

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**PERİFERAL ÇEVRESİNDE FARKLI TRİAZOL GRUPLARI TAŞIYAN
YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL VE
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Kimyager Rıza BAYRAK

**HAZİRAN 2013
TRABZON**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**PERİFERAL ÇEVRESİNDE FARKLI TRİAZOL GRUPLARI TAŞIYAN YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Rıza BAYRAK

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20.05.2013

Tezin Savunma Tarihi : 10.06.2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Trabzon 2013

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalında

Rıza BAYRAK Tarafından Hazırlanan

**PERİFERAL ÇEVRESİNDE FARKLI TRİAZOL GRUPLARI TAŞIYAN YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 21 / 05 / 2013 gün ve 1506 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

DOKTORA TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ahmet GÜL

Üye : Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Üye : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU

Üye : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Doç. Dr. Hasan GENÇ

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında literatürde kayıtlı olmayan bir hidrazon, bir triazol, bir Schiff bazı, iki ftalonitril türevi ve bu iki ftalonitril türevi üzerinden elde edilen on ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni moleküller için önerilen molekül yapıları enstrümental analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Yeni çinko ftalosiyanın türevlerinin ise fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri ayrıca incelenmiştir.

Doktora çalışmam süresince bilgi ve imkânlarını benden esirgemeyen, her türlü desteğini hissettiğim danışman hocam Sayın Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU'na en derin şükran ve saygılarımı sunmayı bir borç bilirim.

Tez izleme raporlarımın incelenmesi sırasında kıymetli bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen tez izleme jürisinden Sayın Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU ve Sayın Doç. Dr. Hasan Genç'e teşekkürlerimi sunarım.

Akademik çalışmalarımı beraber yürüttüğüm ve desteğini benden hiç eksik etmeyen, mesai arkadaşım, kardeşim Sayın Uzm. Dr. Hakkı Türker AKÇAY'a şükranlarımı sunarım.

Bilimsel araştırmalarımın zor anlarında değerli zamanlarını bana ayıran ve engin tecrübelerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Kemal SANCAK'a şükranlarımı sunarım. Organik moleküllerin sentezinde yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Olcay BEKİRCAN'a, Fotofiziksel ve Fotokimyasal ölçümlerdeki yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ'a ve desteğini hep hissettiğim Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Doktora çalışmalarım esnasında 2211-Yurt İçi Burs Programı bursiyeri olarak maddi desteğini gördüğüm TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu)'na teşekkür ederim.

Bu tezin finansmanını sağlayan K.T.Ü., Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca yanımda olan, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan sevgili babam, annem, eşim ve kardeşlerime sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Rıza BAYRAK

Trabzon 2013

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Periferal evresinde Triazol Grubu Bulunan Yeni Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların Sentezi, Fotofiziksel ve Fotokimyasal zelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU’nun sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.
20/05/2013

Rıza BAYRAK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Amaç.....	1
1.2. Ftalosiyanimler.....	1
1.2.1. Ftalosiyanimlerin Yapısı.....	2
1.2.2. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri.....	5
1.2.2.1. Mikrodalga Işın Ortamında Sentez.....	10
1.2.3. Ftalosiyanim Türleri.....	11
1.2.3.1. Benzoannule Ftalosiyanimler.....	11
1.2.3.2. Subftalosiyanimler.....	13
1.2.3.3. Süperftalosiyanimler.....	14
1.2.3.4. Asimetrik Ftalosiyanimler.....	15
1.2.3.5. Polimerik Ftalosiyanimler.....	17
1.2.4. Ftalosiyanimleri Saflaştırma Yöntemleri.....	18
1.2.5. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları.....	19
1.2.6. Ftalosiyanimlerin Özellikleri.....	20
1.2.6.1. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri.....	20
1.2.6.2. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri.....	20
1.2.6.3. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri.....	20
1.2.6.3.1. Ftalosiyanimlerin IR Spektral Özellikleri.....	20
1.2.6.3.2. Ftalosiyanimlerin ¹ H-NMR Spektral Özellikleri.....	21

1.2.6.3.3.	Ftalosiyeninlerin Optik Özellikleri.....	21
1.2.6.3.4.	Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri.....	24
1.2.6.4.	Ftalosiyeninlerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri.....	25
1.2.6.4.1.	Fotokimya	25
1.2.6.4.2.	Fotodinamik Terapi (PDT).....	26
1.2.6.4.3.	Fotodinamik Terapinin Temel Prensipleri.....	26
1.2.7.	Ftalosiyeninlerle İlgili Bazı Çalışmalar	29
1.3.	Heterosiklik Bileşikler	32
1.3.1.	Triazololler	33
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	34
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	34
2.2.	Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler.....	34
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	35
2.3.1.	(Z)-etil-2-(1-etoksietiliden)hidrazinkarboksilat	35
2.3.2.	4-(3,4-Dimetoksifeniletıl)-3-metil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on	35
2.4.	Orjinal Maddelerinin Sentezi	36
2.4.1.	4-(4-(3,4-Dimetoksifenetil)-3-metil-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il)-ftalonitril (1) Sentezi.....	36
2.4.2.	Metalsiz Ftalosiyenin (2) Sentezi	37
2.4.3.	Metalli Ftalosiyeninlerin (3-6) Genel Sentezi	38
2.4.3.1.	Çinko (II) Ftalosiyenin (3) Sentezi.....	39
2.4.3.2.	Nikel (II) Ftalosiyenin (4) Sentezi.....	40
2.4.3.3.	Kobalt (II) Ftalosiyenin (5) Sentezi.....	41
2.4.3.4.	Bakır (II) Ftalosiyenin (6) Sentezi.....	42
2.4.4.	(Z)-etil-N'-4-klorobenzoil-2-(4-klorofenil)asetohidrazonat (7) Sentezi	43
2.4.5.	3-(4-Klorobenzil)-5-(4-klorofenil)-3H-1,2,4-triazol-4(5H)-amin (8) Sentezi... 44	
2.4.6.	(E)-4-((3-(4-klorobenzil)-5-(4-klorofenil)-3H-1,2,4-triazol-4(5H)-ilimino)metil)fenol (9) Sentezi	45
2.4.7.	(E)-4-(4-((3-(4-klorobenzil)-5-(4-klorofenil)-4H-1,2,4-triazol-4-ilimino)metil)fenoksi)ftalonitril (10) Sentezi	47
2.4.8.	Metalsiz Ftalosiyenin (11) Sentezi	48
2.4.9.	Metalloftalosiyeninler (12-15) İçin Genel Sentez Yöntemi.....	49
2.4.9.1.	Çinko (II) Ftalosiyenin (12) Sentezi.....	50
2.4.9.2.	Nikel (II) Ftalosiyenin (13) Sentezi.....	51

2.4.9.3.	Kobalt (II) Ftalosiyinin (14) Sentezi.....	53
2.4.9.4.	Bakır (II) Ftalosiyinin (15) Sentezi.....	54
2.5.	Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçümler.....	55
2.5.1.	Fotofiziksel Parametreler.....	55
2.5.1.1.	Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü (Φ_F, τ_F).....	55
2.5.2.	Fotokimyasal Parametreler.....	56
2.5.2.1.	Singlet Oksijen Kuantum Verimi.....	56
2.5.2.2.	Fotobozunma Kuantum Verimi (Φ_d).....	56
2.5.2.3.	1,4-Benzokinon (BQ) ile Floresans Sönümlenme Çalışmaları.....	57
3.	BULGULAR.....	58
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	62
5.	ÖNERİLER.....	78
6.	KAYNAKLAR.....	79
7.	EKLER.....	84
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

PERİFERAL ÇEVRESİNDE TRİAZOL GRUBU BULUNAN YENİ METALLİ VE
METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Rıza BAYRAK

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU
2013, 83 Sayfa, 69 Sayfa Ek

(7) Nolu sübtitüe hidrazon bileşiği, etil 2-(4-klorofenil)asetimidat hidroklorür ile 4-klorobenzhidrazit'in mutlak alkol içerisindeki reaksiyonundan, (8) nolu sübtitüe triazol bileşiği ise, (7) nolu bileşiğin hidrazin hidratla n-propanol içerisindeki reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. (9) Nolu Schiff bazı türevi ise (8) nolu bileşik ile 4-hidroksibenzaldehit'in glasiyal asetik asit içerisindeki reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. (1) ve (10) nolu sübtitüe ftalonitriller, sırasıyla 4-(3,4-dimethoksifeniletıl)-3-metil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on ve (E)-4-((3-(4-klorobenzıl)-5-(4-klorofenil)-3H-1,2,4-triazol-4(5H)-ilimino)metil)fenol (9) bileşiklerinin 4-nitroftalonitril ile kuru DMF içinde kuru potasyum karbonat varlığındaki reaksiyonlarından sentezlendiler. Bu ftalonitriller (1 ve 10) üzerinden (2) ve (11) nolu metalsiz ftalosiyeninler n-hegzanol içerisinde kaynama sıcaklığında elde edilmişlerdir. (1) Nolu ftalonitril bileşiği üzerinden (3-6) nolu metalloftalosiyeninlerin sentezi mikrodalga ortamında gerçekleştirilirken, (10) nolu ftalonitril bileşiği üzerinden (12-15) nolu metalloftalosiyeninlerin sentezinde klasik yöntem kullanılmıştır. Sentezlenen yeni ftalosiyeninlerin agregasyon özellikleri ve (3) ve (12) nolu çınko(II) ftalosiyeninlerin ise fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Triazol, Ftalosiyenin, Schiff bazı, Agregasyon, Fotokimya, Fotofizik

PhD. Thesis
SUMMARY

SYNTHESIS, INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL
PROPERTIES OF METAL FREE AND METALLOPHthalOCYANINES THAT
HAVE TRIAZOLE GROUPS ON PERIPHERAL ENVIRONMENT

Rıza BAYRAK

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU
2013, 83 Pages, 69 Appendix

Substituted hydrazine (7) was synthesized from the reaction between Ethyl 2-(4-chlorophenyl)acetimidate hydrochloride and 4-chlorobenzhydrazite in absolute ethanol, substituted triazole (8) was synthesized from the reaction between compound (7) and hydrazine hydrate in n-propanol. The Schiff base derivative (9) was obtained from the reaction between compound (8) and 4-hydroxybenzaldehyde in glacial acetic acid. The substituted phthalonitriles (1) and (10) were synthesized by the reactions between 4-nitrophthalonitrile and 4-(3,4-dimethoxyphenylethyl)-3-methyl-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-on and (E) -4- ((3-(4-chlorobenzyl)-5 - (4-chlorophenyl)-3H-1,2,4-triazole-4(5H)-ylimino) methyl)phenol (9), respectively in dry DMF and in the presence of dry potassium carbonate. Metal free phthalocyanines (2) and (11) were obtained from these phthalonitriles (1) and (10) in n-hexanol at reflux temperature. While the preparation of the metallophthalocyanines (3-6) were achieved from the phthalonitrile (1) by microwave irradiation, the classical method was used for the synthesis of metallophthalocyanines (12-15) from the phthalonitrile (10). The aggregation behaviours of these novel phthalocyanines and the photophysical and photochemical properties of the zinc(II) phthalocyanines (3) and (12) have been investigated.

KeyWords: Triazole, Phthalocyanine, Schiff base, Aggregation, Photochemistry, Photophysic

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Porfirin ve ftalosiyanın molekülleri arasındaki yapısal benzerlik.....	2
Şekil 2. Metalli ftalosiyanın 18- π elektron sistemi	3
Şekil 3. Ftalosiyanın molekülleri arasında gerçekleşen π -çakışması	4
Şekil 4. Ftalosiyanın kısıltılmış IUPAC adlandırılması	5
Şekil 5. Ftalosiyanın bazı sentez yöntemleri	7
Şekil 6. Ftalosiyanın molekülü için önerilen oluşum mekanizması	8
Şekil 7. Tetrasübstitüe ftalosiyanın izomerleri.....	9
Şekil 8. Tetrasübstitüe ftalosiyanın sentez şeması.....	10
Şekil 9. Bazı benzoannule ftalosiyanınlar	12
Şekil 10. Subftalosiyanın ve subnaftalosiyanın molekülleri	13
Şekil 11. Halka genişlemesi reaksiyonu ile ftalosiyanın sentezi	14
Şekil 12. Merkezinde uranil katyonu bulunan bir süperftalosiyanın molekülü.....	15
Şekil 13. Farklı süstitüentlere sahip bir asimetric ftalosiyanın molekülü	16
Şekil 14. Süstitüe azin grubu köprülü asimetric Sn(II)Pc molekülü	17
Şekil 15. Polimerik ftalosiyanın örneği	18
Şekil 16. Ftalosiyanın kullanım alanları.....	19
Şekil 17. Bir metalli ftalosiyanın molekülüne ait tipik absorpsiyon spektrumu	22
Şekil 18. Metalli (a) ve metallsiz (b) ftalosiyanınlarda elektron geçişleri.....	23
Şekil 19. H ve J tipi agregasyon modelleri	24
Şekil 20. Jablonski diyagramı.....	26
Şekil 21. Tip 1 ve tip 2 fotooksidasyon mekanizmalarının şematik gösterimi.....	27
Şekil 22. Tip 1 ve tip 2 fotooksidasyon mekanizmaları	28
Şekil 23. Yapısında dört naftoksi grubu bulunduran Zn(II)Pc sentezi	29
Şekil 24. Yapısında dört 2-merkaptopiridin grubu bulunduran katyonik Zn(II)Pc sentezi	30
Şekil 25. Taç eter ftalosiyanınların sentez yolu (5-7) : (i): kuru K_2CO_3 , kuru DMF, (ii) $175^\circ C$, 350 W, N,N-dimetilaminoetanol ve susuz $Zn(CH_3COO)_2$	31
Şekil 26. 3,5-Dimetil pirazol süstitüe Zn(II)Pc	32
Şekil 27. 1,2,3- ve 1,2,4-triazol molekülleri	33
Şekil 28. (Z)-etil 2-(1-etoksietiliden)hidrazinkarboksilatın sentez reaksiyonu	35

Şekil 29. 4-(3,4-Dimetoksifeniletıl)-3-metil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-onun sentez reaksiyonu.....	36
Şekil 30. (1) Nolu bileşiğın sentez reaksiyonu	37
Şekil 31. (2) Nolu H ₂ Pc bileşiğının sentez reaksiyonu.....	38
Şekil 32. (3) Nolu Zn(II)Pc bileşiğının sentez reaksiyonu	40
Şekil 33. (4) Nolu Ni(II)Pc bileşiğının sentez reaksiyonu.....	41
Şekil 34. (5) Nolu Co(II)Pc bileşiğının sentez reaksiyonu	42
Şekil 35. (6) Nolu Cu(II)Pc bileşiğının sentez reaksiyonu	43
Şekil 36. (7) Nolu bileşiğın sentez reaksiyonu	44
Şekil 37. (8) Nolu bileşiğın sentez reaksiyonu	45
Şekil 38. (9) Nolu bileşiğın sentez reaksiyonu	46
Şekil 39. (10) Nolu bileşiğın sentez reaksiyonu	48
Şekil 40. (11) Nolu H ₂ Pc bileşiğının sentez reaksiyonu.....	49
Şekil 41. (12) Nolu Zn(II)Pc bileşiğının sentez reaksiyonu spektrumları.....	51
Şekil 42. (13) Nolu Ni(II)Pc bileşiğının sentez reaksiyonu	52
Şekil 43. (14) Nolu Co(II)Pc bileşiğının sentez reaksiyonu	53
Şekil 44. (15) Nolu Cu(II)Pc bileşiğının sentez reaksiyonu	54
Şekil 45. Triazol ve tetrazin moleküllerinin oluşumu için önerilen mekanizma.....	66
Şekil 46. (3) Nolu ZnPc kompleksinin DMSO içerisindeki floresans emiyon, eksitasyon ve absorpsiyon grafikleri	70
Şekil 47. (12) Nolu ZnPc kompleksinin DMSO içerisindeki floresans emiyon, eksitasyon ve absorpsiyon grafikleri	71
Şekil 48. Fotokimyasal ölçüm düzeneği.....	72
Şekil 49. (3) Nolu ZnPc kompleksinin singlet oksijen kuantum ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu değişimi.....	72
Şekil 50. (12) Nolu ZnPc kompleksinin singlet oksijen kuantum ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu değişimi.....	73
Şekil 51. (3) Nolu ZnPc kompleksinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu değişimi	75
Şekil 52. (12) Nolu ZnPc kompleksinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu değişimi	75
Şekil 53. (3) Nolu ZnPc'nin DMSO içerisinde 1x10 ⁻⁵ M'lık çözeltisine farklı konsantrasyonlarda BQ ilavesiyle floresans emisyon spektrumundaki değişim. [BQ] = 0, 0.008, 0.016, 0.024, 0.032, 0.040 M ve BQ ile doğgun.....	76
Şekil 54. (12) Nolu ZnPc'nin DMSO içerisinde 1x10 ⁻⁵ M'lık çözeltisine farklı konsantrasyonlarda BQ ilavesiyle floresans emisyon spektrumundaki değişim. [BQ] = 0, 0.008, 0.016, 0.024, 0.032, 0.040 M ve BQ ile doğgun.....	77

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri	58
Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Vis spektral değerleri.....	59
Tablo 3. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	59
Tablo 4. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri	60
Tablo 5. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin kütle spektral verileri ve reaksiyon verimleri	60
Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin elementel analiz değerleri	61
Tablo 7. Tetra sübstitüe Zn(II) Pc (3 ve 12) komplekslerinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri.....	61
Tablo 8. Tetra sübstitüe Zn(II) Pc (3 ve 12) komplekslerinin DMSO içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri	61
Tablo 9. Tetra sübstitüe Zn(II) Pc (3 ve 12) bileşiklerinin DMSO içerisindeki floresans söndürme değerleri	61

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
ACN	: Asetonitril
BQ	: 1,4-benzokinon
CoCl ₂	: Kobalt (II) klorür
CuCl ₂	: Bakır (II) klorür
CuCN	: Bakır (I) siyanür
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMSO d ₆	: Dötero dimetilsülfoksit
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
DPBF	: 1,3-difenilizobenzofuran
EN	: Erime noktası
HCl	: Hidroklorik asit
HMDS	: Hegzametildisilazan
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
H ₂ Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
IR	: Infra red
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbitali
KBr	: Potasyum bromür
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
K _{sv}	: Stern-Volmer sabiti
M	: Metal
MPc	: Metalloftalosiyenin
Ni(OAc) ₂	: Nikel(II) asetat
NH ₄ Cl	: Amonyum klorür
np	: Non-periferel
p	: Periferel

Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik terapi
R	: Alkil grubu
RNA	: Ribonükleik asit
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi
Zn(OAc) ₂	: Çinko(II) asetat
δ (ppm)	: Kimyasal kayma değeri
¹³ C-NMR	: Karbon 13-Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
°C	: Santigrat derece
¹ H-NMR	: Proton – Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
[M+H] ⁺	: Proton yakalamış moleküle ait moleküler iyon
[M+Na] ⁺	: Sodyum yakalamış moleküle ait moleküler iyon
[M+K] ⁺	: Potasyum yakalamış moleküle ait moleküler iyon
λ_{abs}	: Maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu
λ_{Em}	: Maksimum emisyonun gerçekleştiği dalga boyu
λ_{Eks}	: Maksimum eksitasyonun gerçekleştiği dalga boyu
Φ_F	: Floresans kuantum verimi
Φ_d	: Fotobozunma kuantum verimi
Φ_{Δ}	: Singlet oksijen kuantum verimi
τ_F	: Floresans ömrü
τ_0	: Doğal ışınım ömrü
k_F	: Floresans oran sabiti
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Amaç

Ftalosiyanimler (Pc) birçok teknolojik alanda kullanılan çok değerli moleküllerdir. Triazololler de farmakoloji gibi önemli kullanım alanlarına sahip moleküllerdir. Literatüre bakıldığında triazol süstitüe ftalosiyanimlerin sentezlerine ait çalışmaların sayısı çok azdır. Diğer yandan, triazol süstitüe ftalosiyanimlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelendiği çalışmalar ise literatürde hiç mevcut değil. Bu yüzden bu tez çalışmasında, bu iki değerli molekülü bir araya getirmenin değerli olacağı düşüncesiyle, bir sentez planlaması ile iki farklı triazol türevinin sentezlenmesi, bu triazolollerin Pc'nin periferik pozisyonlarına süstitüe edilmesi ve son basamakta ise sentezi gerçekleştirilecek bu ftalosiyanimlerin çinko komplekslerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

1.2. Ftalosiyanimler

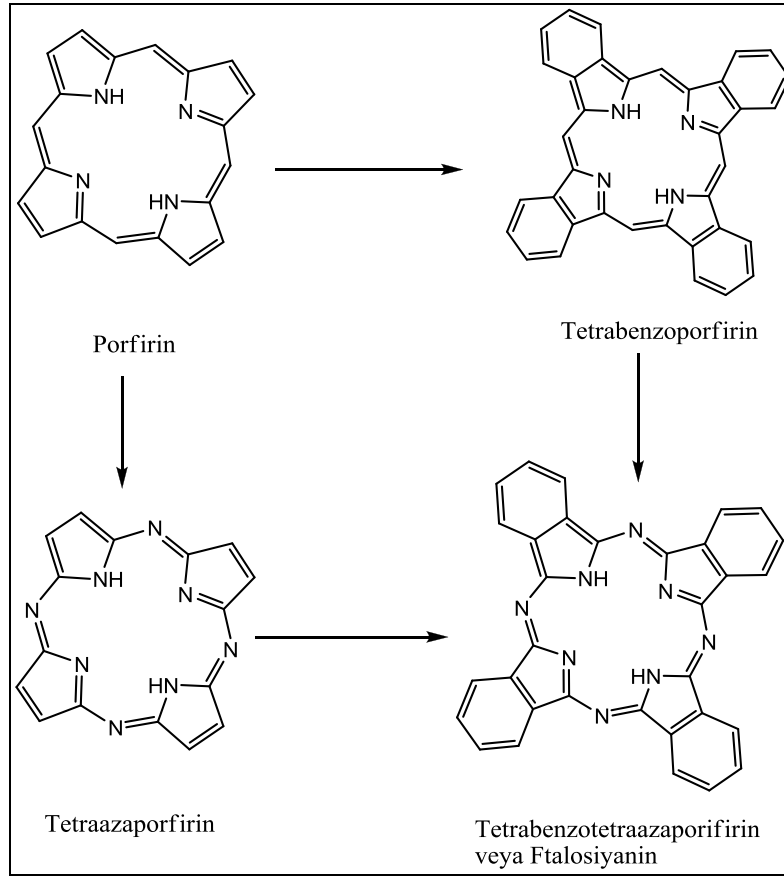
Ftalosiyanim (Pc) molekülü ilk kez 1907 yılında Braun and Tcherniac tarafından o-siyanobenzamidin, ftalimit ve asetik asitle sentezi sırasında koyu renkli, çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiş fakat yapısı aydınlatılamamıştır. Daha sonra 1927 yılında, De Diesbach ve Von der Weid, bakır ftalosiyanimi, o-dibromobenzen ile bakır(I)siyanürün pirindinde kaynatılması sırasında mavi renkli bir ürün olarak %23 verimle elde etmişlerdir [1].

Ftalosiyanimlerin hikâyesi 1928 yılında İskoç boya şirketinin Grangemouth fabrikasında ftalimidin ftalik anhidrit üzerinden hazırlanışı esnasında başlamıştır. McKeawn'ın ftalosiyanimlerin sentezi sırasında, içerisinde ftalik anhidrit bulunan içi cam kaplı reaksiyon kabının çatlaması ve onu çevreleyen dış çelik kısmın açılması sonucu mavi-yeşil maddenin oluştuğu görülmüştür. Bu yeni renkli maddenin bir örneği ftalosiyanimlerin yapısını ilk olarak doğru şekilde aydınlatan, bazı metal türevlerinin sentezini gerçekleştiren ve ftalosiyanim ismini veren kişi olan genç Prof. Reginal P. Linstead'a verilmiştir. Ftalosiyanim kelimesi ftalik asit türevlerini temsilen "phthal" ve

Grekçe mavi anlamına gelen “cyanin” kelimelerinin birleşmesiyle oluşan birleşik bir kelimedir [2].

1.2.1. Ftalosiyaninlerin Yapısı

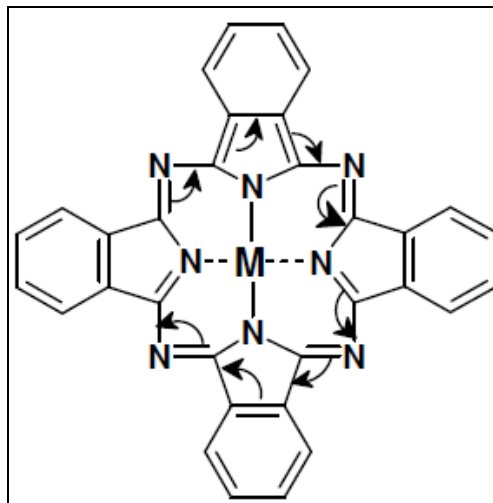
Ftalosiyanin dört iminoizindol biriminden oluşan, merkez boşluğunda uygun büyüklükte çeşitli metallere (Cu^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Si^{+4} , Ti^{+4} vb.) bulunabildiği, porfirin halka sistemine oldukça benzeyen simetrik bir makrosiklik moleküldür. Porfirinlerden dört benzo alt birimi içermeleri ve mezo pozisyonunda dört azot bulunmasıyla farklıdır ve bu sebeple tetrabenzotetraazaporfirin olarak tanımlanabilirler. Düzlemsel konjuge 18- π elektron sistemi sebebiyle ftalosiyaninler de porfirinler gibi yüksek aromatik özellik gösterirler. Ftalosiyanin ile porfirin molekülü arasındaki yapısal benzerlik Şekil 1’de gösterilmiştir.



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

Bugün yaklaşık 70 elementin ftalosiyanimlerle koordinasyon bağı yaptığı bilinmektedir. Bu elementlerin önemli bir kısmı metal olmakla birlikte metaloitler olarak bilinen bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi elementler de ftalosiyanimlerle koordine olur. Kare düzlem ftalosiyaniminin koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyanimler halka merkezine koordine olan metale bağlı olarak daha yüksek koordinasyonlu kompleksler de oluşturabilirler. Metal türüne bağlı olarak ortaya çıkan bu farklılık ftalosiyanimlerin karepiramit veya oktahedral geometride kompleksler meydana getirmesini sağlar. Bu tip yüksek koordinasyonlu geometrilerde halkaya koordine olmuş merkez metale aksiyel pozisyonlardan klor, su veya piridin gibi ligantlar bağlanabilir. Ayrıca ftalosiyanimler, lantanit ve aktinitlerle, merkez metalin arada bulunduğu, iki ftalosiyanim molekülünün toplam sekiz koordinasyon yaparak metale bağlandığı sandviç türü metal komplekslerini de verebilir. Farklı ligantların aksiyel pozisyonlardan bağlanmalarıyla veya benzen halkasına yapılabilecek süstitüsyon reaksiyonlarıyla birçok ftalosiyanim türevi sentezlenebilir [3].

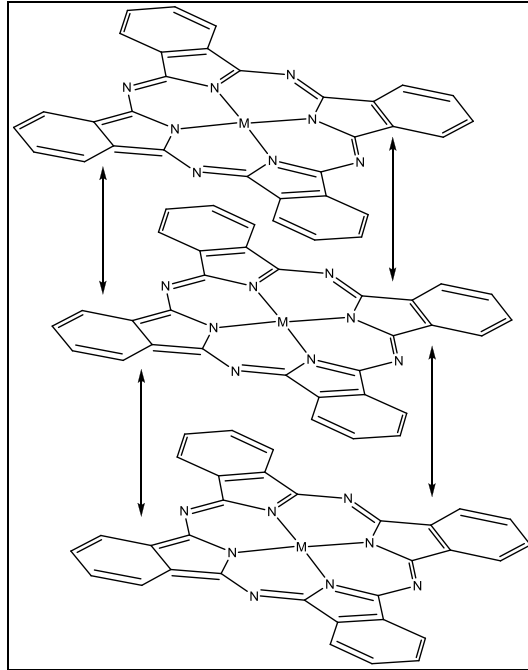
Ftalosiyanimlerin $18-\pi$ elektronik sisteminden kaynaklanan güçlü aromatik özelliği nedeniyle meydana gelen π -çakışması olayı (π -stacking), bu bileşiklerin çözünürlüğünü düşüren en önemli faktördür. Şekil 2’de metalloftalosiyanimlere (MPc) ait $18-\pi$ elektron sistemi görülmektedir. Ftalosiyanim molekülü arasında gerçekleşen bu güçlü π elektron etkileşimi engellendikçe çözünürlükleri artar. π -çakışması; merkez metale aksiyel ligantların bağlanması, yeterince geniş hacimli substitüentlerin periferik veya nonperiferik çevreye bağlanmaları gibi yöntemlerle önlenir.



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

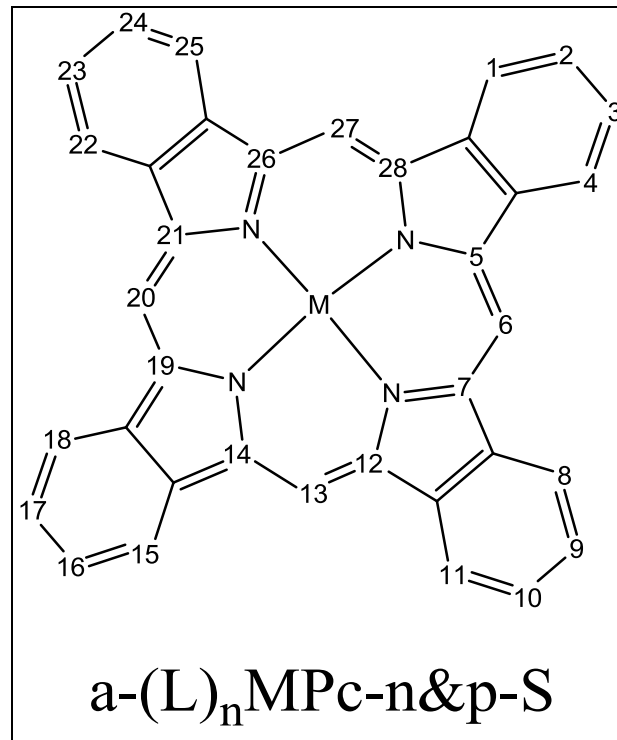
Genel olarak oksidasyon basamağı +3 ve +4 olan merkez metal katyonları aksiyel ligantlarla bağ yapma eğilimindedir. Al, Si, Ge, Ti ve Sn ftalosiyanın kompleksleri bu tip yapılara örnek olarak gösterilebilir. Bunun yanında piridin gibi uygun ligantlarla, merkez metal katyonlarının büyük çoğunluğu aksiyel pozisyonundan bağlanarak koordinasyon bağı yapar. Bu tür bağlanmalar MPC bileşiğinin piridin ve kinolin gibi çözücülerde çözünürlüğünü artırır. Şekil 3'te metal ftalosiyanın π -çakışması görülmektedir.

Ftalosiyanın yapısında bulunan benzen halkasına nonperiferal substitüentlerin bağlanması π -çakışmasını önlemek için en etkili yöntemdir. Nonperiferal substitüe ftalosiyaninlerde meydana gelen molekül içi sterik engellemeler molekülün aromatikliğini azaltıp ftalosiyanın halkasının düzlemselliğini bozarak çözünürlüğü artırırken, periferal substitüe ftalosiyaninlerde bu durum söz konusu olmadığından π -çakışmasını önlemek için çok daha fazla hacim kaplayan substitüentlere ihtiyaç vardır. Halka düzlemselliğinin çok daha az bozulması ve rezonans kararlılığının daha yüksek olması sebebiyle periferal substitüe ftalosiyaninler çok daha avantajlıdır. Bu sebeple özellikle C_4 simetrisindeki okta periferal substitüe ftalosiyaninler medikal ve biyokimyasal uygulamalarda daha fazla tercih edilmektedir [1].



Şekil 3. Ftalosiyanın molekülleri arasında gerçekleşen π -çakışması

Yapılarının büyüklüğü sebebiyle ftalosiyanınların adlandırılmasında IUPAC tarafından önerilen bir sistem kullanılmaktadır. Şekil 4'te ftalosiyanın halkası üzerinde kabul edilen numaralandırma sistemi görülmektedir. Bu sisteme göre ftalosiyanın halka sisteminde periferal ve nonperiferal olmak üzere iki türde 16 farklı bağlanma pozisyonu bulunmaktadır. Periferal substütisyon (p) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbonlarda, nonperiferal substütisyon (np) ise 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbonlarda gerçekleşir. IUPAC tarafından kullanılan adlandırma sistemine göre $a-(L)_nMPc-n\&p-S$ kısa adlandırmasında, $a-(L)_n$; merkez katyona bağlı aksiyel (a) ligantların sayısını (L_n), M; merkez katyonunu, Pc; ftalosiyanın halkasını, S; ftalosiyanın halka sistemine bağlı süstitütientleri, n&p; ftalosiyanın halka sistemine bağlı ligantların sayısı ve pozisyonunu (t: tetraperiferal, np:nonperiferal op:oktaperiferal) gösterir.



Şekil 4. Ftalosiyanınların kısaltılmış IUPAC adlandırılması

1.2.2. Ftalosiyanınların Sentez Yöntemleri

1,2-Dibromobenzen, 2-siyanobenzamit, ftalik asit ve anhidritler, ftalimitler, izoindolinler, ftalonitriller gibi birçok 1,2-disübstitüe benzen türevi, ftalosiyanınların sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılmaktadır. Ftalonitril üzerinden, N,N-

dimetilaminoetanol (DMAE) gibi bazik bir çözücüde veya 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undek-7-en (DBU), 1,5-diazabisiklo[4,3,0]non-5-en (DBN) gibi bazik bir katalizör beraberinde veya 1-pentanol içinde metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) sentezi, oldukça ılıman koşullarda gerçekleşen kolay bir yöntemdir. Bir diğer önemli metotta ise n- veya izo-pentan-1-ol gibi primer alkoller çözücü; lityum, sodyum veya magnezyum alkoksitler katalizör olarak kullanılır. Reaksiyon sonunda elde edilen üründe bulunan metal katyonları asitlerle veya su ile yıkama yoluyla uzaklaştırılabilir.

Bir başka sentez metodunda ise ftalonitril, hidrokinon gibi ucuz bir indirgenle diiminoizoindoline dönüştürüldükten sonra diiminoizoindol birimi DMAE ile geri soğutucu altında kaynatılarak Pc elde edilir.

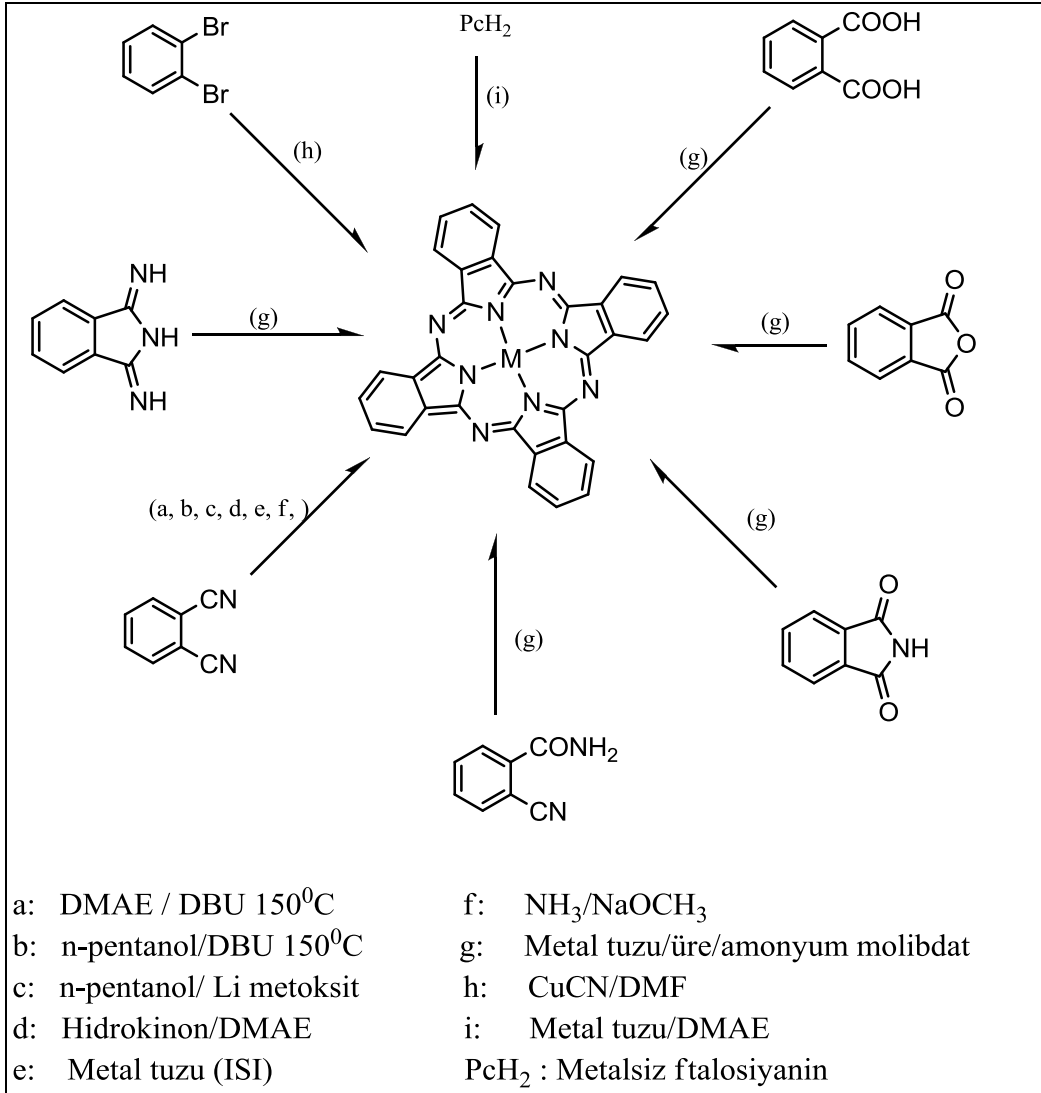
Metalli ftalosiyaninler, ftalonitrillerin metal veya metal tuzuyla çözücüsüz ortamda doğrudan ısıtılması ile elde edilebilir. Bu yöntemde yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekir ve ftalosiyanine bağlı yan grupların kararlılığı çoğu zaman bu sıcaklıklara uygun değildir. Ayrıca ftalonitrillerin metal tuzları ile siklotetramerizasyonu çözücü ortamında daha başarılı bir şekilde gerçekleşir. Bu yöntemde N,N-dimetil formamit (DMF), DMAE, 1-kloronaftalin, kinolin gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler kullanılır. Çözücü yanında az miktarda DBU veya DBN gibi süper bazlar kullanılabilir.

Ftalimit, ftalik anhidrit ve ftalik asit, metalli ftalosiyanın sentezinde kullanılan diğer önemli çıkış maddeleridir. Bu yöntem esas çıkış maddesi olarak ftalik anhidrit oluşumu üzerine kurulur. Reaksiyonlarda azot kaynağı olarak üre eriğiği kullanılır. Buna ek olarak uygun metal tuzları ve amonyum molibdatın katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlar bilinmektedir.

Ftalonitril ve amonyağın katalitik miktarda sodyum metoksit ile reaksiyonu ile elde edilen diiminoizoindol birimi metalli ftalosiyaninlerin sentezi için oldukça etkin bir çıkış maddesidir. Bu yöntem özellikle silisyum ve germanyum ftalosiyaninlerin sentezinde yaygın olarak kullanılır.

1,2-Dibromobenzenin $CuCN$ ile DMF veya kinolin çözücü ortamında reaksiyonu bakır ftalosiyanın sentezinde başvurulan diğer bir önemli yöntemdir. Metalsiz ftalosiyaninler uygun metallere oldukça temiz ve etkin bir reaksiyonla metalli ftalosiyaninlere dönüştürülebilirler. Ftalosiyaninlere ait bazı sentez yöntemleri şekil 5'te şematik olarak gösterilmiştir [2].

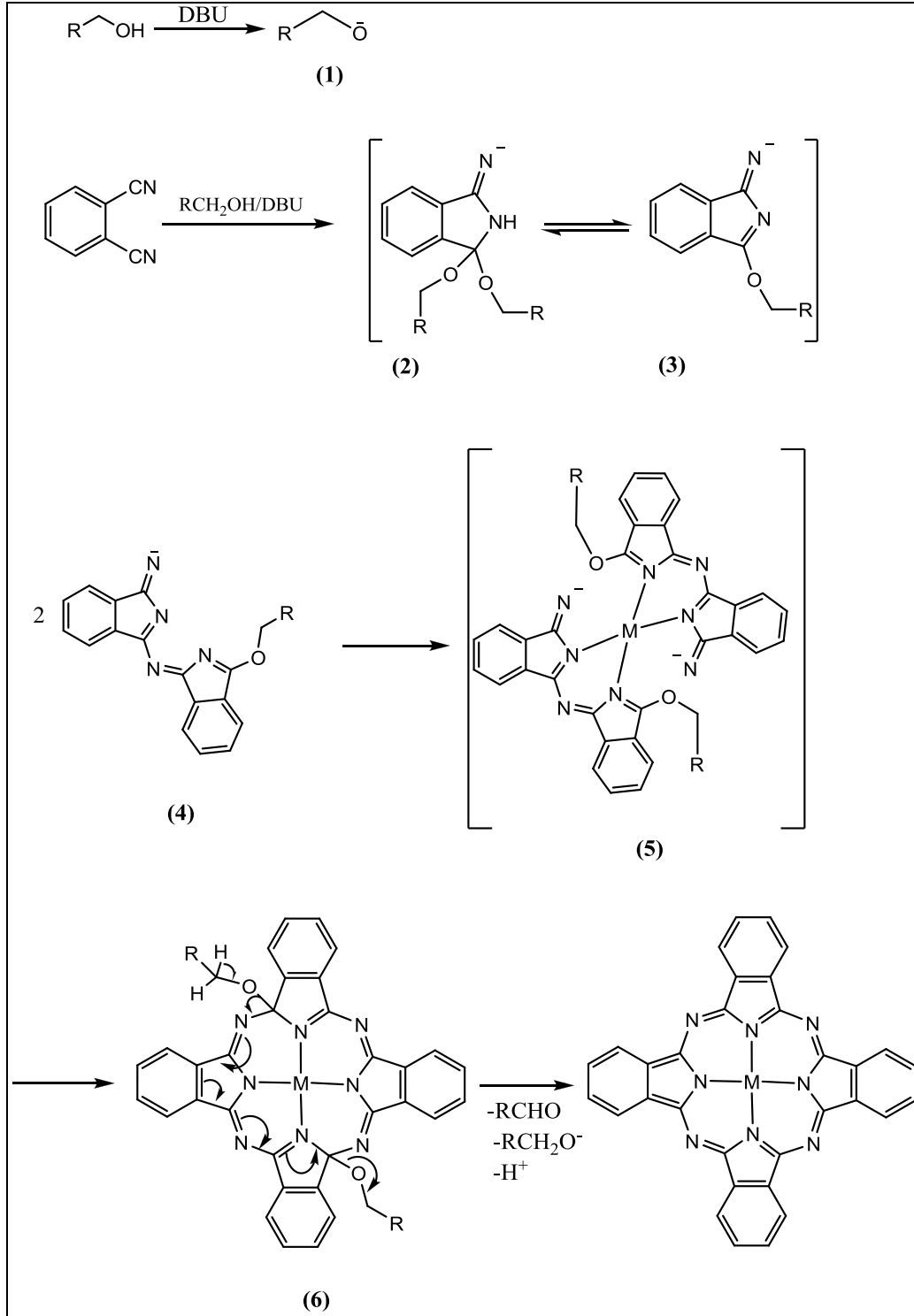
Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda ise bir ftalonitril türevi üzerinden heksametildisilazan (HMDS) ve $ZnCl_2$ ile DMF'nin katalizör olarak kullanıldığı bir reaksiyonda $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saatlik reaksiyon süresinde ftalosiyanın elde edilmiştir [4].



Şekil 5. Ftalosiyaninlere ait bazı sentez yöntemleri [2].

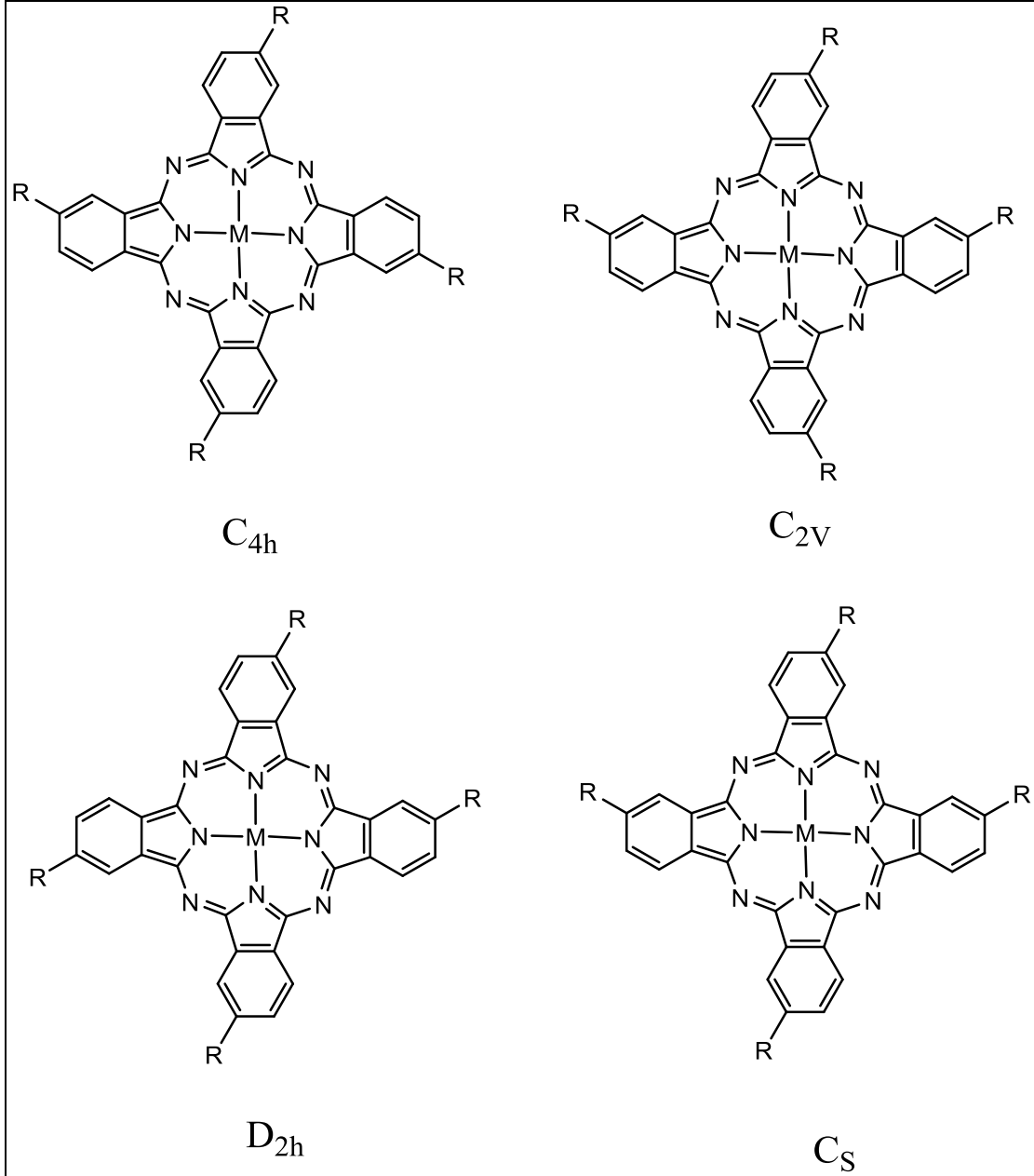
Ftalosiyaninlerin oluşum mekanizmasının henüz tam olarak aydınlatılamamasına rağmen sentez reaksiyonu sırasında izole edilebilen bazı ara ürünlerden yola çıkılarak bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 6). Önerilen mekanizmaya göre; reaksiyon, çözücü olarak kullanılan uzun zincirli bir alkolden baz olarak kullanılan DBU'nun bir proton koparması ile başlar. Oluşan ürün (1) ftalonitril molekülü ile reaksiyona girerek iminoizoidol türevlerini (2 ve 3) meydana getirir. Oluşan iminoizoidol birimleri

dimerleşerek diiminoizindol birimlerini (4) meydana getirir. Bu birimlerin metal etkisinde bir araya gelmesiyle oluşan ara ürünler (5 ve 6) üzerinden ftalosiyanın molekülü oluşur [3,5].



Şekil 6. Ftalosiyanın molekülü için önerilen oluşum mekanizması [3].

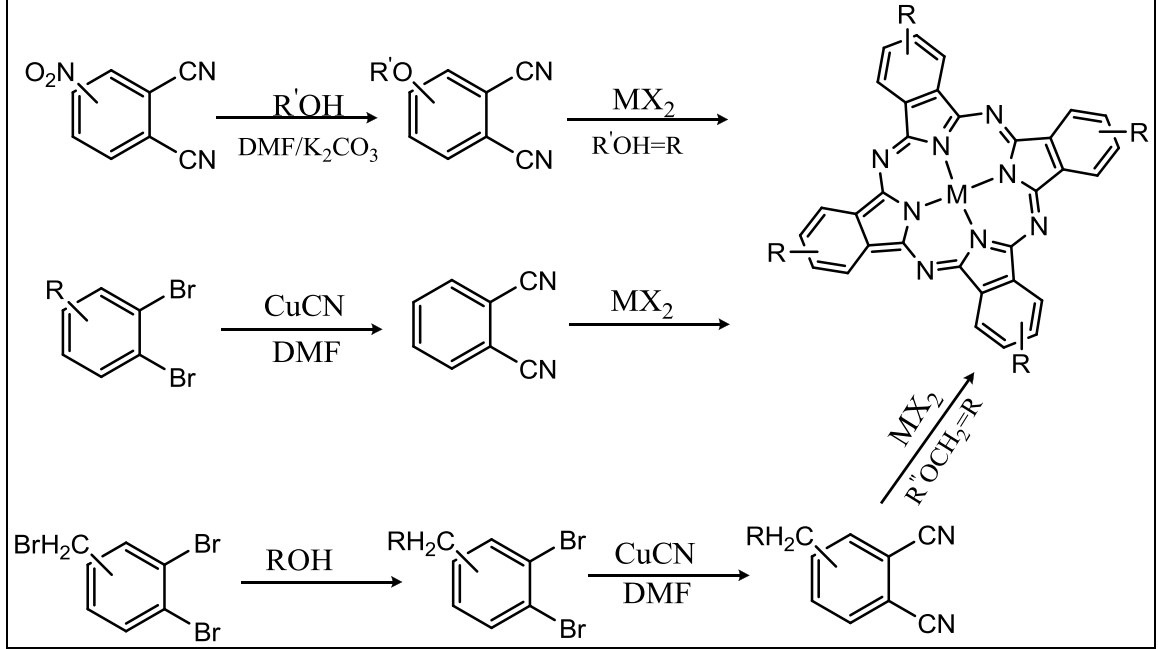
Periferal ve nonperiferal süstitüe ftalosiyeninler, 3- ve 4-süstitüe ftalonitrillerin çıkış maddesi olarak kullanıldığı reaksiyonla elde edilebilir. Bu reaksiyon sonunda ftalosiyenin 4 izomerden oluşan bir karışım şeklinde elde edilir (Şekil 7).



Şekil 7. Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin izomerleri [6].

Ftalosiyenin sentezi sonunda oluşan bu 4 izomerin klasik yöntemlerle ayrılması pratik olarak mümkün değildir. Bu sebeple bu izomerlerin tanımlanması ve ürün karışımı

içindeki miktarları HPLC gibi yüksek performanslı kromatografik sistemlerle yapılabilir [6]. Tetrasüstitüe ftalosiyaninlere ait sentez yöntemleri şekil 8’de görülmektedir.



Şekil 8. Tetrasüstitüe ftalosiyaninlere ait sentez şeması [6].

1.2.2.1. Mikrodalga Işın Ortamında Sentez

Ftalosiyaninlerin sentez sürelerinin nispeten uzun olması ve oluşum verimlerinin düşük olması bilim adamlarını farklı sentez yöntemleri geliştirmeye yönlendirmiştir. Reaksiyon ortamının ısıtılması mikrodalga ışınları ile de gerçekleştirilebilmektedir. Mikrodalga ışınlarıyla kimyasal reaksiyonların hızlarını en yüksek seviyeye çıkartmak mümkündür. Reaksiyon hızının artmasına, madde ışın etkileşmesi sonucu ısı transferinin anlık gerçekleşmesi neden olabildiği gibi (termal etki), reaktif maddelerin moleküler düzeyde aktive olmaları da yol açabilir (spesifik mikrodalga etkisi). Ancak genelde reaksiyon hız artışı termal etkiye dayandırılmaktadır. Kimyasal reaksiyonlar mikrodalga etkisiyle klasik yöntemlere göre daha kısa sürede gerçekleşmektedirler.

Arrhenius kinetik yasasına göre reaksiyon hızını etkileyen faktörler; sıcaklık (T), çarpışma sıklığı (A) ve serbest aktivasyon enerjisi (E_a)’dir ($K=Ae^{-E_a/RT}$). Bu yasa sıcaklığın her 10 °C artışında reaksiyon süresinin yarıya inmesine öngörür. 90 °C’de 6 Saat süren bir reaksiyonu 160 °C’de 3 dakikada sonlandırabiliriz. Normal ısıtmayla ulaşılabilen

sıcaklıklara mikrodalga etkisiyle çıkılarak reaktiflerin daha kısa sürede ürüne dönüşmeleri sağlanmaktadır. Çarpışma sıklığı (A) moleküler hareketliliğin bir ölçüsüdür ve titreşim frekanslarına bağlıdır. Mikrodalga etkisiyle moleküler hareketlilik artırılarak A faktörü artırılmış olur. Sonuç olarak bu etkiyle reaksiyon hızlanacağından, reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesi sağlanmış olur. Aynı şekilde E_a aktivasyon enerjisi azaltılırsa reaksiyon hızı artırılmış olur. Mikrodalga ile gerçekleştirilen bir reaksiyonda moleküllerin düzenlenmesiyle entropide oluşacak artış serbest aktivasyon enerjisinde (E_a) azalmaya sebep olarak reaksiyonu hızlandırır.

Mikrodalga ışınları ile ısıtma yönteminde reaksiyon türüne göre farklı metotlar uygulanabilir. Çözücü ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlar ve katı hal reaksiyonları bu yöntemlere örnek olarak gösterilebilir.

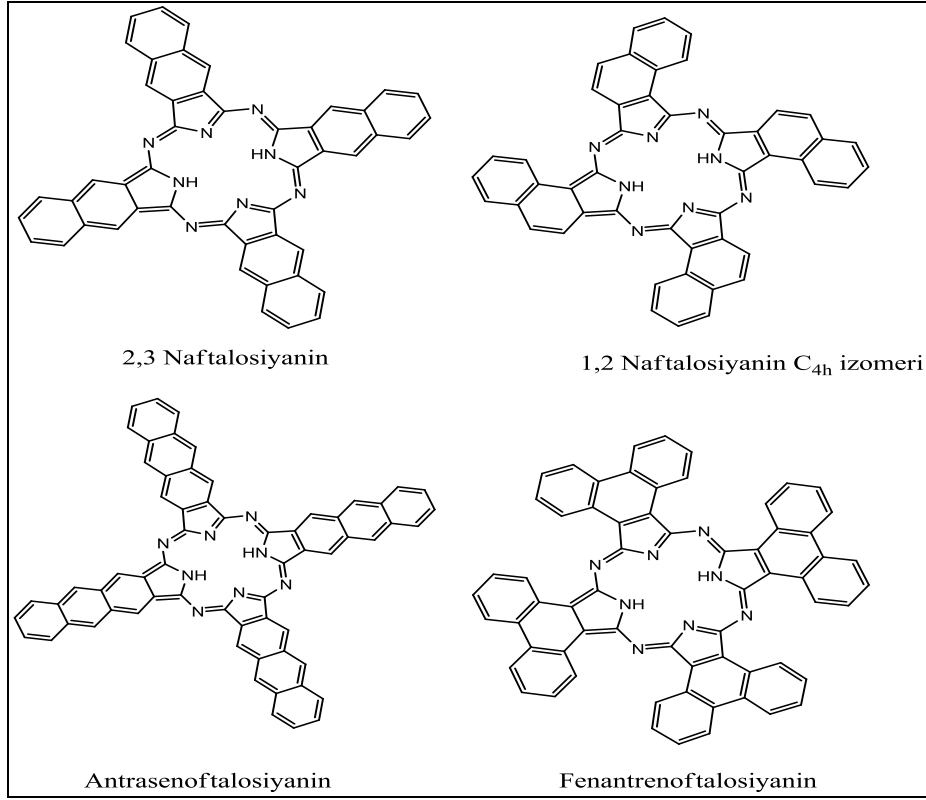
Mikrodalgayı direkt olarak absorplayabilen polar çözücülerin reaksiyonları daha kısa sürelidir. Polar çözücüler düşük mol kütleleri ve yüksek dielektrik sabitleri sebebiyle kısa sürede yüksek sıcaklıklara ulaşabilirler. Apolar çözücüler mikrodalga ışınları absorplayamadıklarından ancak mikrodalga ile etkileşebilen materyallerle ısıtma sağlanabilir. Mikrodalga işlemlerinde kullanılan çözücüler genel olarak; su, aseton, metanol ve DMF'dir. Çözücü ortamındaki reaksiyonlar geri soğutucu altında yüksek sıcaklıklarda ya da basınç altında kapalı sistemlerde gerçekleştirilebilir [7].

Çözücüsüz ortamlarda katı hal reaksiyonları mikrodalga ile de farklı koşullarda gerçekleştirilebilmektedir [8]. Reaksiyonun çözücüsüz ortamda gerçekleşebilmesi için reaktiflerin çok saf olması gerekmektedir. Mikrodalga ile yürütülecek çözücüsüz ortam reaksiyonlarında reaktif maddelerden biri polar olmalıdır. Reaksiyonların çözücüsüz ortamda mikrodalga ile güvenle uygulandığı birçok literatür örneği bulunmaktadır [9].

1.2.3. Ftalosiyanın Türleri

1.2.3.1. Benzoannule Ftalosiyaninler

1,2-naftalosiyanın, 2,3-naftalosiyanın veya antrasenosiyanın gibi benzoannule ftalosiyaninler ilgili benzoannule ftalonitrillerin, ftalosiyanın sentezine benzer koşullarda reaksiyonu ile elde edilir. Şekil 9'da bazı benzoannule ftalosiyaninlere örnekler görülmektedir.



Şekil 9. Bazı benzoannule ftalosiyeninler

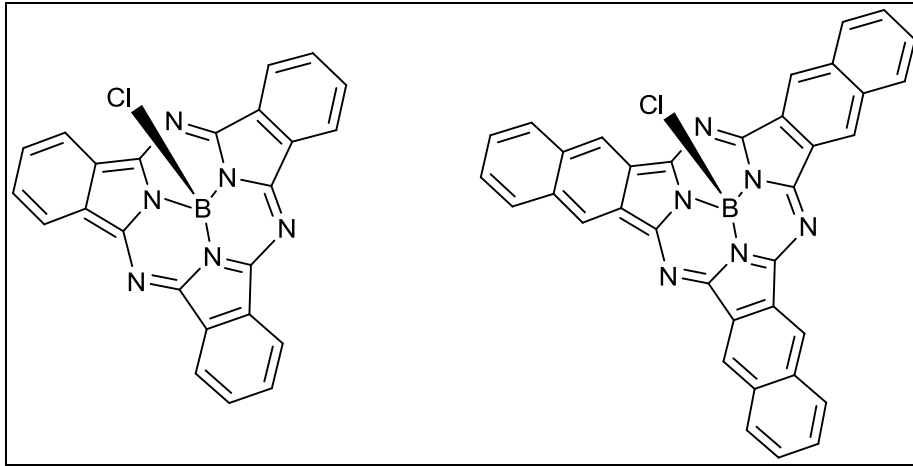
Bu bileşik sınıfının ftalosiyaninlere göre en karakteristik özelliği genişlemiş π -elektron sistemine sahip olmasıdır. Ftalosiyaninlerle karşılaştırıldıklarında elektronik absorpsiyon spektrumunda 2,3-naftalosiyaninlerden başlayarak 2,3-antrasenosiyaninlere doğru Q bandında kırmızıya kayma gösterirler. Genel olarak ftalosiyanin analoglarında π -elektron sistemindeki genişleme HOMO-LUMO enerji farkının azalmasına sebep olur. Genişlemiş π -elektron sistemi moleküller arası π - π etkileşimini artırarak agregasyonu (yığılma) güçlendirirken bu tip moleküllerin çözünürlüğünü daha da zorlaştırır [10].

Bu tip yapılar klasik ftalosiyanin molekülünde bulunan izoindol birimine benzen halkasının iki karbonu üzerinden bağlanmasıyla oluşur. İki farklı naftalosiyanin molekülü sentezlemek mümkündür. Bunlardan biri 1,2-naftodinitril bileşiğinden çıkılarak elde edilen 1,2 naftalosiyanin ve diğeri 2,3-naftodinitril bileşiğinden çıkılarak elde edilen 2,3-naftalosiyanindir. 2,3-naftalosiyanin tek izomer olarak sentezlenirken 1,2-naftalosiyanin 4 izomer karışımı (C_{4h}, C_s, D_{2h}, C_{2v}) halinde elde edilir [11,12].

1.2.3.2. Subftalosiyaninler

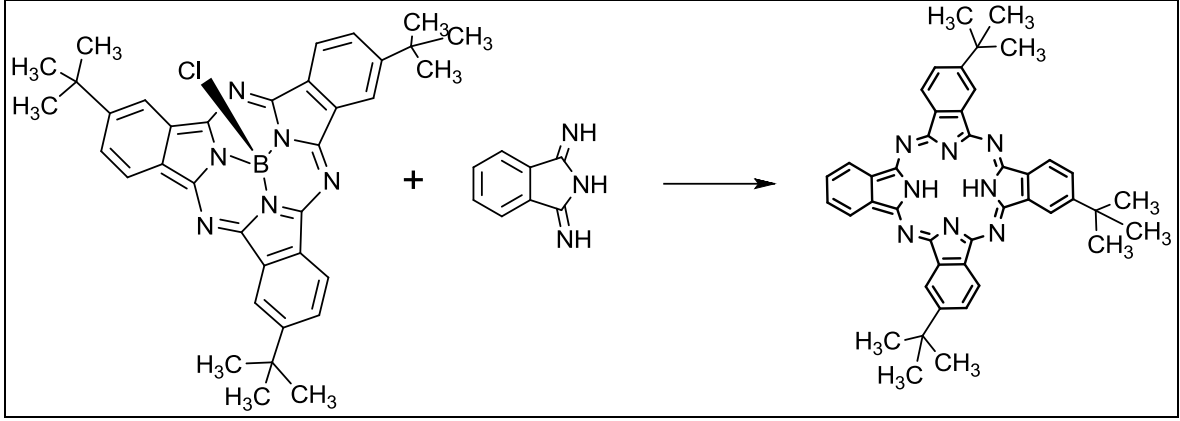
Subftalosiyaninlerin ilk sentezi Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında merkezinde bor atomu bulunan ftalosiyanin elde etmeye çalışırken tesadüfen gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen bileşiğin kristal yapısı 1974 yılında aydınlatılmıştır [13].

Subftalosiyaninler kırmızı renkli, 14- π elektron sistemine sahip, görünür bölgede güçlü absorpsiyon bantları veren bileşiklerdir. Ftalosiyaninlere benzer biçimde 305 nm’de Soret bandı ve 565 nm’de Q bandına ait güçlü absorpsiyon bantları verirler. Subftalosiyaninler kase şeklinde bileşiklerdir. Bor atomuna aksiyel pozisyonundan bağlanan ligantlar kase şeklindeki bu yapının alt kısmına yerleşir. Şekil 10’da subftalosiyanin ve subnaftalosiyanin molekülleri görülmektedir [13].



Şekil 10. Subftalosiyanin ve subnaftalosiyanin molekülleri

Subftalosiyaninlerin süksinimitle reaksiyona sokulması ile ftalosiyaninler elde edilebilir. Ftalosiyaninler subftalosiyaninlere göre çok daha kararlı olduğundan subftalosiyaninin halkasının süksinimitle reaksiyonu sırasında açıldığı ve bir izoindol grubu olarak daha kararlı bir yapı olan ftalosiyanini oluşturduğu düşünülmektedir. Halka genişlemesi reaksiyonunda merkez atomu ve aksiyel ligant yapıdan ayrılır. Halka genişlemesine ait reaksiyon şekil 11’de görülmektedir [13].

