

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE FOTODİNAMİK TERAPİ, İNCE FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Elif ÇELENK KAYA

AĞUSTOS 2010

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE FOTODİNAMİK TERAPİ, İNCE FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Elif ÇELENK KAYA

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19.07.2010
Tezin Savunma Tarihi : 05.08.2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ahmet GÜL
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ekrem YANMAZ
Jüri Üyesi : Doç.Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU**

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2010

ÖNSÖZ

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

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

Fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümlerde ve yorumlamalarda yardımcı olan Sayın Doç Dr. Mahmut DURMUŞ'a teşekkür ederim.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR verilerini almakta yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Miraç Nedim MISİR'a ve tez çalışmam esnasında yardımlarını gördüğüm Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma ve bölüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez izleme jürisi üyelerinden Sayın Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU ve Prof. Dr. Ekrem YANMAZ'a doktora tez izleme raporlarımın incelenmesi sırasındaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarım sırasında her türlü yardım ve fedakarlığı göstererek destek veren eşim Öğr. Gör. Afşin Ahmet KAYA'ya, tahsil hayatım boyunca desteklerini hiç eksik etmeyen sevgili anneme, babama ve ailemin diğer bütün fertlerine sonsuz teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Elif ÇELENK KAYA
Trabzon 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ	XII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler	2
1.2.1. Karışık Donörlü Makrosiklikler	3
1.3. Ftalosiyanimler	8
1.4. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	10
1.5. Ftalosiyanimlerin Sentezi	10
1.5.1. Substitüe Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi	11
1.5.1.1. Metalsiz Ftalosiyanim (H ₂ Pc) Sentezi	11
1.5.1.2. Metaloftalosiyanimlerin (MPc) Sentezi	12
1.5.2. Substitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi	13
1.5.2.1. Sandviç Ftalosiyanim (MPc ₂)	13
1.5.2.2. Benzo-Substitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi	13
1.5.2.3. Tetra-Sübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi	14
1.5.2.4. Oktasubstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi	17
1.6. Ftalosiyanimlerin Yeni Sentez Yöntemleri	19
1.7. Ftalosiyanim Türleri	21
1.7.1. Subftalosiyanimler (SubPc)	21
1.7.2. Süperftalosiyanimler (Süper Pc)	22
1.7.3. Asimetrik Ftalosiyanimler	22
1.7.4. Polimerik Ftalosiyanimler	24
1.7.5. Naftaftalosiyanimler (NPcs)	27

1.8.	Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri	27
1.9.	Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları	28
1.9.1.	Boya	28
1.9.2.	Katalizör	29
1.9.3.	Fotodinamik Terapi	30
1.9.4.	Elektrokromik Görüntüleme	32
1.9.5.	Optik Veri Depolama	32
1.9.6.	Kimyasal Sensör Yapımı	33
1.9.7.	Sıvı Kristal	34
1.9.8.	Analiz	34
1.9.9.	Kromatografik Ayırma	34
1.10.	Ftalosiyeninlerin Özellikleri	35
1.10.1.	Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri	35
1.10.2.	Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri	36
1.11.	Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri	36
1.11.1.	NMR Spektroskopisi	36
1.11.2.	IR Spektroskopisi	37
1.11.3.	UV Spektroskopisi	37
1.12.	Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri	39
1.13.	İnce Film Kaplama Yöntemleri	41
1.13.1.	Fiziksel Kaplama Yöntemleri	42
1.13.1.1.	Buharlaştırma	42
1.13.1.2.	Vakum İçinde Buharlaştırma	42
1.13.1.3.	Reaktif Buharlaştırma	42
1.13.1.4.	Sıçratma	43
1.13.2.	Kimyasal Kaplama Yöntemleri	43
1.13.2.1.	Elektro Kaplama	43
1.13.2.2.	Kimyasal Buhar Birikimi	43
1.13.2.3.	Anadizasyon	43
1.13.2.4.	Kimyasal Banyo Birikimi	44
1.13.2.5.	Termofores Yöntemi	44
1.13.2.6.	Elektroforez Yöntemi	44
1.13.2.7.	Yerleştirme Yöntemi	44

1.13.2.8. Sol-jel Yöntemi	44
1.13.2.9. Püskürtme Yöntemi.....	45
1.13.2.10. Daldırma Yöntemi.....	45
1.13.2.11. Döndürme Yöntemi ile Film Kaplama	46
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	50
2.1. Kullanılan Aletler	50
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	50
2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	51
2.3.1. 4,5-Dibromobenzen-1,2-diol Sentezi	51
2.3.2. 2,2'-(4,5-Dibromo-1,2-fenilen)bis(oksi)diolanol Sentezi.....	51
2.3.3. 1,2-Dibromo-4,5-bis(2-kloroetoksi)benzen sentezi	52
2.3.4. 1,2-Dibromo-4,5-bis(2-iyodoetoksi)benzen Sentezi	52
2.3.5. 4-Nitroftalimid Sentezi	52
2.3.6. 4-Nitroftalamid Sentezi	53
2.3.7. 4-Nitroftalonitril Sentezi	53
2.3.8. 2-Fenil-Etanol Sentezi.....	53
2.3.9. N,N'-(3,3'-(metilazadiil)bis(propan-3,1-diil))bis(4-metilbenzensulfonamid) Sentezi	54
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi	54
2.4.1. 17,18-Dibromo-8-metil-4,12-ditosil-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-dodekahidro-2H-benzo[b][1,4,7,11,15]dioksatriazasikloheptadesin (1) Sentezi	54
2.4.2. 8-Metil- 4 ,12- ditosil -3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14- dodekahidro -2H-benzo[b][1,4,7,11,15]dioksatriazasikloheptadesin-17,18-dikarbonitril (2) Sentezi	55
2.4.3. Dinitril Türevi (2) Üzerinden Çinko(II) Ftalosiyanın (3) Sentezi.....	56
2.4.4. Dinitril Türevi (2) Üzerinden Nikel (II) Ftalosiyanın (4) Sentezi	58
2.4.5. Dinitril Türevi (2) Üzerinden Kobalt (II) Ftalosiyanın (5) Sentezi	59
2.4.6. 4-Feniletoksiftalonitril (6) Sentezi	60
2.4.7. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (7) Bileşiğinin Sentezi	61
2.4.8. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Çinko(II) Ftalosiyanın (8) Sentezi.....	62
2.4.9. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Kobalt (II) Ftalosiyanın (9) Sentezi	63
2.4.10. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Bakır (II) Ftalosiyanın (10) Sentezi	64
2.5. İnce Film Hazırlanması	65
2.6. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçümler	66

3.	BULGULAR	69
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	74
5.	ÖNERİLER	93
6.	KAYNAKLAR	95
7.	EKLER	105
	ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Bu çalışmada N,N'-(3,3'-(metilazadiil)bis(propan-3,1-diil))bis(4-metilbenzensulfon amid) ve 1,2-dibromo-4,5-bis(2-iyodoetoksi)benzen başlangıç bileşikleri kullanılarak 17,18-dibromo-8-metil-4,12-ditosil-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-dodekahidro-2H-benzo[b][1,4,7,11,15]dioksatriazasikloheptadesin (1) bileşiği sentezlendi. Bu makrosiklik dibromo türevi (1) aşırı CuCN ile muamele edilerek makrosiklik dinitril türevi (2) elde edildi. Elde edilen dinitril bileşiği (2) kullanılarak n-pentanol, DBU ve sırasıyla kuru Zn(CH₃COO)₂, NiCl₂, CoCl₂ tuzları kullanılarak çinko(II) ftalosiyanın (3), nikel (II) ftalosiyanın (4) ve kobalt (II) ftalosiyanın (5) bileşikleri sentezlendi. Bunlara ilave olarak 2-feniletanol ve 4-nitroftalonitril başlangıç bileşikleri kullanılarak 4-feniletoksiftalonitril (6) bileşiği sentezlendi. Elde edilen dinitril bileşiği (6) kullanılarak n-pentanol, DBU ile metallsiz ftalosiyanın (7) sentezlendi. Mikrodalga fırında dimetilaminoetanol ve DBU varlığında sırası ile kuru Zn(CH₃COO)₂, CoCl₂ ve CuCl₂ tuzları kullanılarak çinko(II) ftalosiyanın (8), kobalt(II) ftalosiyanın (9) ve bakır(II) ftalosiyanın (10) bileşikleri dinitril bileşiğinden (6) sentezlendi. Ayrıca çinko(II) ftalosiyanın (8) bileşiğinin PDT özelliği incelendi. Bunun yanı sıra metallsiz ftalosiyanın (7), çinko(II) ftalosiyanın (8), kobalt(II) ftalosiyanın (9) ve bakır(II) ftalosiyanın (10) bileşiklerinin ince film özellikleri incelendi. Mikroskop camları (İsolab) taşıyıcı olarak kullanıldı. Taşıyıcılar temizlendikten sonra, metallsiz ftalosiyanın (7), çinko(II) ftalosiyanın (8), kobalt(II) ftalosiyanın (9) ve bakır(II) ftalosiyanın (10) ince filmleri döndürme yöntemi kullanılarak hazırlandı. Daha sonra sentezlenen (7), (8), (9) ve (10) nolu ftalosiyanın bileşiklerinin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz (TG/DTA) ile belirlendi. Elde edilen orijinal bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis ve MS spektral verileri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Makrosiklik, ftalosiyanın, ftalonitril, metalli ftalosiyanın, ince film, fotodinamik terapi.

SUMMARY

The Synthesis, Characterization of the New Phthalocyanine Compounds and Investigation of their Photodynamic Therapy, Thin Film Properties

In this work, 17,18-dibromo-8-methyl-4,12-ditosyl-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-dodecahydro-2H-benzo[b][1,4,7,11,15]dioxatriazacycloheptadecine compound (1) was synthesized using N,N' -(3,3'-(methylazanediyl)bis(propane-3,1-diyl))bis(4-methylbenzenesulfon amide) and 1,2-bis(2-iodoethoxy)-4,5-dibromobenzene as starting compounds. This macrocyclic dibromo derivative (1) was treated excess amount of CuCN to get macrocyclic dinitrile derivative (2). Zinc (II) phthalocyanine (3), nickel (II) phthalocyanine (4), cobalt (II) phthalocyanine (5) was synthesized using dinitrile compound (2) with n-pentanol, DBU and dry $Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, salts respectively. In addition to this, 4-phenethoxyphthalonitrile compound (6) was synthesized using 2-phenylethanol and 4-nitrophthalonitrile as starting compounds. The metal-free phthalocyanine (7) was synthesized using dinitrile compound (6) with n-pentanol, DBU. Zinc (II) phthalocyanine (8), cobalt (II) phthalocyanine (9), copper (II) phthalocyanine (10) compounds were synthesized by the reaction of dinitrile compound (6) in the presence of dimethylaminoethanol and DBU using dry $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$ salts, respectively in microwave oven. Beside this, PDT properties of zinc (II) phthalocyanine (8) was investigated. In addition, thin film properties of metal-free phthalocyanine (7), zinc (II) phthalocyanine (8), cobalt (II) phthalocyanine (9), copper (II) phthalocyanine (10) compounds were investigated. Microscope glasses (Isolab) were used as the substrates. After cleaning the substrates, metal-free phthalocyanine (7), zinc (II) phthalocyanine (8), cobalt (II) phthalocyanine (9), copper (II) phthalocyanine (10) thin films were performed by spin coating method. After then, thermal stability of synthesized phthalocyanines (7), (8), (9), (10) were determined by thermogravimetric analysis (TG/DTA). The structures of the synthesized original compounds were identified by using elemental analysis, IR, ^{13}C -NMR, 1H -NMR, UV-Vis and MS spectral data.

Key Words: Macrocyclic, phthalocyanine, phthalonitrile, metallophthalocyanine, thin film, photodynamic therapy.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Hemoglobin.....	2
Şekil 2. Monoaza-18-taç-6 sentezi	4
Şekil 3. Diaza-18-taç-6 sentezi.....	4
Şekil 4. Aza 18-taç-6 makrosiklik grupları içeren metalli ve metalsiz porfirazinin Sentezi	5
Şekil 5. Aza 15-taç-5 makrosiklik grupları içeren metalli ve metalsiz porfirazinin Sentezi	5
Şekil 6. Diazatetratiya-18-taç-6 sentezi	6
Şekil 7. Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi	7
Şekil 8. Azot-kükürt-oksijen karışık donörlü makrosiklikler.....	7
Şekil 9. a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanın	8
Şekil 10. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi	9
Şekil 11. Ftalosiyanın adlandırılması.....	10
Şekil 12. H ₂ Pc'nin sentez şeması	11
Şekil 13. Metalli ftalosiyanın genel sentez metotları	12
Şekil 14. Bir lantanit sandviç ftalosiyanın kompleksinin yapısı	13
Şekil 15. Pc'nin substitüsyon yapabilen benzen kısımlarının numaralandırılması	14
Şekil 16. Tetra substitüe ftalosiyanın	15
Şekil 17. Tetra substitüe ftalosiyanın sentezi	16
Şekil 18. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Substitüe Ftalosiyanın Sentezi	17
Şekil 19. 15-taç-5-substitüe Pc (MPC-op-CE)' nin sentezi ve yapısı	18
Şekil 20. Non-Periferik okta-Substitüe Ftalosiyanın Sentezi.....	19
Şekil 21. 15-üyelik tetraoksamonoaza makrosiklik grupları içeren metalli ve metalsiz ftalosiyanın mikrodalga enerjisi kullanılarak sentezi.....	20
Şekil 22. Tetraoksaditiyadiaza makrosiklik grupları içeren metalli ve metalsiz ftalosiyanın mikrodalga enerjisi kullanılarak sentezi.....	20
Şekil 23. Bir subftalosiyanın örneği	21
Şekil 24. Substitüe grupları içeren süperftalosiyanın	22
Şekil 25. Ftalonitril karışımının siklotramerizasyonu ile asimetric ftalosiyanın sentezi.....	23
Şekil 26. Yarı simetric ftalosiyanın sentezi	24
Şekil 27. İki boyutlu polimerik ftalosiyanın.....	25

Şekil 28. Metal atomunun çift fonksiyonlu bir donör üzerinden oluşturduğu ftalosiyanın	25
Şekil 29. Periferal substitüe ftalosiyanınlerin polimer ile reaksiyonu sonucu elde edilen polimerik ftalosiyanın	26
Şekil 30. Diazaditiya makrosiklik gruplar içeren metalli ve metalsiz polimerik ftalosiyanınler.....	26
Şekil 31. Fotodinamik terapide hastaya damar yoluyla verilen (1) ışığa-duyarlı ilaç belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir (2). Daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç (3), sadece bulunduğu bölgedeki dokunun tahribatına neden olur (4)	30
Şekil 32. Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi	31
Şekil 33. Pentaflorobenziloksi substitüe metalsiz ve metalli ftalosiyanınler	33
Şekil 34. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınlerin UV-Vis spektrumları (Q bandı), a) bakın ftalosiyanın, b) metalsiz ftalosiyanın	38
Şekil 35. Ftalosiyanınlerin ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler.....	38
Şekil 36. PcH ₂ 'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M)	41
Şekil 37. Dönel kaplama ince film üretim sisteminin şematik şekli	47
Şekil 38. Deneysel çalışmalarda kullanılan dönel kaplama sisteminin bir görünümü.....	48
Şekil 39. (1) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	55
Şekil 40. (2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	56
Şekil 41. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	57
Şekil 42. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	59
Şekil 43. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	60
Şekil 44. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	61
Şekil 45. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	62
Şekil 46. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	63
Şekil 47. (9) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	64
Şekil 48. (10) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	65
Şekil 49. (1) Bileşiğinin moleküler yapısı	75
Şekil 50. H ₂ Pc (7) Bileşiğinin kloroform içersinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 2000 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri	80
Şekil 51. H ₂ Pc (7) Bileşiğinin kloroform içersinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 3500 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri	81

Şekil 52. Fotokimyasal ölçüm düzene ği	83
Şekil 53. ZnPc (8) bileşiminin DMSO içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon grafikleri	84
Şekil 54. ZnPc (8) Bileşiminin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.....	85
Şekil 55. ZnPc (8) Bileşiminin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV Spektrumu Değişimi.....	86
Şekil 56. ZnPc (8) Bileşiminin kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 2000 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri	87
Şekil 57. ZnPc (8) Bileşiminin kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 3500 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri	87
Şekil 58. CoPc (9) Bileşiminin kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 2000 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri	89
Şekil 59. CoPc (9) Bileşiminin kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 3500 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri	89
Şekil 60. CuPc (10) Bileşiminin kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 2000 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri.....	91
Şekil 61. CuPc (10) Bileşiminin kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 3500 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri.....	91

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri.....	69
Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri	70
Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin ¹ H-NMR spektrum değerleri (δ=ppm)	70
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin ¹³ C-NMR spektrum değerleri (δ=ppm)	71
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z)	71
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri	72
Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyanınların termal kararlılıkları	72
Tablo 8. Tetra substitüe çinko ftalosiyanın (8) bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri	72
Tablo 9. Tetra substitüe çinko ftalosiyanın (8) bileşiğinin DMSO içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri	73
Tablo 10. Tetra substitüe çinko ftalosiyanın (8) bileşiğinin DMSO içerisindeki fluoresans söndürme değerleri.....	73

SEMBOLLER DİZİNİ

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

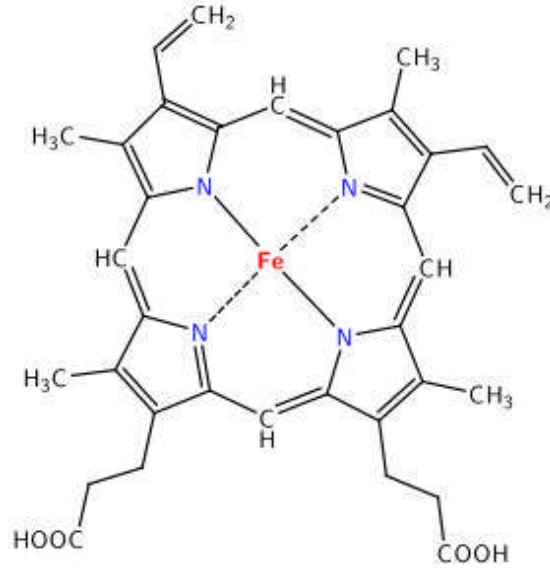
N	: Normalite
NiCl ₂	: Nikel(II) Klorür
NH ₃	: Amonyak
NaOH	: Sodyum Hidroksit
R	: Alkil
THF	: Tetrahidrofur
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
Zn(CH ₃ COO) ₂	: Çinko (II) Asetat
A°	: Angström
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
°C	: Santigrad derece
δ _{ppm}	: Kimyasal Kayma Değeri
¹³ C-NMR	: Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
Φ _F	: Floresans kuantum verimi
Φ _d	: Fotobozunma Kuantum Verimi
Φ _Δ	: Singlet Oksijen Kuantum Verimi
τ _o	: Doğal ışımaya ömrü
τ _F	: Floresans Ömrü
K _{SV}	: Stern-Volmer sabiti

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Bir merkezi atomun, ligant adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe "kompleks" veya "koordinasyon bileşiği", merkezi atomun iki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile reaksiyonu sonucunda oluşan bir veya birden çok halkalı yapıya sahip bileşiklere ise "Metal Şelat" denir. Bu bileşiklerin özelliklerini inceleyen bilim dalı da "koordinasyon kimyası" olarak bilinir. Kompleksler ve şelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler. Halen bilinen çok sayıda ligand olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomlarının sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür. Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar.

Koordinasyon kimyasının ilk modern prensiplerle kurucusu 1891 senesinde Alfred Werner olmuştur. Bu teori 1913 yılında Werner'e Nobel ödülünü kazandırmıştır. Koordinasyon kimyasının temellerinin A. Werner tarafından ortaya atılmış olmasına rağmen konuya ilişkin esas gelişme enstrümantal ve analitik metotların gelişmesiyle birlikte özellikle 1945 yılından sonra gözlenmiştir. Koordinasyon bileşikleri boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, katalizör, roket yakıtı hazırlanmasında kullanılmaktadır [1]. Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük bir öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerde oksijen üretmesindeki fonksiyonu hayati derecede önemlidir. Hemoglobin Fe^{2+} iyonunun porfirin ile yaptığı bir kompleksdir [2]. Miyogloblin, ftalosiyanın ve vitamin B12'de benzer öneme sahip koordinasyon bileşiklerindedir (Şekil 1).



Şekil 1. Hemoglobin

1.2. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik bileşikler; en az üç hetero atoma ve en az dokuz üyeye sahip halkalı bileşiklerdir. İlk sentetik makrosiklik bileşik olarak alkali ve toprak alkali metalleri ile kristal kompleksler veren siklik etilen glikol veya taç eter bileşiği 1967 yılında Pedersen tarafından elde edilmiştir [3]. Daha sonra Lehn tarafından farklı hetero atom taşıyan makro halkalı bileşikler sentezlenmiştir. Makrosiklik bileşiklerle ilgili araştırmaların pek çok alanda yoğun bir şekilde sürdürüldüğünü görmek mümkündür. Bu araştırmalar sonucunda enzimlerin de makrosiklik bileşikler olarak düşünülerek [4], membran sistemlerinde iyon ve moleküllerin selektif taşınmaları [5] gibi özellikleri ile biyolojik sistemlerin pek çoğunun açıklanmasında model oluşturduğu kabul edilmektedir. [6,7] Bunların yanı sıra makrosiklik bileşiklerin katyonlarla bağ seçiciliğindeki yüksek afiniteye sahip olmaları oldukça ilgi çekicidir. [8,9] Ayrıca bu bileşikler, organik bileşiklerin oksidasyonu ve hidroliz gibi bazı reaksiyonların katalizlenmesinde [10,11], bazı metal iyonlarının seçimli ekstraksiyonunda [12], ve bazı endüstriyel uygulamalarda [9] kullanılmaktadırlar. Önemleri her geçen gün biraz daha artan çok sayıda makrosiklik bileşik sentezlenmiştir.

Makrosiklik bileşiklerin adlandırılması şu şekilde yapılır; [13]

1. Köşeli parantez içinde makrosiklik halkadaki üye sayısı yazılır.
2. Halkanın doymuşluk derecesi (ane, ene, diene,.....) şeklinde belirtilir.
3. İkinci hetero atom en küçük numaralı olacak şekilde numaralandırılır.

4. Hetero atom sırası O, S, Se, N, P, As, Sb,..... şeklinde verilir.
5. Substitüentler varsa adlandırmanın önüne kısaltma yapılarak yazılır.

Me: metil

Bzl: benzil

Ph: fenil

Makrosiklik bileşiklerin metaller ile oluşturdukları kompleksleşme reaksiyonlarında makrosiklik halkanın kavitesi (boşluğu) önemlidir. Bu sebeple makrosiklik bileşikler üzerine yapılan çalışmalar genellikle bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezleri üzerinde yoğunlaşmıştır [14,15]. Sentezlenen makrosiklik komplekslerin oluşum hızı ve termodinamik kararlılığını etkileyen faktörler aşağıda sıralanmıştır [16].

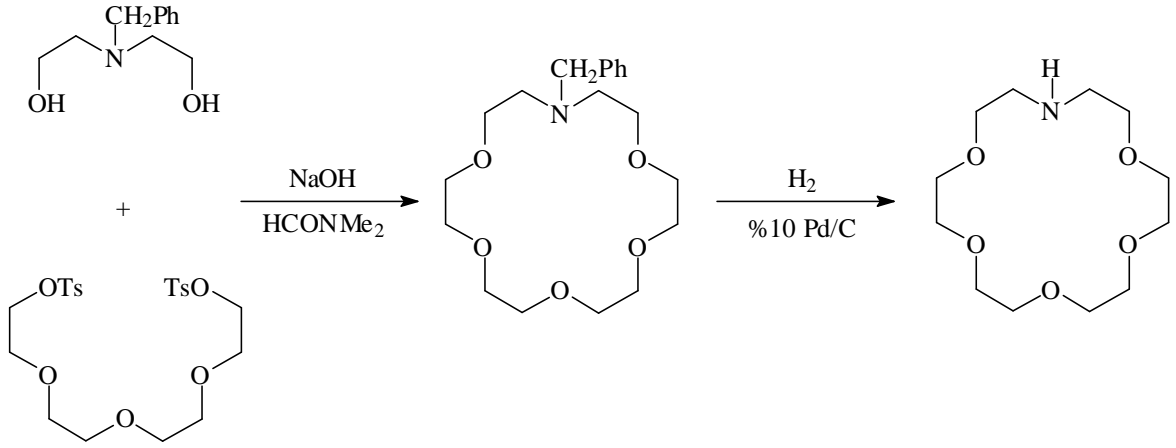
1. Makrosiklik halkanın çapı ile metal iyonunun çapının uygunluğu
2. Makrosiklik halkadaki hetero atomların sayısı (varsa farklı atomlar N, O, S, P, As vs.)
3. Makrosiklik halkanın sterik etkisi
4. Kompleks oluşumundaki bağların sayısı ve türü, bağların fiziksel yerleşimi
5. Katyonun makrosiklik halkaya bağlanma şekli
6. Makrosiklik bileşiğin ve metal tuzunun çözücüdeki çözünürlüğü
7. Katyonun makrosiklik halkaya bağlanmasıyla meydana gelen iyon-makrosiklik kompleksin kararlılığı
8. İyonun elektriksel yükü

Poliaminler, politiyoeterler, polieterler, podandlar, kaliksarenler, rotaksenler, kriptandlar, porfirazinler ve ftalosiyeninler makrosiklik bileşiklere örnek olarak verilebilir.

1.2.1. Karışık Donörlü Makrosiklikler

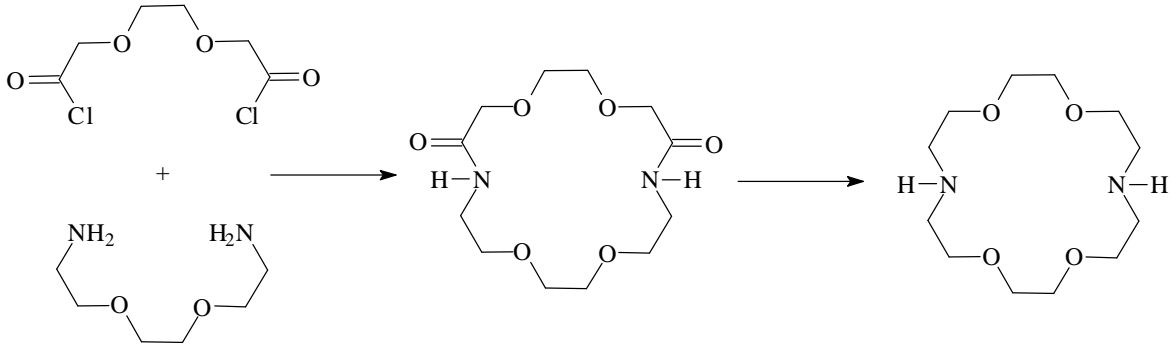
- Azot-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler

Makrosiklik aza polieterlerin sentezi alkilendirme metodu ile yapılmıştır. N-benzil dietanolamin ve tetraetilen glikol ditosilat arasındaki reaksiyon sonucu meydana gelen N-benzilazataç bileşiğinin hidrojenlenmesi ile monoaza-18-taç-6 sentezlenmiştir (Şekil 2) [17].



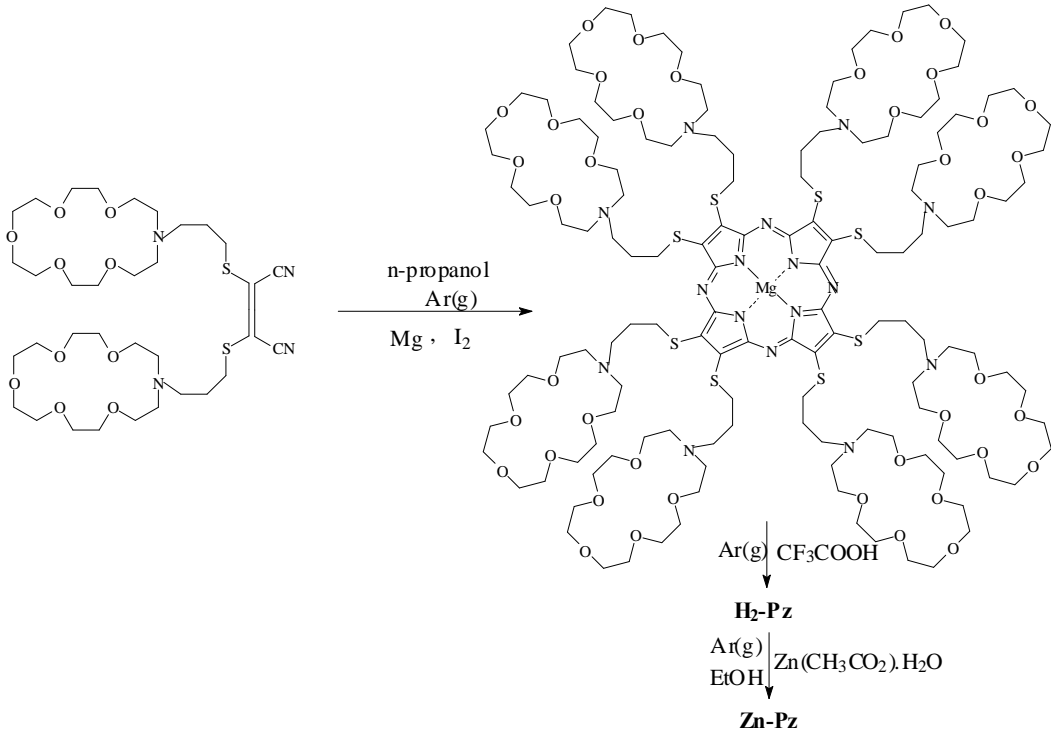
Şekil 2. Monoaza-18-taç-6 sentezi

Diaza-18-taç-6 ise, trietilenkloroglikolik asitten başlanarak 1,8-diaza-3,6diokso-oktanın reaksiyonundan makrosiklik katılma ürünü elde edilir. Bu ürünün kuru THF'li ortamda LiAlH₄ ile indirgenmesinden diaza-18-taç-6 elde edilir (Şekil 3), [18].

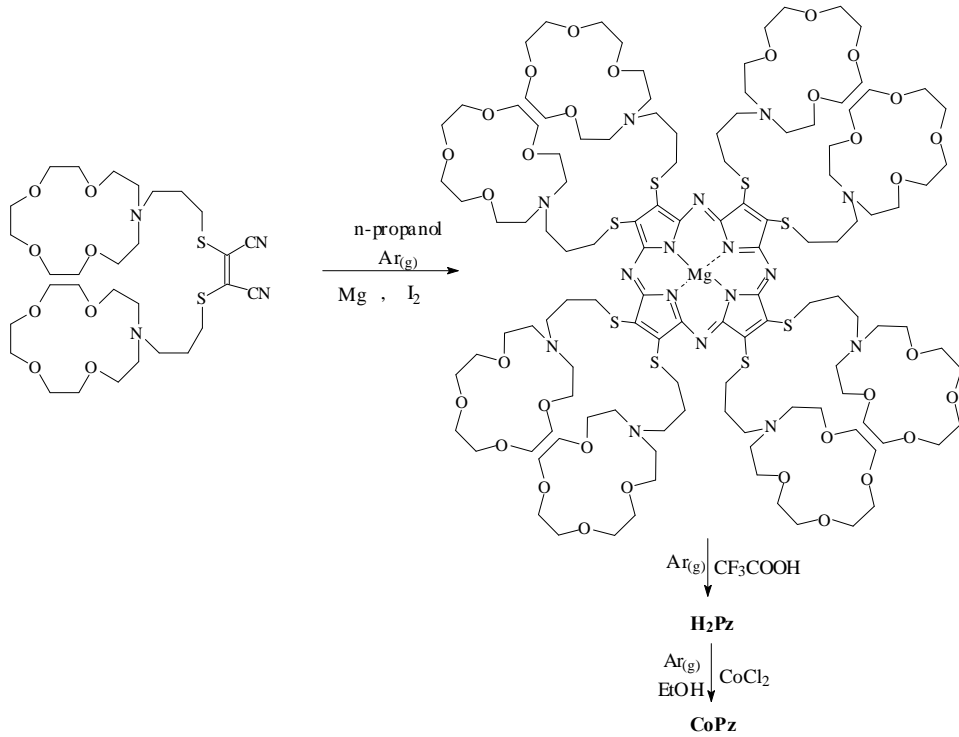


Şekil 3. Diaza-18-taç-6 sentezi

Azot-oksijen karışık donörlü makrosiklikler içeren bileşiklere örnek olarak grubumuz tarafından sentezlenen periferel pozisyonlarda aza-15-taç-5 ve aza-18-taç-6 substitüe grupları içeren metalli ve metalsiz porfirazinler verilebilir (Şekil 4,5), [19,20].



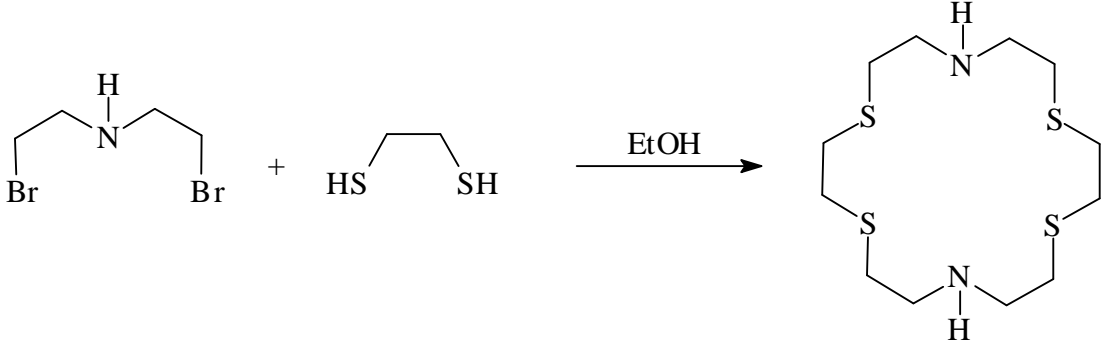
Şekil 4. Aza 18-taç-6 makrosiklik grupları içeren metalli ve metallsiz porfirazinlerin sentezi



Şekil 5. Aza 15-taç-5 makrosiklik grupları içeren metalli ve metallsiz porfirazinlerin sentezi

- Kükürt-Azot Karışık Donörlü Makrosiklikler

Diazatetratiya-18-taç-6 bileşiği ile dibromür bileşiğinin etanollü ortamda seyreltme metoduyla reaksiyonundan sentezlendi (Şekil 6), [17].

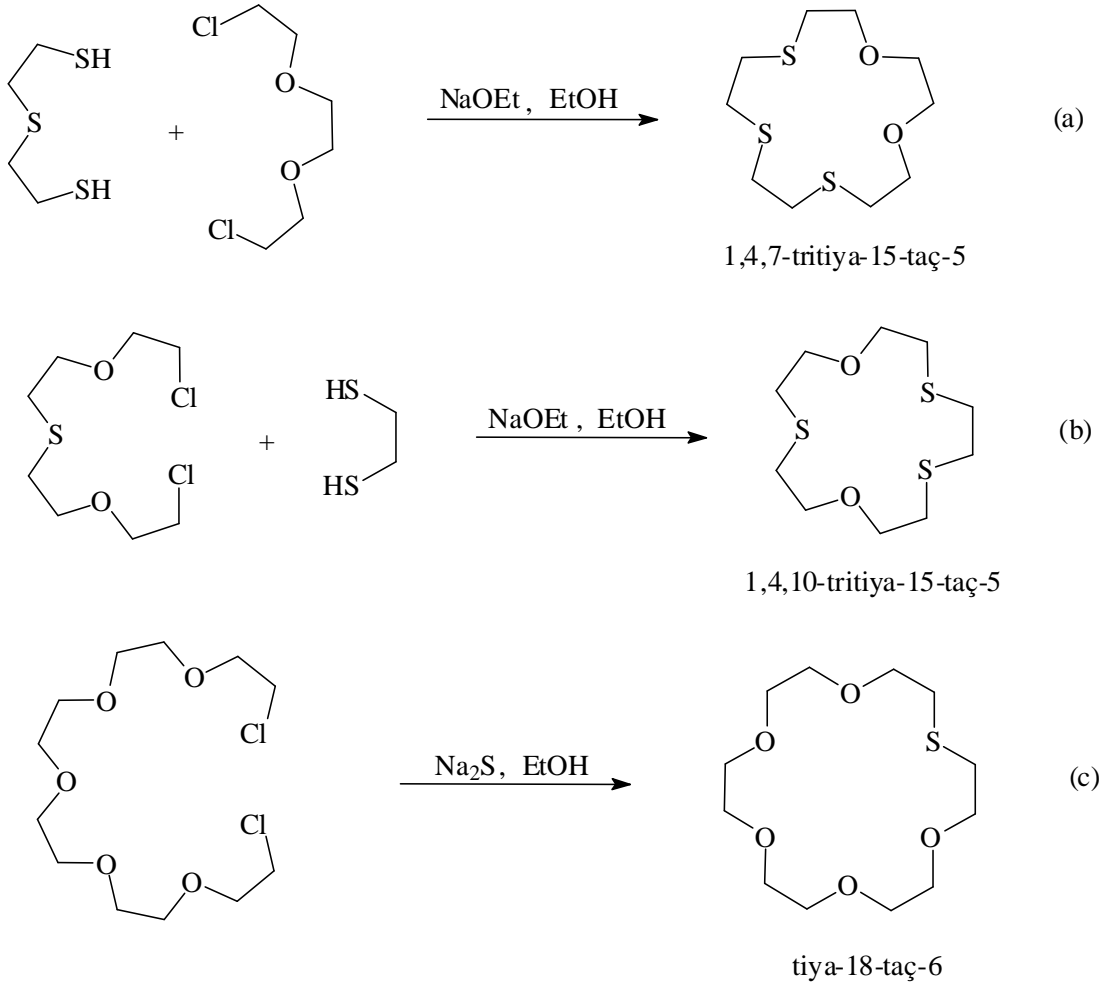


Şekil 6. Diazatetratiya-18-taç-6 sentezi

- Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler

Tiyataç eterlerin sentezinde en uygun metot, uygun bir α , ω -oligoetilenglikol diklorür ile bir α , ω -dimerkaptan veya sodyum sülfürün reaksiyonu ile gerçekleşmektedir [21].

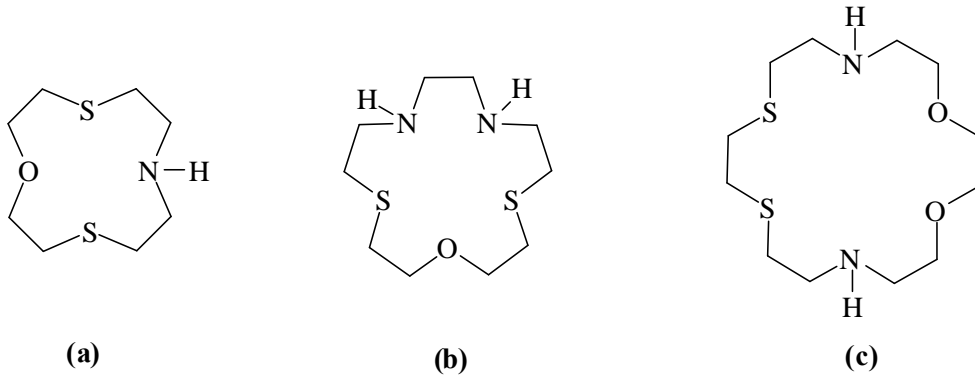
- α , ω -diklorür ile ditiyol'ün reaksiyonundan,
- α , ω -diklorür ile etan ditiyol'ün reaksiyonundan,
- α , ω -diklorür ile sodyum sülfürün reaksiyonundan (Şekil 7)



Şekil 7. Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi

• Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler

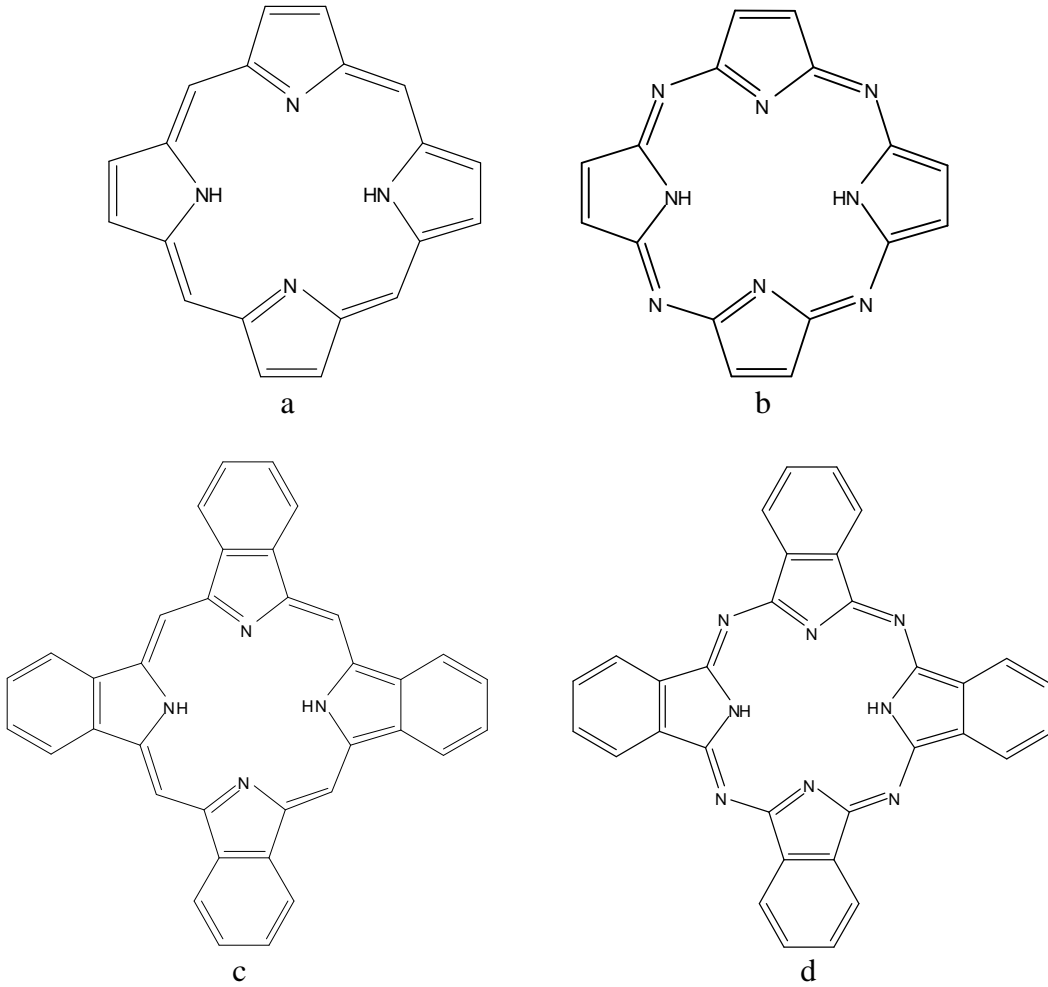
Aşağıda (a), (b) ve (c) ile gösterilen bileşikler alkilendirme, açillendirme ve indirgenme yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 8), [22].



Şekil 8. Azot-kükürt-oksijen karışık donörlü makrosiklikler

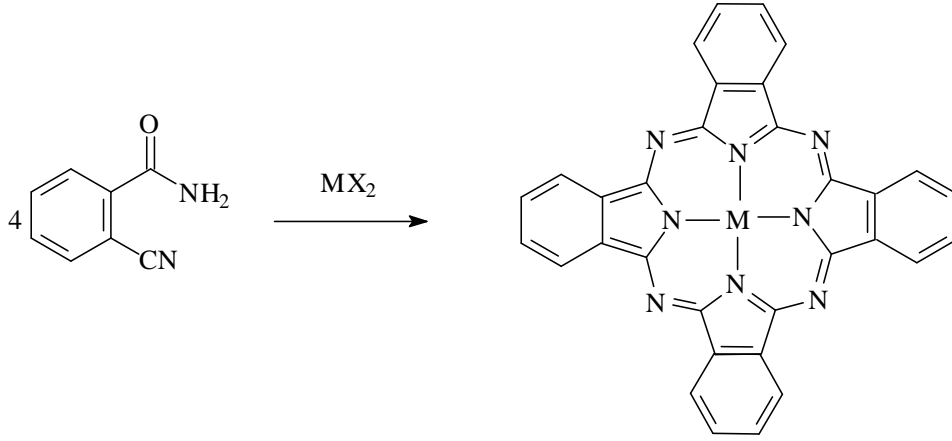
1.3. Ftalosiyanimler

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



Şekil 9. a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanim

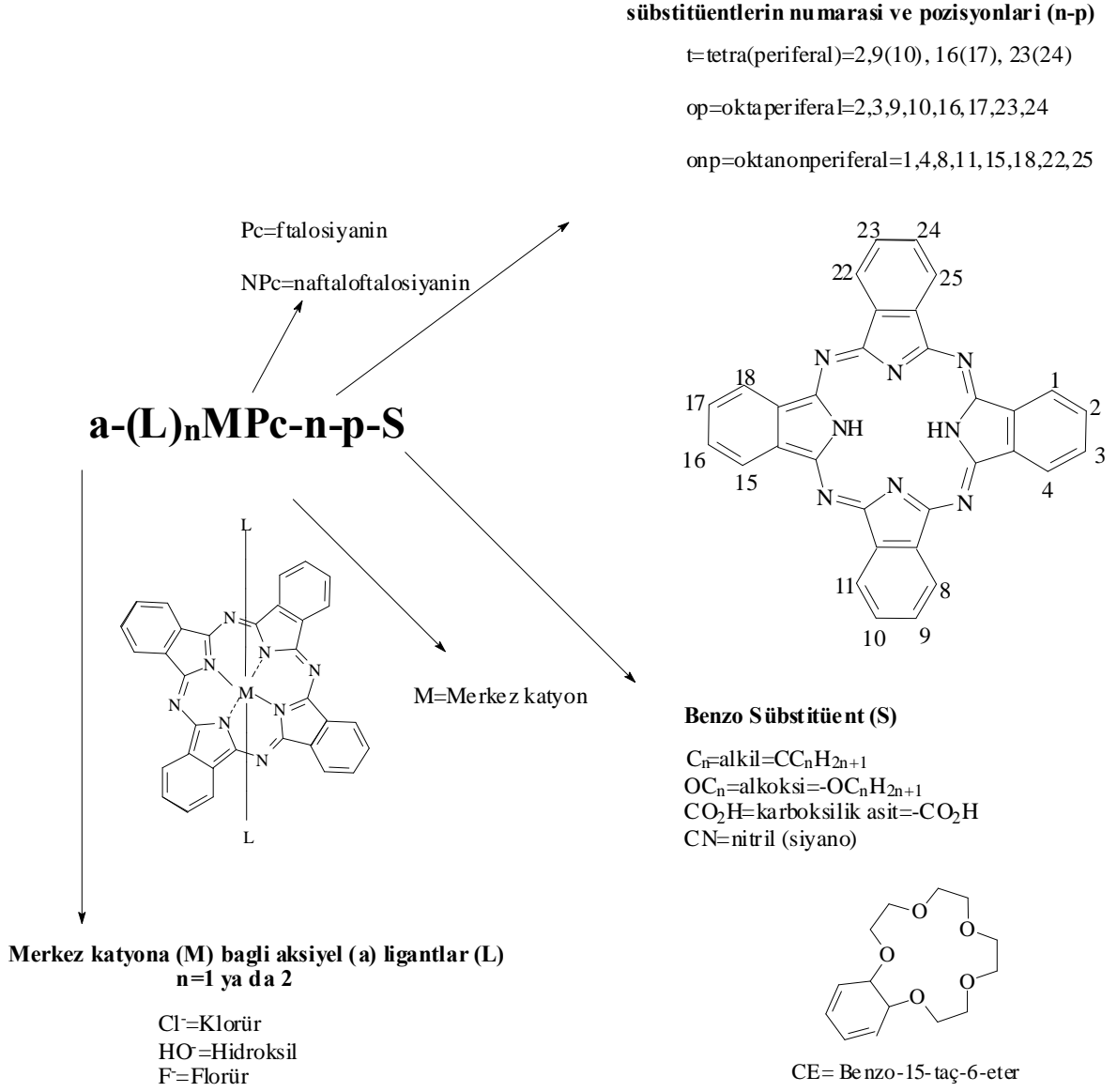
Ftalosiyanimler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tscherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetik anhidritten ortosiyanobenzamid'in sentezi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak rastlantı sonucu bulunmuştur (Şekil 10), [23].



Şekil 10. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi

1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır siyanürün reaksiyonu ile benzenin dinitril türevini elde etmeye çalışırken %23 verimle bakır ftalosiyanın elde etmişlerdir [24]. Ftalosiyanın eldesi ile ilgili başka bir çalışmada 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş mavi-yeşil renkli bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır [25]. Çalışmalar sonucunda ftalosiyanın bileşiklerine ilk patent Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından alınmış ve 1929 yılında yayımlanmıştır. Ftalosiyanın bileşiklerinin ilk sentezlenmesinden yaklaşık 25 yıl sonra Linstead ve arkadaşlarının 1929 yılında başlayan ve 1933 yılına kadar devam eden uzun süreli çalışmaları ve Robertson'un X-ışını kırınım analizleri sonucunda yapıları aydınlatılabilmiş ve çeşitli metal ftalosiyanınların sentez metotları geliştirilebilmiştir [26-27].

1.4. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması



Şekil 11. Ftalosiyeninlerin adlandırılması

1.5. Ftalosiyeninlerin Sentezi

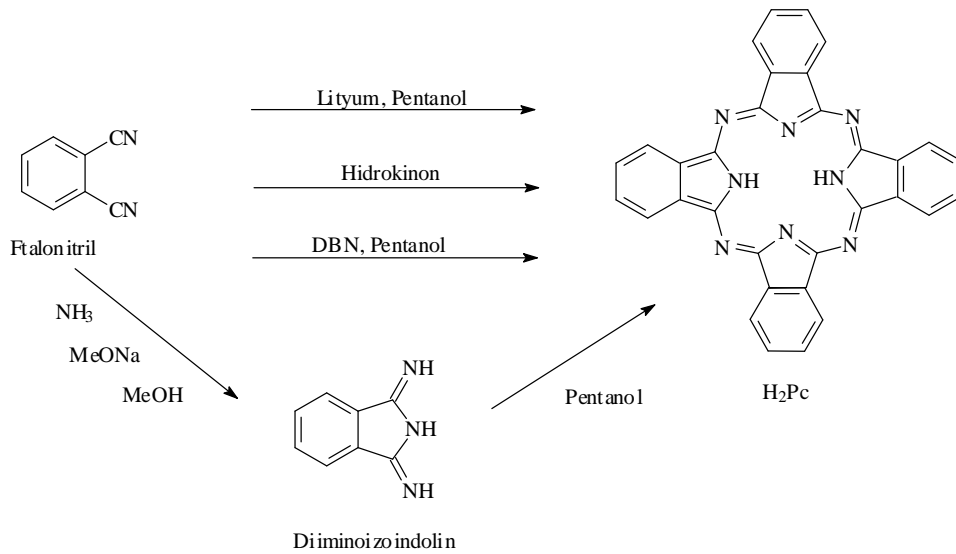
Çeşitli metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ftalosiyeninlerin sahip oldukları çeşitli özellikler sayesinde kullanım alanları giderek artmaktadır. Bu da her biri diğerinden farklı merkez metal atomu veya periferal substitüentler içeren yeni ftalosiyeninlerin sentezine yol açmaktadır.

Ftalosiyanimler genelde ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, o-siyano-benzamid, ftalonitril, izoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler. Ftalosiyanimlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir. Örneğin bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyanimin türevi elde edilir [28-31].

1.5.1. Substitüe Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi

1.5.1.1. Metalsiz Ftalosiyanimin (H_2Pc) Sentezi

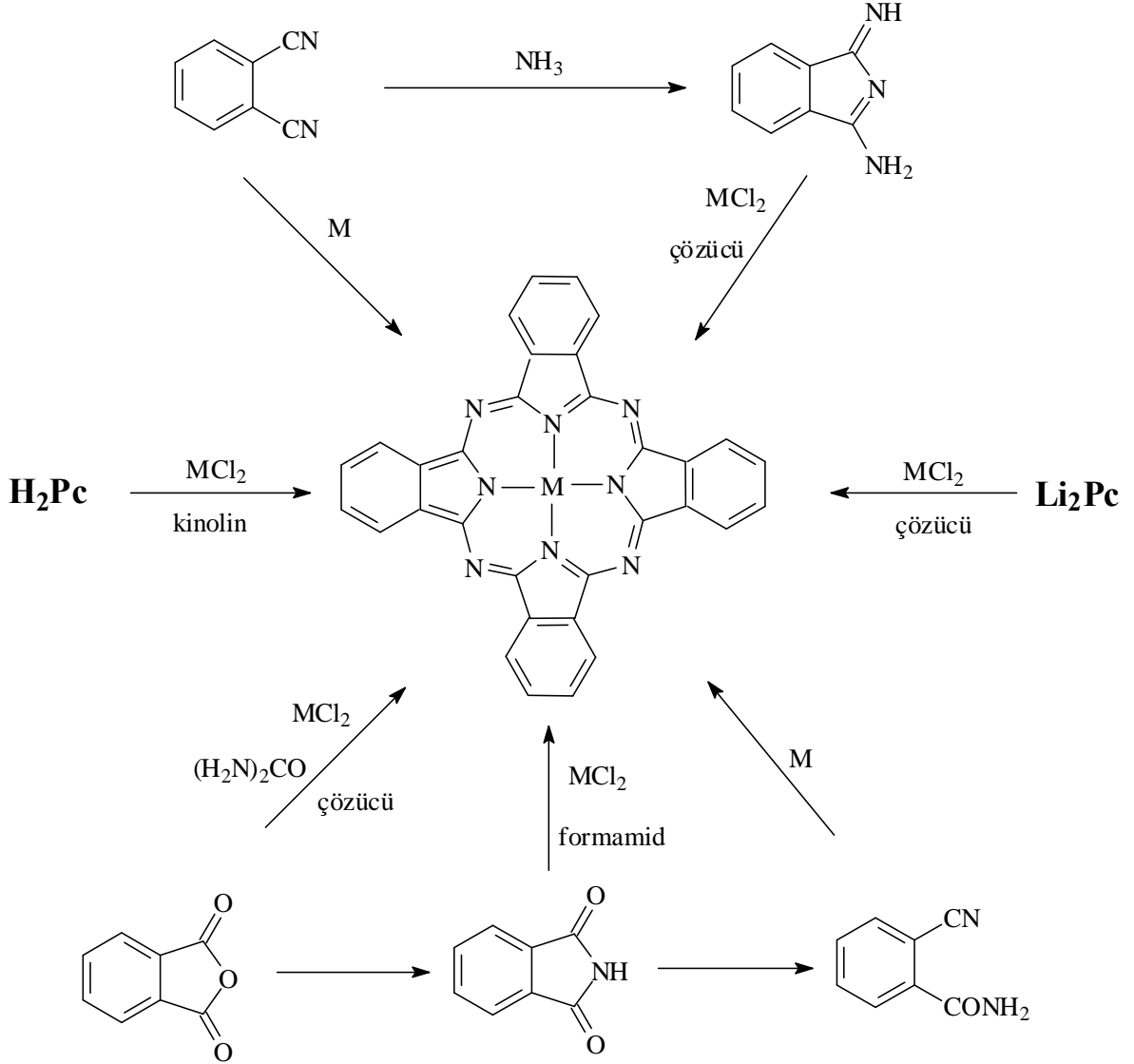
Ftalonitril üzerinden ftalosiyanimin sentezi oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu tip reaksiyonlar genellikle çözücü kullanmaksızın ftalonitrilin erime noktasında gerçekleştirilir [32]. Bazende 1-kloronaftalen ve kinolin gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler de kullanılabilir [33]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoizoindolin, H_2Pc ' yi oluşturur [34]. İndirgeyici reaktif olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir [35]. 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [36]. Diğer bir yöntemde, Li_2Pc 'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu H_2Pc hazırlanmasıdır [37].



Şekil 12. H_2Pc 'nin sentez şeması

1.5.1.2. Metaloftalosiyeninlerin (MPc) Sentezi

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



Şekil 13. Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez metotları

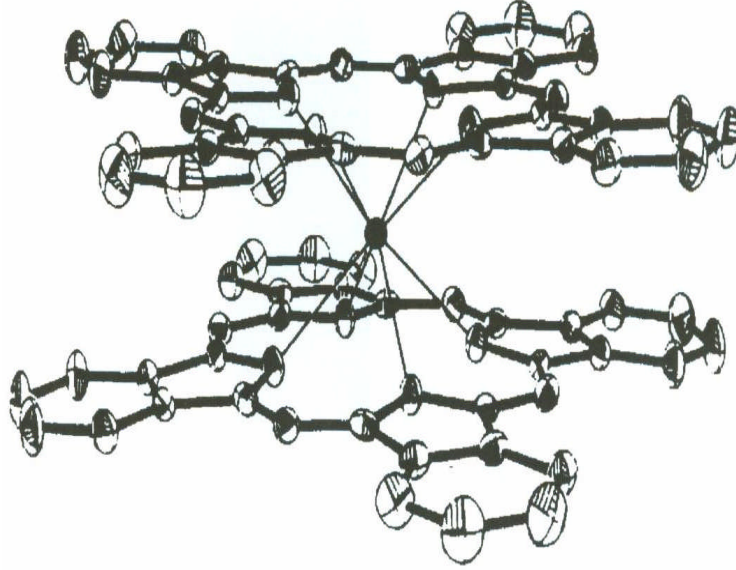
Bunun yanı sıra ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların substitüsyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan da elde edilebilir. Yine metallsiz ftalosiyeninlere metal ilavesi veya metalli ftalosiyeninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirilmesi de

MPc oluşturur. Fakat bu yolda metallsiz ftalosiyaninlerin çoğunun organik çözücülerde çözünmemesi nedeniyle kloronaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücüler kullanılmalıdır.

1.5.2. Substitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

1.5.2.1. Sandviç Ftalosiyanin (MPc_2)

Sandviç yapısındaki lutesyum diftalosiyaninler kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler. Sandviç kompleksler uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi ile sentezlenebilir [38].

