub>2</sub> Pc (10)	383 (4,78)	605 (4,68); 638 (4,81); 665 (5,16); 700 (5,20)
ZnPc (11)	328 (5,02); 356 (4,96)	607 (4,63); 673 (5,30)
CoPc (12)	313 (5,21); 354 (4,91)	601 (4,64); 667 (5,26)
PbPc (13)	363 (4,87)	638 (4,60); 707 (5,29)
CuPc (14)	348 (4,94)	608 (4,75); 675 (5,29)

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin verimleri ve kütle spektrum değerleri (m/z)

Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi (%)
(3)	364,36	364,49 [M] <sup>+</sup>	72
(4)	1459,47	1459,63 [M] <sup>+</sup>	43
(5)	1522,84	1522,46 [M] <sup>+</sup>	38
(6)	1516,38	1517,38 [M+H] <sup>+</sup>	53
(7)	1664,65	1664,26 [M] <sup>+</sup>	27
(9)	353,40	353,12 [M] <sup>+</sup>	97
(10)	1415,63	1415,57 [M] <sup>+</sup>	37
(11)	1479,01	1479,40 [M] <sup>+</sup>	26
(12)	1472,55	1473,67 [M+H] <sup>+</sup>	22
(13)	1620,82	1619,96 [M-H] <sup>+</sup>	38
(14)	1477,16	1478,36 [M+H] <sup>+</sup>	48

Tablo 7. Sentezlenen komplekslerin voltametrik ölçüm sonuçları

Bileşikler	Redox basamağı	<sup>a</sup> $E_{1/2}$ (V)	<sup>b</sup> $\Delta E_p$ (mV)	<sup>c</sup> $I_{p,a}/I_{p,c}$	<sup>d</sup> $\Delta E_{1/2}$
Metalsiz Pc (4)	$[H_2Pc^{1-}]^{+1} / [H_2Pc^{0}]^{+2}$	1,18	65	0,88	1,62
	$[H_2Pc^{2-}] / [H_2Pc^{1-}]^{+1}$	0,97	92	0,90	
	$[H_2Pc^{2-}] / [H_2Pc^{3-}]^{-1}$	-0,65	90	0,98	
	$[H_2Pc^{3-}]^{-1} / [H_2Pc^{4-}]^{-2}$	-0,95	80	0,92	
Co Pc (6)	$[Co^{II}Pc^{1-}]^{+1} / [Co^{III}Pc^{1-}]^{+2}$	1,10	70	0,89	0,72
	$[Co^{II}Pc^{2-}] / [Co^{II}Pc^{1-}]^{+1}$	0,70	67	0,91	
	$[Co^{II}Pc^{2-}] / [Co^IPc^{2-}]^{-1}$	-0,02 (-0,53) <sup>e</sup>	-	-	
	$[Co^IPc^{2-}]^{-1} / [Co^IPc^{3-}]^{-2}$	-1,28	110	0,74	
Pb Pc (7)	$[Pb^{II}Pc^{1-}]^{+1} / [Pb^{II}Pc^{0}]^{+2}$	1,30	85	0,66	1,47
	$[Pb^{II}Pc^{2-}] / [Pb^{II}Pc^{1-}]^{+1}$	0,81	76	0,94	
	$[Pb^{II}Pc^{2-}] / [Pb^{II}Pc^{3-}]^{-1}$	-0,66	72	0,97	
	$[Pb^{II}Pc^{3-}]^{-1} / [Pb^{II}Pc^{4-}]^{-2}$	-0,97	84	0,93	

<sup>a</sup>: $E_{1/2}$  değeri 100 mV/s tarama hızında SCE elektroduna karşı  $((E_{pa}+E_{pc})/2)$  olarak verilmiştir. <sup>b</sup>:  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ . <sup>c</sup>:  $I_{p,a}/I_{p,c}$  (indirgenme reaksiyonu için) ,  $I_{p,c}/I_{p,a}$  (yükseltgenme reaksiyonu için). <sup>d</sup>:  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}$  (1. yükseltgenme potansiyeli)-  $E_{1/2}$  (1. indirgenme potansiyeli). <sup>e</sup>:  $E_p$  (agrega olmuş türlerin verileri).

\*Tüm voltametrik veriler doygun kalomel elektroda (SCE) karşı verilmiştir.

Tablo 8. Süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin ve süstitüe olmuş metalsiz Pc, ZnPc ve PbPc ftalosiyenin bileşiklerinin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon değerleri

Bileşik	Q band $\lambda_{\max}$ , (nm)	$\log \epsilon$	Eksitasyon $\lambda_{\text{Ex}}$ , (nm)	Emisyon $\lambda_{\text{Em}}$ , (nm)	Stokes kayması $\Delta_{\text{Stokes}}$ , (nm)
Metalsiz Pc (4)	665, 695	4,54; 4,30	666, 698	704	6
ZnPc (5)	675	5,34	676	685	9
PbPc (7)	705	5,24	-	-	-
Std-ZnPc <sup>a</sup>	670	5,37	670	676	6

<sup>a</sup> (Zorlu vd., 2010).

Tablo 9. Süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin ve süstitüe olmuş metalsiz Pc, ZnPc ve PbPc ftalosiyenin bileşiklerinin DMF içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri

Bileşik	$\Phi_{\text{F}}$	$\tau_{\text{F}}$ (ns)	$\tau_0$ (ns)	$k_{\text{F}}^{\text{a}}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) $\times 10^7$	$\Phi_{\text{d}}$	$\Phi_{\Delta}$
Metalsiz Pc (4)	0,10	3,32	33,27	3,00	$1,55 \times 10^{-4}$	0,15
ZnPc (5)	0,13	1,27	6,69	14,91	$1,10 \times 10^{-4}$	0,77
PbPc (7)	-	-	-	-	$2,34 \times 10^{-2}$	0,46
Std-ZnPc <sup>b</sup>	0,17	1,03	6,05	16,53	$0,23 \times 10^{-4}$	0,56

<sup>a</sup>  $k_{\text{F}}$ , floresens için hız sabiti. Değerler  $k_{\text{F}} = \Phi_{\text{F}}/\tau$  eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır

<sup>b</sup> (Zorlu vd., 2010).



#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle başlangıç bileşikleri 2-fenil-5-(p-hidroksifenil)-1,3,4-oksadiazol (**1**) (Yıldırım ve Bekircan, 2013) ve 4-nitroftalonitril (**2**) (Young ve Onyebuagu, 1990) bileşikleri verilen literatürlere göre sentezlendi. 2-Fenil-5-(p-hidroksifenil)-1,3,4-oksadiazol (**1**) ve 4-nitroftalonitril (**2**) kuru DMF içinde çözüldükten sonra azot atmosferinde kuru potasyum karbonatın 2 saatlik bir sürede 50 °C'de ortama ilave edilmesi ile 120 saat sonunda % 72 verimle 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**3**) bileşiği elde edildi. Sentezlenen 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**3**) bileşiğinin IR spektrumunda başlangıç bileşiklerinde var olan O-H ve NO<sub>2</sub> grubu gerilim titreşimlerinin (3120 ve 1538-1355 cm<sup>-1</sup>) kaybolması ve bunun yerine yapıda 3076 cm<sup>-1</sup>'de Ar-H, 2230 cm<sup>-1</sup>'de C≡N, 1588 cm<sup>-1</sup>'de C=N, 1247 cm<sup>-1</sup>'de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir (Ek Şekil 1). 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**3**) bileşiğinin dötero kloroform içerisinde alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumunda (Ek Şekil 2) aromatik halkada bulunan protonlara ait δ: 8,26 (d, 2H, Ar-H); 8,16 (d, 2H, Ar-H); 7,80 (d, 1H, Ar-H); 7,58 (m, 3H, Ar-H) ve 7,36 (t, 4H, Ar-H) kimyasal kayma değerlerinin görülmesi sentezlenen bileşiğin yapısını <sup>1</sup>H NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**3**) bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda (Ek Şekil 3) δ:115,37 ve 114,94 ppm'de C≡N grubuna ait karbon rezonanslarının görülmesi, sentezlenen bileşiğin yapısını <sup>13</sup>C NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**3**) bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda gözlenen diğer karbon rezonans değerleri (165,09; 160,83; 156,75; 135,88; 132,24; 129,76; 129,42; 127,23; 123,92; 122,60; 122,35; 122,30; 121,15; 118,24; 110,24) aromatik halkadaki diğer karbon atomlarını temsil etmektedir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) 364,49 [M]<sup>+</sup>'da görülen moleküler iyon piki ve bulunan elementel analiz sonuçlarının hesaplanan teorik değerlerle uyum içinde olması 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**3**) bileşiğinin yapısını destekler niteliktedir. Bunun yanı sıra erime noktası tayini sonucu, 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**3**) bileşiğinin başlangıç bileşiklerinden farklı olarak 203-207 °C aralığında erimesi önerilen yapıyı desteklemektedir.

Metalsiz ftalosiyenin (4) bileşiği, 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu elde edilmiştir. 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin *n*-pentanol içinde, azot atmosferinde, DBU varlığında (Acar vd., 2013), 160 °C'de 24 saat karıştırılması ile sentezlenen metalsiz ftalosiyenin (4), 4 saat süreyle etanol içinde geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra silika jel üzerinden kolon kromatografisi yöntemi ile 91:9 kloroform metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır ve % 43 verimle yeşil renkli metalsiz ftalosiyenin (4) bileşiği elde edilmiştir. Metalsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 5), 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (3) bileşiğine ait 2230 cm<sup>-1</sup>'de görülen C≡N gerilme titreşimine ait pikin kaybolması ve 3291 cm<sup>-1</sup>'de N-H gerilme titreşiminin ortaya çıkması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu metalsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 3057 cm<sup>-1</sup>'de Ar-H, 1605 cm<sup>-1</sup>'de N-H (eğ.), 1548 cm<sup>-1</sup>'de C=N, 1237 cm<sup>-1</sup>'de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Metalsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin dötero kloroform da alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumunda (Ek Şekil 6) beklenildiği gibi başlangıç bileşiğinden (3) çok farklı olmamakla birlikte, toplam 48 aromatik protona ait kimyasal kayma değerleri δ: 7,85 (m, 16H, Ar-H) ve 7,33 (m, 32H, Ar-H) ppm de gözlemlenmiştir. Metalsiz ftalosiyeninler için oldukça karakteristik olan merkezi ftalosiyenin halkasındaki –NH protonlarına ait kimyasal kayma değeri genellikle negatif ppm'de (yukarı alanda) görülürken (Dabak ve Bekaroğlu, 1997), kuvvetli agregasyon nedeniyle (Kantekin vd., 2007) metalsiz ftalosiyenin (4) bileşiğine ait –NH protonları <sup>1</sup>H NMR spektrumunda gözlemlenmemiştir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 7) 1459,63 [M]<sup>+</sup>'da görülen moleküler iyon piki ve bulunan elementel analiz sonuçlarının hesaplanan teorik değerlerle uyum içinde olması metalsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin yapısını destekler niteliktedir. Ftalosiyeninler ultraviyole (morötesi) ve görünür bölgede π-π\* geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumları yaklaşık olarak 670 nm civarında keskin bir Q bandı ve yaklaşık olarak 340 nm civarında zayıf bir B (Soret) bandı olmak üzere iki kısma ayrılır (Tebello, 2010). π-π\* geçişlerine karşılık gelen Q bandı bölgesi, ftalosiyeninlerin metal içerip içermediklerine dair bilgi edinmemize yardımcı olur. D<sub>4h</sub> simetrisindeki metalli ftalosiyeninlerde Q bandında keskin bir pik görülmesi (Fukuda ve Kobayashi, 2010), ftalosiyenin halkasında bulunan metal ile bağ yapabilen birbiriyle eşdeğer olan dört azot atomundan kaynaklanır (Mack ve Stillman,

2001).  $D_{2h}$  simetrisine sahip metallsiz ftalosiyanimlerde ise simetrisinin düşmesi, Q bandındaki piklerin yarılarak iki eşit band oluşturmasının sonucudur (Makarov vd., 2007). Metallsiz ftalosiyanimin (4) bileşiminin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 8) görünür bölgede sinyal veren  $\pi-\pi^*$  geçişlerine ait Q bandları  $\lambda_{maks}$ : 704 (5,24); 668 (5,24); 641 (5,04); 611 (4,89) nm'de gözlemlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon piki ise 290 (5,19) nm'de gözlemlenmiştir. Bu bileşimin UV-Vis spektrumunda yaklaşık 700 nm civarında görülen ikiye yarılmış Q bandına sahip olması,  $D_{2h}$  simetrisine sahip monomerik metallsiz ftalosiyanimin (4) bileşiminin oluştuğunu göstermektedir (Bilgin vd., 2003).

Sentezi gerçekleştirilen metallsiz ftalosiyanimin (4) bileşiminin elektrokimyasal davranışları diklorometanda hazırlanan 0,5 mM'lık çözeltilerinin 0,10 M DCM/TBAP destek elektrolit varlığında voltamogramları alınarak incelenmiştir. Bu çalışmada üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Ölçümler esnasında çalışma elektrodu olarak yüzey alanı 0,071 cm<sup>2</sup> olan platin disk elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Metallsiz ftalosiyanimin (4) bileşiminin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında alınan dönüşümlü ve kare dalga voltamogramlarını (Ek Şekil 9) inceleyecek olursak, metallsiz ftalosiyanimin bileşiminin (4) iki yükseltgenme, iki tane de tersinir indirgenme reaksiyonu verdiği görülmektedir. Bu reaksiyonlar elektrokimyasal ve tersinir pik karakteri gösterir. Bu durum tarama hızının fonksiyonu olarak  $E_{1/2}$ ,  $\Delta E_p$ ,  $I_{p,a}/I_{p,c}$  değerlerinin değişimini ifade eder. Dönüşümlü voltamogramın katodik bölgesinde  $E_{1/2}$ : -0,65 V ve -0,95 V'da  $R_1$  ve  $R_2$  olarak ifade edilen iki adet keskin indirgenme piki görülmektedir. Anodik tarama bölgesinde ise  $E_{1/2}$ : 0,97 V ve 1,18 V'da  $O_1$  ve  $O_2$  olarak ifade edilen nispeten daha yayvan yükseltgenme pikleri görülmüştür. Metallsiz ftalosiyanimin (4) bileşiminin kare dalga voltamogramı da prosesin tersinir davranışını doğrulamaktadır (Ek Şekil 9-b). Ayrıca metallsiz ftalosiyanimin (4) bileşiminin HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki mesafe ( $\Delta E_{1/2}$  (1. anodik ve 1. katodik pik arasındaki fark): 1,62 V), literatürde yer alan farklı metallsiz ftalosiyanimlerin  $\Delta E_{1/2}$  değeri ile uyum içindedir (Uğur vd., 2010) (Acar vd., 2010). Metallsiz ftalosiyanimin (4) bileşiminin spektroeletrokimyasal çalışmalarında UV-Vis spektral değişimleri incelendiğinde, Ek Şekil 10-a'da  $[H_2Pc^{2-}]/[H_2Pc^{3-}]^{-1}$  reaksiyonunun gerçekleştiği spektral değişimlerle açıkça görülmektedir. Bu işlem esnasında 665 ve 695 nm'de görülen ikiye yarılmış Q bandı, uygulanan -0,80 V potansiyel sonrası 673 nm'de tek ve keskin bir Q bandına dönüşmüştür.

İndirgeneme reaksiyonu esnasında 628 nm'de gözlenen agregasyonu ifade eden pik kaybolmuştur. İkinci indirgenme reaksiyonu esnasında uygulanan -1,50 V potansiyel sonrasında ise Q bandının şiddeti azalırken 630 nm civarında yeni küçük bir band oluşumu gözlenmiştir (Ek Şekil 10-b). Yükseltgenme reaksiyonları esnasında ise tüm bandların şiddetinde azalma görülmüştür. Bu durum yükseltgen türlerin bozunduğunu göstermektedir. Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin kronokolorimetrik ölçümlerinde, kompleksin elektroüretilmiş türleri arasında çok belirgin bir renk farkı gözlemlenmemiştir.

Çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiği, dinitril türevinden (3) başlanarak, 160 °C'de, kuru Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, *n*-pentanol ve DBU varlığında 24 saatlik reaksiyon sonucu sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün 4 saat süreyle etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ham ürün silika jel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle 80:20 kloroform-metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmış ve % 38 verimle yeşil renkli çinko (II) ftalosiyanın (5) bileşiği elde edilmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 11), 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (3) bileşiğine ait 2230 cm<sup>-1</sup>'de görülen C≡N gerilme titreşimine ait pikin kaybolması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 3063 cm<sup>-1</sup>'de Ar-H, 1604 cm<sup>-1</sup>'de C=N, 1235 cm<sup>-1</sup>'de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin dötero DMSO' da alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumunda (Ek Şekil 12) beklenildiği gibi toplam 48 aromatik protona ait kimyasal kayma değerleri δ: 8,48 (m, 16H, Ar-H) ve 7,79 (m, 32H, Ar-H) ppm de gözlemlenmiştir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 13) 1522,46 [M]<sup>+</sup> da görülen moleküler iyon piki ve bulunan elementel analiz sonuçlarının hesaplanan teorik değerlerle uyum içinde olması çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin yapısını destekler niteliktedir. Çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 14) görünür bölgede sinyal veren π-π\* geçişlerine ait Q bandları λ<sub>maks</sub>: 682 (5,28) nm de şiddetli bir absorpsiyon ve 618 (4,71) nm de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise λ<sub>maks</sub>: 354 (4,77) ve 293 (5,05) nm'de ortaya çıkmıştır.

Kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiği, dinitril türevinden (3) başlanarak, 160 °C'de, kuru CoCl<sub>2</sub>, *n*-pentanol ve DBU varlığında 24 saatlik reaksiyon sonucu sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün 4 saat süreyle etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ham

ürün silika jel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle 93:7 kloroform-metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmış ve % 53 verimle yeşil renkli kobalt (II) ftalosiyanın (6) bileşiği elde edilmiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 15), 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (3) bileşiğine ait  $2230\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimine ait pikin kaybolması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca  $3061\text{ cm}^{-1}$ 'de Ar-H,  $1603\text{ cm}^{-1}$ 'de C=N,  $1232\text{ cm}^{-1}$ 'de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiği paramanyetik Co(II) merkez iyonu içerdiğinden  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları alınamamıştır. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 16)  $1517,38\text{ [M+H]}^+$ 'da görülen moleküler iyon piki ve bulunan elementel analiz sonuçlarının hesaplanan teorik değerlerle uyum içinde olması kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin yapısını destekler niteliktedir. Kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 17) görünür bölgede sinyal veren  $\pi\text{-}\pi^*$  geçişlerine ait Q bandları  $\lambda_{\text{maks}}$ :  $677\text{ (5,22)}\text{ nm}$  de şiddetli bir absorpsiyon ve  $614\text{ (4,81)}\text{ nm}$  de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon piki ise  $\lambda_{\text{maks}}$ :  $296\text{ (5,15)}\text{ nm}$ 'de ortaya çıkmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin elektrokimyasal davranışları diklorometanda hazırlanan  $0,5\text{ mM}$ 'lık çözeltilerinin  $0,10\text{ M}$  DCM/TBAP destek elektrolit varlığında voltamogramları alınarak incelenmiştir. Bu çalışmada üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Ölçümler esnasında çalışma elektrodu olarak yüzey alanı  $0,071\text{ cm}^2$  olan platin disk elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında  $25, 50, 100$  ve  $250\text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında alınan dönüşümlü ve  $100\text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında alınan kare dalga voltamogramları Ek Şekil 18'de görülmektedir. Merkez atomun d orbitalleri, ftalosiyanın molekülünün HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasına yerleşirse, merkez atom indirgenebilir ve/veya yükseltgenebilir. Bu durum kobalt, mangan gibi redoks aktif merkez metallerini içeren metalli ftalosiyanınlarda görülmektedir (Obirai ve Nyokong, 2005). Bu tür kompleksler ftalosiyanın halka prosesine ek olarak metal bazlı elektron transferinden kolaylıkla karakterize edilebilirler. Kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin metal bazlı indirgenme prosesinde agregasyon nedeniyle  $\text{R}_1$  ve

$R_1'$  olarak ifade edilen yarılmış iki dalga görülmektedir (Ek Şekil 18). Kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin dönüşümlü voltamogramında tersinir olmayan pik  $R_1$ : -0,02 V'da ortaya çıkmış ve monomerik kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin indirgenmesini ifade etmektedir ( $Co^{II}Pc^{-2}/Co^IPc^{-2}$ ). Tersinir olmayan  $R_1'$  piki -0,53V'da gözlemlenmiş ve agrega olmuş kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin indirgenmesini ifade etmektedir ( $[Co^{II}Pc^{-2}]_{agg} / [Co^IPc^{-2}]_{agg}$ ). Metal bazlı indirgenme prosesine ilaveten ftalosiyanın bazlı indirgenme prosesi  $R_2$ : -1,28 V'da kaydedilmiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiği katodik potansiyel uygulamalarında agregasyon göstermesine rağmen pozitif potansiyellerde agregasyon gözlenmez. Böylece kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiği tersinir reaksiyonu verir ve herhangi bir agregasyon karakteri göstermez. Kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin spektroeletrokimyasal özellikleri incelendiğinde, bu bileşiğin spektral değişimlerinin ilginç redoks özelliklerinden dolayı diğer komplekslerden farklı olduğu dikkat çekicidir. Birinci indirgenme reaksiyonu esnasında kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin metal bazlı indirgenme prosesine sahip olduğu görülmektedir. Halbuki diğer kompleksler halka bazlı spektral değişim gösterirler (Ek Şekil 19-a). -0,30 V potansiyel uygulandığında 673 nm'de görülen monomerik kobalt ftalosiyanın türlerini ifade eden band, 613 nm'de başka bir banda dönüşür (Ek Şekil 19-a). Bu durum agrega olmuş türlerin varlığını ispatlar niteliktedir. -0,70 V potansiyel uygulandığında ise hem agrega olmuş hem de monomerik bandların şiddeti (613 ve 673 nm'de görülen) azalırken 700 nm'de yeni bir band oluşur (Ek Şekil 19-b). Ayrıca, 470 nm'de ortaya çıkan yeni band ise, merkez metalin  $Co^I$  yükseltgenme basamağını ifade eder. Bu değişimler agrega olmuş ve monomerik türler arasında denge varlığında gözlenir ve dengenin uygulanan potansiyellerden etkilendiği söylenebilir. Q bandlarındaki tüm kaymalar ve 450-500 nm arasında ortaya çıkan yeni bandlar,  $Co^{II}Pc^{-2}$ 'nin /  $Co^IPc^{-2}$ 'ye indirgenmişliğinin kanıtıdır. Ek Şekil 19-c ise birinci yükseltgenme reaksiyonu esnasındaki spektral değişimleri göstermektedir. Q bandında azalma ve 527 nm'de yeni bir band oluşumu, kompleksin halka bazlı yükseltgenme reaksiyonu verdiğinin kanıtıdır. Kromatiksel diagram, kompleksin anyonik ve katyonik formlarının rengini göstermektedir (Ek Şekil 19-d).

Kurşun(II) ftalosiyanın (7) bileşiği, dinitril türevinden (3) başlanarak, 160 °C'de, kuru PbO, *n*-pentanol ve DBU varlığında 24 saatlik reaksiyon sonucu sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün 4 saat süreyle etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ham ürün silika jel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle 80:20 kloroform-metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmış ve % 27 verimle yeşil renkli kurşun(II) ftalosiyanın (7)

bileşiği elde edilmiştir. Kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 20), 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (3) bileşiğine ait  $2230\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimine ait pikin kaybolması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiğinin olduğunu göstermektedir. Ayrıca  $3061\text{ cm}^{-1}$ 'de Ar-H,  $1602\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}=\text{N}$ ,  $1227\text{ cm}^{-1}$ 'de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiğinin dötero kloroform da alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 21) beklenildiği gibi toplam 48 aromatik protona ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta$ : 7,79 (m, 12H, Ar-H) ve 7,18 (m, 36H, Ar-H) ppm de gözlemlenmiştir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 22)  $1664,26\text{ [M-H]}^+$ 'da görülen moleküler iyon piki ve bulunan elementel analiz sonuçlarının hesaplanan teorik değerlerle uyum içinde olması kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiğinin yapısını destekler niteliktedir. Kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 23) görünür bölgede sinyal veren  $\pi\text{-}\pi^*$  geçişlerine ait Q bandları  $\lambda_{\text{maks}}$ : 716 (5,29) nm de şiddetli bir absorpsiyon ve 651 (4,76) nm de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise  $\lambda_{\text{maks}}$ : 365 (5,03) ve 290 (5,25) nm'de ortaya çıkmıştır. Kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiğinin UV-Vis spektrumu diğer metal komplekslerinin UV-Vis spektrumu ile karşılaştırıldığında 716 nm'de görülen şiddetli Q bandının diğer ftalosiyenin bileşiklerine göre daha çok kırmızıya kaydđı görülmektedir. Bu durumun sebebi, merkez atom olarak büyük kurşun atomunun kullanılmasından dolayı oluşan düzlemsel olmayan etkidir.

Sentezi gerçekleştirilen kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiğinin elektrokimyasal davranışları diklorometanda hazırlanan 0,5 mM'lık zeltelerinin 0,10 M DCM/TBAP destek elektrolit varlığında voltamogramları alınarak incelenmiştir. Bu çalışmada üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Ölçümler esnasında çalışma elektrodu olarak yüzey alanı  $0,071\text{ cm}^2$  olan platin disk elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiğinin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25, 50, 100, 500 ve 1000  $\text{mVs}^{-1}$  tarama hızında alınan dönüşümlü ve 100  $\text{mVs}^{-1}$  tarama hızında alınan kare dalga voltamogramları Ek Şekil 24-a ve 24-b'de görülmektedir. Kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiğinin elektrokimyasal davranışı incelendiğinde, metalli ftalosiyenin gibi davranmadđı aksine metalsiz ftalosiyenin (4)

bileşiminin indirgenme prosesine oldukça benzer sonuçlar verdiği görülmüştür. Ayrıca kurşun(II) ftalosiyanın (7) bileşiminin 1. yükseltgenme prosesi yaklaşık 160 mV kadar negatif potansiyele kayma gösterir. Bu durumda  $\Delta E_{1/2}$ : 1,62 V'dan 1,47 V'a azalır. Diğer önemli bir fark ise bu kompleksin dönüşümlü voltametri ölçümleri (Ek Şekil 25) esnasında metalin halka içinden ayrılmasıdır. Kurşun(II) ftalosiyanın (7) bileşiminin tersinir indirgenme pikleri 1. katodik dönüşümlü voltametri taramasında -0,66 V ve -0,97 V olarak ölçülmüştür. Ancak ardı ardına tekrarlanan dönüşümlü voltametri ölçümlerinde, özellikle 2. indirgenme pikinin azaldığı ve -1,27 V'da yeni bir pik oluştuğu görülmektedir. Bu voltametrik sonuçlar, 1. indirgenme reaksiyonu esnasında yavaş bir kimyasal reaksiyon oluştuğunu gösterir. Bu voltametrik davranışlar, katodik taramadan sonra anodik potansiyeller tarandığında yükseltgenme prosesini etkiler (Ek Şekil 25-b) Katodik potansiyellerden sonra anodik potansiyeller tarandığında yükseltgenme prosesi tersinmez davranış göstermiştir. İndirgenme prosesi ise oluşan büyük yayvan pik nedeniyle gözden kaybolmuştur. Bu voltametrik sonuçlar kompleksin metalinin yapıdan ayrılması sonucu bozunmaya uğradığını göstermektedir. Kurşun(II) ftalosiyanın için demetalizasyon, literatürde yer aldığı gibi beklenen bir durumdur (Yaraşır vd., 2007) (Koca vd., 2006). Kurşun(II) ftalosiyanın (7) bileşiminin yükseltgenme reaksiyonları esnasındaki spektroeletrokimyasal davranışı Ek Şekil 26'da görülmektedir. -0,90 V potansiyel uygulandığında 715 nm'de görülen Q bandı azalırken, 624 nm'de yeni bir band ortaya çıkmıştır (Ek Şekil 26-a). Bu durum ftalosiyanın halka bazlı yükseltgenme reaksiyonlarında beklenen bir durumdur. Dikasyonik türlerin bozunması nedeniyle -1,50 V potansiyel uygulandığında tüm bandların şiddetinde azalma gözlenir (Ek Şekil 26-b). Kurşun(II) ftalosiyanın (7) bileşiminin spektrokimyasal ve elektrokolorimetrik sonuçları Ek Şekil 27'de verilmiştir. -0,90 V potansiyel uygulandığında kurşun(II) ftalosiyanın (7) halka bazlı indirgenme reaksiyonu verir (Ek Şekil 27-a). -0,90V potansiyel uygulandığında 715 nm'deki Q bandı azalırken 612 ve 642 nm'de yeni iki pik oluşumunun gözlenmesi kompleksin kararlı olduğunu ve yalnızca elektron transfer reaksiyonu verdiğini gösterir. -1,50 V potansiyel uygulandığında ise 2. indirgenme reaksiyonunda öncelikle Q bandı ikiye yarılr (Ek Şekil 27-b) ve sonrasında bu iki pik 675 nm'de keskin bir pike dönüşür (Ek Şekil 27-c). Bu spektral değişim, metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiminin ölçüm sonuçlarına oldukça benzemektedir. Sonuç olarak, kurşun(II) ftalosiyanın (7) bileşiminin potansiyel uygulandığında metalsiz ftalosiyana dönüştüğü açıkça görülmektedir. Kurşun(II)



ftalosiyenin (7) bileşiminin elektroüretilmiş türlerinin renk değişimi Ek Şekil 27-d'de verilmiştir.

2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenol (8) ve 4-nitroftalonitril (2) kuru DMF içinde çözüldükten sonra azot atmosferinde kuru potasyum karbonatın 2 saatlik bir sürede 50 °C'de ortama ilave edilmesi ile 120 saat sonunda % 97 verimle 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) bileşiği elde edildi. Sentezlenen 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) bileşiminin IR spektrumunda başlangıç bileşiminde var olan NO<sub>2</sub> grubu gerilim titreşimlerinin (1538-1355 cm<sup>-1</sup>) kaybolması ve bunun yerine yapıda 3070 cm<sup>-1</sup>'de Ar-H, 2234 cm<sup>-1</sup>'de C≡N, 1561 cm<sup>-1</sup>'de C=N, 1251 cm<sup>-1</sup>'de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir (Ek Şekil 28). 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) bileşiminin dötero kloroform içerisinde alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumunda (Ek Şekil 29) aromatik halkada bulunan protonlara ait δ: 8,60 (d, 1H, Ar-H); 8,11 (d, 1H, Ar-H); 7,91 (d, 1H, Ar-H); 7,75 (d, 1H, Ar-H) ve 7,53-7,22 (m, 7H, Ar-H) kimyasal kayma değerlerinin görülmesi sentezlenen bileşimin yapısını <sup>1</sup>H NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda (Ek Şekil 30) δ:115,44 ve 115,06 ppm'de C≡N grubunun karbon atomlarına ait piklerin çıkması, sentezlenen bileşimin yapısını <sup>13</sup>C NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda gözlenen diğer karbon rezonans değerleri (161,01; 152,68; 151,14; 135,79; 132,70; 131,30; 127,33; 126,79; 125,91; 123,65; 122,06; 121,87; 121,68; 121,43; 118,12; 109,92) aromatik halkadaki diğer karbon atomlarını temsil etmektedir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 31) 353,12 [M]<sup>+</sup>'da görülen moleküler iyon piki ve bulunan elementel analiz sonuçlarının hesaplanan teorik değerlerle uyum içinde olması 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) bileşiminin yapısını destekler niteliktedir. Bunun yanı sıra erime noktası tayini sonucu, 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) bileşiminin başlangıç bileşiklerinden farklı olarak 177-179 °C aralığında erimesi önerilen yapıyı desteklemektedir.

Metalsiz ftalosiyenin (10) bileşiği, 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) bileşiminin siklotetramerizasyonu sonucu elde edilmiştir. 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (9) bileşiminin *n*-pentanol içinde, azot atmosferinde, DBU varlığında (Acar vd., 2013), 160 °C'de 24 saat karıştırılması ile sentezlenen metalsiz ftalosiyenin (10), 4 saat süreyle etanol içinde geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra silika jel üzerinden

kolon kromatografisi yöntemi ile 93:7 kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır ve % 37 verimle yeşil renkli metalsiz ftalosiyanın (**10**) bileşiği elde edilmiştir. Metalsiz ftalosiyanın (**10**) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 32), 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**9**) bileşiğine ait  $2234\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimine ait pikin kaybolması ve  $3287\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H gerilme titreşiminin ortaya çıkması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu metalsiz ftalosiyanın (**10**) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca  $3060\text{ cm}^{-1}$ 'de Ar-H,  $1610\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H (eğ.),  $1577\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}=\text{N}$ ,  $1228\text{ cm}^{-1}$ 'de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Metalsiz ftalosiyanın (**10**) bileşiğinin dötero kloroform da alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 33) beklenildiği gibi başlangıç bileşiğinden (**9**) çok farklı olmamakla birlikte toplam 44 aromatik protona ait kimyasal kayma değerleri  $\delta$ : 8,50 (m, 4H, Ar-H); 8,05 (m, 4H, Ar-H); 7,37-6,98 (m, 36H, Ar-H) ppm de gözlemlenmiştir. Metalsiz ftalosiyanın için oldukça karakteristik olan merkezi ftalosiyanın halkasındaki -NH protonlarına ait kimyasal kayma değeri genellikle negatif ppm'de (yukarı alanda) görülürken (Dabak ve Bekaroğlu, 1997), kuvvetli agregasyon nedeniyle (Kantekin vd., 2007) metalsiz ftalosiyanın (**10**) bileşiğine ait -NH protonları  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda gözlemlenmemiştir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 34)  $1415,57\text{ [M]}^+$ 'da görülen moleküler iyon piki ve bulunan elementel analiz sonuçlarının hesaplanan teorik değerlerle uyum içinde olması metalsiz ftalosiyanın (**10**) bileşiğinin yapısını destekler niteliktedir. Metalsiz ftalosiyanın (**10**) bileşiğinin oda sıcaklığında THF içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 35) görünür bölgede sinyal veren  $\pi\text{-}\pi^*$  geçişlerine ait Q bandları  $\lambda_{\text{maks}}$ : 700 (5,20); 665 (5,16); 638 (4,81); 605 (4,68) nm'de gözlemlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon piki ise 383 (4,78) nm'de gözlemlenmiştir. Bu bileşiğin UV-Vis spektrumunda yaklaşık 700 nm civarında görülen ikiye yarılmış Q bandına sahip olması,  $\text{D}_{2\text{h}}$  simetrisine sahip monomerik metalsiz ftalosiyanın (**10**) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Bilgin vd., 2003).

Çinko(II) ftalosiyanın (**11**) bileşiği, dinitril türevinden (**9**) başlanarak,  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, kuru  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , *n*-pentanol ve DBU varlığında 24 saatlik reaksiyon sonucu sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün 4 saat süreyle etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ham ürün silika jel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle 93:7 kloroform-metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmış ve % 26 verimle yeşil renkli çinko (II) ftalosiyanın (**11**) bileşiği elde edilmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın (**11**) bileşiğinin

IR spektrumunda (Ek Şekil 36), 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**9**) bileşiğine ait  $2234\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimine ait pikin kaybolması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu çinko(II) ftalosiyanın (**11**) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca  $3059\text{ cm}^{-1}$ 'de Ar-H,  $1610\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}=\text{N}$ ,  $1229\text{ cm}^{-1}$ 'de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Çinko(II) ftalosiyanın (**11**) bileşiğinin dötero kloroform da alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 37) beklenildiği gibi toplam 44 aromatik protona ait kimyasal kayma değerleri  $\delta$ : 8,92 (m, 8H, Ar-H); 7,93 (m, 8H, Ar-H) ve 7,36 (m, 28H, Ar-H) ppm de gözlemlenmiştir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 38)  $1479,40\text{ [M]}^+$ 'da görülen moleküler iyon piki ve bulunan elementel analiz sonuçlarının hesaplanan teorik değerlerle uyum içinde olması çinko(II) ftalosiyanın (**11**) bileşiğinin yapısını destekler niteliktedir. Çinko(II) ftalosiyanın (**11**) bileşiğinin oda sıcaklığında THF içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 39) görünür bölgede sinyal veren  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait Q bandları  $\lambda_{\text{maks}}$ : 673 (5,30) nm de şiddetli bir absorpsiyon ve 607 (4,63) nm de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın (**11**) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise  $\lambda_{\text{maks}}$ : 356 (4,96) ve 328 (5,02) nm'de ortaya çıkmıştır.

