

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**PERİFERESİNDE İZOPROPİL GRUPLARI TAŞIYAN YENİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager İzzet YALÇIN

**MART 2017
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**PERİFERESİNDE İZOPROPİL GRUPLARI TAŞIYAN YENİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOZİKSEL VE FOTOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

İzzet YALÇIN

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 / 02 / 2017

Tezin Savunma Tarihi : 13 / 03 / 2017

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Trabzon 2017

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Kimya Anabilim Dalında
İzzet YALÇIN Tarafından Hazırlanan**

**PERİFERESİNDE İZOPROPİL GRUPLARI TAŞIYAN YENİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**


başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 21 / 02 / 2017 gün ve 1690 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Rıza BAYRAK



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında literatürde kayıtlı olmayan bir ftalonitril türevi ve bu ftalonitril türevi üzerinden de dört ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni moleküller için önerilen molekül yapıları enstrümental analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezi yapılan ftalosiyanın bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Lisansüstü çalışmam süresince bilgi ve imkânlarını benden esirgemeyen, her türlü desteğini hissettiğim danışman hocam Sayın Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Fotofiziksel ve Fotokimyasal ölçümlerdeki yardımlarından dolayı Gebze Teknik Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ'a, lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini hep hissettiğim Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Araştırmalarımın zor anlarında yanımda olan ve spektrum yorumlamalarında değerli zamanlarını bana ayıran değerli arkadaşım Arş. Gör. Ümit DEMİRBAŞ'a şükranlarımı sunuyorum.

Tez yazım aşamamda yardımlarından dolayı Ergün GÜLTEKİN'e, desteğini hep yanımda hissettiğim arkadaşım, kardeşim Uğur KAZANCI'ya ve değerli arkadaşım Gülsüm HÜLAKU'ya teşekkürlerimi sunuyorum.

Benim bugünlere gelmemde emeği olan, maddi ve manevi desteğini bir kez olsun eksik etmeyen değerli AİLEM'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

İzzet YALÇIN

Trabzon 2017

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Periferesinde İzopropil Grupları Taşıyan Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU’nun sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

13/03/2017

İzzet YALÇIN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler.....	3
1.3. Ftalosiyanimler.....	4
1.3.1. Ftalosiyanimlerin Yapısı.....	5
1.3.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması.....	9
1.3.3. Ftalosiyanim Türleri.....	10
1.3.3.1. Metalsiz Ftalosiyanimler (H ₂ Pc).....	10
1.3.3.2. Metalli Ftalosiyanimler (MPc).....	10
1.3.3.3. Naftaftalosiyanimler (NPc).....	11
1.3.3.4. Subftalosiyanimler (SubPc).....	12
1.3.3.5. Süper Ftalosiyanimler (SuperPc).....	13
1.3.3.6. Asimetrik Ftalosiyanimler.....	14
1.3.3.7. Çözünebilir Ftalosiyanimler.....	15
1.3.3.8. Polimer Ftalosiyanimler.....	16
1.3.3.9. Eksenel Sübstitüe Ftalosiyanimler.....	17
1.3.4. Ftalosiyanimlerin Özellikleri.....	18
1.3.4.1. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri.....	18
1.3.4.2. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri.....	19
1.3.4.3. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri.....	20
1.3.4.4. Ftalosiyanimlerin IR Spektrumları.....	21
1.3.4.5. Ftalosiyanimlerin ¹ H-NMR Spektrumları.....	21

1.3.4.6.	Ftalosiyanınların Çözünürlük Özellikleri	22
1.3.4.7.	Ftalosiyanınların Agregasyon Özellikleri.....	22
1.3.5.	Ftalosiyanınların Genel Sentez Yöntemleri	23
1.3.6.	Ftalosiyanınların Mekanizması	27
1.3.7.	Ftalosiyanınların Saflaştırma Yöntemleri.....	28
1.3.8.	Ftalosiyanınların Uygulama Alanları	30
1.3.8.1.	Boya	30
1.3.8.2.	Langmuir-Blodgett (LB) Filmleri.....	30
1.3.8.3.	Kimyasal Sensörler	30
1.3.8.4.	Sıvı Kristaller	31
1.3.8.5.	Optik Veri Depolama.....	31
1.3.8.6.	Elektrokromik Görüntüleme	32
1.3.8.7.	Katalizör	32
1.3.9.	Ftalosiyanınların Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri	33
1.3.9.1.	Fotodinamik Terapi (PDT)	35
1.3.9.2.	PDT'nin Mekanizması	36
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	41
2.1.	Kullanılan Cihazlar	41
2.2.	Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler	41
2.3.	Başlangıç Maddelerin Sentezi	41
2.3.1.	4-Nitroftalimid Sentezi	41
2.3.2.	4-Nitroftalamid Sentezi	42
2.3.3.	4-Nitroftalonitril Sentezi	42
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi	43
2.4.1.	4-(4-İzopropilbenziloksi)ftalonitril'in Sentezi (3).....	43
2.4.2.	İzopropil Sübstitüentli Ftalonitrilden Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi (4)	44
2.4.3.	İzopropil Sübstitüentli Ftalonitrilden Çinko Ftalosiyanın Sentezi (5).....	45
2.4.4.	İzopropil Sübstitüentli Ftalonitrilden Titanyum Ftalosiyanın Sentezi (6).....	47
2.4.5.	(4-İzopropilfenil)metanol'den Silisyum Ftalosiyanın Sentezi (7)	48
2.5.	Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçümler	49
2.5.1.	Fotofiziksel Parametreler	49
2.5.1.1.	Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü (Φ_F , τ_F).....	49
2.5.2.	Fotokimyasal Parametreler	51

2.5.2.1.	Singlet Oksijen Kuantum Verimi ($\Phi\Delta$).....	51
2.5.2.2.	Fotobozunma Kuantum Verimi (Φ_d).....	52
3.	BULGULAR.....	54
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	57
4.1.	Sentez ve Karakterizasyon.....	57
4.2.	Agregasyon Çalışmaları	59
4.3.	Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçüm Çalışmaları	67
4.3.1.	Fotofiziksel Ölçüm Çalışmaları.....	67
4.3.2.	Fotokimyasal Ölçüm Çalışmaları	75
5.	ÖNERİLER.....	84
6.	KAYNAKLAR	85
7.	EKLER.....	92
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

PERİFERESİNDE İZOPROPİL GRUPLARI TAŞIYAN YENİ METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İzzet YALÇIN

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

2017, 91 Sayfa, 20 Sayfa Ek

Bu çalışmada, (3) Nolu süstitüe ftalonitril, (4-izopropilfenil)metanol bileşiğinin 4-nitroftalonitril ile kuru DMF içinde kuru potasyum karbonat varlığındaki reaksiyonundan sentezlendi. Bu ftalonitril (3) üzerinden (4) nolu metalsiz ftalosiyanın kuru n-pentanol içerisinde kaynama sıcaklığında elde edilmiştir. Benzer şekilde, (3) nolu ftalonitril bileşiği üzerinden (5-7) nolu metalloftalosiyanınların sentezinde klasik yöntem kullanılmıştır. Sentezlenen yeni ftalosiyanınların agregasyon özellikleri, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri de kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Sentez, Fotodinamik Terapi, Agregasyon, Fotokimya, Fotofizik

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL
AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF NOVEL PERIPHERALLY ISOPROPYL
GROUPS SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

İzzet YALÇIN

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU
2017, 91 Pages, 20 Appendix

In this study, the substituted phthalonitril (*3*) was synthesized by the reactions between 4-nitrophthalonitrile and (4-isopropylphenyl)methanol in dry DMF and in the presence of dry potassium carbonate. Metal free phthalocyanine (*4*) was obtained from these phthalonitrile (*3*) in dry n-pentanol at reflux temperature. Similarly, the classical method was used for the synthesis of metallophthalocyanines (*5-7*) over the phthalonitrile (*3*). The photophysical/photochemical properties and aggregation behaviours of these novel phthalocyanines (*5-7*) have been also investigated extensively.

Key Words: Phthalocyanine, Synthesis, Photodynamic Therapy, Aggregation, Photochemistry, Photophysic

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Azot, oksijen ve kükürt donör atomu içeren makrosiklik bileşikler	3
Şekil 2. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın bileşikleri	5
Şekil 3. Porfirin ve ftalosiyanın molekülleri arasındaki yapısal benzerlik.....	6
Şekil 4. Metalli ftalosiyanın için ideal geometriler	7
Şekil 5. Metalli ftalosiyanınlerde 18- π elektron sistemi.....	8
Şekil 6. Ftalosiyanın molekülleri arasında gerçekleşen π -çakışması	9
Şekil 7. Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sistemi.....	10
Şekil 8. Naftaftalosiyanın örnekleri.....	12
Şekil 9. Subftalosiyanın örneği.....	13
Şekil 10. Süper ftalosiyanın sentez reaksiyonu	14
Şekil 11. Farklı süstitüentlere sahip bir asimetrik ftalosiyanın molekülü	15
Şekil 12. Çözünebilir ftalosiyanın örnekleri.....	16
Şekil 13. Polimerik ftalosiyanın sentez reaksiyonu.....	17
Şekil 14. Eksenel olarak süstitüe edilmiş SiPc'ler	18
Şekil 15. Ftalosiyanınların kristal yapılarının şematik gösterimi	19
Şekil 16. Ftalosiyanınların enerji diyagramı.....	20
Şekil 17. Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların genel UV-Vis spektrumları.....	21
Şekil 18. H ve J tipi agregasyon türleri	23
Şekil 19. Ftalosiyanın başlangıç maddeleri	24
Şekil 20. Metalsiz ftalosiyanınların sentez şeması	24
Şekil 21. Metalli ftalosiyanınların genel sentez şeması.....	26
Şekil 22. Tetrasüstitüe ftalosiyanınların izomerleri.....	27
Şekil 23. Ftalosiyanın molekülü için önerilen oluşum mekanizması	28
Şekil 24. Ftalosiyanınların kullanım alanları.....	33
Şekil 25. Jablonski diyagramı.....	34
Şekil 26. 1900'den günümüze PDT tarihi	36
Şekil 27. Tip 1 ve tip 2 fotooksidasyon mekanizmaların şematik gösterimi.....	37
Şekil 28. Tip 1 ve tip 2 fotooksidasyon mekanizmaları	38

Şekil 29. PDT'nin tümörlü hücreye uygulanma aşaması	39
Şekil 30. PDT yöntemi ile kanser tedavisi	40
Şekil 31. 4-Nitroftalimid'in eldesi.....	42
Şekil 32. 4-Nitroftalamid'in eldesi	42
Şekil 33. 4-Nitroftalonitril'in eldesi	43
Şekil 34. 4-(4-izopropilbenziloksi)ftalonitril eldesi (3).....	44
Şekil 35. Metalsiz ftalosiyenin eldesi (4)	45
Şekil 36. Çinko ftalosiyenin eldesi (5)	46
Şekil 37. Titanyum oksit ftalosiyenin eldesi (6).....	47
Şekil 38. Silisyum ftalosiyenin eldesi (7).....	48
Şekil 39. (4) Nolu H ₂ Pc bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları	60
Şekil 40. (4) Nolu H ₂ Pc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları	61
Şekil 41. (5) Nolu ZnPc bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları	62
Şekil 42. (5) Nolu ZnPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları	63
Şekil 43. (6) Nolu TiOPc bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları	64
Şekil 44. (6) Nolu TiOPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları	65
Şekil 45. (7) Nolu SiPc bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları	66
Şekil 46. (7) Nolu SiPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları	67
Şekil 47. (4) Nolu H ₂ Pc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları.....	68
Şekil 48. (4) Nolu H ₂ Pc bileşiğinin floresans ömür spektrumu	69
Şekil 49. (5) Nolu ZnPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları.....	36
Şekil 50. (5) Nolu ZnPc bileşiğinin floresans ömür spektrumu	71
Şekil 51. (6) Nolu TiOPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları.....	72
Şekil 52. (6) Nolu TiOPc bileşiğinin floresans ömür spektrumu	73
Şekil 53. (7) Nolu SiPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları.....	74

Şekil 54. (7) Nolu SiPc bileşiğinin floresans ömür spektrumu	75
Şekil 55. Fotokimyasal ölçüm düzeneği.....	75
Şekil 56. 1×10^{-5} M konsantrasyonunda (4) Nolu H ₂ Pc ve DPBF karışımının toluen içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler	76
Şekil 57. 1×10^{-5} M konsantrasyonunda (5) Nolu ZnPc ve DPBF karışımının toluen içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler	77
Şekil 58. 1×10^{-5} M konsantrasyonunda (6) Nolu TiOPc ve DPBF karışımının toluen içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler	78
Şekil 59. 1×10^{-5} M konsantrasyonunda (7) Nolu SiPc ve DPBF karışımının toluen içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler	79
Şekil 60. (4) Nolu H ₂ Pc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler	80
Şekil 61. (5) Nolu ZnPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler	81
Şekil 62. (6) Nolu TiOPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler	82
Şekil 63. (7) Nolu SiPc bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler	83

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri	54
Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-Vis spektral değerleri.....	54
Tablo 3. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	55
Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerinin kütle spektral değerleri ve reaksiyon verimleri	55
Tablo 5. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin (4-7) toluen içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri.....	55
Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin (4-7) ve standart Zn(II) Pc 'nin toluen içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri	56

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
ACN	: Asetonitril
BQ	: 1,4-benzokinon
CuCN	: Bakır (I) siyanür
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMSO d ₆	: Dötero dimetilsülfoksit
DPBF	: 1,3-difenilizobenzofuran
En	: Erime noktası
HCl	: Hidroklorik asit
HMDS	: Hegzametildisilazan
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
H ₂ Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
IR	: Infra red
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbitali
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
M	: Metal
MPc	: Metalloftalosiyenin
NH ₄ Cl	: Amonyum klorür
np	: Non-periferel
P	: Periferel
Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik terapi
R	: Alkil grubu
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi
Zn(OAc) ₂	: Çinko(II) asetat

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

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon bileşiklerindeki bazı maddeler ilk zamanlarda, kimyacılar oldukça karmaşık gelmiş dolayısıyla bu maddeler “kompleks bileşikler” olarak adlandırılmıştır. Günümüzde ise bu tür maddelere “koordinasyon bileşikleri” bu bileşikleri inceleyen bilim dalına da “koordinasyon kimyası” adı verilmiştir [1].

Koordinasyon kimyası alanındaki ilk başarılı yaklaşım bilim adamı Alfred Werner'den gelmiştir. Werner 1893'de adıyla anılan bir teori ortaya atmıştır. O dönemki bilim adamları 20 yıla yakın bir süre bu teori ile ilgilenmediler. Ancak Werner 1911'de teorisinin bir kısmının gereği olan bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını da gösterince bilim adamları bu alana ilgi duymaya başladılar [2].

Kompleks bileşikler veya diğer adı koordinasyon bileşikleri bir metal katyonunun inorganik iyonlarla veya polar organik moleküller ile verdiği katılma ürünleridir. Bu bileşiklerde katyona “merkez atom” denirken merkez atoma bağlanan gruplara “ligand” adı verilir. Merkez atom elektron çifti alan (akseptör) bir Lewis asidi iken ligandlar elektron çifti veren (donör) Lewis bazlarıdır. Merkez atom ile ligandlar arasında elektron çifti alış veriş ile oluşan bağa “Koordine Kovalent Bağ” adı verilir. Ligandlarda elektron çifti veren atom, donör atomdur ve dış (dentat) olarak adlandırılır. Donör atom sayısına bağlı olarak ligandlar tek dişli (monodentat) ve çok dişli (polidentat) ligandlar olmak üzere ikiye ayrılır. Metal ile reaksiyona giren ligand donör özelliğe sahip iki ya da daha fazla atom içeriyorsa bu durumda kompleks bileşik bir ya da daha fazla halkalı yapı içerir. Meydana gelen molekül “şelat bileşiği” veya “metal şelat” olarak adlandırılır ve metal ile reaksiyona giren bu tür ligandlara “şelat teşkil edici” denir [3]. Genel olarak bütün şelatlar beşli ya da altılı halkalar meydana getirirler. Halkalar doymuş ise beş üyeliler, doymamış ise altı üyeliler sağlamdır. Diş sayısı arttıkça kompleksin sağlamlığı da artar [4]. Bir koordinasyon bileşiğinde katyona veya merkez atomuna bağlanan donör atomlarının sayısına o bileşiğin “koordinasyon sayısı” denir. Koordinasyon sayısı 2 ile 12 arasında değişir; fakat en çok rastlananlar 4 ile 6'dır. Koordinasyon sayısı, Alfred Werner'in de kendi teorisinde açıkladığı üzere yardımcı (yan) valens ile belirlenir. Bir koordinasyon bileşiğinde merkez

atomu ile koordine olmuş grupların veya ligantların içinde bulunduğu hacme “iç koordinasyon küresi” denir. Bu şekilde merkez iyonu ve ligantlar, bileşiğin iç koordinasyon küresini oluştururken, iç küreden başka çoğu kez negatif ve pozitif iyonlar içeren bir de “dış koordinasyon küresi” vardır. Dış koordinasyon küresinde yer alan iyonlar kompleks iyonuna iyonik olarak bağlanırlar ve bu bileşik suda çözüldüğünde serbest iyonlar halinde ayrılırlar. Bunun tersine merkez iyonu ile ligandlar arasındaki bağ yüzde yüz iyonik karakterde değildir ve çözeltide iç koordinasyon küresinin tamamı bir kompleks halinde bulunur [5].

Ligantların donör özelliklerinin bağ oluşumunda önemli olması sebebiyle, oluşacak olan koordinasyon bağı, metal ve ligandların özelliklerine bağlı olarak farklı ölçüde kovalent ve iyonik karaktere sahiptir. Bu nedenle kompleks veya şelat bileşiğini gösterecek özellikler, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların delokalizasyonuna bağlıdır. Bu sebepten dolayı koordinasyon bileşikleri, organik ve inorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkar. Klasik kimya teorileri, bu bağ karakterlerini açıklamada güçlük çekse de her bir teori bu yapıların belirli bir kısmını açıklayabilir. Koordinasyon bileşiklerinin yapısının aydınlatılması için ele alınan ilk teori Valens Bağ Teorisi'dir. Bu teori; merkez atomun valens orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak, söz konusu orbitaller arasında bir hibritleşmenin varlığı ve buna bağlı olarak oluşan sigma(σ) bağlarını esas alır. Koordinasyon bileşiklerinin yapısını aydınlatmak için kullanılan daha gerçekçi bir teori de Kristal Alan Teorisi'dir. Bu teori, metal-ligant bağının “iyonik” karakter taşıdığını kabul ederek, 1950'li yıllara kadar Valans Bağ Teorisi ile açıklanmayan bazı özellikleri açıklayabilmiştir. Bunu takip eden yıllarda Molekül Orbital Teori ve Ligant Alan Teori gibi daha gelişmiş teorilerle bu moleküllerin yapılarının aydınlatılması mümkün olmuştur [1].

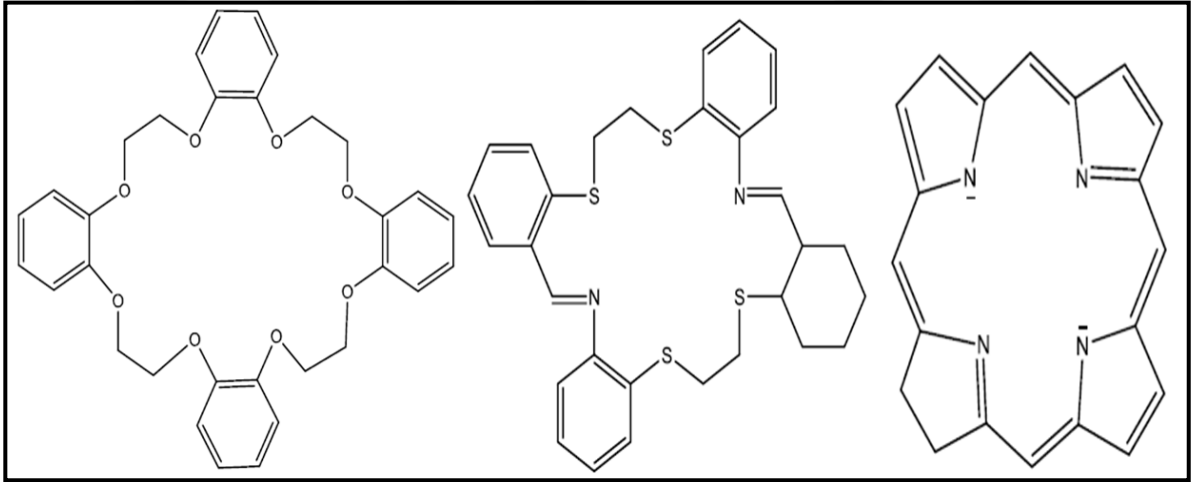
Koordinasyon bileşikleri, sahip oldukları özellikler nedeniyle son zamanlarda büyük bir ilgi görmektedir. Bu nedenle koordinasyon bileşikleri, bilimde ve sanayide olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır. Örneğin, kandaki hemoglobin molekülünün “hem” kısmında ve klorofil molekülünün yapısında kullanılır. Bu moleküllerin biyolojik sistemlerdeki rolleri ihmal edilemez bir gerçektir. Hemoglobinin oksijen taşıma özelliği ve klorofilin bitkilerde oksijen üretiminin önemi ve bu bileşiklerin nedenli önemli olduğunun bir göstergesidir. Canlı ortamları ve yaşadığımız çevreyi tehdit eden ve yok olmasına neden olan, özellikle Pb^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2} ve Ti^{+2} gibi çok zehirli ağır metal katyonlarının

sebeple olduğu kirlilik ve hasarların giderilmesi, canlı organizmalara zarar vermeden bunu gerçekleştiren koordinasyon bileşikleri sayesinde mümkündür.

Dünya çapında bir ilgiye sahip olan koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanları bunlarla sınırlı değildir. Ayrıca, ilaç sanayinde, ateşe dayanaklı malzeme üretiminde, analitik reaktiflerde, otooksidasyon katalizörlerinde, polimer sanayisinde, boyar madde endüstrisinde, su geçirmez malzeme üretiminde, biyolojik sistemlere model bileşikler olarak, cevher zenginleştirme ve ağır metal ekstraksiyonlarında kullanılmaktadır [6].

1.2. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik bileşikler, ortaklanmamış ya da siklik bir iskelete bağlanmış donör atomları içeren siklik organik bileşiklerdir. Genellikle makrosiklik bileşikler en az üç donör atom (oksijen, azot, fosfor gibi atomlar) içerirler ve makrosiklik halka minimum dokuz atomdan meydana gelir. Makrosiklik bileşiklerin yapıları incelendiğinde, hidrofilik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çevreden oluşmaktadır [7].



Şekil1. Azot, oksijen ve kükürt donör atomu içeren makrosiklik bileşikler

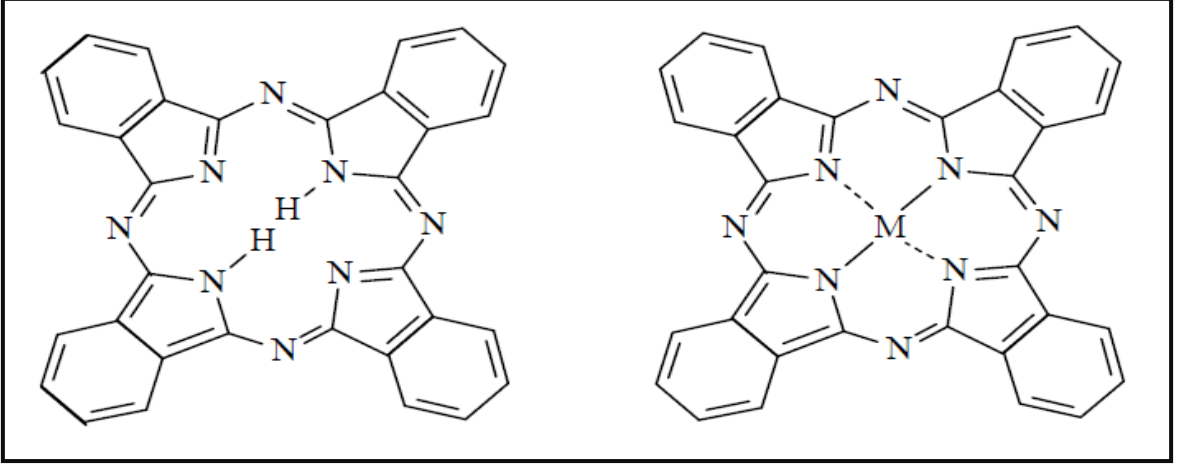
Ftalosiyeninler, kriptandlar, porfirazinler, poliyeterler, politiyoeterler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşik sınıfında yer alır. Makrosiklik yapılardan olan poliyeterler, politiyoeterler ve poliaminler çok ilginç ve farklı iyon bağlama özellikleri gösterirler.

Özellikle poliyeterler alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı kuvvetli affinite gösterirler. Bundan dolayı biyolojik sistemlerde iyon taşınması ile ilgili çalışmalarda “iyon taşıyıcı molekül” olarak kullanılırlar [8].

1.3. Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin adını yunancada mineral yağı anlamına gelen *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinden alır. Ftalosiyaninler $18-\pi$ elektron sistemine sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) düzlemsel makro halkalardan oluşmuş yapılardır. Koyu maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen koyu renkleri vardır. Ftalosiyaninler genel olarak tetrabenzotetraazaporfirinler veya dört izoindolün birimlerinin kondenzasyon ürünleri olarak bilinirler. Metalli ftalosiyaninlerin oluşumu, molekülde merkezde bulunan izoindolin hidrojen atomlarının metal ile yer değiştirmesi sonucu oluşur [9].

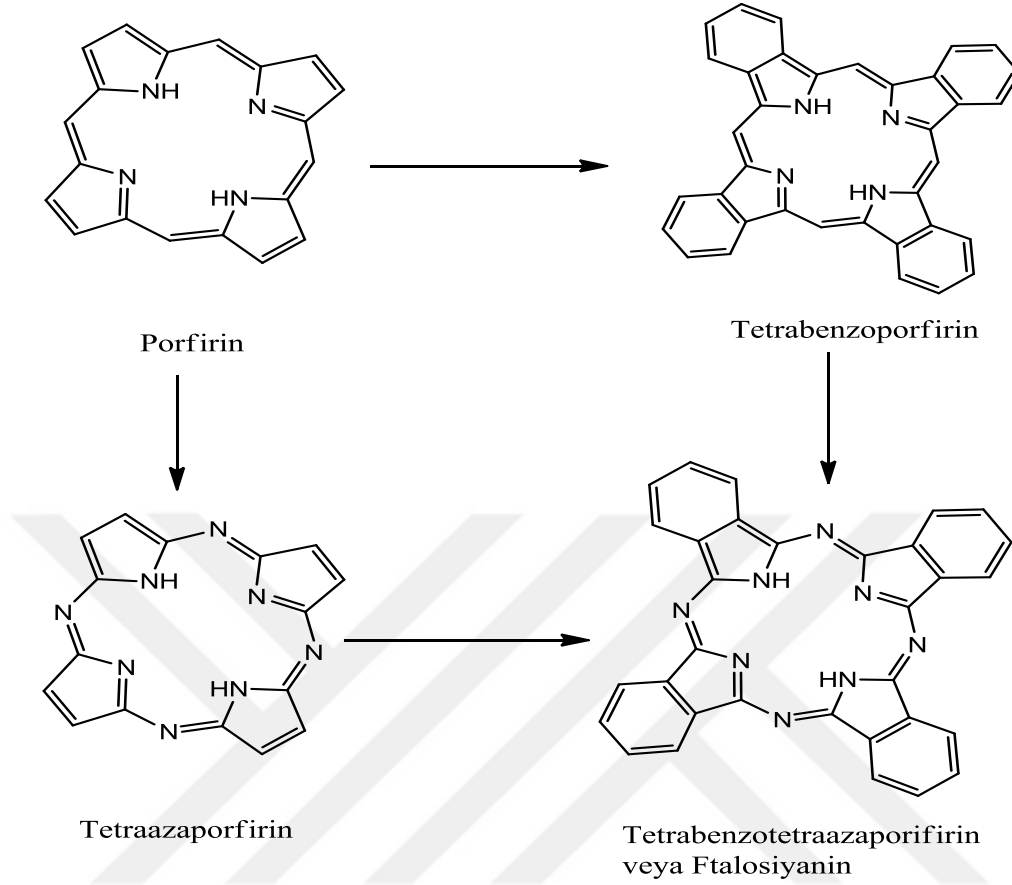
Ftalosiyanin (Pc) molekülü ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından o-siyanobenzamidin, ftalimit ve asetik asitle sentezi sırasında koyu renkli, çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiş, fakat yapısı aydınlatılamamıştır. Daha sonra 1927 yılında, Diesbach ve Von der Weid, bakır ftalosiyanini, o-dibromobenzen ile bakır(I)siyanürün piridinde kaynatılması sırasında mavi renkli bir ürün olarak %23 verimle elde etmişlerdir [10]. Ftalosiyaninlerin yapısı 1932’den 1933’e kadar Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar neticesinde aydınlatılmıştır. Linstead ftalosiyaninler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapılarını doğrulamış, X-ışını ve elektron mikroskobu gibi metodlarla da ftalosiyaninlerin düzlemselliği tespit edilmiştir [11].



Şekil 2. Metalli ve metallsiz ftalosiyenin bileşikleri

1.3.1. Ftalosiyenin Yapısı

Ftalosiyeninler dört iminoizindol biriminden oluşan kavite boşluğuna uygun büyüklükte çeşitli metallerin (Cu^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Si^{+4} , Ti^{+4} vb.) yerleşebildiği, porfirin halka düzlemine oldukça benzeyen simetrik bir makrosiklik moleküldür. Porfirinlerden dört benzo alt birimi içermeleri ve mezo pozisyonunda dört azot bulunmasıyla farklıdır ve bu sebeple tetrabenzotetraazaporfirin olarak tanımlanabilirler. Düzlemsel konjuge $18-\pi$ elektron sistemi sebebiyle ftalosiyeninler de porfirinler gibi yüksek aromatik özellik gösterirler [10]. Ftalosiyenin ile porfirin molekülü arasındaki yapısal benzerlik şekil 3'te gösterilmiştir.

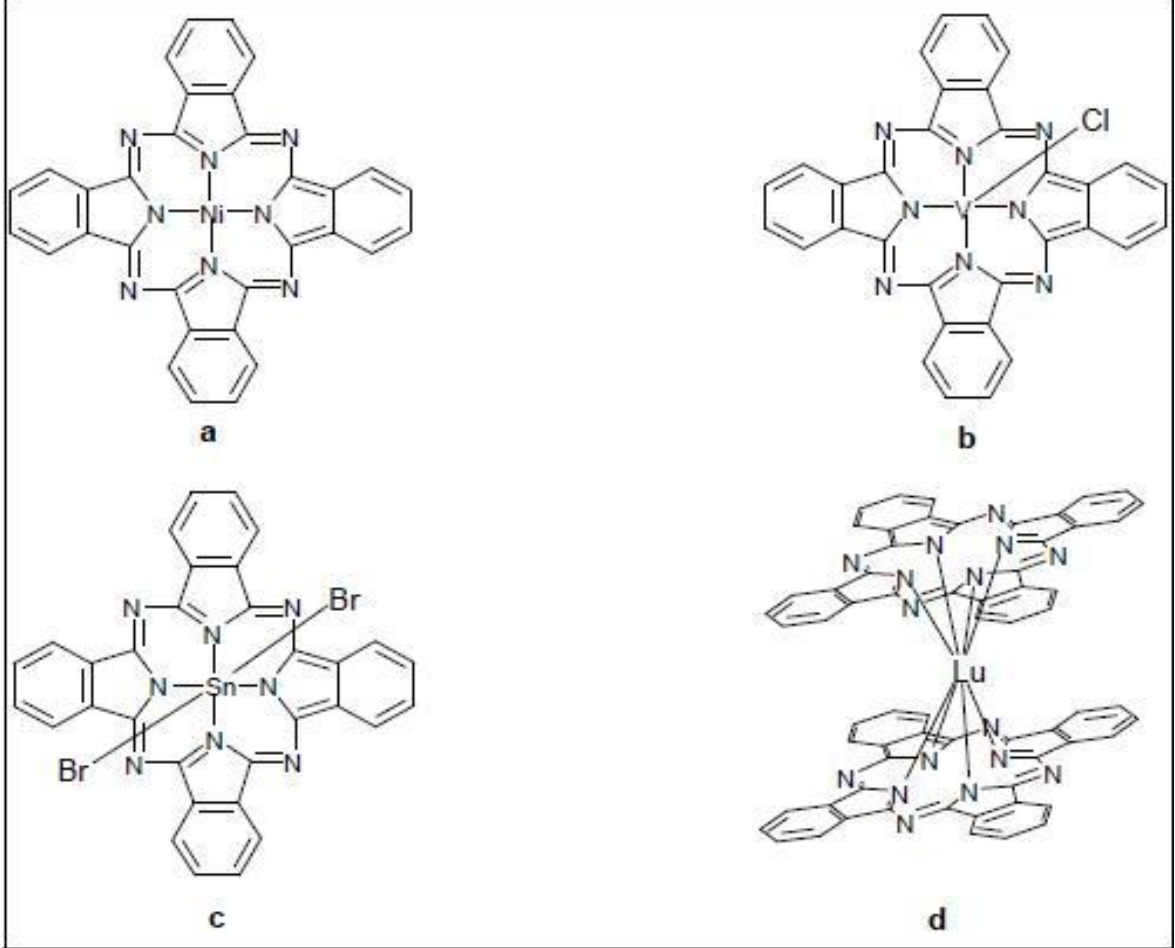


Şekil 3. Porfirin ve ftalosiyenin molekülleri arasındaki yapısal benzerlik

Bugün yaklaşık 70 elementin ftalosiyeninlerle koordinasyon bağı yaptığı bilinmektedir. Bu elementlerin önemli bir kısmı metal olmakla birlikte metaloitler olarak bilinen bor, silisyum, germanyum, ve arsenik gibi elementlerde ftalosiyeninlerle koordine olur. Kare düzlem ftalosiyeninlerin koordinasyon sayısı dördtür. Ftalosiyeninler halka merkezine koordine olan metale bağlı olarak daha yüksek koordinasyonlu kompleksler de oluşturabilirler. Metal türüne bağlı olarak ortaya çıkan bu farklılık ftalosiyeninlerin karepiramit veya oktahedral geometride kompleksler meydana getirmesini sağlar. Bu tip yüksek koordinasyonlu geometrilerde halkaya koordine olmuş merkez metale aksiyel pozisyonlardan klor, su veya piridin gibi ligantlar bağlanabilir. Ayrıca, ftalosiyeninler, lantanit ve aktanitlerle, merkez metalin arada bulunduğu, iki ftalosiyenin molekülünün toplam sekiz koordinasyon yaparak metale bağlandığı sandviç türü metal komplekslerini de verebilir. Farklı ligantların aksiyel pozisyonlardan bağlanmalarıyla veya benzer

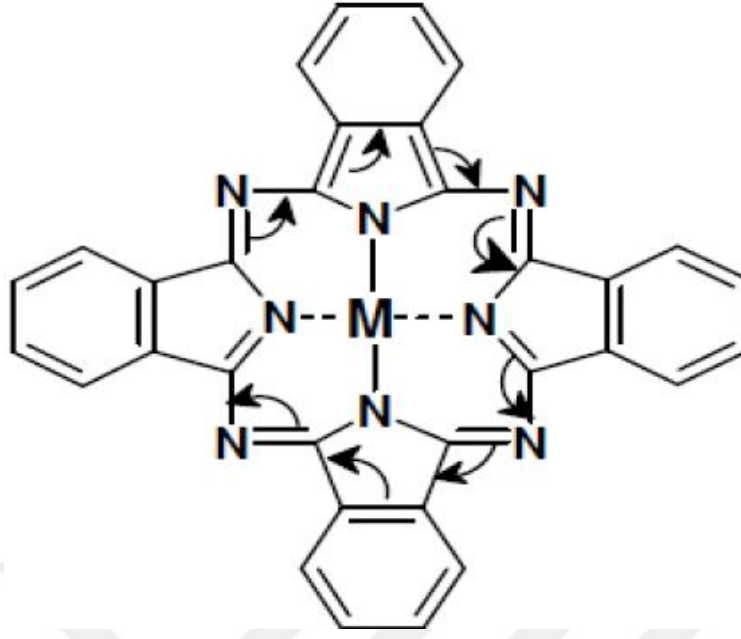
halkasına yapılabilecek süstitüsyon reaksiyonlarıyla birçok ftalosiyanın türevi sentezlenebilir [12].

Metalli ftalosiyanın için ideal geometriler Şekil 4’te verilmiştir. a) kare düzlem b) kare piramit c) oktahedral d) sandviç şeklindeki yapılarıdır.



Şekil 4. Metalli ftalosiyanın için ideal geometriler

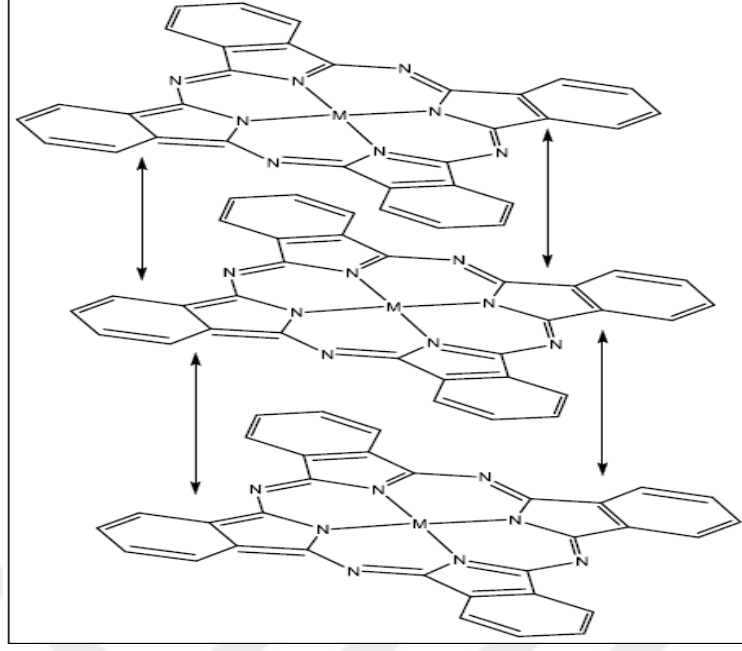
Ftalosiyanınlerin $18-\pi$ elektronik sisteminden kaynaklanan güçlü aromatik özelliği nedeniyle meydana gelen π çakışması olayı (π -stacking), bu bileşiklerin çözünürlüğünü düşüren en önemli faktördür. Şekil 5’te metalloftalosiyaninlere (MPc) ait $18-\pi$ elektron sistemi görülmektedir. Ftalosiyanın molekülleri arasında gerçekleşen bu güçlü π elektron etkileşimi engellendikçe çözünürlükleri artar. π -çakışması; merkez atoma aksiyel pozisyonlarından ligantların bağlanması, yeterince geniş hacimli süstitüentlerin periferik veya nonperiferik çevreye bağlanmaları gibi yöntemlerle önlenir.