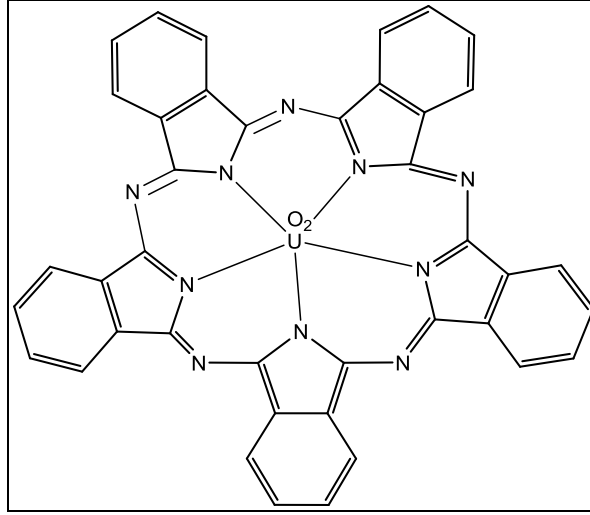


Şekil 11. Halka genişlemesi reaksiyonu ile ftalosiyanın sentezi

1.2.3.3. Süperftalosiyaninler

Metallerin template etkisi makrosiklik ligantların sentezinde oldukça önemli rol oynar ve birçok durumda gerçekleşmesi mümkün olmayan reaksiyonların gerçekleşmesini sağlar. Ancak bu tip reaksiyonlarda geçiş metallerinin iyonik yarıçapları ve koordinasyon geometrileri daha büyük halkalı yapıların sentezini önemli ölçüde sınırlandırır. Bu sebeple beşgen çift piramit veya altıgen çift piramit yapıların sentezlenmesinde daha büyük f bloğu elementlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Uranil katyonu U – N bağı ile (2,5 – 2,6 Å) beşgen çift piramit veya altıgen çift piramit yapıların sentezinde başarıyla kullanılabilir [14].

Süper ftalosiyaninlerin en çok bilinen sentez yöntemi susuz uranil diklorür ile ftalonitrilin DMF içinde ısıtılmasıdır. Bileşiğin kristal yapısı aydınlatıldığında uranil katyonunun beş iminoizindol biriminin kenetlenmesi ile oluşan ve aksiyel olarak oksijen atomlarının bağlı bulunduğu beşgen çift piramit yapısında olduğu görülmüştür. Şekil 12’de süperftalosiyaninin molekül şekli görülmektedir [14].



Şekil 12. Merkezinde uranil kasyonu bulunan bir süperftalosiyenin molekülü

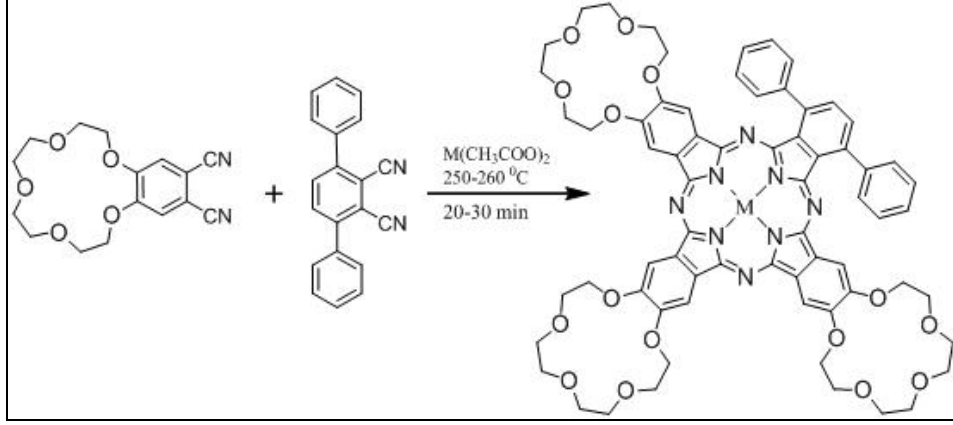
Metalli süperftalosiyeninler halka merkezinden metallerin çıkarılarak metalsiz ftalosiyeninlerin eldesi süper ftalosiyeninler için söz konusu değildir. Bunun sebebi uranil kationunun yüksek gerginlikteki halkaya kararlılık kazandırmasıdır. Bu sebeple süperftalosiyeninler geçiş metalleri ile metal merkezinde yer değiştirme reaksiyonu verdiklerinde, açılan halkadan bir izoindol birimi ayrılır ve halka merkezine geçiş metali yerleşerek metalli ftalosiyenin oluşumuyla sonuçlanan bir reaksiyon gerçekleşir [14].

Süperftalosiyeninler UV-vis spektrumunda genellikle ftalosiyeninlerde Q bandına karşılık gelen 912 nm'de şiddetli bir bant ve 810 nm'de bir omuz verirler. Ayrıca ftalosiyeninlerde Soret bandı olarak bilinen bant süper ftalosiyeninler için 420 nm'de gözlenir [14].

1.2.3.4. Asimetrik Ftalosiyeninler

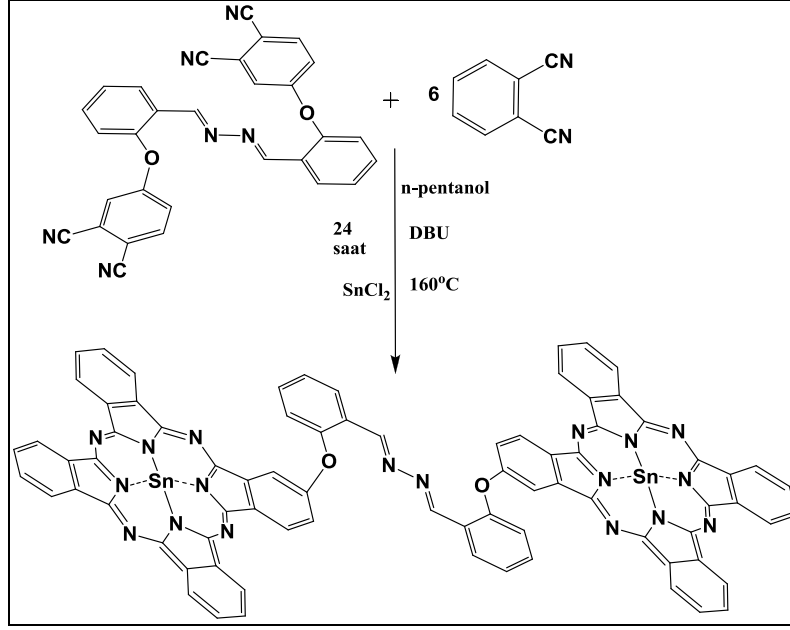
Asimetrik ftalosiyeninler, asimetrik substitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6- substitue hali) ya da iki farklı sübstitüe ftalonitril kullanılarak sentezlenebilen moleküllerdir. İki farklı ftalonitril kullanılarak AAAB türünde tek bir ürünün sentezi, Kobayashi ve arkadaşlarınca gerçekleştirilmiştir. Bu sentez iki ekivalent disiyano benzo-15-taç-5, iki ekivalent 3,6- difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260°C de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu tür asimetrik ftalosiyenin

türevlerinin saflaştırılması güçtür. Saf ürün elde edebilmek için, ham ürünün birkaç kez farklı çözücü sistemleri ile bazik alümina kolondan geçirilmesi gerekir (Şekil 13) [15].



Şekil 13. Farklı süstitüentlere sahip bir asimetrik ftalosiyanın molekülü

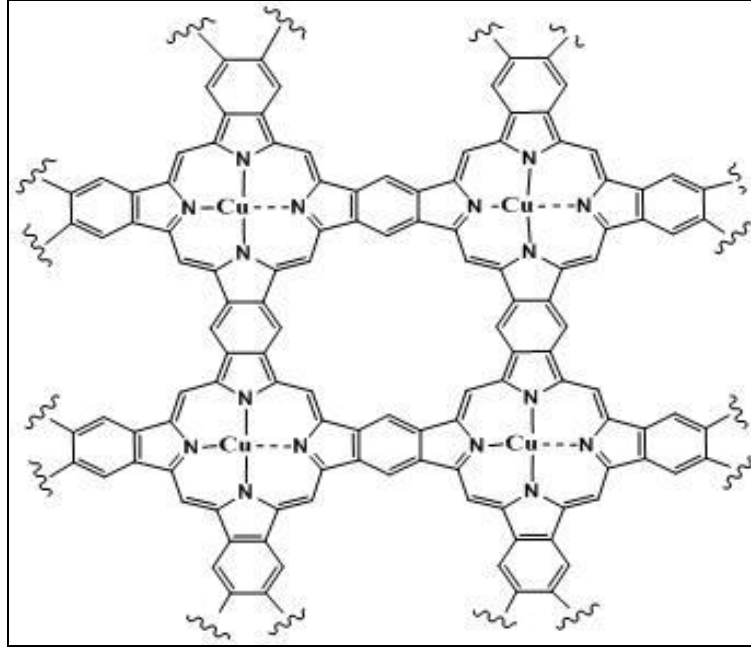
İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyanınların sentezi için dört yöntem mevcuttur. Bunlar polimer destek yöntemi [16], subftlaosiyanınların halka büyümesi [17], izoindolin-diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin' in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyondur [18]. İlk iki metodla, periferel gruplardan üçü aynı olup dördüncüsü farklı olan tek bir ürün elde edilir. Üçüncü yöntemde, iki tane özdeş izoindolin birimi ihtiva eden D_{2h} simetrisinde doğrusal bir ürün elde edilir. Son yöntemde ise iki farklı ftalonitrilin birleşmesiyle altı farklı ftalosiyanın oluşur. Son yıllarda grubumuz tarafından iki farklı ftalonitril grubunun statistik kondenzasyonu sonucu süstitüe azin grubu köprülü asimetrik dinükleer ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 14) [19].



Şekil 14. Süstitüe azin grubu köprülü asimetrik dinükleer Sn(II)Pc molekülü

1.2.3.5. Polimerik Ftalosiyeninler

Polimer tarzındaki ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyenin türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzdaki ftalosiyeninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyenin türlerine oranla oldukça azdır [20]. Polisiklotetramerizasyonun gerçekleşebilmesi için 1,2,4,5,-tetrasiyanobenzen gibi bifonksiyonel tetranitril monomerler veya değişik türde -oksi, -arilendioksi ve -alkilendioksi grubu bağlı diftalonitril türevlerinin kullanılması gerekir. Böylece polimer tarzında ftalosiyeninler elde edilir (Şekil 15). Bu polimerler yaklaşık 500 °C'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Polimerik ftalosiyeninler, reaktantların stokiometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulması ile elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyenin biriminin dianyonik formunu oluşturur [20].



Şekil 15. Polimerik ftalosiyanin örneği

1.2.4. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri

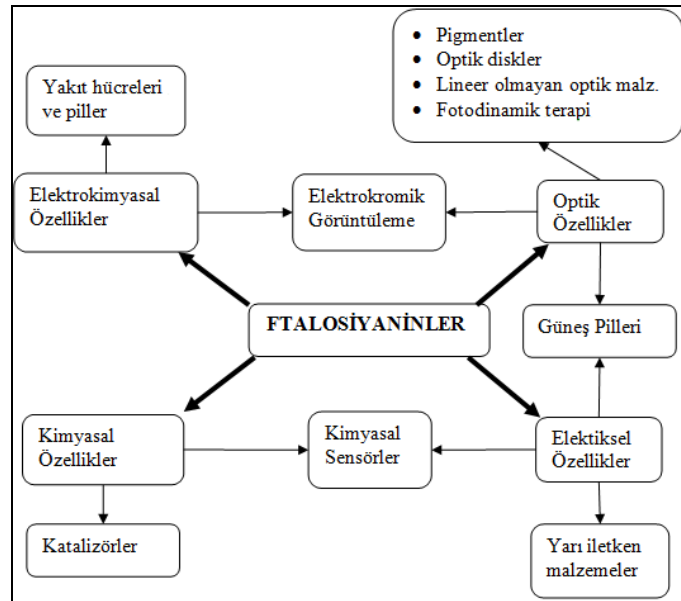
Süstitüe olmayan ftalosiyaninler süblimasyon veya konsantre sülfirik asit içerisinde çözme ve bunun akabinde suda çöktürme ile saflaştırılabilirler. Ftalosiyaninlerin ısıya ve asitlere karşı dayanıklılığı bu tür sert saflaştırma yöntemlerinin kullanımını mümkün kılar. Bunun yanında saflaştırma için su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Ftalosiyaninlere süstitüe grupların eklenmesiyle artan çözünürlüklerine bağlı olarak meydana gelen çözünürlük farkından faydalanılarak saflaştırma yapılması mümkündür.

Çözünürlüğü az olan ftalosiyaninleri çeşitli çözücülerle yıkayarak safsızlıklar uzaklaştırılabilir. Ayrıca süstitüent olarak amino grubu taşıyan ftalosiyaninler der. HCl içerisinde çözme ve daha sonra bazik ortamda çöktürme yolu ile saflaştırılabilirler. Çözünürlüğü yüksek ftalosiyanin moleküllerinin saflaştırılmasında ise çeşitli kromatografik yöntemler uygulanabilir.

1.2.5. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

İlk sentezlendiği dönemde ticari manada yalnızca kararlılığı yüksek bir boya olarak kullanılan ftalosiyeninlerin önemi, yeni uygulama alanlarının bulunmasıyla sürekli artmaktadır. Uzun yıllardır birçok çalışmaya konu olan metalli ve metallsiz ftalosiyeninler bugün önemli teknolojik sistemlerde kullanılmakta ve gelecekte birçok problemin çözümünde önemli bir anahtar bileşik olarak düşünülmektedirler. Özellikle malzeme bilimi açısından gösterdikleri ilginç özellikleri sebebiyle, çok uzun bir süredir bilinmesine ve üzerinde çalışılmasına rağmen ftalosiyenin kimyası günümüzde hala önemli bir çalışma alanı olarak literatürdeki yerini korumaktadır. Ftalosiyeninler ve analogları günümüzde; lineer olmayan optik malzemelerde, sıvı kristal malzemelerde, Langmuir-Blodgett filmlerde, optik veri depolayıcı olarak kaydedilebilir disklerde, elektrokromik malzemelerin üretiminde, yarı iletken malzemelerde, gaz sensörlerinde ve fotoduyarlı malzemelerin üretiminde önemli temel kimyasallardan biridir.

Ayrıca ftalosiyeninlerin süstitüe türevleri elektromanyetik spektrumda görünür bölgede yürütülen; fotoredoks reaksiyonları, çözeltide fotooksidasyon, foto dinamik terapi uygulamaları, fotoelektrokimyasal ve fotovoltaiik hücrelerde, elektrofotografik uygulamalarda kullanılabilir. Şekil 16'da ftalosiyeninlerin genel kullanım alanları verilmiştir [6].



Şekil 16.Ftalosiyeninlerin kullanım alanları

1.2.6. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

1.2.6.1. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri genellikle merkez atoma bağlı olarak değişir. Metalli ftalosiyeninlerin özelliklerine göre iki sınıf vardır. Birinci tip ftalosiyeninler alkali ve toprak alkali metalleri içerip organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, asitlerle kolayca metalsiz ftalosiyenlere dönüşebilirler. İkinci tip metalli ftalosiyeninler ise kinolin ve 1-kloronaftalen gibi çözücülerde az çözünürler ve kararlılıkları oldukça yüksektir. Diğer yandan ftalosiyenin ligandının merkez çapı 1,35 Å'dur. Merkezi kaviteye yerleşen metal iyonunun çapı kavitenin çapından çok büyük ya da çok küçük olduğu durumlarda metal kaviteden kolaylıkla ayrılabilir [21].

1.2.6.2. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninlerin renkleri bağlanan süstitüente bağlı olarak maviden yeşile kadar değişebilir. Çoğu ftalosiyeninin erime noktası yoktur ve yüksek vakum altında 500 °C'de buharlaşır ve süblimleşebilirler.

1.2.6.3. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

1.2.6.3.1. Ftalosiyeninlerin IR Spektral Özellikleri

Ftalosiyenin bileşiklerinin IR spektrumları, gözlenen titreşim bantlarının fazlalığı ve makrosiklik yapının büyüklüğünden dolayı yorumlanmalarını zorlaştırır. Ftalosiyeninlerin bitişik aromatik halkalarının C-H gerilme titreşimleri 3046-3060 cm⁻¹ bölgesinde, C=C gerilme titreşimleri 1580-1610 cm⁻¹ civarında düşük-orta şiddette gözlenebilir. Metalsiz ftalosiyeninlerde 3280 cm⁻¹ civarında gözlenen pikler halka merkezinde bulunan -NH gerilme titreşimlerinden ileri gelir.

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

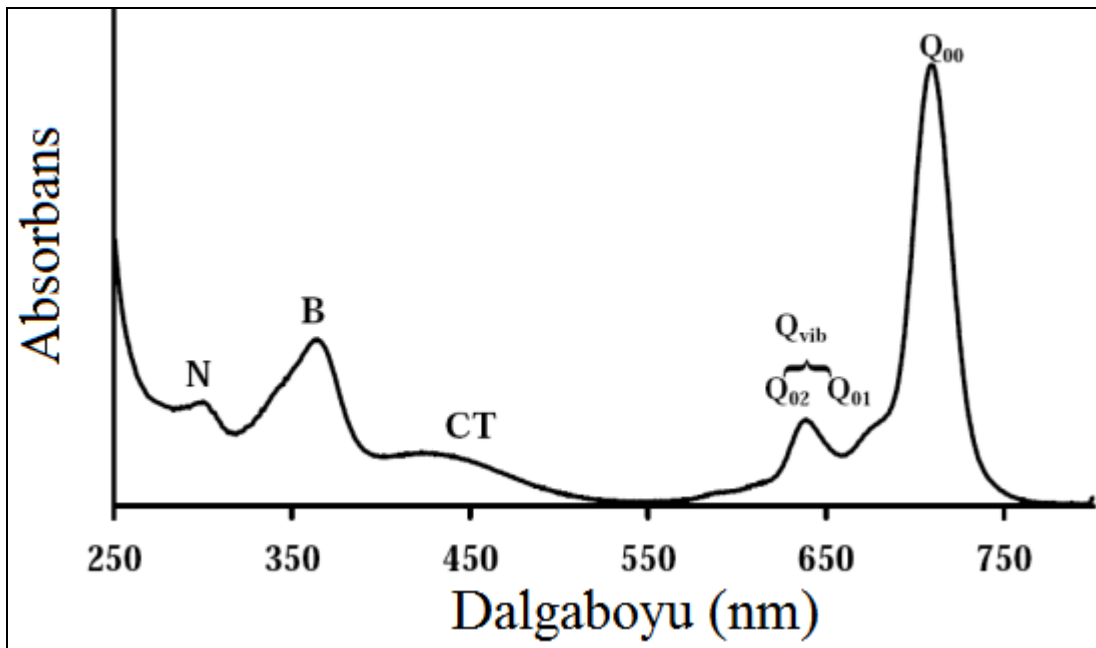
Süstitüe olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki düşük çözünürlüklerinden dolayı bu bileşiklerin karakterizasyonunda NMR spektroskopisinden iyi bir şekilde faydalanılamamaktadır. Fakat ftalosiyeninlerin periferel/nonperiferel pozisyonlarına süstitüe gruplar eklenmesiyle çözünürlük artacağından NMR spektroskopisi bu yapıların karakterizasyonunda önemli hale gelmiştir. Ancak Cu(II) ve Co(II) gibi paramanyetik metal içeren ftalosiyeninlerin NMR spektrumları alınamamaktadır. Diğer yandan NMR ölçüm konsantrasyonlarında ftalosiyenin moleküllerinin agregasyona uğrayabilmelerinden dolayı spektrumlardaki sinyaller yayvanlaşabilmektedir.

Simetrik metalli ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri ftalosiyenin halkasının ikincil alanından kaynaklanan perdeleme etkisi sebebiyle daha düşük alanlarda gözlenir. Periferel ve nonperiferel hidrojen atomları süstitüe olamayan ftalosiyeninlerde eşit oranda rezonansa gelir. Tetrasüstitüe ftalosiyenin oluşum reaksiyonunda, ürünün izomer karışımından oluşması sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri genellikle yayvan pikler şeklinde gözlenir. Süstitüent-halka etkileşimleri protonları normalde oldukları yerden daha aşağı veya yukarı alana kaydırabilir. Tüm bunlara ilaveten, metalsiz ftalosiyeninlerde halka içi $-\text{NH}$ protonlarının sinyalleri, $18-\pi$ elektron sisteminden kaynaklanan manyetik anizotropiden dolayı $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisinde referans kabul edilen tetrametilsilana ait sinyalden (TMS) daha yukarı alanda (eksi bölge) görülür [5].

1.2.6.3.3. Ftalosiyeninlerin Optik Özellikleri

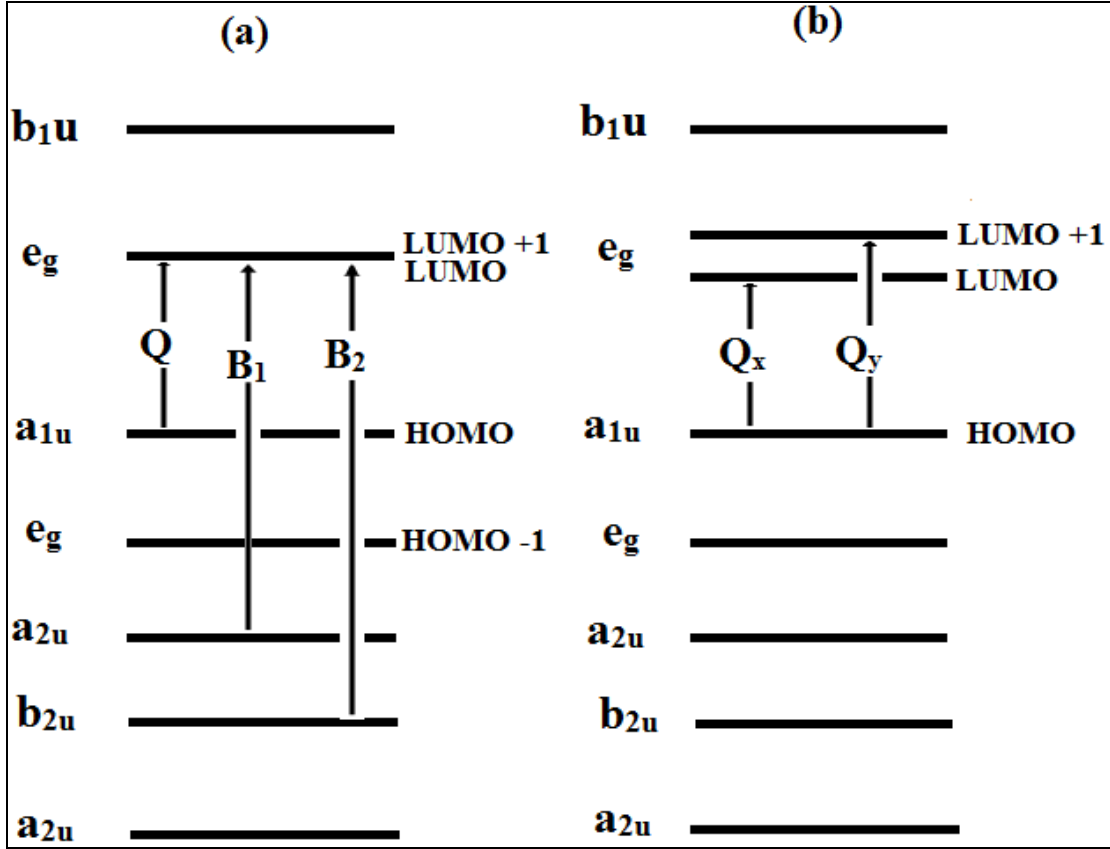
Ftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumlarındaki en belirgin karakteristik özellikleri 600-750 nm arasında gözlenen keskin Q bandı ve 350 nm civarında gözlenen yayvan B (Soret) bandıdır. B bandı B_1 ve B_2 olmak üzere iki tanedir. Q bandına, şiddeti Q bandının yaklaşık %10'u kadar olan bir veya iki adet zayıf titreşim bandı (Q_{vib}) eşlik eder. Metalli ftalosiyeninlerde metalin varlığı molekülün simetrisini D_{2h} 'dan D_{4h} 'a yükseltir. Halka merkezine göre daha büyük metal taşıyan ftalosiyeninlerde molekülün simetrisi C_{4v} 'ye düşer. Metalli ftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumunda oldukça şiddetli Q ve B bantları gözlenir. Q bandı a_{1u} (π) simetrisindeki HOMO orbitali ile e_g simetrisindeki (π^*) LUMO orbitalleri arasında gerçekleşen elektron geçişi ile gözlenir. B (Soret) bandı ise a_{2u} ve b_{2u}

simetrikli orbitallerden e_g simetrikli orbitale elektron geçişi ile gerekleşiir ve B_1 ve B_2 banlarının st üste çakışması ile çoğunlukla yayvan tek bant olarak gözlenir. Yük transfer geçişleri (CT) genel olarak Q ve B bantları arasında yaklaşık 400-500 nm civarında çok zayıf bantlar olarak gözlenebilir. Yük transferi liganttan metale doğru ise ligant-metal yük transfer bandı (LMCT), metalden liganda doğru ise metal-ligant yük transfer bandı (MLCT) olarak adlandırılır. 300 nm'nin altında yüksek enerjili geçişlerden kaynaklanan N bandı ozc gibi birçok oğeden kaynaklanan karakteristik olmayan geçişlere aittir. Metalli bir ftalosiyanine ait UV-vis spektrumu Şekil 17'de gösterilmiştir [2,22-24].



Şekil 17. Bir metalli ftalosiyanın molekülüne ait tipik absorpsiyon spektrumu

Metalsiz ftalosiyanimlerde metallilerden farklı olarak Q bandı ikiye yarılr. Bu yarılmının sebebi metalsiz ftalosiyanimlerin, metallilerle karşılaştırıldığında simetrisinin düşmesidir. Molekül simetrisindeki azalma ile LUMO orbitali dejenere olarak ikiye yarılr ve bunun neticesinde Q_x ve Q_y olarak tanımlanan iki geçiş meydana gelir. Yapılan alışmalar metalli ftalosiyanimlere ait Q bandının osilatör gücünün metalsizlere göre iki kat daha fazla olduğunu göstermiştir. Metalli ve metalsiz ftalosiyanimlere ait elektron geçişleri Şekil 18'de gösterilmiştir [2,22,23].



Şekil 18. Metalli (a) ve metallsiz (b) ftalosiyanimlerde elektron geçişleri

Absorpsiyon spektrumundaki bantların yeri, keskinliği ve şiddeti periferel ligantlara, merkezi metale ve çözücüye bağlı olduğu kadar molekülün agregasyon özelliklerine de bağlıdır. Nonperiferel substitüe ftalosiyanimlerde, periferel olanlarla karşılaştırıldığında daha yüksek kırmızıya kayma gözlenir. Nonperiferel pozisyonlara elektron salıcı substitüentlerin bağlanması, HOMO-LUMO orbitallerinin enerji aralığının küçülmesine neden olduğundan daha yüksek dalga boylarında Q ve B bandı gözlenmesine sebep olur. Bunun tersine periferel substitüe ftalosiyanimlerde elektron salıcı substitüentlerle daha düşük dalgaboylu Q ve B bantları elde edildiği görülmüştür. Elektron çekici substitüentlerin bağlanması durumunda ise durum bir öncekinin tam tersidir [2,23].

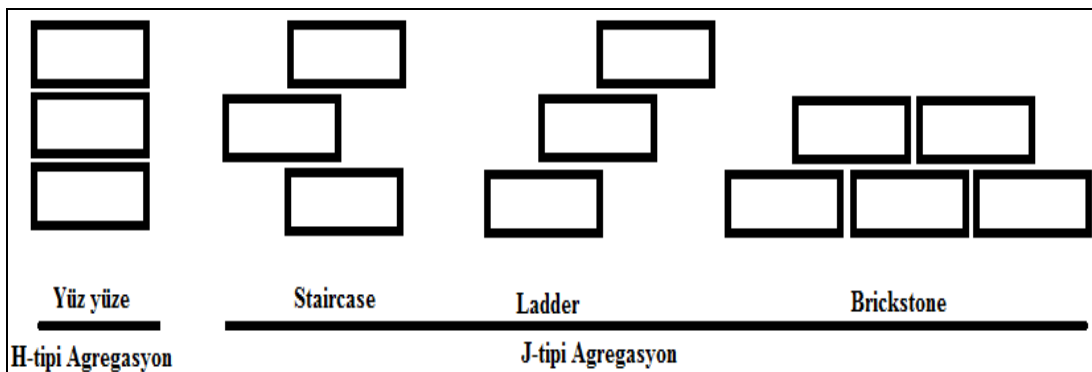
Absorpsiyon spektrumuna çözücülerin etkileri incelendiğinde ise farklı polaritedeki çözücülerin spektrumdaki bantlarda çeşitli değişikliklere yol açtığı bilinmektedir. Genel olarak artan polarite ile Q bandında kırmızıya kayma gözlenmektedir. N,N-dimetilformamit, dimetilsülfoksit, piridin gibi çözücüler ftalosiyanimin Q bandının kırmızıya kaymasına sebep olur. Konjuge ve aromatik çözücülerinde aynı etkiyi gösterdiği bilinmektedir. Diklorometan, kloroform gibi asidik çözücüler halka oksidasyonu üzerinde

etkili olarak zamanla Q bandının 500 nm civarında yayvan bir bant şeklinde gözlenmesine sebep olur. Ayrıca bu tip çözücülerin serbest elektron çifti bulundurmamaları sebebiyle agregasyonu arttırdıkları bilinmektedir. 1-kloronaftalin gibi kırılma indisi yüksek çözücülerinde Q bandında kırmızıya kaymaya neden olduğu görülmüştür [22,23].

1.2.6.3.4. Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyanın düzlemsel yapıları ve sahip oldukları yoğun π -elektron sistemleri sebebiyle agregat olma eğilimindedir. Agregasyon düzlemsel ftalosiyanın halkalarının, van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle çeşitli formlarda dimerik veya oligomerik istiflenmeler meydana getirmesidir. Agregasyon, ftalosiyanın fotofiziksel özelliklerini belirgin biçimde değiştiren bir olaydır. Agregat ftalosiyanın moleküler sisteminde meydana gelen değişiklikler sebebiyle Q bandında yayvanlaşma ve yarımalar gözlenebileceği gibi, kırmızıya (J tipi agregasyon) veya maviye (H tipi agregasyon) kaymalarda gözlenebilir [22].

H tipi agregasyonda ftalosiyanın halkaları üst üste yığılırken, J tipi agregasyonda ise ftalosiyanın moleküllerinin yığılması tam bir üst üste yığılma değildir. Bu tip agregasyonda birkaç yığılma modeli mevcuttur. Bunlardan üçü ‐ladder‐, ‐staircase‐ ve ‐brickstone‐dur. Şekil 19’da H ve J tipi agregasyonlara ait yığılma modelleri görülmektedir [22,25].



Şekil 19. H ve J tipi agregasyon modelleri

Ftalosiyanın agregasyon özellikleri substitüentlerin bağlanma pozisyonu ve tipine, kullanılan çözücünün polaritesine bağlı olarak değişir. Ftalosiyanın özellikle α -pozisyonuna bağlanmış hacimli substitüenler oluşturdukları sterik etki sebebiyle

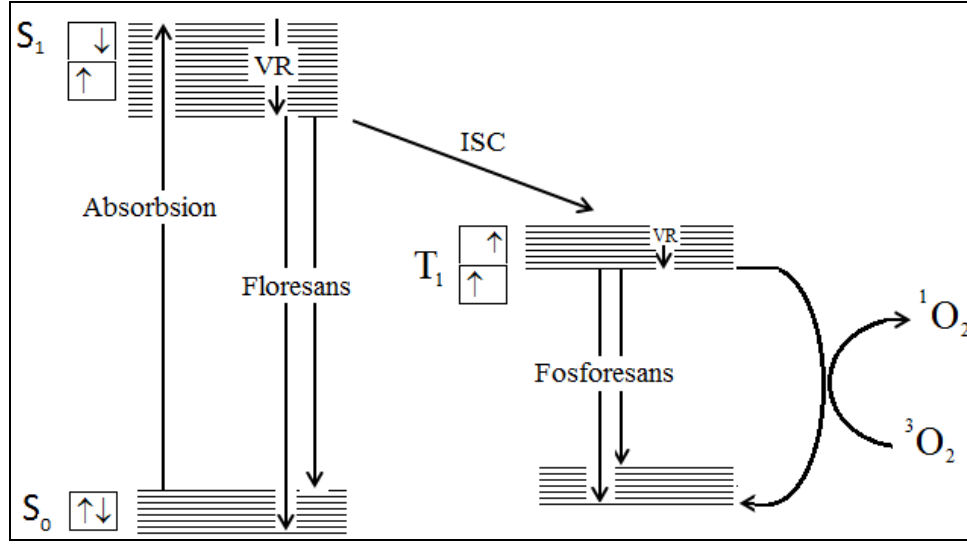
agregasyonu azaltmada etkili olurlar. Ayrıca hacimli sübstitüenler ftalosiyanin halkasının düzlemselliğini bozmaları sebebiyle de agregasyonu düşürmede etkilidirler [22].

1.2.6.4. Ftalosiyaninlerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri

1.2.6.4.1. Fotokimya

Işığın madde ile olan etkileşimini inceleyen bilim dalına “fotokimya” denir. Bu etkileşim sonucu ortaya çıkan fiziksel süreçler ise “fotofizik” olarak adlandırılır. Bir molekülün ışık soğurma yeteneği yapısındaki elektronların çekirdek etrafındaki yerleşimine bağlıdır. Molekül tarafından bir foton soğurulduğunda, moleküldeki bir elektron temel halden daha yüksek enerji seviyeli bir orbitale geçirilir. Kararlı bir durum olmayan bu yüksek enerjili hale “uyarılmış hal” denir [26].

Jablonski diyagramı moleküllerin temel ve uyarılmış düzeyleri arasındaki geçişleri açıklamak için yaygın olarak kullanılır (Şekil 20). Diyagramdaki yatay çizgiler temel ve uyarılmış enerji düzeylerini gösterirken dikey oklar bu düzeyler arasındaki geçişleri ifade eder. Temel enerji seviyesindeki (S_0) bir molekül ışığı absorpladığında uyarılmış singlet hale (S_1) geçer. Uyarılan molekül etrafını saran moleküllerle çarpışarak enerjisinin bir kısmını kaybeder ve uyarılmış halin en düşük titreşim seviyesine düşer (VR- iö geçiş (vibrational relaxation)). Fakat çevredeki moleküller, molekülü temel enerji seviyesine getirmek için gerekli daha büyük enerjiyi sağlayamayabilirler. Bu nedenle elektronik uyarılmış molekül kendiliğinden ışın yaymak için yeterli ömür kazanır ve kalan fazla enerjiyi ışın olarak yayar ve “floresans ışımaya” meydana gelir. Fosforesans ışımaya floresans ışımaya benzemekle birlikte uyarılmış düzeydeki (S_1) elektron temel düzeye dönmek yerine spin değiştirir, sistemler arası geçiş (intersystem crossing (ISC)) yaparak triplet (T_1) düzeye geçer. Bu triplet düzeyden ışımaya gerçekleşirse “fosforesans” meydana gelir. Triplet düzeyin emisyonundan meydana gelen ışımaya floresans ışımaya göre çok daha düşüktür, bu sebepten fosforesans ışımaya daha yüksek dalga boylarında gözlenir [26]. Üçüncü bir yol ise üzerindeki enerjiyi 3O_2 molekülüne vererek 1O_2 (singlet oksijen) oluşturur.



Şekil 20. Jablonski diyagramı

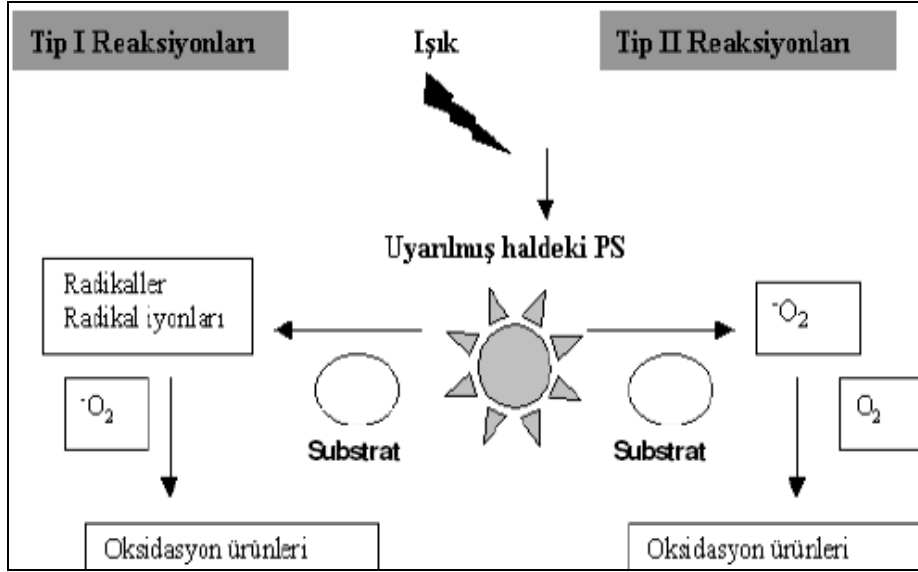
1.2.6.4.2. Fotodinamik Terapi (PDT)

Fotodinamik terapi kavramının temelinde yakın-görünür dalga boyu aralığındaki ışın ve oksijen varlığında canlı hücrelerin yıkımı veya hasara uğratılması olarak tanımlanan fotodinamik etki bulunur. Tedavide kullanılan ışımının en temel özelliği canlı hücrelere zarar verebilen X-ray ışınları gibi yüksek enerjili ışınların aksine düşük enerjili ışınların kullanılmasıdır.

1.2.6.4.3. Fotodinamik Terapinin Temel Prensipleri

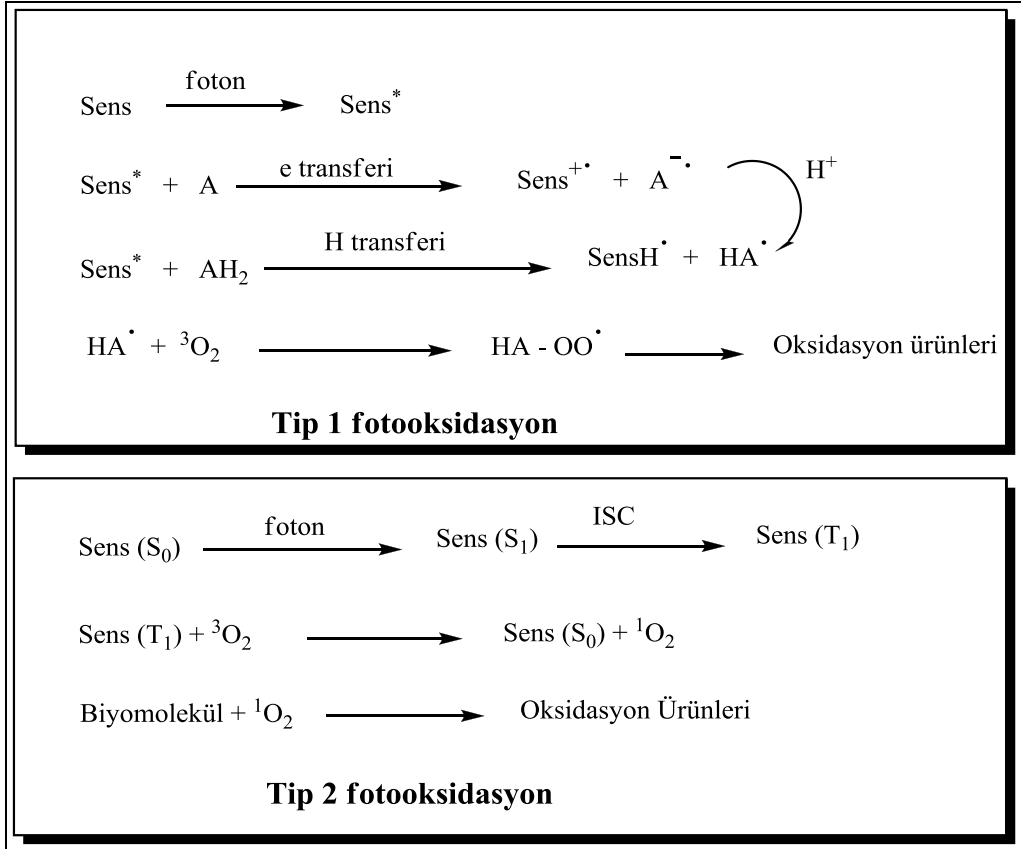
Canlı bir dokunun oksijenle ışık beraberinde yıkımı (fotooksidasyon) tip 1 (radikal ara ürünler) ve tip 2 (singlet oksijen) olarak adlandırılan iki temel mekanizma ile ifade edilebilir (Şekil 21).

Tip 1 (radikal ara ürünler) Mekanizması; Bu mekanizmada fotoduyarlı maddenin uyarılması ile meydana gelen yapı (sens*) elektron veya H atomu aktarımı yoluyla hedef yapının (A) radikalik türlerini meydana getirir. Oluşan radikalik tür (HA.) ortamda bulunan triplet (3O_2 - temel düzey) oksijenle reaksiyona girerek fotooksidasyonu gerçekleştirir (Şekil 22).



Şekil 21. Tip 1 ve tip 2 fotooksidasyon mekanizmalarının şematik gösterimi

Tip 2 (singlet oksijen) Mekanizması; Kimya literatüründe yaygın olarak kullanılan porfirin ve ftalosiyanın gibi fotoduyarlı malzemeler yoluyla gerçekleşen fotooksidasyonda bu mekanizma geçerlidir. Bu mekanizmada fotoduyarlı malzeme bulunduğu temel düzeyden (S_0) uygun dalgaboyundaki ışın yoluyla uyarılmış triplet düzeye (S_1) geçer. Uyarılmış düzeydeki madde sistemler arası geçiş yoluyla uyarılmış triplet düzeye (T_1) geçiş yapar. Uyarılmış triplet düzeydeki (T_1) molekül temel düzeye dönmek yerine enerjisini triplet temel düzeydeki oksijene (3O_2) aktararak oksijenin singlet düzeye (1O_2) uyarılmasını sağlar. Uyarılmış singlet oksijen ilgili biyomolekülle reaksiyona girerek molekülün oksidasyonuna neden olur. Bu uyarılma ve durulma (relaxation) döngüleri arasında fotoduyarlı malzeme bir katalizör gibi davranarak sürekli bir biçimde singlet oksijen (1O_2) meydana gelmesini sağlar (Şekil 22) [26].



Şekil 22. Tip 1 ve tip 2 fotooksidasyon mekanizmaları

Fotodinamik terapi genellikle oral olarak veya damardan fotoduyarlı malzemenin enjeksiyonu ile başlar. İlacın alımından yaklaşık 3-96 saat sonra tümör fotoduyarlı maddenin absorpsiyon bandına uygun aralıktaki kırmızı ışığa maruz bırakılır. Fotodinamik terapinin meydana getirdiği hasarın seçimliliğinde iki ana faktör etkilidir. Bunlardan biri fotoduyarlı malzemenin tümör bölgesinde sağlıklı dokulara göre düşük konsantrasyonda daha seçici olması, diğeri ise sadece ilgili bölgenin ışına maruz bırakılması. Bu yöntemde genellikle lazer kullanılır. Fotodinamik terapi uygulamalarında genellikle görünür ışığın kırmızı bölgesi kullanılır. Bunun sebebi kırmızı ışığın hem düşük enerjili olması hemde dokuya nüfuzunun daha fazla olmasıdır [27].

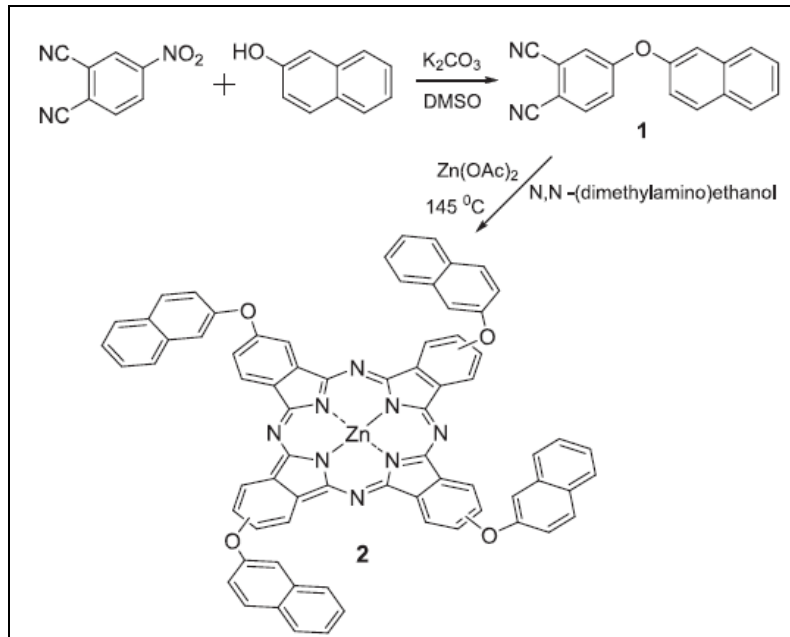
Bir fotoduyarlı malzemenin fotodinamik terapide kullanılması için 600-800 nm bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapması, singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olması ve ışık olmadığı zaman toksik olmaması gerekir. Ftalosiyanın moleküllerinin fotodinamik terapide kullanılabilir potansiyele sahip olmalarının nedeni sayılan bu özelliklere sahip olmalarındandır [27].

Bir bileşiğin fotoduyarlı malzeme olarak kullanılıp kullanılmayacağını tespiti için fotofiziksel (floresans kuantum verimi ve ömrü) ve fotokimyasal (singlet oksijen kuantum verimi, fotobozunma kuantum verimi ve floresans sönmüleme) özelliklerinin incelenmesi gerekmektedir [27].

1.2.7. Ftalosiyaninlerle İlgili Bazı Çalışmalar

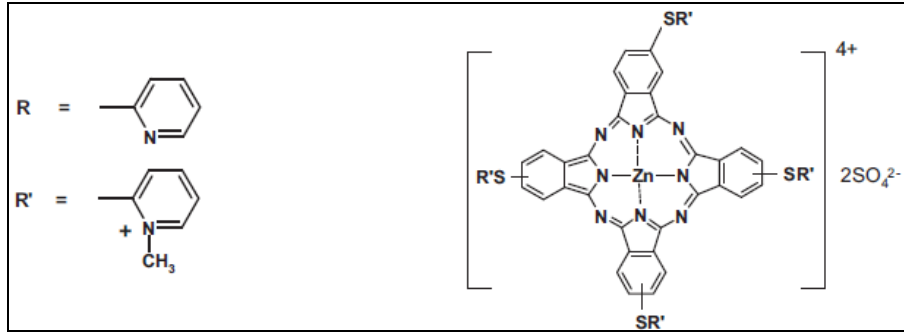
Ftalosiyaninler gerek periferel çevrelerinde gerekse halka merkezinde bulunan metalin aksiyel pozisyonunda yapılabilecek değişikliklerle farklı amaçlar için uygun hale getirilebilir. Bu amaçla literatürde birçok farklı çalışma bulunmaktadır.

2011 yılında Prof. Dr. Ahmet Gül ve araştırma grubu tarafından yapılan bir çalışmada periferel çevresinde dört naftoksi grubu bulunduran Zn(II)Pc kompleksi sentezlenmiş ve yapısı karakterize edilmiştir (Şekil 23). Yine aynı çalışmada sentezlenen çinko ftalosiyaninat kompleksinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinden spin kaplama tekniği ile ince filmleri hazırlanmıştır. Sonuç olarak kaplanma işlemi gerçekleştirilirken çözelti konsantrasyonunun artmasının geçirgenliği düşürdüğü fakat 400-600 nm arasında ftalosiyaninlerin absorbanlarının düşük olması sebebiyle bu aralıkta hala optik pencere görevi görebileceği önerilmiştir [28].



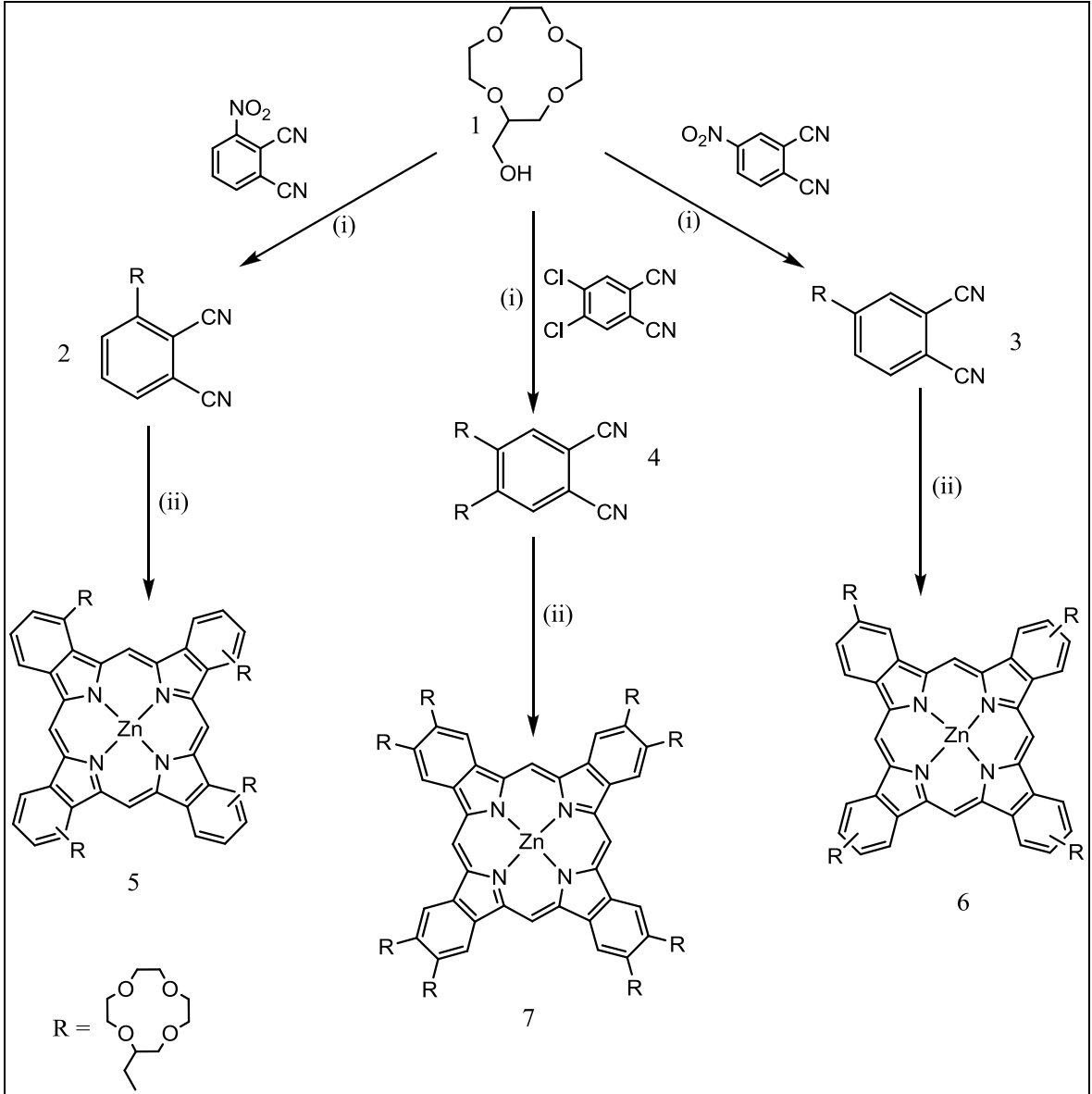
Şekil 23. Yapısında dört naftoksi grubu bulunduran Zn(II)Pc sentezi

2011 yılında Prof. Dr. Vefa Ahsen ve Prof. Dr. Tebello Nyokong'un araştırma grupları arasında yapılan ortak çalışmada yapısında 2-merkaptopiridin bulunan tetra ve okta süstitüe çinko ftalosiyanın türevleri ve bunların kuaternize analogları sentezlenmiş ve bu komplekslerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir (Şekil 24). İncelemeler sonucunda kuaternize türevlerinin suda çözünür olmasının onları potansiyel bir ışığa duyarlı madde yaptığı sonucuna varılmıştır [29].



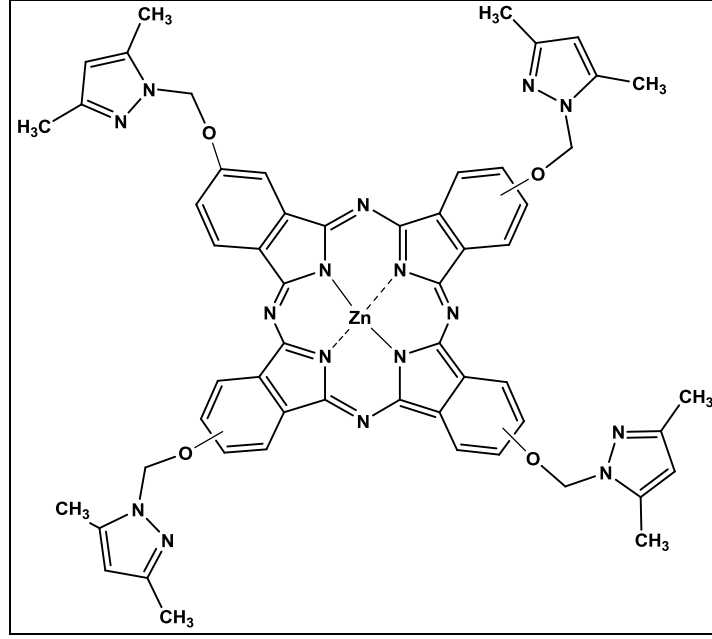
Şekil 24. Yapısında dört 2-merkaptopiridin grubu bulunduran katyonik Zn(II)Pc sentezi

2009 yılında Halit Kantekin ve araştırma grubu tarafından yapılan bir çalışmada ftalosiyanın molekülünün periferel çevresine taç eter grupları yerleştirilerek elde edilen bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Çalışmada nonperiferel tetra süstitüe türevin ve periferel okta süstitüe ftalosiyanın türevlerinin çözültide monomer olarak davrandığı, periferel tetra süstitüe olanın ise çözültide agrege olma eğiliminde olduğu UV-vis spektrumunda Q bandında gözlenen yayvanlaşma ile anlaşılmıştır. Ayrıca okta süstitüe ftalosiyanın türevinin foto duyarlı malzemelerin üretiminde kullanılabileceği tespit edilmiştir. Şekil 25'te yapılan çalışmaya ait reaksiyon şeması görülmektedir [30].



Şekil 25. Taç eter ftalosiyeninlerin sentez yolu (5-7) : (i): kuru K₂CO₃, kuru DMF, 50°C
(ii) 175°C, 350 W, N,N-dimetilaminoetanol ve susuz Zn(CH₃COO)₂

Grubumuzun Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nden Mahmut Durmuş ile 2011 yılında yaptığı ortak çalışmada periferel çevresinde 3,5-dimetil pirazol grubu bulunan tetra sübstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin sentezi gerçekleştirilmiş ve fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir (Şekil 26). Yapılan çalışmada özellikle Zn(II)Pc kompleksinin fotodinamik terapide kullanılabilirliğine vurgu yapılmıştır [31].



Şekil 26. 3,5-dimetil pirazol sübtitüe Zn(II)Pc

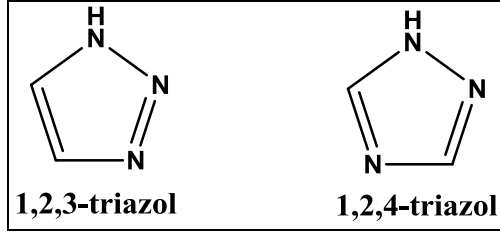
1.3. Heterosiklik Bileşikler

Halka sistemi içeren bir organik bileşikte, halkayı oluşturan atomlardan bir veya birkaçı karbon veya hidrojen dışında bir başka element içeriyorsa bu tip yapılara “heterosiklik bileşikler” denir. Heterosiklik yapılarda karbon ve hidrojen dışındaki atomlara “hetero atom” adı verilir. Bu atomlar çoğunlukla azot, oksijen ve kükürttür. Heterosiklik bileşiklerde diğer halkalı bileşiklerde olduğu gibi aromatik veya alifatik yapıları olabilirler.

Doğada, DNA ve RNA'nın yapısında bulunan pürin ve pirimidin, bitkilerde fotosentezde görev alan klorofil, insan ve hayvanlarda hücrelere oksijen taşınmasından sorumlu hemoglobin hayatın devamı için gerekli bazı heterosiklik bileşiklerdir. Ayrıca heterosiklik bileşikler günümüzde sentetik olarak üretilerek, ilaç kimyası, antioksidanlar, korozyon inhibitörleri, boya ve pigment kimyası gibi birçok alanda kullanılmaktadır [32, 33].

1.3.1. Triazoller

Bir heterosiklik bileşik olan triazol, 3 adet azot içeren beşli halka sistemine sahiptir. Bu azotlar 1,2 ve 3 pozisyonlarındaysa “1,2,3-triazol”, 1,2 ve 4 pozisyonlarındaysa “1,2,4-triazol” şeklinde adlandırılırlar (Şekil 27) [34].



Şekil 27. 1,2,3- ve 1,2,4-triazol molekülleri

Triazol bileşikleri biyolojik ve biyokimyasal özellikleri nedeniyle oldukça değerlidirler. Bu tür bileşiklerin mantar büyümesini engelleme (antifungal), mikroorganizma oluşumunu engelleme (antibakterial), virüsleri yok etme (antiviral), iltihap önleme, hastalık ve belirtilerine karşı (anticonvulsant), antidepresan, antitüberkuloz, antitümoral, antihipertansiyon, ağrı kesici, enzim inhibitörü, hipoglisemi (şeker azlığı), yatıştırıcı, antiparazit, herbisidal ve insektisidal aktivite özellikleri, birçok araştırma grubu tarafından ortaya konarak literatüre geçmiştir [35].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon)
Elementel Analiz	: Leco 932 Elementel Analiz Cihazı (K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon)
NMR Spektrometresi	: Varian Mercury 200 MHz Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon)
UV-Vis Spektrofotometresi	: Perkin Elmer - Lambda 25 (K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon)
Kütle Spektrometresi	: Micromass Quattro LC-MS7MS Spekr. (K.T.Ü.) Thermo Sci. – Quantum Access Mass (R.T.E.Ü.)
Floresans Spektrofotometresi	: Varian Cary Eclipse (G.Y.T.E.- Gebze)

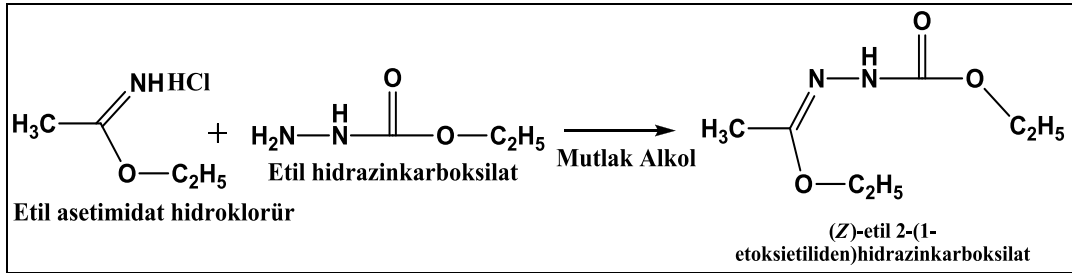
2.2. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler

4-Hidroksibenzaldehit (Merck)	n-Propanol (Merck)
Etil hidrazin karbksilat (Fluka)	Etanol %95'lik (Teknik)
2-(3,4-Dimetoksifenil)etilamin (Fluka)	Metanol %96'lık (Teknik)
4-Nitroftalonitril (Fluka)	Diklorometan (Merck)
N,N-Dimetilaminoetanol (Merck)	Kloroform (Teknik)
1.8-Diazabicyclo[4.5.0]undec-7-ene (Merck)	Etanol %99 (Merck)
n-Hegzaol (Fluka)	Dietileter (Merck)
N,N-Dimetilformamit (Merck)	Dimethyl Sülfoksit (Carlo Erba)
4-Klorobenzhidrazit (Fluka)	DMSO d ₆ (Merck)
Hidrazin hidrat (Fluka)	Dötero kloroform (Merck)

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. (Z)-Etil-2-(1-etoksietiliden)hidrazinkarboksilat

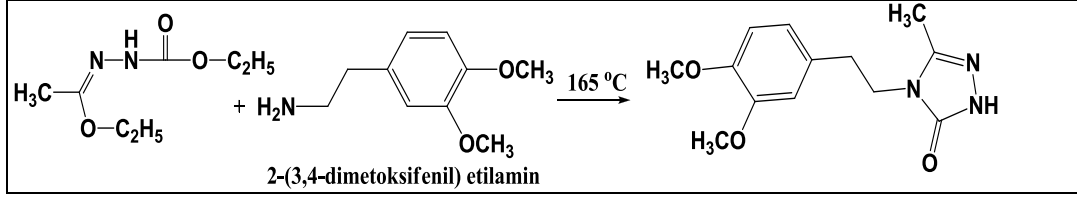
Buz banyosu içerisinde (0-5 °C), etil asetimidat hidroklorür'ün (6,18 g, 0,05 mol) mutlak etanoldeki (50 mL) çözeltilisine etil hidrazinkarboksilat'ın (5,2 g, 0,05 mol) mutlak etanoldeki (10 mL) çözeltilisi ilave edildi. Reaksiyon içeriği 0-5 °C'de 6 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan NH₄Cl tuzu süzülerek ayrıldı ve etanol düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen yağimsı ham ürün petrol eterinde kristallendirildi. Verim: 6,13 g (% 70,4), [34]. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 28'de gösterilmiştir.



Şekil 28. (Z)-etil 2-(1-etoksietiliden)hidrazinkarboksilatın sentez reaksiyonu

2.3.2. 4-(3,4-Dimetoksifeniletıl)-3-metil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on

Uzatma borusu takılı 50 mL'lik yuvarlak dipli balona, (Z)-etil-2-(1-etoksietiliden)hidrazinocarboxylat bileşiği (1,74 g, 0,010 mol) ve 2-(3,4-dimetoksifenil) etilamin (1,68 mL, 0,010 mol) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 160-165 °C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu. Ele geçen ham ürün etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında P₂O₅ üzerinden kurutuldu. EN:108-109 °C. (1,95 g. % 74,14) [34]. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 29'da gösterilmiştir.



Şekil 29. 4-(3,4-Dimetoksifeniletıl)-3-metil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-onun sentez reaksiyonu

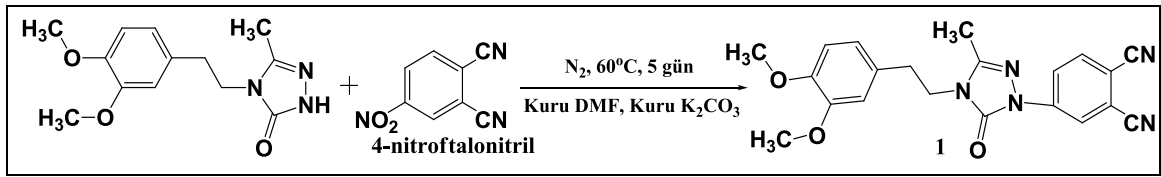
2.4. Orjinal Maddelerinin Sentezi

2.4.1. 4-(4-(3,4-Dimethoksifenetil)-3-metil-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il)ftalonitril (1) Sentezi

300 mL'lik üç boyunlu bir balona azot atmosferinde 4-(3,4-dimethoksifeniletıl)-3-metil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (1 g, 3,8 mmol), 15 mL kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (0,66 g, 3,8 mmol) konuldu. Karışıma 60 °C'de kuru K₂CO₃ (0,53 g, 3,8 mmol) 2 saatte 8 eşit parça halinde ilave edildi. Reaksiyon içeriği azot atmosferinde 60 °C'de 5 gün karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisi (TLC) (kloroform;metanol, 10;1) ile kontrol edildi ve oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon içeriği 250 g buz-su karışımına dökülerek 1 gün karıştırıldı. Çökelek süzöldü, ele geçen ham ürün etanolden kristallendirilerek açık kahve renkli madde elde edildi. Verim: 0,93 g (% 63,1), EN: 213-214 °C. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 30'da gösterilmiştir.