Kobalt(II) ftalosiyanın (**12**) bileşiği, dinitril türevinden (**9**) başlanarak,  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, kuru  $\text{CoCl}_2$ , *n*-pentanol ve DBU varlığında 24 saatlik reaksiyon sonucu sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün 4 saat süreyle etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ham ürün silika jel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle 92:8 kloroform-metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmış ve % 22 verimle mavi renkli kobalt (II) ftalosiyanın (**12**) bileşiği elde edilmiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın (**12**) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 40), 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**9**) bileşiğine ait  $2234\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimine ait pikin kaybolması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu kobalt(II) ftalosiyanın (**12**) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca  $3059\text{ cm}^{-1}$ 'de Ar-H,  $1610\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}=\text{N}$ ,  $1230\text{ cm}^{-1}$ 'de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın (**12**) bileşiği paramanyetik Co(II) merkez iyonu içerdiğinden  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları alınamamıştır. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 41)  $1473,67\text{ [M+H]}^+$ 'da görülen moleküler iyon piki ve bulunan elementel analiz sonuçlarının hesaplanan teorik değerlerle uyum içinde olması kobalt(II) ftalosiyanın (**12**) bileşiğinin yapısını destekler niteliktedir.

Kobalt(II) ftalosiyenin (**12**) bileşiğinin oda sıcaklığında THF içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 42) görünür bölgede sinyal veren  $\pi-\pi^*$  geçişlerine ait Q bandları  $\lambda_{\text{maks}}$ : 667 (5,26) nm de şiddetli bir absorpsiyon ve 601 (4,64) nm de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Kobalt(II) ftalosiyenin (**12**) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise  $\lambda_{\text{maks}}$ : 354 (4,91) ve 313 (5,21) nm'de ortaya çıkmıştır.

Kurşun(II) ftalosiyenin (**13**) bileşiği, dinitril türevinden (**9**) başlanarak, 160 °C'de, kuru PbO, *n*-pentanol ve DBU varlığında 24 saatlik reaksiyon sonucu sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün 4 saat süreyle etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ham ürün silika jel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle 91:9 kloroform-metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmış ve % 38 verimle yeşil renkli kurşun(II) ftalosiyenin (**13**) bileşiği elde edilmiştir. Kurşun(II) ftalosiyenin (**13**) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 43), 4-(4-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**9**) bileşiğine ait 2234  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimine ait pikin kaybolması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu kurşun(II) ftalosiyenin (**13**) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 3058  $\text{cm}^{-1}$ 'de Ar-H, 1604  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=N, 1229  $\text{cm}^{-1}$ 'de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Kurşun(II) ftalosiyenin (**13**) bileşiğinin dötero kloroform da alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 44) beklenildiği gibi toplam 44 aromatik protona ait kimyasal kayma değerleri  $\delta$ : 9,10 (m, 6H, Ar-H); 8,59 (m, 4H, Ar-H); 7,43 (m, 34H, Ar-H) ppm de gözlemlenmiştir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 45) 1619,96  $[\text{M}-\text{H}]^+$ 'da görülen moleküler iyon piki ve bulunan elementel analiz sonuçlarının hesaplanan teorik değerlerle uyum içinde olması kurşun(II) ftalosiyenin (**13**) bileşiğinin yapısını destekler niteliktedir. Kurşun(II) ftalosiyenin (**13**) bileşiğinin oda sıcaklığında THF içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 46) görünür bölgede sinyal veren  $\pi-\pi^*$  geçişlerine ait Q bandları  $\lambda_{\text{maks}}$ : 707 (5,29) nm de şiddetli bir absorpsiyon ve 638 (4,60) nm de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Kurşun(II) ftalosiyenin (**7**) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon piki ise  $\lambda_{\text{maks}}$ : 363 (4,87) nm'de ortaya çıkmıştır. Kurşun(II) ftalosiyenin (**13**) bileşiğinin UV-Vis spektrumu diğer metal komplekslerinin UV-Vis spektrumu ile karşılaştırıldığında 707 nm'de görülen şiddetli Q bandının diğer ftalosiyenin bileşiklerine göre daha çok kırmızıya kaydığı görülmektedir. Bu durumun sebebi, merkez atom olarak büyük kurşun atomunun kullanılmasından dolayı oluşan düzlemsel olmayan etkidir.

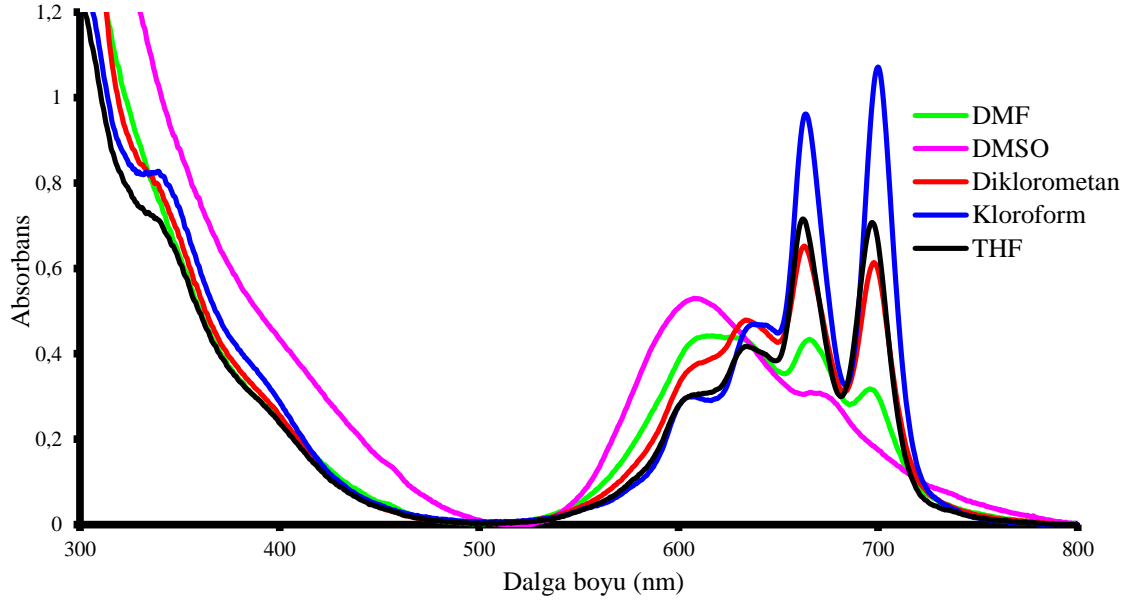
Bakır(II) ftalosiyenin (**14**) bileşiği, dinitril türevinden (**9**) başlanarak, 160 °C'de, kuru CuCl<sub>2</sub>, *n*-pentanol ve DBU varlığında 24 saatlik reaksiyon sonucu sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün 4 saat süreyle etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ham ürün silika jel üzerinden kolon kromatografisi yöntemiyle 95:5 kloroform-metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmış ve % 48 verimle yeşil renkli bakır(II) ftalosiyenin (**14**) bileşiği elde edilmiştir. Bakır(II) ftalosiyenin (**14**) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 47), 4-(2-(benzo[d]tiyazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**9**) bileşiğine ait 2234 cm<sup>-1</sup>'de görülen C≡N gerilme titreşimine ait pikin kaybolması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu bakır(II) ftalosiyenin (**14**) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 3060 cm<sup>-1</sup>'de Ar-H, 1610 cm<sup>-1</sup>'de C=N, 1229 cm<sup>-1</sup>'de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Bakır(II) ftalosiyenin (**14**) bileşiği paramanyetik Cu(II) merkez iyonu içerdiğinden <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları alınamamıştır. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 48) 1478,36 [M+H]<sup>+</sup>'da görülen moleküler iyon piki ve bulunan elementel analiz sonuçlarının hesaplanan teorik değerlerle uyum içinde olması bakır(II) ftalosiyenin (**14**) bileşiğinin yapısını destekler niteliktedir. Bakır(II) ftalosiyenin (**14**) bileşiğinin oda sıcaklığında THF içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 49) görünür bölgede sinyal veren π-π\* geçişlerine ait Q bandları λ<sub>maks</sub>: 675 (5,29) nm de şiddetli bir absorpsiyon ve 608 (4,75) nm de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Bakır(II) ftalosiyenin (**14**) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon piki ise λ<sub>maks</sub>: 348 (4,94) nm'de ortaya çıkmıştır.

Bu tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen metalsiz ftalosiyenin (**4**), çinko(II) ftalosiyenin (**5**) ve kurşun(II) ftalosiyenin (**7**) bileşiklerinin saflaştırılma ve karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra fotodinamik terapide foto duyarlaştırıcı madde olarak kullanılabilirliklerini tespit etmek amacıyla bu bileşiklerin agregasyon, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelemek amacıyla floresans kuantum verimi, floresans ömrü, singlet oksijen kuantum verimi ve fotobozunma kuantum verimi parametreleri hesaplanmıştır.

- Agregasyon Ölçümleri

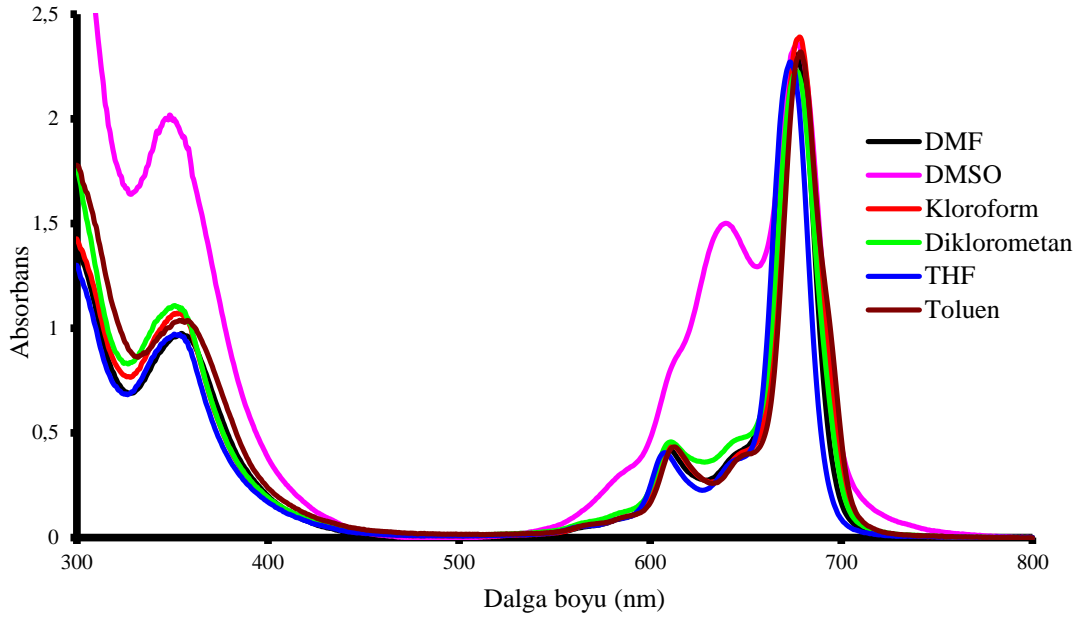
Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin farklı çözücüler içerisinde 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyonunda absorpsiyonları ölçülerek agregasyon özellikleri incelendi.

Şekil 63’de metallsiz Pc (4) bileşiğinin agregasyon özelliğini incelemek amacıyla  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonunda farklı çözücüler içerisinde (DMF, DMSO, kloroform, diklorometan, THF) absorpsiyon değişimleri incelendi. Metallsiz Pc (4) bileşiğinin,  $1 \times 10^{-5}$  konsantrasyonunda kloroform, THF, diklorometan içerisinde agregasyon yapmadığı, DMF ve özellikle DMSO içinde agregasyona uğradığı görülmüştür.



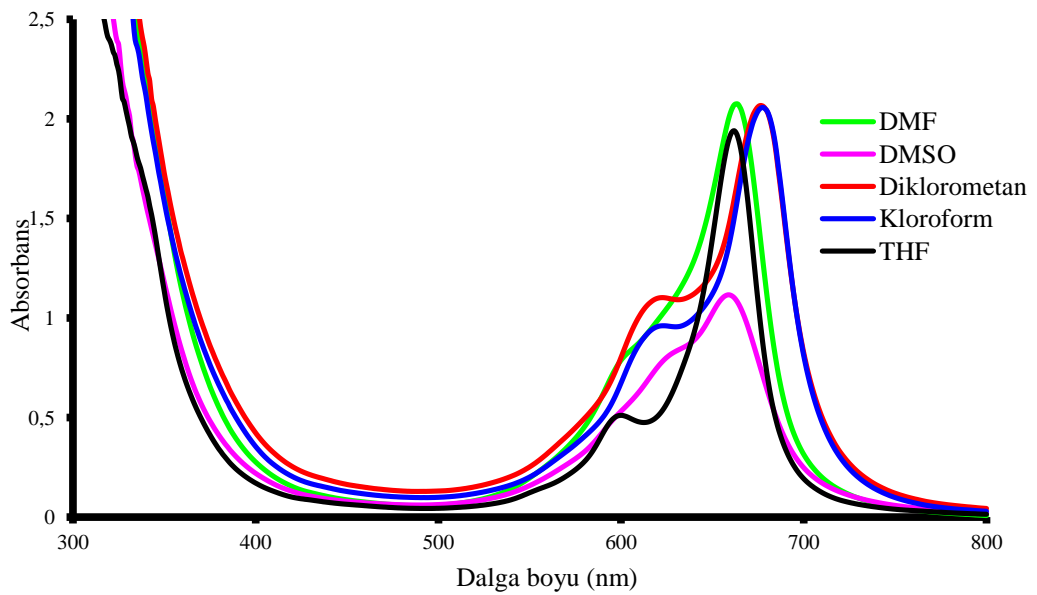
Şekil 63. Metallsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumları

Çinko(II) Pc (5) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde (DMF, DMSO, kloroform, diklorometan, THF, toluen)  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde (Şekil 64), bu bileşiğin DMSO hariç kullanılan diğer çözücülerde agregasyona uğramadığı, yalnızca DMSO içinde agregasyona uğradığı görülmüştür.



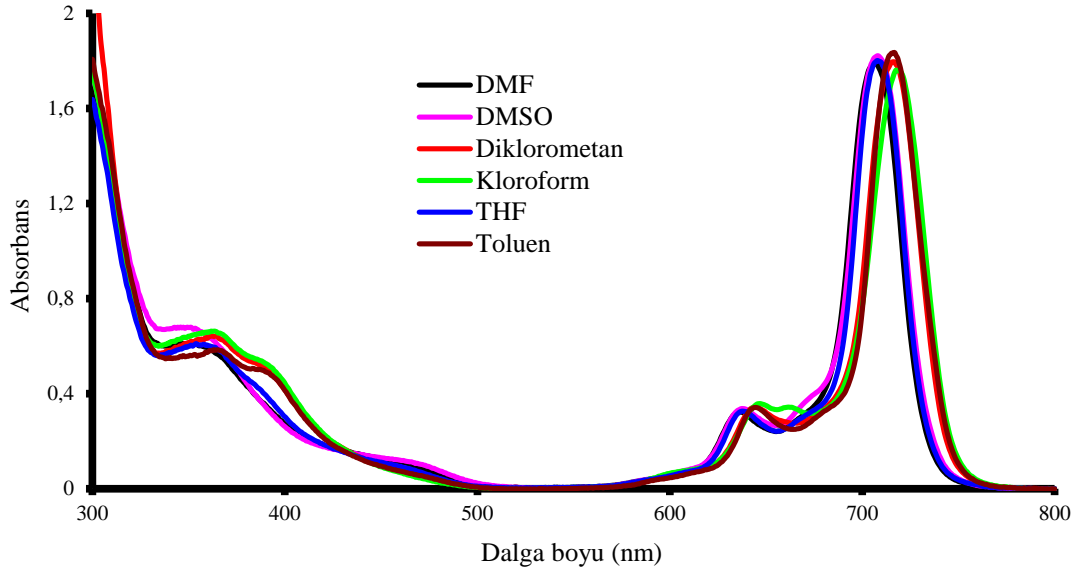
Şekil 64. Çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumları

Kobalt(II) Pc (6) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde (DMF, DMSO, kloroform, diklorometan, THF)  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumu incelendiğinde (Şekil 65), bu bileşiğin DMSO hariç kullanılan diğer çözücülerde agregasyona uğramadığı, yalnızca DMSO içinde agregasyona uğradığı görülmüştür.



Şekil 65. Kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumları

Kurşun(II) Pc (**7**) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde (DMF, DMSO, kloroform, diklorometan, THF, toluen)  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumu incelendiğinde (Şekil 66), bu bileşiğin çalışılan hiçbir çözücünde agregasyona uğramadığı görülmektedir.



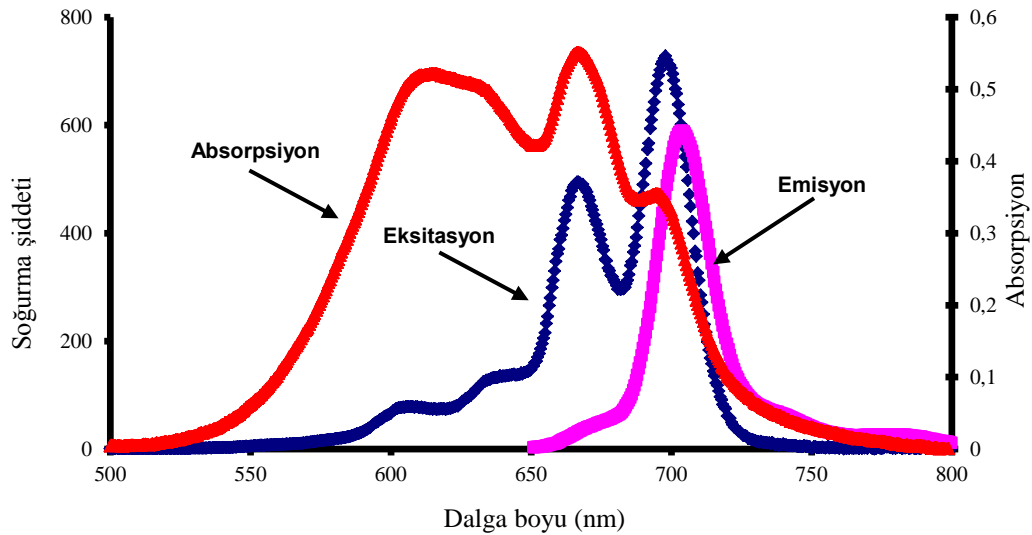
Şekil 66. Kurşun(II) ftalosiyanın (**7**) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumları

- Fotofiziksel Ölçüm Çalışmaları

Fotofiziksel ölçümler için ftalosiyanın bileşiklerinin floresans spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlardan faydalanılarak sentezlenen bileşiklerin floresans kuantum verimleri ve ömürleri tespit edildi. Şekil 67'de metallsiz ftalosiyanın (**4**) bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. Floresans emisyon piki 704 nm'de görülmektedir. Eksitasyon spektrumu ise absorpsiyon spektrumuna benzerdir. Eksitasyon (666, 698 nm) ve absorpsiyon (665, 695 nm) Q bandı maksimumlarının birbirine oldukça yakın olması metallsiz ftalosiyanın (**4**) bileşiğinin floresans çalışmaları esnasında herhangi bir bozunmaya uğramadığını göstermektedir (Tablo 8). Stokes kayma değerleri metallsiz ftalosiyanın (**4**) bileşiği için 6 nm'dir ve bu değer DMF içerisindeki metallsiz ftalosiyanın kompleksleri için benzerdir. Metallsiz ftalosiyanın (**4**) bileşiğinin elde edilen floresans emisyon grafikleri kullanılarak yapılan



hesaplamalar sonucunda floresans kuantum verimi ( $\Phi_F$ ) 0,10 olarak bulundu (Tablo 9). Bu değer standart ZnPc bileşiğinin floresans kuantum verimine ( $\Phi_F=0,17$  DMF içerisinde) oldukça yakındır (Zorlu vd., 2010). Floresans ömrü ( $\tau_F$ ), uyarılmış haldeki bir molekülün ortalama ömrünü ifade etmektedir. Floresans kuantum verimi ile doğrudan ilişkili olan floresans kuantum verimini arttıran herhangi bir faktör floresans ömrünü de doğrudan arttırır (Durmuş ve Nyokong, 2007-b). Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin floresans ömrü Strickler-Berg denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Maree vd., 2002). H<sub>2</sub>Pc (4) bileşiğinin floresans ömrü  $\tau_F= 3,32$  ns'dir ve bu değer DMF içerisindeki standart ZnPc ile karşılaştırıldığında ( $\tau_F= 1,03$  ns, DMF içinde) daha yüksektir. Doğal ışıma ömrü ( $\tau_0$ )ve floresans sabiti ( $k_F$ ) değerleri Tablo 9'da verilmiştir.

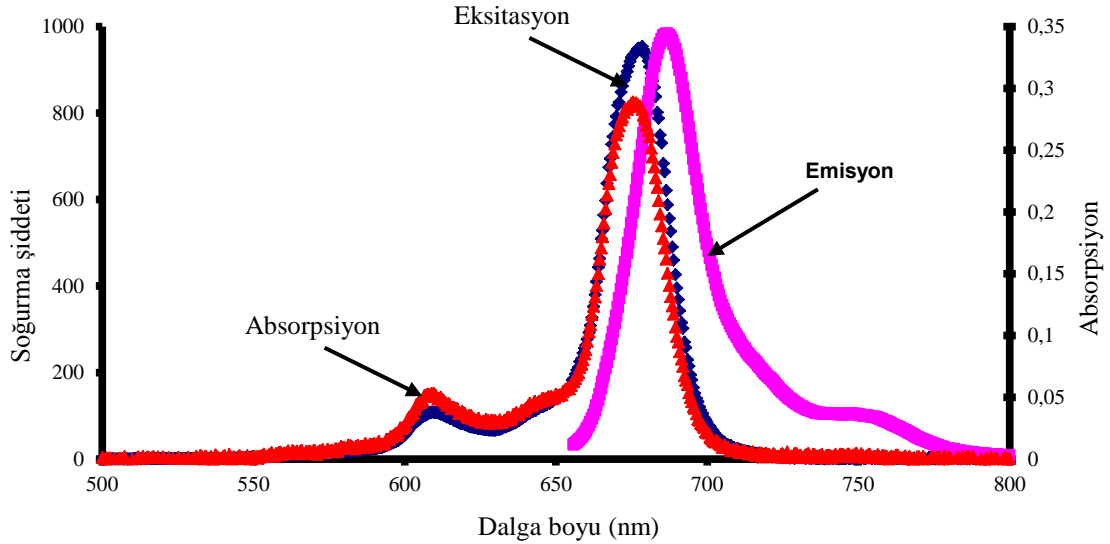


Şekil 67. Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları (Eksitasyon dalga boyu: 635 nm)

Şekil 68'de çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. Floresans emisyon piki 685 nm'de görülmektedir. Eksitasyon spektrumu ise absorpsiyon spektrumuna benzerdir. Eksitasyon (676 nm) ve absorpsiyon (675 nm) Q bandı maksimumlarının birbirine oldukça yakın olması çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin floresans çalışmaları esnasında herhangi bir bozunmaya uğramadığını göstermektedir (Tablo 8). Stokes kayma değerleri çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiği için 9 nm'dir ve bu değer DMF içerisindeki çinko ftalosiyanın kompleksleri için benzerdir. Çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin elde edilen floresans emisyon grafikleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda floresans kuantum verimi

( $\Phi_F$ ) 0,13 olarak bulundu (Tablo 9). Bu değer standart ZnPc bileşiğinin floresans kuantum verimi ( $\Phi_F=0,17$  DMF içerisinde) ile karşılaştırıldığında standart çinko ftalosiyanın bileşiğinin floresans kuantum veriminin, inko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin floresans kuantum veriminden daha buyk olduğu görülmektedir (Zorlu vd., 2010). Çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin floresans mr Strickler-Berg denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Maree vd., 2002). Çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin floresans ömrü  $\tau_F=1,27$  ns'dir ve bu değer DMF içerisindeki standart ZnPc ile karşılaştırıldığında ( $\tau_F= 1,03$  ns, DMF içinde) daha yüksektir. Doğal ışıma ömrü ( $\tau_0$ )ve floresans sabiti ( $k_F$ ) değerleri Tablo 9'da verilmiştir.

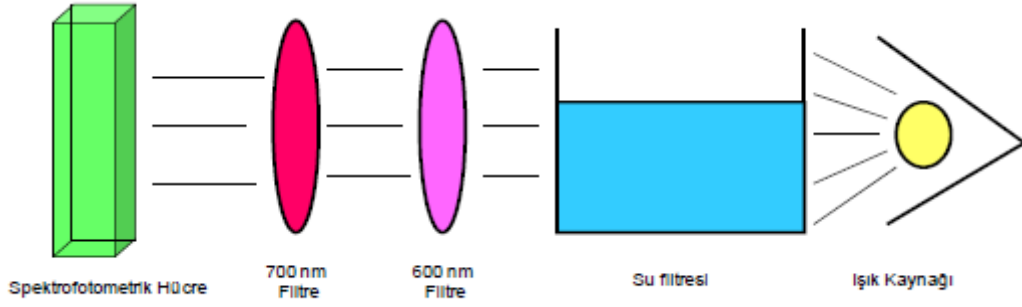
Kurşun(II) (7) ftalosiyanın, bu ölçümler esnasında floresans özellik göstermemiştir.



şekil 68. Çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları (Eksitasyon dalga boyu: 645 nm)

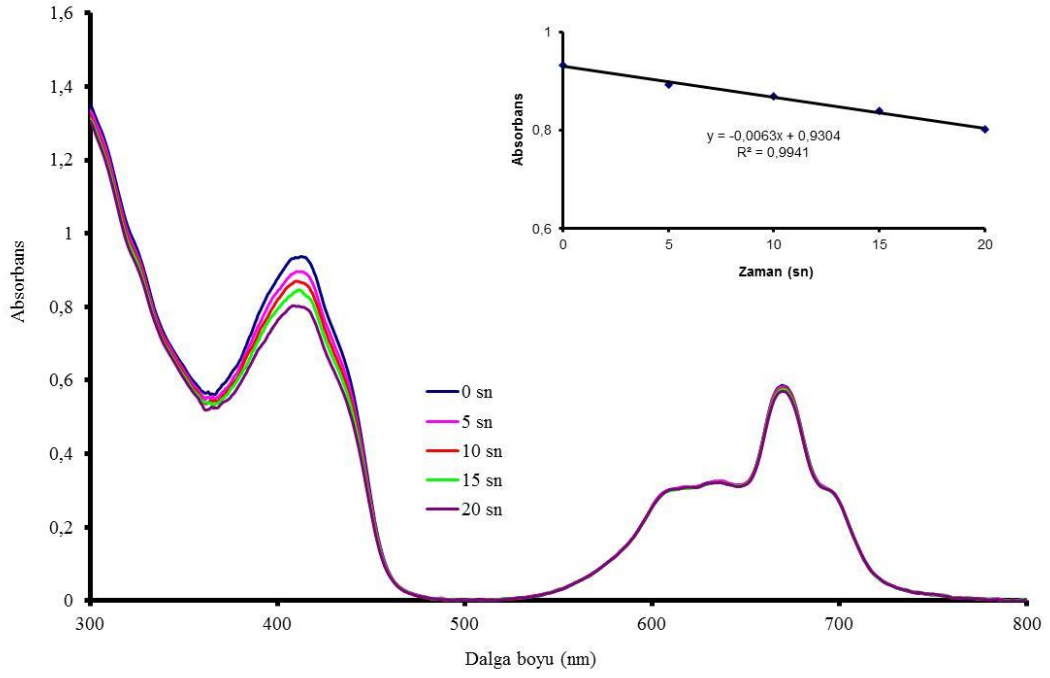
- Fotokimyasal lmler

Fotokimyasal lmler için şekil 69' da gösterilen düzenek kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak 300 Watt'lık General Electric marka Kuartz lamba, Ultraviyole ve infrared radyasyonları filtre etmek için su filtresi, 600 nm'den daha düşük dalga boyundaki ışığı filtre etmek için bir filtre ve ayrıca ölçülecek olan ftalosiyanın bileşiğinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda ışık elde etmek amacıyla 700 nm'lik ışığı geçirebilen bir filtre kullanılmıştır.

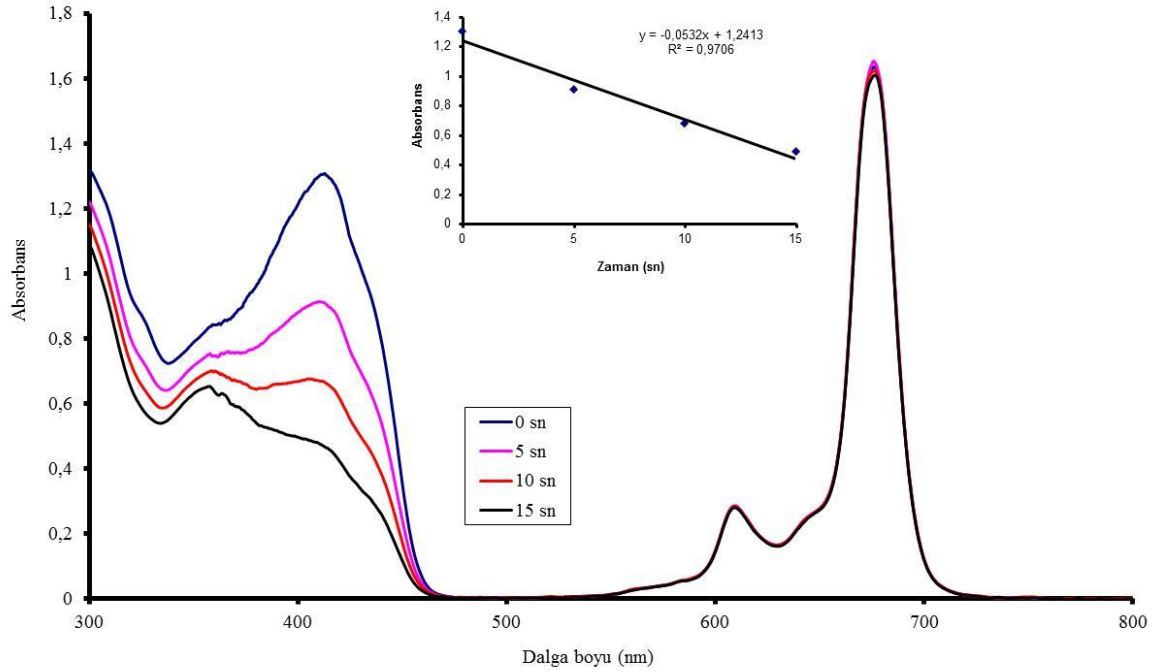


Şekil 69. Fotokimyasal ölçüm düzeneği

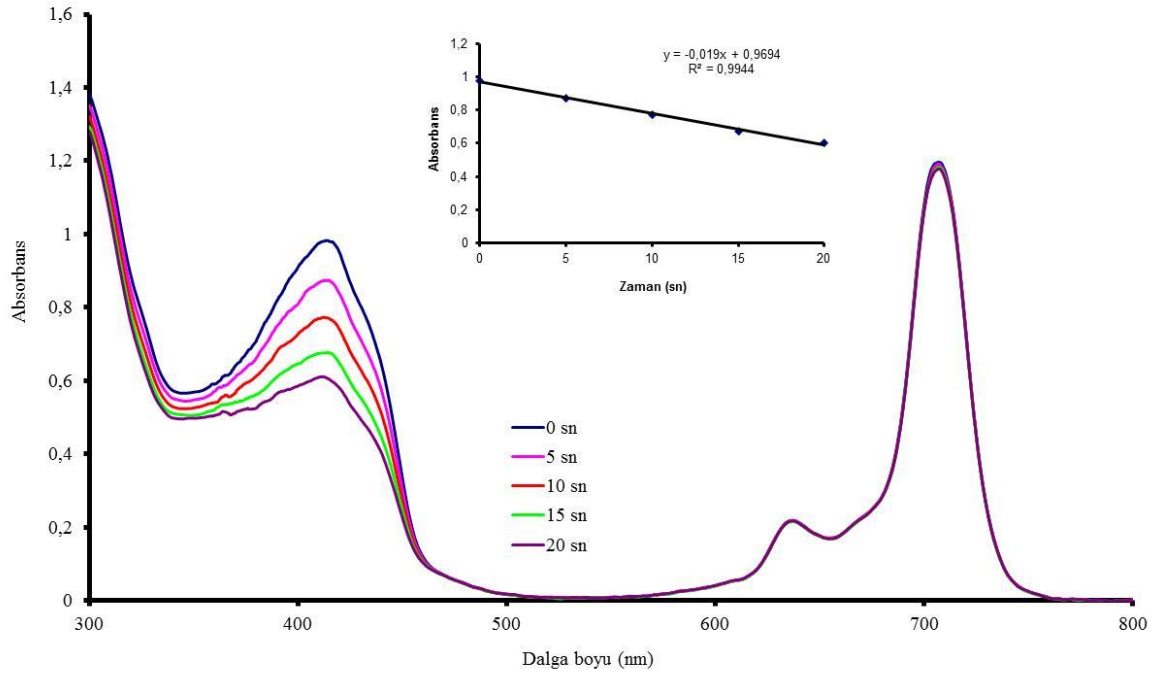
Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen metallsiz ftalosiyanın (4), çinko(II) ftalosiyanın (5) ve kurşun(II) ftalosiyanın (7) bileşiklerinin singlet oksijen kuantum verimleri bu bileşiklerin çözeltilerine singlet oksijen sönmüleyici olarak DPBF ilave edilerek, UV-Vis spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür. Singlet oksijen kuantum veriminin belirlenmesi esnasında oluşan singlet oksijenin harcanması için ortamda DPBF bulunmasından dolayı metallsiz ftalosiyanın (4), çinko(II) ftalosiyanın (5) ve kurşun(II) ftalosiyanın (7) bileşikleri için herhangi bir fotobozunma gözlenmemiştir. Metallsiz ftalosiyanın (4), çinko(II) ftalosiyanın (5) ve kurşun(II) ftalosiyanın (7) bileşiklerinin singlet oksijen ölçümleri esnasında zamanla DPBF absorbanlarındaki azalma sırasıyla Şekil 70-72’de görülmektedir. DMF içerisinde ölçülen singlet oksijen kuantum verimleri metallsiz ftalosiyanın (4) bileşiği için  $\Phi_{\Delta}=0,15$ ; çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiği için  $\Phi_{\Delta}=0,77$ ; kurşun(II) ftalosiyanın (7) bileşiği için  $\Phi_{\Delta}=0,46$  (Tablo 9) olup standart çinko ftalosiyanın bileşiğinin  $\Phi_{\Delta}$  değeri ile karşılaştırıldığında ( $\Phi_{\Delta}=0,56$ ) süstitüe olmamış çinko ftalosiyandan daha düşük oldukları ancak değerlerin yine de PDT çalışmaları için yeterli düzeyde olmasından dolayı fotodinamik terapide fotoduyarlaştırıcı madde olarak kullanılabilecekleri düşünülmektedir.