Şekil 5. Metalli ftalosiyanimlerde 18- π elektron sistemi

Genel olarak oksidasyon basamağı +3 ve +4 olan merkez metal katyonları aksiyel ligantlarla bağ yapma eğilimindedir. Al, Si, Ge, Ti, ve Sn ftalosiyanim kompleksleri bu tip yapılara örnek olarak gösterilebilir. Bunun yanında piridin gibi uygun ligantlarla, merkez metal katyonlarının büyük çoğunluğu aksiyel pozisyonundan bağlanarak koordinasyon bağı yapar. Bu tür bağlanmalar MPC bileşiğinin piridin ve kinolin gibi çözücülerde çözünürlüğünü artırır. Şekil 6'da metal ftalosiyanimlerin π -çakışması görülmektedir.

Ftalosiyanim yapısında bulunan benzen halkasına nonperiferal substitüentlerin bağlanması π -çakışmasını önlemek için en etkili yöntemdir. Nonperiferal substitüe ftalosiyanimlerde meydana gelen molekül içi sterik engellemeler molekülün aromatikliğini azaltıp ftalosiyanim halkasının düzlemselliğini bozarak çözünürlüğünü artırırken, periferal substitüe ftalosiyanimlerde bu durum söz konusu olmadığından π -çakışmasını önlemek için çok daha fazla hacim kaplayan substitüentlere ihtiyaç vardır. Halka düzlemselliğinin çok daha az bozulması ve rezonans kararlılığının daha yüksek olması sebebiyle periferal substitüe ftalosiyanimler çok daha avantajlıdır. Bu sebeple C_4 simetrisindeki oktapiferal substitüe ftalosiyanimler medikal ve biyokimyasal uygulamalarda daha fazla tercih edilmektedir [10].

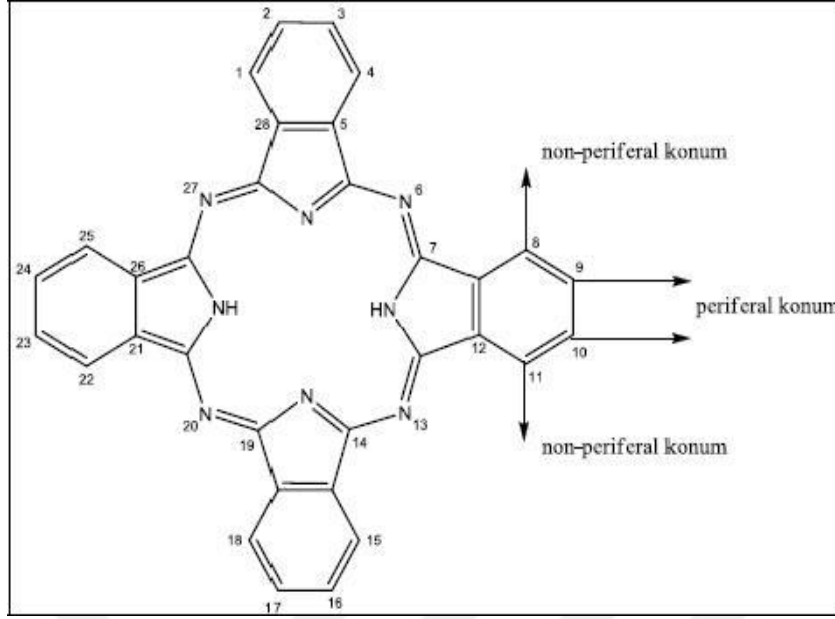


Şekil 6. Ftalosiyenin molekülleri arasında gerçekleşen π -çakışması

1.3.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Metal içeren ftalosiyaninlerde katyon ftalosiyaninden önce yazılır ve MPc olarak, metal içermeyen ftalosiyaninlerde ise H₂Pc ya da sadece Pc olarak kısaltma yapılır.

Ftalosiyanin halkası Şekil 7'deki gibi numaralandırma sistemi ile numaralandırılır. Bu makrosiklik sistemde dört benzen halkasına bağlanabilecek on altı yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 karbon atomları periferel (dış, dışa ait), 1,4,8,11,15,18,22,25 karbon atomları ise nonperiferel (periferel olmayan) yerler diye adlandırılır [13].



Şekil 7. Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sistemi

1.3.3. Ftalosiyanin Türleri

1.3.3.1 Metallsiz Ftalosiyaninler (H_2Pc)

Ftalonitrillerden, genelde çözücünün kullanılıp kullanılmamasıyla metallsiz ftalosiyaninler sentezlenebilir [14]. En fazla kullanılan çözücüler, n-pentanol ve DMAE (2-(N,N-dimetilamino)etanol) gibi hidrojen verici çözücülerdir [15]. DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0]undek-7-en) gibi bazik bir katalizör ürün verimini artırmak için kullanılmaktadır. Lityum ya da sodyum gibi alkoksit bazları kullanıldığında ise, alkali metal ftalosiyaninleri oluşur. Bu alkali metal ftalosiyanin bileşiğine su ya da asit eklenirse serbest baz olan metallsiz ftalosiyanin oluşur. Çözücünün kullanılmadığı metallsiz ftalosiyanin eldesi için, ftalonitril ve hidrokinon yaklaşık 200 °C’de ısıtılır [16,17].

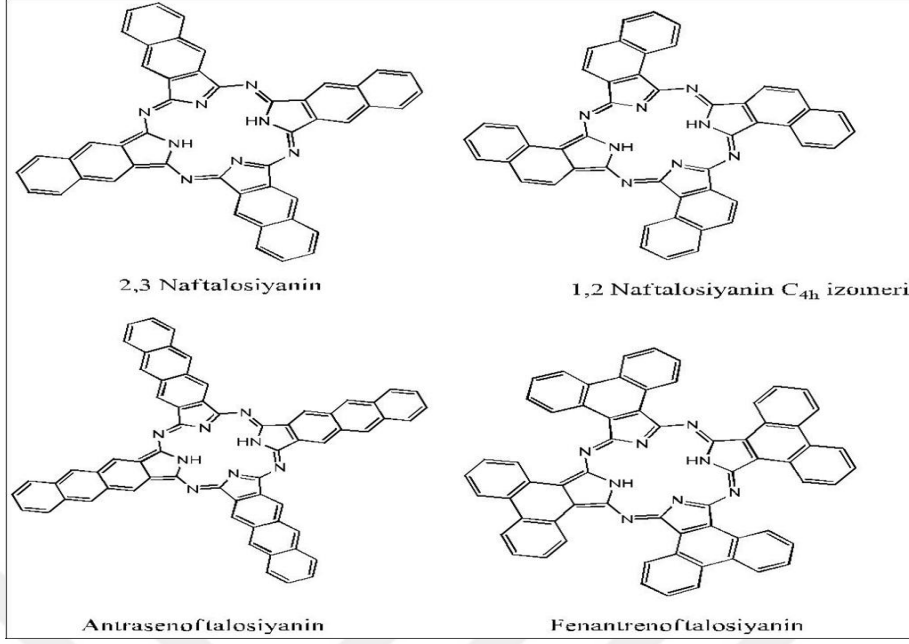
1.3.3.2. Metalli Ftalosiyaninler (MPc)

Metalli ftalosiyaninler metallsiz ftalosiyaninlere göre daha kolay ve daha yüksek verimde sentezlenir. Bunun sebebi reaksiyon sırasında metalin oluşturduğu template etkidir. Bu sayede reaktantlar uygun pozisyonda birbirlerine bağlanırlar. Metalli

ftalosiyeninlerin sentezinde n-pentanol gibi kaynama noktası yüksek çözücüler kullanılır. Reaksiyon bu alkollerin kayama sıcaklığında gerçekleştirilir. Bazik katalizör olarak genelde DBU kullanılır. Günümüzde metalli ftalosiyeninlerin sentezi çok çalışılan bir konu haline gelmiştir. Bunun nedeni metalli ftalosiyeninlerin çok iyi iletkenlik göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturmalarıdır. Ayrıca metalli ftalosiyenilerin moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilip çeşitli özellikleri incelenebilir [18].

1.3.3.3. Naftaftalosiyeninler (NPc)

Naftaftalosiyeninler her bir izoindol alt birimlerine bir benzo halkasının eklenmesi ile oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. İlave π -elektron sistemleri nedeniyle genellikle koyu yeşil renkte kristal bileşiklerdir. Kolayca süblimleşemezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar [18,19]. Genel olarak ftalosiyenin analoglarında π -elektron sistemindeki genişleme HOMO-LUMO enerji farkının azalmasına sebep olur. Genişlemiş π -elektron sistemi moleküller arası π - π etkileşimini artırarak agregasyonu (kümelenme) güçlendirirken bu tip moleküllerin çözünürlüğünü daha da zorlaştırır [20]. İki tip naftaftalosiyenin molekülü sentezlemek mümkündür. 1,2-naftaftalosiyenin ve 2,3-naftaftalosiyeninidir. 2,3-naftaftalosiyenin tek izomer olarak sentezlenirken 1,2-naftaftalosiyenin 4 izomer karışımı (C_{4h} , C_s , D_{2h} , C_{2v}) halinde elde edilir [21,22].

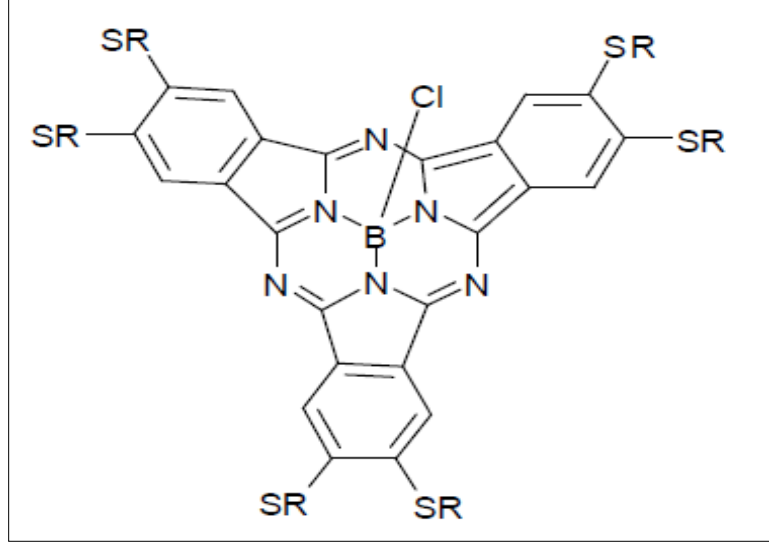


Şekil 8. Naftaftalosiyenin örnekleri

1.3.3.4. Subftalosiyeninler (SubPc)

Merkel ve Ossko tarafından ilk kez 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerinin reaksiyonundan elde edilmiştir [23].

Subftalosiyeninler 14- π elektron sistemine sahip, görünür bölgede absorpsiyon bantları veren bileşiklerdir. Ftalosiyeninlere benzer biçimde 305 nm'de Soret bandı ve 565 nm'de Q bandına ait güçlü absorpsiyon bantları verirler. Subftalosiyeninler kase şeklinde bileşiklerdir. Bor atomuna aksiyal pozisyondan bağlanan ligantlar kase şeklindeki bu yapının alt kısmına yerleşir [24].

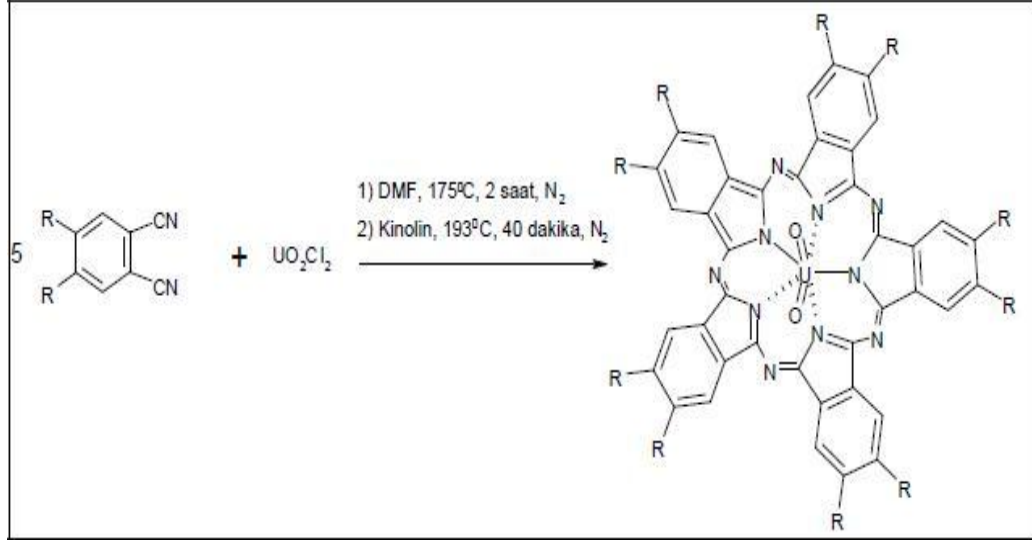


Şekil 9. Subftalosiyenin örneği

1.3.3.5. Süperftalosiyaninler (SuperPc)

Süperftalosiyaninler 22 π -elektronuna sahip konjuge makrosikliklerdir. Süperftalosiyaninlerin en çok bilinen sentez yöntemi kuru DMF’li ortamda süstitüe ftalonitril ile UO_2Cl_2 ’nin siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilirler. Bileşiğin yapısı aydınlatıldığında uranil katyonunun beş iminoizoindol birimini kenetlediği görülmüştür. Aksiyel kısımdan oksijen atomlarının bağlı bulunduğu beşgen çift piramit yapısı oluşmuştur [25].

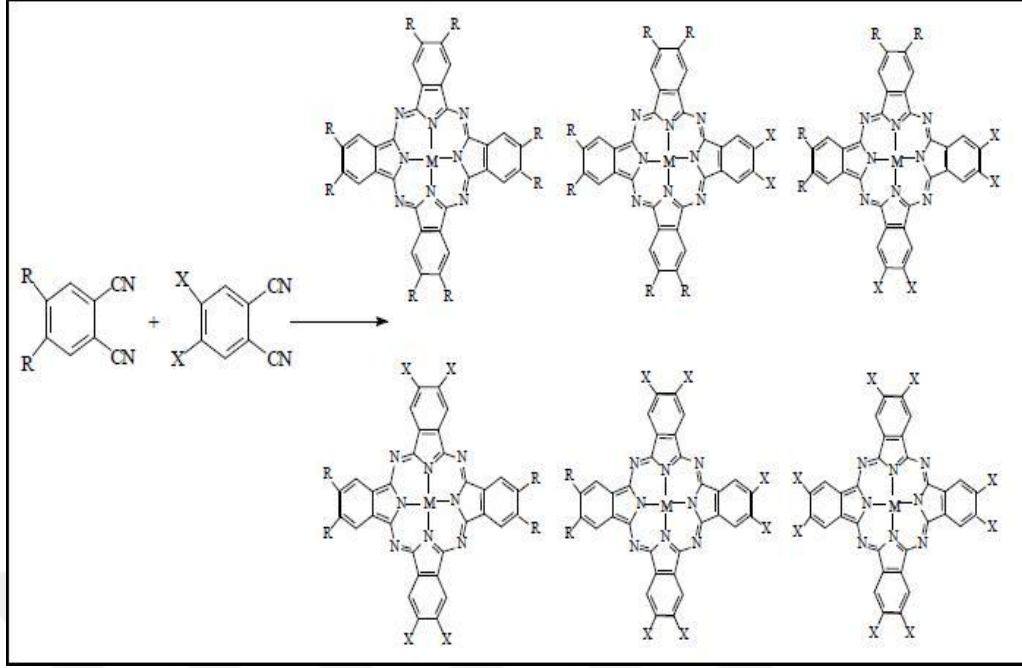
Süperftalosiyaninlerin UV-vis spektrumunda genellikle, ftalosiyaninlerde Q bandına karşılık gelen 912 nm’de şiddetli bir bant ve 810 nm ‘de bir omuz oluşur. Ayrıca ftalosiyaninlerde Soret bandı olarak bilinen bant, süperftalosiyaninler için yaklaşık 420 nm’de gözlenir [25].



Şekil 10. Süper ftalosiyanın sentez reaksiyonu

1.3.3.6. Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler, asimetrik süstitüe bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6- süstitüe hali) veya iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Kobayashi ve arkadaşları tarafından iki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB türünde tek bir ürünün sentezi yapılmıştır. Bu sentez iki ekivalent disiyanobenzo-15-taç-5, iki ekivalent 3,6- difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260 °C de 20-30 dakika ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Bu tür asimetrik ftalosiyanin türevlerinin saflaştırılması güçtür. Saf ürün elde edebilmek için, ham ürünü birkaç kez farklı çözücü sistemleri ile bazık alümina kolondan geçirilmesi gerekir [26].

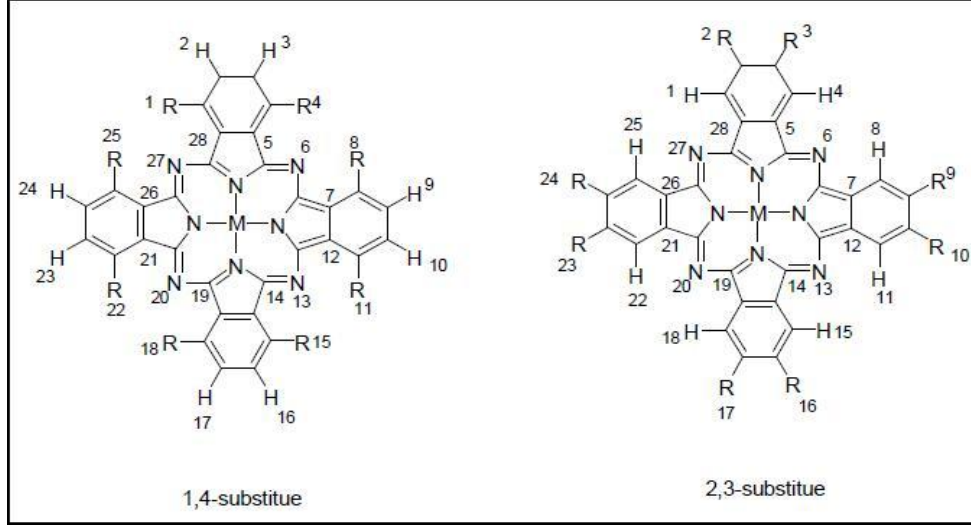


Şekil 11. Farklı süstitüentlere sahip bir asimetrik ftalosiyanın molekülü

1.3.3.7. Çözünebilir Ftalosiyanınlar

Ftalosiyanınların çözünürlüğü genel olarak çevresine uzun zincirli, büyük hacimli grupların bağlanması ile ve metalofthalosiyanınlarda merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşmesine izin verilmesi durumunda artırılabilir [27].

2,3,9,10,16,17,23,24- veya 1,4,8,11,15,18,22,25- konumlarından ligandların bağlanması ile elde edilen tetra veya okta süstitüe ftalosiyanınlar elde edilir. Bunlar sırası ile 2,3- ve 1,4- süstitüe ftalosiyanınlar olarak adlandırılır [27].

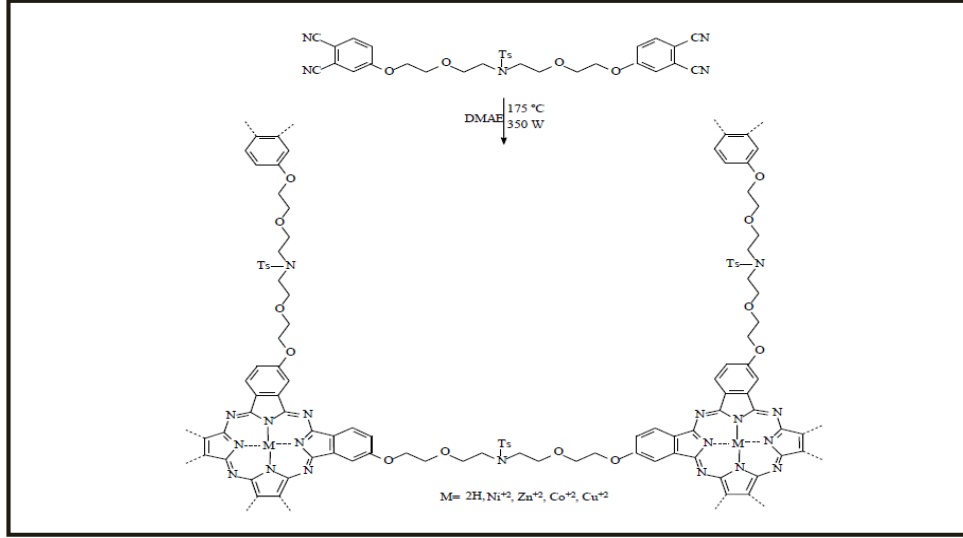


Şekil 12. Çözünebilir ftalosiyanın örnekleri

1.3.3.8. Polimer Ftalosiyaninler

Polimerik ftalosiyaninler, reaksiyona giren maddelerin stokiometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona girmesi ile elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanın biriminin dianyonik formunu oluşturur [28].

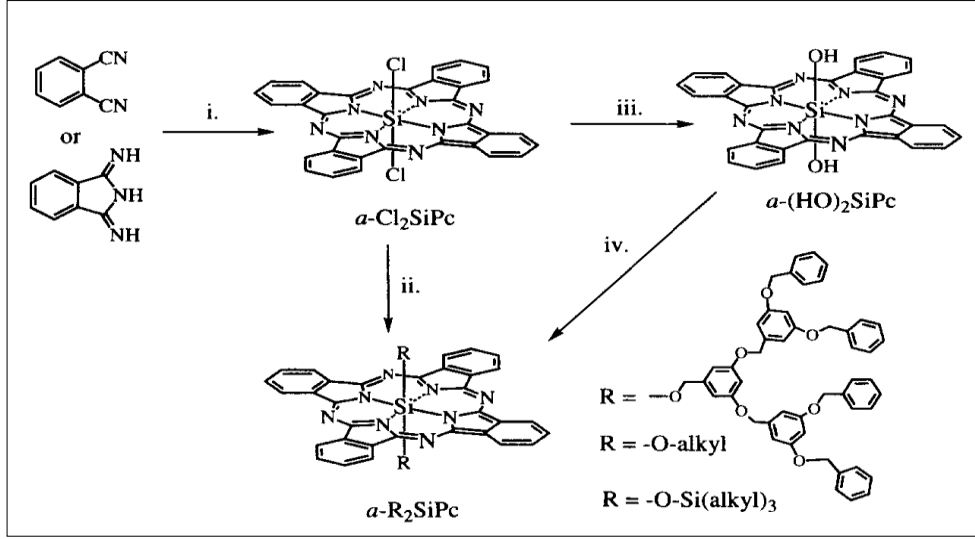
Polimerler ftalosiyaninler yaklaşık 500 °C'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösteren makrosiklik bileşiklerdir. . Polimerik ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine göre oldukça büyüktür ve sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyanin türlerine göre oranla oldukça azdır [29]. Farklı yöntemlerden yararlanılarak sentezlenen polimer ftalosiyaninlerin rengi siyah, kahverengi veya mavidir. Kahverengi ve siyah renk genellikle safsızlıktan kaynaklanır. Polimer ftalosiyaninlerden yapılmış ince filmler 10^{-2} ile 10^{-7} S.cm⁻¹ aralığında iletkenlik gösterirler. Ayrıca ince polimer filmler elektrokimyasal fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler [30].



Şekil 13. Polimerik ftalosiyanin sentez reaksiyonu

1.3.3.9. Eksenel Sübstitüe Ftalosiyaninler

Eksenel sübstitüe ftalosiyaninler, MPC'nin merkezindeki iyonun eksen konumuna ligandların bağlanması ile elde edilir. Moleküller arası etkileşimi azalttığı için çözünürlüğü artırıcı etkisi vardır. Bu sebeplerden dolayı bu tip bileşiklere optik ve elektronik özellikleri bakımından ilgi duyulmaktadır. Genellikle oksidasyon basamağının +3 veya +4 olduğu metaller ile kovalent bağlı eksenel ligandlar ile eksenel sübstitüe ftalosiyaninler oluşturulabilir. SiPc, GePc ve SnPc'nin bu şekilde çok sayıda eksenel sübstitüe türevleri vardır. Ayrıca piridin gibi bazı uygun ligantlar ile çok sayıda metal iyonu arasında koordinasyon bağı oluşturulabilir [31,32].



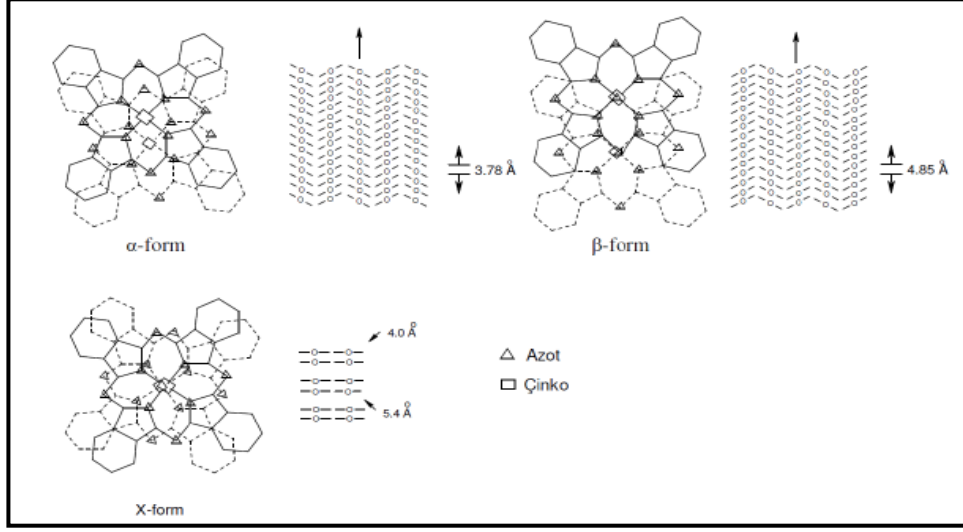
Şekil 14. Eksenel olarak süstitüe edilmiş SiPc'ler

1.3.4. Ftalosiyanın Özellikleri

1.3.4.1. Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri

Dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyanın oldukça gergin yapıdadır. Metalli ftalosiyanın elde edilmesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yüksek olmasını sağlar. Bundan dolayı metalli ftalosiyanın eldesinde ürün verimi metallsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksektir. Ftalosiyanın merkezini oluşturan, izoiminoindolin hidrojen atomları metal iyonu ile yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanın oluşumunu destekler [33].

Ftalosiyanın genellikle isomorfik kristal yapıdadır. Süstitüe olmamış ftalosiyanın α -yapısı ve β -yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında renk, çözünürlük ve termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β -formu, α -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu vardır [34].



Şekil 15. Ftalosiyanimlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Ftalosiyanimlerin çoğunun rengi bağlı olan grubun özelliğine, materyalin kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak koyu maviden yeşile kadar çok çeşitlilik göstermektedir.

Ftalosiyanimlerin birçoğunun erime noktası yoktur. Ftalosiyanimler 500 °C'nin üstünde ve yüksek vakum altında buharlaşır ve süblimleşir. Fakat bazı ftalosiyanimler vakum altında 900 °C' de dahi kararlıdırlar.

1.3.4.2. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri

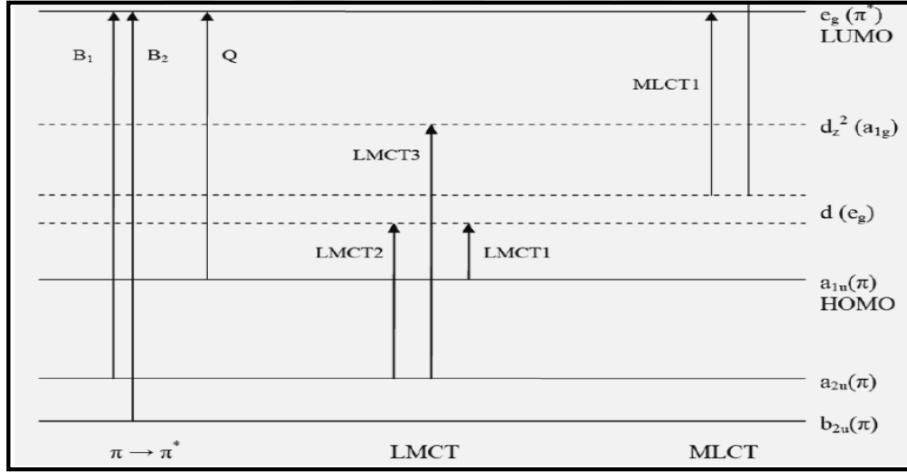
Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri genellikle merkez atoma bağlı olarak değişir. Metalli ftalosiyanimlerin özelliklerine göre iki sınıf vardır. Birinci tip ftalosiyanimler alkali ve toprak alkali metalleri içerip organik çözücülerde çözünmezler, vakumda ve yüksek sıcaklıkta süblimleşmezler, asitlerle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

Ftalosiyanimler kolayca yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi şartlara bağlı olarak ftalosiyanim halkasında da tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyanimler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalamide yükseltgenirler [36].

1.3.4.3. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

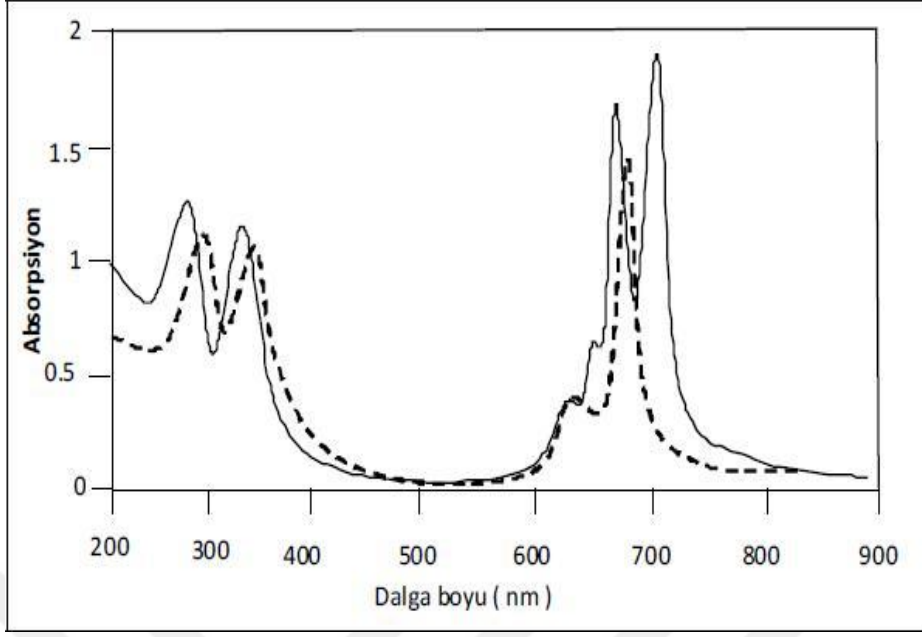
Ftalosiyeninler, π -elektronca zengin olmalarından dolayı önemli bir özellik olarak UV-Vis bölgede karakteristik absorpsiyon piklerine sahiptirler [37]. Ftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumlarındaki en belirgin özellikleri 600-750 nm arasında keskin Q bandı ve görünür bölgenin mavi kısmına doğru, 350 nm civarında şiddeti ve keskinliği daha az olan B (SORET) bandı olarak kendini gösterir [38].

Şiddetli Q bandı, π - π^* geçişlerinden kaynaklanır ve bu geçişler en yüksek dolu molekül orbital (HOMO) ve en düşük boş molekül orbital (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki geçişlerdir. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 18). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-Ligant (MLCT), Ligant-Metal (LMCT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir [39].



Şekil 16. Ftalosiyeninlerin enerji diyagramı

Q bandının nasıl ortaya çıkacağı molekülün simetrisi ile yakından ilgilidir. D_{4h} simetrisindeki MPC'lerde şiddetli tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye sahip H_2Pc 'lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılarak şiddeti birbirine yakın iki pik oluşmaktadır [40].



Şekil 17. Metallsiz (—) ve metalli (---) ftalosiyeninlerin genel UV-Vis spektrumları

1.3.4.4. Ftalosiyeninlerin IR Spektrumları

Metallsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumunda, metalli ftalosiyeninlerden farklı olarak 3290 cm^{-1} civarında N-H gerilme titreşim bandı görülür [41]. Genellikle metalli ftalosiyeninlerin IR spektrumları birbirine benzerlik göstermektedir. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumlarında aromatik halkadan dolayı karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı $3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ civarında, C-C gerilme titreşim bandı $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir.

1.3.4.5. Ftalosiyeninlerin ^1H NMR Spektrumları

Süstitüe olmamış metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki düşük çözünürlüklerinden dolayı bu bileşiklerin karakterizasyonunda NMR spektroskopisinden iyi bir sonuç alınamamaktadır. Fakat ftalosiyeninlerin periferal/nonperiferal pozisyonlarına süstitüe gruplar eklenmesi ile çözünürlük artacağından NMR spektroskopisi bu yapıların aydınlatılmasında önemli hale gelmiştir.

Simetrik metalli ftalosiyeninlerin ^1H -NMR sinyalleri ftalosiyenin halkasının ikincil alanından kaynaklanan perdeleme etkisi sebebiyle daha düşük alanlarda gözlenir. Periferal ve nonperiferal hidrojen atomları süstitüe olmayan ftalosiyeninlerde eşit oranda rezonansa

gelir. Tetrasübstitüe olmayan ftalosiyenin oluşum reaksiyonunda, ürünün izomer karışımından oluşması sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri genellikle yayvan pikler şeklinde gözlenir. Sübstitüent-halka etkileşimleri protonları normalde oldukları yerden daha aşağı veya yukarı alana kaydırabilir. Tüm bunlara ilaveten, metalsiz ftalosiyenlerde halka içi -NH protonlarının sinyalleri, $18-\pi$ elektron sisteminden kaynaklanan manyetik anizotropiden dolayı $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisinde referans kabul edilen tetrametilsilan'a (TMS) ait sinyalden daha yukarı alanda görülür [42].

1.3.4.6. Ftalosiyenlerin Çözünürlük Özellikleri

Ftalosiyenlerin en önemli dezavantajlarından biri yaygın çözücülerde çözünürlüğünün az olmasıdır. Metalli ftalosiyenler elektrokovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrokovalent ftalosiyenler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik inorganik asitler, sulu alkol ve su ile işleme sokma sonucu metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyen elde edilir. Diğerlerinden farklı olarak lityum ftalosiyen oda sıcaklığında alkolde çözünür ve diğer metal tuzları kullanıldığında, tuzun metal katyonu ile Li yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyen oluşturur [43].

Birçok ftalosiyen organik çözücülerde çözünmemesine rağmen, çözünürlükleri bazı gruplar eklenerek artırılabilir. Ftalosiyenlerin boyalar ve pigmentler gibi geleneksel kullanımları dışında, çözünür ftalosiyenlerin daha geniş kullanım alanı vardır. Ftalosiyenlerin polar solventlerde ve suda çözünürlüğü genellikle periferik pozisyonlara, polar veya iyonik grupların ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{COO}^-$ gibi) eklenmesi ile artırılabilir. Ftalosiyenleri apolar organik çözücülerde çözünür yapmak için ise, bu grupların uzun alkil veya alkoksi zincirleri, büyük sübstitüentler veya taç eter gibi makrosiklik yapıların bağlanması gerekmektedir [44].

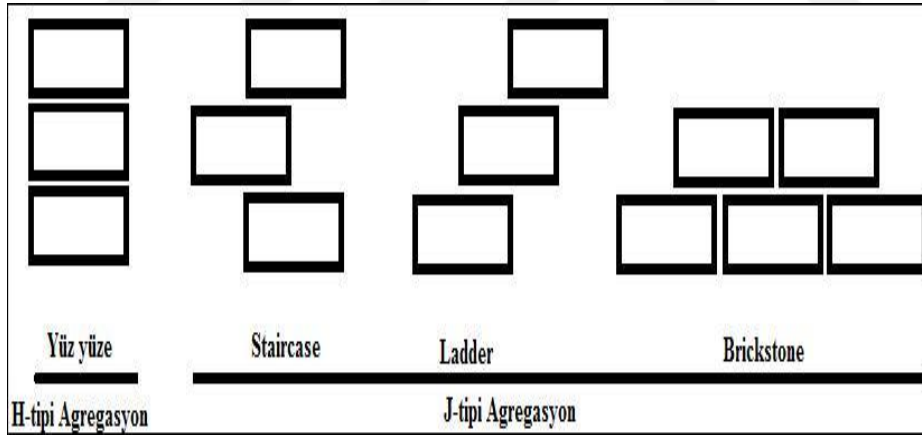
1.3.4.7. Ftalosiyenlerin Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyenler düzlemsel yapıları ve sahip oldukları yoğun π -elektron sistemleri sebebiyle agrege olma eğilimindedirler. Agregasyon düzlemsel ftalosiyen halkalarının, Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle çeşitli formlarda dimerik veya oligomerik

istiflenmeler meydana getirmesidir. Agregasyon, ftalosiyaninlerin fotofiziksel özelliklerini belirgin biçimde değiştiren bir olaydır. Agregate ftalosiyaninlerin moleküler sisteminde meydana gelen değişiklikler sebebiyle Q bandında yayvanlaşma ve yarılmalar gözlenebileceği gibi, kırmızıya (J tipi agregasyon) veya maviye (H tipi agregasyon) kaymalarda gözlenebilir [45].

H tipi agregasyonda ftalosiyanin halkaları üst üste yığılırken, j tipi agregasyonda ise ftalosiyanin moleküllerinin yığılması tam bir üst üste yığılma değildir. Bu tip agregasyonda birkaç yığılma modeli mevcuttur. Bunlardan bazıları “ladder”, “staircase” ve “brickstone” dur [46].

Ftalosiyaninlerin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar; çözücü etkisi, konsantrasyon etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez atomunun molekül ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonunun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması ve makrosiklik birim içeren ftalosiyaninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi [47].