Elementel Analiz	:	C ₂₁ H ₁₉ N ₅ O ₃
Hesaplanan(%)	:	C 64,77; H 4,92; N 17,98
Ölçölen (%)	:	C 64,66; H 4,84; N 18,07
IR (KBr Tablet) , ν/cm^{-1}	:	3087 $\nu(\text{Ar-H})$, 2922–2851 $\nu(\text{Alif. C-H})$, 2231 (C \equiv N), 1716 (C=O), 1597-1561 (C=N), 1499-1467 (C=C), 1422, 1390, 1262, 1238, 1142, 1027, 897, 846, 759.
¹ H-NMR (CDCl ₃) , (δ :ppm)	:	8,54 (s, 1H, Ar-H), 8,53-8,41 (d, 1H, Ar-H), 7,84-7,80 (d, 1H, Ar-H), 6,82-6,78 (d, 1H, Ar-H), 6,68-6,62 (d, 2H, Ar-H), 3,92-3,86 (t, 2H, NCH ₂), 3,81 (s, 6H, OCH ₃), 2,99-2,93 (t, 2H, CH ₂), 1,86 (s, 3H, CH ₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	:	158,00 (C=O), 151,91 (C=N), 149,20 (C-O), 148,19, 146,82, 141,37, 134,53, 129,54, 121,75, 120,96, 116,83, 115,50 (C \equiv N), 115,18 (C \equiv N), 111,81, 111,43, 110,56, 55,91 (OCH ₃), 43,93 (NCH ₂), 34,22 (CH ₂), 11,54 (CH ₃).
MS (ESI), (m/z)	:	Hesaplanan: 389,15; Bulunan: 390,11 [M+H] ⁺ (%25), 407,12 [M+NH ₄] ⁺ (%74), 412,09 [M+Na] ⁺ (%100).



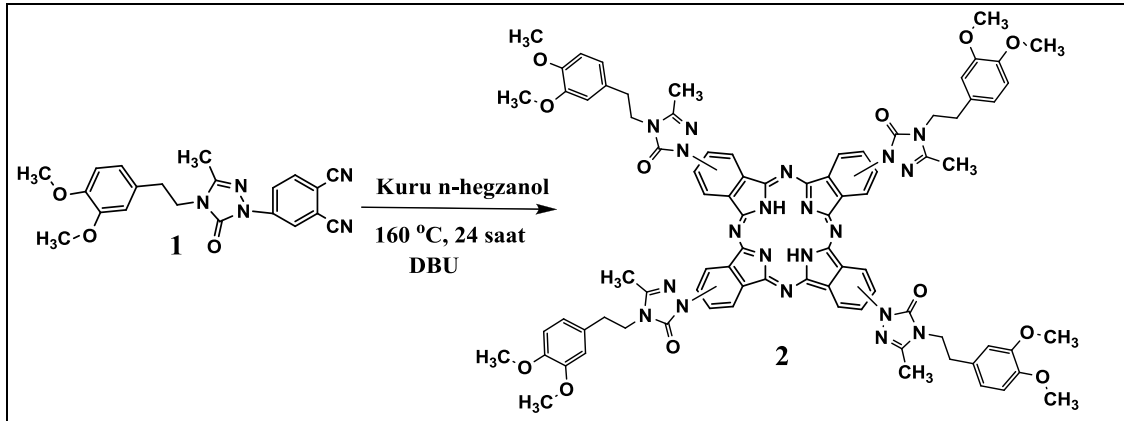
Şekil 30. (1) Nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2.4.2. Metalsiz Ftalosiyanın (2) Sentezi

(1) Nolu bileşik (0,2 g, 0,51 mmol), 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) (3 damla) ve kuru n-hegzanol (3 mL), schlenk sisteminde 160 °C'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 30 mL metanol ilave edildi ve geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Yeşil katı ürün sıcak etanol, metanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda P₂O₅ yanında kurutuldu. Yeşil katı ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi (kloroform:metanol, 25:1) ile saflaştırıldı. Verim: 66 mg (% 33), EN>300°C. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 31'de gösterilmiştir.

Elementel Analiz	:	C ₈₄ H ₇₈ N ₂₀ O ₁₂
Hesaplanan(%)	:	C 64,69; H 5,04; N 17,96,
Ölçülen (%)	:	C 64,46; H 4,87; N 18,09.
IR (KBr Tablet) , ν/cm^{-1}	:	3430 (-NH), 3085 ν (Ar-H), 2923-2846 ν (Alif. C-H), 1708 (C=O), 1594 (C=N), 1512-1470 (C=C), 1421, 1385, 1364, 1260, 1234, 1089, 1026, 801.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, (δ :ppm)	:	9,00-8,37 (bm, 12H, Ar-H), 7,80-6,58 (m, 12H, Ar-H), 3,88-3,77 (m, 32H, $8\text{OCH}_3+4\text{NCH}_2$), 2,93 (s, 8H, 4CH_2), 1,98 (s, 12H, 4CH_3), -2,60 (s, 2H, $\text{NH}_{\text{çekirdek}}$).
$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$, (δ :ppm)	:	157,12 (C=O), 155,91 (C=N), 151,91 (C-O), 149,16, 148,05, 145,78, 144,46, 138,90, 136,45, 130,40, 129,82, 123,11, 120,90, 112,09, 111,84, 111,40, 56,12 ($-\text{OCH}_3$), 44,03 ($-\text{NCH}_2$), 37,34 (CH_2), 11,68 (CH_3).
MS (ESI), (m/z)	:	Hesaplanan: 1558,61; Bulunan: 1559 $[\text{M}+\text{H}]^+$.
UV-vis (DMSO) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [$(10^{-5} \epsilon, \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$]	:	714 (5,05), 677 (4,95), 651 (4,52), 619 (4,30), 351 (4,76).



Şekil 31. (2) Nolu H_2Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu

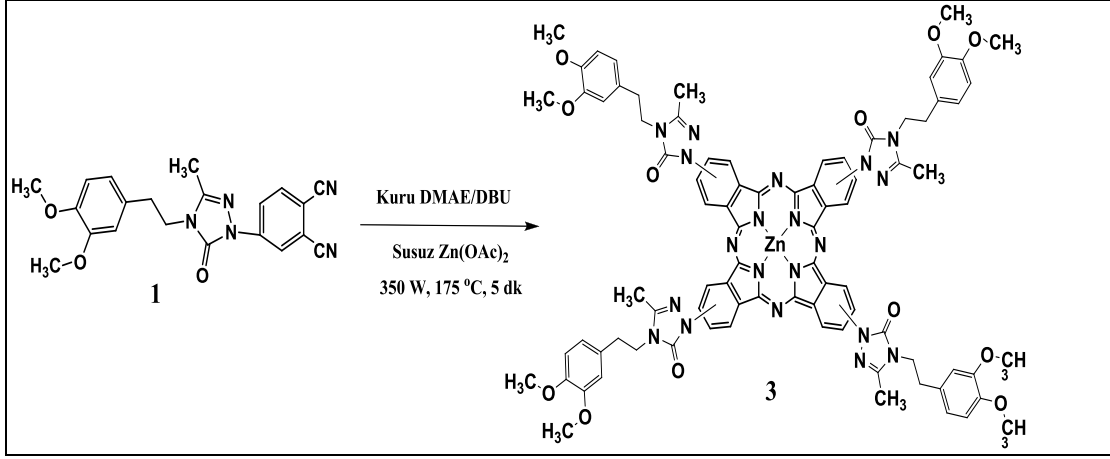
2.4.3. Metalli Ftalosiyanınların (3-6) Genel Sentezi

(1) Nolu bileşik (0,1 g 0,26 mmol), ilgili susuz metal tuzları ($\text{M}=\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (11,8 mg, 0,064 mmol); $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (11,4 mg, 0,064 mmol); CoCl_2 (8,3 mg, 0,064 mmol); CuCl_2 (8,6 mg, 0,064 mmol)), kuru N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) (4 mL) ve DBU (3 damla) ortamında $175\text{ }^\circ\text{C}$ ve 350 W 'ta mikrodalga ışına maruz bırakıldılar. Siklotetramerizasyonların tamamlanmasının ardından ham ürünler metanol ilaveleriyle çöktürülüp süzülüler, sırasıyla sıcak etanol, metanol ve dietil eterle yıkandılar ve vakumda P_2O_5 üzerinden kurutuldu. Saf yeşil renkli ürünler, ham ürünlerin preparatif kromatografi yardımıyla

uygun çözücü sistemleri kullanılarak saflaştırılmalarının ardından elde edildiler. Bu reaksiyonlara ait sentez şemaları şekil 32-35'te gösterilmiştir.

2.4.3.1. Çinko (II) Ftalosiyaninin (3) Sentezi

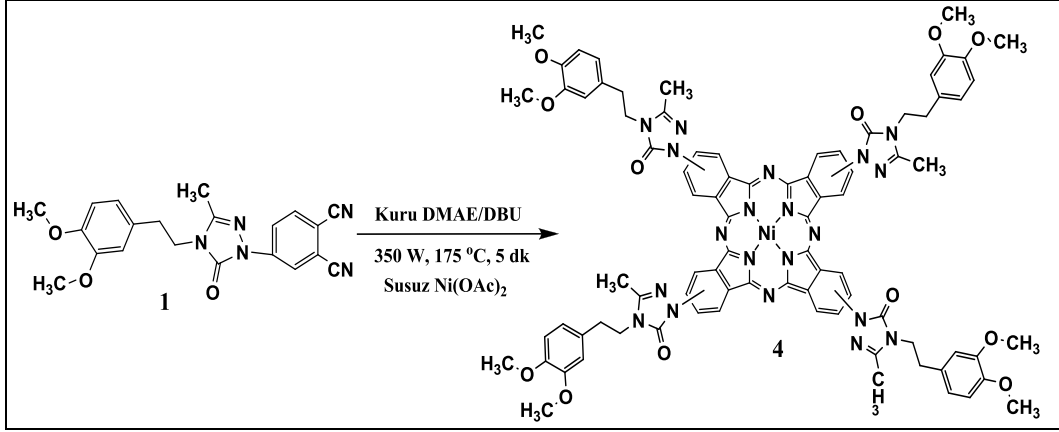
Reaksiyon Süresi	: 5 dk.
Çözücü Sistemi	: Kloroform:metanol (7:1)
Verim / Erime Noktası °C	: 29 mg (% 27,9), EN>300 °C.
Elementel Analiz	: C ₈₄ H ₇₆ N ₂₀ O ₁₂ Zn
Hesaplanan	: C 62,16; H 4,72; N 17,26,
Ölçülen	: C 62,34; H 4,61; N 17,12.
IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3086 ν (Ar-H), 2929 ν (Alif. C-H), 1701 ν (C=O), 1600 ν (C=N), 1489 ν (C=C), 1262, 1233, 1138, 1026, 1234, 923,801, 743.
¹ H-NMR(CDCl ₃),(δ :ppm)	: 7,72 -7,52 (m, 8H, Ar-H), 6,83-6,64 (bm, 16H, Ar-H), 3,98-3,71 (m, 32H, 8OCH ₃ +4NCH ₂), 2,97 (bs, 8H, 4CH ₂), 1,82 (s, 12H, 4CH ₃).
¹³ C-NMR(CDCl ₃),(δ :ppm)	: 167,83 (C=O), 158,02 (C=N), 152,02 (C-O), 149,22, 139,30, 132,43, 130,93, 130,16, 128,82, 124,69, 123,70, 120,95, 119,25, 112,89, 111,87, 111,43, 55,94 (OCH ₃), 43,83 (NCH ₂), 38,72 (CH ₂), 11,00 (CH ₃).
MS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 1620,52; Bulunan: 1621 [M+H] ⁺ .
UV-vis (DMSO) λ_{\max} /nm [(10 ⁻⁵ ϵ , : 691 (5,24), 622 (4,51), 362 (4,85). dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]	



Şekil 32. (3) Nolu Zn(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.4.3.2. Nikel (II) Ftalosiyininin (4) Sentezi

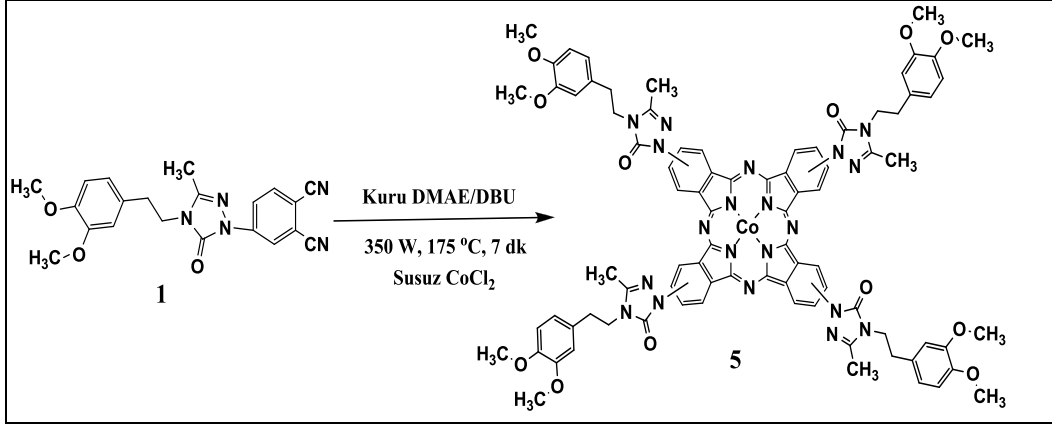
Reaksiyon Süresi	: 5 dk.
Çözücü Sistemi	: Kloroform:metanol (11:1)
Verim / Erime Noktası °C	: 27 mg (% 26), EN>300 °C.
Elementel Analiz	: C ₈₄ H ₇₆ N ₂₀ O ₁₂ Ni
Hesaplanan	: C 62,42; H 4,74; N 17,33.
Ölçülen	: C 62,29; H 4,78; N 17,24.
IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3085 ν (Ar-H), 2923-2852 ν (Alif. C-H), 1703 ν (C=O), 1610-1585 ν (C=N), 1466 ν (C=C), 1364, 1262, 1231, 1155, 1135, 1020, 941, 889.
¹ H-NMR(CDCl ₃),(δ :ppm)	: 8,32–7,73 (m, 12H, Ar-H), 6,78–6,55 (m, 12H, Ar-H), 3,85-3,65 (m, 32H, 4NCH ₂ +8OCH ₃), 2,89 (s, 8H, 4CH ₂), 2,00 (s, 12H, 4CH ₃).
¹³ C-NMR(CDCl ₃),(δ :ppm)	: 167,73 (C=O), 157,99 (C=N), 151,58 (C=O), 149,13, 147,95, 145,72, 144,00, 137,97, 135,98, 130,35, 129,75, 124,52, 121,02, 112,07, 111,82, 111,47, 55,92 (OCH ₃), 43,74 (NCH ₂), 37,11 (CH ₂), 14,64 (CH ₃).
MS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 1614,53; Bulunan: 1615 [M+H] ⁺ .
UV-vis (DMSO) λ_{\max} /nm [(10 ⁻⁵ ϵ , : 675 (4,93), 611 (4,44), 344 (4,83). dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]	



Şekil 33. (4) Nolu Ni(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.4.3.3. Kobalt (II) Ftalosiyanınin (5) Sentezi

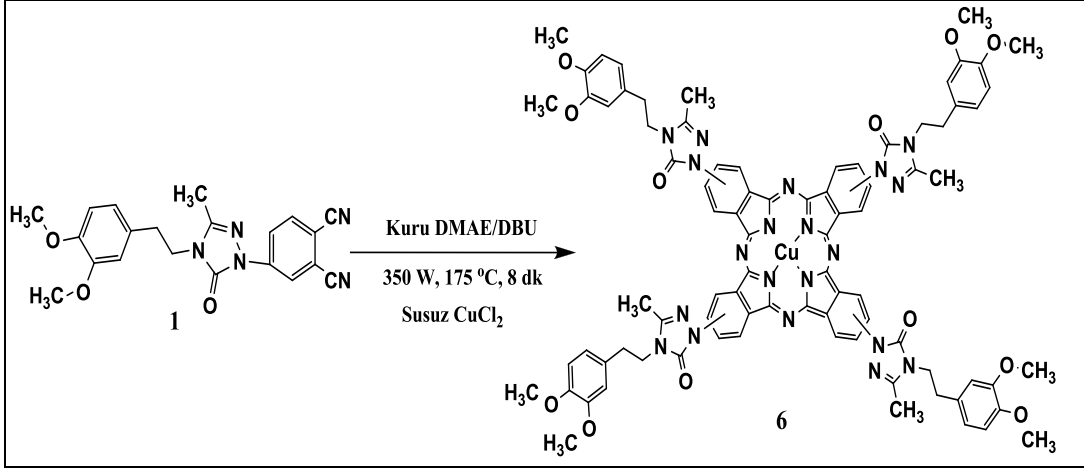
Reaksiyon Süresi	: 7 dk.
Çözücü Sistemi	: Kloroform:metanol (13:1)
Verim / Erime Noktası °C	: 34 mg (% 32,7), EN>300 °C.
Elementel Analiz	: C ₈₄ H ₇₆ N ₂₀ O ₁₂ Co
Hesaplanan	: C 62,41; H 4,74; N 17,33.
Ölçülen	: C 62,47; H 4,72; N 17,28.
IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3084 ν (Ar-H), 2932-2835 ν (Alif. C-H), 1704 ν (C=O), 1610-1588 ν (C=N), 1515-1467 ν (C=C), 1362, 1262, 1236, 1142, 1135, 1097, 1024, 942, 754.
MS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 1615,53; Bulunan: 1638 [M+Na] ⁺ .
UV-vis (DMSO) λ_{\max} /nm [(10 ⁻⁵ ϵ , dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]	: 684 (5,19), 619 (4,32), 311 (5,12).



Şekil 34. (5) Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.4.3.4. Bakır (II) Ftalosiyanınin (6) Sentezi

Reaksiyon Süresi	: 8 dk.
Çözücü Sistemi	: Kloroform:metanol (9:1)
Verim / Erime Noktası °C	: 22 mg (% 21,2), EN>300 °C.
Elementel Analiz	: C ₈₄ H ₇₆ N ₂₀ O ₁₂ Cu
Hesaplanan	: C 62,23; H 4,73; N 17,28.
Ölçülen	: C 62,32; H 4,66; N 17,24.
IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3082 ν (Ar-H), 2925-2846 ν (Alif. C-H), 1704 ν (C=O), 1610 ν (C=N), 1515-1470 ν (C=C), 1417, 1362, 1262, 1142, 1027, 747.
MS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 1619,52; Bulunan: 1620 [M+H] ⁺ .
UV-vis (DMSO) λ_{\max} /nm [(10 ⁻⁵ ϵ , : 690 (4,91), 621 (4,20), 343 (4,57). dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]	



Şekil 35. (6) Nolu Cu(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu

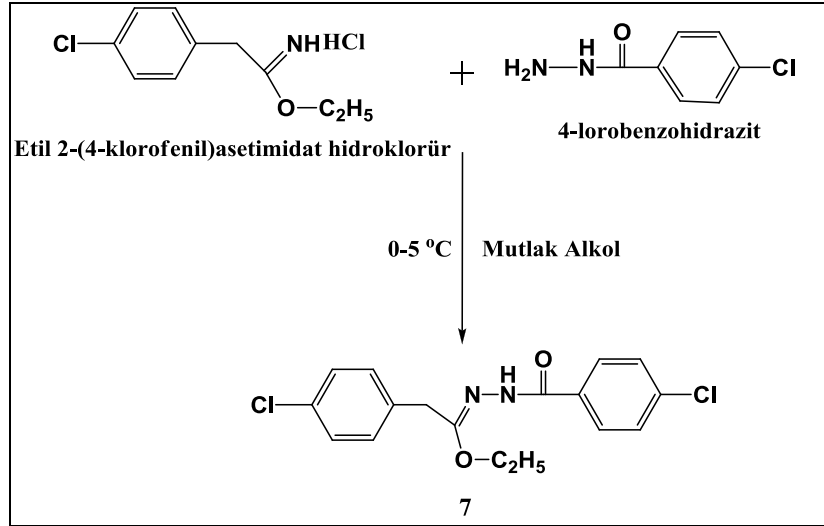
2.4.4. (Z)-Etil-N'-4-klorobenzoil-2-(4-klorofenil)asetohidrazonat (7) Sentezi

Buz banyosu içerisinde (0-5 °C), Etil 2-(4-klorofenil)asetimidat hidroklorür'ün (2,34 g, 0,01 mol) mutlak etanoldeki (75 mL) çözeltisine 4-klorobenzohidrazit'in (1,70 g, 0,01 mol) mutlak etanoldeki (75 mL) çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon içeriği 0-5 °C de 6 saat, oda sıcaklığında ise 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon içeriği 200 mL su buz karışımına döküldü, beyaz çökelek süzüldü ve buzlu su ile yıkandı. Kurutulan ham ürün, petrol eterinde ve ardından etil alkolde kristallendirildi. Verim: 2,73 g (% 77,8), EN: 134-136 °C. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 36'da gösterilmiştir.

Elementel Analiz	:	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₂
Hesaplanan(%)	:	C 58,13; H 4,59; N 7,98.
Ölçülen (%)	:	C 58,19; H 4,52; N 8,04.
IR (KBr Tablet) , ν/cm^{-1}	:	3205 (-NH), 3049 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2930 $\nu(\text{Alif. C-H})$, 1647 $\nu(\text{C=O})$, 1614-1569 (C=N), 1538, 1491, 1372, 1315, 1092, 1017, 884.
¹ H-NMR (DMSO) , (δ :ppm)	:	10,73 (s, 1H, NH), 7,82-7,78 (d, 2H, Ar-H), 7,56-7,52 (d, 2H, Ar-H), 7,37-7,33 (d, 2H, Ar-H) 7,23-7,19 (d, 2H, Ar-H), 4,16-4,12 (q, 2H, OCH ₂), 3,69 (s, 2H, CH ₂), 1,23-1,16 (t, 3H, CH ₃).

^{13}C -NMR (DMSO) , (δ :ppm) : 167,10 (C=O), 161,17 (C=N), 150,12 140,04, 134,15, 132,52, 130,59, 129,15, 128,33, 128,24, 62,37 (-OCH₂), 34,10 (CH₂), 13,92 (CH₃).

MS (ESI), (m/z) : Hesaplanan: 350,06; Bulunan: 351,06 [M+H]⁺ (%100), 373,02 [M+Na]⁺ (%20).



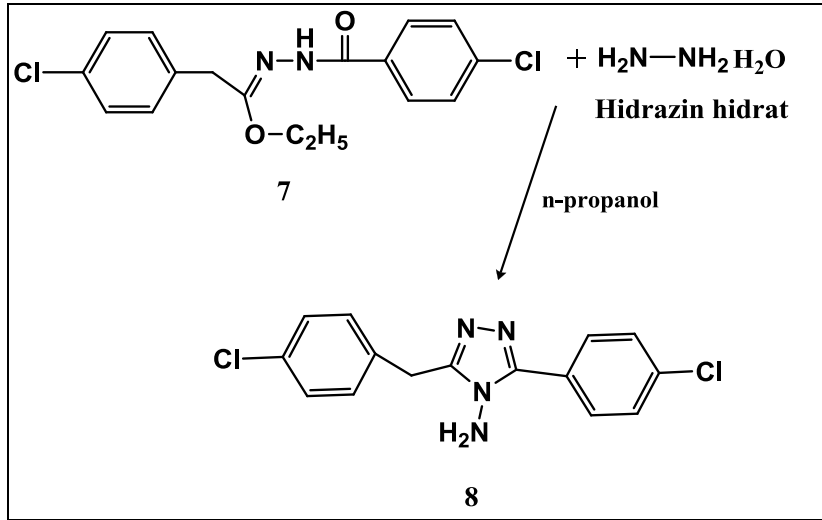
Şekil 36. (7) Nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2.4.5. 3-(4-klorobenzil)-5-(4-klorofenil)-3H-1,2,4-triazol-4(5H)-amin (8) Sentezi

500 mL'lik tek boyunlu balona (Z)-etil-N'-4-klorobenzoil-2-(4-klorofenil)asetohidrazonat (7) (8,75 g, 0,025 mol) konularak 150 mL n-propanol içerisinde çözülerek üzerine hidrazin hidrat (2,5 g, 0,05 mol) ilave edildi. Reaksiyon içeriği 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon içeriğinin çözücüsü düşük basınç altında buharlaştırıldı ve krem renkli ham ürün alkol-su karışımından (60:40) kristallendirildi. Verim: 5,9 g (% 73,9), EN: 227-229 °C. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 37'de gösterilmiştir.

Elementel Analiz : C₁₅H₁₂Cl₂N₄
 Hesaplanan(%) : C 56,44; H 3,79; N 17,55.
 Ölçülen (%) : C 56,57; H 3,71; N 17,64.

IR (KBr Tablet) , ν/cm^{-1}	:	3243-3120 $\nu(-\text{NH}_2)$, 3075 $\nu(\text{Ar. CH})$, 2998-2923 $\nu(\text{Alif. CH})$, 1518 $\nu(\text{C=N})$, 1480, 1403, 1094, 1015, 991, 833.
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) , (δ :ppm)	:	8,05-8,0 (dd, 1H, Ar-H), 7,58-7,54 (dd, 1H, Ar-H), 7,36-7,25 (m, 6H, Ar-H), 6,11 (s, 2H, NH_2), 4,15 (s, 2H, CH_2).
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) , (δ :ppm)	:	156,02 (C=N), 154,17 (C=N), 132,60, 131,88, 131,52, 131,43, 130,32, 129,26, 128,99, 126,67, 29,59 (CH_2).
MS (ESI), (m/z)	:	Hesaplanan: 318,04; Bulunan: 319,00 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

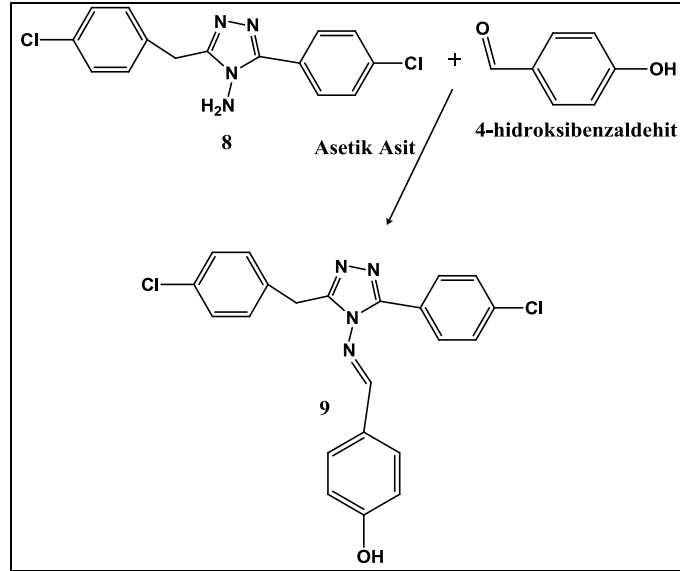


Şekil 37. (8) Nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2.4.6. (E)-4-((3-(4-Klorobenzil)-5-(4-klorofenil)-3H-1,2,4-triazol-4(5H)-ilimino)metil)fenol (9) Sentezi

250 mL'lik tek boyunlu balona (8) nolu bileşik (3,19 g, 0,01 mol) ve 4-hidroksibenzaldehit (1,22 g, 0,01 mol) konularak 50 mL glasiyal asetik asitte çözüldü ve reaksiyon içeriği geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda içerik buzlu suya döküldü (500 g) ve 24 saat karıştırıldı. Çökelek süzüldü ve ham ürün etanolde kristallendirilerek krem renkli saf ürün elde edildi. Verim: 3,47 g (% 82), EN: 247-249 °C. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 38'de gösterilmiştir.

Elementel Analiz	:	$C_{22}H_{16}Cl_2N_4O$
Hesaplanan(%)	:	C 62,42; H 3,81; N 13,24.
Ölçülen (%)	:	C 62,51; H 3,75; N 13,31.
IR (KBr Tablet) , ν/cm^{-1}	:	3373 $\nu(-OH)$, 3076 $\nu(Ar-CH)$, 2974 $\nu(Alif. CH)$, 1595 $\nu(CH=N)$, 1571 $\nu(C=N)$, 1509, 1492, 1470, 1432, 1294, 1247, 1210, 1164, 1093, 1067, 832.
^1H-NMR (DMSO) , (δ :ppm)	:	10,33 (bs, 1H, OH), 8,55 (s, 1H, CH=N), 7,80-7,76 (d, 2H, Ar-H), 7,67-7,62 (d, 2H, Ar-H), 7,55-7,51 (d, 2H, Ar-H), 7,34-7,30 (d, 2H, Ar-H), 7,23-7,18 (d, 2H, Ar-H), 6,91-6,87 (d, 2H, Ar-H), 4,22 (s, 2H, CH ₂).
$^{13}C-NMR$ (DMSO) , (δ :ppm)	:	169,48 (C=N), 162,38 (C=N), 150,30 (CH=N), 148,82 (C-O), 134,82, 134,44, 131,47, 130,63, 129,49, 128,90, 128,43, 125,49, 122,42, 116,12, 29,73 (CH ₂).
MS (ESI), (m/z)	:	Hesaplanan: 422,07; Bulunan: 423,09 [M+H] ⁺ .

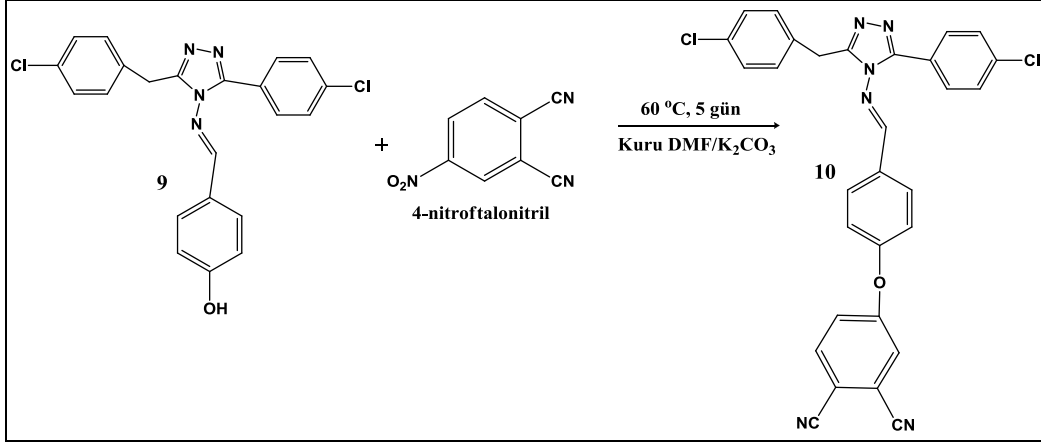


Şekil 38. (9) Nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

**2.4.7. (E)-4-(4-((3-(4-klorobenzil)-5-(4-klorofenil)-4H-1,2,4-triazol-4-
ilimino)metil)fenoksi)ftalonitril (10) Sentezi**

300 mL'lik üç boyunlu bir balona azot atmosferinde (9) nolu bileşik (4,23 g, 0,01 mol), 50 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (1,73 g, 0,01 mol) konuldu. Karışım 60 °C'de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K₂CO₃ (1,38 g, 0,01 mol) 2 saatte 8 eşit parça halinde ilave edildi. Karışımın çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon içeriği azot atmosferinde 60 °C'de 5 gün karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisi (TLC) (kloroform;metanol, 9;1) ile kontrol edildi ve oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon içeriği 500 g buz-su karışımına dökülerek 1 gün karıştırıldı. Çökelek süzüldü, ele geçen ham ürün etanolden kristallendirilerek açık kahve rengi saf ürün elde edildi. Verim: 3,78 g (% 68,9), EN: 213-214 °C. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 39'da gösterilmiştir.

Elementel Analiz	:	C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₆ O
Hesaplanan(%)	:	C 65,58; H 3,30; N 15,30.
Ölçülen (%)	:	C 65,68; H 3,39; N 13,24.
IR (KBr Tablet) , ν/cm ⁻¹	:	3060 ν(Ar. CH), 2920 ν(Alif. CH), 2231 (C≡N), 1591 ν(CH=N), 1492, 1487, 1249, 1215, 1170, 1096, 1014, 950, 839.
¹ H-NMR (DMSO) , (δ:ppm)	:	8,19-8,14 (d, 1H, CH=N), 7,97-7,93 (d, 5H, Ar-H), 7,59-7,48 (m, 3H, Ar-H), 7,36-7,34 (m, 7H, Ar-H), 4,10 (s, 2H, CH ₂).
¹³ C-NMR (DMSO) , (δ:ppm)	:	163,60 (C=N), 159,85 (C=N), 158,68 (CH=N), 153,38 (C-O), 149,69, 137,01, 135,69, 134,23, 132,18, 131,18, 130,15, 129,21, 126,77, 124,40, 122,40, 121,17, 119,16, 117,48, 115,95, 113,76, 110,32, 108,28, 106,27, 29,80 (CH ₂).
MS (ESI), (m/z)	:	Hesaplanan: 548,09; Bulunan: 549,90 [M+H] ⁺ .



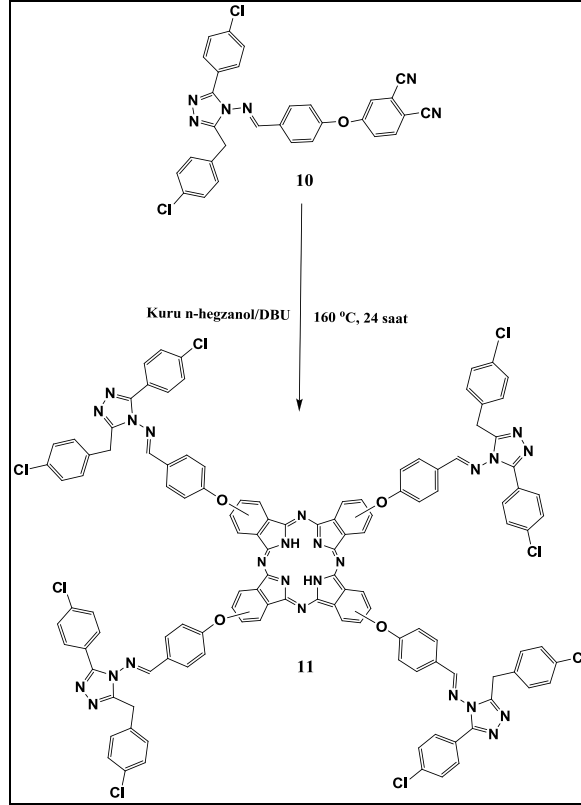
Şekil 39. (10) Nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2.4.8. Metallsiz Ftalosiyenin (11) Sentezi

(10) Nolu bileşik (0,2 g, 0,36 mmol), DBU (3 damla) ve kuru n-hegzanol (3 mL), Schlenk sisteminde 160 °C’de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda reaksiyon içeriği metanol ilavesiyle çöktürülüp süzüldü ve sıcak etanol, metanol ve dietiler ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile silika jel kullanılarak (kloroform:metanol, 20:1) saflaştırıldı. Verim: 54 mg (% 27), EN>300 °C. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 40’da gösterilmiştir.

Elementel Analiz	:	C ₁₂₀ H ₇₄ Cl ₈ N ₂₄ O ₄
Hesaplanan(%)	:	C 65,52; H 3,39; N 15,28.
Ölçülen (%)	:	C 65,69; H 3,21; N 15,25.
IR (KBr Tablet) , ν/cm ⁻¹	:	3249 ν(-NH), 3066 ν(Ar. CH), 2934 ν(Alif. CH), 1595 ν(CH=N), 1499, 1472, 1435, 1234, 1166, 1090, 1014, 941, 836.
¹ H-NMR(DMSO), (δ:ppm)	:	7,92 (bs, 16H, CH=N+Ar-H), 7,48-7,33 (m, 48H, Ar-H), 4,10 (s, 8H, CH ₂).
¹³ C-NMR(DMSO), (δ:ppm)	:	163,71 (C=N), 159,94 (C=N), 152,14 (CH=N), 151,12 (C-O), 150,38, 143,61, 142,22, 141,45, 141,12, 140,63, 139,25, 137,16, 132,35, 131,14, 129,85, 129,17, 127,86, 119,44, 116,30, 29,68 (CH ₂).

MS (ESI), (m/z) : Hesaplanan: 2199,38; Bulunan: 2200,68 [M+H]⁺.
 UV-vis (DMSO) λ_{\max} /nm : 700 (5,26), 662 (5,19), 638 (4,90), 604 (4,30), 340
 [(10⁻⁵ ϵ , dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)] (5,17).



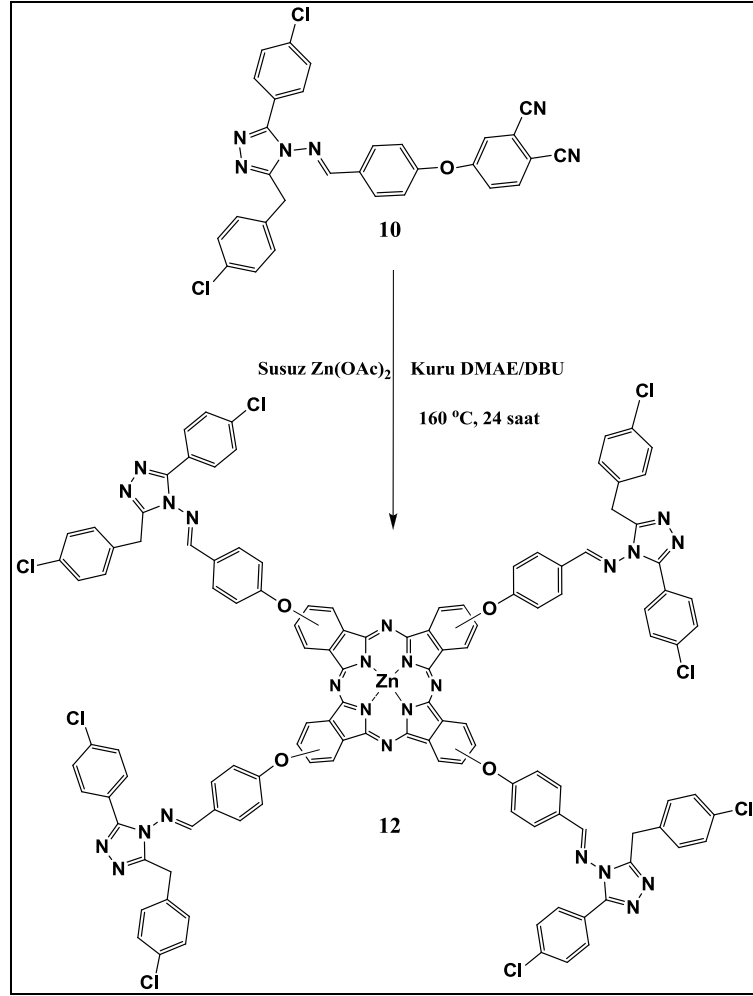
Şekil 40. (11) Nolu H₂Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.4.9. Metalloftalosiyeninler (12-15) İçin Genel Sentez Yöntemi

(10) Nolu bileşik (0,2 g 0,36 mmol), ilgili susuz metal tuzları (M=Zn(OAc)₂ (16,5 mg, 0,090 mmol); Ni(OAc)₂ (16,0 mg, 0,090 mmol); CoCl₂ (11,7 mg, 0,090 mmol); CuCl₂ (12,1 mg, 0,090 mmol)), kuru DMAE (5 mL) ve DBU (3 damla) ortamında, schlenk sisteminde 160 °C’de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldılar. Reaksiyon sonunda karışımların sıcaklığı oda sıcaklığına getirildi ve üzerlerine 30 mL metanol ilave edildi. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzülerek ayrıldılar ve sıcak etanol, metanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Yeşil renkli katı ham ürünler kolon kromatografisi ile silika jel kullanılarak saflaştırıldılar. Bu reaksiyonlara ait sentez şemaları şekil 41-44’te gösterilmiştir.

2.4.9.1. Çinko (II) Ftalosiyinin (12) Sentezi

Çözücü Sistemi	: Kloroform:metanol (7:1)
Verim / Erime Noktası °C	: 53 mg (% 26), EN>300 °C.
Elementel Analiz	: C ₁₂₀ H ₇₂ Cl ₈ N ₂₄ O ₄ Zn
Hesaplanan	: C 63,69; H 3,21; N 14,85.
Ölçülen	: C 63,85; H 3,09; N 14,68.
IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3049 ν (Ar. CH), 2920 ν (Alif. CH), 1604 ν (CH=N), 1484, 1469, 1406, 1330, 1283, 1217, 1163, 1087, 1066, 947, 886.
¹ H-NMR(DMSO),(δ :ppm)	: 7,88 (bs, 20H, CH=N+Ar-H), 7,45-7,23 (m, 44H, ArH), 4,09 (s, 8H, CH ₂).
¹³ C-NMR(DMSO),(δ :ppm)	: 165,71 (C=N), 160,08 (C=N), 152,14 (CH=N), 151,01 (C-O), 144,55, 143,41, 148,04, 142,83, 140,14, 136,47, 134,75, 132,63, 130,07, 120,22, 115,88, 105,06, 31,61 (CH ₂).
MS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 2263,29; Bulunan: 2264,34 [M+H] ⁺ .
UV-vis (DMSO) λ_{\max} /nm [(10 ⁻⁵ ϵ , : 674 (5,55), 612 (4,76), 352 (5,07). dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]	



Şekil 41. (12) Nolu Zn(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.4.9.2. Nikel (II) Ftalosiyininin (13) Sentezi

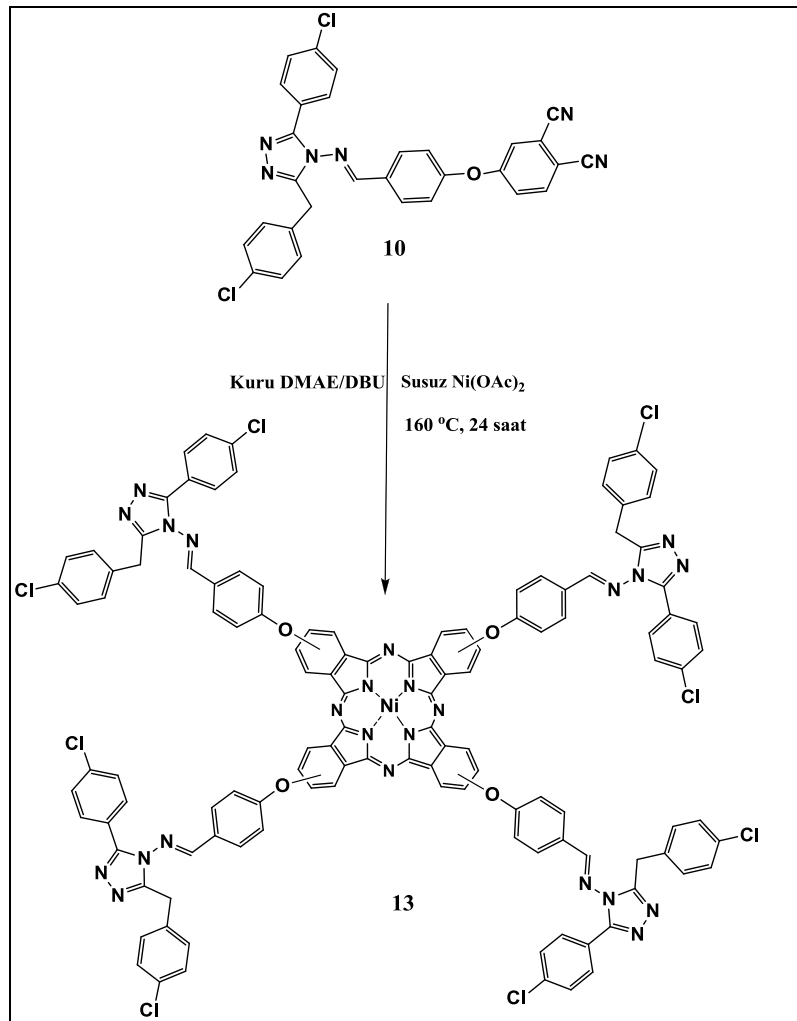
Çözücü Sistemi	: Kloroform:metanol (11:1)
Verim / Erime Noktası °C	: 59 mg (% 29), EN>300 °C.
Elementel Analiz	: C ₁₂₀ H ₇₂ Cl ₈ N ₂₄ O ₄ Ni
Hesaplanan	: C 63,88; H 3,22; N 14,90.
Ölçülen	: C 63,68; H 3,35; N 15,03.
IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3067 ν (Ar. CH), 2930 ν (Alif. CH), 1597 ν (CH=N), 1485, 1466, 1407, 1325, 1234, 1166, 1087, 1048, 1014, 941, 834.

$^1\text{H-NMR(DMSO)}$, (δ :ppm) : 7,99-7,93 (m, 20H, CH=N+Ar-H), 7,53-7,35 (m, 34H, Ar-H), 6,92-6,89 (m, 10H, Ar-H), 4,10 (s, 8H, CH₂).

$^{13}\text{C-NMR(DMSO)}$, (δ :ppm) : 163,63 (C=N), 159,62 (C=N), 157,51 (CH=N), 151,83 (C-O), 150,36, 149,70, 147,73, 139,38, 131,24, 129,57, 129,15, 128,18, 127,70, 122,26, 118,75, 117,24, 116,93, 116,32, 115,28, 113,01, 110,58, 28,10 (CH₂).

MS (ESI), (m/z) : Hesaplanan: 2255,30; Bulunan: 2278,13 [M+Na]⁺.

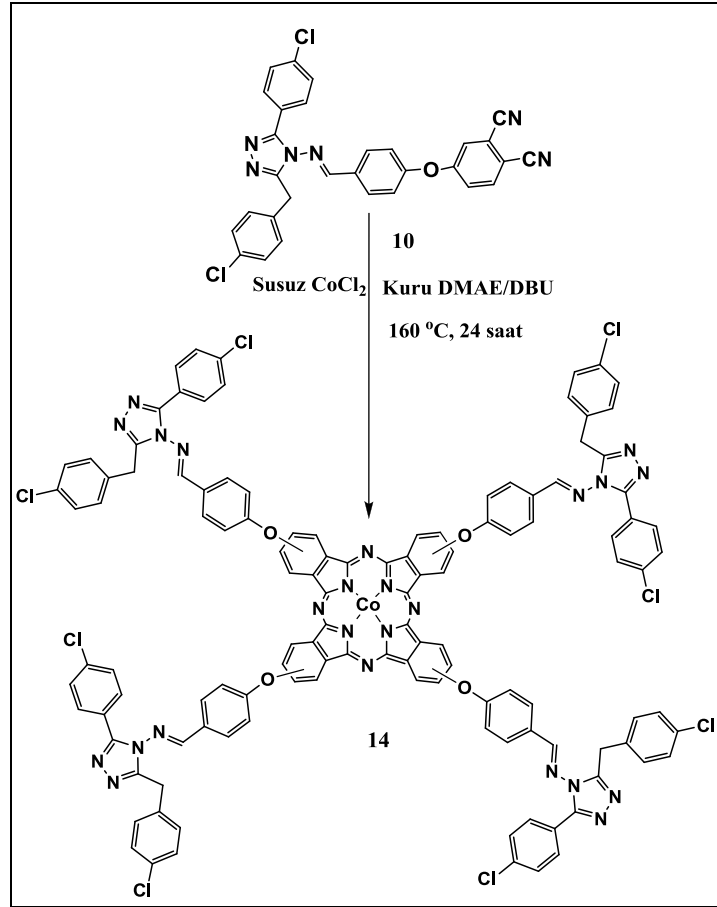
UV-vis (DMSO) λ_{max} /nm [(10⁻⁵ ϵ , : 676 (5,05), 604 (4,28), 334 (4,64).
dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)]



Şekil 42. (13) Nolu Ni(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.4.9.3. Kobalt (II) Ftalosiyininin (14) Sentezi

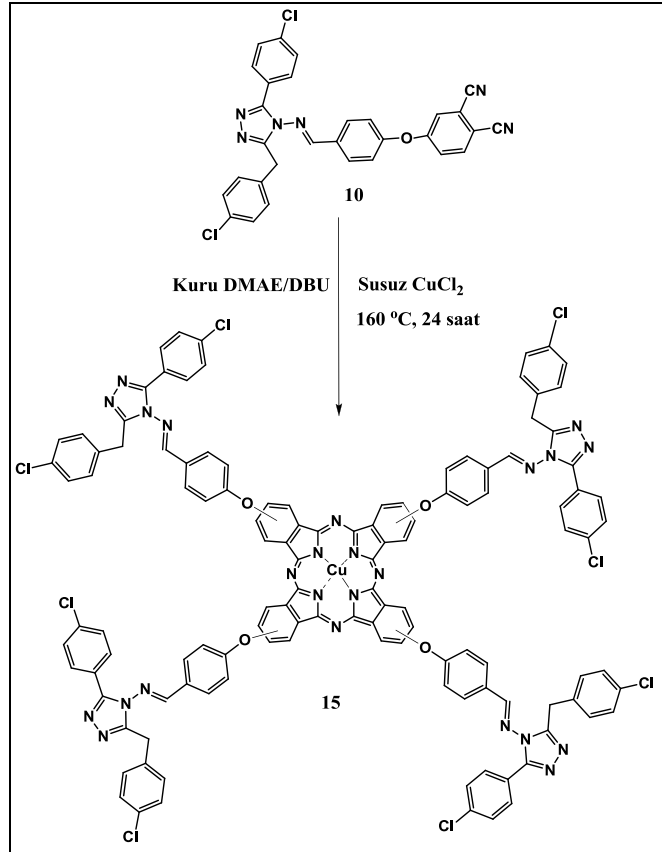
Çözücü Sistemi	: Kloroform:metanol (10:1)
Verim / Erime Noktası °C	: 65 mg (% 32), EN>300 °C.
Elementel Analiz	: C ₁₂₀ H ₇₂ Cl ₈ N ₂₄ O ₄ Co
Hesaplanan	: C 63,87; H 3,22; N 14,90.
Ölçülen	: C 63,99; H 3,37; N 14,78.
IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3070 ν (Ar. CH), 2920-2850 ν (Alif. CH), 1597 ν (CH=N), 1395, 1340, 1235, 1164, 1087, 1014, 953, 872.
MS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 2256,30; Bulunan: 2257,91 [M+H] ⁺ .
UV-vis (DMSO) λ_{\max} /nm [(10 ⁻⁵ ϵ , : 671 (5,00), 612 (4,46), 343 (4,89). dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]	



Şekil 43. (14) Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.4.9.5. Bakır (II) Ftalosiyaninin (15) Sentezi

Çözücü Sistemi	: Kloroform:metanol (9:1)
Verim / Erime Noktası °C	: 67 mg (% 32,9), EN>300 °C.
Elementel Analiz	: C ₁₂₀ H ₇₂ Cl ₈ N ₂₄ O ₄ Cu
Hesaplanan	: C 63,74; H 3,21; N 14,87.
Ölçülen	: C 63,85; H 3,08; N 14,96.
IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹	: 3061 ν (Ar. CH), 2925 ν (Alif.CH), 1597 ν (CH=N), 1491, 1465, 1407, 1326, 1235, 1165, 1090, 1059, 1014, 955, 880.
MS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 2262,29; Bulunan: 2301,24 [M+K] ⁺ .
UV-vis (DMSO) λ_{\max} /nm [(10 ⁻⁵ ϵ , : 668 (4,91), 610 (4,20), 348 (4,67). dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)]	



Şekil 44. (15) Nolu Cu(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.5. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçümler

2.5.1. Fotofiziksel Parametreler

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

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

Floresans kuantum verimi (Φ_F) ölçümlerinde süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın (ZnPc) standart olarak kullanılmıştır ve aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır [31].

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

Burada F ve F_{Std} , sırasıyla floresans kuantum verimi hesaplanacak bileşiğin ve standartın floresans emisyon eğrilerinin altında kalan alanlardır. A ve A_{Std} , sırasıyla floresans kuantum verimi hesaplanacak bileşiğin ve standartın uyarılma dalga boyundaki absorbanlarıdır. n ve n_{Std} , sırasıyla floresans kuantum verimi hesaplanacak bileşik için ve standart için kullanılan çözücülerin kırılma indisleridir. Standart madde olarak kullanılan süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMSO içerisindeki floresans kuantum verimi $\Phi_F = 0,20$ 'dir [31].

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

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

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

2.5.2. Fotokimyasal Parametreler

2.5.2.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi

Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}), kuantum verimi hesaplanacak bileşik ve standart ZnPc bileşiğinin çözeltilerinin birbirine karanlık ortamda singlet oksijen söndürücü bir bileşik olan DPBF (1,3-difenilizobenzofuran) ilave edilmesi ve ışığa maruz bırakılan çözeltilerin her beş saniyede bir, belirli dalga boyundaki (417 nm) absorbansının ölçülmesi ile tespit edilmiştir. Işığa maruz bırakılan ftalosiyanın çözeltilerinde, ftalosiyanın moleküllerinin uyarılmasıyla başlayan mekanizma Jablonski diyagramında öngörüldüğü şekilde singlet oksijen oluşumuna neden olmuştur. Oluşan singlet oksijen ortamdaki DPBF'yi bozarak konsantrasyonunu azaltmıştır. Çözeltilerin UV-Vis grafikleri kısa aralıklarla ölçülerek DPBF'nin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu olan 417 nm'de absorbansındaki azalma miktarından, DPBF konsantrasyonundaki azalmalar takip edilmiştir. Sonuç olarak singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [31].

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

Burada, $\Phi_{\Delta}^{\text{Std}}$ standart olarak kullanılan ZnPc'nin singlet oksijen kuantum verimidir (DMSO içerisinde, $\Phi_{\Delta}^{\text{Std}} = 0,67$) [27]. R ve R^{Std} , sırasıyla numune ve standartın DPBF'yi yükseltgeme hızları. I_{abs} ve $I_{\text{abs}}^{\text{Std}}$ sırasıyla numune ve standartın ışık absorplama oranlarıdır. Kullanılan ışığın şiddeti ise 6.63×10^{15} foton $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 'dir.

2.5.2.2. Fotobozunma Kuantum Verimi (Φ_d)

Sentezlenen Zn(II)Pc'lerin (3 ve 12) fotobozunma kuantum verimleri (Φ_d), numunelerin ışıkla bozunmaları esnasında UV-Vis grafiklerinde Q bandı absorbans değerleri takip edilerek ve aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [19].

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

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

2.5.2.3. 1,4-Benzokinon (BQ) ile Floresans Sönümlenme Çalışmaları

Sentezi gerçekleştirilen Zn(II)Pc (3 ve 12) kompleksleri için floresans söndürme deneyleri komplekslerin doymuş çözeltilerine farklı konsantrasyonlarda BQ eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Karışımlardaki BQ konsantrasyonları 0, 0,008, 0,016, 0,024, 0,032 ve 0,040 mol dm^{-3} 'tür. Her bir BQ konsantrasyonunda numunelerin floresans spektrumları kayıt edilmiştir. BQ konsantrasyonuna bağlı olarak floresans şiddetindeki değişimler aşağıda gösterilen Stern-Volmer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [27].

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

Burada I_0 ve I sırasıyla BQ ortamda mevcut iken ve mevcut değil iken bulunan floresans şiddetleri. $[BQ]$ benzokinon konsantrasyonu. K_{sv} , bimoleküler sönümlenme sabiti (k_q) ve τ_F üzerinden hesaplanan Stern–Volmer sabitidir. K_{sv} değeri, I_0/I oranından hesaplanan değerlerin, benzokinon konsantrasyonuna $[BQ]$ karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimine eşittir.

3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında literatürde kayıtlı olmayan 15 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle ve elementel analiz verilerinden faydalanılmıştır. IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmıştır. Bileşiklerin UV-Vis spektrumları 1×10^{-5} moldm⁻³ konsantrasyonda DMSO içinde alınmış ve spektrumlarda ortaya çıkan maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu tespit edilerek bu dalga boyuna karşılık gelen molar absorpsiyon katsayılarının logaritmaları (logε) hesaplanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ölçümleri yapılırken çözücü olarak dötero kloroform (CDCl₃) ya da dötero DMSO (DMSO-d₆) kullanılmıştır.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri

Bileşik	$\nu(\text{OH})$ $\nu(\text{NH}_2)$ $\nu(\text{NH})$ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{Ar. CH})$	$\nu(\text{Alif. CH})$	$\nu(\text{C=O})/\nu(\text{C=N})$
(1)	2231 _(C≡N)	3087	2922–2851	1716 _(C=O)
(2)	3430 _(NH)	3085	2923–2846	1708 _(C=O)
(3)	---	3086	2929	1701 _(C=O)
(4)	---	3085	2923–2852	1703 _(C=O)
(5)	---	3084	2932–2835	1704 _(C=O)
(6)	---	3082	2925–2846	1704 _(C=O)
(7)	3205 _(NH)	3049	2930	1647 _(C=O)
(8)	3243–3120 _(NH₂)	3075	2998–2923	1518 _(C=N)
(9)	3373 _(OH)	3076	2974	1571 _(C=N)
(10)	2231 _(C≡N)	3060	2920	1591 _(C=N)
(11)	3249 _(NH)	3066	2934	1595 _(C=N)
(12)	---	3049	2920	1604 _(C=N)
(13)	---	3067	2930	1597 _(C=N)
(14)	---	3070	2920–2850	1597 _(C=N)
(15)	---	3061	2925	1597 _(C=N)

Ayrıca (3) ve (12) numaralı süstitüe Zn(II)Pc bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	Çözücü	λ_{\max} (log ϵ)				
		(2)	DMSO	714 (5,05)	677 (4,95)	651 (4,52)
(3)	DMSO	---	691 (5,24)	622 (4,51)	---	362 (4,85)
(4)	DMSO	---	675 (4,93)	611 (4,44)	---	344 (4,83)
(5)	DMSO	---	684 (5,19)	619 (4,32)	---	311 (5,12)
(6)	DMSO	---	690 (4,91)	621 (4,20)	---	343 (4,57)
(11)	DMSO	700 (5,26)	662 (5,19)	638 (4,90)	604 (4,30)	340 (5,17)
(12)	DMSO	---	674 (5,55)	612 (4,76)	---	352 (5,07)
(13)	DMSO	---	676 (5,05)	604 (4,28)	---	334 (4,64)
(14)	DMSO	---	671 (5,00)	612 (4,46)	---	343 (4,89)
(15)	DMSO	---	668 (4,91)	610 (4,20)	---	348 (4,67)

Tablo 3. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri

Bileşik	H-Aromatik+CH=N	OCH ₃ +NCH ₂	CH ₂	CH ₃	NH _{çekirdek}
(2)	9,00-8,37 (12H), 7,80-6,58 (12H)	3,88-3,77 (32H)	2,93 (8H)	1,98 (12H)	-2,60 (2H).
(3)	7,72-7,52 (8H), 6,83-6,64 (16H)	3,98-3,71 (32H)	2,97 (8H)	1,82 (12H)	---
(4)	8,32-7,73 (12H), 6,78-6,55 (12H)	3,85-3,65 (32H)	2,89 (8H)	2,00 (12H)	---
(11)	7,92 (16H)(CH=N), ,48-7,33 (48H)	---	4,10 (8H)	---	---
(12)	7,88 (20H)(CH=N), 7,45-7,23 (44H)	---	4,09 (8H)	---	---
(13)	7,99-7,93 (20H) (CH=N), 7,53-7,35 (34H), 6,92-6,89 (10H)	---	4,10 (8H)	---	---

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

Bileşik	δ (ppm) kimyasal kayma değerleri
(2)	157,12 (C=O), 155,91 (C=N), 151,91 (C-O), 149,16, 148,05, 145,78, 144,46, 138,90, 136,45, 130,40, 129,82, 123,11, 120,90, 112,09, 111,84, 111,40, 56,12 (-OCH ₃), 44,03 (-NCH ₂), 37,34 (CH ₂), 11,68 (CH ₃).
(3)	167,83 (C=O), 158,02 (C=N), 152,02 (C-O), 149,22, 139,30, 132,43, 130,93, 130,16, 128,82, 124,69, 123,70, 120,95, 119,25, 112,89, 111,87, 111,43, 55,94 (OCH ₃), 43,83 (NCH ₂), 38,72 (CH ₂), 11,00 (CH ₃).
(4)	167,73 (C=O), 157,99 (C=N), 151,58 (C=O), 149,13, 147,95, 145,72, 144,00, 137,97, 135,98, 130,35, 129,75, 124,52, 121,02, 112,07, 111,82, 111,47, 55,92 (OCH ₃), 43,74 (NCH ₂), 37,11 (CH ₂), 14,64 (CH ₃).
(11)	163,71 (C=N), 159,94 (C=N), 152,14 (CH=N), 151,12 (C-O), 150,38, 143,61, 142,22, 141,45, 141,12, 140,63, 139,25, 137,16, 132,35, 131,14, 129,85, 129,17, 127,86, 119,44, 116,30, 29,68 (CH ₂).
(12)	165,71 (C=N), 160,08 (C=N), 152,14 (CH=N), 151,01 (C-O), 144,55, 143,41, 148,04, 142,83, 140,14, 136,47, 134,75, 132,63, 130,07, 120,22, 115,88, 105,06, 31,61 (CH ₂).
(13)	163,63 (C=N), 159,62 (C=N), 157,51 (CH=N), 151,83 (C-O), 150,36, 149,70, 147,73, 139,38, 131,24, 129,57, 129,15, 128,18, 127,70, 122,26, 118,75, 117,24, 116,93, 116,32, 115,28, 113,01, 110,58, 28,10 (CH ₂).

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

Bileşik	Hesaplanan kütle (g/mol) (m/z)	Spektral veri	Reaksiyon verimi
(2)	1558,61	1559 [M+H] ⁺	%33
(3)	1620,52	1621 [M+H] ⁺	%27,9
(4)	1614,53	1615 [M+H] ⁺	%26
(5)	1615,53	1638 [M+Na] ⁺	%32,7
(6)	1619,52	1620 [M+H] ⁺	%21,2
(11)	2199,38	2200 [M+H] ⁺	%27
(12)	2263,29	2264 [M+H] ⁺	%26
(13)	2255,30	2278 [M+Na] ⁺	%29
(14)	2256,30	2257 [M+H] ⁺	%32
(15)	2262,29	2301 [M+K] ⁺	%32,9

Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin elementel analiz değerleri

Bileşik	Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları(%)		
	C	H	N
(2)	64,69 (64,46)	5,04 (4,87)	17,96 (18,09)
(3)	62,16 (62,34)	4,72 (4,61)	17,26 (17,12)
(4)	62,42 (62,29)	4,74 (4,78)	17,33 (17,24)
(5)	62,41 (62,47)	4,74 (4,72)	17,33 (17,28)
(6)	62,23 (62,32)	4,73 (4,66)	17,28 (17,24)
(11)	65,52 (65,69)	3,39 (3,21)	15,28 (15,25)
(12)	63,69 (63,85)	3,21 (3,09)	14,85 (14,68)
(13)	63,88 (63,68)	3,22 (3,35)	14,90 (15,03)
(14)	63,87 (63,69)	3,22 (3,37)	14,90 (14,78)
(15)	63,74 (63,85)	3,21 (3,08)	14,87 (14,96)

Tablo 7. Tetra süstitüe Zn(II) Pc (3 ve 12) komplekslerinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri

Bileşik	Q band λ_{max} , (nm)	ϵ	Eksitasyon λ_{EX} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes shift Δ_{Stokes} , (nm)
Zn Pc (3)	692	140576	692	701	9
Zn Pc (12)	674	326950	674	684	10

Tablo 8. Tetra süstitüe Zn(II) Pc (3 ve 12) komplekslerinin DMSO içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri (k_F Floresans oran sabiti. Değerler $k_F = \Phi_F/\tau_F$ formülü kullanarak hesaplandı.)

Bileşik	Φ_F	Φ_d ($\times 10^{-5}$)	Φ_Δ	τ_F (ns)	τ_0 (ns)	k_F (s^{-1}) ($\times 10^7$)
Zn Pc (3)	0.22	1.69	0.63	2.36	10.75	9.30
Zn Pc (12)	0.21	0.41	0.78	0.92	4.36	2.29

Tablo 9. Tetra süstitüe Zn(II) Pc (3 ve 12) bileşiklerinin DMSO içerisindeki floresans, söndürme değerleri

Bileşik	K_{SV} (M^{-1})	$K_q/(dm^3 mol^{-1} s^{-1})$ ($\times 10^{10}$)
Zn Pc (3)	15.98	0.67
Zn Pc (12)	24.44	2.65

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

(Z)-etil-2-(1-etoksietiliden)hidrazinkarboksilat [34], 4-(3,4-dimetoksifeniletıl)-3-metil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on [34] ve Etil 2-(4-klorofenil)asetimidat hidroklorür [36] literatürde mevcut olan yöntemlere göre sentezlenmişlerdir.