Şekil 70.  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonundaki metallsiz ftalosiyenin (4) ve DPBF karışımının DMF içerisinde singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler (Ek grafik: Zamana karşı DPBF absorbansının azalması)



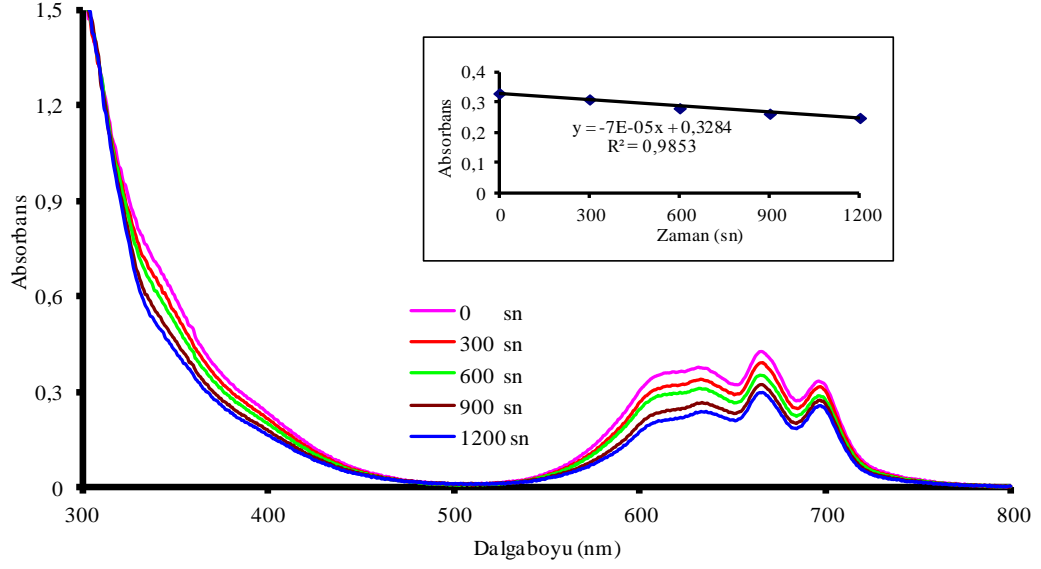
Şekil 71.  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonundaki çinko(II) ftalosiyenin (5) ve DPBF karışımının DMF içerisinde singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler (Ek grafik: Zamana karşı DPBF absorbansının azalması)



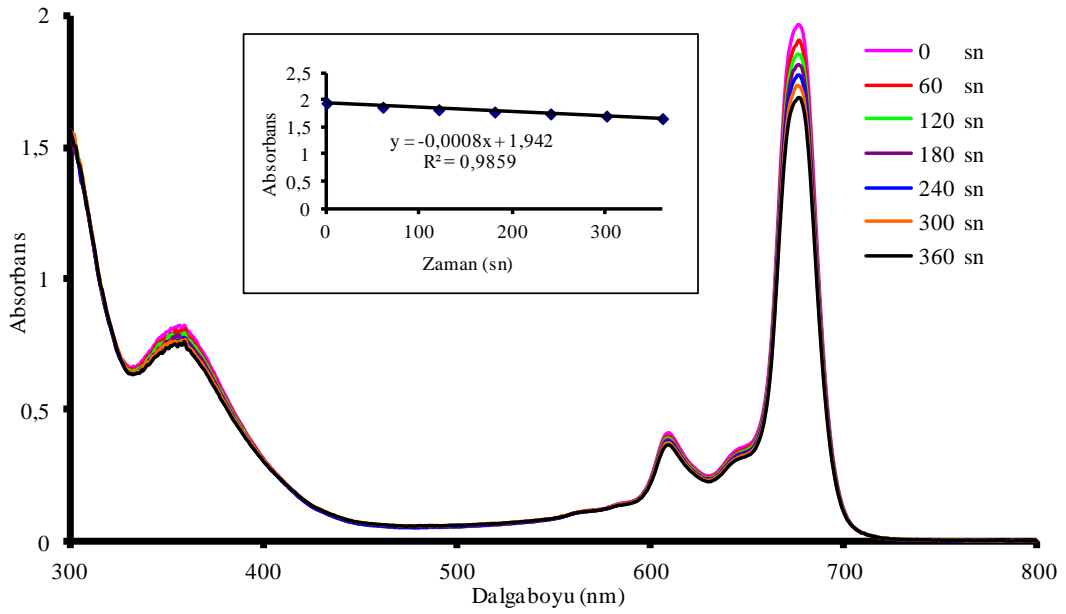
Şekil 72.  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonundaki kurşun(II) ftalosiyenin (7) ve DPBF karışımının DMF içerisinde singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler (Ek grafik: Zamana karşı DPBF absorbansının azalması)

Işığa maruz bırakıldıklarında moleküllerin bozunup bozunmadıkları moleküllerin kararlılıkları hakkında bilgi sahibi olmamıza yardımcı olur. Fotobozunma çalışmaları için Şekil 69'da yer alan düzenek kullanılmıştır. Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin (4), çinko(II) ftalosiyenin (5) ve kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşikleri DMF içerisinde çözüldükten sonra 5'er dakikalık aralıklarla 100 voltluk ışığa maruz bırakılmış, UV-Vis spektrumları alınarak Q bandlarındaki değişimler incelenmiştir. Bu sayede sentezlenen bileşiklerin ışığa karşı duyarlılıkları belirlenmiştir. Şekil 73-75'de metallsiz ftalosiyenin (4), çinko(II) ftalosiyenin (5) ve kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiklerinin fotobozunma çalışmaları esnasındaki UV-Vis değişimleri görülmektedir. Fotobozunma kuantum verimleri ( $\Phi_d$ ) metallsiz ftalosiyenin (4) bileşiği için  $\Phi_d=1,55 \times 10^{-4}$ ; çinko(II) ftalosiyenin (5) bileşiği için  $\Phi_d=1,10 \times 10^{-4}$  ve kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiği için  $\Phi_d=2,34 \times 10^{-2}$  olarak hesaplanmış olup standart çinko ftalosiyenin bileşiğinin fotobozunma kuantum veriminden ( $\Phi_d=0,23 \times 10^{-4}$ ) yüksektir (özellikle kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiği). Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen metallsiz ftalosiyenin (4), çinko(II) ftalosiyenin (5) ve kurşun(II) ftalosiyenin (7) bileşiklerinin (özellikle

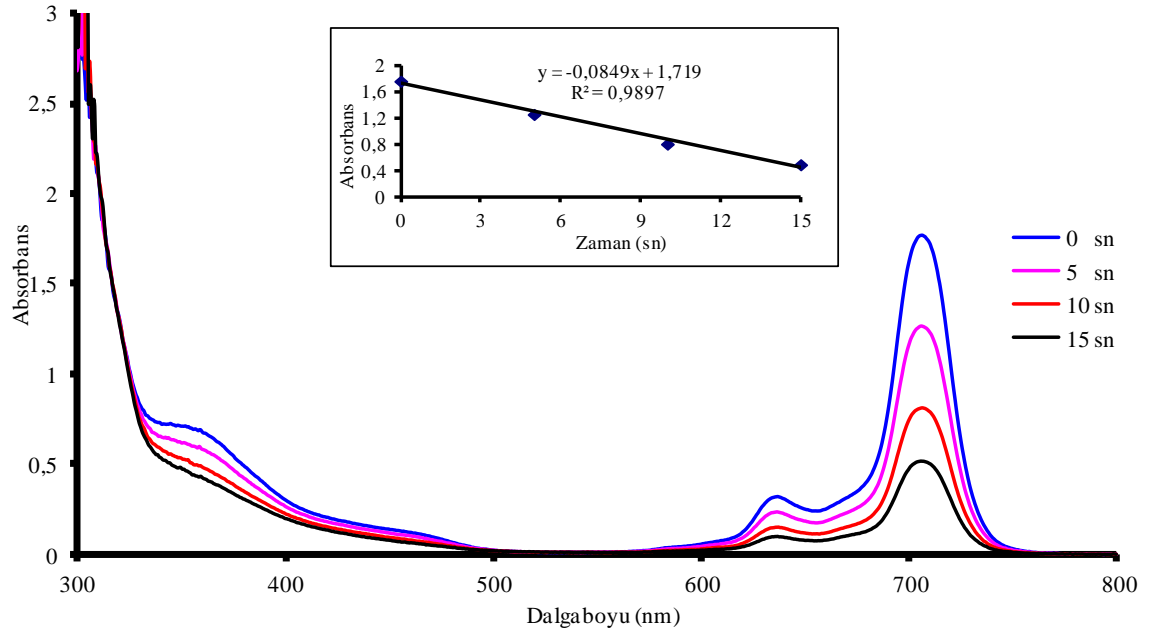
kurşun(II) ftalosiyenin bileşiğinin) ışığa karşı kararlılıklarının az olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 73. Metalsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler (Ek grafik: Zamana karşı maddenin absorbansının azalması)



Şekil 74. Çinko ftalosiyenin (5) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler (Ek grafik: Zamana karşı maddenin absorbansının azalması)



Şekil 75. Kurşun ftalosiyanın (7) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler (Ek grafik: Zamana karşı maddenin absorbansının azalması)

## 5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatüre kayıtlı olmayan 11 yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerden dinitril türevleri (**3** ve **9**), 4-nitroftalonitril ile kuru DMF kullanılarak kuru  $K_2CO_3$  ortamında  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferinde sentezlenmiştir. Metalsiz ftalosiyanın bileşikleri (**4** ve **10**), dinitril bileşiklerinin (**3** ve **9**) *n*-pentanol ve DBU ile birlikte azot atmosferinde  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat karıştırılarak ısıtılması sonucu elde edilmiştir. Metalli ftalosiyanın bileşikleri ise (**5-7**, **11-14**) metalsiz ftalosiyanın elde yöntemi ile aynı şartlarda, ilgili metal tuzları varlığında ( $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $PbO$ ,  $CuCl_2$ ) sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanınlar metalsiz (**4**), kobalt(II) (**6**) ve kurşun(II) (**7**) ftalosiyanınların elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi yöntemleri kullanılarak açıklanmıştır. Ayrıca fotodinamik terapide fotoduyarlaştırıcı madde olarak kullanılabilir metal (**4**), çinko(II) (**5**) ve kurşun(II) (**7**) ftalosiyanınların fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri çalışılmıştır.

Son yıllarda metalli ve metalsiz ftalosiyanınların uygulama alanları ilgi çekmekte ve birçok araştırmacı tarafından araştırılmaktadır. Boyar madde olarak kullanılmalarının yanı sıra ftalosiyanınlar elektrokromik malzeme olarak, fotodinamik terapide fotoduyarlaştırıcı olarak, fotoelektrokimyasal hücrelerde, gaz sensörlerinde ve teknolojinin daha birçok alanında kendine yer bulmuştur. Süstitüe olmamış ftalosiyanınların organik çözücülerdeki düşük çözünürlüğü kullanım alanlarını kısıtladığından, bu çalışmada organik çözücülerin birçoğunda kolaylıkla çözünebilen tetra süstitüe grup içeren yeni ftalosiyanınlar sentezlenmiştir. Çözünürlüklerinin yüksek olması, ve çoğu çözücü içinde agrega olmamaları çalışma kapsamında sentezlenen ftalosiyanınların uygulama alanlarını genişleteceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada ftalosiyanın bileşik sınıfı için oldukça önemli uygulama alanlarından biri olan fotodinamik terapide fotoduyarlaştırıcı madde sentezi ve elektrokimyasal özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır. Günümüzde kanser tedavisinde alternatif bir yöntem olan fotodinamik terapi için fotoduyarlaştırıcı maddeler (ftalosiyanınlar) sentezlemek amacıyla elde edilen metalsiz (**4**), çinko(II) (**5**) ve kurşun(II) (**7**) ftalosiyanın bileşiklerinin yaklaşık 600-700 nm aralığında maksimum absorpsiyon göstermeleri, özellikle çinko(II) ftalosiyanın(**5**) bileşiğinin yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip olması, bu



bileşimin fotodinamik terapide fotoduyarlaştırıcı olarak kullanımına olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

Literatürde kırmızı, yeşil ve mavi renklere sahip oldukça fazla sayıda elektrokromik malzeme bulunmasına rağmen, kırmızı, yeşil ve mavi, bunların ara renkleri ve saydam hal arasında renk değiştirebilen tek bir elektrokromik malzeme bulmak oldukça azdır. Polielektrokromik malzemeler olarak bilinen bu malzemelere en iyi örneklerden biri olan ftalosiyaniler genellikle parlak yeşil renkli olup indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları esnasında farklı renklere dönüşebilirler. Ftalosiyanın komplekslerinin sahip oldukları polielektrokromik özelliklerinden dolayı, elektrokromik malzeme seçiminde uygun bileşikler olabilecekleri düşünülmektedir. Ftalosiyanın bileşiklerinin elektroüretmiş (indirgenmiş ve yükseltgenmiş) türlerinin birbirinden farklı renklerde olması elektrokromik malzeme olarak kullanılabilirliklerini göstermektedir. Özellikle sentezi gerçekleştirilen kobalt(II) (6) ve kurşun(II) (7) ftalosiyaninler bu amaç için uygundur.

Bunların yanı sıra bakır ftalosiyanın bileşiminin özellikle yazıcı mürekkeplerinde boyar madde olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Acar, E., T., 2008. Kanserin Fotodinamik Terapisinde Kullanılan Metallo-Ftalosiyanınların Kuantum Kimyasal Yöntemlerle Fizikokimyasal ve Fotofiziksel Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli,.
- Acar, İ., Bayrak, R., Saka, E., T., Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., 2013. Novel Metal-Free, Metallophthalocyanines and Their Quaternized Derivatives: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Catalytic Activity of Cobalt Phthalocyanine in 4-Nitrophenol Oxidation, Polyhedron, 50, 1, 345–353.
- Acar, İ., Bıyıklıoğlu, Z., Koca, A. ve Kantekin, H., 2010. Synthesis, Electrochemical, in situ Spectroelectrochemical and in situ Electrocolorimetric Characterization of New Metal-Free and Metallophthalocyanines Substituted with 4-{2-[2-(1-naphthyl)ethoxy]ethoxy} Groups, Polyhedron, 29, 1475-1484.
- Agboola, B., Ozoemenab, K., I., Westbroek, P. ve Nyokong, T., 2007. Synthesis and Electrochemical Properties of Benzyl-Mercapto and Dodecyl-Mercapto Tetrasubstituted Manganese Phthalocyanine Complexes, Electrochim. Acta, 52, 7, 2520–2526.
- Ali, H. ve Van Lier, J., E., 2009. An Efficient Method for the Synthesis of C–C Connected Phthalocyanine–Porphyrin Oligomers, Tetrahedron Lett., 50, 10, 1113–1116.
- Altun, S., Altındal, A. ve Bulut, M., 2013. Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of Novel Axial Coumarin-Substituted Titanium(IV) Phthalocyanines, Polyhedron, 49, 1, 41–49.
- Alzeer, J., Roth, P., J., C. ve Luedtke, N., W., 2009. An Efficient Two-Step Synthesis of Metal-Free Phthalocyanines Using a Zn(II) Template, Chem. Commun., 15, 1970-1971.
- Arslanoğlu, Y., Hayran, E. ve Hamuryudan, E., 2013. Synthesis, Electrochemical and Photophysical Studies of Axially Substituted Quaternizable Titanyl Phthalocyanines, Dyes Pigments, 97, 2, 340-346.
- Atilla, D., Saydan, N., Durmuş, T., Gürek, A., G., Khan, T., Rück, A., Walt, H., Nyokong, T. ve Ahsen, V., 2007. Synthesis and Photodynamic Potential of Tetra- and Octa-Triethyleneoxysulfonyl Substituted Zinc Phthalocyanines, J. Photoch. Photobio. A, 186, 2–3, 298-307.
- Balcı, M., 2004. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- Bamfield, P., 2001. Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

- Baycan, F., 2006. Zopiklon' un Voltametik Metotlar ile Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve İlaçlarda Kantitatif Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Bayir, Z., A., 2005. Synthesis and Characterization of Novel Soluble Octa-cationic Phthalocyanines, Dyes Pigments, 65, 3, 235-242.
- Bekaroğlu, Ö., 2010. Ball-Type Phthalocyanines: Synthesis and Properties, In: Jiang, J., (Ed.), *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, Vol. 135, Structure and Bonding, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany, 105-136.
- Bıyıklıoğlu, Z. ve Çakır, D., 2012. Novel Axially Disubstituted Non-Aggregated Silicon Phthalocyanines, Spectrochim. Acta A, 98, 178–182.
- Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., 2003. The Synthesis and Characterization of a New Metal Free Phthalocyanine Substituted with Four Diloop Macrocyclic Moieties, Tetrahedron Lett., 44, 19, 3829-3833.
- Bilgin, A., Ertem B. ve Gök, Y., 2006. The Synthesis and Properties of New Metal-free and Metallophthalocyanines Containing Four Diloop Macrocyclic Moieties, Supramol. Chem., 18, 4, 361-369.
- Bilgin, A., Mendi, A. ve Yıldız, U., 2006. Novel Phthalocyanine Polymers with Very Flexible Pentathiatetraethylene Units, Polymer, 47, 26, 8462-8473.
- Booyesen, I., Matemadombo, F., Durmuş, M. ve Nyokong, T., 2011. Syntheses and Electrochemical Characterization of New Water Soluble Octaarylthiosubstituted Manganese phthalocyanines, Dyes Pigments, 89, 2, 111-119.
- Brewis, M., Clarkson, G., J., Humberstone, P., Makhseed, S. ve McKeown, N., B., 1998. The Synthesis of Some Phthalocyanines and Naphthalocyanines Derived from Sterically Hindered Phenols, Chem-Eur. J., 4, 9, 1633-1640.
- Campos-Terán, J., Garza, C., Beltrán, H., I. ve Castillo, R., 2012. Thin Film Formation at the Air–Water Interface and on Solid Substrates of Soluble Axial Substituted Cis-Bis-Decanoate Tin Phthalocyanine, Thin Solid Films, 520, 6, 2211–2219.
- Cao, Y., C. ve Jiang, X., Z., 2002. Supported Palladium Phthalocyanine Catalysts in Hydrodechlorination of CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, J. Mol. Catal. A Chem., 184, 1-2, 183–189.
- Chauhan, S., M., S., Srinivas, K., A., Srivastava, P., K. ve Sahoo, B., 2003. Solvent-free Synthesis of Phthalocyanines, J. Porphyr. Phthalocya., 7, 8, 548-550.
- Chauhan, S., M., S., Agarwal, S. ve Kumari, P., 2007. Synthesis of Metal-Free Phthalocyanines in Functionalized Ammonium Ionic Liquids, Synthetic Commun., 37, 17, 2917–2925.
- Christian, G., D., 1994. Analytical Chemistry, 5.Baskı, John Wiley&Sons.

- Claessens, C., G., Gonzalez-Rodriguez, D. ve Torres, T., 2002. Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, Chem. Rev., 102, 3, 835-854.
- Conte, P., Lemaire, J. ve Plissonnier, M., 1979. New Preparation of  $^{64}\text{Cu}$  with High Specific Activity by Treatment of Irradiated Copper Phthalocyanine, Radiochem. Radioanal. Lett., 39, 61-70.
- Çekirdek, P., 2005. Voltametik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çoşut, B., Yeşilot, S., Durmuş, M., Kılıç, A. ve Ahsen, V., 2010. Synthesis and Properties of Axially-Phenoxy-cyclotriphosphazanyl Substituted Silicon Phthalocyanine, Polyhedron, 29, 2, 675–682.
- Dabak, S. ve Bekaroğlu, Ö., 1997. Synthesis of Phthalocyanines Crosswise-Substituted with Two Alkylsulfanyl and Two Amino Groups, New J. Chem., 21, 2, 267-271.
- Daldal, S., 2010. Siklik Ketonların Çeşitli Aminlerle Aynı Elektrokimyasal Hücrede Camı Karbon Elektrot Üzerinde ve Susuz Ortamdaki İndirgen Aminasyon Reaksiyonlarının Elektrokimyasal Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- de Filippis, M. P., Dei, D., Fantetti, L. ve Roncucci, G., 2000. Synthesis of a New Water-Soluble Octa-Cationic Phthalocyanine Derivative for PDT, Tetrahedron Lett., 41, 47, 9143–9147.
- de la Torre, G., Bottari, G., Hahn, U. ve Torres, T., 2010. Functional Phthalocyanines: Synthesis, Nanostructuration, and Electro-Optical Applications, In: Jiang, J., (Ed.), Functional Phthalocyanine Molecular Materials, 135, Structure and Bonding, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany, 1-44.
- de la Torre, G., Nicolau, M. ve Torres, T., 2001. Phthalocyanines: Synthesis, Supramolecular Organization and Physical Properties. In: Nalwa, H., S., (Ed.), Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials, Academic Press, USA.
- Dolmans, D., E., Fukumura, D. ve Jain, R., K., 2003. Photodynamic Therapy for Cancer, Nat. Rev. Cancer, 3, 5, 380–387.
- Dominguez, D., D., Snow, A.W., Shirk, J. S. ve Pong, R.G.S., 2001. Polyethyleneoxide-Capped Phthalocyanines: Limiting Phthalocyanine Aggregation to Dimer Formation, J. Porphyr. Phthalocya., 5, 7, 582-592.
- Du, H., Fuh, R. A., Li, J., Corkan, A. ve Lindsey, J. S., 1998. PhotochemCAD: A Computer-Aided Design and Research Tool in Photochemistry, Photochem. and Photobiol., 68, 2, 141-142.

- Dumoulin, F., Durmuş, M., Ahsen, V. ve Nyokong, T., 2010. Synthetic Pathways to Water-Soluble Phthalocyanines and Close Analogs, Coordin. Chem. Rev., 254, 23-24, 2792–2847.
- Durmuş, M., Erdoğan, A., Oğunsipe, A. ve Nyokong, T., 2009. The Synthesis and Photophysical and Photochemical Behaviour of Novel Water-Soluble Cationic Indium(III) Phthalocyanine, Dyes Pigments, 82, 2, 244–250.
- Durmuş, M. ve Nyokong, T., 2007-a. Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Tetra and Octa-Substituted Gallium and Indium Phthalocyanines, Polyhedron, 26, 13, 3323–3335.
- Durmuş, M. ve Nyokong, T., 2007-b. The Synthesis, Fluorescence Behaviour and Singlet Oxygen Studies of New Water –Soluble Cationic Gallium(III) Phthalocyanines, Inorg. Chem. Commun., 10, 3, 332-338.
- Durmuş, M., Yaman, H., Göl, C., Ahsen, V. ve Nyokong, T., 2011. Water-Soluble Quaternized Mercaptopyrindine-Substituted Zinc-Phthalocyanines: Synthesis, Photophysical, Photochemical and Bovine Serum Albumin Binding Properties, Dyes Pigments, 91, 2, 153-163.
- Esenpinar, A., A., Durmuş, M. ve Bulut, M., 2010. Tetra-3-[(2-Diethylamino)Ethyl]-7-Oxo-4-Methylcoumarin-Substituted Zinc Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Aggregation Effects on Photophysical/Photochemical Properties, J. Photoch. Photobio. A, 213, 2-3, 171–179.
- Evangelisti, M., Bartolomé, J., de Jongh, L., J. ve Filoti, G., 2002. Magnetic Properties of  $\alpha$ -Iron(II) Phthalocyanine, Phys. Rev. B, 66, 14, 144410.
- Fukuda, T., Ishiguro, T. ve Kobayashi, N., 2005. Non-planar Phthalocyanines with Q-bands Beyond 800 nm, Tetrahedron Lett., 46, 16, 2907-2909.
- Fukuda, T. ve Kobayashi, N., 2010. UV-Vis Absorption Spectroscopic Properties of Phthalocyanines and Related Macrocycles. In: Kadish, K., M., Smith, K., M. ve Guilard, R. (Eds.), Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine, 9, World Scientific Publishing, USA.
- Geng, Y., Gu, D., Wu, Y. ve Gan, F., 2003. Novel Phthalocyanine Thin Film for Compact Disc Recordable, Chin. Opt. Lett., 1, 2, 102-104.
- Gladkov, L., L., Shkirman, S., F., Sushko, N., I., Konstantinova, V., K., Sokolov, N., A. ve Solovyov, K., N., 2001. IR Spectra of Zn Phthalocyanine and Zn Phthalocyanine-D 16 and Their Interpretation on The Basis of Normal Coordinate Analysis, Spectrosc. Lett., 34, 6, 709–719.
- Gündüz, T., 2005. İnstrümental Analiz, 9. Baskı, Gazi Kitabevi.

- Güzel, E., Atsay, A., Nalbantoğlu, S., Şaki, N., Doğan, A., L., Gül, A. ve Koçak, M., B., 2013. Synthesis, Characterization and Photodynamic Activity of a New Amphiphilic Zinc Phthalocyanine, Dyes Pigments, 97, 1, 238-243.
- Hammond, R., B., Roberts, K., J., Docherty, R., Edmondson, M. ve Gairns, R., 1996. X-Form Metal-Free Phthalocyanine: Crystal Structure Determination Using a Combination of High-Resolution X-Ray Powder Diffraction and Molecular Modelling Techniques, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 8, 1527-1528.
- Hamuryudan, E., 1994. Diaza-Dioksa Süstitüe Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Henden, E., Gökçel, H., İ. ve Ertaş, F., N., 2001. Eser Analiz Yaz Okulu, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilimdalı, İzmir, 151–160.
- Huang, J., Chen, N., Huang, J., Liu, E., Xue, J., Yang, S., Huang, Z. ve Sun, J., 2001. Metal phthalocyanine as photosensitizer for photodynamic therapy (PDT)-Preparation, characterization and anticancer activities of an amphiphilic phthalocyanine ZnPcS<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, Sci. China Ser. B, 44, 2, 113-122.
- Idowu, M. ve Nyokong, T., 2007. Photophysical and Photochemical Properties of Zinc and Aluminum Phthalocyanines in the Presence of Magnetic Fluid, J. Photoch. Photobio. A, 188, 2-3, 200–206.
- Idowu, M. ve Nyokong, T., 2008. Synthesis, Photophysics and Photochemistry of Tin(IV) Phthalocyanine Derivatives, J. Photoch. Photobio. A, 199, 2-3, 282-290.
- Ishikawa, N., 2010. Phthalocyanine-Based Magnets, In: Jiang, J., (Ed.), Functional Phthalocyanine Molecular Materials, 135, Structure and Bonding, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany, 211-228.
- İnce, M., Claessens, C., G., Brühwiler, D., Calzaferri, G. ve Torres, T., 2011. Synthesis of Subphthalocyanine-Based Stopcock for Zeolite L, Macroheterocycles, 4, 4, 245-248.
- Jiang, Z., He, W., Yao, H., Wang, J., Chen, N. ve Huang, J., 2011. Isomeric separation and identification of tetra-, tri-, and di-β-sulphonic phthalocyanine zinc complexes, J. Porphy. Phthalocya., 15, 2, 140-148.
- Kantekin, H., Rakap, M., Gök, Y. ve Şahinbaş, H., Z., 2007. Synthesis and Characterization of New Metal-Free and Phthalocyanine Nickel (II) Complex Containing Macrocyclic Moieties, Dyes Pigments, 74, 1, 21-25.
- Kaya, C., 2008. İnorganik Kimya 2, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Kim, Y., D., Kim, J., P., Kwon, O., S. ve Cho, I., H., 2009. The Synthesis and Application of Thermally Stable Dyes for Ink-Jet Printed LCD Color Filters, Dyes Pigments, 81, 1, 45–52.

- Kobayashi, N., 1999. Phthalocyanines, Curr. Opin. Solid St. M., 4, 4, 345–353.
- Kobayashi, N., Muranaka, A. ve Ishii, K., 2000. Symmetry-Lowering of the Phthalocyanine Chromophore by a C<sub>2</sub> Type Axial Ligand, Inorg. Chem., 39, 11, 2256–2257.
- Kobayashi, N., 2003. Synthesis and Spectroscopic Properties of Phthalocyanine Analogs. In: Kadish, K., M., Smith, K., M. ve Guilard, R. (Eds.), The Porphyrin Handbook, 15, Phthalocyanines: Synthesis, Academic Press, USA.
- Koca, A., Dinçer, H., A., Çerlek, H., Gül, A. ve Koçak, M., B., 2006. Spectroelectrochemical Characterization and Controlled Potential Chronocoulometric Demetallation of Tetra- and Octa-Substituted Lead Phthalocyanines, Electrochim. Acta, 52, 3, 1199-1205.
- Koca, A., 2011. Electrochemical and in situ spectroelectrochemical monitoring of the interaction between cobaltphthalocyanines and molecular oxygen in aprotic media, J. Electroanal. Chem., 655, 2, 128-139.
- Lawton, E., A., 1958. Thermal Stability of Copper Phthalocyanine, J. Phys.Chem., 62, 3, 384-384.
- Lee, C., H. ve Ng, D., K., P., 2002. Cerium-Promoted Formation of Metal-Free Phthalocyanines, Tetrahedron Lett., 43, 23, 4211–4214.
- Leznoff, C., C. ve Lever, A., B., P., 1989-1996. Phthalocyanines: Properties and Applications, 1-4, NY: VCH, New York.
- Leznoff, C., C. ve Hall T., W., 1982. The Synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, Tetrahedron Lett., 23, 30, 3023-3026.
- Leznoff, C., C. ve Lever, A.B.P., 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, 3, VCH Publishers, New York.
- Liu, L., C., Lee, C., C. ve Hu, A., T., 2001. Synthesis of Soluble Metallophthalocyanines from a Metal-Free Phthalocyanine by Microwave Irradiation, J. Porphyr. Phthalocya., 5, 11, 806-807.
- Lokesh, K., S. ve Adriaens, A., 2013. Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes, Dyes Pigments, 96, 1, 269-277.
- Luksiene, Z., 2003. Photodynamic Therapy: Mechanism of Action and Ways to Improve the Efficiency of Treatment, Medicina (Kaunas), 39, 12, 1137-1150.
- Mack, J. ve Stillman, M., J., 2001. Assignment of the Optical Spectra of Metal Phthalocyanines Through Spectral Band Deconvolution Analysis and ZINDO Calculations, Coordin. Chem. Rev., 219–221, 993–1032.

- Makarov, S., G., Suvorova, O., N., Litwinski, C., Ermilov, E., A., Roeder, B., Tsaryova, O., Dülcks, T. ve Woehle, D., 2007. Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines, Eur. J. Inorg. Chem., 4, 546–552.
- Maree, D., Nyokong, T., Suhling, K. ve Phillips, D., 2002. Effects of Axial Ligands on the Photophysical Properties of Silicon Octaphenoxypthalocyanine, J. Porphyr. Phthalocya., 6, 6, 373-376.
- Masilela, N. ve Nyokong, T., 2012. Synthesis and Physicochemical Behavior of New Low Symmetry Ge, Ti and Sn Phthalocyanines: Effect of Central Metal, Synthetic Met., 162, 21-22, 1839-1845.
- Masilela, N. ve Nyokong, T., 2012. The Photophysical and Energy Transfer Behaviour of Low Symmetry Phthalocyanine Complexes Conjugated to Coreshell Quantum Dots: An Energy Transfer Study, J. Photoch. Photobio. A, 247, 82– 92.
- Masilela, N., Kleyi, P., Tshentu, Z., Priniotakis, G., Westbroek, P. ve Nyokong, T., 2013. Photodynamic Inactivation of Staphylococcus Aureus Using Low Symmetrically Substituted Phthalocyanines Supported on a Polystyrene Polymer Fiber, Dyes Pigments, 96, 2, 500-508.
- McKeown, N., B., 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.
- McKeown, N., 2005. Science of Synthesis, 17, Capital 9, Thieme Chemistry, Rochdale, UK.
- Miessler, G., L. ve Tarr, D., A., 2002. İnorganik Kimya, In: Karacan, N. ve Gürkan, P., (Eds.), İkinci baskı, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Mineo, P., Lupo, F., Fragal, I., Scamporrino, E. ve Gulino, A., 2012. Properties of Uncharged Water-soluble Tetra(o-methoxypolyethyleneoxy) Phthalocyanine Freebase: Viability of the Optical Response by Means of  $H_3O^+$  Ions, J. Lumin., 132, 2, 409–413.
- Moor, A., C., E., Ortel, B. ve Hasan, T., 2003. Mechanism of Photodynamic Therapy, In: Patrice T., (Ed.), Photodynamic Therapy, Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom.
- Mortimer, R., J., Dyer, A., L. ve Reynolds, J. R., 2006. Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays, 27, 1, 2–18.
- Moser, F., H. ve Thomas, A., L., 1983. The Phthalocyanines, 2, Manufacture and applications, CRC Press, Florida.
- Mthethwa, T., P., Arslanoğlu, Y., Antunes, E. ve Nyokong, T., 2012. Photophysical Behaviour of Cationic 2-(Dimethylamino) Ethanethio Tetrasubstituted Phthalocyanine Complexes in the Presence of Gold Nanoparticles, Polyhedron, 38, 1, 169–177.



- Nemykin, V., N. ve Lukyanets, E., A., 2010. Synthesis of Substituted Phthalocyanines, Arkivoc, 1, 4, 136-208.
- Nombona, N., Antunes, E. ve Nyokong, T., 2010. The Synthesis and Fluorescence Behaviour of Phthalocyanines Unsymmetrically Substituted with Naphthol and Carboxy Groups, Dyes Pigments, 86, 1, 68-73.
- Nowis, D., Makowski, M., Stoklosa, T., Legat, M., Issat, T. ve Jakub, G., 2005. Direct Tumor Damage Mechanisms of Photodynamic Therapy, Acta Biochim. Pol., 52, 2, 339-352.
- Nyokong, T., 2010. Electronic Spectral and Electrochemical Behavior of Near Infrared Absorbing Metallophthalocyanines, In: Jiang, J., (Ed.), Functional Phthalocyanine Molecular Materials, 135, Structure and Bonding, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany, 45-88.
- Obirai, J. ve Nyokong, T., 2005. Synthesis, Electrochemical and Electrocatalytic Behaviour of Thiophene-Appended Cobalt, Manganese and Zinc Phthalocyanine Complexes, Electrochim. Acta, 50, 27, 5427-5434.
- Ogunsipe, A., Maree, D. ve Nyokong, T., 2003. Solvent Effects on the Photochemical and Fluorescence Properties of Zinc Phthalocyanine Derivatives, J. Mol. Struct., 650, 1-3, 131-140.
- Ogunsipe, A. ve Nyokong, T., 2005. Photophysical and Photochemical Studies of Sulphonated Non-Transition Metal Phthalocyanines in Aqueous and Nonaqueous Media, J. Photoch. Photobio. A, 173, 2, 211-220.
- Ölmez, H. ve Yılmaz, V., T., 2008. Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Dördüncü Baskı, Epsilon Reklamcılık Yayıncılık Bilgisayar San. ve Tic. Ltd. Şti, İstanbul.
- Özil, M. ve Canpolat, M., 2013. Solvent-Free Synthesis of Novel Phthalocyanines Containing Triazole Derivatives Under Microwave Irradiation, Polyhedron, 51, 82-89.
- Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., 1982. Annelides. 7. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines. Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104, 19, 5245-5247.
- Pişkin, M., Durmuş, M. ve Bulut, M., 2011. Synthesis, Characterization, Photophysical and Photochemical Properties of 7-Oxy-3-Methyl-4-Phenylcoumarin-Substituted Indium Phthalocyanines, Inorg. Chim. Acta, 373, 1, 107-116.
- Qiu, L., Zhai, J., Shen, Y., Guo, L., Ma, G., Liu, Y., Mi, J. ve Qian, S., 2005. Preparation of a Novel Class of Phthalocyanine Containing Cross-Linked Polymers and Their Thin Films, Thin Solid Films, 471, 1-2, 96-99.

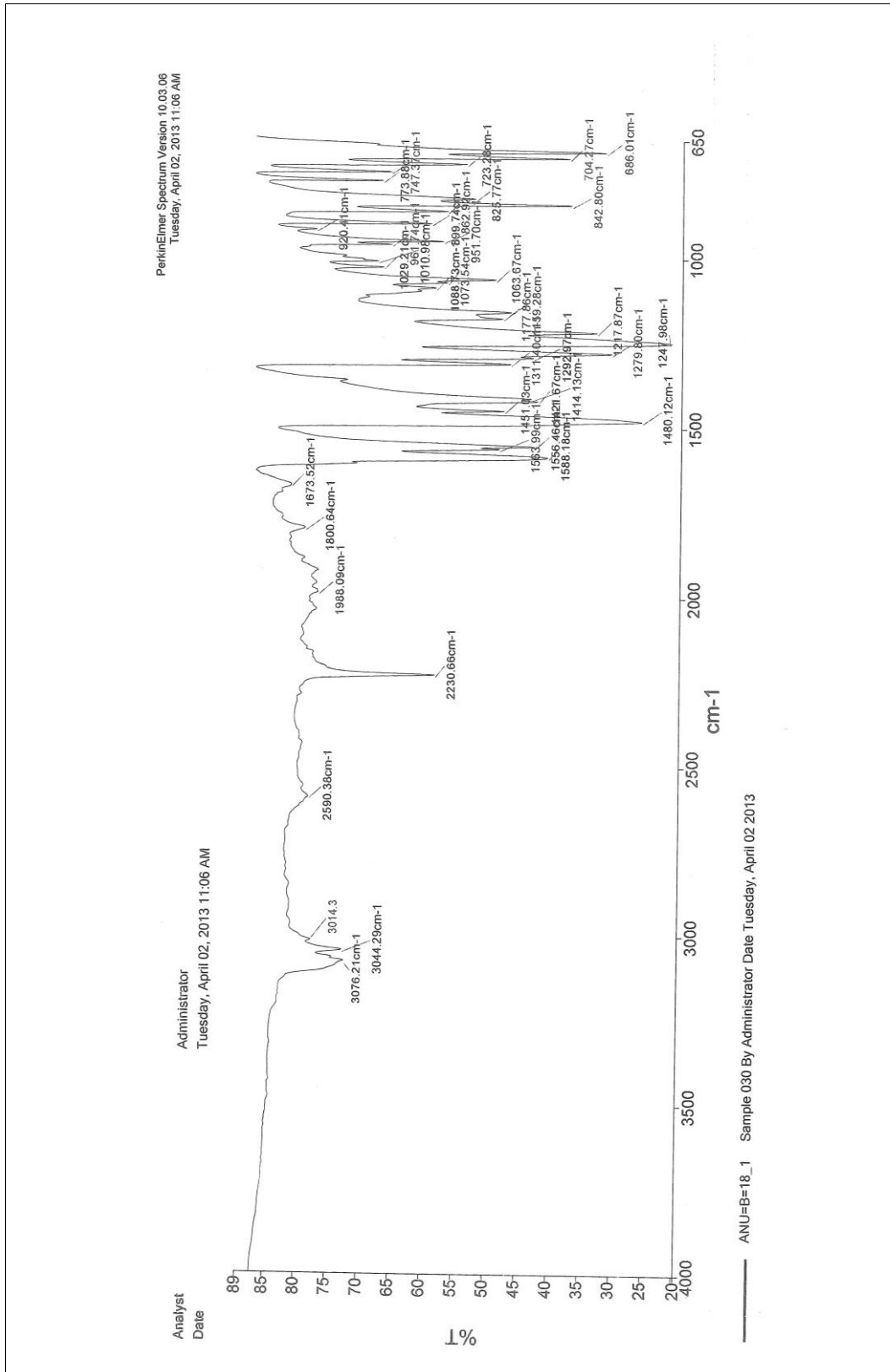
- Qiu T., Xu X., Liu, J. ve Qian X., 2009. Novel Perfluoroalkyl Phthalocyanine Metal Derivatives: Synthesis and Photodynamic Activities, Dyes Pigments, 83, 1, 127–133.
- Raab, O., 1900. Uber die Wirkung, fluorescirender Stoffe auf infusorien, Zoo Biol., 39, 524-526.
- Rauschnabel, J. ve Hanack, M., 1995. New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36, 10, 1629-1632.
- Rodriguez-Morgade, M., S., De la Torre, G. ve Torres, T., 2003. Design and Synthesis of Low-Symmetry Phthalocyanines and Related Systems. In: Kadish, K., M., Smith, K., M. ve Guillard, R. (Eds.), The Porphyrin Handbook, 15, Phthalocyanines: Synthesis, Academic Press, USA.
- Sadıkoğlu, M., 2005. Camsı Karbon ve Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrotlar Kullanılarak Bazı Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Schlettwein, D., 2001. Electronic Properties of Molecular Organic Semiconductor Thin Films. In: Nalwa, H., S., (Ed.), Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials, Academic Press, USA.
- Seikel, E., Grau, M., Käsmaier, R., Oelkers, B. ve Sundermeyer, J., 2011. Synthesis and crystal structure of novel, soluble titanyl phthalocyanines, Inorg. Chim. Acta, 374, 1, 119–126.
- Seotsanyana-Mokhosi, I., Kuznetsova, N. ve Nyokong, T., 2001. Photochemical Studies of Tetra 2, 3-Pyridinoporphyrazines, J. Photoch. Photobio. A, 140, 3, 215-222.
- Sesalan, B., Ş., Koca, A. ve Gül, A., 2008. Water Soluble Novel Phthalocyanines Containing Dodeca-Amino Groups, Dyes Pigments, 79, 3, 259-264.
- Sezer, B., Şener, M., K., Koca, A., Erdoğan, A. ve Avcıata, U., 2010. Synthesis, electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrocolorimetry of phthalocyanine–anthraquinone hybrids, Synthetic Met., 160, 19–20, 2155-2166.
- Sharman W., M. ve Van Lier J., E., 2003. Synthesis of Phthalocyanine Precursors. In: Kadish, K., M., Smith, K., M. ve Guillard, R. (Eds), The Porphyrin Handbook, 15, Phthalocyanines: Synthesis, Academic Press, USA.
- Shu, J., H., Wickle, H., C. ve Chin, B., A., 2010. Passive Chemiresistor Sensor Based on Iron (II) Phthalocyanine Thin Films for Monitoring of Nitrogen Dioxide, Sensor. Actuat. B-Chem, 148, 2, 498–503.
- Skoog, D., A., Holler, F., J. ve Nieman, T., A., 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri, In: Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., (Eds.), 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara.