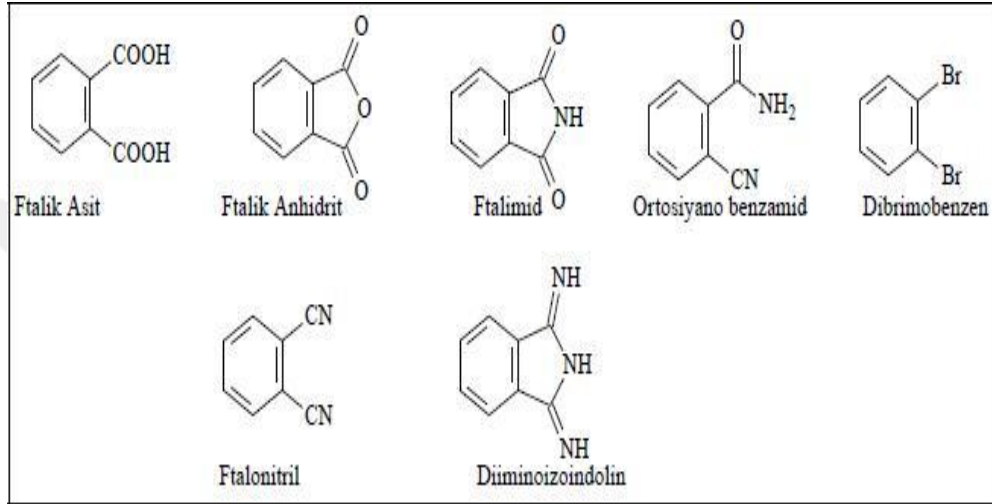
Şekil 18. H ve J tipi agregasyon türleri

1.3.5. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

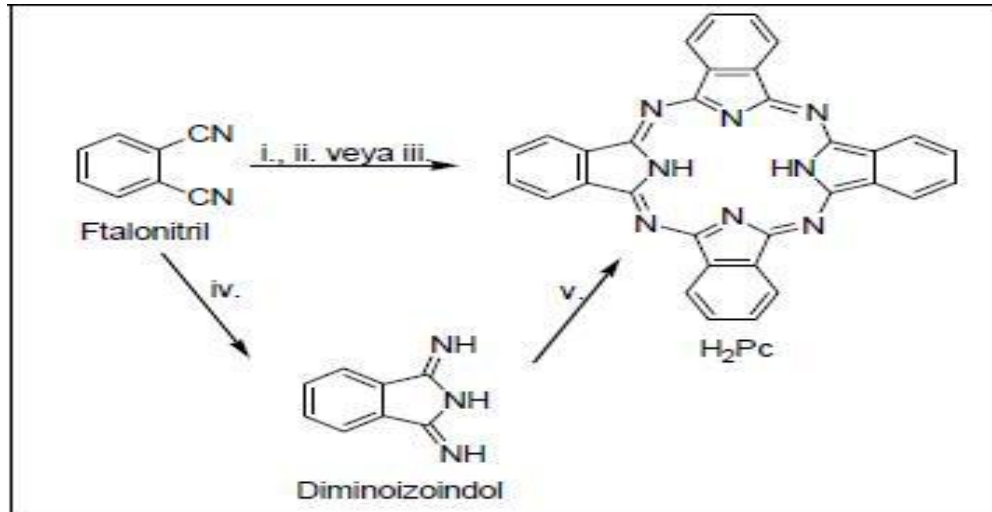
Ftalosiyaninlerin sentezleri istenilen ürüne göre farklı metotlar uygulanarak ve farklı başlangıç maddelerinden yola çıkılarak gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla ftalonitril, ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimit, diiminoizoidol, o-siyanobenzamit gibi çeşitli başlatıcılar geliştirilmiştir. Bunların içinde en kolay sentez yöntemine ve en yüksek verime ftalonitril ile başlanan süreç sonunda ulaşılabilir [48]. Ftalik anhidrit kullanımı ise ucuz

olmasına rağmen kısmen düşük verimle sonuçlanmaktadır. Ayrıca üre gibi bir azot kaynağı, amonyum molibdat ya da borik asit gibi bir kataliz kullanımını da gerektirir.

Metalsiz ftalosiyanimler ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yöntem ise elektrokovalent metali ftalosiyanimlerin komplekslerinden metali çıkarılmasıdır [49].



Şekil 19. Ftalosiyanim başlangıç maddeleri



Şekil 20. Metalsiz ftalosiyanimlerin sentez şeması

- i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma,
- ii. Sulu hidroliz,

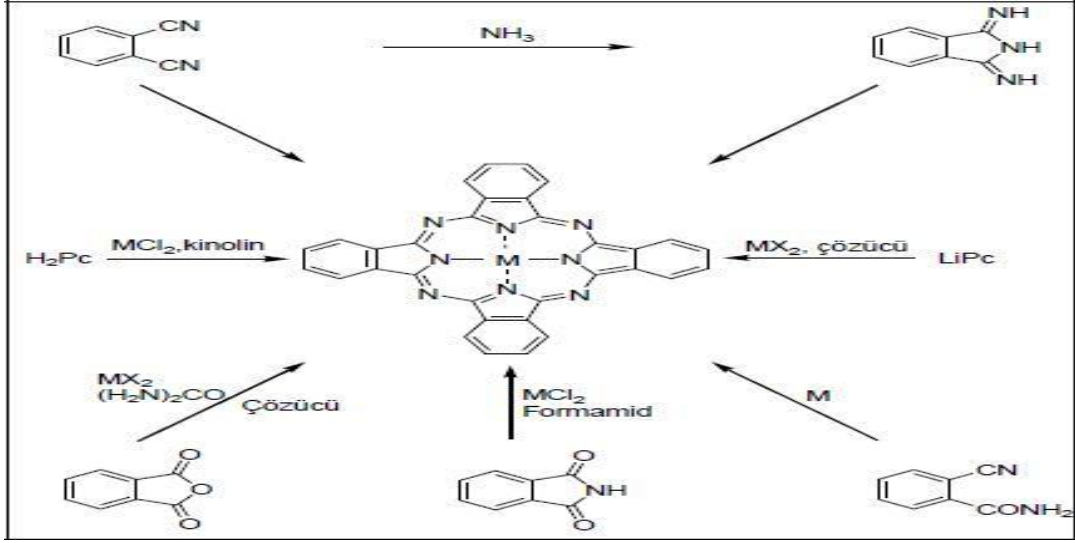
- iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4,3,0]non-5-en (DBN) ile ısıtma,
- iv. Amonyak (NH₃), sodyum metoksit, metanolde geri soğutucu altında kaynatma,
- v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma [50].

Metalli ftalosiyanimler, ftalonitrillerin metal veya metal tuzuyla çözücüsüz ortamda doğrudan ısıtılması ile elde edilebilir. Bu yöntemde yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekir ve ftalosiyanine bağlı yan grupların kararlılığı çoğu zaman bu sıcaklıklara uygun değildir. Ayrıca ftalonitrillerin metal tuzları ile siklotetramerizasyonu çözücü ortamında daha başarılı bir şekilde gerçekleşir. Bu yöntemde N,N-dimetil formamit (DMF), DMAE, 1-kloronaftalin, kinolin gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler kullanılır. Çözücü yanında az miktarda DBU veya DBN gibi süper bazlar kullanılır [51].

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

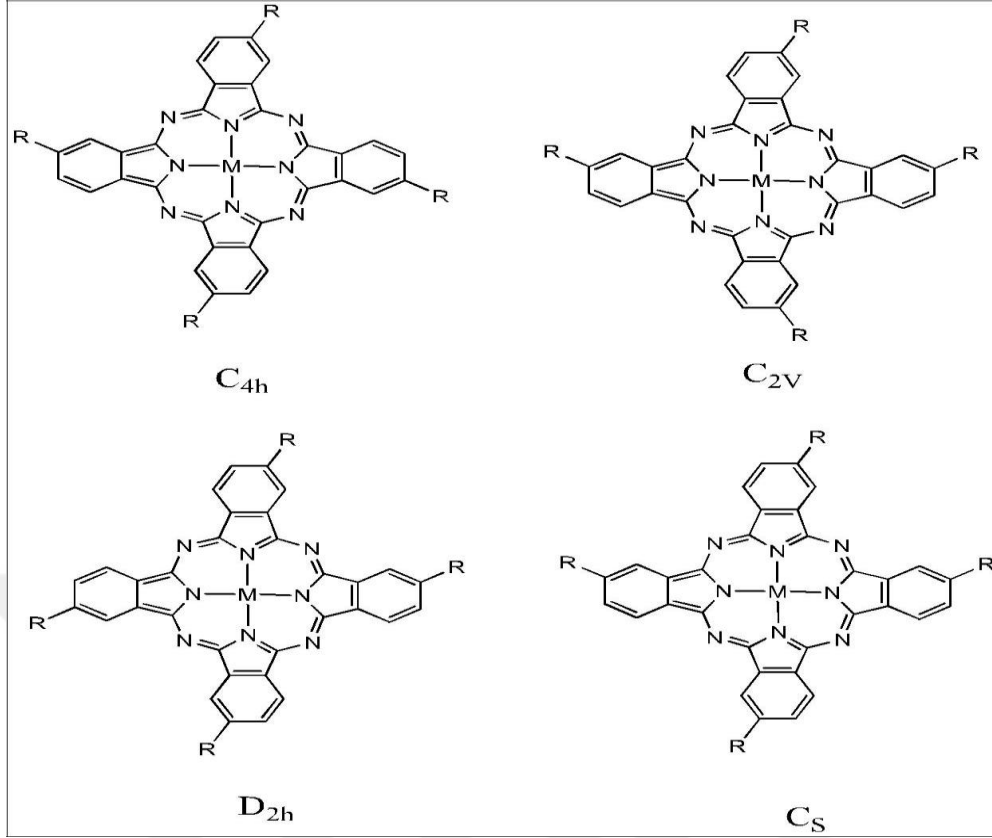
1,2-Dibromobenzenin CuCN ile DMF veya kinolin çözücü ortamında reaksiyonu bakır ftalosiyanim sentezinde başvurulan diğer bir önemli yöntemdir.

Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda ise bir ftalonitril türevi üzerinden heksametildisilazan (HMDS) ve ZnCl₂ ile DMF'nin katalizör olarak kullanıldığı bir reaksiyonda 100 °C'de 12 saatlik reaksiyon süresinde ftalosiyanim elde edilmiştir [52].



Şekil 21. Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez şeması

Periferal ve nonperiferal süstitüe ftalosiyeninler, 3- ve 4-süstitüe ftalonitrillerin çıkış maddesi olarak kullanıldığı reaksiyonla elde edilebilir. Bu reaksiyon sonunda ftalosiyenin 4 izomerden oluşan bir karışım şeklinde elde edilir (Şekil 22).



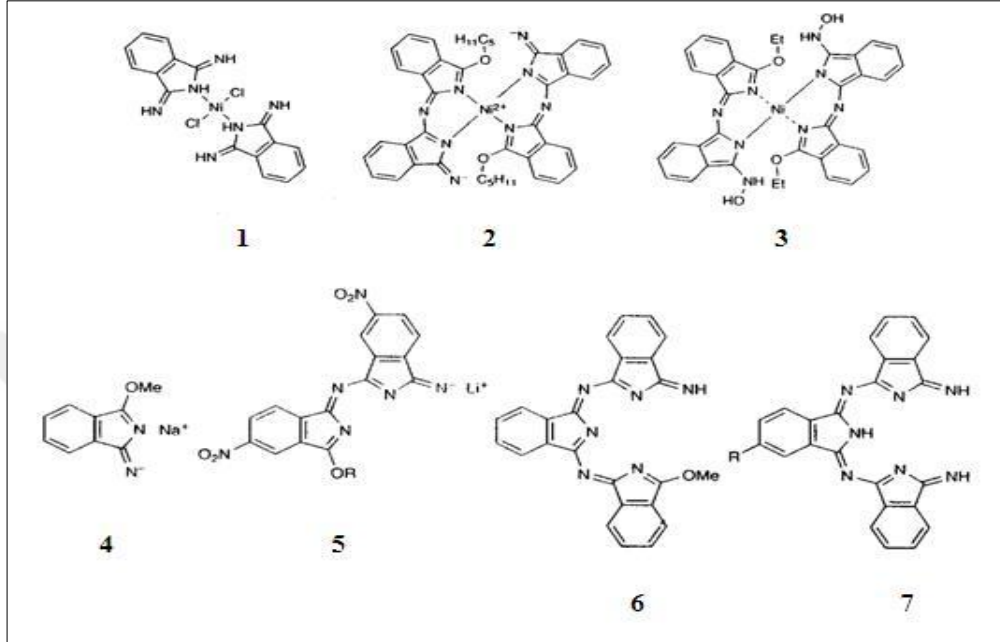
Şekil 22. Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin izomerleri

Ftalosiyenin sentezi sonucunda oluşan bu 4 izomerin klasik yöntemlerle ayrılması pratik olarak mümkün değildir. Bu sebeple bu izomerlerin tanımlanması ve ürün karışımı içindeki miktarları HPLC gibi yüksek performanslı kromatografik sistemlerle yapılabilir [53].

1.3.6. Ftalosiyeninlerin Mekanizması

Ftalosiyeninlerin sentezi sırasında, kullanılan başlangıç maddeleri ve uygulanan reaksiyon şartlarının çok çeşitli olmasından dolayı, ftalosiyeninlerin reaksiyon mekanizmasını henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. Ancak, sentez reaksiyonu sırasında izole edilebilen bazı ara ürünlerden yola çıkılarak mekanizma için bazı öneriler getirilmiştir [54,55]. Ftalonitril gibi ftalik asitlerin üre ile eritilerek ftalik anhidrite dönüşmesiyle oluşan mekanizma kabul edilmiştir ama tam olarak mekanizma anlaşılammıştır. Bu mekanizmaya göre; 1-pentanolde nikel(II) klorür ve izoindolin reaksiyonunda gözlenen ara ürünler 1 ve 2'nin [56] veya karşılaştırmalı bir

elektrokimyasal metotla gözlenen 3'ün oluşumu [57] genelleştirilemez (Şekil 25). Özellikle metalsiz ftalosiyanimlerde, reaksiyonda template etki gözlenmediği için oluşum, izole edilmiş 4,5,6,7 numaralı ara ürünlerin üzerinden gerçekleşmektedir [58].



Şekil 23. Ftalosiyanim molekülü için önerilen oluşum mekanizması

1.3.7. Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri

Metalli ve metalsiz ftalosiyanimler, soğuk ve derişik H_2SO_4 içinde çözünmelerinin ardından buzlu suda tekrar çöktürülerek, ya da süblimasyon yöntemiyle saflaştırılabilirler.

Ftalosiyanim bileşikleri $550\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar yüksek sıcaklıklara ve asitlere karşı kararlılık gösterdiklerinden, bu klasik yöntemler saflaştırma için uygun olmaktadır [59]. Sübstitüe ftalosiyanimler için, sübstitüe gruplar arasındaki muhtemel dipol etkileşimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygunluk göstermez [60]. Diğer yandan bazı ftalosiyanimler derişik H_2SO_4 içinde bozunurken, bazı ftalosiyanimlerin benzen halkaları sülfolanmakta veya çözünmektedir. Bundan dolayı sübstitüe ftalosiyanimlerin derişik H_2SO_4 içinde çözünüp tekrardan çöktürülmesi istenen sonuçları vermemektedir [61]. Çözünme probleminde sahip ftalosiyanimlerin kristallendirme ve kromatografik yöntemlerle saflaştırılma olanakları yoktur. Çözünebilen ftalosiyanimlere ise kristallendirme ve ekstraksiyon yöntemleriyle saflaştırma işlemleri uygulamak mümkündür.

Çözünürlüğü artırıcı yan grupların eklenmesiyle ftalosiyanın bileşikleri için çeşitli saflaştırma metotları uygulanabilmektedir. Bu metotlar;

- Derişik sülfirik asitte çözüp, buzlu suda çöktürerek,
- Amino gruplu ftalosiyanınlar için derişik HCl' de çözüp seyreltik bazla çöktürerek,
- Alümina kolondan geçirilip çözücü uzaklaştırılması veya yeniden kristallendirerek,
- Silikajel doldurulan kolondan normal, flaş ya da vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla,
- Jel geçirgenlik yöntemiyle,
- Çözünmeyen ftalosiyanınları çeşitli çözücülerle yıkayıp safsızlıklarının uzaklaştırılması ile,
- Çözünür ftalosiyanın bileşiklerini çözünmeyen safsızlıklardan ayırmak için ekstraksiyon işlemini uygulayıp, çözücünün buharlaştırılması ile,
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi tekniklerle saflaştırılabilirler.

Amino sübtitüe ftalosiyanınlar, HCl içerisinde çözüldükten sonra seyreltik baz ile tekrar çöktürülmesi süresince, istenmeyen amino safsızlıkları hem çözünür hale gelebilir hem de ftalosiyanınla tekrardan çökebilir. Çözünür ftalosiyanın bileşikleri kromatografik yöntemlerle saflaştırılabilir. Ftalosiyanınların kuvvetli agregasyon özelliklerinden dolayı kolon kromatografisi ile ayrılan band saf sübtitüe ftalosiyanın yanında sübtitüe olmayan diğer ftalosiyanınları da ihtiva edebilir. Sonuçta kolon kromatografisinden ya da ince tabaka kromatografisinden (TLC) elde edilen tek bir leke saflık yönünden yeterli kabul edilmemektedir. Diğer spektroskopik yöntemlerle saflık derecesi belirlenmelidir. Jel geçirgenlik kromatografisi, molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Bu yöntemle ayrılan moleküller, jel geçirgenlik kolonunun yapısında bulunan çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jeli ile beraber ayrılabilirler. Bu sebeple oluşan çok az safsızlıkları da uzaklaştırmak için silika ya da alümina kolondan tekrardan saflaştırılmaları gerekir [62].

Çözünmeyen sübtitüe ftalosiyanınlar, değişik çözücülerle muamele edilerek saflaştırılabilir. Ancak bu yöntemle çözünmeyen diğer safsızlıklar madde ile birlikte bulunur. Çözünür sübtitüe ftalosiyanınlar de uygun çözücülerle muamele edilerek veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilirler. Bu işlem sürecinde safsızlıkların da ftalosiyanın bileşii ile beraber çözünme ihtimali bulunmaktadır. Preparatif TLC yöntemiyle saflaştırmada maddenin geri kazanımının zorluğu yanında, çok az miktarla uygulama yapma ve verimin düşüklüğu dezavantaj olarak kabul edilmektedir [63].

1.3.8. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

1.3.8.1. Boya

Ftalosiyeninler yaklaşık çeyrek asırdan bugüne kadar ticari öneme sahip olan mavi-yeşil pigment ve boyalardır [64]. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük α -tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyeninler kullanılmıştır. Daha sonraları sülfolanmış ftalosiyeninler sentezlenerek suda çözünen, tekstil sektöründe kullanılabilir dayanıklı boyalar bulunmuştur [65].

Bakır metali içeren ftalosiyeninler kendine özgü özelliklerinden dolayı tekstil, baskı mürekkepleri, resim boya, kauçuk boya, duvar kağıtları gibi alanlarda kullanılan ftalosiyenin türevlerindedir [64].

1.3.8.2. Langmuir-Blodgett (LB) Filmleri

Langmuir- Blodgett tipi filmler, yağın suda miseller halinde yani hidrofobik uçları içe dönük küresel moleküller topluluğu şeklinde bulunmasından hareket edilerek yapılmış ince filmlerdir. Bu tür filmler hem ince ve homojen olması bakımından hem de moleküler boyutta bir düzenleme yapılabilmesinden dolayı diğer ince film kaplama yöntemlerine göre çok daha avantajlıdır. Langmuir- Blodgett tipi film kaplamalarında en çok kullanılan maddelerden biri de ftalosiyeninlerdir. Okta ve tetra süstitüe çeşitlerinin çok fazla olması, düzlemsel yapılarından dolayı yönlendirme ve istiflenmeye daha yatkın olmaları bu tür kaplama yöntemi için ftalosiyeninleri cazip hale getirmektedir.

1.3.8.3. Kimyasal Sensörler

Ftalosiyeninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [66]. Farklı moleküllerin neden olduğu bu değişim, değişik metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir [67,68]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik

özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanimler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyanimlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Merkezdeki metal atomu veya aksiyel pozisyonda bulunan ligandlar ftalosiyanimin molekülünün kimyasal özelliklerini etkileyebilmektedir. Ayrıca pek çok simetrik ve asimetrik ftalosiyanimin molekülünün sentezi mümkündür. Değişik özelliklere sahip ftalosiyanimlerin sentezlenebiliyor olması, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısının da artmasını sağlamaktadır. Geniş ftalosiyanim ailesi içinde özellikle double-decker ftalosiyanimler, eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle bu uygulamalar için çok daha uygun bileşikleridir. Kendi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişikliğin bile kolaylıkla ölçülebilmesini sağlamaktadır.

1.3.8.4. Sıvı Kristaller

Sıvı kristal maddeler aynı anda hem katının hem de sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Moleküllerin yapıları daha uzun ve ince olduğundan dolayı bu maddeler sıradan sıvılardan farklıdır. Sıvı özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ve kalite kontrol cihazlarının ekranlarında, otomotiv sektöründe kullanılmaktadır.

Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferik pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik moleküllerden oluşmaktadırlar [69,70]. Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluşturmakta ve bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemli hale gelmektedir [71,72]. Dolayısıyla bu tür malzemeler, yarı iletken aletlerde, transistörlerde, güneş hücrelerinde veya ışık yayan diyotlarda kullanım alanı bulmaktadır [73,74].

1.3.8.5. Optik Veri Depolama

Üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanabilen kompakt diskler (CD), özellikle bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yenilik oluşturmuştur. Bu alandaki

araştırmalar sonucunda ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boya ların geliştirmeye yönelik olmuştur [75]. Bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında, çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler büyük avantaj sağlamaktadır. İnce film haline getirilen ftalosiyanimin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma içi gerçekleştirilir [76].

1.3.8.6. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemlerdir. Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde de farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde kullanılmaktadırlar.

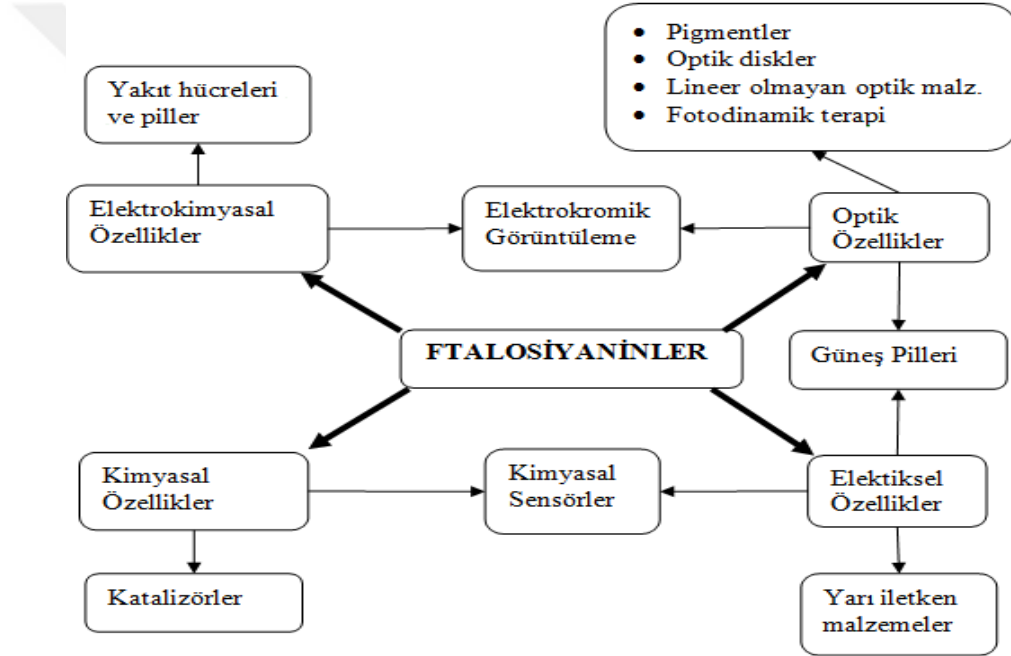
En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanimler nadir toprak metallerinin bisftalosiyanimleridir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü $LnPc_2$ olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü $LnHPc_2$ olan nötral mavi bir ürün elde edilebilmektedir. Bisftalosiyanimin indirgenme ürünü olan (Pc^{2-} , $LnPc^{1-}$) anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanimine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırmaktadır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanim halkasındaki π -elektron sistemlerinin düzlemler arası etkileşimlerden kaynaklanmaktadır [76].

1.3.8.7. Katalizör

Birçok önemli kimyasal reaksiyonun katalizinde özellikle redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyanimler kullanılmaktadır. Uygun metalli ftalosiyanimlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında, kristal halde olan ve demir ya da kobalt metalleri içeren ftalosiyanimler heterojen yükseltgeyici katalizör kullanılmaktadır [54].

Kobalt ftalosiyaninli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksitinde daha sonra da metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanin ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür $FePc-t-SO_3H$ kullanılarak yok edilmesi ftalosiyaninlerin kullanıldığı önemli heterojen reaksiyonlardır [77].

Ayrıca ftalosiyaninlerin süstitüe türevleri elektromanyetik spektrumda görünür bölgede yürütülen; çözeltilerde fotooksidasyon fotodinamik terapi uygulamaları, fotoelektrokimyasal ve fotovoltajik hücrelerde, elektrofotografik uygulamalarda kullanılabilir [51].

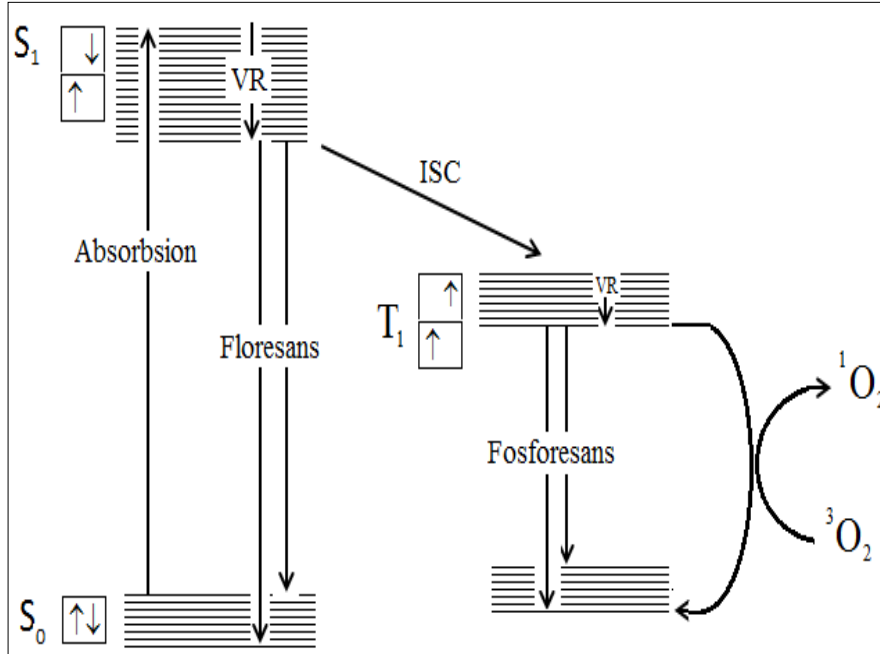


Şekil 24. Ftalosiyaninlerin kullanım alanları

1.3.9. Ftalosiyaninlerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri

Fotokimya, ışığın madde (atom ve bileşiklerle) ile etkileşimini inceleyen bir bilim dalıdır. Bununla beraber ışığın madde ile etkileşimi sırasında açığa çıkan fiziksel süreçler ise fotofizik olarak tanımlanmaktadır. Bir molekülün ışık soğurma yeteneği yapısındaki çekirdek etrafındaki yerleşimine bağlıdır. Molekül tarafından bir foton soğurulduğunda, moleküldeki bir elektron temel halden daha yüksek enerji seviyeli bir orbitale geçirilir. Kararlı bir durum olmayan bu yüksek enerjili hale “uyarılmış hal” denir [78].

Jablonski diyagramı moleküllerin temel ve uyarılmış düzeyleri arasındaki geçişleri açıklamak için yaygın olarak kullanılır (şekil 27). Diyagramdaki yatay çizgiler temel ve uyarılmış enerji düzeylerini gösterirken, dikey oklar bu düzeyler arasındaki geçişleri ifade eder. Temel enerji seviyesindeki (S_0) bir molekül ışığı absorpladığında uyarılmış singlet hale geçer (S_1). Uyarılan molekül etrafını saran moleküllerle çarpışarak enerjisinin bir kısmını kaybeder ve uyarılmış halin en düşük titreşim seviyesine düşer. Fakat çevredeki moleküller, molekülü temel enerji seviyesine getirmek için gerekli daha büyük enerjiyi sağlamayabilirler. Bu nedenle elektronik uyarılmış molekül kendiliğinden ışın yaymak için yeterli ömür kazanır ve kalan fazla enerjiyi ışın olarak yayar ve “floresans ışımaya” meydana gelir. Fosforesans ışımaya floresans ışımaya benzemekle birlikte uyarılmış düzeydeki (S_1) elektron temel düzeye dönmek yerine spin değiştirir, sistemler arası geçiş (intersystem crossing (ISC)) yaparak triplet (T_1) düzeye geçer. Bu triplet düzeyden ışımaya gerçekleşirse “fosforesans” meydana gelir. Triplet düzeyin emisyonundan meydana gelen ışımaya göre göre çok daha düşüktür bu sebepten fosforesans ışımaya daha yüksek dalga boylarında gözlenir [78]. Üçüncü bir yol ise üzerindeki enerjiyi 3O_2 molekülüne vererek 1O_2 (singlet oksijen) oluşturur.

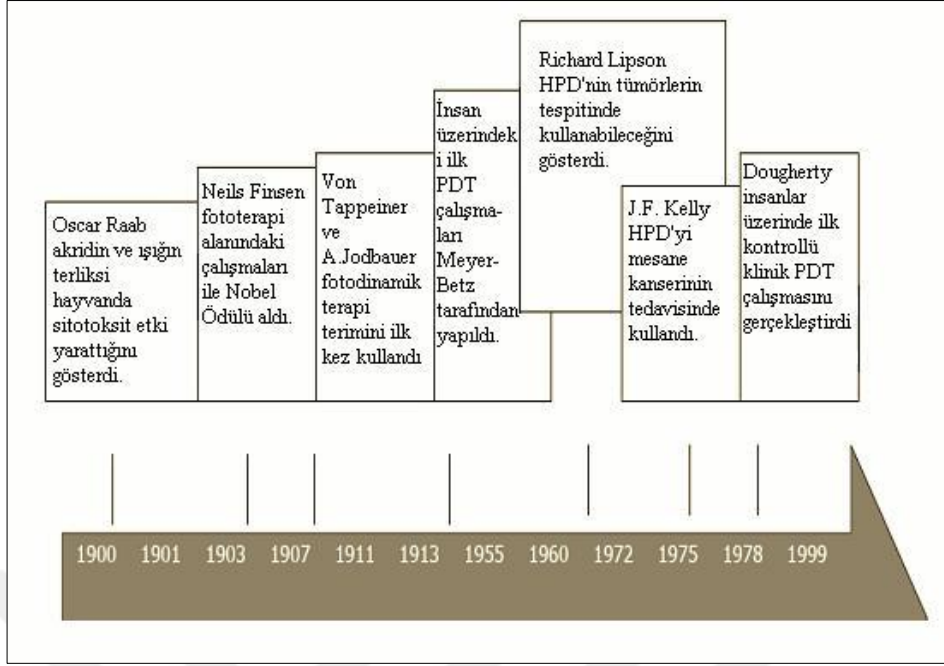


Şekil 25. Jablonski diyagramı

1.3.9.1. Fotodinamik Terapi (PDT)

Kanser, dünyada ve ülkemizde kalp krizi, kalp yetmezliği, hipertansiyon gibi kalp ve damar hastalıklarından sonra ikinci ölüm nedeni olan ve her yaşta ortaya çıkabilen; tedavisinde sıklıkla cerrahi yöntemler, ilaç tedavisi (kemoterapi) ve radyasyon tedavisi uygulanan bir hastalıktır [79]. Kanser tedavisinde amaçlanan hedef, tedavinin vücudun diğer bölgelerinde tahribat oluşturmamasıdır. Normal doku hasarını önlemenin yanı sıra kanserli dokuya maksimum dozu vermek amacıyla son yıllarda yeni terapi yöntemleri araştırılmaktadır. Bu tedavi yöntemlerinden biri olan fotodinamik terapi (photodynamic Therapy), cerrahi, kemoterapi ya da radyasyon tedavisinden önce ya da sonra veya bu tedavilerle birliktelik gerektirmeksizin cilt, karaciğer zarı tümörü (plevral mezotelyoma) gibi kanser hastalıklarına uygulanabilir [80].

Günümüzden 100 yıl kadar önce ışık ile bazı kimyasalların birlikte kullanımı, hücre ölümünü tetiklediği görülmüştür. 1900 yılında Oscar Raab, uygun dalga boyunda akrininin ışığa maruz bırakılmış terlikli hayvanlarda lethal (ölümcül) etki yarattığını fark etmiştir. 1903 yılında ise Herman von Tappeiner ve A. Jesionek, cilt tümörlerini topikal olarak (sadece belirli bir vücut bölgesine) uygulanmış, boyar madde olan eosin ve beyaz ışık kullanarak tedavi etmeyi başarmışlardır. Işık ile birlikte ışığa duyarlı bir madde ve oksijen varlığında gerçekleşen kimyasal reaksiyonları ifade etmek üzere fotodinamik etki (photodynamic action) terimini ilk defa kullanan da von Tappeiner olmuştur [81]. Günümüzde neoplastik ve neoplastik olmayan hastalıkların tedavisinde kullanılan PDT, genel bir tanımlamayla seçici olarak hedef hücrede biriken ışığa duyarlı maddenin görünür ışığa maruz bırakılmasıyla, oksijen varlığında hedef dokunun tahribatı prensibine dayanır. PDT yaşa bağlı makula (retina merkezi) bölgesinin dejenerasyondan, premalignat (kötü huylu tümöre dönüşebilecek lezyon) dermatolojik bir hastalık olan aktinik keratozis tedavisine kadar farklı hastalıklar için kabul görmüş bir tedavi şekli olmanın yanı sıra günümüzde, PDT'nin kanser tedavisinde kullanımı üzerine de çalışılmaktadır [82,83].



Şekil 26. 1900'den günümüze PDT tarihi [84].

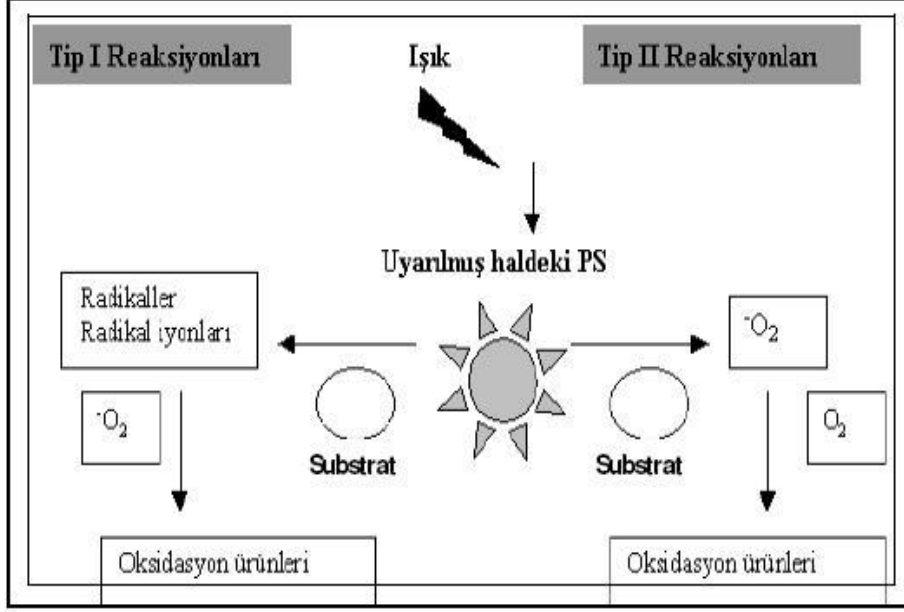
PDT, toksik olmayan üç ajanın kombine etkisine dayanır: fotosensitizer, ışık ve oksijen. PDT'nin temeli uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan fotosensitizer tarafından başlatılan bazı fotokimyasal reaksiyonlardır. PDT sonucunda etkili bir biyolojik cevabın oluşabilmesi için serbest radikaller ve singlet oksijene (1O_2), dolayısıyla da oksijen (O_2)'e ihtiyaç duyulur [82]. Tek başına toksik etki göstermeyen fotosensitizerin görünür ışığa maruz bırakılmasıyla oluşan serbest radikaller ve O_2 , yağ, protein ve nükleik asitler gibi birçok biyolojik molekülle etkileşip apoptozis (programlanmış hücre ölümü) ya da nekrozis (doku ölümü) yoluyla kanser hücrelerinde ölüme neden olmaktadır [85].

1.3.9.2. PDT'nin Mekanizması

Canlı bir dokunun oksijenle ışık beraberinde yıkımı (fotooksidasyon) tip 1 (radikal ara ürünler) ve tip 2 (singlet oksijen) olarak adlandırılan iki temel mekanizma ifade edilebilir (Şekil 27).

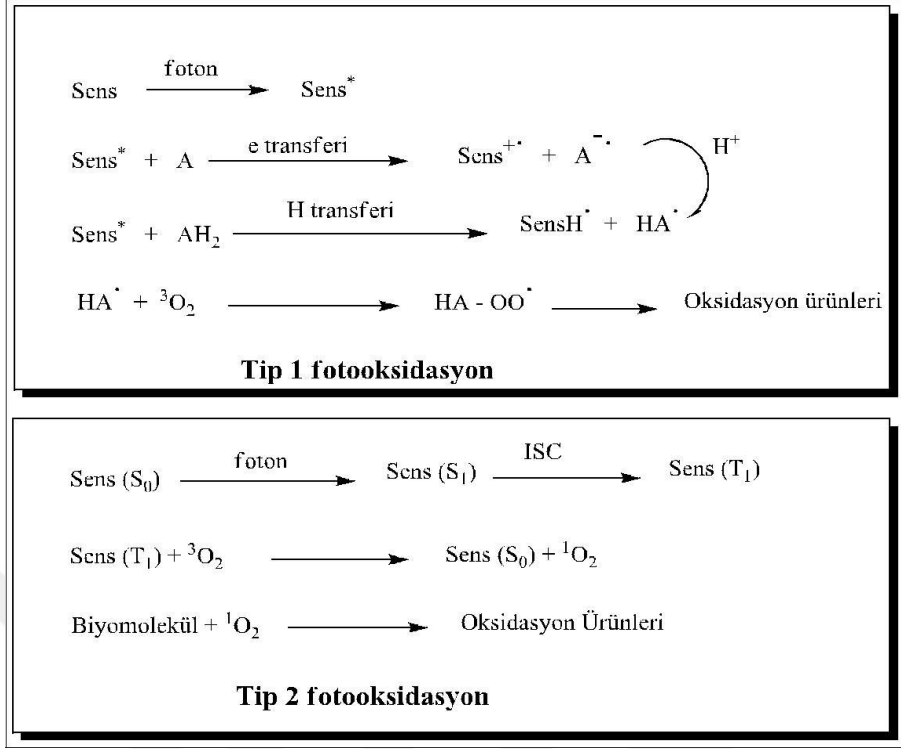
Tip 1 (radikal ara ürünler) Mekanizması; Bu mekanizmada fotoduyarlı maddenin uyarılması ile meydana gelen yapı ($sens^*$) elektron veya H atomu aktarımı yoluyla hedef yapının (A) radikalik türlerini meydana getirir. Oluşan radikalik tür (HA) ortamda bulunan

triplet ($^3\text{O}_2$ – temel düzey) oksijenle reaksiyona girerek fotooksidasyonu gerçekleştirir (Şekil 28).