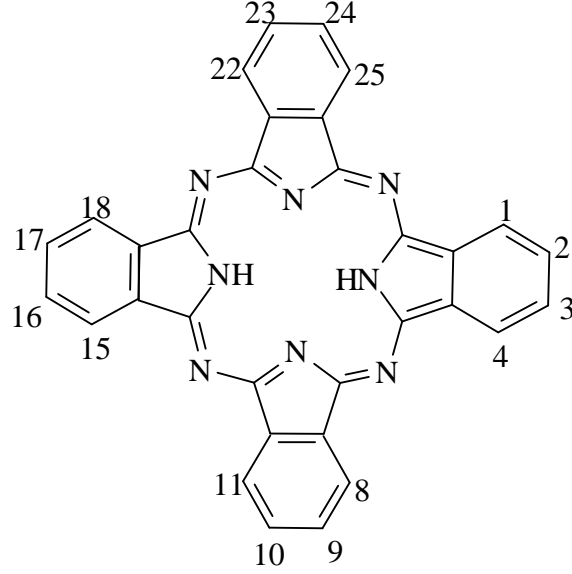


Şekil 14. Bir lantanit sandviç ftalosiyanin kompleksinin yapısı

1.5.2.2. Benzo-Substitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Substitüe ftalosiyaninler, substitüe olmayanlara göre farklı özellikler gösterirler. Bu farklar içerisinde en önemlisi, ftalosiyanin çekirdeğine dallanmış büyük bir grubun ilavesiyle çözünürlüğün değişmesidir. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin

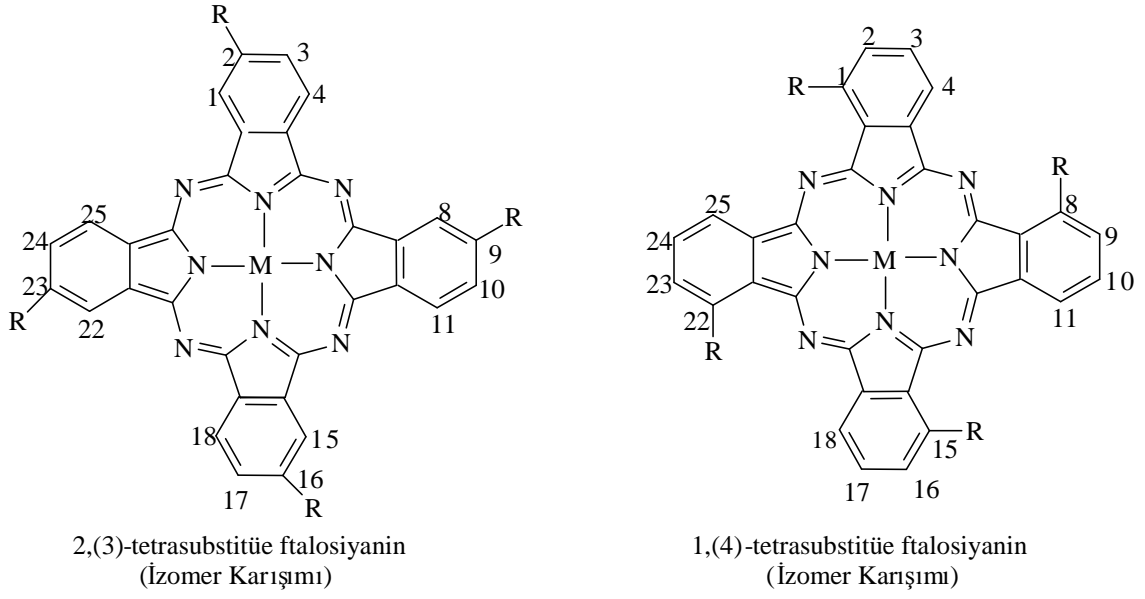
halkasındaki periferal (p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve periferal olmayan (np=1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 15) substitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Substitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırır. Genellikle substitüe ftalosiyanimler istenen substitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden elde edilir.



Şekil 15. Pc'nin substitüsyon yapabilen benzen kısımlarının numaralandırılması

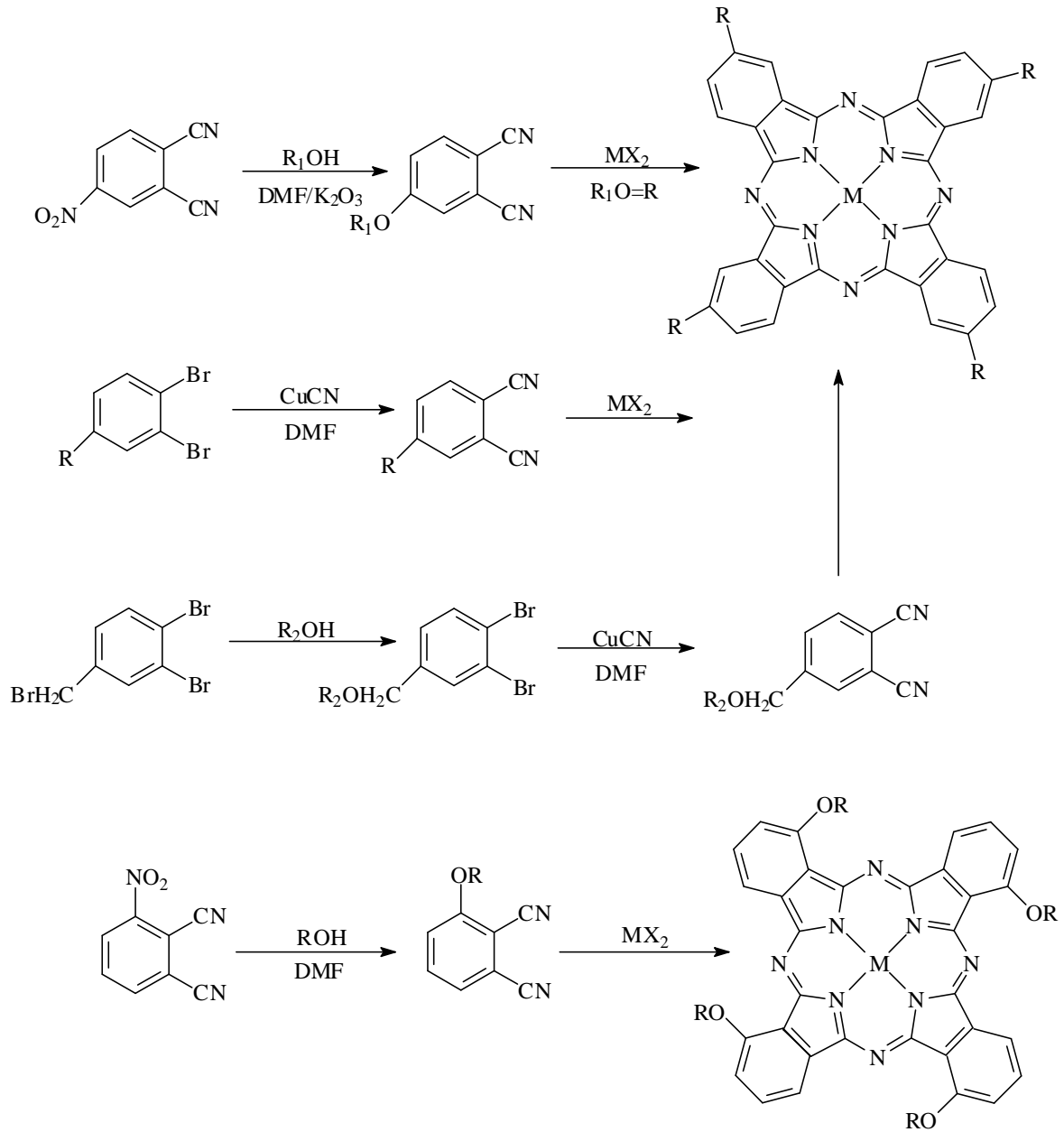
1.5.2.3. Tetra-Sübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi

Tetra substitüe ftalosiyanimler 2,(3)-tetra substitüe ftalosiyanim ve 1,(4)-tetra substitüe ftalosiyanim olmak üzere substitüentlerin makrosiklik halka üzerindeki pozisyonlarına göre genel olarak iki gruba ayrılır (Şekil 16).



Şekil 16. Tetra substitüe ftalosiyeninler

Tetra substitüe ftalosiyeninler genel olarak dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler ve makrosiklik halkadaki substitüentlerin pozisyonlarına göre değişik fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Elde edilen izomer karışımlarını birbirinden ayırmak için temel olarak iki metot vardır. Bunlardan birisi karışımın kromagrafik olarak ayrılması, diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [39-42]. 2,3-tetra substitüe ftalosiyeninler 4-substitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken 1,4-tetra substitüe ftalosiyeninlerde başlangıç maddesi olarak 3-substitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 17).



Şekil 17. Tetra substitüe ftalosiyanınların sentezi

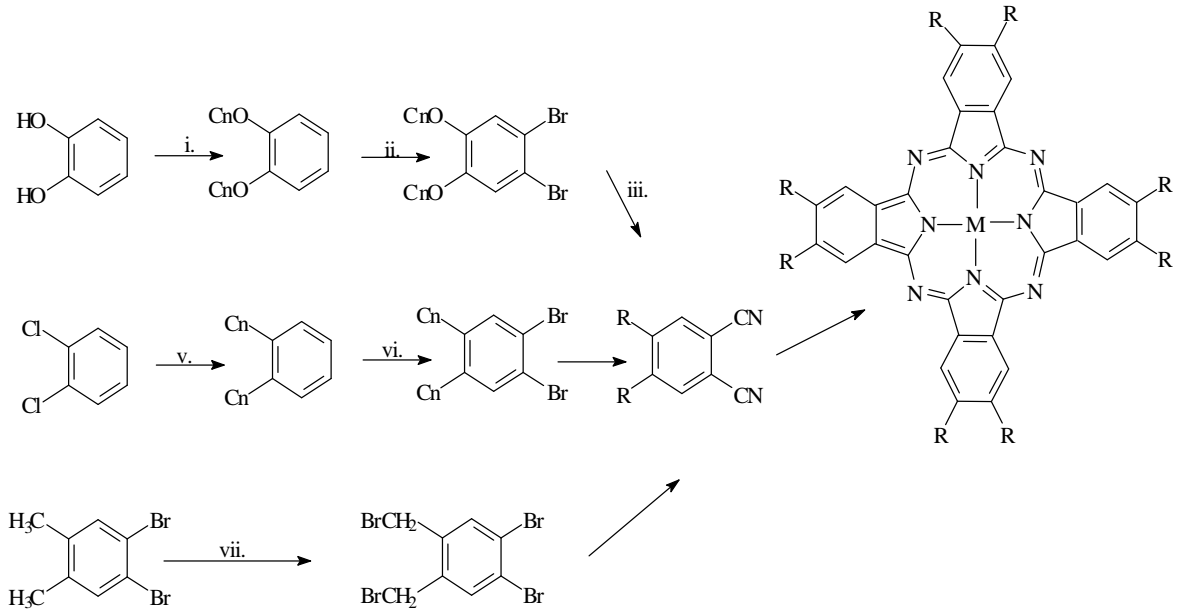
Bu iki türev tetra substitüe ftalosiyanınların sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. 2,3-tetra substitüe bileşiklerde dört izomer ve oranları %12,5 C_{4h} , %25 C_{2v} , %50 C_s ve %12,5 D_{2h} iken 1,4-tetra substitüe ftalosiyanınlarında bu oran merkez metal iyonuna ve periferal substitüentlerin yapısına bağlıdır.

1.5.2.4. Oktasubstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi

Oktasubstitüe ftalosiyeninleri periferel ve nonperiferel substitüe olarak iki gruba ayırmak mümkündür.

• Periferel okta (op)-substitüe ftalosiyeninler

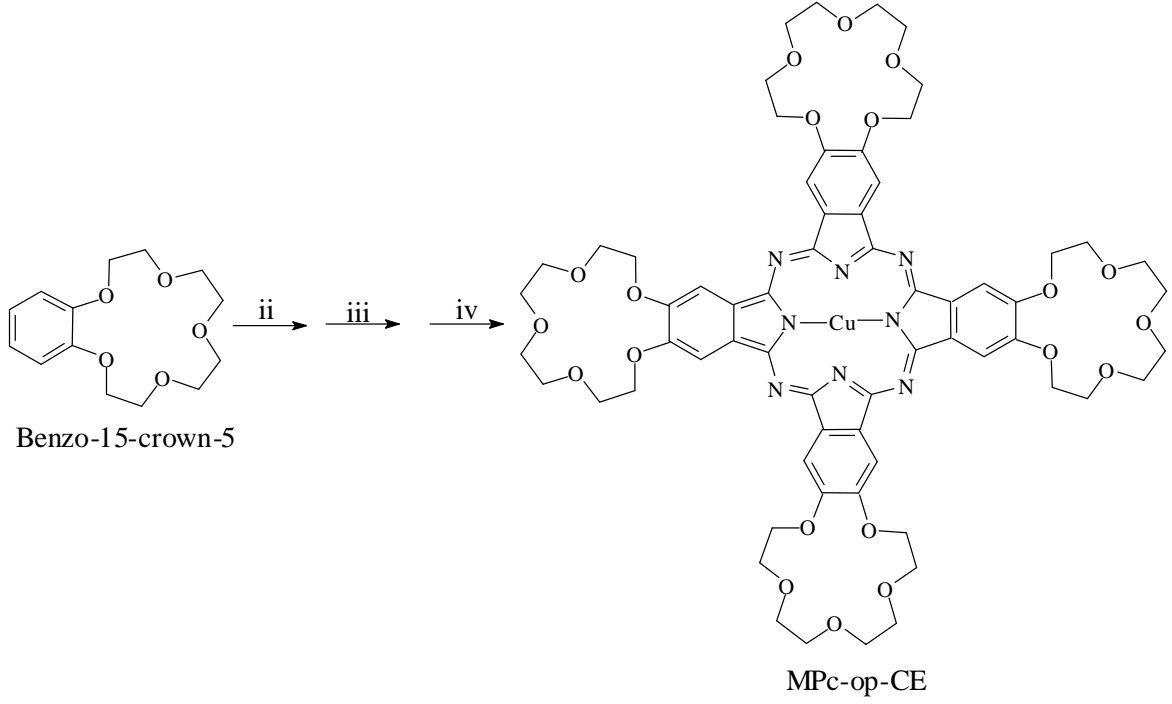
Periferel okta (op)-substitüe ftalosiyeninler tek izomerlidir ve 4,5-disubstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir [43]. Genellikle pentilden daha uzun ($-C_5H_{11}$) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-op-Cn), bir eter bağı (MPc-op-C₁OCn) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op-OCn) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürölür (şekil 18).



R= $-OC_nH_{2n+1}$; MPc-op- OC_n , R= $-C_nH_{2n+1}$; MPc-op- C_n , R= $-CH_2OC_nH_{2n+1}$; MPc-op- C_1OC_n , R= $-O(CH_2CH_2O)_nCH_3$; MPc-op-(OE)_nC₁

şekil 18. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Substitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100 °C. ii. Brom, diklormetan, 0 °C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150 °C). iv. Ftalonitril siklotramerizasyonu. v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietiler, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat. vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat. vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür.

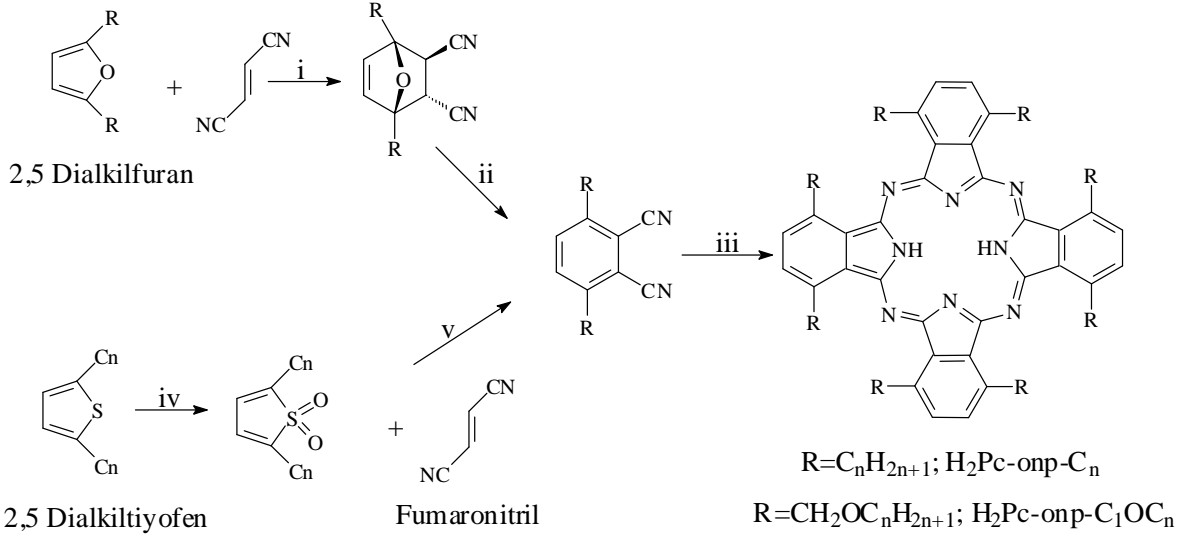
Diğer ilginç bir Pc türevidе dört taç eterin periferal konumlara bağlanmış ftalosiyanindir. Başlangıç maddesi olarak 15-taç-5'in kullanıldığı ii-iv reaksiyonlarından elde edilir (Şekil 19), [44].



Şekil 19. 15-taç-5-substitüe Pc (MPC-op-CE)' nin sentezi ve yapısı, reaksiyon şartları (ii, iii, iv) Şekil 18'de verilen okta substitüe ftalosiyaninlerin reaksiyon şartları ile aynıdır.

- Nonperiferal okta (onp)-substitüe ftalosiyaninler

Sıvı kristal özellik gösteren non-peripheral okta-alkil-substitüe ftalosiyaninleri (MPC-onp-Cn) sentezlemek için Cook ve arkadaşları iki yeni metot geliştirdiler [45]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller, uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 20).



Şekil 20. Non-Periferel okta-Substitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi; i. Aseton, 0 °C. ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran, -78 °C, sulu çalışma iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorbenzoik asit, diklormetan v. 200 °C.

Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPc-onp-Cn'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnek, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir.

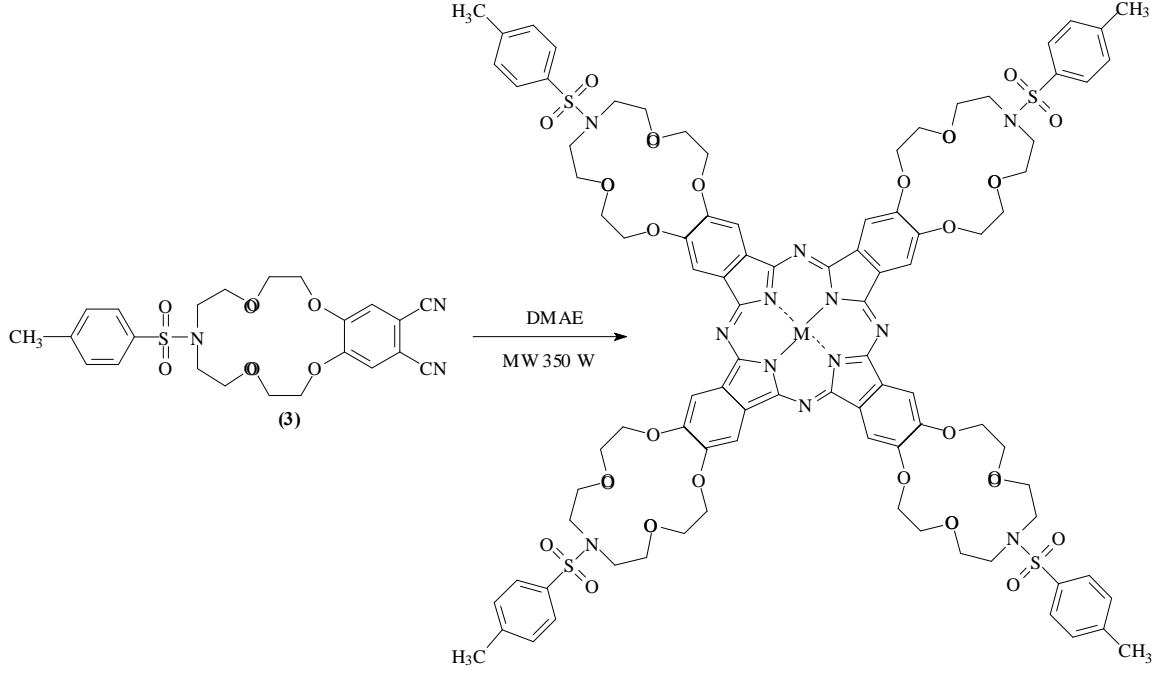
1.6. Ftalosiyeninlerin Yeni Sentez Yöntemleri

Son yıllarda ftalosiyenin sentezinde geliştirilen yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa zamanda ve daha verimli reaksiyonlar gerçekleştirmek mümkündür. Bu yeni yöntemlerin başında mikrodalga enerjisi (MW) kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelir. Mikrodalgalar elektromanyetik enerjidir. Mikrodalga enerjisi iyon göçüyle ya da dipollerin dönmesiyle moleküler geçişlere neden olan iyonize olmayan radyasyondur. Ancak molekülün yapısında bir değişikliğe yol açmaz. Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumunda IR ve radyo dalgaları arasında kahr. 0.01-1 m dalga boyuna karşılık 30-0.3 GHz arasında değişen frekansa sahiptir.

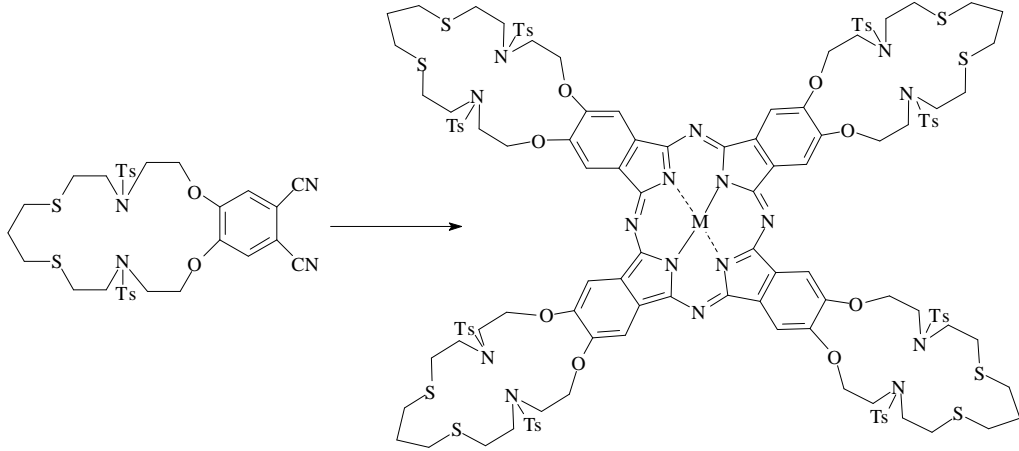
Aleksandra Burczyk ve çalışma arkadaşları mikrodalga yöntemi ile çözücüsüz ortamda 1,2-ftalonitrilden ya da ftalik anhidrit ve üreden bakır ve kobalt ftalosiyenin

sentezini gerçekleştirmişlerdir. Kısa reaksiyon süresi, yüksek verim ve kolay uygulanabilirlik nedeniyle bu yöntem klasik yöntemlere tercih edilmektedir [46].

Çalışma grubumuz tarafından 2008 yılında mikrodalga enerjisi kullanılarak 15-üyelî tetraoksamonoaza makrosiklik [47], diaza ditiya makrosiklik [48], tetraoksaditiyadiaza makrosiklik [49] grupları içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanimler sentezlenmiştir.



Şekil 21. 15-üyelî tetraoksamonoaza makrosiklik grupları içeren metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin mikrodalga enerjisi kullanılarak sentezi

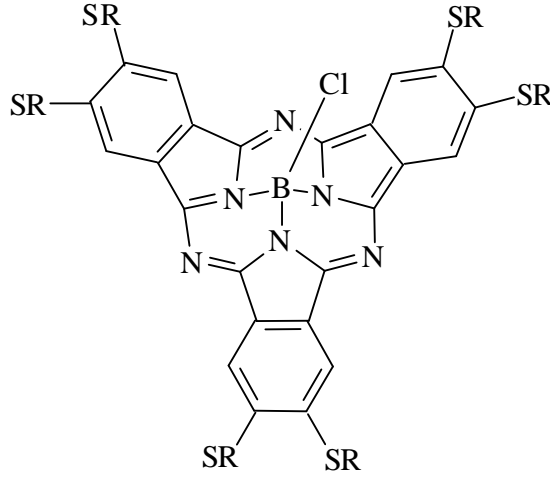


Şekil 22. Dioksaditiyadiaza makrosiklik grupları içeren metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin mikrodalga enerjisi kullanılarak sentezi

1.7. Ftalosiyanin Türleri

1.7.1. Subftalosiyaninler (SubPc)

1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilen subftalosiyaninler yapılarında üç diiminoizindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir [50-51].



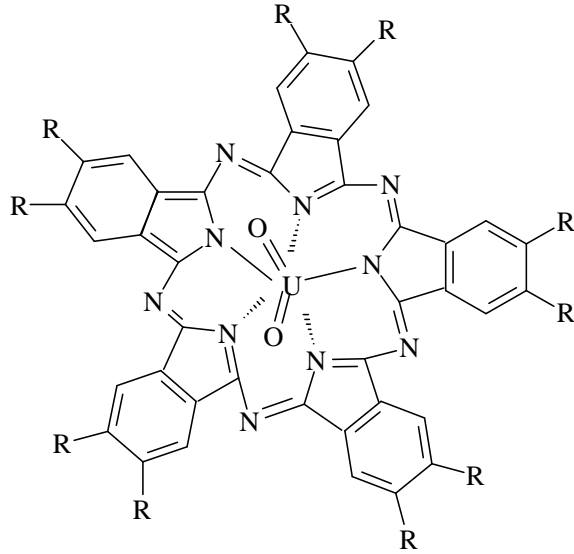
Şekil 23. Bir subftalosiyanin örneği

Subftalosiyaninler tıpkı diğer ftalosiyaninler gibi optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Non-lineer optik özellikleri ve oldukça büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları sebebiyle diğer ftalosiyaninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça kullanışlıdır.

Subftalosiyaninler delokalize olmuş $14-\pi$ elektronu ihtiva eden sistemlerdir. Bu nedenle UV-vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır, Soret bandı ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyaninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Kristal yapıları aydınlatılmış olup, kase biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kasenin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır[52].

1.7.2. Süperftalosiyenler (Süper Pc)

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonundan beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis(diiminoizindol) kompleksi yani süperftalosiyenin (Süper Pc) elde edilir. Süperftalosiyenler 22 π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu yapı, ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomları ile uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometrilerdeki koordinasyonları ile oluşur. Süperftalosiyenlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir band gözlenir. Bu bandlar ftalosiyenin türlerinde gözlenen Soret ve Q-bandlarının analoglarıdır. Süperftalosiyenler, kuru DMF'li veya kuru kinolinli ortamda substitüe ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 'ın siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir (Şekil 24). Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür. Genellikle ürün izomerlerin karışımı halinde elde edilir.

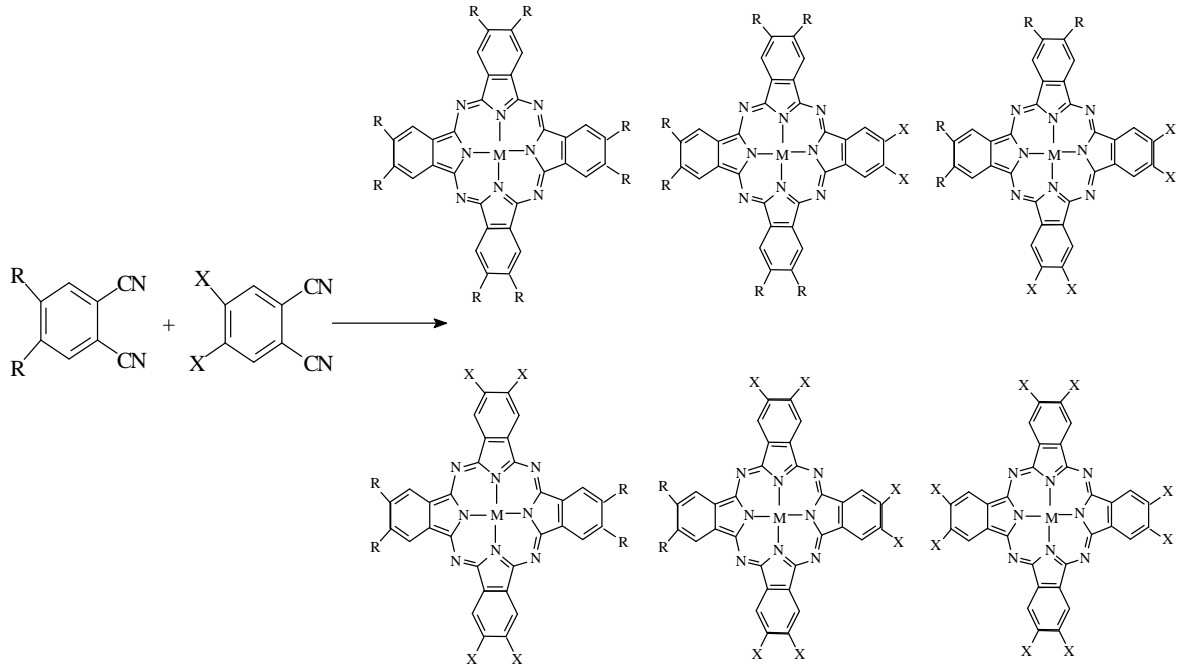


Şekil 24. Substitüe gruplar içeren süperftalosiyenin

1.7.3. Asimetrik Ftalosiyenler

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyenler, periferik pozisyonlardaki substitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadır. Asimetrik ftalosiyenin sentezinde kullanılan en yaygın yol ftalonitril veya diiminoizindolin karışımının siklotetramerizasyonudur [45]. Teorik olarak iki farklı ftalonitrilden altı farklı ftalosiyenin

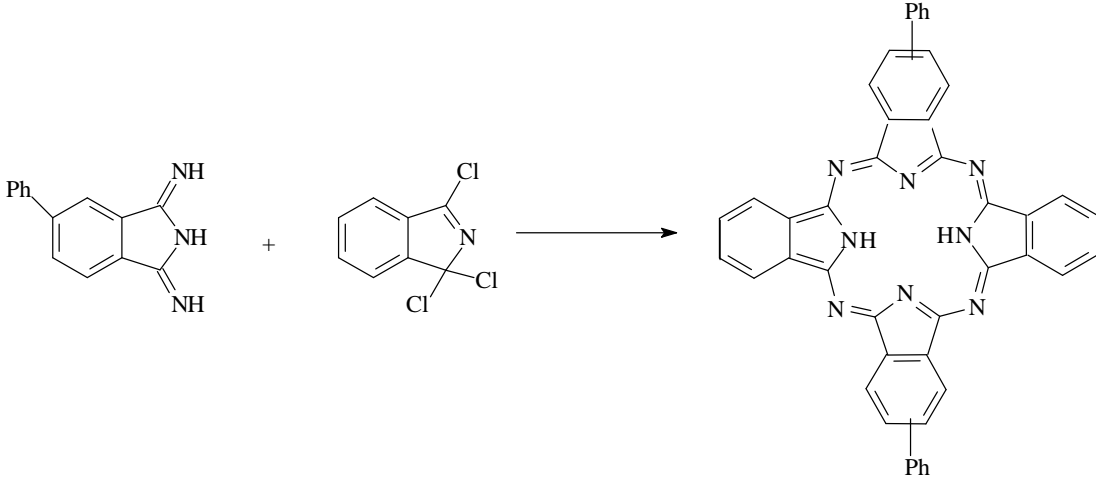
oluşur (Şekil 25), [53]. Başlangıç maddelerinin miktarları kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyanın verimi artırılabilir. Bununla birlikte pratikte ftalonitril karışımının reaksiyonu önemli miktarlarda en az iki ftalosiyanın verir. İstenen ftalosiyanın bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır. Böylece, iki farklı tip sübstituent (X ve R, Şekil 25) içeren ftalosiyanınlar arasından farklı kromatografik özellik gösteren çözünür ftalosiyanınların seçilmesi gerekmektedir.



Şekil 25. Ftalonitril karışımının siklotetramerizasyonu ile asimetrik ftalosiyanınların sentezi

Bir diğer asimetrik ftalosiyanın sentez yöntemi ise, herhangi bir iminoizoindolin ile 1,3,3-trikloroizoindolinin kullanıldığı yarı simetrik ftalosiyanın sentezidir. Bunlar karşılıklı benzo birimlerinde benzer grupları içeren asimetrik disübstitue türevleri, trikloroizoindolin ile diiminoizoindolin türevlerinin siklotetramerizasyonundan hazırlanır [54].

5-fenil-1,3-diiminoizoindolinin, trietilamin varlığında, 1,3,3-trikloroizoindolin ile oda sıcaklığında muamele edildiğinde yarı simetrik bir ftalosiyanın ele geçer (Şekil 26), [55].



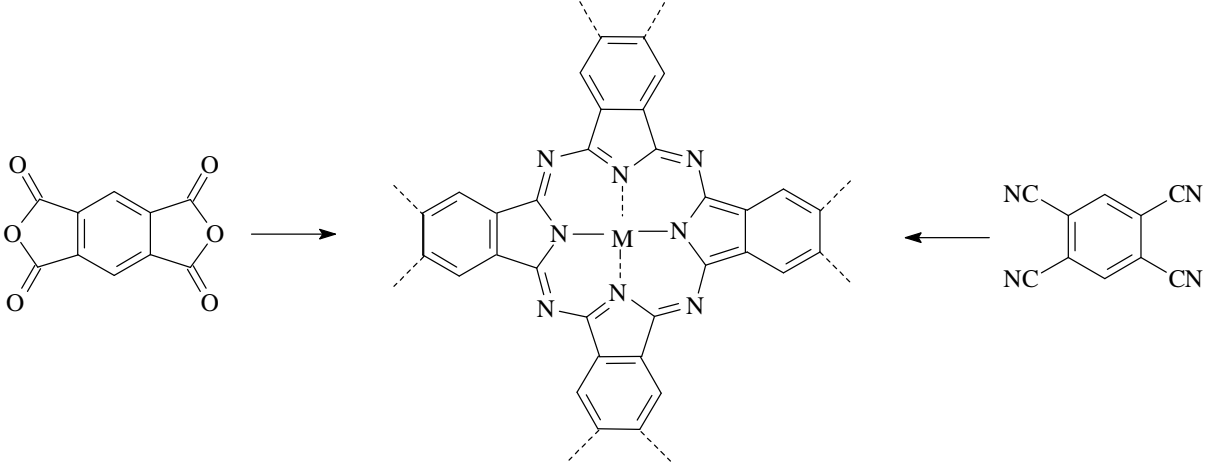
Şekil 26. Yarı simetrik ftalosiyanın sentezi

1.7.4. Polimerik Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler yüksek ısı kararlılıkları, yarı iletken özellik göstermesi ve katalitik özellikleri nedeni ile birçok araştırmacı tarafından araştırılmış ve çok büyük molekül ağırlığına sahip polimerik ftalosiyanın elde edilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır. Tekrarlanan azoporfirin halkalarına dayalı yapılara sahip makromoleküler polimerler elde edilmiştir.

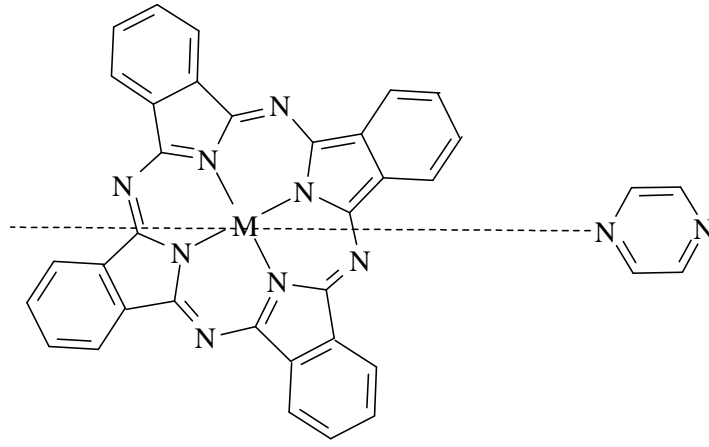
Polimerik ftalosiyaninlerin çeşitli sentez yöntemleri vardır. Bunlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir:

a) Ligandların başlangıç maddesi olması; bu yöntemle elde edilen polimerler 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen veya diğer tetranitril türevlerinden sentezlenen iki boyutlu polimerik ftalosiyaninlerdir (Şekil 27). Çok farklı metaller kullanılarak bu çeşit polimerler sentezlenmiştir [56-59]. Ancak bu tür moleküllerin çözünürlüklerinin iyi olmaması yapı tayinini oldukça zorlaştırmaktadır.



Şekil 27. İki boyutlu polimerik ftalosiyanın

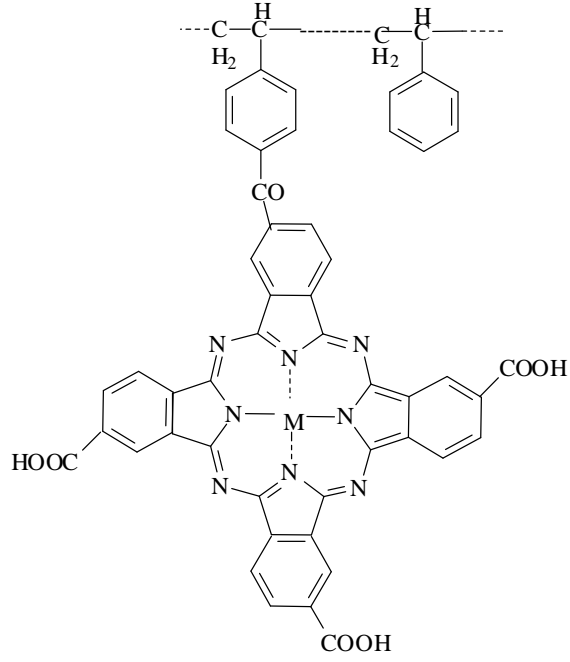
b) Metal atomunun polimer zincirinin oluşmasında rol alması durumunda Fe(II) veya Co(II) gibi metal ftalosiyanınlar pirazin gibi bifonksiyonel donör atomlarla aksiyal koordine olmuş polimerik ftalosiyanınlar verirler (Şekil 28), [60].



M: Fe(II), Co(II)

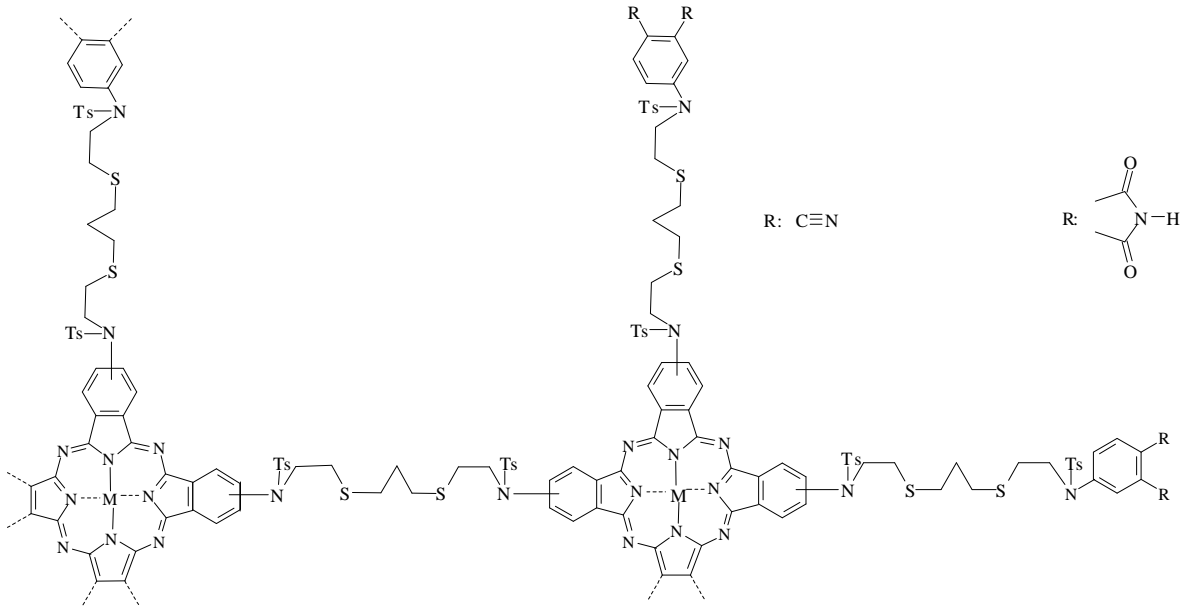
Şekil 28. Metal atomunun çift fonksiyonlu bir donör üzerinden oluşturduğu ftalosiyanın

b) Metal taşıyıcıya ligand üzerinden kovalent bağla bağlanarak oluşan polimerik ftalosiyanınlar ise, periferel substitüe ftalosiyanınlar, polimerle reaksiyona tabi tutulmaktadır. Buna örnek olarak M(II)Pc(COCl₄) molekülünün Friedel-Crafts açılleme ürünününün lineer polistiren veya polivinilpiridin-co-stiren ile oluşturduğu polimerik ftalosiyanın verilebilir (Şekil 29), [61].



Şekil 29. Periferel substitüe ftalosiyanın polimer ile reaksiyonu sonucu elde edilen polimerik ftalosiyanın

Çalışma grubumuz tarafından 2010 yılında diazaditiya makrosiklik grup içeren polimerik metalli ve metallsiz ftalosiyanınler azot atmosferinde mikrodalga yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir [62].



Şekil 30. Diazaditiya makrosiklik gruplar içeren metalli ve metallsiz polimerik ftalosiyanınler

1.7.5. Naftaftalosiyeninler (NPcs)

Ftalosiyeninlerin diğeri bir türevi de naftaftalosiyeninlerdir. Naftaftalosiyeninler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyeninler genellikle koyu yeşil renkte kristal yapıli bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyeninlerin 1,2-NPc ve 2,3-NPc olmak üzere iki ara sınıfla yapısı aydınlatılabilmıştır. Naftaftalosiyeninler (NPc) ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi NPc'lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, foto iletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [63].

1.8. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

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

Substitüe ftalosiyeninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

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

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

1.9. Ftalosiyanınlerin Uygulama Alanları

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

Ftalosiyanınlerin ticari olarak uygulamada yer almasının üç ana nedeni vardır:

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

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

1.9.1. Boya

Metal içeren ftalosiyanınler maviden yeşile değişen canlı ve parlak renklere sahiptir. İlk bulunuş yıllarında ftalosiyanınin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varılmıştır. Monastral Blue (Manastır Mavisı) ticari ismiyle bakır ftalosiyanınin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Kısa süre sonra ftalosiyanınlerin çeşitli gruplarla substitüsyonuyla tekstil kullanımları için suda çözünür boyalar bulunmuştur [64].

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanınler tekstil dışında yazıcı mürekkebi olarak, dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanın üretilmektedir.

1.9.2. Katalizör

Katalizörler genel olarak homojen ve heterojen olarak sınıflandırılabilir. Heterojen katalizörler homojen katalizörlere göre daha az etkin olmalarına karşılık dönüşüm işlemi sonunda kolaylıkla ortamdan alınabildiklerinden endüstriyel işlemlerde daha sık kullanılır.

Yapay katalizörler bir anorganik asit veya baz kadar basit olabileceği gibi geçiş metal kompleksleri gibi oldukça karmaşık bir yapıya da sahip olabilirler. Geçiş metalleri içeren katalizörlerin çoğu makrohalkalı metal bileşikleridir. Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [64].

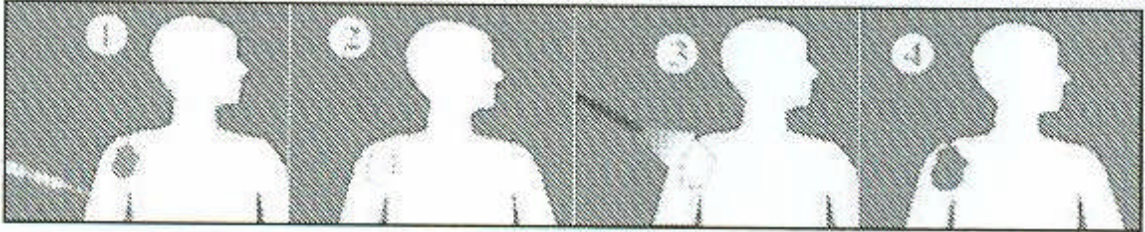
Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir [64].

Kobalt ftalosiyaninli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksidin önce karbonmonokside daha sonra da karbonmonoksidin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanin ile kükürdioksidin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür $FePc-t-SO_3H$ kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [64].

1.9.3. Fotodinamik Terapi

Onkolojide başlıca amaç, normal dokulara zarar vermeden hastalıklı dokuları seçmek ve yok etmektir. Kanserli tümörler günümüzde; radyasyon terapi, kemoterapi ya da ameliyat ile tedavi edilmektedir. Bu yöntemlerin genellikle yan etkileri vardır. Radyasyon terapi yüksek şiddetteki X ışınları ile tümörün ışınlanması ve radyoaktif ilaçların vücuda enjekte edilmesini içermektedir ama radyasyon türleri hem sağlıklı dokuyu öldürür hem de normal DNA'ya zarar verir. Kemoterapide, sağlıklı hücrelere nazaran kanserli hücrelere biraz daha fazla zarar veren ilaçlar enjekte edilir. Kemoterapinin etkisi dozajın artırılmasına bağlıdır ki tümörlü hücreler tamamen ölsün, ama hasta sadece daha fazla yaşar. Ameliyat maliyetlidir ve başarı oranları değişiktir.

PDT (Fotodinamik Terapi) kanser tedavisi için bir seçenek sunmaktadır. A.B.D, Almanya, Japonya, İngiltere, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülke sağlık kurumu tarafından birçok kanser tedavi uygulamaları için onaylanmıştır. PDT 1960'ların başında şekillenmeye başlamış, 1980'lerin başında Amerikan Yiyecek ve İlaç Kurulu'nun (Food and Drug Administration (FDA)) hematoporphyrin (HpD) türevi olan Photofrin isimli ilacın klinik uygulamalarına onay vermesiyle birçok kanserin tedavisinde uygulanmaya başlanmıştır [65-67]. PDT, ışığa-duyarlı-ilacın (photosensitizer) hastaya damar yoluyla verilmesini (veya topikal olarak uygulanmasını) takiben bu ilacın tümörlü dokuda birikmesinin ardından, belli dalgaboyundaki ışık ile uyarılarak kanserli hücrelerin tahrip edilmesi esasına dayanır (Şekil 31), [65,68-70]. Işığa-duyarlı bu ilaçların normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda birikme ve muhafaza edilebilme eğilimleri çok daha fazladır [71].

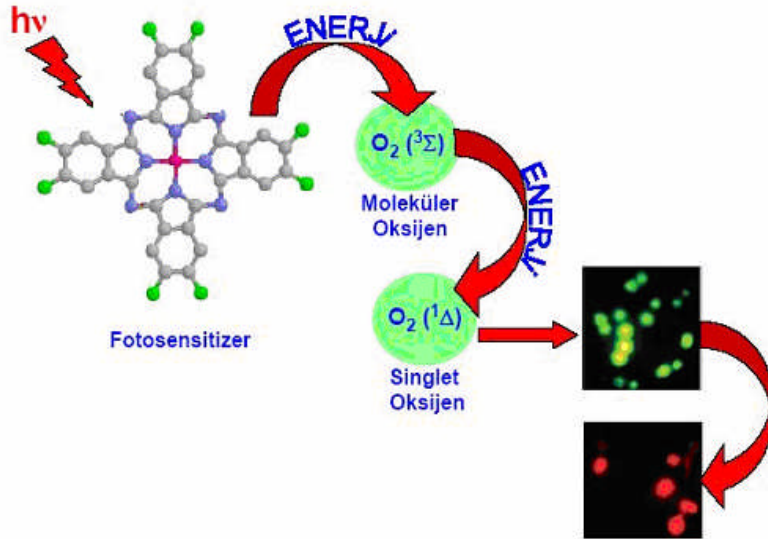


Şekil 31. Fotodinamik terapi hastaya damar yoluyla verilen (1) ışığa-duyarlı ilaç belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir (2). Daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç (3), sadece bulunduğu bölgedeki dokunun tahribatına neden olur (4).

PDT için ideal bir sensitizerin içermesi gereken özellikler şunlardır: [72]

1. Kırmızı ya da yakın IR ışık absorpsiyonu (bu dalga boyları doku tarafından hissedilebilir miktarda absorplanmadığı için, aktif olan ışık tarafından dokuya nüfuzu optimize etmek için)
2. Tümörlü dokuda seçici olarak kalması
3. Toksik olmaması
4. Siyotoksik türlerin etkili olarak oluşması
5. Kimyasal bileşiminin belli olması
6. Tespit için flüoresan olması

Ftalosiyanimler bu özelliklerin pek çoğunu göstermektedirler. Ftalosiyanimler kırmızıyı absorpladıkları için, dokuya optimal miktarda ışık girmesine izin verir ve derinin ışığa olan hassaslığını (fotosenzivitesini) minimum kılar. Ayrıca ftalosiyanimler toksik değildirler, yüksek derecede flüoresandırılar ve etkili bir fotodinamik aktivite gösterirler. Bunun yanı sıra yüksek dalga boyunda (yaklaşık 700 nm civarında) absorpsiyon yapmaları, yüksek triplet hal kuantum verimleri, triplet halde kalma sürelerinin uzun olması ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyanim bileşikleri fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılacak hedef moleküllerdir [73-75].



Şekil 32. Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi

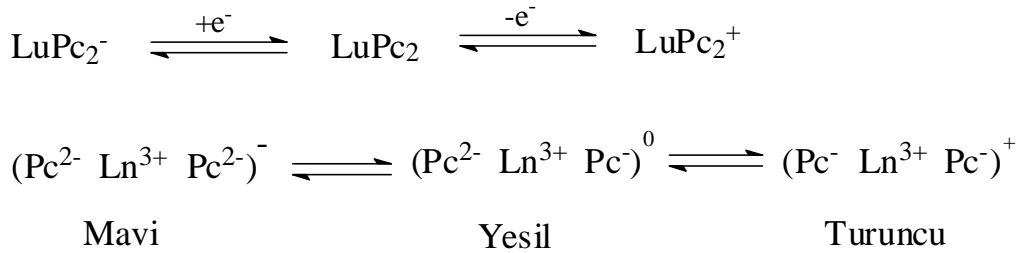
Ftalosiyanimlerin çinko ve alüminyum türevleri ftalosiyanimlerin fotodinamik terapiye kullanılmasında büyük ümitler vermektedir. Vücut sıvısına direkt olarak

verilebileceği için suda çözünebilen fotosensitizerler fotodinamik terapide önemli avantaj sağlamaktadır. Bu amaçla, sülfonat [76], karbonat, fosfonat ve kuaternerleştirilebilen amino gruplarının [77-79] ftalosiyanın halkasına periferel ya da non-periferel olarak bağlanmaları ile suda çözünebilme özelliği gösteren ftalosiyanın bileşikleri elde etmek mümkündür.

1.9.4. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir.

Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanimler nadir toprak metallerinin (Lantanitler) bisftalosiyanimin bileşikleridir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü $(\text{LnPc}_2)^-$ olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyion şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanimine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanim halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir:[80]



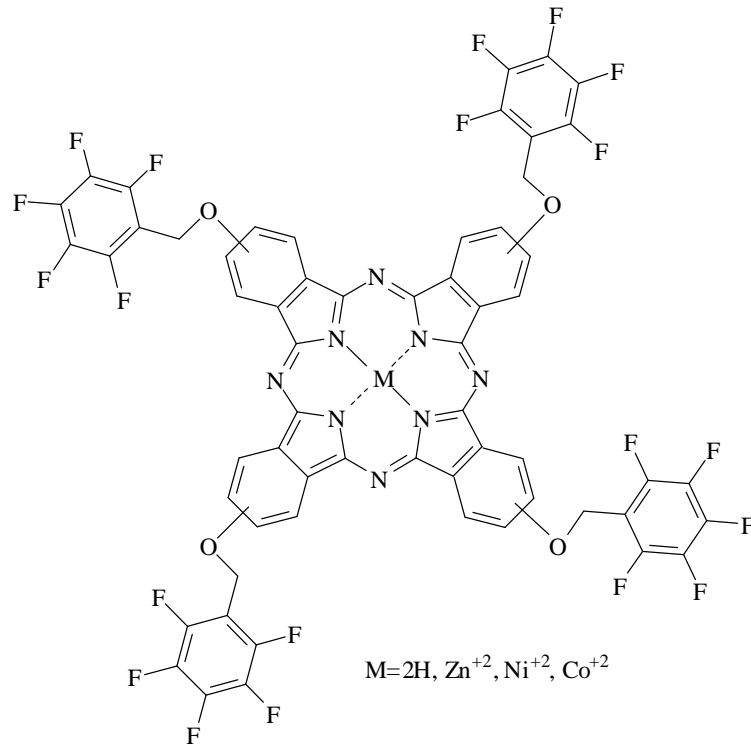
1.9.5. Optik Veri Depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hemde bantlarda depolanmaktadır. Bu alandaki

araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır [81]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok önemli malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delikte optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

1.9.6. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksit (NOx) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar[82]. Genellikle floro-substitüe ftalosiyanimler polar ve aprotik solventlerde yüksek çözünürlükleriyle bilinmektedirler ve kimyasal sensörler olarak kullanımı için iyi elektron donördürler. şekil 33’de pentaflorobenziloksi substitüe metalsiz ve metalli ftalosiyanimlere örnek verilmiştir [83].



şekil 33. Pentaflorobenziloksi substitüe metalsiz ve metalli ftalosiyanimler

1.9.7. Sıvı Kristal

Sıvı kristaller yaklaşık yüzyıldır biliniyor olmasına karşın, son yirmi beş yılda oldukça büyük ilgi duyulan konulardan biri haline gelmiştir. Bu ilginin artışı birkaç nedene dayanır. İlki, sıvı kristaller display endüstrisinde yeni bir devir açmış olması ve bu yüzden temel bilimcilerde büyük bir ilgi uyandırmasıdır. İkicisi, insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol işlevleri nedeni ile biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır. Sonuncu ve en önemli olanı ise, sıvı kristallerin fiziksel özelliklerinin son derece ilginç olmasıdır [84].

Ftalosiyanimler sahip oldukları birçok özelliğinin yanında, ftalosiyanimler substitüe yan gruplara bağlı olarak sıvı kristal özellik gösterirler. Ftalosiyanim metal kompleksleri diskotik metallomesogenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir [85]. Sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilgi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden kaynaklanmaktadır.

1.9.8. Analiz

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

1.9.9. Kromatografik Ayırma

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

1.10. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

1.10.1. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan, iminoizindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar. Metal içeren ftalosiyeninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun şablon etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenden dolayı metalsiz ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyeninlere kıyasla daha düşüktür. Metallo ftalosiyeninlerin genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülünden ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir.

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

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

1.10.2. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık ftalosiyeninlerin iki önemli özelliğidir. Ftalosiyeninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin bakır ftalosiyenininin tonu sübstitue klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

Birçok ftalosiyenininin suda ve organik solventlerde çözünürlüğü çok azdır. Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma 0.3 \AA 'dur. Ftalosiyenin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 \AA 'dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır. 0.7 ve 0.8 \AA 'luk iyonik yarıçapa sahip iki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyenin molekülünün ortasındaki kaviteye oturabilir. Metalin iyonik yarıçapı büyükse, bu durumda metal makrosiklik düzleminin dışına çıkar. 1.2 \AA 'luk iyonik yarıçapa sahip Pb^{+2} iyonu için durum böyledir [86,87]. Lantanidler ise sandiviç şeklinde kompleks oluşturur. Metal iki ftalosiyenin molekülünün arasına girer.

Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 500°C 'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyeninler vakum altında 900°C 'de dahi kararlıdır.

Ftalosiyeninlerin gösterdikleri yarı iletkenlik, fotoiletkenlik ve fotosensitizör gibi özelliklerinden dolayı da geniş olarak incelenmektedirler. Ftalosiyeninlerin lüminesans ve fosforesans özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir.

1.11. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

1.11.1. NMR Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, makrosiklik π sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdikleri bilinir. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyal bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır [88].

Metalsiz ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18π elektron sistemlerinin ($4n+2$ elektron) etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha yüksek alana kaymasıdır [89]. Ayrıca

çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır [88].

Lantanit bisftalosiyanınlar dıanyon şeklindeki yapısından dolayı spektral, elektrokromik, elektrokımyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır [28]. Lutesyum ftalosiyanın türevlerinin bütün nötral yeşil formları radikalik yapılarından dolayı paramagnetiktir ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında aromatik çekirdek üzerindeki protonlar gözlenemez. Ayrıca aromatik çekirdek merkezine yakın yan zincirlerdeki protonlarda, paramagnetik merkezden etkilendiği için görülmemektedir. Nötral mavi bisftalosiyanın ve monoftalosiyanın türevleri diamagnetik özelliğe sahip olduklarından aromatik çekirdek üzerindeki protonlar görülebilmektedir [90].

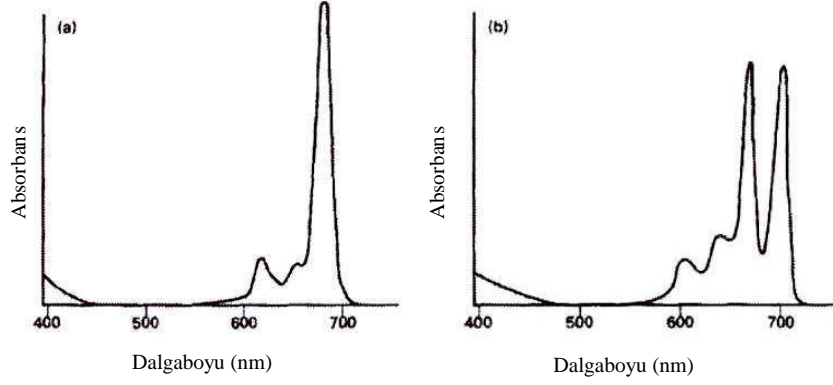
1.11.2. IR Spektroskopisi

Ftalosiyanınların IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyanının iç kısmındaki 3280 cm^{-1} , de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanınlar sülfonil substitüentlerinin yönelmesiyle, substitüe olmayan ve o-substitüe olanlara göre yakın-IR’de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [91].

1.11.3. UV Spektroskopisi

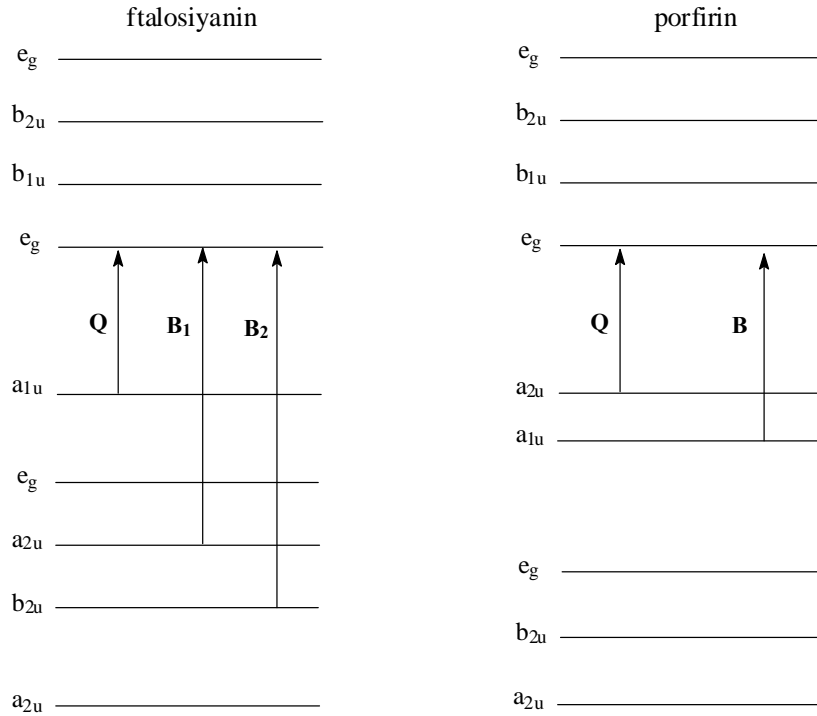
Doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan ftalosiyanınlar, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir [92]. π -Elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyanınlar görünür ve ultraviole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler [28].