- Skoog, D., A., 1985. Principles of Instrumental Analysis, Third Edition, Saunders College Publishing, Japan.
- Skoog, D., A., West, D., M., Holler, F., J. ve Crouch, S., R., 2004. Analitik Kimya Temel İlkeler, In: Kılıç, E. ve Yılmaz, H., (Eds.), 8. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Sleven, J., Görller-Walrand, C. ve Binnemans, K., 2001. Synthesis, Spectral and Mesomorphic Properties of Octa-Alkoxy Substituted Phthalocyanine Ligands and Lanthanide Complexes, Materials Science and Engineering: C, 18, 1-2, 229-238.
- Snow, A., W., 2003. Phthalocyanine Aggregation. In: Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R. (Eds) Porphyrin Handbook, Phthalocyanine Properties and Materials, 17, 109. Academic Press, New York.
- Sternberg, E., D., Dolphin, D. ve Brickner, C., 1998. Porphyrin-based Photosensitizers for Use in Photodynamic Therapy, Tetrahedron, 54, 17, 4151-4202.
- Sürgün, S., 2008. Fonksiyonel Gruplar İçeren Ftalosiyanın ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Thomas, A., T., 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Thompson, J., A., Murata, K., Miller, D., C., Stanton, J., L., Broderick, W., E., Hoffman B., M. ve Ibers, J., A., 1993. Synthesis of High-Purity Phthalocyanines (Pc)-High Intrinsic Conductivities in the Molecular Conductor H<sub>2</sub>(Pc)I and Ni(Pc)I, Inorg. Chem., 32, 16, 3546-3553.
- Tolbin, A.,Y., Pushkarev, V., E., Nikitin, G., F. ve Tomilova, L.,G., 2009. Heteroligand and Heteronuclear Clamshell-Type Phthalocyanines: Selective Preparation, Spectral Properties, and Synthetic Application, Tetrahedron Lett., 50, 34, 4848–4850.
- Topuz, B., B., Gündüz, G., Mavis, B. ve Çolak, Ü., 2013. Synthesis and Characterization of Copper Phthalocyanine and Tetracarboxamide Copper Phthalocyanine Deposited Mica-Titania Pigments, Dyes Pigments, 96, 1, 31-37.
- Tretyakova, I., N., Chernii, V.,Y., Tomachynski, L., A. ve Volkov, S.V., 2007. Synthesis and Luminescent Properties of New Zirconium(IV) and Hafnium(IV) Phthalocyanines with Various Carbonic Acids as Out-Planed Ligands, Dyes Pigments, 75, 1, 67-72.
- Tunalı, N., K. ve Özkar, S., 2007. Anorganik Kimya, Altıncı baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Tunçel, T., Bergisadi, M., Akın, L., Otuk, G. ve Kuşcu, İ., 1996. In-Vitro and In-Vivo Studies on Micro Capsules and Tabletted Micro Capsules Cephadrine, Pharmazie, 51, 3, 168-171.

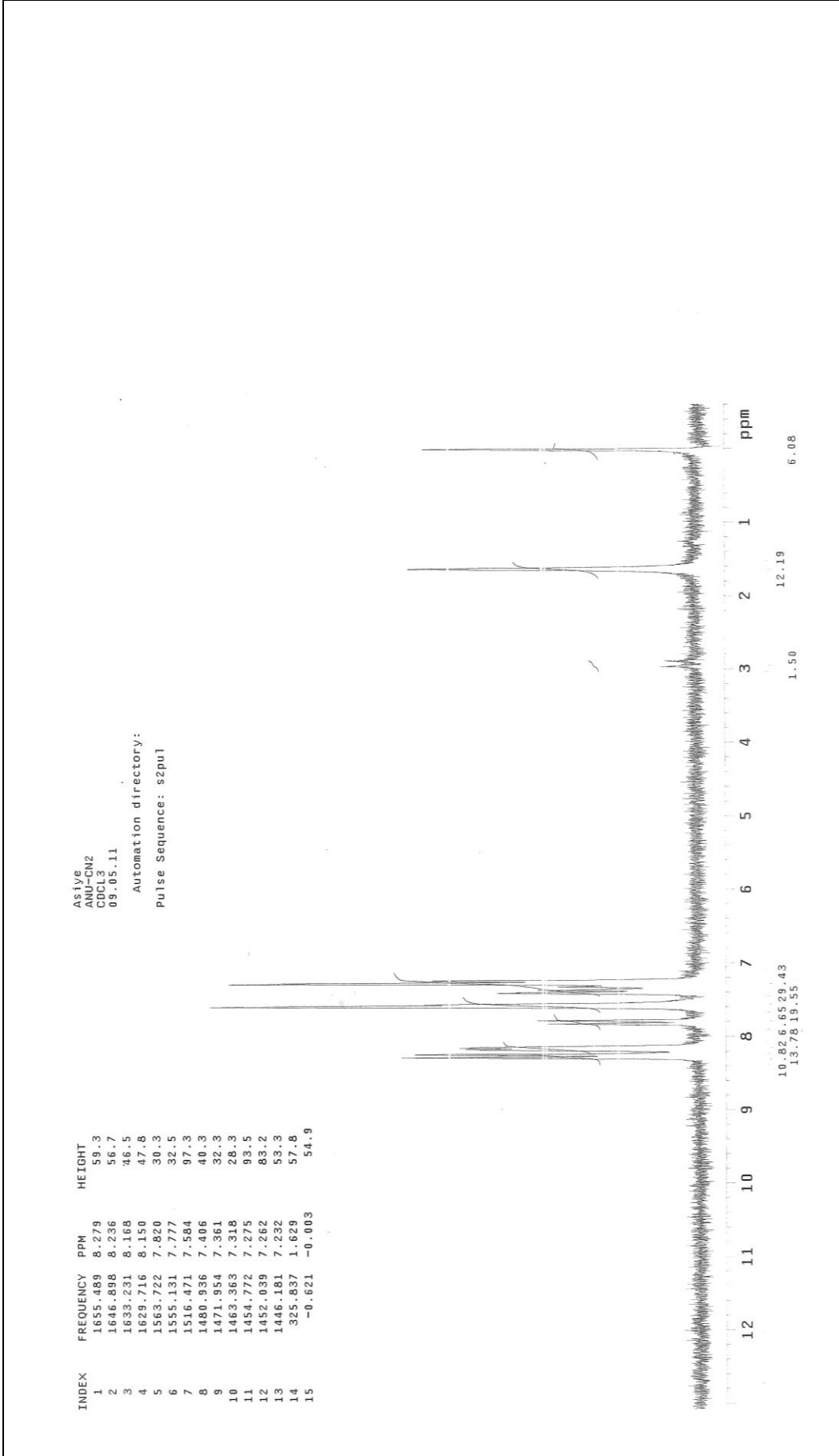
- Tural, H., Gökçel, H., İ. ve Ertaş, F., N., 2003. Enstrümental Analiz 1 Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir.
- Uğur, A., L., Erdoğan, A., Koca, A. ve Avcıata, U., 2010. Synthesis, Spectroscopic, Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of Metal Free, Manganese, and Cobalt Phthalocyanines Bearing Peripherally Octakis-[4-(thiophen-3-yl)-phenoxy] Substituents, Polyhedron, 29, 18, 3310-3317.
- Veerendra, N., R., Rekha, R., K., Chandana, G. ve Sangeeta, S., 2009. Photodynamic Therapy, Indian Journal of Dental Advancements, 1, 1, 46-50.
- Verdree, V., T., Pakhomov, S., Su, G., Allen, M. W., Countryman, A., C., Hammer, R., P. ve Soper, S., A., 2007. Water Soluble Metallo-Phthalocyanines: The Role of the Functional Groups on the Spectral and Photophysical Properties, J. Fluoresc., 17, 5, 547-563.
- Vrouenraets, M., B., Visser, G., W., Snow, G., B. ve Van Dongen, G., A., 2003. Basic Principles, Applications in Oncology and Improved Selectivity of Photodynamic Therapy, Anticancer Res., 23, 1B, 505-522.
- Wang, J. ve Hutchins, L., D., 1985. Activation of Glassy Carbon Electrodes by Alternating Current Electrochemical Treatment, Anal. Chim. Acta, 167, 325-334.
- Wightman R., M., Deakin, M., R., Kovach, P., M., Kuhr, W., G. ve Stutts, K., J., 1984. Methods to Improve Electrochemical Reversibility at Carbon Electrodes, J. Electrochem. Soc., 131, 7, 1578-1583.
- Wilson, B., C., 2002. Photodynamic Therapy for Cancer: Principles, Can. J. Gastroenterol., 16, 6, 393-396.
- Wöhrle, D., Meyer, G. ve Wahl, B., 1980. Polymere phthalocyanine und ihre vorstufen, 1. Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1,2,4,5-tetracyanbenzol, Die Makromolekulare Chemie, 181, 10, 2127-2135.
- Yabaş, E., 2005. Sandviç Ftalosiyanin İçeren Dendrimerlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Yamada, S. ve Sato, H., 1962. Some Physical Properties of Glassy Carbon, Nature, 193, 4812, 261-262.
- Yang, H., Peng, Y., Huang, L., Zhang, H., Wang, Y. ve Xie, S., 2013. Photoinduced Intra-Molecular Energy Transfer in a Novel Zinc (II) Phthalocyanine Bearing Poly(Arylbenzylether) Dendritic Substituents, J. Lumin., 135, 26-30.
- Yang, J., 2006. Synthesis of Novel Red-Shifted Phthalocyanines, Ph.D Thesis, The Second of Chemical Science, Dublin City University.

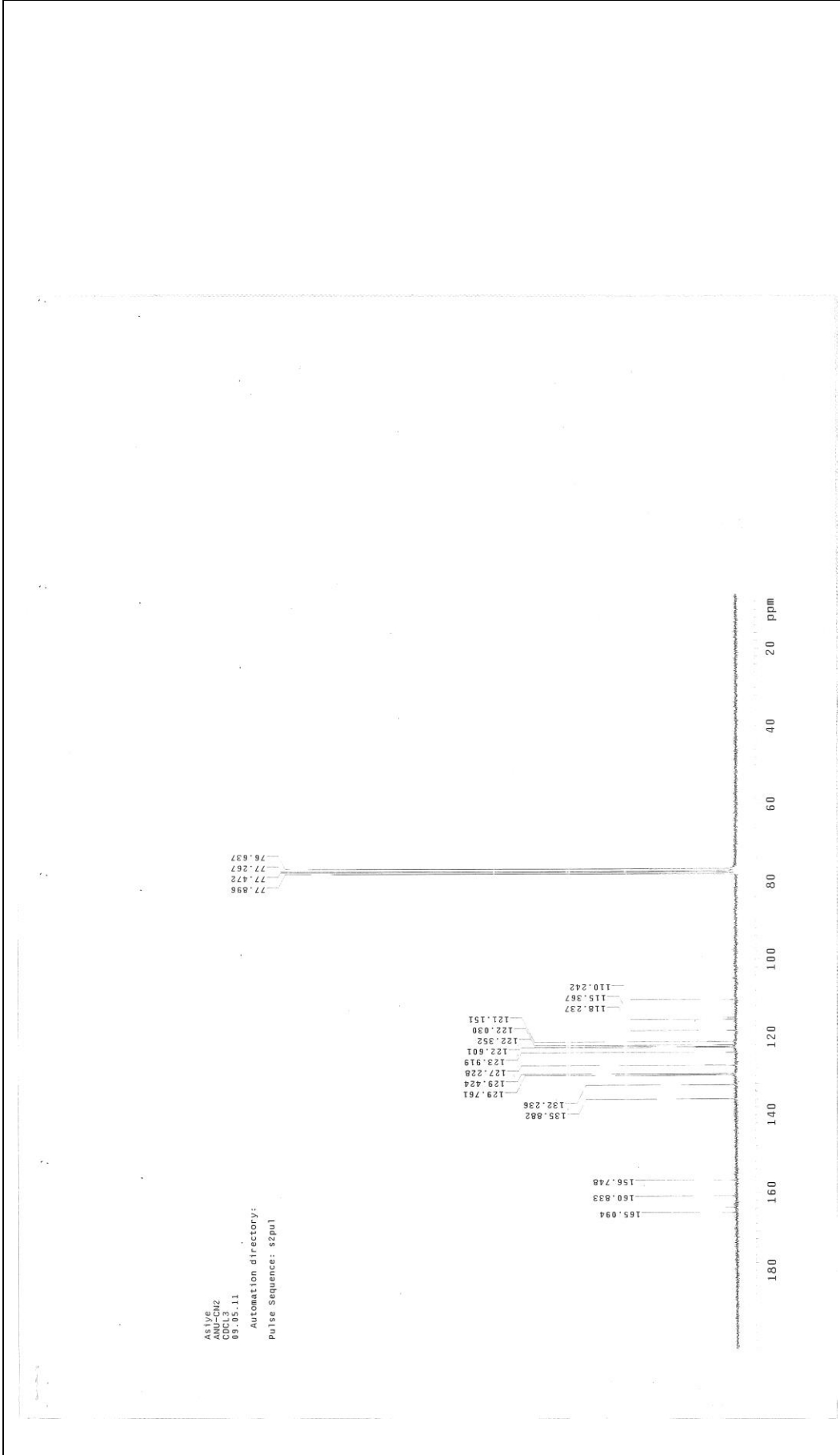
- Yanık, H., Aydın, D., Durmuş, M. ve Ahsen, V., 2009. Peripheral and non-peripheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry, J. Photoch. Photobio. A, 206, 1, 18–26.
- Yanık, H., 2010. Yeni İndiyum Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Yaraşır, M., N., Koca, A., Kandaz, M. ve Salih, B., 2007. Voltammetry and Spectroelectrochemical Behavior of a Novel Octapropylporphyrizinato Lead(II) Complex, J. Phys. Chem. C, 111, 16558-16563.
- Yavuz, A., 2009. Synthesis and Characterization of Electrochemically Polymerized Metal-free, Nickel and Zinc Containing Phthalocyanine Derivatives, Ph.D Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
- Yıldırım, N. ve Bekircan, O., 2013. Use of Ester Formylhydrazones for the Synthesis of 1,2,4-Triazole and 1,3,4-Oxadiazole Derivatives, J. Chem. Res., 37, 3, 160-163.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993. Enstrümental Analiz, 1.Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Young, G., J. ve Onyebuagu, W., 1990. Synthesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, The Journal of Organic Chemistry, 55, 7, 2155-2159.
- Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z., Z. ve Bekaroğlu, Ö., 1996. Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemicals Sensors, Appl. Organomet. Chem., 10, 8, 557-577.
- Zhu, Y., J., Huang, J., D., Jiang, X., J. ve Sun, J., C., 2006. Novel Silicon Phthalocyanines Axially Modified by Morpholine: Synthesis, Complexation with Serum Protein and in vitro Photodynamic Activity, Inorg. Chem. Commun., 9, 5, 473–477.
- Zorlu, Y., Dumoulin, F., Durmuş, M. ve Ahsen, V., 2010. Comparative Studies of Photophysical and Photochemical Properties of Solketal Substituted Platinum(II) and Zinc(II) Phthalocyanine Sets, Tetrahedron, 66, 17, 3248-3258.
- URL-1, <http://engelliler.gen.tr/f28/kanser-tedavisinde-fotodinamik-terapi-997/> 28 Mart 2013.
- URL-2, <http://elektrokimyayazokulu.ege.edu.tr/sunum/elektrokimyasal-olcumlarda-temel-islemler.pdf>, 09 Nisan 2013.
- URL-3, [http://www.bayar.edu.tr/besergil/eak\\_4\\_1\\_voltam.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/eak_4_1_voltam.pdf) 05 Nisan 2013.

## 7. EKLER

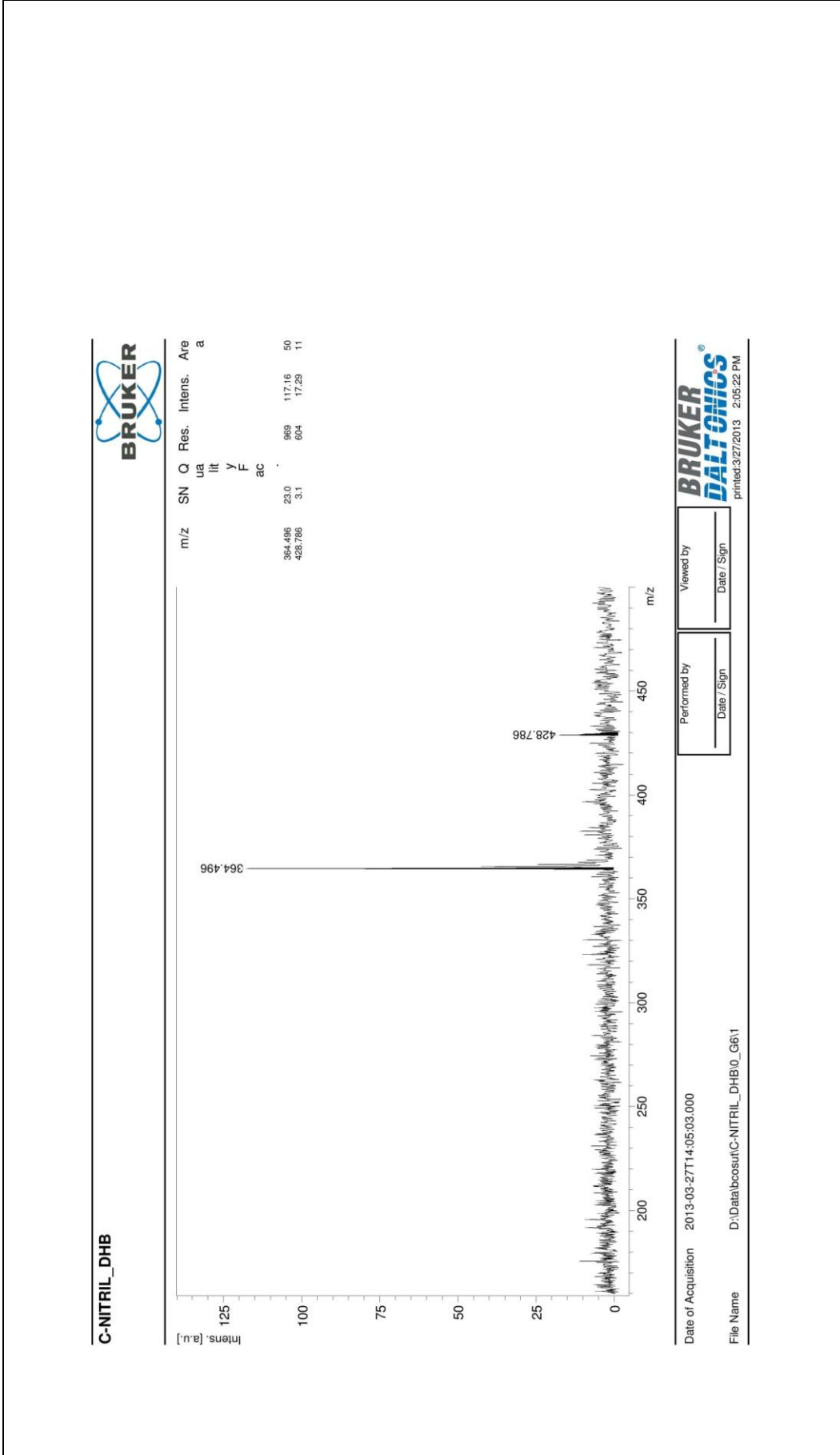


Ek Şekil 1. 3 bileşiğinin IR spektrumu

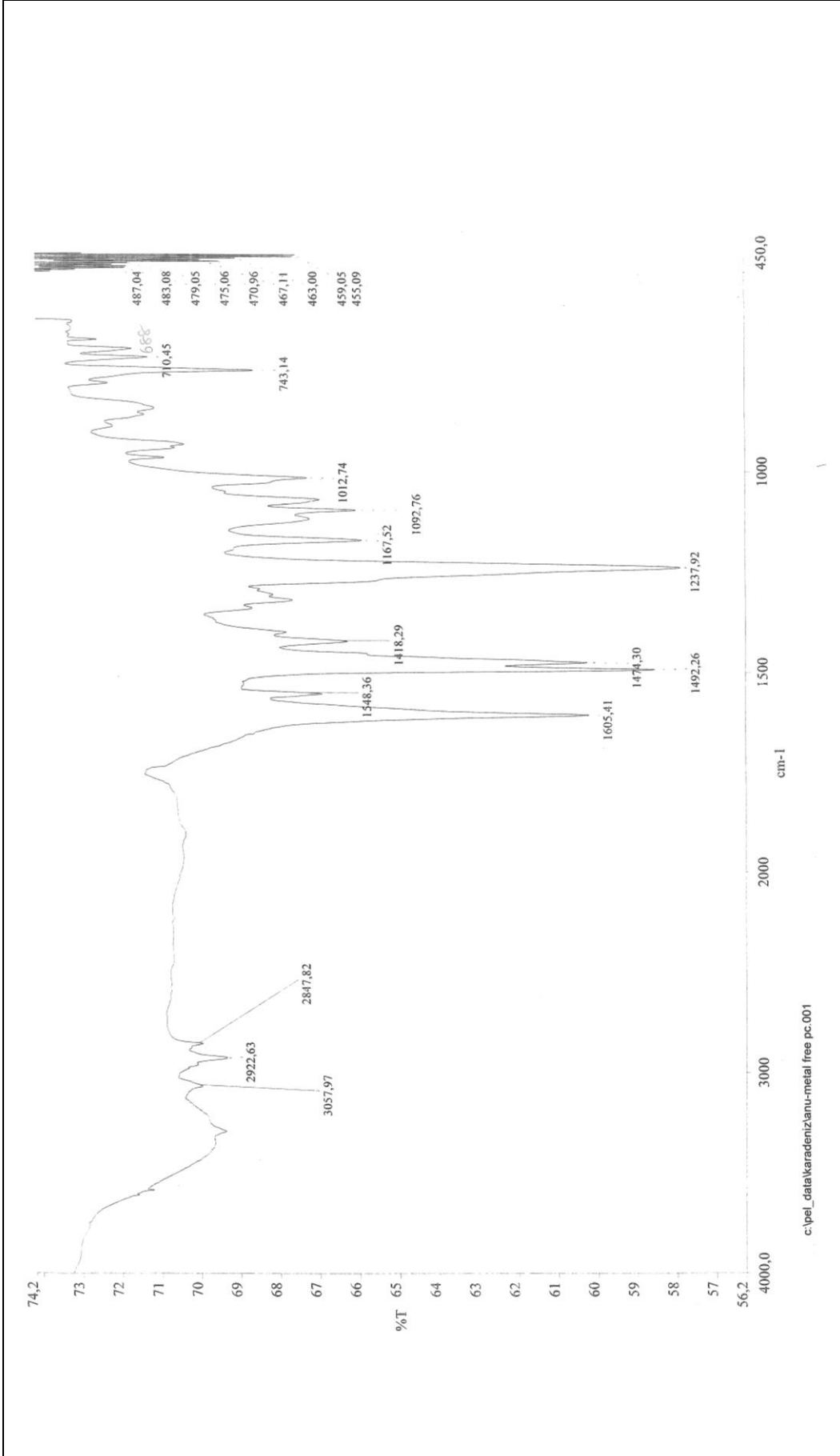
Ek Şekil 2. 3 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Ek Şekil 3. 3 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

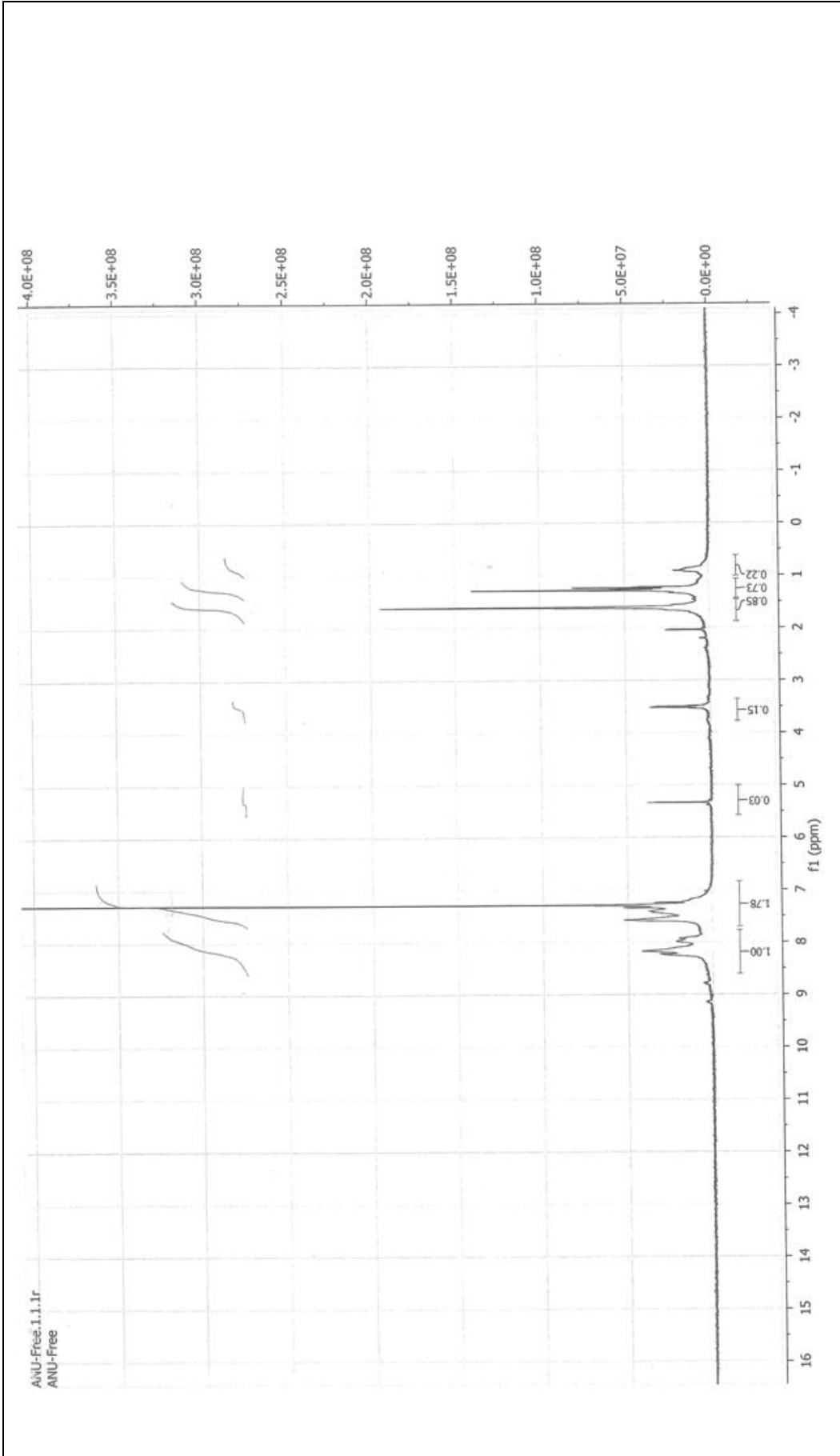


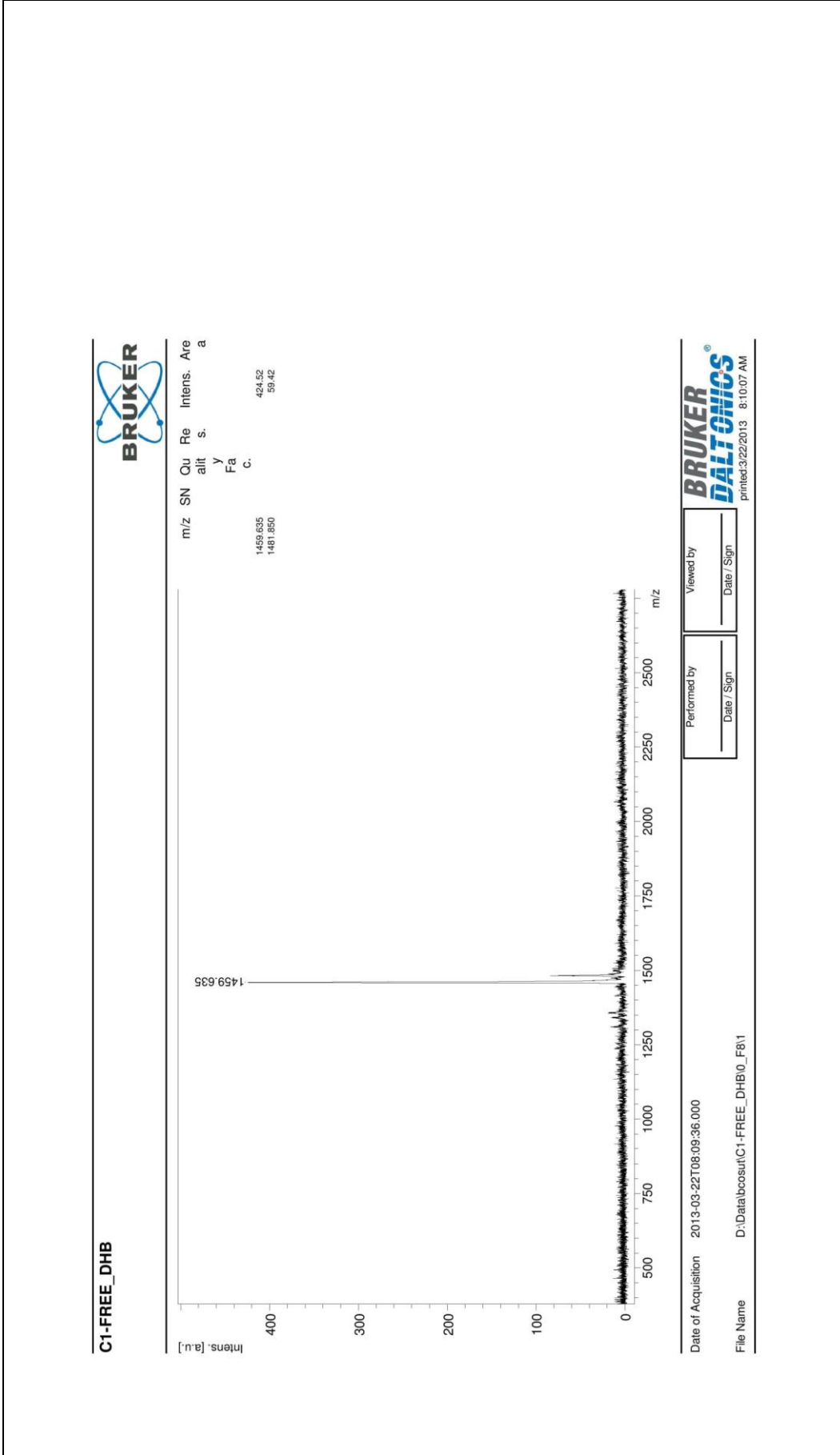


Ek Şekil 4. 3 bileşiğinin kütle spektrumu

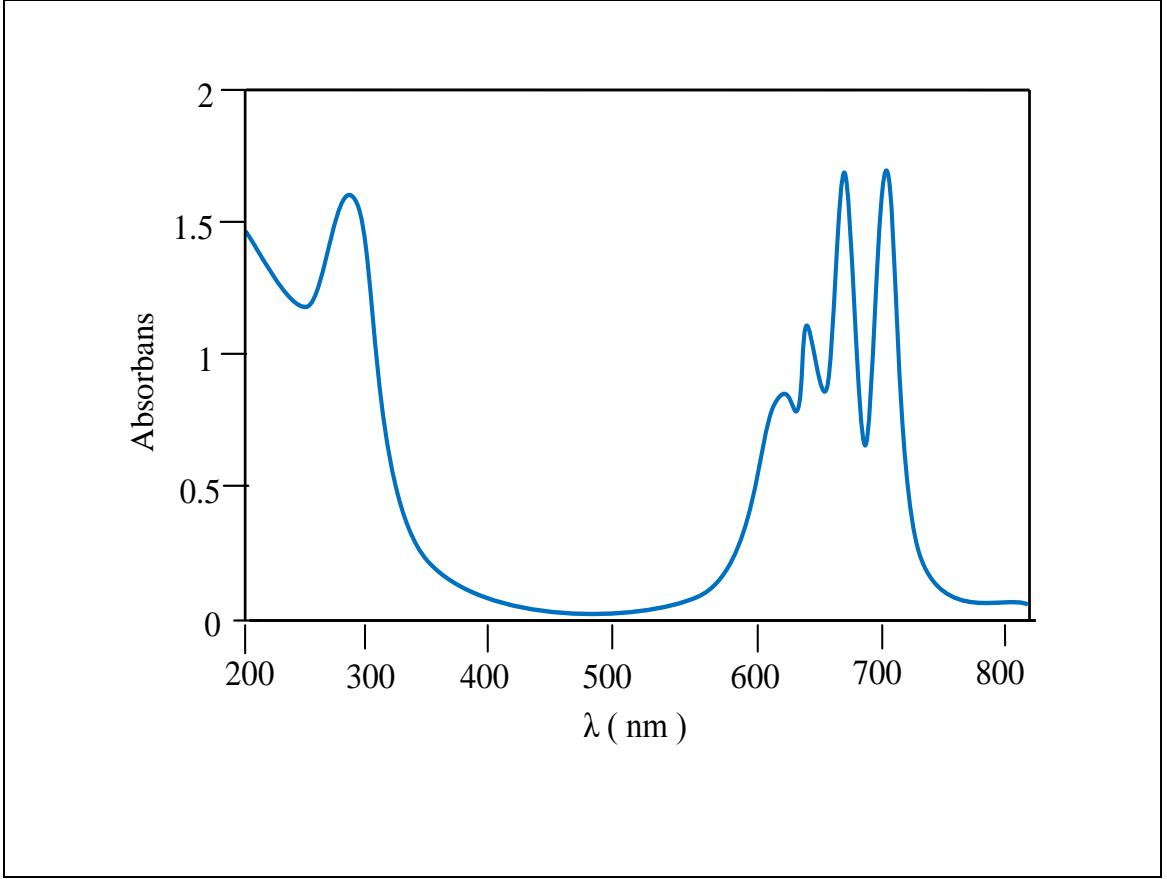


Ek Şekil 5. 4 bileşiğinin IR spektrumu

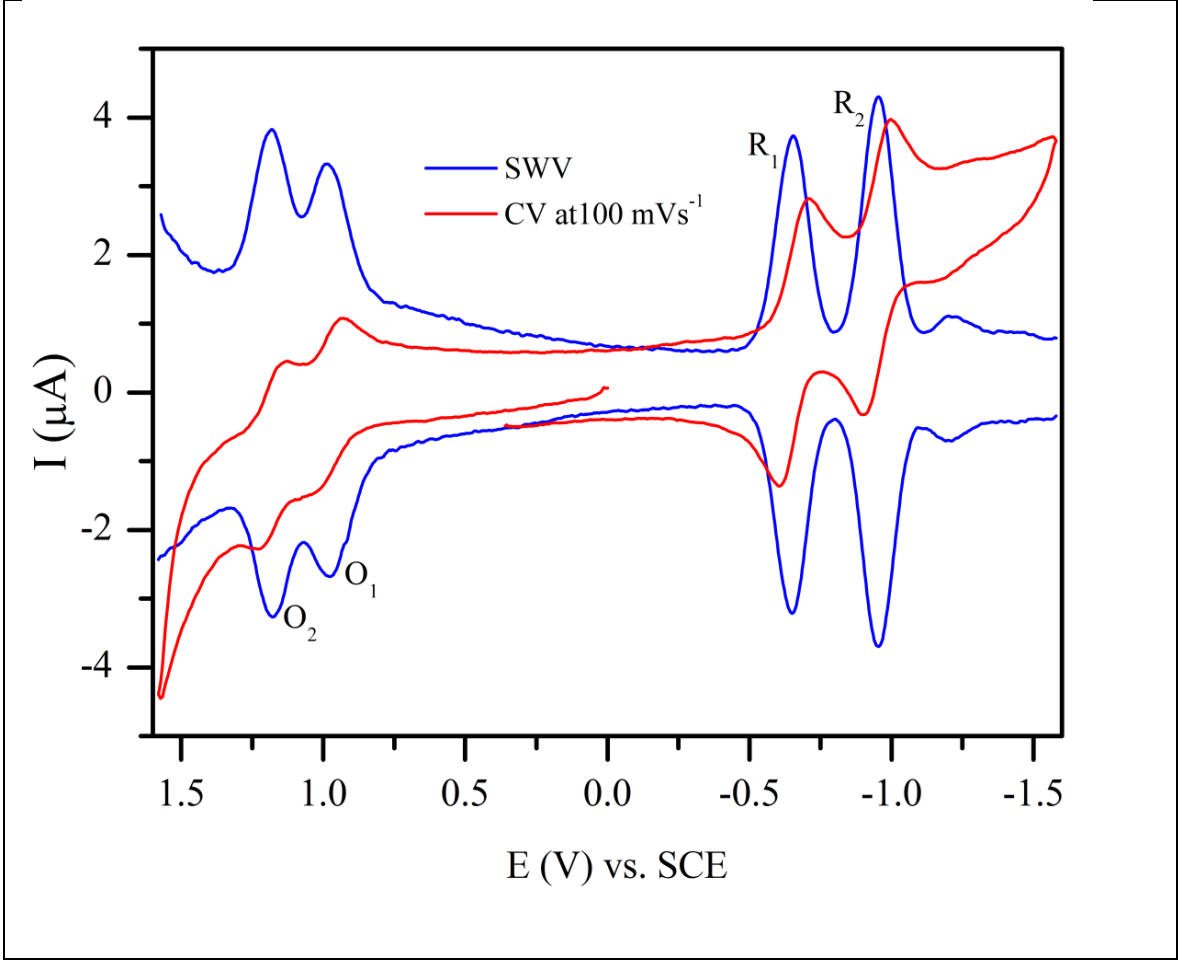
Ek Şekil 6. 4 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