Şekil 27. Tip 1 ve tip 2 fotooksidasyon mekanizmalarının şematik gösterimi

Tip 2 (singlet oksijen) Mekanizması; Kimya literatüründe yaygın olarak kullanılan porfirin ve ftalosiyanın gibi fotoduyarlı malzemeler yoluyla gerçekleşen fotooksidasyonda bu mekanizma geçerlidir. Bu mekanizmada fotoduyarlı malzeme bulunduğu temel düzeyden (S_0) uygun dalgaboyundaki ışın yoluyla uyarılmış triplet düzeye (S_1) geçer. Uyarılmış düzeydeki madde sistemler arası geçiş yoluyla uyarılmış triplet düzeye (T_1) geçiş yapar. Uyarılmış triplet düzeydeki (T_1) molekül temel düzeye dönmek yerine enerjisini triplet temel düzeydeki oksijene ($^3\text{O}_2$) aktararak oksijenin singlet düzeye ($^1\text{O}_2$) uyarılmasını sağlar. Uyarılmış singlet oksijen, ilgili biyomolekülle reaksiyona girerek molekülün oksidasyonuna neden olur. Bu uyarılma ve durulma (relaxation) döngüleri arasında fotoduyarlı malzeme bir katalizör gibi davranarak sürekli bir biçimde singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) meydana gelmesini sağlar (Şekil 28) [78].



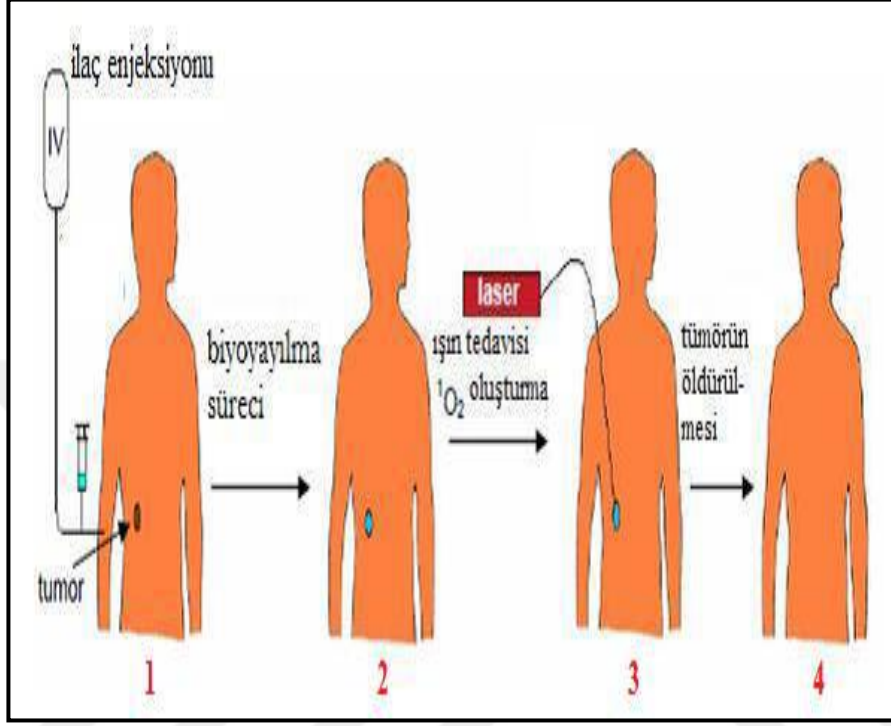
Şekil 28. Tip 1 ve tip 2 fotooksidasyon mekanizmaları

Fotodinamik terapi genellikle oral olarak veya damardan fotoduyarlı malzemenin enjeksiyonu ile başlar. İlacın alımından yaklaşık 3-96 saat sonra tümör fotoduyarlı maddenin absorpsiyon bandına uygun aralıktaki kırmızı ışığa maruz bırakılır. Fotodinamik terapinin meydana getirdiği hasarın seçiciliğinde iki ana faktör etkilidir. Bunlardan biri fotoduyarlı malzemenin tümör bölgesinde sağlıklı dokulara göre düşük konsantrasyonda daha seçici olması, diğeri ise sadece ilgili bölgenin ışına maruz bırakılması. Bu yöntemde genellikle lazer kullanılır. Fotodinamik terapi uygulamalarında genellikle görünür ışığın kırmızı bölgesi kullanılır. Bunun sebebi kırmızı ışığın hem düşük enerjili olması hem de dokuya nüfuzunun daha fazla olmasıdır [86].

Bir fotoduyarlı malzemenin fotodinamik terapide kullanılması için 600-800 nm bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapması, singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olması ve ışık olmadığı zaman toksik olmaması gerekir. Ftalosiyanın moleküllerinin fotodinamik terapide kullanılabilir potansiyele sahip olmalarının nedeni sayılan bu özelliklere sahip olmalarındandır [86].

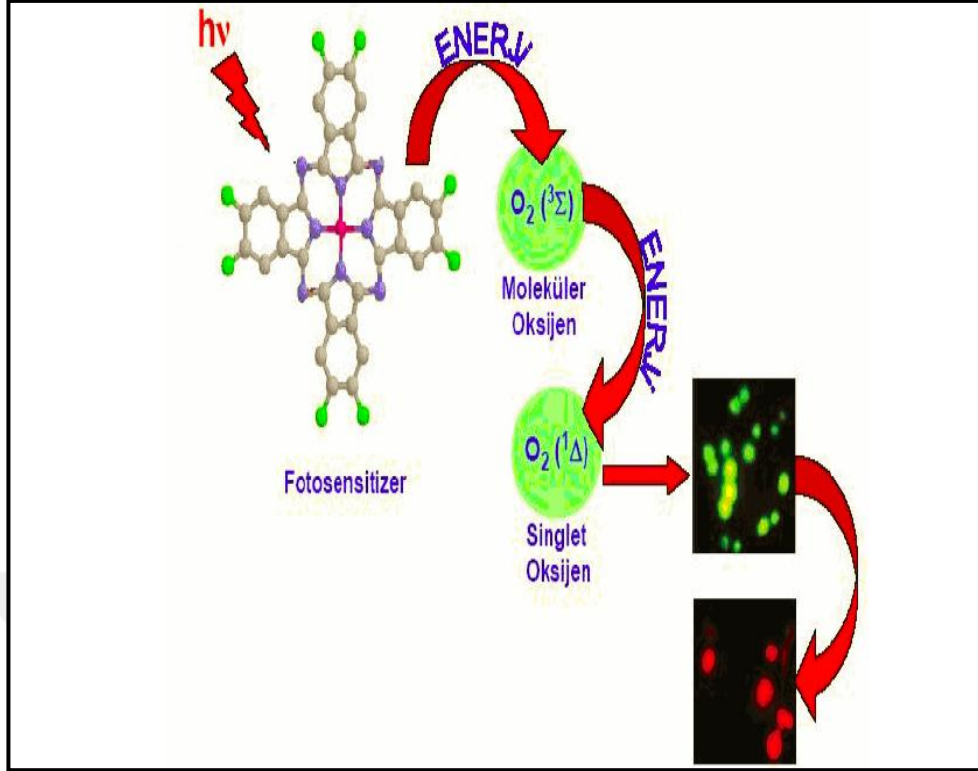
Bir bileşiğin fotoduyarlı malzeme olarak kullanılıp kullanılmayacağını tespiti için fotofiziksel (floresans kuantum verimi ve ömrü) ve fotokimyasal (singlet oksijen kuantum

verimi, fotobozunma kuantum verimi ve floresans sönümlleme) özelliklerinin incelenmesi gerekmektedir [86].



Şekil 29. PDT'nin tümörlü hücreye uygulanma aşaması

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 ölümüne neden olur (4).



Şekil 30. PDT yöntemi ile kanser tedavisi

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrometresi	:	Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü –Trabzon)
NMR Spektrometresi	:	Agilent-NMR-vnmrs 400 MHz Spektrometresi (R.T.E.Ü. Kimya Bölümü – Rize)
UV-vis Spektrofotometresi	:	Perkin Elmer – Lambda 25 (K.T.Ü. Kimya Bölümü –Trabzon)
Kütle Spektrometresi	:	Microm Quattro LC-MS7MS Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya bölümü–Trabzon)
Floresans Spektrofotometresi	:	Varian Cary Eclipse (G.Y.T.E.- Gebze)

2.2 Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler

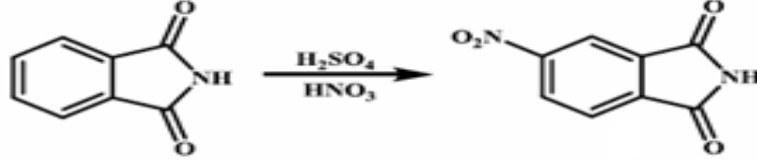
(4-izopropilfenil)metanol, 4-nitroftalonitril, kuru DMF, K_2CO_3 , n-pentanol, 1.8-diazabisiklo[5.4.0.]undek-7-en (DBU), kloroform, metanol, diklorometan (DCM), n-Hegzan, toluen, $MgSO_4$, NaH, $SiPcCl_2$, P_2O_5 , H_2SO_4 , $Zn(CH_3COO)_2$, $Ti(OBu)_4$ silikajel, vakumlu desikatör.

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 4-Nitroftalimid Sentezi

Reaksiyon balonuna 250 ml H_2SO_4 eklenerek buz banyosunda soğutuldu. $15^\circ C$ 'yi geçmeyen sıcaklıktaki H_2SO_4 üzerine 50 ml % 65'lik HNO_3 damlatma hunisi yardımıyla damla damla eklendi. Damlatma işlemi bittiğinde reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirilerek 40 g (0,272 mol) Ftalimid parça parça eklendi. Reaksiyon karışımının rengi 1,5 saat sonra sarı olduğu gözlemlendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı bir miktar buzun üzerine yavaş yavaş ve karıştırılarak ilave edildi. Buzlar eridikten sonra karışım sinterli filtre üzerinden süzülde ve asitlik giderilinceye kadar soğuk su ile yıkandı.

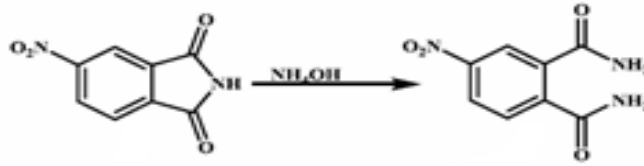
Katılar Etanolde kristallendirilerek safsızlıklardan arındırıldı. 100/1 DCM/ Etanol TLC sistemi ile ürünün saflığı kontrol edildi. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur. Kapalı formülü $C_8H_4O_4N_2$ olan bileşiğin erime noktası $202^\circ C$ olup literatür [87] ile uyumludur. Erişilebilen verim %65'dir. Sentez şeması şekil 31'de gösterilmiştir.



Şekil 31. 4-Nitroftalimid'in eldesi

2.3.2. 4-Nitroftalamid Sentezi

Reaksiyon balonuna 33 g (0,172 mol) 4-Nitroftalimid eklendikten sonra üzerine % 32'lik 231 ml NH_4OH ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırılarak sinterli filtre üzerinden süzüldü ve katılar soğuk su ile yıkandı. Etanolde, TLC(ince tabaka kromatografisi) (silika jel) ile ürünün saflığı kontrol edildi. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutuldu. Kapalı formülü $C_8H_7O_4N_3$ olan bileşiğin erime noktası $200^\circ C$ olup literatür [87] ile uyumludur. Erişilebilen verim %69'dir. Sentez şeması şekil 32'de gösterilmiştir.

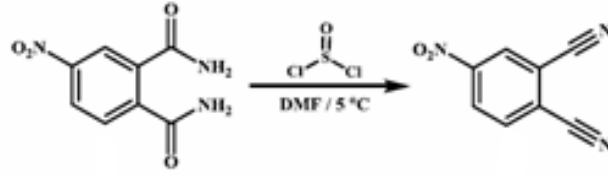


Şekil 32. 4-Nitroftalamid'in eldesi

2.3.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

4-nitroftalonitril bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir [87]. 250 ml'lik üç boyunlu balon içerisine argon atmosferi altında 40 ml DMF konuldu. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek $0^\circ C$ 'ye soğutuldu. Reaksiyon karışımı üzerine 25 ml tiyonül klorür reaksiyon karışımının sıcaklığı $5^\circ C$ 'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave

edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon oda sıcaklığına getirildi. Bu karışım üzerine 7.01 g (0.033 mol) 4-nitroftalamid sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve 160 g buz üzerine yavaş yavaş döküldü. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzüldü. Ele geçen katı madde önce %5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle daha sonra bol soğuk su ile yıkandı. TLC ile 5/2 DCM/ Hekzan sisteminde ürünün saflığı kontrol edildi. Elde edilen katı vakum etüvünde kurutuldu. Kapalı formülü C₈H₃O₂N₃ olan bileşiğin erime noktası 141°C olup literatür [87] ile uyumludur. Erişilebilen verim %80' dir. Sentez şeması şekil 33'te gösterilmiştir.

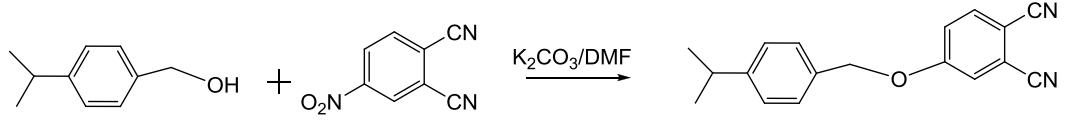


Şekil 33. 4-Nitroftalonitril'in eldesi

2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1 4-(4-izopropilbenziloksi)ftalonitril Sentezi (3)

(4-izopropilfenil)metanol (1) (1g; 6.65 mmol) yaklaşık 20 ml kuru DMF'de çözüldükten sonra, karışıma 4-nitroftalonitril (2) (1.15 g; 6.65 mmol) ilave edildi ve bu haldeki karışım, 10-15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Kuru K₂CO₃ sekiz kısım olacak şekilde, toplam iki saatte ortama ilave edildi ve bu şekilde, 4 gün azot atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyonun gidişatı, ince tabaka kromatografisi (TLC) (Kloroform: Metanol-1:0.016) ile kontrol edildi ve bu süre sonunda, çözücünün tümü kuruluğa kadar çekilerek, üç kez kloroform-su (30ml) karışımı ile ekstrakte edildi, kuru MgSO₄ ile kurutulan kloroform fazı, silikajel yüklü kolondan temizlenerek (Kloroform:hegzan -2:1) beyaz renkli katı madde elde edildi. Verim: 0.75 g (% 40,8). En: 107-110 °C. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 34'te gösterilmiştir.



Şekil 34. 4-(4-İzopropilbenziloksi)ftalonitril eldesi (3)

FT-IR (ATR), v/cm⁻¹ : 3114-3045 (Ar-CH), 2959-2871 (Alifatik – CH), 2231 (C≡N), 1595 (C=C), 1319-1256 (C-C/C-N), 1170-1092 (C-O-C).

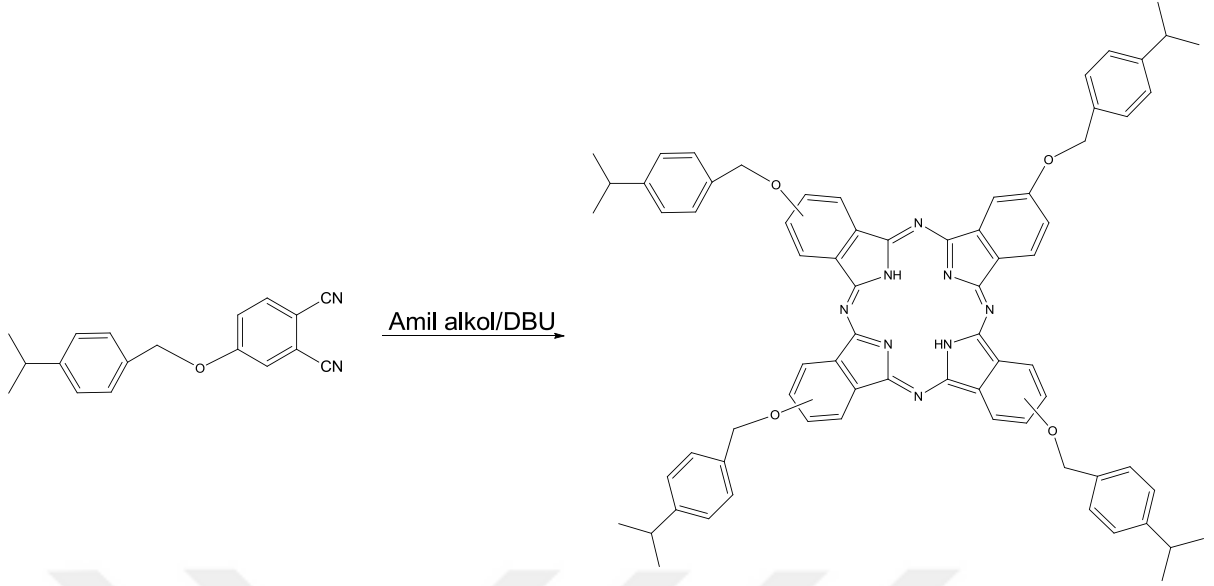
¹H-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 7.72-7.69 (d, 1H/ArH), 7.32-7.25 (m, 6H/Ar-H), 5.13 (s, 2H/-CH₂), 2.97-2.91 (m, 1H/-CH), 1.27- 1.26 (d, 6H/-CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 161.82, 149.81, 135.23, 131.80, 127.79, 127.05, 119.98, 119.78, 117.43, 115.69 (C≡N), 115.29 (C≡N), 107.41, 71.07 (-CH₂), 33.91 (-CH), 23.91 (-CH₃).

MS (ESI), (m/z) : Teorik: 276.13; Deneysel: 299.18 [M + Na]⁺.

2.4.2. İzopropil Sübstitüentli Ftalonitrilden Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi (4)

Substitue ftalonitril (3) (0.15 g; 0.54 mmol) bileşiği, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) (3 damla) ve kuru n-pentanol (3 ml) karışımı, schlenk sisteminde yaklaşık 155-160°C'de ve azot atmosferinde 24 saat boyunca kaynatıldı. Bu süre sonunda, oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı üzerine, yaklaşık 30-40 ml metanol ilave edilerek, oda sıcaklığında 3 saat daha karıştırıldı. Ortamda çöken kirli yeşilimsi çökelek bir cam krozedden süzülerek, sırasıyla, sıcak alkol ve aseton ile birkaç kez yıkandı ve desikatörde P₂O₅ yanında kurutuldu. Ham ürün, silikajel yüklü kolondan, Kloroform: etanol – 1:0.048, çözücü sistemiyle elüe edildi. Verim: 0.04g (%26). En > 300°C. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 35'te gösterilmiştir.



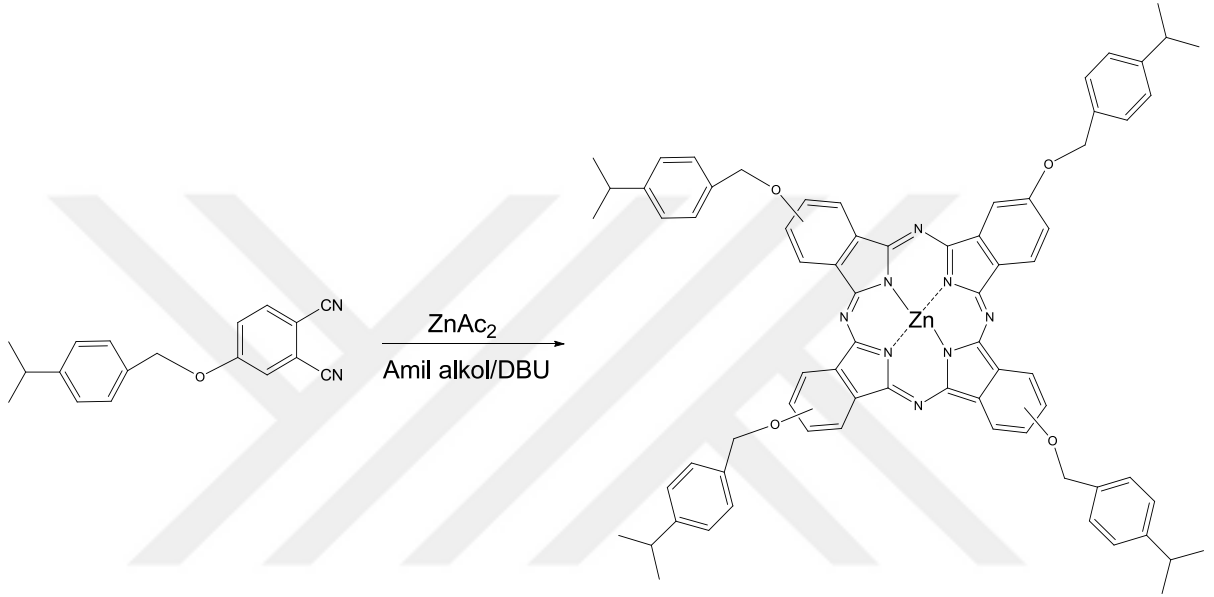
Şekil 35. Metalsiz ftalosiyanın eldesi (4)

FT-IR (ATR), v/cm^{-1}	:	3291 (-NH), 3112-3044 (Ar-CH), 2957-2869 (Alif. CH), 1611 (C=C), 1376-1323 (C-C / C-N), 1226-1071 (C-O-C).
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), (δ :ppm)	:	7.38-6.66 (m, 28H/ArH), 3.38 (s, 8H/-CH ₂), 2.48 (s, 4H/-CH), 1.31-1.07 (m, 24H/-CH ₃).
MS (ESI), (m/z)	:	Teorik: 1107.35; Deneysel: 1132.75 [M+Na+2] ⁺ .
UV-vis (DMF) λ_{max} /nm, [10^{-5} ϵ , $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$].	:	705 (5.00), 667 (4.95), 638 (4.46), 606 (4.47), 395 (4.54), 342 (4.83).

2.4.3. İzopropil Sübstitüentli Ftalonitrilden Çinko Ftalosiyanın Sentezi (5)

Sübstitüe ftalonitril (3) (0.15 g; 0.54 mmol) bileşiği ve kuru $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.1 g; 0.54 mmol) karışımı kuru n-pentanol (3 ml) içerisinde, 90°C 'ye ısıtıldıktan sonra, bu haldeki çözeltiye, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) (3 damla) ilave edildi ve yaklaşık $155\text{-}160^\circ\text{C}$ 'de ve azot atmosferinde 24 saat boyunca kaynatıldı. Bu süre sonunda, oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı üzerine, yaklaşık 30-40 ml metanol ilave

edilerek, oda sıcaklığında 3 saat daha karıştırıldı. Ortamda çöken kirli yeşilimsi çökelek bir cam krozeden süzülerek, sırasıyla, sıcak alkol ve aseton ile birkaç kez yıkandı ve desikatörde P_2O_5 yanında kurutuldu. Ham ürün, silikajel yüklü kolondan, kloroform ile elüe edildi. Verim: 0.06g (%37). En $> 300^\circ C$. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 36'da gösterilmiştir.



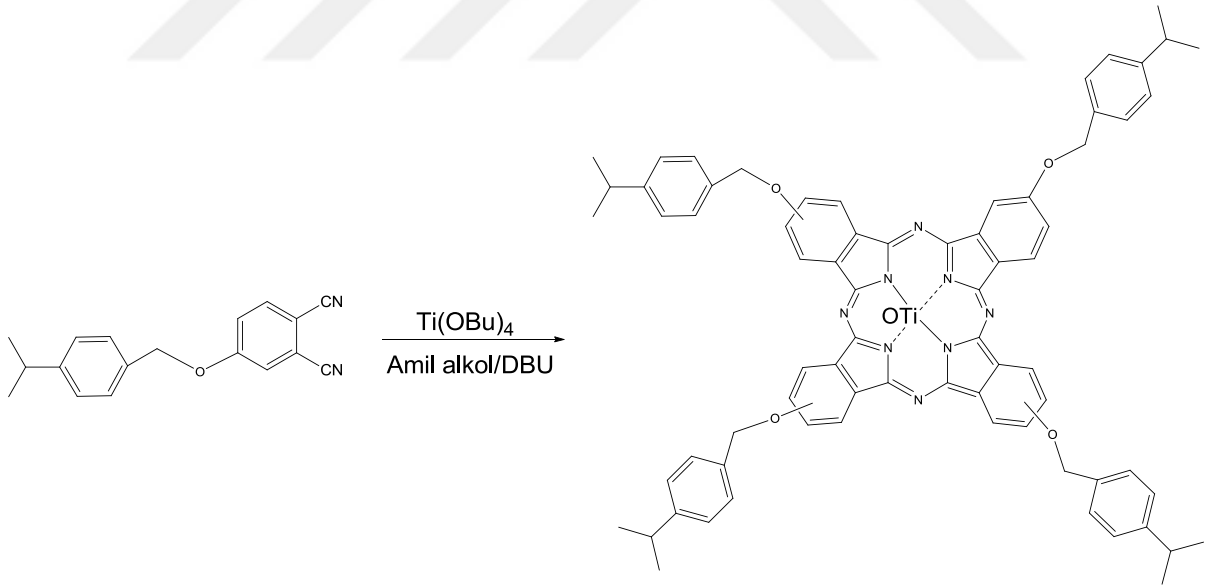
Şekil 36. Çinko ftalosyanin eldesi (5)

FT-IR (ATR), v/cm^{-1}	:	3188-3061 (Ar-CH), 2958-2869 (Alifatik-CH), 1730-1715 (C=C), 1452-1280 (C-C/C-N), 1225-1047 (C-O-C).
1H -NMR (DMSO- d_6), (δ :ppm)	:	7.73-7.24 (m, 28H/ArH), 5.50-5.21 (d, 8H/ -CH ₂), 2.98-2.84 (m, 4H/-CH), 1.26-1.17 (m, 24H/-CH ₃).
MS (ESI), (m/z)	:	Teorik: 1168.43; Deneysel: 1233.24 [M + 2Na + 1] ⁺ .

UV-vis (DMF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 679 (4.02), 612 (4.33), 356 (4.68).
 $[10^{-5} \epsilon, \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$.

2.4.4. İzopropil Sübstitüentli Ftalonitrilden Titanyum Ftalosyanin Sentezi (6)

Sübtitüe ftalonitril (3) (0.2 g; 0.72 mmol) bileşiği ve $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (0.25 g/0.26 ml; 0.72 mmol) karışımı kuru n-pentanol (3 ml) içerisinde, 120°C 'ye ısıtıldıktan sonra, bu haldeki çözeltiye, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) (5 damla) ilave edildi ve yaklaşık $155\text{-}160^\circ\text{C}$ 'de ve azot atmosferinde ve karanlıkta 12 saat boyunca kaynatıldı. Bu süre sonunda, oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı üzerine, yaklaşık 30-40 ml metanol ilave edilerek, oda sıcaklığında 3 saat daha karıştırıldı. Ortamda çöken kirlili yeşilimsi çökelek bir cam krozedden süzülerek, sırasıyla, sıcak alkol ve aseton ile birkaç kez yıkandı ve desikatörde P_2O_5 yanında kurutuldu. Ham ürün, silikajel yüklü kolondan, kloroform ile elüe edildi. Verim: 0.07g (%32). $E_n > 300^\circ\text{C}$. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 37'de gösterilmiştir.



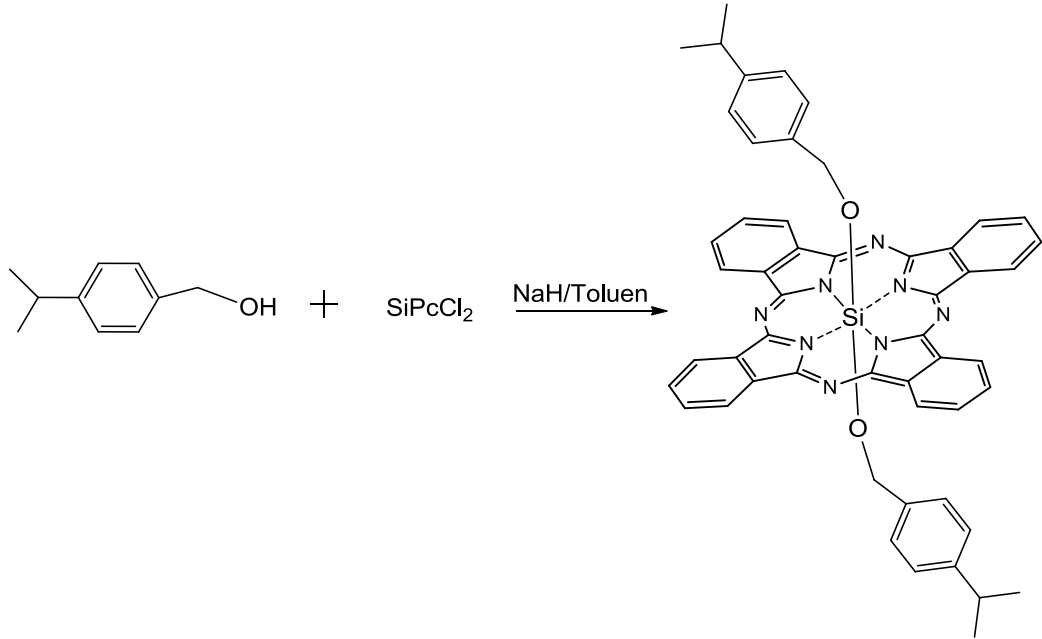
Şekil 37. Titanyum oksit ftalosyanin eldesi (6)

FT-IR (ATR), v/cm^{-1} : 3180-3060 (Ar-CH), 2957-2850 (Alifatik-CH),
 1606 (C=C), 1376-1278 (C-C/C-N), 1117-
 1015 (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), (δ :ppm)	:	7.69-7.27 (m, 28H/ArH), 4.32 (s, 8H/-CH ₂), 2.98-2.61 (m, 4H/-CH), 1.38-1.19 (m, 24H/- CH ₃).
MS (ESI), (m/z)	:	Teorik: 1168.44; Deneysel: 1170.32 [M + 2] ⁺
UV-vis (DMF) λ_{max} /nm	:	704 (4.94), 667 (4.49), 633 (4.37), 396 (4.35), [10 ⁻⁵ ϵ , dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹].
		345 (4.65).

2.4.5. (4-İzopropilfenil)metanol'den Silisyum Ftalosyanin Sentezi (7)

(4-izopropilfenil)metanol (1) (0.09 g; 0.654 mmol), SiPcCl₂ (0.2 g; 0.327 mmol) ve NaH (0.026 g; 0.654 mmol) yaklaşık 20 ml kuru toluen içerisinde karıştırıldıktan sonra, azot altında 24 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda, oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü kuruluğa kadar çekildikten sonra, üç kez kloroform-su (30 ml) karışımı ile ekstrakte edildi, MgSO₄ ile kurutulup, silikajel yüklü kolondan, kloroform ile elüe edildi. Verim: 0.11g (%42). En > 300°C. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 38'de gösterilmiştir.



Şekil 38. Silisyum ftalosyanin eldesi (7)

FT-IR (ATR), ν/cm^{-1}	:	3065-3022 (Ar-CH), 2952-2839 (Alifatik-CH), 1522 (C=C), 1335-1289 (C-C/C-N), 1119- 1017 (C-O-C).
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), (δ :ppm)	:	7.85-7.19 (m, 24H/ArH), 4.42 (s, 4H/-CH ₂), 2.85 (bs, 2H/-CH), 1.16 (bs, 12H/-CH ₃).
MS (ESI), (m/z)	:	Teorik: 838.32; Deneysel: 863.64 [M+Na+2] ⁺
UV-vis (DMF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, [10^{-5} ϵ , $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$].	:	676 (5.03), 645 (4.13), 609 (4.20), 355 (4.44).

2.5. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçümler

2.5.1. Fotofiziksel Parametreler

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

Floresans kuantum verim, basit olarak floresans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranı olarak ifade edilir. İyi floresans olan molekül için (floresin gibi), kuantum verimi bire yaklaşır. Önemli derecede floresans yapmayan türler ise, sıfıra yakın kuantum verimine sahiptirler [88].

Birçok farklı yaklaşımla kuantum verimi hesaplanabilmektedir. Tüm yaklaşımlardaki ortak nokta, kuantum verimi bilinen referans bir madde ile bilinmeyen maddenin spektral performansının karşılaştırılmasıdır. Referans ve analit açısından tek nokta için yapılan ölçümlerle kuantum verimleri hesaplanabileceği gibi belirli derişim aralıklarında oluşturulmuş kalibrasyon grafiklerinin eğimleri oranından da hesaplanabilmektedir [89,90].

Standart madde olarak kullanılan çinko ftalosiyenin (ZnPc) toluen çözücüsü içerisindeki floresans kuantum verimi Toluene (Φ_F) = 0.07 olarak bulunmuştur [91].

ZnPc referans alınıp aşağıdaki formül (eşitlik 1) kullanılarak istenilen bileşiğin floresans, kuantum verimi hesaplanmıştır [91].

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

Bu formülde;

Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi

$\Phi_{F(\text{Std})}$: Standart bileşiğin floresans kuantum verimi

F : Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan

F_{Std} : Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan

A : Numunenin absorbanası

A_{Std} : Standart bileşiğin absorbanası

n : Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi

n_{Std} : Standart bileşiğin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi

Uyarılmış bir molekülün ömrü (lifetime, τ) başlangıç konsantrasyonunun 1/e değerine düşmesi için gereken zamandır. Floresans ömürleri, floresans kuantum verimi ve doğal radiatif (ışınmasız) ömürleri yardımı ile aşağıdaki formül (eşitlik 2) kullanılarak hesaplanabilir.

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

Bu formülde;

Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi.

τ_F : Numunenin floresans ömrü.

τ_0 : Numunenin doğal radiatif ömürleri(Natural radiative lifetime).

2.5.2. Fotokimyasal Parametreler

2.5.2.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi (Φ_{Δ})

Singlet oksijen kuantum verimi; Teorik olarak oluşan singlet oksijen mol sayısının absorplanan fotonun mol sayısına oranıdır. Pratikte ise uygun bir söndürücü tarafından söndürülen singlet oksijen miktarının tüketilmesi sırasındaki değişimi incelenerek hesaplanabilir.

Singlet oksijen iki yolla tüketilir:

1. Oksijenin bir söndürücü tarafından fiziksel olarak söndürülmesi; Bu olay ya söndürücünün elektronik olarak uyarılması (bimoleküler) ya da çözücü moleküllerinin titreşimsel deaktivasyonu ile oluşur (monomoleküler).
2. Singlet oksijen söndürücüyü yükseltgeyerek yeni ürün oluşturur. Yani oksijen kimyasal bir söndürücü ile söndürülür [93,94]. Temel singlet halde olan substratın söndürmesi spin izinli reaksiyonlardır.

Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}), kuantum verimi hesaplanacak bileşik ve standart ZnPc bileşiğinin çözeltilerinin her birine karanlık ortamda singlet oksijen söndürücü bir bileşik olan DPBF (1,3-difenilizobenzofuran) ilave edilmesi ve ışığa maruz bırakılan çözeltilerin belirli zaman aralıklarında, belirli dalga boyundaki (417 nm) absorbansının ölçülmesi ile tespit edilmiştir. Işığa maruz bırakılan ftalosiyanın çözeltilerinde, ftalosiyanın moleküllerinin uyarılması ile başlayan mekanizma Jablonski diyagramında öngörüldüğü şekilde singlet oksijen oluşumuna neden olmuştur. Oluşan singlet oksijen ortamdaki DPBF'yi bozarak konsantrasyonunu azaltmıştır. Çözeltilerin UV-Vis grafikleri kısa aralıklarla ölçülerek DPBF'nin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu olan 417 nm'de absorbansındaki azalma miktarından, DPBF konsantrasyonundaki azalmalar takip edilmiştir. Sonuç olarak singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}) aşağıdaki denklem (eşitlik 3) kullanılarak hesaplanmıştır [91].

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

Bu formülde;

Φ_{Δ} : Numunenin singlet oksijen kuantum verimi,

$\Phi_{\Delta}^{\text{Std}}$: Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi, (Standart olarak süstitüe olmamış ZnPc bileşiği kullanılır).

R : DPBF bileşiğinin numune varlığında absorbands değişimi,

R_{Std} : DPBF bileşiğinin standart varlığında absorbands değişimi,

I_{abs} : Numunenin absorbladığı ışık miktarı,

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

Kullanılan ışığın şiddeti $6.63 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ dir.

2.5.2.2. Fotobozunma Kuantum Verimi (Φ_d)

Fotobozunma kuantum verimi (Φ_d), bir kuantum enerji biriminin depolimerizasyona uğrattığı molekül sayısıdır. Yani molekülün ışığa karşı gösterdiği dayanıklılıktır.

Fotobozunma kuantum verimi, maddenin ışıkla bozunması sırasında absorbsiyon spektrumunda meydana gelen değişiminden hesaplanabilir. Ftalosiyaninlerde ise fotobozunma, Q bandlarında gerçekleşen azalma ile gözlenir ve belirli zaman aralıklarında oluşturulmuş kalibrasyon grafiklerinin eğimleri kullanılarak kuantum verimleri aşağıdaki denklemle (eşitlik 4) hesaplanmıştır [91].

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

Bu formülde;

C_0 : Numunenin ışığa maruz kalmadan önceki konsantrasyonu,

C_t : Numunenin ışığa maruz kaldıktan sonraki konsantrasyonu,

V: Çözelti hacmi,

N_A : Avagadro sayısı,

S: Işınlamada kullanılan küvet yüzeyinin alanı,

t: Işınlanma süresi,

I_{abs} : Absorplanan ışın miktarı.

Kullanılan ışığın şiddeti 2.21×10^{16} foton $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ olarak kullanılmıştır.



3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında literatürde kayıtlı olmayan yeni bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle verilerinden yararlanılmıştır. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bileşiklerin UV-vis spektrumları 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda DMF içinde alınmış ve spektrumlarda ortaya çıkan maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu tespit edilerek bu dalga boyuna karşılık gelen molar absorpsiyon katsayılarının logaritmaları (logε) hesaplanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ölçümleri yapılırken çözücü olarak dötero DMSO (DMSO-d₆) kullanılmıştır.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri (ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$

Bileşik	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{Ar.CH})$	$\nu(\text{Alif.CH})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C-C/C-N})$	$\nu(\text{C-O-C})$
(3)	---	3114-3045	2959-2871	2231	1595	1319-1256	1170-1092
(4)	3291	3112-3044	2957-2869	---	1611	1376-1323	1226-1071
(5)	---	3188-3061	2958-2869	---	1730	1452-1280	1225-1047
(6)	---	3180-3060	2957-2850	---	1606	1376-1278	1117-1015
(7)	---	3065-3022	2952-2839	---	1522	1335-1289	1119-1017

Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektral değerleri

Bileşik	Çözücü	$\lambda_{\max} (\log \epsilon)$
(4)	DMF	705 (5,00), 667 (4,95), 638 (4,46), 606 (4,47), 395 (4,54), 342 (4,83)
(5)	DMF	679 (4,02), 612 (4,33), 356 (4,68)
(6)	DMF	704 (4,94), 667 (4,49), 633 (4,37), 396 (4,35) 345 (4,65)
(7)	DMF	676 (5,03), 645 (4,13), 609 (4,20), 355 (4,44)

Tablo 3. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik	Ar-H	O-CH ₂	-CH ₂	-CH	-CH ₃
(3)	7,72-7,69 (1H) 7,32-7,25 (6H)	5,13 (2H)	--	2,97-2,91 (1H)	1,27-1,26 (6H)
(4)	7,38-6,66 (28H)	--	3,38 (8H)	2,48 (4H)	1,31-1,07 (24H)
(5)	7,73-7,24 (28H)	--	5,50-5,21 (8H)	2,98-2,84 (4H)	1,26-1,17 (24H)
(6)	7,69-7,27 (28H)	--	4,32 (8H)	2,98-2,61 (4H)	1,38-1,19 (24H)
(7)	7,85-7,19 (24H)	--	4,42 (4H)	2,85 (2H)	1,16 (12H)

Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin kütle spektral değerleri ve reaksiyon verimleri.