Ftalosiyanınların UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık $650\text{-}720\text{ nm}$ aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerinin sebep olduğu Q bandları bulunmaktadır [93, 94]. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metalli ftalosiyanınları ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metalsiz ftalosiyanınlar $650\text{-}720\text{ nm}$ aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler. Metalli ftalosiyanınlar ise şiddetli tek bir band verirler (Şekil 34), [28].



Şekil 34. Metalli ve metallsiz ftalosiyenin UV-Vis spektrumları (Q bandı) , a) bakır ftalosiyenin, b) metallsiz ftalosiyenin

Metalli ftalosiyenin spektrumundaki şiddetli Q bandı, A_{1g} (a_{1u}^2) temel hal ile E_u ($a_{1u}^1 e_{1g}^1$) simetrisindeki ilk uyarılmış singlet (tek) hal arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin çifte dejenerasyonundan doğmaktadır [93]. Yani en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle Q bandı absorpsiyonu oluşur [95]. İkinci $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini gösteren B bandının oluşumuna a_{2u} veya b_{2u} orbitali ile eg (LUMO) orbitali arasındaki geçiş sebep olmaktadır (Şekil 35).



Şekil 35. Ftalosiyenin ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler

Metalsiz ftalosiyenin durumunda tüm haller indirgenmiş D_{2h} molekül simetrisinden dolayı eş enerjili değildir. Bu yüzden Q bandı iki banda yarılr. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bandlar, metalden liganda veya ligandan metale yük transferinden ortaya çıkmaktadır [96].

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

1.12. Ftalosiyenlerin Agregasyon Özellikleri

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

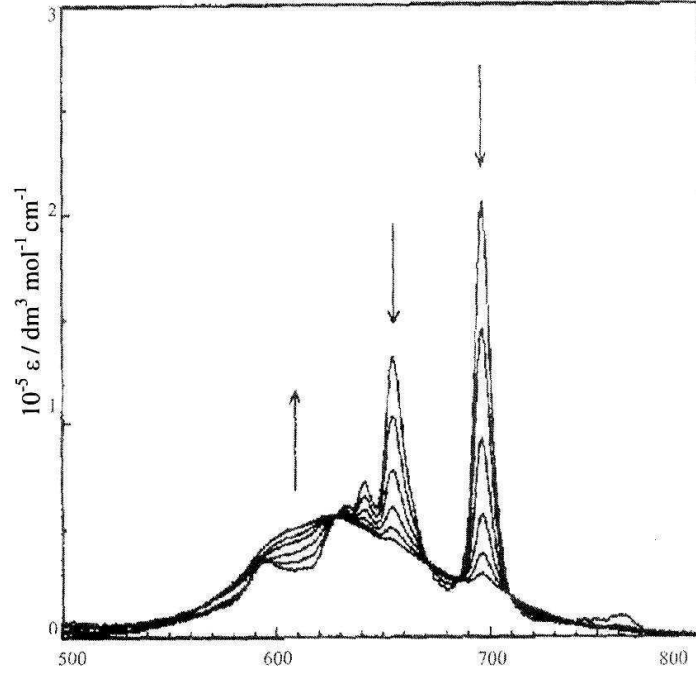
Ftalosiyenlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder. Bunlar: çözücü etkisi, konsantrasyonun etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonunun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonunun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması, ftalosiyenin metalsiz ya da metalli ftalosiyen oluşu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

Ftalosiyenlerle hazırlanan çözeltilerin elektronik absorpsiyon spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına (soret bandı) ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait absorpsiyon bandları görülür. Bu bandların şekli ve birbirlerine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Şayet konjugasyon yoksa metalsiz ftalosiyenler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyenlerin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu iki absorpsiyon bandı Q_x ve Q_y olarak isimlendirilir ve 670 ve 720 nm civarında gözlenir. Ayrıca bu bandların overton pikleri yaklaşık 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bandların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm'deki bandların pik yüksekliği azalmaktadır [97]. Monomer yapıdan dimer yapıya geçildiğinde yaklaşık 30-50 nm'lik

kayma söz konusudur. Bunun yanında absorpsiyon şiddetlerinde azalma ve bandların keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşma da agregasyon sonucundadır. Metalli ftalosiyanimler genel olarak D_{4h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Metalli ftalosiyanimlerin elektronik spektrumunda 680 nm'de şiddetli band ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metalli ftalosiyanimlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir. Ftalosiyanimlerin agregasyonuna çözücünün etkisi oldukça fazladır [98,99]. Benzen, karbon tetraklorür gibi apolar çözücülerde UV-vis spektrumu alındığında 720 nm ve 670 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte iki band gözlenir. Bu spektrum monomer yapıdaki ftalosiyanimlerin UV-vis spektrumudur. Fakat metanol gibi polar bir çözücüde 630 nm'de geniş bir band görülür. Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-vis spektrumunda monomer yapıdaki ftalosiyanimlerin 720 nm'deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm'deki piklerinin şiddeti ve yayvanlığı artar. Apolar ya da dielektrik sabiti küçük olan çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir.

Periferal substituent grup olarak makrosiklik birim (örneğin taç eter halkası gibi) ihtiva eden bazı ftalosiyanim türevleri için çözelti ortamına ilave edilen alkali, toprak alkali metal tuzları ftalosiyanimlerin agregasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler. İlave edilen tuzdaki metal katyonunun iyon çapının makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonları, iki ftalosiyanim molekülü arasında olacak şekilde makrosiklik kavitelere yerleşir. Bu şekilde dimer ya da oligomer formlar oluşturarak agregasyona sebebiyet verir [100, 101].

Yapılan deneysel çalışmalar konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğunu ortaya koymuştur. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktasi) ftalosiyaniminin dodekan çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda absorpsiyon spektrumu Şekil 36'da verilmiştir. Okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir.



Şekil 36. PcH₂'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M)

Burada dodekan çözücüsünün seçilmesinin amacı dielektrik sabitinin son derece düşük olmasıdır. Böylece çözücünün etkisinden kaynaklanacak agregasyon engellenebilecektir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu artındığında 697 ve 655 nm'deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 600-625 nm'deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında bir artış olur[101]. Bunun nedeni konsantrasyon arttığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır.

Sıcaklıkla agregasyon ters orantılıdır. Sıcaklık azaldığı zaman agregasyon artmaktadır. Lever ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, oda sıcaklığında Q bandlarını 670 ve 720 nm civarında monomer halinde, -180°C 'ye soğuttuklarında bu bandları 650 nm civarında pik yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemişlerdir[88,102].

1.13. İnce Film Kaplama Yöntemleri

İnce film kaplama yöntemleri kimyasal ve fiziksel yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır.

1.13.1. Fiziksel Kaplama Yöntemleri

1.13.1.1. Buharlaştırma

Buharlaştırma yöntemi ile yüksek erime sıcaklığına sahip malzemeler, vakum altında elektrik akımı ile yüksek sıcaklıklarda buharlaştırılarak istenilen altlık malzemesi üzerine kaplanırlar.

1.13.1.2. Vakum İçinde Buharlaştırma

Sistem tamamen basınca ve ısıya dayanıklı kapalı bir kap içinde bulunur. Genel olarak camdan yapılmış kap kullanılır. Önce mekanik olarak sonrada turbo pompa kullanılarak basınç 10^{-6} Torr'a kadar düşürülür. Kapalı kabın alt kısmına yerleştirilen film yapımında kullanılacak olan malzeme elektriksel yöntemlerle ısıtılır. Böylece malzemenin buharlaşması sağlanır. Buharlaşan malzeme taşıyıcıya yapışarak üzerinde birikir. Vakum içinde buharlaştırma yönteminde film kalınlığını etkileyen üç faktör vardır:

- Buharlaşma hızı,
- Buharlaşan malzemenin bulunduğu kap ile taşıyıcı arasındaki uzaklık,
- Buharlaşma basıncı.

1.13.1.3. Reaktif Buharlaştırma

Vakumda buharlaştırmaya ek olarak, kaplanacak malzeme buharlaştırılırken, sistem basıncı 10^{-2} Torr civarında kalacak şekilde ortama oksijen verilir. Böylece buharlaştırılan malzemenin potadan taşıyıcıya ulaşması esnasında ortamdan oksijen alarak oksitlenmesi ve taşıyıcının oksit malzeme ile kaplanması sağlanır. Taşıyıcı üzerinde oluşan kaplamanın özellikleri yukarıdaki parametrelere ek olarak sisteme buharlaştırma esnasında verilen oksijen miktarına da bağlıdır.

1.13.1.4. Sıçratma

Taşıyıcı yüzeyine kaplanacak olan malzeme hedef malzemedir. Ortamda etkileşme oluşturmeyen bir gaz olmalıdır. Yüksek elektrik alan ile bu gazda pozitif iyonlar oluşturulur. Bu iyonlar, bir elektrik devresinin katodunu oluşturan hedef malzemenin yüzeyine yönlendirilir. İyonların enerjileri bu yüzeyden atomlar koparmaya yetecek kadardır. Kopan atomlardan taşıyıcıya ulaşanlar taşıyıcının kaplanmasını sağlar. Koparılan bu atomların enerjilerinin kaybolmaması ve taşıyıcıya ulaşabilmesi için iyi bir vakum ortamı gerekir.

1.13.2. Kimyasal Kaplama Yöntemleri

1.13.2.1. Elektro Kaplama

Özellikle madeni eşya kaplamada kullanılır. Kapanacak metal katoda, kaplayıcı malzeme anoda bağlıdır. Kapanan malzemenin miktarı, elektroliz yasaları ile belirlenir. Bu yöntem ile keyfi geometriye sahip her türlü iletken taşıyıcılar kaplanabilmektedir. Bu yüzden sanayide oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.13.2.2. Kimyasal Buhar Birikimi

Taşıyıcı kaplanacak malzemenin buharının bulunduğu kapalı bir ortamdır. Kapanacak malzemenin kimyasal tepkime sonucu oluşan buharı taşıyıcı üzerinde yoğunlaşması ile yüzeyinin kaplanması sağlanmaktadır.

1.13.2.3. Anadizasyon

Özellikle madeni kaplamalarda kullanılır. Madeni çözeltinin iyon iletkenliği kullanılır. Kapanacak malzeme devrenin anoduna yerleştirilir ve devreye akım verildiğinde bir süre sonra iyon durumundaki malzeme anoda yapışarak kaplamayı oluşturur.

1.13.2.4. Kimyasal Banyo Birikimi

Taşıyıcı kaplanacak malzemenin bulunduğu kimyasal bir çözelti içerisinde bekletilir. Çözelti içerisinde bulunan kaplanacak malzemeye ait zerreler taşıyıcı üzerinde birikmesiyle yüzeyinin kaplanması sağlanmaktadır.

1.13.2.5. Termofores Yöntemi

Çözeltisi hazırlanan kaplama malzemesinin içerisine taşıyıcı daldırılır. Çözelti içerisindeki bölgelere farklı sıcaklıklar uygulanarak parçacıkların soğuktan sığa doğru hareket etmesi sağlanır. Böylece iletken bir taşıyıcıya ihtiyaç duymadan kaplama sağlanır.

1.13.2.6. Elektroforez Yöntemi

Kaplaması yapılacak malzemenin çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiye dışarıdan uygulanan elektrik alan etkisiyle çözelti içindeki yüklü parçacıklar harekete geçirilir. Elde edilen film kalınlığı elektrik alanın uygulama zamanı ile değişir.

1.13.2.7. Yerleştirme Yöntemi

Yatay olarak yerleştirilen taşıyıcının üzerine belirli bir yükseklikten kaplama yapılacak malzemenin çözeltisi dökülür. Film kalınlığı, taşıyıcıya ile çözeltinin dökülme yüksekliği arasındaki uzaklığa bağlıdır.

1.13.2.8. Sol-jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi özellikle organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır. Bu yöntem, geleneksel yöntemlere nazaran 100-600 °C gibi düşük sıcaklıklarda kullanılabilir. Geleneksel yöntemlerde ise sıcaklıklar 1500-1600 °C'ye kadar çıkabilir. Bu kimyasal yöntemde başlangıçta kaplama yapılacak malzeme solüsyon şeklindedir. Bu solüsyon kullanılarak jel şeklinde bir madde elde edilir. Böylece çözelti katılaşmadan önce daldırma, döndürme ve püskürtme gibi yaygın yöntemlerle ince film kaplanır.

1.13.2.9. Püskürtme Yöntemi

Bir püskürtme tabancası vasıtası ile malzemenin taşıyıcı üzerine püskürtülmesi esasına dayanır. Püskürtme tabancasının ucundaki deliklerin sayısı, deliklerin çapları, çözeltiyi püskürtme hızı, püskürtme uzaklığı, kaplamanın niteliğini belirleyen önemli etkenlerdir. Seri imalat için uygundur. Genelde sıcak taşıyıcılar için kullanıldığından, fırın içerisinde püskürtme yapılır.

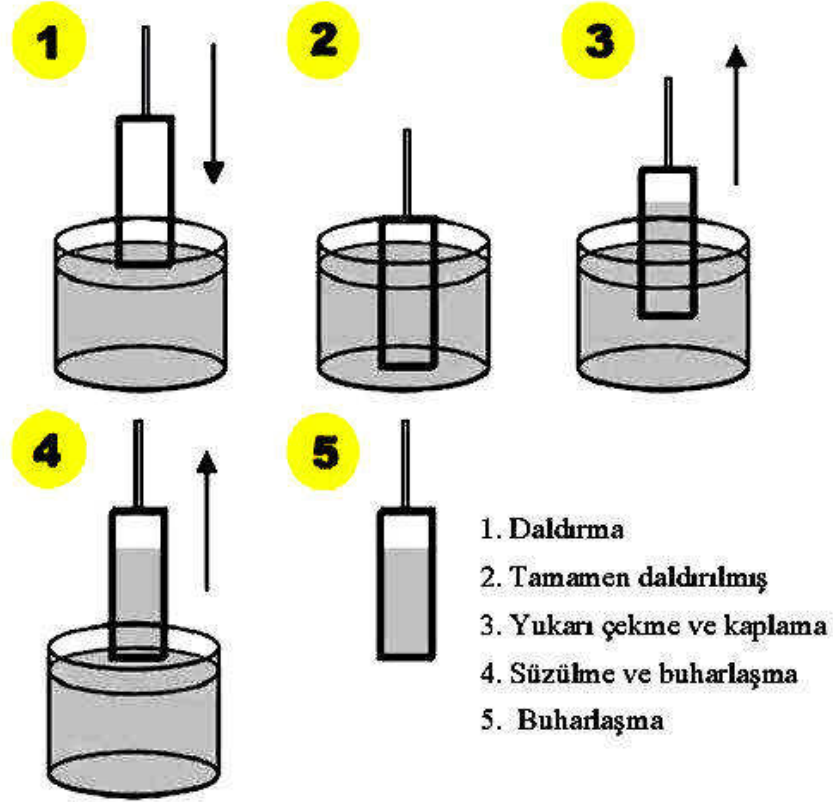
1.13.2.10. Daldırma Yöntemi

Bu yöntem çoğunlukla saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Taşıyıcının hazırlanan çözeltiye belirli bir hız ile daldırılması ve aynı hızla çıkarılması kuralına dayanır. Daldırma yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları şunlardır;

- Düzgün bir kaplama elde edilir.
- Kaplama kalınlığı, kolayca kontrol edilebilir.
- Çok katlı kaplama yapılabilir.
- Değişik optik özelliklerin kolayca elde edilebildiği bir yöntemdir.
- Kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilir.

Daldırma işlemi ile film kaplama, 5 ana safhaya ayrılabilir;

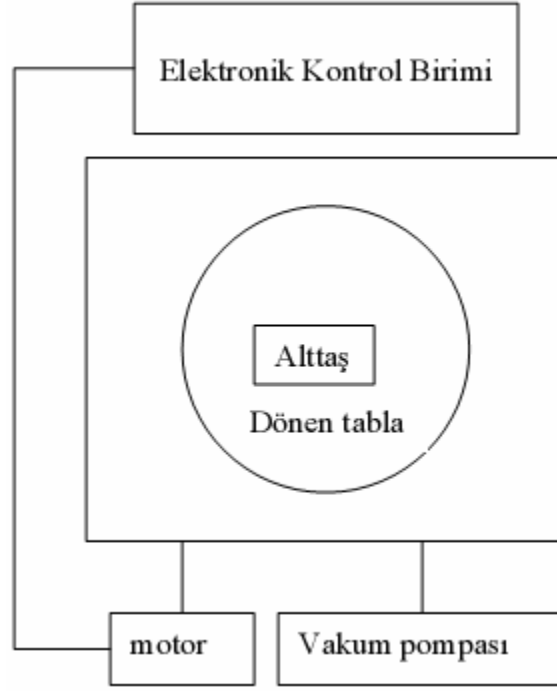
1. Daldırma
2. Yukarıya çekme
3. Kaplama
4. Süzülme
5. Buharlaştırma



Hareketli taşıyıcı, çözeltiye daldırıldığı an taşıyıcının çözelti içinde kalan kısmı üzerinde akışkanlar mekaniği gereği çözelti ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Hareketli taşıyıcı sol içinden dışarıya çıkarken sıvının bir kısmını kendisiyle beraber dışarı sürükler. Süzülme aşamasında, kaplama aşamasında meydana gelen sınır tabaka iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte yukarı hareket ederken dış tabaka çözeltiye geri döner. Yukarı ve aşağı hareket eden bu iki tabakayı ayıran ana akıntı (streamline) şiddeti film kalınlığını belirler.

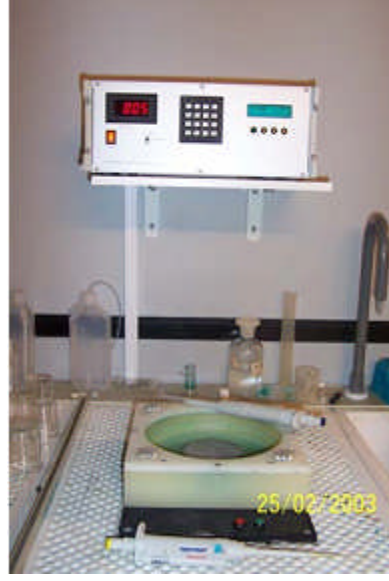
1.13.2.11. Döndürme Yöntemi ile Film Kaplama

Bu yöntem sert yüzeyler veya hafif pürüzlü taşıyıcılar üzerinde ince filmler oluşturmak için kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde taşıyıcılar, çok yüksek dönme hızında, örneğin 1500-4000 devir/dakika hızla döndürülürler. Spin kaplama yönteminde belirli bir hızda döndürülen alttaş üzerine uygulanan çözelti merkezkaç kuvvetinin etkisi ile katı yüzey üzerinde yayılarak çözelti içindeki çözücünün de buharlaşması ile ince bir film oluşturmaktadır. Şekil 37’de spin kaplama için kullanılan bir düzeneğe ait şema ve Şekil 38’ de bir görüntü bulunmaktadır.



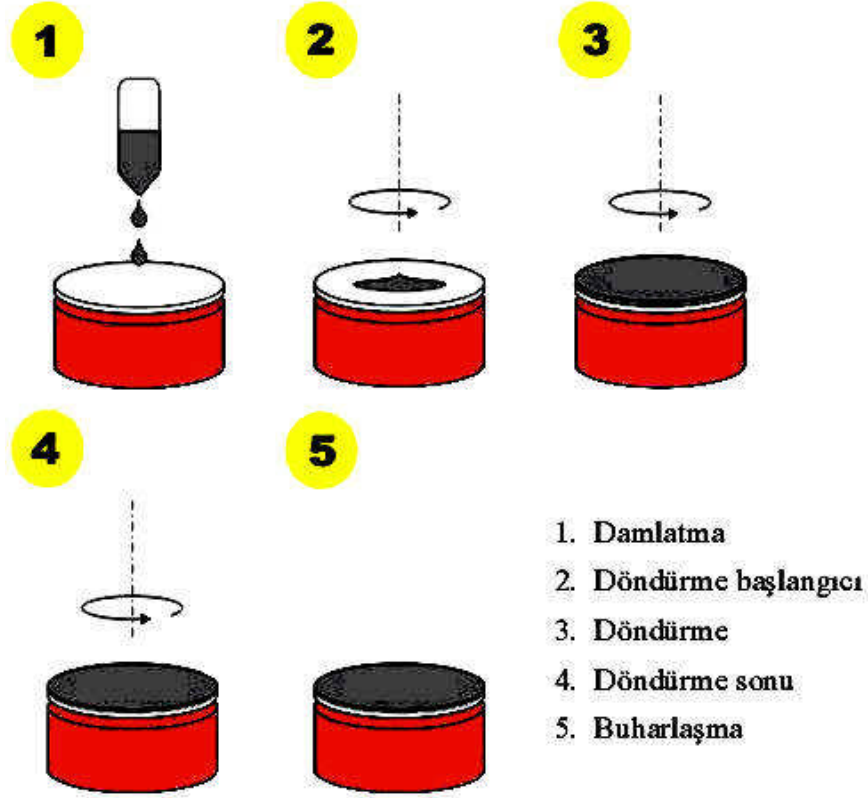
Şekil 37. Dönel kaplama ince film üretim sisteminin şematik şekli

Bir motor yardımıyla dönmesi sağlanan dönen platform üzerine yerleştirilen alttaşın ince film üretimi sırasında yüksek devirli dönme etkisi ile savrulmasını önlemek için bir vakum pompası kullanılmaktadır. Bu vakum pompası alttaşın üzerine vakum uygulama yolu ile alttaşın savrulmadan sabit kalmasını sağlamaktadır. Elektronik kontrol ünitesi, üzerine spin kaplama yapılacak olan alttaşın dönme hızı, dönme süresi ve istenen dönme hızına ulaşması için gereken ivmesi gibi değerlerinin belirlenmesi için kullanılmaktadır. Hareket motoruna iletilen bu değerleri uygulayarak ince film üretimini gerçekleştirmektedir. Bu işlem sırasında durgun halden harekete başlayan alttaş i) a_1 ivmesi ile t_1 sürede istenen hıza ulaşır, ii) genellikle dakikadaki devir sayısı (rpm) cinsinden ifade edilen sabit dönme hızı ile t_2 süresi ile döner ve iii) a_2 ivmesi ile t_3 sürede durgun haline geri döner.



Şekil 38. Deneysel çalışmalarda kullanılan döneel kaplama sisteminin bir görünümü

Döndürme işlemi ile film kaplama 5 aşamaya ayrılabilir. Bu aşamalar sırası ile; damlatma, döndürme başlangıcı, döndürme, döndürme sonu, buharlaşma şeklindedir. Kaplama aşamasında, taşıyıcı yüzey üzerine merkezi etrafına bir miktar sol dökülür. Taşıyıcının döndürülmeye başlanması ile sıvı merkezci kuvvet etkisi ile radyal bir şekilde taşıyıcı yüzeyin dışına doğru yayılır. Döndürme esnasında fazla olan sol taşıyıcı yüzeyini terk eder. Film kalınlığının azalması ile yüzeyden taşan sıvının miktarı azalır. Bu olayın nedeni filmin incelmesi ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi olarak açıklanabilir. Aynı zamanda uçucu olan maddelerin hızla buharlaşması sonucu uçucu olmayan madde yoğunluğundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına sebep olur. Baştan itibaren bir buharlaşma olsa da döndürme işlemi sonrasında uçucu katkıların uzaklaşması ve filmin oluşum evresinin tamamlanması için bir aşama da vardır. Bu buharlaşma aşaması filmlerin incelmesindeki son ve en önemli aşamadır. Döndürerek kaplamanın bir avantajı, film yüzeyde oluşmaya başlarken solün düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bunun sonucu olarak film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik gösterir. Solün viskozitesi değişmedikçe film kalınlığı aynı kalır.



Film kalınlığının düzgün olmasında iki ana kuvvet etkindir. Bunlar; taşıyıcı üzerine damlatılan sıvının radyal bir şekilde dışa doğru akmasına neden olan merkezci kuvvet ve sol ile taşıyıcı arasındaki sürtünmeden ileri gelen sürtünme kuvvetidir. Yer çekimi kuvvetinin etkisi döndürme aşamasındaki merkezci kuvvetin yanında ihmal edilebilecek büyüklüktedir. Böylece filmin incelme aşamasında sadece merkezci kuvvet vardır. Döndürme sonu aşamasında film kalınlığı şu şekilde verilebilir:

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}}$$

Bu ifadedeki h filmin kalınlığı, h_0 filmin başlangıç kalınlığı, ρ yoğunluk, ω açısal hız, η denge durumundaki viskozite'yi göstermektedir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

İnfrared Spektroskopisi	: Perkin Elmer One FT-IR Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 200 MHz NMR Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
UV-Vis Spektrofotometresi	: Thermo Scientific Evolution UV-Vis Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
UV-Vis Spektrofotometresi	: Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Spektrometre (A.Ü. Kimya Bölümü)
Ultrasonik Karıştırıcı	: Bandelin Sonorex (A.Ü. Kimya Bölümü)
Kütle Spektrofotometresi	: Micromass Quattro LC-MS / MS Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Elementel Analiz	: LECO CHNS-932 (Michigan, USA) (A.Ü. Kimya Bölümü)
Termal Gravimetrik Analizör	: Seiko II Exstar 6000 TG/DTA (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
X-Ray	: Stoe IPDS 2 difraktometresi (O.M.Ü. Fizik Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Katehol, karbon tetraklorür, brom, difosfor pentaoksit, benzen, etil alkol, NaOH, kloroetanol, kloroform, magnezyum sülfat, piridin, tiyonil klorür, % 37'lik HCl, metil alkol, NaI, kuru aseton, H₂SO₄, % 65'lik HNO₃, ftalimid, % 30'luk NH₃, THF, kuru DMF, % 5'lik NaHCO₃, N-(3-aminopropil)-N-metilpropan-1,3-diamin, p-toluensulfoniklorür, sodyum sülfat, hegzan, etil asetat, sezyum karbonat, kuru asetonitril, CuCN, % 25'lik NH₃,

n-pentanol, kuru $Zn(CH_3COO)_2$, 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), kuru $NiCl_2$, kuru $CoCl_2$, mavi bant, siyah bant, silikajel, ince tabaka plağı.

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 4,5-Dibromobenzen-1,2-diol Sentezi

-5 °C' ye soğutulmuş 3 boyunlu 1 L.'lik bir balona katehol (22 g, 200 mmol) ve 200 ml CCl_4 konularak yarım saat karıştırıldı. Bu karışıma 67.6 g. (22 ml) Br_2 damlatma hunisi yardımıyla yarım saatte ilave edildi. Başlangıçta beyaz olan karışımın rengi gittikçe kırmızıya dđndü. İlaveden sonra 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre içerisinde HBr gazı açığa ıktı. Reaksiyon içeriği süzülerek bol su ile yıkandı. Vakumda P_2O_5 yanında kurutuldu. Ele geçen katı ürün benzen üzerinden kristallendirildi. Vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 42g. (%78), e.n.: 82 °C [103].

2.3.2. 2,2'-(4,5-Dibromo-1,2-fenilen)bis(oksi)dietanol Sentezi

2 Boyunlu 500 ml'lik bir balona 4,5-dibromo 1,2-dihidroksibenzen (20 g, 74 mmol) konularak 80 ml etil alkolde çözüldü ve içerisine $NaOH$ (7.4 g, 185 mmol) ilave edildi. N_2 Atmosferinde bu özelti 60 °C' ye ısıtıldı. Isınan bu çözeltiye kloroetanol (172 mmol 11.8 ml) bir damlatma hunisi yardımıyla 15 dakikada damla damla ilave edildi. Reaksiyon ortamının rengi kahverengine dđnuřtüđü gözlendi. İlaveden sonra N_2 atmosferinde karışım 20 saat (85-90 °C) geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği soğutularak oluşan tuz mavi banttan süzüldü. Süzüntü kuruluğa kadar evaporatörde düşük basınçta çekildi. Mor renkli yağımsı kalıntı kloroformda çözüldü, % 10'luk $NaOH$ özeltisi ve saf su ile yıkandı. Oluşan katı kısım süzüldü. Süzüntünün kloroform fazı $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu. Etanol üzerinden kristallendirildi. Vakumda desikatörde kurutuldu. Verim:14 g. (%53), e.n: 102-106 °C [104].

2.3.3. 1,2-Dibromo-4,5-bis(2-kloroetoksi)benzen sentezi

İki boyunlu bir balona 2,2'-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oksi)diolanol (10 g 28 mmol), 4.92 ml piridin ve 25 ml benzen konuldu. Kaynama sıcaklığına getirilen karışıma tiyonil klorür (7.16 g, 60 mmol, 4.41 ml) 3 saatte damla damla ilave edildi. Her damlada ortamda beyaz duman çıkışı ve bulanıklık gözlemlendi. Reaksiyon 18 saat kaynama sıcaklığında devam ettirildi. 2 Faz şeklinde kahverengi karışım gözlemlendi. Oda sıcaklığına soğutulan bu karışıma 0.62 ml %37'lik HCl'in 2.49 ml saf sudaki çözeltisi 15 dakikada karıştırılarak damlatıldı. Bu işlem sonunda çökelek kayboldu. Altta kahverengi, üstte turuncu olmak üzere iki faz meydana geldi. Üstteki benzen fazı kuruluğa kadar evaporatörde düşük basınç altında çekildi. Ele geçen yarı katı madde metanolden kristallendirildi. Vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 6.05g. (%54), e.n: 91-93 °C [105].

2.3.4. 1,2-Dibromo-4,5-bis(2-iyodoetoksi)benzen Sentezi

250 ml'lik tek boyunlu bir balona 1,2-dibromo-4,5-bis(2-kloroetoksi)benzen (6 g, 15.2 mmol), kuru NaI (9.16 g, 60.9 mmol) ve 15 ml kuru aseton konuldu. Azot atmosferinde madde çözüldükten sonra, 29 saat kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında reaksiyon devam ettirildi. Bu süre sonunda çözeltilde bulanma görüldü ve ürün katı halde çöktü. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve çökelti süzüldü. Elde edilen katı madde kuru aseton ile yıkandı. Ürün asetondan kristallendirildi. Vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 5 g. (%54), e.n.:97°C. [105]

2.3.5. 4-Nitroftalimid Sentezi

250 ml'lik bir beher içine 25 ml H₂SO₄ kondu ve üzerine 6.5 ml %65'lik HNO₃ yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım 15 °C'ye soğutulduktan sonra ftalimid (5 g 34 mmol) küçük kısımlar halinde ilave edildi. Karışım 35 °C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra 0 °C'ye soğutuldu. Daha sonra karışım 150 g buza yavaş yavaş döküldü. Elde edilen katı madde 200 ml etanolde ısıtılarak çözüldü ve kristallendirildi, daha sonra vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 5.87 g (%45), e.n: 197-199 °C [106].

2.3.6. 4-Nitroftalamid Sentezi

500 ml'lik tek boyunlu bir balona 4-nitroftalimid (5.7 g, 29.6 mmol) ve 35 ml %30'luk NH_3 kondu ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı süzüldü ve katı madde saf suyla yıkandı. Daha sonra katı maddeye 150 ml THF ilave edildi ve karıştırıldı. Beyaz katı madde krozeden süzüldü ve vakum etüvünde 110 °C'de P_2O_5 yanında kurutuldu. Verim: 5.2 g (%84), e.n: 198 °C [106].

2.3.7. 4-Nitroftalonitril Sentezi

250 ml'lik üç boyunlu bir balona 50 ml kuru DMF kondu ve reaksiyon ortamının sıcaklığı buz banyosu ile 0 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı üzerine 5 ml tiyonil klorür sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlaveden sonra karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Bu karışıma 4-nitroftalamid (5g, 23.9 mmol) yavaş yavaş sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. İlaveden sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı ve 150 g buza döküldü. Oluşan katı madde krozeden süzüldü. Elde edilen katı madde önce %5'lik NaHCO_3 çözeltisiyle sonra birkaç kez soğuk saf suyla yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde vakum etüvünde 65 °C'de kurutuldu. Verim: 3.35 g (%81), e.n.: 193 °C [106].

2.3.8. 2-Fenil-Etanol Sentezi

-8 °C'ye soğutulan tek boyunlu bir balona formaldehit (21.5 g, 710 mmol) ve 100 ml kuru THF konuldu. Yaklaşık 30 dakika karıştıktan sonra benzil magnezyum klorür yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderildi. 1 Saat süresince -8 °C'de karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığında bir gün süreyle karışmaya bırakıldı. Bu süre sonunda 10 ml amonyum klorürün sudaki doymuş çözeltisi yavaş yavaş ortama ilave edildi. 1 Saat karıştıktan sonra etil asetat (3×75 ml) ekstrakte edilerek organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Ürün: 1.37 g (%) [107]

2.3.9. N,N'-(3,3'-(metilazadiil)bis(propan-3,1-diil))bis(4-metilbensensulfonamid) Sentezi

N-(3-aminopropil)-N-metilpropan-1,3-diamin (1.72g., 11.9 mmol) [108] bileşiği 40 ml piridinde azot atmosferi altında çözüldü ve p-toluensulfoniklorür (4.62 g., 29.8 mmol) bileşiğinin 20 ml piridindeki çözeltisi -10 °C' de 1 saat süresince damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı -10 °C' de 3 saat boyunca karıştırıldı ve daha sonra 1 gece oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Karışım 100 g ince kırılmış buz üzerine yavaşça döküldü ve (3×50 ml) kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform fazı kuru sodyum sülfat üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücüsü evaporatörde düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Ürün kolon kromatografisi ile (1:1 hegzan: etil asetat) çözücü karışımı ile saflaştırıldı. Elde edilen yağmsı ürün vakumda desikatörde kurutuldu. Ürün: 4.2g.(78 %).[109]

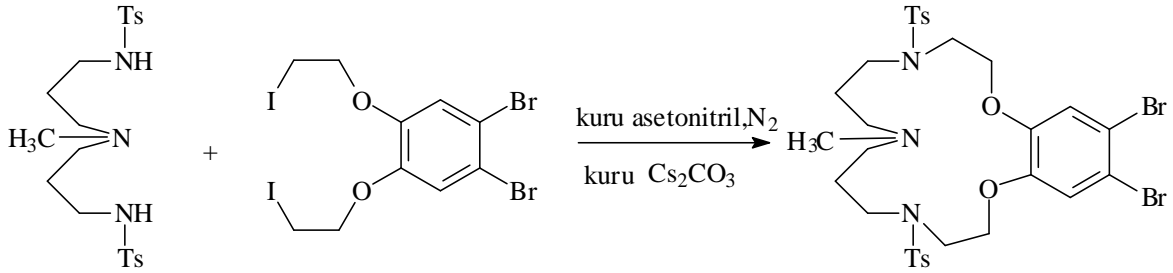
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 17,18-Dibromo-8-metil-4,12-ditosil-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-dodekahidro-2H-benzo[b][1,4,7,11,15]dioksatriazasikloheptadesin (1) Sentezi

Üç boyunlu 500 ml'lik bir balona azot atmosferinde N,N'-(3,3'-(metilazadiil)bis(propan-3,1-diil))bis(4-metilbensensulfon amid) (2.78 g, 6.14 mmol), kuru Cs₂CO₃ (6 g, 18.42 mmol) ve 50 ml kuru asetonitril konularak 50 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Bu karışıma 1,2-bis(2-iyodo etoksi)-4,5-dibromobenzen'in (3.54 g, 6.14 mmol) 30 ml kuru asetonitrildeki çözeltisi 3 saatte damla damla ilave edildi. Daha sonra reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon içeriği sıcaklık 100 °C' ye çıkarılarak 8 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi (1:1 hegzan: etil asetat) çözücü sistemiyle TLC metoduyla belirli aralıklarla kontrol edilip reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak oluşan tuz mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü kuruluğa kadar evaporatörde düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen kalıntıya 150 ml kloroform ilave edilerek madde tamamen çözüldü. Bu çözeltiye 90 ml saf su ilave edilerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Kloroform fazı ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve kuru Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Kloroform fazı evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen kahverengi yağmsı madde (2:3 hegzan:etil asetat) çözücü sistemi kullanılarak kolon

kromatografisi ile saflaştırıldı. Ele geçen ürün yeniden metanol üzerinden kristallendirildi. Beyaz renkli kristal madde vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 1.8 g (38%), e.n: 144-145 °C.

Elementel Analiz	: C ₃₁ H ₃₉ Br ₂ N ₃ O ₆ S ₂
Hesaplanan (%)	: C: 48.13; H: 5.08; N: 5.43; S:8.29
Bulunan (%)	: C: 48.04; H: 4.95; N: 5.42; S:8.06
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3027(Ar-H), 2948-2795(Alif. C-H), 1597, 1495, 1458, 1336,1250(Ar-O-C), 1153, 1088, 919, 813, 731, 651.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.67 (d, 4H, Ar-Ts-H), 7.22 (d, 4H, Ar-Ts-H), 6.81 (s, 2H, Ar- H), 3.97 (t, 4H, O-CH ₂), 3.66 (t, 4H, N-CH ₂), 3.45(t, 4H, N-CH ₂), 2.37 (s, 6H, CH ₃), 2.21 (t, 4H, N-CH ₂), 2.08 (s, 3H, N-CH ₃), 1.70 (m, 4H, CH ₂).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 148.15, 148.61, 137.93, 129.86, 127.06, 117.47, 115.25, 69.21, 54.26, 48.58, 47.96, 41.56, 26.98, 21.77.
MS (ES ⁺), (m/z)	: 773[M+1] ⁺



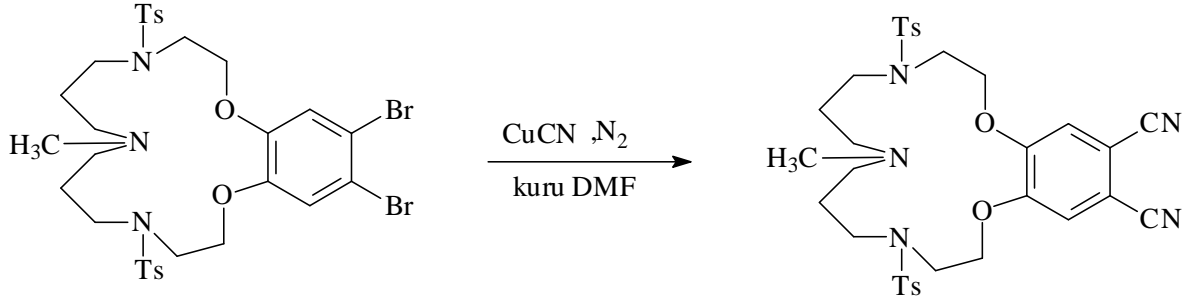
Şekil 39. (1) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.2. 8-Metil- 4 ,12- ditosil -3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14- dodekahidro -2H-benzo[b][1,4,7,11,15]dioksatriazasikloheptadesin-17,18-dikarbonitril (2) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne azot atmosferinde 17,18-dibromo-8-metil-4,12-ditosil-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-dodekahidro-2H-benzo[b][1,4,7,11,15]dioksatriazasikloheptadesin (1) (1.67 g, 2.16 mmol), CuCN (0.58 g, 6.48 mmol), ve 20 ml kuru DMF konuldu. Daha sonra reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderildi. Sıcaklık yavaş yavaş 150 °C' ye çıkartılarak 48 saat azot atmosferinde kaynatıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup 25 ml % 25'lik NH₃ çözeltisine döküldü. Daha sonra içerisinden 48 saat O₂ (g) geçirildi. Bu süre sonunda karışıma 20 ml kloroform ilave edilerek ayırma hunisine alındı ve 20 ml saf su ilave edildi. Daha sonra karışım (3×20 ml) kloroform ile ekstrakte edildi.

Kloroform fazı kuru Na_2SO_4 üzerinden kurutulup süzülür. Elde edilen kahverengi yağmı madde (hegzan: etil asetat 3:7) çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Elde edilen ürün oda sıcaklığında 10 ml metanol ile katılaştırılır. Oluşan katı ürün süzülür, metanolle yıkılır. Vakum desikatöründe kurutuldu ve açık sarı renkte katı madde elde edildi. Verim: 0.95 g (% 66), e.n:161-163 °C.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{33}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_2\text{H}_{39}$
Hesaplanan	: C: 59.53; H: 5.90; N: 10.52; S:9.63
Bulunan	: C: 59.62; H: 5.97; N: 10.64; S:9.75
IR (KBr Tablet), v/cm^{-1}	: 3022(Ar-H), 2951-2798(Alif. C-H), 2228($\text{C}\equiv\text{N}$), 1596, 1509, 1459, 1337, 1270, 1217, 1154, 1089, 996, 755,652.
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 7.66 (d, 4H, Ar-Ts-H), 7.22 (d, 4H, Ar-Ts-H), 6.87 (s, 2H, Ar- H), 4.04 (t, 4H, O- CH_2), 3.64 (t, 4H, N- CH_2), 3.45(t, 4H, N- CH_2), 2.21 (t, 4H, N- CH_2), 2.38 (s, 6H, CH_3), 2.08 (s, 3H, N- CH_3), 1.71 (m,4H, CH_2)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 152.38, 143.65, 136.99, 129.77, 126.97, 117.34, 116.93, 113.81, 69.49, 53.82, 48.48, 48.08, 41.51, 29.69, 21.52.



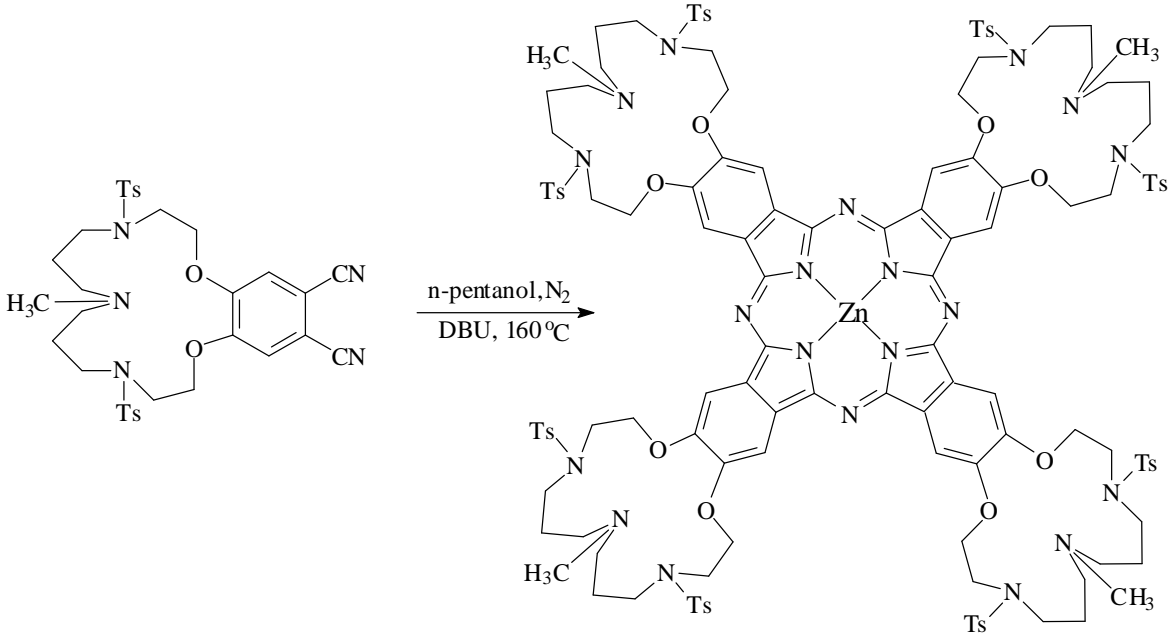
Şekil 40. (2) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.3. Dinitril Türevi (2) Üzerinden Çinko(II) Ftalosiyenin (3) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 8- metil- 4 ,12- ditosil -3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-dodekahidro -2H-benzo[b] [1,4,7,11,15]dioksatriazasikloheptadesin-17,18-dikarbonitril (2) (300 mg, 0.45 mmol), üzerine 5 ml n-pentanol, kuru $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (20.5 g, 0.112 mmol) ve 3 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C' de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 25 ml etanol ilave edildi ve 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı.

Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün (8:1 kloroform:metanol) çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 55 mg (% 18), e.n: >300 °C.

Elementel Analiz	: C ₁₃₂ H ₁₅₆ N ₂₀ O ₂₄ S ₈ Zn
Hesaplanan (%)	: C: 58.10; H: 5.76; N: 10.27; S:9.40
Bulunan (%)	: C: 58.28; H: 5.60; N: 10.45; S:9.66
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3065(Ar-H), 2925-2851(Alif. C-H), 1738, 1668, 1597, 1438, 1372, 1337, 1242, 1158, 1089, 1021, 815, 706.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.70 (m, 16H, Ar-Ts-H), 7.56 (m, 16H, Ar-Ts-H), 7.20 (m, 8H, Ar- H), 4.85 (m, 16H, O-CH ₂), 4.08 (d, 16H, N-CH ₂), 3.65-3.44(m, 16H, N-CH ₂), 2.37 (m, 16H, N-CH ₂), 2.02 (s, 24H, CH ₃), 1.78-1.42(m, 16H, CH ₂), 1.25 (s, 12H, N-CH ₃).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 130.96, 129.74, 129.70, 128.85, 127.20, 127.09, 71.82, 55.19, 47.18, 39.83, 39.17, 21.07, 29.79.
UV-Vis (Piridin), λ _{maks} (logε)nm	: 680(5.12), 616(4.59), 351(5.19), 307(5.29)
MS (ES ⁺), (m/z)	: 2729[M+1] ⁺

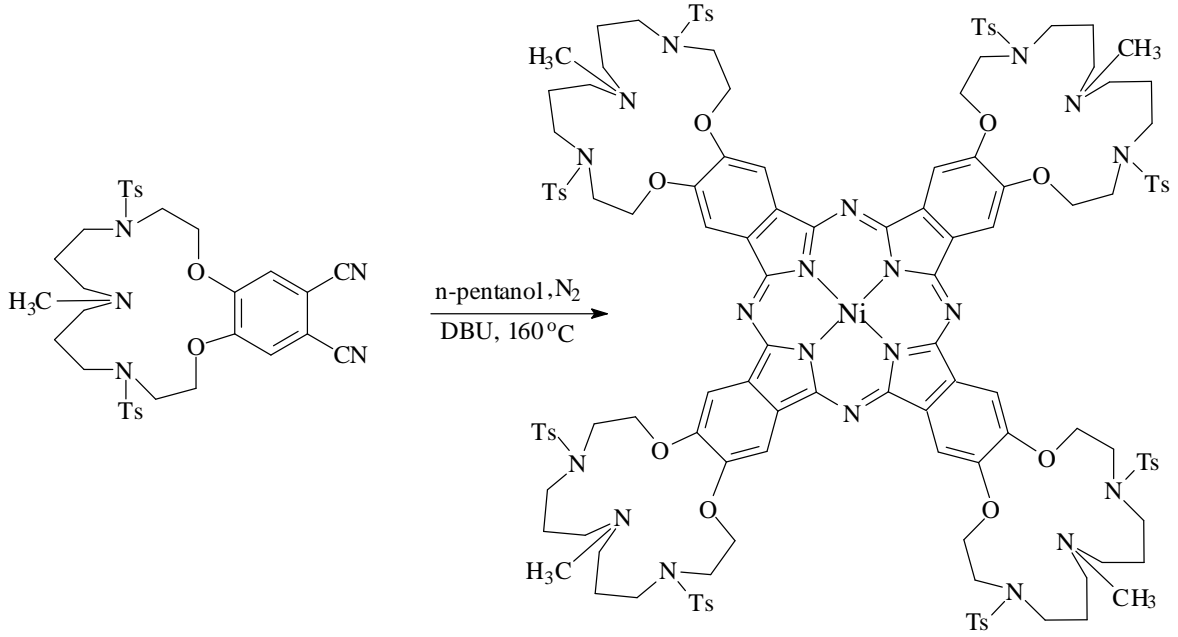


Şekil 41. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.4. Dinitril Türevi (2) Üzerinden Nikel (II) Ftalosiyanın (4) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 8- metil- 4 ,12- ditosil -3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-dodekahidro -2H-benzo[b] [1,4,7,11,15]dioksatriazasikloheptadesin-17,18-dikarbonitril (2) (300 mg, 0.45 mmol), üzerine 5 ml n-pentanol, kuru NiCl₂ (14.6 mg, 0.112 mmol) ve 4 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C' de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 25 ml etanol ilave edilerek 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün (9:1 kloroform:metanol) çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 52 mg (% 17), e.n: >300 °C.

Elementel Analiz	: C ₁₃₂ H ₁₅₆ N ₂₀ O ₂₄ S ₈ Ni
Hesaplanan (%)	: C: 58.24; H: 5.78; N: 10.29; S:9.42
Bulunan (%)	: C: 58.47; H: 5.95; N: 10.45; S:9.65
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3060(Ar-H), 2924-2852(Alif. C-H), 1596, 1445, 1336, 1267, 1157, 1089, 815, 703.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.69 (m, 16H, Ar-Ts-H), 7.38 (m, 16H, Ar-Ts-H), 7.20 (s, 8H, Ar- H), 4.23 (m, 16H, O-CH ₂), 3.60-3.48(m, 32H, N-CH ₂), 2.91 (d, 16H, N-CH ₂), 2.37 (s, 24H, CH ₃), 2.03 (s, 12H, N-CH ₃), 1.74(m, 16H, CH ₂).
¹³ C-NMR (DMSO), (δ:ppm)	: 165.09, 162.60, 156.54, 155.35, 130.49, 127.36, 121.82, 120.36, 118.57, 63.67, 51.10, 49.76, 36.97, 35.03, 22.53, 29.67.
UV-Vis (Piridin), λ _{maks} (logε)nm	: 685(5.28), 618(4.55), 324(5.24)
MS (ES ⁺), (m/z)	: 2760[M+K] ⁺

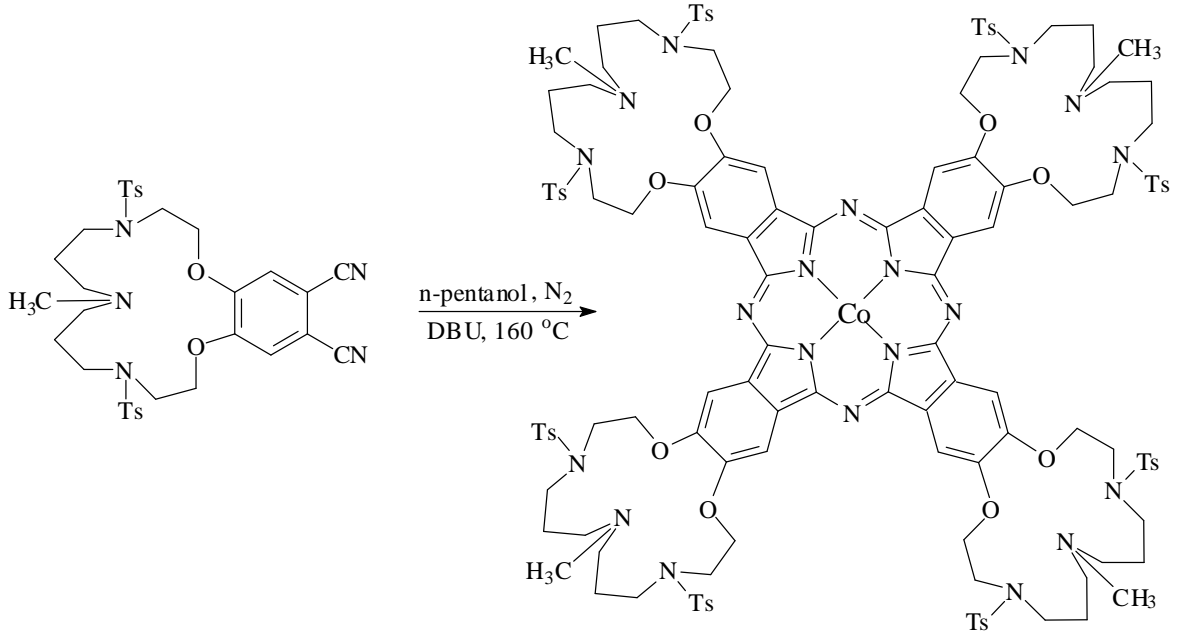


Şekil 42. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.5. Dinitril Türevi (2) Üzerinden Kobalt (II) Ftalosiyanın (5) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 8- metil- 4 ,12- ditosil -3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-dodekahidro -2H-benzo[b] [1,4,7,11,15]dioksatriasikloheptadesin-17,18-dikarbonitril (2) (300 mg, 0.45 mmol), üzerine 5 ml n-pentanol, kuru CoCl_2 (14.6 mg, 0.112 mmol) ve 4 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde $160\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 25 ml etanol ilave edilerek 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün (8:1 kloroform:metanol) çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 48 mg (%15), e.n: $>300\text{ }^\circ\text{C}$.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{132}\text{H}_{156}\text{N}_{20}\text{O}_{24}\text{S}_8\text{Co}$
Hesaplanan (%)	: C: 58.24; H: 5.78; N: 10.29; S:9.42
Bulunan (%)	: C: 58.11; H: 5.96; N: 10.13; S:9.67
IR (KBr Tablet), v/cm^{-1}	: 3060(Ar-H), 2956-2927(Alif. C-H), 1732, 1597, 1439, 1371, 1337, 1271, 1157, 1089, 816, 705.
UV-Vis (Piridin), $\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)\text{nm}$: 682(5.12), 618(4.45), 302(5.16), 256(5.23)



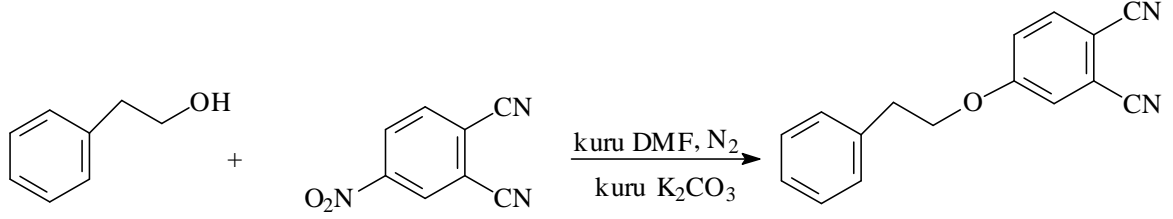
Şekil 43. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.6. 4-Feniletoksiftalonitril (6) Sentezi

100 ml'lik İki boyunlu bir balona azot atmosferinde 2-feniletanol (0.8 g, 6.88 mmol), 20 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (1.2 g, 6.88 mmol) kondu. Karışım 50 °C de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K₂CO₃ (4.7 g, 34.4 mmol) 2 saatte küçük kısımlar halinde ilave edildi. Daha sonra reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon içeriği azot atmosferinde 50 °C de 5 gün karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve 100 g buza dökülerek 24 saat karıştırıldı. Oluşan katı süzülde, vakum desikatöründe kurutuldu ve etanolden kristallendirildi. Vakum desikatöründe kurutuldu ve açık sarı renkli kristal madde elde edildi. Verim: 1.4 g (% 82), e.n: 114-115 °C.

Elementel Analiz	: C ₁₆ N ₂ OH ₁₂
Hesaplanan (%)	: C: 77.40; H: 4.87; N: 11.28
Bulunan (%)	: C: 77.82; H: 4.68; N: 11.57
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3029(Ar-H), 2940-2873(Alif. C-H), 2229(C≡N), 1597, 1560, 1491, 1319, 1252, 1170, 1095, 1014, 834, 750, 699.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.70 (d, 1H, Ar-H), 7.37-7.14 (m, 7H, Ar-H), 4.26 (t, 2H, Ar-O-CH ₂), 3.14 (t, 2H, CH ₂)
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 162.18, 137.32, 135.50, 129.23, 128.96, 127.21, 119.97, 119.58, 117.54, 115.60, 116.04, 107.36, 70.08, 38.54.

MS (ES⁺), (m/z) : 248[M]⁺

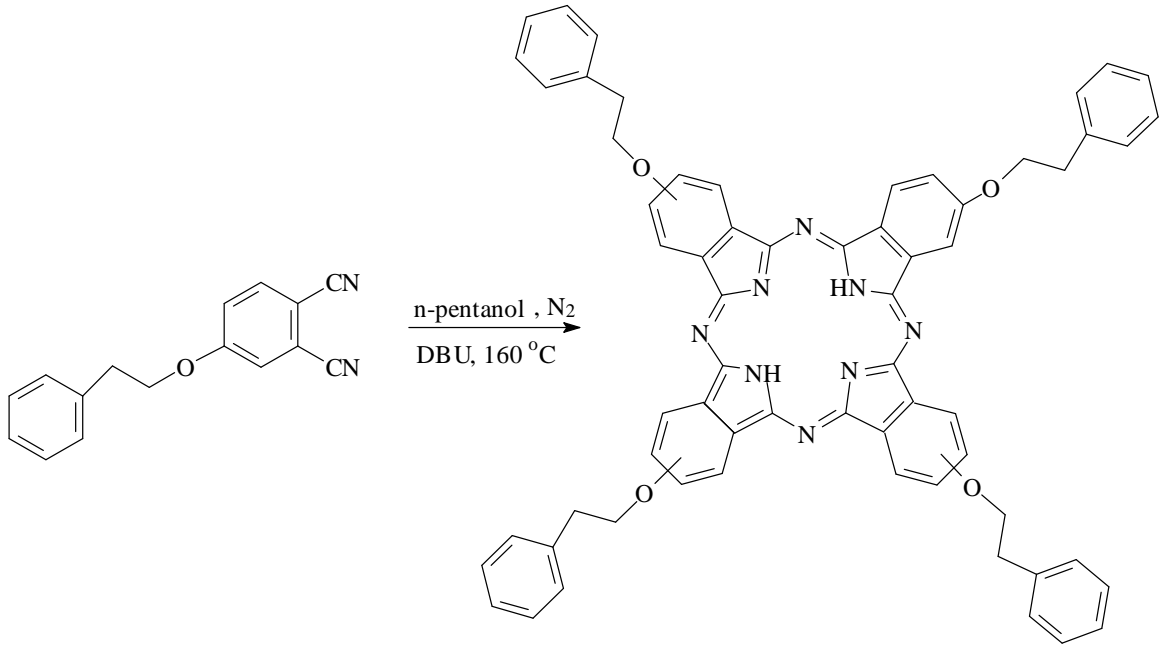


Şekil 44. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.7. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (7) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-feniletoksiftalonitril (6) (300 mg, 1.2 mmol), üzerine 5 ml n-pentanol ve 3 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C' de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 30 ml etanol ilave edilerek 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün (8:1 kloroform:metanol) çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 85 mg (% 28).