(1) Nolu orijinal başlangıç bileşiği, aprotik bir çözücü olan kuru DMF ortamında baz olarak potasyum karbonatın kullanıldığı bir reaksiyonla 60 °C'de, N₂ atmosferinde 5 günde gerçekleşen bir nükleofilik aromatik sübtitüsyon reaksiyonu sonunda sentezlendi. Bu bileşiğin IR spektrumunda, 4-(3,4-dimetoksifeniletıl)-3-metil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on bileşiğine ait spektrumda 3314 cm⁻¹'de mevcut olan –NH grubuna ait gerilme titreşiminin olmayışı ve 2231 cm⁻¹'de C≡N grubuna ait yeni titreşim frekansının ortaya çıkışı sübtitüsyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir (Ek Şekil 1) [34]. (1) Nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 2), 4-(3,4-dimethoksifeniletıl)-3-metil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on bileşiğine ait spektrumda 10,28 ppm'de görülen –NH protonuna ait sinyalin olmayışı ve ¹³C-NMR spektrumunda ise (Ek Şekil 3) 115,50 ve 115,18 ppm'de görülen C≡N grubunun karbon sinyali, yeni ürünün yapısını desteklemektedir. Ayrıca LC-MS/MS (ESI+) tekniği kullanılarak alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) 390,11 [M+H]⁺ (%25), 407,12 [M+NH₄]⁺ (%74), 412,09 [M+Na]⁺ (%100) iyon piklerinin görülmesi ve bileşiğe ait deneysel ve teorik elementel analiz değerlerin uyumluluğu bu yeni bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir.

(2) nolu metalsiz ftalosiyanın bileşiği, (1) numaralı sübtitüe ftalonitril türevinin çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip n-hegzanol ortamında ve katalizör olarak kuvvetli bir organik baz olan DBU varlığında, 160 °C'de 24 saat süre boyunca N₂ atmosferinde karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. (2) numaralı metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin metalli türevleri ise (1) numaralı ftalonitril türevi ve ilgili metal tuzlarının, mikrodalga ışın ortamında (350 W, 175 °C), çözücü olarak DMAE ve katalizör olarak DBU varlığında sentezlenmişlerdir. Mikrodalga ışının kullanılması reaksiyon sürelerini 24 saatten ~6 dakikaya düşürmüştür. Elde edilen yeni ftalosiyanın bileşikleri (2-6) preparatif kromatografi yardımıyla saflaştırıldı ve yapıları IR, UV, NMR, kütle spektroskopik ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Sentezlenen (2-6) numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin IR spektrumları Ek Şekil 5-9'da görülmektedir. Başlangıç bileşiğinin (1) IR spektrumunda 2231 cm⁻¹'de gözlenen

$C\equiv N$ gerilmesine ait titreşim bandının sentezlenen ftalosiyanınların (2-6) IR spektrumlarında kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. (2) Nolu metalsiz ftalosiyanınin IR spektrumunda (Ek Şekil 5) 3430 cm^{-1} de gözlenen titreşim bandı ftalosiyanın molekülünün halka içi N-H gerilme titreşimleri (ν) olarak yorumlanabilir. Yeni metalli ve metalsiz ftalosiyanınların (2-6) IR spektrumlarının geri kalan kısımları (1) nolu başlangıç bileşiğinin spektrumuna benzemektedir.

(1) Nolu başlangıç bileşiği üzerinden sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinden metalsiz, Zn(II) ve Ni(II) ftalosiyanınların (2-4) $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınırken, (Ek Şekil 10-12), Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanınların (5, 6) paramanyetik Co(II) ve Cu(II) iyonlarını buldurmaları sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınamamıştır [37]. (2) Nolu metalsiz ftalosiyanınin $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi bakımından yapısını destekleyen en büyük kanıt $-2,60\text{ ppm}$ 'de görülen halka içi $-\text{NH}$ protonlarına ait sinyaldir (Ek Şekil 10). (2) Nolu metalsiz ftalosiyanınin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun geri kalan kısmı ve metalloftalosiyanınların (3, 4) spektrumları (Ek Şekil 11 ve 12) pek farklı değildir. Ayrıca aromatik bölge rezonans değerleri de, (1) nolu başlangıç bileşiği ile uyum içindedir.

(1) Nolu ftalonitril türevi üzerinden sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanın bileşiklerinden metalsiz, Zn(II) ve Ni(II) ftalosiyanınların (2-4) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınabilirken (Ek Şekil 13-15), Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanınların (5, 6) paramanyetik Co(II) ve Cu(II) iyonlarını buldurmaları sebebiyle $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamadı [37]. (2) Nolu H_2Pc bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 13) $157,12, 155,91, 151,91, 149,16, 148,05, 145,78, 144,46, 138,90, 136,45, 130,40, 129,82, 123,11, 120,90, 112,09, 111,84, 111,40\text{ ppm}$ ' de görülen piklerin yanında $56,12\text{ ppm}$ 'de $-\text{OCH}_3$, $44,03\text{ ppm}$ ' de $-\text{NCH}_2$, $37,34\text{ ppm}$ ' de CH_2 ve $11,68\text{ ppm}$ 'de CH_3 karbonlarına ait sinyaller izlendi. (3) numaralı Zn(II) ftalosiyanın bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise (Ek Şekil 14) $167,83, 158,02, 152,02, 149,22, 139,30, 132,43, 130,93, 130,16, 128,82, 124,69, 123,70, 120,95, 119,25, 112,89, 111,87, 111,43\text{ ppm}$ 'de görülen piklerin yanında $55,94\text{ ppm}$ 'de $-\text{OCH}_3$, $43,83\text{ ppm}$ ' de $-\text{NCH}_2$, $38,72\text{ ppm}$ ' de CH_2 ve $11,00\text{ ppm}$ 'de CH_3 karbonlarına ait sinyaller izlendi. (4) Nolu Ni(II)Pc bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda da (Ek Şekil 15) $167,73, 157,99, 151,58, 149,13, 147,95, 145,72, 144,00, 137,97, 135,98, 130,35, 129,75, 124,52, 121,02, 112,07, 111,82, 111,47\text{ ppm}$ 'de görülen farklı süstitüe olmuş aromatik karbon piklerinin yanında $55,92\text{ ppm}$ 'de $-\text{OCH}_3$, $43,74\text{ ppm}$ ' de $-\text{NCH}_2$, $37,11\text{ ppm}$ ' de CH_2 ve $14,64\text{ ppm}$ 'de CH_3 karbonlarına ait sinyaller izlendi. (1) Nolu ftalonitril türevinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $115,50$ ve $115,18\text{ ppm}$ 'de gözlenen $C\equiv N$

grubuna ait rezonansın oluşan yeni Pc'lerin spektrumlarında bulunmayışı önerilen yapıları desteklemektedir.

Ftalosiyanın sınıfı bileşiklerin kütle spektrumları gerek yüksek molekül ağırlıkları gerekse metanol gibi çözücülerdeki düşük çözünürlükleri sebebiyle küçük molekül ağırlıklı ve çözünürlüğü yüksek organik bileşiklere göre daha zor yorumlanmaktadır. Yapılarının büyüklüğü sebebiyle fragment analizi yapılarak sonuca gidilmesi de oldukça zordur. (1) Nolu ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen metalsiz, Zn(II), Ni(II), Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanın bileşiklerinin (2-6) kütle spektrumlarında sırasıyla 1559 $[M+H]^+$, 1621 $[M+H]^+$, 1615 $[M+H]^+$, 1638 $[M+Na]^+$, 1620 $[M+H]^+$ iyon pikleri gözlemlenmektedir ve bu değerler önerilen yapıları desteklemektedir (Ek Şekil 16-20).

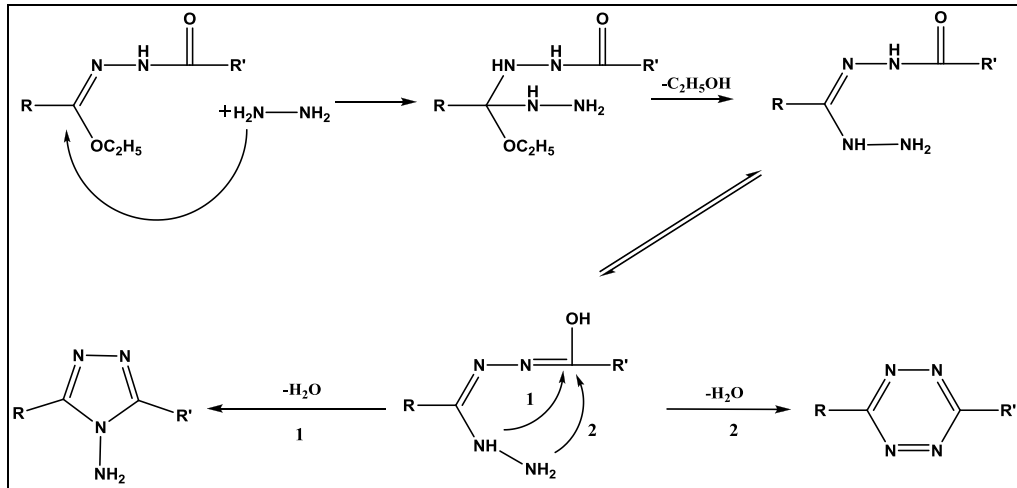
(1) Nolu ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin (2-6) UV-Vis spektrumları oda sıcaklığında DMSO içerisinde kaydedildi. (2) Nolu metalsiz ftalosiyanın UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 21) 714 ve 677 nm'de, keskin bir şekilde ikiye ayrılmış bir bant ve bu bantın yanında omuz şeklinde 651 ve 619 nm'de gözlenen bantlar metalsiz ftalosiyanın karakteristik absorpsiyon bantlarıdır. Q bandı olarak tanımlanan bu absorpsiyon bantları, HOMO \rightarrow LUMO ve HOMO \rightarrow LUMO+1 geçişlerine aittir. Bu durum metalsiz ftalosiyanın molekülünün D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermektedir. Q bandı yanında 642 ve 598 nm'de gözlenen düşük şiddetli ve omuz şeklindeki absorpsiyon bantları dimerik ftalosiyanın moleküllerine ait agregasyon bantlarıdır. 351 nm'de görülen absorpsiyon bandı, B bandı olarak adlandırılır ve daha düşük enerjili dolu molekül orbitallerinden LUMO orbitallerine geçişler şeklinde ortaya çıkmaktadır [38,39]. (3) Nolu Zn(II)Pc bileşiğinin UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 22) 691 nm'de keskin bir bant, 622 nm'de bir omuz ve 362 nm'de yayvan bir bant gözlemlendi. 691 nm'de gözlenen keskin pik, molekülün HOMO \rightarrow LUMO geçişine ait Q bandı, 362 nm'de gözlenen bant ise daha düşük enerjili dolu orbitallerden LUMO orbitaline geçişle meydana gelen ve B bandı olarak adlandırılan bant olarak tanımlandı. Ni(II), Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanın (4-6) UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 23-25) sırasıyla 675, 684, 690 nm'de gözlenen pikler Q bandına ait iken 611, 619 ve 621 nm'de Q bandı yanında gözlenen omuzlar ftalosiyanın dimerik formlarının agregasyonu nedeniyle ortaya çıkan piklerdir. Ni(II), Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanın (4-6) UV-Vis spektrumlarında B bantları ise sırasıyla 344, 311 ve 343 nm'de gözlemlenmiştir. Tüm bu veriler, metalli ftalosiyanın D_{4h} simetrisi ile uyum içerisindedir.

Açıl hidrazonlar birçok heterosiklik bileşiğin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadırlar [40-42]. Bir açıl hidrazon türevi olan (7) nolu (Z)-etil-N'-4-klorobenzoil-2-(4-klorofenil)asetohidrazonat bileşiği, eşdeğer miktarda etil 2-(4-klorofenil)asetimidat hidroklorür ve 4-klorobenzohidrazit'in mutlak alkol ortamında 0-5 °C'de olan reaksiyonundan %77 verimle elde edilmiştir. Bir sonraki aşamada 3-alkil(aril)-5-alkil(aril)-4-amino-4H-1,2,4-triazol türevi olan 3-(4-klorobenzil)-5-(4-klorofenil)-3H-1,2,4-triazol-4(5H)-amin (8) bileşiği, (7) nolu bileşik ve aşırı miktarda hidrazin hidrat'ın n-propanol ortamında 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldığı reaksiyon sonucu %73,9 verimle elde edildi. Bir Schiff bazı türevi olan (E)-4-((3-(4-klorobenzil)-5-(4-klorofenil)-3H-1,2,4-triazol-4(5H)-ilimino)metil)fenol (9) bileşiği ise (8) numaralı süstitüe triazol ile 4-hidroksibenzaldehit'in asetik asit ortamında geri soğutucu altında 5 saat kaynatılması sonucu % 82 verimle elde edilmiştir. Son basamakta ise anahtar bileşik olan ve (11-15) numaralı süstitüe ftalosiyanın sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan ftalonitril türevi (E)-4-(4-((3-(4-klorobenzil)-5-(4-klorofenil)-4H-1,2,4-triazol-4-ilimino)metil) fenoksi) ftalonitril (10) bileşiği, (9) nolu bileşik ve 4-nitroftalonitril'in kuru DMF ve K₂CO₃ ortamında, 60 °C'de 5 günde gerçekleşen reaksiyonu sonucu % 68,9 verimle sentezlenmiştir.

(7) numaralı açıl hidrazon türevinin IR spektrumunda (Ek Şekil 26), 4-klorobenzohidrazit'in IR spektrumunda bulunan –NH₂ grubuna ait gerilme titreşim frekansının kayboluşu ve 3205 cm⁻¹'de karbonil grubuna komşu –NH titreşim frekansı önerilen yapının doğruluğunu desteklemektedir. (7) Nolu bileşiğin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 27), 4-klorobenzohidrazit'in spektrumunda bulunan –NH₂ proton sinyalinin olmayışı ve aromatik ve alifatik proton sinyallerinin integral oranlarının uygunluğu yine yapının doğruluğunu teyit etmektedir. Aynı bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 28) 167,10, 161,17, 150,12 140,04, 134,15, 132,52, 130,59, 129,15, 128,33, 128,24, 62,37, 34,10, 13,92 ppm'de görülen sinyaller önerilen yapıya uygun sayıdadır. Ayrıca kütle spektrumunda (Ek Şekil 29) 351,06 [M+H]⁺, 373,02 [M+Na]⁺ şeklinde gözlenen iyon pikleri ve teorik ve deneysel elementel analiz değerlerinin uygunluğu önerilen yapının doğruluğunu desteklemektedir.

Ester açıl hidrazonların hidrazin hidrat ile olan reaksiyonundan triazol türevlerinin yanında tetrazin oluşma olasılığı da vardır (Şekil 45). Ancak tetrazin türevi bileşikler 100 °C'nin üzerinde ya bozunmakta ya da triazol türevlerine dönüştüğü uzun zamandan beri bilinmektedir [43,44]. Bu reaksiyon için kaynama noktası 98 °C olan propanol çözücüsü

kullanıldı ve bu sayede tetrazin oluşma olasılığı ortadan kaldırıldı. Nitekim spektroskopik veriler de tetrazin türevinin oluşmadığını göstermektedir. (8) Nolu substitüe triazol bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında (Ek Şekil 30), (7) numaralı hidrazon türevinin spektrumunda 3205 ve 1647 cm^{-1} 'de görülen ve sırasıyla $-\text{NH}$ ve $\text{C}=\text{O}$ gruplarına ait titreşim frekanslarının ortadan kaybolduğu ve yerine 3243-3120 cm^{-1} 'de $-\text{NH}_2$ grubuna ait gerilme frekansının ortaya çıktığı görüldü. Bu yeni titreşim frekansı tetrazin yerine triazol türevinin oluştuğu yapıyı desteklemektedir. (8) Nolu substitüe triazol bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise (Ek Şekil 31), (7) numaralı hidrazon türevinin spektrumunda 10,73 ppm de görülen $-\text{NH}$ proton sinyali ve 4,16 ve 1,23 ppm de görülen sırasıyla $-\text{OCH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ proton sinyalleri mevcut değildir ve yine tetrazin oluşumuna triazol oluşumunun tercih edildiğinin işareti olabilecek $-\text{NH}_2$ protonuna ait yeni sinyal 6,11 ppm'de ortaya çıkmıştır. Yine aynı triazol bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna bakıldığında ise (Ek Şekil 32), (7) numaralı hidrazon türevinin spektrumunda 167,10, 62,37 ve 13,92 ppm'de görülen sırasıyla $\text{C}=\text{O}$, OCH_2 ve CH_3 karbon sinyalleri bulunmamaktadır ve 156,02 ve 154,17 ppm de $-\text{C}=\text{N}$ grubuna ait iki yeni sinyal ortaya çıkmıştır. Ayrıca kütle spektrumunda (Ek Şekil 33) 319,00 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 'te gözlenen moleküler iyon piki ve teorik ve deneysel elementel analiz değerlerinin uygunluğu önerilen yapının doğruluğunu desteklemektedir.



Şekil 45. Triazol ve tetrazin moleküllerinin oluşumu için önerilen mekanizma

(9) Nolu Schiff bazı türevinin IR spektrumunda (Ek Şekil 34), (8) numaralı bileşiğin IR spektrumunda bulunan $-\text{NH}_2$ grubuna ait gerilme titreşim frekansının bulunmayışı ve 3373 cm^{-1} 'de görülen $-\text{OH}$ titreşim frekansı eliminasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini

desteklemektedir. (9) Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 35), (8) nolu bileşiğin spektrumunda bulunan $-\text{NH}_2$ proton sinyalinin olmayışı ve 10,33 ve 8,55 ppm'de ortaya çıkan sırasıyla OH ve $\text{CH}=\text{N}$ 'e ait yeni proton sinyalleri yine önerilen yapının doğruluğunu teyit etmektedir. Aynı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 36) 169,48, 162,38, 150,30, 148,82, 134,82, 134,44, 131,47, 130,63, 129,49, 128,90, 128,43, 125,49, 122,42, 116,12, 29,73 ppm'de görülen sinyaller önerilen yapıya uygundur. Ayrıca kütle spektrumunda (Ek Şekil 37) 423,09'da gözlenen $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon piki eliminasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini destekleyen diğer bir kanıttır.

(10) Nolu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 38), (9) bileşiğine ait 3373 cm^{-1} 'de mevcut $-\text{OH}$ gerilme titreşiminin olmayışı ve 2231 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait yeni titreşim frekansının ortaya çıkışı sübtitüsyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. (10) Numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 39), (9) bileşiğine ait spektrumda 10,33 ppm'de görülen $-\text{OH}$ protonuna ait sinyalin olmayışı ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise (Ek Şekil 40) 117,48 ve 115,95 ppm'de $\text{C}\equiv\text{N}$ merkezli yeni piklerin görülmesi, yeni ürünün yapısını desteklemektedir. Ayrıca (10) nolu bileşiğin kütle spektrumunda (Ek Şekil 41) 549,90'daki $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon pikinin görülmesi bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir.

(11) numaralı metallsiz ftalosiyanın bileşiği, (10) numaralı sübtitüe ftalonitril türevinin çözücü olarak n-hegzanol ortamında ve DBU katalizörlüğünde, $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süre boyunca N_2 atmosferinde karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. (11) Numaralı metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin metalli türevleri (12-15) ise (10) numaralı ftalonitril türevi ve ilgili metal tuzlarının, DMAE ortamında ve DBU katalizörlüğünde, çözücünün kaynama sıcaklığında 24 saat süre boyunca N_2 atmosferinde karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. Elde edilen yeni ftalosiyanın bileşikleri (11-15) silika jel destekli kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı ve yapıları IR, UV, NMR, kütle spektroskopik ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Sentezlenen (11-15) numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin IR spektrumları Ek Şekil 42-46'da görülmektedir. (10) Nolu başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda 2231 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait titreşim bandının sentezlenen ftalosiyanınların (11-15) IR spektrumlarında kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Metallsiz ftalosiyanınların IR spektrumlarının metalli olanlara göre en temel farkı, halka içi $-\text{NH}$ grubuna ait titreşim frekanslarıdır. Metallsiz ftalosiyanın (11) IR spektrumunda (Ek Şekil 42) 3249 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bandı ftalosiyanın

molekülünün halka içi protonlara ait N-H gerilme titreşimleri olarak yorumlanmıştır. (11-15) numaralı yeni metalli ve metallsiz ftalosiyanınların IR spektrumlarının geri kalan kısımları başlangıç bileşiğinin (10) spektrumuna benzemektedir.

(10) Nolu başlangıç bileşiği üzerinden sentezlenen H₂Pc bileşiğinin (11) ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında (Ek Şekil 47), metallsiz ftalosiyanın (11) halka içinde bulunan protonlarına ait sinyal, NMR ölçümleri esnasında hazırlanan çözeltilerin yüksek konsantrasyonlu olması ve bu konsantrasyonda molekülün muhtemel agregasyonu sebebiyle gözlenememiştir [45,46]. (11-13) Nolu metalli ve metallsiz ftalosiyanınların ¹H-NMR spektrumları genel olarak benzerdir (Ek Şekil 47-49) ve (10) nolu başlangıç bileşiğinin spektrumunda görülen aromatik ve alifatik sinyaller bu yapılarda da kendini göstermektedir.

(10) Nolu ftalonitril türevi üzerinden sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanın bileşiklerinden H₂Pc, ZnPc ve NiPc'lerin (11-13) ¹³C-NMR spektrumları alınabilmiştir (Ek Şekil 50-52). (11) Numaralı metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 50) 163,71, 159,94, 152,14, 151,12, 150,38, 143,61, 142,22, 141,45, 141,12, 140,63, 139,25, 137,16, 132,35, 131,14, 129,85, 129,17, 127,86, 119,44, 116,30 ppm' de görülen piklerin yanında, 29,68 ppm'de CH₂ grubunun karbonuna ait sinyal görülmektedir. Benzer şekilde, (12) numaralı Zn(II)Pc bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 51) 165,71, 160,08, 152,14, 151,01, 144,55, 143,41, 148,04, 142,83, 140,14, 136,47, 134,75, 132,63, 130,07, 120,22, 115,88, 105,06, ppm'de görülen piklerin yanında 31,61 ppm' de CH₂ grubunun karbonuna ait sinyal görülmektedir. (13) numaralı Ni(II)Pc bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda da (Ek Şekil 52) 163,63, 159,62, 157,51, 151,83, 150,36, 149,70, 147,73, 139,38, 131,24, 129,57, 129,15, 128,18, 127,70, 122,26, 118,75, 117,24, 116,93, 116,32, 115,28, 113,01, 110,58, ppm'de görülen piklerin yanında 28,10 ppm' de CH₂ grubu karbonuna ait sinyal görülmektedir.

(10) Nolu ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen metallsiz, Zn(II), Ni(II), Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanın bileşiklerinin (11-15) kütle spektrumlarında sırasıyla 2200,68 [M+H]⁺, 2264,34 [M+H]⁺, 2278,13 [M+Na]⁺, 2257,91 [M+H]⁺, 2301,24 [M+K]⁺ iyon pikleri gözlemlenmiştir. Bu değerler önerilen yapıları desteklemektedir (Ek Şekil 53-57).

(10) Nolu ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen Pc'lerin (11-15) UV-Vis spektrumları oda sıcaklığında DMSO'da kaydedildi. (11) Nolu metallsiz ftalosiyanın UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 58) metallsiz ftalosiyanınların karakteristik özelliğini yansıtan D_{2h} simetrisinden dolayı, Q bandı 700 ve 662 nm'de dublet görüldü. Q bandının yüksek

enerjili kısmında görülen omuzlar ise 638 ve 604 nm'de tespit edildi. B bandı ise 340 nm'de görüldü. (10) Nolu ftalonitril türevinden elde edilen Zn(II), Ni(II), Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanimat (12-15) komplekslerine ait Q bantları ise singlet olarak sırasıyla 674, 676, 671 ve 668 nm'de ortaya çıkmıştır (Ek Şekil 59-62). Sözü edilen metalli ftalosiyanimlerin Q bantlarının düşük dalga boylu kısımlarında, sırasıyla 612, 604, 612 ve 610 nm'de gözlenen düşük şiddetli pikler ise ftalosiyanimlerin dimerik formlarının agregasyonu şeklinde ortaya çıkan pikler olarak yorumlandı. Zn(II), Ni(II), Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanimlerin (12-15) UV-Vis spektrumlarındaki (Ek Şekil 59-62) B bantları ise sırasıyla 352, 334, 343 ve 348 nm'de gözlemlendi.

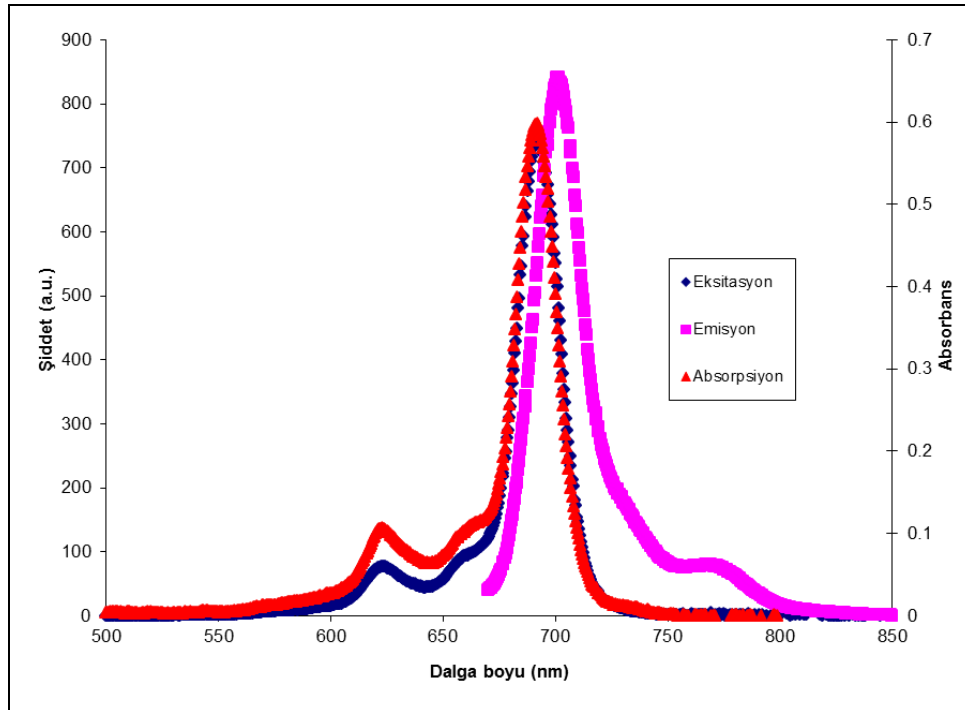
Sentezlenen ftalosiyanimin türevlerinin agregasyon özelliklerinin daha ayrıntılı incelenmesi amacıyla (3, 4, 5, 6) ve (12) nolu metalli ftalosiyanimlerin UV-Vis spektral özelliklerinin değişimi DMSO'da farklı konsantrasyonlarda ve (6) nolu Cu(II) ftalosiyanim kompleksinin ise sabit konsantrasyonda ve farklı çözücülerde incelenmiştir. Yapılan çalışmada belirlenen aralıkta konsantrasyon artarken Q bandının absorpsiyonunda da orantılı bir artış olduğu gözlemlendi. Konsantrasyon artışının absorbans ile değişimini gösteren korelasyon grafiğinden de görüleceği gibi konsantrasyon 1.6×10^{-5} ile 4×10^{-6} mol/dm³ aralığında agregasyon ve Beer-Lambert kanunundan sapma olmamıştır (Ek Şekil 63-67). Diğer çalışmada ise (6) nolu Cu(II)Pc bileşiğinin 4×10^{-6} mol/dm³ konsantrasyonda farklı çözücülerdeki çözeltileri hazırlanıp, UV-Vis spektrumları alındı. Grafikten de görülebileceği gibi Cu(II)Pc (6) bileşiği kloroform içerisinde agregat olmazken, DMF, dioksan, etanol, diklorometan içerisinde agregat olmuştur (Ek Şekil 68) [47].

Başlangıç maddelerinin sentezi, yeni ftalosiyanimlerin sentezi ve bu yeni ftalosiyanimlerin çözeltilerindeki agregasyon araştırmalarının akabinde (3) ve (12) nolu Zn(II)Pc komplekslerinin fotodinamik terapi (PDT) için uygun olup olmadıkları incelendi. Çağımızın hastalığı olarak gösterilen kanser hastalığının tedavisinde dünyada yaygın olarak kullanılan üç ana yöntem mevcut. Bunlar; cerrahi operasyon, radyoterapi ve kemoterapidir. Bu üç yöntemde de hastalığı yok etmeye çalışılırken, hastanın kendisine farklı zararlar verilebilmektedir. PDT, sözü edilen bu üç yöntem alternatif olabilecek ve birçok ülke sağlık kuruluşları tarafından uygulanmasına izin verilmiş alternatif bir yöntemdir. Bu yöntemin diğer üç uygulamadan en önemli avantajı hastaya zarar vermemesidir. Bu yöntemde de diğer yöntemlerde olduğu gibi amaç kanserli dokuyu yok etmektir. Yöntemin esası; ışığa duyarlı ilaç (fotosensitizer) hastaya damar yoluyla verilir ve ilaç tümörlü dokuda birikir. Sonrasında ise ilacın en etkili olduğu dalga boyu saptanır ve

bu dalga boyunda ışık ile (ftalosiyaninler için 600-800 nm) uyarılır, uyarılan ilaç singlet oksijen üretir ve oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu parçalayarak yok eder. Absorpsiyon bölgelerinin 600-800 nm olması ve uyarılmadıkları zaman zararsız olmaları ftalosiyaninlerin bu yöntemde kullanılabilmelerine olanak sağlamaktadır.

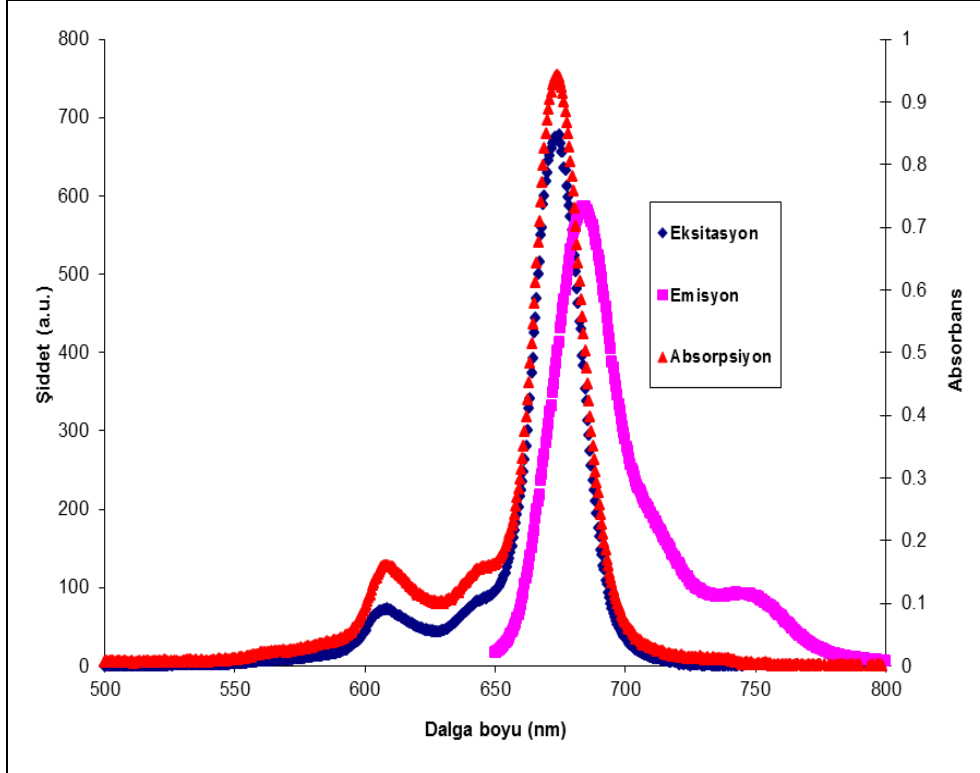
Ftalosiyaninlerin PDT yönteminde foto algılayıcı olarak kullanılabilirliğinin tespiti için fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesinde yarar vardır. Bu nedenle bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen ZnPc'lerin (3, 12) floresans kuantum verimi ve ömrü, singlet oksijen kuantum verimi ve fotobozunma kuantum verimleri tespit edilmiştir.

Şekil 46'da ZnPc (3) ve şekil 47'de ZnPc(12) komplekslerinin DMSO içerisinde absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. ZnPc (3) ve ZnPc (12) komplekslerine ait absorpsiyon ve eksitasyon spektrumlarının benzer olması floresans çalışmaları esnasında komplekslerin herhangi bir bozunmaya uğramadıklarını göstermektedir. ZnPc(3) ve ZnPc(12) komplekslerinin floresans emisyon pikleri sırasıyla 692 ve 684 nm olduğu görülmektedir ve bu iki komplekse ait Stokes kayma değeri sırasıyla 9 ve 10 nm'dir.



Şekil 46. (3) Nolu ZnPc kompleksinin DMSO içerisindeki floresans emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon grafikleri

ZnPc (3) ve ZnPc (12) komplekslerinin floresans emisyon grafikleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda floresans kuantum verimleri (Φ_F) sırasıyla 0,22 ve 0,21 olarak bulundu (Tablo 8). Bu değerler kullanılan standart ZnPc kompleksine ait değerden (0,20) daha yüksektir. Bu durum kaynaklanan süstitüentlerin floresans sönümlemeyi azaltmasından kaynaklanmaktadır.

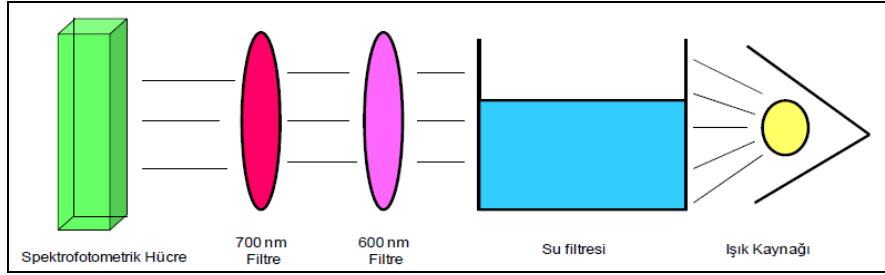


Şekil 47. (12) Nolu ZnPc kompleksinin DMSO içerisindeki floresans emiyon, eksitasyon ve absorpsiyon grafikleri

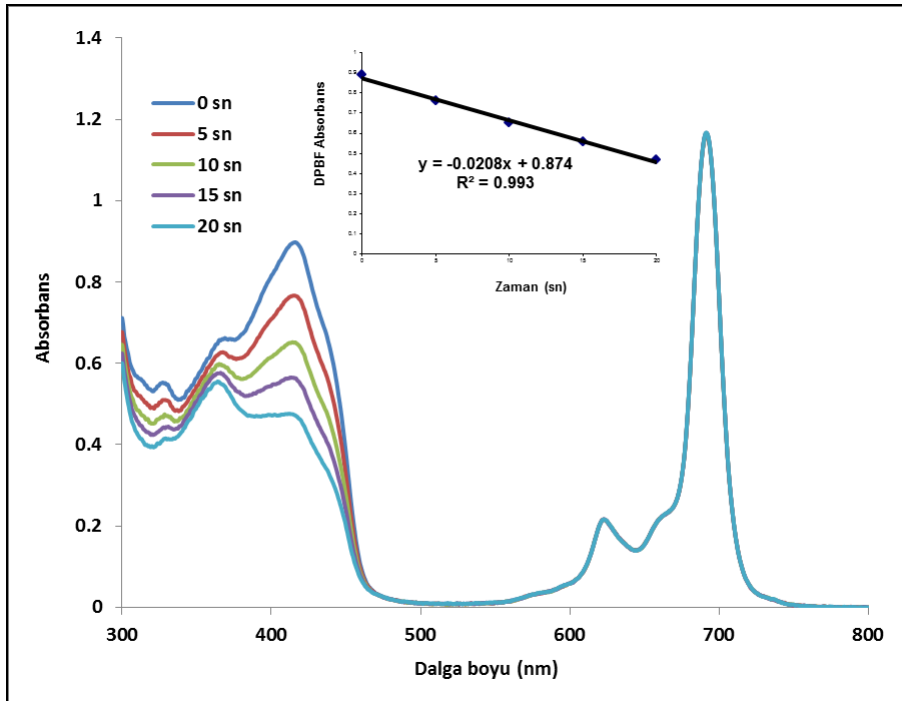
ZnPc (3) ve ZnPc (12) komplekslerinin floresans ömürleri (τ_F) ise sırasıyla 2,36 ve 0,92 ns'dir (Tablo 8). Bu durum standart ZnPc ile karşılaştırıldığında ($\tau_F=1,47$), (3) nolu ZnPc'ye ait değer daha yüksek iken (12) nolu ZnPc'ye ait değer daha düşük olduğu görülmektedir. ZnPc (3) ve ZnPc (12) komplekslerinin doğal ışımaya ömürleri (τ_0) ise sırasıyla 10,75 ve 4,36 ns'dir [48,49].

Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ) ölçümlerinde şekil 48'deki düzenek kullanılmıştır. Singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında singlet oksijen sönümleyici olarak DPBF ortamda mevcut olduğundan dolayı singlet oksijen ftalosiyanın moleküllerinin bozunmasına neden olmamıştır. Bu yüzden ortamdaki DPBF'nin

absorbansı zamanla azalırken, ftalosiyanın Q-bantlarında herhangi bir değişme görülmemiştir. (3) ve (12) nolu Zn(II)Pc komplekslerinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında zamanla DPBF absorbanslarındaki azalma sırasıyla şekil 49,50'de görülmektedir.

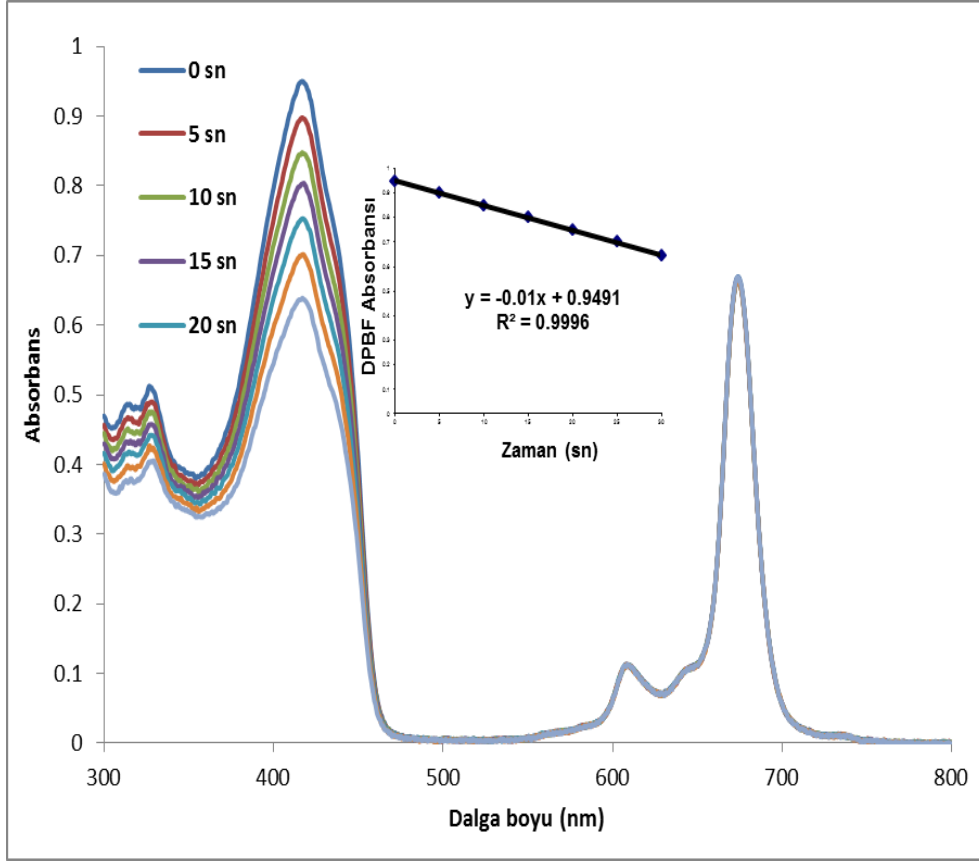


Şekil 48. Fotokimyasal ölçüm düzeneği



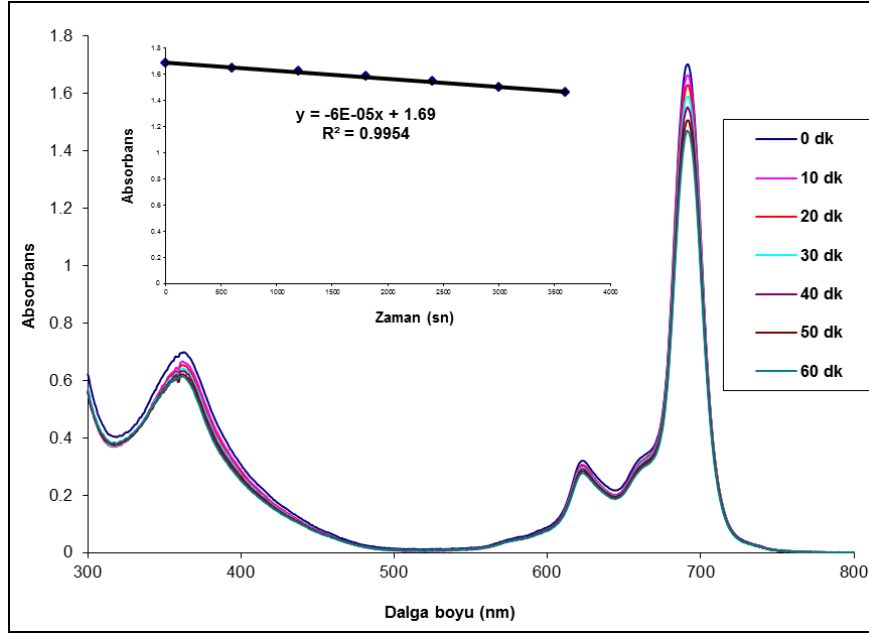
Şekil 49. (3) Nolu ZnPc kompleksinin singlet oksijen ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu değişimi.

ZnPc (3) ve ZnPc (12) komplekslerinin DMSO içerisinde ölçülen singlet oksijen kuantum verimleri sırasıyla 0,63 ve 0,78'dir. Bu singlet oksijen kuantum verileri PDT gibi fotokatalitik uygulamalar için yeterlidir [50]



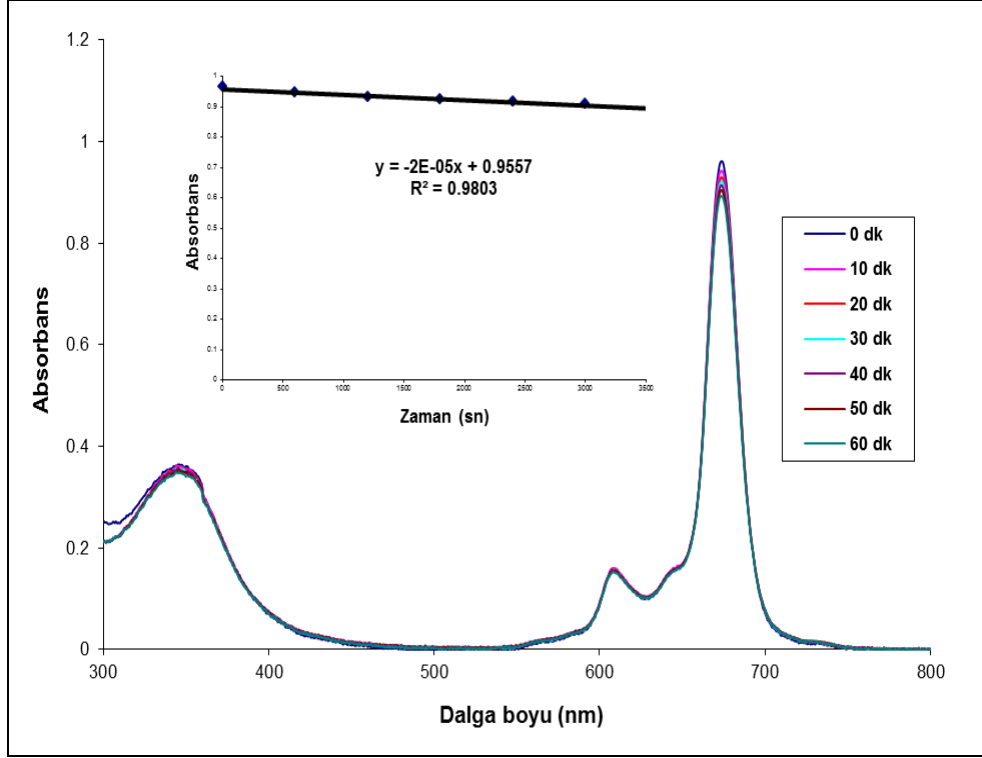
Şekil 50. (12) Nolu ZnPc kompleksinin singlet oksijen kuantum ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu değişimi

Işığa maruz kaldıklarında moleküllerin kararlı olup olmadıkları fotokatalitik çalışmalar için önemlidir. Sentezlenen yeni bileşiklerin fotobozunmalarını incelemek için şekil 48'deki düzenek kullanılmıştır. (3) ve (12) nolu ZnPc kompleksleri DMSO içerisinde çözüldükten sonra 10 dk aralıklar ile 100 voltluk ışığa maruz bırakılmışlar ve UV-Vis spektrumlarındaki Q-bantlarının değişimleri incelenmiştir. Şekil 51 ve şekil 52'de sırasıyla (3) ve (12) nolu ZnPc'lerin fotobozunmaları esnasındaki UV-Vis grafiklerindeki değişim görülmektedir.



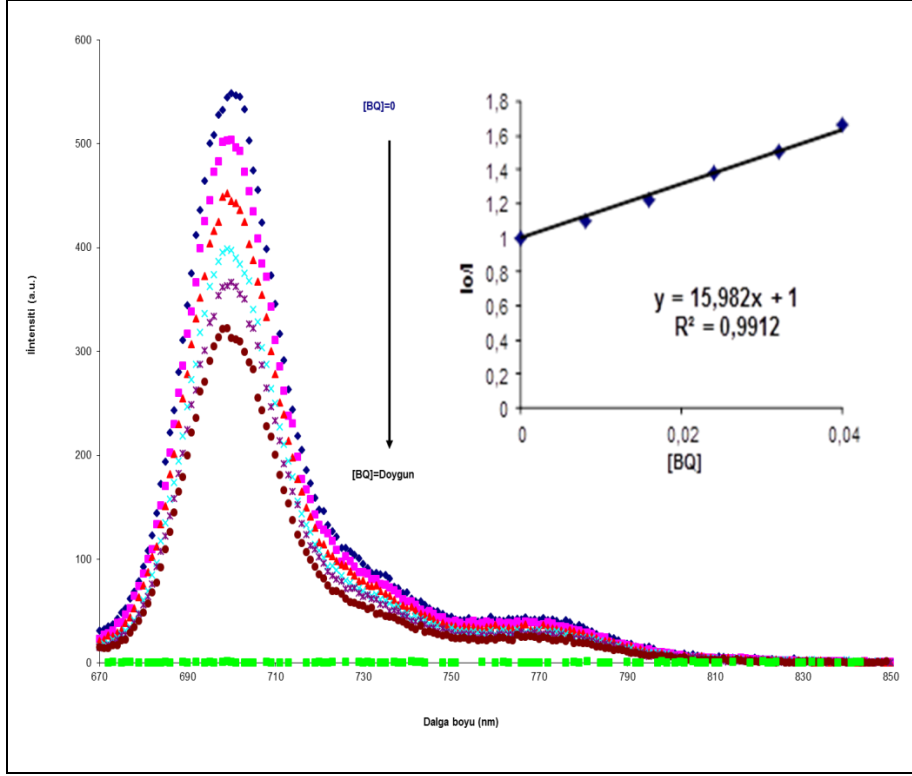
Şekil 51. (3) Nolu ZnPc kompleksinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu değişimi

(3) ve (12) nolu ZnPc komplekslerinin fotobozunma kuantum verimleri (Φ_d) sırasıyla $1,69 \times 10^{-5}$ ve $4,1 \times 10^{-4}$ olduğu tablo 8’de görülmektedir. Kararlı ZnPc moleküllerinin fotobozunma kuantum verimlerinin yaklaşık 10^{-6} ve kararsız olanların ise yaklaşık 10^{-3} olduğu literatürde mevcuttur [51]. Sübstitüe olmamış ZnPc molekülünün ise DMSO içerisindeki fotobozunma kuantum verimi $2,61 \times 10^{-5}$ ’tir [52]. Bu değerler dikkate alındığında sentezlenen (3) ve (12) nolu ZnPc komplekslerinin ışığa karşı kararlılıkları orta düzeyde olup sübstitüe olmamış ZnPc’den daha düşüktür.



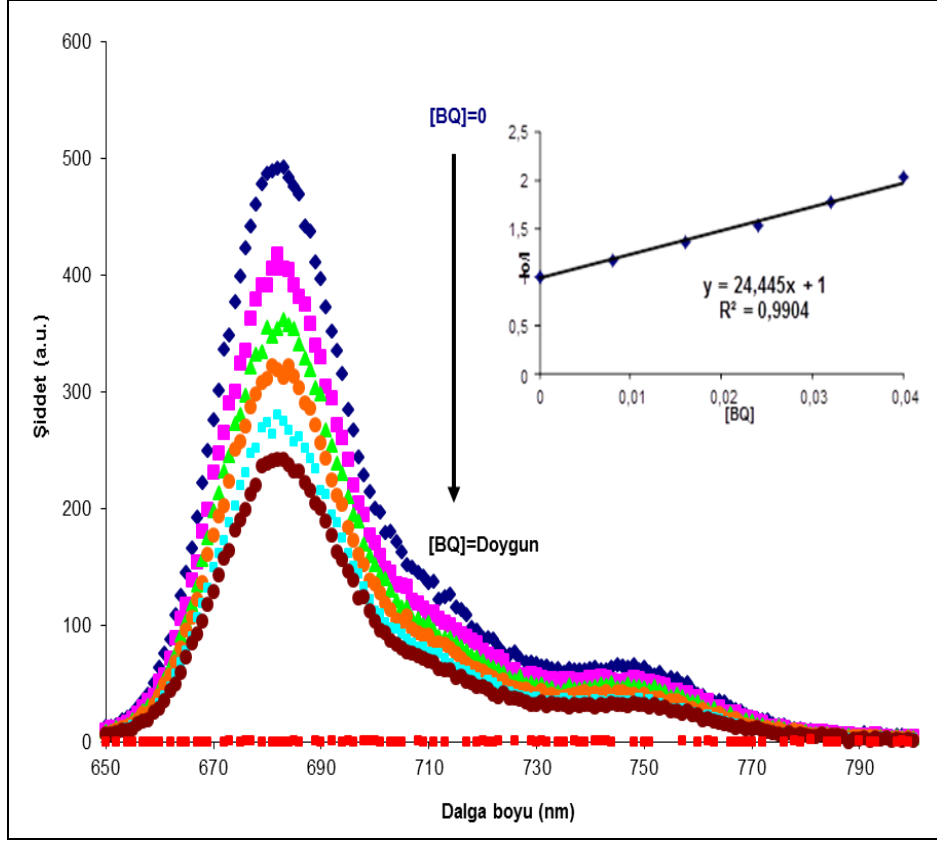
Şekil 52. (12) Nolu ZnPc kompleksinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu değişimi

(3) ve (12) nolu ZnPc komplekslerinin DMSO içerisindeki BQ tarafından gerçekleştirilen floresans sönmömlerinin Stern-Volmer kinetiklerine uyduğu bulunmuştur. Şekil 53 (3) nolu kompleksin BQ tarafından floresans sönmömlenmesini ve Şekil 54 ise (12) nolu ZnPc kompleksinin BQ tarafından sönmömlenmesini göstermektedir.



Şekil 53. (3) Nolu ZnPc'nin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M'lık çözeltisine farklı konsantrasyonlarda BQ ilavesiyle floresans emisyon spektrumundaki değişim. [BQ] = 0, 0,008, 0,016, 0,024, 0,032, 0,040 M ve BQ ile doygun

Şekil 52 ve Şekil 53'teki doğruların eğimleri sırasıyla (3) ve (12) nolu ZnPc komplekslerine ait Stern-Volmer sabitlerini (K_{SV}) vermektedir. (3) ve (12) nolu ZnPc komplekslerine ait K_{SV} değerleri sırasıyla 15,98 ve 24,44 M^{-1} 'dir (Tablo 9). Bu K_{SV} değerleri süstitüe olmamış ZnPc'ye ait değerden ($K_{SV}=31.90 M^{-1}$) daha düşüktür [52]. Sentezlenen ZnPc komplekslerinde bulunan triazol süstitüentlerinin K_{SV} değerlerini düşürdüğü görülmektedir. (3) ve (12) nolu ZnPc komplekslerine ait bimoleküler söndürücü sabitleri (k_q) ise sırasıyla $0,67 \times 10^{10}$ ve $2,65 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olduğu tablo 9'dan görülmektedir. (3) Nolu ZnPc kompleksine ait k_q değer süstitüe olmamış ZnPc kompleksine ait olan değerden ($2,61 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) daha düşük iken, (12) nolu ZnPc kompleksine ait değer standart ZnPc kompleksine ait değerden biraz yüksektir.



Şekil 54. (12) Nolu ZnPc'nin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M'lık çözeltisine farklı konsantrasyonlarda BQ ilavesiyle floresans emisyon spektrumundaki değişim. [BQ] = 0, 0.008, 0.016, 0.024, 0.032, 0.040 M ve BQ ile doygun

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında 15 yeni bileşik sentezlenmiş ve bunların 10 tanesi de yeni metalli ve metallsiz ftalosiyenin molekülleridir. Ftalosiyenin bir kısmı klasik ısıtma banyolu ortamlarda 24 saatte elde edilirken bir kısmı ise mikrodalga ışın ortamında ortalama 6 dk'da sentezlendi.

Ftalosiyenin molekülleri için temel bir sorun olan agregasyon, bu moleküllerin birçok uygulama alanlarındaki kullanılabilirliklerini kısıtlamaktadır. Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyenin moleküllerinin birçok ortamda agregat olmaması literatüre yeni kazandırılmış olan bu molekülleri daha da değerli kılmaktadır.

Günümüzde sıvı kristal malzemeler, Langmuir-Blodgett filmler, kaydedilebilir diskler, elektrokromik malzemelerin üretimi, yarı iletken malzemeler, gaz sensörleri ve fotoduyarlı malzemelerin üretimi, fotoredoks reaksiyonları, çözeltilerde fotooksidasyon, foto dinamik terapi uygulamaları, fotoelektrokimyasal ve fotovoltajik hücreler, elektrofotografik uygulamalar gibi bir çok alanda kullanılan ftalosiyenin türevleri ilgili oldukları bir çok endüstriyel alanda kullanım imkanı bulmuştur. Sentezlenen yeni çinko ftalosiyenin bileşiklerinin 600-700 nm aralığında maksimum absorpsiyon göstermesi ve yüksek singlet oksijen kuantum verimlerine sahip olmaları, komplekslerin fotodinamik terapi uygulamaları için uygun bir PDT ajanı olabileceğini göstermektedir.

Bunun yanında bakır ve kobalt ftalosiyeninlerin genel olarak elektrik ve fotoelektrik malzemelerin üretiminde kullanımı, sentezlenen yeni bakır ve kobalt ftalosiyeninlerinde bu özelliklerinin incelenmesi girişimini destekleyen bir durumdur.

Başlangıç bileşikleri olan triazol bileşiklerinin medikal ve farmakolojik uygulamaları da dikkate alındığında, sadece nihai ürün olan ftalosiyenin moleküllerinin değil, sentezi gerçekleştirilen bütün yeni ürünlerin çok değerli olduğu ve bilim insanları tarafından kullanılabilmesi gözden kaçmamaktadır.

6. KAYNAKLAR

1. Berthold, H., Synthesis of a Phthalocyanine Scaffold as a Core of Highly Glycosylated Dendritic Structures and a Novel Fluorenyl Spiro-Annulated Phthalocyanine, Doctoral Thesis, University of Hamburg, Faculty of Mathematics, Informatics and Natural Sciences, Hamburg, 2008.
2. Lapok, L., Synthesis and Photocatalytic Properties of New Water-Soluble Phthalocyanines and Related Compounds, Doctoral Thesis, Der Universität Bremen, Des Fachbereichs 2 (Biologie/Chemie), Bremen, 2006.
3. Darwish, M., A., Preparation, Characterization and X-ray Crystal Structures of New Axially Functionalized Phthalocyanines and Phthalocyanine Modified SBA-15 Materials, Doctoral Thesis, Universität Marburg, dem Fachbereich Chemie, Marburg, 2006.
4. Singh, S., P., Emin, S. ve Loukanov, A., Synthesis of Highly Soluble Phthalocyanine from a New Phthalonitrile Under Mild Conditions, Advanced Materials Letters, 1,2 (2010) 148-150.
5. Agboola, B., O., Catalytic Activities of Metallophthalocyanines Towards Detection and Transformation of Pollutants, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2007.
6. Moustafa, T., E., Y., Synthesis and Characterization of Some New Phthalocyanines for Potential Industrial Application, Doctoral Thesis, Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Tübingen, 2004.
7. Coquerel, Y. ve Rodriguez, J., Microwave-assisted Olefin Metathesis, Eur. J. Org. Chem., 7 (2008) 1125-1132.
8. Batonov, G., M., Berezhetskaya, N., K., Kossyi, I., A. ve Magunov, A., N., Solid-state Chemical Reactions Initiated by Optical and Microwave Radiation, Technical Physics Letters, 33 (2007) 530-533.
9. Loupy, A., Hamelin, J. ve Mathe, D., New Solvent Free Organic Synthesis Using Focused Microwaves, Synthesis-Stuttgart, 9 (1998) 1213-1234.
10. Mario, C., Binuclear Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Optical Limiting Properties, Doctoral Thesis, Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Tübingen, 2004.
11. Iqbal, Z., Synthesis of New Glycosylated Zinc Phthalocyanines and Naphthalocyanines, Doctoral Thesis, Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Tübingen, 2010.

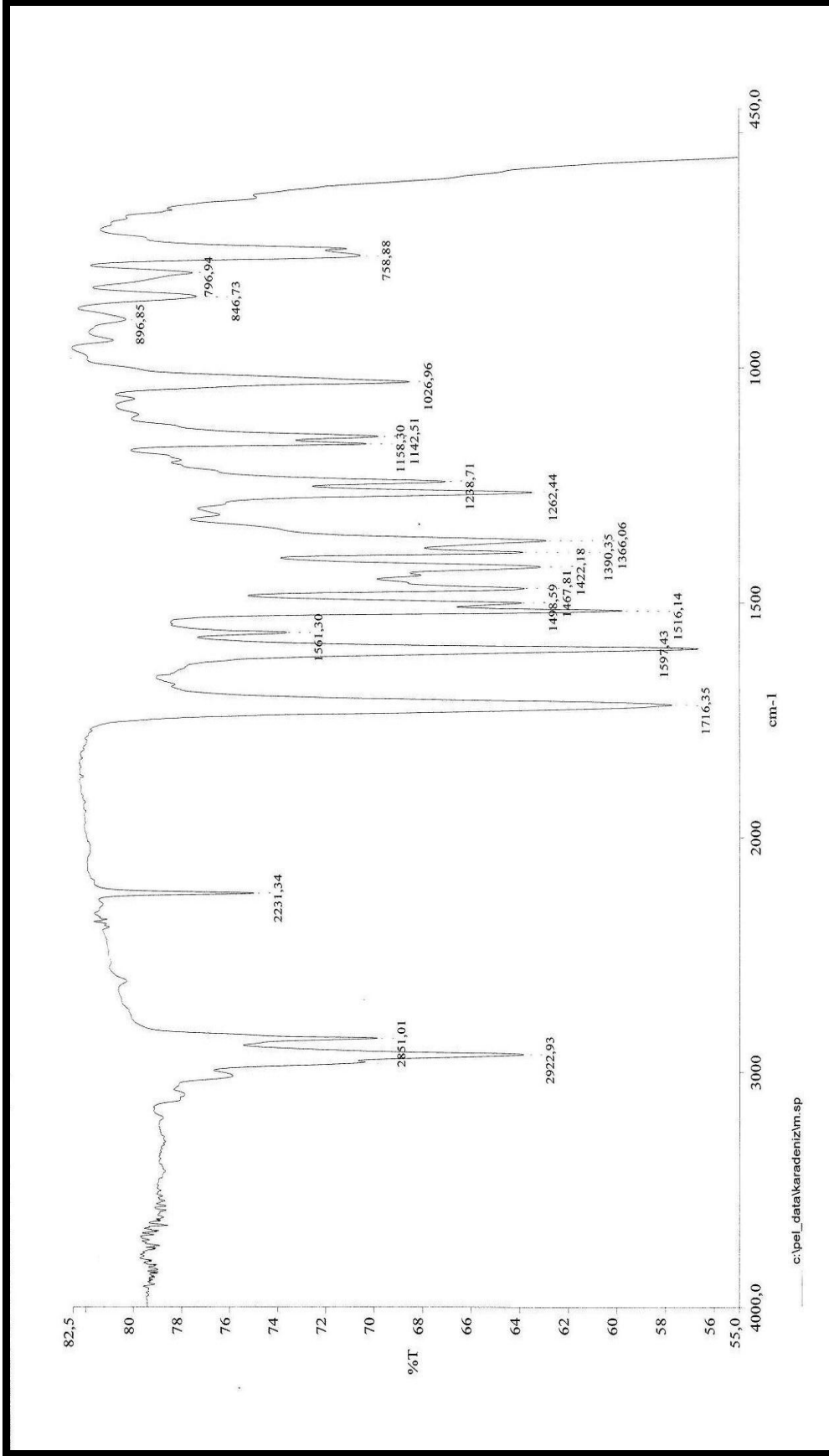
12. Acar, İ., Yeni Tip Periferel Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
13. Jones, J., A., An Investigation into The Ring-Enlargement Reactions of Boron Subphthalocyanine and Boron Subphthalocyanine, Master of Science, Eastern Michigan University, Department of Chemistry, Michigan, 2005.
14. Jasat, A. ve Dolphin, D., Expanded Porphyrins and Their Heterologs, Chem. Rev., 97 (1997) 2267-2340.
15. Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. ve Hino, H., Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crown Ether Voids and Their Cation-Induced Supramolecules, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 1073-1085.
16. Leznoff, C., C., Svirskaya, P., I., Khouw, B., Ceryn, R., L., Seymour, P. ve Lever, A., B., P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82-90.
17. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanine with a Single Macrocyclic Substituent, Chem. Ber., 125 (1992) 2337-2339.
18. Linsen, T., G. ve Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrical Substituted Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994) 2051-2057.
19. Bayrak, R., Akçay, H., T., Pişkin, M., Durmuş, M. ve Değirmencioğlu, İ., Azine-bridged Binuclear Metallophthalocyanines Functioning Photophysical and Photochemical-responsive, Dyes Pigments, 95 (2012) 330-337.
20. Wöhler, D., Benders, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T., B., Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanine, 4 (2000) 491-497.
21. Hamuryudan, E., Diaza-Dioksa Süstitüe Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
22. Chidawanyika, W., J., U., Photophysicochemical Studies of d¹⁰ Metallophthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2010.
23. Idowu, M., A., Photophysical and Photochemical Behaviour of Metallophthalocyanines: Effect of Nanoparticles and Molecules of Biological Importance, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2009.
24. Modibane, K., D., Synthesis and Photophysical Properties of Antimonyl and Lead Phthalocyanines, Master of Science, Rhodes University, Grahamstown, 2009.