Bileşik	Hesaplanan kütle (g/mol) (m/z)	Spektral veri	Reaksiyon verimi
(3)	276,13	299,18 [M+Na] ⁺	%40,8
(4)	1107,35	1132,75 [M+Na+2] ⁺	%26
(5)	1168,43	1233,24 [M+2Na+1] ⁺	%37
(6)	1168,44	1170,32 [M+2] ⁺	%32
(7)	838,32	863,64 [M+Na+2] ⁺	%42

Tablo 5. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin (4-7) toluen içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri.

Bileşik	Q band λ_{\max} , (nm)	Log(ϵ)	Eksitasyon λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes shift Δ_{Stokes} ,(nm)
(4)	704	4,89	705	709	5
(5)	682	5,09	683	691	1
(6)	702	4,77	705	710	8
(7)	675	5,34	675	680	5

Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin (4-7) ve standart Zn(II) Pc'nin toluen içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri.

Bileşik	Φ_F	Φ_d ($\times 10^{-5}$)	Φ_Δ	τ_F (ns)
(4)	0.17	1.05	0.18	5.44
(5)	0.15	1.48	0.83	3.16
(6)	0.23	3.01	0.30	5.06
(7)	0.26	0.45	0.62	5.40
Stand Zn(II)Pc	0.07	6.19	0.58	0.90

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

(4-İzopropilfenil)metanol bileşiği, merck firmasından satın alındı.

(3) Nolu orijinal süstitüe dinitril bileşiği, aprotik bir çözücü olan kuru DMF ortamında baz olarak potasyum karbonatın kullanıldığı, oda sıcaklığında ve N₂ atmosferinde 4 günde gerçekleşen bir nükleofilik aromatik sübtitüsyon reaksiyonu yardımıyla sentezlendi. Bu bileşiğin IR spektrumunda; başlangıç bileşiği olan alkole ait, yaklaşık 3400 cm⁻¹ bölgesindeki, –OH gerilme titreşiminin kaybolup yerine, 2231 cm⁻¹'de C≡N grubuna ait yeni titreşim frekansının ortaya çıkışı sübtitüsyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir (Ek Şekil 1). Aynı molekülün ¹H-NMR spektrumunda ise (Ek Şekil 2), 3.90 ppm'deki –OH pikinin kaybolması, ilaveten, ¹³C-NMR spektrumunda da (Ek Şekil 3), dinitril bileşiğine ait, 115.69 ve 115.29 ppm'de iki özdeş C≡N grubunun karbon sinyali, yeni ürünün yapısını desteklemiştir. Ayrıca LCMS/MS (ESI+) tekniği kullanılarak alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4), 299.18 [M + Na]⁺ iyon pikinin görülmesi, bu yeni bileşiğin önerilen yapısını desteklemiştir.

Metalsiz (4) ftalosyanin molekülü, süstitüe dinitril türevi ile yüksek kaynama noktalı kuru n-pentanol ortamında, katalizör destekli organik bir baz olan DBU varlığında, 150-160°C/N₂ atmosferinde, bir gün karıştırılarak elde edildi.

Metalli (5 ve 6) ftalosyanin bileşikleri ise, ilgili metal tuzu (Zn(II) ve Ti(IV))/n-pentanol/DBU kombinasyonunda, 12-24 saat süre kaynatılmak suretiyle elde edilmiştir. Elde edilen yeni ftalosyanin bileşikleri (4-6) kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı ve yapıları IR, UV-vis, NMR ve kütle spektroskopisi teknikleri yardımıyla aydınlatıldı.

Silisyum (7) ftalosyanin molekülü ise, (4-İzopropilfenil)metanol (1) bileşiğinin kuru toluen/NaH/SiPcCl₂ ortamında, yaklaşık 24 saat kaynatılmasıyla elde edildi.

Sentezlenen (4-7) numaralı ftalosyanin bileşiklerinin IR spektrumları Ek Şekil 5-8'da görülmektedir. (3) Nolu bileşiğinin IR spektrumunda 2231 cm⁻¹'de gözlenen C≡N gerilmesine ait titreşim bandının sentezlenen ftalosyaninlerin (4-6) IR spektrumlarında kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Benzer şekilde, (7) nolu Sipc molekülünde, (1) nolu bileşiğe ait –OH titreşiminin kaybolması,

kenetlenmenin olduğunu göstermiştir. (4) Nolu metalsiz ftalosiyanın IR spektrumunda (Ek Şekil 5), 3292 cm^{-1} de gözlenen titreşim bandı, ftalosiyanın molekülünün halka içi N-H gerilme titreşimleri (ν) olarak yorumlandı. Yeni metalli ve metalsiz ftalosiyanınların (4-7) IR spektrumlarının geri kalan kısımları (1 ve 3) nolu başlangıç bileşiklerinin spektrumuna benzemektedir.

(3) Nolu başlangıç bileşiği üzerinden sentezlenen; metalsiz, Zn(II) ve Ti(IV) ftalosyanin moleküllerinin DMSO- d_6 ortamında, $^1\text{H-NMR}$ 'ı alındı (Ek Şekil 9-11). Benzer şekilde, (1) nolu bileşik üzerinden sentezlenen Sipc (7)'nin de, DMSO- d_6 ortamında, $^1\text{H-NMR}$ 'ı ölçüldü (Ek Şekil 12). Metalsiz ftalosyanin (4) molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, yukarı alan/eksi bölgede, beklenen halka içi -NH rezonanslarının görülemeyişinin nedeni, muhtemel molekülerarası/içi, agregasyona bağlandı (Ek Şekil 9). Tüm yapıların (4-7), beklenen aromatik ve alifatik proton değerlerini karşılaması, yapıların doğruluğunu teyit etti.

Ftalosyanin sınıfı bileşiklerin kütle spektrumları gerek yüksek molekül ağırlıkları gerekse metanol gibi çözücülerdeki düşük çözünürlükleri sebebiyle küçük molekül ağırlıklı ve çözünürlüğü yüksek organik bileşiklere göre daha zor yorumlanmaktadır. Yapılarının büyüklüğü sebebiyle fragment analizi yapılarak sonuca gidilmesi de oldukça zordur. (3) Nolu substitue ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen metalsiz, Zn(II) ve Ti(IV) ftalosyanin bileşiklerinin (4-6) kütle spektrumlarında sırasıyla, $1132.75\text{ [M + Na + 2]}^+$, $1233.24\text{ [M + 2Na + 1]}^+$ ve 1170.32 [M + 2]^+ iyon piklerinin görülmesi önerilen yapıları desteklemiştir (Ek Şekil 13-15). Benzer şekilde, (1) nolu madde üzerinden sentezi yapılan Sipc (7) molekülü için gözlenen $863.64\text{ [M + Na + 2]}^+$ değeri, beklenen yapıyı doğrulamıştır (Ek şekil 16).

Tüm ftalosyanin bileşiklerinin (4-7) UV-vis spektrumları, oda sıcaklığında DMF içerisinde ölçüldü. (4) nolu metalsiz ftalosyanin bileşiğinin Uv-vis spektrumunda (Ek şekil 17), 705 ve 667 nm'de keskin bir şekilde ikiye yarılmış bir absorpsiyon bandı ve bu bandın hemen yanında omuz şeklinde, daha düşük yoğunluklu, 638 ve 606 nm'de gözlenen bantlar metalsiz ftalosyaninlerin karakteristik absorpsiyon bantlarıdır. Q bandı olarak bilinen bu şiddetli absorpsiyon bandları, π -simetrik HOMO \rightarrow LUMO ve HOMO \rightarrow LUMO+1 geçişlerine aittir. Bu durum da metalsiz yapının D_{2h} simetrisi ile uyum içerisindedir [95]. Düşük şiddetli omuz şeklindeki absorpsiyon bantları, olası dimerik ftalosyanin moleküllerine ait agregasyon bantlarıdır. 395 ve 342 nm'de görülen absorpsiyon bantları ise, B (soret) bandı olarak adlandırılır ve daha düşük enerjili dolu molekül orbitallerinden

(HOMOs) LUMOs orbitallerine geçişler şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu geçişlerde, genellikle, π -simetrik ve bağ yapmayan (n) orbitaller kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten, molekülün periferik konumundaki liganın özelliklerine bağlı olarak, yük-transfer geçişleri de (MLCT/LMCT) B bölgesinde meydana gelmektedir. Metalli ftalosyaninlerin doğası gereği, moleküler bozunmanın (deformasyon) metallsiz homologuna oranla daha fazla olması, elektronik geçişlerde kendini açıkça göstermektedir. Metallsiz yapılarda, kırmızı bölgede ilgili Q bandı iki eşit bant şeklinde absorpsiyon veriyorken, metalli yapılarda, bozunmanın derecesine de bağlı olarak, biri çok şiddetli diğeri daha zayıf olan Q bandı meydana gelmektedir. Metalli ftalosyaninlerin (5-7) Uv-vis spektrumlarında (Ek Şekil 18-20), sırasıyla, 679, 704 ve 676 nm'de gözlenen pikler O bandına ait iken, 612, 667/ 633 ve 645 nm'de omuz şeklinde görülen absorpsiyonlar, dimerik formların agregasyonu nedeniyle ortaya çıkan piklerdir. Mavi bölgede görülen daha yüksek enerjili B bandları ise, sırasıyla, 356, 396/345 ve 355 nm'de görülmüştür. Tüm bu veriler, metalli yapının beklenen D_{4h} simetrisi ile uyum içerisindedir [96].

Sentezlenen substitue ftalosyanin türevlerinin agregasyon özelliklerinin daha ayrıntılı incelenmesi amacıyla, (4-7) nolu ftalosyaninlerin UV-Vis spektral özelliklerinin değişimi, toluen ortamında farklı konsantrasyonlarda ve sabit konsantrasyonda farklı çözücülerde olacak şekilde incelendi.

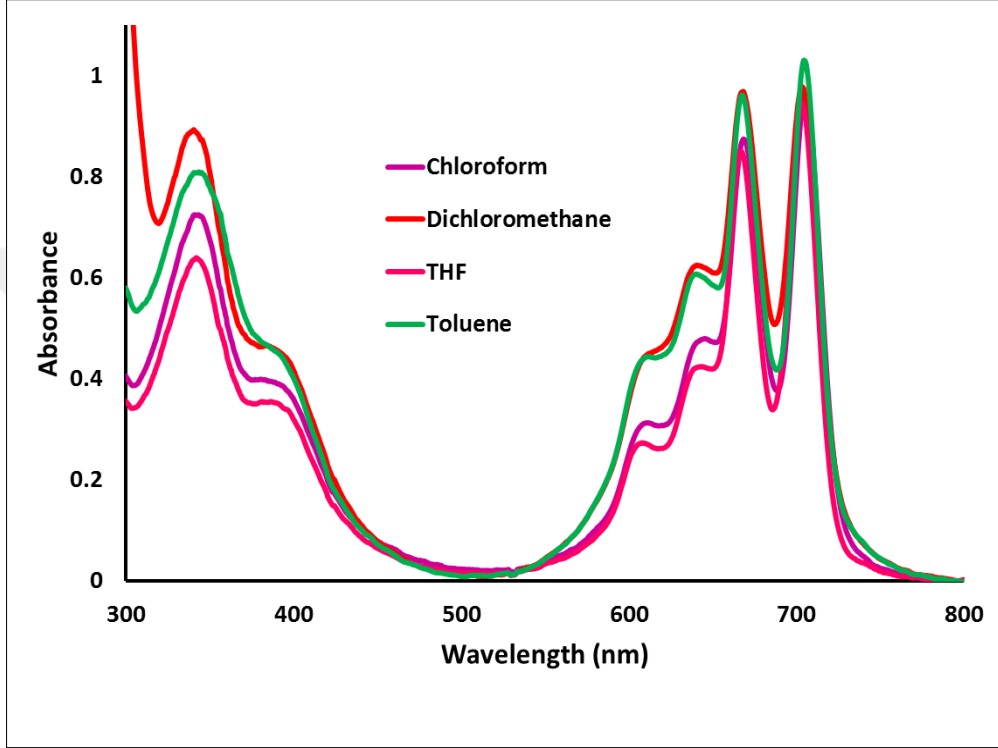
Başlangıç maddelerinin sentezi, yeni ftalosyaninlerin sentezi ve bu yeni ftalosyaninlerin çözeltilerindeki agregasyon araştırmalarının akabinde (4-7) nolu Pc komplekslerinin fotodinamik terapi (PDT) için uygun olup olmadıkları incelendi.

Ftalosyaninlerin PDT yönteminde foto algılayıcı olarak kullanılabilirliğinin tespiti için fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi gerekir. Bu nedenle bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen substitue ftalosyaninlerin (4-7) floresans kuantum verimi ve ömrü, singlet oksijen kuantum verimi ve fotobozunma kuantum verimleri tespit edilmiştir.

4.2. Agregasyon Çalışmaları

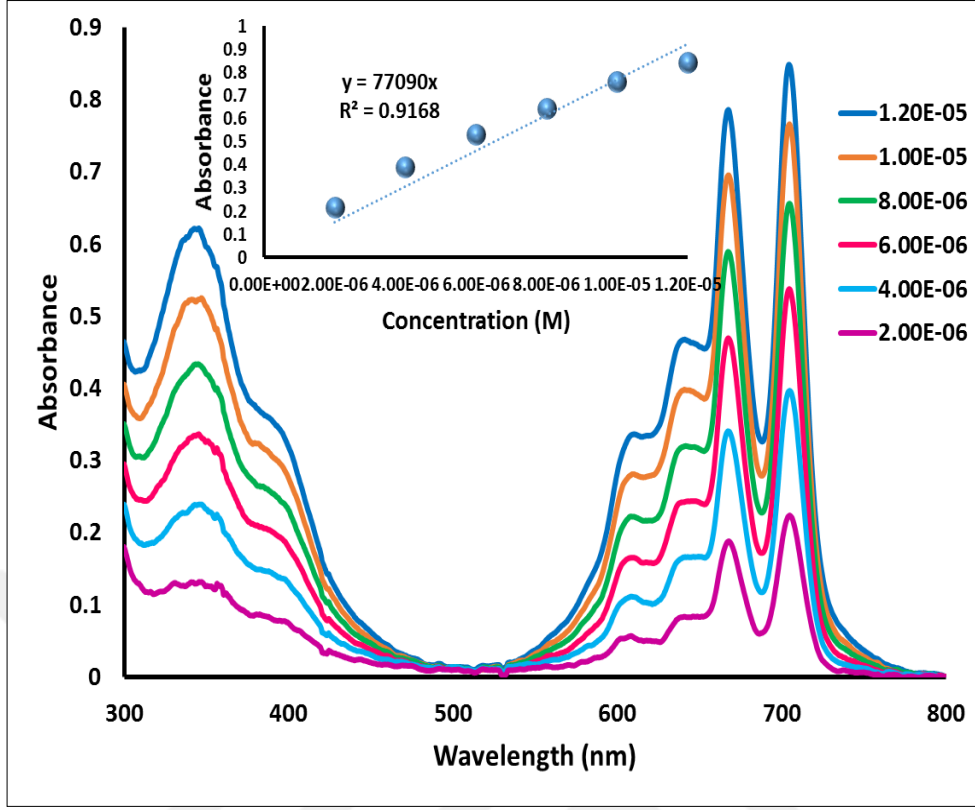
Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen ftalosyanin bileşiklerinin (4-7) agregasyon çalışmaları bu komplekslerin farklı çözücüler içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda ve toluen çözücüsü içerisinde farklı konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir.

Şekil 39’da metallsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda CHCl_3 , DCM, THF ve toluen çözücülerinde içerisinde absorpsiyon spektrumlarındaki değişimleri göstermektedir. Metallsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin çalışılan çözücüler içerisinde THF dışında agreve olmadığı gözlenmiştir.



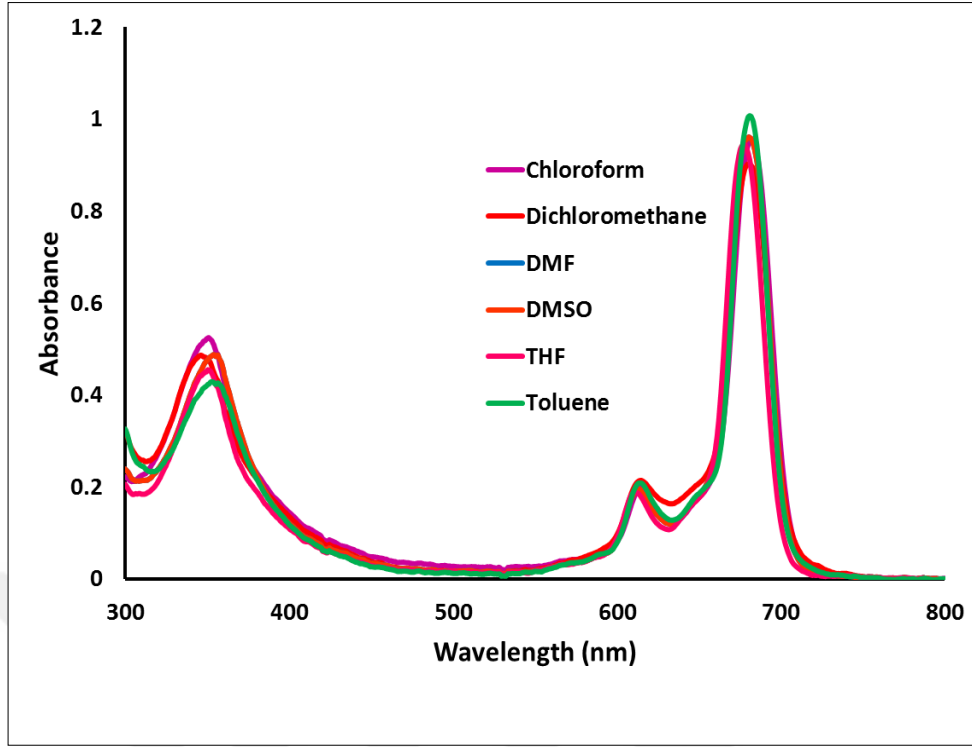
Şekil 39. Metallsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumları

Şekil 40’da Metallsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisinde 2×10^{-6} - $1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığındaki absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Çalışılan çözücü içerisinde ve belirtilen konsantrasyon aralıklarında metallsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin agreve olmadığı ve Lambert-Beer kanunundan sapmadığı görülmüştür.



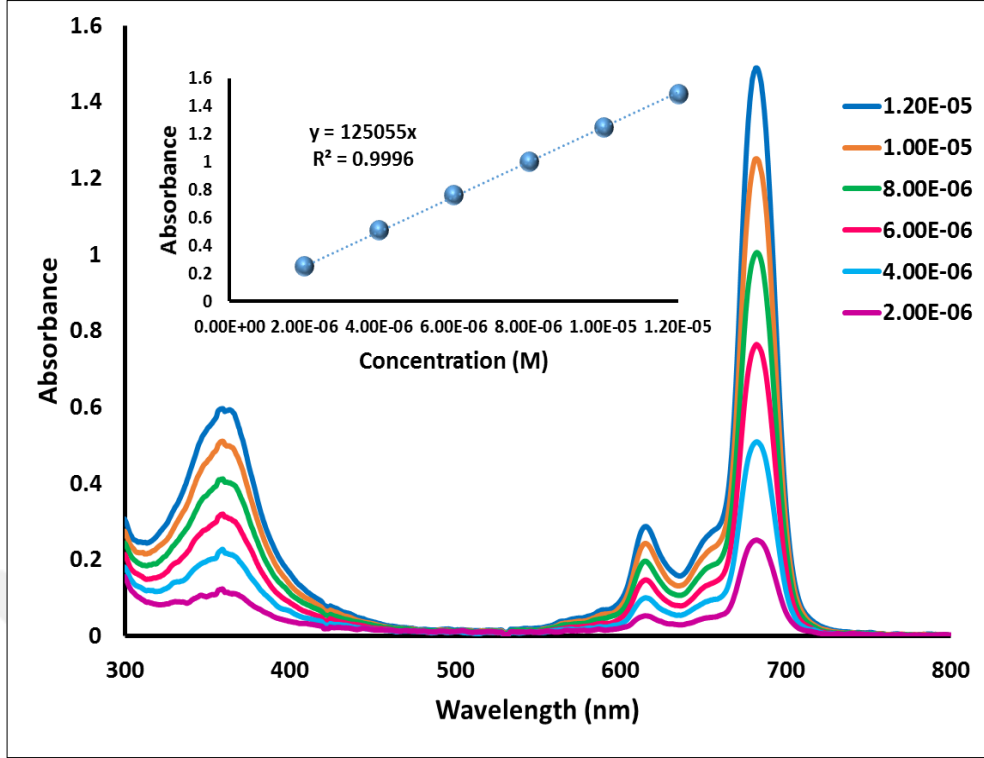
Şekil 40. Metalsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisinde 2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M konsantrasyon aralığında alınan absorpsiyon spektrumları.

Şekil 41’de ZnPc (5) bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonunda CHCl_3 , DCM, DMF, DMSO, THF ve toluen çözücülerinde absorpsiyon spektrumlarındaki değişimleri göstermektedir. ZnPc (5) bileşiğinin çalışılan çözücüler içerisinde agrege olmadığı gözlenmiştir.



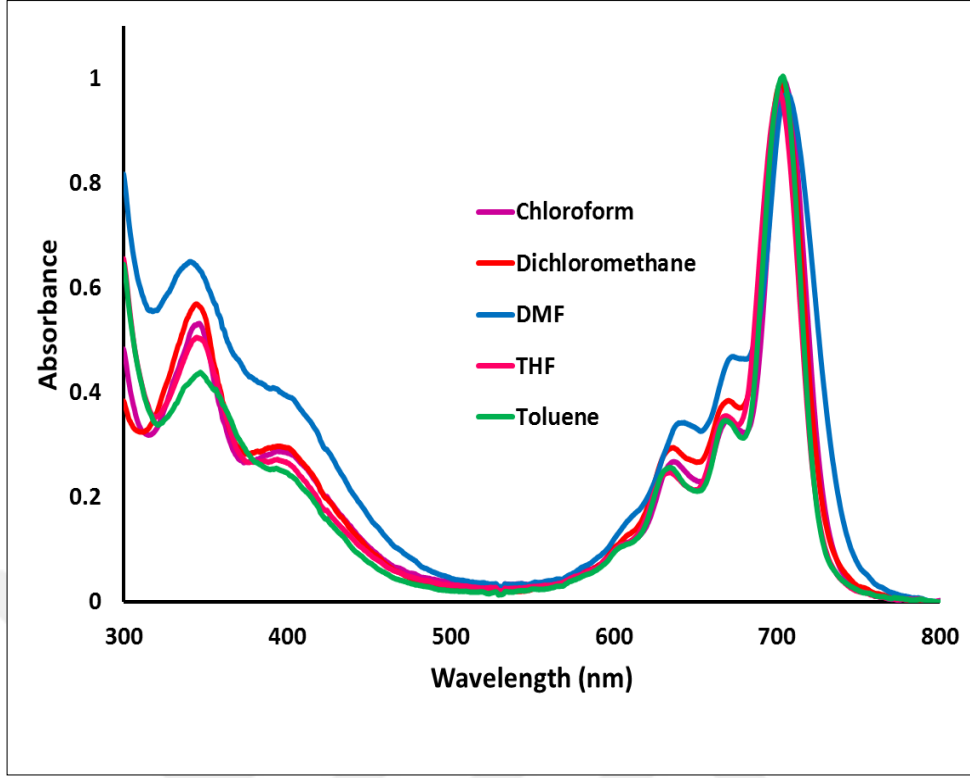
Şekil 41. ZnPc (5) bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki 1×10^{-5} M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumları.

Şekil 42’de ZnPc (5) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisinde 2×10^{-6} - $1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığındaki absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Çalışılan çözücü içerisinde ve belirtilen konsantrasyon aralıklarında ZnPc (5) bileşiğinin agrege olmadığı ve Lambert-Beer kanunundan sapmadığı görülmüştür.



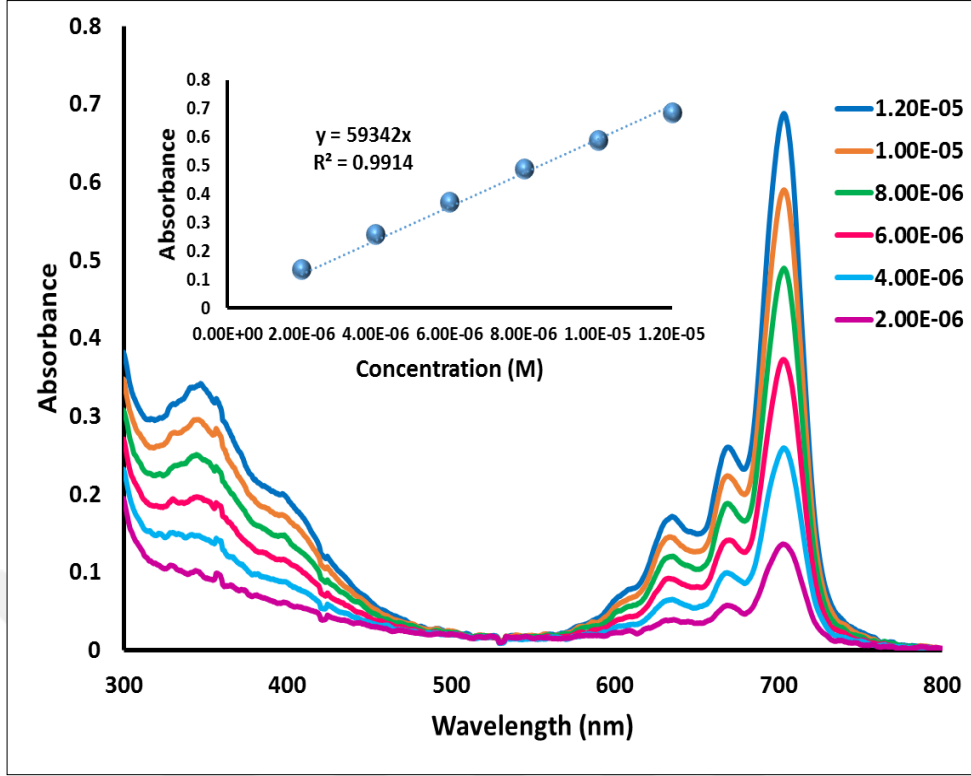
Şekil 42. Çinko ftalosiyenin (5) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisinde 2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M konsantrasyon aralığında alınan absorpsiyon spektrumları.

Şekil 43'de TiO ftalosiyenin (6) bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonunda CHCl_3 , DCM, DMF, THF ve toluen çözücülerinde absorpsiyon spektrumlarındaki değişimleri göstermektedir. TiO ftalosiyenin (6) bileşiğinin çalışılan çözücüler içerisinde DMF hariç diğer çözücülerde agrege olmadığı gözlenmiştir.



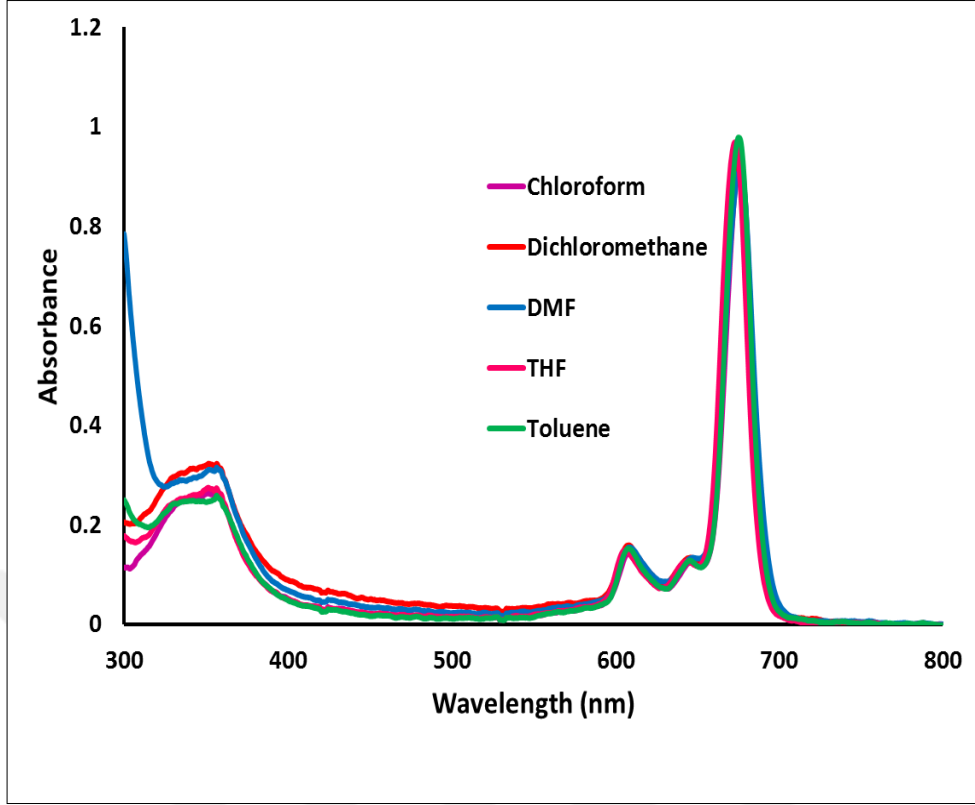
Şekil 43. TiO ftalosiyenin (6) bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki 1×10^{-5} M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumları.

Şekil 44'de TiO ftalosiyenin (6) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisinde 2×10^{-6} - $1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığındaki absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Çalışılan çözücü içerisinde ve belirtilen konsantrasyon aralıklarında TiO ftalosiyenin (6) bileşiğinin agrege olmadığı ve Lambert-Beer kanunundan sapmadığı görülmüştür.



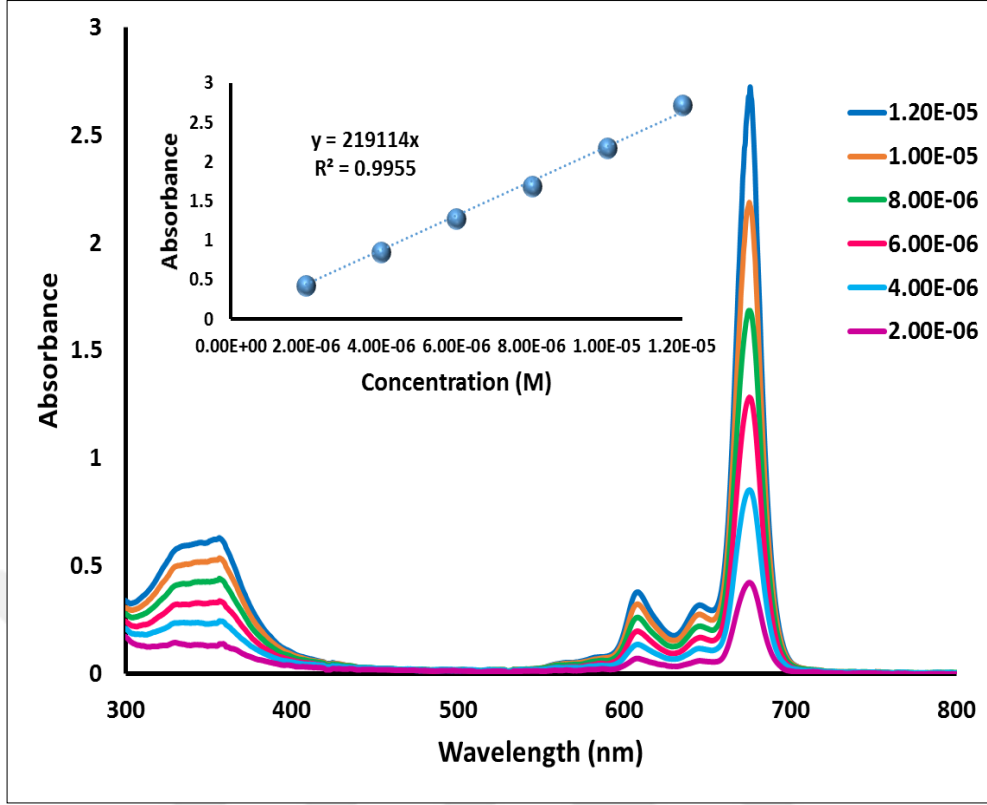
Şekil 44. TiO₂ flosiyani (6) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisinde 2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M konsantrasyon aralığında alınan absorpsiyon spektrumları

Şekil 45’de Silisyum flosiyani (7) bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda CHCl₃, DCM, DMF, THF ve toluen çözücülerinde absorpsiyon spektrumlarındaki değişimleri göstermektedir. Silisyum flosiyani (7) bileşiğinin çalışılan çözücüler içerisinde agrege olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 45. Silisyum ftalosiyani (7) bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki 1×10^{-5} M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumları.

Şekil 46'da Silisyum ftalosiyani (7) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisinde 2×10^{-6} - $1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığındaki absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Çalışılan çözücü içerisinde ve belirtilen konsantrasyon aralıklarında Silisyum ftalosiyani (7) bileşiğinin agrege olmadığı ve Lambert-Beer kanunundan sapmadığı görülmüştür.



Şekil 46. Silisyum ftalosiyani (7) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisinde 2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M konsantrasyon aralığında alınan absorpsiyon spektrumları

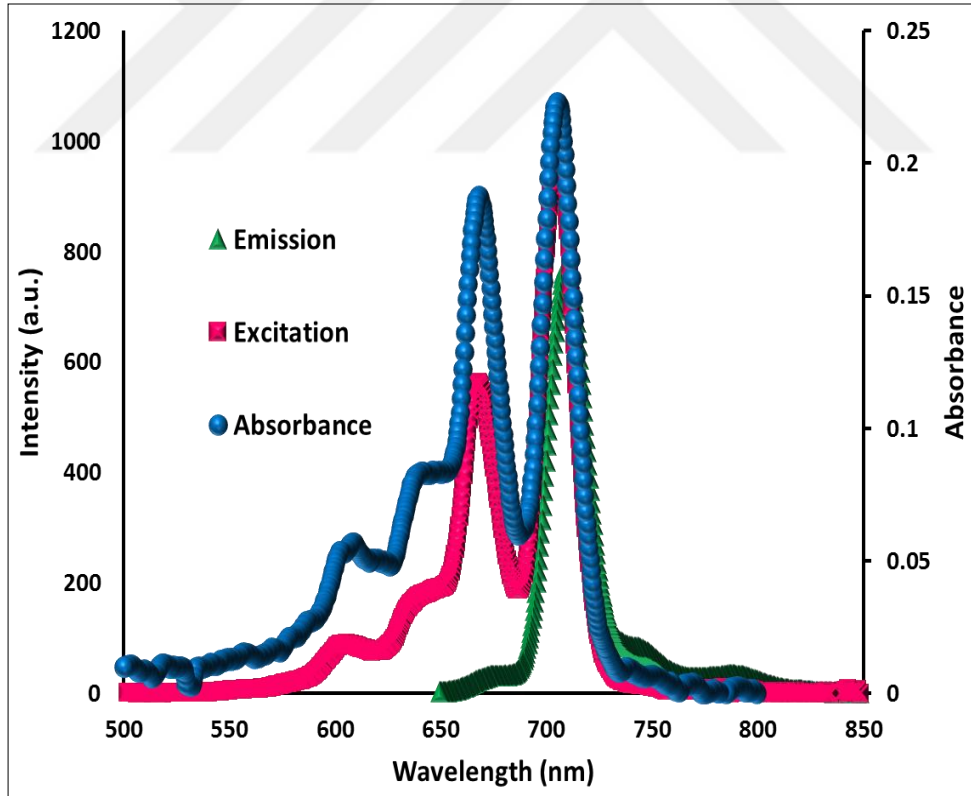
4.3. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçüm Çalışmaları

4.3.1. Fotofiziksel Ölçüm Çalışmaları

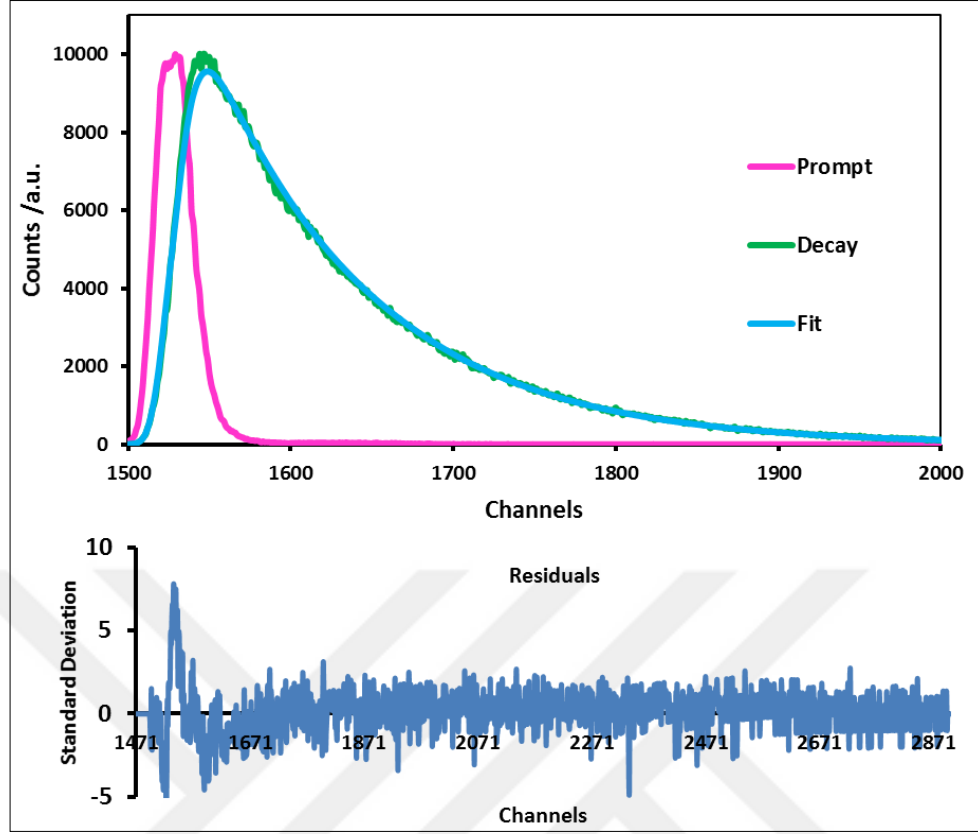
Uyarılmış haldeki fotoduyarlayıcı, Jablonski diyagramında da açıklandığı gibi fotokimyasal olaylar dışında floresans ve fosforesans gibi ışınlar yayımlayarak da temel hale dönebilmektedir. Uyarılmış singlet halden (S_1), temel hale dönme (S_0) olayı floresans, uyarılmış triplet halden (T_1) temel hale dönme (S_0) olayı fosforesans olarak isimlendirilir. Uyarılmış triplet halden temel hale dönme olayı yasaklı geçiştir, uyarılmış singlet halden temel hale dönme izinli geçiştir. Birlikte yürüyen bu olaylardan birinin hızının absorplanan ışık şiddetine oranı o olay için kuantum verimi olarak tanımlanmıştır.