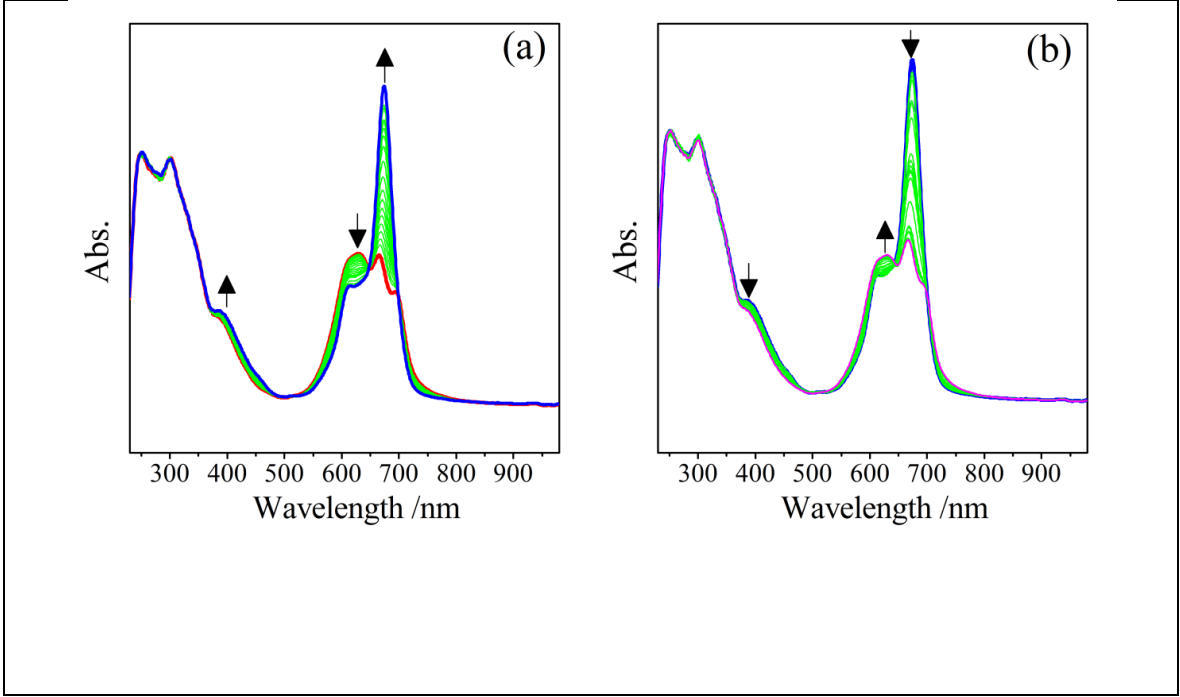
Ek Şekil 7. 4 bileşiğinin kütle spektrumu



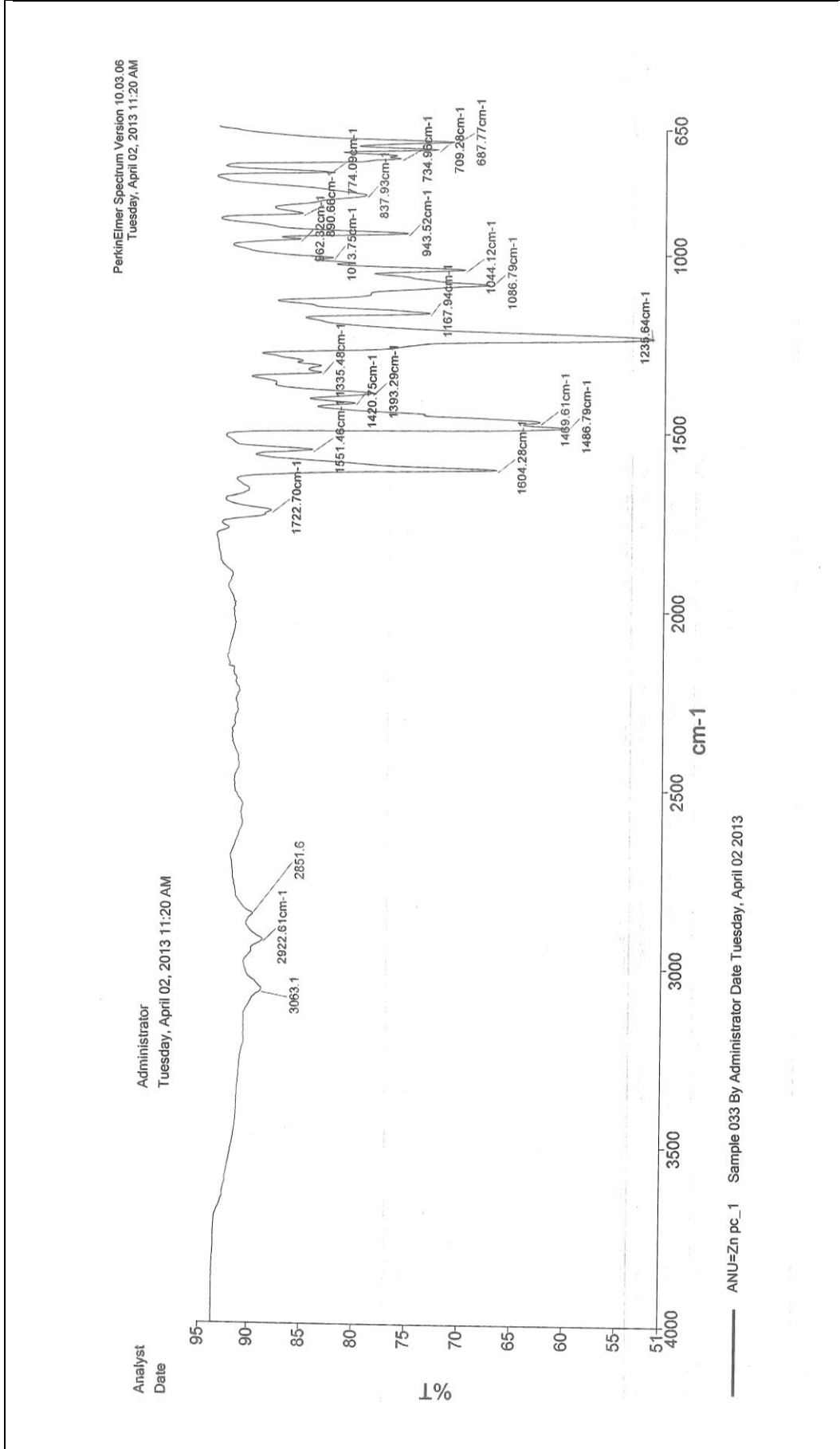
Ek Şekil 8. 4 bileşğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 9. 4 bileşiğinin Pt çalışma elektrodunda DCM/TBAP içinde  $0.100 \text{ Vs}^{-1}$  tarama hızında dönüşümlü ve kare dalga voltamogramları

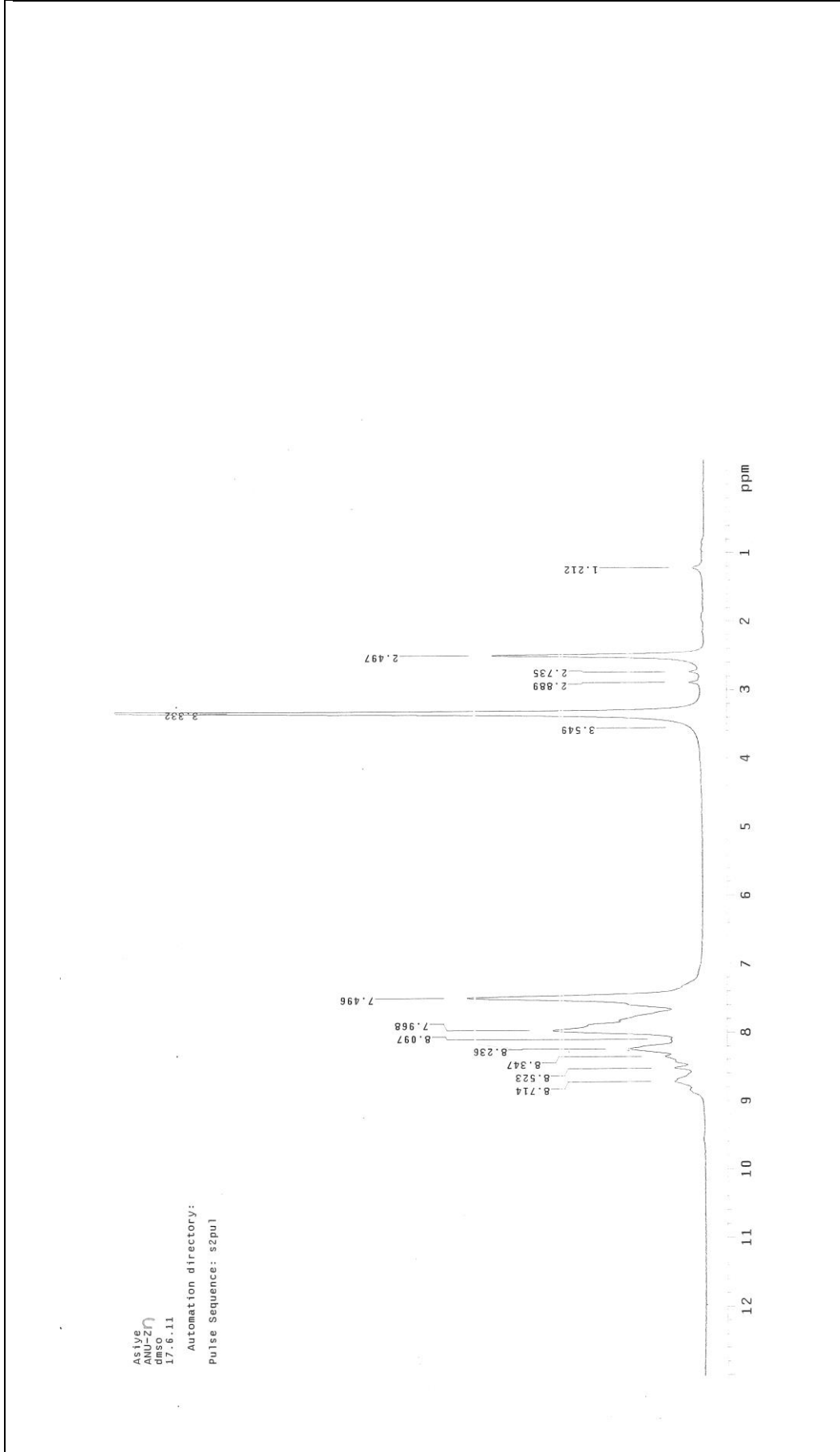


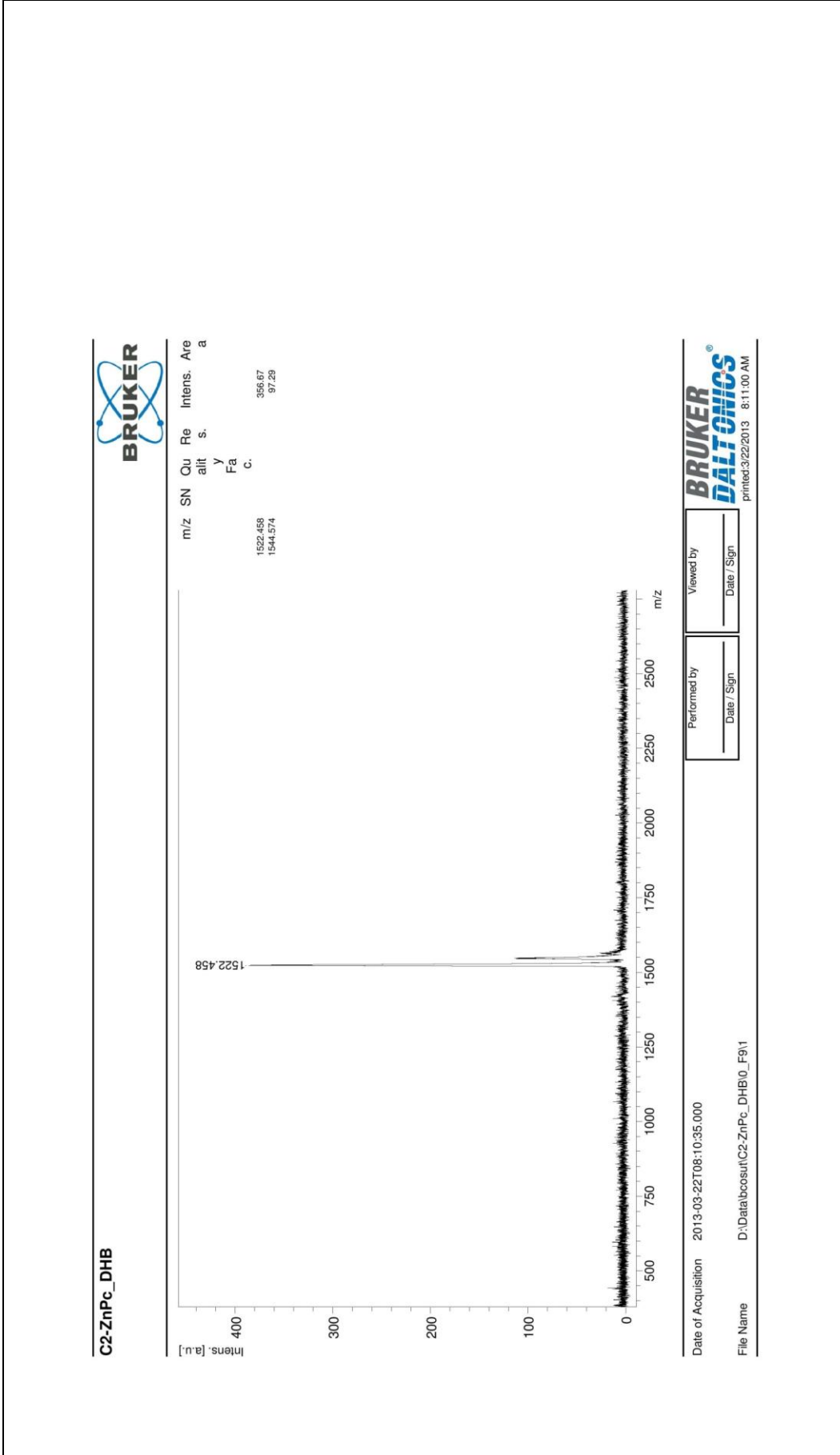
Ek Şekil 10. 4 bileşiminin DCM/TBAP içindeki *in-situ* UV-Vis spektral değişimleri a)  $E_{uyg}$ : -0.80 V, b)  $E_{uyg}$ : -1.50 V.



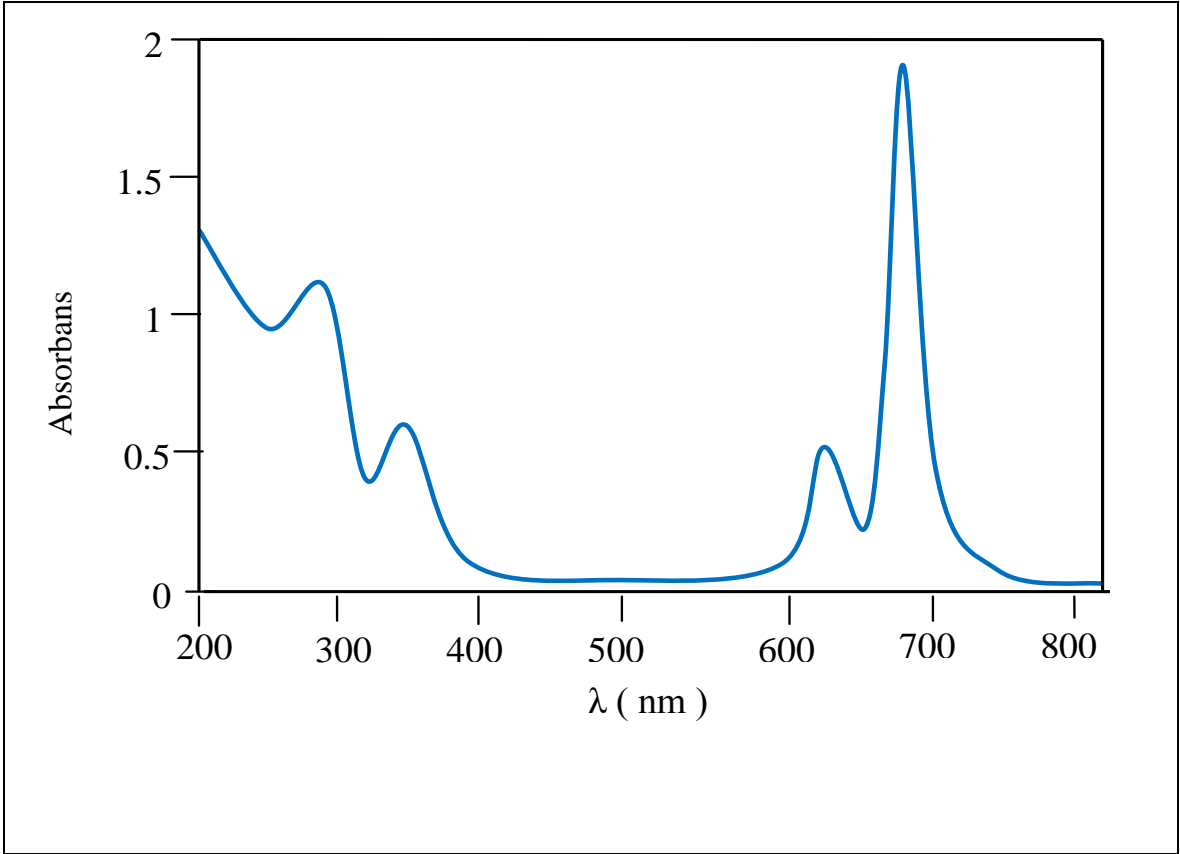
Ek Şekil 11. 5 bileşiğinin IR spektrumu



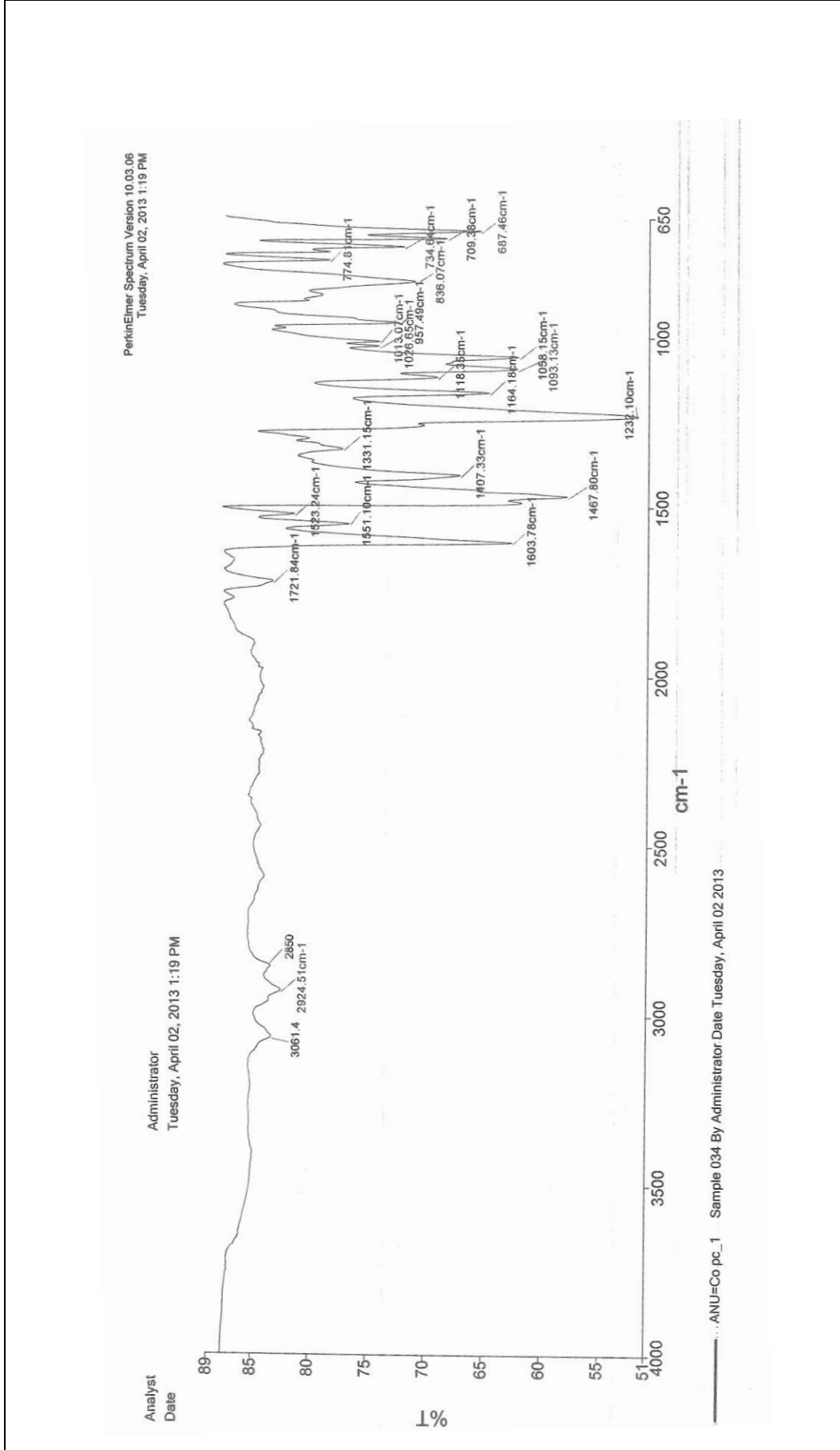
Ek Şekil 12. **5** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



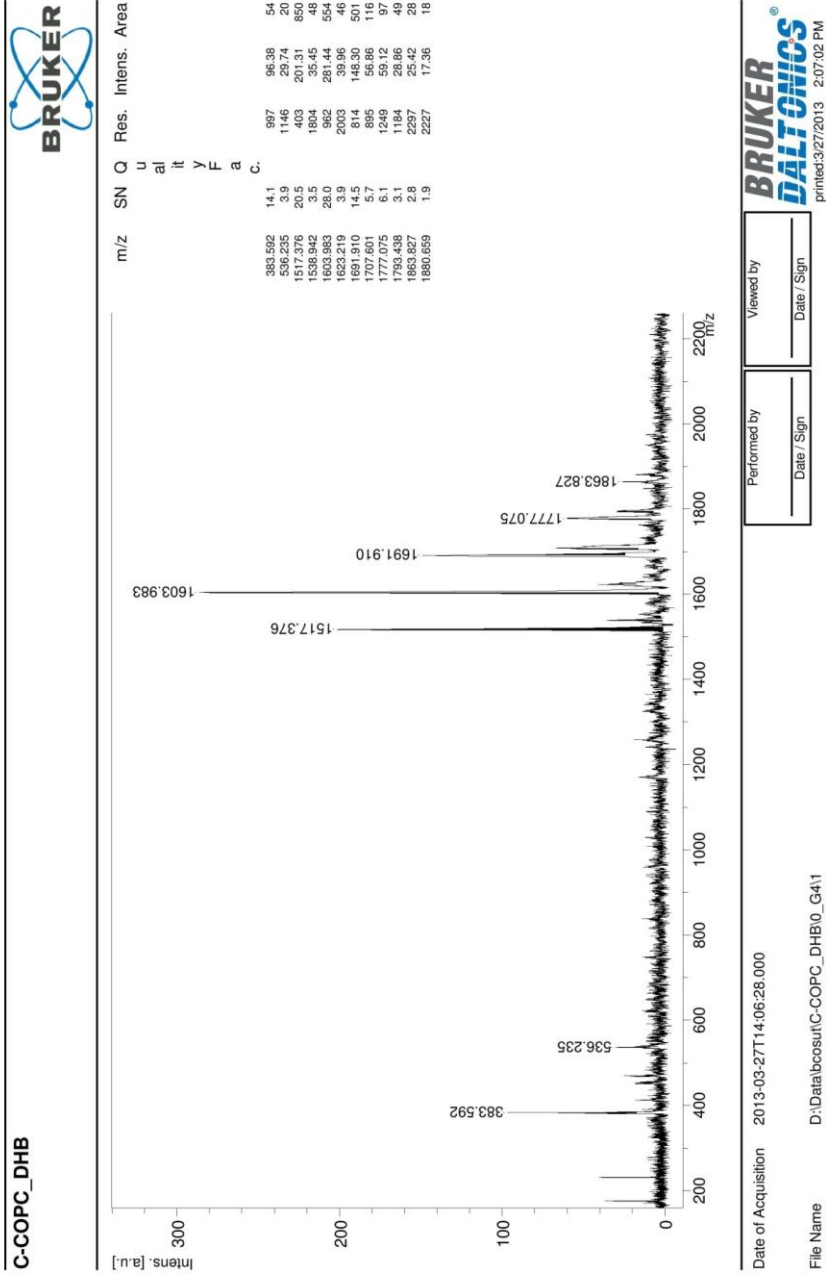
Ek Şekil 13. 5 bileşiğinin kütle spektrumu



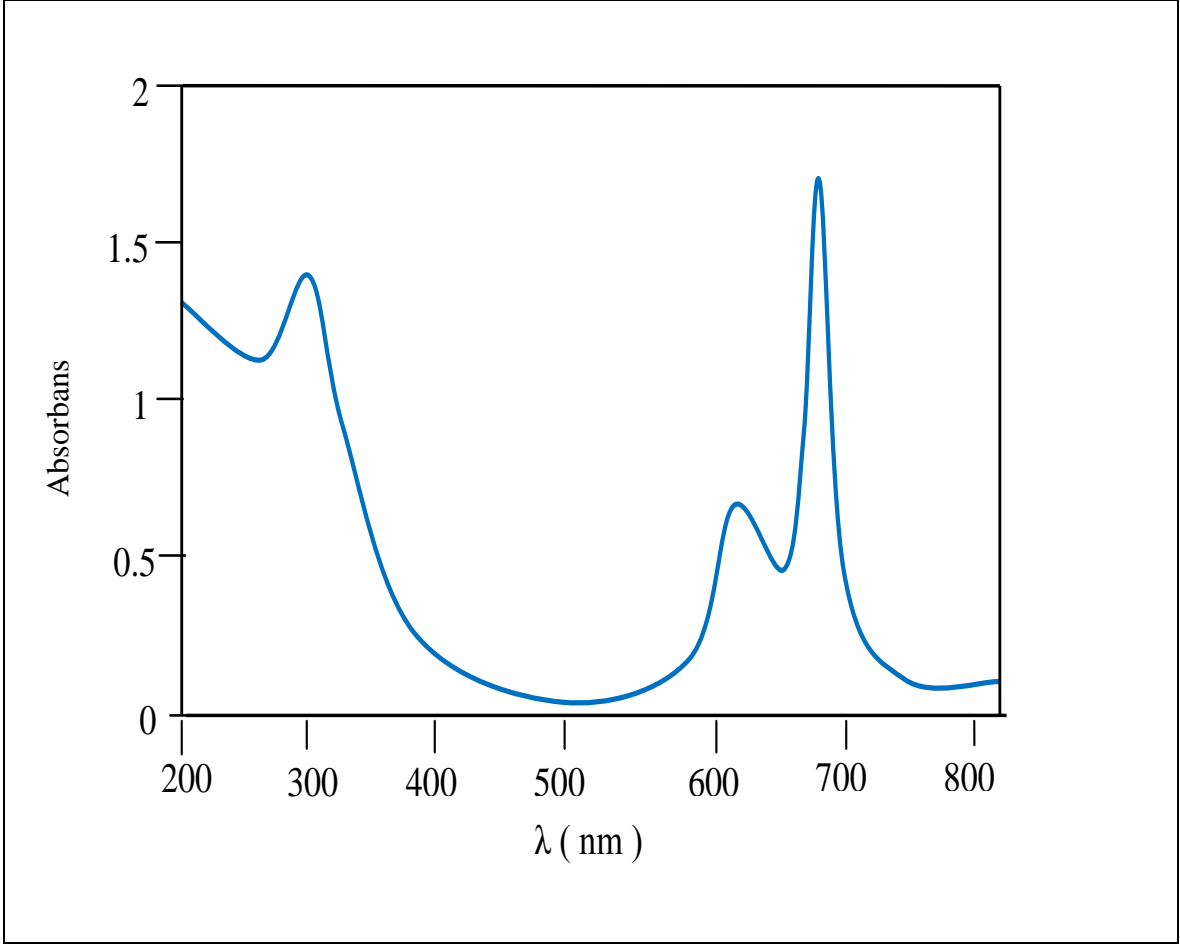
Ek Şekil 14. 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



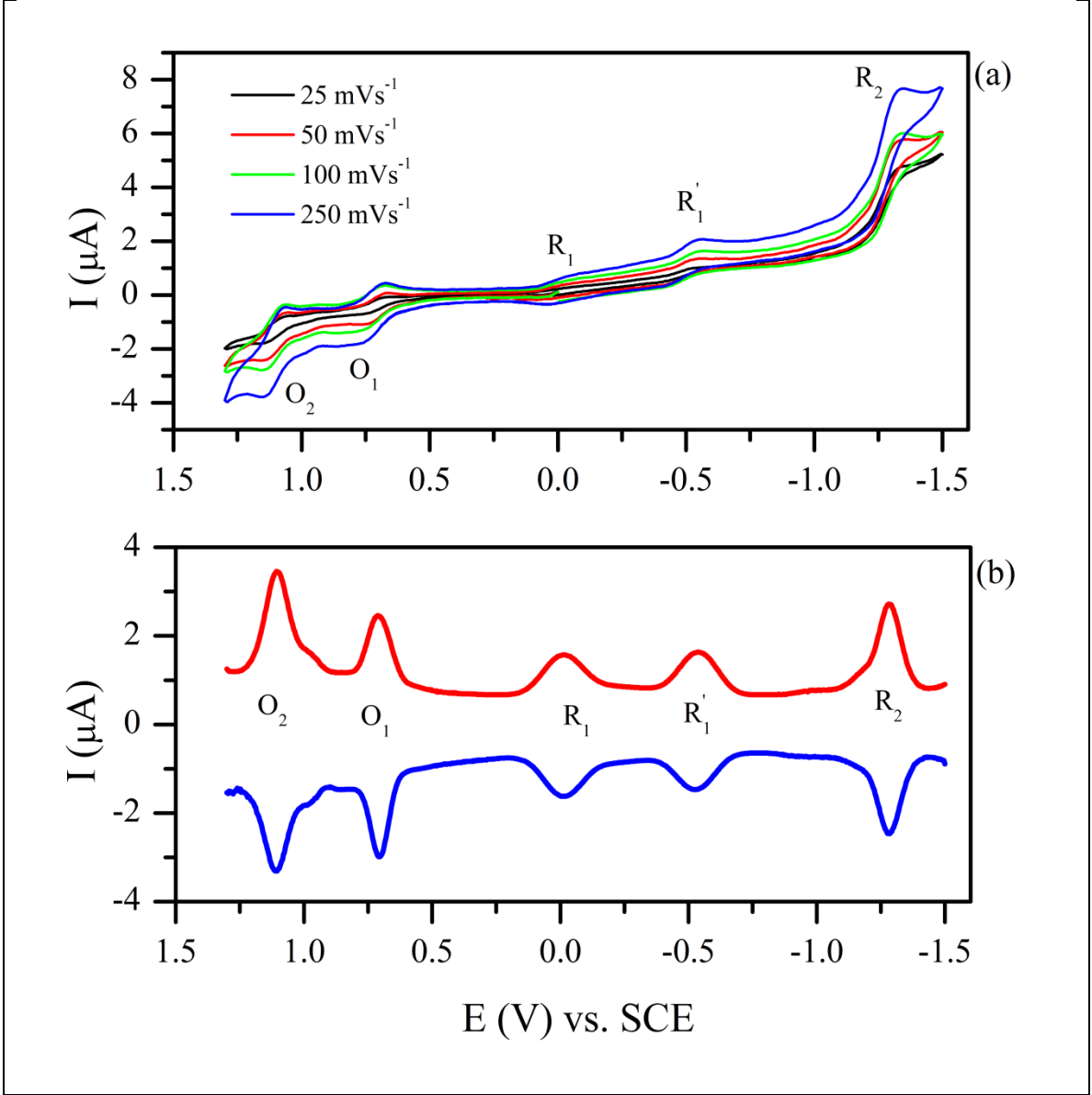
Ek Şekil 15. 6 bileşiğinin IR spektrumu



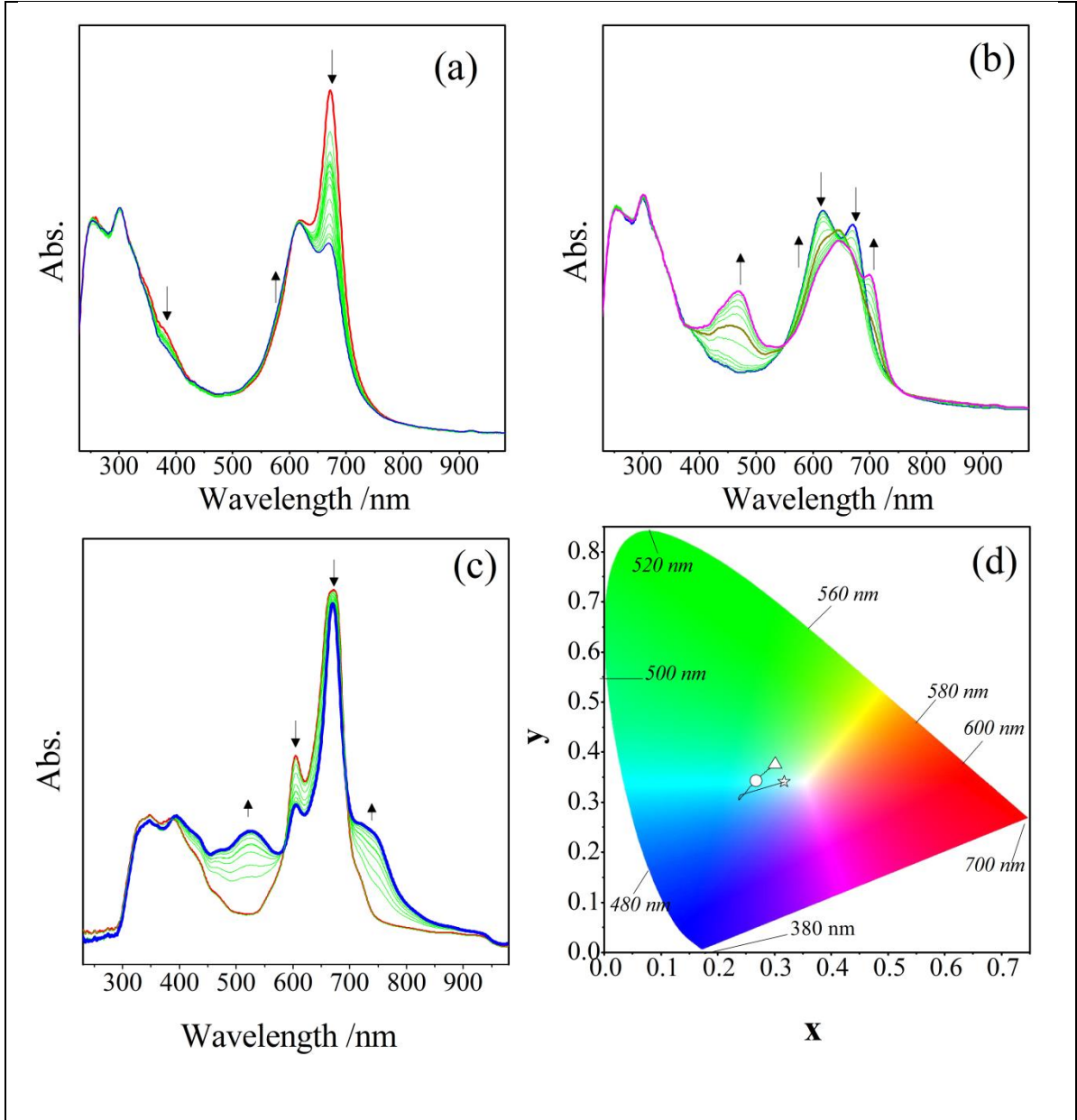
Ek Şekil 16. 6 bileşiğinin kütle spektrumu