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₅₀ N ₈ O ₄
Hesaplanan (%)	: C: 77.24; H: 5.06; N: 11.26
Bulunan (%)	: C: 77.51; H: 5.18; N: 11.39
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3280(N-H), 3021(Ar-H), 2922-2868(Alif. C-H), 1603, 1465, 1321, 1236, 1096, 1010, 821, 747, 697.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.61-6.33 (m, 32H, Ar-H), 3.97 (m, 8H, Ar-O-CH ₂), 3.09 (m, 8H, CH ₂), -5.77 (br s, 2H, N-H).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 159.37, 138.71, 138.65, 136.51, 129.49, 129.47, 129.21, 128.91, 128.59, 127.37, 127.01, 126.87, 122.00, 117.38, 68.59, 36.12.
UV-Vis (Kloroform), λ _{maks} (logε)nm	: 705(4.99), 668(4.94), 642(4.62), 606(4.42), 393(4.52), 341(4.84)
MS (ES ⁺), (m/z)	: 995 [M] ⁺



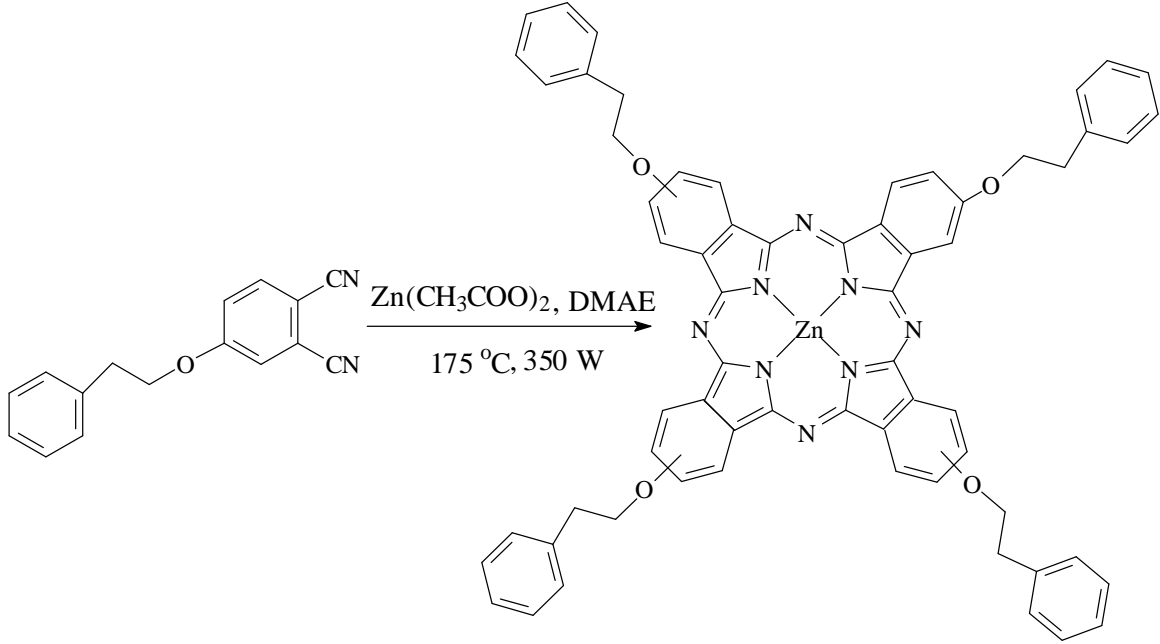
Şekil 45. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.8. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Çinko(II) Ftalosiyani (8) Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-feniletoksiftalonitril (6) (300 mg, 1.2 mmol), kuru Zn(CH₃COO)₂ (54.9 mg, 0.3 mmol) ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve 2 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 6 dakika bekletildi ve bu süre sonunda yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 35 ml etanol ilave edilerek 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Yeşil katı madde (8:1 kloroform:metanol) çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 127 mg (% 40).

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₄₈ N ₈ O ₄ Zn
Hesaplanan (%)	: C: 72.62; H: 4.57; N: 10.59
Bulunan (%)	: C: 72.90; H: 4.78; N: 10.42
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3024(Ar-H), 2920-2862(Alif. C-H), 1606, 1489, 1454,1382, 1338, 1277, 1236, 1120, 1093, 1047, 949, 823, 744, 698.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.13-5.78 (m, 32H, Ar-H), 3.36(m, 8H, Ar-O-CH ₂), 2.72 (m, 8H, CH ₂)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 154.69, 145.88, 137.90, 133.96, 133.92, 131.58, 124.74, 124.12, 124.08, 122.09, 117.82, 112.32, 99.64, 99.27, 64.04, 31.43.
UV-Vis (Kloroform), λ_{maks} (log ϵ)nm	: 681(4.93), 615(4.23), 352(4.64)
MS (ES^+), (m/z)	: 1058[M] $^+$

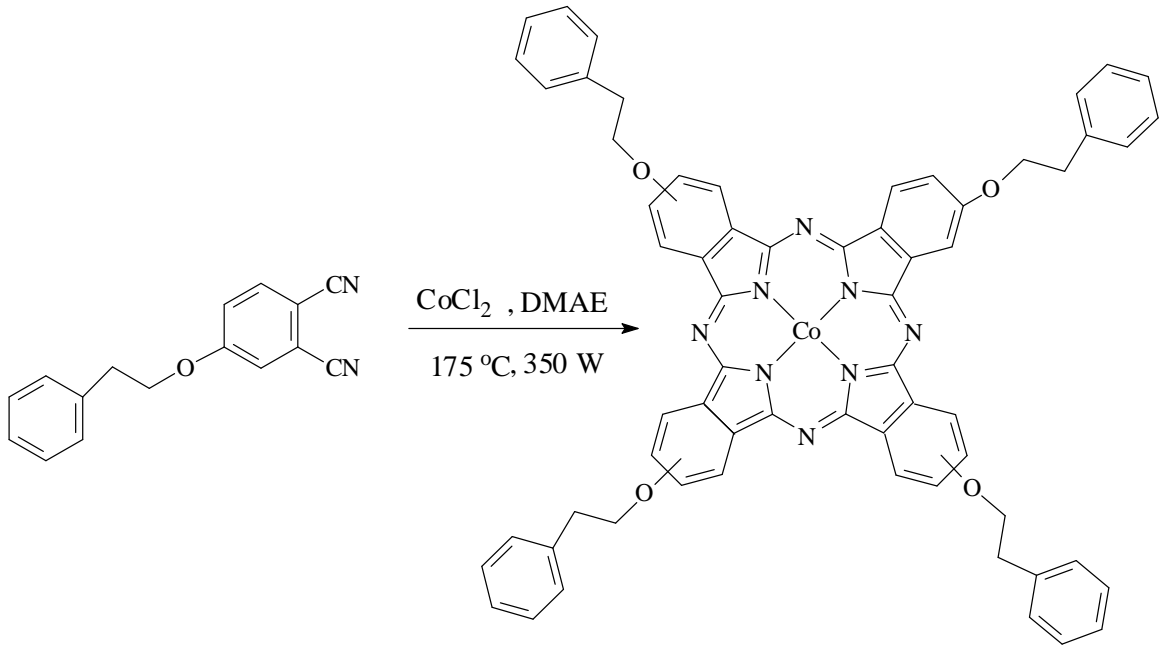


Şekil 46. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.9. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Kobalt (II) Ftalosiyanın (9) Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-feniletoksiftalonitril (6) (300 mg, 1.2 mmol), kuru CoCl_2 (39 mg, 0.3 mmol) ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve 2 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında $175\text{ }^\circ\text{C}$, 350 W 'da 5 dakika bekletildi ve bu süre sonunda yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 35 ml etanol ilave edilerek 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Yeşil katı madde (9:1 kloroform:metanol) çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 132 mg (% 42).

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₄₈ N ₈ O ₄ Co
Hesaplanan (%)	: C: 73.07; H: 4.60; N: 10.65
Bulunan (%)	: C: 73.29; H: 4.77; N: 10.78
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3021(Ar-H), 2920-2851(Alif. C-H), 1608, 1523, 1483, 1464,1384, 1343, 1238, 1124, 1095, 1064, 958, 821, 751, 698.
UV-Vis (Kloroform), λ _{maks} (logε)nm	: 675(4.96), 618(4.63), 327(4.83), 292(4.88)
MS (ES ⁺), (m/z)	: 1052[M] ⁺



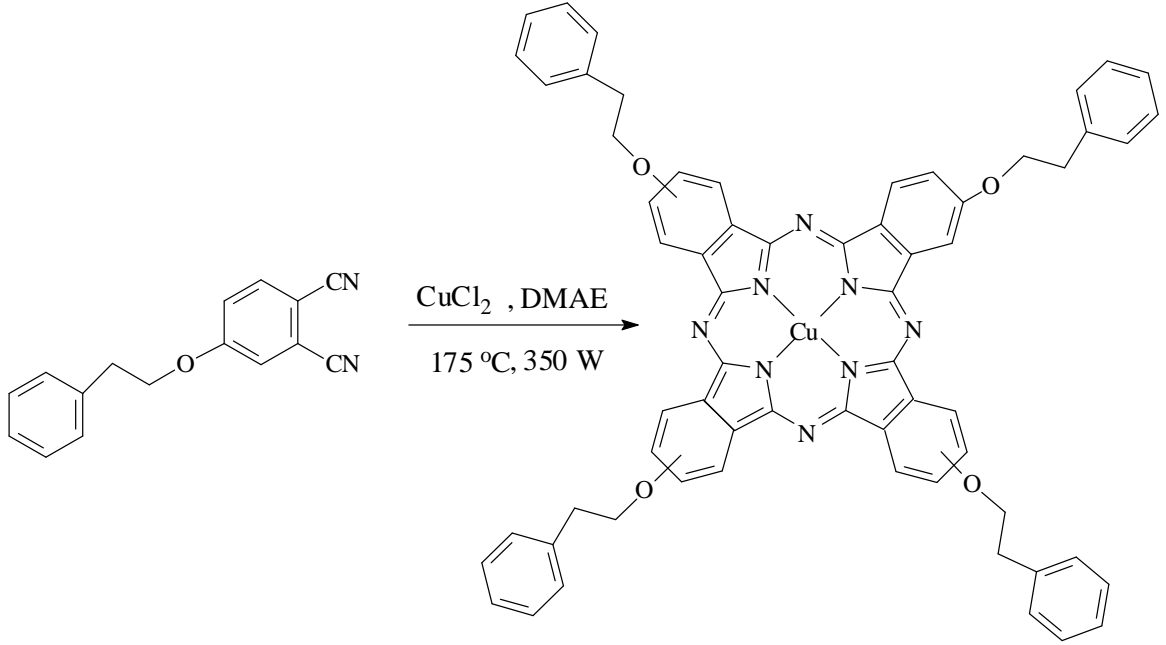
Şekil 47. (9) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.10. Dinitril Türevi (6) Üzerinden Bakır (II) Ftalosiyanın (10) Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-feniletoksiftalonitril (6) (300 mg, 1.2 mmol), kuru CuCl₂ (40.3 mg, 0.3 mmol) ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol ve 2 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletildi ve bu süre sonunda yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 30 ml etanol ilave edilerek 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Yeşil katı madde (8:1 kloroform:metanol) çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon

kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 124 mg (% 39).

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₄₈ N ₈ O ₄ Cu
Hesaplanan (%)	: C: 72.75; H: 4.58; N: 10.60
Bulunan (%)	: C: 72.91; H: 4.83; N: 10.78
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3021(Ar-H), 2923-2851(Alif. C-H), 1606, 1463, 1383,1342, 1236, 1119, 1094, 1057, 746, 697.
UV-Vis (Kloroform), λ _{maks} (logε)nm	: 673(4.99), 618(4.67), 385(4.49), 338(4.86)
MS (ES ⁺), (m/z)	: 1055[M] ⁺



Şekil 48. (10) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.5. İnce Film Hazırlanması

Elde edilecek filmlerin homojen ve düzdün olması için taşıyıcının seçimi önemlidir. Bu çalışmada taşıyıcı olarak mikroskop camı (Isolab Objekttrager Microscope Slide-Germany) kullanılmıştır. Taşıyıcılar hiçbir zaman çıplak elle ellenmemelidir. Elde bulunan organik yağlar taşıyıcıya bulaşabilir ve bunların temizlenmesi çok zordur. İlk olarak cama çıplak gözle bakılarak yapısal bozukluğu olanlar ayrılır.

Temizleme işlemi sırasında cam yüzeyler sırasıyla kromik asit ve saf suda 8'er saat süreyle bekletildi. 110°C'de etüvde 45 dk boyunca kurumaya bırakıldı. Daha sonra cam yüzeyler 1 cm'ye 1.5 cm ebatlarında kesildi. Kesilen camlar 20 dk boyunca etil alkol içerisinde ultrasonik banyoda bekletildi. Ardından saf su ile yıkandı ve Argon gazı ile kurutuldu. Çözücü olarak kullanılan kloroform içerisinde H₂Pc (7), ZnPc (8), CoPc (9), CuPc (10) bileşiklerinden 1×10^{-3} , 5×10^{-4} , 1×10^{-4} M konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin her birinden 50 µl alınarak 2000 ve 3500 rpm'de 60 sn süreyle spin coating metodu kullanılarak ince filmler hazırlandı. Bu yöntemle üretilen ince filmlerin UV-Görünür Bölge Spektroskopisi incelemesi yapıldı.

2.6. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçümler

Ftalosiyanın bileşiklerinin foto algılayıcılar olarak 600-800 nm bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapmaları, singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olmaları bu maddelerin fotodinamik tedavide foto algılayıcılar olarak kullanılmasını sağlamıştır. Elde edilen ZnPc (8) kompleksinin absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon ölçümleri oda sıcaklığında 1 cm uzunluğunda kuvvetler kullanılarak ölçülmüştür. Ayrıca çalışmada ZnPc (8) bileşiğinin DMSO içerisinde fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

- Fotofiziksel Parametreler

- Floresans kuantum verimi ve ömrü

Floresans kuantum verimi (Φ_F) aşağıdaki formül kullanılarak belirlenmiştir. [110]

$$\Phi_F = \Phi_{F(\text{std})} \cdot \frac{F A_{\text{std}} \eta^2}{F_{\text{std}} A \eta_{\text{std}}^2}$$

Burada F ve F_{std} sırasıyla ZnPc (8) bileşiği ve standartın floresans emisyon eğrilerinin altında kalan alanlardır. A ve A_{std} ZnPc (8) bileşiği ve standartın uyarılma dalgaboyundaki absorpsiyonlarıdır. η^2 ve η_{std}^2 sırasıyla ZnPc (8) bileşiği ve standart için kullanılan çözücülerin kırılma indeksi. Standart olarak DMSO içerisinde çözülmüş olan substitüe olmayan ZnPc bileşiği kullanılmıştır. ZnPc (8) ve standartın her ikisinde aynı dalga boyunda uyarılmıştır. Uyarılma dalgaboyunda çözücünün absorpsiyonu 0.04 ve 0.05 arasındadır.

Doğal ışıma ömrü (τ_0) Strickler-Berg denklemini kullanan PHOTOCHEMCAD programı kullanılarak belirlendi. [111] Floresans ömrü (τ_F) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı.

$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0}$$

- Fotokimyasal Parametreler
- Singlet oksijen kuantum verimi

Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ) için sırasıyla standart ve ZnPc (8) bileşiklerinin DMSO içerisinde 3 ml çözeltileri hazırlandı. İçerisine singlet oksijen söndürücü olarak DPBF ilave edildi. Aşağıdaki denklem kullanılarak singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ) hesaplandı [76].

$$\Phi_\Delta = \Phi_\Delta^{\text{Std}} \frac{R \cdot I_{\text{abs}}^{\text{Std}}}{R^{\text{Std}} \cdot I_{\text{abs}}}$$

Burada Φ_Δ^{Std} standart olarak kullanılan ZnPc'in singlet oksijen kuantum verimidir. R ve R_{std} sırasıyla ZnPc (8) ve standartın absorpsiyon katsayılarıdır. I_{abs} ve $I_{\text{abs}}^{\text{Std}}$ sırasıyla ZnPc (8) ve standartın absorpladığı ışık miktarıdır. DPBF içeren algılayıcı çözeltisi konsantrasyon olarak hazırlanarak Q-bandı bölgesinde uyarıldı. DPBF bileşiğinin singlet oksijen ile bozunması 417 nm'de kaydedilmiştir. Φ_Δ hesaplamaları için ışık şiddeti 6.6×10^{15} foton $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 'dir.

- Fotobozunma kuantum verimi

Fotobozunma kuantum veriminin (Φ_d) belirlenmesi aşağıdaki denklem yardımıyla olur [112].

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

Burada C_0 ve C_t sırasıyla ZnPc (8) bileşiğinin uyarılmadan önceki ve sonraki konsantrasyonlarıdır. V reaksiyon hacmi, N_A Avogadro sabiti, S uyarılan hücrenin alanı, t uyarılma süresi ve I_{abs} kullanılan ışığın gücüdür. Φ_d hesaplamaları için ışık şiddeti 2.2×10^{16} foton $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ olarak kullanılmıştır.

- Floresans söndürme çalışmaları

ZnPc (8) bileşiği için floresans söndürme (azaltma) deneyleri kompleksin doymuş konsantrasyonuna farklı konsantrasyonlarda 1,4-benzokinon (BQ)'nun eklenmesiyle yapılmıştır. Son karışımdaki BQ'nun konsantrasyonları 0, 0.008, 0.016, 0.024, 0.032 ve 0.040 mol/dm³'tür. Her bir BQ konsantrasyonundaki substitüe ZnPc türevinin floresans spektrumu kaydedilmiştir ve BQ konsantrasyonuna bağlı olarak floresans şiddetindeki değişimler aşağıda gösterilen Stern-Volmer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.[113]

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv}[BQ]$$

Buradaki I_0 ve I sırasıyla söndürücü yokken ve varken ftalosiyanın bileşiğinin floresans şiddetleridir. $[BQ]$ söndürücünün konsantrasyonudur ve K_{sv} , biyomoleküler söndürücü sabiti (kq) ve τ_F 'den elde edilen Stern-Volmer sabitidir.

$$K_{sv} = kq \cdot \tau_F$$

3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 10 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak piridin ve kloroform kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{\max} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log ϵ değerleri hesaplanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınırken dötero çözücü olarak CDCl₃ ve DMSO-d₆ kullanılmıştır. Ayrıca elementel analizleri yapılan bu yeni bileşiklerin yapıları, Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS/MS kütle spektroskopisi cihazıyla alınan kütle spektrumlarıyla desteklenmiştir.

Bunun yanı sıra (7), (8), (9) ve (10) nolu ftalosiyanınlerin termal kararlılıkları Seiko II Exstar 6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerden (8) nolu ZnPc bileşiğinin fotodinamik terapi çalışması yapılmıştır. Ayrıca (7), (8), (9) ve (10) nolu bileşiklerin ince filmleri hazırlanmıştır. Yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle ve UV-Vis spektral verileri ile termal kararlılıkları aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri

Bileşik	ν (N-H)	ν (Ar-H)	ν (C-H)	ν (C \equiv N)	ν (Ar-O-C)
(1)	–	3027	2948-2795	–	1250
(2)	–	3022	2951-2798	2228	1270
(3)	–	3065	2925-2851	–	1242
(4)	–	3060	2924-2852	–	1267
(5)	–	3060	2956-2927	–	1271
(6)	–	3029	2940-2873	2229	1252
(7)	3280	3021	2922-2868	–	1236
(8)	–	3024	2920-2862	–	1236
(9)	–	3021	2920-2851	–	1238
(10)	–	3021	2923-2851	–	1236

Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)$					
(3)	307(5.29)	351(5.19)	616(4.59)	-	680(5.12)	-
(4)	324(5.24)	-	618(4.55)	-	685(5.28)	-
(5)	256(5.23)	302(5.16)	618(4.45)	-	682(5.12)	-
(7)	341(4.84)	393(4.52)	606(4.42)	642(4.62)	668(4.94)	705(4.99)
(8)	352(4.64)	-	615(4.23)	-	681(4.93)	-
(9)	292(4.88)	327(4.83)	618(4.63)	-	675(4.96)	-
(10)	338(4.86)	385(4.49)	618(4.67)	-	673(4.99)	-

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

Bileşik	N-H	Ar-Ts-H	Ar-H	Ar-O-CH ₂	N-CH ₂	N-CH ₃	CH ₃	CH ₂
(1)	-	7.67 (4H), 7.22 (4H)	6.81 (2H)	3.97 (4H)	3.66 (4H), 3.45 (4H), 2.21 (4H)	2.08 (3H)	2.37 (6H)	1.70 (4H)
(2)	-	7.66 (4H), 7.22 (4H)	6.87 (2H)	4.04 (4H)	3.64 (4H), 3.45 (4H), 2.21 (4H)	2.08 (3H)	2.38 (6H)	1.71 (4H)
(3)	-	7.70 (16H), 7.56 (16H)	7.20 (8H)	4.85 (16H)	4.08 (16H), 3.64-3.44 (16H), 2.37 (16H)	1.25 (12H)	2.02 (24H)	1.78-1.42 (16H)
(4)	-	7.69 (16H), 7.38 (16H)	7.20 (8H)	4.23 (16H)	3.60-3.48 (32H), 2.91 (16H)	2.03 (12H)	2.37 (24H)	1.74 (16H)
(6)	-	-	7.70 (1H), 7.37-7.14 (7H)	4.26 (2H)	-	-	-	3.14 (2H)
(7)	-5.77 (2H)	-	7.61-6.33 (32H)	3.97 (8H)	-	-	-	3.09 (8H)
(8)	-	-	7.13-5.78 (32H)	3.36 (8H)	-	-	-	2.72 (8H)

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ =ppm)

Bileşik	Ar-C	Ar-C \equiv N	ArOCH ₂	NCH ₂	CH ₂	CH ₃
(1)	148.15, 148.61, 137.93, 129.86, 127.06, 117.47, 115.25	-	69.21	54.26, 48.58, 47.96, 41.56	21.77	26.98
(2)	152.38, 143.65, 136.99, 129.77, 126.97, 117.34, 116.93	113.81	69.49	53.82, 48.48, 48.08, 41.51	21.52	29.69
(3)	130.96, 129.74, 129.70, 128.85, 127.20, 127.09	-	71.82	55.19, 47.18, 39.83, 39.17	21.07	29.79
(4)	165.09, 162.60, 156.54, 155.35, 130.49, 127.36, 121.82, 120.36, 118.57	-	63.67	51.10, 49.76, 36.97, 35.03	22.53	29.67
(6)	162.18, 137.32, 135.50, 129.23, 128.96, 127.21, 119.97, 119.58, 117.54, 107.36	116.04, 115.57	70.08	-	38.54	-
(7)	159.37, 138.71, 138.65, 136.51, 129.49, 129.47, 129.21, 128.91, 128.59, 127.37, 127.01, 126.87, 122.00, 117.38	-	68.59	-	36.12	-
(8)	154.69, 145.88, 137.90, 133.96, 133.92, 131.58, 124.74, 124.12, 124.08, 122.09, 117.82, 112.32, 99.64, 99.27	-	64.04	-	31.43	-

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z)

Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(1)	773	774[M+1] ⁺	% 38
(3)	2728	2729[M+1] ⁺	% 18
(4)	2721	2760[M+K] ⁺	% 17
(6)	248	248[M] ⁺	% 82
(7)	995	995 [M] ⁺	% 28
(8)	1058	1058[M] ⁺	% 40
(9)	1052	1052[M] ⁺	% 42
(10)	1055	1055[M] ⁺	% 39

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

Bileşik	Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları (%)			
	C	H	N	S
(1)	48.13(48.04)	5.08(4.95)	5.43(5.42)	8.29(8.06)
(2)	59.53(59.62)	5.90(5.97)	10.52(10.64)	9.63(9.75)
(3)	58.10(58.28)	5.76(5.60)	10.27(10.45)	9.40(9.66)
(4)	58.24(58.47)	5.78(5.95)	10.29(10.45)	9.42(9.65)
(5)	58.24(58.11)	5.78(5.96)	10.29(10.13)	9.42(9.67)
(6)	77.40(77.82)	4.87(4.68)	11.28(11.57)	–
(7)	77.24(77.51)	5.06(5.18)	11.26(11.39)	–
(8)	72.62(72.90)	4.57(4.78)	10.59(10.42)	–
(9)	73.07(73.29)	4.60(4.77)	10.65(10.78)	–
(10)	72.75(72.91)	4.58(4.83)	10.60(10.78)	–

Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyenin termal kararlılıkları

Bileşik	Başlangıç Bozunma Sıc. (°C)	Tam bozunma Sıc. (°C)
(7)	374.9	400.2
(8)	363.6	442.4
(9)	368.5	444.8
(10)	418.9	437.6

Tablo 8. Tetra substitüe çinko ftalosiyenin (8) bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri

Bileşik	Çözücü	Q band λ_{max} , (nm)	ϵ	Eksitasyon λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes shift Δ_{Stokes} , (nm)
ZnPc (8)	DMSO	683	192429	685	696	13

Tablo 9. Tetra substitüe çinko ftalosiyenin (8) bileşğinin DMSO içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri

Bileşik	Çözücü	Φ_F	$\Phi_d (x 10^{-5})$	Φ_{Δ}	τ_F (ns)	τ_0 (ns)	$k_F (s^{-1}) (x10^8)$
ZnPc (8)	DMSO	0,23	1,58	0,75	1.47	6.41	1.56

Φ_F : Floresans kuantum verimi

Φ_d : Fotobozunma kuantum verimi

Φ_{Δ} : Singlet oksijen kuantum verimi

τ_F : Floresans ömrü

τ_0 : Doğal ışımaya ömrü

k_F : Floresans oran sabiti. $k_F = \Phi_F/\tau_F$.

Tablo 10. Tetra substitüe çinko ftalosiyenin (8) bileşğinin DMSO içerisindeki floresans söndürme değerleri

Bileşik	Çözücü	$K_{SV} (M^{-1})$	$K_q/(dm^3 mol^{-1} s^{-1}) (x10^{10})$
ZnPc (8)	DMSO	25.35	1.72

K_{SV} : Stern-Volmer sabiti

k_q : Bimoleküler söndürme sabiti ($k_q=K_{sv}/\tau_F$)

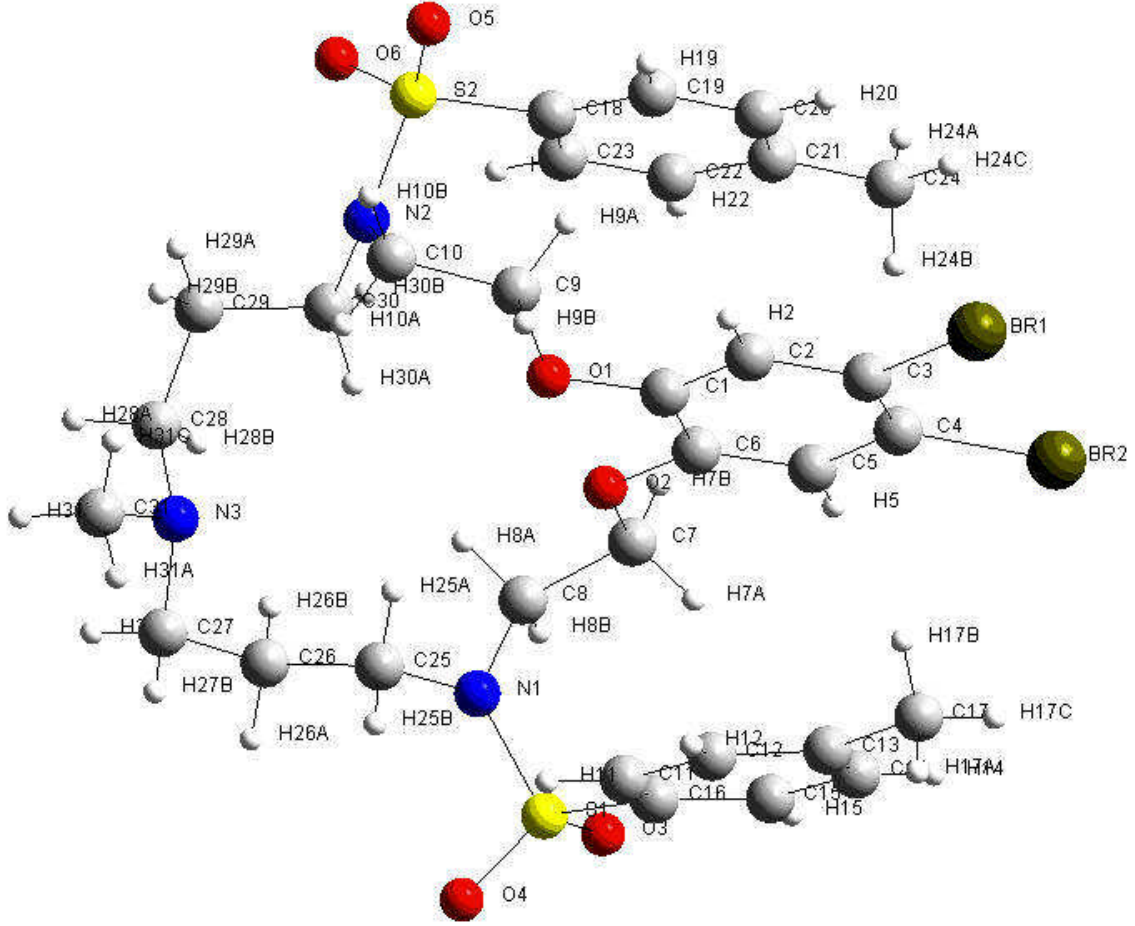
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle başlangıç bileşikleri 1,2-dibromo-4,5-bis(2-iyodoetoksi)benzen sentezi [105], N,N'-(3,3'-(metilazadiil)bis(propan-3,1-diil))bis(4-metilbensensulfonamid) [109], 2-feniletanol [107] ve 4-nitroftalonitril [106] verilen literatürlere göre sentezlendi. N,N'-(3,3'-(metilazadiil)bis(propan-3,1-diil))bis(4-metilbensensulfonamid) ve 1,2-dibromo-4,5-bis(2-iyodoetoksi)benzenin kuru asetonitril içerisinde çözüldükten sonra azot atmosferinde kuru Cs₂CO₃ varlığında geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında karıştırılması sonucu 17,18-dibromo-8-metil-4,12-ditosil-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-dodekahidro-2H-benzo[b][1,4,7,11,15]dioksatriazasikloheptadesin (1) bileşiği % 38 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen 17,18-dibromo-8-metil-4,12-ditosil-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-dodekahidro-2H-benzo[b][1,4,7,11,15] dioksatriazasikloheptadesin (1) bileşiğinin IR spektrumunda başlangıç bileşiğinin N-H grubuna ait gerilim titreşimlerinin (3282 cm⁻¹) kaybolması sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir (Ek Şekil 1). 17,18-dibromo-8-metil-4,12-ditosil-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-dodekahidro-2H-benzo[b][1,4,7,11,15]dioksatriazasikloheptadesin (1) bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarında aromatik halkadaki proton ve karbon atomlarına ait sinyaller 1,2-dibromo-4,5-bis(2-iyodoetoksi)benzen bileşiğindekiyle benzerlikler göstermektedir. Katılma reaksiyonundan sonra N,N'-(3,3'-(metilazadiil)bis(propan-3,1-diil))bis(4-metil bensensulfonamid) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda δ= 6.21 ppm de ortaya çıkan N-H protonuna ait sinyal kaybolmuştur.

17,18-dibromo-8-metil-4,12-ditosil-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-dodekahidro-2H-benzo[b][1,4,7,11,15]dioksatriazasikloheptadesin (1) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda 7.67 (d, 4H, Ar-Ts-H), 7.22 (d, 4H, Ar-Ts-H), 6.81 (s, 2H, Ar- H), 3.97 (t, 4H, O-CH₂), 3.66 (t, 4H, N-CH₂), 3.45(t, 4H, N-CH₂), 2.37 (s, 6H, CH₃), 2.21 (t, 4H, N-CH₂), 2.08 (s, 3H, N-CH₃), 1.70 (m,4H,CH₂) piklerin çıkması sentezlenen bileşiği ¹H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. 17,18-dibromo-8-metil-4,12-ditosil-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14dodekahidro-2H-benzo[b][1,4,7,11,15]dioksatriazasikloheptadesin (1) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda aromatik halkadaki karbon atomlarına ait rezonanslar 148.15, 148.61, 137.93, 129.86, 127.06, 117.47, 115.25 ppm'de alifatik karbon atomlarına ait rezonansların ise 69.21, 54.26, 48.58, 47.96, 41.56, 26.98, 21.77 ppm' de gözlenmesi yine yapıyı desteklemektedir. Ayrıca LC-MS/MS (ES+) tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek

Şekil 6) $774[M+1]^+$ de moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve bileşiğe ait deneysel elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumu yeni bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir.

(1) Bileşiğinin Stoe IPDS 2 difraktometresi kullanılarak yapılan X-ray çalışması sonucunda yeni bileşiğin aşağıda önerilen yapıda olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 49. (1) Bileşiğinin moleküler yapısı

8- metil- 4 ,12- ditosil -3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14- dodekahidro -2H-benzo[b][1,4,7,11,15]dioksatriyasikloheptadesin-17,18-dikarbonitril (2) bileşiği, nükleofilik aromatik substitüsyon reaksiyonuyla 17,18-dibromo-8-metil-4,12-ditosil-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-dodekahidro-2H-benzo[b][1,4,7,11,15]dioksatriyasikloheptadesin (1) bileşiğinin kuru DMF ortamında CuCN'ün aşırısı ile reaksiyona sokularak hazırlanmıştır. 'Rosenmund-Von Braun' [114] yöntemi olarak adlandırılan bu reaksiyonun

otokatalitik olarak yürüdüğü bilinmektedir. Reaksiyon sırasında kullanılan CuCN ‘ün fazlasının uzaklaştırılması için, reaksiyon sonlandırıldığında ortama % 25’lik NH₃ ilave edilerek çözeltilen oksijen gazı geçirilmiştir. Böylece Cu(I), Cu(II)’ ye yükseltgenmiş ve tetraamin Cu(II) kompleksi halinde çözeltiliye alınarak uzaklaştırılmıştır. Daha sonra kloroform ile ekstrakte edilerek ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. (2) Bileşiğinin IR spektrumunda 2228 cm⁻¹ de C≡N gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması nükleofilik substitüsyon reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. (2) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda beklendiği gibi başlangıç (1) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumundan çok farklı olmamakla birlikte aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7.66 (d, 4H, Ar-Ts-H), 7.22 (d, 4H, Ar-Ts-H), 6.87 (s, 2H, Ar- H) de, alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla 4.04 (t, 4H, O-CH₂), 3.64 (t, 4H, N-CH₂), 3.45(t, 4H, N-CH₂), 2.21 (t, 4H, N-CH₂), 2.38 (s, 6H, CH₃), 2.08 (s, 3H, N-CH₃), 1.71 (m,4H,CH₂) ppm’ de gözlenmiştir. Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda ise aromatik halkaya bağlı nitril gruplarına ait karbon rezonansının δ=113.81 ppm’de ortaya çıkması önerilen yapıyı desteklemektedir. (2) Bileşiğinin aromatik ve alifatik karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerlerinde az da olsa kaymalar olmakla beraber (1) nolu dibromo bileşiğinin kimyasal kayma değerlerine benzerlik göstermektedir. (2) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 9) bileşiğe ait karbon rezonans değerleri şöyledir: 152.38, 143.65, 136.99, 129.77, 126.97, 117.34, 116.93, 113.81, 69.49, 53.82, 48.48, 48.08, 41.51, 29.69, 21.52. Ayrıca elementel analiz sonuçları arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

ZnPc(II) ftalosiyanın kompleksi (3), dinitril türevi (2) ve kuru Zn(CH₃COO)₂’nin n-pentanol ve kuvvetli bir baz olan 1.8-diazabicyclo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ‘lu ortamdaki reaksiyonundan % 18 verimle sentezlenmiştir. Başlangıç bileşiği dinitril türevinin (2) IR spektrumunda C≡N gruplarına ait 2228 cm⁻¹’deki gerilim titreşiminin kaybolması önerilen yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Kompleksin ¹H-NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla δ=7.70 (m, 16H, Ar-Ts-H), 7.56 (m, 16H, Ar-Ts-H), 7.20 (m, 8H, Ar- H) ppm de , alifatik protonlar ise 4.85 (m, 16H, O-CH₂), 4.08 (d, 16H, N-CH₂), 3.65-3.44(m, 16H, N-CH₂), 2.37 (m, 16H, N-CH₂), 2.02 (s, 24H, CH₃), 1.78-1.42(m, 16H, CH₂), 1.25 (s, 12H, N-CH₃) ppm’de gözlenmiştir. Zn(II) ftalosiyanın (3) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 12) bileşiğe ait karbon rezonans değerleri şöyledir: 130.96, 129.74, 129.70, 128.85, 127.20, 127.09, 71.82, 55.19, 47.18, 39.83, 39.17, 21.07, 29.79. Zn(II) ftalosiyanın (3) bileşiğinin oda sıcaklığında

piridin içinde alınan UV-Vis spektrumunda π - π^* geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q bandı, $\lambda_{\max}/(\log\epsilon)_{\text{nm}} = 680$ (5.12) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 616 (4.59) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir, Soret bandına ait pikler ise $\lambda_{\max}/(\log\epsilon)$ 351 (5.19), 307 (5.29) nm'de gözlenmiştir. Zn(II) ftalosiyanın kompleksinin (3) kütle spektrumu, LC-MS/MS (ES+) $m/z=2729[M+1]^+$ önerilen yapıyı desteklemektedir. Ayrıca elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

Ni(II) ftalosiyanın kompleksi (4), dinitril türevi (2) ve kuru NiCl_2 'ün n-pentanol ve DBU'lu ortamdaki reaksiyonundan % 17 verimle sentezlenmiştir. Başlangıç bileşiği dinitril türevinin (2) IR spektrumunda $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait 2228 cm^{-1} 'deki titreşimin kaybolması önerilen yapıyı desteklemektedir. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik protonlar sırasıyla $\delta=7.69$ (m, 16H, Ar-Ts-H), 7.38 (m, 16H, Ar-Ts-H), 7.20 (s, 8H, Ar-H) ppm de , alifatik protonlar ise sırasıyla $\delta =4.23$ (m, 16H, O- CH_2), 3.60-3.48(m, 32H, N- CH_2), 2.91 (d, 16H, N- CH_2), 2.37 (s, 24H, CH_3), 2.03 (s, 12H, N- CH_3), 1.74(m, 16H, CH_2) ppm'de gözlenmiştir. Ni(II) ftalosiyanın (4) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 17) bileşiğe ait karbon rezonans değerleri şöyledir: 165.09, 162.60, 156.54, 155.35, 130.49, 127.36, 121.82, 120.36, 118.57, 63.67, 51.10, 49.76, 36.97, 35.03, 22.53, 29.67. Ni(II) ftalosiyanın (4) bileşiğinin oda sıcaklığında piridinde alınan UV-Vis spektrumunda π - π^* geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q bandı, $\lambda_{\max}/(\log\epsilon)_{\text{nm}} = 685$ (5.28) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 618 (4.55) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir, Soret bandına ait pik ise $\lambda_{\max}/(\log\epsilon)$ 324 (5.24) nm'de gözlenmiştir. Ni(II) Ftalosiyanın kompleksinin (4) kütle spektrumu, LC-MS/MS (ES+) $m/z =2760[M+K]^+$ önerilen yapıyı desteklemektedir. Ayrıca elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

Co(II) Ftalosiyanın kompleksi (5), dinitril türevi (2) ve kuru CoCl_2 'ün n-pentanol ve DBU'lu ortamdaki reaksiyonundan % 15 verimle sentezlenmiştir. Başlangıç bileşiği dinitril türevinin (2) IR spektrumunda $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait 2228 cm^{-1} 'deki titreşimin kaybolması önerilen yapıyı desteklemektedir. Kobalt (II) ftalosiyanın (5) paramanyetik Co(II) merkez iyonu ihtiva ettiğinden $^1\text{H-}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınmamıştır. Co(II) Ftalosiyanın (5) bileşiğinin oda sıcaklığında piridinde alınan UV-Vis spektrumunda π - π^* geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q bandı, $\lambda_{\max}/(\log\epsilon)_{\text{nm}} = 682$ (5.12) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 618 (4.45) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir, Soret bandına ait pikler ise $\lambda_{\max}/(\log\epsilon)$ 302 (5.16), 256 (5.23) nm'de

gözlenmiştir. Bu sonuç görünür bölgede yüksek yoğunluklu tek bir bant ile D_{4h} simetrisindeki substitüe ve substitüe olmamış metalli ftalosiyanın UV-Vis spektrumlarıyla uyumludur [115]. Ayrıca elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

Tez çalışmasının devamında başlangıç maddeleri 2-feniletanol ve 4 nitroftalonitril verilen literatürlere göre sentezlendi. 2-Fenil ethanol ve 4-nitroftalonitril kuru DMF içerisinde çözüldükten sonra azot atmosferinde kuru K_2CO_3 'ın 2 saatte eşit miktarlarda ortama ilavesi ile $50^\circ C$ de 5 gün karıştırılması sonucu 4-feniletoksiftalonitril (6) bileşiği % 82 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen 4-feniletoksiftalonitril (6) bileşiğinin IR spektrumunda başlangıç bileşiklerinde var olan O-H ve NO_2 grubu gerilim titreşimlerinin kaybolması ve bunun yerine yapıda 2229 cm^{-1} de $C\equiv N$, 1252 cm^{-1} 'de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir (Ek Şekil 22). 4-feniletoksiftalonitril (6) bileşiğinin 1H -NMR spektrumunda başlangıç maddesinin O-H grubuna ait singlet pikin kaybolması ve yapıdaki 7.70 (d, 1H, Ar-H), 7.37-7.14 (m, 7H, Ar-H), 4.26 (t, 2H, Ar-O- CH_2), 3.14 (t,2H, CH_2) piklerinin gözlenmesi bu yapıyı 1H -NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (6) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 116.04, 115.57 ppm'de $C\equiv N$ grubunun C atomlarına ait rezonanslar önerilen yapıyı desteklemektedir. (6) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumuna ait karbon rezonans değerleri şöyledir: 162.18, 137.32, 135.50, 129.23, 128.96, 127.21, 119.97, 119.58, 117.54, 116.04, 115.57, 107.36, 70.08, 38.54. Ayrıca LC-MS/MS (ES+) tekniği ile alınan kütle spektrumlarında $248[M]^+$ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve bileşiğe ait elementel analiz sonuçlarının uyumu yeni bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir.

Metalsiz ftalosiyanın (7) bileşiği, dinitril türevi (6) bileşiğinin n-pentanol içerisinde, azot atmosferinde DBU kullanılarak $160^\circ C$ de 1 gün karıştırılması ile sentezlenmiştir. Elde edilen yeşil renkli ham ürün 2 saat süreyle etanolde geri soğutucu altında kaynatıldı ve daha sonra silikajel üzerinden kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. Metalsiz ftalosiyanın (7) bileşiğinin IR spektrumunda (6) bileşiğine ait 2229 cm^{-1} de $C\equiv N$ gerilim titreşiminin kaybolması ve 3280 cm^{-1} de gözlenen (N-H) gerilim titreşiminin ortaya çıkması, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu metalsiz ftalosiyanın (7) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca yapıda 3021 cm^{-1} de Ar-H, 2922 - 2868 cm^{-1} de alifatik C-H ve 1236 cm^{-1} de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Bu bileşiğin 1H -NMR

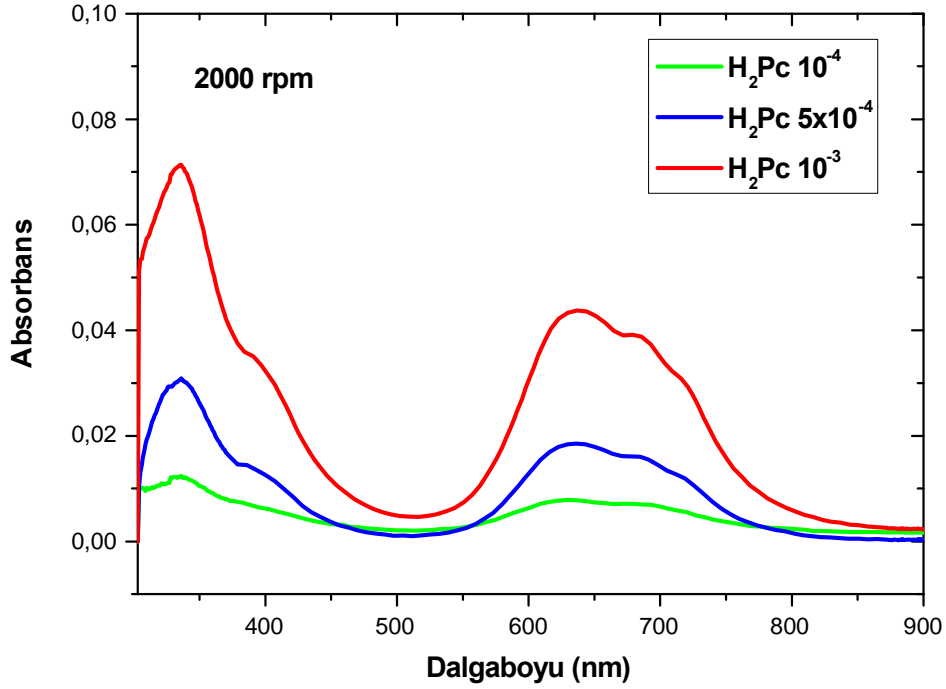
spektrumunda metallsiz ftalosiyeninler için çok karakteristik olan merkezi ftalosiyenin halkasındaki (-NH) protonlarına ait [116] kimyasal kayma değeri -5.77 ppm'de (br s, 2H, N-H) gözlenmiştir. Bu veri bize ftalosiyenin halkasında yer alan protonların rezonans halinde bulunduğunu gösterir. Ayrıca ftalosiyenin halkasına ait iki protonun D₂O ilavesi ile dötoryumla yer değiştirdiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra metallsiz ftalosiyenin bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu ile ftalonitril başlangıç bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu arasında fazla fark olmamakla birlikte aromatik ve alifatik protonlara ait değerler şöyle sıralanabilir: 7.61-6.33 (m, 32H, Ar-H), 3.97 (m, 8H, Ar-O-CH₂), 3.09 (m, 8H, CH₂). Metallsiz ftalosiyenin bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda başlangıç bileşiğindeki C≡N gruplarına ait δ= 116.04, 115.57 ppm'deki karbon rezonanslarının kaybolması önerilen yapıyı desteklemektedir. Ayrıca aromatik ve alifatik karbonlara ait rezonanslar başlangıç bileşiğindekiyle benzerlik göstermektedir. Metallsiz ftalosiyenin (7) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 31) bileşiğe ait karbon rezonans değerleri şöyledir: 159.37, 138.71, 138.65, 136.51, 129.49, 129.47, 129.21, 128.91, 128.59, 127.37, 127.01, 126.87, 122.00, 117.38, 68.59, 36.12. Bunun yanı sıra bu bileşiğin LC-MS/MS (ES+) tekniği ile alınan kütle spektrumlarında 995 [M]⁺ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve bileşiğe ait elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumu yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir.

Metallsiz ftalosiyenin bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda görünür bölgede gözlenen π - π^* geçişlerine ait Q bantları λ_{max} (log ϵ)= 705 (4.99), 668(4.94), 642(4.62), 606(4.42) nm'de gözlenmiştir. Soret bandına ait değerler ise 341(4.84), 393(4.52) nm de görülmektedir. Bu bileşiğin 705(4.99) ve 668(4.94) nm civarında iki adet şiddetli yarılmış Q bandı vermesi, D_{2h} simetrisinde olan monomerik metallsiz ftalosiyenin oluştuğunu göstermektedir [117].

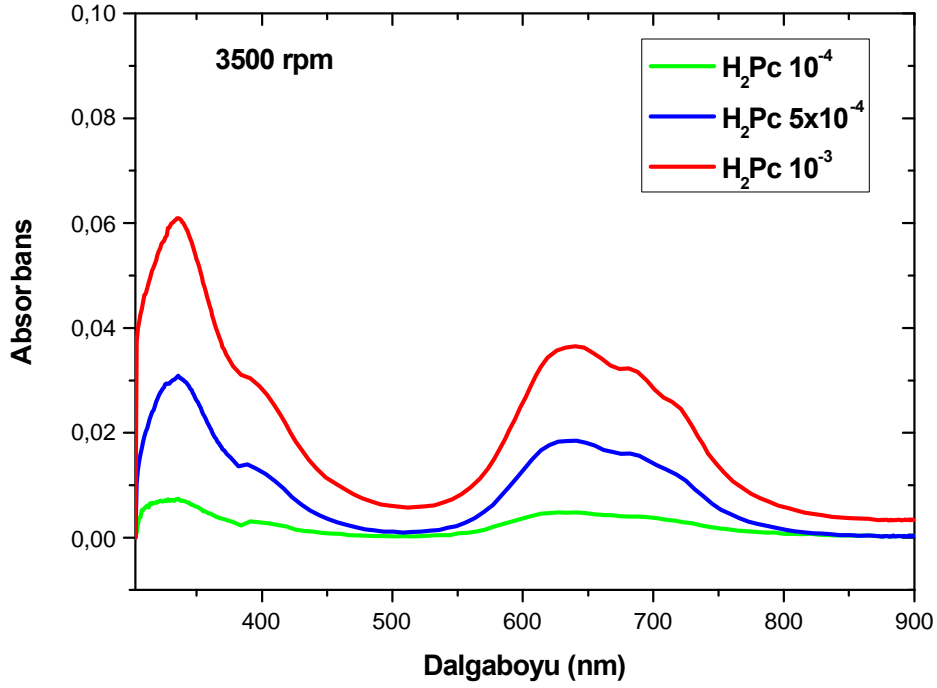
İnce filmler yaklaşık 1 μ m kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır ve genellikle elektronik yarıiletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar hafızası gibi bazı alanlarda ise özellikle ferromanyetik ince filmler tercih edilmektedir. İnce film yapımında, vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodget gibi farklı teknikler kullanılabilir. Bu çalışmada spin kaplama yöntemi kullanılarak ince filmler hazırlanmıştır.

H₂Pc (7) bileşiğinin kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M çözeltileri kullanılarak 2000 rpm ve 3500 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlere ait UV-Görünür Bölge grafikleri Şekil 50, 51 'de verilmiştir. Grafiklerden de

görüldüğü gibi maksimum soğurma şiddetinin elde edildiği dalga boyuna karşılık gelen değer film hazırlanmasında kullanılan alttaş dönme hızıyla ters orantılı olarak değişmektedir. En yüksek soğurma şiddetinin gözleendiği değer alttaş dönme hızı arttıkça azalmaktadır. Bunun yanı sıra hazırlanan ince filmlerde kullanılan çözeltilerin konsantrasyonunun artması ile soğurma şiddetinin arttığı gözlenmektedir. Bu sonuç, soğurma şiddeti, hazırlanan filmlerin kalınlıkları ile ilişkili olduğu için filmlerin kalınlıkları (d) ve alttaş dönme hızı (w) birbiriyle, n bir tam veya kesirli sayı olmak üzere, $d \sim w^{-n}$ şeklinde ifade edilebilir [118,119].



Şekil 50. H_2Pc (7) Bileşiğinin kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 2000 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri

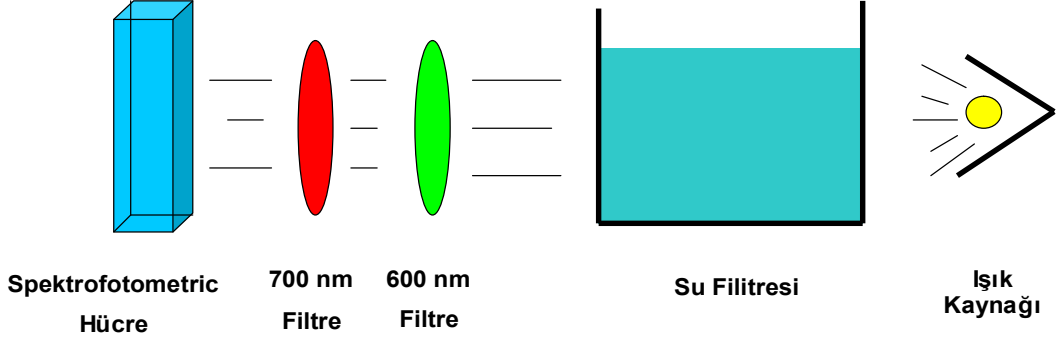


Şekil 51. H_2Pc (7) Bileşiğinin kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 3500 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri

Çinko(II) ftalosiyanın (8) bileşiği, dinitril (6) bileşiğinden başlanarak mikrodalga fırında $175\ ^\circ C$, 350 W 'da kuru $Zn(CH_3HOO)_2$, 2-(dimetilamino)etanol ve DBU varlığında %40 verimle sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün 2 saat süreyle etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatıldı ve silikajel üzerinden kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda $2229\ cm^{-1}$ de gözlenen $C \equiv N$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının kaybolması siklotramerizasyon reaksiyonu sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumunda ortaya çıkan pikler sırasıyla şöyledir; $\delta = 7.13-5.78$ (m, 32H, Ar-H), 3.36 (m, 8H, Ar-O- CH_2), 2.72 (m, 8H, CH_2). Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise bileşiğe karbon rezonansları şöyledir: 154.69, 145.88, 137.90, 133.96, 133.92, 131.58, 124.74, 124.12, 124.08, 122.09, 117.82, 112.32, 99.64, 99.27, 64.04, 31.43. Bunun yanı sıra bu bileşiğin LC-MS/MS (ES+) tekniği ile alınan kütle spektrumunda $1058\ [M]^+$ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve bileşiğe ait elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumu yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (8) oda sıcaklığında kloroform

içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda Q bandı, $\lambda_{max} (\log\epsilon)=681 (4.93)$, şiddetli bir absorpsiyon ve $615(4.23)$ nm de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin Soret bandına ait değer ise; $\lambda_{max} (\log\epsilon)=352(4.64)$ nm' de gözlenmiştir. Metalli ftalosiyaninlerde singlet Q bandının gözlenmesi, bu bileşiklerin simetrisinin D_{4h} olduğunun bir göstergesidir[115]. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin UV-Vis spektrumunda 681 nm de singlet olarak gözlenen şiddetli Q bandı, bileşiğin simetrisinin D_{4h} olduğuna işaret etmektedir.

ZnPc (8) kompleksinin sentez aşamasının tamamlanmasından sonra, bu kompleksin fotodinamik terapi için uygunluğu incelenmiştir. Günümüzde kanser tedavisinde bütün dünyada yaygın olarak kullanılan üç ana yöntem; ameliyat, kemoterapi ve radyoterapidir. Fakat bu üç yöntemde hasta için birçok olumsuz yönleri vardır. Bu üç ana kanser tedavi yöntemine alternatif olabilecek olan fotodinamik terapi (PDT) birçok ülke sağlık kurumu tarafından kanser tedavi uygulamaları için onaylanmıştır. PDT, ışığa duyarlı ilacın hastaya damar yoluyla verilmesini takiben bu ilacın tümörlü dokuda birikmesinin ardından, belli dalga boyundaki ışık ile uyarılarak tümörü yok etmesi prensibine dayanır. Tümörlü hücrenin yayılmadan yok edilmesi kanser tedavilerinin temel amaçlarından biridir. Fakat günümüzde uygulanan yöntemlerde sağlıklı hücrelere de zarar verilmektedir. Bu noktada ftalosiyanın bileşiklerinin 600-800 nm bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapmaları, singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olmaları, ışık olmadığı zaman toksik olmamaları bu maddelerin fotodinamik tedavide foto algılayıcılar olarak kullanılmasını sağlamıştır. Merkez atomu olarak diyamanyetik atomları (Zn^{2+} , Al^{3+} ve Ga^{3+}) içeren ftalosiyanın komplekslerinin singlet oksijen verimleri yüksektir. Yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip moleküller PDT ajanı olarak kullanılabilir potansiyeline sahiptirler. Bir bileşiğin foto algılayıcı olarak kullanılabilirliğini tespit etmek için bu bileşiğin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesinde fayda vardır. Bu nedenle bu çalışmada da elde edilen ZnPc (8) bileşiğinin floresans kuantum verimi ve ömrü, singlet oksijen üretme kapasitesi ve fotobozunma özellikleri incelenmiştir. Fotokimyasal ölçümler için Şekil 52' de gösterilen düzenek kullanılmıştır.



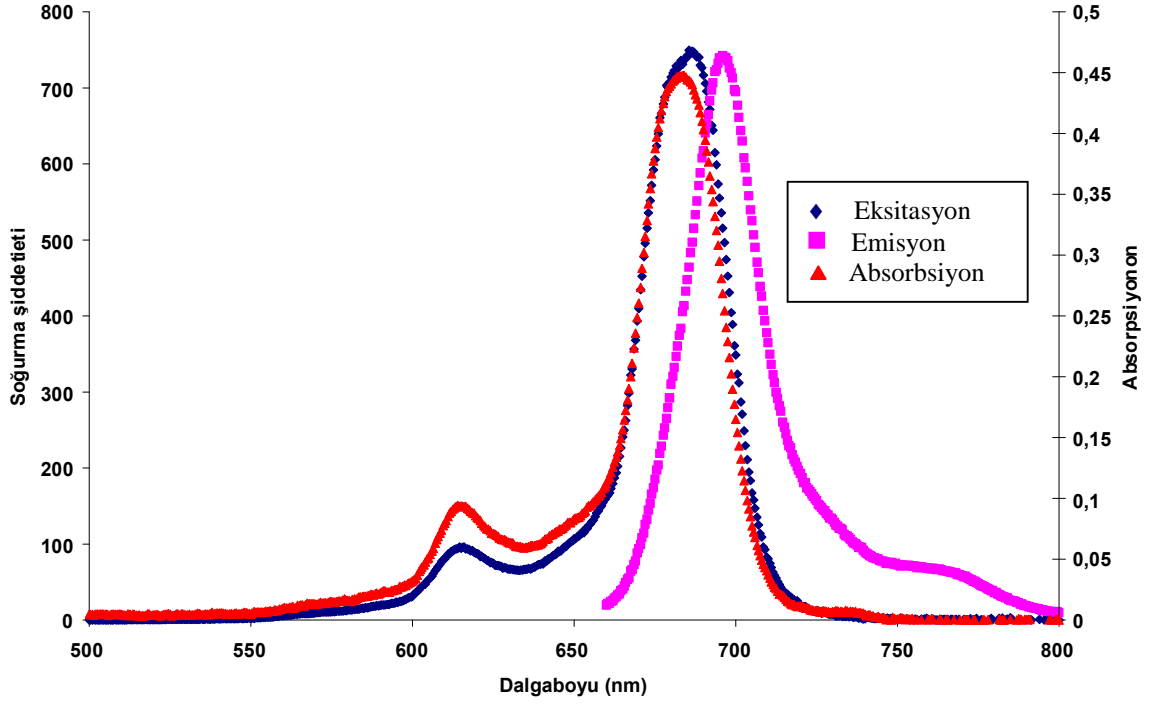
Şekil 52. Fotokimyasal ölçüm düzeneği

Şekil 53'de ZnPc (8) bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. Floresans emisyon piki 696 nm'de görülmektedir. Eksitasyon spektrumu absorpsiyon spektrumuna benzerdir. Bu iki spektrumun benzer olması ZnPc (8) bileşiğinin floresans çalışmaları sırasında herhangi bir bozunmaya uğramadığını göstermektedir. Stokes shifts değeri ZnPc (8) bileşiği için 13 nm'dir ve bu değer DMSO içerisindeki metalli ftalosiyanın kompleksleri için benzerdir.

ZnPc (8) bileşiğinin elde edilen floresans emisyon grafiği kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda floresans kuantum verimi $\Phi_F = 0.23$ olarak bulunmuştur bu değer standart ZnPc bileşiğinin floresans kuantum veriminden ($\Phi_F = 0.20$ DMSO içerisinde) daha yüksektir. Floresans şiddetindeki artış bağlanan substitüe grubun varlığından kaynaklanmaktadır. Bağlanan bu substitüe grup floresans sönümlenmesini azaltmaktadır. Böylece ftalosiyanın halkasına bağlı substitüe grubun varlığında substitüe ftalosiyanın kompleksinin Φ_F değerindeki artış substitüentlerin uyarılmış singlet hali daha az söndürdüğünü (düşürdüğünü) ve bu yüzden floresans olduğunu gösterir.

Floresans ömrü (τ_F) uyarılmış haldeki bir molekülün ortalama ömrünü (süresini) gösterir ve bu değer floresans kuantum verimi Φ_F ile doğrudan ilişkilidir. Daha uzun floresans ömrü daha yüksek floresans kuantum verimi demektir. Floresans ömrünü kısaltan herhangi bir faktör floresans kuantum verimi (Φ_F) değerinde doğrudan azaltır [78,120]. Floresans ömrü (τ_F) Strickler-Berg denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [121]. ZnPc (8) bileşiği için floresans ömrü $\tau_F = 1.47$ ns'dir ve bu değer DMSO içerisindeki standart ZnPc değeri ($\tau_F = 1.22$ ns) ile kıyaslandığında daha yüksektir.