Moleküllerin floresans ömürleri, zaman taramalı NANOLED'e ve R928 PMT dedektörüne sahip tek foton sayımı (TCSPC) metodu kullanan FLUOROLOG-3 Spektrofluorometre (Horiba Jobin Yvon, Edison, NJ) kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 47’de metallsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. Eksitasyon (705 nm) ve absorpsiyon (704 nm) maksimumlarının oldukça yakın olması metallsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin floresans çalışmaları sırasında bozunmadığını göstermektedir (Tablo 5). Bu bileşik için Stokes kayma değeri 5 nm’dir ve bu değer toluen çözücüsü içerisindeki metallsiz ftalosiyenin bileşikleri ile uyumludur. Metallsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin floresans emisyon grafikleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda bu bileşik için floresans kuantum verimi (Φ_F) 0.17 bulunmuştur. Bu değer standart olarak kullanılan ZnPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki floresans kuantum veriminden (Φ_F 0.07) daha yüksektir. Metallsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin floresans ömrü Strickler-Berg denklemi kullanılarak hesaplanmış ve 5.44 ns bulunmuştur. Bu değer standart olarak kullanılan ZnPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki floresans ömründen ($\tau_F= 0.90$) daha yüksektir. (4) nolu bileşiğin floresans ömür spektrumu şekil 48’de gösterilmiştir.

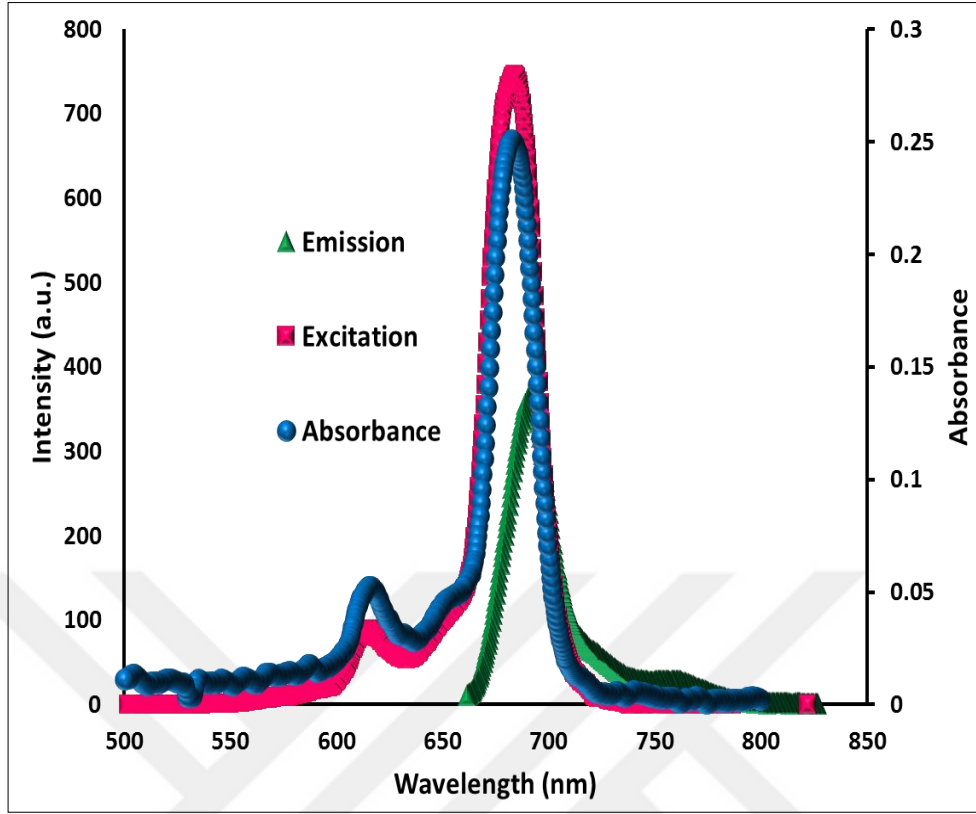


Şekil 47. Metallsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları.

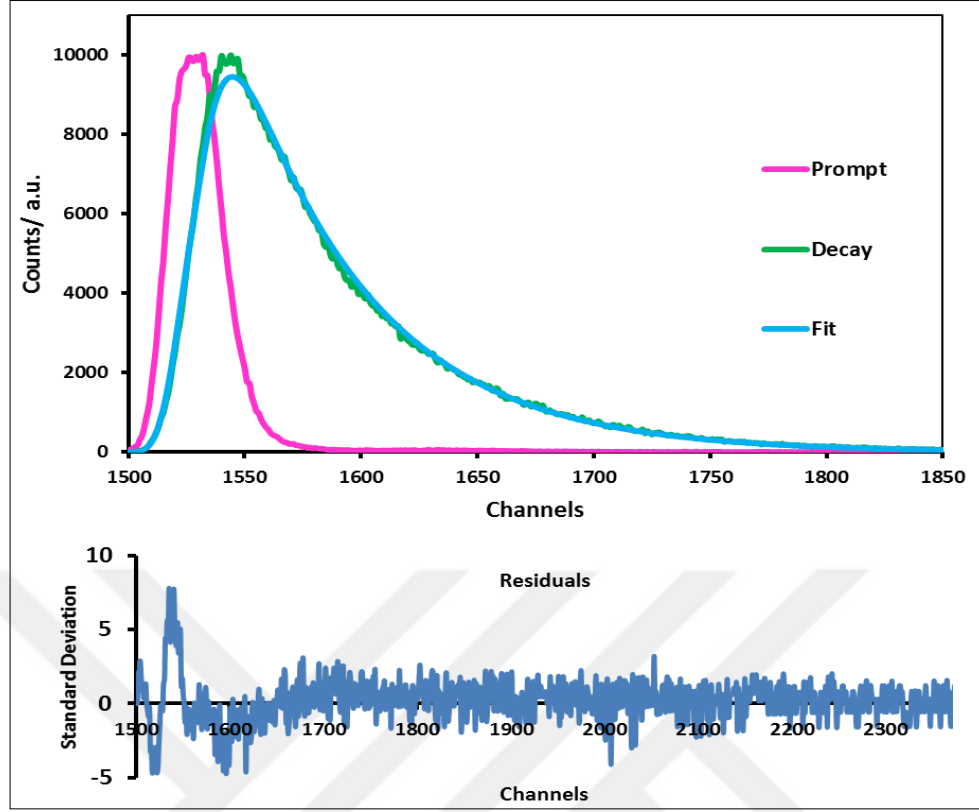


Şekil 48. Metallsiz ftalosiyenin (4) bileşiğinin floresans ömür spektrumu

Şekil 49’da ZnPc (5) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. Eksitasyon (683 nm) ve absorpsiyon (682 nm) maksimumlarının oldukça yakın olması ZnPc (5) bileşiğinin floresans çalışmaları sırasında bozunmadığını göstermektedir (tablo 5). Bu bileşik için Stokes kayma değeri 1 nm’dir ve bu değer toluen çözücüsü içerisindeki ZnPc bileşikleri ile uyumludur. ZnPc (5) bileşiğinin floresans emisyon grafikleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda bu bileşik için floresans kuantum verimi (Φ_F) 0.15 bulunmuştur. Bu değer standart olarak kullanılan ZnPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki floresans kuantum veriminden ($\Phi_F=0.07$) daha yüksektir. ZnPc (5) bileşiğinin floresans ömrü Strickler-Berg denklemi kullanılarak hesaplanmış ve 3.16 ns bulunmuştur. Bu değer standart olarak kullanılan ZnPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki floresans ömründen ($\tau_F= 0.90$) daha yüksektir. (5) nolu bileşiğin floresans ömür spektrumu şekil 50’de gösterilmiştir.

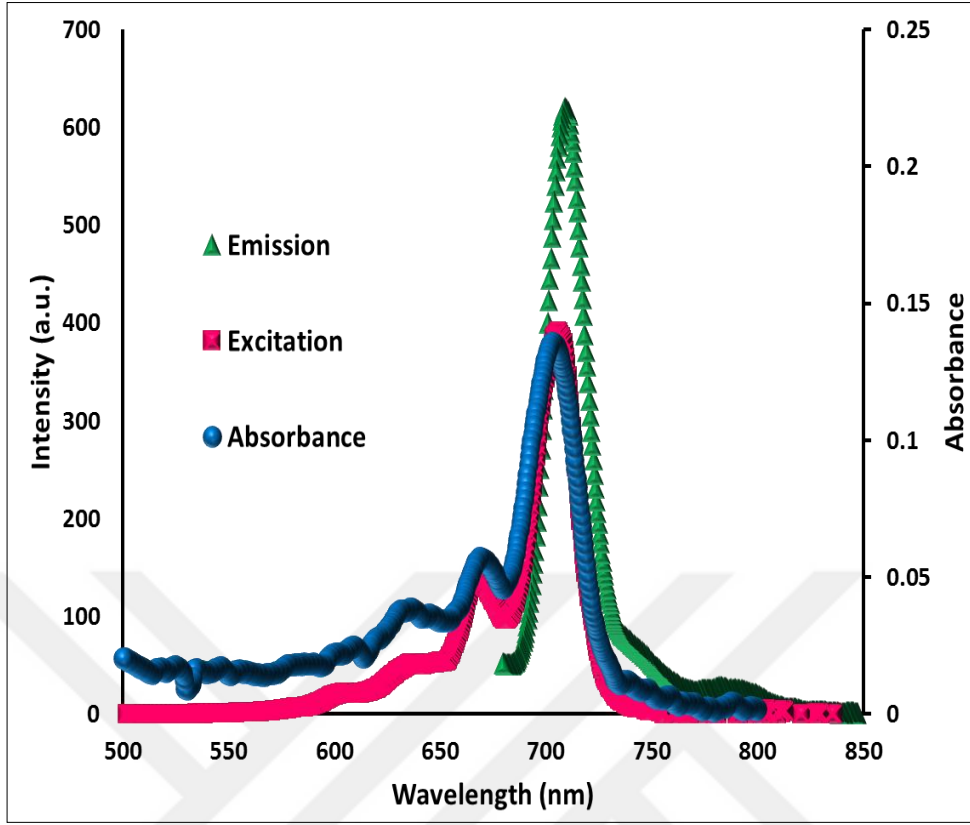


Şekil 49. Çinko ftalosiyanın (5) bileşiminin toluen çözücüsü içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları.

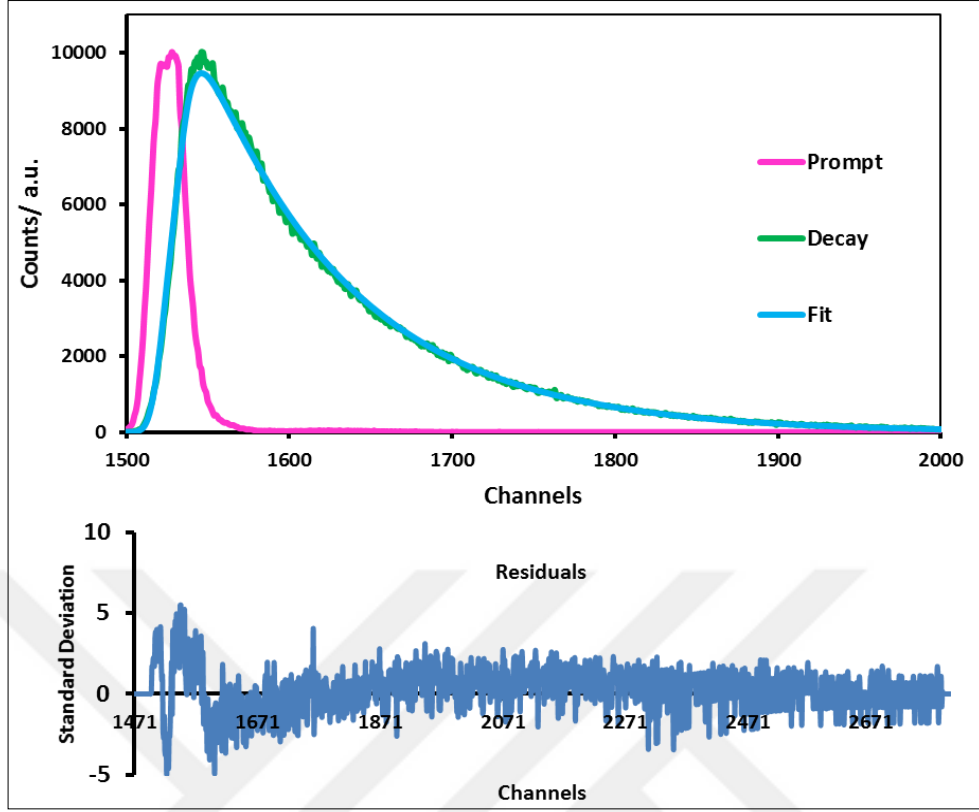


Şekil 50. ZnPc (5) bileşiğinin floresans ömür spektrumu

Şekil 51’de TiOPc (6) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. Eksitasyon (705 nm) ve absorpsiyon (702 nm) maksimumlarının oldukça yakın olması TiOPc (6) bileşiğinin floresans çalışmaları sırasında bozunmadığını göstermektedir (Tablo 5). Bu bileşik için Stokes kayma değeri 8 nm’dir ve bu değer toluen çözücüsü içerisindeki TiO Pc bileşikleri ile uyumludur. TiOPc (6) bileşiğinin floresans emisyon grafikleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda bu bileşik için floresans kuantum verimi (Φ_F) 0.23 bulunmuştur. Bu değer standart olarak kullanılan ZnPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki floresans kuantum veriminden ($\Phi_F=0.07$) daha yüksektir. TiOPc (6) bileşiğinin floresans ömrü Strickler-Berg denklemi kullanılarak hesaplanmış ve 5.06 ns bulunmuştur. Bu değer standart olarak kullanılan ZnPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki floresans ömründen ($\tau_F=0.90$) daha yüksektir. (6) nolu bileşiğin floresans ömür spektrumu şekil 52’de gösterilmiştir.

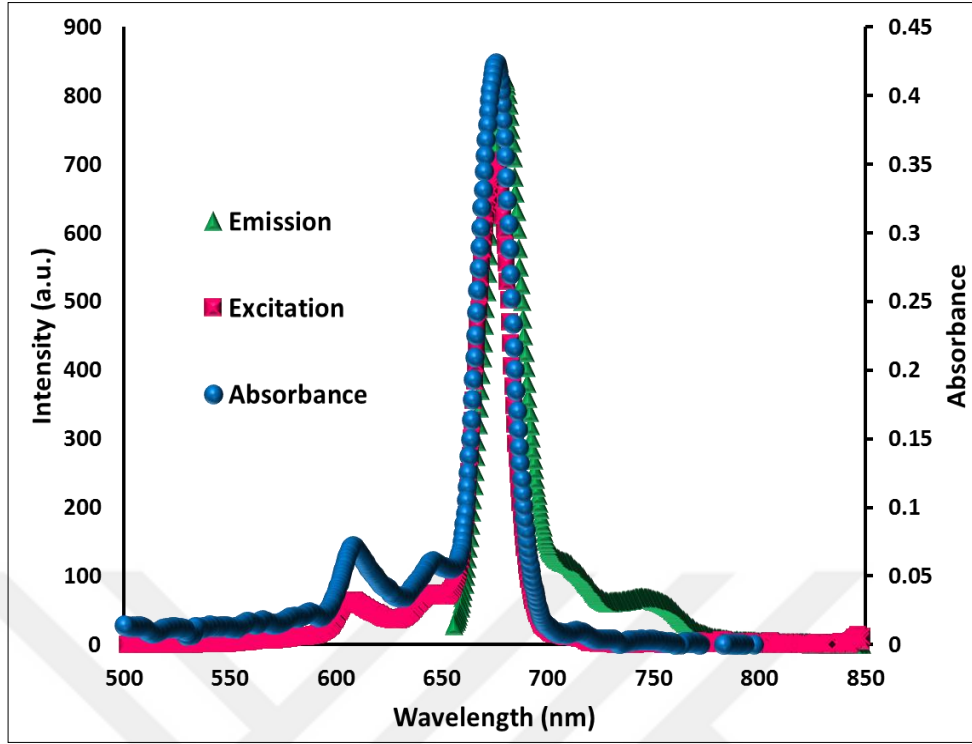


Şekil 51. TiOPc (6) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları.

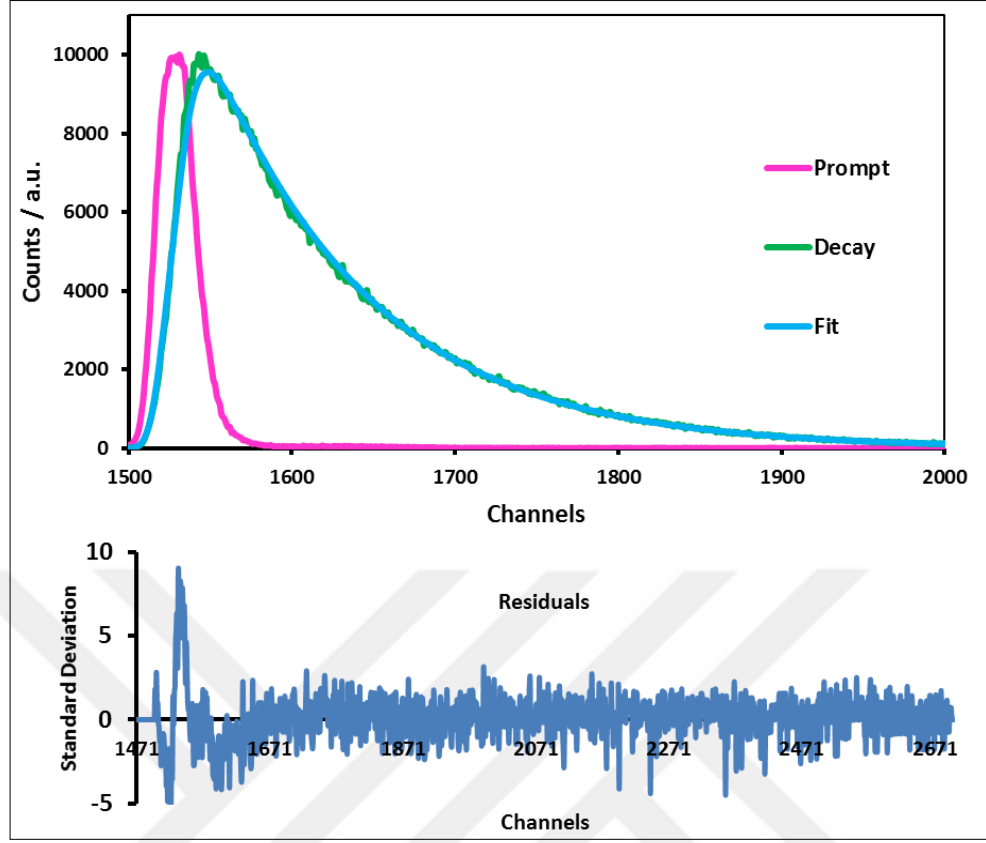


Şekil 52. TiOPc (6) bileşiğinin floresans ömür spektrumu

Şekil 53'te Silisyum ftalosiyanın (7) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. Eksitasyon (675 nm) ve absorpsiyon (675 nm) maksimumlarının aynı olması SiPc (7) bileşiğinin floresans çalışmaları sırasında bozunmadığını göstermektedir (Tablo 5). Bu bileşik için Stokes kayma değeri 5 nm'dir ve bu değer toluen çözücüsü içerisindeki SiPc (7) bileşikleriyle uyumludur. SiPc (7) bileşiğinin floresans emisyon grafikleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda bu bileşik için floresans kuantum verimi (Φ_F) 0.26 bulunmuştur. Bu değer standart olarak kullanılan ZnPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki floresans kuantum veriminden ($\Phi_F=0.07$) daha yüksektir. SiPc (7) bileşiğinin floresans ömrü Strickler-Berg denklemi kullanılarak hesaplanmış ve 5.40 ns bulunmuştur. Bu değer standart olarak kullanılan ZnPc bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki floresans ömründen ($\tau_F=0.90$) daha yüksektir. (7) Nolu bileşiğin floresans ömür spektrumu şekil 54'te gösterilmiştir.



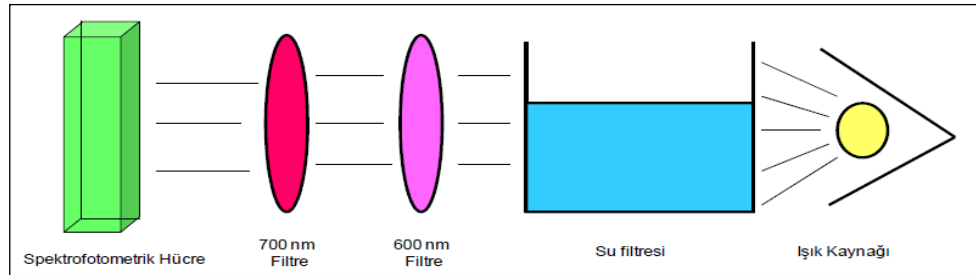
Şekil 53. SiPc (7) bileşiğinin toluen çözücüsü içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları.



Şekil 54. SiPc (7) bileşiğinin floresans ömür spektrumu

4.3.2. Fotokimyasal Ölçüm Çalışmaları

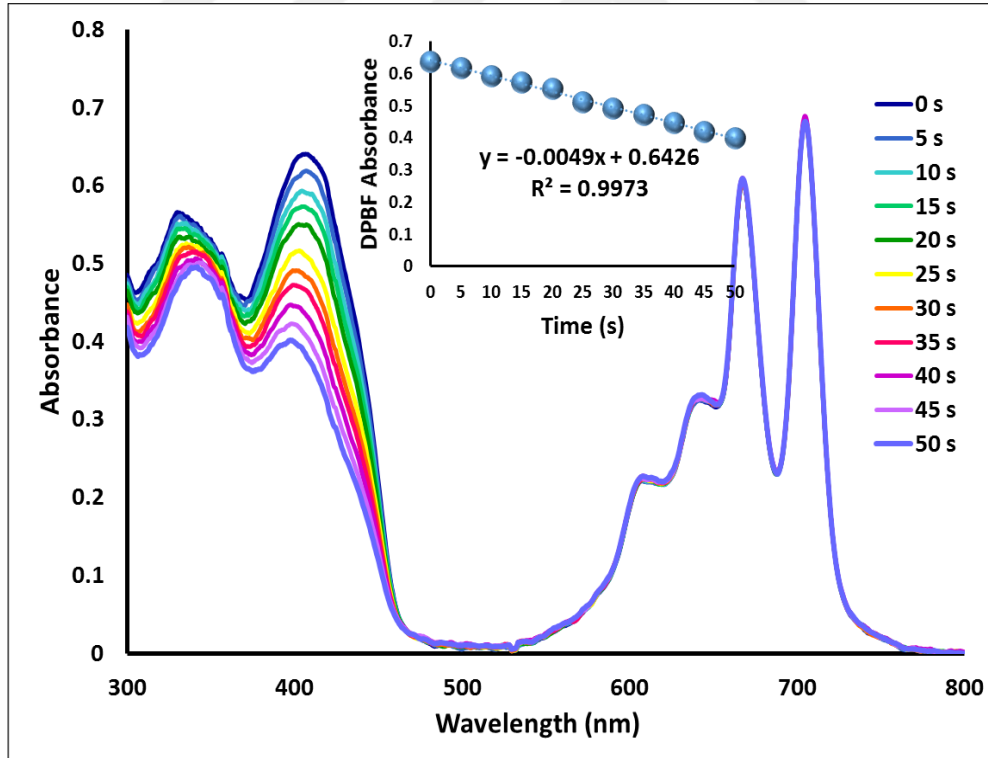
Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin (4-7) fotokimyasal ölçümleri şekil 57’de gösterilen düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Işın kaynağı olarak 300 Watt’lık General Electric marka bir lamba, uv ve ır ışınlarını filtrelemek için bir su filtresi, 600 nm’den daha düşük dalga boylu ışınları filtrelemek için bir filtre ve ölçümü yapılan ftalosiyanın bileşiklerinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyuna yakın ışınlar elde etmek için 700 nm’lik bir filtre kullanılmıştır.



Şekil 55. Fotokimyasal ölçüm düzeneği

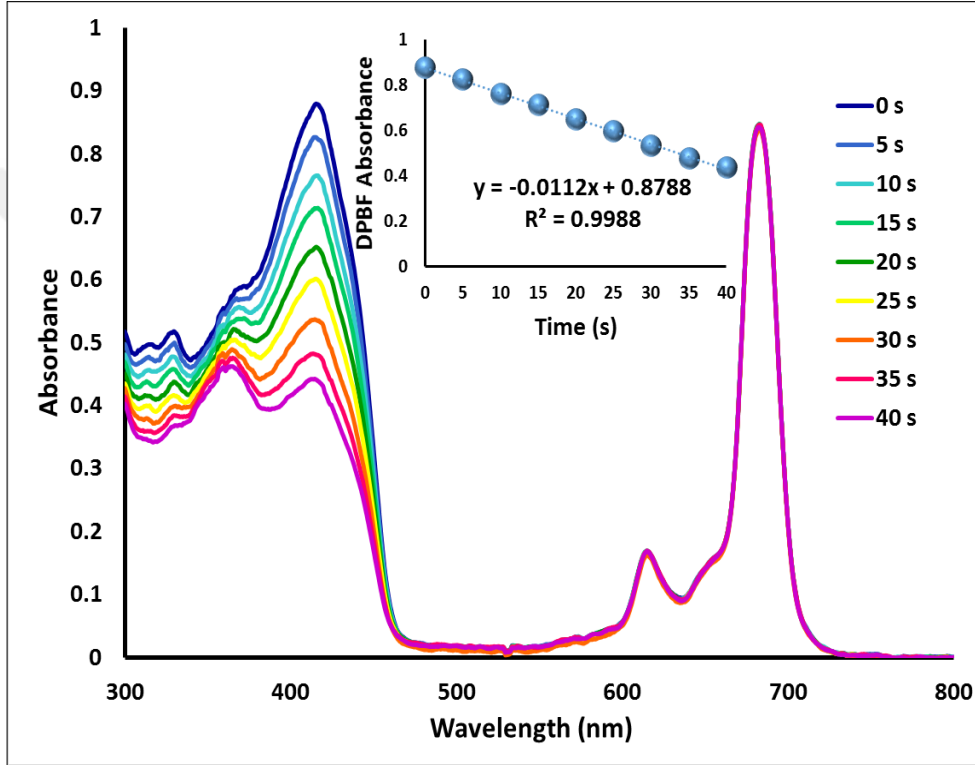
Singlet oksijen kuantum verimi ölçümlerinde singlet oksijen sönmüleyici olarak DPBF kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanın bileşiklerinin (4-7), 1×10^{-5} M konsantrasyonunda singlet oksijen kuantum verimleri DPBF'nin 417 nm'deki absorpsiyon bandında zamanla meydana gelen azalmalar kullanılarak hesaplanmıştır. Sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında herhangi bir fotobozunma göstermemiştir.

Şekil 56'da metallsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonunda singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında toluen çözücüsü içerisinde kaydedilen absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda metallsiz ftalosiyanın bileşiği için singlet oksijen kuantum verimi 0.18 bulunmuştur. Bu değer toluen çözücüsü içerisindeki standart ZnPc bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi değerinden (0.58) daha düşüktür.



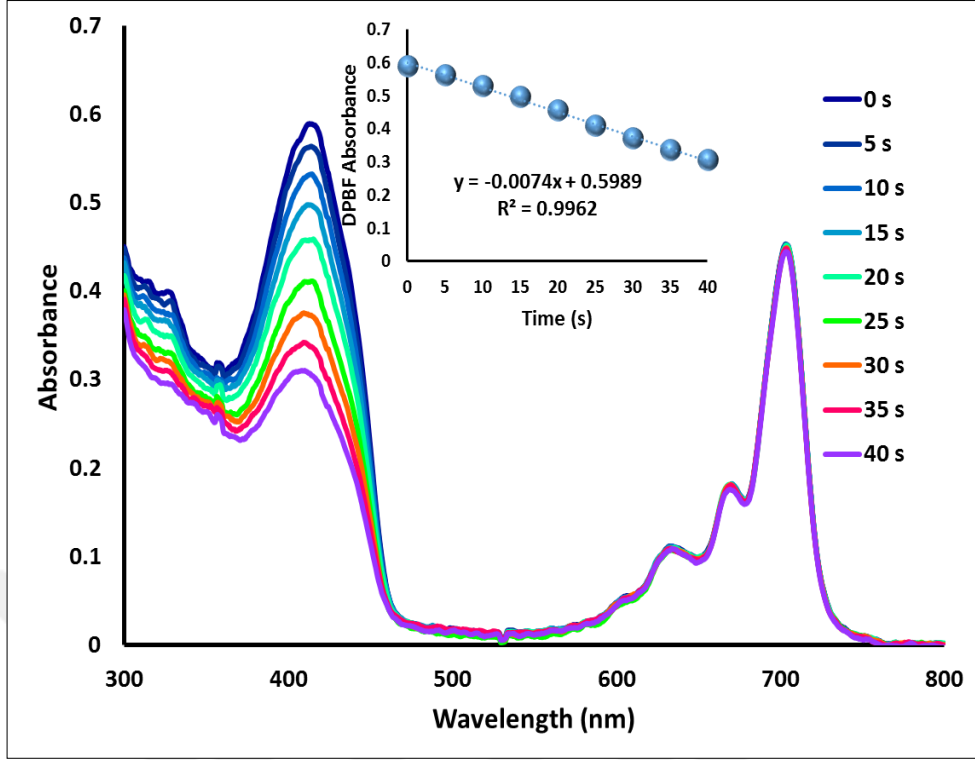
Şekil 56. 1×10^{-5} M konsantrasyonunda metallsiz ftalosiyanın (4) ve DPBF karışımının toluen içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler.

Şekil 57’de ZnPc (5) bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonunda singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında toluen çözücüsü içerisinde kaydedilen absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda ZnPc (5) bileşiği için singlet oksijen kuantum verimi 0.83 bulunmuştur. Bu değer toluen çözücüsü içerisindeki standart ZnPc bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi değerinden (0.58) daha yüksektir.



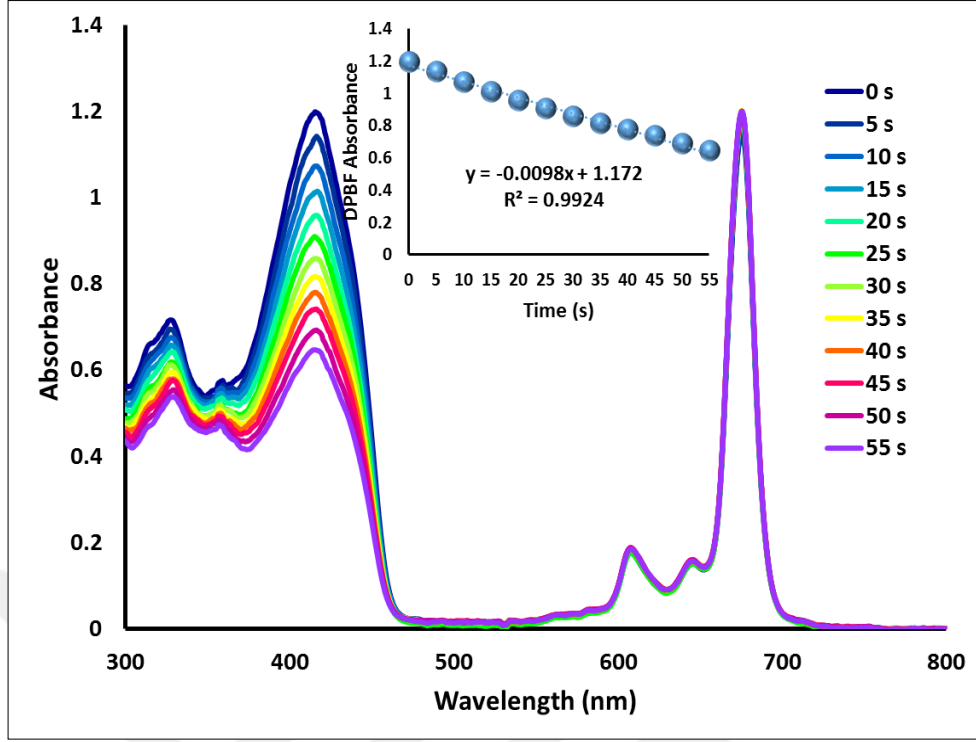
Şekil 57. 1×10^{-5} M konsantrasyonunda ZnPc (5) ve DPBF karışımının toluen içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler.

Şekil 58’de TiO ftalosiyanın (6) bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonunda singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında toluen çözücüsü içerisinde kaydedilen absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda TiO Pc (6) bileşiği için singlet oksijen kuantum verimi 0.30 bulunmuştur. Bu değer toluen çözücüsü içerisindeki standart ZnPc bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi değerinden (0.58) daha düşüktür.



Şekil 58. 1×10^{-5} M konsantrasyonunda TiOPc (6) ve DPBF karışımının toluen içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler.

Şekil 59'da SiPc (7) bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonunda singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında toluen çözücüsü içerisinde kaydedilen absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda SiPc (7) bileşiği için singlet oksijen kuantum verimi 0.62 bulunmuştur. Bu değer toluen çözücüsü içerisindeki standart ZnPc bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi değerinden (0.58) daha yüksektir.

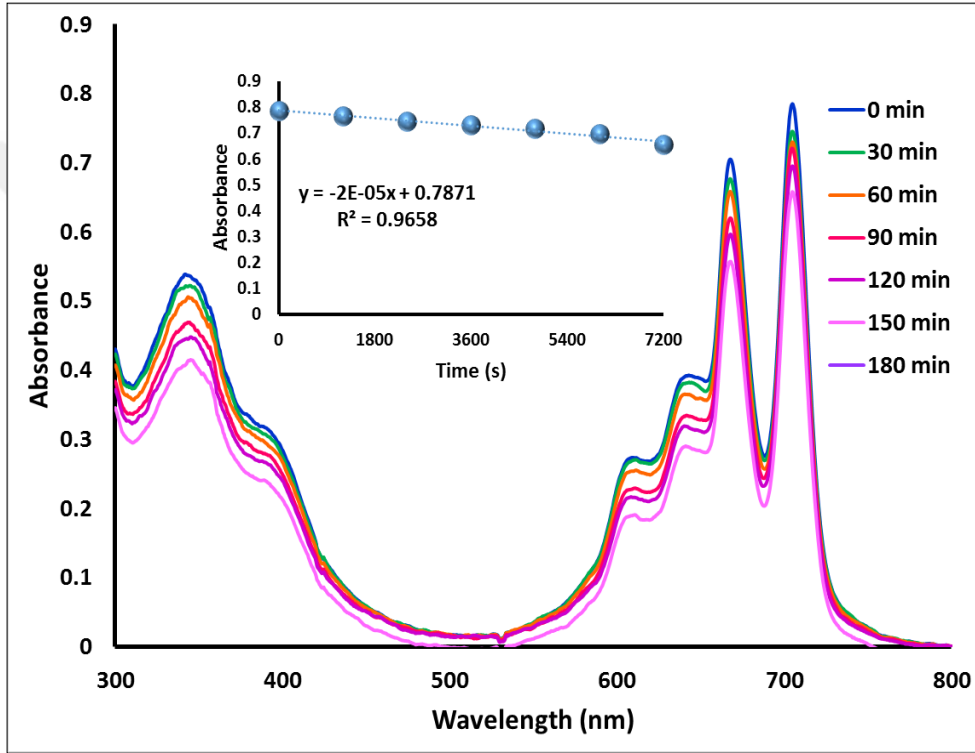


Şekil 59. 1×10^{-5} M konsantrasyonunda SiPc (7) ve DPBF karışımının toluen içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler.

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin (4-7) toluen çözücüsü içerisinde gerçekleştirilen ölçümler sonucunda singlet oksijen kuantum verimleri H_2Pc bileşiği için 0.18, $ZnPc$ bileşiği için 0.83, $TiOPc$ bileşiği için 0.30 ve $SiPc$ bileşiği için 0.62 bulunmuştur (Tablo 6). Sentezlenen $ZnPc$ ve $SiPc$ bileşikleri standart $ZnPc$ bileşiğinden daha yüksek singlet oksijen verimleri göstererek fotodinamik terapi için oldukça uygun fotoduyarlaştırıcılar olduklarını göstermişlerdir. H_2Pc (4) bileşiği ve $TiOPc$ (6) bileşiği standart $ZnPc$ bileşiğinden daha düşük singlet oksijen kuantum verimleri göstermelerine rağmen elde edilen değerler fotodinamik terapi çalışmaları için yeterli düzeydedir.

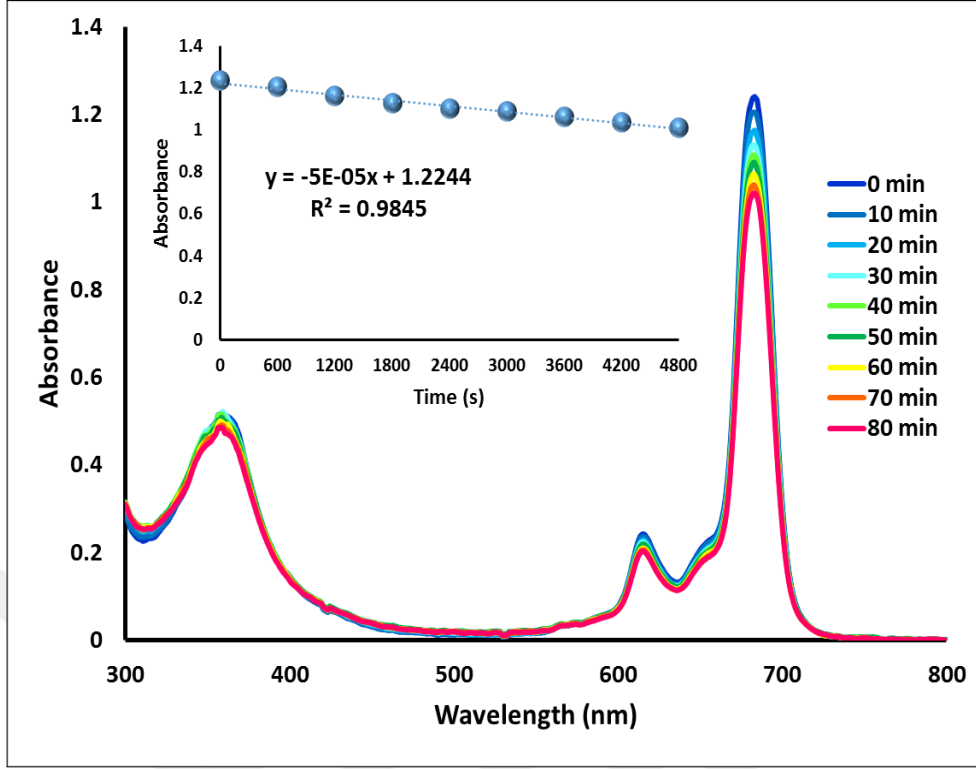
Işığa maruz kaldıklarında moleküllerin bozunup bozunmadıkları bu moleküllerin fotodinamik terapi, uygulamalarındaki kararlılıkları hakkında bilgi sahibi olunması açısından oldukça önemlidir. Fotobozunma çalışmaları için 57'deki düzenek kullanılmıştır. Sentezlenen Pc bileşiklerinin (4-7) toluen çözücüsü içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonundaki çözeltileri hazırlandıktan sonra belirli zaman aralıklarında 100 Volt'luk ışığa maruz bırakılmış ve absorpsiyon spektrumları alınarak Q bandlarındaki değişimler incelenmiştir.