Ek Şekil 17. **6** bileşğinin UV-Vis spektrumu

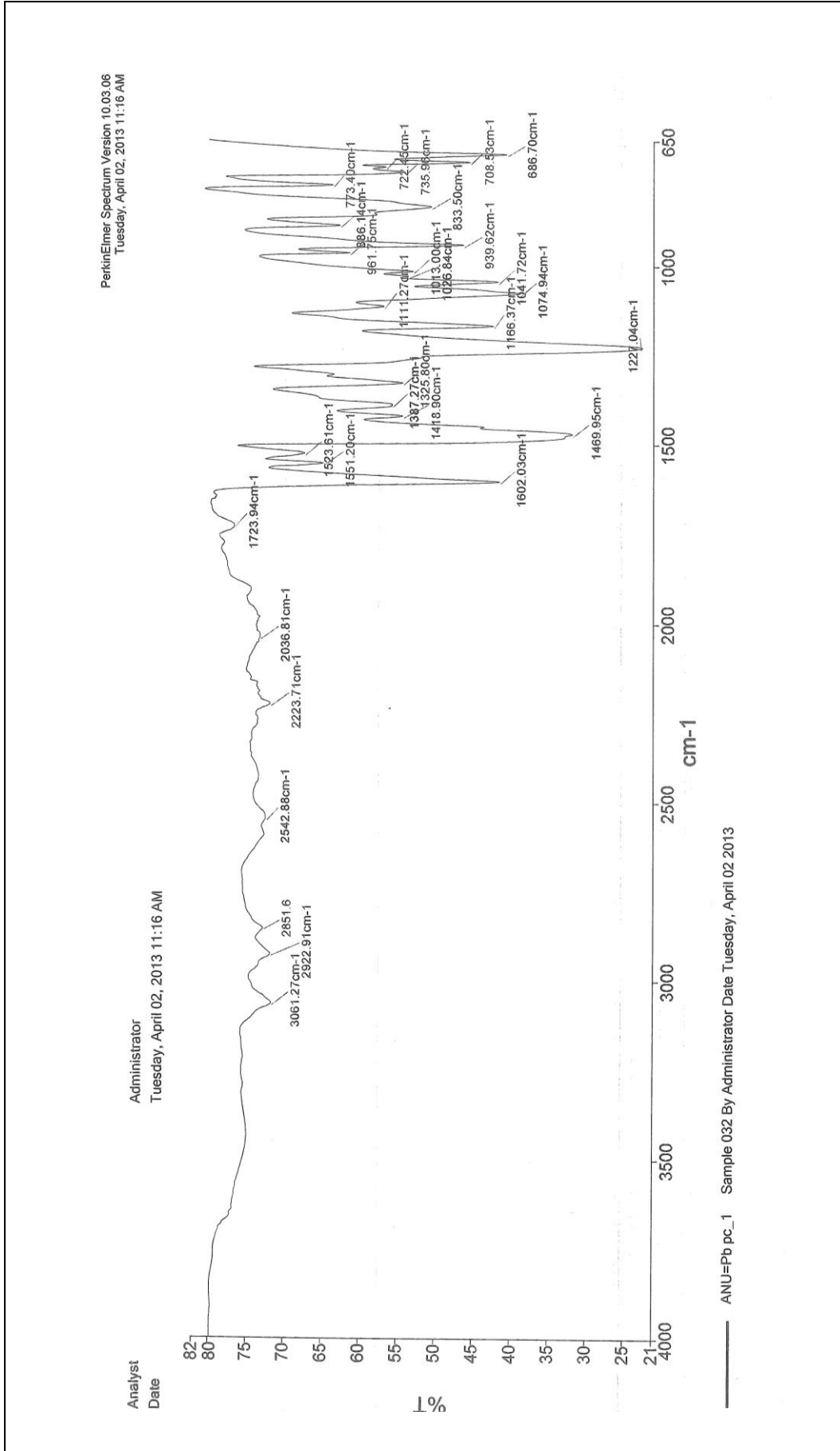


Ek Şekil 18. **6** bileşiğinin Pt çalışma elektrodunda DCM/TBAP içinde a) farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı b) 0.100 Vs<sup>-1</sup> tarama hızında karedalga voltamogramı

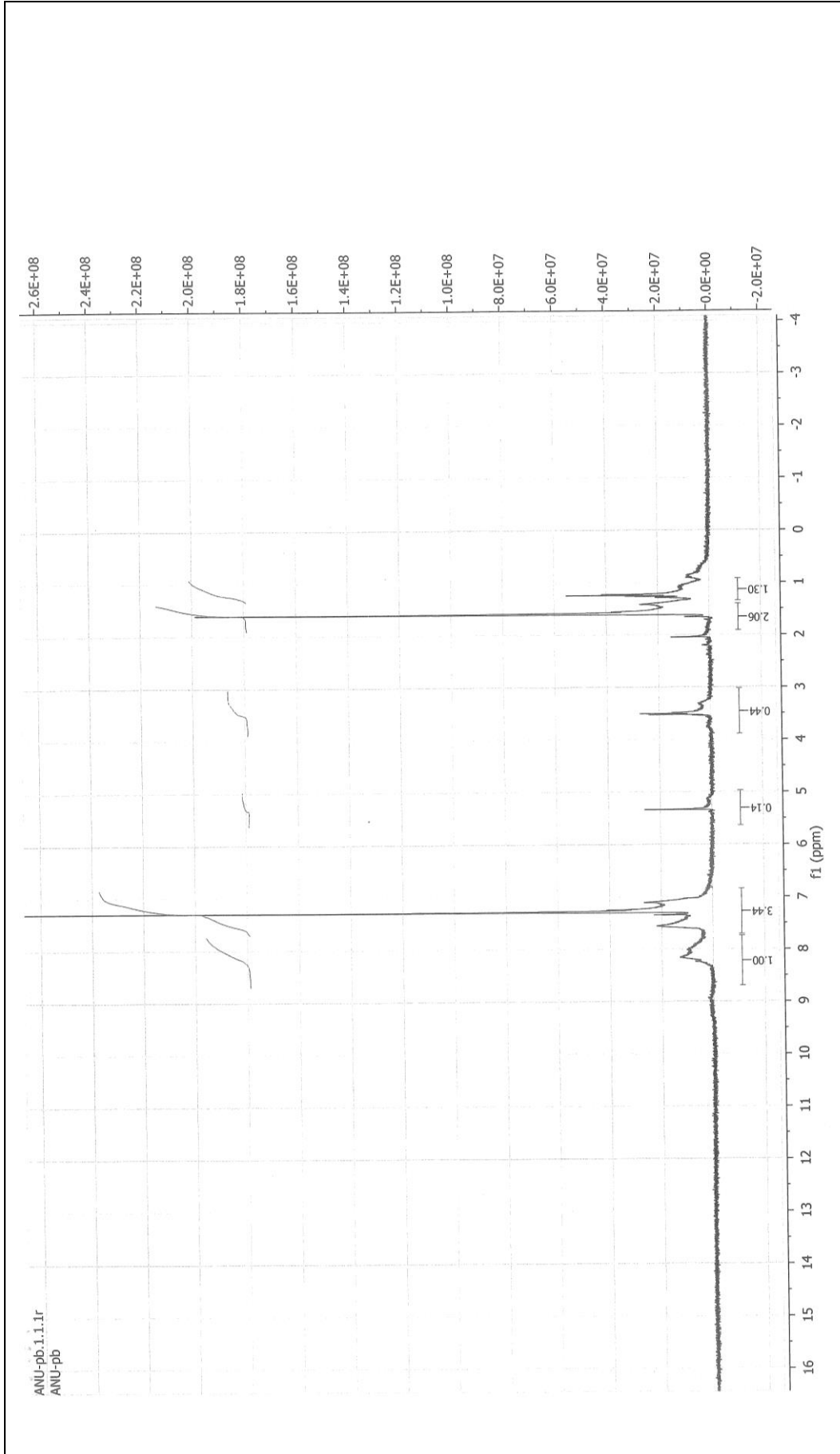


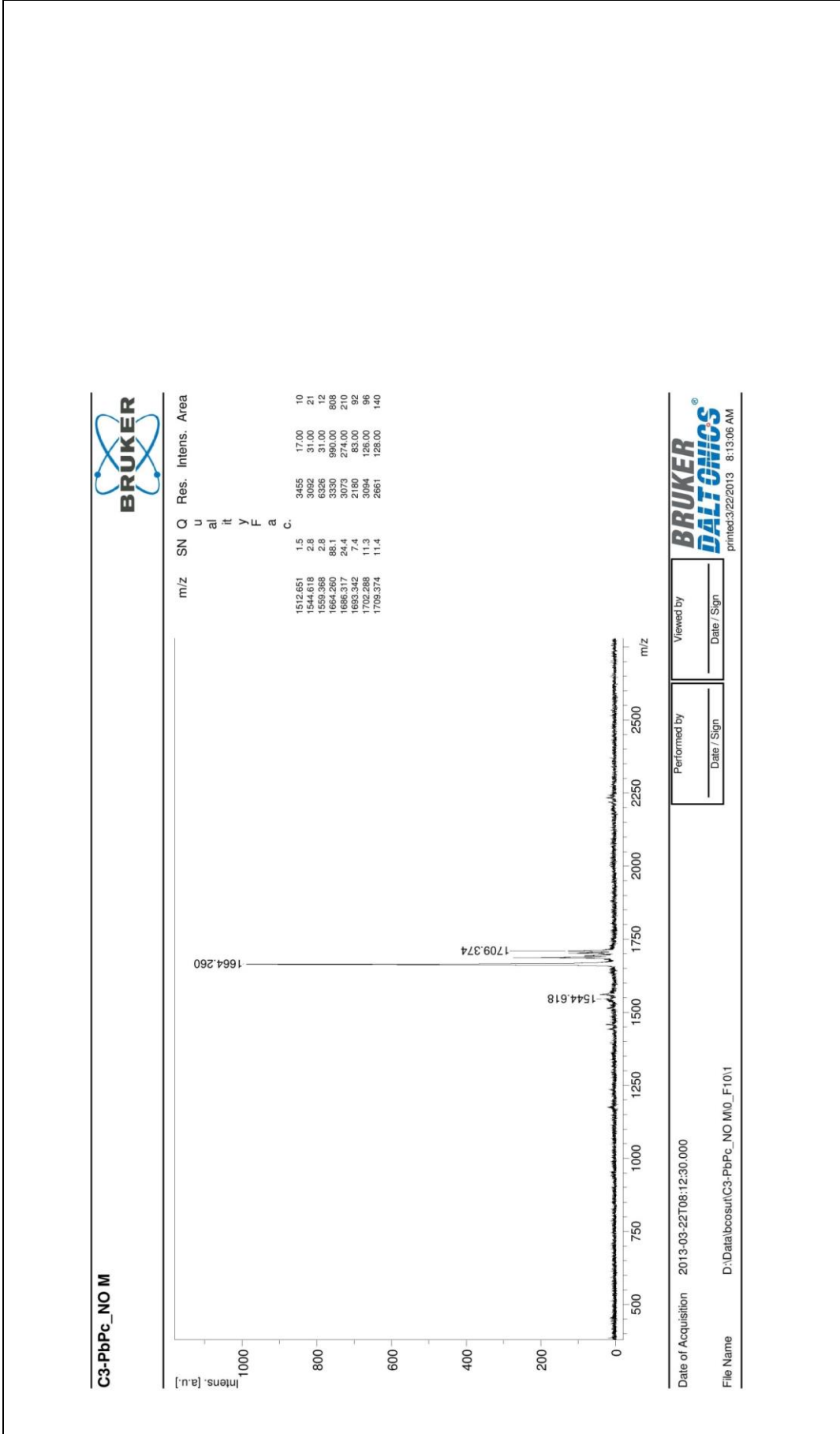
Ek Şekil 19. 6 bileşiğinin DCM/TBAP içinde *in-situ* UV-Vis spektral değişimleri  
a)  $E_{uyg}: -0.30$  V b)  $E_{uyg}: -0.70$  V c)  $E_{uyg}: 1.00$  V d) Kromatiksel diyagram (her sembol elektroüretmiş türleri temsil eder;  $\square$ :  $[Co^{II}Pc^{-2}]$ ,  $\circ$ :  $[Co^I Pc^{-2}]^{-1}$  (agrega olmuş);  $\triangle$ :  $[Co^I Pc^{-2}]^{-1}$ ;  $\star$ :  $[Co^{II}Pc^{-1}]^{+1}$ )



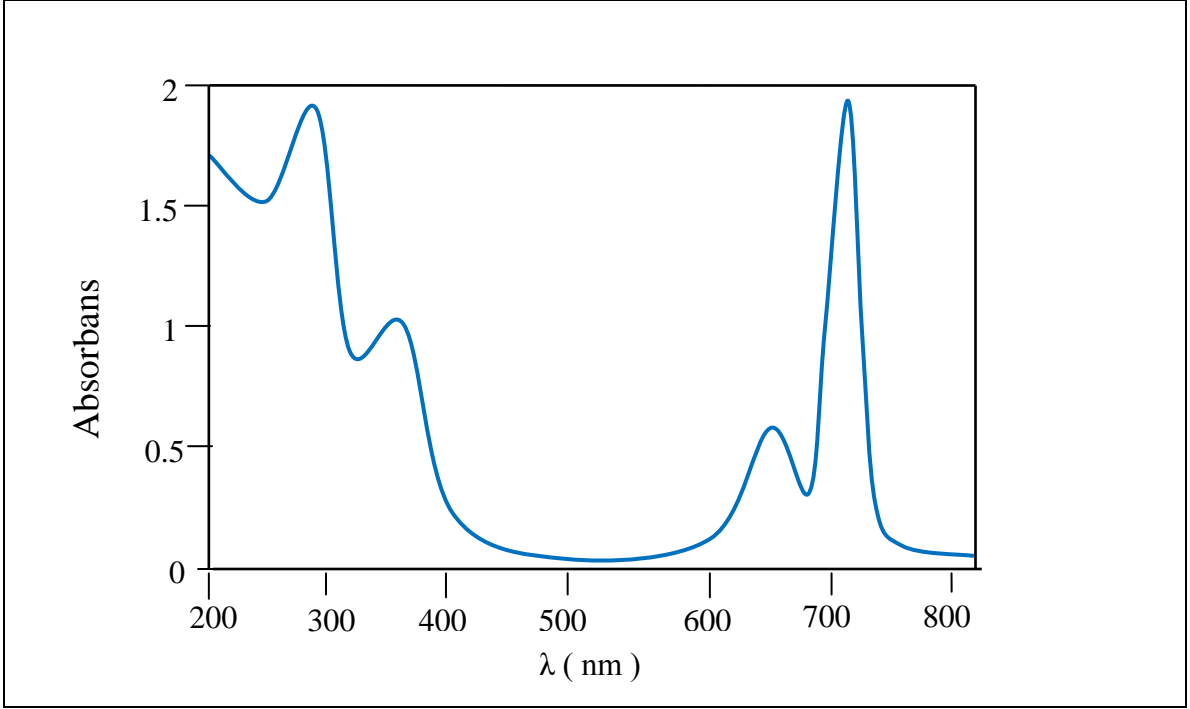


Ek Şekil 20. 7 bileşiğinin IR spektrumu

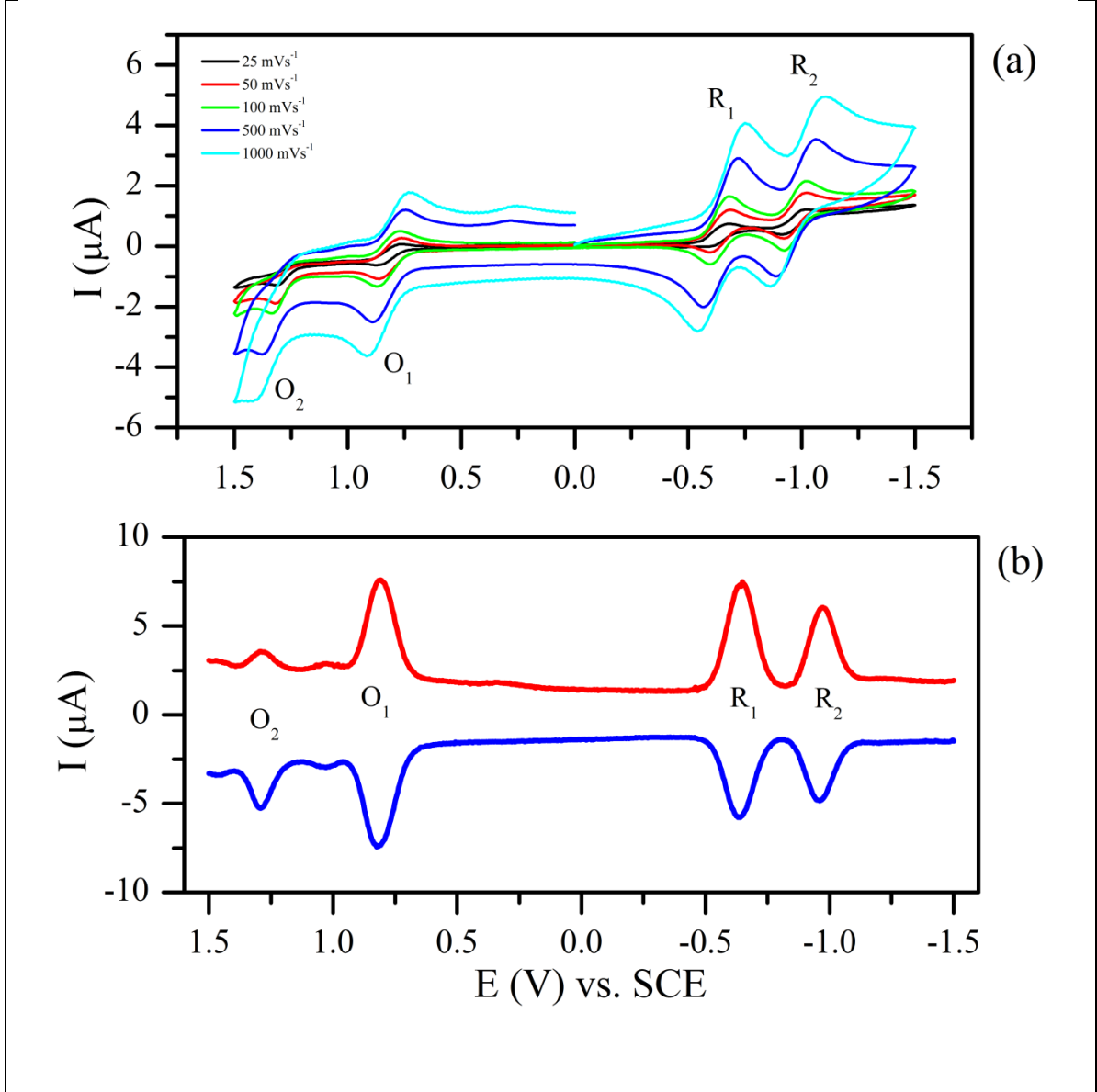
Ek Şekil 21. 7 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



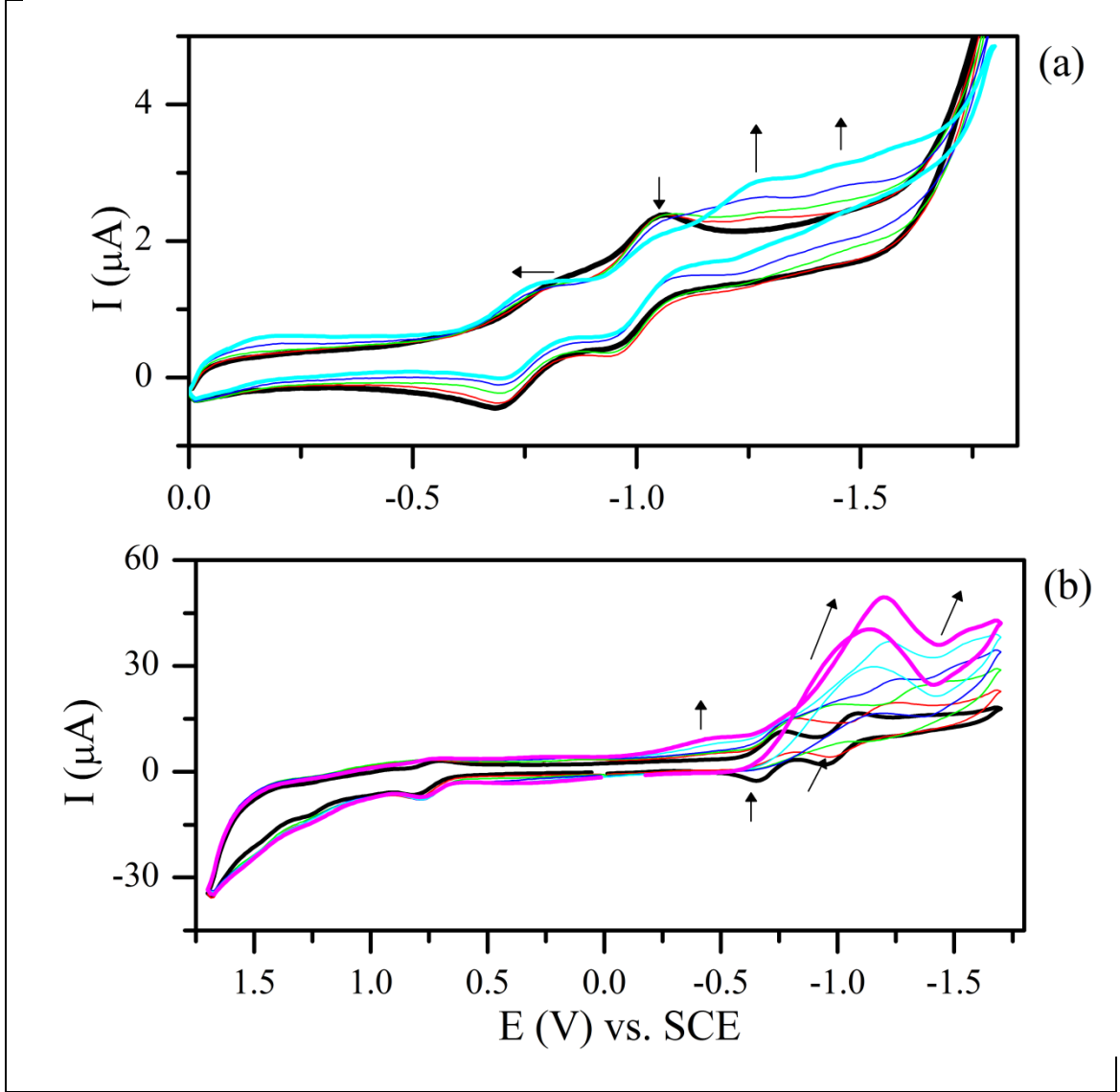
Ek Şekil 22. 7 bileşiminin kütle spektrumu



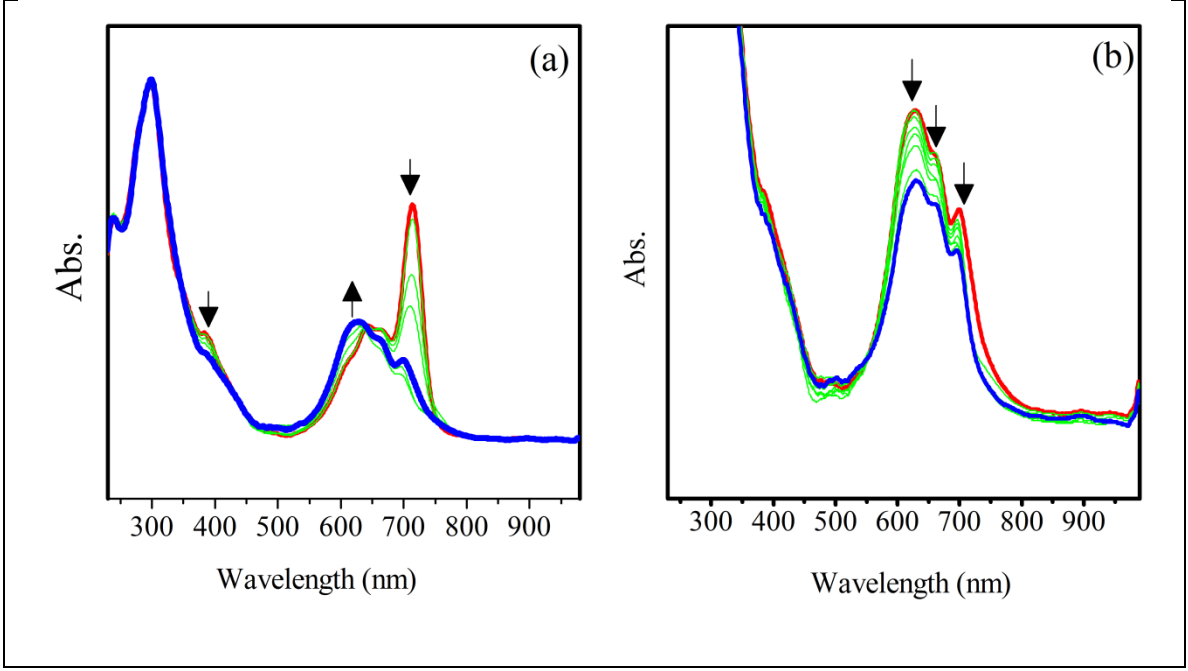
Ek Şekil 23. 7 bileşiminin UV-Vis spektrumu



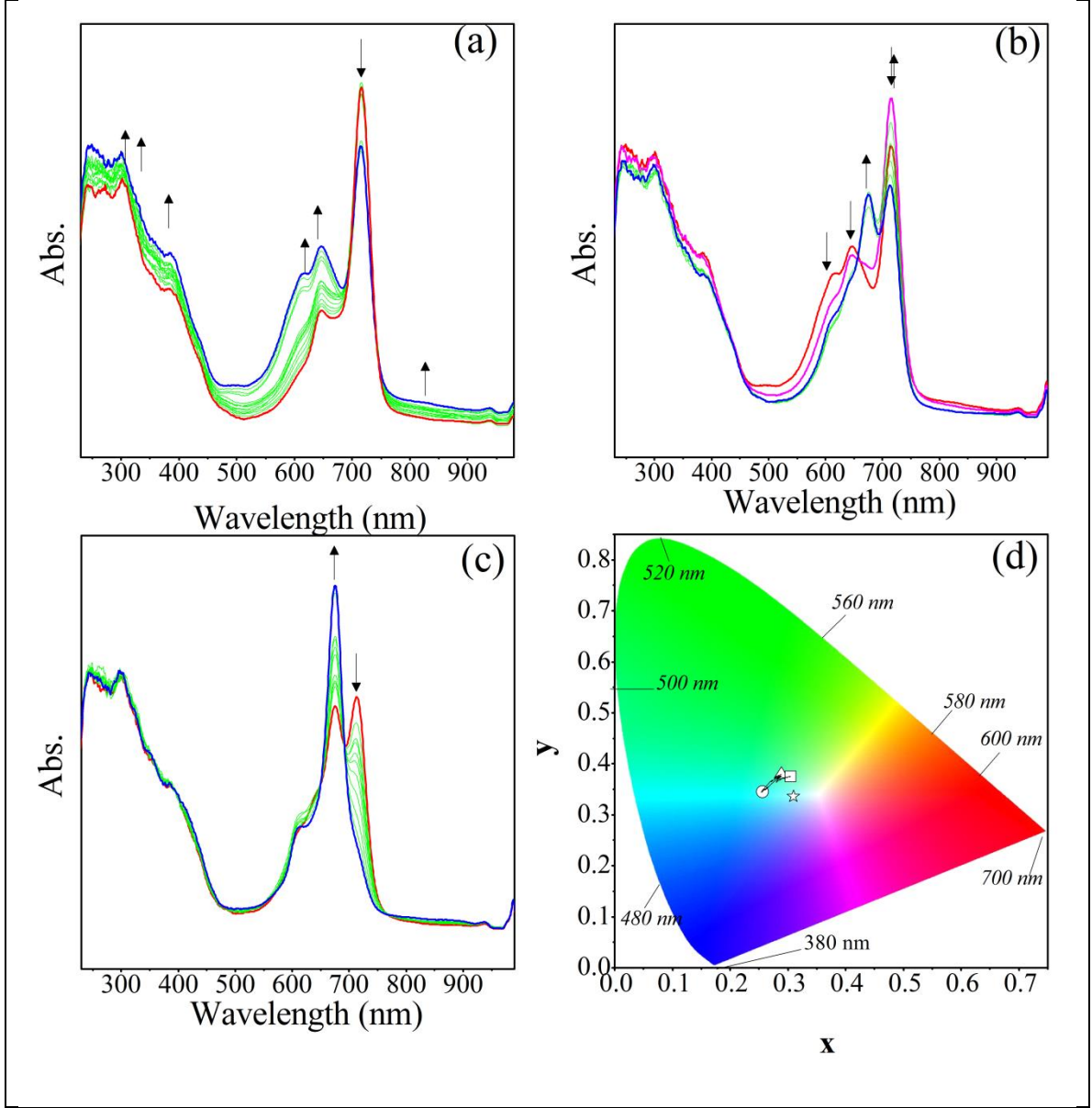
Ek Şekil 24. a) **7** bileşiğinin Pt çalışma elektrodunda DCM/TBAP içinde değişik tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları b) **7** bileşiğinin kare dalga voltamogramı



Ek Şekil 25. 7 bileşiğinin  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında Pt çalışma elektrodunda DCM/TBAP içinde alınmış tekrarlanan dönüşümlü voltamogramları a) katodik potansiyel taramaları b) hem anodik hem katodik potansiyel taramaları

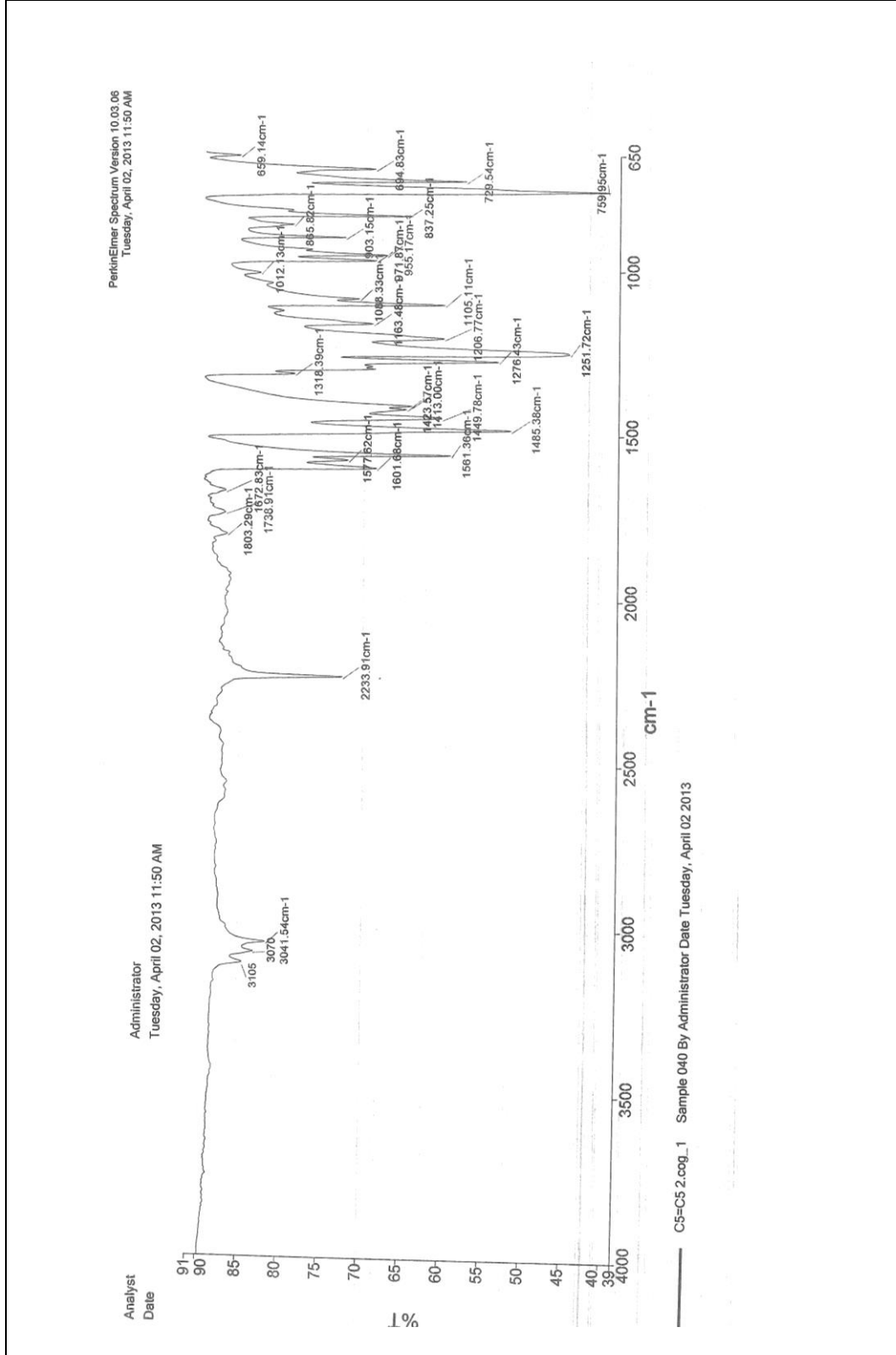


Ek Şekil 26. **7** bileşiğinin yükseltgenme reaksiyonları sırasında DCM/TBAP içinde *in-situ* UV-Vis spektral değişimleri a)  $E_{uyg}: 0.90 \text{ V}$  b)  $E_{uyg}: 1.50 \text{ V}$