25. Hollingsworth, J., A Study of The Self-Assembly of Water-Soluble Porphyrins in Aqueous Solution, Master of Science, Louisiana State University, Agricultural and Mechanical College, Louisiana, 2009.
26. Yanık, H., Yeni İndiyum Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2010.
27. Kaya, E., Ç., Yeni Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
28. Özçeşmeci, İ., Sorar, İ. ve Gül, A., Zinc(II)phthalocyanine as an Optical Window for Visible Region, Inorg. Chem. Commun., 14 (2011) 1254-1257.
29. Durmuş, M., Yaman, H., Göl, C., Ahsen, V. ve Nyokong, T., Water-Soluble Quaternized Mercaptopyridine-substituted Zinc-phthalocyanines: Synthesis, Photophysical, Photochemical and Bovine Serum Albumin Binding Properties, Dyes Pigments 91 (2011) 153-163.
30. Durmuş, M., Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Crown Ether Substituted Zinc Phthalocyanines, Synthetic Met., 159 (2009) 1563-1571.
31. Bayrak, R., Akçay, H., T., Durmuş, M. ve Değirmencioglu, İ., Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Highly Soluble Phthalocyanines Substituted with Four 3,5-dimethylpyrazole-1-methoxy Groups, J. Organomet. Chem., 696 (2011) 3807-3815.
32. Hür, D., Sentetik ve Kuantum Kimyasal Yöntemleri Kullanarak Heterosiklik Bileşikler Üzerinde Çalışmalar, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2004.
33. Durak, A., Bazı İmidazol Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2005.
34. Meydanal, S., Radikal Süpürücü Özellik Taşıyan 1,2,4-Triazol-3(5)-on Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
35. Çelik, F., Tiyofen ve 1,2,4-Triazol-3(5)-On İçerikli Schiff Bazlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
36. Milcent, R. ve Redeuilh C., Synthesis and Properties of Ethyl Benzoate Aroylhydrazones - Syntheses of Nitrogenous Heterocycles, J. Heterocyclic Chem., 14 (1977) 53-58.

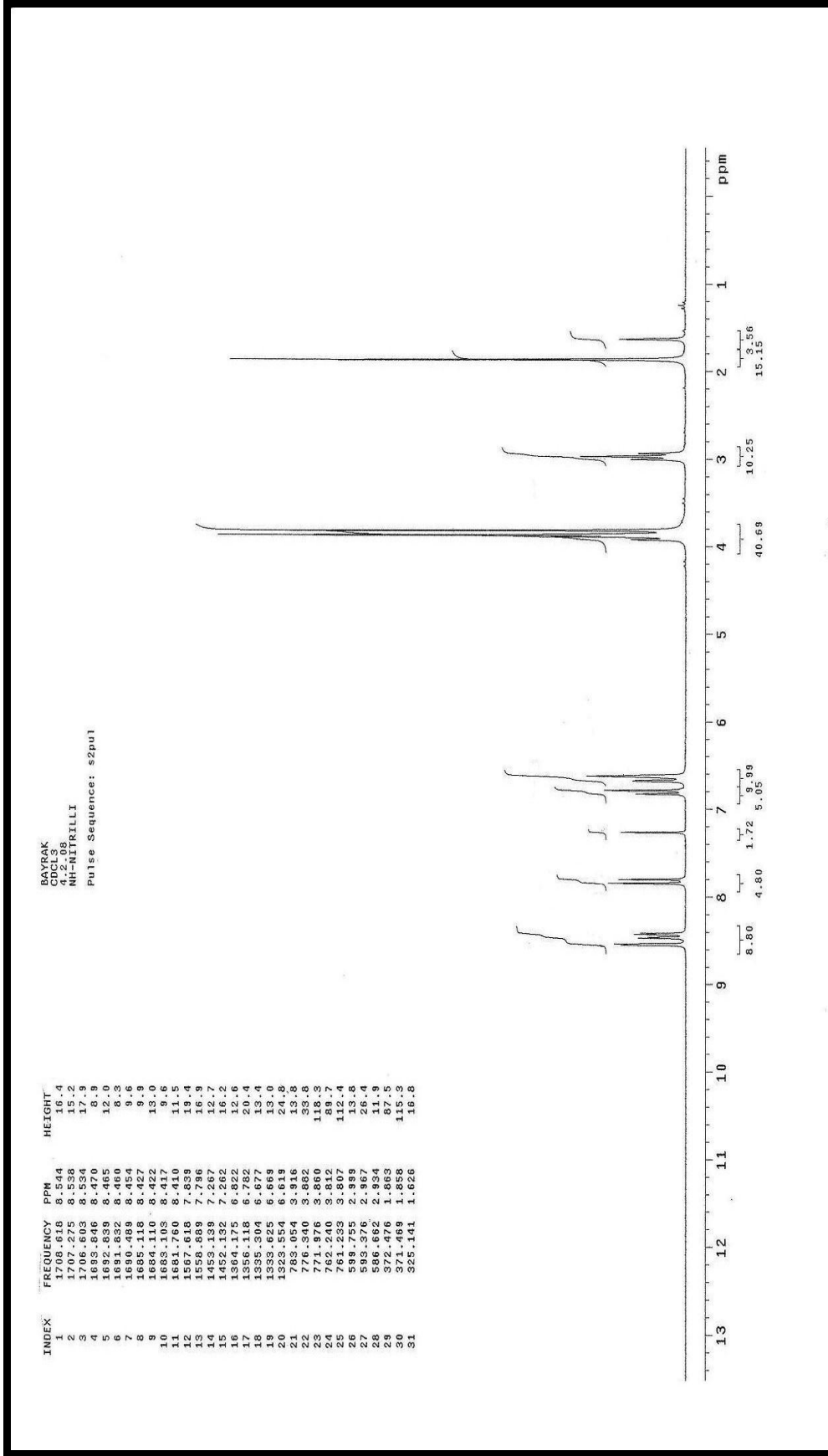
37. Kulaç, D., Bulut, M., Altındal, A., Özkaya, A., R., Salih, B. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Novel 4-Nitro-2-(octyloxy)phenoxy Substituted Symmetrical and Unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) Phthalocyanines, Polyhedron, 26 (2007) 5432-5440.
38. Whalley, J., M., Conjugated Macrocycles .32. Absorption Spectra of Tetrazaporphins and Phthalocyanines - Formation of Pyridine Salts, J. Chem. Soc., 58 (1961) 866-&.
39. Choi, M., T., M., Li, P., P., S. ve Ng, D., K., P., A Direct Comparison of the Aggregation Behavior of Phthalocyanines and 2,3-Naphthalocyanines, Tetrahedron, 56 (2000) 3881-3887.
40. Bekircan, O., Bazı İminik ve Hidrazonik Asid Türevleri ile Bazı Heterohalkalı Bileşiklerin Sentezi ve Reaksiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2000.
41. Gümrükçüoğlu, N., Bazı Ester Açıl Hidrazonların Sentezi, Siklizasyon ve İndirgenme Reaksiyonları Yardımıyla 4-Alkilamino-3,5-Dialkil-4H-1,2,4-Triazol'lerin Elde Edilmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2002.
42. Sancak, K., Bazı 1,2,4-Triazol Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1994.
43. İkizler, A., Demirbaş, N. ve İkizler, A., A Convenient Synthesis of 4-Amino-3,5-dialkyl-4H-1,2,4-triazoles, J. Het. Chem., 33 (1996) 1765-1769.
44. Bektaş, H., Bazı 1,2/1,3-Di[3-Fenil-5-Aril-4-(2-Oksi-Benzilidenamino)-4H-1,2,4-Triazol-4-il] Etan/Propan Bileşiklerinin Sentezi ve İndirgenme Reaksiyonlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2005.
45. Van Nostrum, C., F., Picken, S., J., Schouten, A., J. ve Nolte, R., J., M., Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
46. Değirmencioğlu, İ., Bayrak, R., Er, M. ve Serbest, K., New olefinic centred binuclear clamshell type phthalocyanines: design, synthesis, structural characterization, the stability and the change in the electron cloud at olefine-based symmetrical diphtalonitrile fragment by the combined application of UV-Vis electronic structure and theoretical methods, Polyhedron, 30 (2011) 1628-1636.
47. Esenpınar, A., A., Durmuş, M. ve Bulut, M., Tetra-3-[(2-diethylamino)ethyl]-7-oxo-4-methylcoumarin-substituted zinc phthalocyanines: Synthesis, characterization and aggregation effects on photophysical/photochemical properties, J. Photoc. Photobio. A, 213 (2010) 171-179.

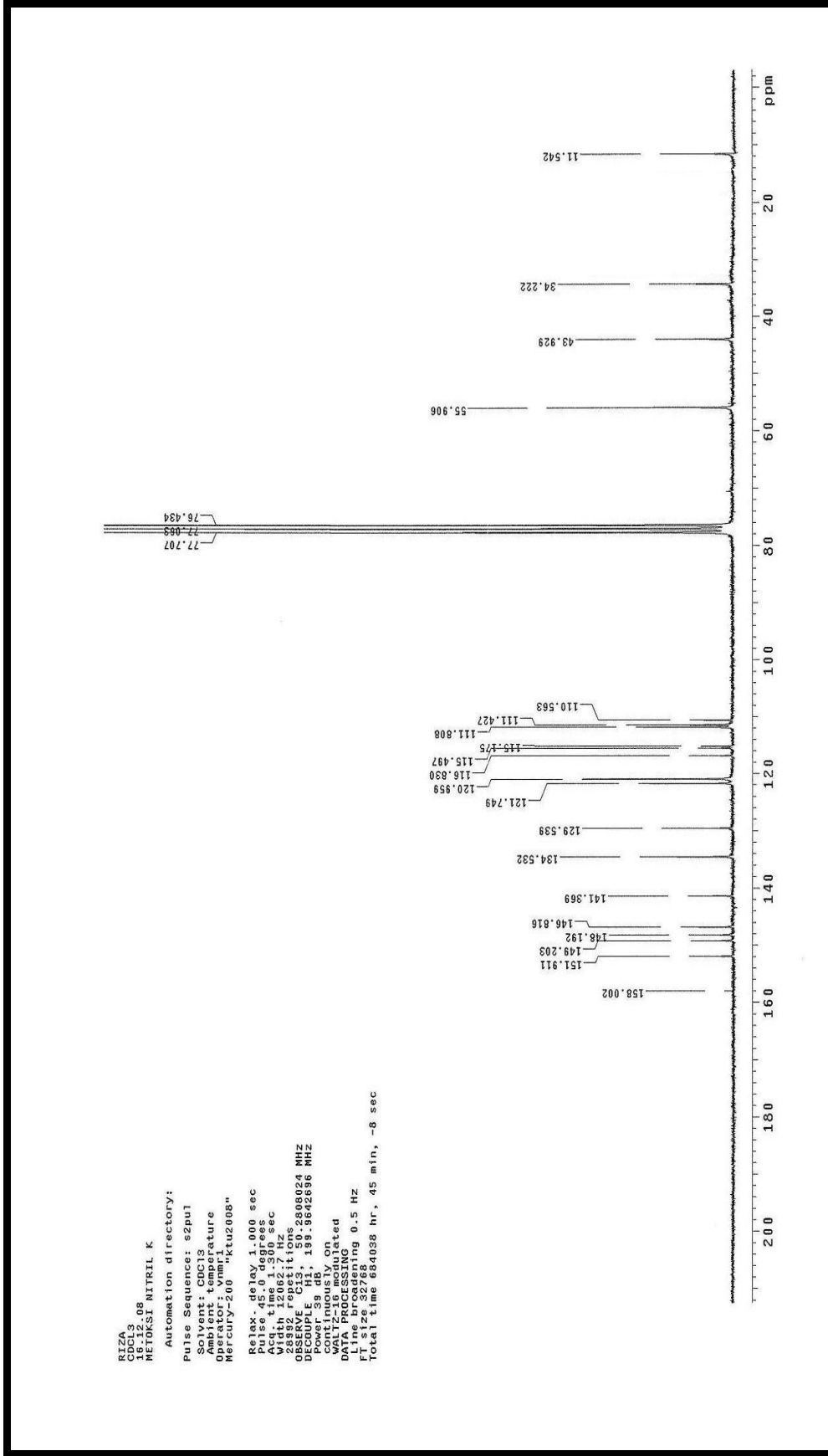
48. Durmuş, M. ve Nyokong T., The Synthesis, Fluorescence Behaviour and Singlet Oxygen Studies of New Water-soluble Cationic Gallium(III) Phthalocyanines, Inorg. Chem. Commun., 10 (2007) 332-338.
49. Durmuş, M. ve Nyokong T., Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Aryloxy Tetra-substituted Gallium and Indium Phthalocyanine Derivatives, Tetrahedron, 63 (2007) 1385-1394.
50. Bayrak, R., Durmuş, M., Meydanal, S., Sancak, K. ve Değirmencioğlu, İ., Synthesis, Structural and Spectroscopic Characterization and Photophysical and Photochemical Properties of Peripherally Tetratriazole-substituted Highly Soluble Metallophthalocyanines, Polyhedron, 48 (2012) 1-8.
51. Nyokong, T., Effects of Substituents on the Photochemical and Photophysical Properties of Main Group Metal Phthalocyanines, Coord. Chem. Rev., 251 (2007) 1707-1722.
52. Gürol, İ., Durmuş, M., Ahsen, V. ve Nyokong, T., Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Substituted Zinc Phthalocyanines, Dalton Trans. 34 (2007) 3782-3791.

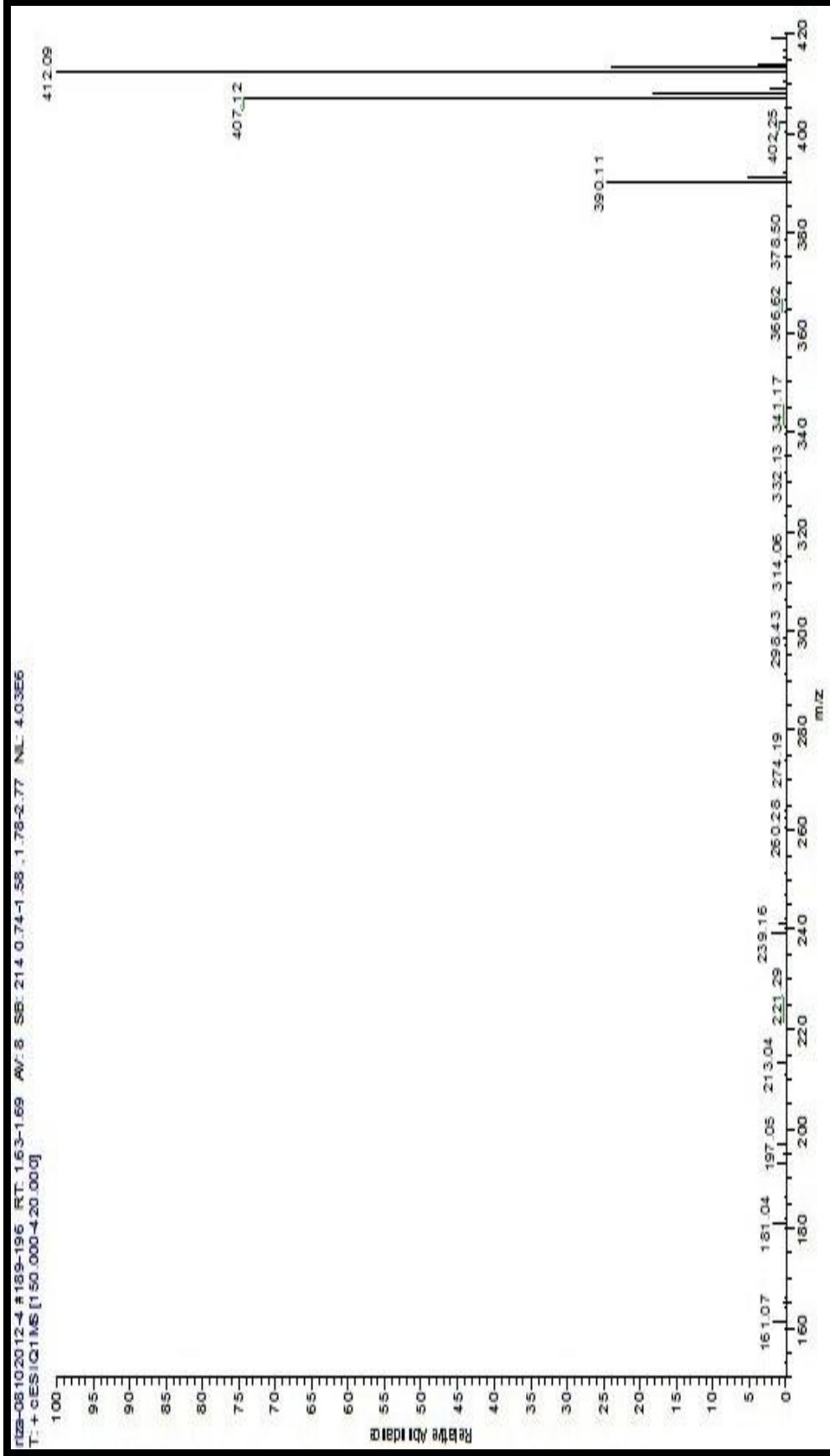
7. EKLER



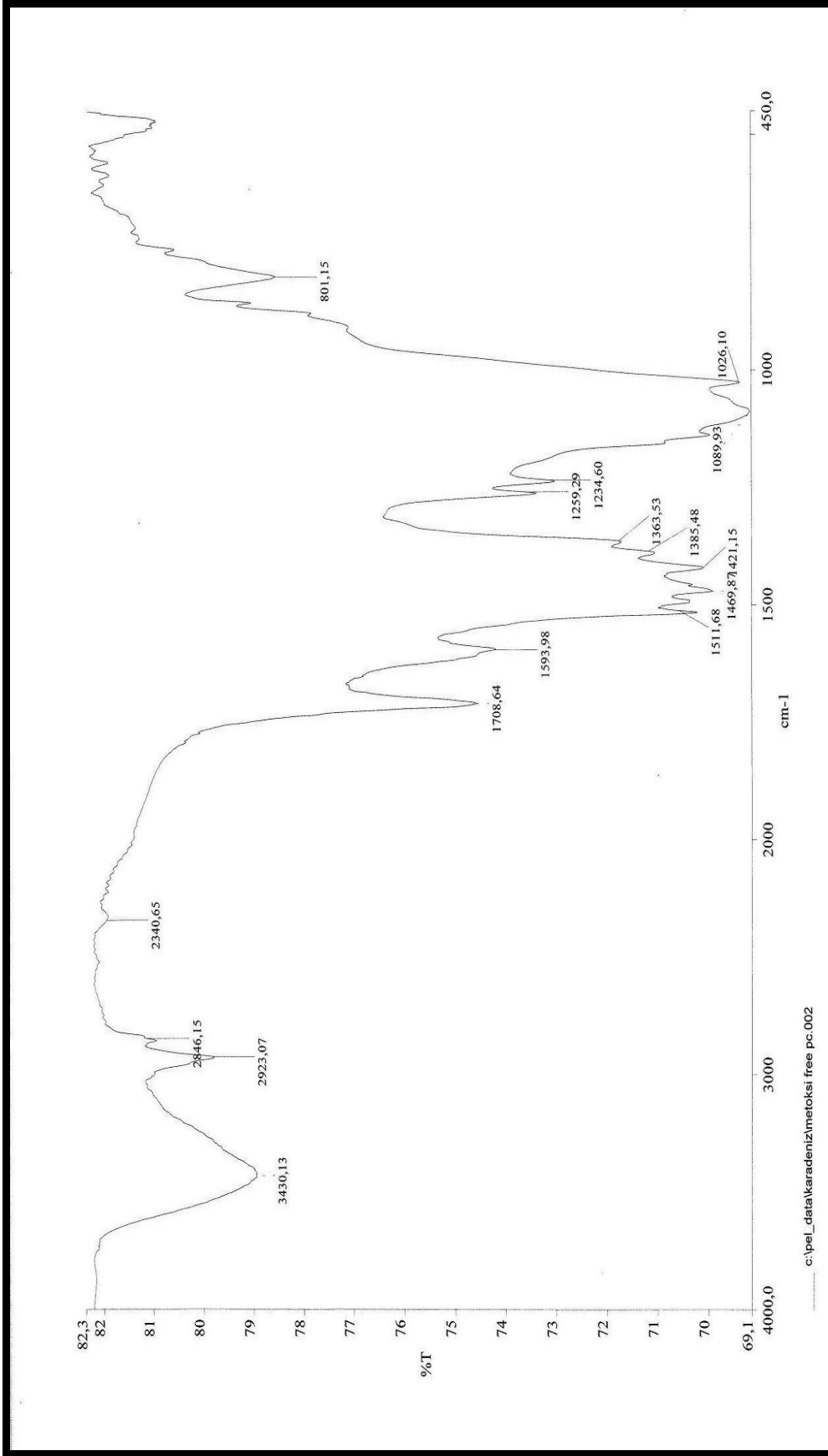
Ek Şekil 1. (1) Nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek Şekil 2. (1) Nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu

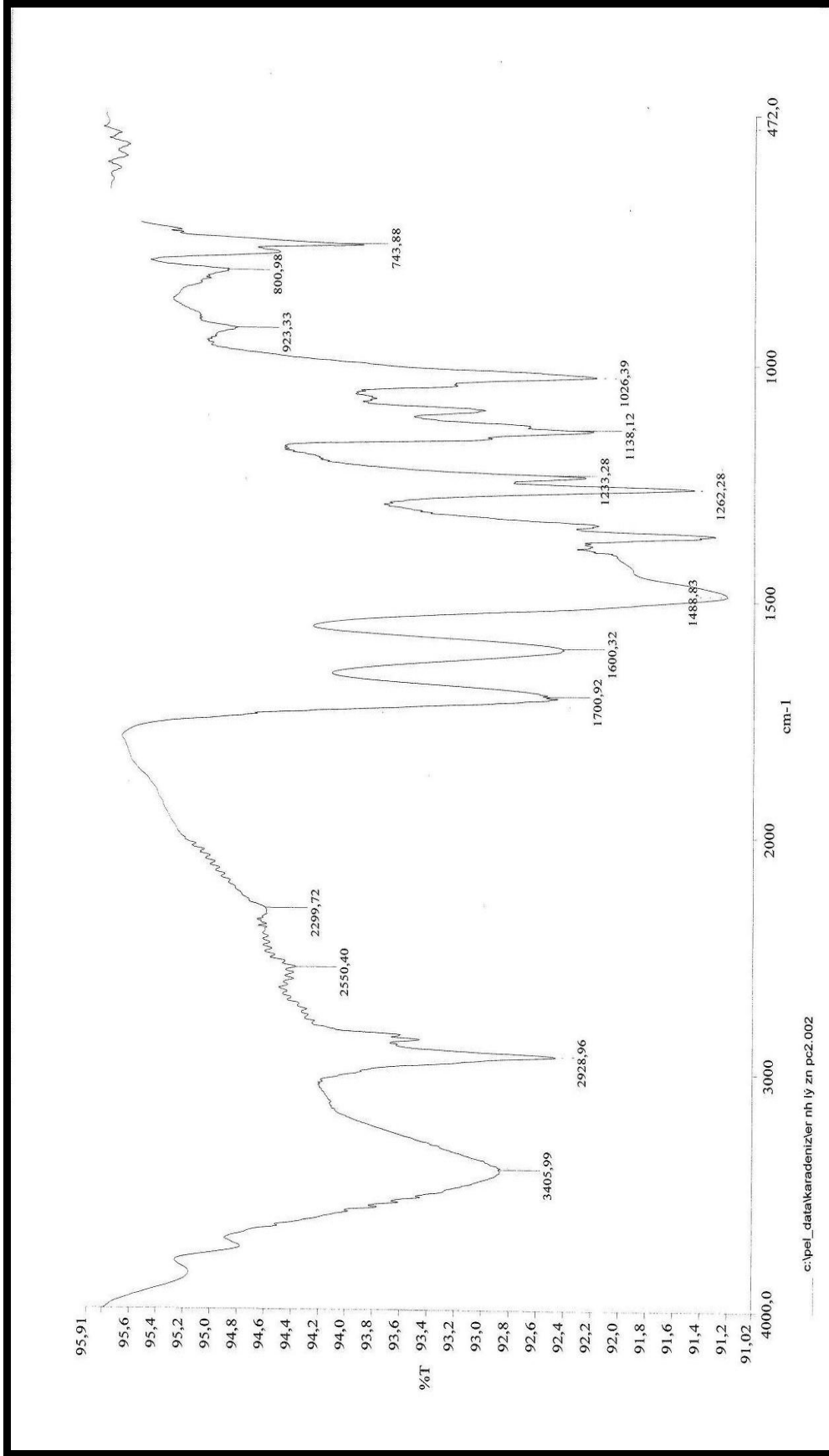

 Ek Şekil 3. (1) Nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



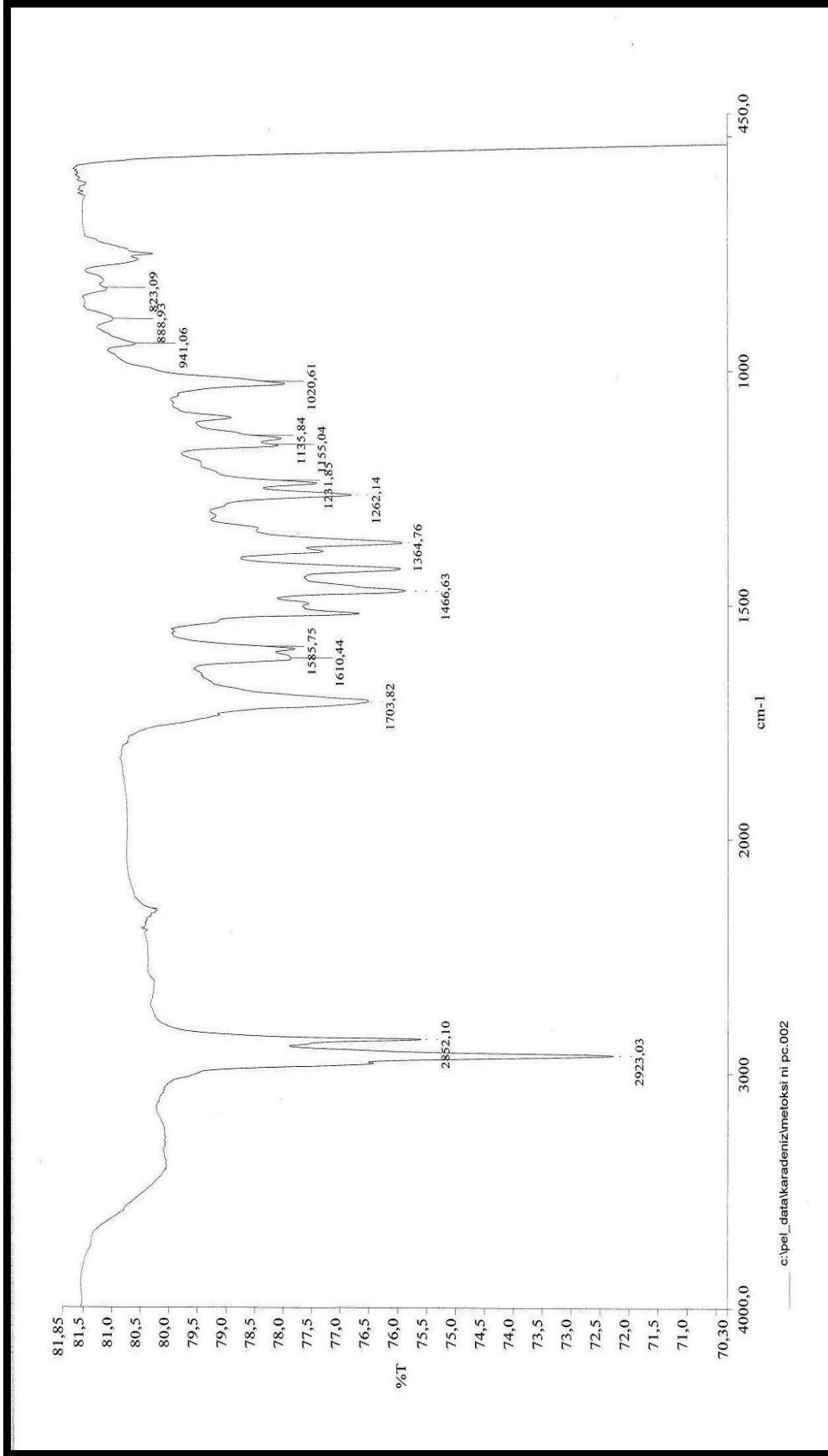
Ek Şekil 4. (1) Nolu bileşenin Kütle spektrumu



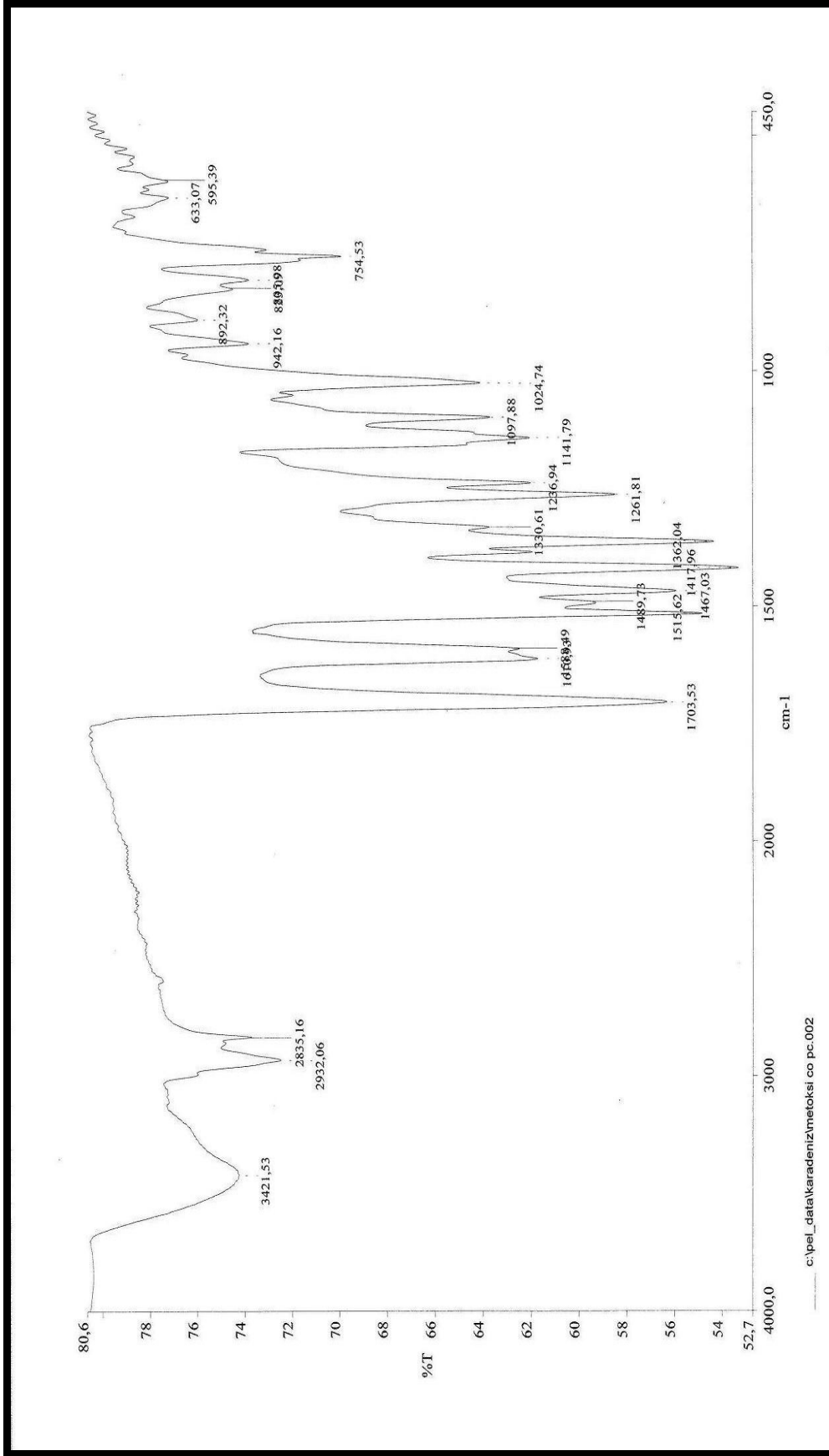
Ek Şekil 5. (2) Nolu H₂Pc bileşiğinin IR spektrumu



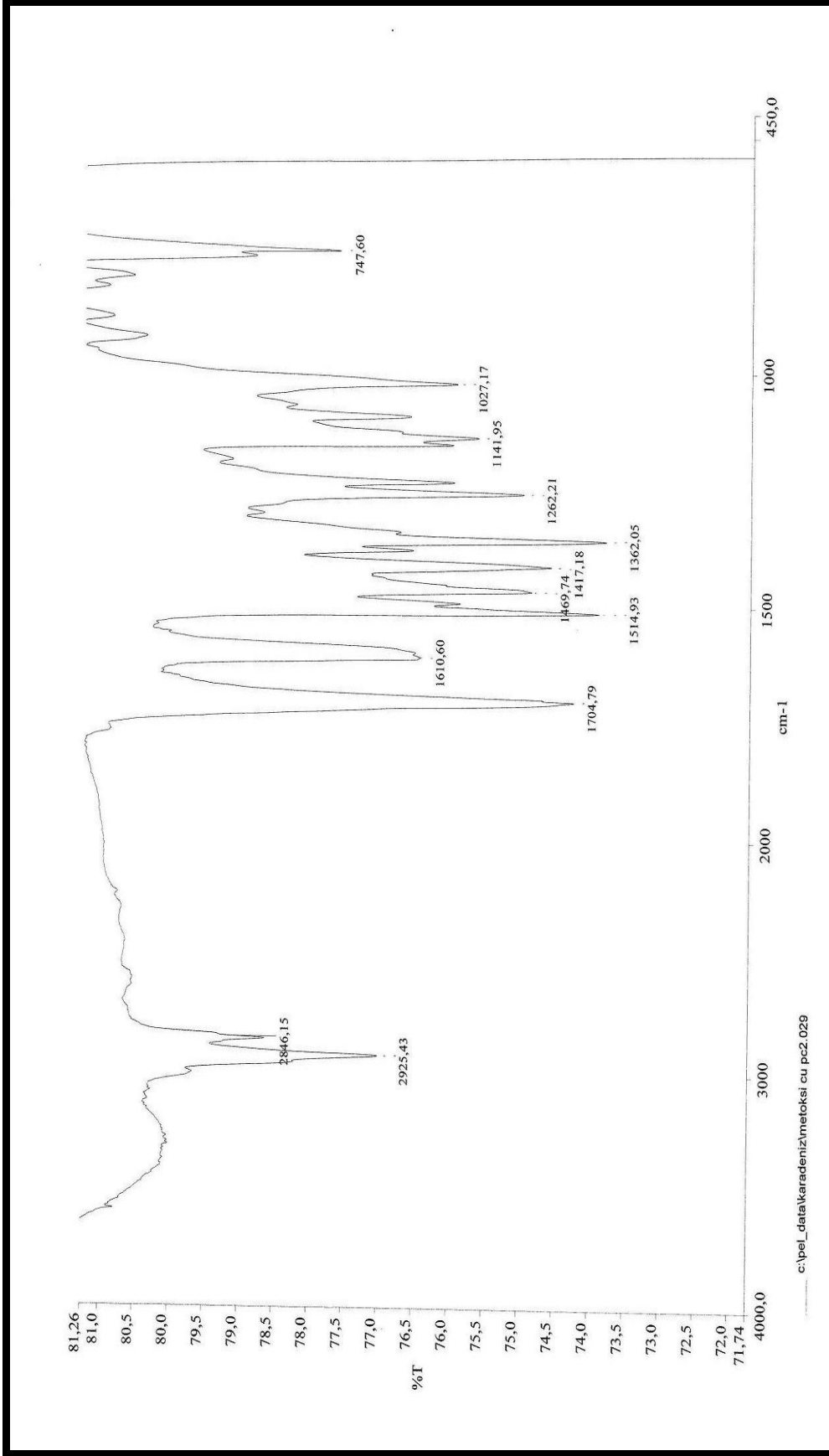
Ek Şekil 6. (3) Nolu ZnPc bileşiminin IR spektrumu



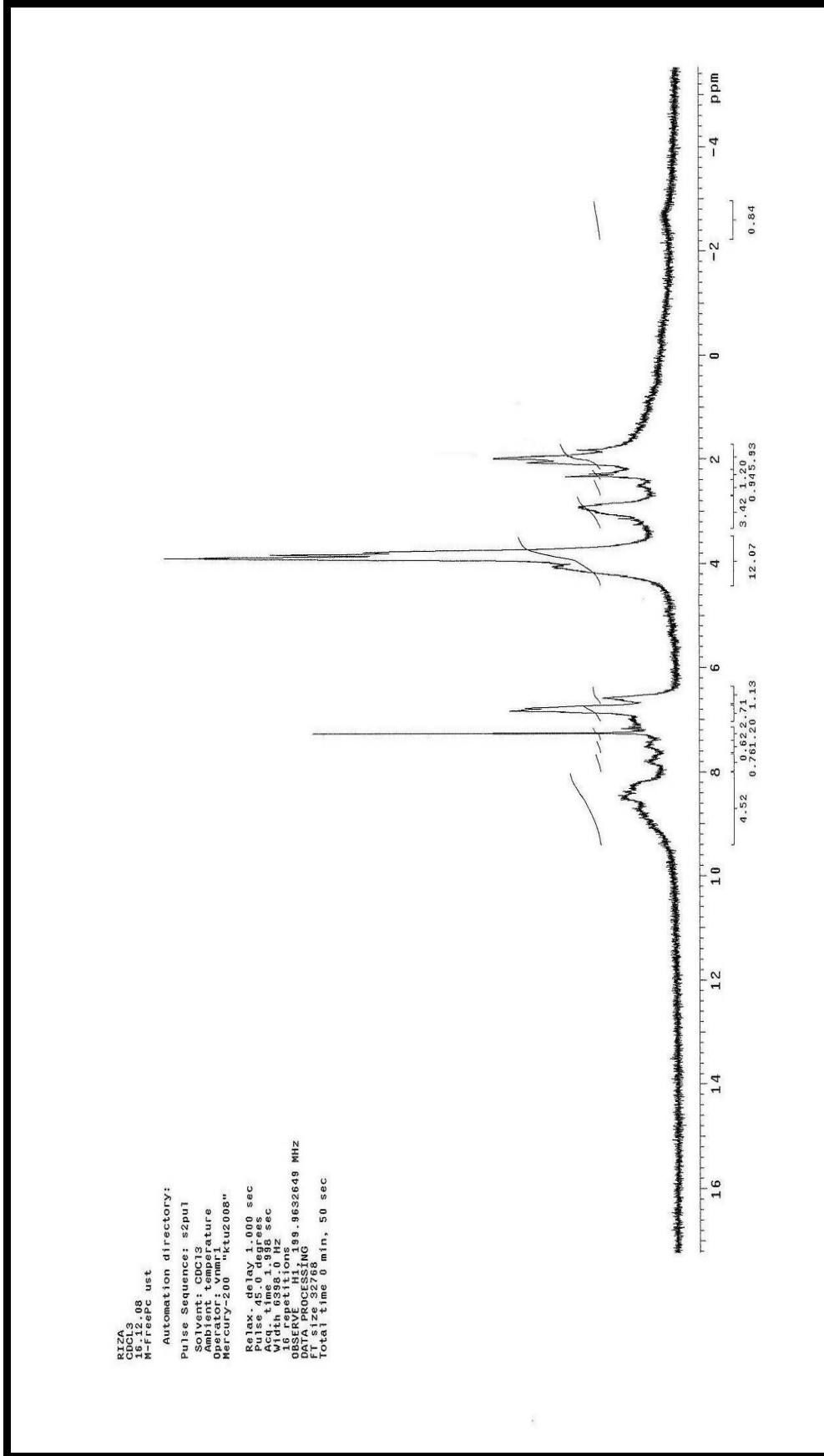
Ek Şekil 7. (4) Nolu NiPc bileşiminin IR spektrumu

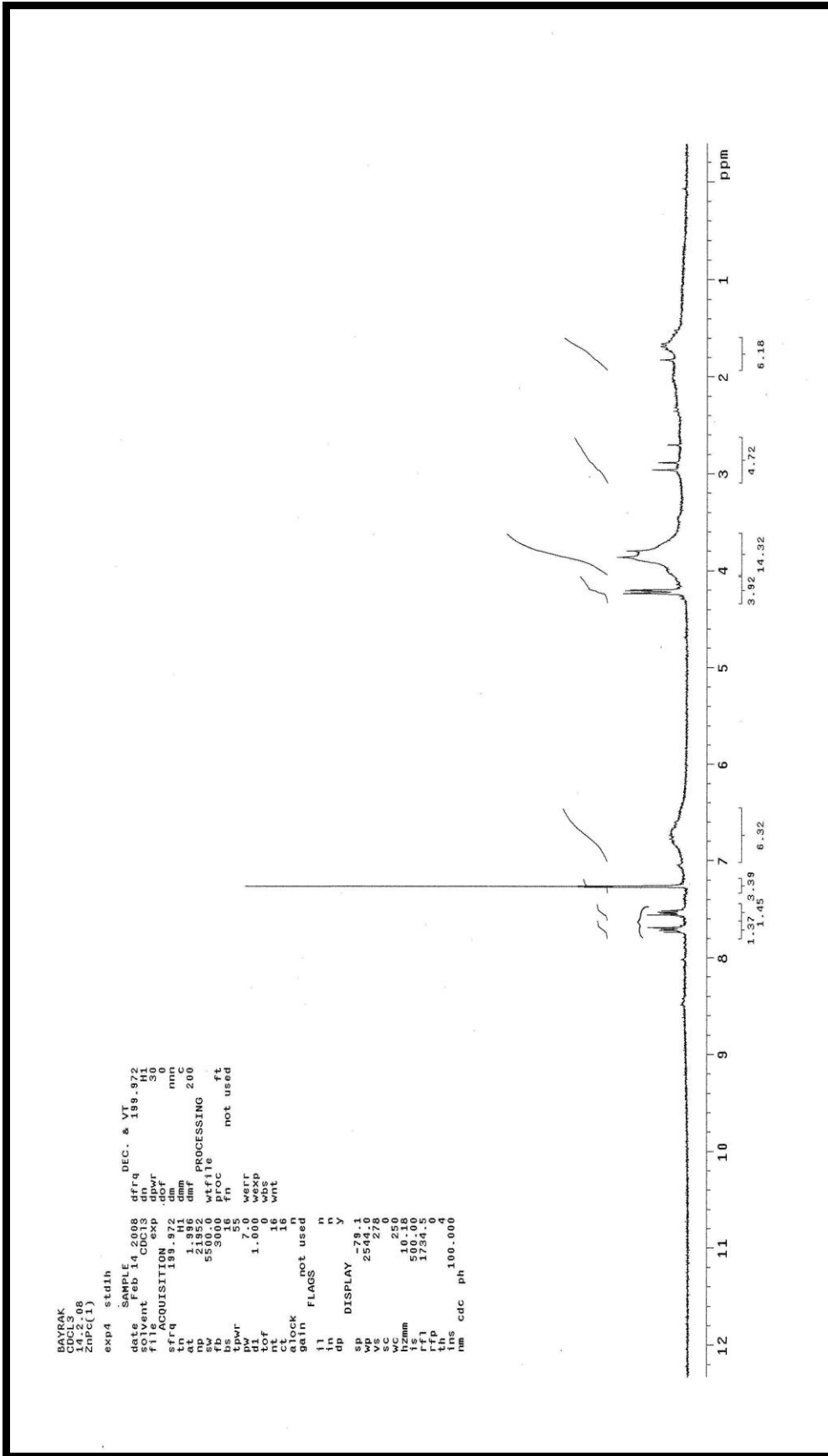


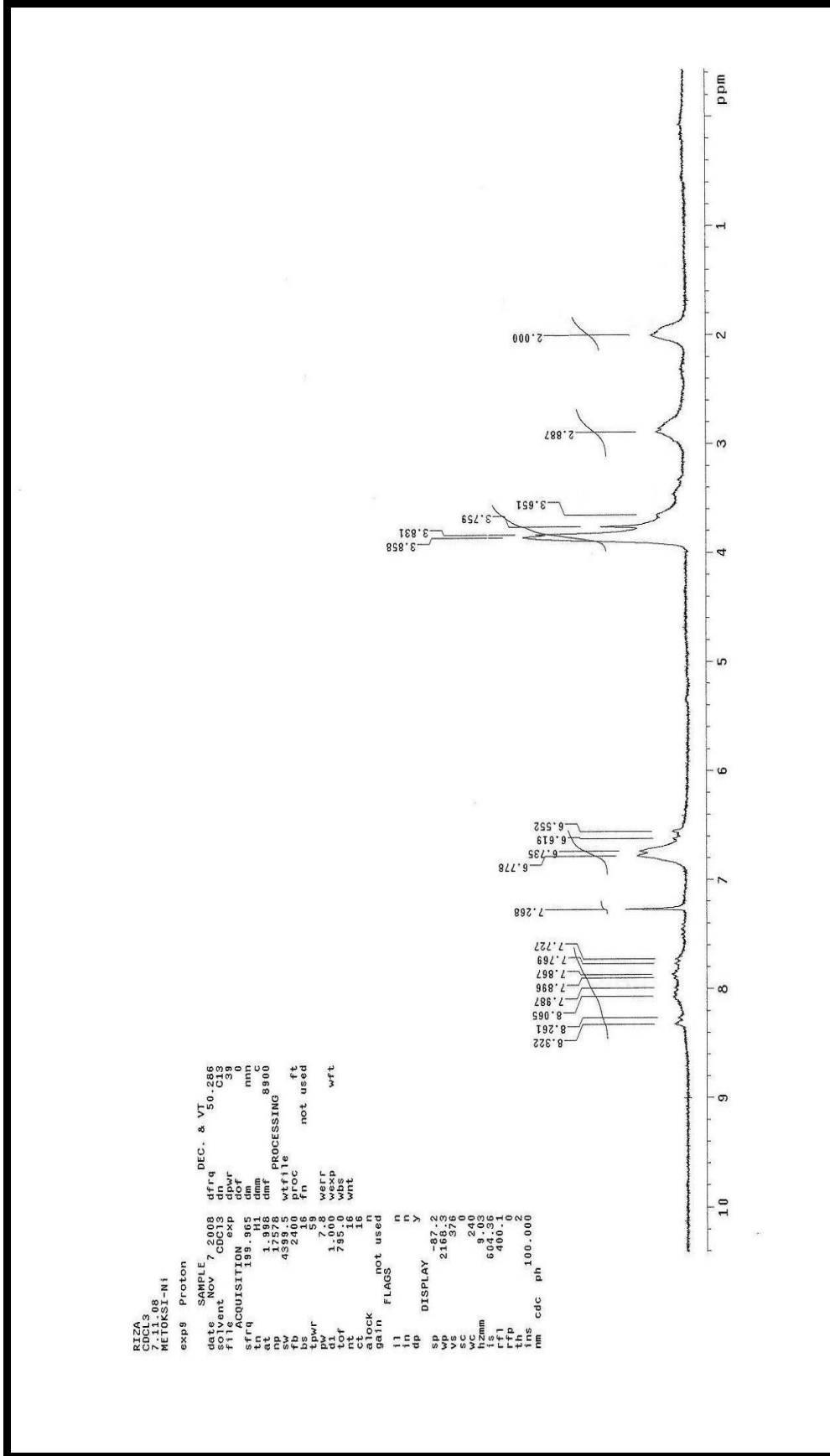
Ek Şekil 8. (5) Nolu CoPc bileşiğinin IR spektrumu

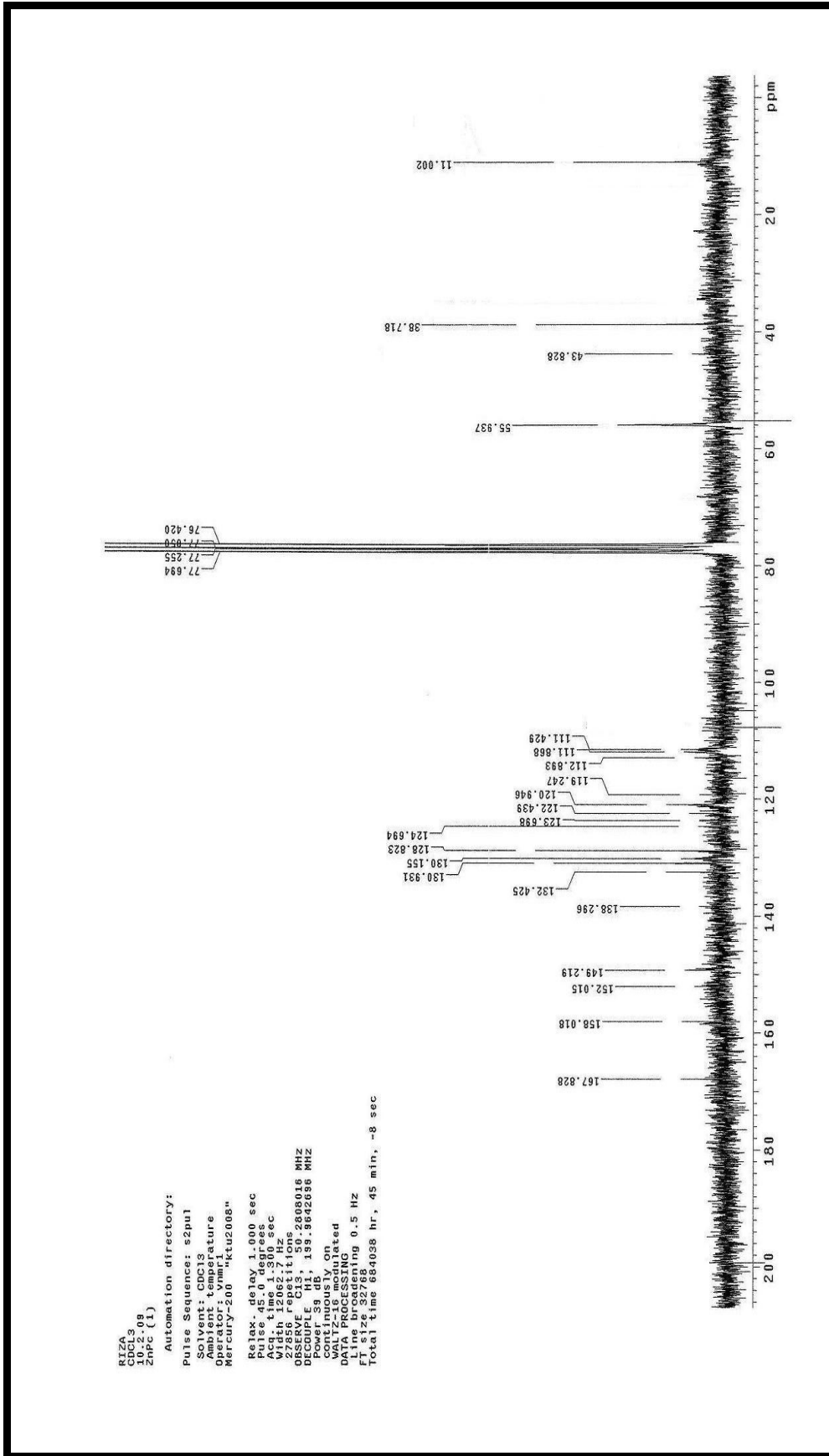


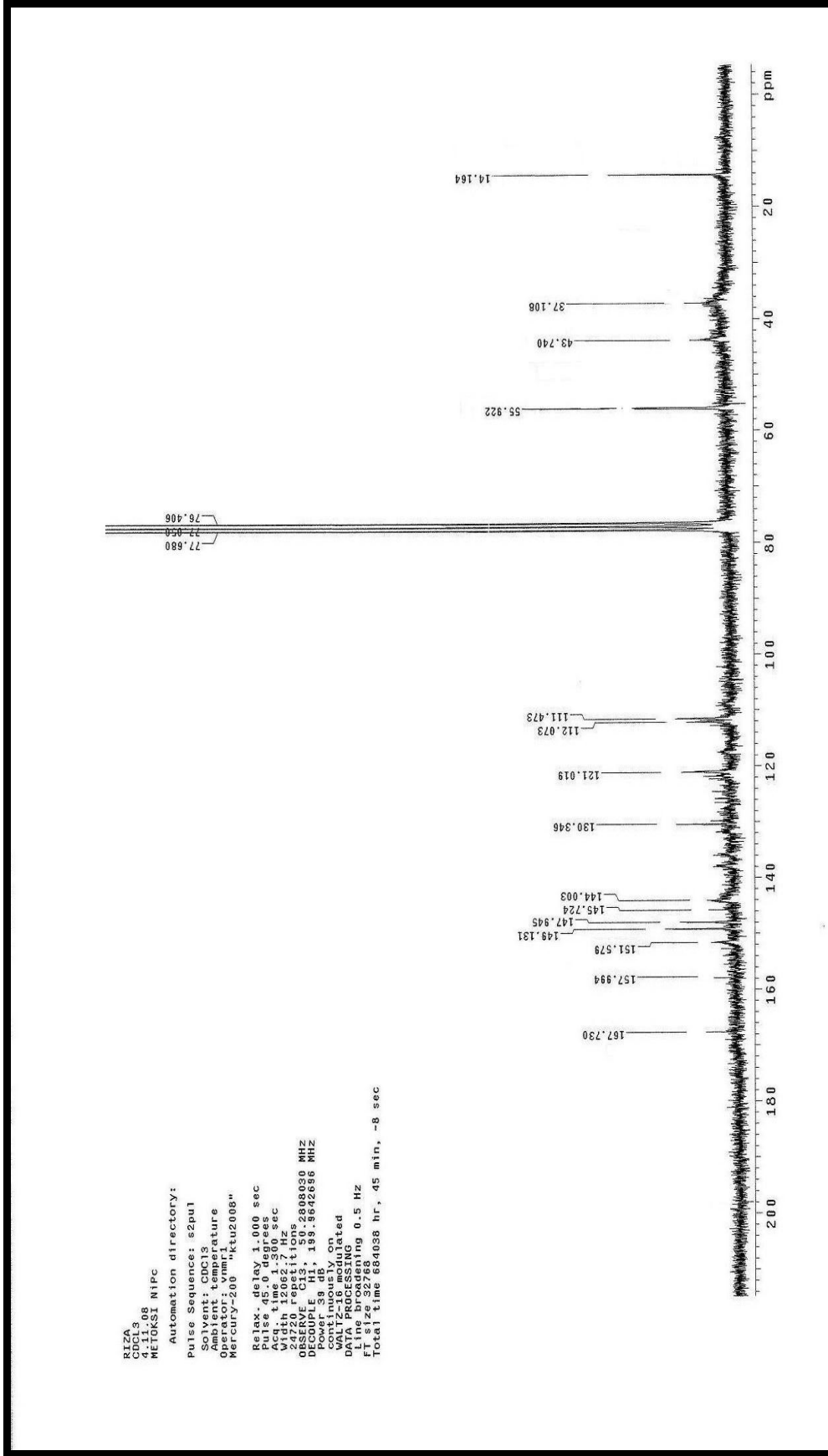
Ek Şekil 9. (6) Nolu CuPc bileşiğinin IR spektrumu

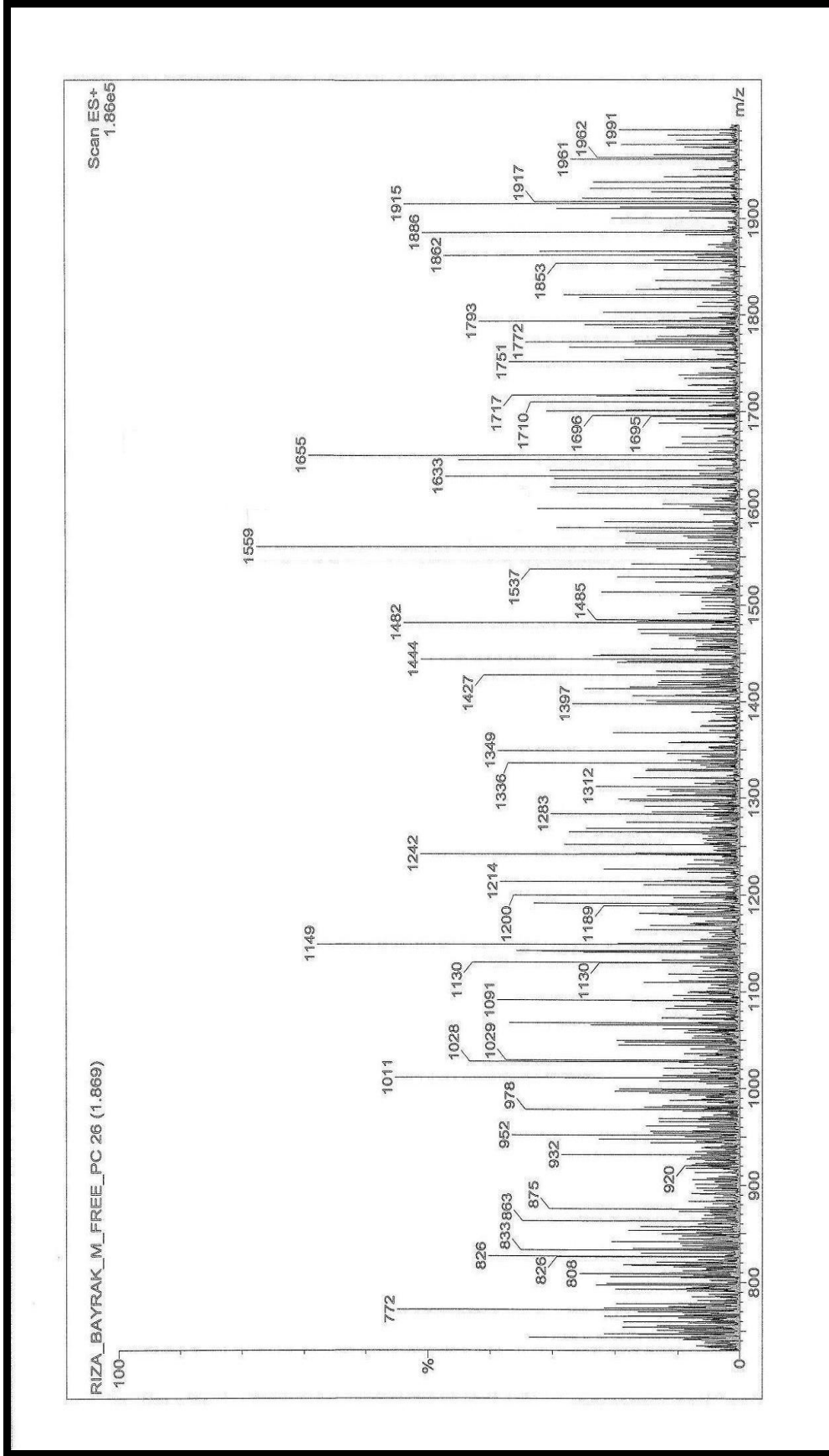

 Ek Şekil 10. (2) Nolu H₂Pc bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

Ek Şekil 11. (3) Nolu ZnPc bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

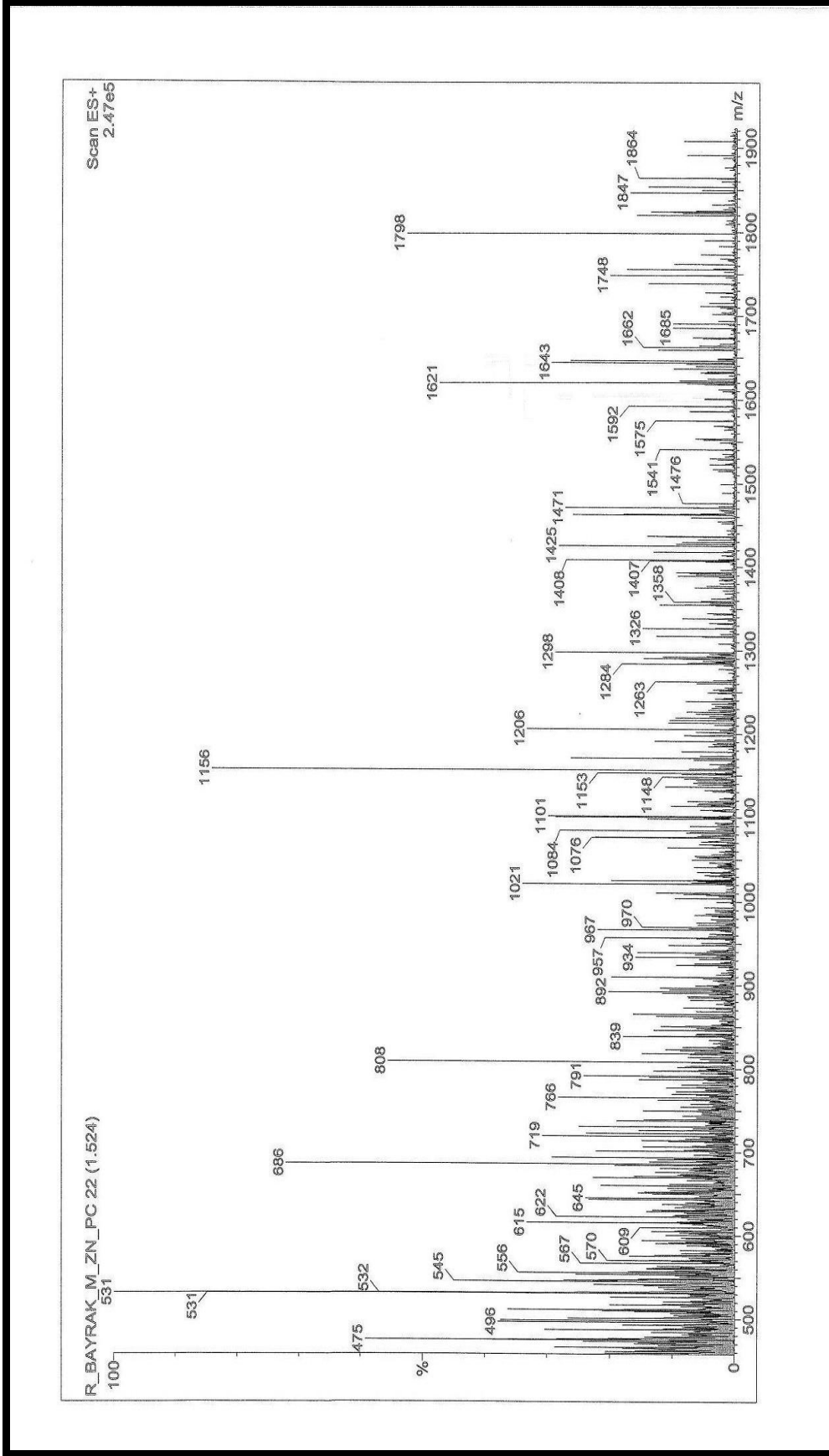

 Ek Şekil 12. (4) Nolu NiPc bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu


 Ek Şekil 14. (3) Nolu ZnPc bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

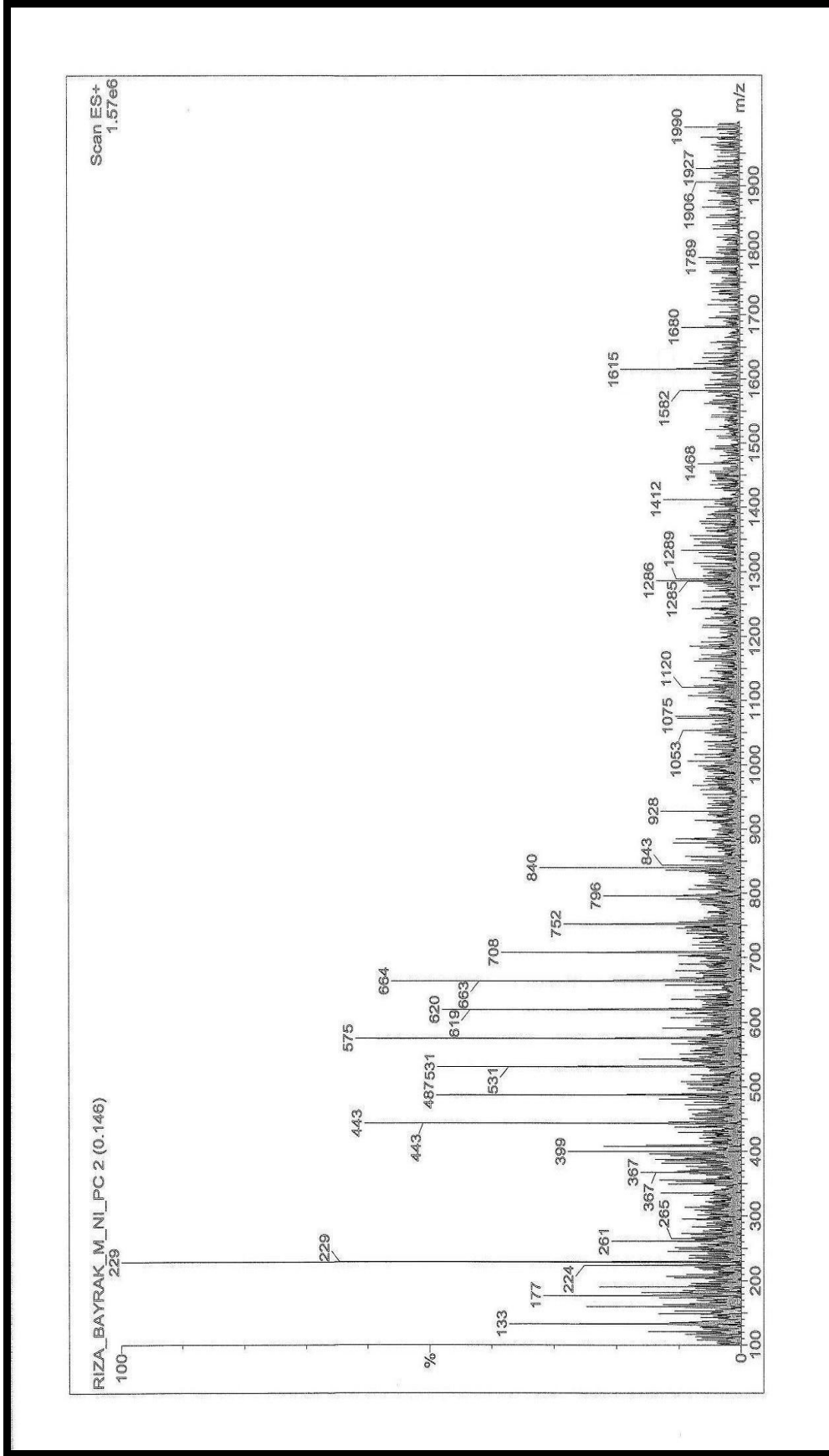

 Ek Şekil 15. (4) Nolu NiPc bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