Şekil 60'da H₂Pc (4) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumundaki değişimler görülmektedir. Toluen çözücüsü içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda 30 dakika aralıklarla gerçekleştirilen ölçümler sonucunda H₂Pc (4) bileşiği için fotobozunma kuantum verimi $1.05 \cdot 10^{-5}$ bulunmuştur. Bu değer standart ZnPc bileşiği için toluen çözücüsü içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda hesaplanan fotobozunma kuantum veriminden ($6.19 \cdot 10^{-5}$) daha düşüktür.



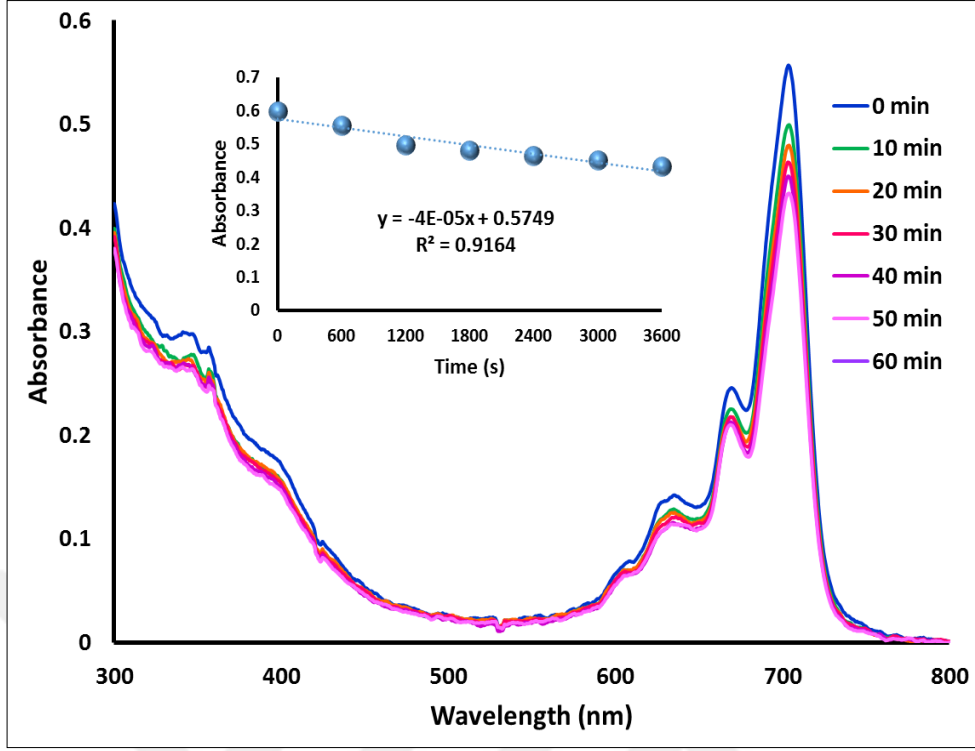
Şekil 60. H₂Pc (4) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler.

Şekil 61'de ZnPc (5) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumundaki değişimler görülmektedir. Toluen çözücüsü içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda 10 dakika aralıklarla gerçekleştirilen ölçümler sonucunda ZnPc (5) bileşiği için fotobozunma kuantum verimi $1.48 \cdot 10^{-5}$ bulunmuştur. Bu değer standart ZnPc bileşiği için toluen çözücüsü içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda hesaplanan fotobozunma kuantum veriminden ($6.19 \cdot 10^{-5}$) daha düşüktür.



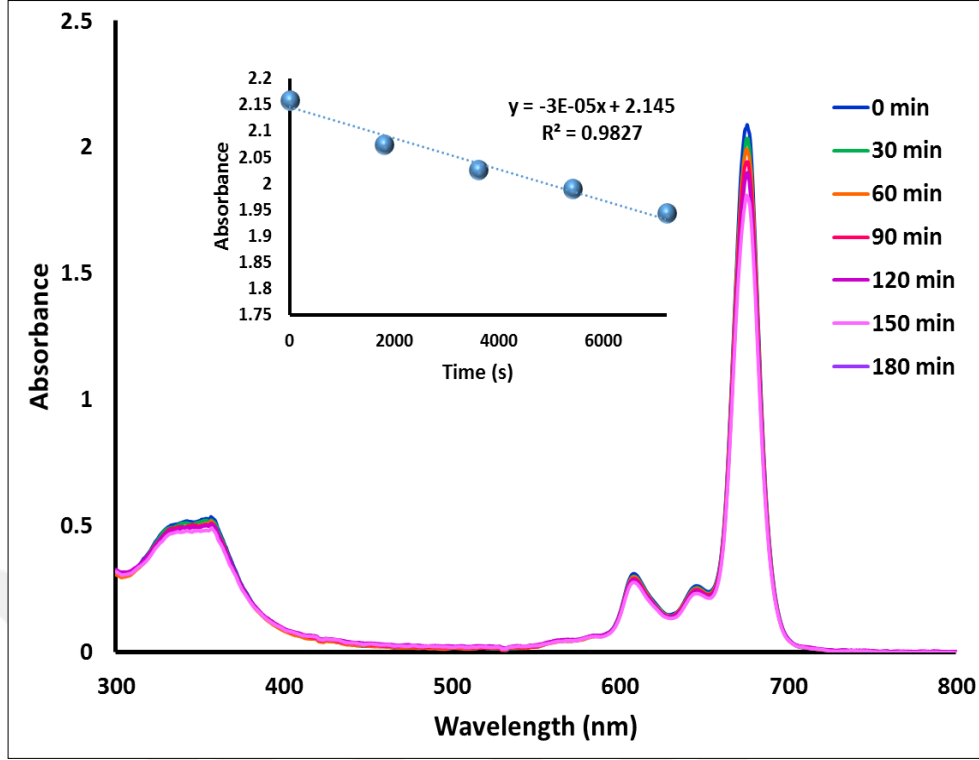
Şekil 61. ZnPc (5) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler.

Şekil 62'de TiOPc (6) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumundaki değişimler görülmektedir. Toluen çözücüsü içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda 10 dakika aralıklarla gerçekleştirilen ölçümler sonucunda TiOPc (6) bileşiği için fotobozunma kuantum verimi 3.01×10^{-5} bulunmuştur. Bu değer standart ZnPc bileşiği için toluen çözücüsü içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda hesaplanan fotobozunma kuantum veriminden (6.19×10^{-5}) daha düşüktür.



Şekil 62. TiOPc (6) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler.

Şekil 63’de SiPc (7) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumundaki değişimler görülmektedir. Toluen çözücüsü içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda 30 dakika aralıklarla gerçekleştirilen ölçümler sonucunda SiPc (7) bileşiği için fotobozunma kuantum verimi $0.45 \cdot 10^{-5}$ bulunmuştur. Bu değer standart ZnPc bileşiği için toluen çözücüsü içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda hesaplanan fotobozunma kuantum veriminden ($6.19 \cdot 10^{-5}$) daha düşüktür (Tablo 6).



Şekil 63. SiPc (7) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler.

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin (4-7) toluen çözüsü içerisinde gerçekleştirilen ölçümler sonucunda fotobozunma kuantum verimleri H₂Pc bileşiği için 1.05, ZnPc bileşiği için 1.48, TiOPc bileşiği için 3.01 ve SiPc bileşiği için 0.45×10^{-5} bulunmuştur (Tablo 6). Sentezlenen Pc bileşiklerinin tamamı standart ZnPc bileşiğinden daha düşük fotobozunma kuantum verimleri göstermiştir. Bu değerler sentezlenen Pc bileşiklerinin (4-7) ışık altında oldukça kararlı oldukları ve bu sayede fotodinamik terapi için oldukça uygun fotoduyarlayıcılar olduklarını göstermiştir.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında literatüre kayıtlı olmayan 5 yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerden dinitril türevi (3), 4-nitroftalonitril ile kuru DMF kullanılarak kuru K_2CO_3 ortamında 55 °C'de azot atmosferinde sentezlenmiştir. Metalsiz ftalosiyanın bileşiği (4), dinitril bileşiğinin (3) kuru n-pentanol ve DBU ile birlikte azot atmosferinde 155-160 °C'de 24 saat karıştırılarak ısıtılması sonucunda elde edilmiştir. Metalli ftalosiyanın bileşikleri (5-6) metalsiz ftalosiyanın elde yöntemi ile aynı şartlarda, ilgili metal tuzları varlığında ($Zn(CH_3COO)_2$, $Ti(OBu)_4$) sentezlenmiştir. Silisyum ftalosiyanın diklorür bileşiğinin, (1) nolu bileşik ile kuru toluen içerisinde NaH varlığında 24 saat azot atmosferinde geri soğutucu altında ısıtılması ile (7) nolu aksiyal olarak süstitüe edilmiş silisyum ftalosiyanın (7) bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerini (3-7) yapıları Kütle spektrometresi, FT-IR, ^{13}C -NMR, 1H -NMR, UV-vis gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Ayrıca, sentezi yapılan ftalosiyanın bileşiklerinin (4-7) toluen çözücüsü içerisinde fotofiziksel (floresans kuantum verimi ve ömrü) ve fotokimyasal (fotobozunma kuantum verimi ve singlet oksijen kuantum verimi) özellikleri çalışılmış ve verimleri hesaplanmıştır.

Ftalosiyanınler çok çeşitli özellikleri sayesinde ileri teknoloji malzemesi olarak geniş uygulama alanına sahip olduklarından hem ticari hem de bilimsel açıdan önemli bileşiklerdir. Ftalosiyanınlerin boya, optik ve elektriksel malzemeler olarak ticari kullanım alanlarına ek olarak yakıt pilleri, kimyasal sensör, fotodinamik terapi gibi uygulamaları da mevcuttur. Günümüzde kanser tedavisinde alternatif bir yöntem olan fotodinamik terapi için fotoduyarlaştırıcı maddeler olarak sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin (4-7) 600-700 nm aralığında maksimum absorpsiyon göstermesi ve özellikle (5) ve (7) nolu ftalosiyanın bileşiklerinin yüksek singlet oksijen kuantum verimlerine sahip olmaları, bu bileşiklerin fotodinamik terapi uygulamaları için uygun bir PDT ajanı olabileceğini göstermektedir.

Ftalosiyanın molekülleri için temel bir sorun olan agregasyon, bu moleküllerin birçok uygulama alanlarındaki kullanılabilirliklerini kısıtlamaktadır. Sentezlenen ftalosiyanın moleküllerinin birçok ortamda agregasyon olmaması literatüre yeni kazandırılmış olan bu molekülleri daha da değerli kılmaktadır.

6. KAYNAKLAR

1. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
2. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999.
3. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
4. Bekaroğlu, Ö., Phthalocyanines Containing Macrocycles, App.Organomet.Chem., 10 (1996) 605-622.
5. Welcher, F.J., Organic Analytical Reagents, 1, Van Nostrand, New York, 1947.
6. Schauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B12-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
7. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
8. Liotta, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Academic Press, New York, 1987.
9. Yılmaz, İ., Süstitüe Ftalosiyeninler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
10. Berthold, H., Synthesis of a Phthalocyanine Scaffold as a Core of Highly Glycosylated Dendritic Structures and a Novel Fluorenyl Spiro-Annulated Phthalocyanine, Doctoral Thesis, University of Hamburg, Faculty of Mathematics, Informatics and Natural Sciences, Hamburg, 2008.
11. Robertson, J.M., An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, Journal of the Chemical Society, 29 (1935) 615-621.
12. Darwish, M., A., Preparation, Characterization and X-ray Crystal Structures of New Axially Functionalized Phthalocyanines and Phthalocyanine Modified SBA-15 Materials, Doctoral Thesis, Universität Marburg, dem Fachbereich Chemie, Marburg, 2006.
13. Kantar C., Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2009.

14. Kobayashi, N. ve Lever, A.B.P., Cation- or Solvent-Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, J. Am. Chem.Soc., 109 (1987) 7433-7441.
15. Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A., A Simple Synthesis of 4,5 Disubstituted- 1,2- Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24- Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1993) 194-196.
16. Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R. ve Leznoff, C.C., Synthesis of 2, 3,9,10,16,17,23,24-Octaalkynylphthalocyanines and The Effects of Concentration and Temperature on Their ¹H-NMR Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.
17. Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertuş, 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, (1988) 401.
18. Hanack, M., Renz, G., Strohle J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato)Iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 (1991) 3501-3509.
19. Ali, H. ve Van Lier, J. E., Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, Chem.Rev., 99 (1999) 2379-2450.
20. Mario, C., Binuclear Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Optical Limiting Properties, Doctoral Thesis, Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Tübingen, 2004.
21. Iqbal, Z., Synthesis of New Glycosylated Zinc Phthalocyanines and Naphthalocyanines, Doctoral Thesis, Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Tübingen, 2010.
22. Acar, İ., Yeni Tip Periferik Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
23. 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.
24. Jones, J., A., An Investigation into The Ring-Enlargement Reactions of Boron Subphthalocyanine and Boron Subphthalocyanine, Master of Science, Eastern Michigan University, Department of Chemistry, Michigan, 2005.
25. Jasat, A. ve Dolphin, D., Expanded Porphyrins and Their Heterologs, Chem. Rev., 97 (1997) 2267-2340.
26. Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. ve Hino, H., Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crown Ether Voids

- and Their Cation-Induced Supermolecules, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 1073-1085.
27. Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility, and ESR Measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.
 28. Wöhler, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T., B., Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanine, 4 (2000) 491-497.
 29. Değirmencioğlu, İ., Bayrak, R., Er, M. ve Serbest, K., The microwave-assisted synthesis and structural characterization of novel, dithia-bridged polymeric phthalocyanines containing a substituted thiophenylamine Schiff base, Dyes Pigments, 83 (2009) 51-58.
 30. Stillman, M. J., Wohrle, D., Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, New York, 2 (1989) 77-81.
 31. Cariati, F., Galizzioli, D., Morazzoni, F., and Busetto, C., 1975. New adducts of phthalocyanine cobalt(II) with pyridine and 4-methylpyridine and their vibrational, magnetic and electronic properties I. Reactivity towards oxygen., Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 556-561.
 32. Bayrak, R., Akçay, H., T., Pişkin, M., Durmuş, M. ve Değirmencioğlu, İ., Azinebridged Binuclear Metallophthalocyanines Functioning Photophysical and Photochemical-responsive, Dyes Pigments, 95 (2012) 330-337.
 33. Sharp, J.H. ve Lardon, M., Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine, J. Phys. Chem., 72 (1968) 3230-3233.
 34. Erbil, H. Y., Türkiye’de Tekstil Boyarmaddeleri ve Organik Pigment Üretimi İmkanları. TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü, 1985.
 35. Hamuryudan, E., Diaza-Dioksa Süstitüe Ftalosiyanın, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
 36. Pür, B., Yeni Asimetrik Ftalosiyanimler, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2011.
 37. Huang, T.H., Reickhoff K.E. and Voight, E.M., Shpol'skii Effect and Vibronic Spectra of the Phthalocyanines, Journal of Chemical Physics, 77, (1982) 3424.
 38. Stillman, M.J. ve Nyokong, T., in Phthalocyanines: Properties and Applications, eds. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, VCH Publishers, New York, 1989.
 39. Leznoff C. C. ve Lever A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications Vol. 3., VCH Publishers, New York, 1993.

40. Orti, E., Bredas, J.L. ve Clarrise, C., 1990. Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, J. Chem. Phys., 92, 1228.
41. Kroenke, W.J., and Kenney, M.E., The Infrared Spectra of Some Tin and Lead Phthalocyanines, Inorganic Chemistry, (1964) 3(5), 696-698.
42. Agboola, B., O., Catalytic Activities of Metallophthalocyanines Towards Detection and Transformation of Pollutants, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2007.
43. Sezer, B., Redoks Aktif Grup İçeren Ftalosiyanimler, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.
44. Ağırtaş M.S., Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butyl substituents, Dyes and Pigments, 79 (2008) 247–251.
45. Chidawanyika, W., J., U., Photophysicochemical Studies of d10 Metallophthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2010.
46. Hollingsworth, J., A Study of The Self-Assembly of Water-Soluble Porphyrins in Aqueous Solution, Master of Science, Louisiana State University, Agricultural and Mechanical College, Louisiana, 2009.
47. Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R. and Drenth, W. Ve Nottle, R. M.J., Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
48. Yiru, P., Fenghua, H., Zhipeng, L., Naisheng, C. and Jinling, H., Synthesis and characterization of an unsymmetrical diimide-disulfonato phthalocyaninato zinc dipotassium salt, Inorg. Chem. Commun, 7, 967 (2004).
49. Gürek, A.G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1996.
50. Dulog, L., and Gittinger, A., Macromolokulare Chemie, Macromolecular Chemistan An Physics, 194 (1993) 394.
51. Bayrak R., Periferel Çevresinde Farklı Triazol Grupları Taşıyan Yeni Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
52. Singh, S., P., Emin, S. ve Loukanov, A., Synthesis of Highyl Soluble Phthalocyanine form a New Phthalonitrile Under Mild Conditions, Advanced Materials Letters, 1,2 (2010) 148-150.

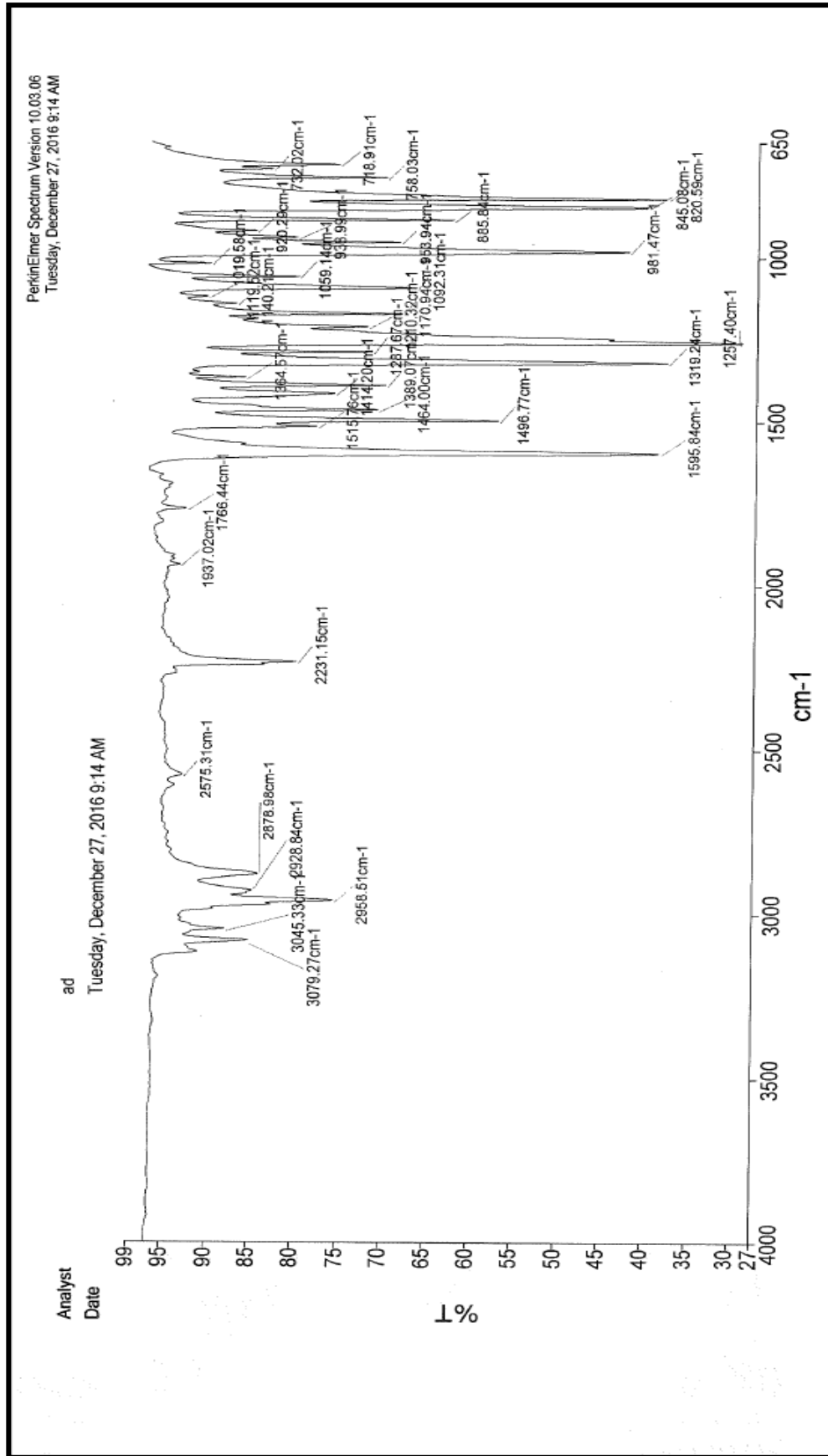
53. Moustafa, T., E., Y., Synthesis and Characterization of Some New Phthalocyanines for Potential Industrial Application, Doctoral Thesis, Universitat Tübingen, Fakultat für Chemie und Pharmazie, Tübingen, 2004.
54. Durmuş, M., Yeni Tip non-Periferal Alkoksü Substitüe Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, G.Y.T.E. Muhendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2004.
55. Gaspard, S. et Maillard, P.H., Structure des phthalocyanines tetra tertibutylees: Mecanisme de la Synthese, Tetrahedron, 43,6 (1987) 1083-1090.
56. Hurley, T.J., Robinson, M.A. and Trotz, S.I., Complexes derived from 1,3 diiminoisindoline-containing ligands. II. Stepwise formation of nickel phthalocyanine, Inorg. Chem., 6,2 (1967) 389-392.
57. Yang, C.H. and Chang, C., Complexes derived from phthalonitrile, the intermediates to nickel phthalocyanine, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1982) 2539-2540.
58. Leznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B. and Lever, A.B.P., 1987. The Syntheses of Mono and Disubstituted Phthalocyanines Using a Dithioamide, Can. J. Chem., 65, 1705-1713.
59. Barrett, P.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., 1 (1936) 1719-1723.
60. Pawlowski, G. ve Hanack, M., A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, 9 (1980) 282-290.
61. Elvidge, J.A. ve Golden, J.H., Conjugated Macrocycles. Part XXVIII. Adducts from Diiminoisindoline and Arylene-m-diamines, and a New Type Cross-conjugated Macrocycle with Three-quarters of the Chromophore of Phthalocyanine, J. Chem. Soc., (1957) 700-709.
62. Nevin, W.A., Liu, W., Hempstead, M.R., Marcuccio, S.M., Melnik, M. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, Inorg. Chem. 26 (1987) 891-895.
63. Saka E.T., Periferal Çevresinde Tetra Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt Ftalosiyeninlerin Siklohegzen Oksidasyonu Üzerine Katalitik Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.
64. Dahlen, M.A., Industrial And Engineering Chemistry, 31,7 (1998) 847- 838.
65. McKeown, N.B., Cambridge University Press, 1998.

66. Rodriguez-Mendez, M.L., C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. *Encyclopedia of Sensors*, America Scientific Publishers, New York, 2006.
67. Jiang, J., Kasuga, K., Arnold, D.P., Nalva H.S., *Supramolecular Photoactive and Electroactive Materials*, Academic Press, New York, 2001.
68. Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. ve Bekaroğlu, Ö., Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.*, 10 (1996) 557-577.
69. Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K. ve Suresh, K. A. *Pramana*, 9, 5 (1977) 471-480.
70. Fox, M. A., Grant, J. V., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C. Y. ve Bard, A. J. *Chem. Mat.*, 10, 7 (1998) 1771-1776.
71. Liu, C. Y., Pan, H. L., Tang, H. J., Fox, M. A. ve Bard, A. J., *J. Phy. Chem.*, 99, 19 (1995) 7632-7636.
72. Van de Craats, A. M., Warman, J. M., Mullen, K., Geerts, Y. ve Brand, J. D., *Advanced Materials*, 10, 1 (1998) 36-38.
73. Boden, N., Bushby, R. J., Clements, J. ve Movaghar, B. *J. Mat. Chem.*, 9, 9 (1999) 2081-2086.
74. Schmidt-Mende, L., Fechtenkotter, A., Mullen, K., Moons, E., Friend, R. H. ve MacKenzie, J. D., *Science* 293, 5532 (2001) 1119-1122.
75. Emmelius M., Pawlowski G. ve Vollmann H.W., *Angewandte Chem.*, 28, 11, (1989) 1445-1471.
76. Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J. ve Weiss, R., *Inorganic Chemistry*, 27 (1988) 1287-1291.
77. Thomas, A.L., *Phthalocyanine Research and Applications*, (1990).
78. Yanık, H., Yeni İndiyum Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2010.
79. Kufe, D.W., Pollock, R.E., Weichselbaum, R.R., Bast, R.C., Gansler, T.S., Holland, J.F., and Frei, E., *Cancer Medicine* Hamilton BC Decker Inc., Canada, 2003.
80. Schouwink, H. ve Baas, P. Foscan-mediated photodynamic therapy and operation for malignant pleural mesothelioma, *Ann. Thorac. Sur.*, 78 (2004), 388-390.

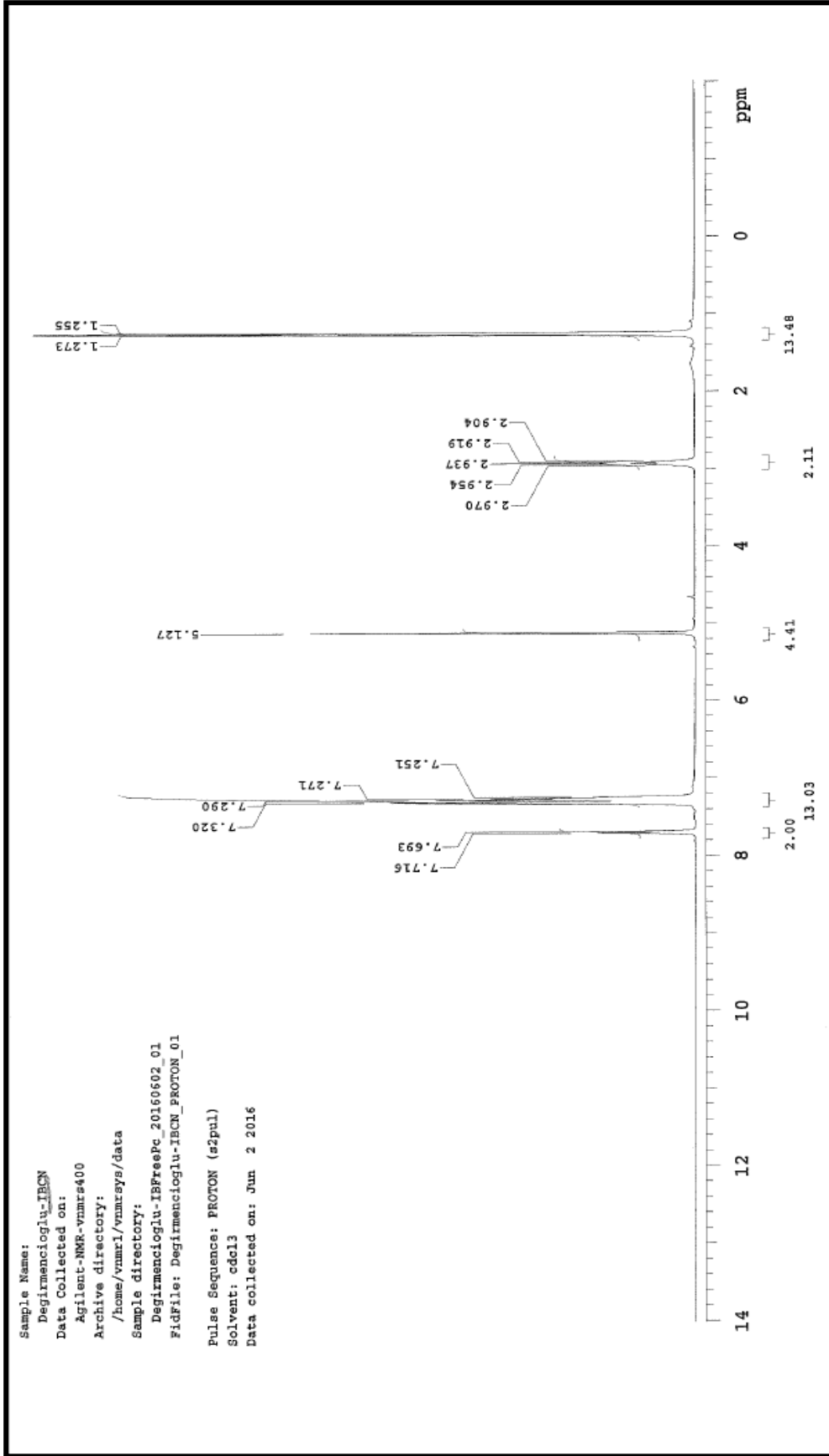
81. Moan, J. ve Peng, Q., An outline history of PDT. Photodynamic Therapy Patrice, Sun Fung Offset Binding Co. Ltd., Hong Kong, 2003.
82. Moor, A.C.E., Ortel, B. ve Hasan, T., Mechanism of Photodynamic Therapy. Photodynamic Therapy, Sun Fung Offset Binding Co. Ltd., Hong Kong, 2003.
83. Luksiene, Z., Photodynamic therapy: mechanism of action and ways to improve the efficiency of treatment, Medicina, 39, 12, (2003) 1137-1150.
84. Dolmans, D.E.J.G.J., Fukumura, D., and Jain, R.K., Photodynamic therapy for cancer, 3 (2003) 380-387.
85. Hopper, C., Photodynamic therapy: a clinical reality in the treatment of cancer, Lancet Oncol., 1 (2000) 212-219.
86. Kaya, E., Ç., Yeni Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
87. Young J.G. ve Onyebuagu W., J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
88. Gündüz, E., E., İzopropil Fenoksi Türevi Alfa-Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015.
89. Fery-Forgues, S. ve Lavabre, D., J. Chem. Ed., 76 (1999) 1260.
90. Fu, J., Li, X.Y. Ng, D.K.P. ve Wu, C., Langmuir., 18 (2002) 3843.
91. Saka E.,T., Durmuş, M. ve Kantekin, H., solvent and central metal effects on the photophysical and photochemical properties of 4-benzyloxybenzoxy substituted phthalocyanines J. Organomet. Chem., 696 (2011) 913-924.
92. Du, H., Fuh, R. C. A., Li, J., Corkan, A. L. ve Lindsey. J. S., Photochem. Photobiol., 68, (1998) 141-142.
93. Ogunsipe, A. ve Nyokong, T., J.Photochem. Photobiol. A. Chem., 173 (2005), 211-220.
94. Ogunsipe, A., Maree, D. ve Nyokong, T., J. Mol. Struct., 650 (2003) 131-140.
95. Dede G., Bayrak R., Er M., Özkaya A.R. ve Değirmencioğlu İ., DBU-catalyzed condensation of metal free and metallophthalocyanines containing thiazole and azine moieties: Synthesis, characterization and electrochemical properties, J. Organomet. Chem., 740 (2013) 70-77.
96. Bayrak R., Bekircan O., Durmuş M. ve Değirmencioğlu İ., The synthesis and structural characterization of new metallo phthalocyanines with 1,2,4-triazole fragments, J.Organomet. Chem., 767 (2014) 101-107.