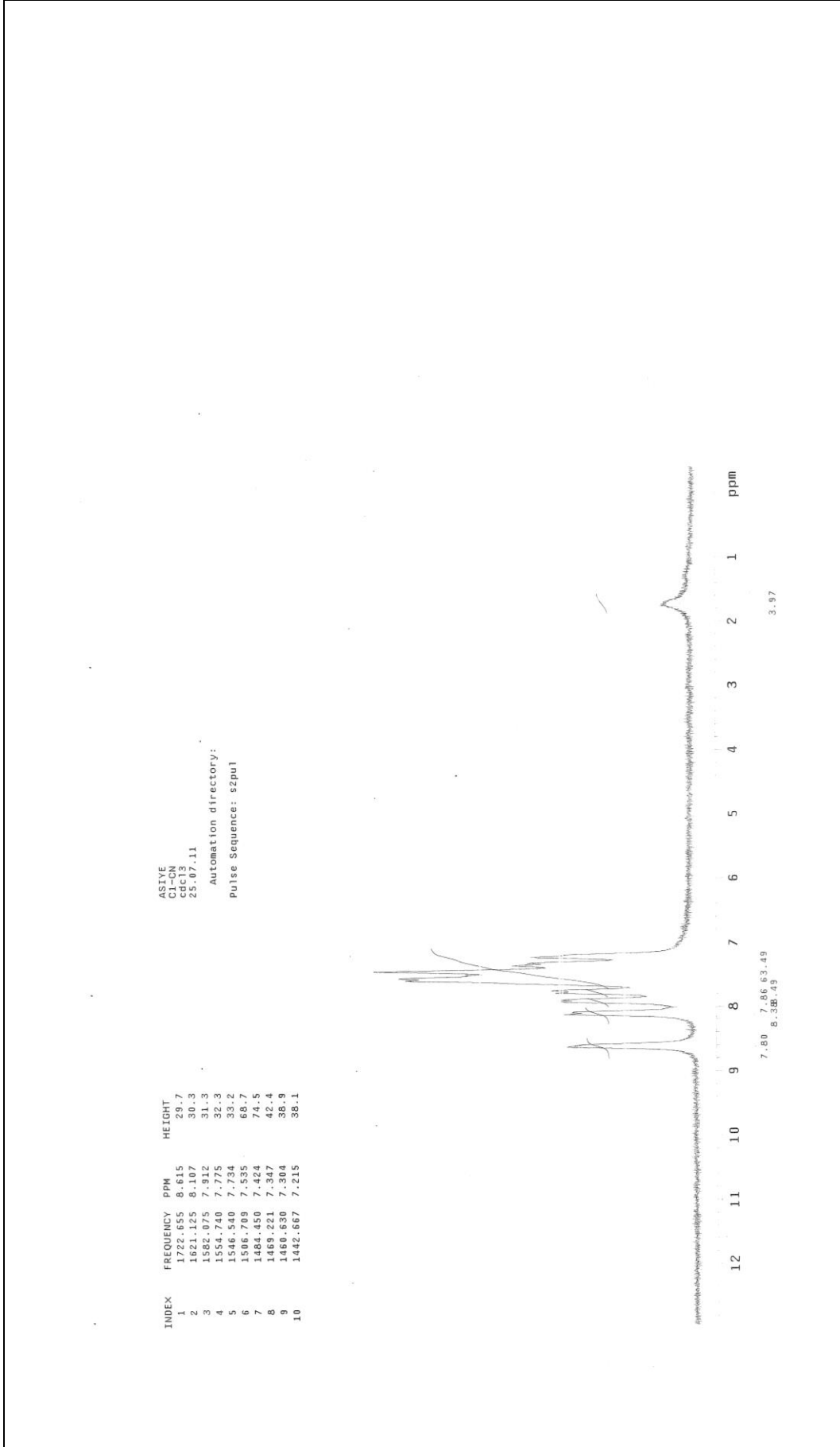


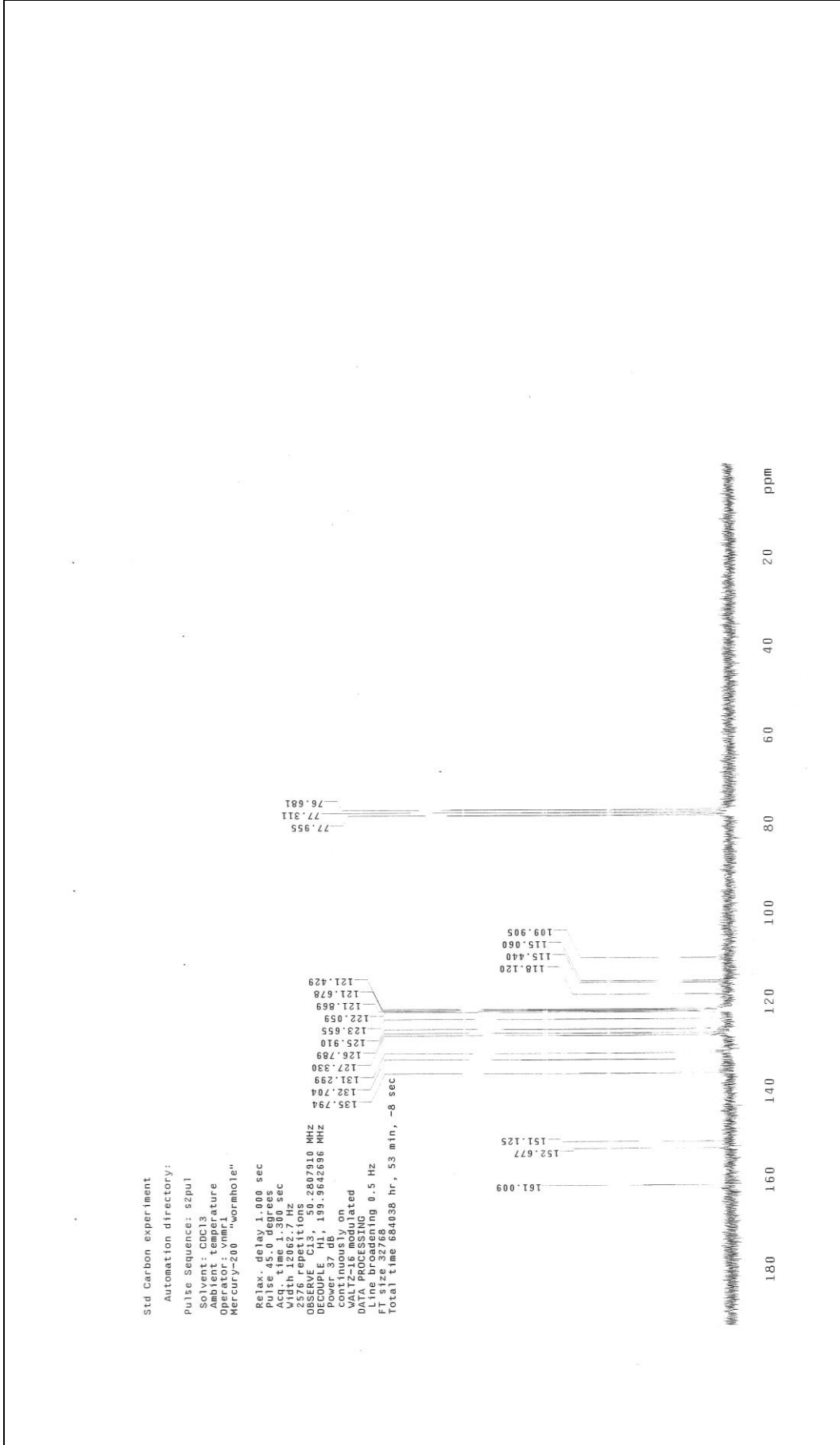
Ek Şekil 27. 7 bileşiğinin DCM/TBAP içinde in-situ UV-Vis spektral değişimleri  
a)  $E_{uyg}: -0.90$  V b)  $E_{uyg}: -1.50$  V, spektral değişimlerden önce c)  $E_{uyg}: -1.50$  V, spektral değişimlerden sonra d) Kromatiksel diyagram (her sembol elektroüretmiş türleri temsil eder;  $\square$ :  $[Pb^{II}Pc^{-2}]$ ,  $\circ$ :  $[H_2Pc^{-2}]$ ,  $\triangle$ :  $[H_2Pc^{-3}]^{-2}$ ;  $\star$ :  $[Pb^{II}Pc^{-1}]^{+1}$ ).

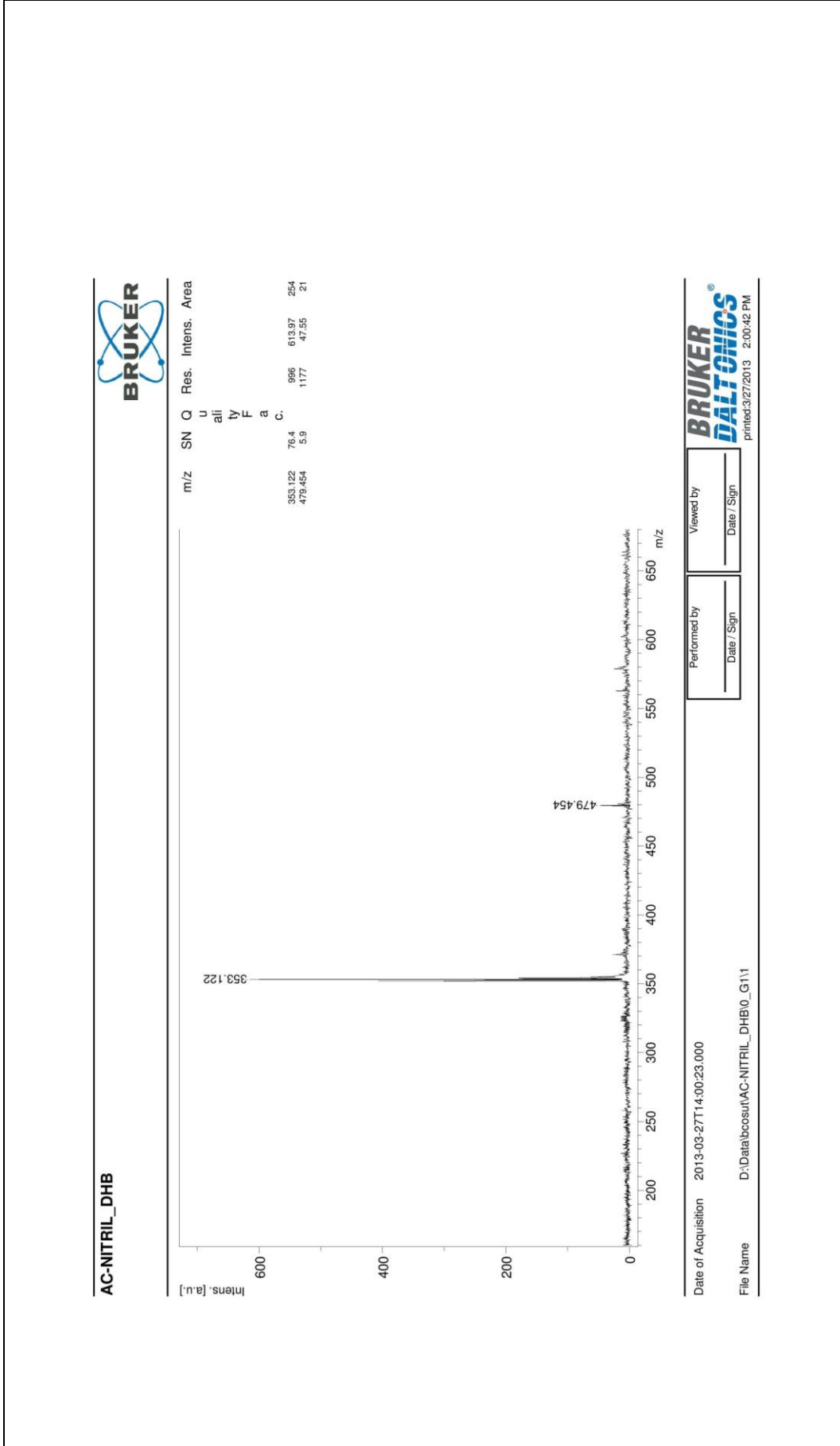




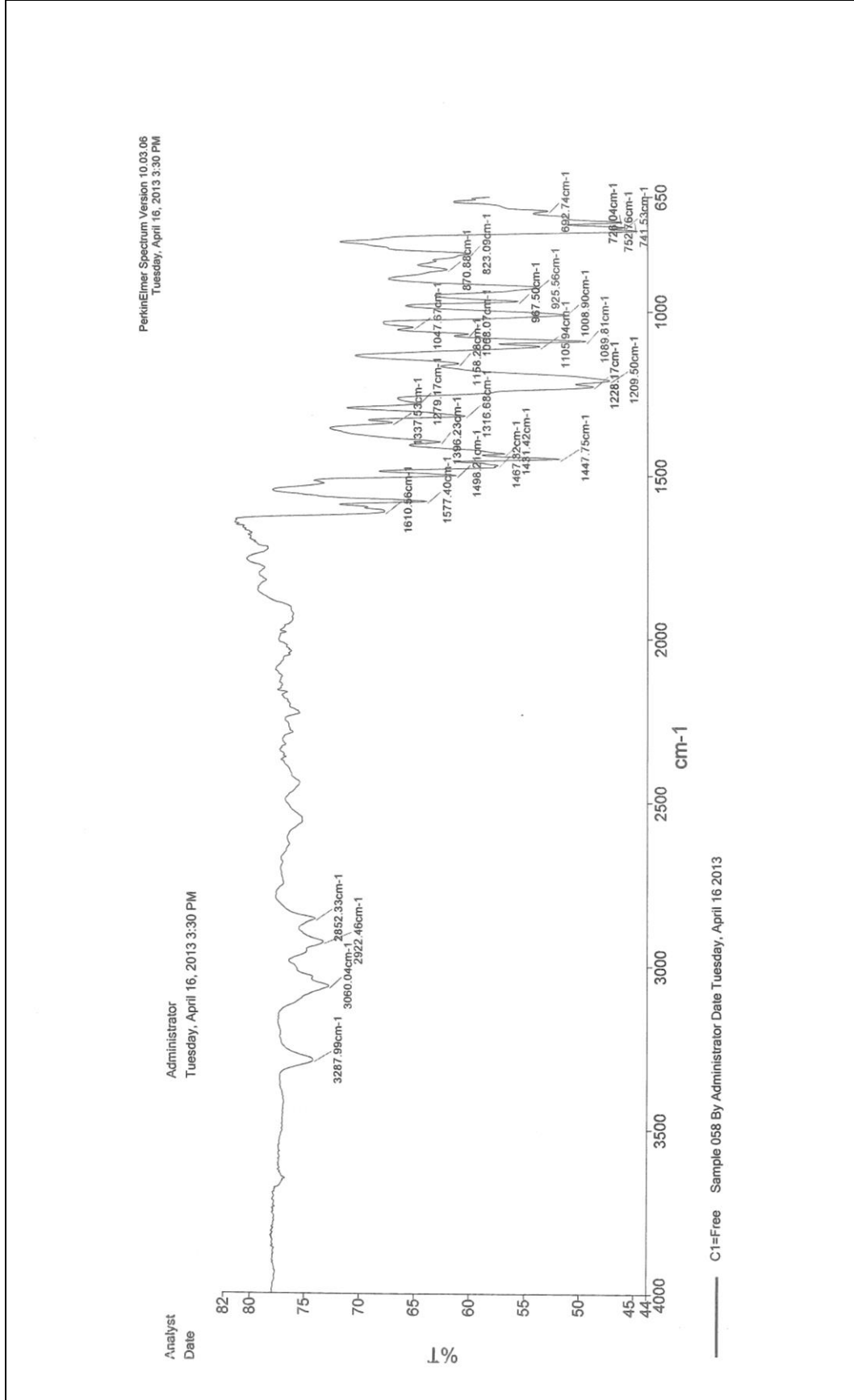
Ek Şekil 28. 9 bileşiğinin IR spektrumu

Ek Şekil 29. 9 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

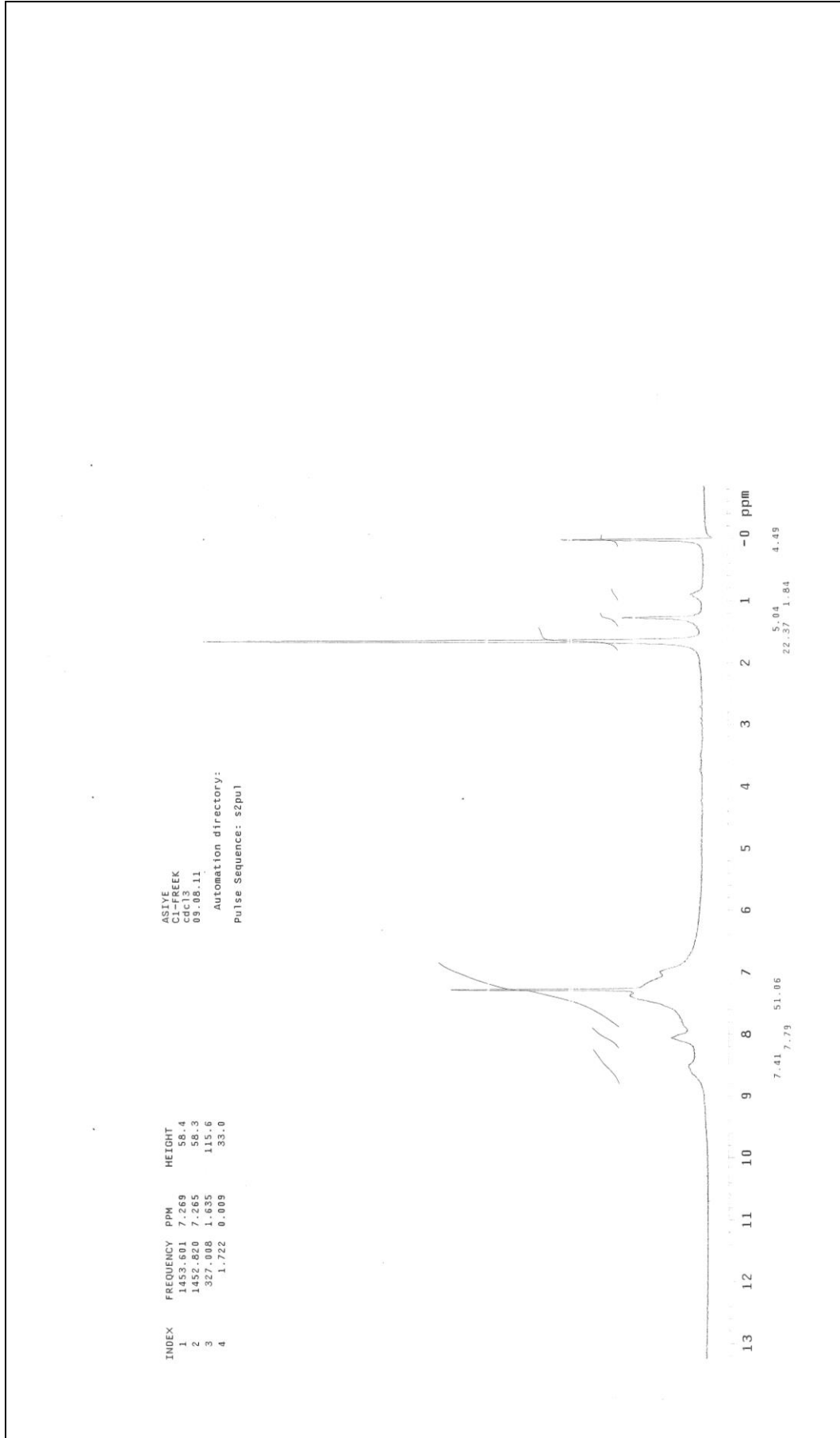
Ek Şekil 30. 9 bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



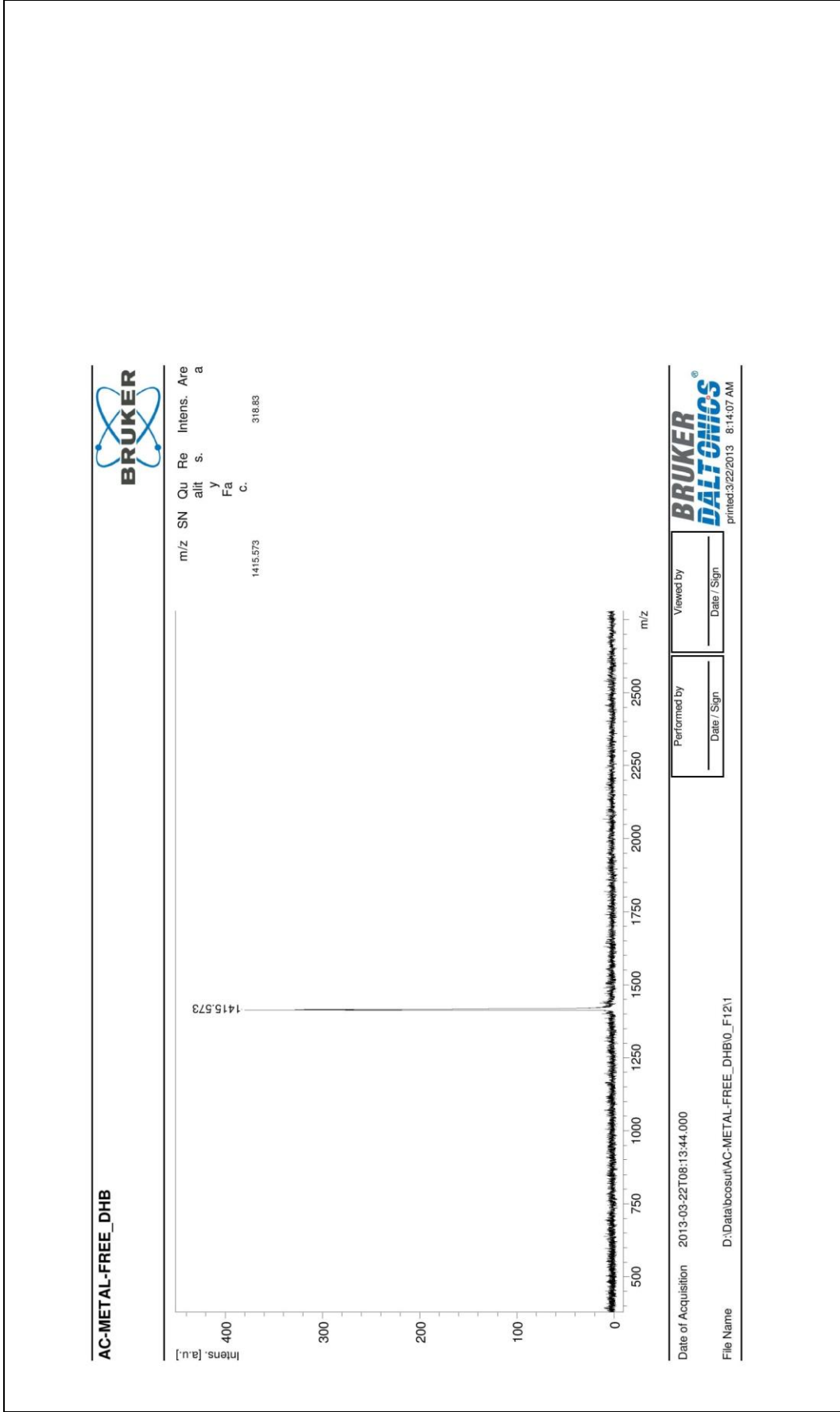
Ek Şekil 31. 9 bileşiminin kütle spektrumu



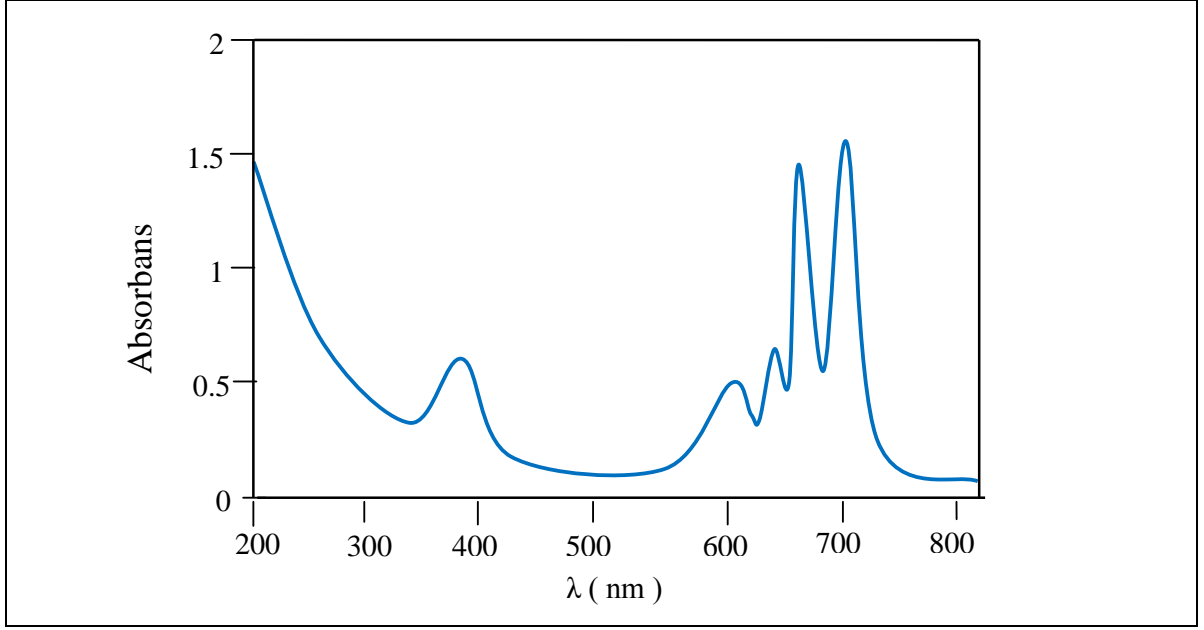
Ek Şekil 32. 10 bileşiminin IR spektrumu



Ek Şekil 33. **10** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

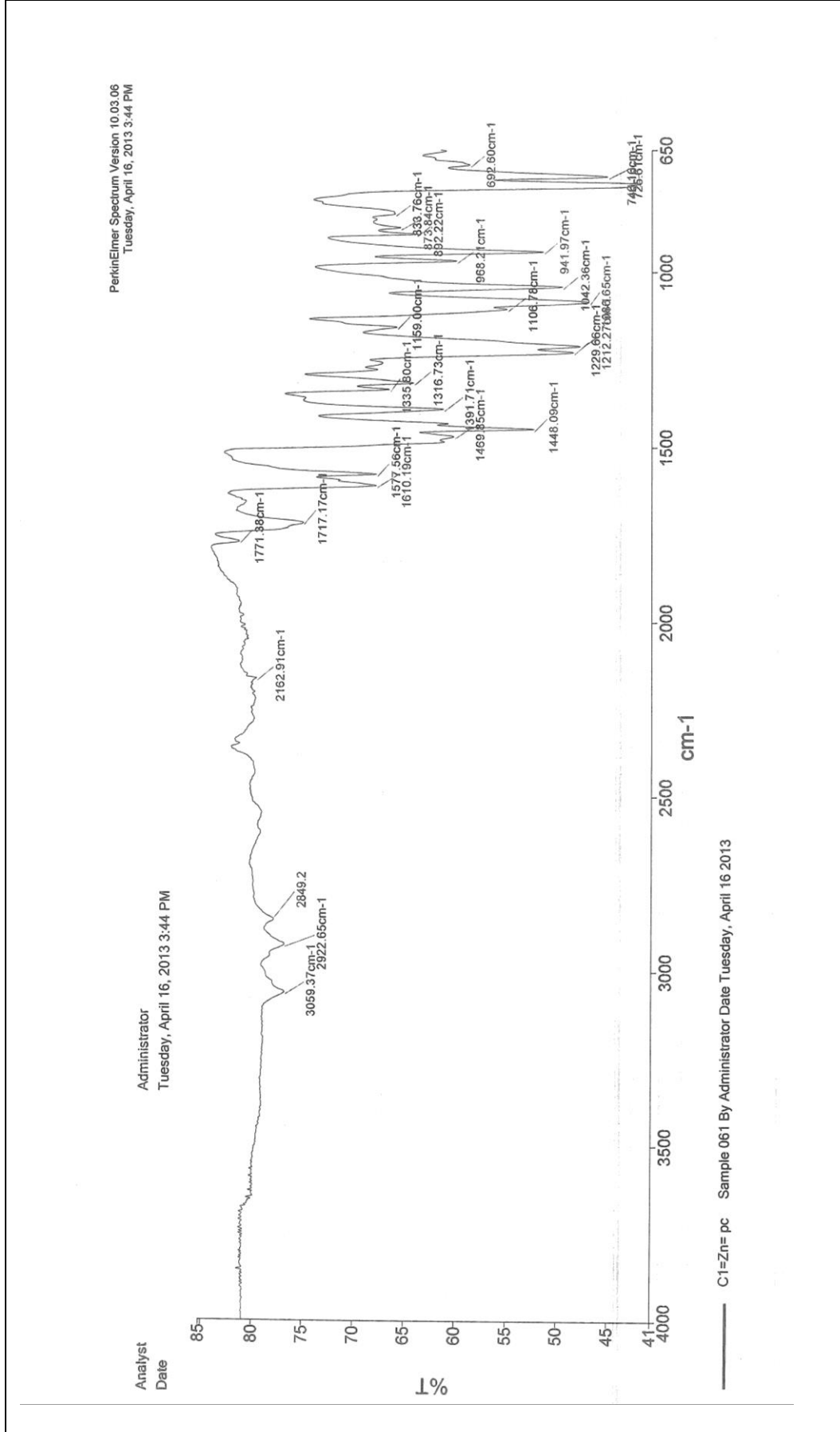


Ek Şekil 34. 10 bileşiminin kütle spektrumu

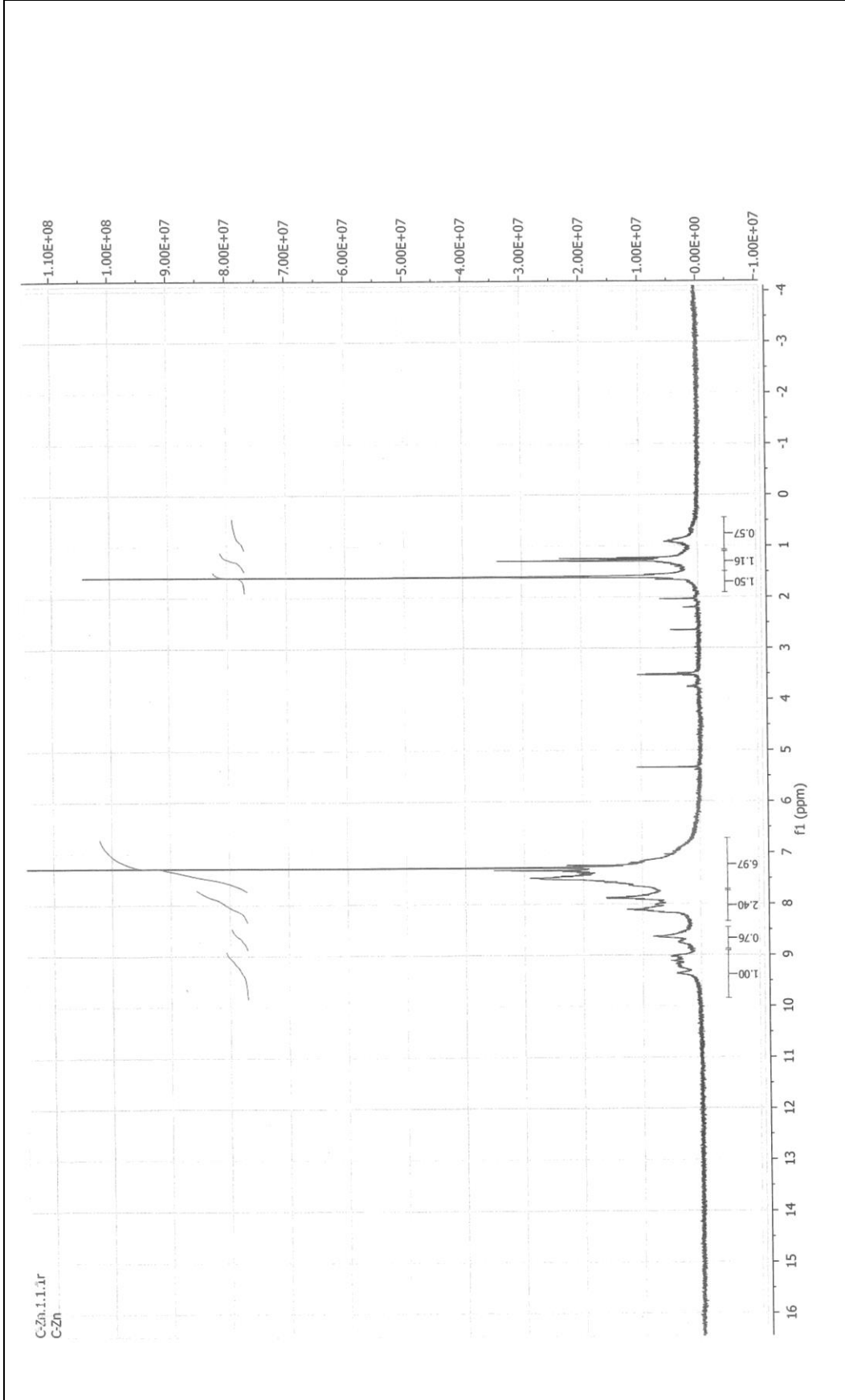


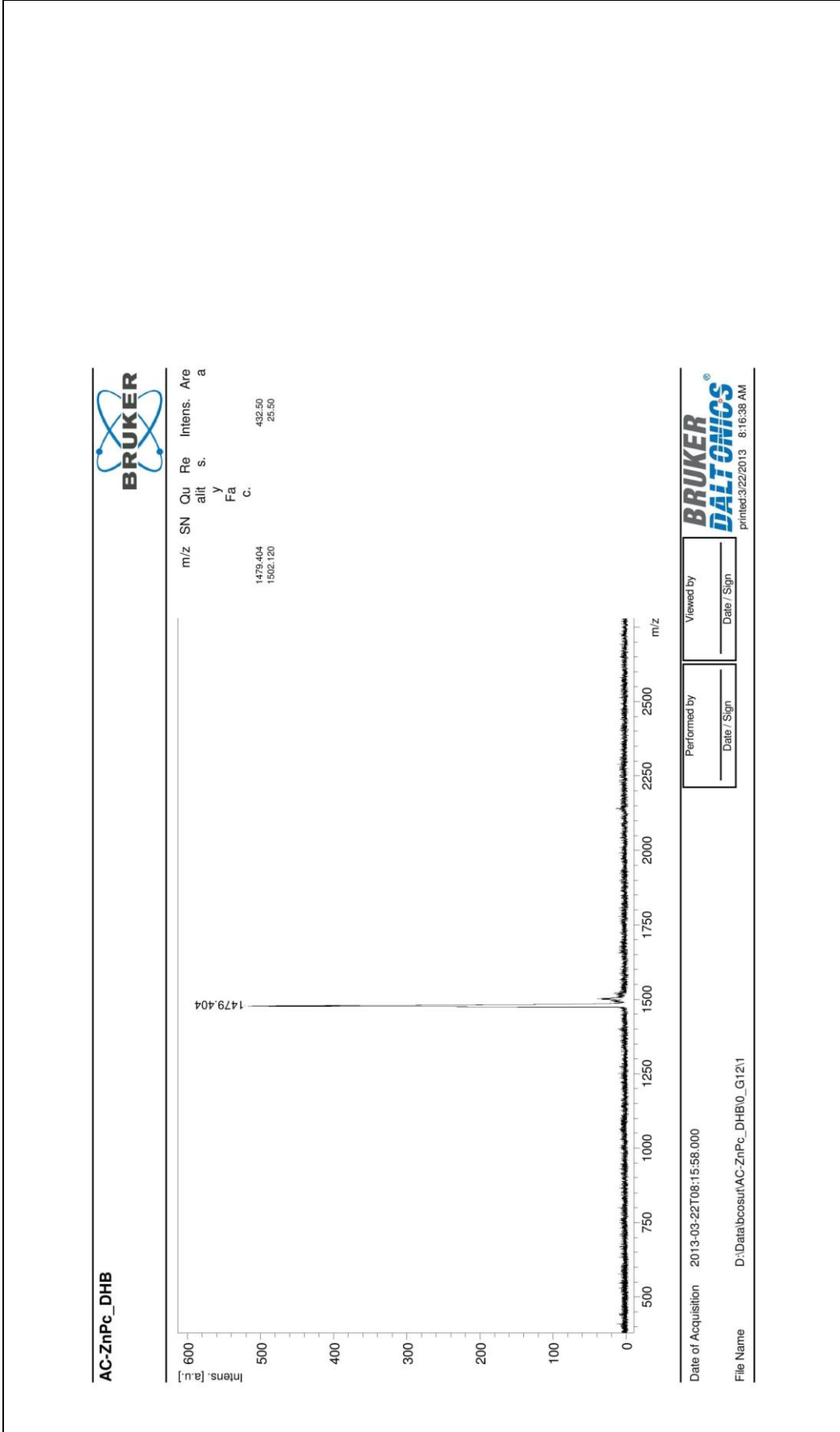
Ek Şekil 35. **10** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