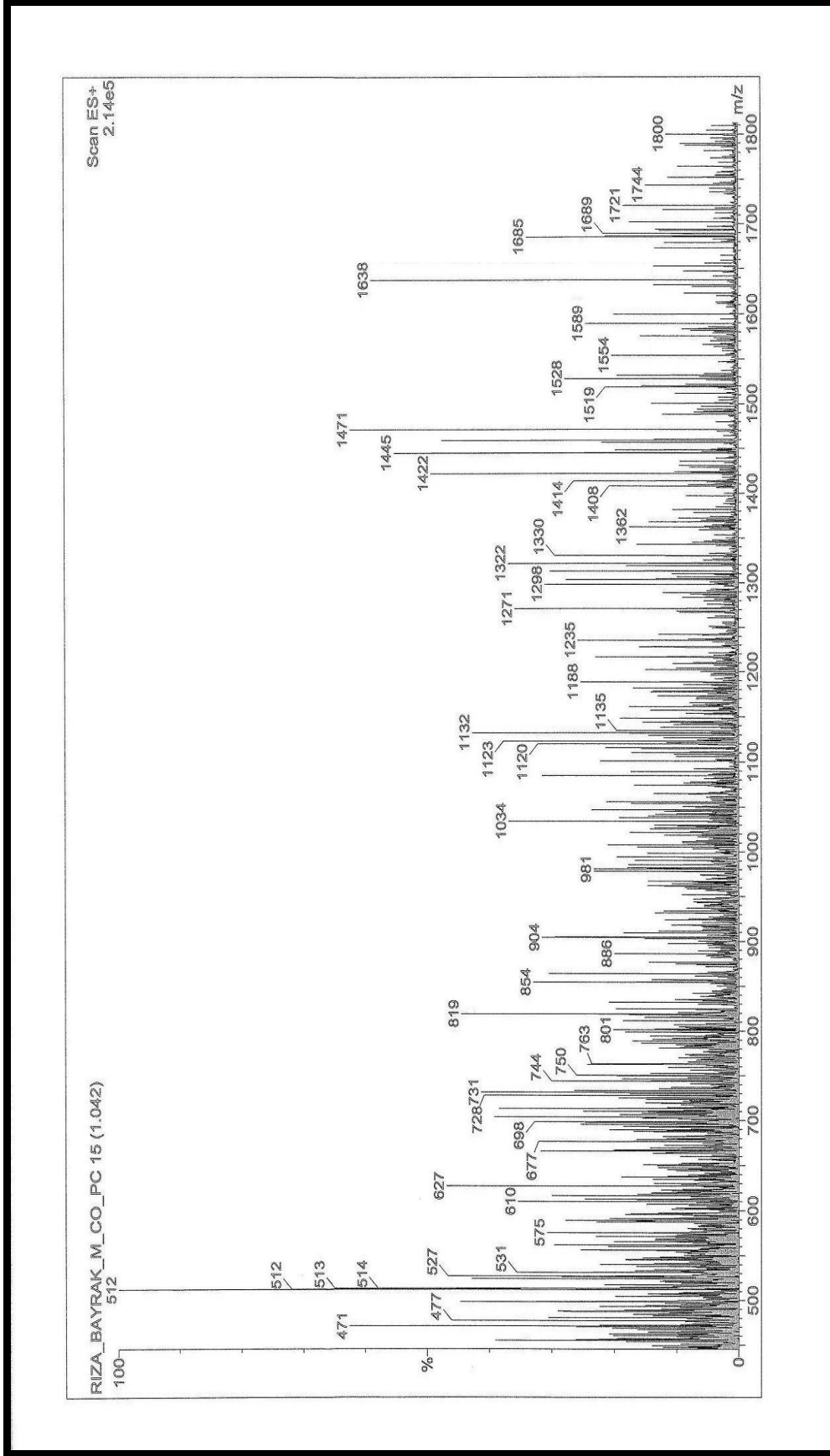
Ek Şekil 16. (2) Nolu H₂Pc bileşiğinin Kütle spektrumu



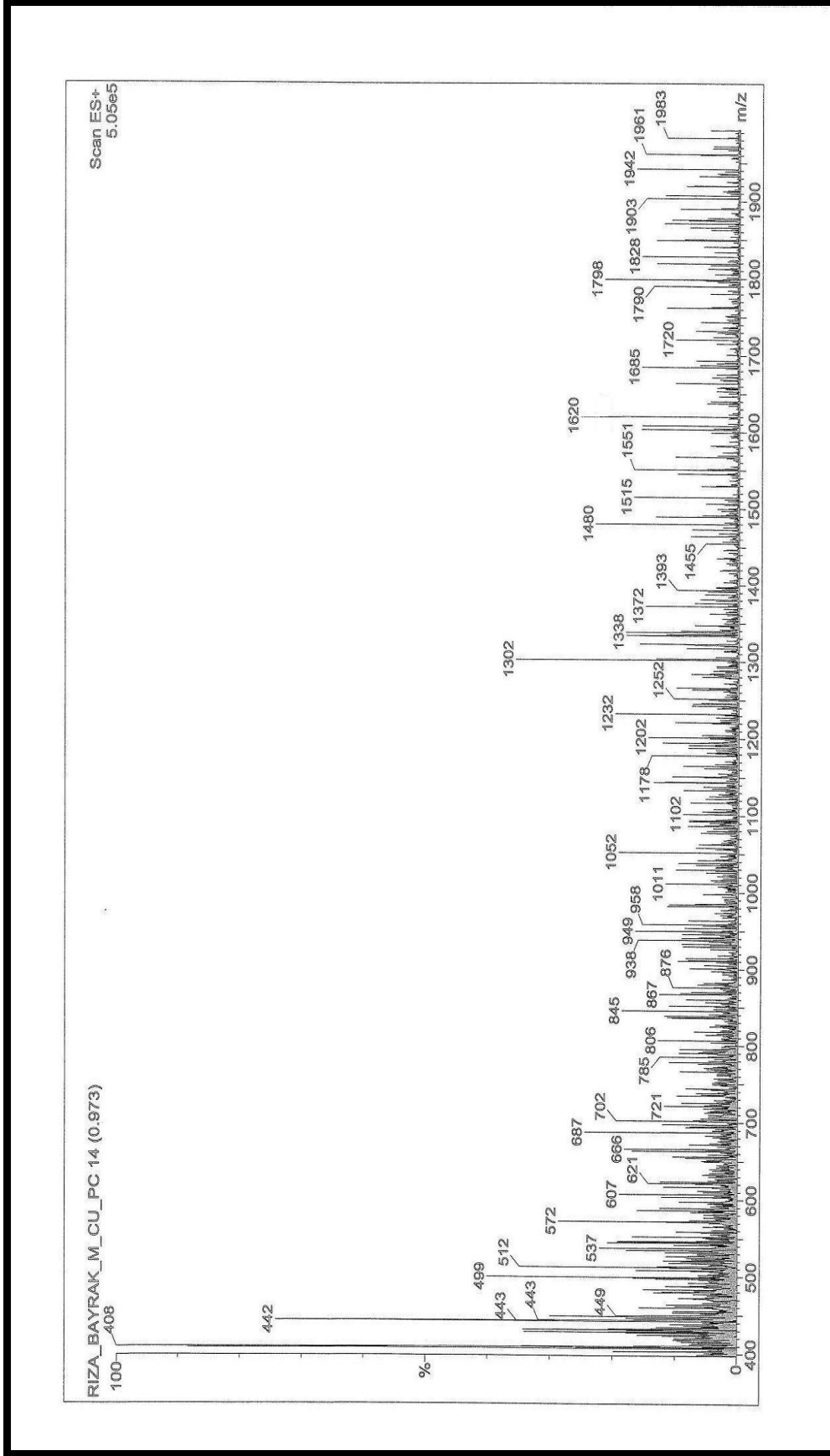
Ek Şekil 17. (3) Nolu ZnPc bileşiğinin Kütle spektrumu



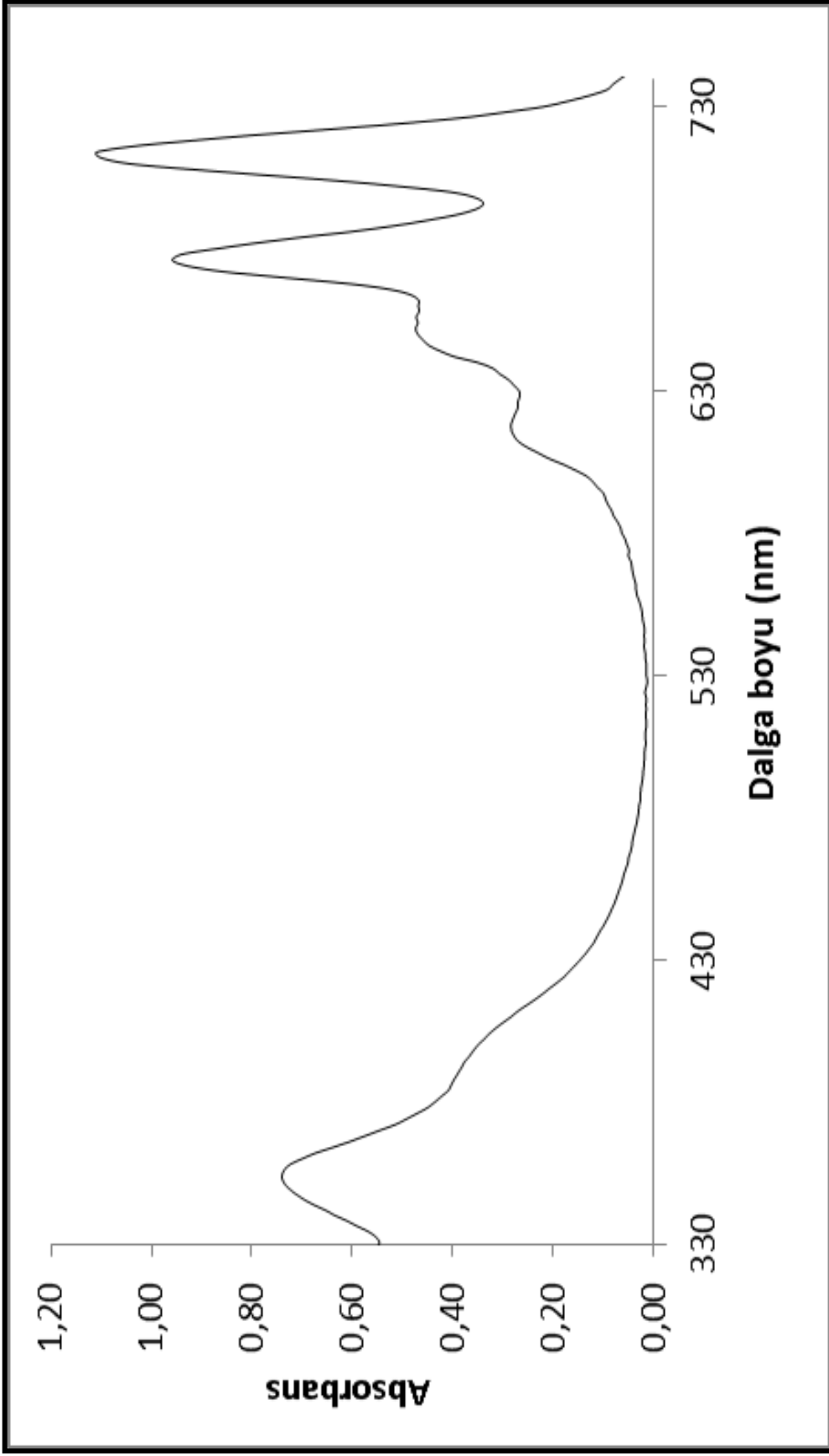
Ek Şekil 18. (4) Nolu NiPc bileşiğinin Kütle spektrumu



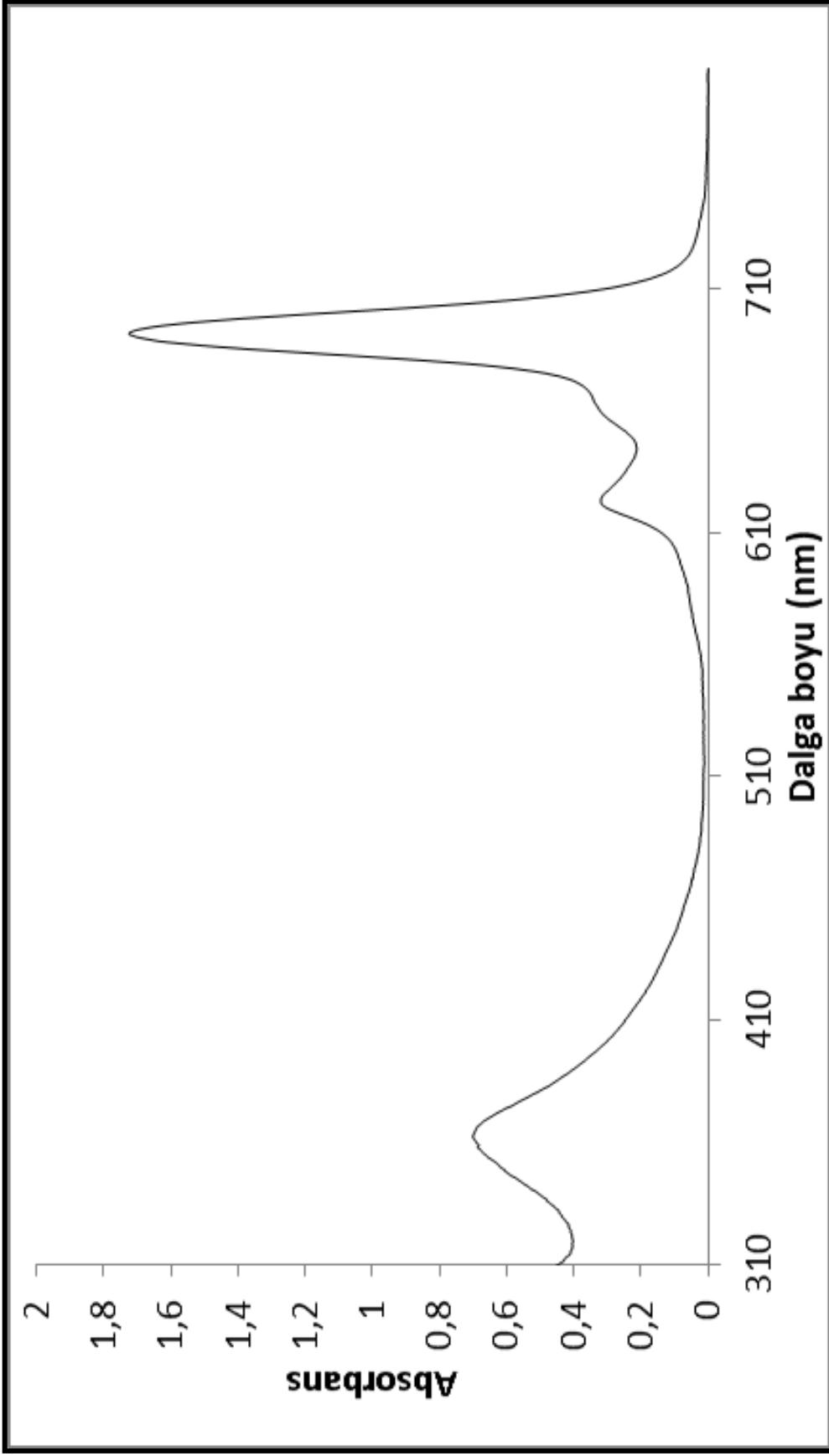
Ek Şekil 19. (5) Nolu CoPc bileşiğinin Kütle spektrumu



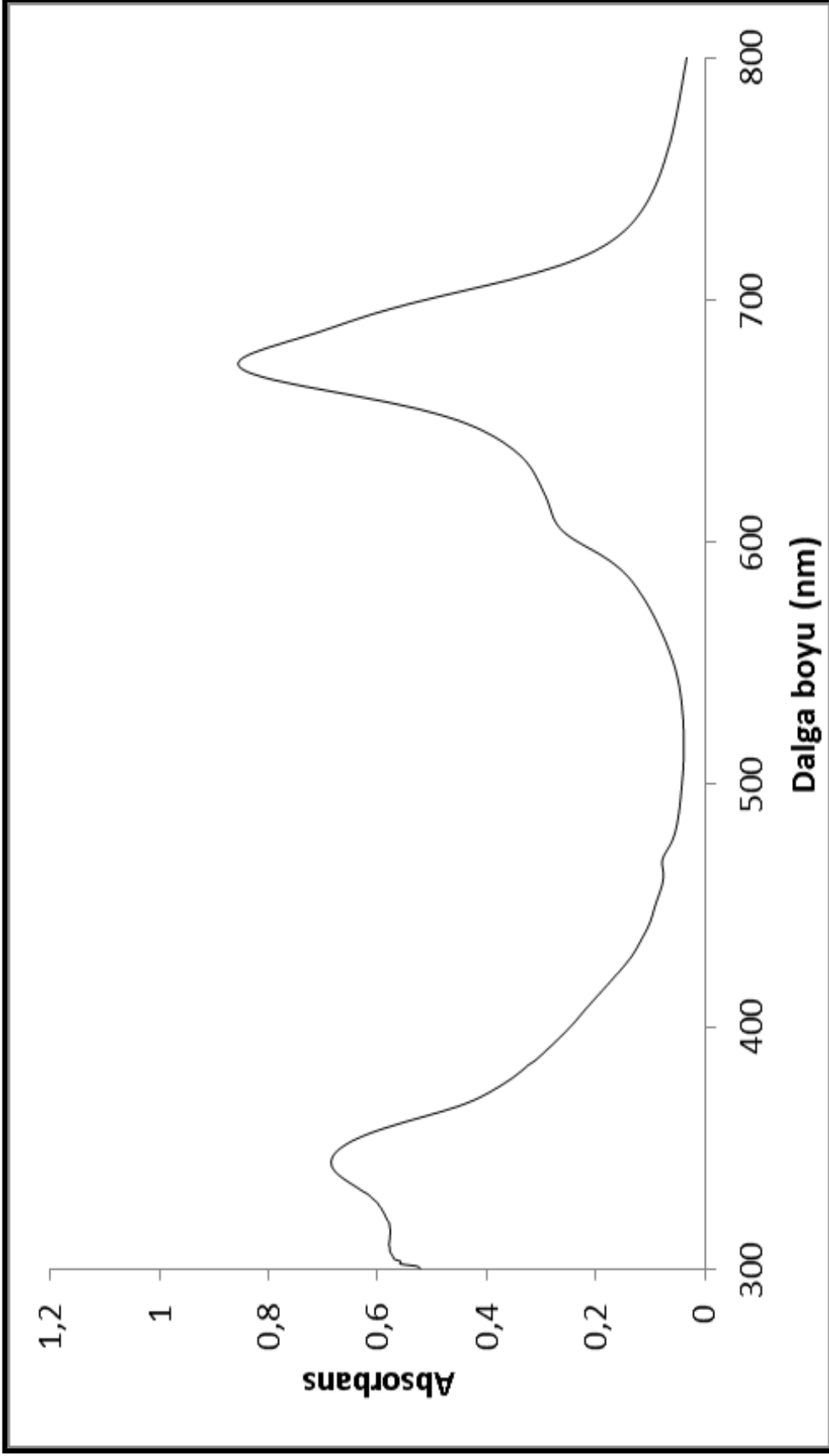
Ek Şekil 20. (6) Nolu CuPc bileşiğinin Kütle spektrumu



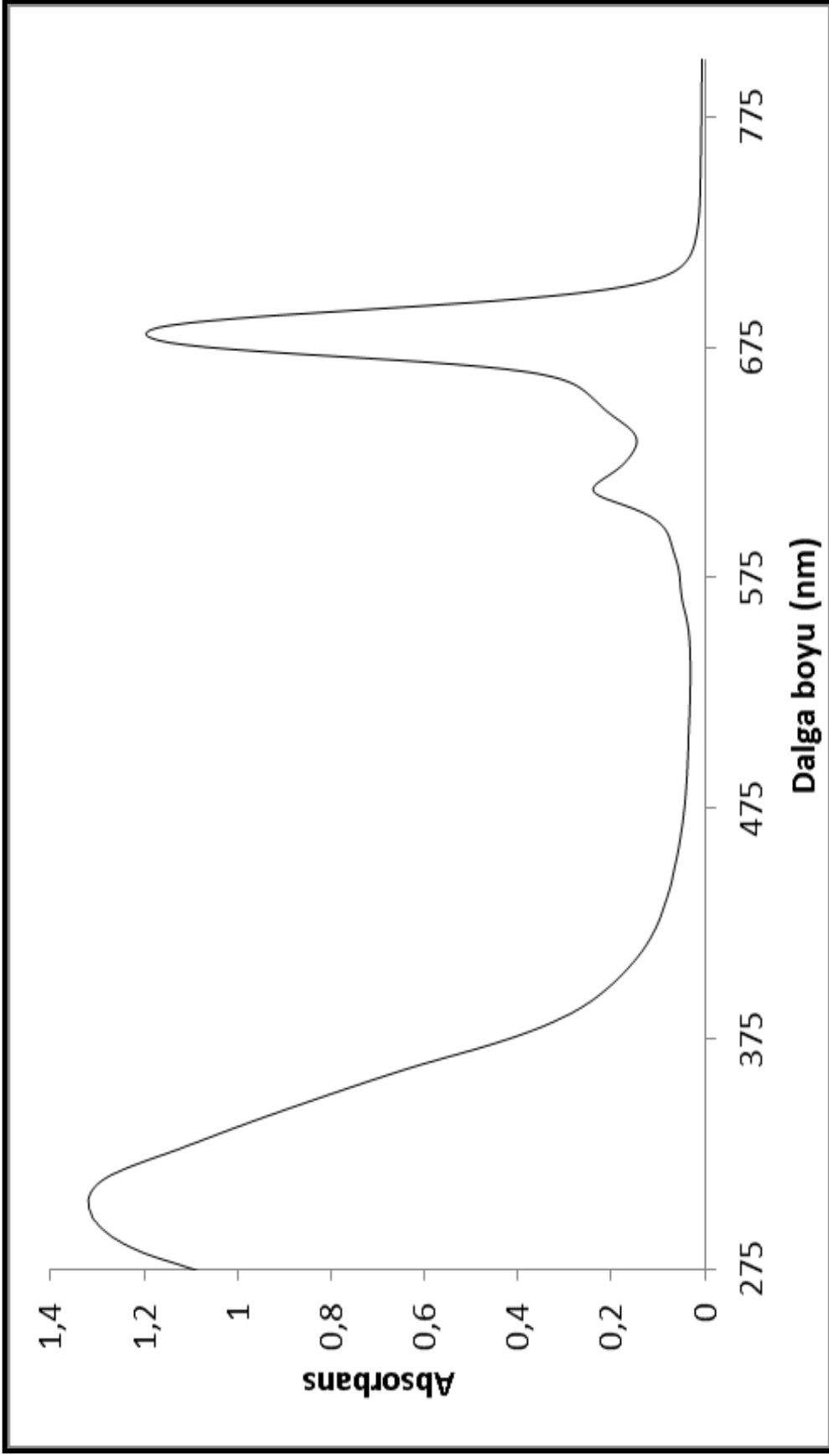
Ek Şekil 21. (2) Nolu H_2Pc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



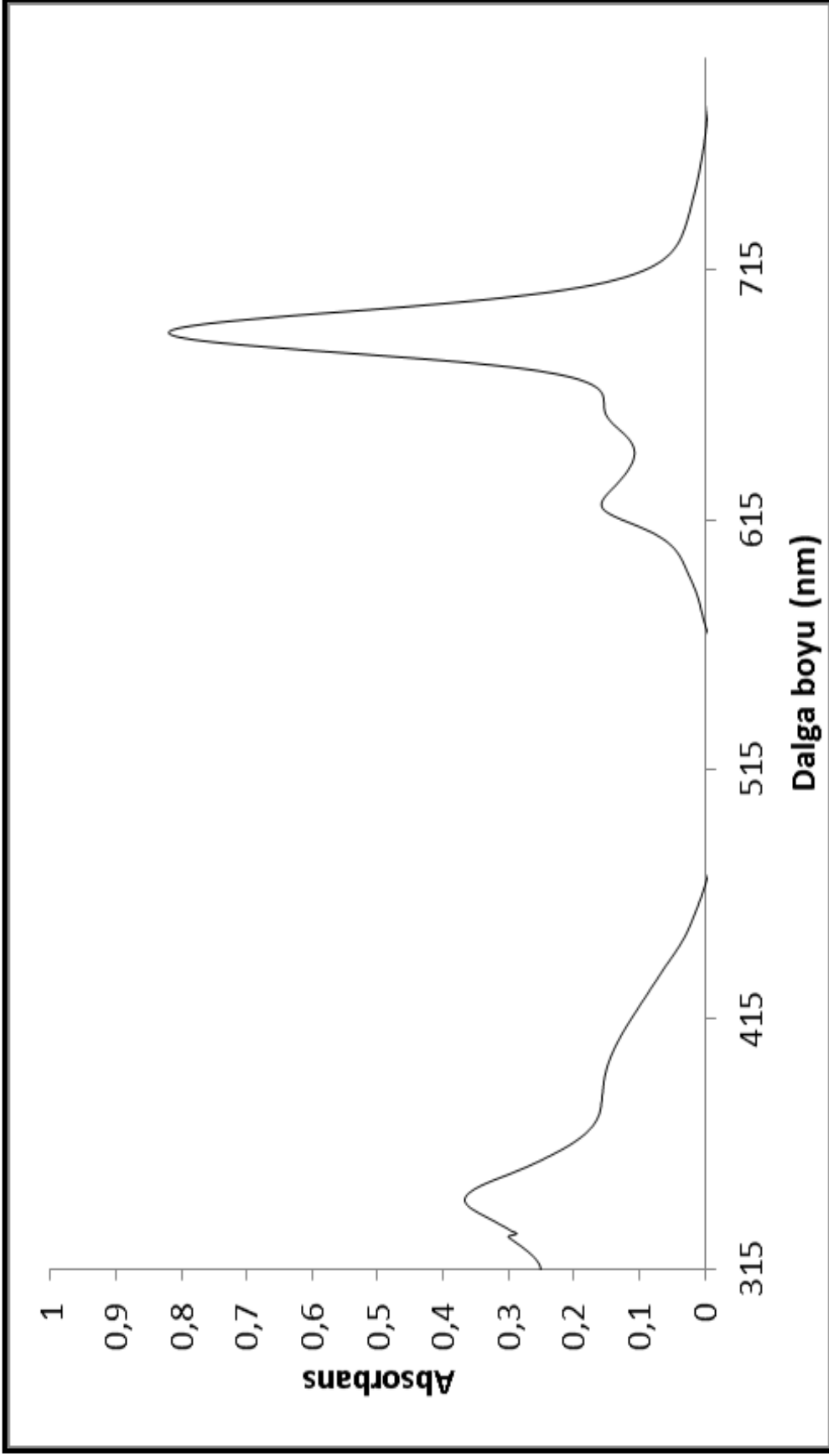
Ek Şekil 22. (3) Nolu ZnPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



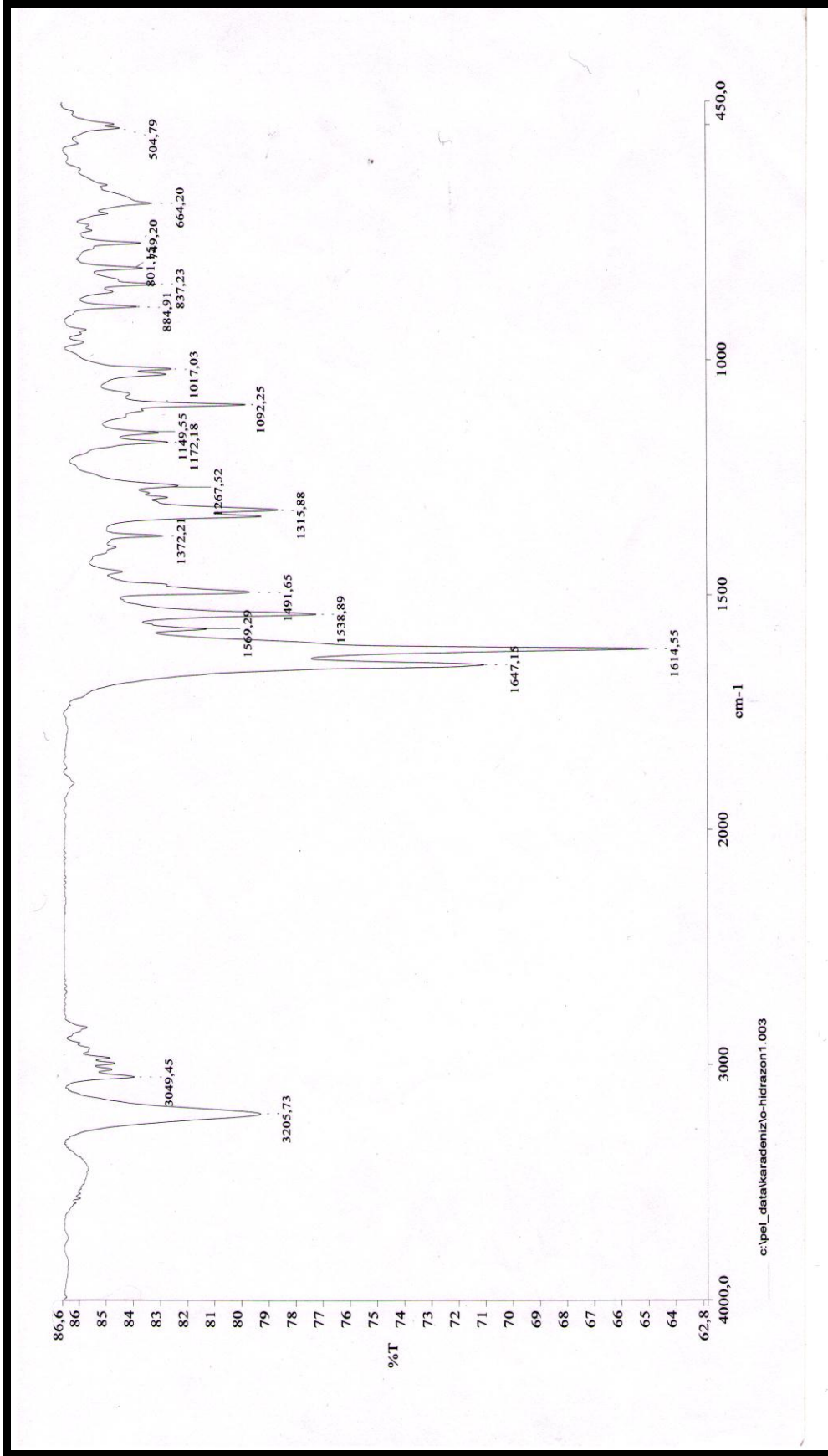
Ek Şekil 23. (4) Nolu NiPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



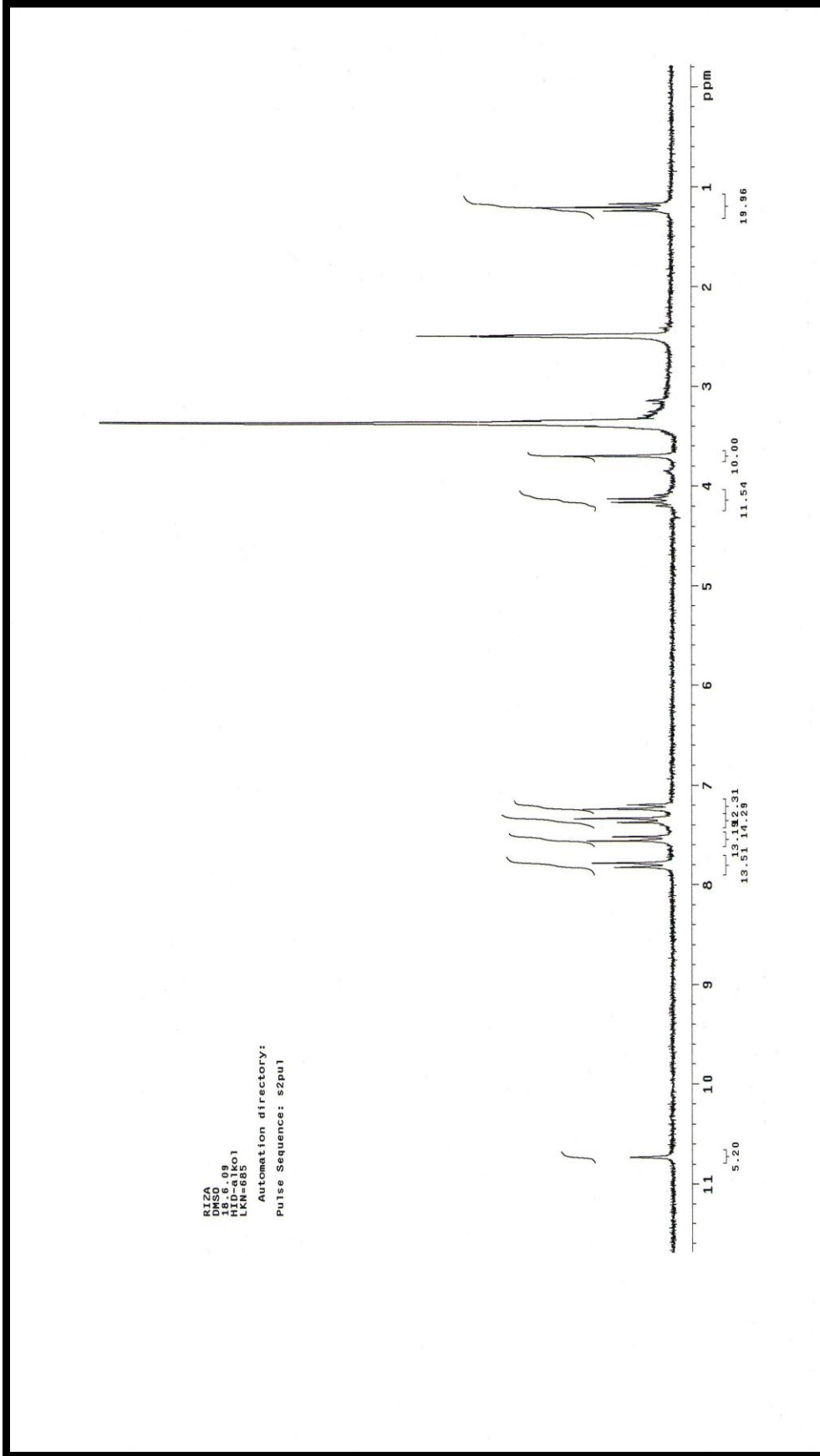
Ek Şekil 24. (5) Nolu CoPc bileşiminin UV-Vis spektrumu

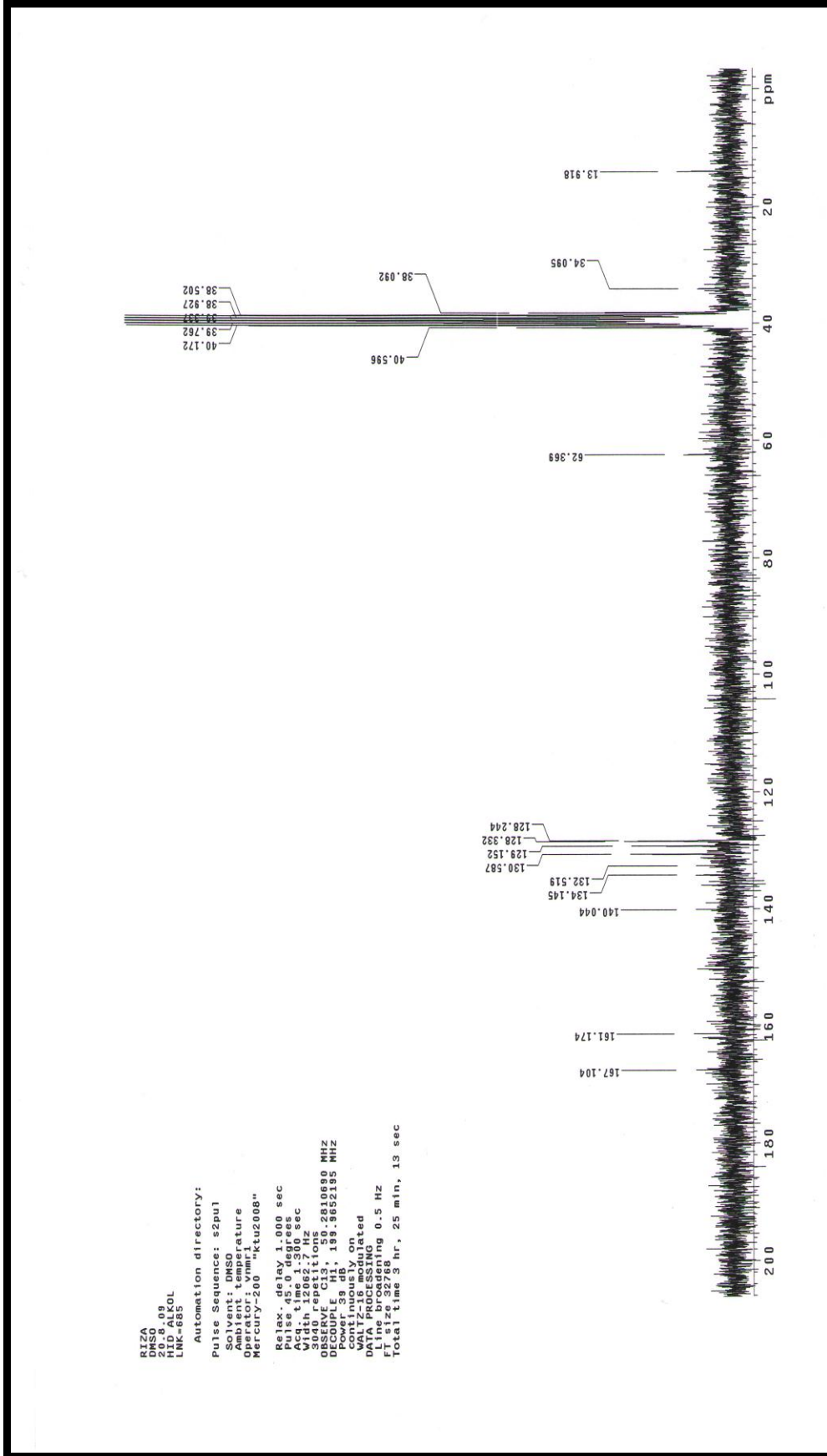


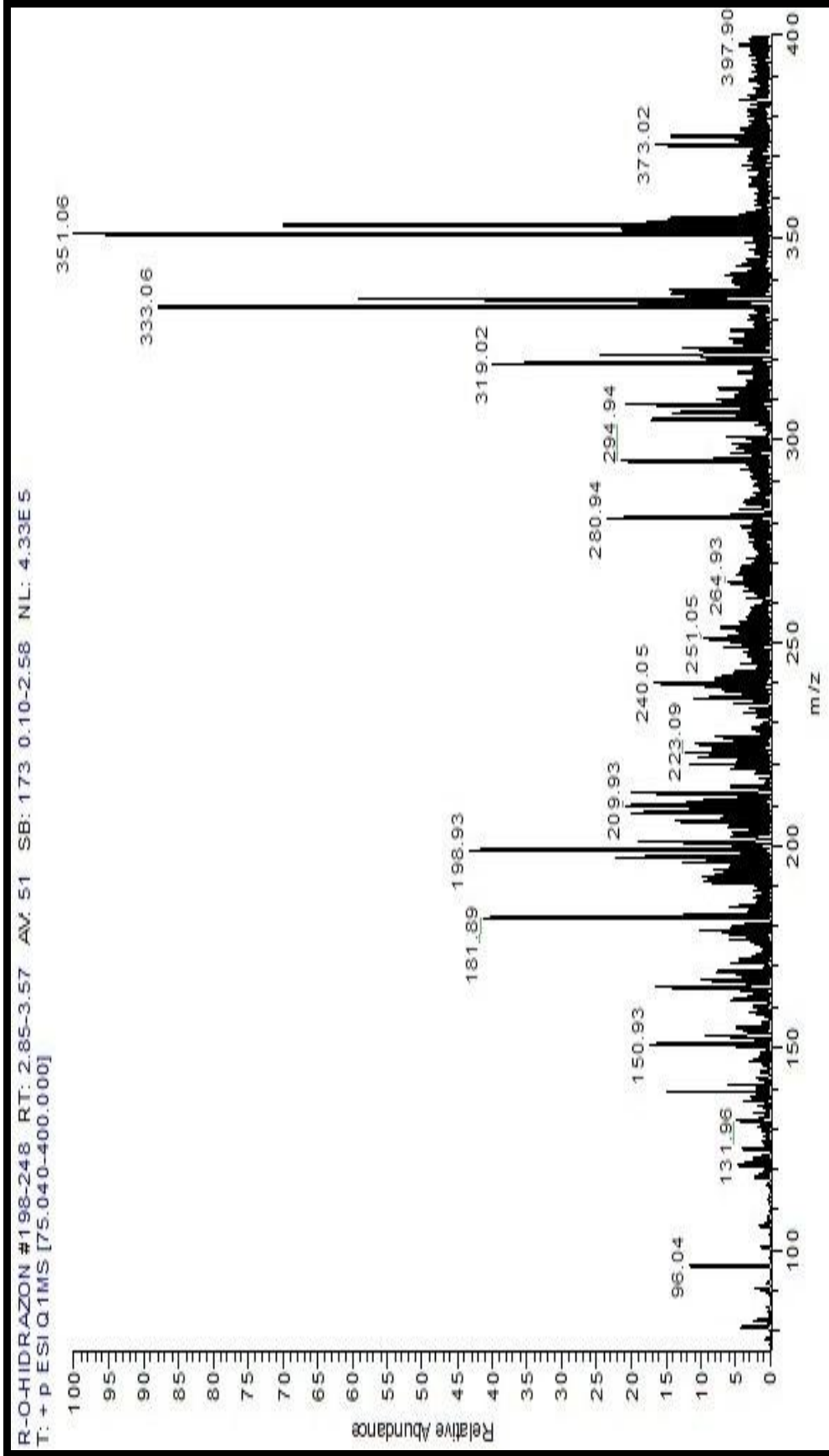
Ek Şekil 25. (6) Nolu CuPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



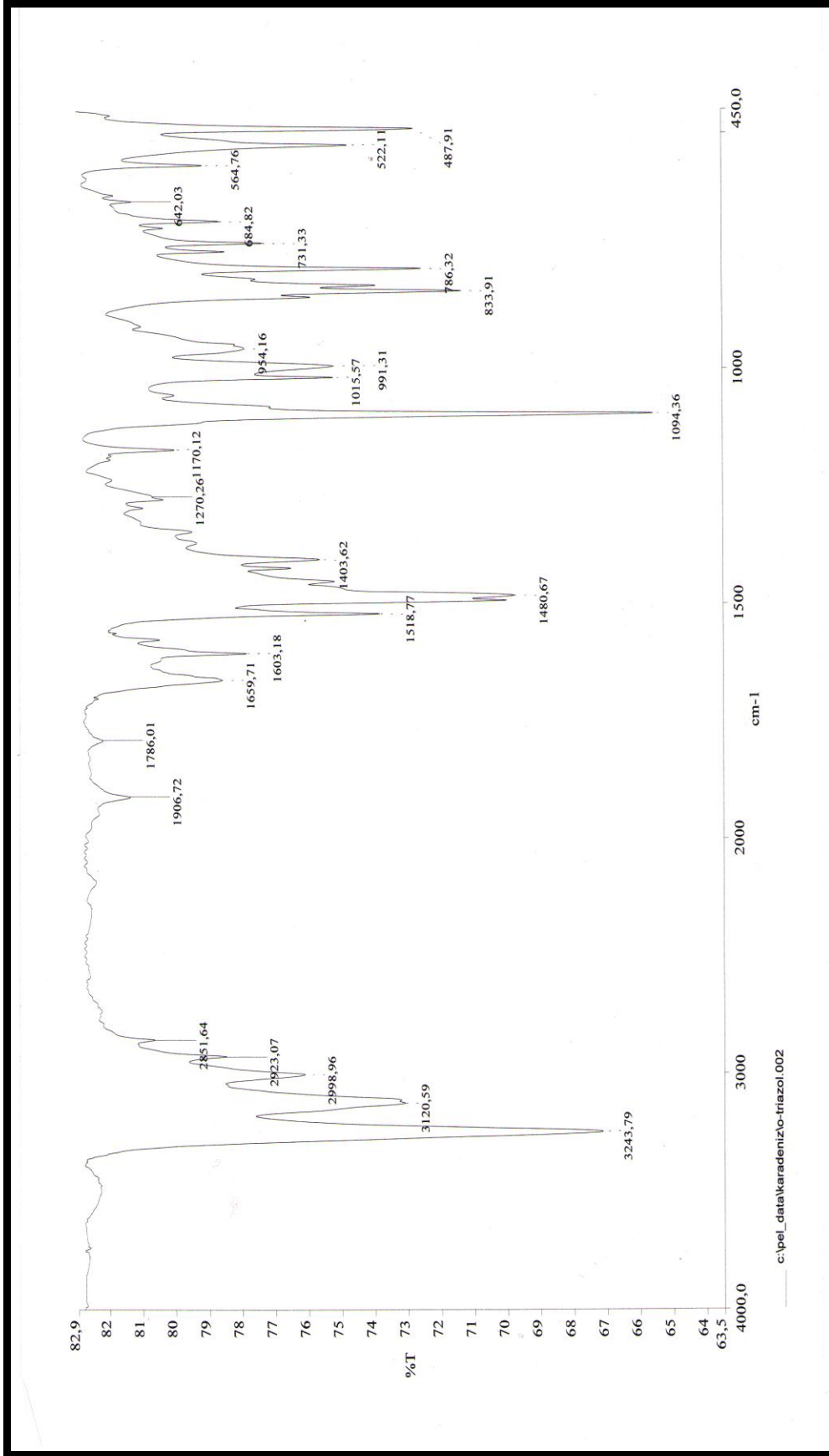
Ek Şekil 26. (7) Nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek Şekil 27. (7) Nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu

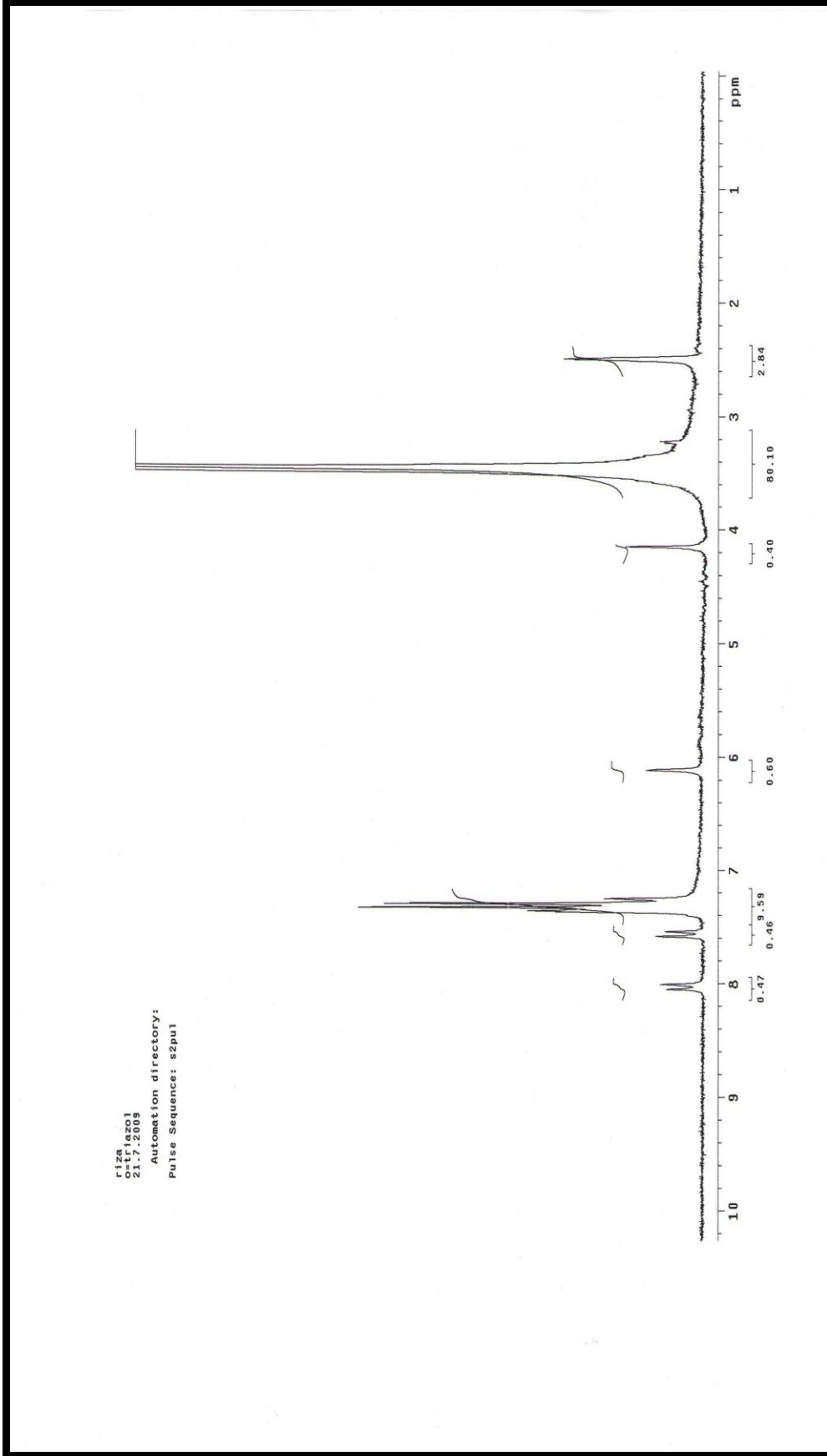

 Ek Şekil 28. (7) Nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu

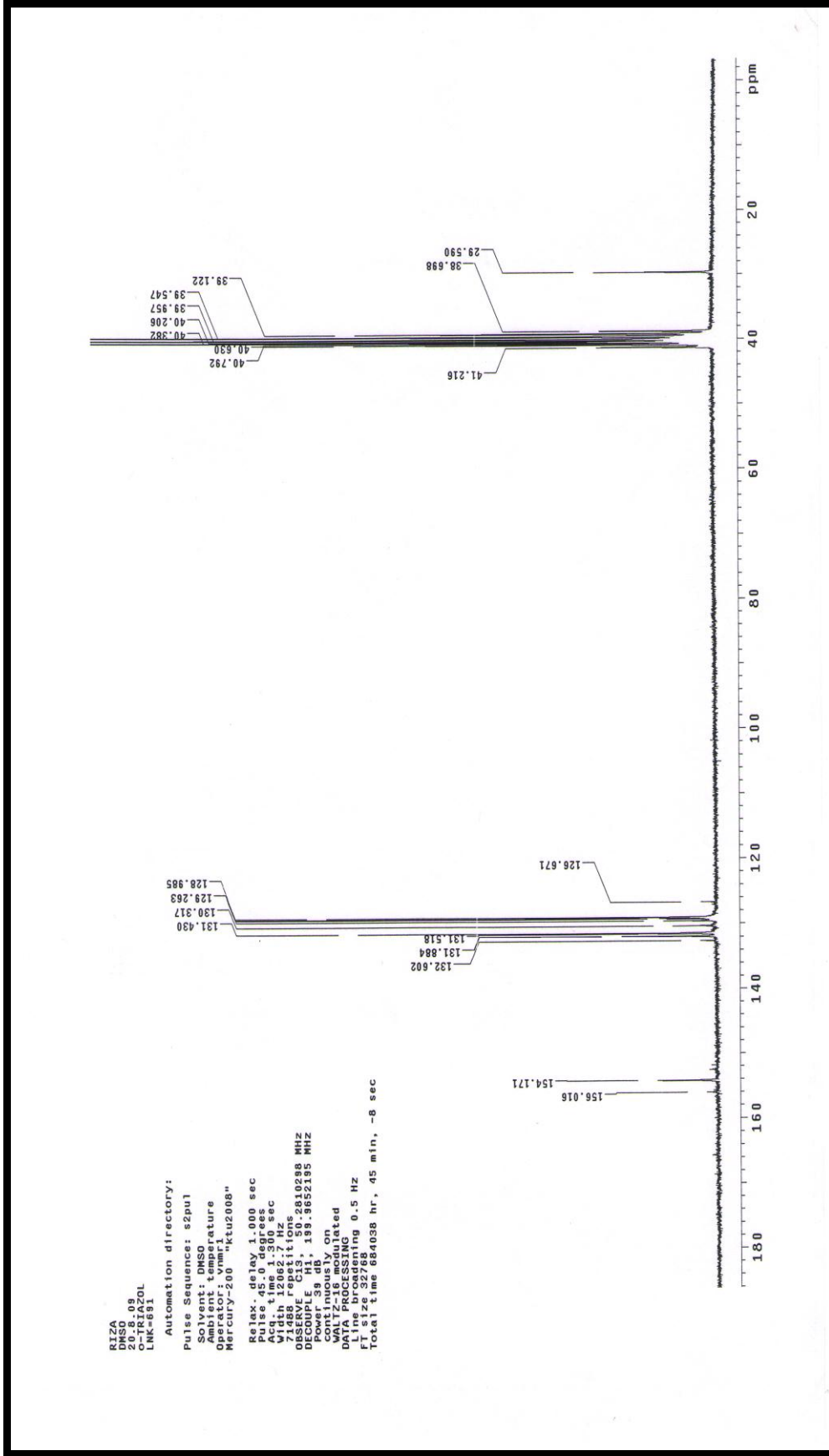


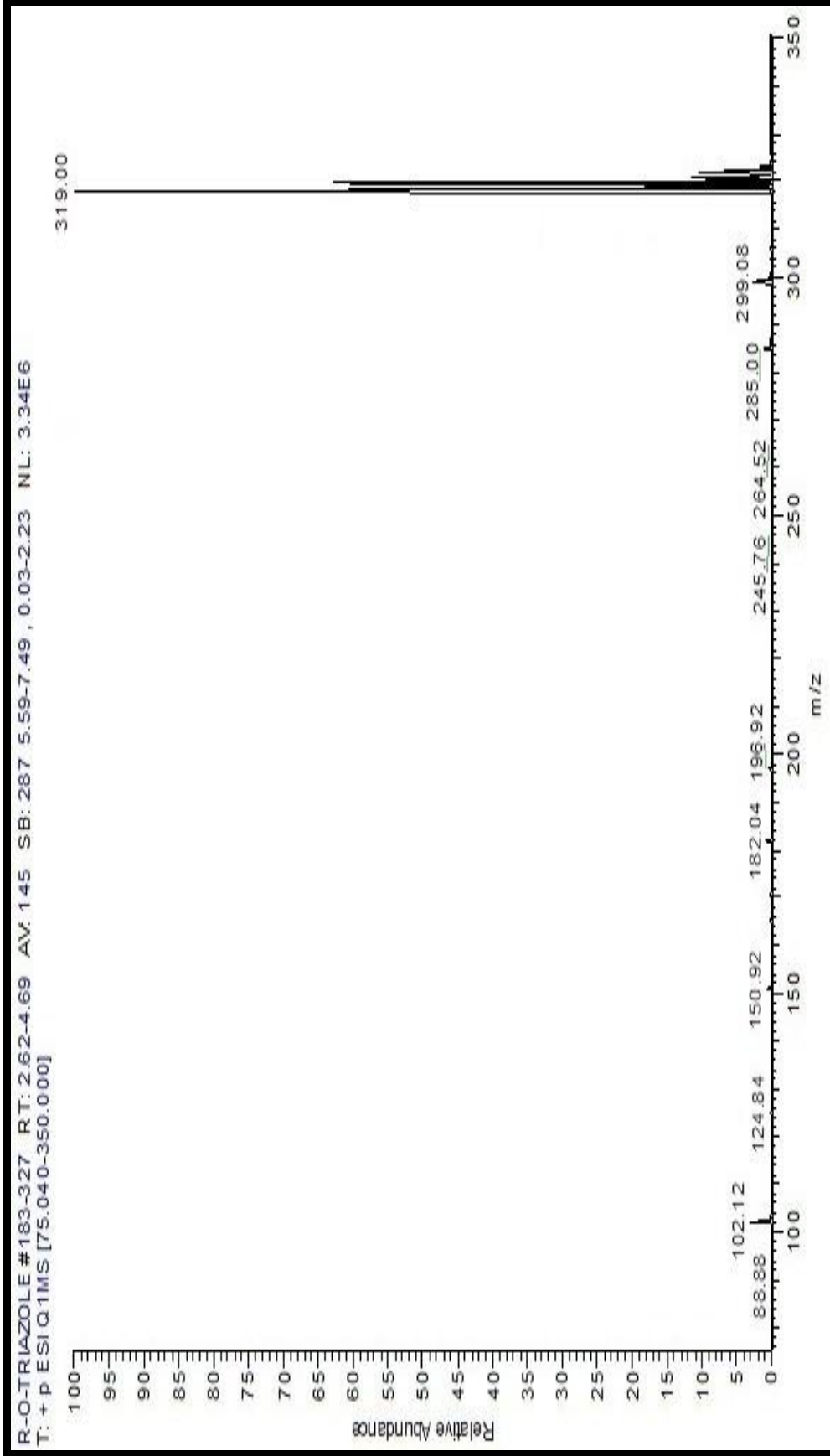
Ek Şekil 29. (7) Nolu bileşiğin Kütle spektrumu



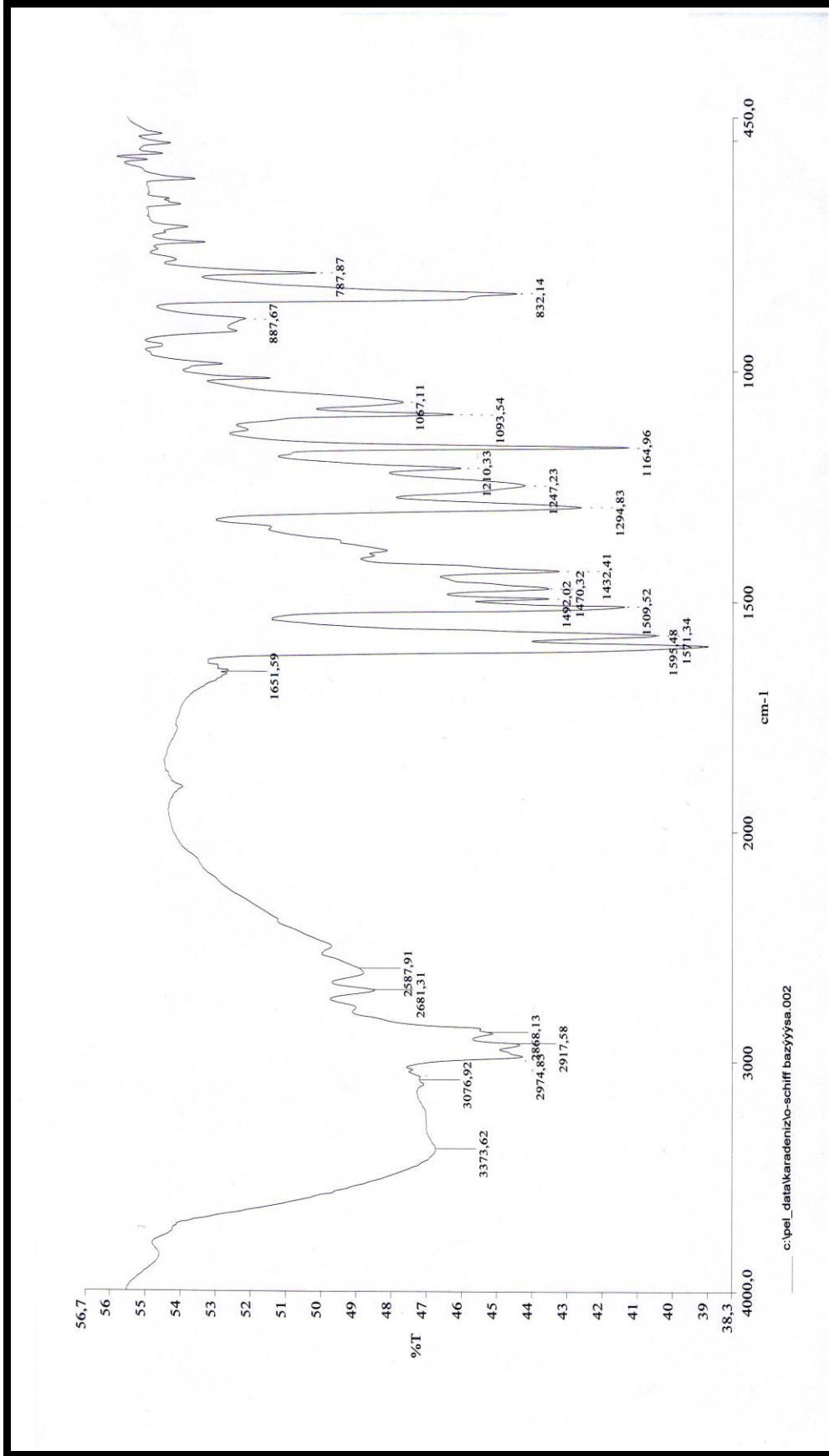
Ek Şekil 30. (8) Nolu bileşimin IR spektrumu