Doğal ışınma ömrü (τ_o) ve floresans sabiti (k_F) değerleri tablo 10' da verilmiştir. ZnPc (8) bileşiğinin τ_o değeri 6.41 ns'dir.



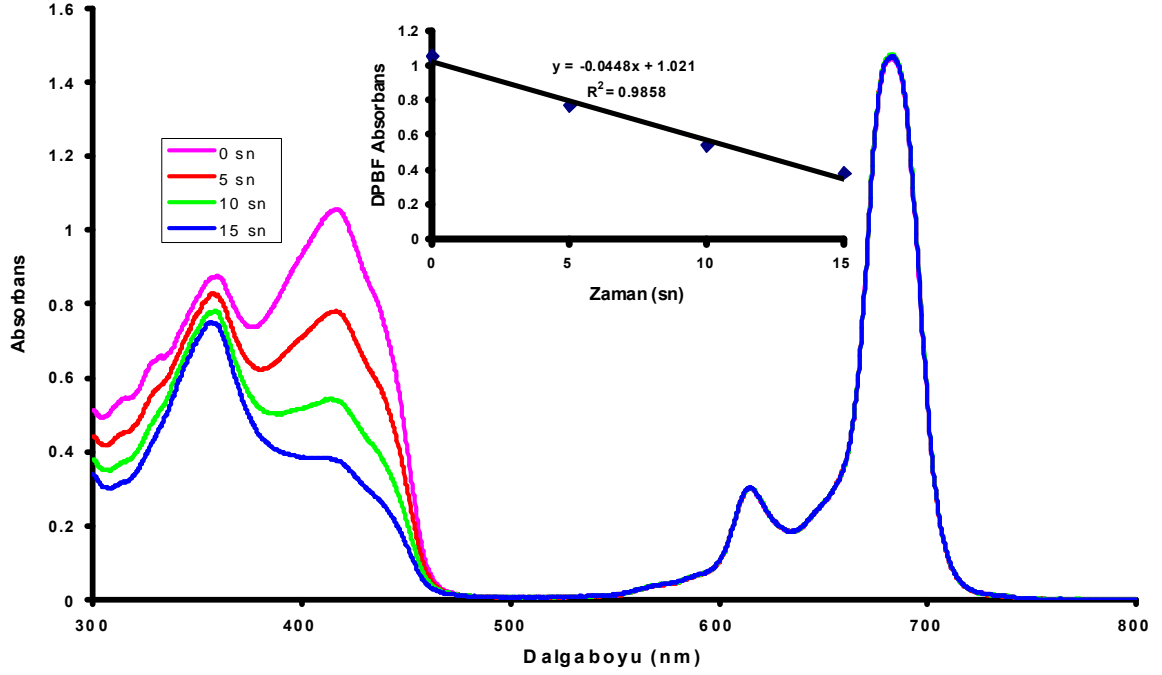
Şekil 53. ZnPc (8) bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon grafikleri

Singlet oksijen kuantum verimi ölçümlerinde Şekil 52’de gösterilen düzenek kullanılmıştır. Singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri için; sentezlenen ZnPc (8) bileşiği DMSO içerisinde çözüldükten sonra içerisine singlet oksijen söndürücü (quencher) olarak 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF) ilave edilmiştir. Daha sonra bu karışım 5 er saniye aralıklarla ışığa maruz bırakılarak UV spektrumları alındı. DPBF bileşiğine ait 417 nm’deki absorpsiyonunun değişimi incelendi. (Şekil 54). DPBF bileşiği ışığa çok hassas olduğu için DPBF çözeltileri karanlık ortamda hazırlanmıştır.

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

Singlet oksijen kuantum veriminin (Φ_{Δ}) belirlenmesi sırasında oluşan singlet oksijeni yok etmesi için ortamda DPBF bulunmasından dolayı ZnPc (8) kompleksinin fotobozunması gözlenmemiştir. Q bandında bir azalma veya yeni bantların oluşumu söz konusu değildir. DMSO içerisinde ölçülen ZnPc (8) kompleksinin Φ_{Δ} değeri ($\Phi_{\Delta}= 0.75$), standart ZnPc kompleksinin Φ_{Δ} değeri ile karşılaştırıldığında substitüe olmamış standart ZnPc değerinden ($\Phi_{\Delta}= 0.67$) [122] daha yüksektir.

Al, Ga ve In ftalosiyeninlerin ölçülen değerleri (Φ_{Δ}) singlet oksijen kuantum verimi değerleri 0.27 ile 0.90 arasındadır [123]. Zn (II) ftalosiyenin (8) bileşiğinin $\Phi_{\Delta} = 0.75$ olup, bu değer yukarıda verilen ftalosiyeninler için belirlenmiş singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}) değerleri içerisindedir. Bu durum (8) bileşiğinin benzer bileşikler gibi fotodinamik terapide kullanılabilceğini göstermektedir.

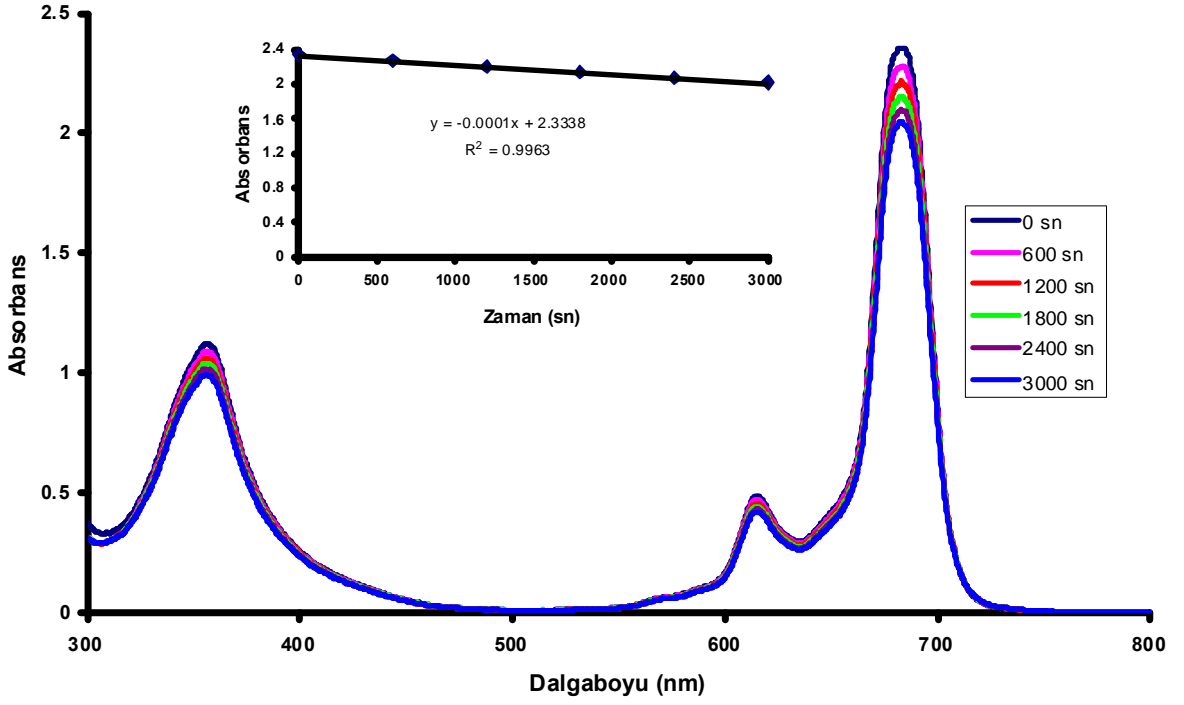


Şekil 54. ZnPc (8) Bileşiğinin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.

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

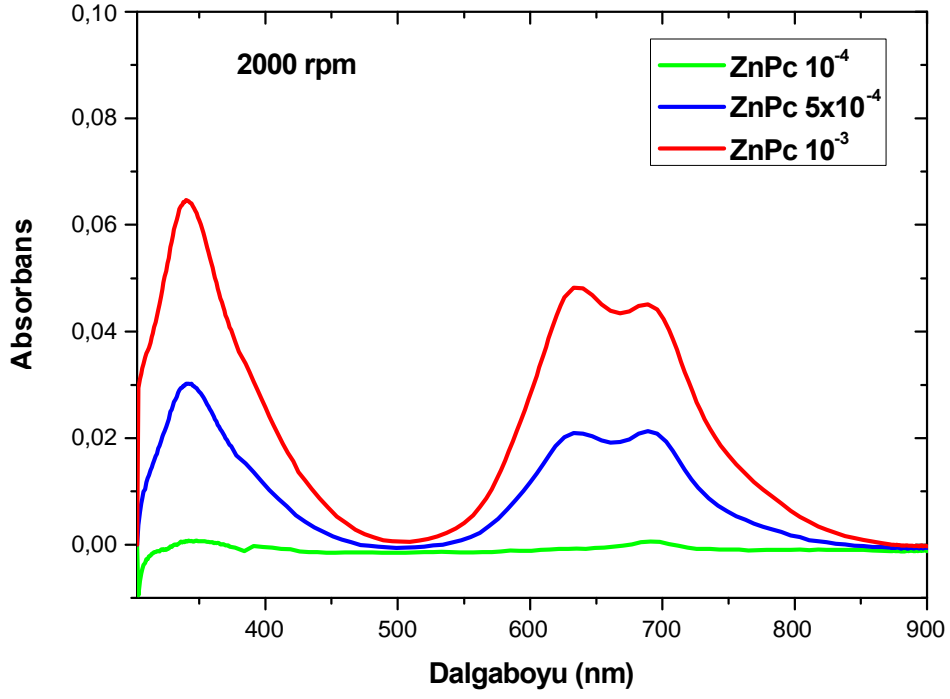
Fotobozunma ölçümleri için Şekil 52'deki düzenek kullanılmıştır. Sentezlenen ZnPc (8) bileşiği DMSO içerisinde çözüldükten sonra 10 dakikalık aralıklarla 100 voltluk ışığa maruz bırakılıp UV spektrumları alındı ve Q bandlarındaki değişim incelenmiştir (Şekil 55). Bu çalışma ile ftalosiyenin bileşiklerinin ışığa karşı duyarlılıkları belirlenmiştir.

Tablo 9 ZnPc (8) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi (Φ_d) görülmektedir. Bu değer substitüe olmamış ZnPc ftalosiyenin kompleksi ile karşılaştırıldığında sentezlemiş olduğumuz ZnPc (8) bileşiğinin bozunmaya karşı daha kararlı olduğunu göstermektedir.

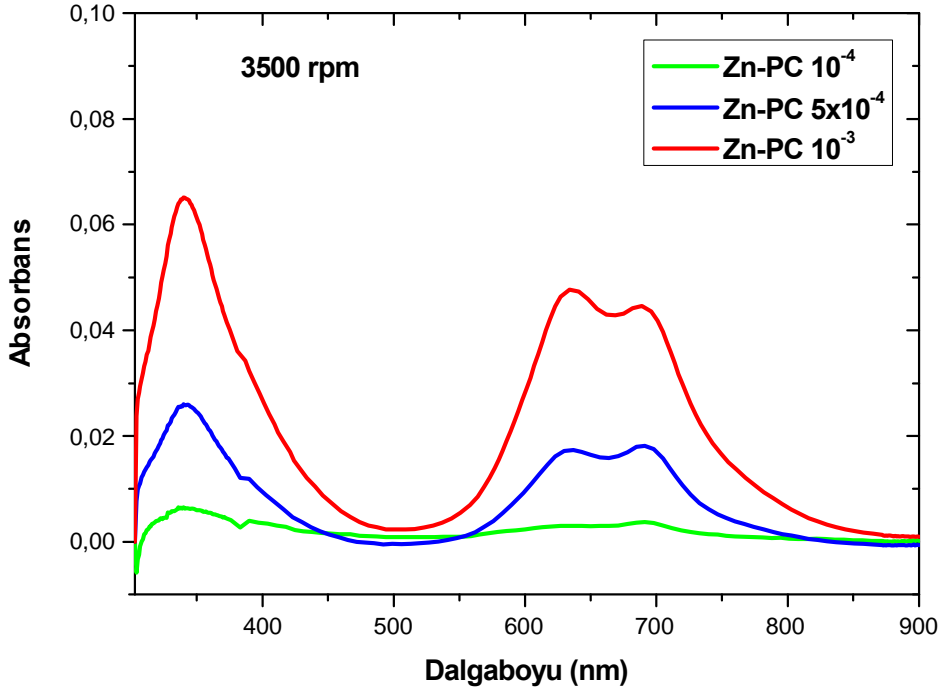


Şekil 55. ZnPc (8) Bileşiğinin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV Spektrumu Değişimi.

ZnPc (8) bileşiğinden kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M çözeltiler kullanılarak 2000 rpm ve 3500 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlere ait UV-Görünür Bölge sonuçları Şekil 56, 57 'de verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi maksimum soğurma şiddetinin elde edildiği dalgaboyuna karşılık gelen değer film hazırlanmasında kullanılan alttaş dönme hızıyla ters orantılı olarak değişmektedir. En yüksek soğurma şiddetinin gözleendiği değer alttaş dönme hızı arttıkça azalmaktadır. Bunun yanı sıra hazırlanan ince filmlerde kullanılan çözeltilerin konsantrasyonunun artması ile soğurma şiddetinin arttığı gözlenmektedir.



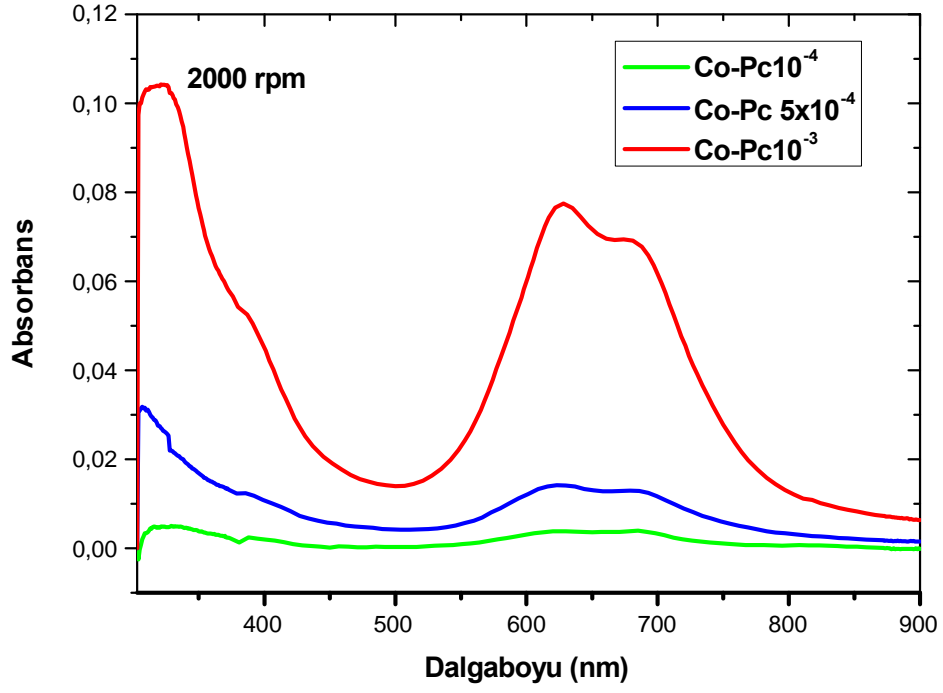
Şekil 56. ZnPc (8) Bileşiğinin kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 2000 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri



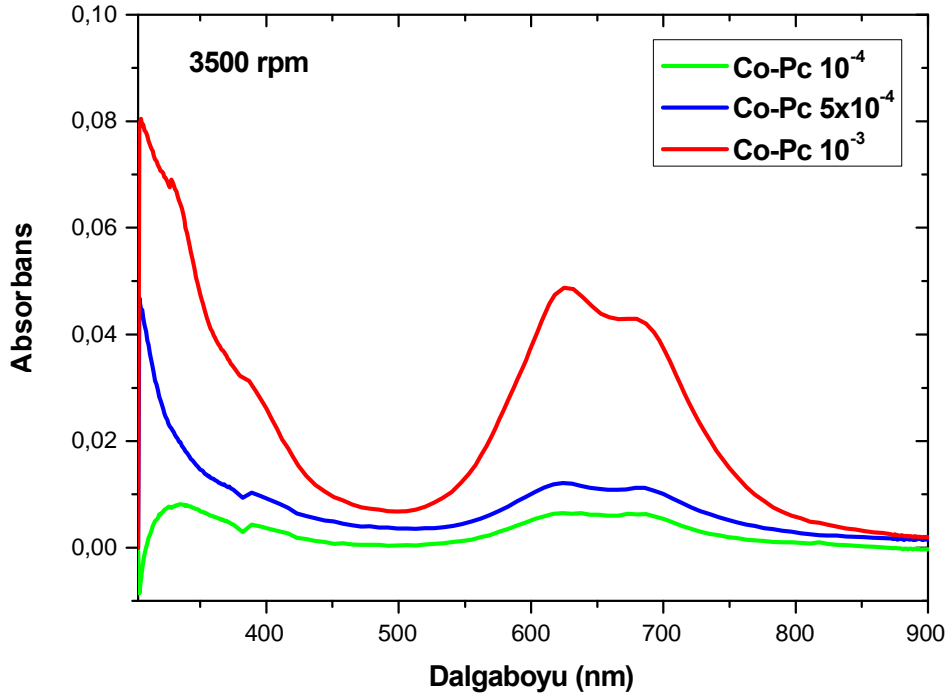
Şekil 57. ZnPc (8) Bileşiğinin kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 3500 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri

Kobalt(II) ftalosiyenin (9) dinitril türevinden (6) başlanarak mikrodalga fırında 175 °C, 350 W 'da kuru CoCl₂, 2-(dimetilamino)etanol ve DBU varlığında % 42 verimle sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün 2 saat süreyle etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatıldı ve silikajel üzerinden kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. Kobalt(II) ftalosiyenin (9) bileşiğinin IR spektrumunda başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda 2229 cm⁻¹ de gözlenen C≡N grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Kobalt(II) ftalosiyenin (9) bileşiği paramanyetik Co(II) merkez iyonu ihtiva ettiğinden ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınamamıştır. Bunun yanı sıra bu bileşiğin LC-MS/MS (ES+) tekniği ile alınan kütle spektrumlarında 1052[M]⁺ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve bileşiğe ait elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumu yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir. Kobalt(II) ftalosiyenin (9) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda Q bandı, λ_{max} (logε)=675 (4.96) şiddetli bir absorpsiyon ve 628 (4.63) nm de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Kobalt (II) ftalosiyenin (9) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon değerleri ise; λ_{max} (logε)=292 (4.88), 327 (4.83)nm de gözlenmiştir.

CoPc (9) bileşiğinden kloroform içersinde hazırlanan 1×10⁻⁴, 5×10⁻⁴, 1×10⁻³ M çözeltiler kullanılarak 2000 rpm ve 3500 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlere ait UV-Görünür Bölge sonuçları Şekil 58, 59'da verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi maksimum soğurma şiddetinin elde edildiği dalgaboyuna karşılık gelen değer film hazırlanmasında kullanılan alttaş dönme hızıyla ters orantılı olarak değişmektedir. En yüksek soğurma şiddetinin gözlendiği değer alttaş dönme hızı arttıkça azalmaktadır. Bunun yanı sıra hazırlanan ince filmlerde kullanılan çözeltilerin konsantrasyonunun artması ile soğurma şiddetinin arttığı gözlenmektedir.



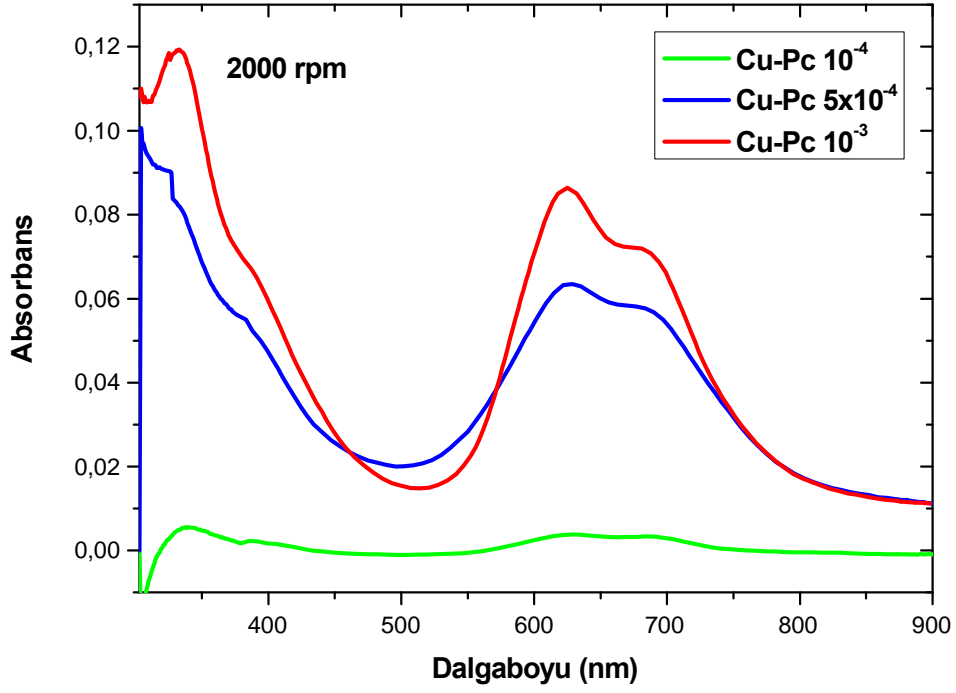
Şekil 58. CoPc (9) Bileşiğinin kloroform içersinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 2000 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri



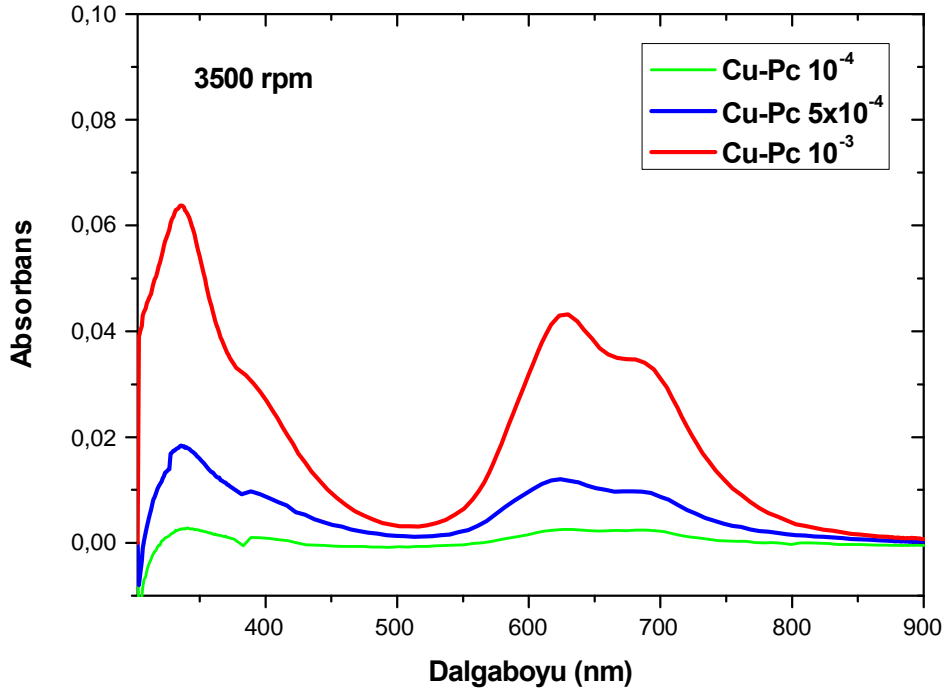
Şekil 59. CoPc (9) Bileşiğinin kloroform içersinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 3500 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri

Bakır(II) ftalosiyanın (10) bileşiği dinitril türevinden başlanarak mikrodalga fırında 175 °C, 350 W 'da kuru CuCl₂, 2-(dimetilamino)etanol ve DBU varlığında % 39 verimle sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün 2 saat süreyle etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatıldı ve silikajel üzerinden kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. Bakır(II) ftalosiyanın (10) bileşiğinin IR spektrumunda başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda 2229 cm⁻¹ de gözlenen C≡N grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının gözlenmemesi siklotramerizasyon reaksiyonu sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Bakır(II) ftalosiyanın (10) paramanyetik Cu(II) merkez iyonu ihtiva ettiğinden ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınamamıştır. Bunun yanı sıra bu bileşiğin LC-MS/MS (ES+) tekniği ile alınan kütle spektrumlarında 1055[M]⁺ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve bileşiğe ait elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumu yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir. Bakır(II) ftalosiyanın (10) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda Q bandı, λ_{max} (logε)=673 (4.99) şiddetli bir absorpsiyon ve 618 (4.67) nm de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Bakır (II) ftalosiyanın bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon değerleri ise; λ_{max} (logε)=338 (4.86), 385 (4.49) nm de gözlenmiştir.

CuPc (9) bileşiğinden kloroform içerisinde hazırlanan 1×10⁻⁴, 5×10⁻⁴, 1×10⁻³ M çözeltiler kullanılarak 2000 rpm ve 3500 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlere ait UV-Görünür Bölge sonuçları Şekil 60, 61'de verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi maksimum soğurma şiddetinin elde edildiği dalgaboyuna karşılık gelen değer film hazırlanmasında kullanılan alttaş dönme hızıyla ters orantılı olarak değişmektedir. En yüksek soğurma şiddetinin gözlendiği değer alttaş dönme hızı arttıkça azalmaktadır. Bunun yanı sıra hazırlanan ince filmlerde kullanılan çözeltilerin konsantrasyonunun artması ile soğurma şiddetinin arttığı gözlenmektedir.



Şekil 60. CuPc (10) Bileşiğinin kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 2000 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri



Şekil 61. CuPc (10) Bileşiğinin kloroform içerisinde hazırlanan 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 3500 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerine ait UV-Vis bölge grafikleri

Sentezlenen metallsiz ve metalli ftalosiyeninlerin termik analiz (TG/DTA) ölçümleri Seiko II Exstar 6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak azot atmosferinde, 20 °C /dk ısıtma hızında, referans olarak Al₂O₃ ve her bir ftalosiyenin numunesinden 3-5 mg kullanılarak, 30-900 °C aralığı taranarak, platin kapsül içerisinde yapılmıştır. Metallsiz ftalosiyanine ait DTA eğrisi Ek Şekil 34' te, çinko(II) ftalosiyanine ait DTA eğrisi Ek Şekil 40' da, kobalt(II) ftalosiyanine ait DTA eğrisi Ek Şekil 44' de, bakır(II) ftalosiyanine ait DTA eğrisi Ek Şekil 48' de, verilmiştir. Eğrilerden görüldüğü gibi (7), (8), (9) ve (10) nolu ftalosiyeninlerin erime noktalarının olmadığı, erimeden bozunmaya başladıkları görülmektedir. Genel olarak ftalosiyeninlerin termal kararlılıkları iyi bilinmesine rağmen [126] bizim sentezlemiş olduğumuz metallsiz ve metalli ftalosiyeninler 363.6 °C 'ye kadar termal olarak kararlılık gösterir. Bu sıcaklıktan sonra ftalosiyeninler bozunmaya başlamaktadır. Elde edilen metallsiz ve metalli ftalosiyeninlerin başlangıç ve tam bozunma sıcaklıkları tablo 7 de verilmiştir. Buradan da görüleceği gibi termal olarak en kararlı bileşik başlangıç bozunma sıcaklığı 418.9 °C olan bakır ftalosiyenin (10) bileşimidir. (7), (8), (9) ve (10) nolu ftalosiyeninlerin termal kararlılık sırası şöyledir: Bakır(II) ftalosiyenin (10) > metallsiz ftalosiyenin (7) > kobalt(II) ftalosiyenin (9) > çinko(II) ftalosiyenin (8). Substitüe olan ftalosiyeninlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları 200-350 °C ve tam bozunma sıcaklıkları 320-450 °C arasındadır. Sonuç olarak ftalosiyenin halkasına 2-feniletoksi grubunun bağlanması termal kararlılığı artırdığı görülmektedir.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında literatürde kayıtlı olmayan 10 yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. N_3O_2 türü karışık donörlü makrosiklik dibromo bileşiği (1) N,N'-(3,3'-(metilazandiil)bis(propan-3,1-diil))bis(4-metilbensensulfon amid) ve 1,2-dibromo-4,5-bis(2-iodoetoksi)benzen ile kuru asetonitril kullanılarak kuru Cs_2CO_3 'lu ortamda kaynama sıcaklığında azot atmosferinde sentezlenmiştir. (1) Bileşiğinin kuru DMF ortamında CuCN'ün aşırısı ile azot atmosferinde gerçekleşen reaksiyonuyla (2) bileşiği elde edilmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın (3), nikel(II) ftalosiyanın (4) ve kobalt(II) ftalosiyanın (5) bileşikleri bir Schlenk tüpü içerisinde (2) nolu bileşiğin n-pentanol, DBU ve sırasıyla $Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ tuzlarının kullanılmasıyla azot atmosferi altında 1 gün 160 °C'de karıştırılarak ısıtılması sonucu elde edilmişlerdir.

Dinitril türevi (6), 4-nitroftalonitril, 2-Fenil etanol ile kuru DMF kullanılarak kuru K_2CO_3 'lu ortamda 50°C'de azot atmosferinde sentezlenmiştir. (7) Nolu metalsiz ftalosiyanın, bir Schlenk tüpü içerisinde (6) nolu bileşiğin n-pentanol ve DBU ile birlikte azot atmosferi altında 24 saat 160°C'de karıştırılarak ısıtılması sonucu elde edilmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın (8), kobalt(II) ftalosiyanın (9) ve bakır(II) ftalosiyanın (10) bileşikleri, (6) nolu bileşik ve sırasıyla $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$ tuzlarının mikrodalga fırında 2-(dimetilamino)etanol kullanılarak 175 °C, 350 W'da sırası ile 6, 5 ve 8 dakika bekletilmesi sonucu elde edilmişlerdir. Ayrıca sentezi gerçekleştirilen (7), (8), (9) ve (10) nolu ftalosiyanınların termal kararlılıkları termogravimetrik analiz (TG/DTA) ile belirlenmiştir.

Günümüzde ftalosiyanınlar (Pc), yazıcı mürekkebi, boya, plastik ve tekstilde renklendirici, optik malzemelerde, fotokopi makinalarında, fotoğraf makinalarında yaygın olarak kullanılmalarının yanında immünohistokimya da dokuların, enfarktüs riski olan damarların, gözdeki retina damarlarının görüntülenmesinde de kullanılmaktadır. Bunların dışında fotodinamik terapi ile cilt hastalıklarında ve kanser tedavisinde geniş ölçüde yer almaktadır. Ftalosiyanınların bu kullanım alanlarında ilgi görmesinin nedeni, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerdir. Ftalosiyanın bileşiklerinin foto algılayıcılar olarak 600-800 nm bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapmaları, singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olmaları bu maddelerin fotodinamik tedavide foto algılayıcılar olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Diyamanyetik iyonlar (Zn^{2+} , Al^{3+} ve Ga^{3+}) ftalosiyanın

komplekslerinin singlet oksijen verimleri yüksektir. Yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip moleküller PDT ajanı olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptirler. Sentezlemiş olduğumuz periferel pozisyonuna 2-feniletoksi grubunun bağlandığı ZnPc (8) bileşiğinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendiğinde bu bileşiğin singlet oksijen oluşturma kapasitesinin yüksek olması bileşiğin fotodinamik terapi için uygun bir foto algılayıcı olabileceğini göstermektedir. Dolayısıyla bu uygulamaların bu konuda yapılan çalışmalara büyük katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca günümüzde kullanılan en büyük ölçekli renklendiriciler bakır ftalosiyanimlerdir. Sentezi gerçekleştirilen bakır (II) ftalosiyanim (10) bileşiğinin boyar madde sanayisinde etkili olarak kullanılabilceği düşünülmektedir.

Sentezlenen (1), (2), nolu bileşiklerin yapısında sert oksijen donörleri ve orta derecede yumuşak azot donör atomlarını bulundurmasından dolayı bu bileşiklerin ve bunları substitüe grup olarak bulunduran (3), (4), (5) nolu ftalosiyanim bileşiklerinin alkali, toprak alkali ve geçiş metal iyonlarına karşı çeşitli ortamlardan seçimli olarak ekstraksiyonlarda kullanılabilceği düşünülmektedir.

Ftalosiyanim ince filmlere ve ilgili moleküler yarı iletkenlere karşı elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı yoğun bir ilgi bulunmaktadır. İnce filmlerin, elektronik, opto-elektronik ve gaz duyarlılığı gibi pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Hazırlanan (7), (8), (9) ve (10) nolu bileşiklerin ince filmlerinin bu konuda yapılan çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Kobalt ftalosiyanimler benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırılabilir. Çalışmamızda sentezini gerçekleştirdiğimiz kobalt ftalosiyanim komplekslerinin aynı amaç için kullanılabilceği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra ftalosiyanimler genel olarak termal kararlılıkları yüksek olan bileşiklerdir. Bu özellik ftalosiyanimlerin teknolojik malzeme olarak kullanımlarına imkan vermektedir. Termik özellikleri incelenen (7), (8), (9) ve (10) nolu bileşiklerin yüksek termal kararlılık göstermelerinden dolayı bu ftalosiyanimlerin teknolojik malzeme olarak kullanım imkanlarının artacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. ve Changhai, H., XXV. International Conference on Coordination Chemistry, 1987, 663.
2. Keskin, H., Gıda Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3. Baskı, İstanbul, 1975.
3. Pedersen C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
4. Ovchinnikov, Y.A., Ivznov, V.T. ve Shkrob, A.M., Membrane-Active Complexones, American Elsevier Scientific Pub. Co., New York, 1974.
5. Araki, T. ve Tsukube, H., Chemical Applications, CRC. Pres Florida, 1990.
6. Kimura, E., Sakonoka, A., Yatsunami, T. ve Kodama, M., Macromonocyclic polyamines as specific receptors for tricarboxylate-cycle anions, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 3041-3045.
7. Dietrich, B., Hosseini, W.M., Lehn, M.T. ve Sessions, R.B., Anion receptor molecules, synthesis and anion-binding properties of polyammonium macrocycles, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 1282-1283.
8. Inove, Y. ve Gokel, G.W., Cation Binding by Macrocycles, Marcel Dekker Inc. New York, 1990.
9. Kang, S.G., Kim, M. ve Choi, J., Effects of N-and C-substituents of protonation of 14-membered tetraaza macrocycles and formation of their copper(II) and nickel(II) complexes, Bull. Korean. Chem. Soc., 14 (1993) 594-598.
10. Meade, T.J., Takeuchi, K.J. ve Busch, D.H., An inclusion complex containing the dioxygen molecule and on organic guest molecule cohabiting with in a vaulted cobalt(II) cyclidene host-a rare kind of ternary complex, J. Am., Chem. Soc., 109 (1987) 725-728.
11. Cameran, J.H. ve Graham, S., Preparation and characterization of some nickel(II) tetra-aza macrocyclic complexes bearing pendant polymerisable groups as part of the ligand superstructure, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1989) 1599-1608.
12. Lindoy, L.F., The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes, Cambridge University Pres, 1989.
13. Melson, GA., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Pres. NY, 1973.

14. Fujiwara, M., Wakifa, H., Melsushita, T. ve Shono, T., Preparation of 14,18 and 22-membered tetraaza macrocycles and their complexing ağabeylity for copper(II) and nickel(II) ions, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63 (1990) 3443-3449.
15. Shair, M., Varkey, S.P. ve Hameed, S.P., Divalent cobalt, nickel, copper and zinc complexes of tetraaza macrocycles bearing polyamide groups; synthesis and characterization, Polyhedron, 12 (1993) 2775-2780.
16. Christensen, J.J., Eatough, J.D. ve Izatt, R.M., The Synthesis and ion binding of synthetic multidentate macrocyclic compounds, Chem. Rev., 74 (1974) 351-384.
17. Gokel, G.W. ve Garcia, B.J., Crown-cation complex effects. III. Chemistry and complexes of monoaza-18-crown-6, Tetr. Letters, 18 (1977) 317-320.
18. King, A.P. ve Krespan, C.G., Secondary amines from trifluoroacetamides, J. Org. Chem., 39 (1974) 1315-1316.
19. Karadeniz, H., Kantekin, H., Gök, Y. ve Çelenk, E., The synthesis and characterization of new metal-free and metallo porphyrazines bearing peripheral aza-18-crown-6 moieties, Dyes and Pigments, 77 (2008) 559-563.
20. Kantekin, H., Çelenk, E., Bıyıklıoğlu, Z ve Karadeniz, H., The synthesis and characterization of a porphyrazine bearing aza-15-crown-5 moieties in the peripheral positions and its cobalt(II) complex, Transition Met Chem, 33 (2008) 189-193.
21. Bradshaw, J.S., Hui, J.Y., Chan, Y., Haymore, B.L., Izatt, R.M. ve Christensen, J.J., Macrocyclic polyether sulfide syntheses. the preparation of thia-crown-5,6 and 7 compounds (1,2), J. Heterocyclic Chem., 11 (1974) 45.
22. Pelissard, D. ve Louis, R., Ligands macrocycloques pentedendates, Tetr. Letters, 3 (1972) 4589-4592.
23. Braun, A. ve Tcherniac, J., Über die productte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40 (1907) 2907-2914.
24. Linstead, R.P., Br. Assoc. Adv.Sci.Rep., (1933) 465.
25. Yang, Y.C., Ward, J.R. ve Seiders R.P., Dimerization of cobalt(II) tetrasulfonated phthalocyanine in water and aqueous alcoholic solutions, Inorganic Chemistry , 24 (1985) 1765-1769.
26. Linstead, R.P., A new type of synhetic colouring matter, J.Chem.Soc., (1934) 1016.
27. Robertson, I.M., An X-ray study of the structure of the phthalocyanines J.Chem.Soc., 615 (1935) 1195.
28. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P.,(Eds.): Phthalocyanines: Properties and Applications Vol.1, New York, USA, 1989.

29. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P.,(Eds.): Phthalocyanines: Properties and Applications Vol.2, New York, USA, 1993.
30. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P.,(Eds.) Phthalocyanines: Properties and Applications Vol.3, New York, USA, 1993.
31. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P.,(Eds.) Phthalocyanines: Properties and Applications Vol.4, New York, USA, 1996.
32. Ahsen,V., Yilmazer, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of a novel soluble crown-ether-containing phthalocyanine, J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1998) 401-406.
33. Koçak, M., Double-decker lutetium (III) diphthalocyanine with eight crown ether substituents, J.Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 742-744.
34. Leznoff, C.C. ve Hall, T.W., The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymersupport, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 3023-3026.
35. Thompson, J.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hoffman, B.M. ve Ibers, J.A., Synthesis of high-purity phthalocyanines (Pc)-high intrinsic conductivities in the molecular conductor H₂(Pc)I and Ni(Pc)I Inorg. Chem., 32 (1993) 3546-3553.
36. Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A., A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octa-substituted phthalocyanines, Synthesis, 2 (1993) 194-196.
37. Mc Keown, N.B., Chambrier, I. ve Cook, M.J., Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl) phthalocyanines, J. Chem.Soc., Perkin Trans., 1 (1990) 1169-1177.
38. Ahsen.V., Gürek. A.G., Luneau, D. ve Pecaut, J., Synthesis, structure, spectroscopic properties, and magnetic properties of an octakis(alkylthio)-substituted lutetium (III) bisphthalocyanine Inorg. Chem., 40 (2001) 4793-4797.
39. Hanack, M., Renz, G., Strahle, J. ve Schmid, S., (1,2-naphocyaninato) iron (II) compounds with isocyanides as axial ligands, crystalline structure of an isomer of bis(cyclohexylisocyanide)(naphthalocyaninato) iron (II), Chem.Ber., 121 (1988) 1479-1486.
40. Hanack M., Schmid G. ve Sommerauer M., Chromatographic separation of the four possible structural isomers of a tetrasubstituted phth alocyanine: tetrakis(2 ethylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II), Angew.Chem.Int.Ed. Eng., 32 (1993) 1422-1424.
41. Hanack, M., Meng, D., Beck, A., Sommerauer, M. ve Subramanian, L.R., Separation of structural isomers of tetra-tert-butylphthalocyaninatonicel(II), J.Chem. Soc. Chem. Commun., (1993) 58-60.

42. Cammidge, A.N., Cook, M.J., Harrison, K.J. ve Mc Keown, N.B., Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa(alkoxymethyl)phthalocyanines; a new series of discotic liquid crystals, J. Chem.Soc. Perkin Trans., 1 (1991) 3053-3058.
43. Yang, Y.C., Ward, J.R. ve Seiders, R.P., Dimerization of cobalt(II) tetrasulfonated phthalocyanine in water and aqueous alcoholic solutions, Inorganic Chemistry, 24 (1985) 1765.
44. Pawlowski, G. ve Hannack, M., A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines, Synthesis, 1980 287-288.
45. Cammidge, A.N., Cook, M.J., Harrison, K.J. ve Mc Keown, N.B., Synthesis of hexadecaalkoxy-substituted nickel and iron phthalocyanines, J.Chem. Soc., Perkin Trans., 1 (1991) 3053-3058.
46. Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D. ve Petit, A., Improvement in the synthesis of metalloxyanines using microwave irradiation, Tetrahedron, 61 2005 179-188.
47. Kantekin, H., Bıyıklıoğlu, Z. ve Çelenk, E., Synthesis and characterization of new metal-free and metallophthalocyanines peripherally fused to four 15-membered tetraoxamonoazamacrocycles by microwave irradiation, Inorg. Chem. Commun., 11 (2008) 633-635.
48. Çelenk, E. ve Kantekin, H., The microwave-assisted synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines peripherally fused to four 13-membered diazadithia macrocycles, Dyes and Pigments, 80 (2009) 93–97.
49. Kantekin, H., Celenk, E. ve Karadeniz, H., Synthesis and characterization of new metal-free and metallophthalocyanines containing macrocyclic moieties, Journal of Organometallic Chemistry, 693 (2008) 1353-1358.
50. Claessens, C.G., Gonzalez-Rodriguez, D. ve Torres, T., Subphthalocyanines: singular nonlinear aromatic compounds-synthesis, reactivity, and physical properties, Chem. Rev., 102 (2002) 835-853.
51. Rauschnabel, J. ve Hanack, M., New derivatives and homologues of subphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36 (1995) 1629.
52. Claessens, C.G. ve Torres, T., Synthesis, separation and characterization of the topoisomers of fused bicyclic subphthalocyanine dimers, Angew.Chem. Int. Ed., 41 (2002) 2561-2565.
53. Sirlin, C., Bosio, I., Simon, J., Ahsen, V., Yilmazer, E. ve Bekaroğlu, Ö., Annelide 25. ion channel containing mesophases-structural characteristics of condensed phases of crown-ether-substituted phthalocyanines, Chem. Phys. Lett., 139 (1987) 362-364.
54. Young, J.G. ve Onyebuagu, W., Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines, J.Org.Chem., 55 (1990) 2155-2159.

55. Idelson, E.M., U.S.Pat., 961(1967) 654.
56. Wöhrle, D., Polymer square-planar metal-chelates for science and industry-synthesis, properties and applications, Adv. Polym.Sci., 50 (1983) 45-134.
57. Wöhrle, D. ve Hundorf, U., Polymeric phthalocyanines and their precursors synthesis and analytical characterization of some octasubstituted phthalocyanines, Macromol. Chem. 186 (1985) 2177-2187.
58. Wöhrle, D., Polymer from nitriles, Adv. Polym.Sci., 10 (1972) 35.
59. Berlin, A. ve Sherie, A.I., Synthesis and properties of polymeric phthalocyanines and their metal derivatives, Inorg. Macromol.Rev., 1 (1971) 235-271.
60. Gavrilov, V.I., Tomilova, L.G. ve Shelepin, I.V., Electrochromism of organic-compounds oxidation of cobalt and zinc phthalocyanine at solid electrodes, Electrochemistry, 15 (1979) 914-917.
61. Abououf, A.A., Taha, A.M. ve Soidhom, M.B., Spectrophotometric analysis of primary aliphatic-amines with dichlone, J.Pharmaceutical Sciences, 62 (1973) 1700-1702.
62. Çelenk Kaya, E., Karadeniz, H. ve Kantekin H., The synthesis and characterization of metal-free and metallophthalocyanine polymers by microwave irradiation containing diazadithia macrocyclic moieties, Dyes and Pigments, 85 (2010) 177-182.
63. Ali, H. ve Van Lier, J.E., Metal complexes as photo and radiosensitizers, Chem. Rev., 99 (1999) 2379-2450.
64. Thomas, A.L., Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton: Florida, 1990.
65. Prasad, P. N., Introduction to Biophotonics, John, Wiley and Sons, Inc., NJ, Canada, 2003.
66. Zheng, H., A review of progress in clinical photodynamic therapy, Technol. Cancer Res. Treat., 4 (2005) 283-293.
67. Partice, T., Comprehensive Series in Photochemistry and Photobiology Volume 2, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2003.
68. Brancalion, L. ve Moseley, H., Laser and non-laser light sources for photodynamic therapy, Lasers Med Sci, 17 (2002) 173-186.
69. Kessel D., Photodynamic therapy: from the beginning, Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, 1 (2004) 3-7.
70. Bonnett, R., Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, Gordon and Breach Science Publishers, Singapore, 2000.

71. Crescenzi, E., Varriale, L., Iovino, M., Chiaviello, A., Veneziani, B.M. ve Palumbo, G., Photodynamic therapy with indocyanine green complements and enhances low-dose cisplatin cytotoxicity in MCF-7 breast cancer cells, Molecular Cancer Therapeutics, 3 (2004) 537-544.
72. Tralau, C.H., MocRobert, A.J., Coleridge-Smith, P.D., Barr, H. ve Krasner, N., Comparison of distribution and photodynamic effects of di- and tetra-sulphonated aluminium phthalocyanines in normal rat colon, Photochemistry and Photobiology, 53 (1991) 745-751.
73. Katrin, K., Nihal, A., Tracy, C., David, B. ve Hasan, M., Up-regulation of clusterin during phthalocyanine 4 photodynamic therapy mediated apoptosis of tumor cells and ablation of mouse skin tumors, Cancer Res., 60 (2000) 5984-5987.
74. Allen, C.M., Sharman, W.M. ve van Lier, J.E., Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer, J. Porphyrins Phthalocyanines, 5, (2001) 161-169.
75. Atilla, D., Saydan, N., Durmuş, M. ve Gürek, A.G., Khan, T., Rück, A., Walt, H., Nyokong, T. ve Ahsen, V., Synthesis and photodynamic potential of tetra- and octa-triethyleneoxysulfonyl substituted zinc phthalocyanines, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., 186 (2007) 298-307.
76. Ogunsipe, A. ve Nyokong, T., Photophysical and photochemical studies of sulphonated nontransition metal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., 173 (2005) 211-220.
77. De Filippis, M.P., Dei, D., Fantetti, L. ve Roncucci, G., Synthesis of a new water-soluble octa-cationic phthalocyanine derivative for PDT, Tetrahedron Lett., 41 (2000) 9143-9147.
78. 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.
79. Durmuş, M. ve Nyokong, T., Synthesis, photophysical and photochemical studies of new water-soluble indium(III) phthalocyanines, Photochem. Photobiol. Sci., 6 (2007) 659-668.
80. Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. ve Weiss, R., Synthesis, structure, and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine, Inorg. Chem., 27 (1988) 1287-1291.
81. Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollmann, H.W., Angew. Chem. Int. Ed., 28, 1989, 1445.
82. Zhou, Z., Jasse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. ve Bekaroğlu. Ö., Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, Appl. Organomet. Chem., 10 (1996) 557.

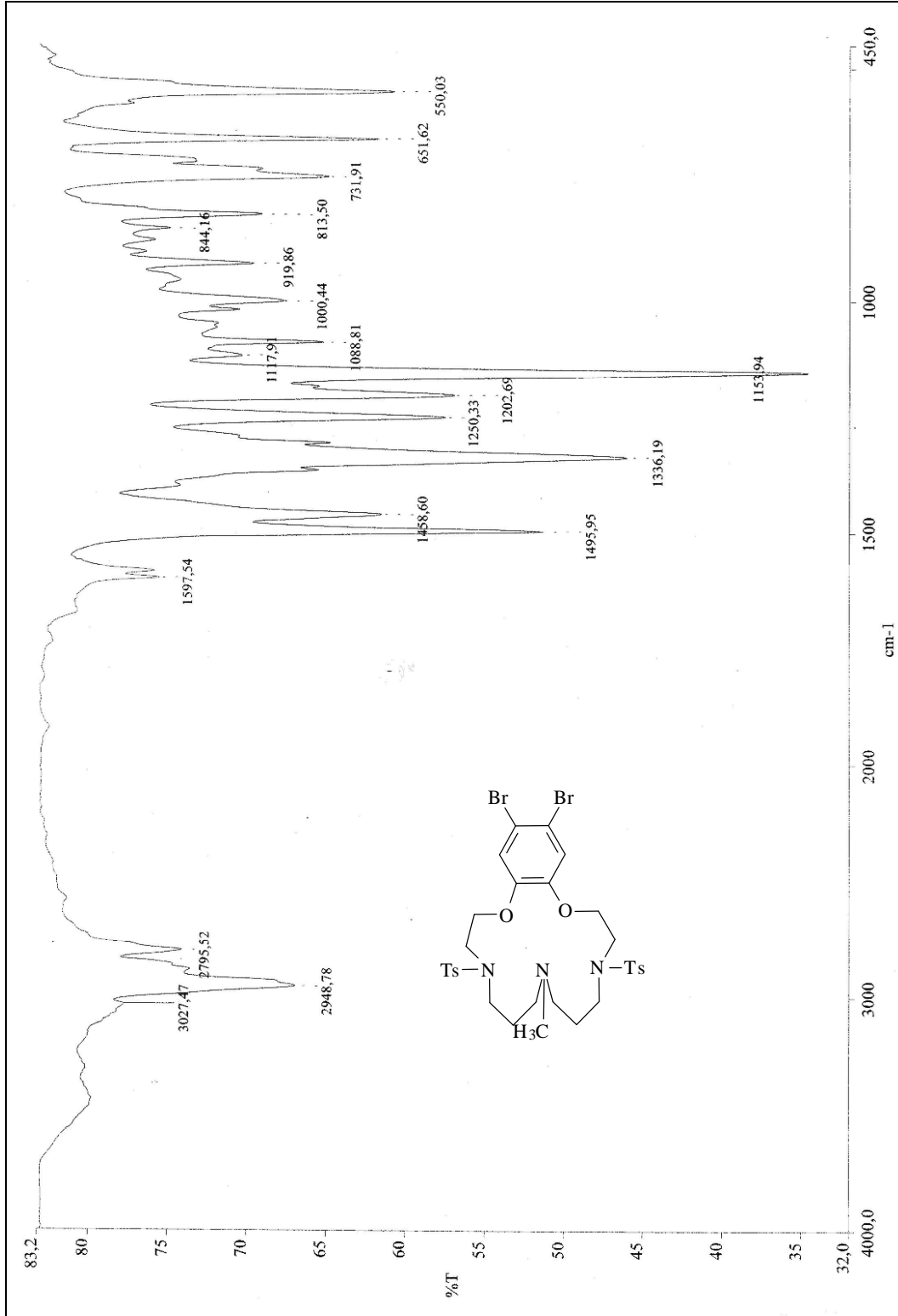
83. Selçukoğlu, M. ve Hamuryudan, E., Novel phthalocyanines with pentafluoro-benzyloxy-substituted, Dyes and Pigment, (2006) 1-4.
84. R.H.Tredgold, M.C.J.Young, P.Hodge, A.Hoofar, IEEE Proc. 132, 1985, 151.
85. Ohta J., Jacquemin, L., Sirlin, C., Bosio, L., ve Simon, J., New J. Chem., 12 (1988) 751.
86. Ukeı, K., Lead phthalocyanine, Acta Crystallographica Section B, 29 (1973) 2290-2292.
87. Iyechıka, Y., Yahushı, K., Ikemoto, I. ve Kuroda, H., Structure of lead phthalocyanine(triclinic form), Acta Crystallographica Section B, 38 (1982) 766-770.
88. Lever, A.B.P., Adv. Inorg. Radiochem, (1965) 7-27.
89. Ceylan, T., Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyeninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1997, 1-63.
90. Koray, A.G., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., Preparation of novel souble copper phthalocyanine with crown ether moieties, J.Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 932-933.
91. Merey, Ş. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with for tridentate NNS substituents and four chloro groups, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1999) 1-8.
92. Sobbi, A.K., Wöhrle, D. ve Schlettwein, D.J., Photochemical stability of various porphyrins in solution and as thin-film electrodes, J.Chem. Soc-Perkin Trans. II, 3 (1993) 481-488.
93. Ceylan, T., Altındal, A., Erbil, M.K. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents, Polyhedron, (2005) 1-10.
94. Dabak S., Yarı Simetrik Ftalosiyenin ve Komplekslerinin Sentezi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1996.
95. Şen, P., Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
96. Kobayashi, N., Nakajima, S. ve Osa, T., Spectroscopic comparison of tetra-tert-butylated tetraazon porphyrin phthalocyanine, naphthalocyanine and anthrococyanine cobalt complexes, Inorg. Chim. Acta., 210 (1993) 131.

97. Dodsworth, E.S., Lever, A.B.P., Seymour, P. ve Leznoff, C.C., Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines, J. Phys. Chem., 89 (1985) 5698-5707.
98. Sielken, O.E., Van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nolte, R.M.J., Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
99. Monohan, A.R., Brado, J.A. ve Deluca, A.F., The dimerization of a copper(II)-phthalocyanine dye in carbon tetrachloride and benzene, J. Phys. Chem., 76 (1972) 446-449.
100. Sielcken, O.E., Van de Kuil, L.A., Schoonman, J. ve Nolte, J.M., Phthalocyaninato polysiloxanes substituted with crown ether moieties, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 3086-3093.
101. Schutte, W.J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyters, J.H., Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6069-6073.
102. Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.J. ve Nolte, R.J.M., Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether-substituted phthalocyanines: Toward molecular wires and molecular ion electronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
103. Landini, D., Montanari, F. ve Rolla, F., Phase-transfer catalysts: Synthesis and catalytic activity of a tricyclohexyl[2.2.2]cryptand (Perhydrotribenzohexaoxa-diaza[8.8.8]eicosane), Synthesis, (1978) 223-225.
104. Topal, G., Demirel, N., Togrul, M., Turgut, Y. ve Hosgören, H., Facile synthesis of mono and dibenzo *N,N'* disubstituted diaza 18-crown-6 derivatives, J. Heterocyclic Chem., 38 (2001) 281-284.
105. Yıldız, S.Z. ve Gök, Y., Synthesis and characterization of metal-free and metallo-phthalocyanines containing four 17-membered dioxo-triaza macrocycles, New J. Chem., 22 (1998) 1365-1369.
106. Young, G.J. ve Onyebuagu, W., Synthesis and characterization of disubstituted phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
107. Benkeser, R.A., De Talvo, W. ve Darling D., Reaction of benzylmagnesium chloride with formaldehyde, J. Org. Chem., 44 (1979) 225-228.
108. Bencini, A., Bianchi, A., Garcla, E., Fwi, V., Micheloni, M., Paoletti, P., Ramirez, J. A., Rodriguez, A. ve Valtancoli, B., J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2 (1992), 1069-1065.

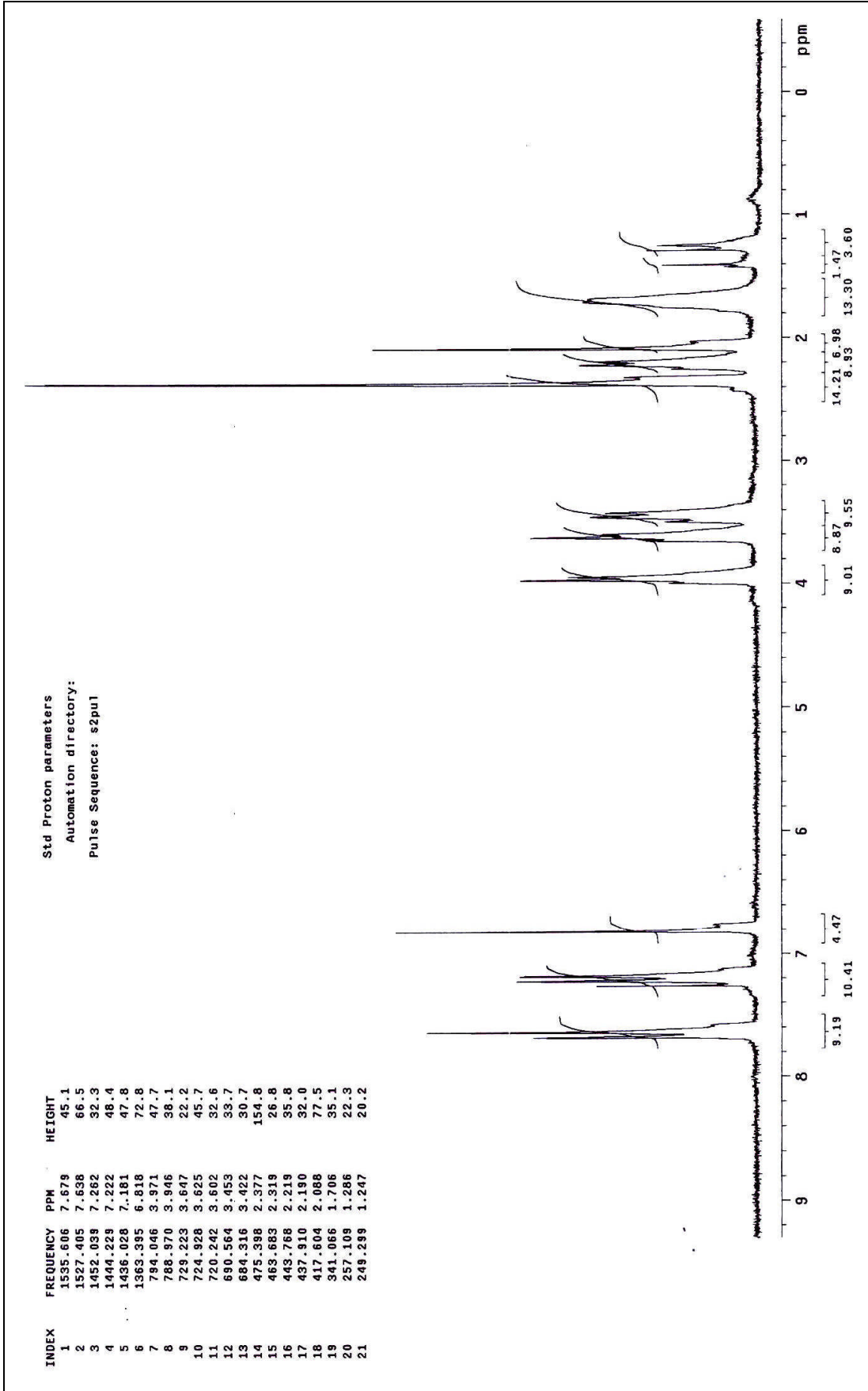
109. Bencini, A., Burguete, M.I., Garcia, E., Luis, S., Miravet, J. ve Soriano, C., An efficient synthesis of polyaza[n] paracyclophanes, J. Org. Chem., 58 (1993) 4749-4753.
110. Fery-Forgues, S. ve Lavabre, D., Are fluorescence quantum yields sotrickyto measure? A demonstration using familiar stationery products, J.Chem.Ed., 76 (1999) 1260–1264.
111. Du, H., Fuh, R.A., Li J., Corkan, A. ve Lindsey, J.S., Photochem CAD: A computer-aided design and research tool in photochemistry, Photochem.Photobiol., 68 (1998) 141–142.
112. Seotsanyana-Mokhosi, I., Kuznetsova, N. ve Nyokong, T., Photochemical studies tetra-2,3-pyridin porphyrazines, J.Photochem.Photobiol.A: Chem., 140 (2001) 215–222.
113. Rose, J., *Advanced Physico-Chemical Experimentals*, Sir Isaac Pitman Sons Ltd, London, 1964, 257.
114. Koelsch, C.F. ve Whitney, A.G., The Rosenmund-Von Braun nitrile synthesis, J. Org. Chem., 6 (1941) 795-803.
115. Reisen, A., Zehnder, M. ve Kaden, TA., Metal-complexes of macrocyclic 24 binuclear complexes, Helvetica Chimica Acta, 69 (1986) 2074-2080.
116. von Nostrum, CF., Picken, SJ., Schouten, A-J. ve Nolte, RJM., Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid-crystalline crown ether-substituted phthalocyanines - toward molecular wires and molecular ionoelectronics, Journal of the American Chemical Society, 117 (1995) 9957-9965.
117. Stilman, MJ. ve Thomson, AJ., Assignment of charge-transfer bands in some metal phthalocyanines-evidence for S=1 state of iron(II) phthalocyanine in solution, Journal of Chemical Society-Faraday Transactions II, 70 (1974) 790-804.
118. Torbiero B., Pourciel-Gouzy M.L., Humenyuk I., Doucet J.B., Martinez A. ve Temple-Boyer P., Mass patterning of polysiloxane layers using spin coating and photolithography techniques, Microelectron. J., 37, (2006) 133.
119. Walsh C.B. ve Franses E.I., Ultra thin PMMA films spin-coated from toluene solutions, Thin Solid Films, 429, (2003) 71.
120. Durmus M. ve Nyokong, T., Synthesis, photophysical and photochemical properties of aryloxy tetra substituted gallium and indium phthalocyanine derivatives, Tetrahedron, 63 (2007) 1385–1394.
121. Maree, D., Nyokong, T., Suhling K. ve Phillips D., Effects of axial ligands on the photophysical properties of silicon octaphenoxy phthalocyanine, J. Porphyrins Phthalocyanines, 6 (2002) 373–376.