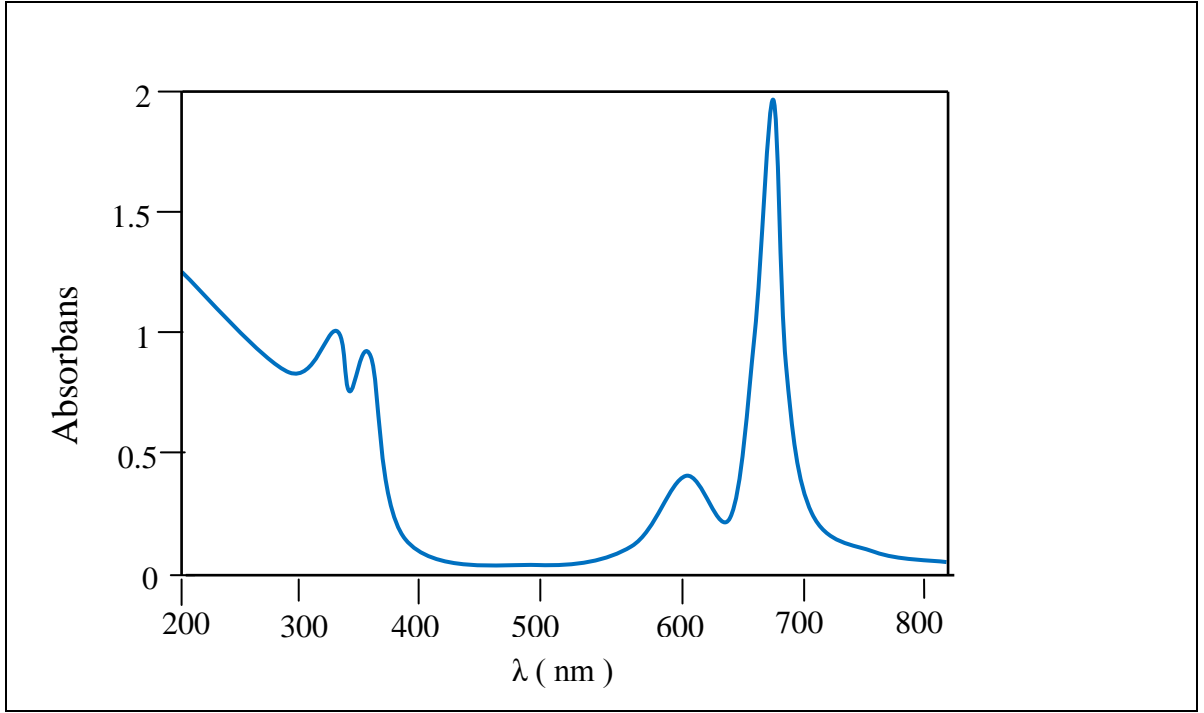




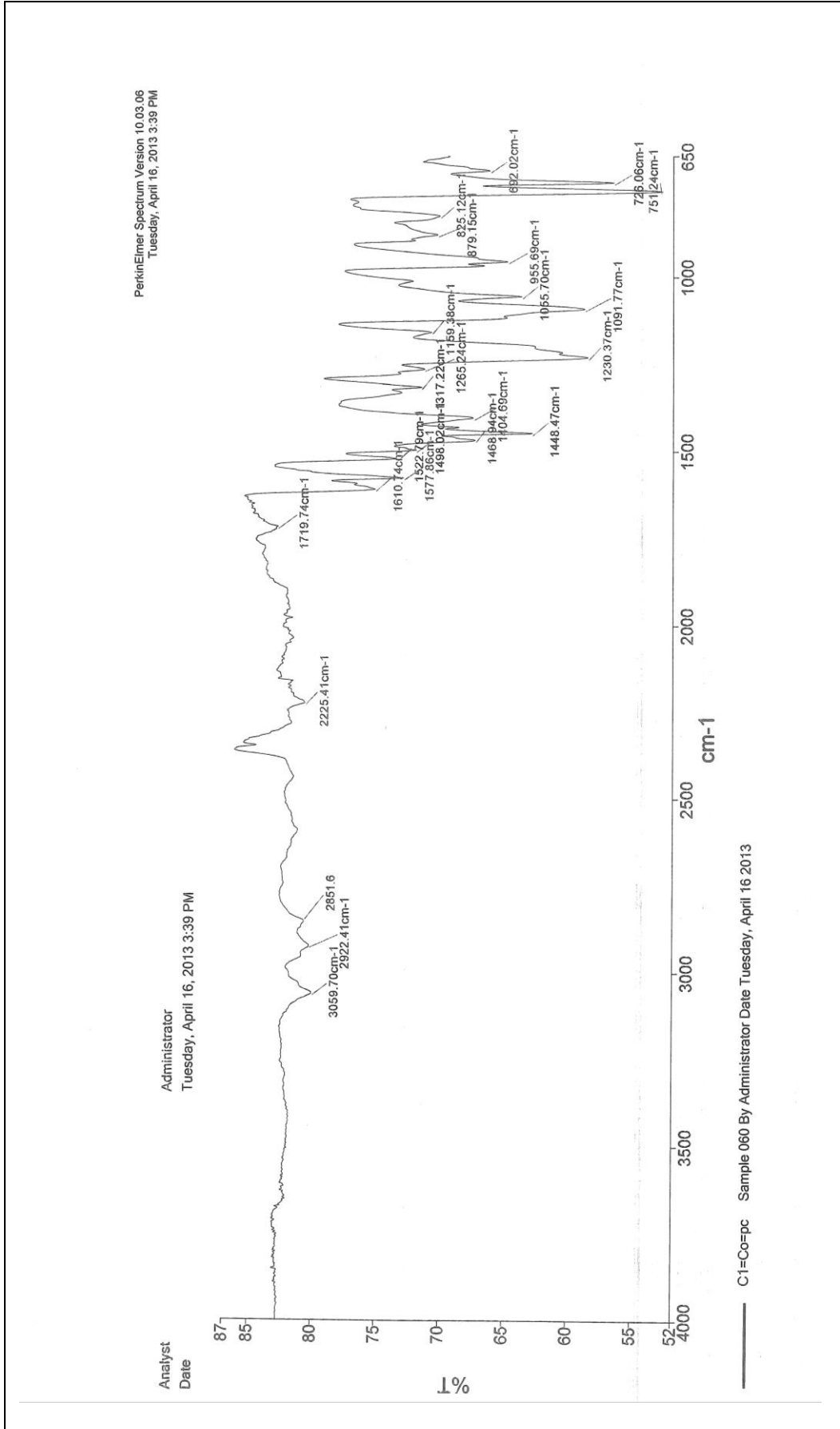
Ek Şekil 36. **11** bileşiğinin IR spektrumu

Ek Şekil 37. **11** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

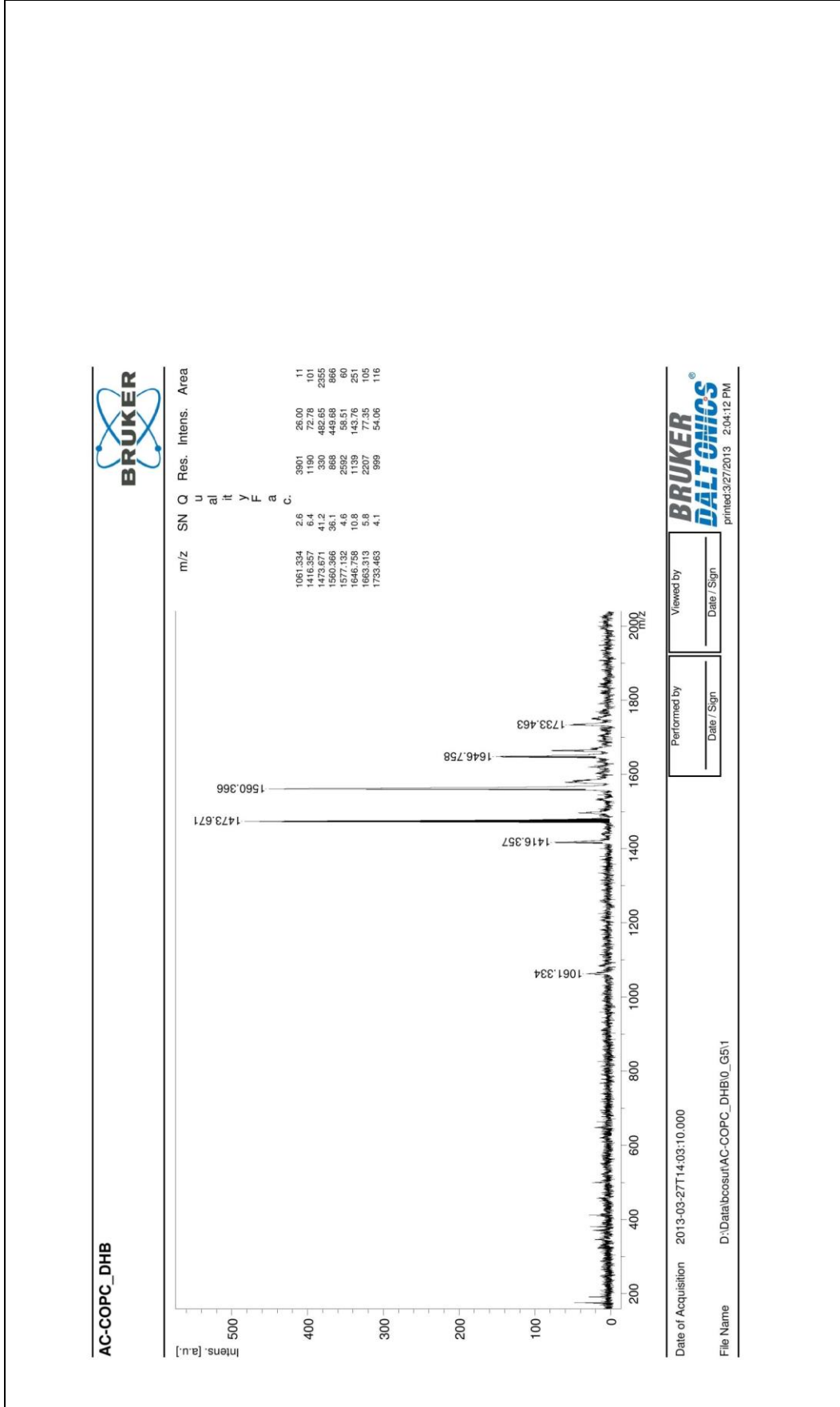
Ek Şekil 38. **11** bileşiğinin kütle spektrumu



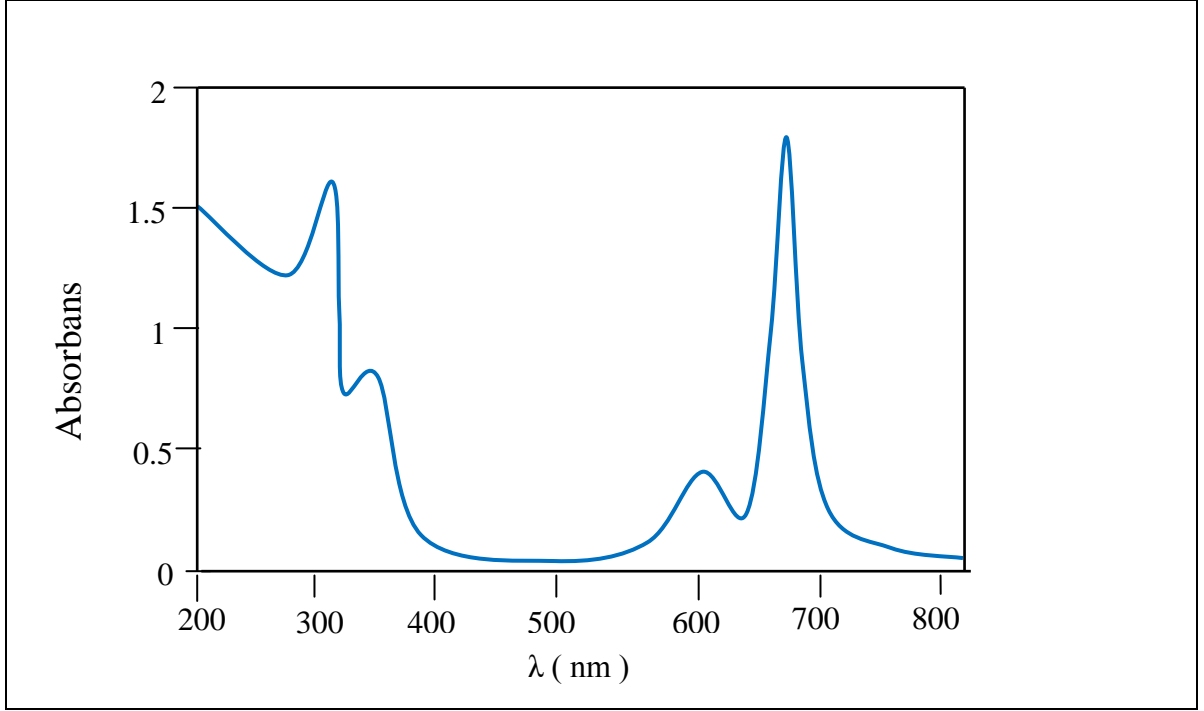
Ek Şekil 39. **11** bileşiğinin UV-Vis spektrumu



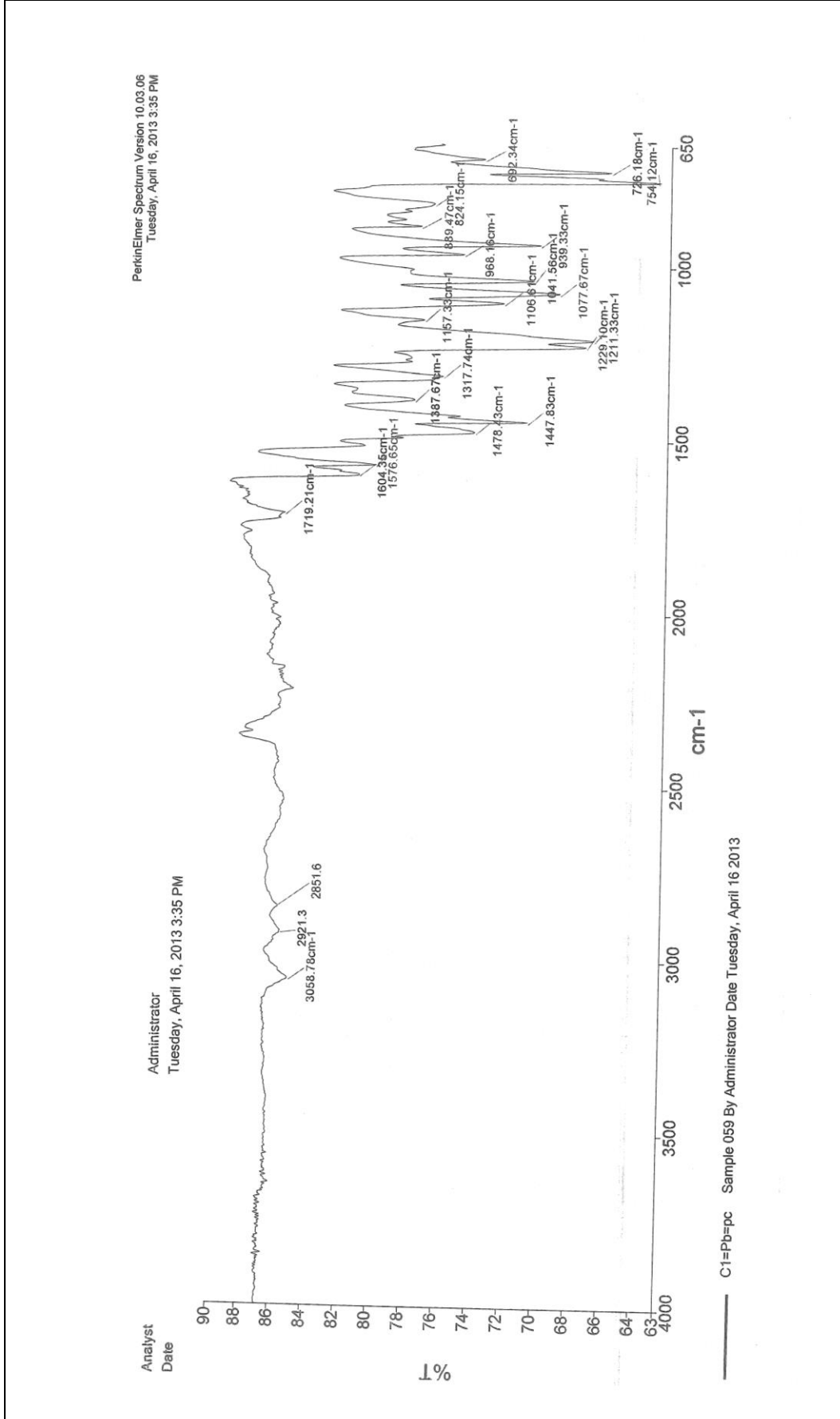
Ek Şekil 40. 12 bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 41. 12 bileşiğinin kütle spektrumu

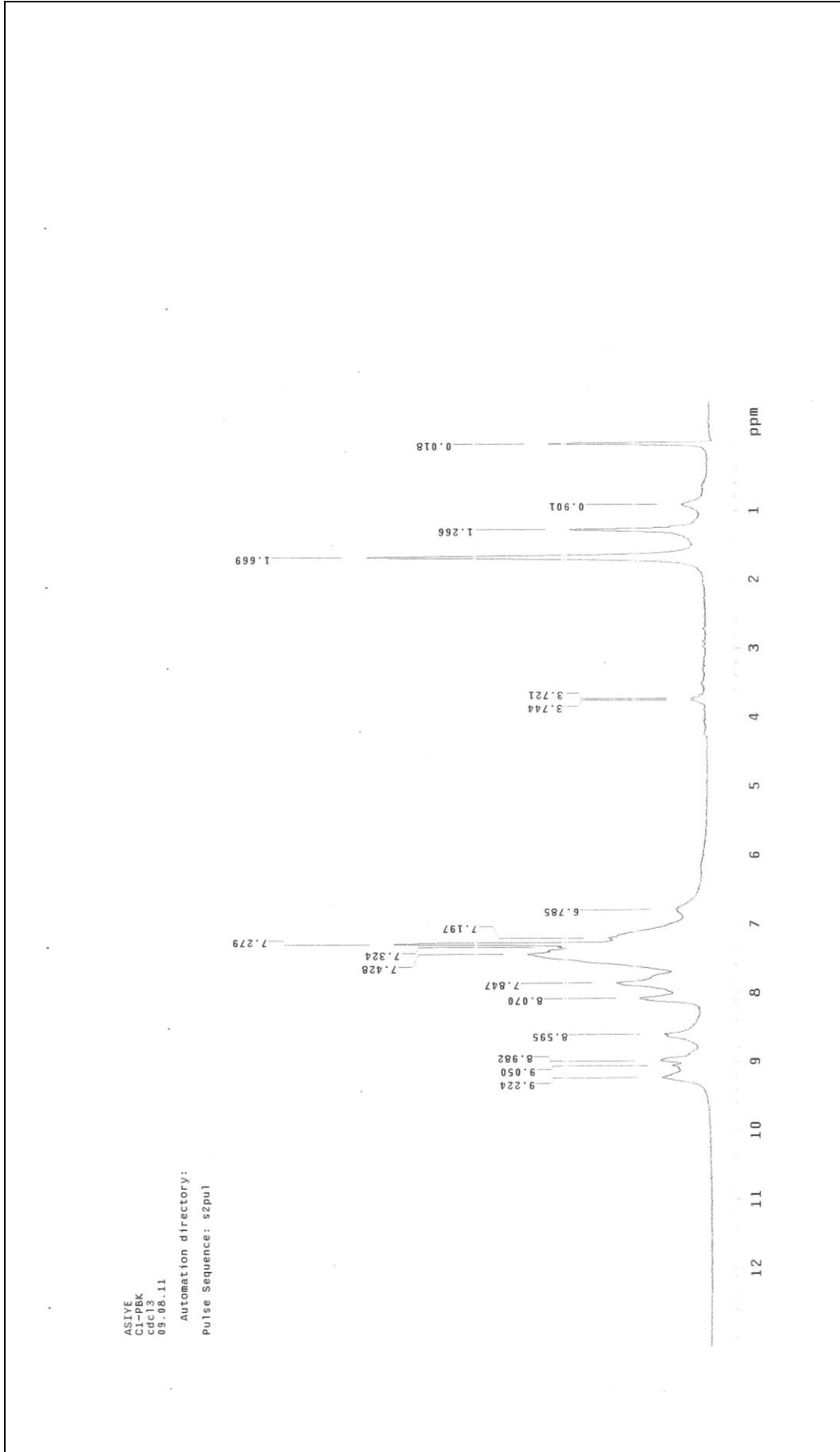


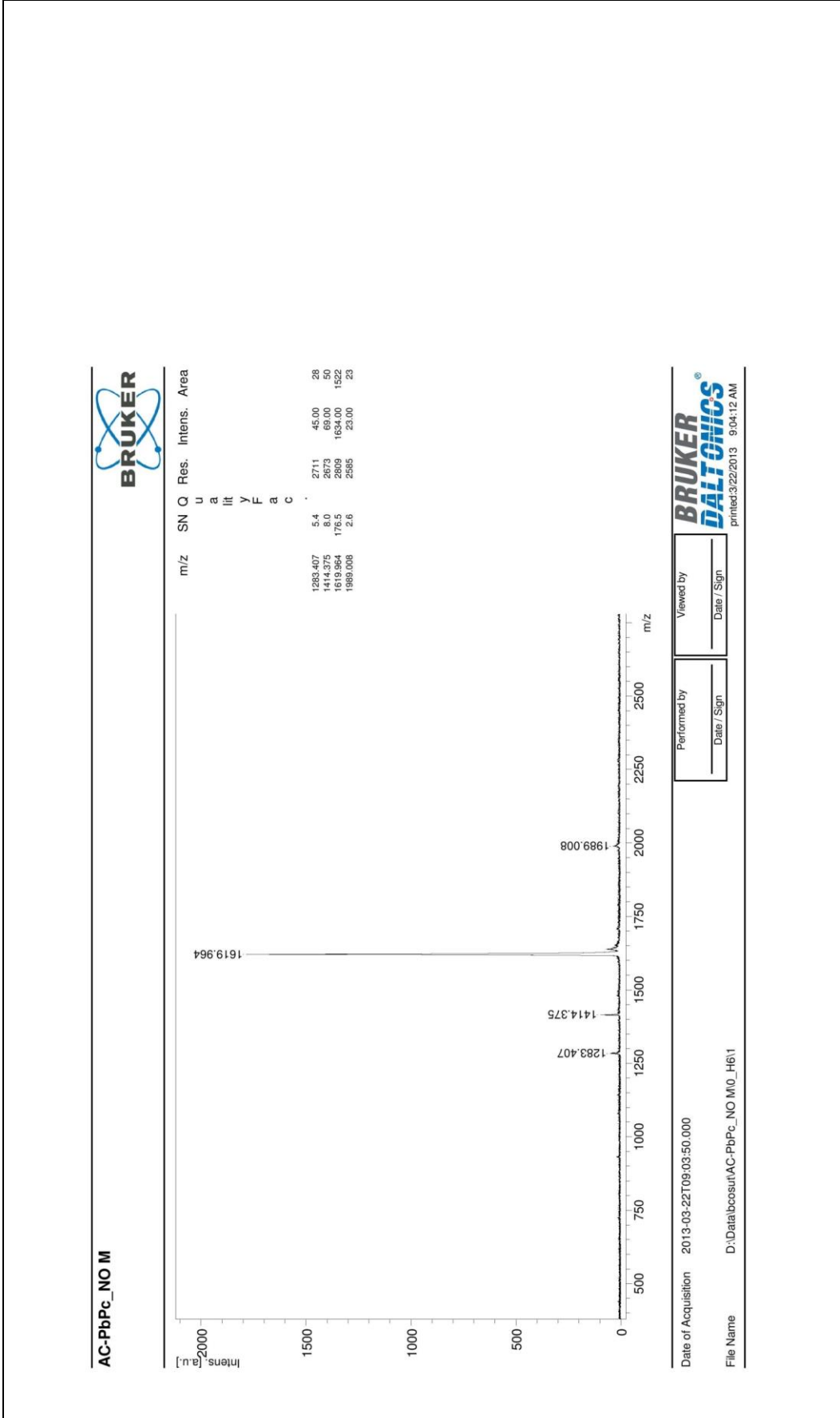
Ek Şekil 42. **12** bileşiğinin UV-Vis spektrumu



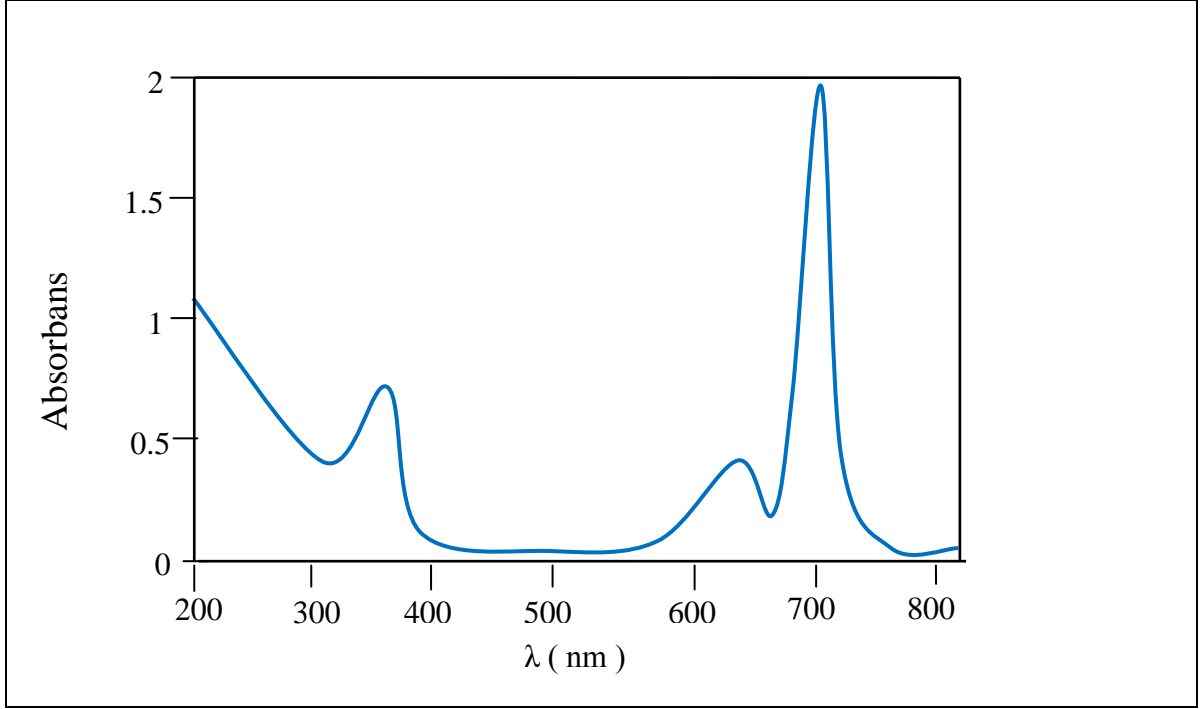
Ek Şekil 43. 13 bileşiminin IR spektrumu



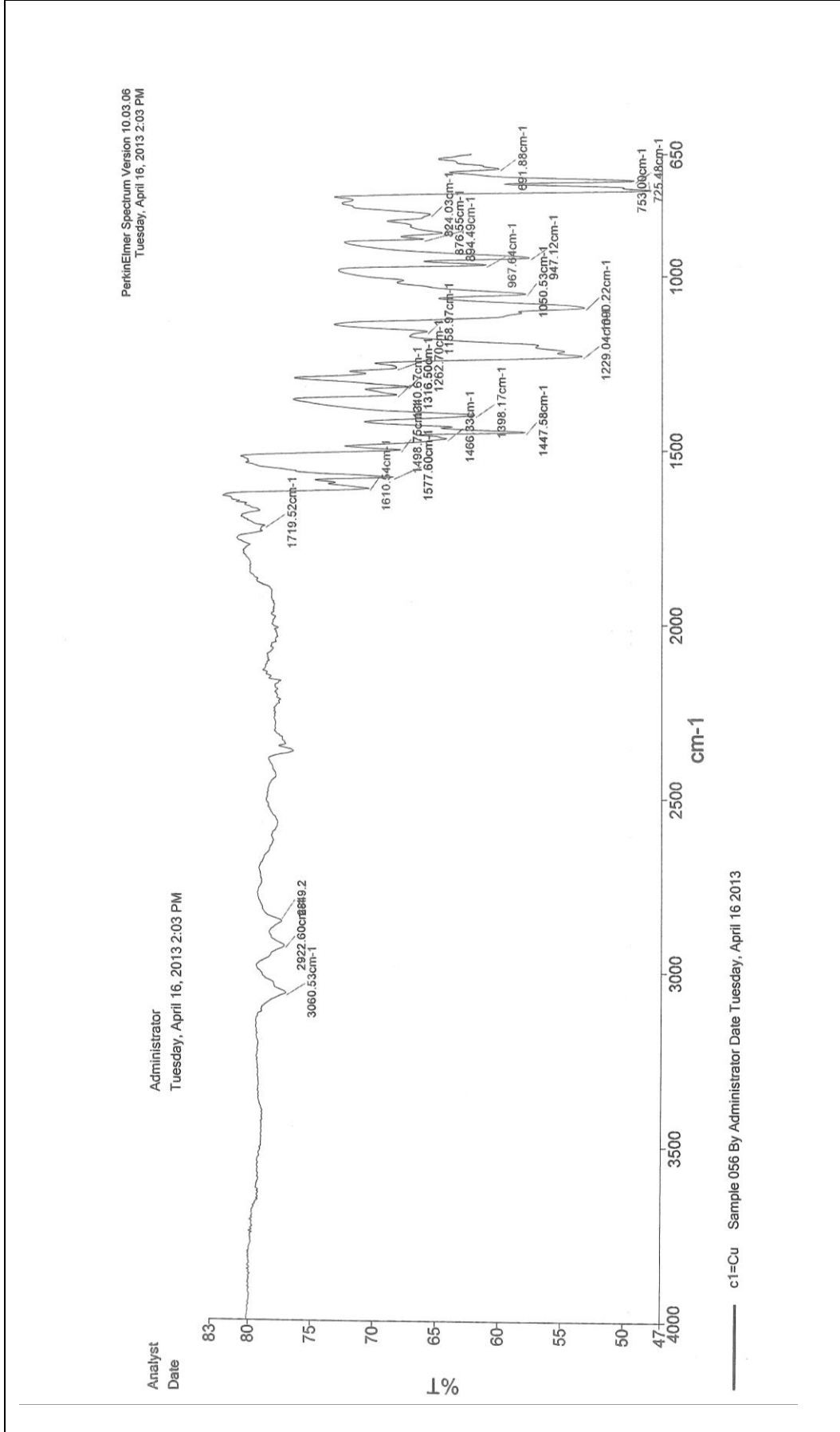
Ek Şekil 44. 13 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



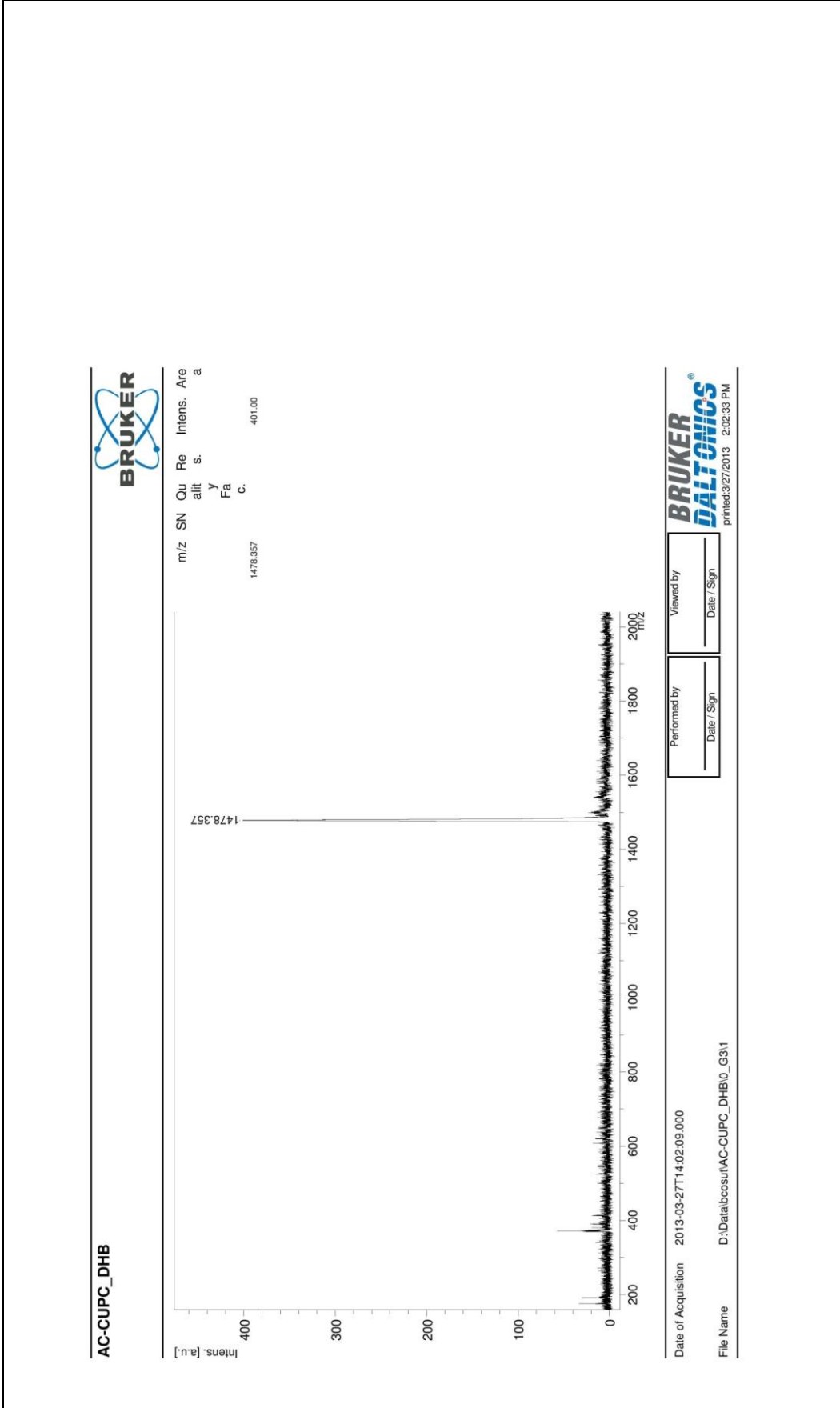
Ek Şekil 45. 13 bileşiğinin kütle spektrumu



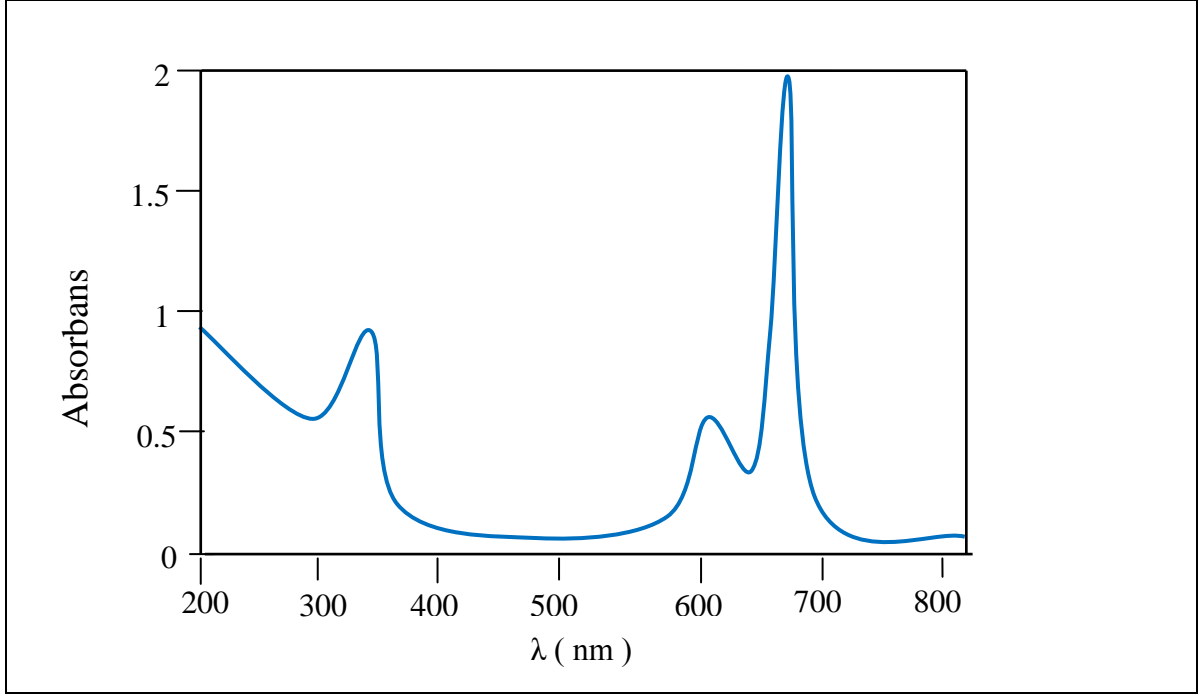
Ek Şekil 46. **13** bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 47. 14 bileşiminin IR spektrumu



Ek Şekil 48. 14 bileşiminin kütle spektrumu



Ek Şekil 49. **14** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

16.10.1981 tarihinde Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 1999 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Haziran 2004'de aynı bölümden mezun oldu. 2004-2005 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. Ağustos 2006'da "Karışık Donörlü Makrosikliklerin Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi, vic-Dioksim Kompleks Formasyonlarının Sentezi ve Karakterizasyonu" adlı tez çalışmasını hazırlayarak Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2006-2007 güz döneminde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Doktora programına başladı. 2006-2009 yılları arasından TÜBİTAK tarafından desteklenen 107T429 nolu "Karışık Donörlü Makrosiklik ve Makrobisiklik Substitue Gruplar içeren Ftalosiyenin, Porfirazinlerin Sentezi, Karakterizasyonu Elektrokimyasal ve Biyolojik Aktivite Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı projede proje asistanı olarak çalıştı. 2009 yılı Kasım ayında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen aynı yerde görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk annesi olup yabancı dili İngilizce'dir.