Ek Şekil 31. (8) Nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu

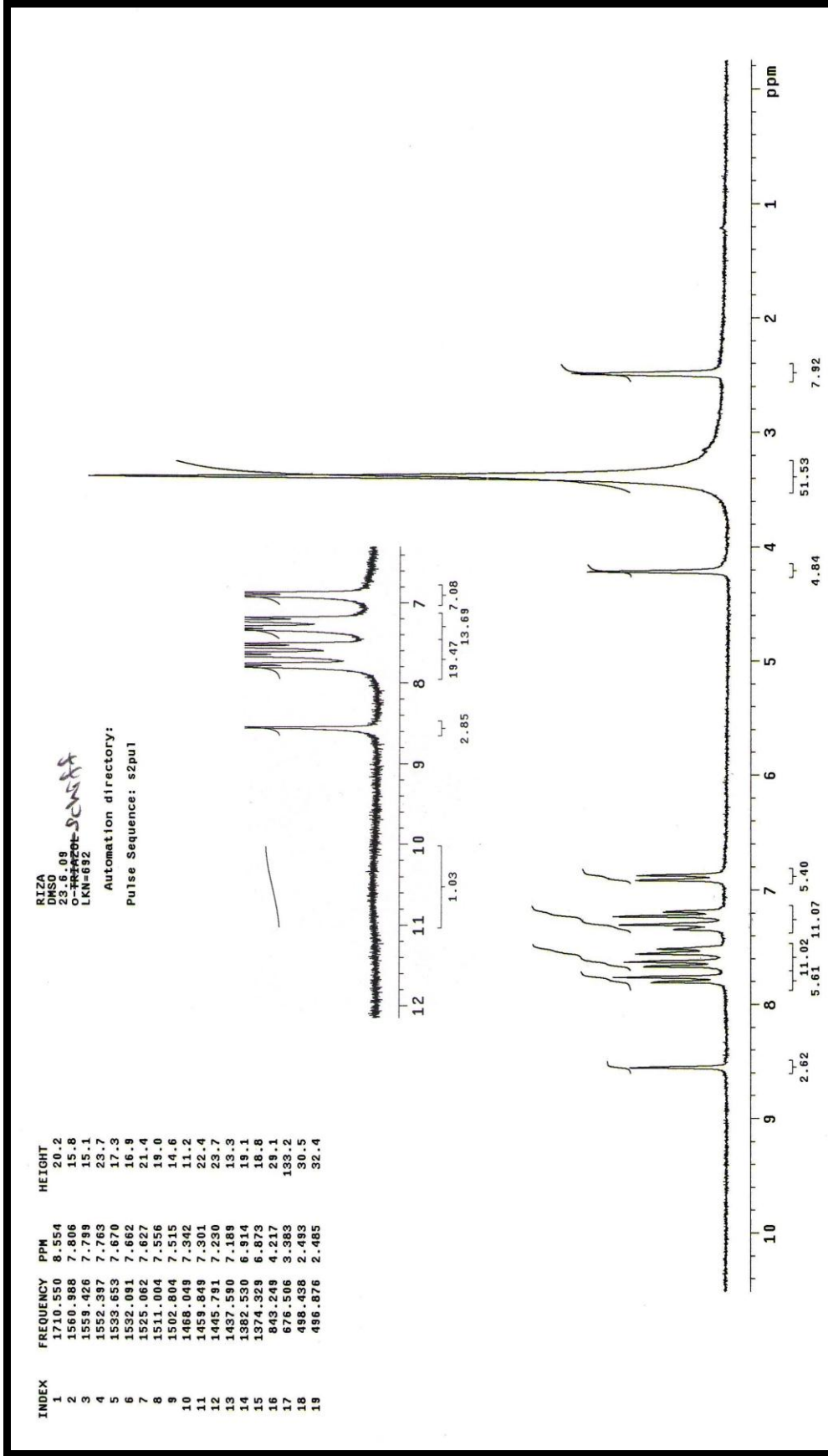

 Ek Şekil 32. (8) Nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu

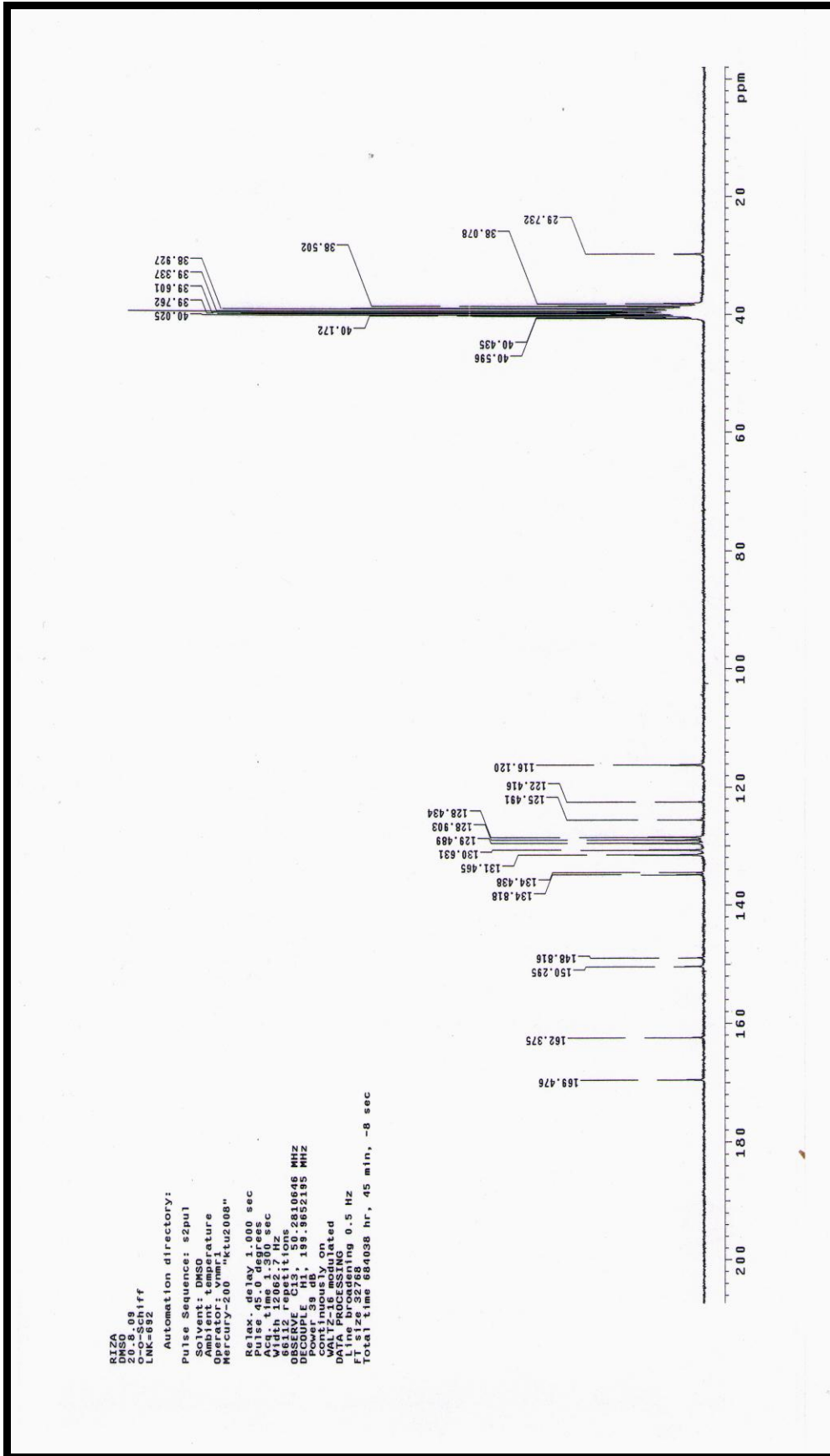


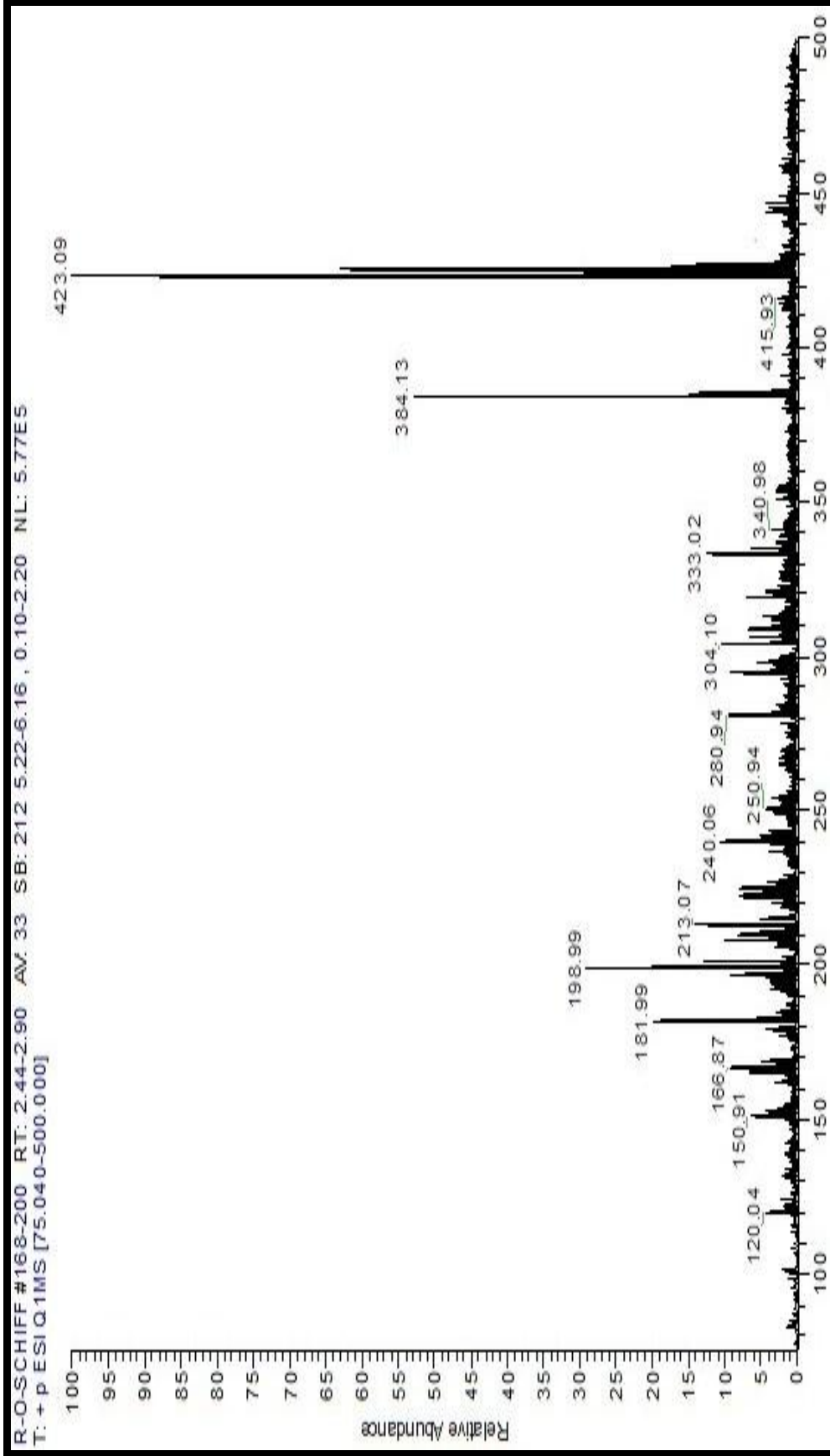
Ek Şekil 33. (8) Nolu bileşiğin Kütle spektrumu



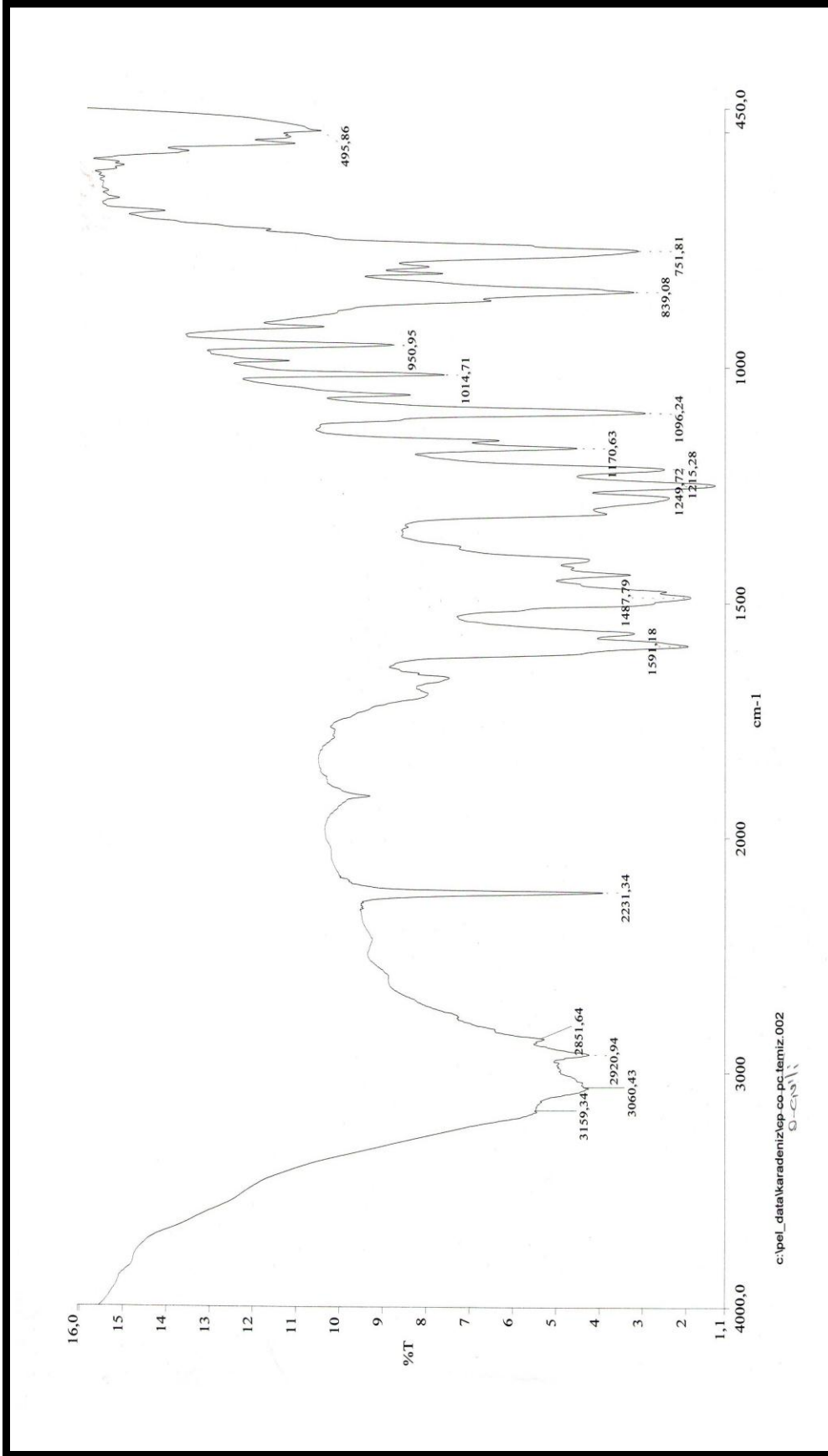
Ek Şekil 34. (9) Nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek Şekil 35.(9) Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

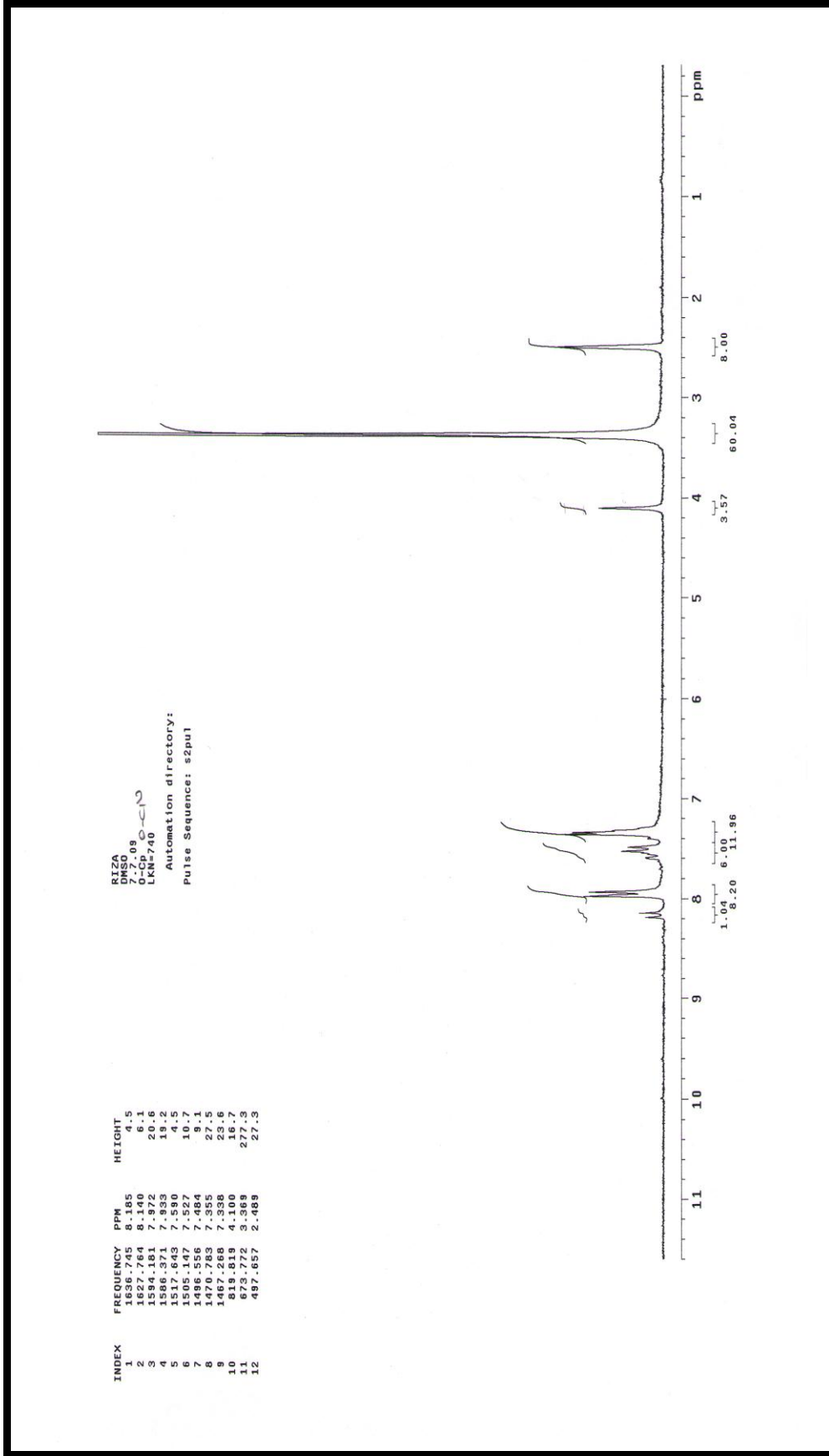
Ek Şekil 36. (9) Nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu

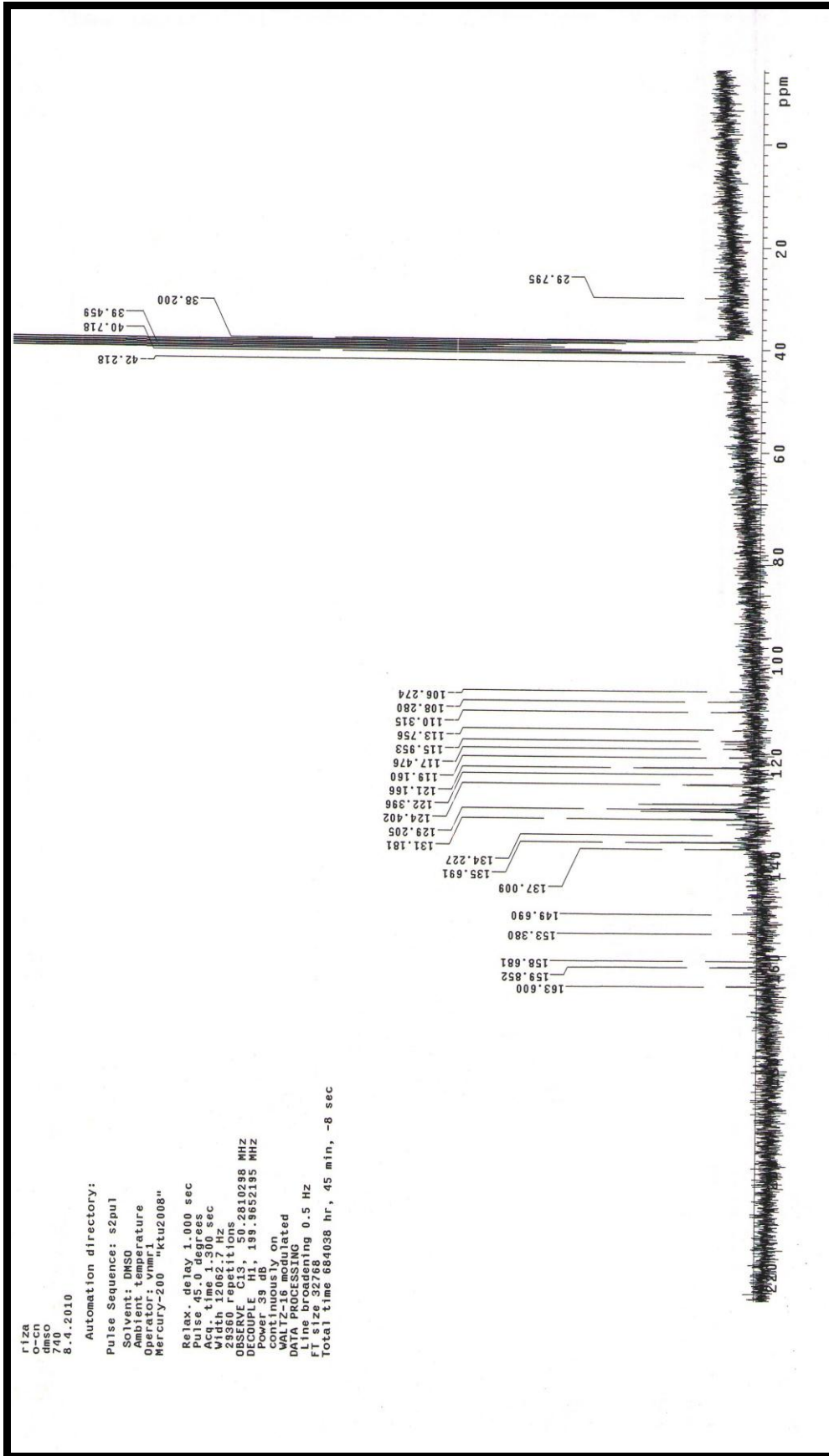


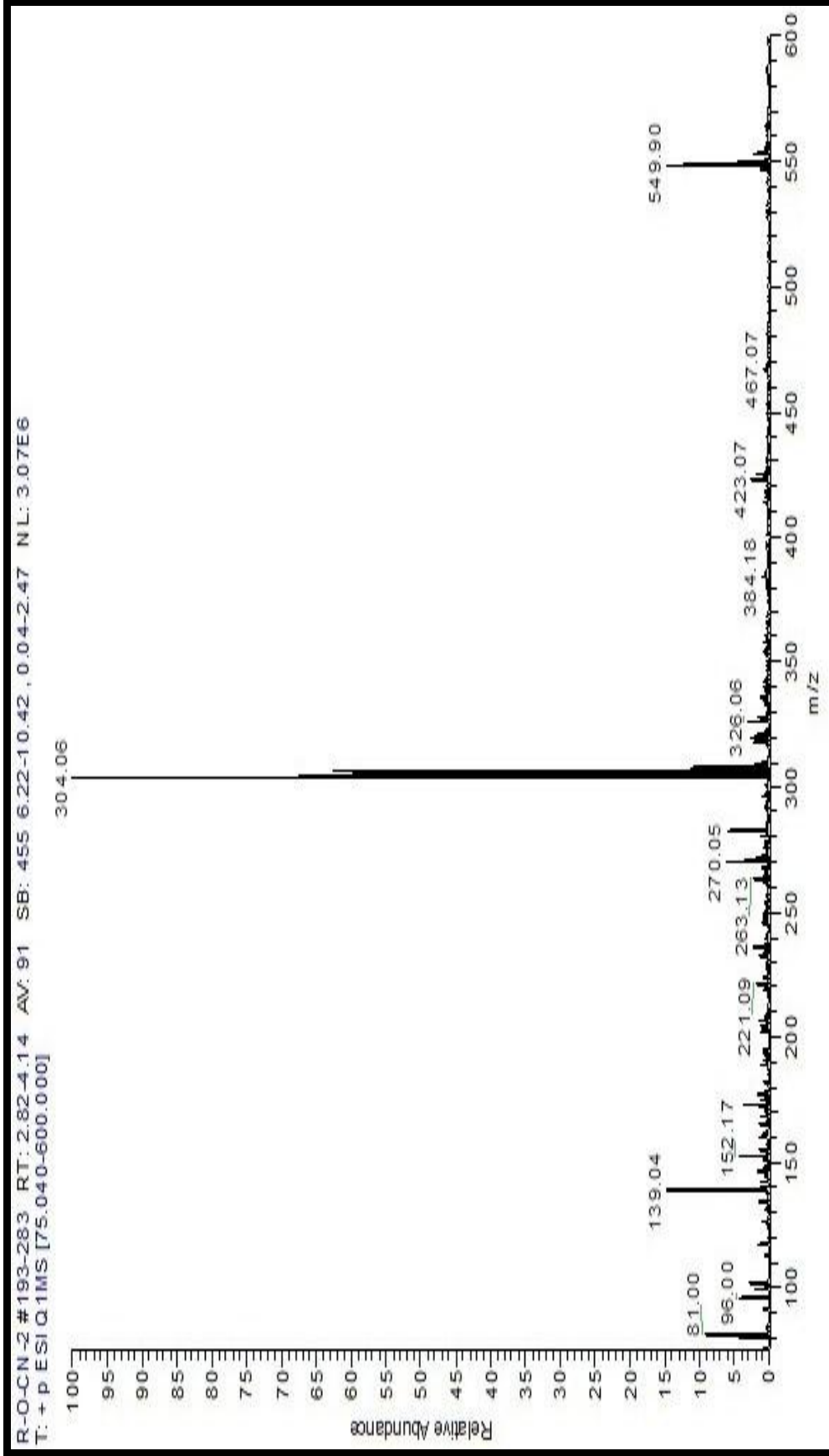
Ek Şekil 37. (9) Nolu bileşiğin Kütle spektrumu



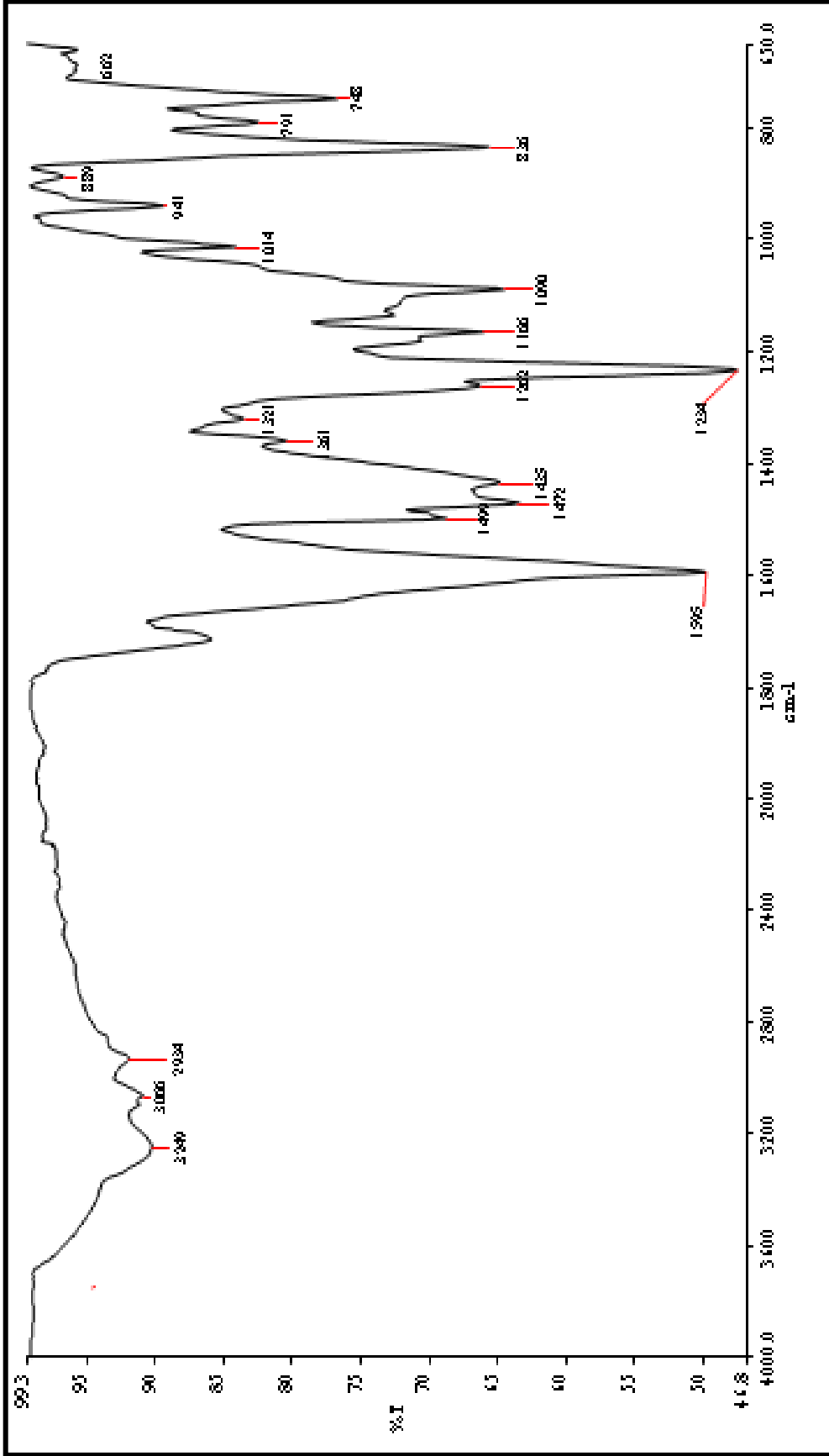
Ek Şekil 38. (10) Nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek Şekil 39. (10) Nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu

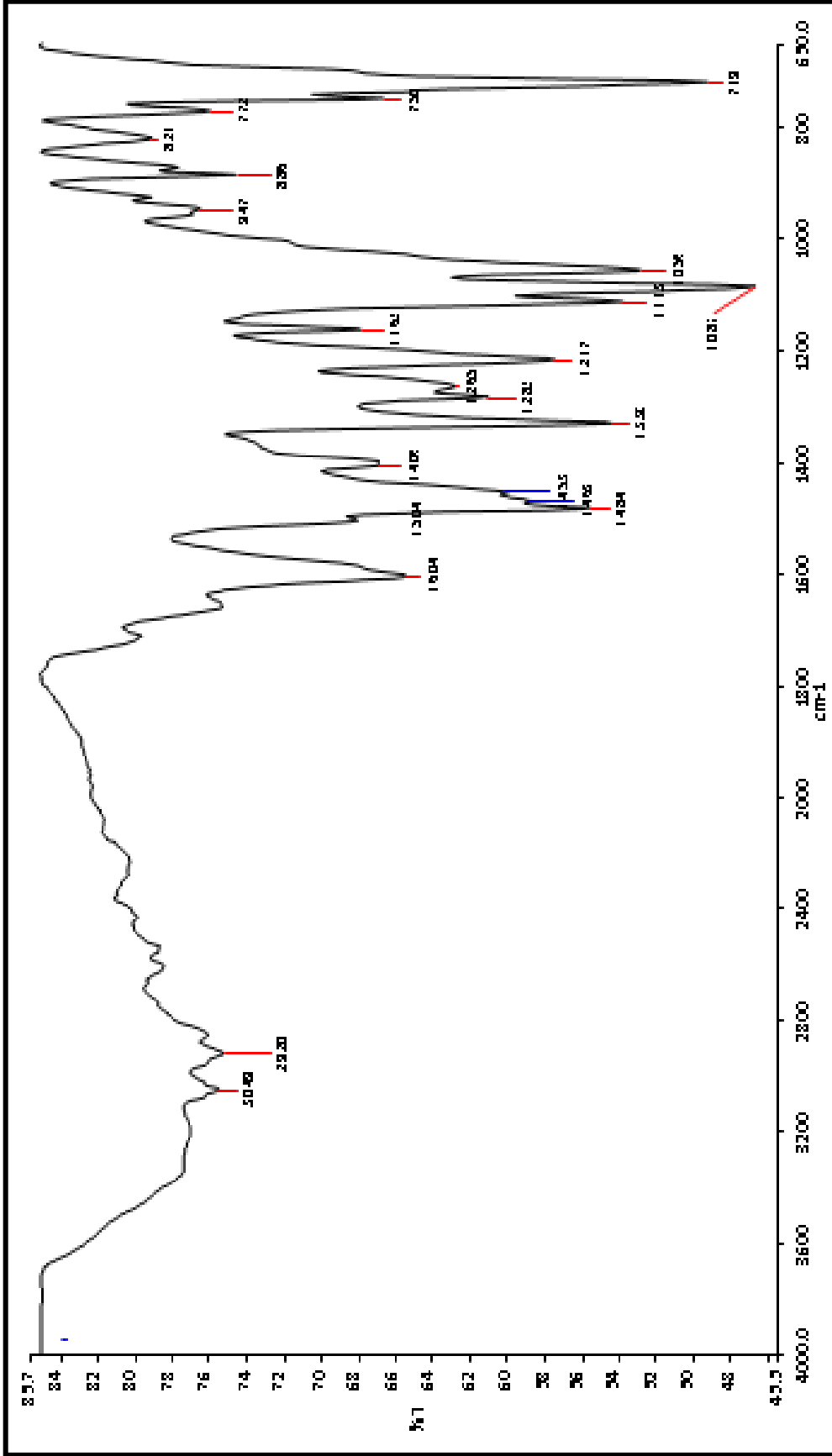

 Ek Şekil 40. (10) Nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



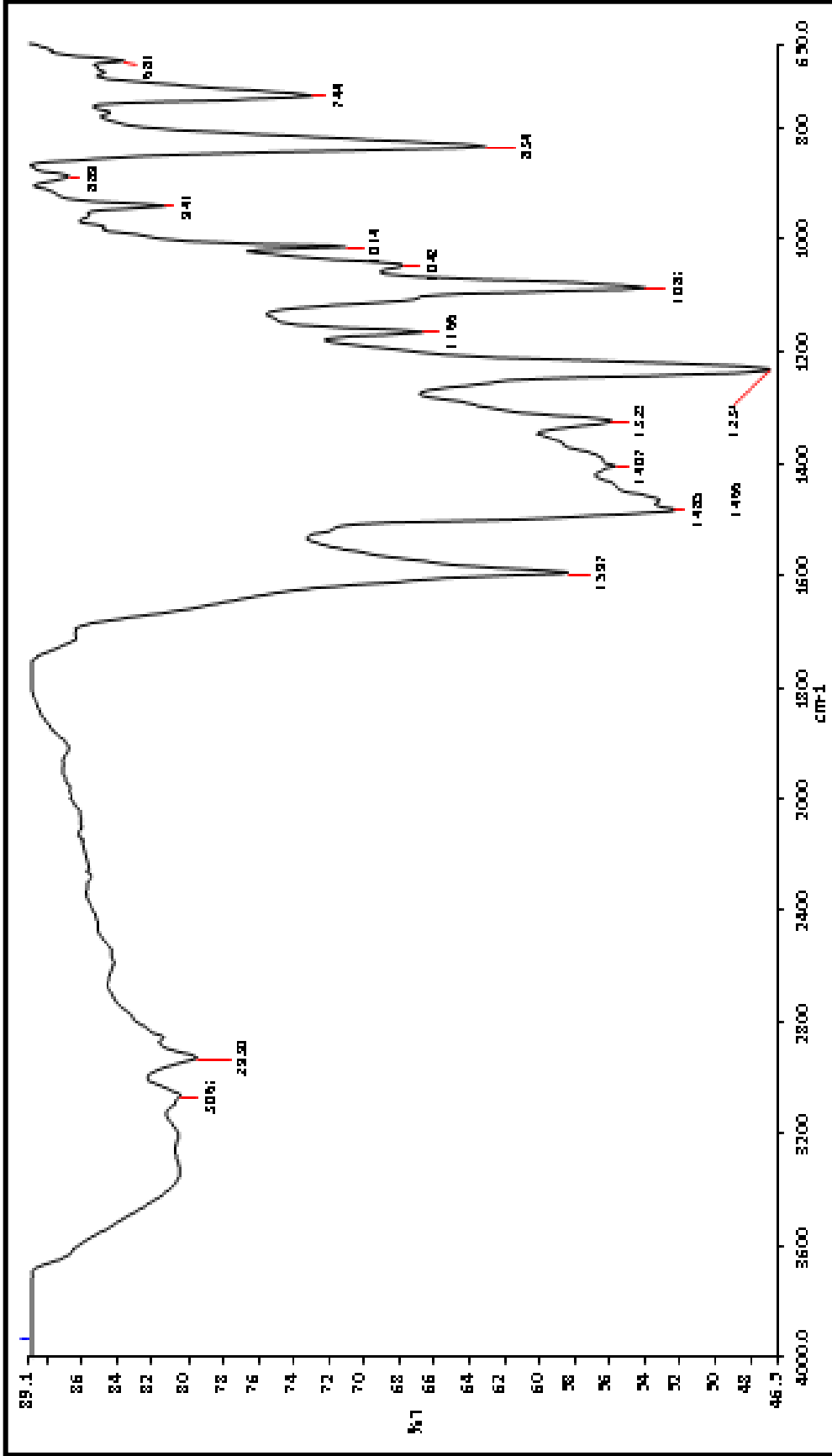
Ek Şekil 41. (10) Nolu bileşiğin Kütle spektrumu



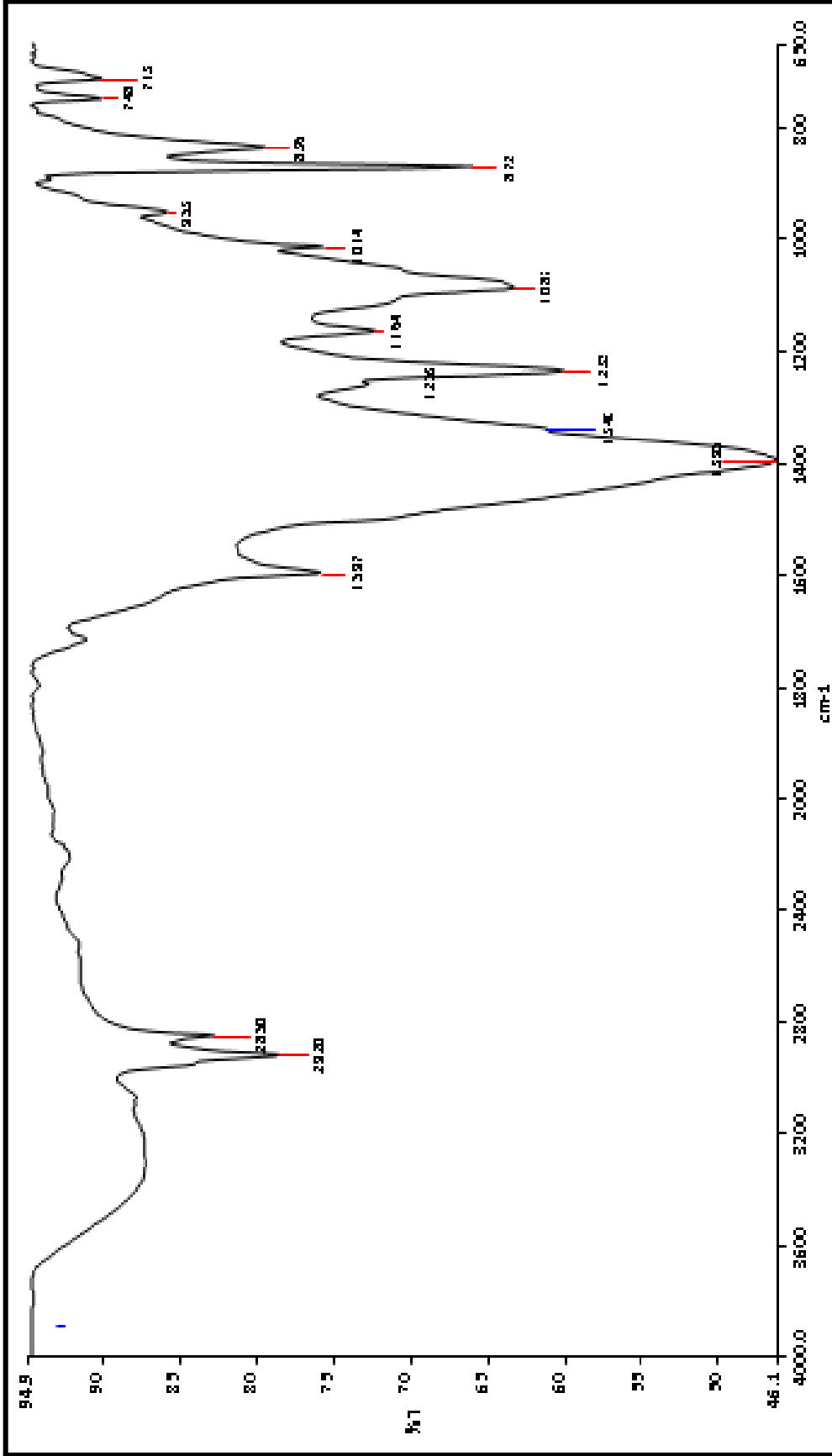
Ek Şekil 42. (11) Nolu H₂Pc bileşiğinin IR spektrumu



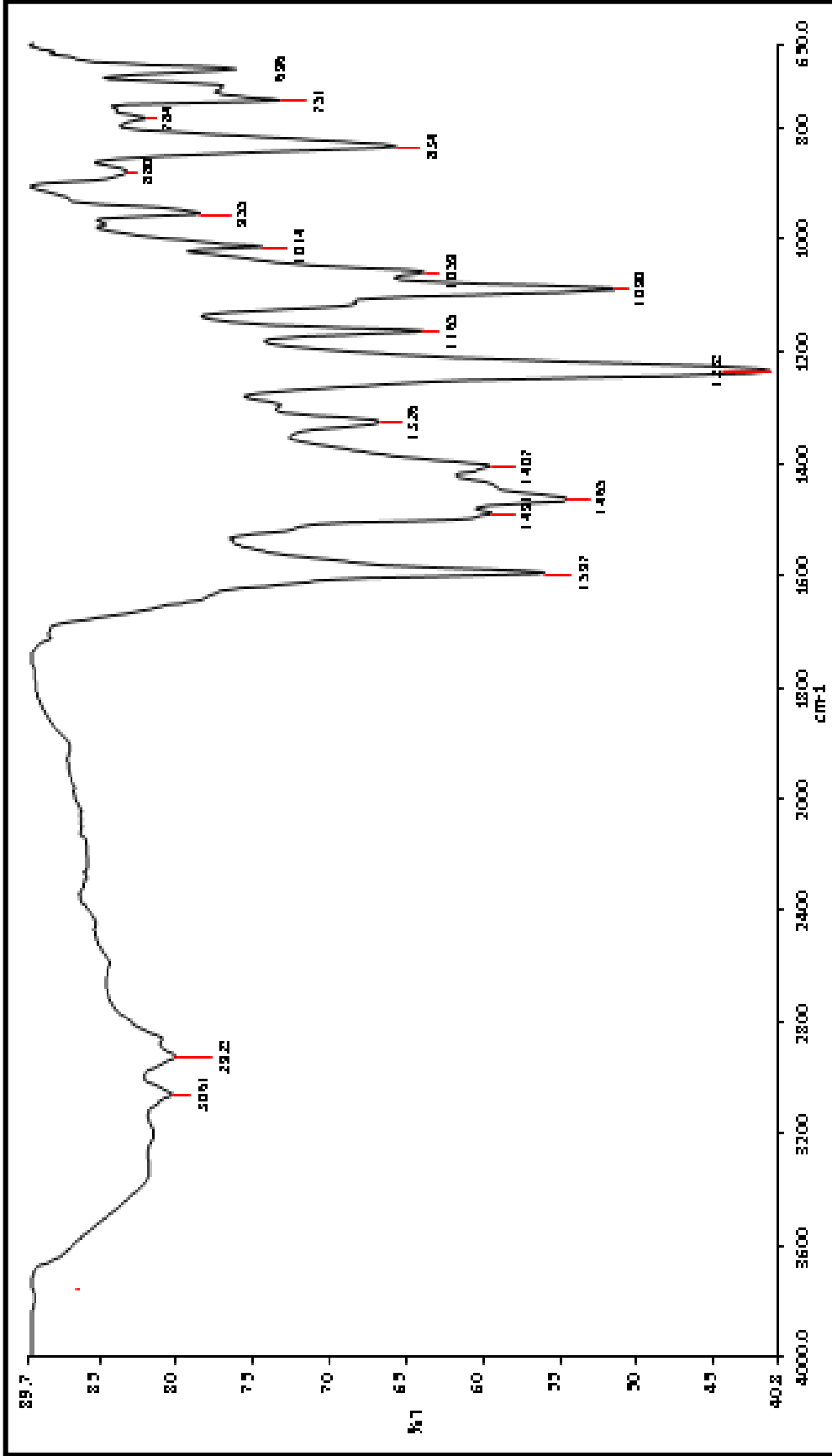
Ek Şekil 43. (12) Nolu ZnPc bileşiğinin IR spektrumu



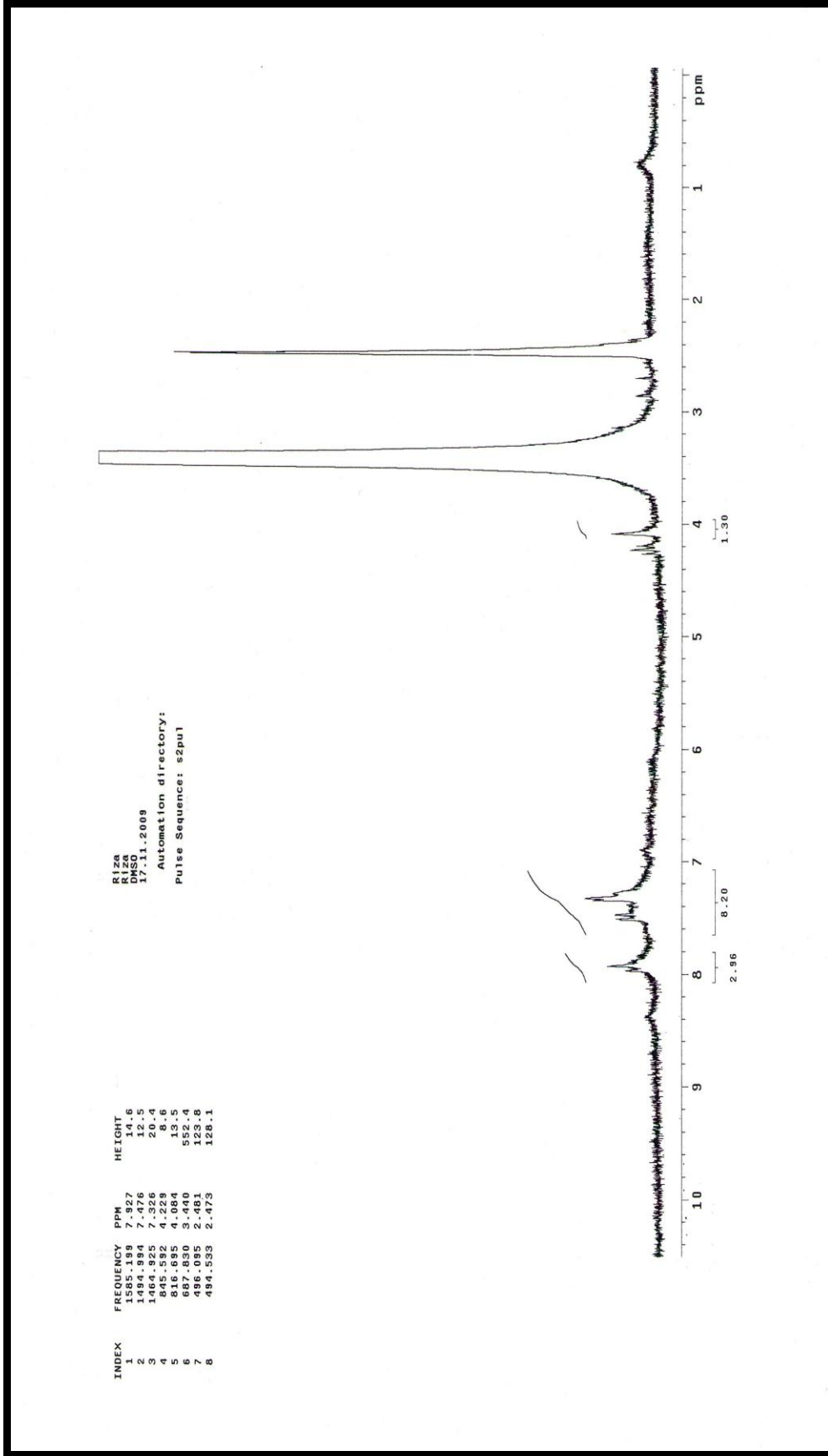
Ek Şekil 44. (13) Nolu NiPc bileşiğinin IR spektrumu



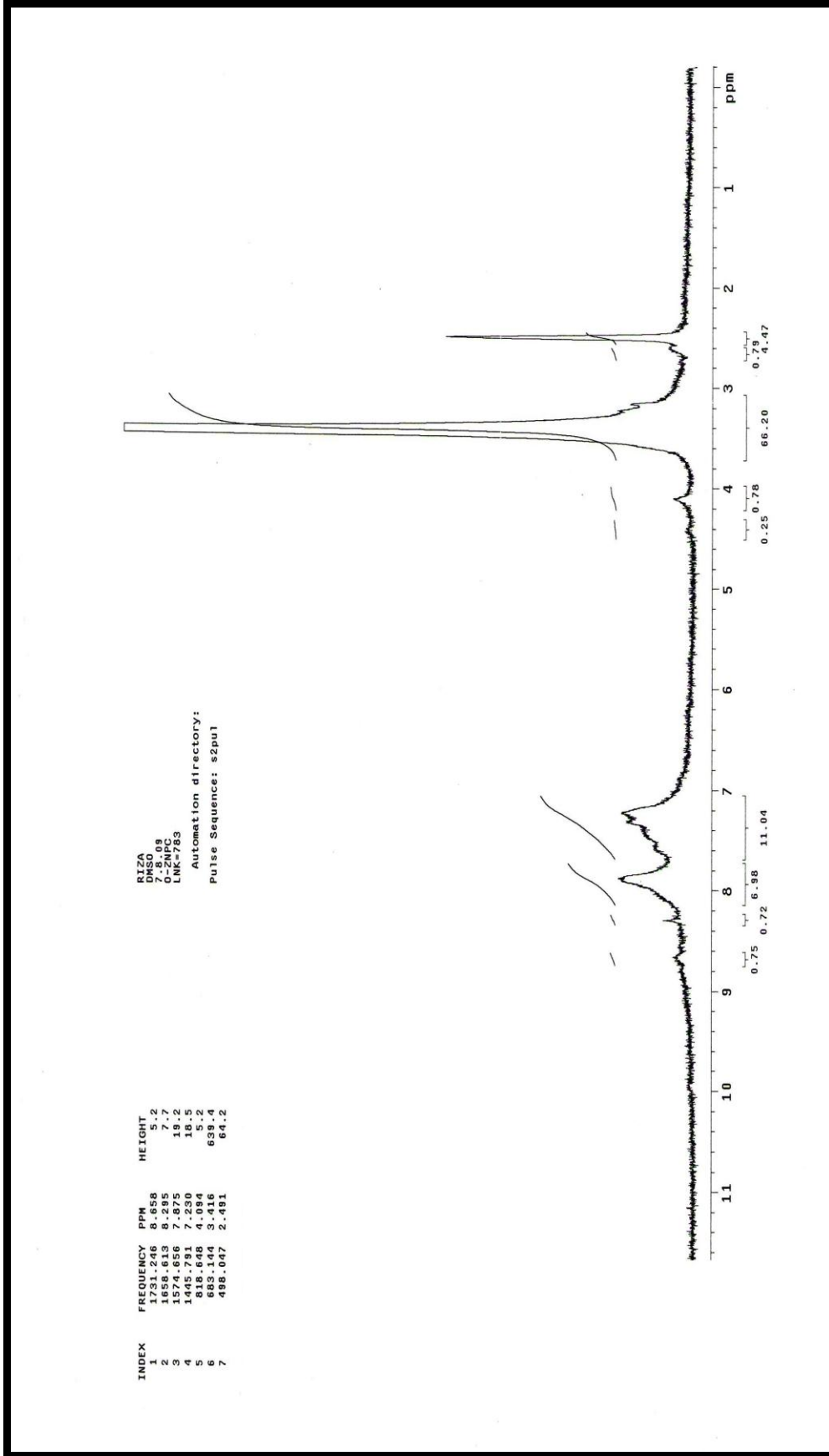
Ek Şekil 45. (14) Nolu CoPc bileşiğinin IR spektrumu

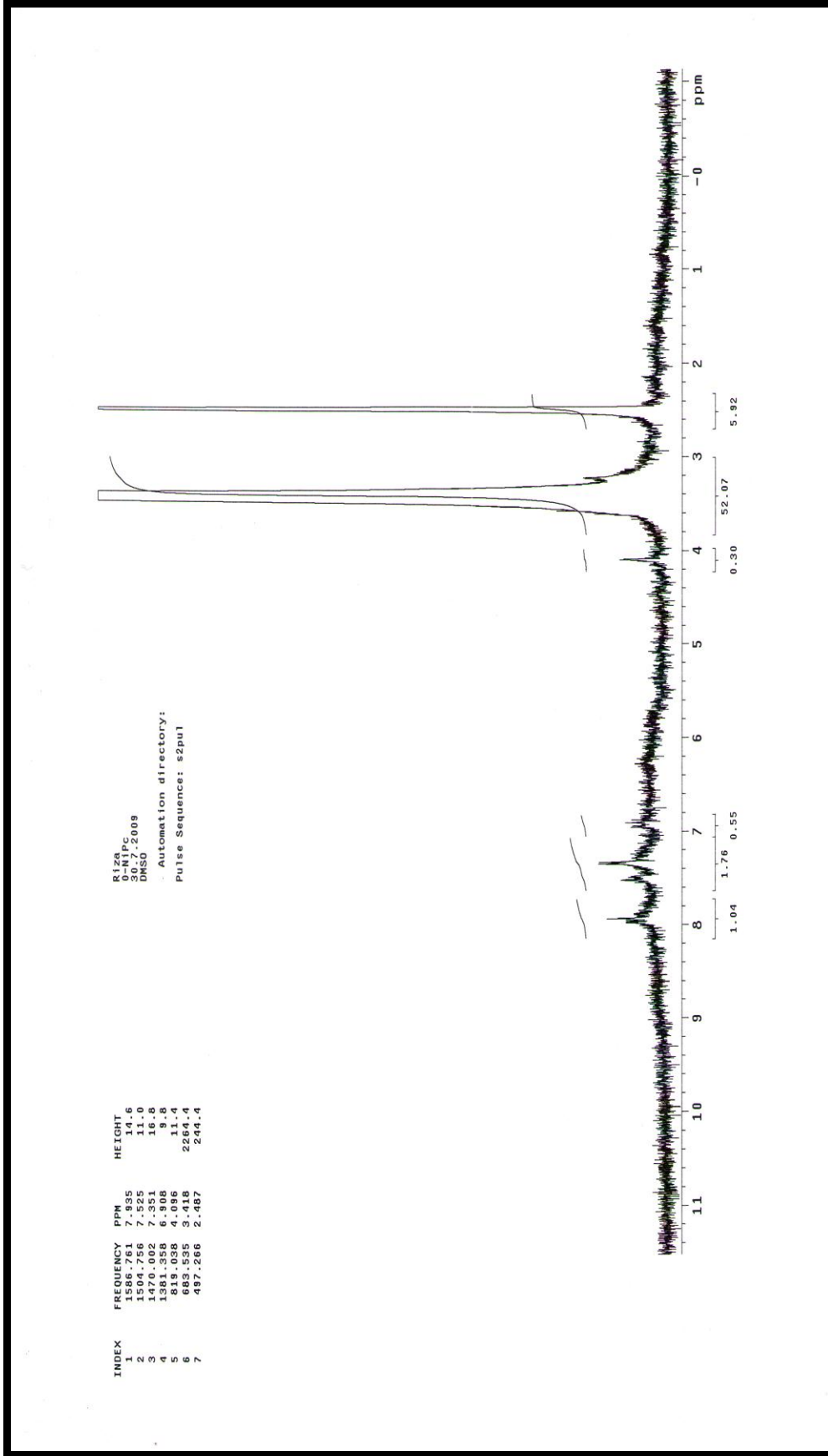


Ek Şekil 46. (15) Nolu CuPc bileşiğinin IR spektrumu

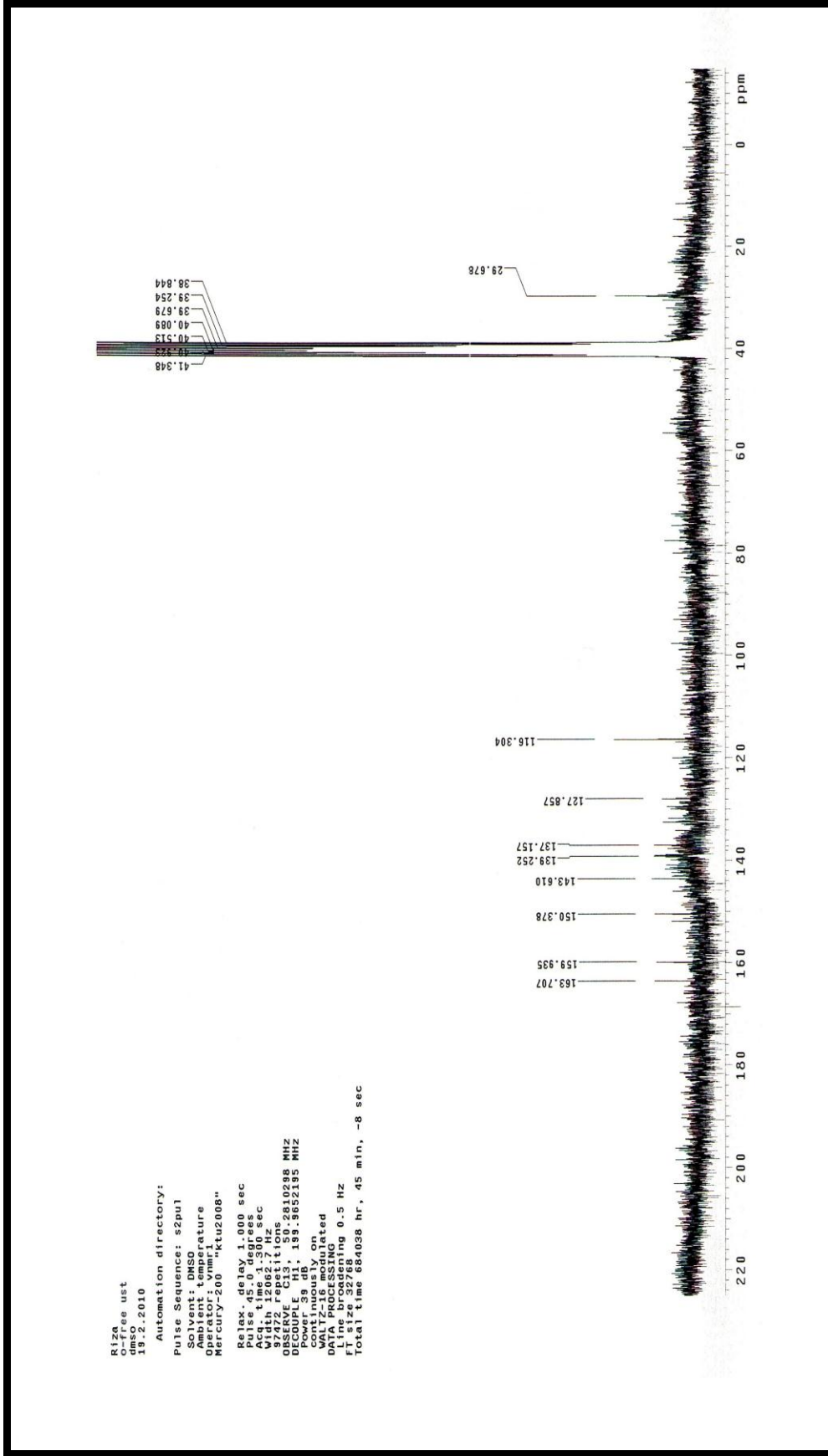


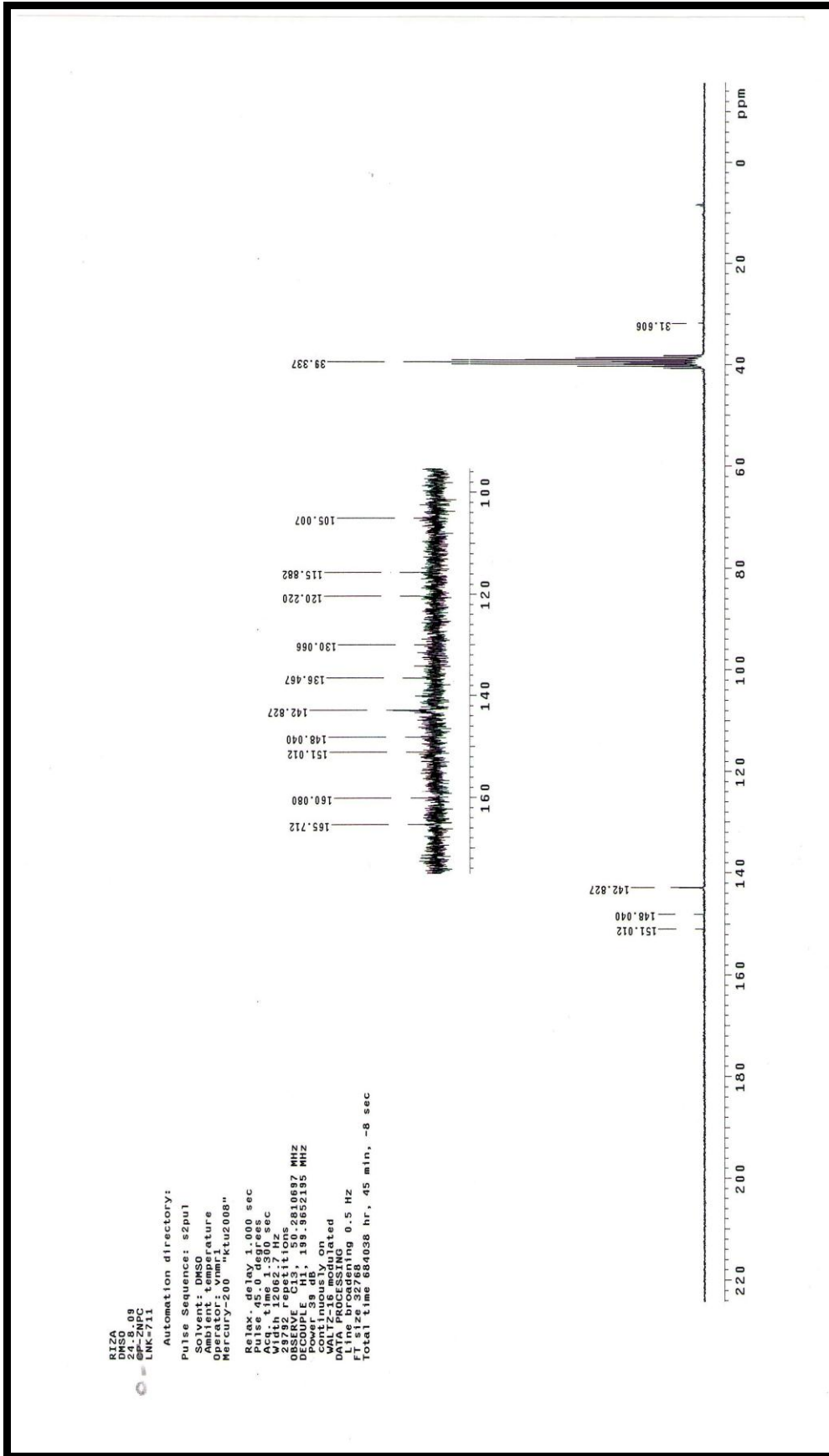
Ek Şekil 47. (11) Nolu H₂Pc bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