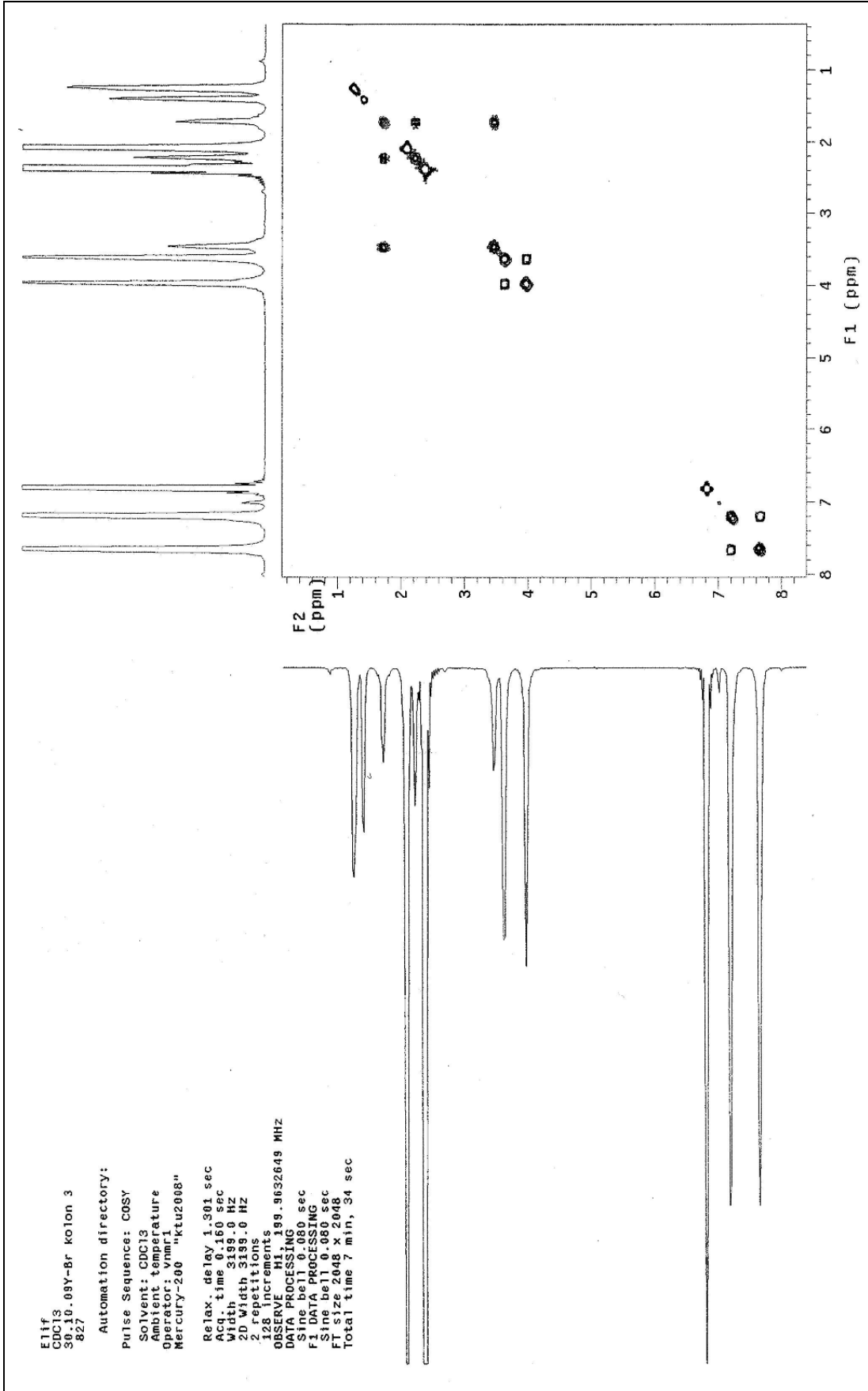
122. Yanık, H., Aydın, D., Durmuş M. ve Ahsen, V., Peripheral and non-peripheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 206 (2009) 18-26.
123. Ogunsipe, A., Durmus, M., Atilla, D., Gürek, A.G., Ahsen, V. ve Nyokong, T., Synthesis, photophysical and photochemical studies on long chain zinc phthalocyanine derivatives, Synth. Met., 158 (2008) 839–847.
124. Yılmaz, F., Atilla, D. ve Ahsen, V., Synthesis and liquid-crystalline behaviour of Ni(II) and Zn(II) phthalocyanines with peripheral monoazacrown ethers, Polyhedron, 23 (2004) 1931-1937.

7. EKLER

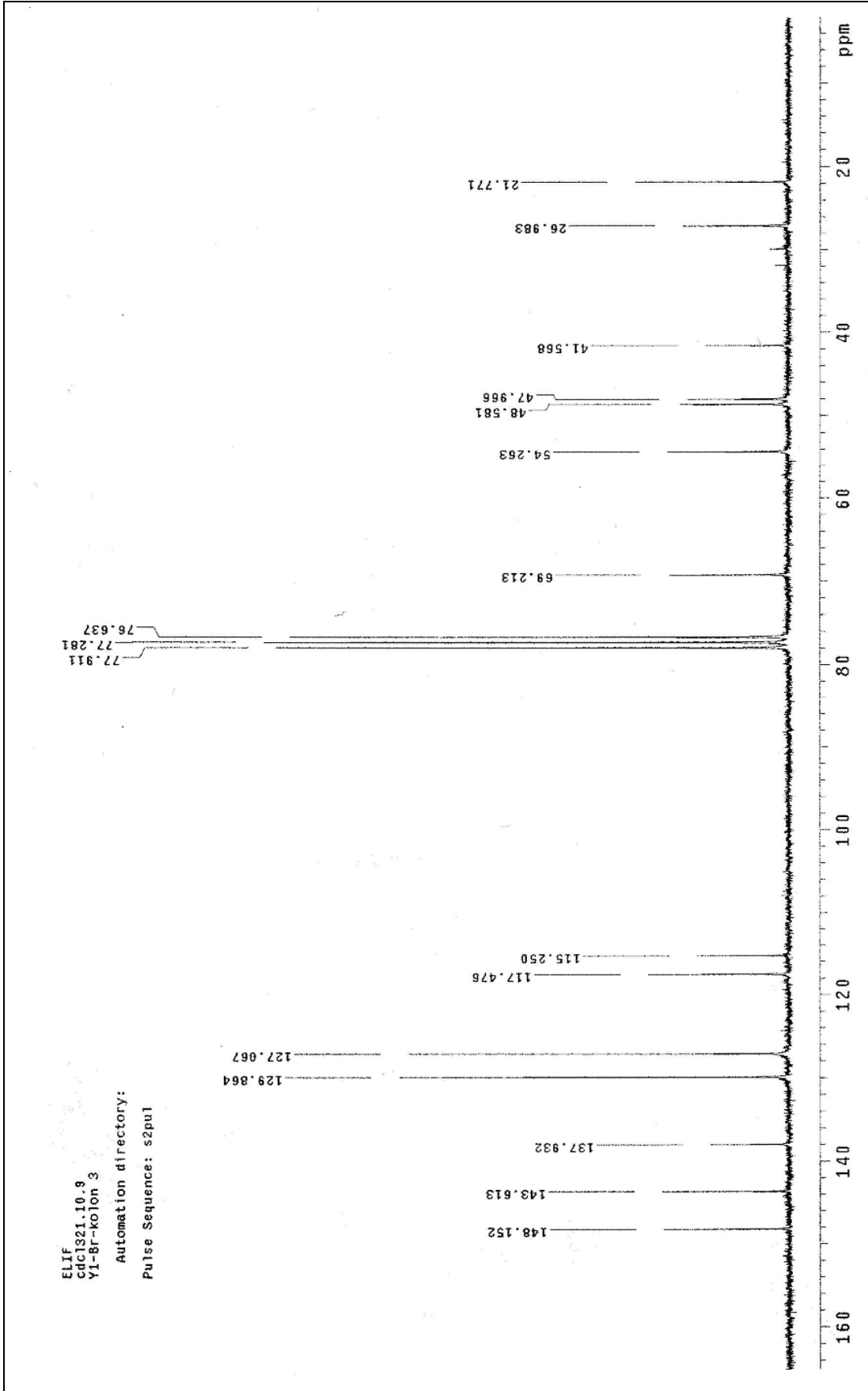


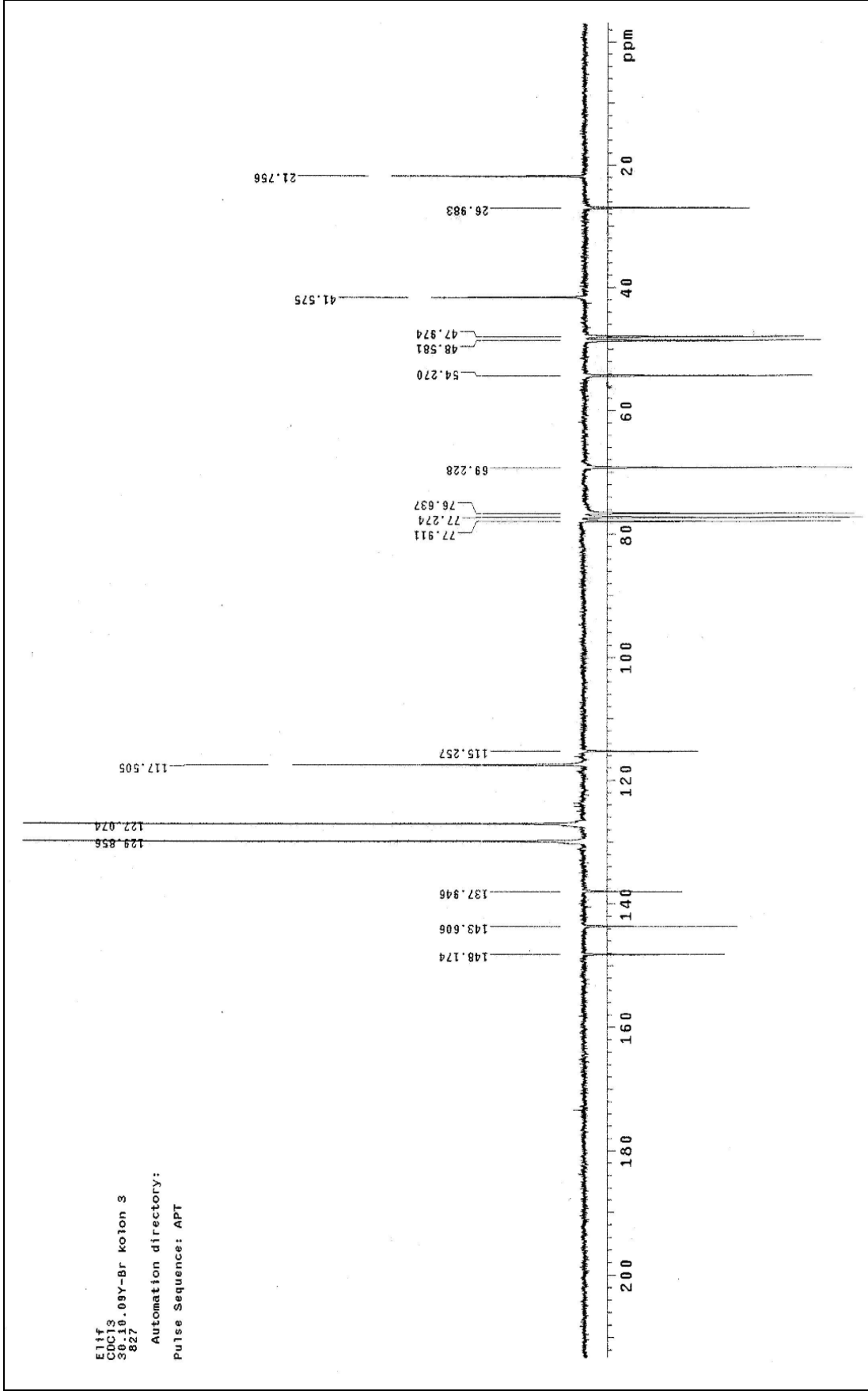
Ek Şekil 1. (1) Bileşiğinin IR spektrumu

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

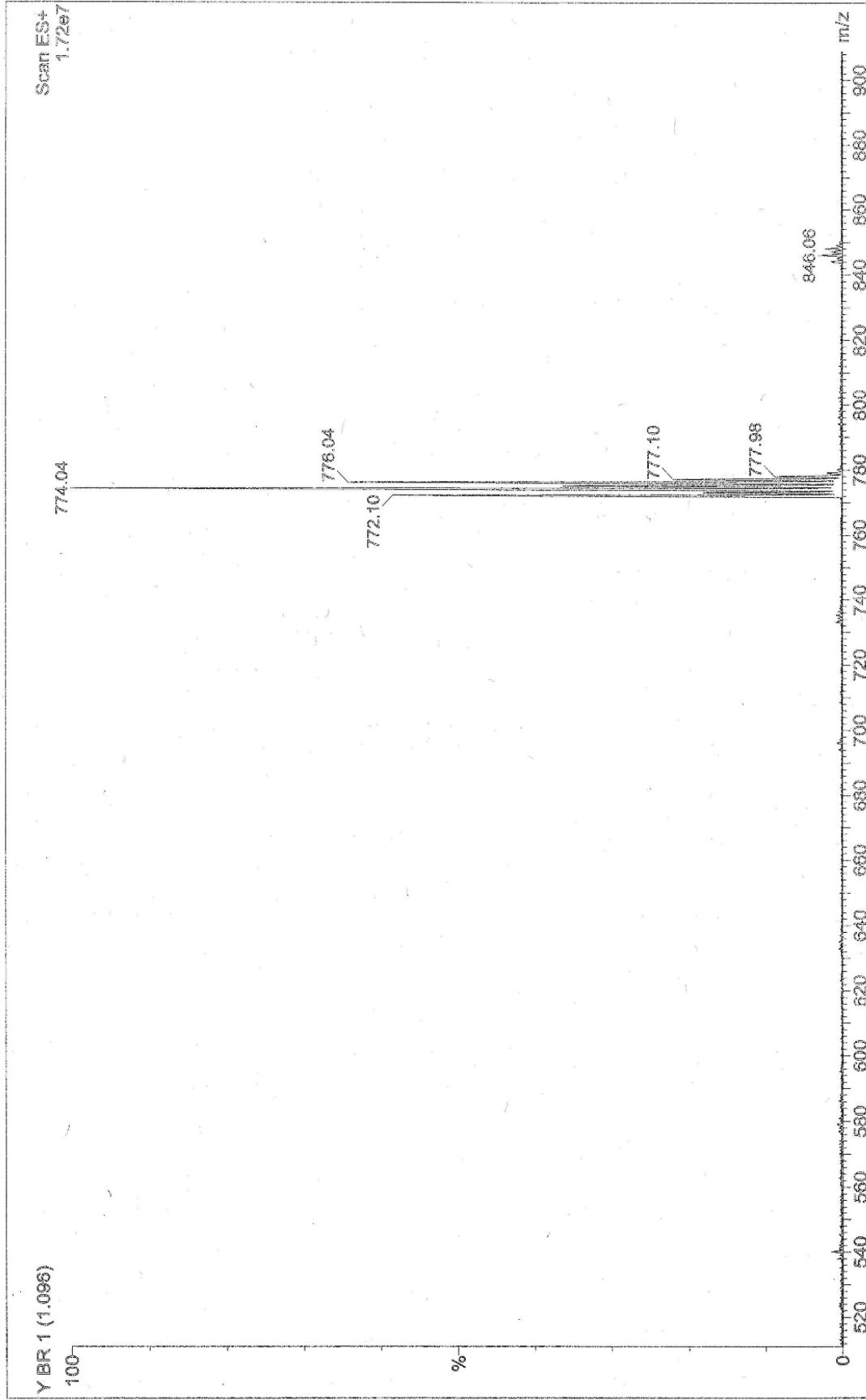


Ek Şekil 3. (1) Bileşiğinin COSY spektrumu

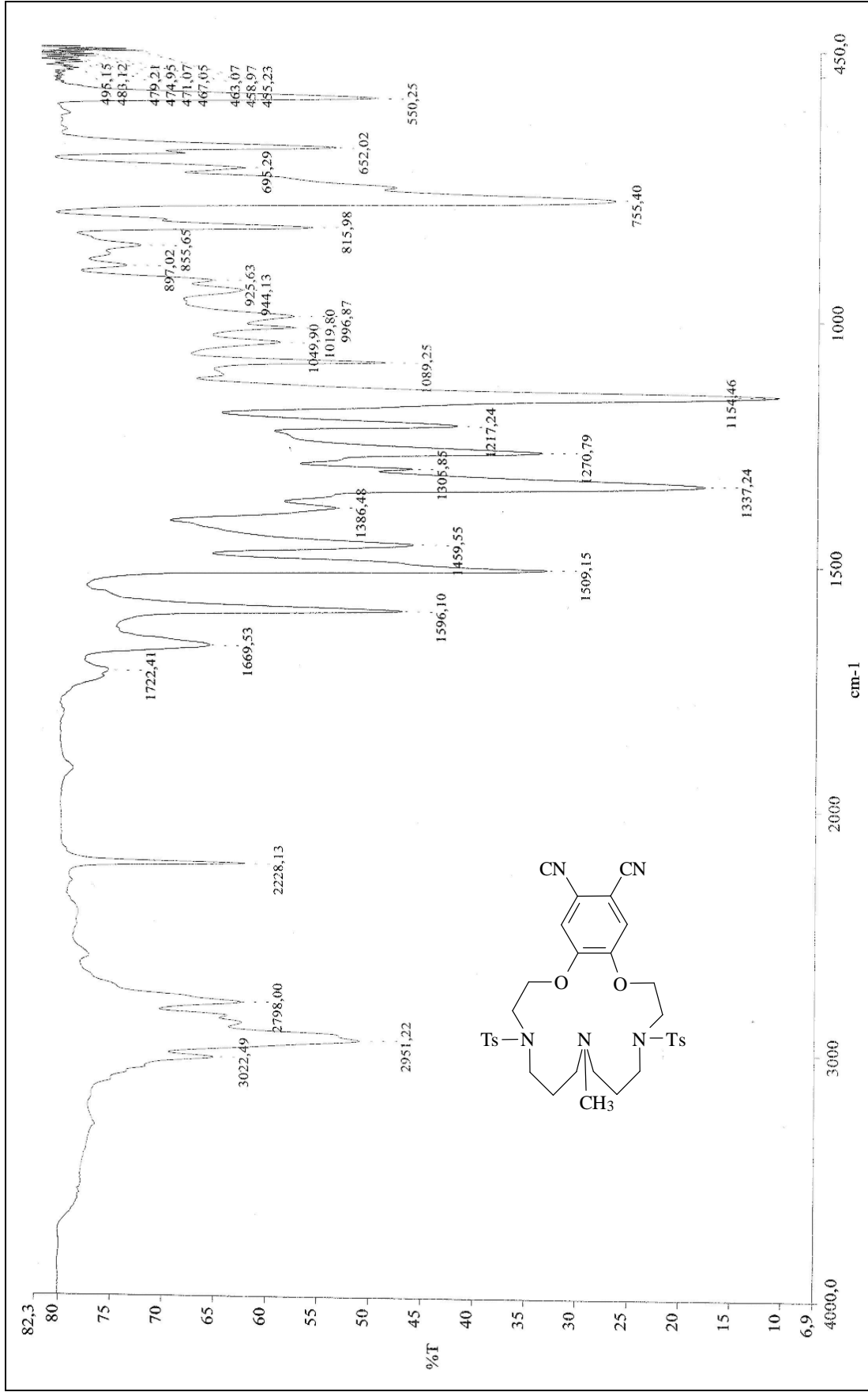
Ek Şekil 4. (1) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



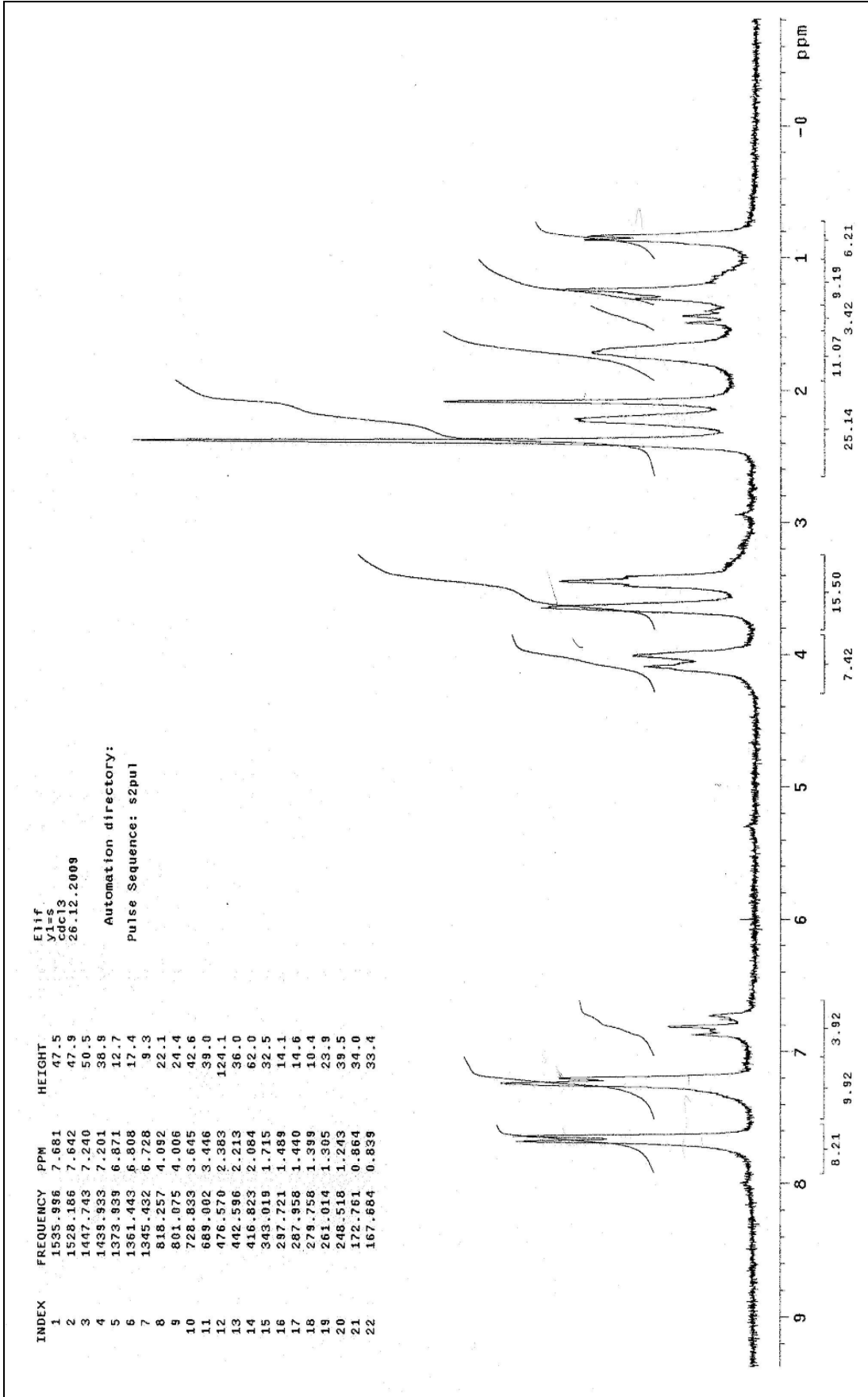
Ek Şekil 5. (1) Bileşiminin APT spektrumu

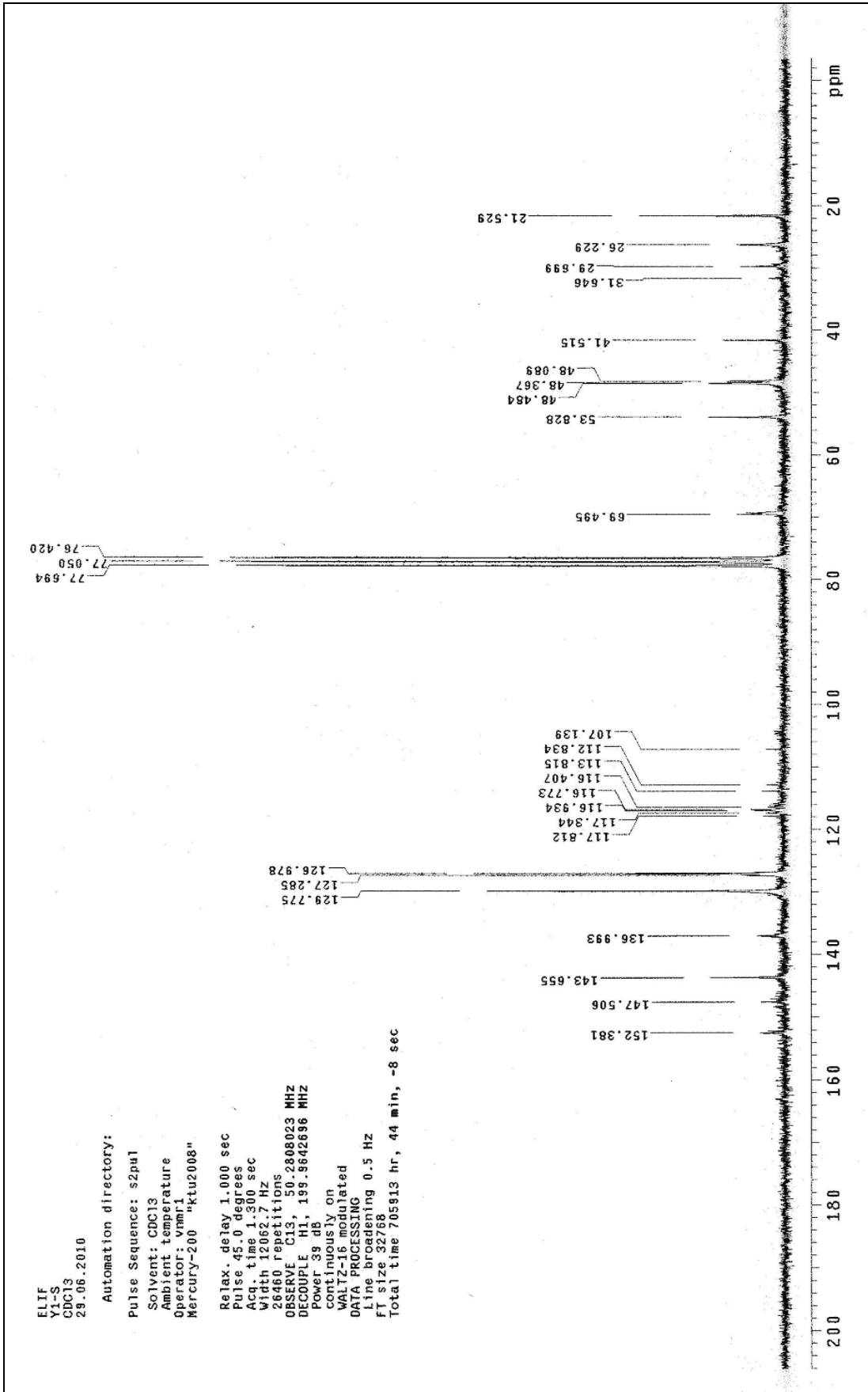


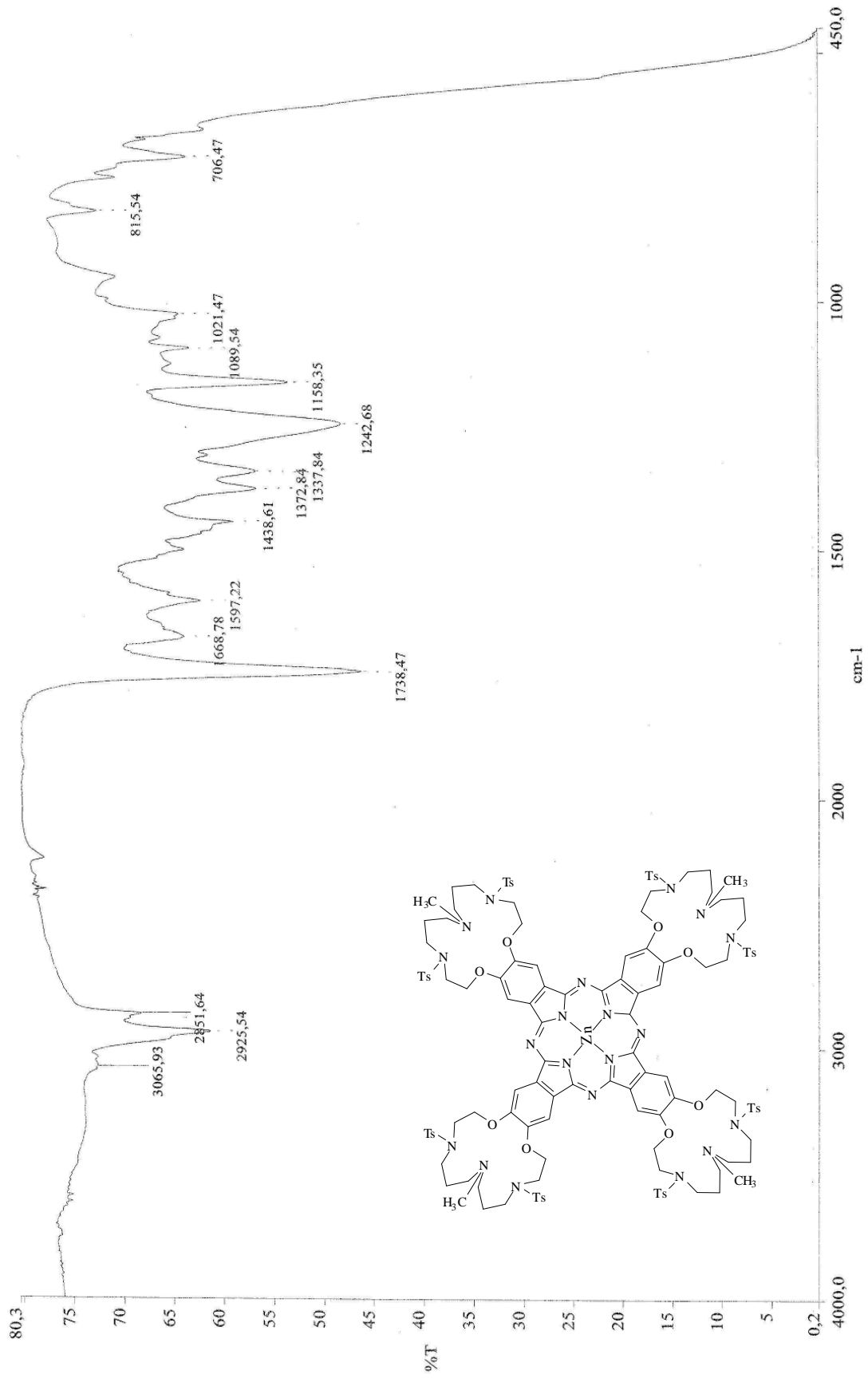
Ek Şekil 6. (1) Bileşğinin kütle spektrumu



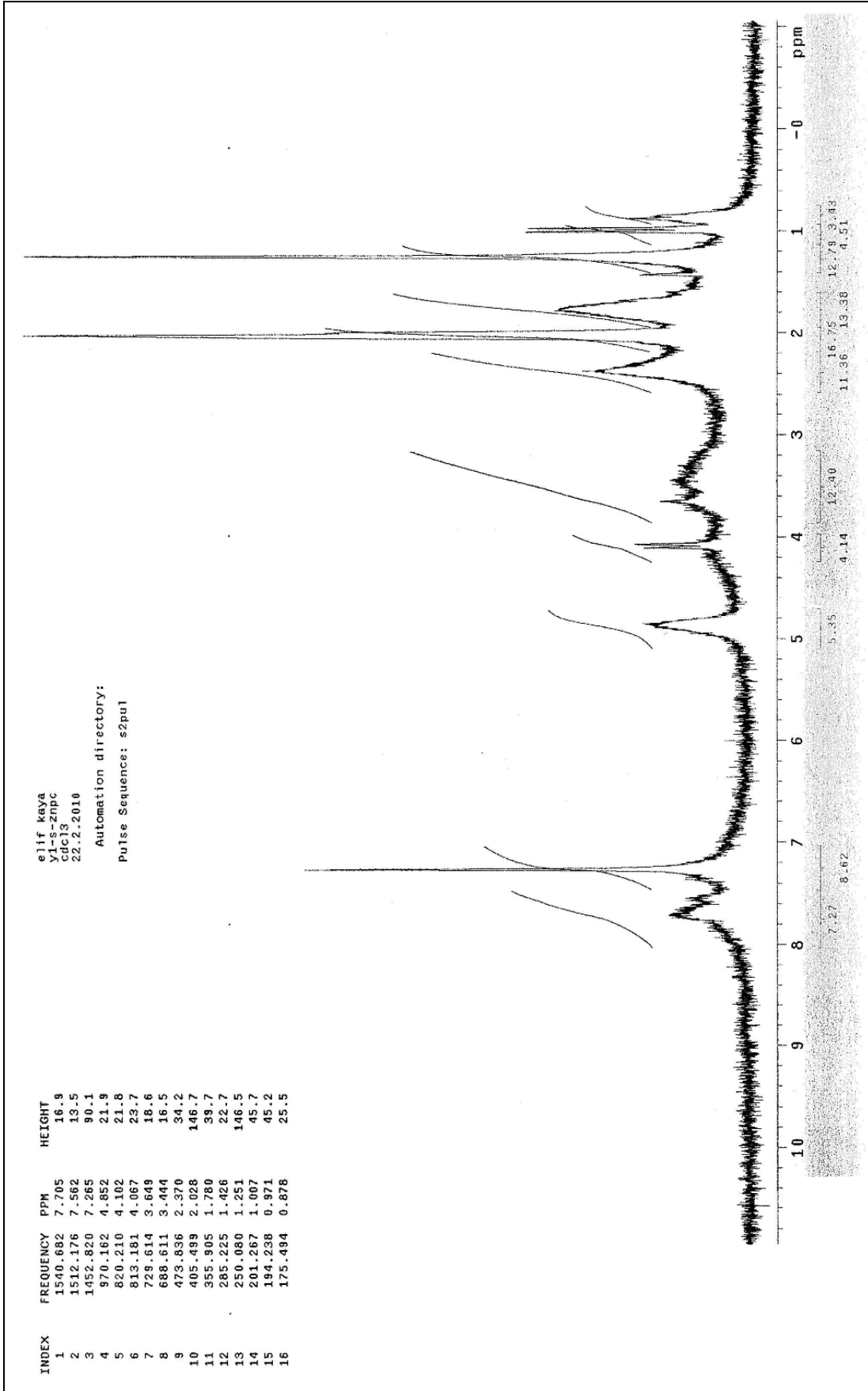
Ek Şekil 7. (2) Bileşiğinin IR spektrumu

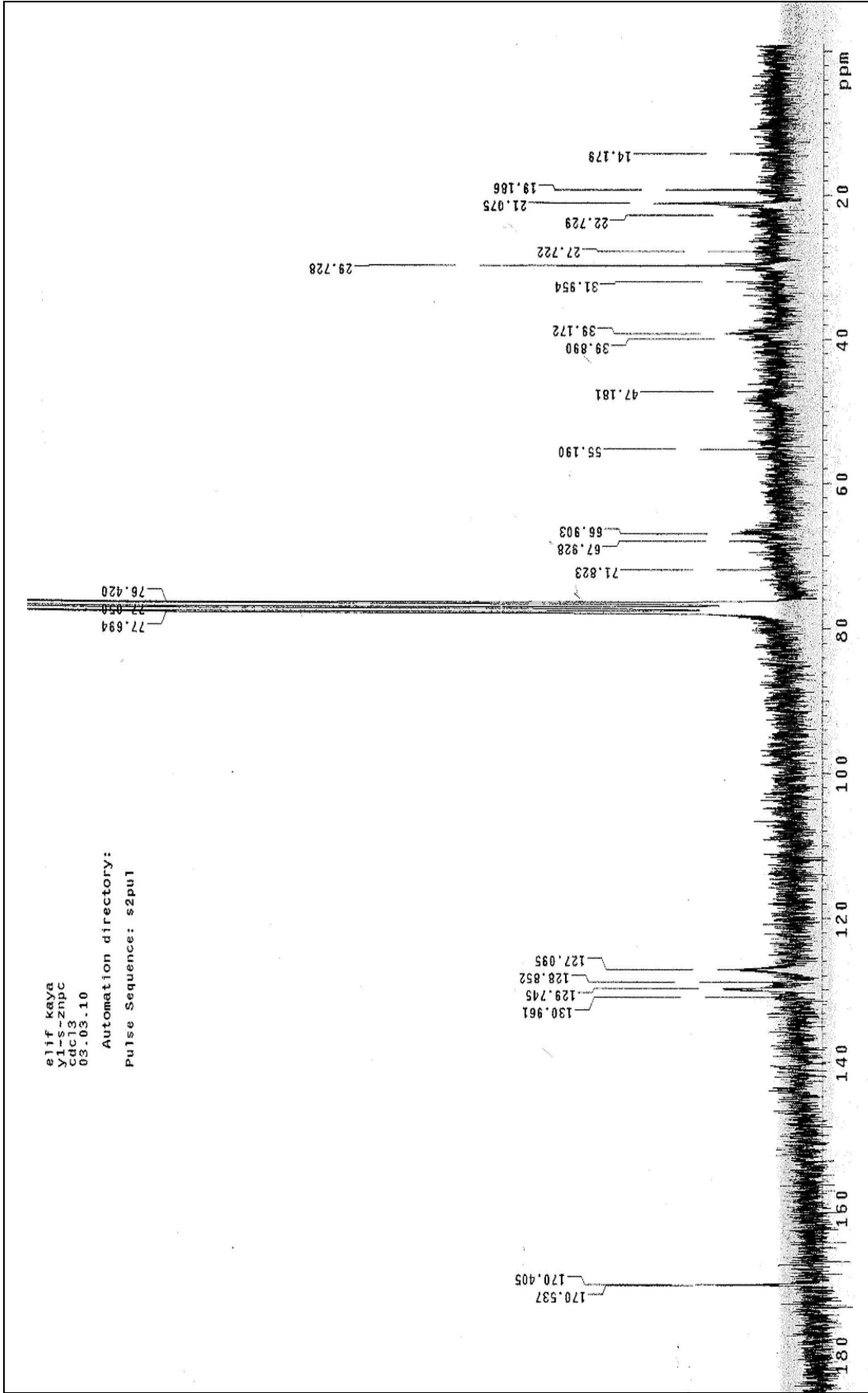
Ek Şekil 8. (2) Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

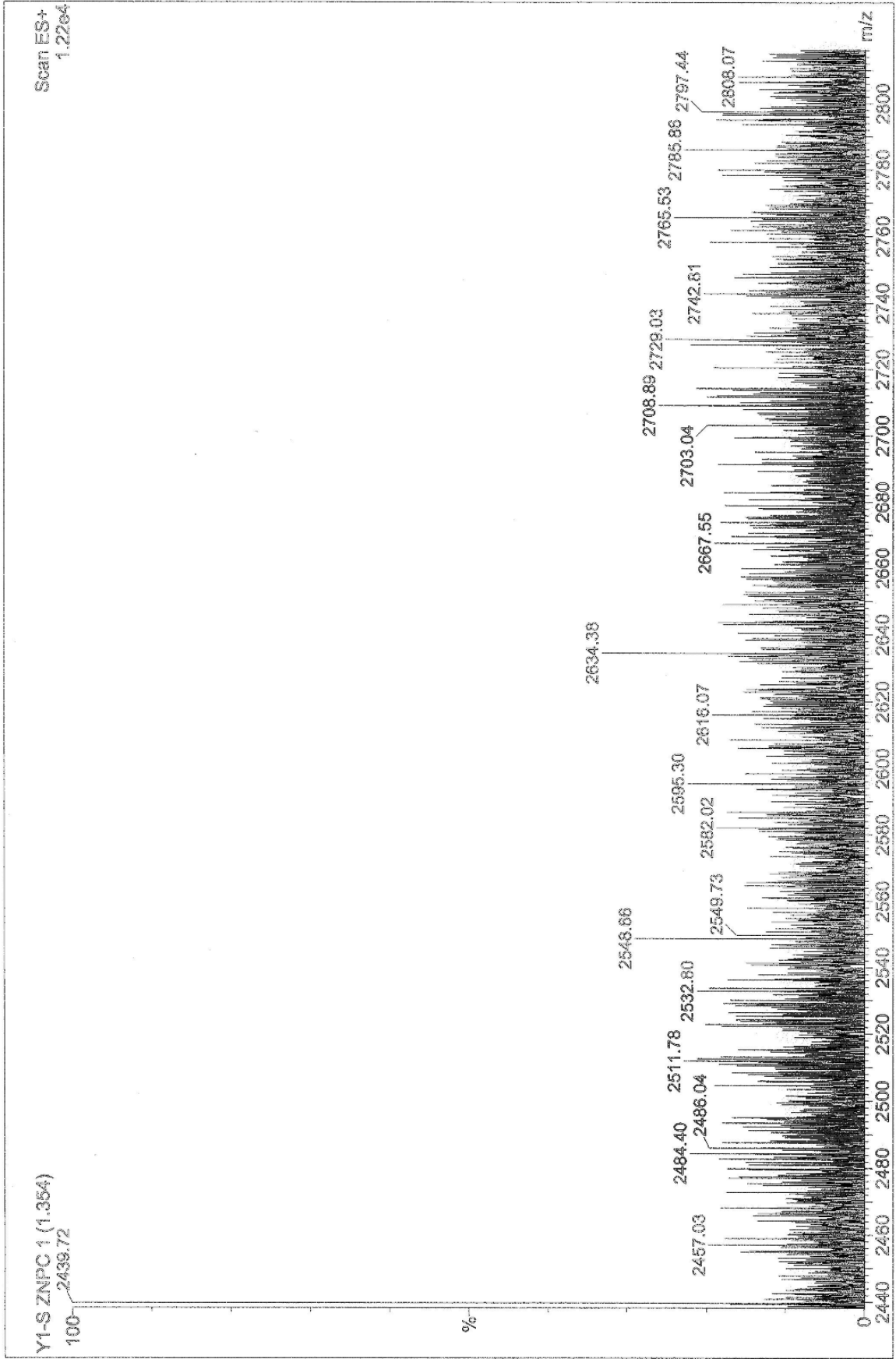

 Ek Şekil 9. (2) Bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



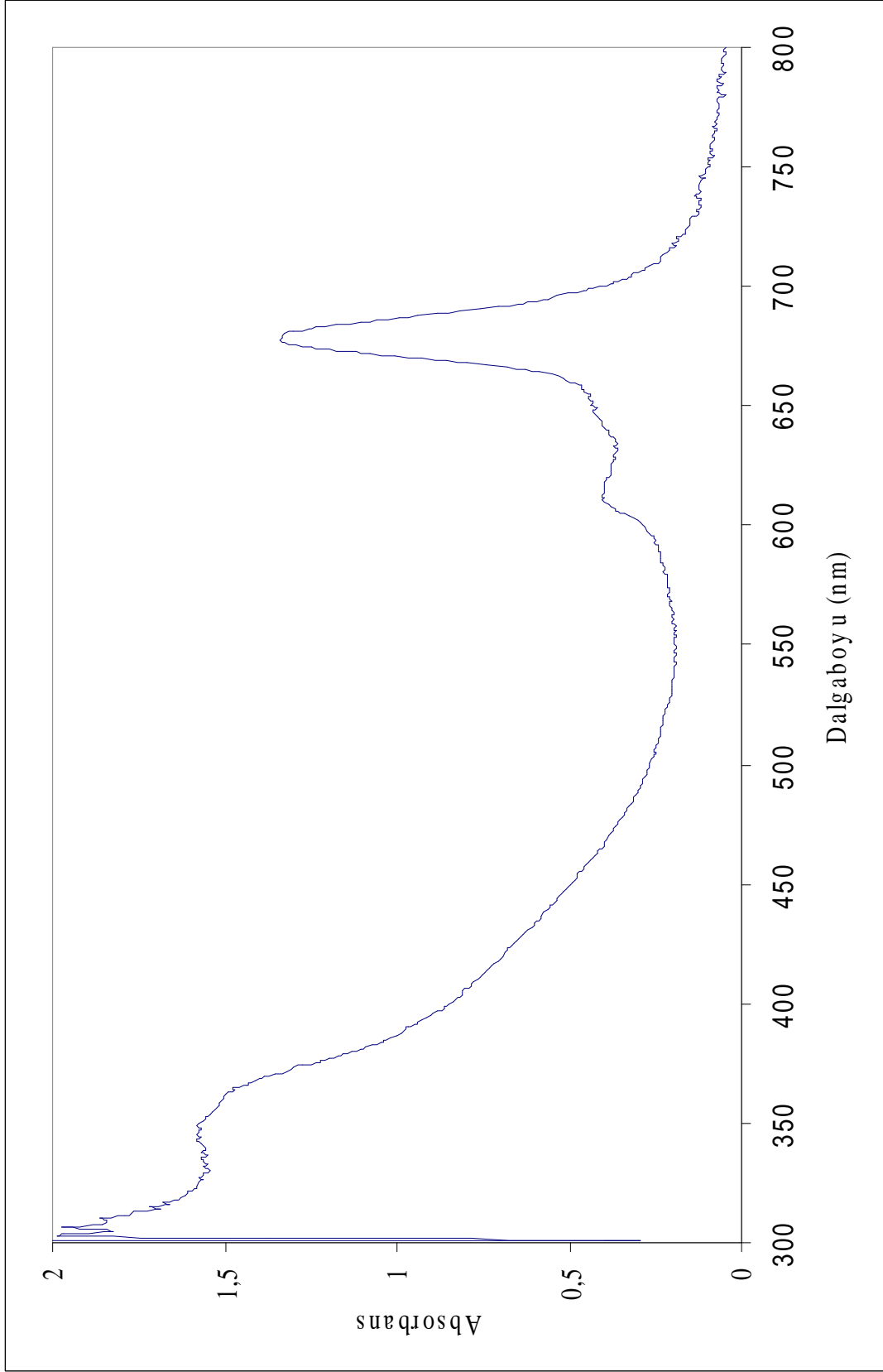
Ek Şekil 10. (3) Bileşiğinin IR spektrumu


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

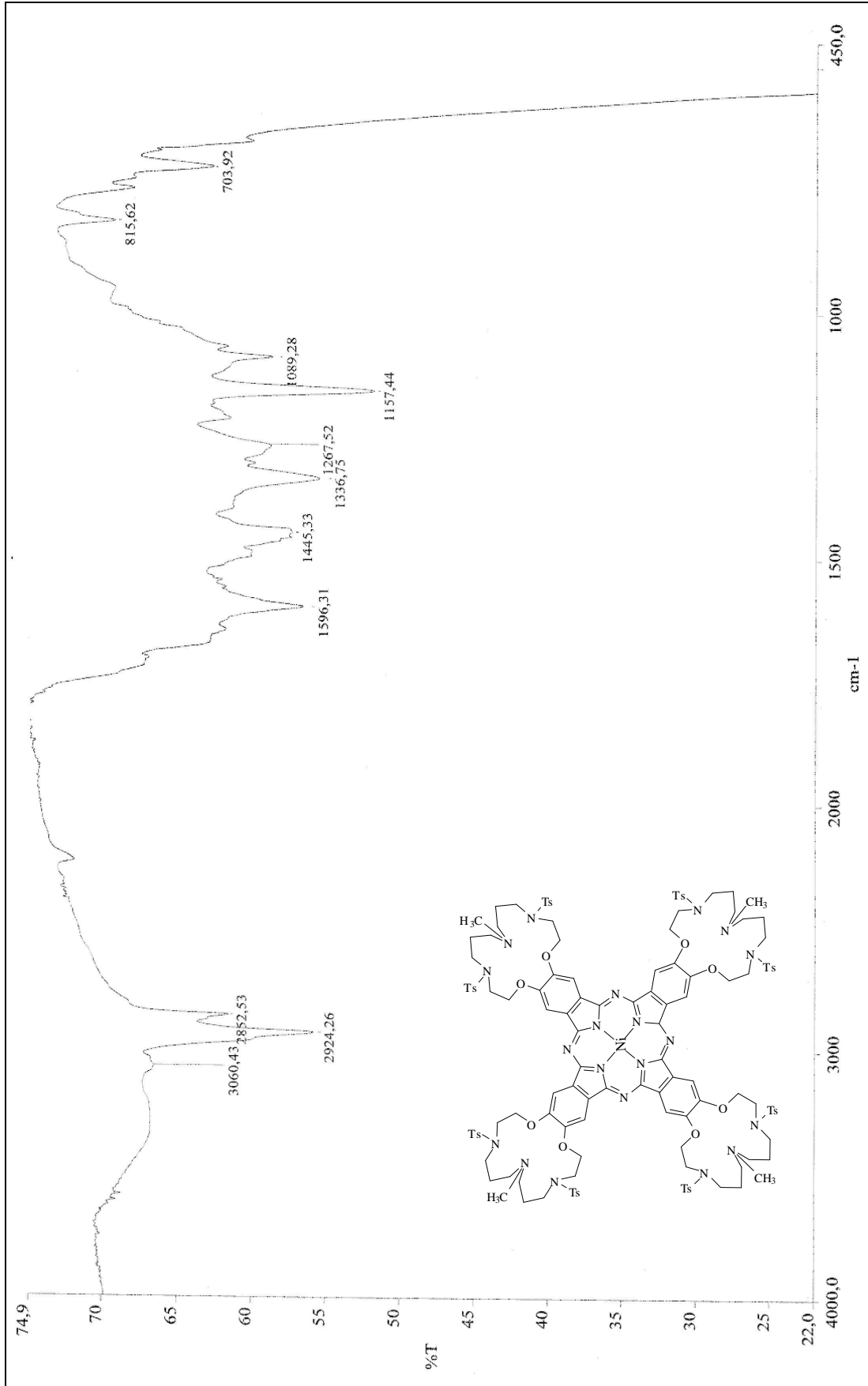

 Ek Şekil 12. (3) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



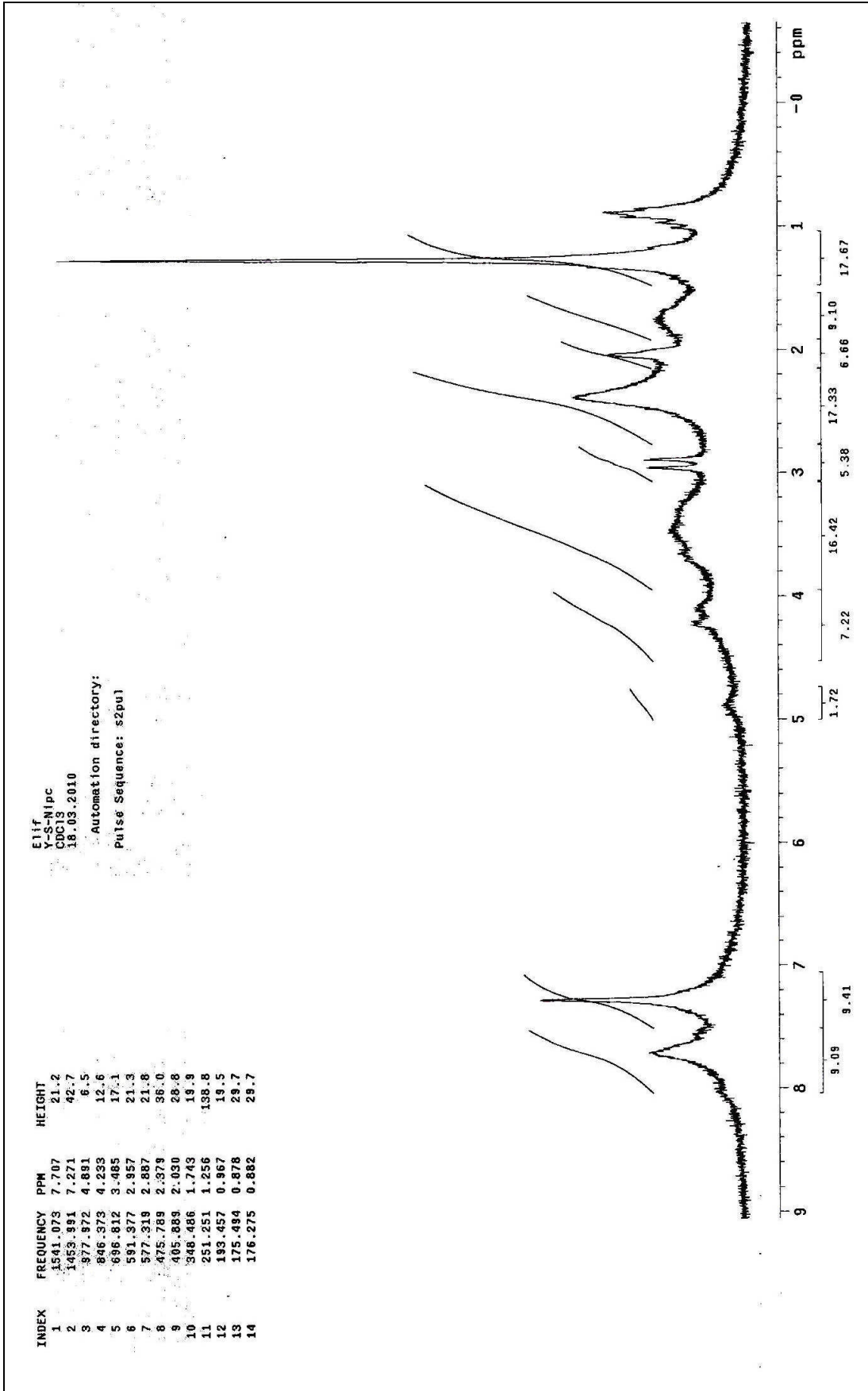
Ek Şekil 13. (3) Bileşiminin kütle spektrumu