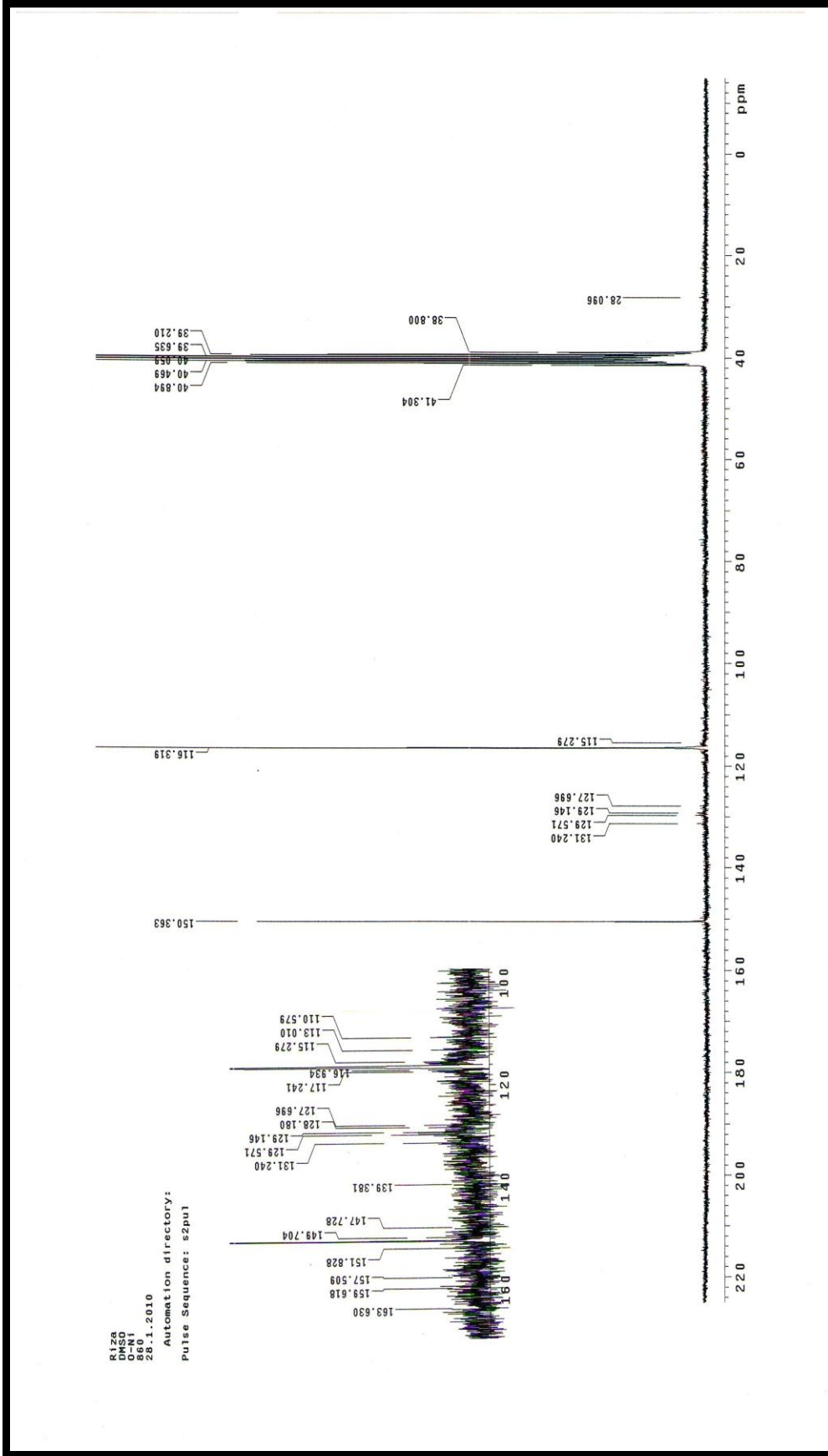

 Ek Şekil 48. (12) Nolu ZnPc bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



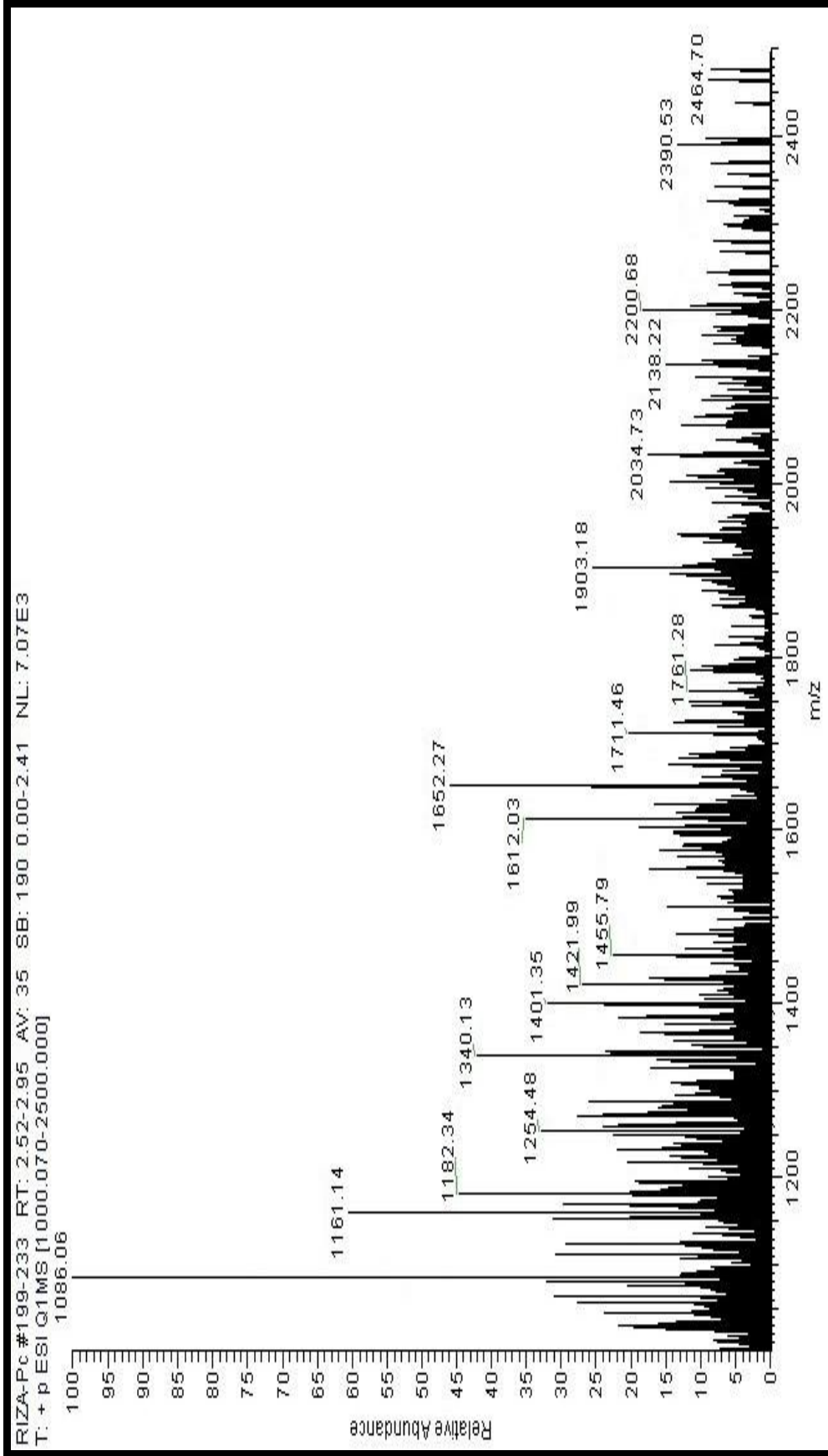
Ek Şekil 49. (13) Nolu NiPc bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu


 Ek Şekil 50. (11) Nolu H₂Pc bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

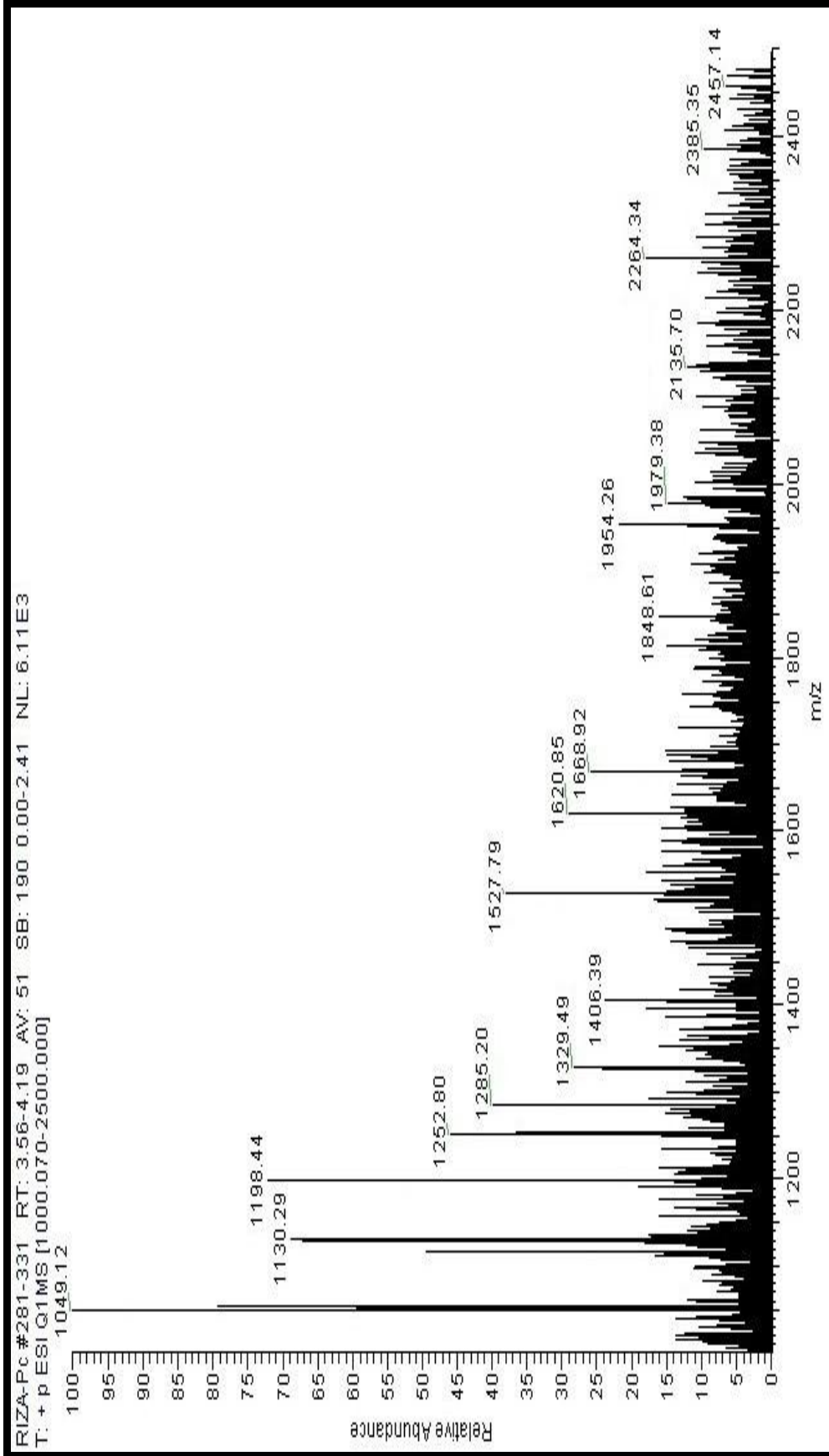

 Ek Şekil 51. (12) Nolu ZnPc bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



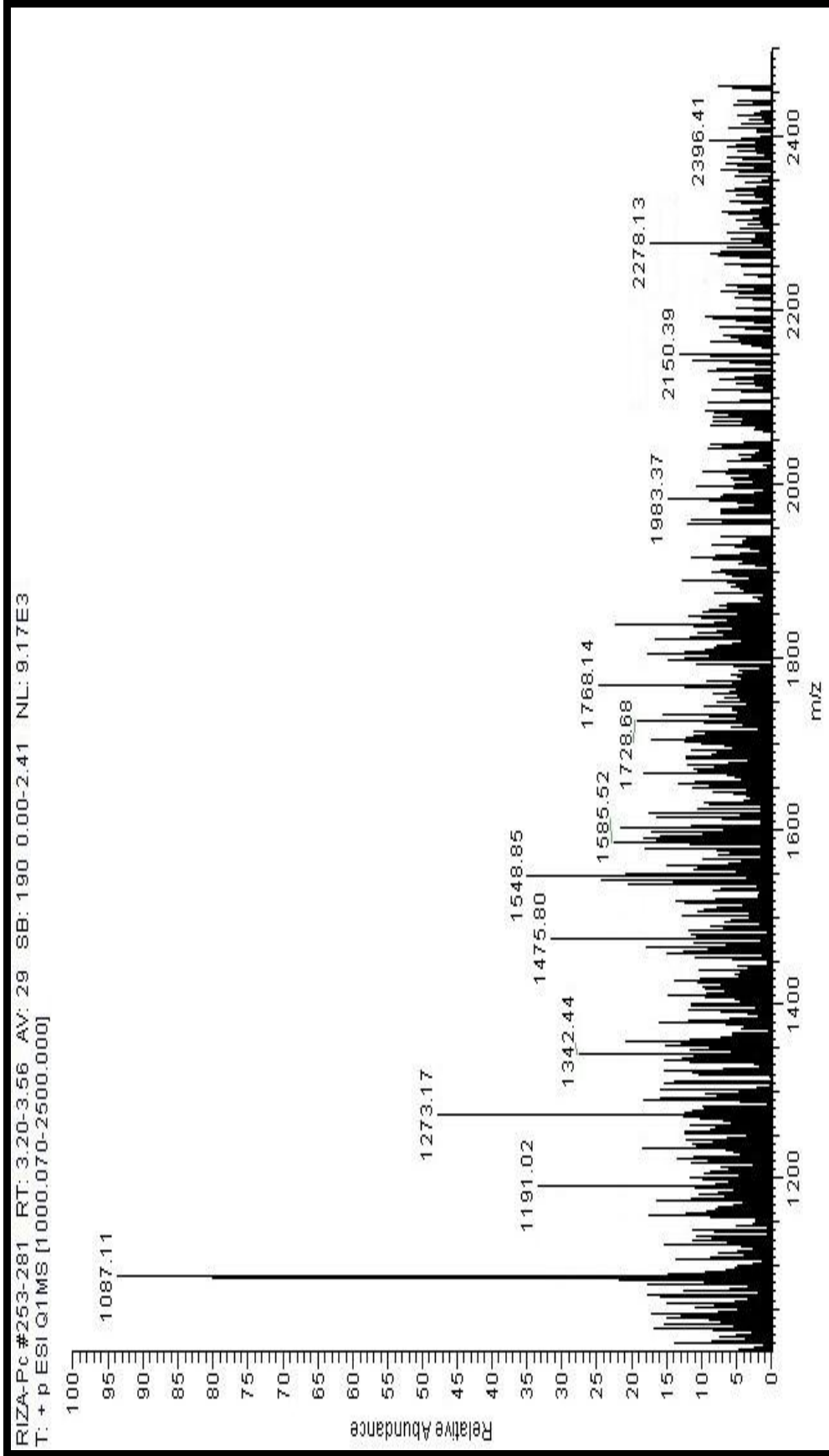
Ek Şekil 52. (13) Nolu NiPc bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



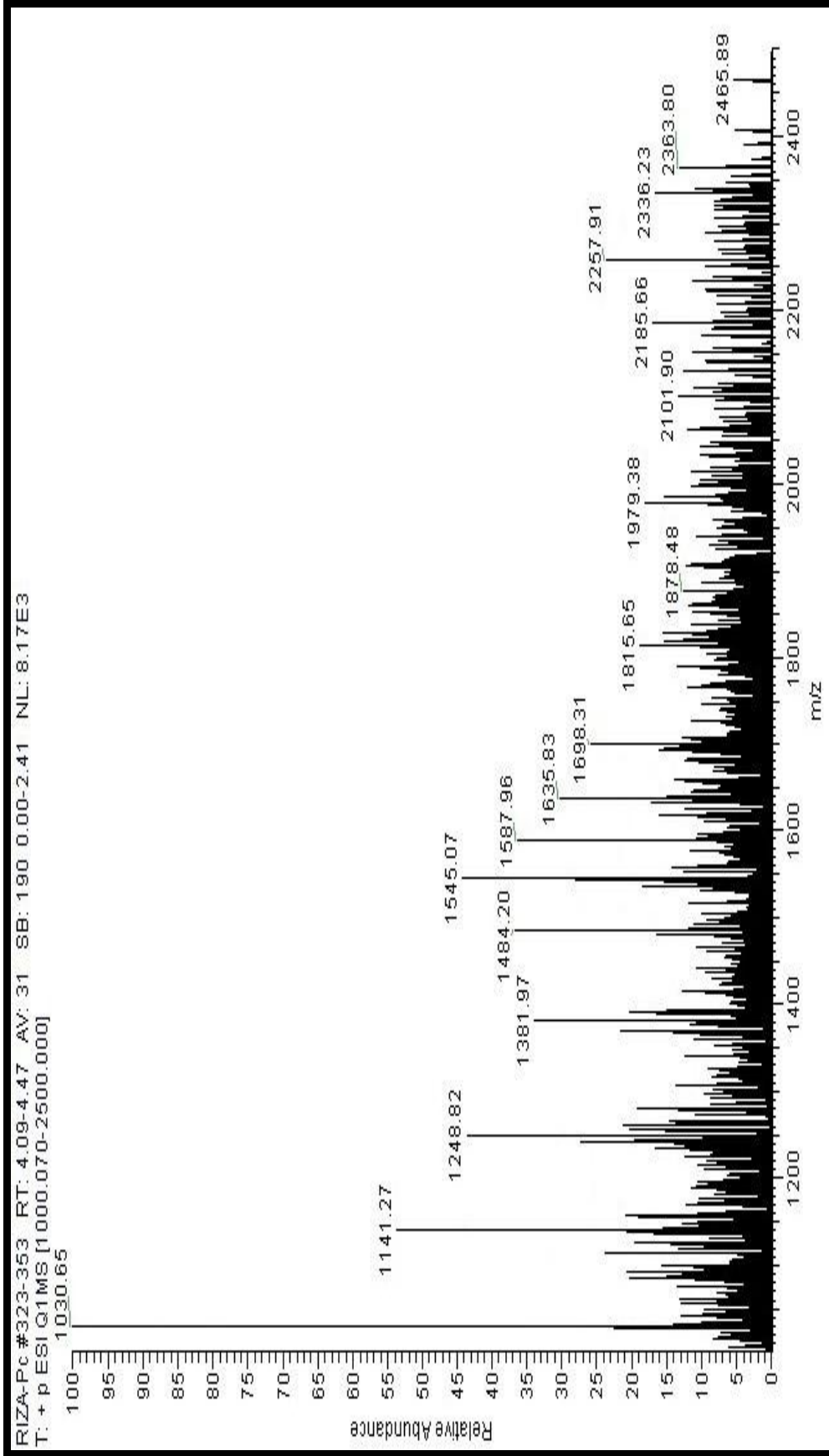
Ek Şekil 53. (11) Nolu H₂Pc bileşiğinin Kütle spektrumu



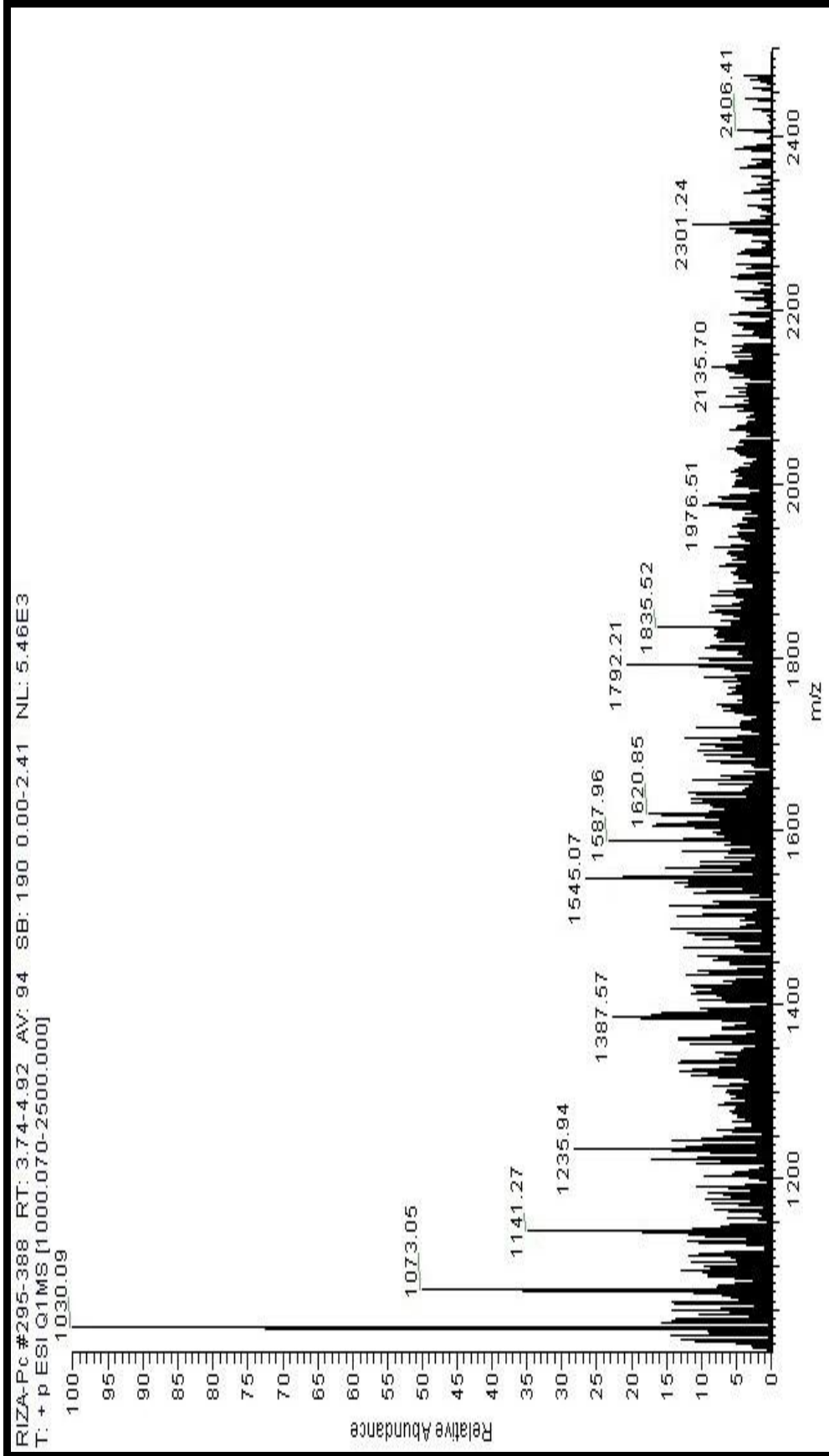
Ek Şekil 54. (12) Nolu ZnPc bileşiğinin Kütle spektrumu



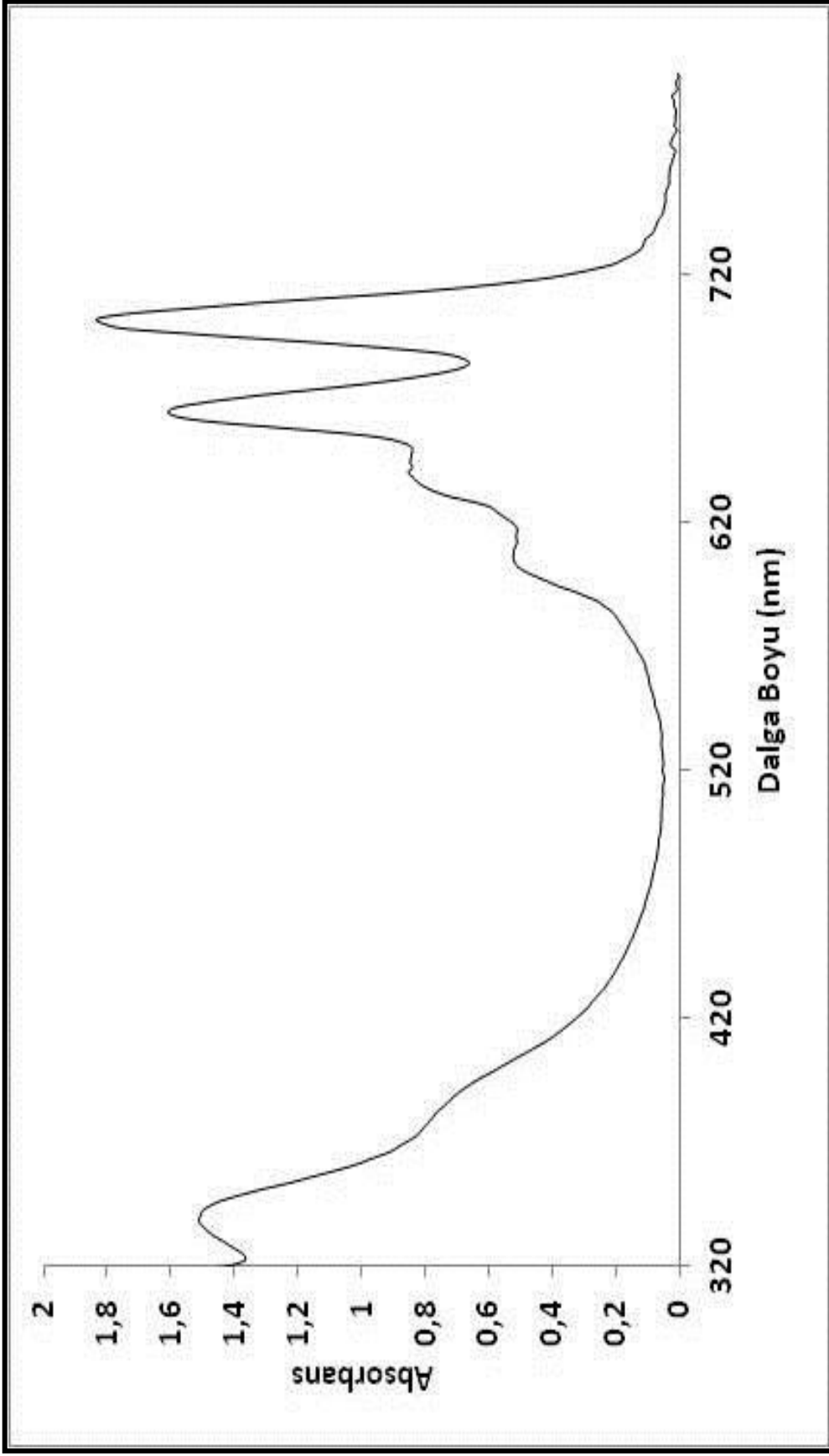
Ek Şekil 55. (13) Nolu NiPc bileşiğinin Kütle spektrumu



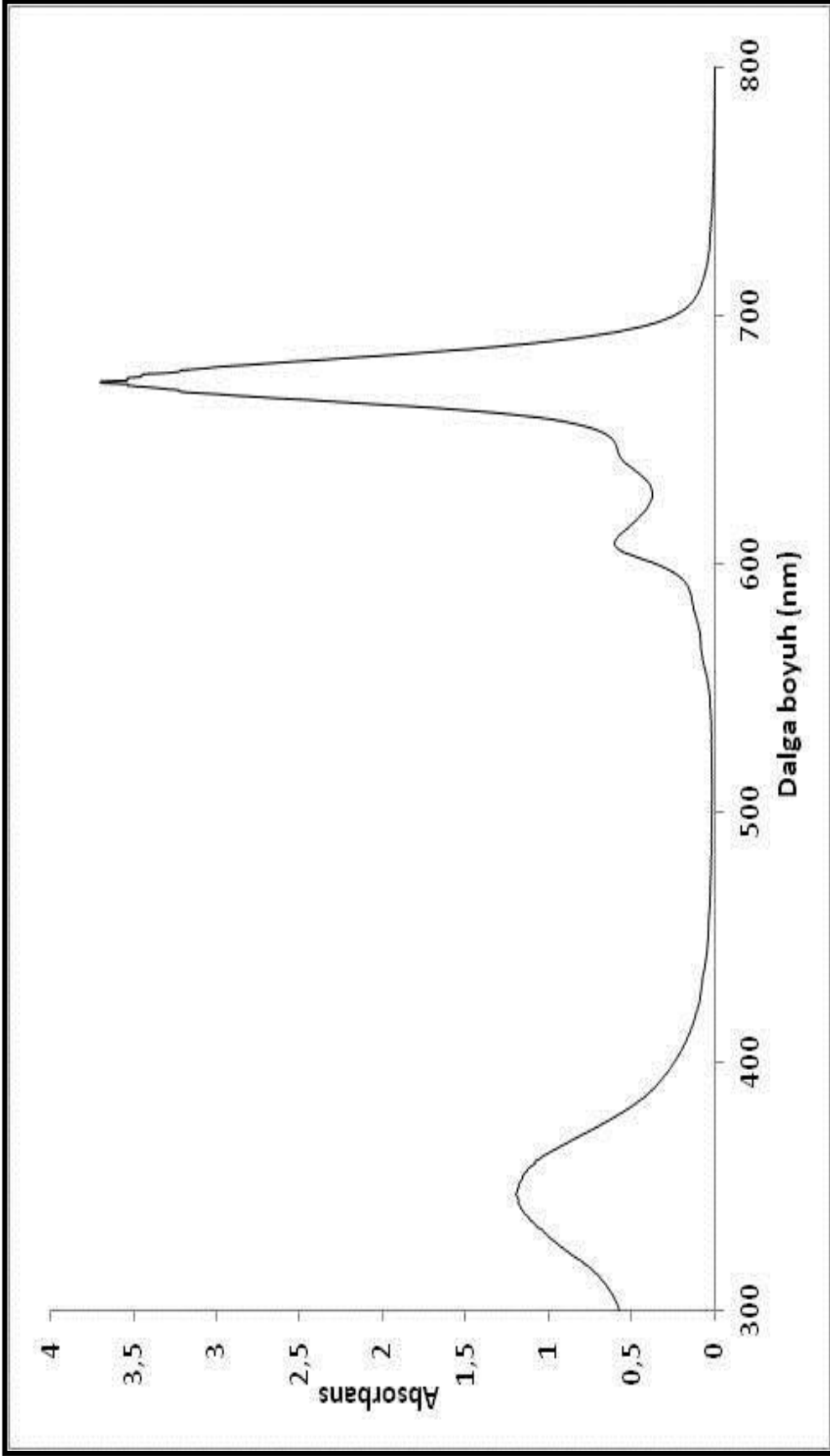
Ek Şekil 56. (14) Nolu CoPc bileşiğinin Kütle spektrumu



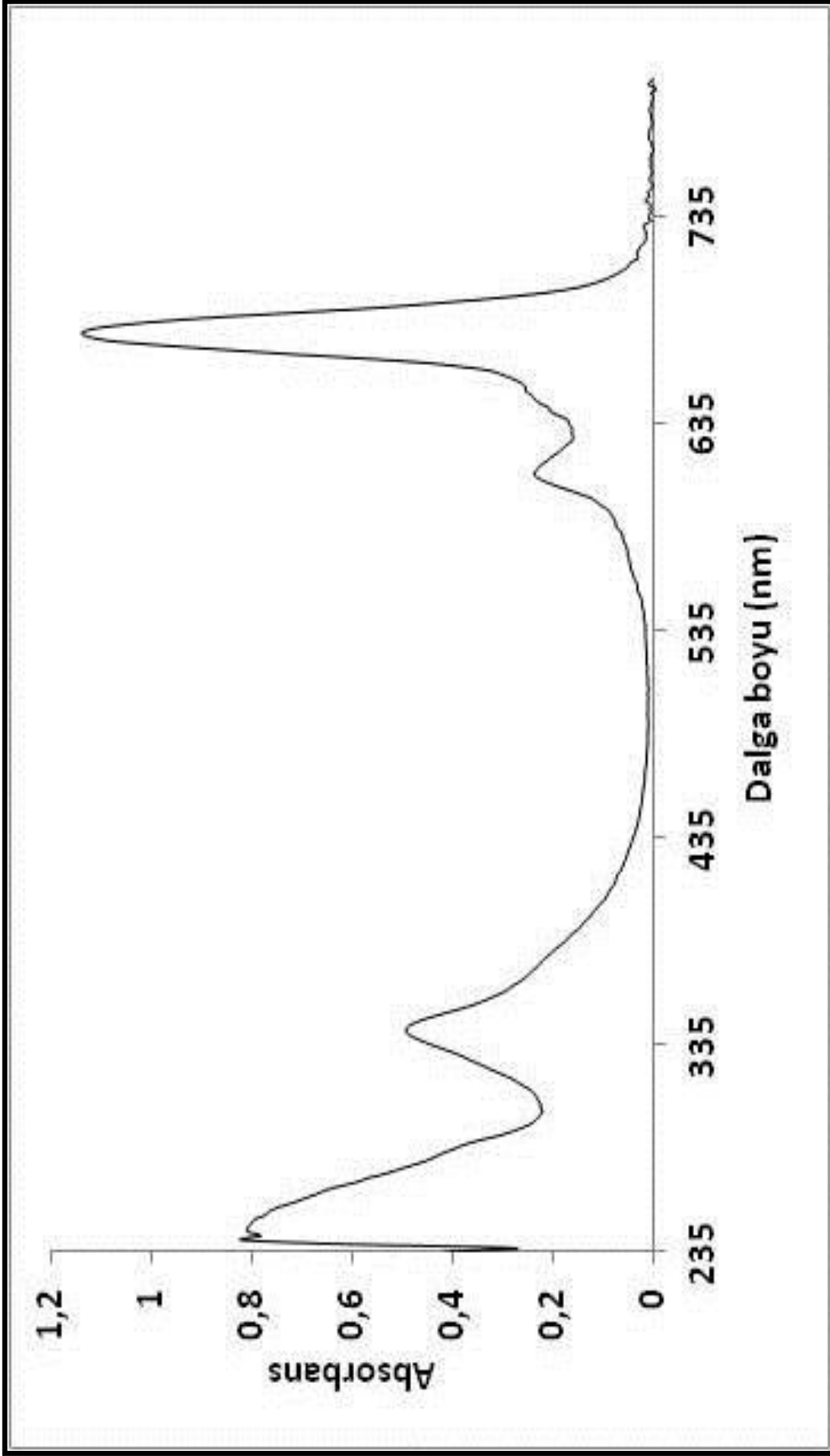
Ek Şekil 57. (15) Nolu CuPc bileşiğinin Kütle spektrumu



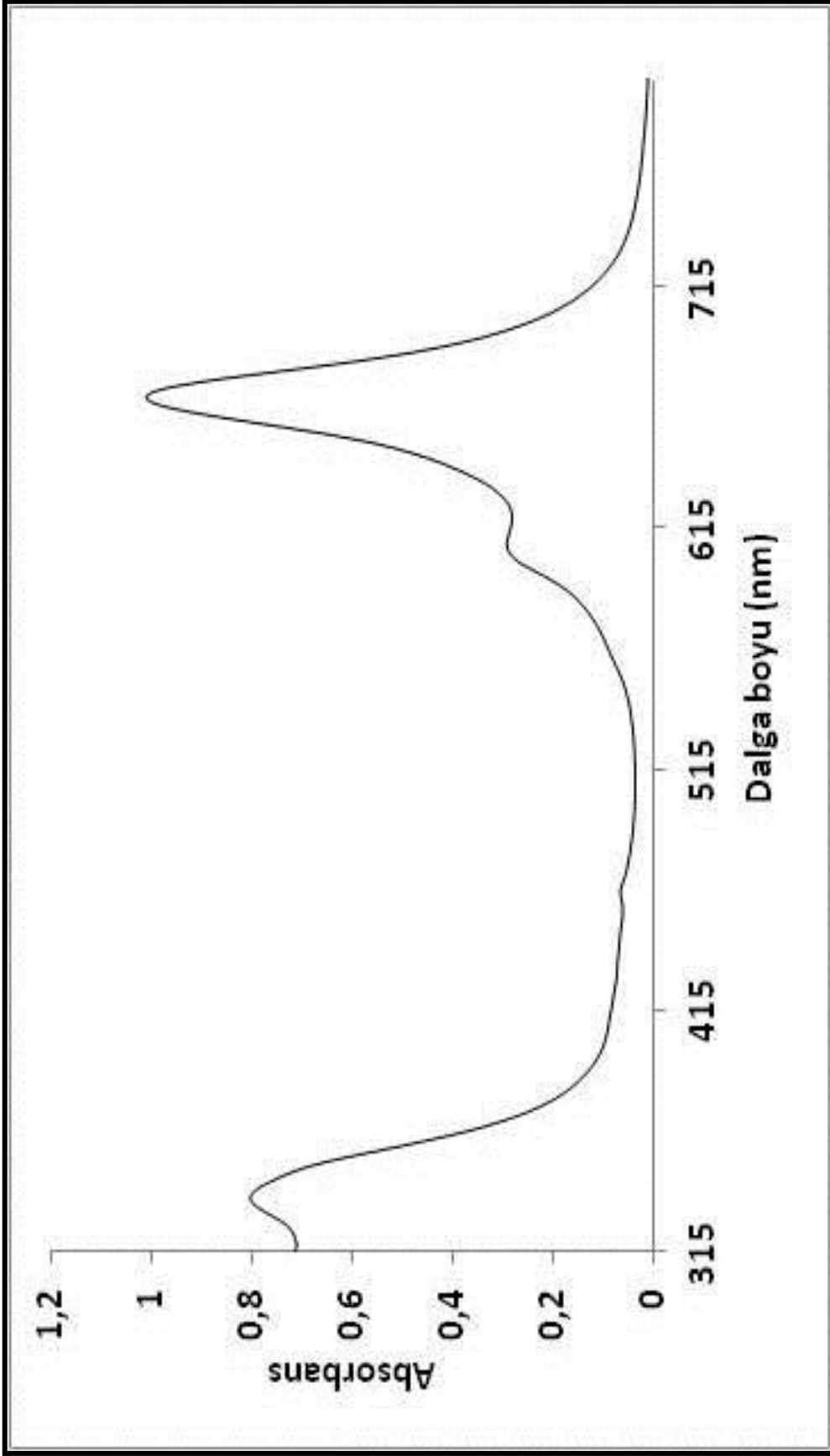
Ek Şekil 58. (11) Nolu H₂Pc bileşiminin UV-Vis spektrumu



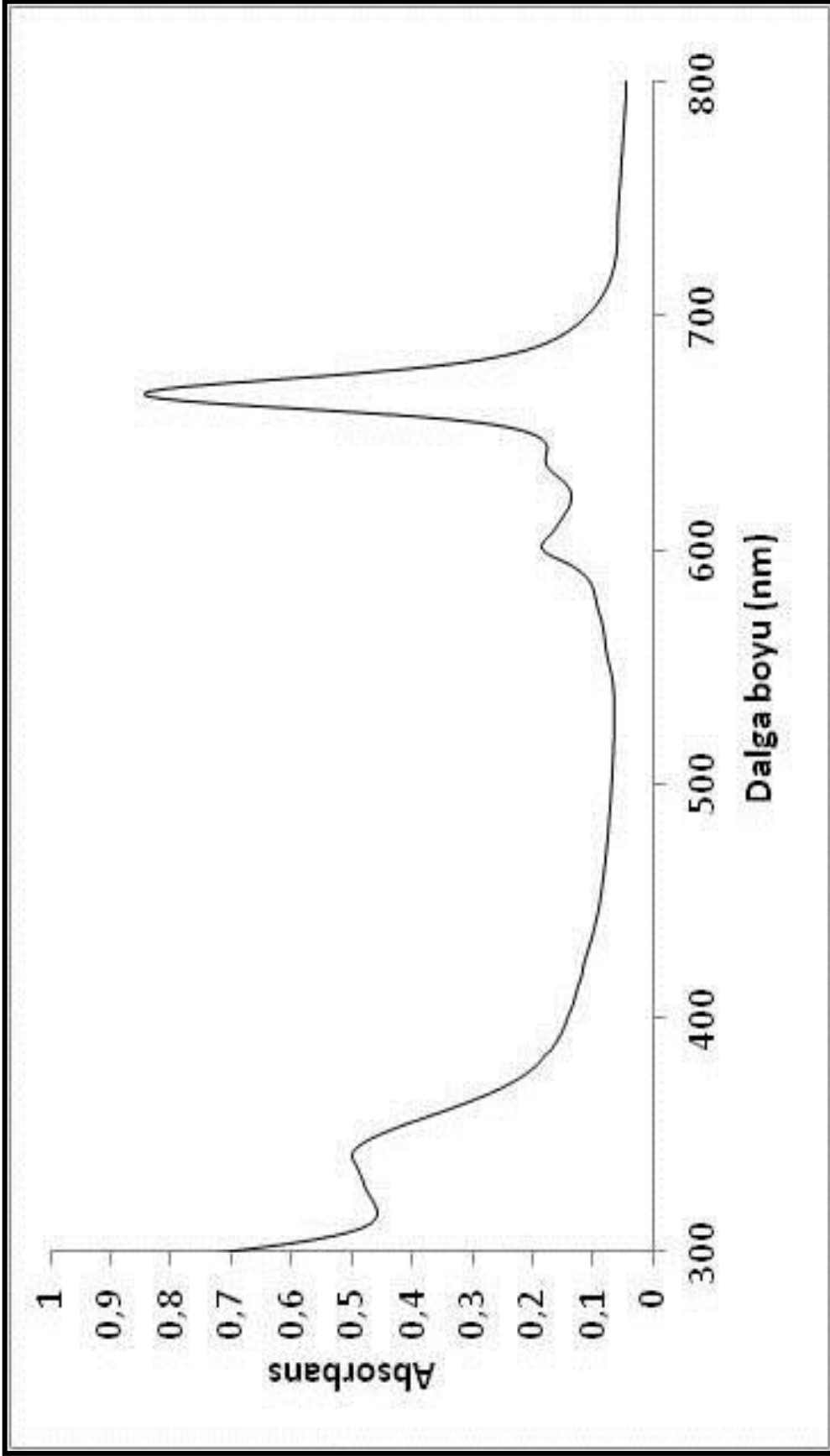
Ek Şekil 59. (12) Nolu ZnPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



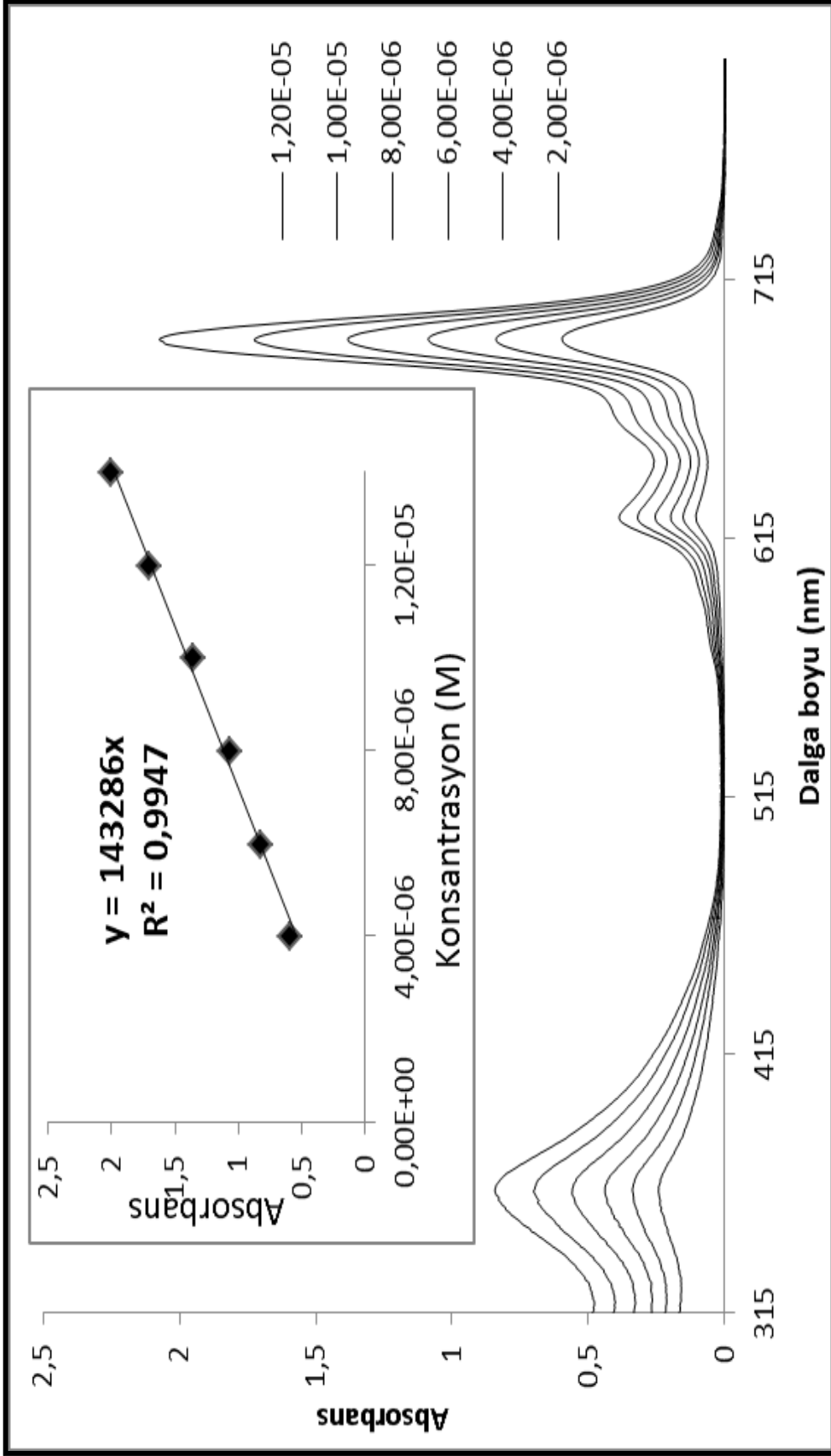
Ek Şekil 60. (13) Nolu NiPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



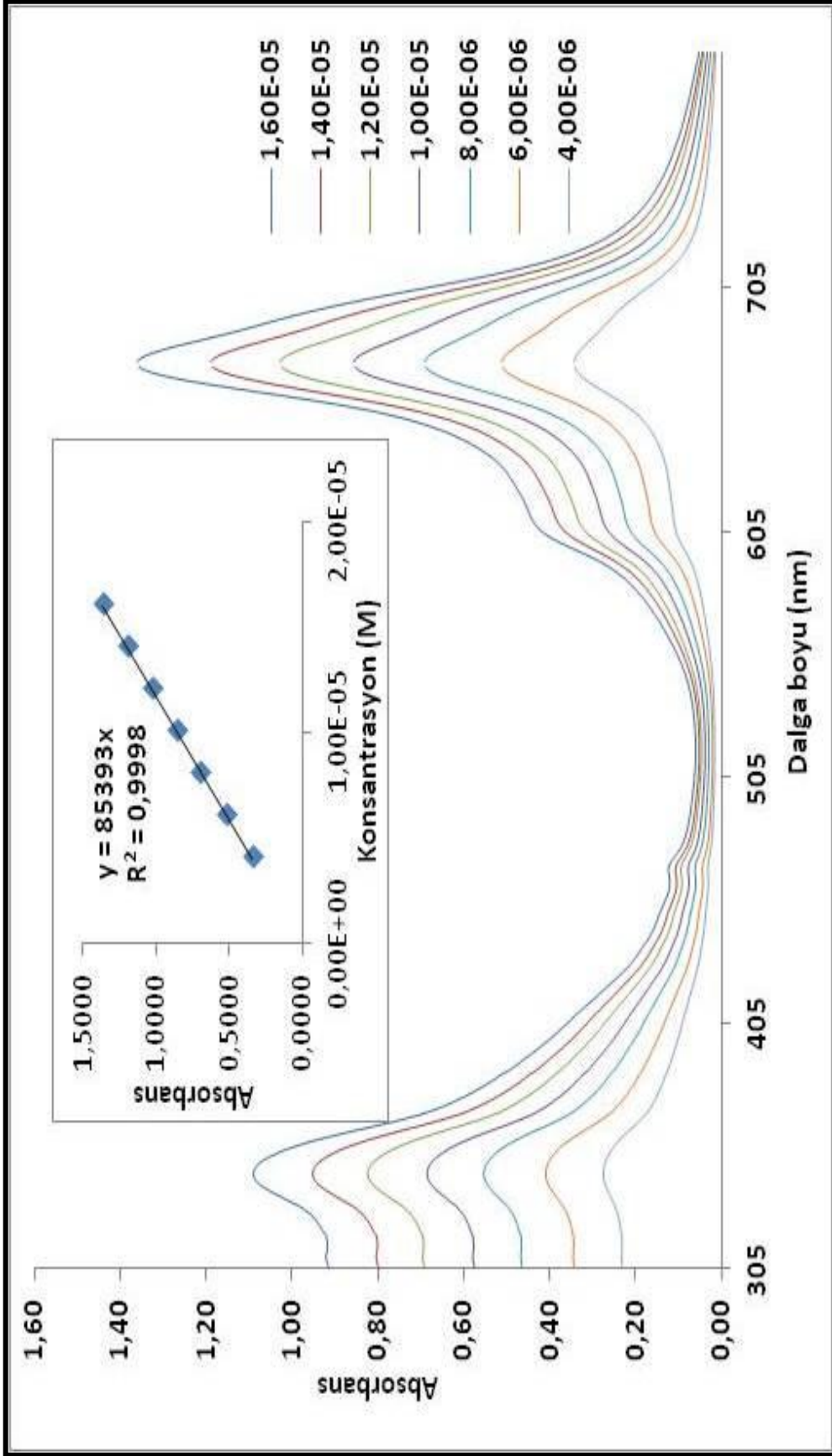
Ek Şekil 61. (14) Nolu CoPc bileşiminin UV-Vis spektrumu



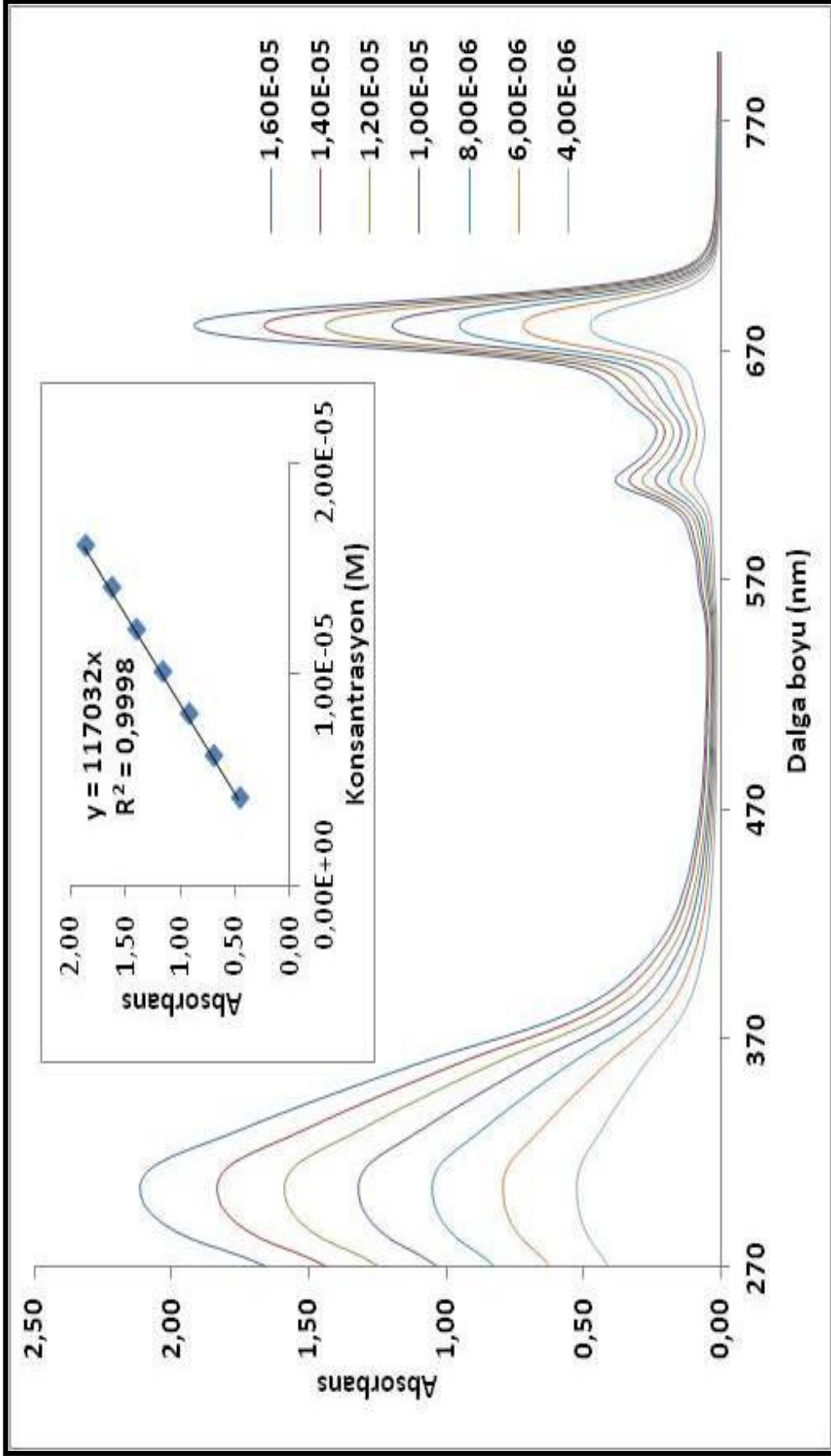
Ek Şekil 62. (15) Nolu CuPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



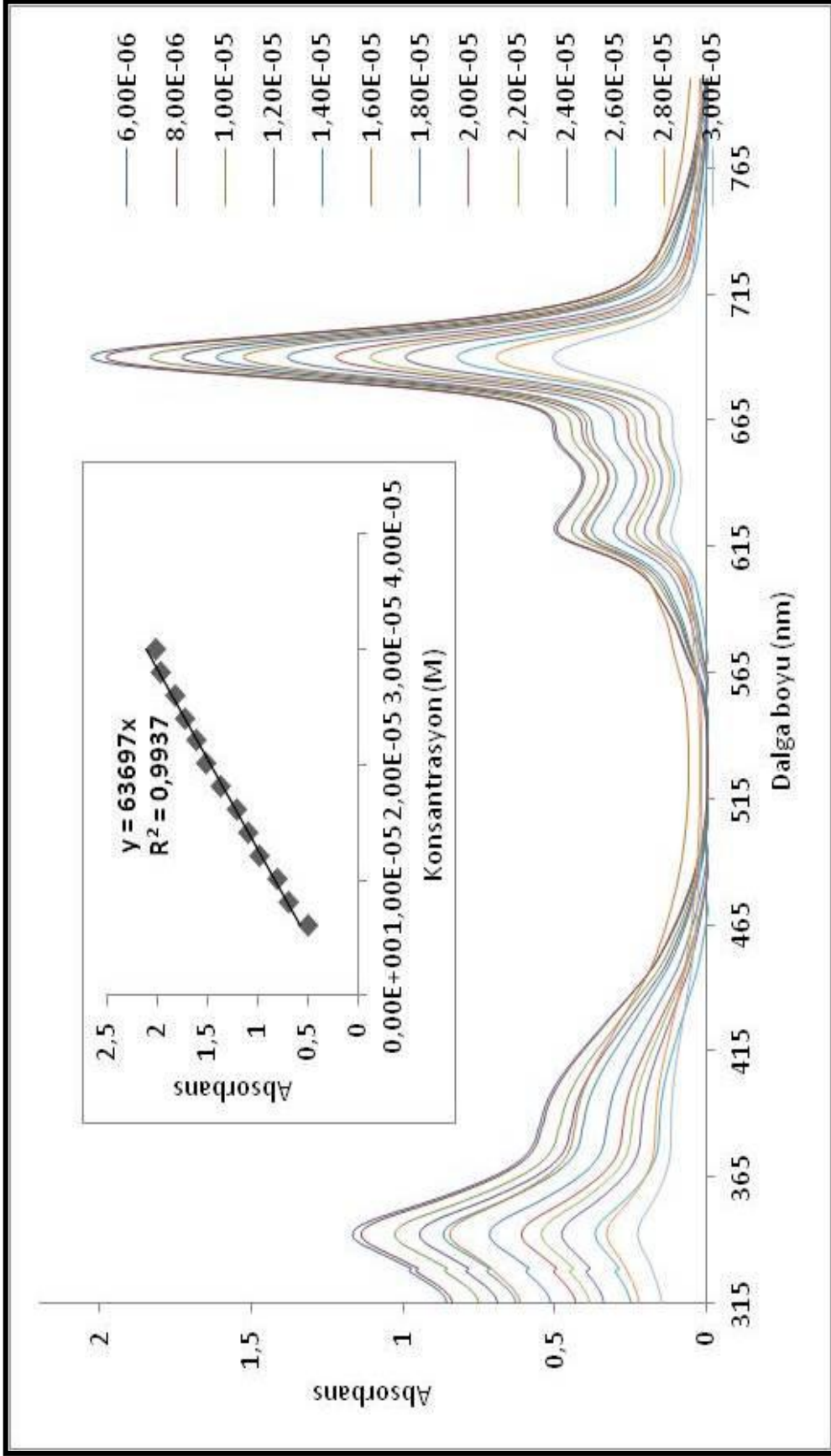
Ek Şekil 63. (3) Nolu ZnPc bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumu



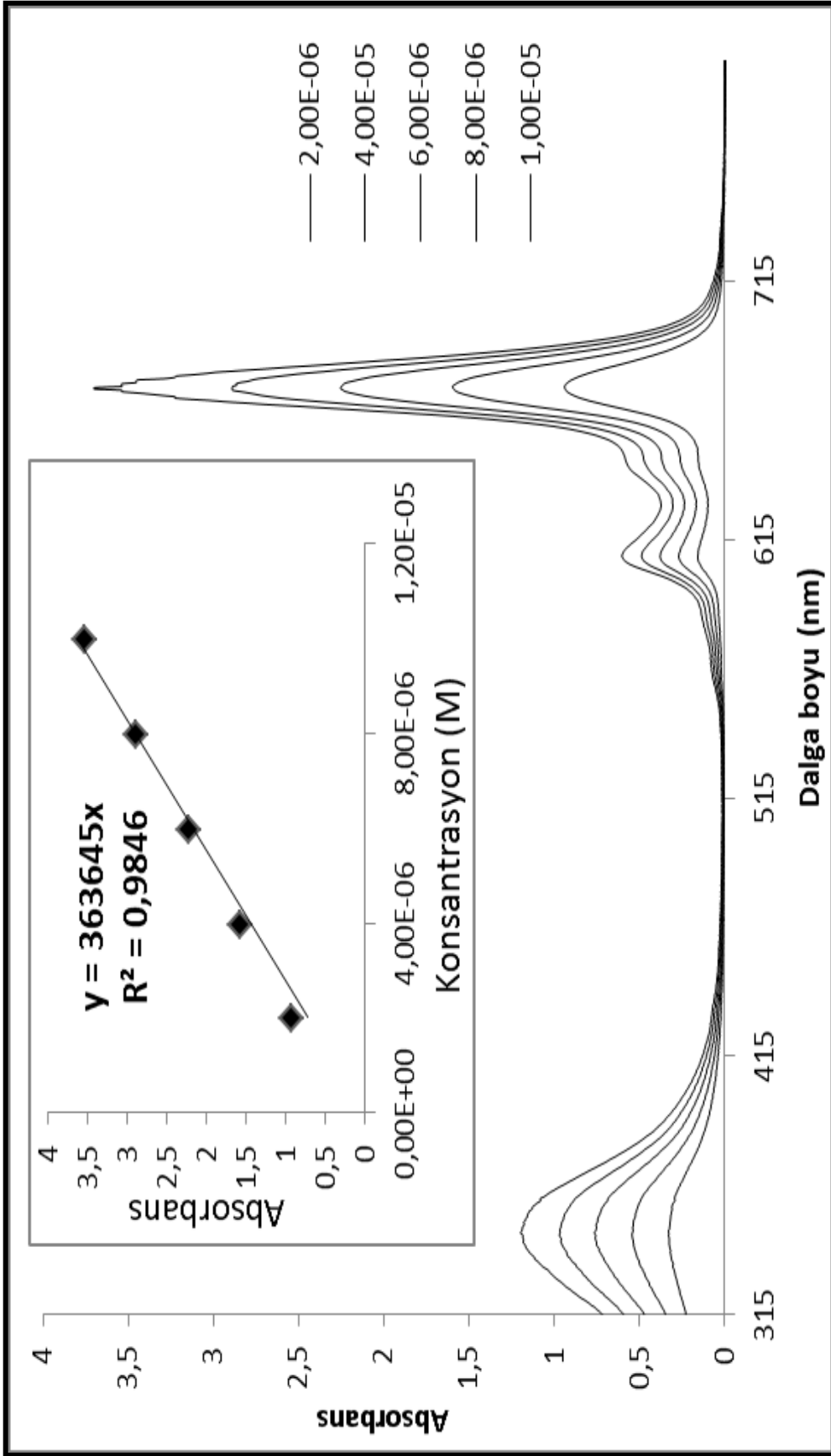
Ek Şekil 64. (4) Nolu NiPc bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumu



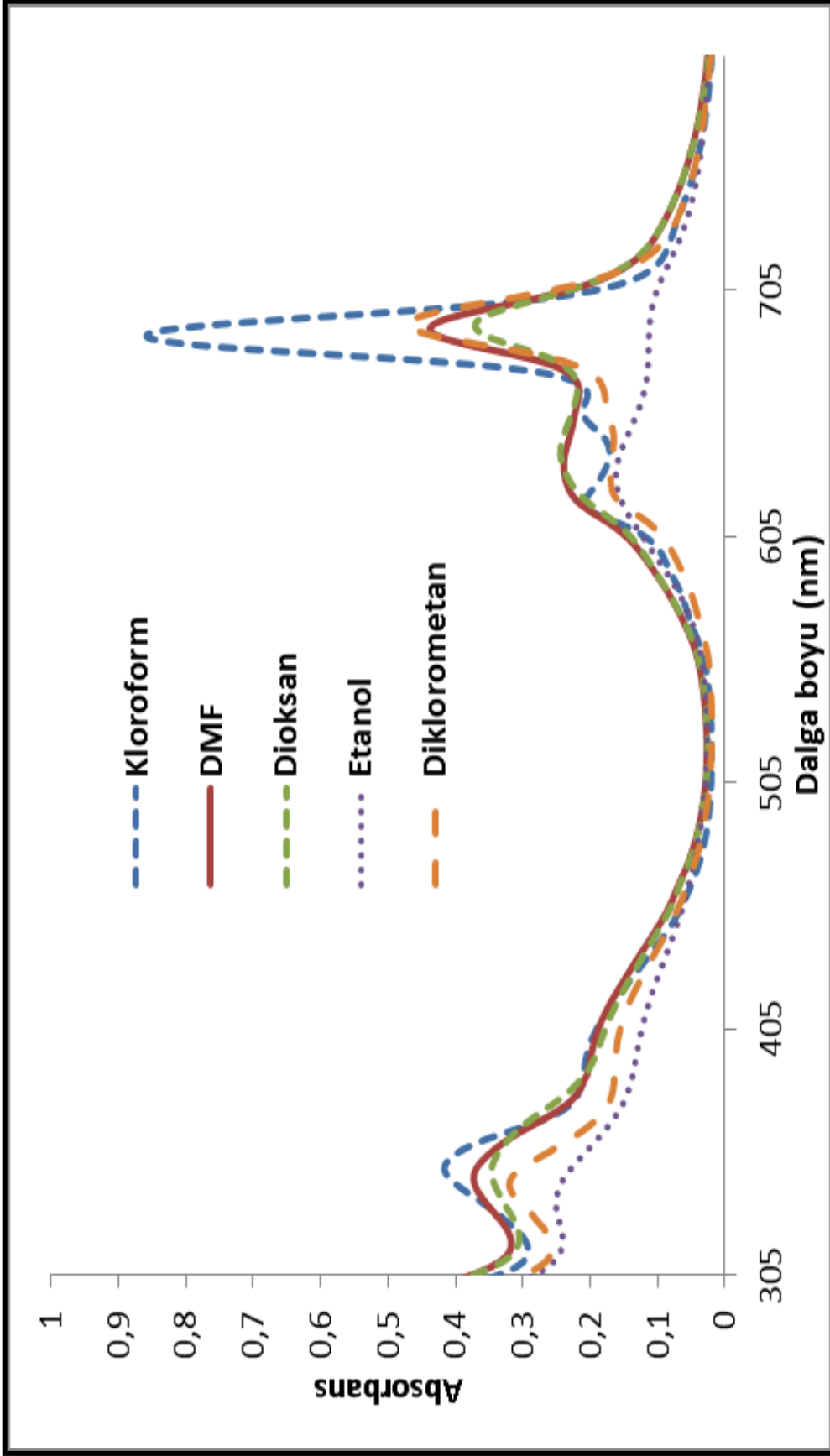
Ek Şekil 65. (5) Nolu CoPc bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 66. (6) Nolu CuPc bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 67. (12) Nolu ZnPc bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 68. (6) Nolu CuPc bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonlu farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

02.03.1983 tarihinde Sinop'ta doğdu. İlköğrenimini Lala Köyü İlköğretim Okulunda ve orta öğrenimini ise Sinop Atatürk Lisesinde tamamladıktan sonra 2001 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne öğrenim görmeye hak kazandı. 2006 bahar döneminde öğrenim gördüğü üniversiteden bölüm birincisi olarak mezun oldu, aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalında Doktora programına başladı. 2007-2008 yılları arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Arş. Gör. olarak görev yaptı. 2008 yılında Sinop Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Arş. Gör. olarak göreve başladı. Halen görevini sürdürmektedir. TÜBİTAK 2211-Yurt İçi Doktora Burs Programının bursiyeridir. Yabancı dili İngilizce'dir.

Bu tez çalışmasının bir kısmı SCI sınıfındaki Polyhedron süreli yayınında aşağıda künyesi belirtilen bir adet makale yayına kabul edilmiştir.

Bayrak, R., Durmuş, M., Meydanal, S., Sancak, K. ve Değirmencioglu, İ., Synthesis, structural and spectroscopic characterization, and photophysical and photochemical properties of peripherally tetra-triazole-substituted highly soluble metallophthalocyanines, Polyhedron, 48 (2012) 1-8.