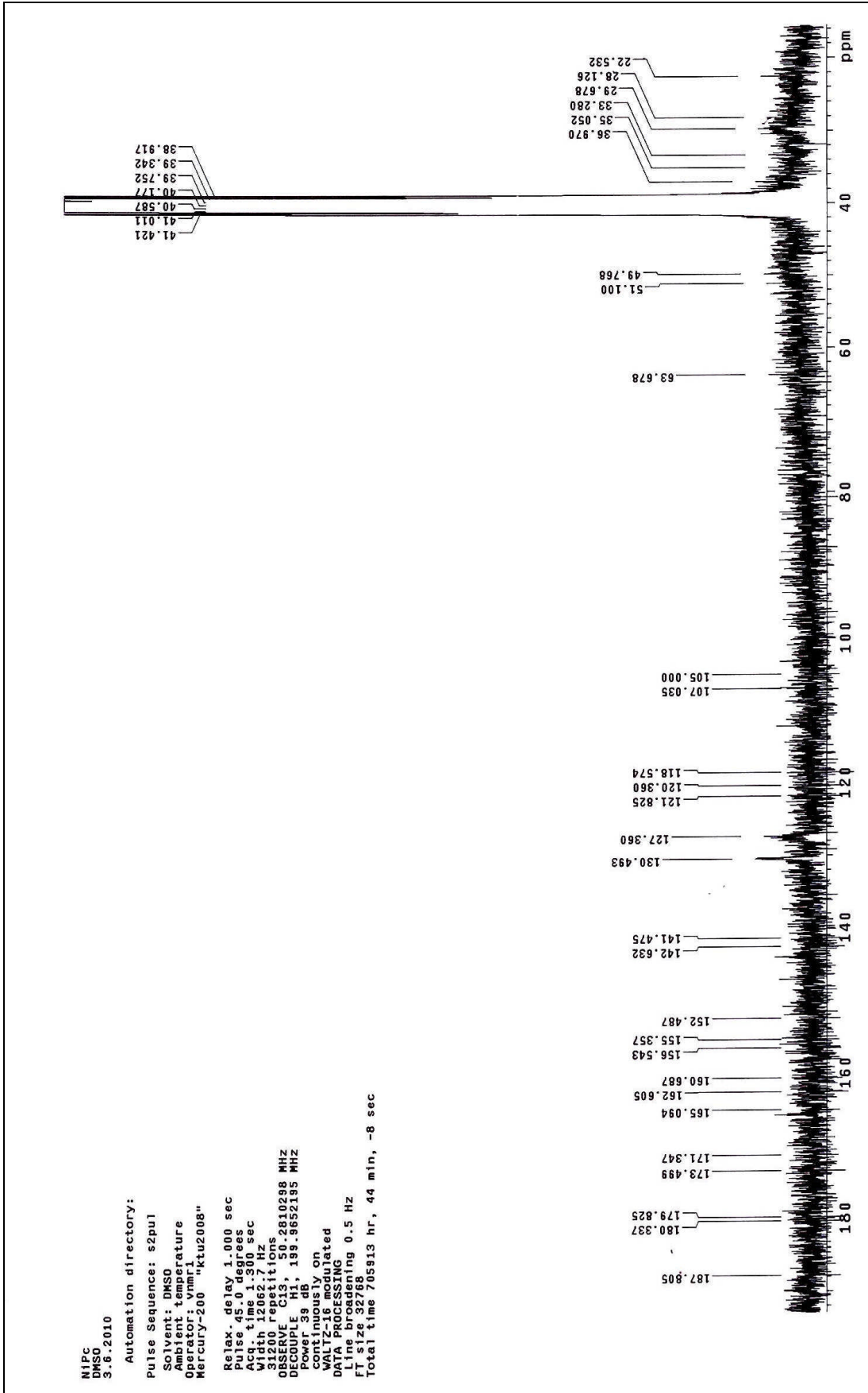


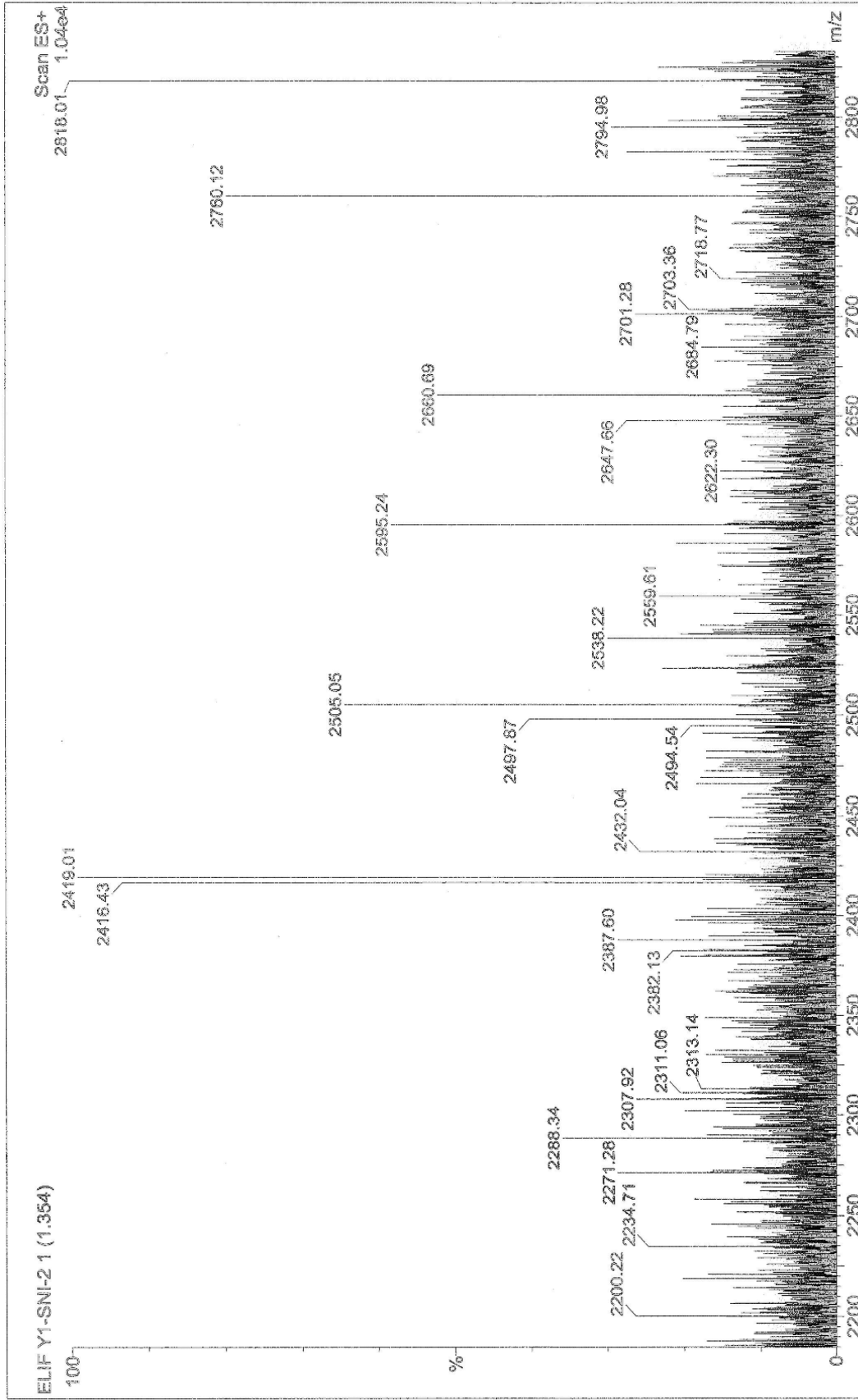
Ek Şekil 14. (3) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



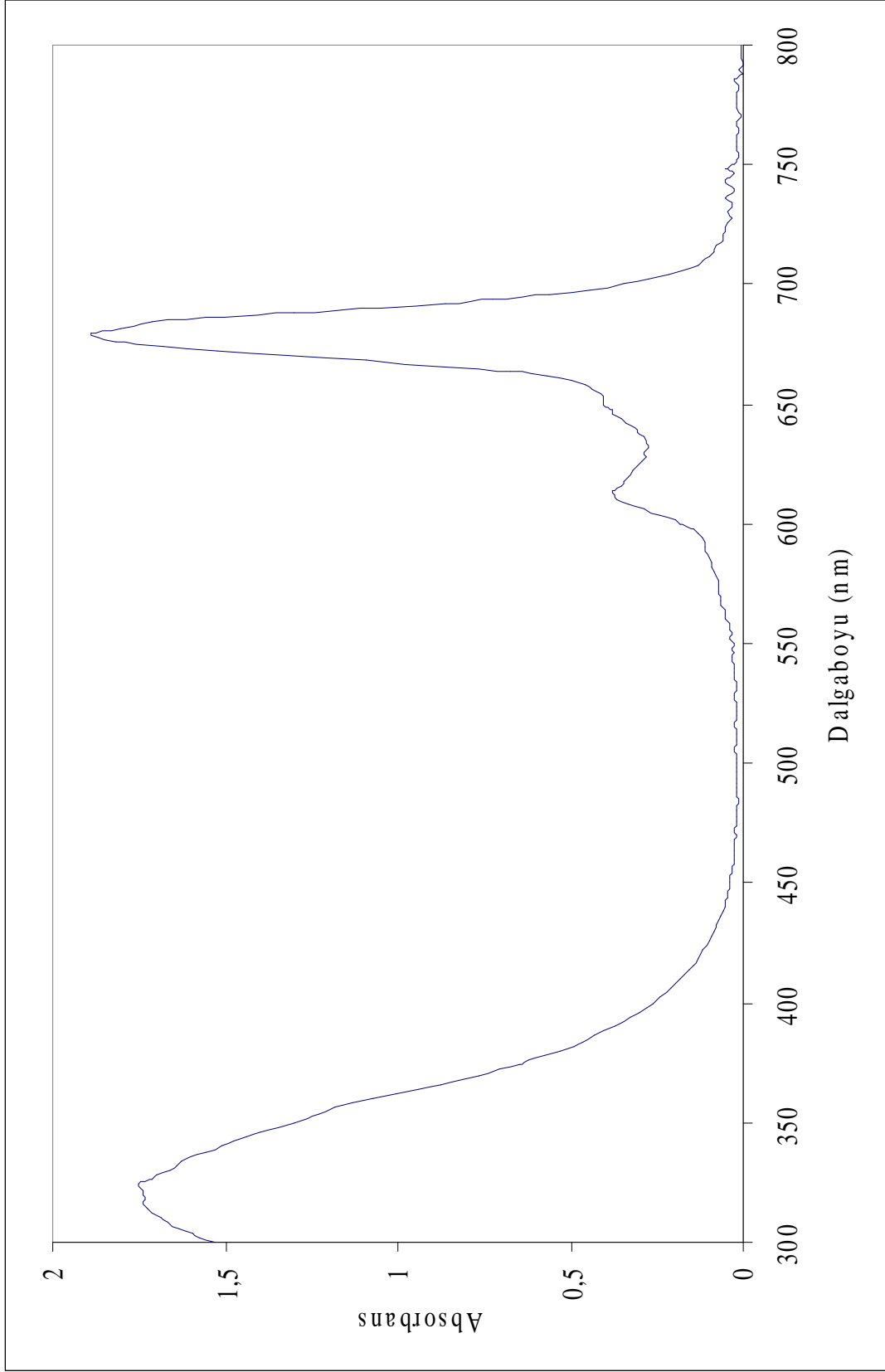
Ek Şekil 15. (4) Bileşiğinin IR spektrumu

Ek Şekil 16. (4) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

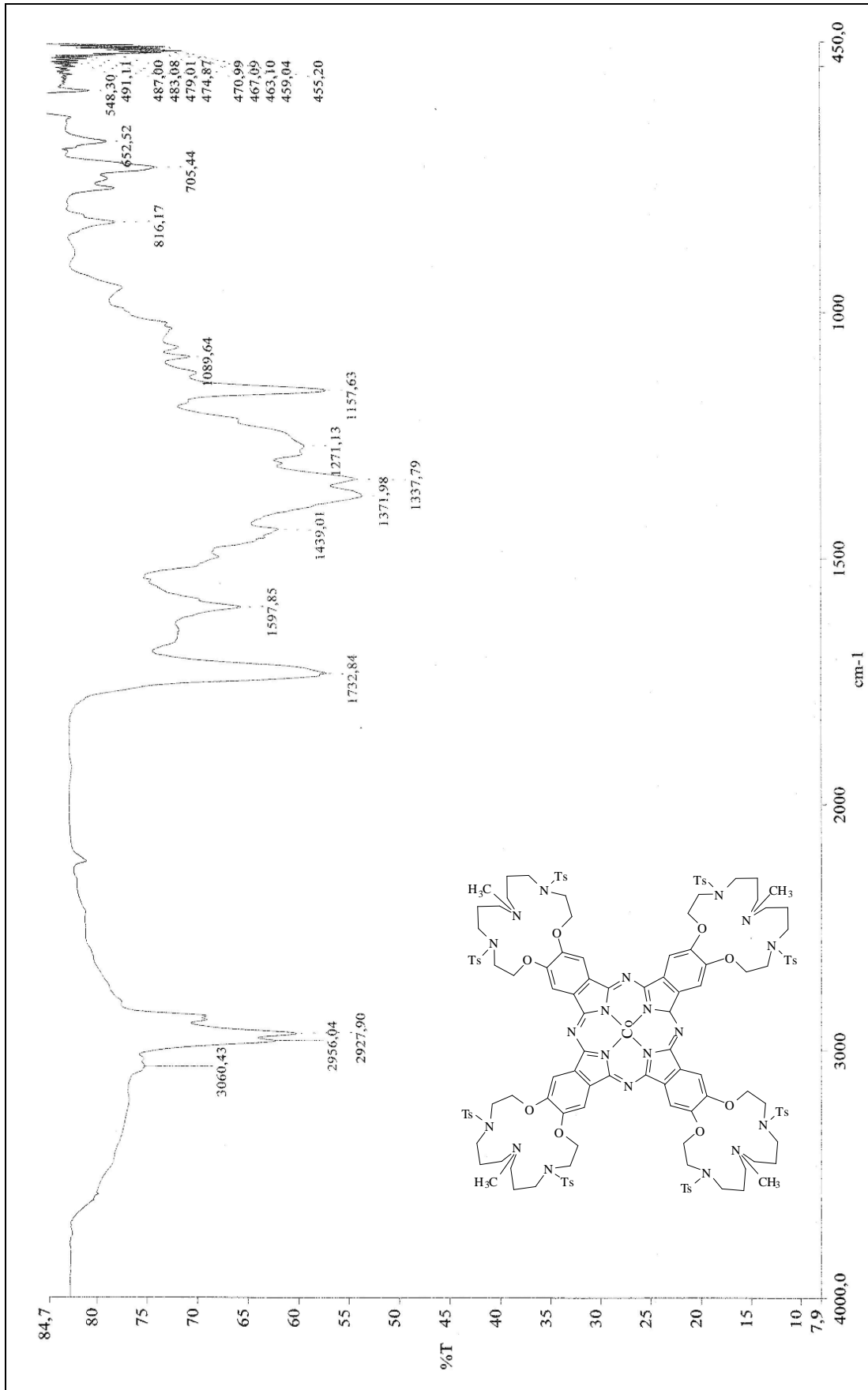

 Ek Şekil 17. (4) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



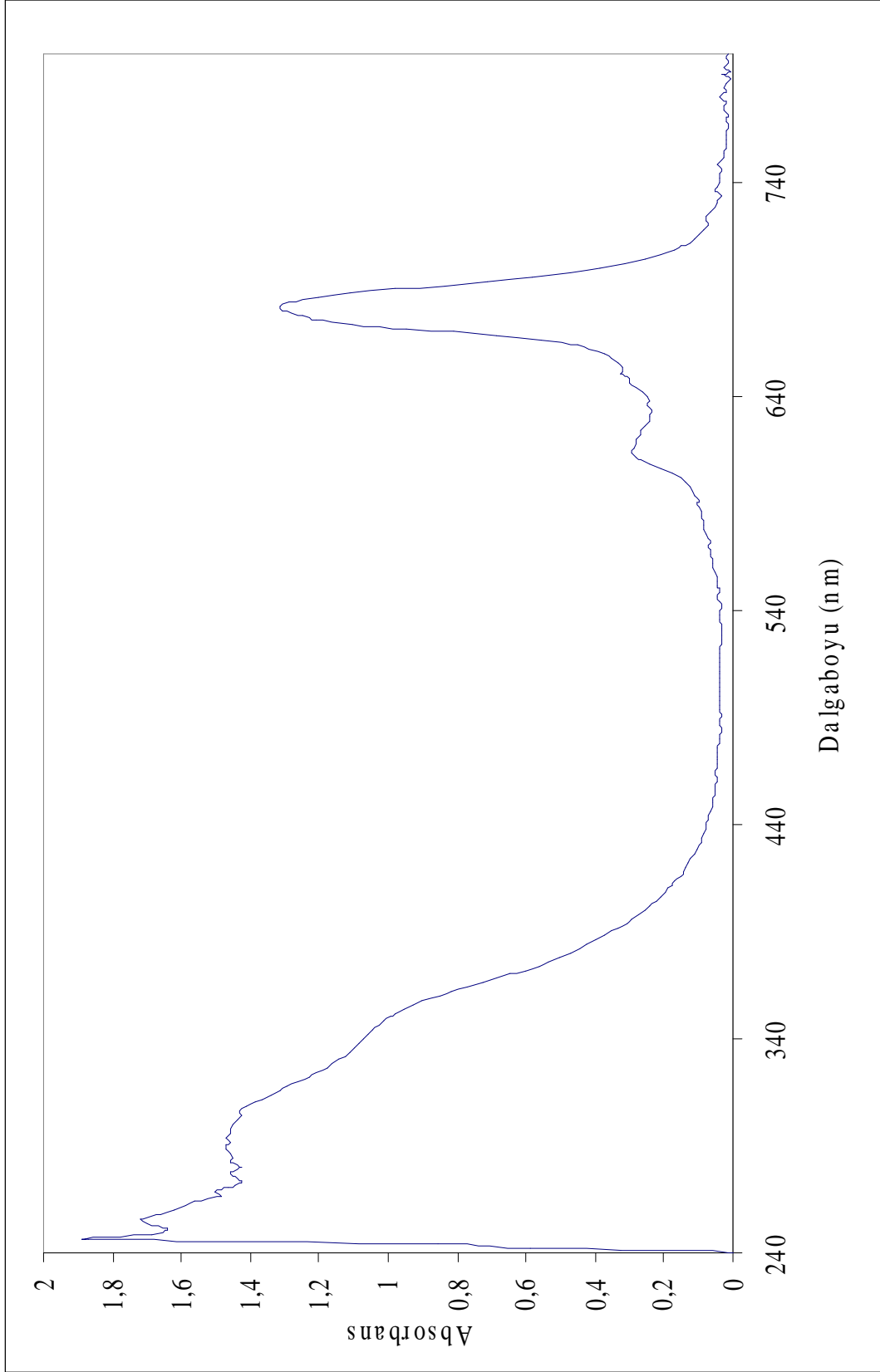
Ek Şekil 18. (4) Bileşiğinin kütle spektrumu



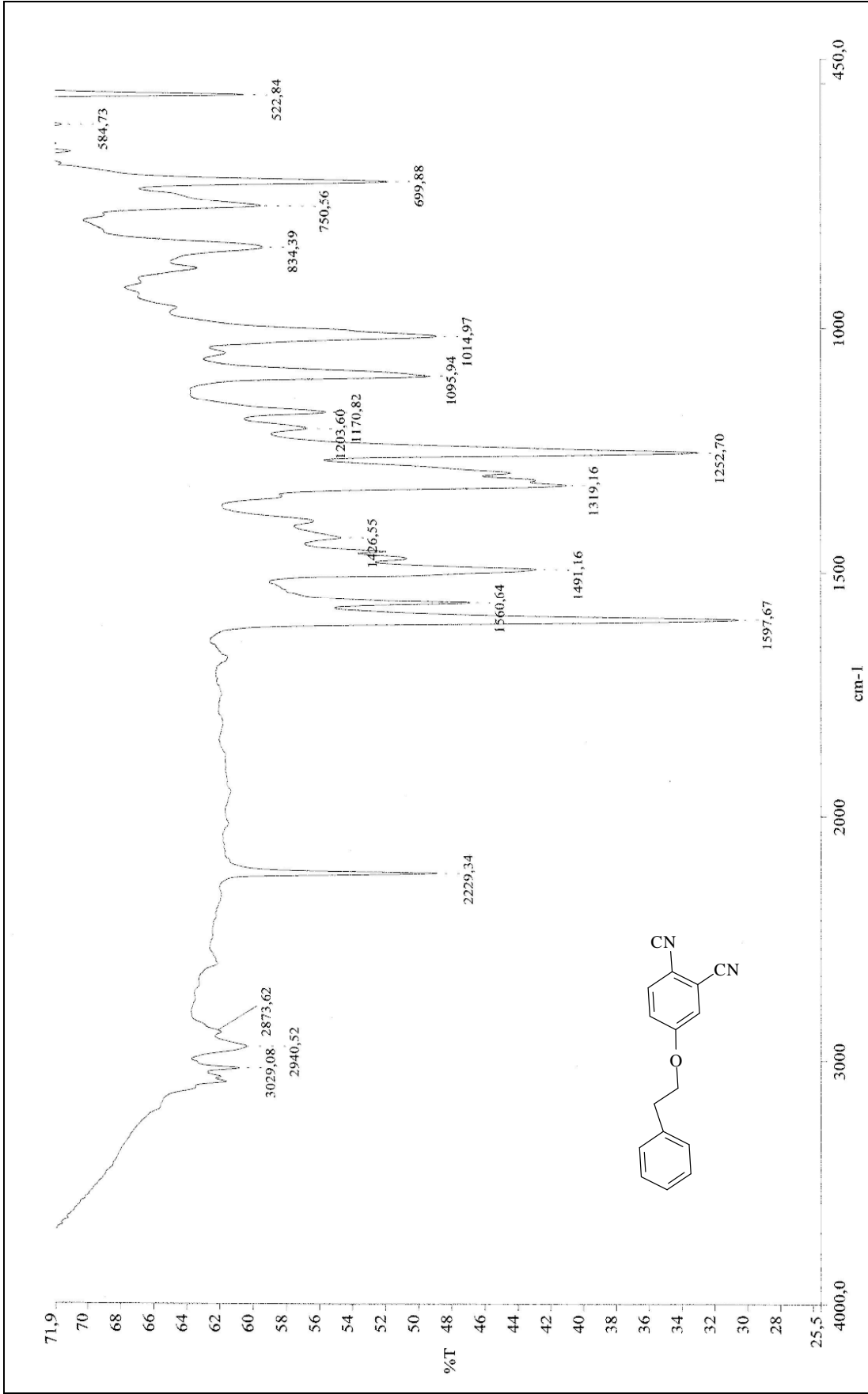
Ek Şekil 19. (4) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



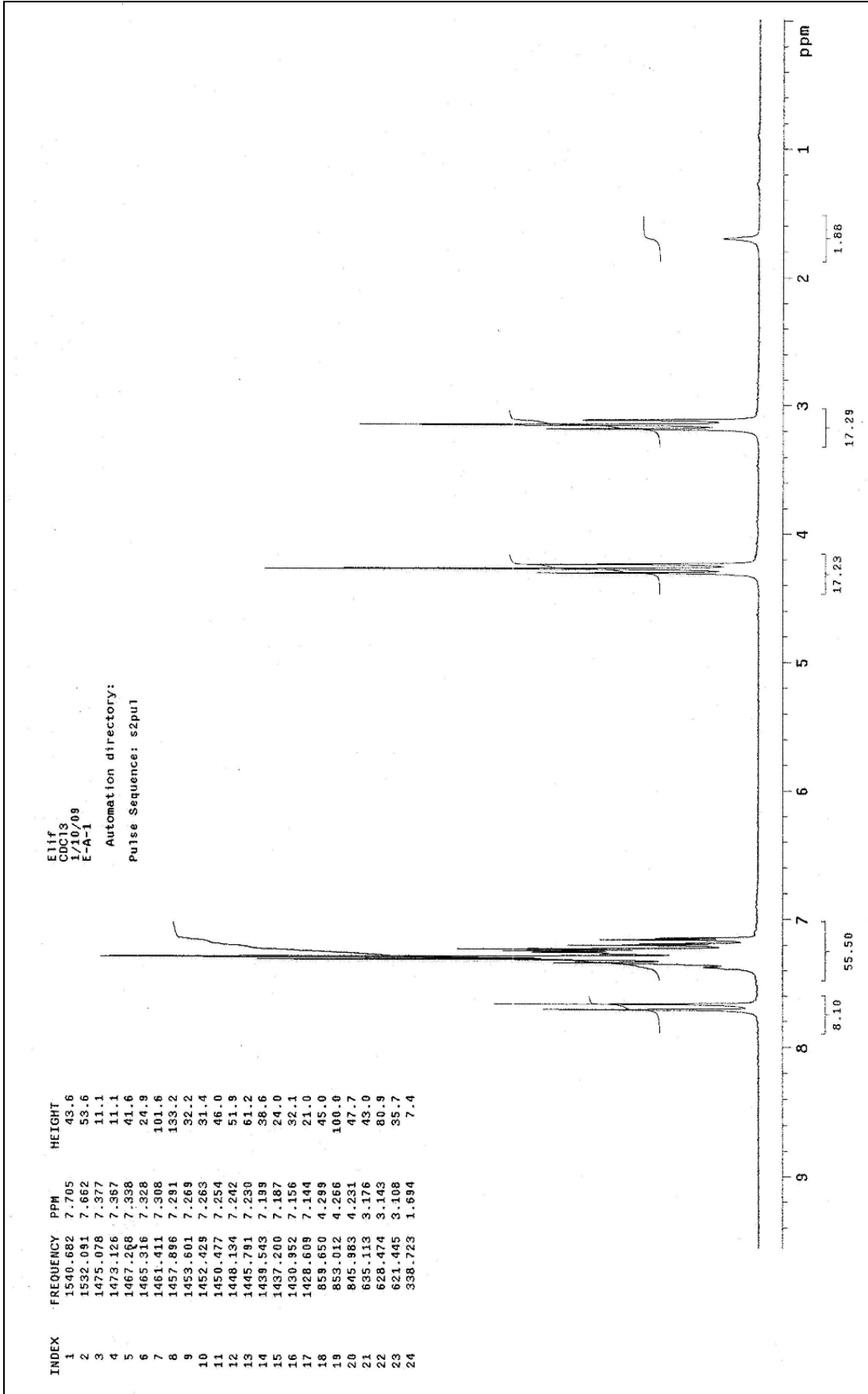
Ek Şekil 20. (5) Bileşiminin IR spektrumu

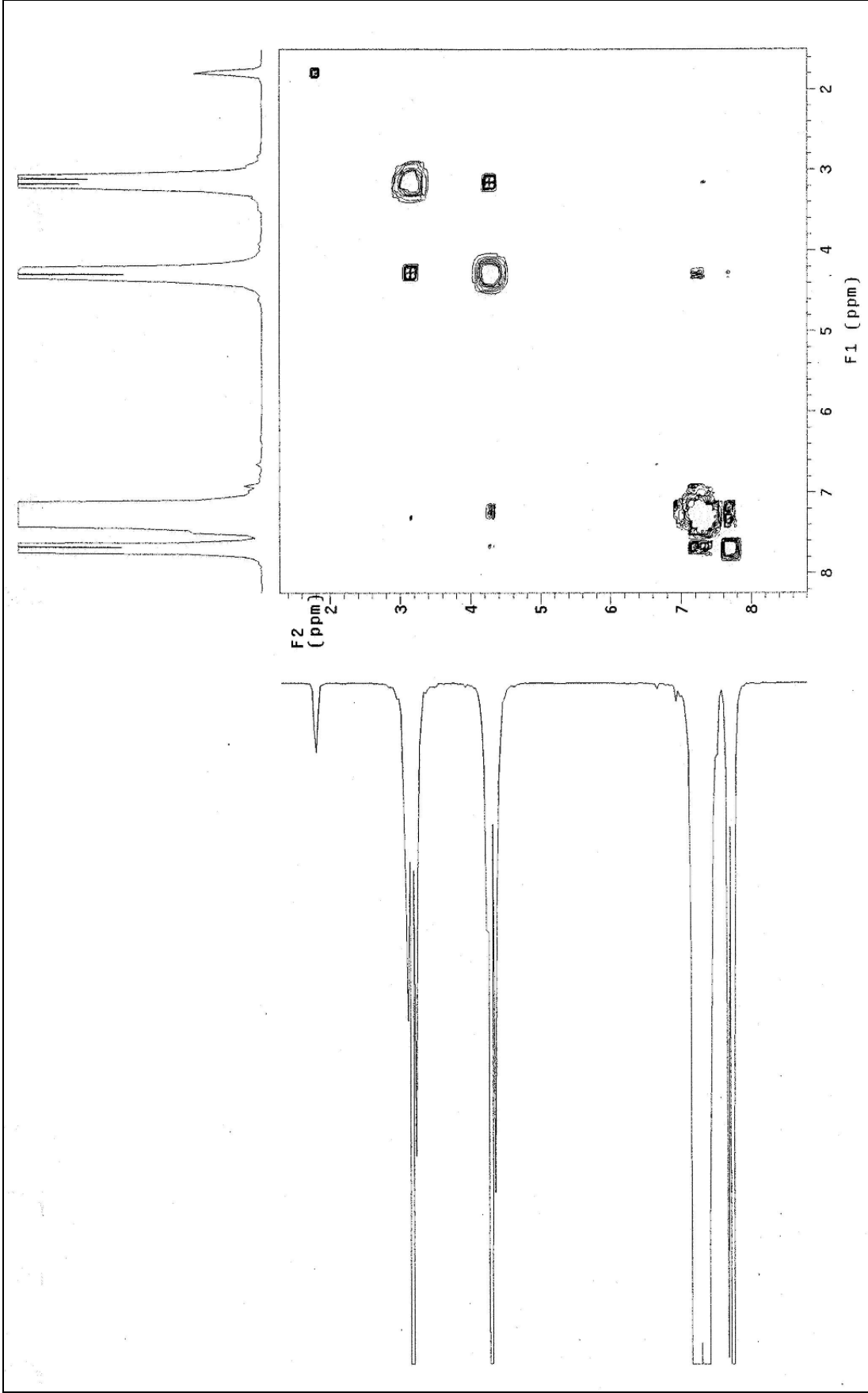


Ek Şekil 21. (5) Bileşğinin UV-Vis spektrumu

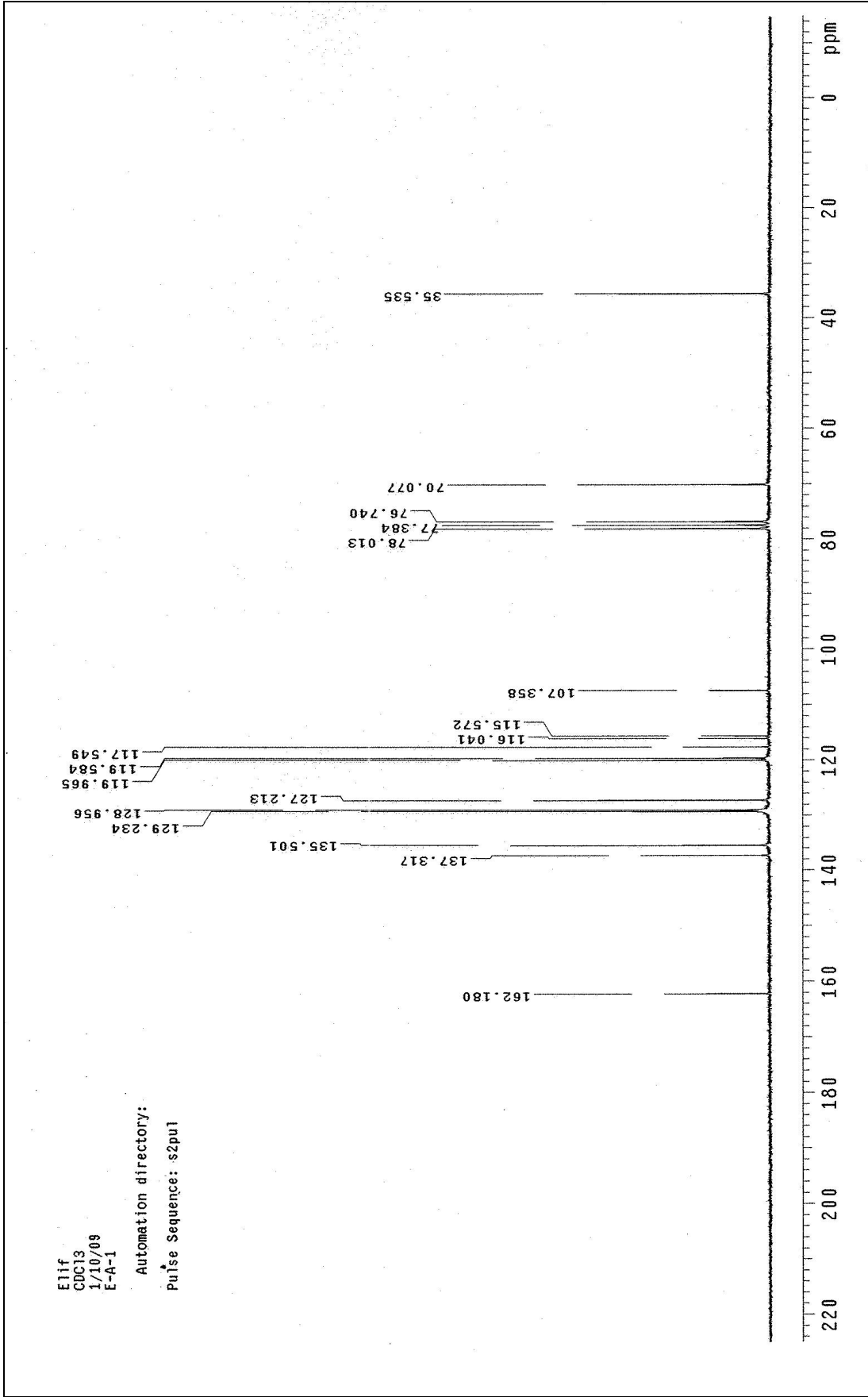


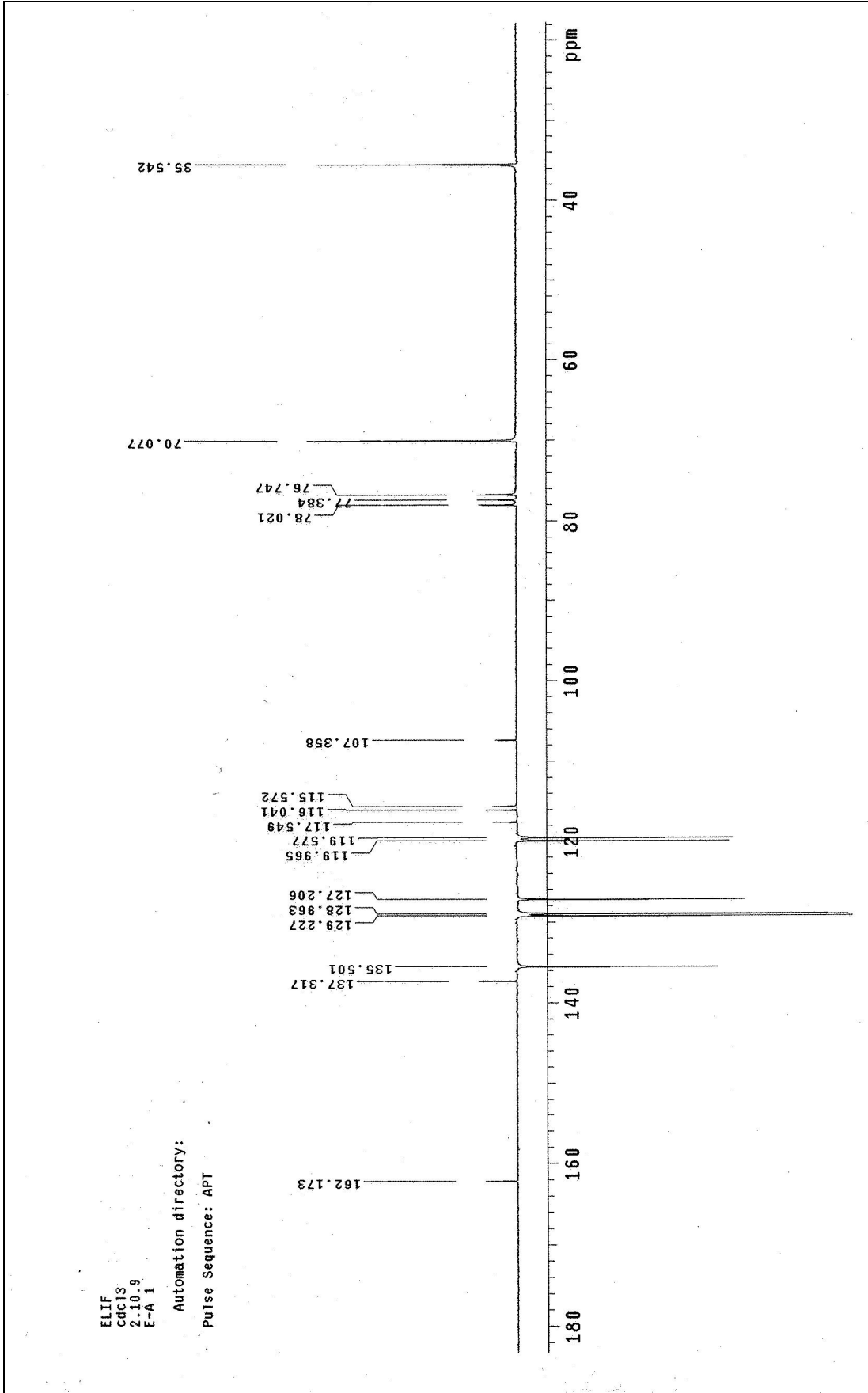
Ek Şekil 22. (6) Bileşiğinin IR spektrumu


 Ek Şekil 23. (6) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

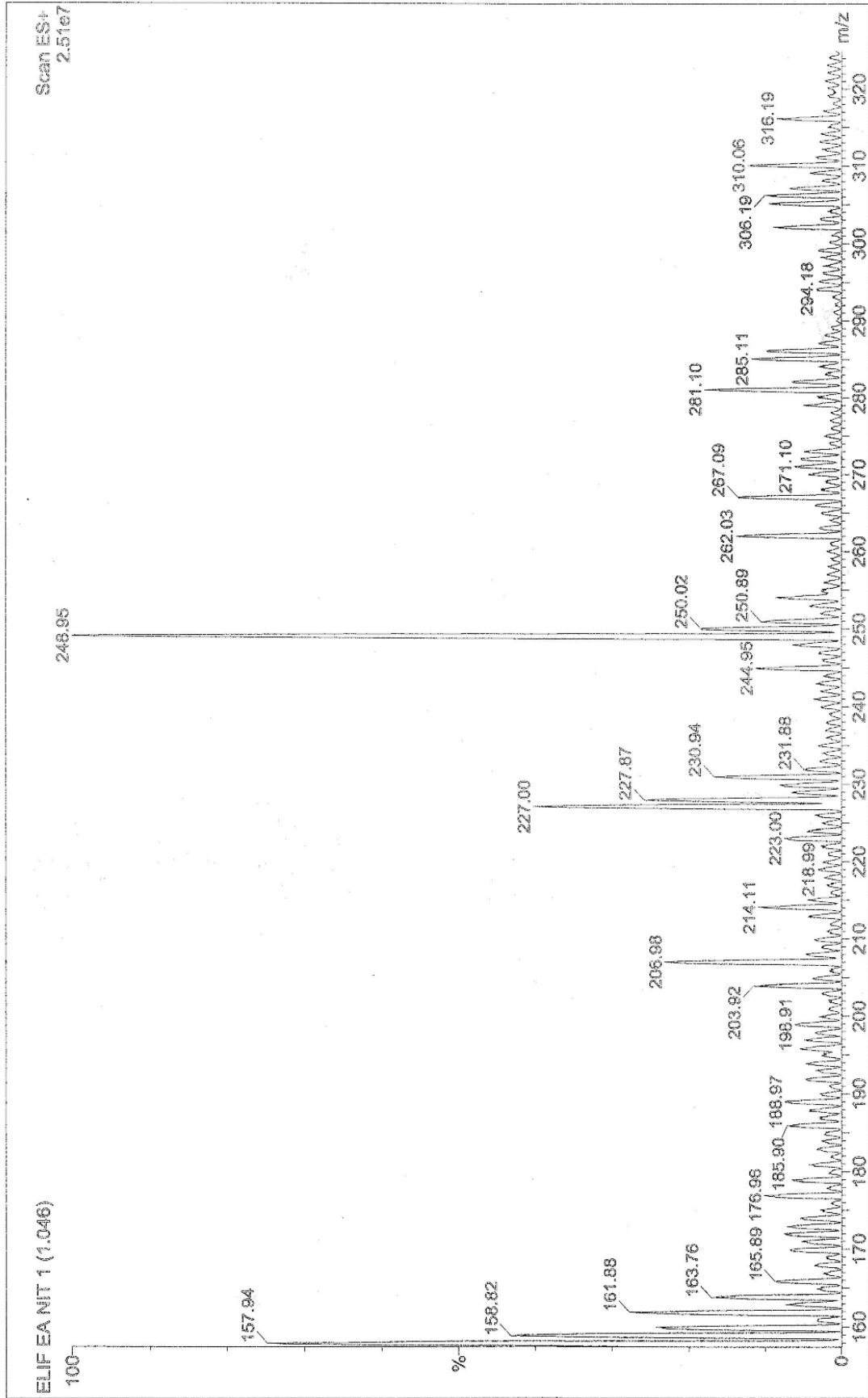


Ek Şekil 24. (6) Bileşiğinin COSY spektrumu

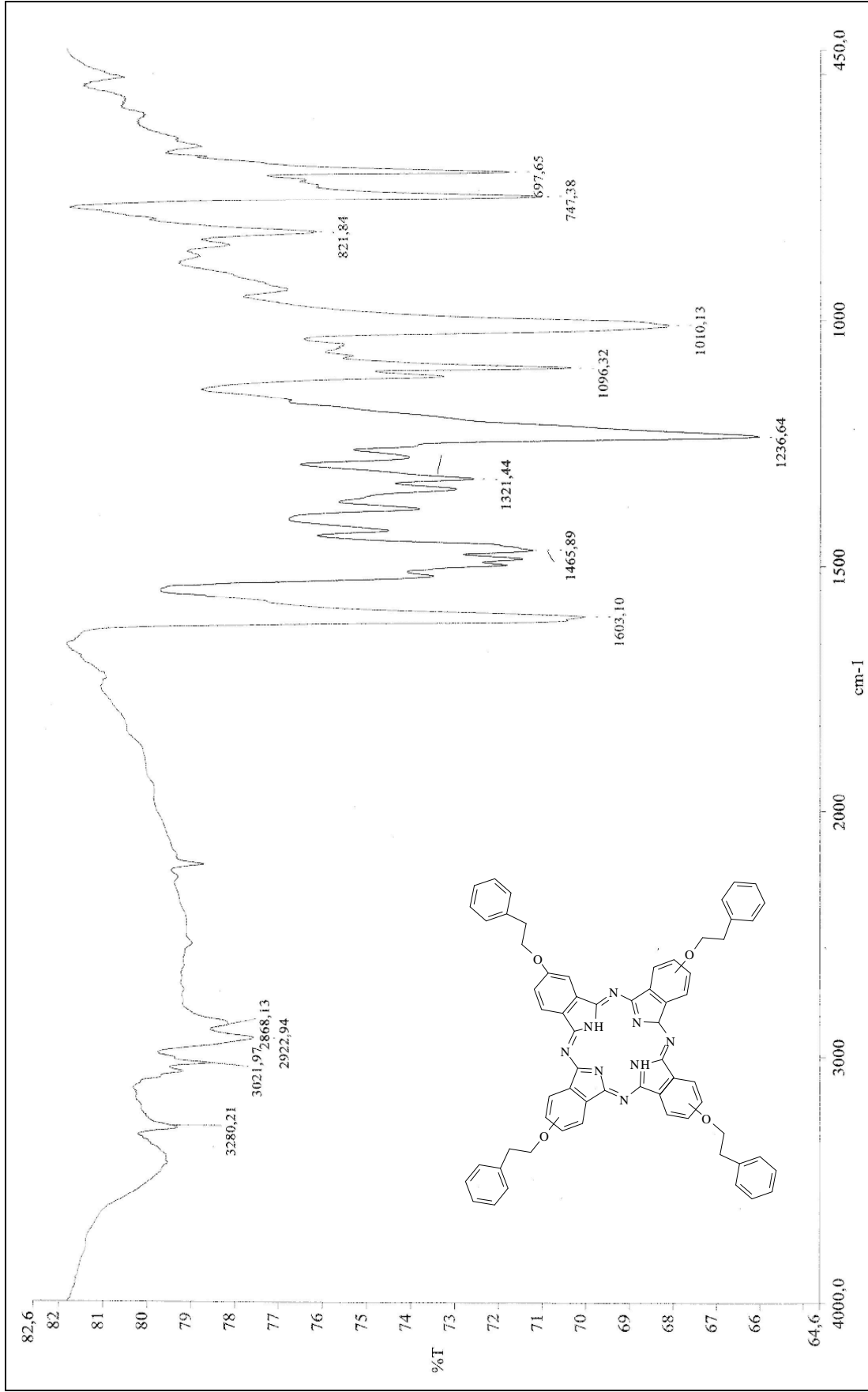
Ek Şekil 25. (6) Bileşiminin ¹³C-NMR spektrumu



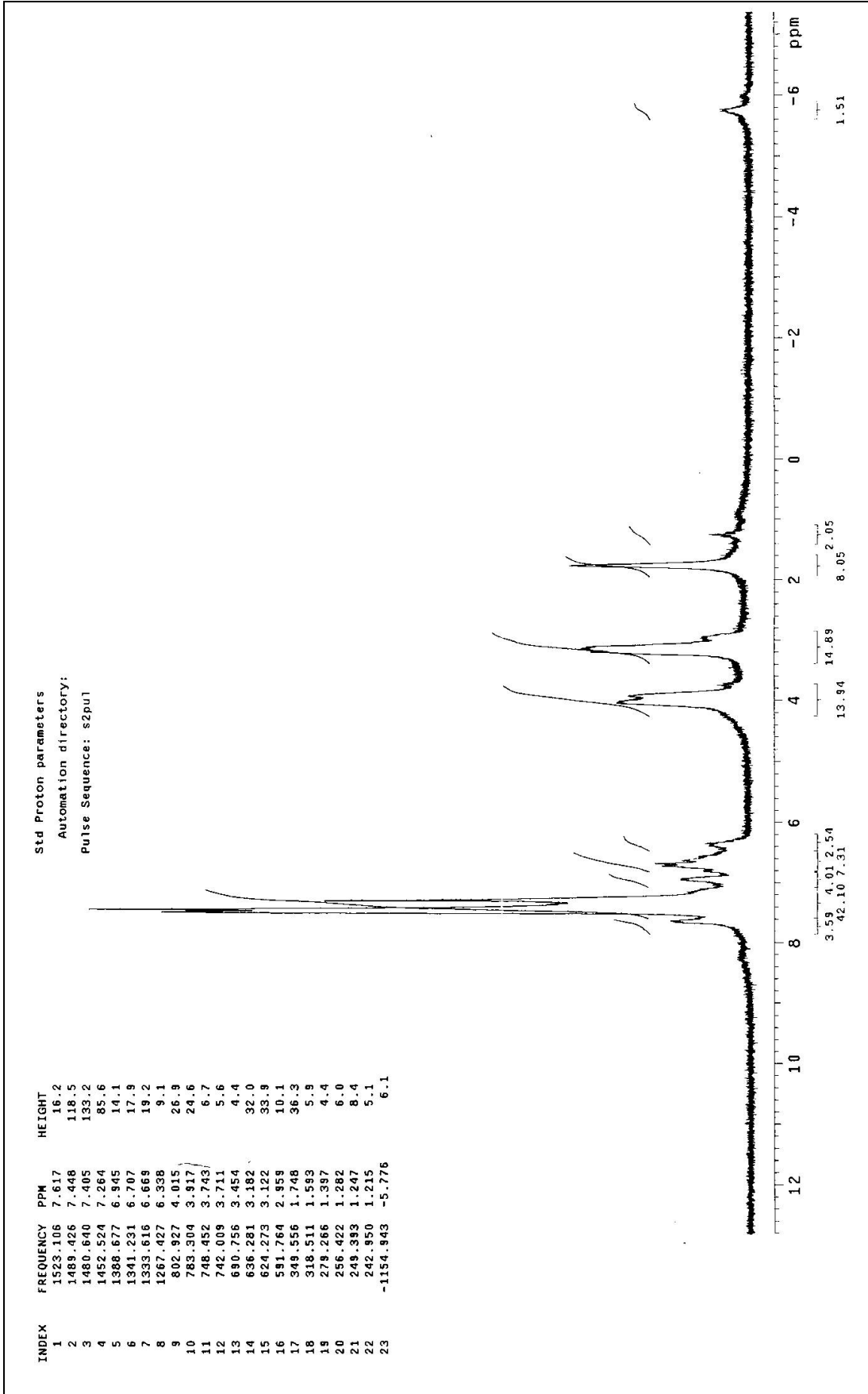
Ek Şekil 26. (6) Bileşiğinin APT spektrumu

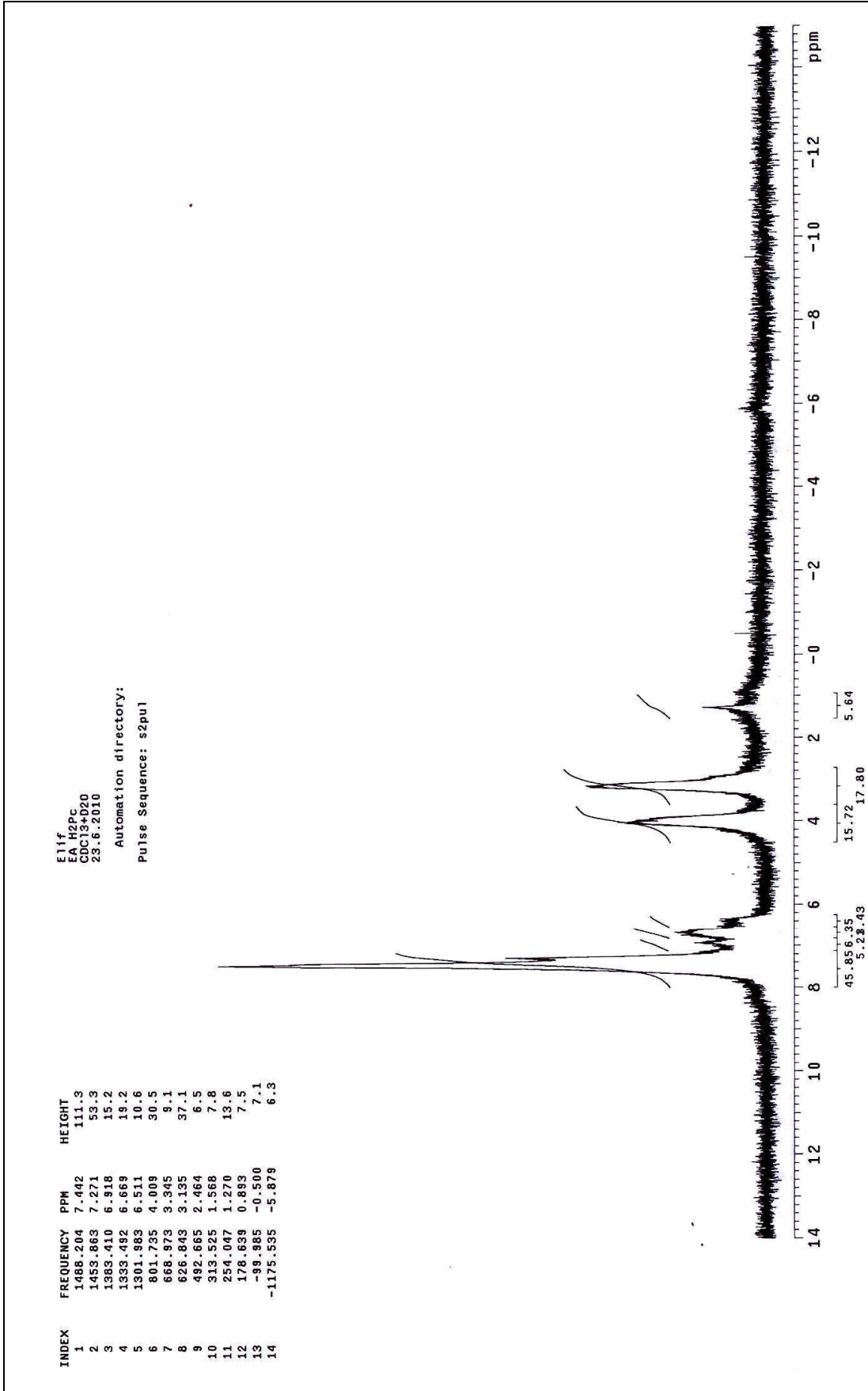


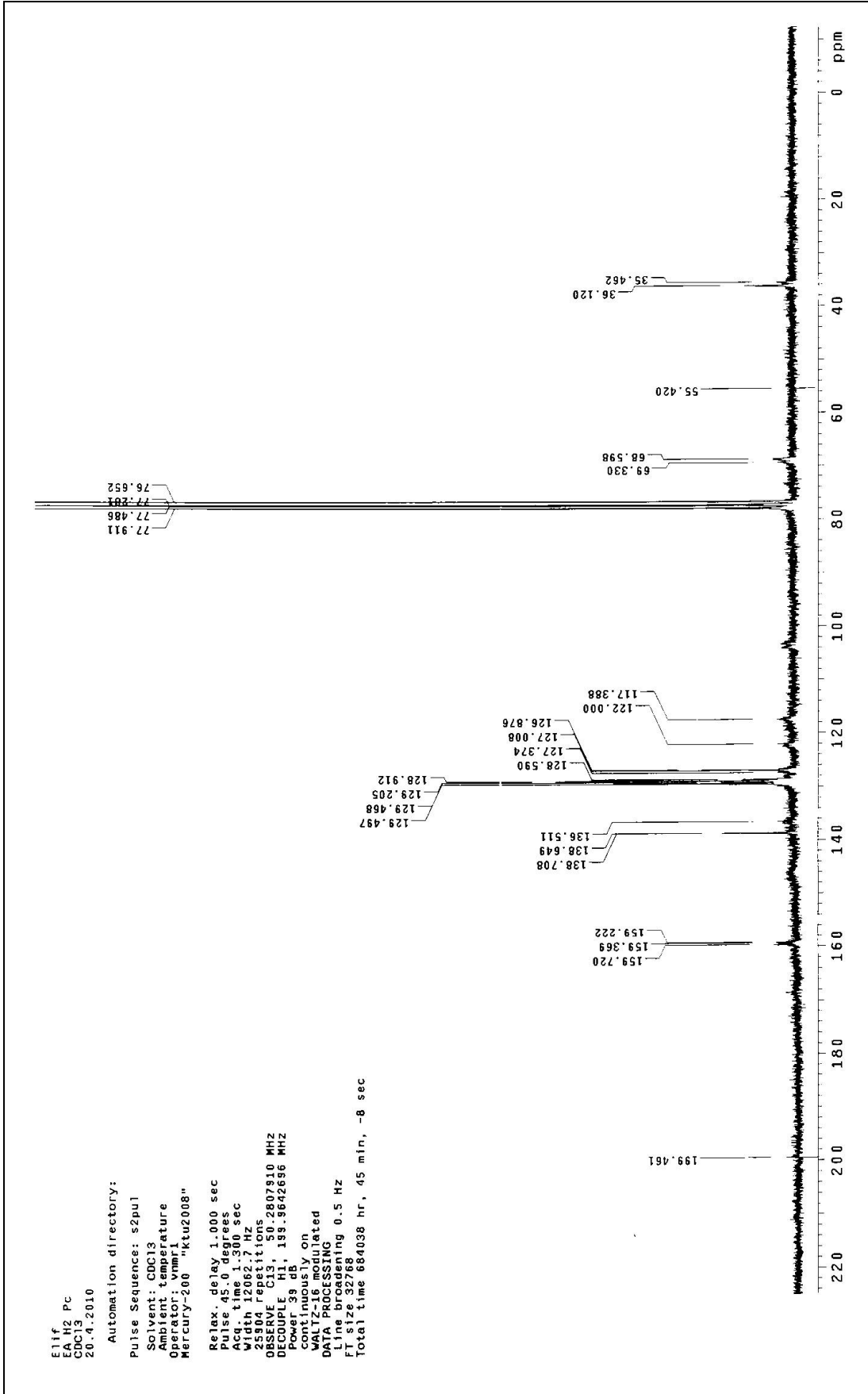
Ek Şekil 27. (6) Bileşiminin kütle spektrumu

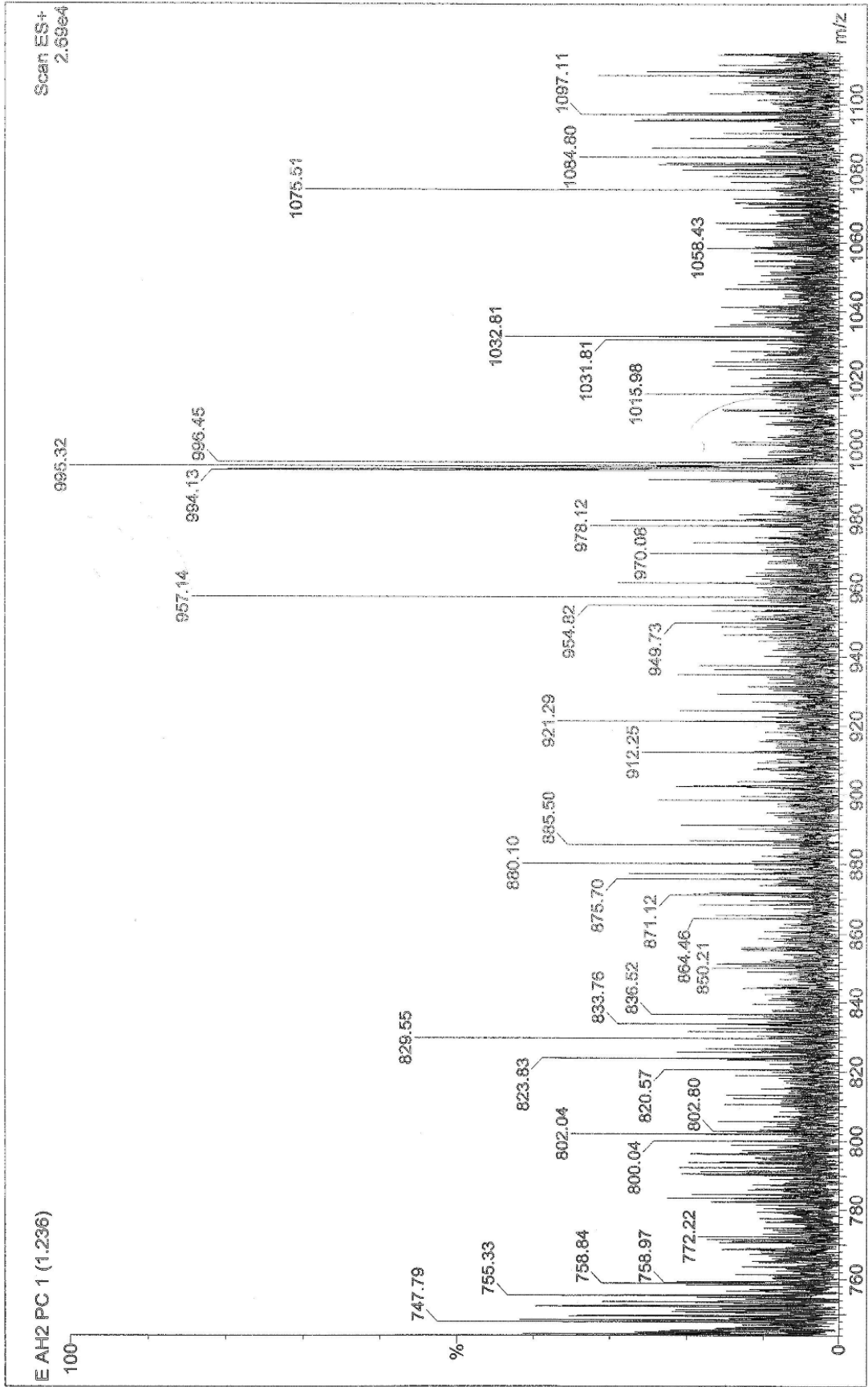


Ek Şekil 28. (7) Bileşiminin IR spektrumu

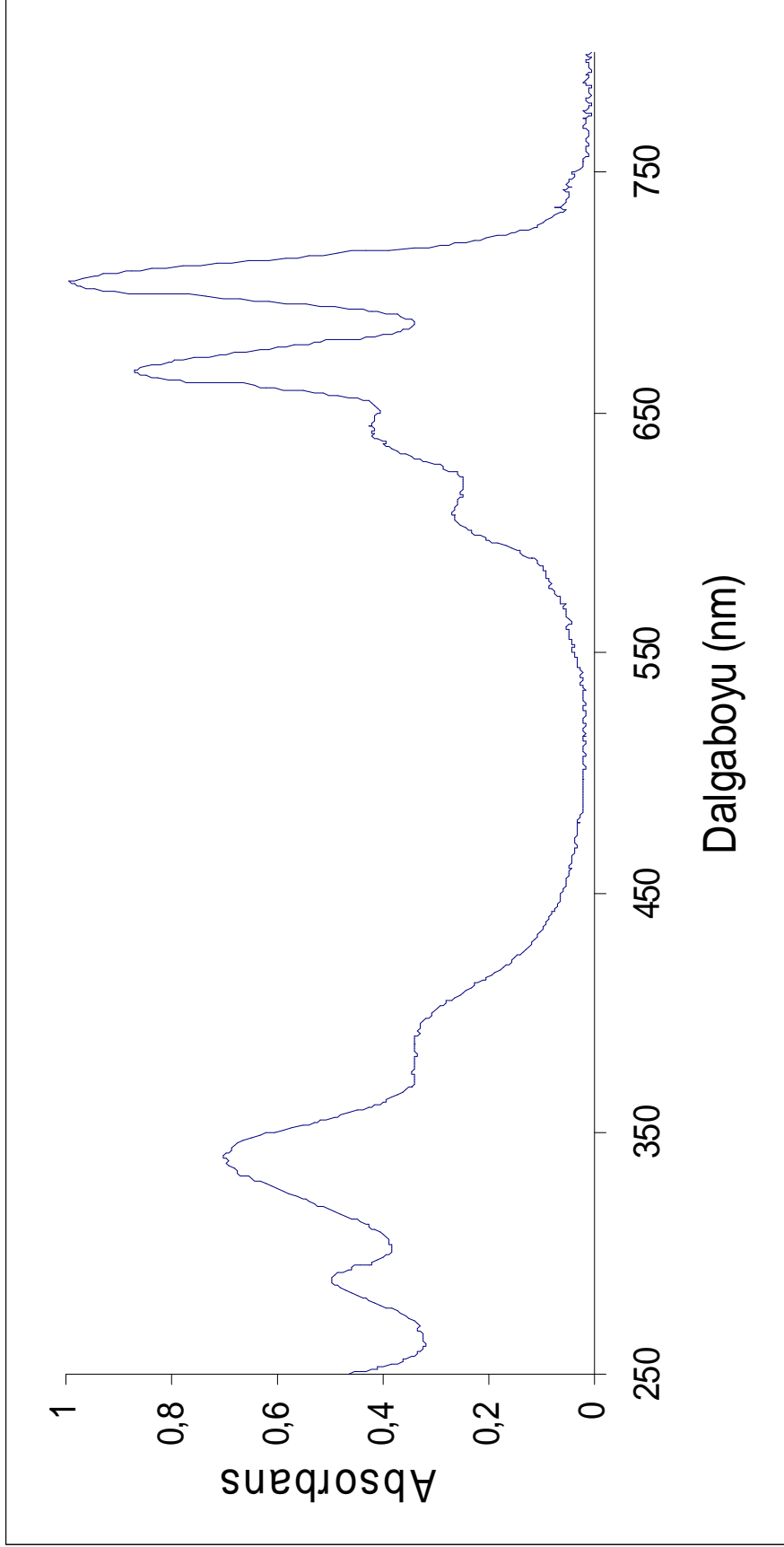
Ek Şekil 29. (7) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu


 Ek Şekil 30. (7) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}+\text{D}_2\text{O}$ spektrumu

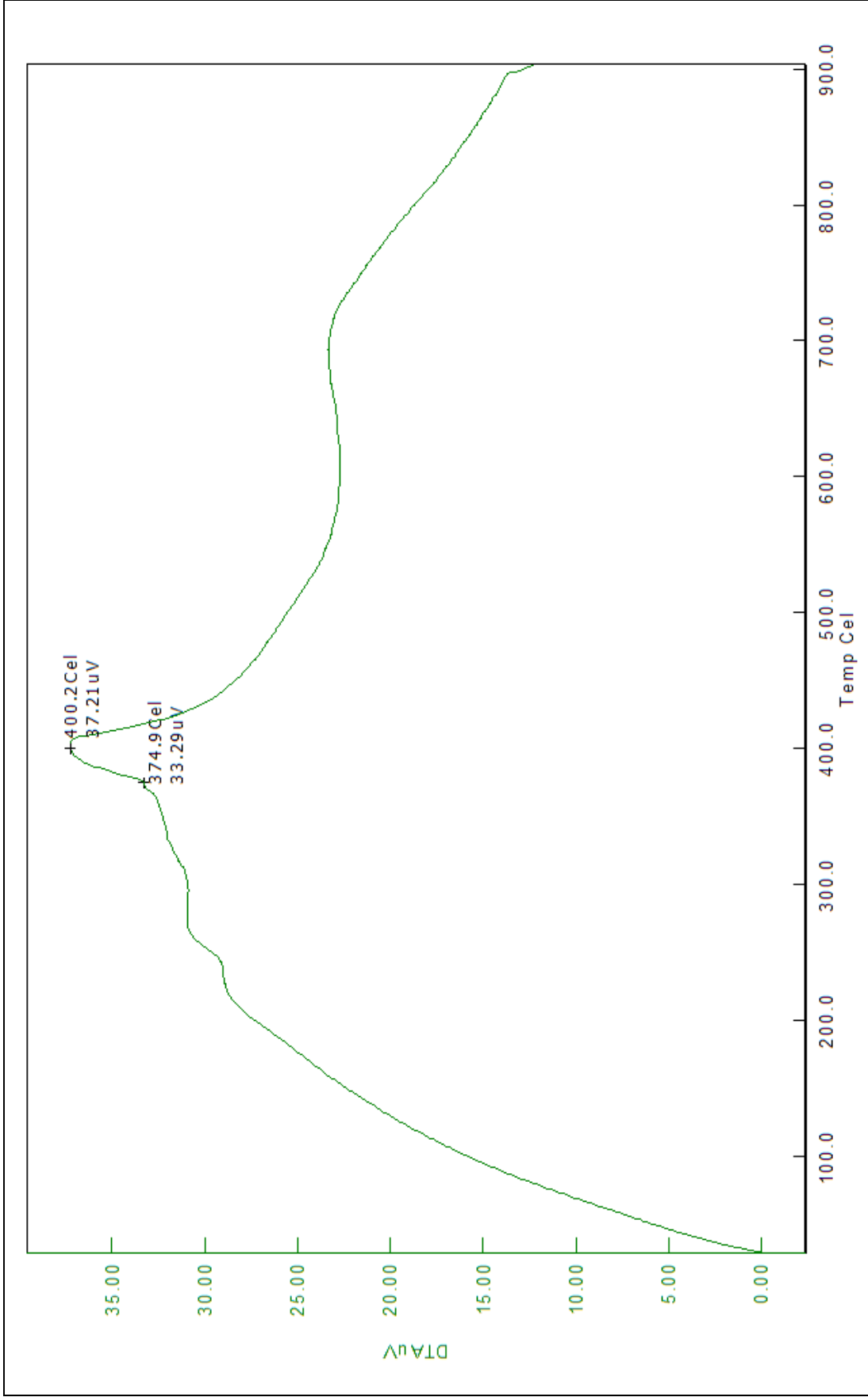

 Ek Şekil 31. (7) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



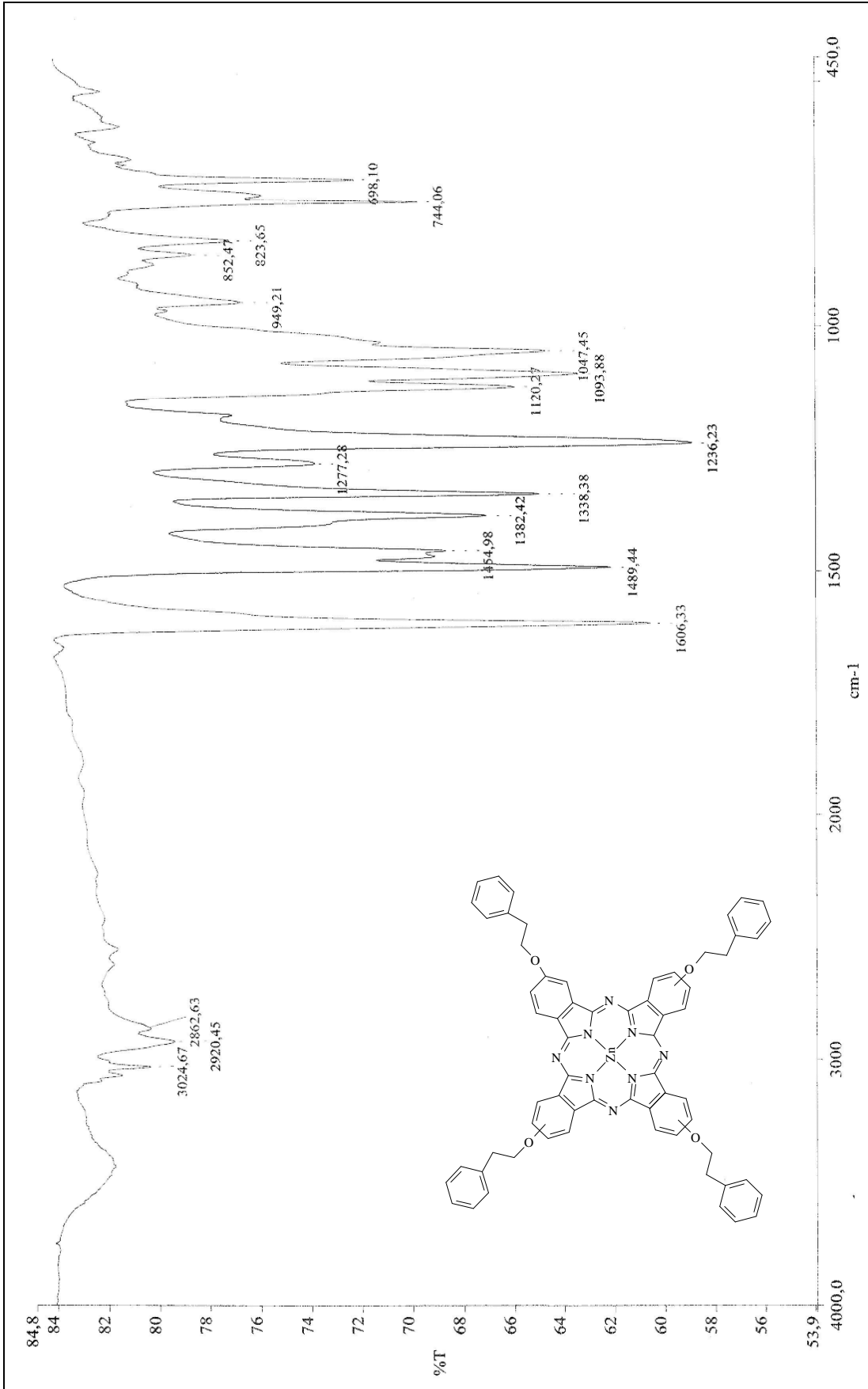
Ek Şekil 32. (7) Bileşiminin kütle spektrumu



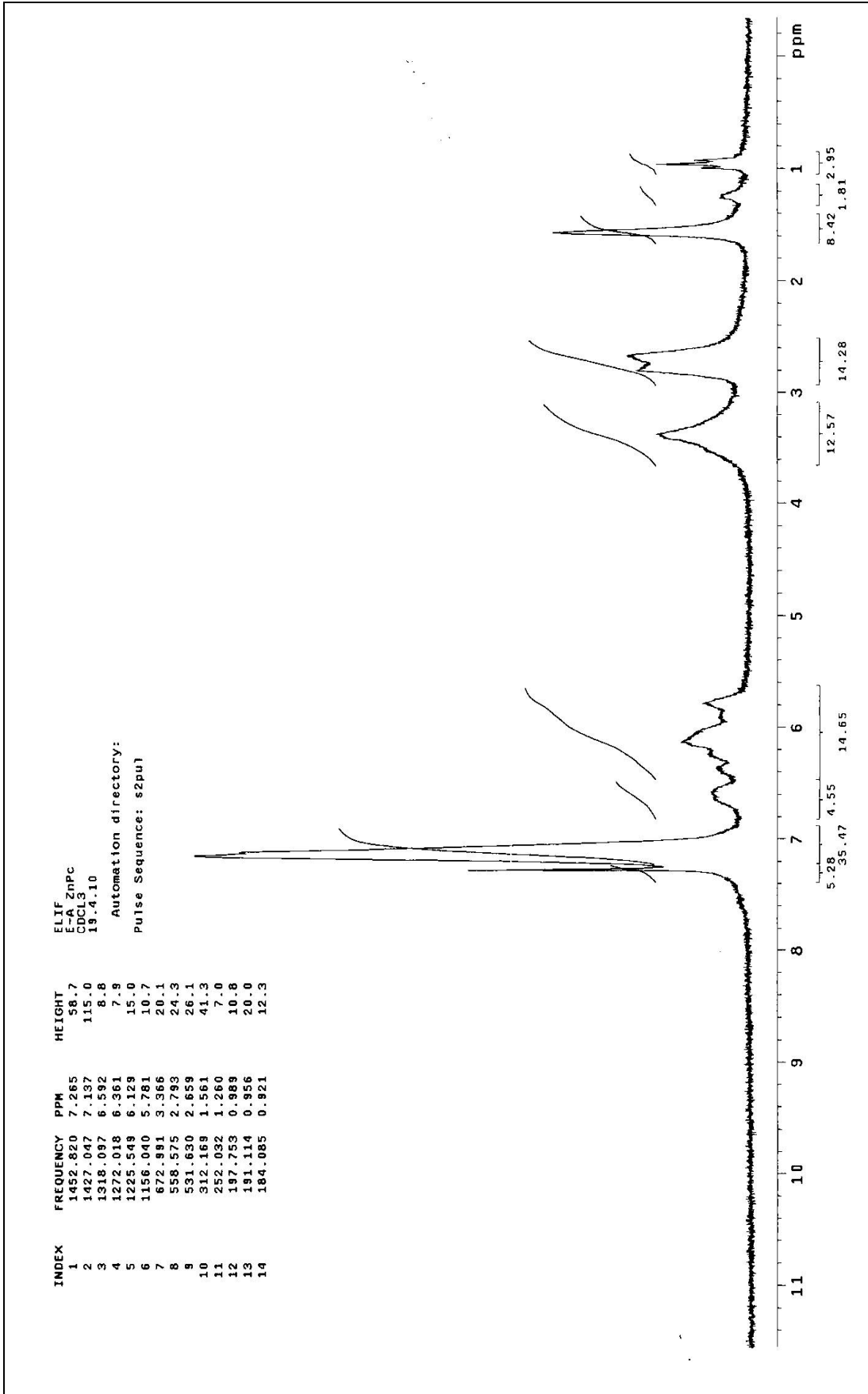
Ek Şekil 33. (7) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

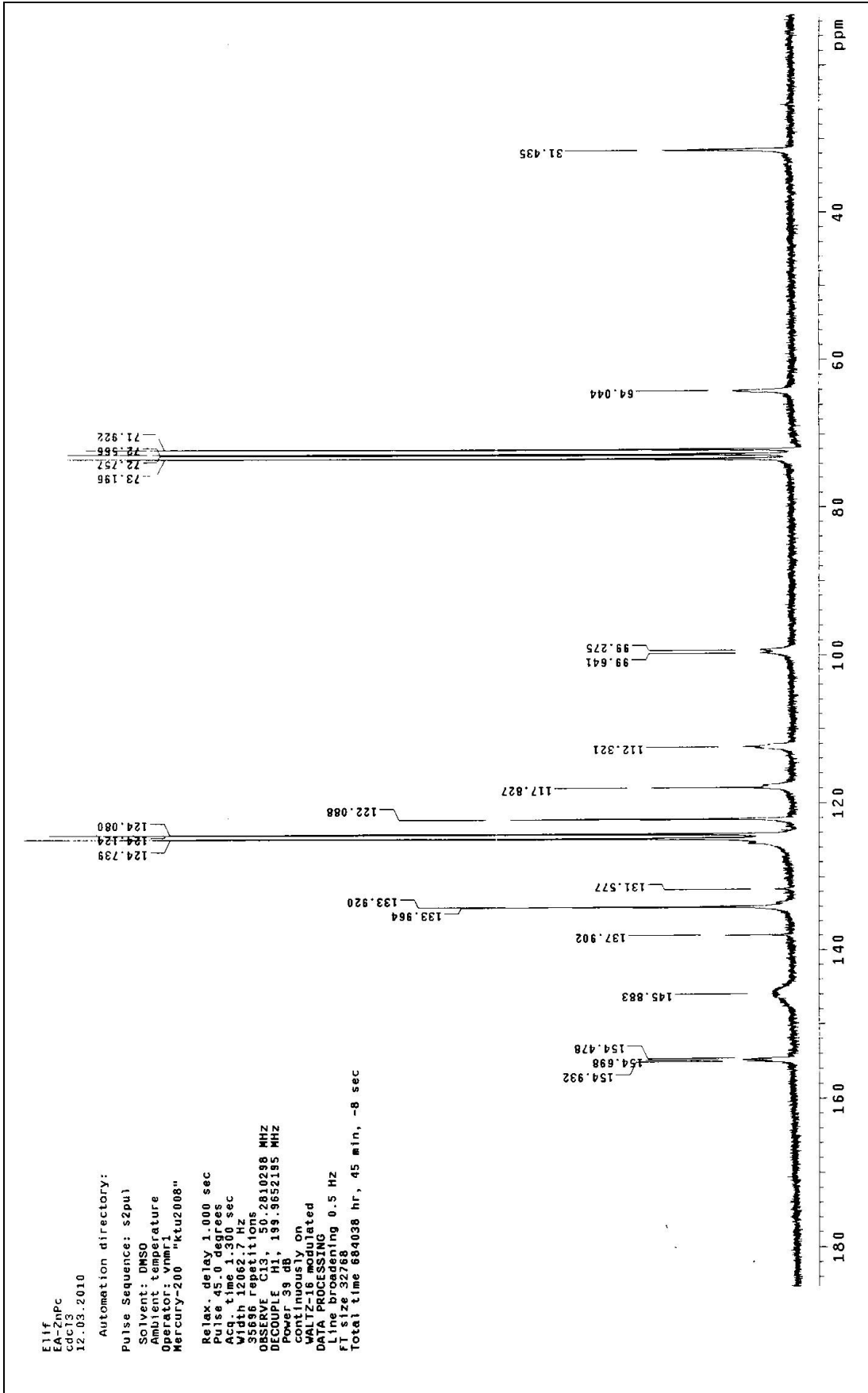


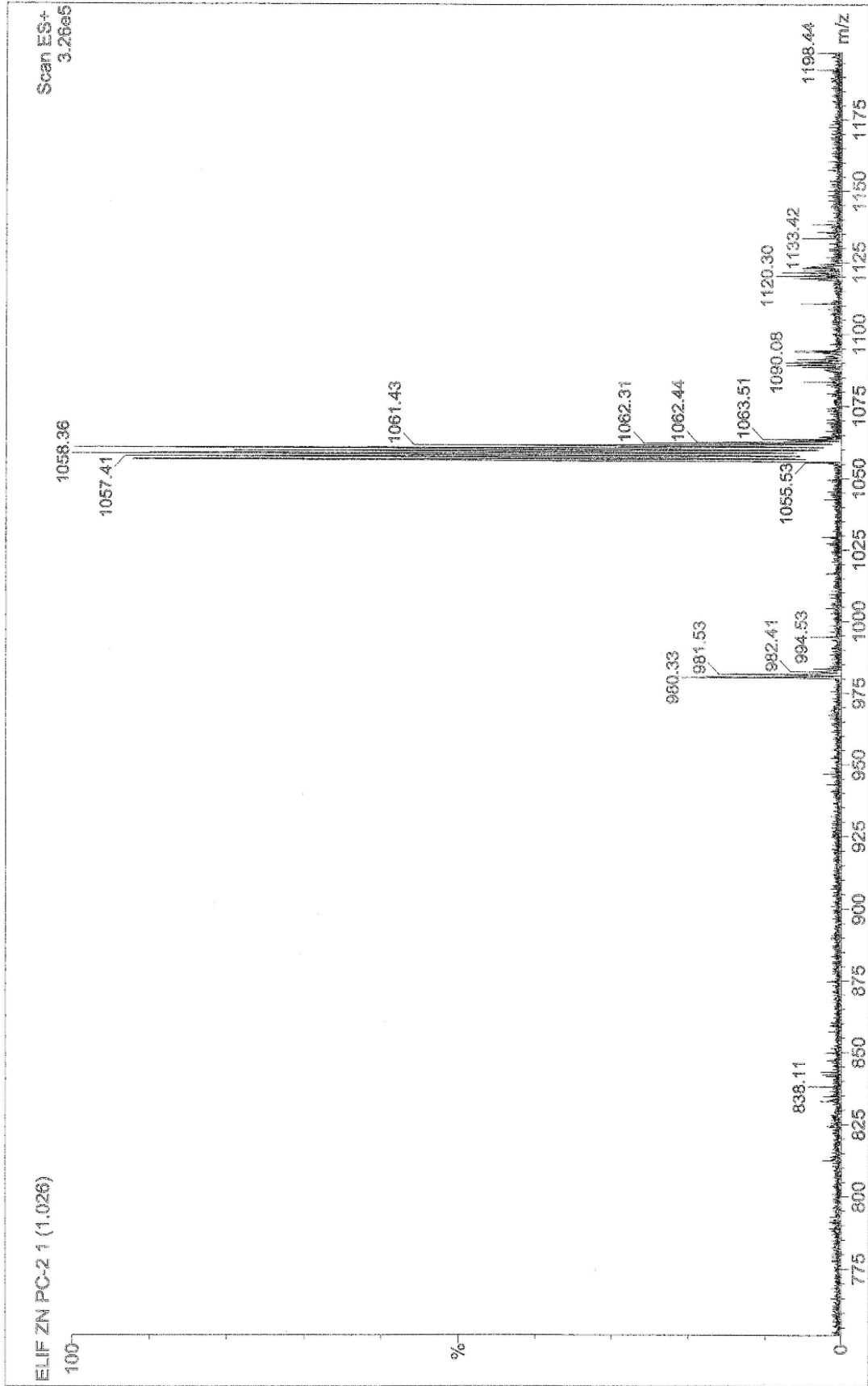
Ek Şekil 34. (7) Bileşğinin DTA eğrisi



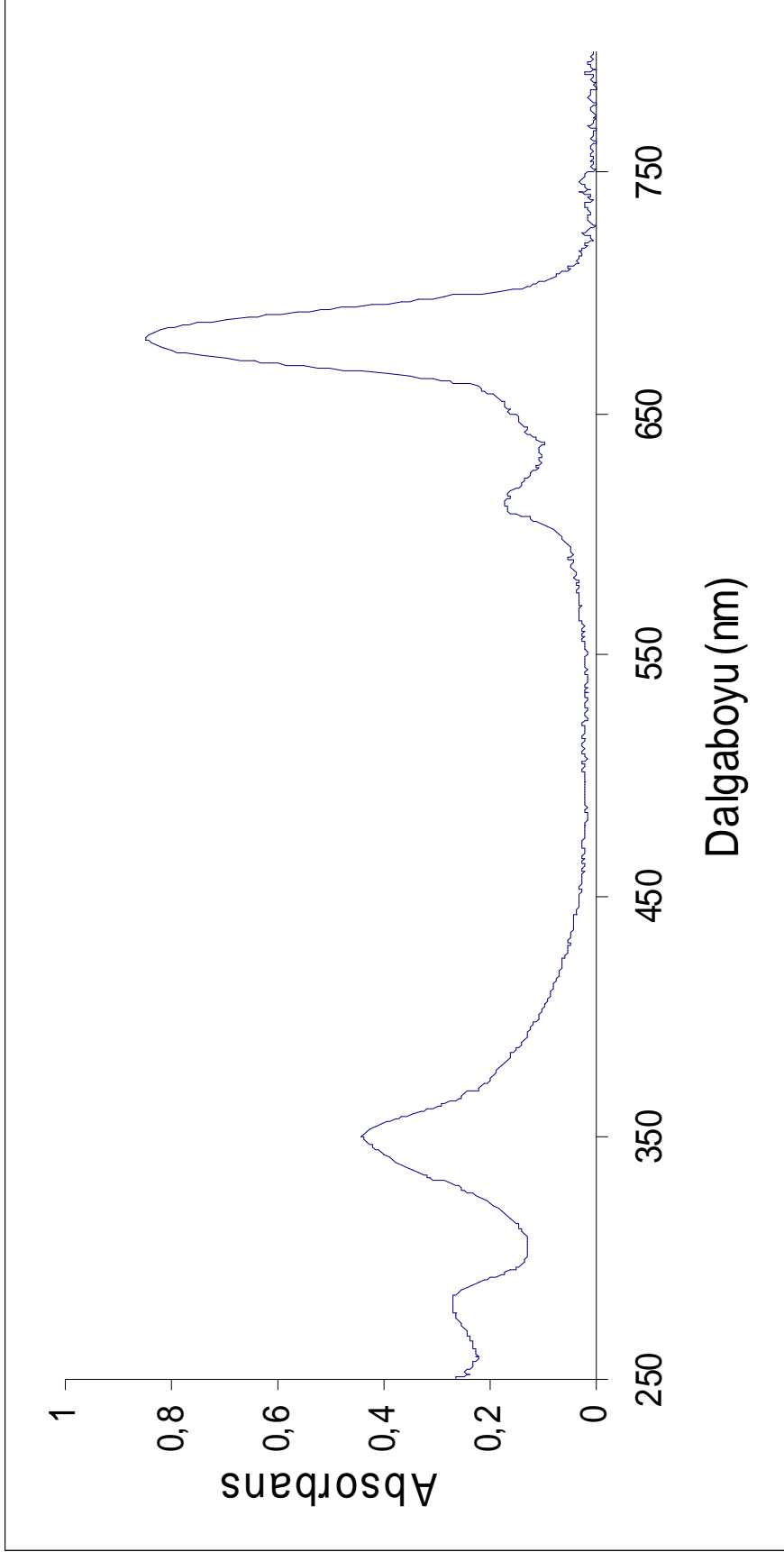
Ek Şekil 35. (8) Bileşiminin IR spektrumu

Ek Şekil 36. (8) Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

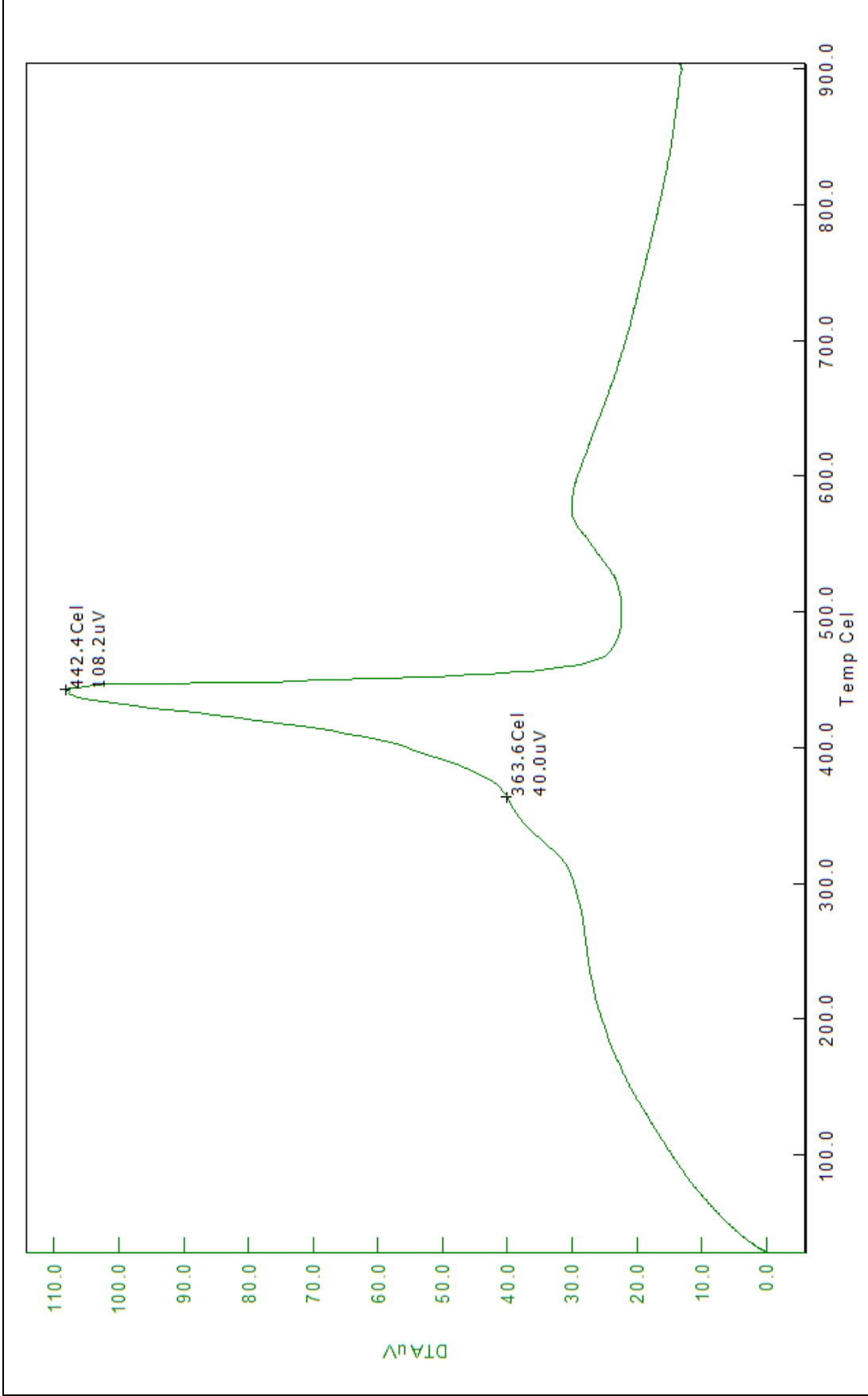

 Ek Şekil 37. (8) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



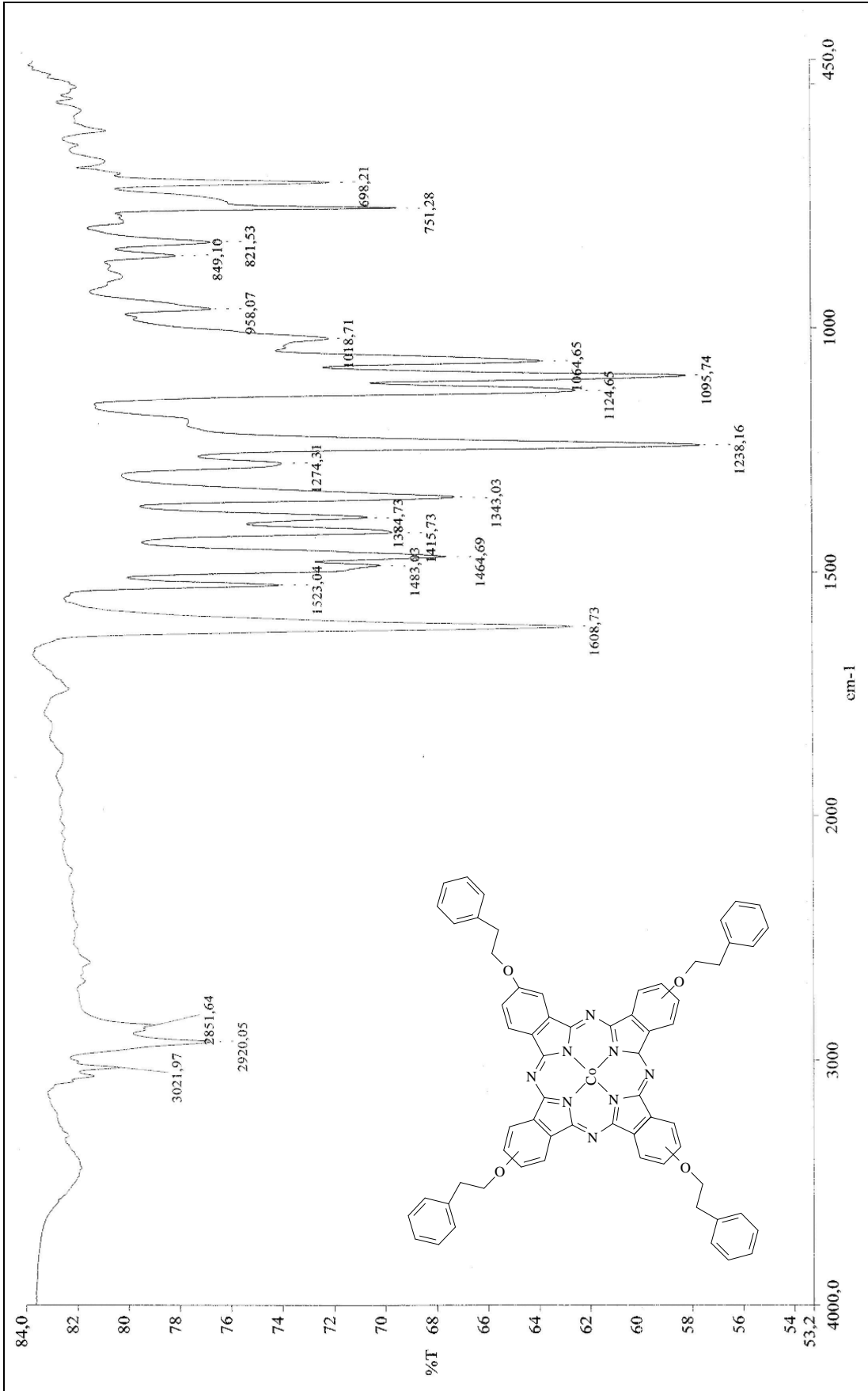
Ek Şekil 38. (8) Bileşiğinin kütle spektrumu



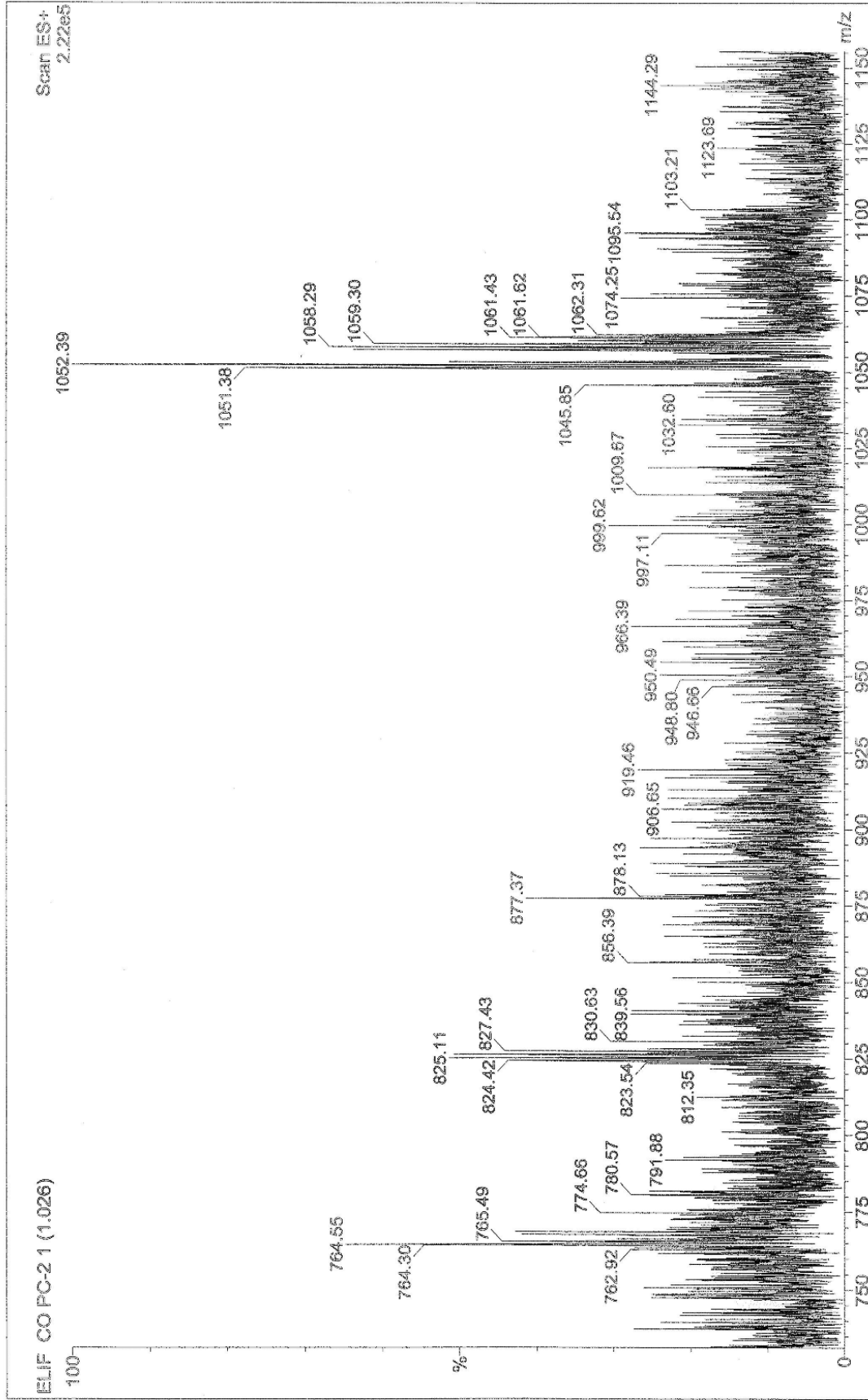
Ek Şekil 39. (8) Bileşiğinin UV - Vis spektrumu



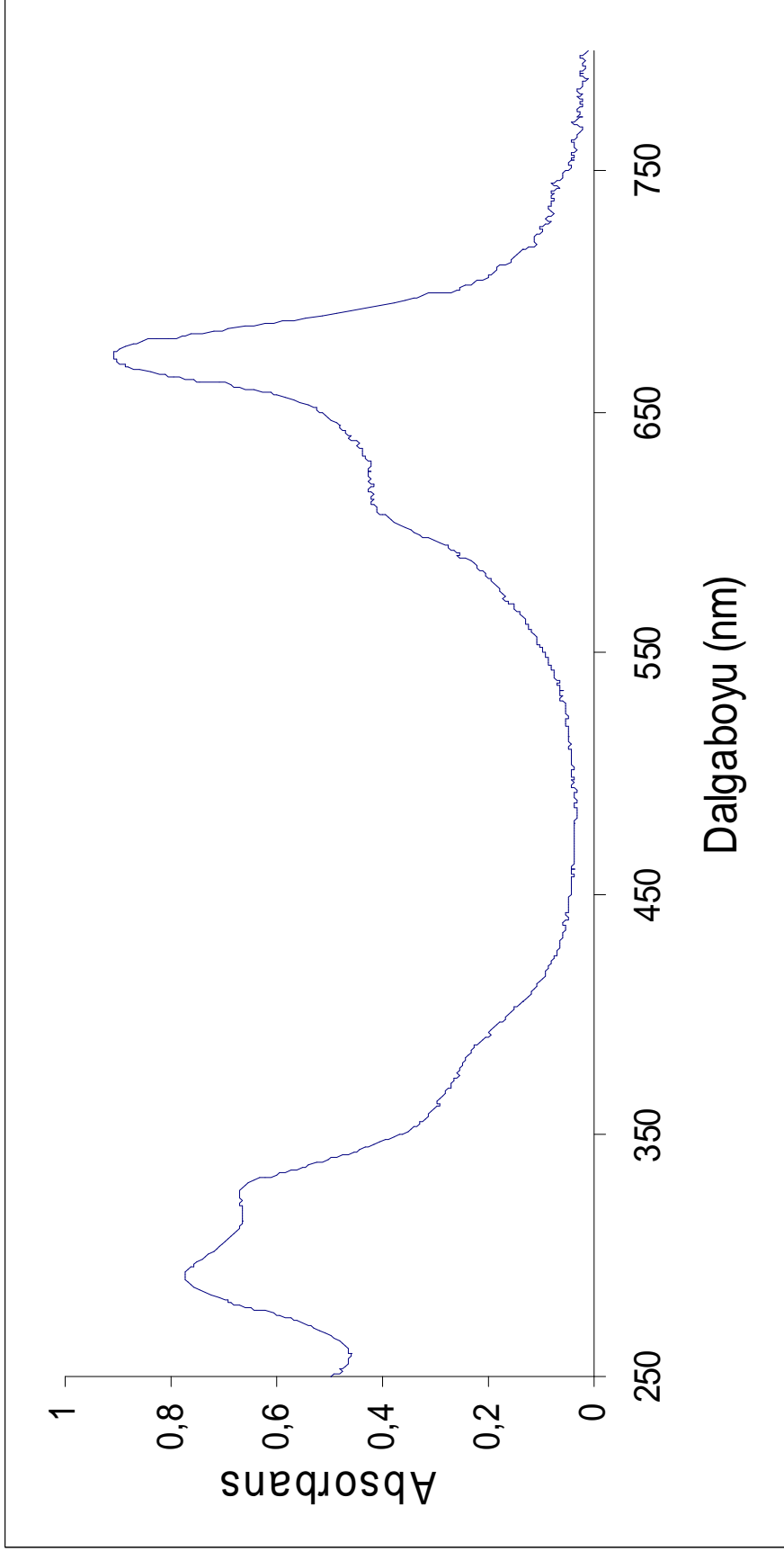
Ek Şekil 40. (8) Bileşiğinin DTA eğrisi



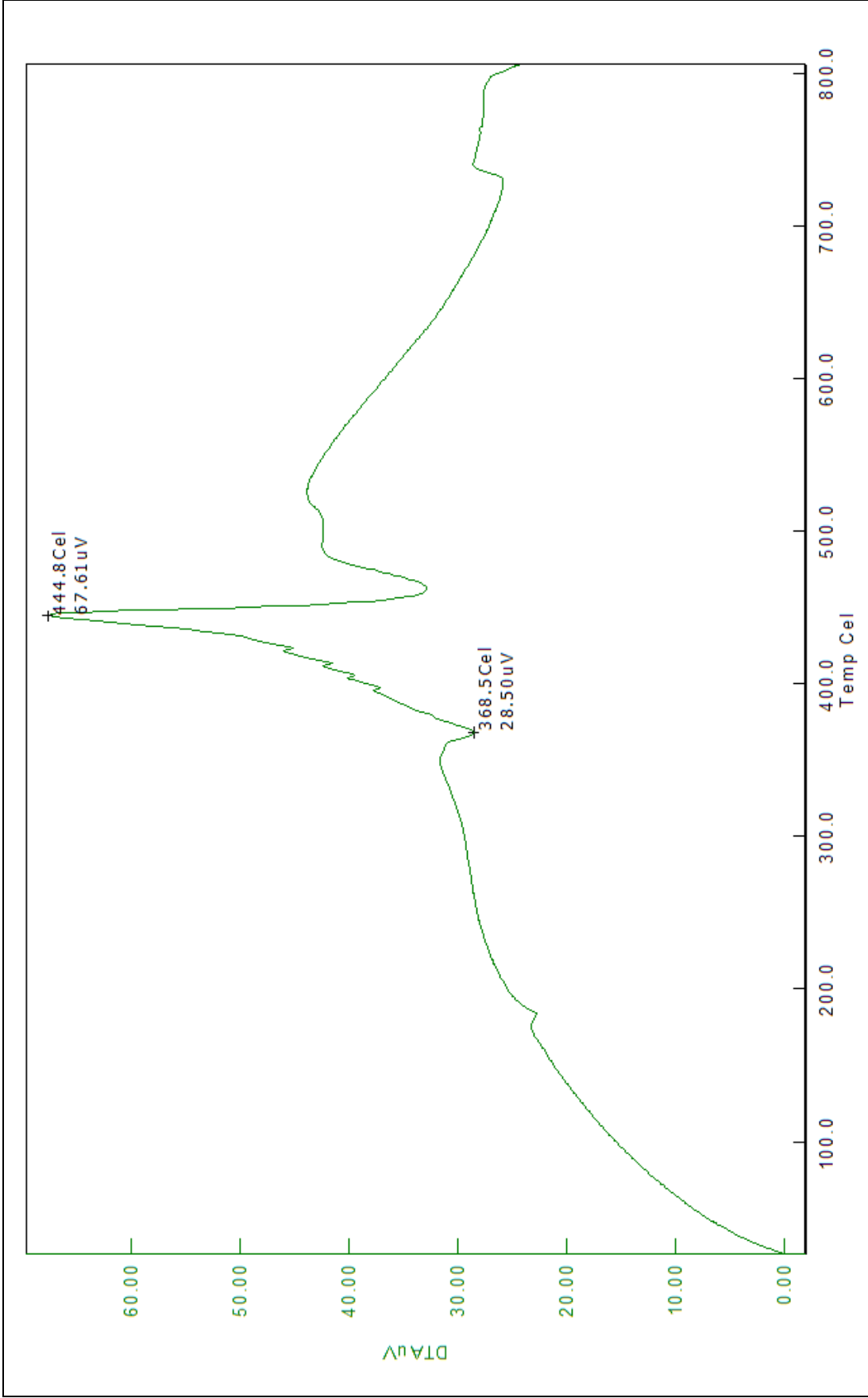
Ek Şekil 41. (9) Bileşiğinin IR spektrumu



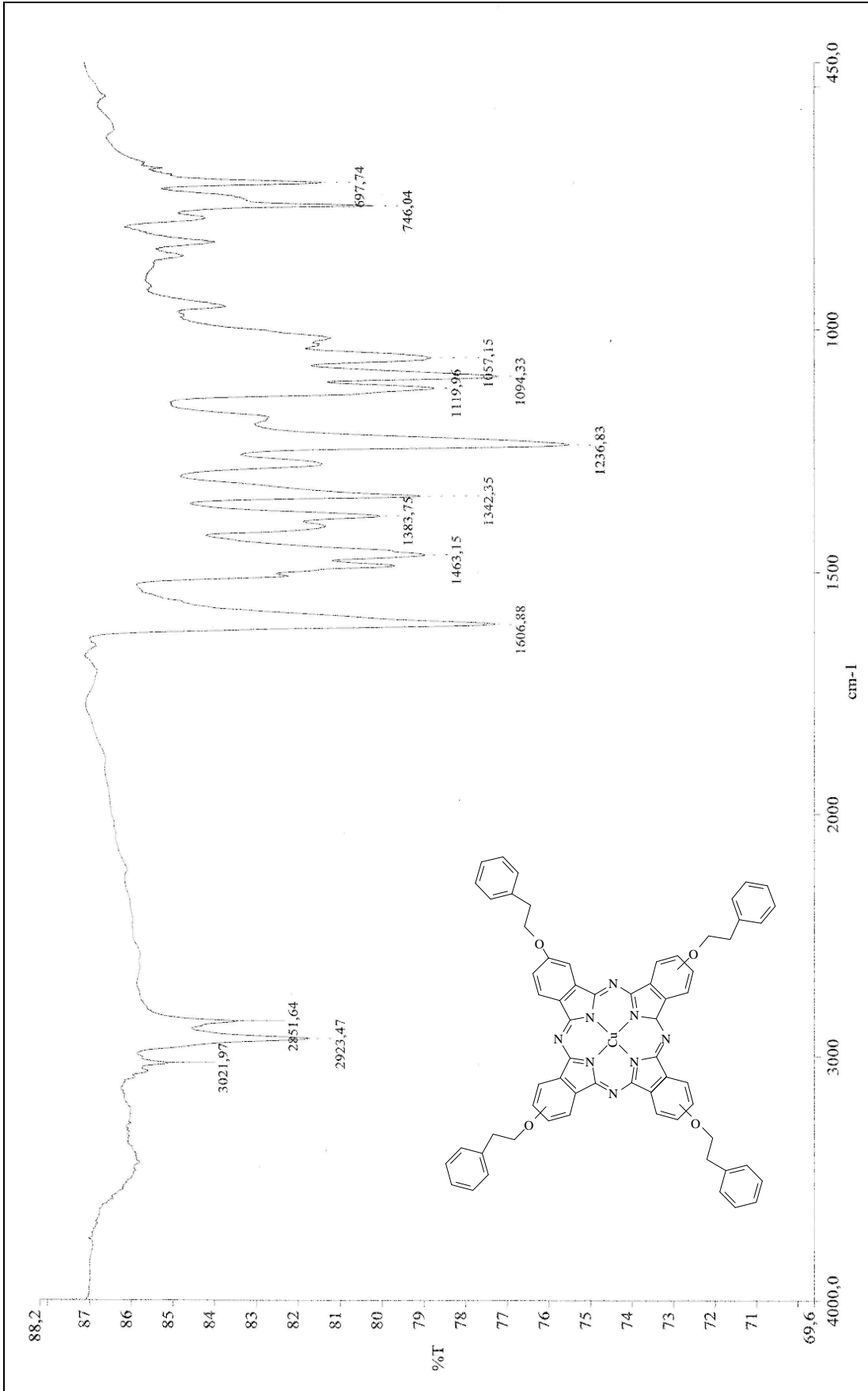
Ek Şekil 42. (9) Bileşiminin kütle spektrumu



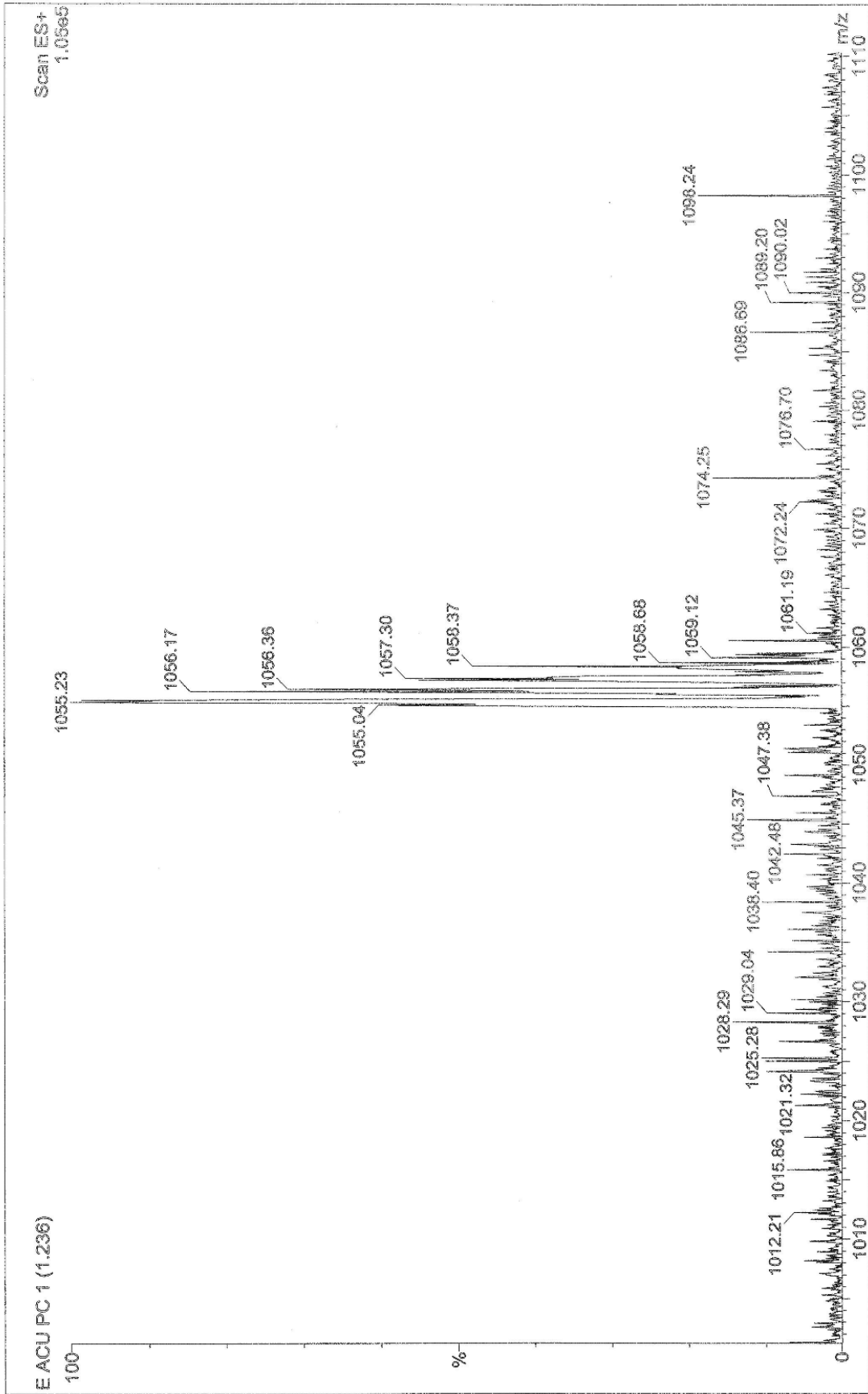
Ek Şekil 43. (9) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



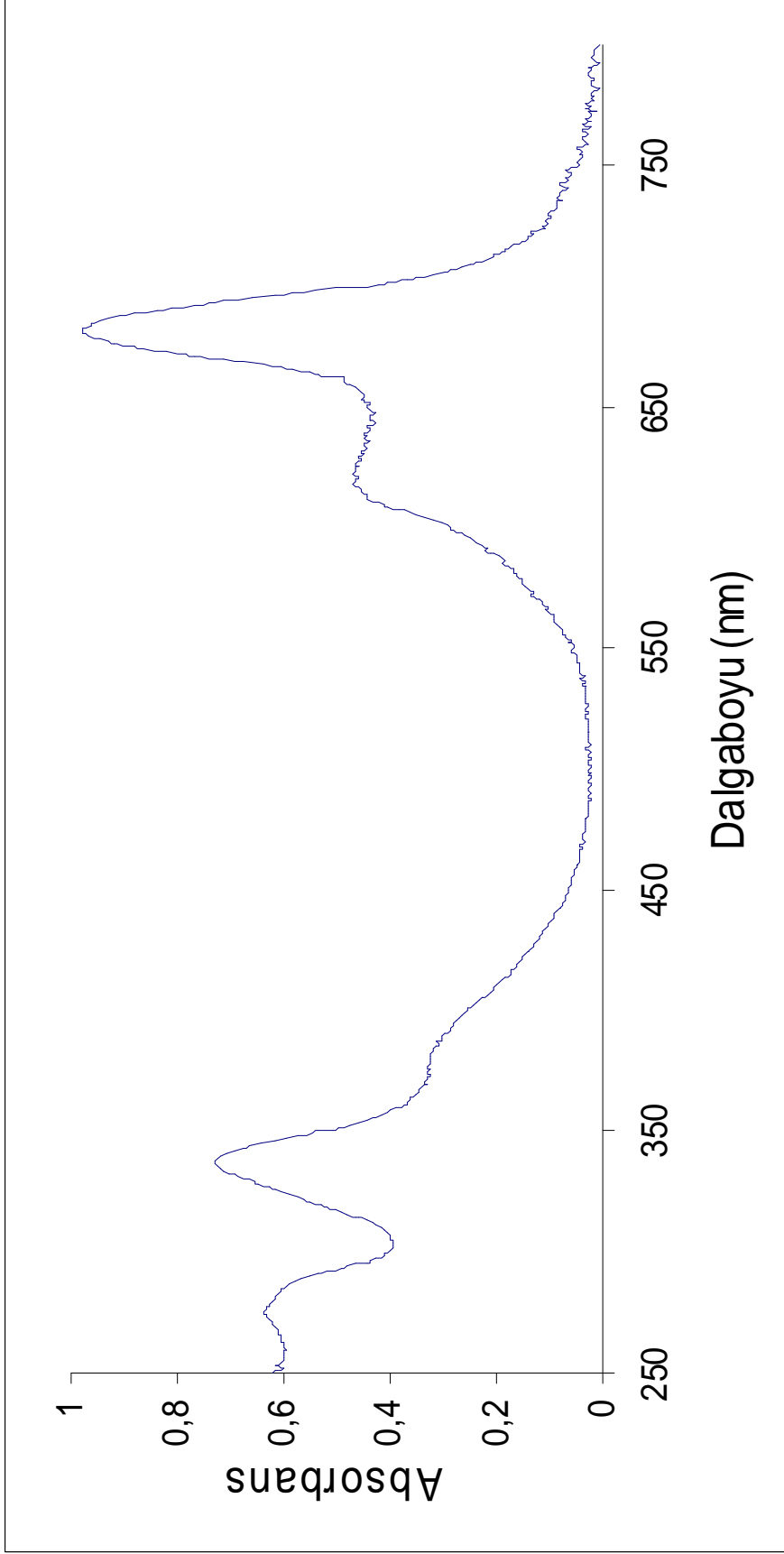
Ek Şekil 44. (9) Bileşiğinin DTA eğrisi



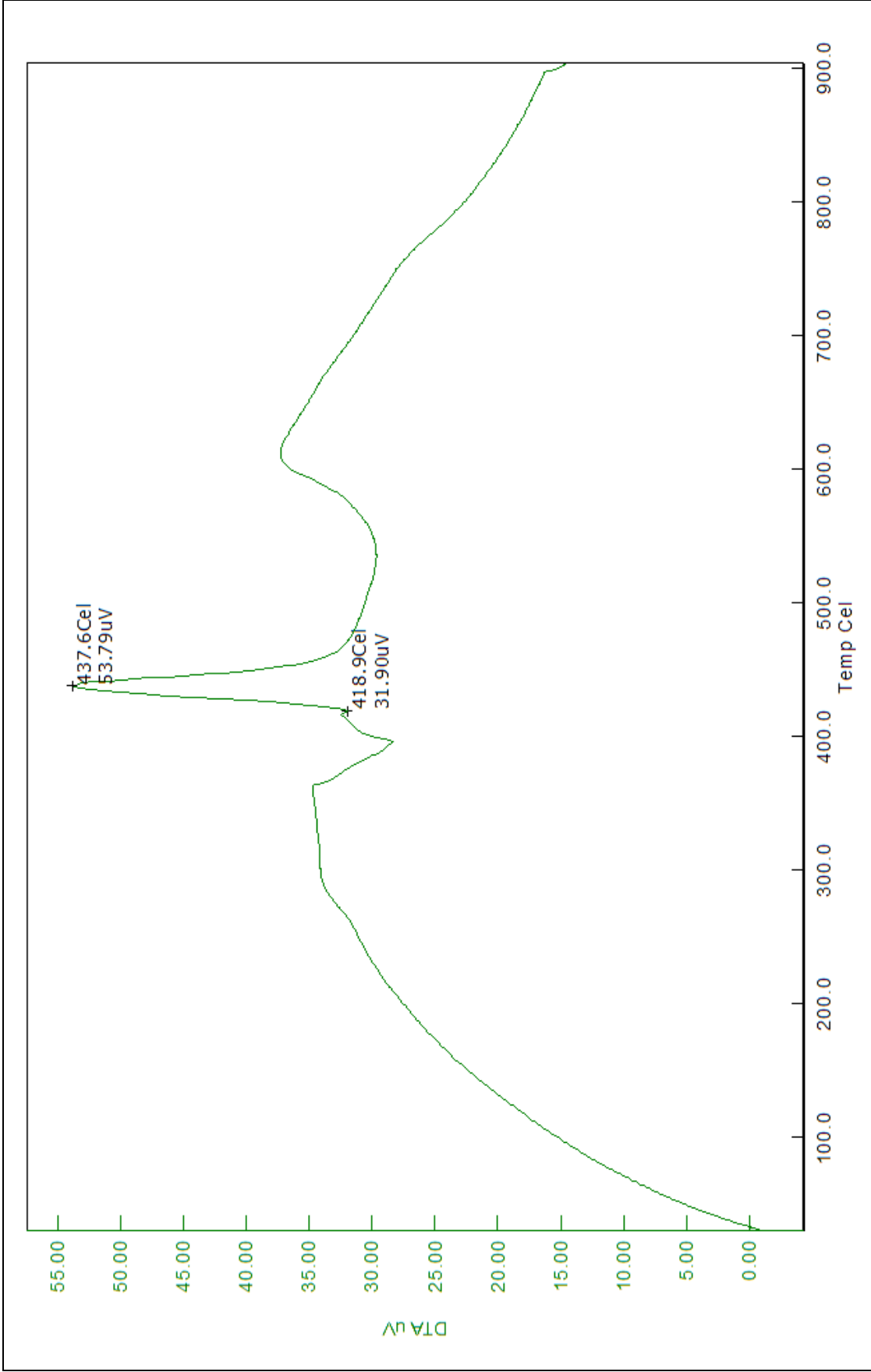
Ek Şekil 45. (10) Bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 46. (10) Bileşimin kütle spektrumu



Ek Şekil 47. (10) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 48. (10) Bileşiğinin DTA eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

22.08.1980 tarihinde Safranbolu'da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Karabük'te tamamladı. 1998 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 4 yıllık eğitiminden sonra 2002 yılında mezun oldu. 2002-2004 yılları arasında Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisansını tamamladı. 2005 yılı Ekim ayında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora programına başladı. Halen Gümüşhane Üniversitesi S.H.M.Y.O'nda Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır. İyi derecede İngilizce bilmekte olup, evlidir.

* Bu tez çalışmasının bir bölümü Acta Crystallographica Section E, Cilt: E66, No: 5, 2010 dergisinde yayımlanmıştır.