7. EKLER

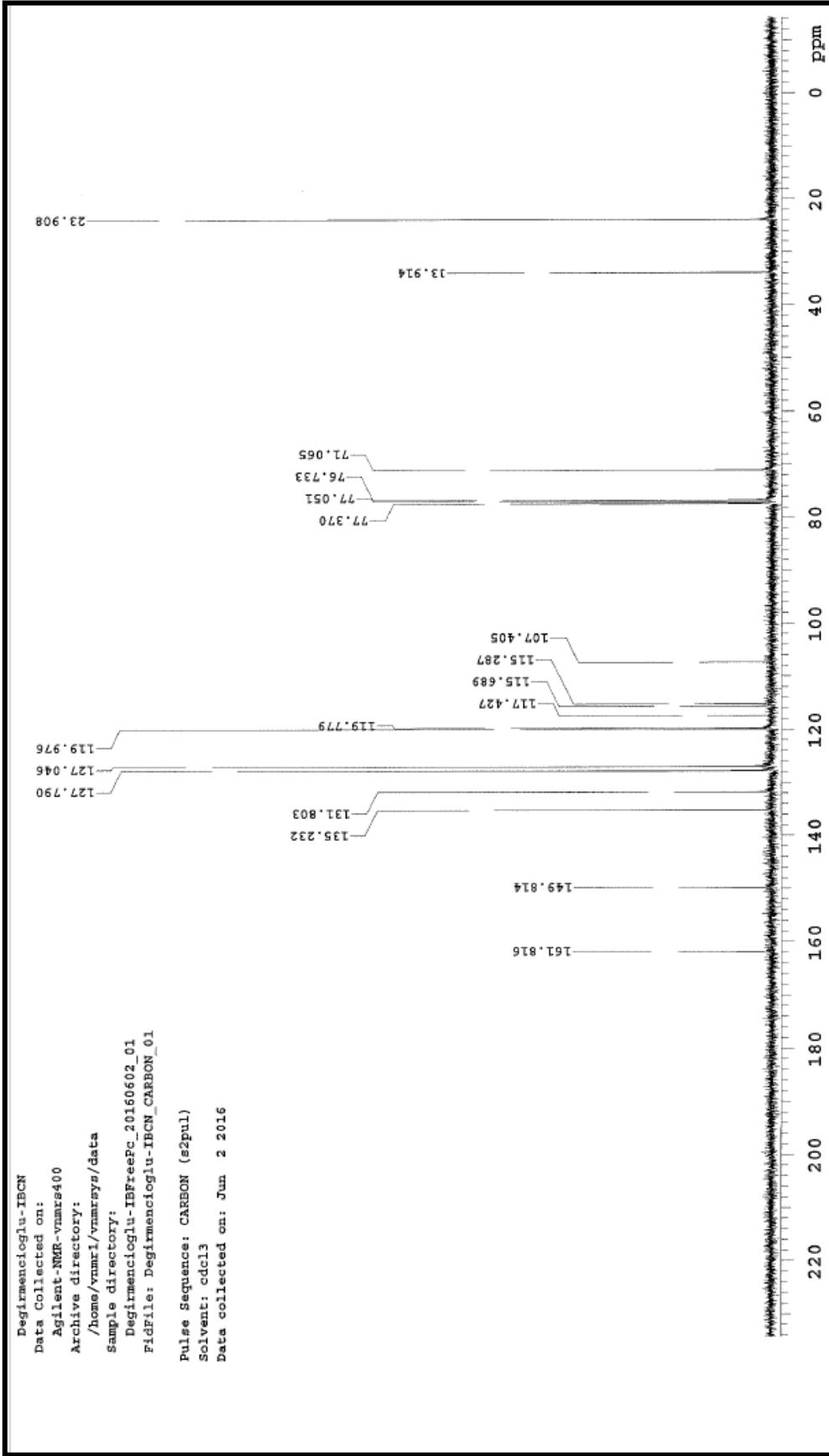


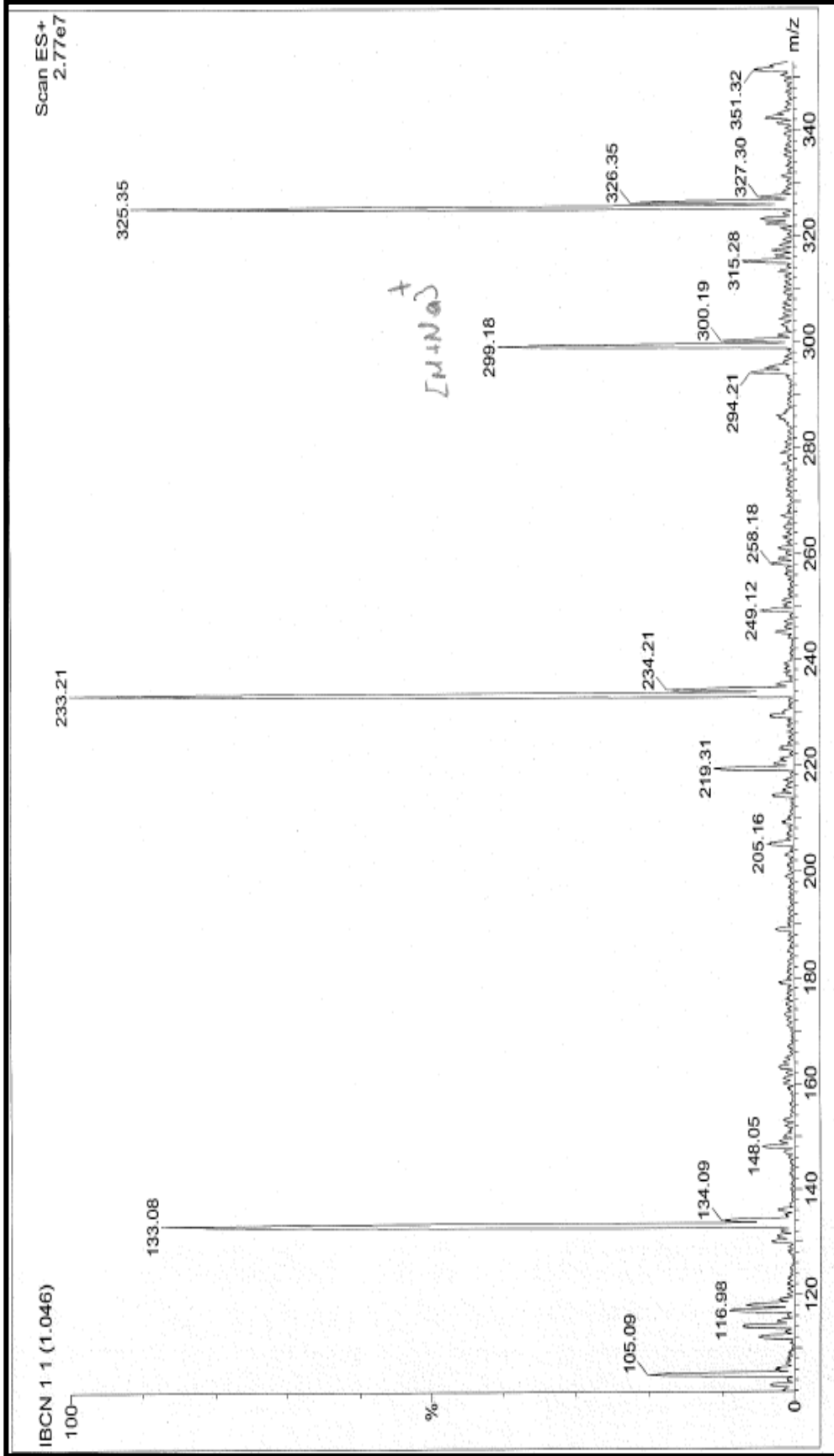


Ek Şekil 1. (3) Nolu bileşiğin IR spektrumu

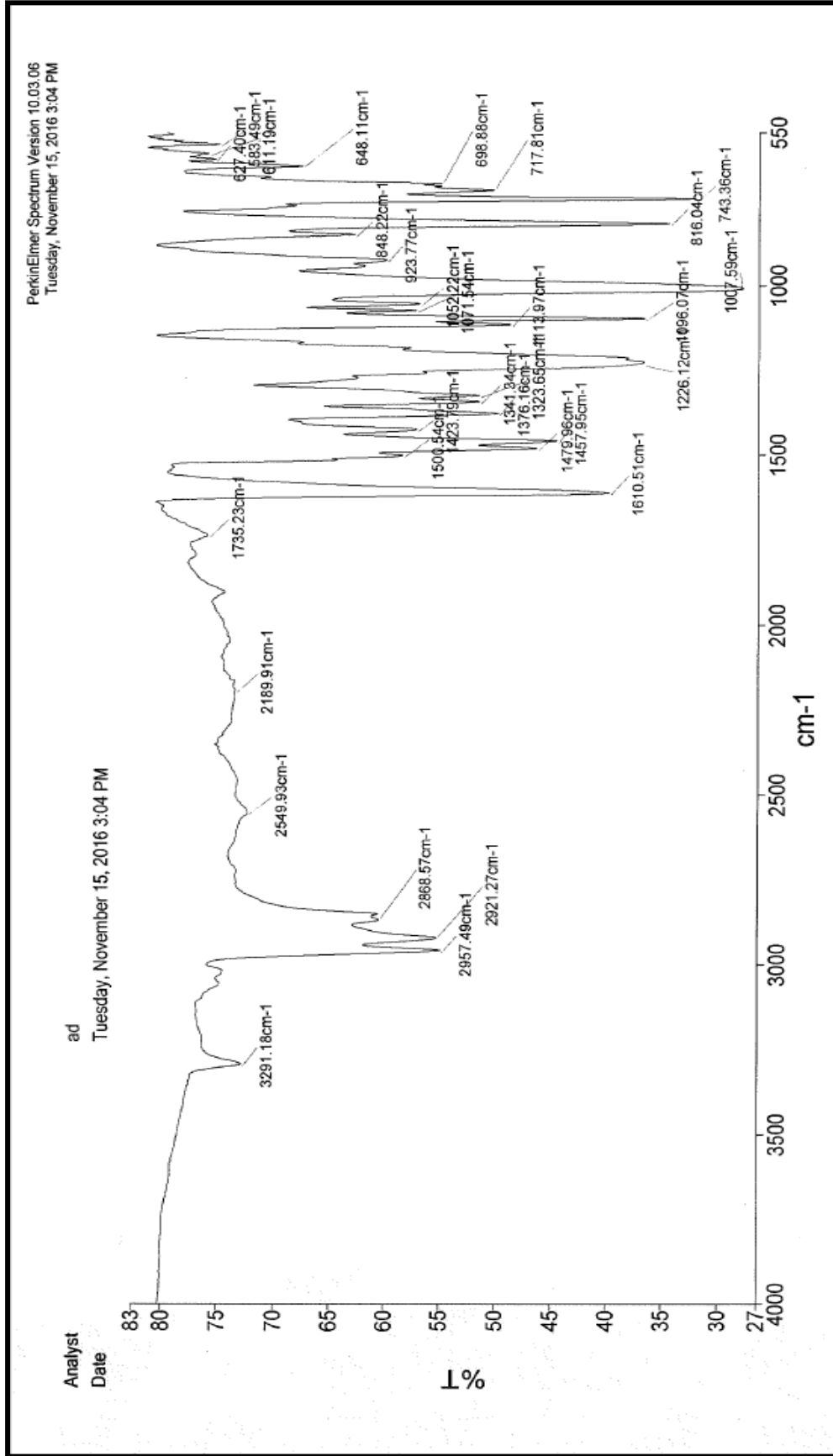


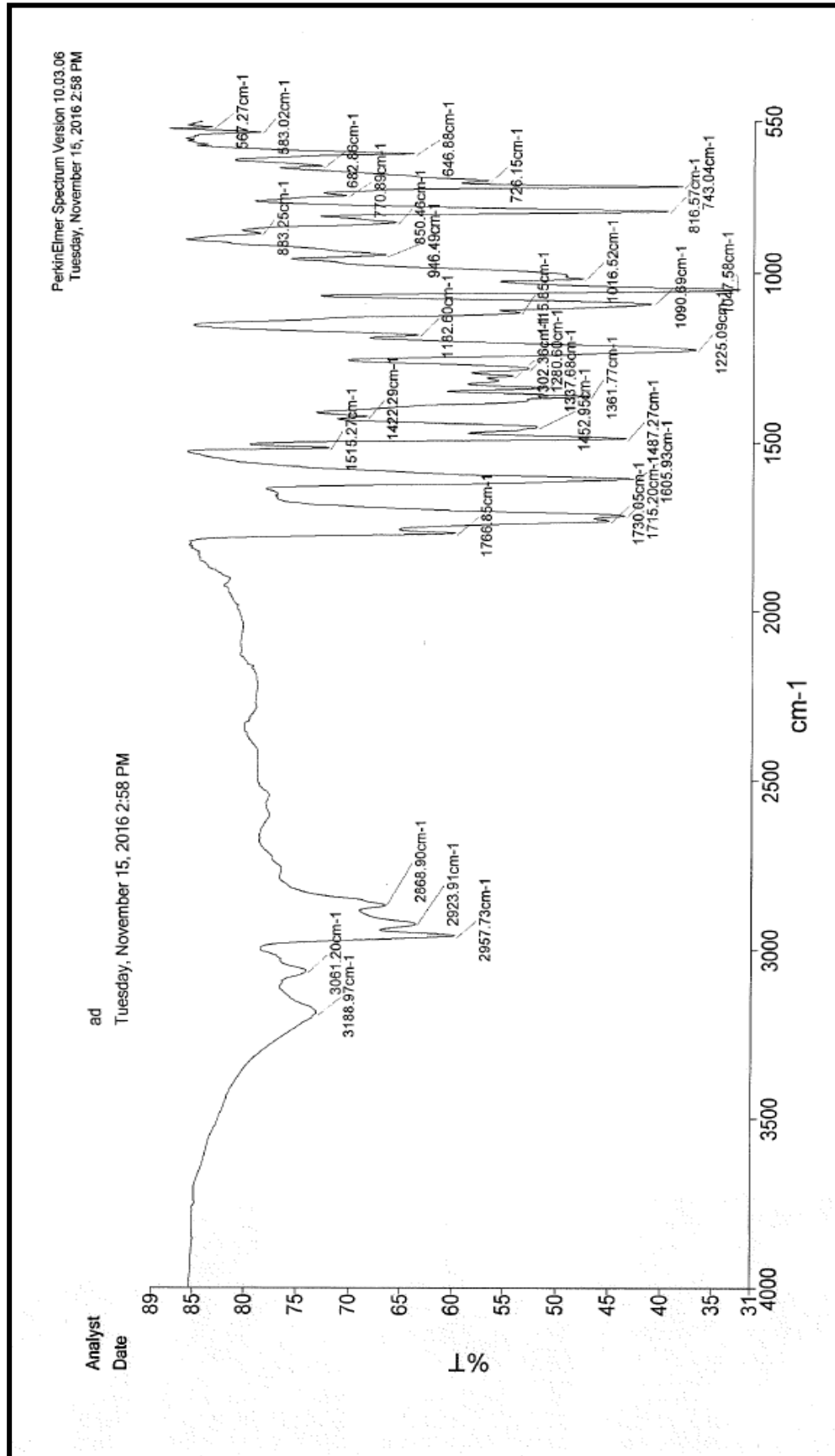
Ek Şekil 2. (3) Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu


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

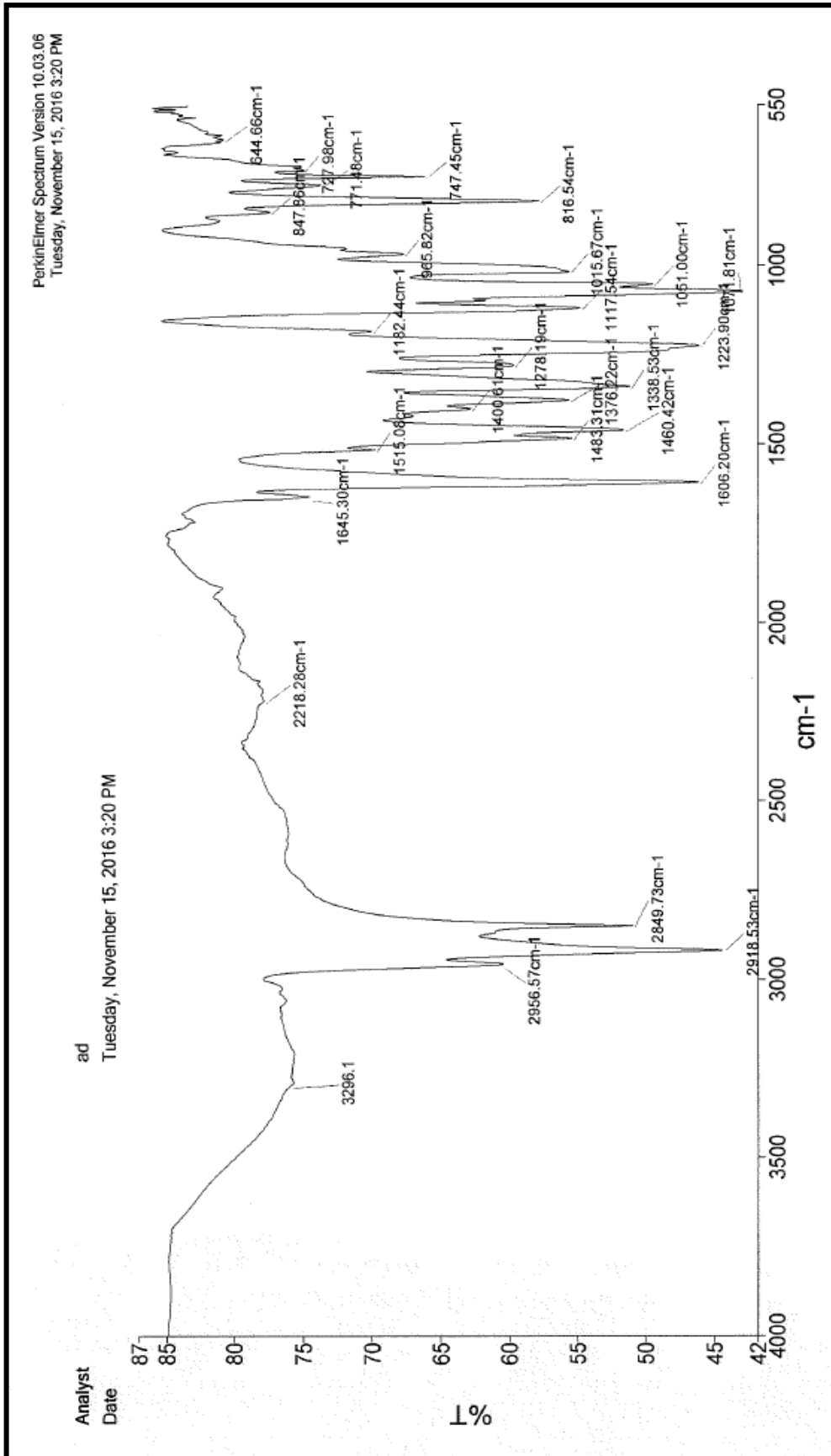


Ek Şekil 4. (3) Nolu bileşiğin kütle spektrumu

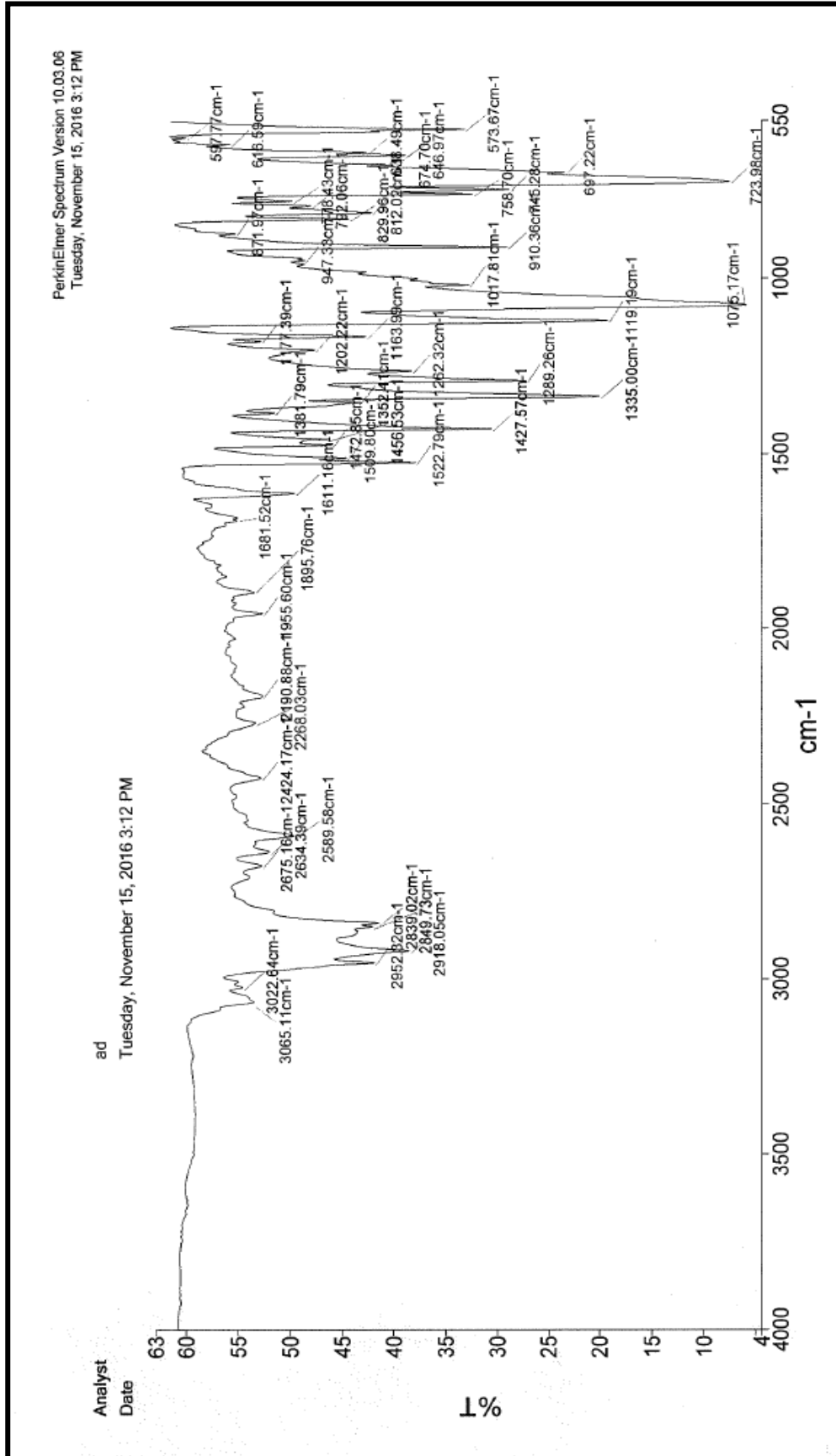
Ek Şekil 5. 4 (Nolu) H_2Pc bileşiğinin IR spektrumu



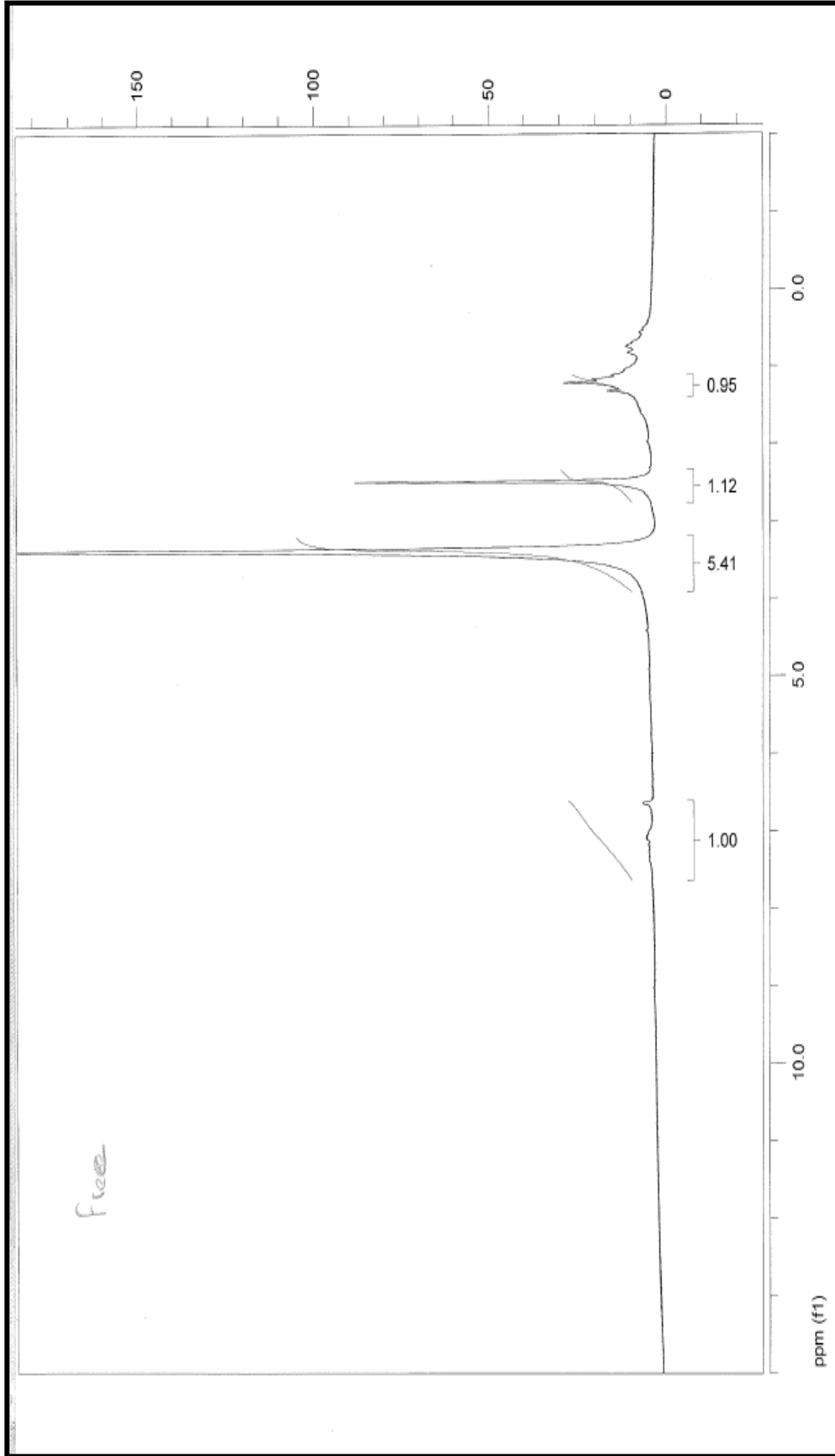
Ek Şekil 6. (5)Nolu ZnPc bileşiğinin IR spektrumu



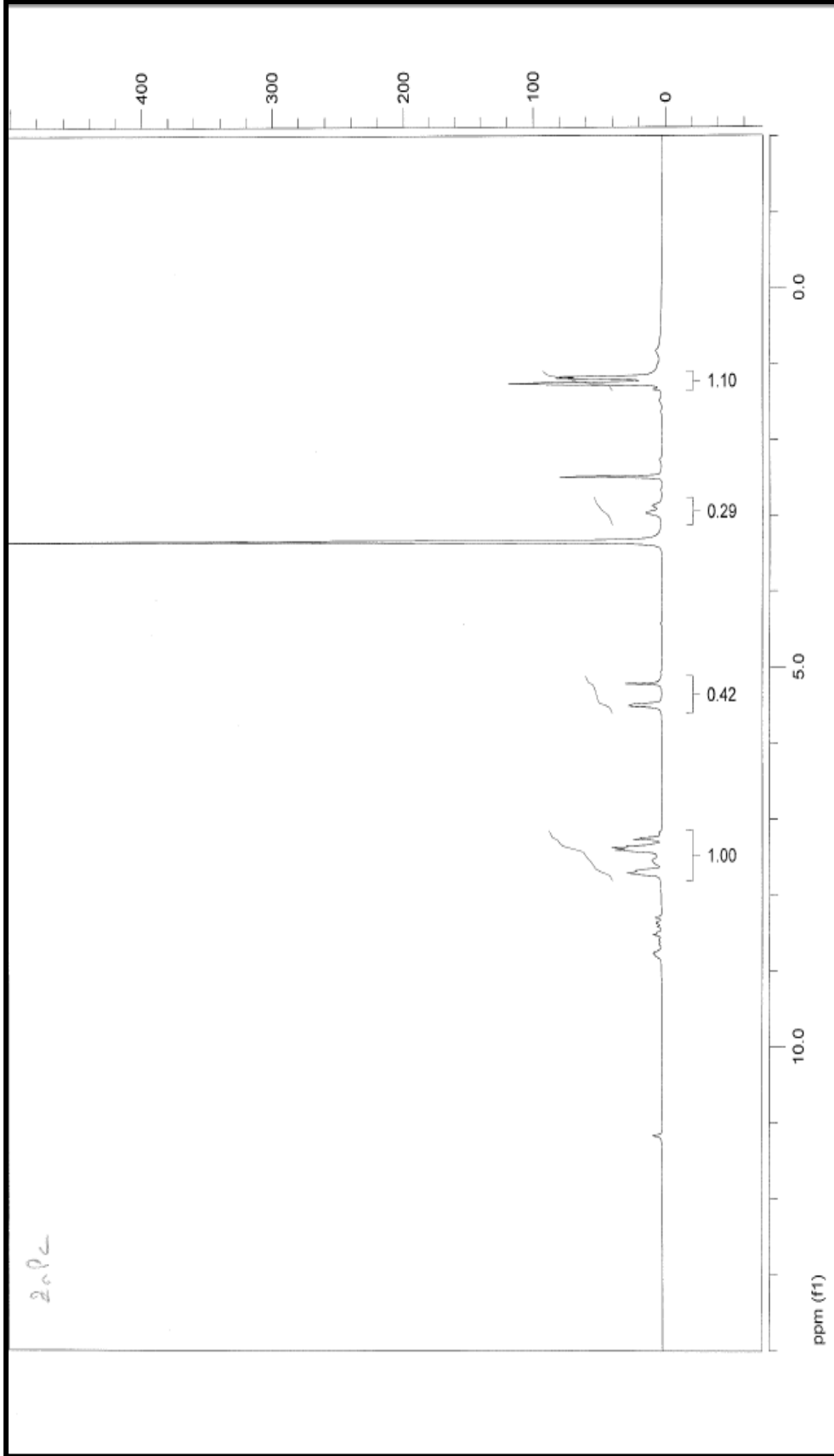
Ek Şekil 7. (6) Nolu TiO Pc bileşiğinin IR spektrumu



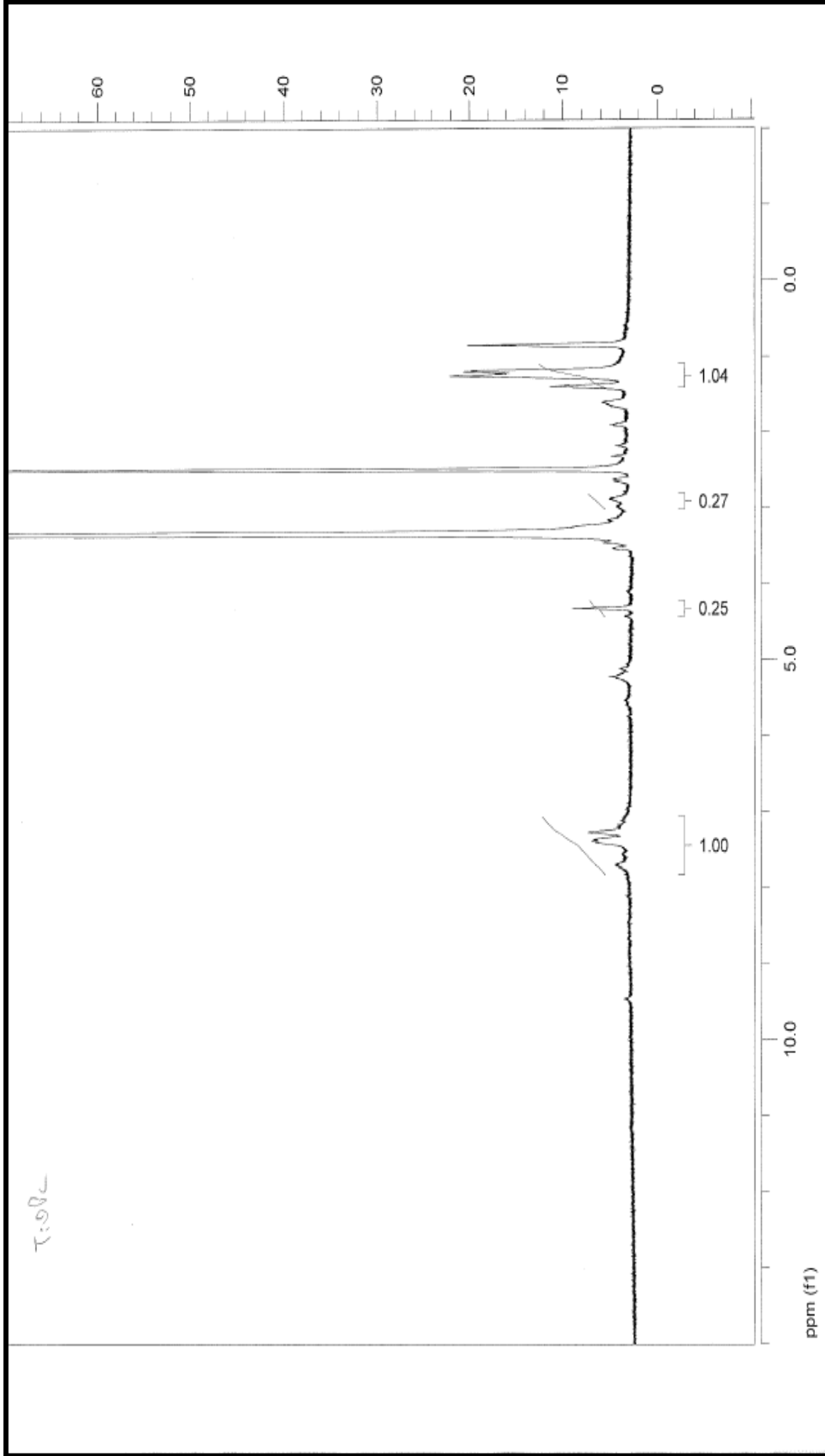
Ek Şekil 8. (7) Nolu SiPc bileşiminin IR spektrumu



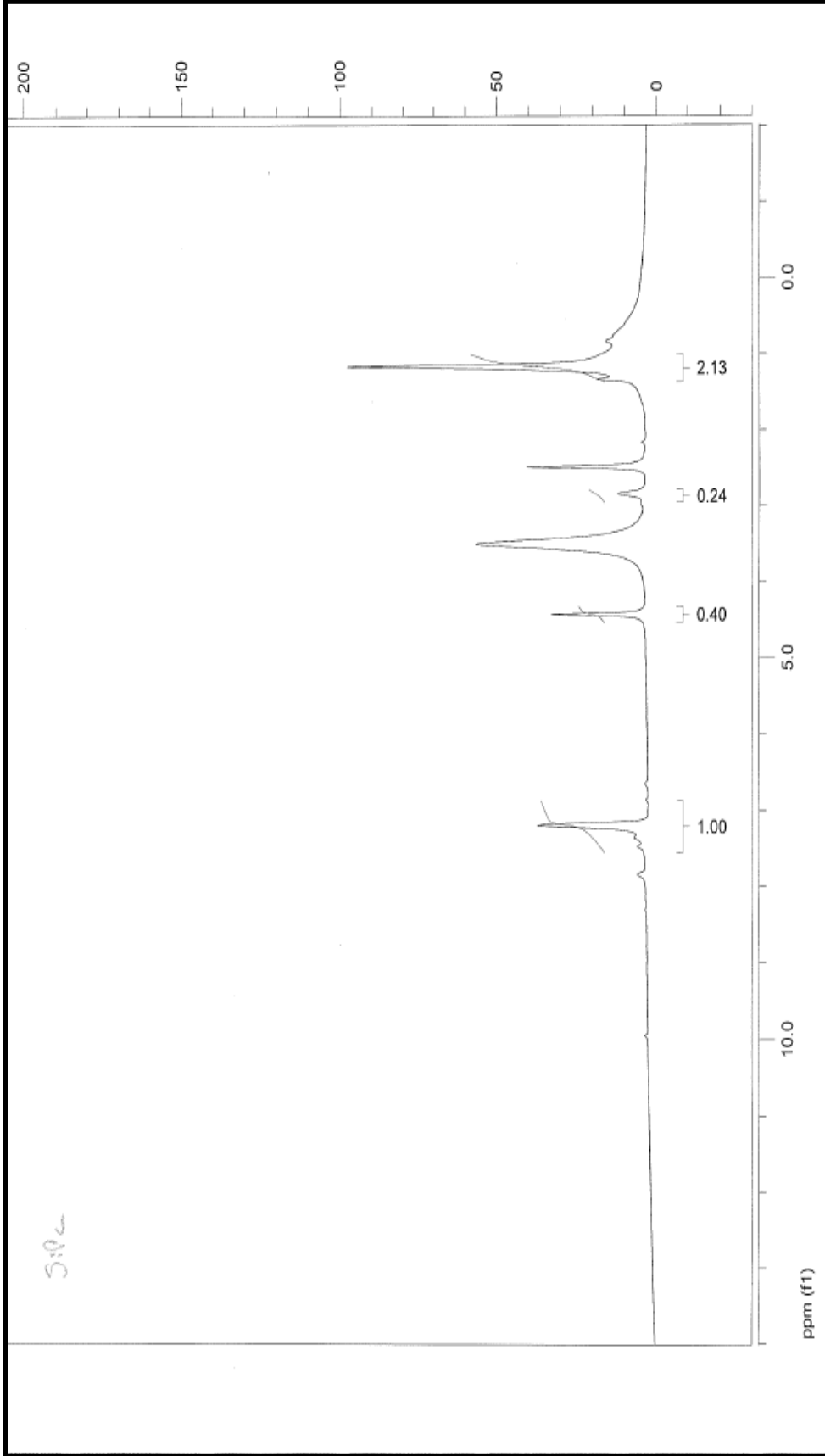
Ek Şekil 9. (4) Nolu H₂Pc bileşiminin ¹H-NMR spektrumu



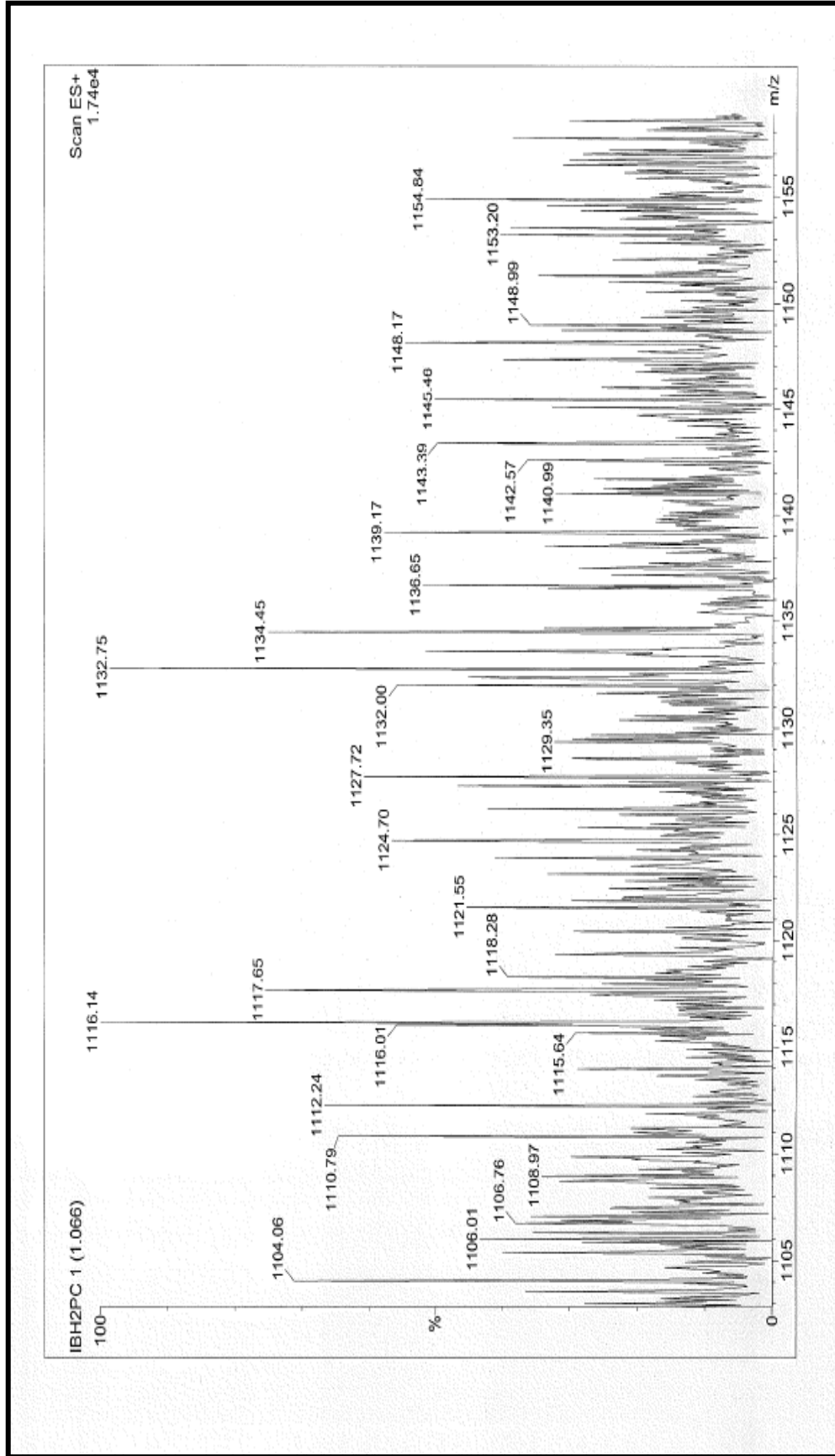
Ek Şekil 10. (5) Nolu ZnPc bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



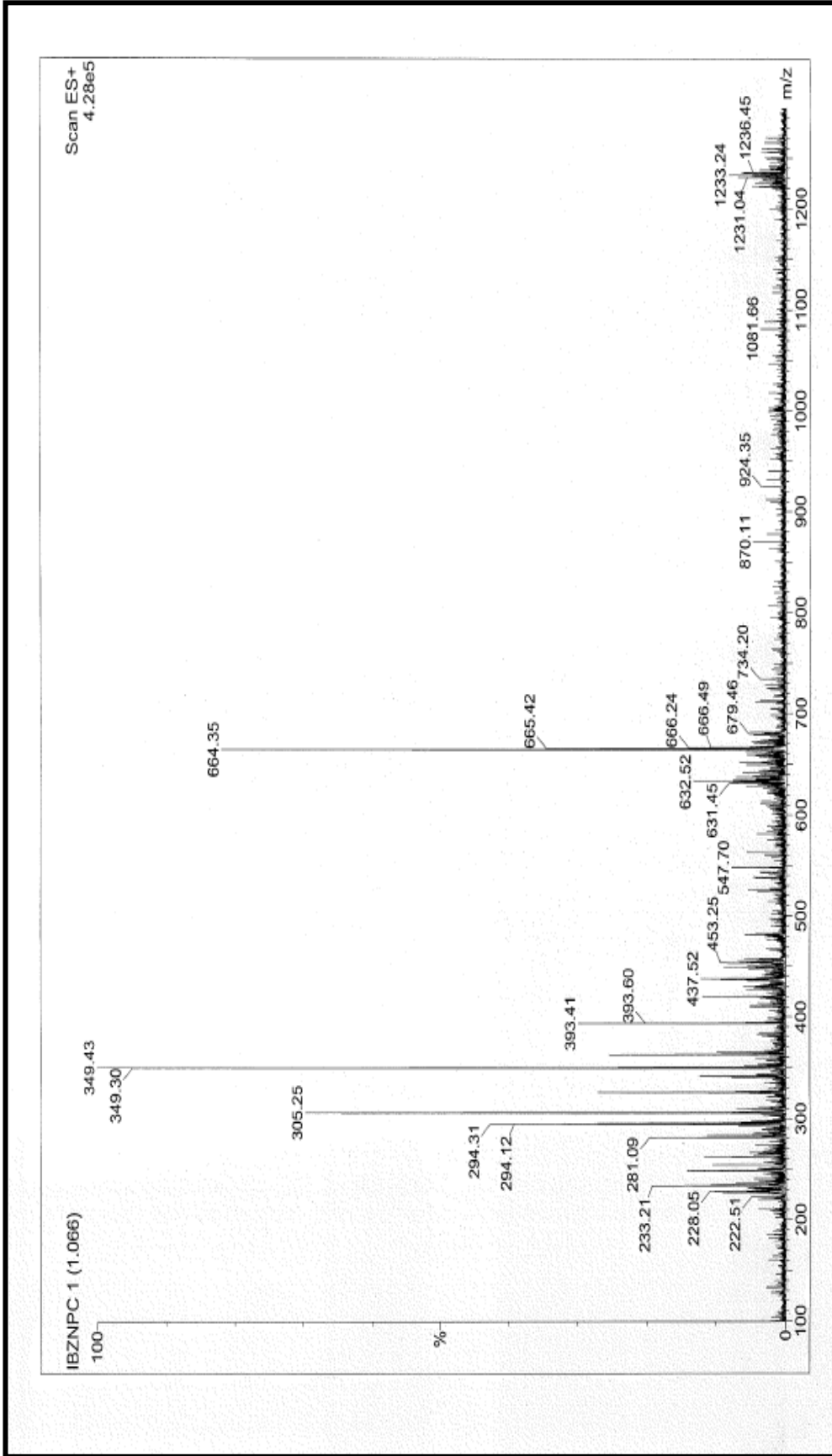
Ek Şekil 11. (6) Nolu TiOPc bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$



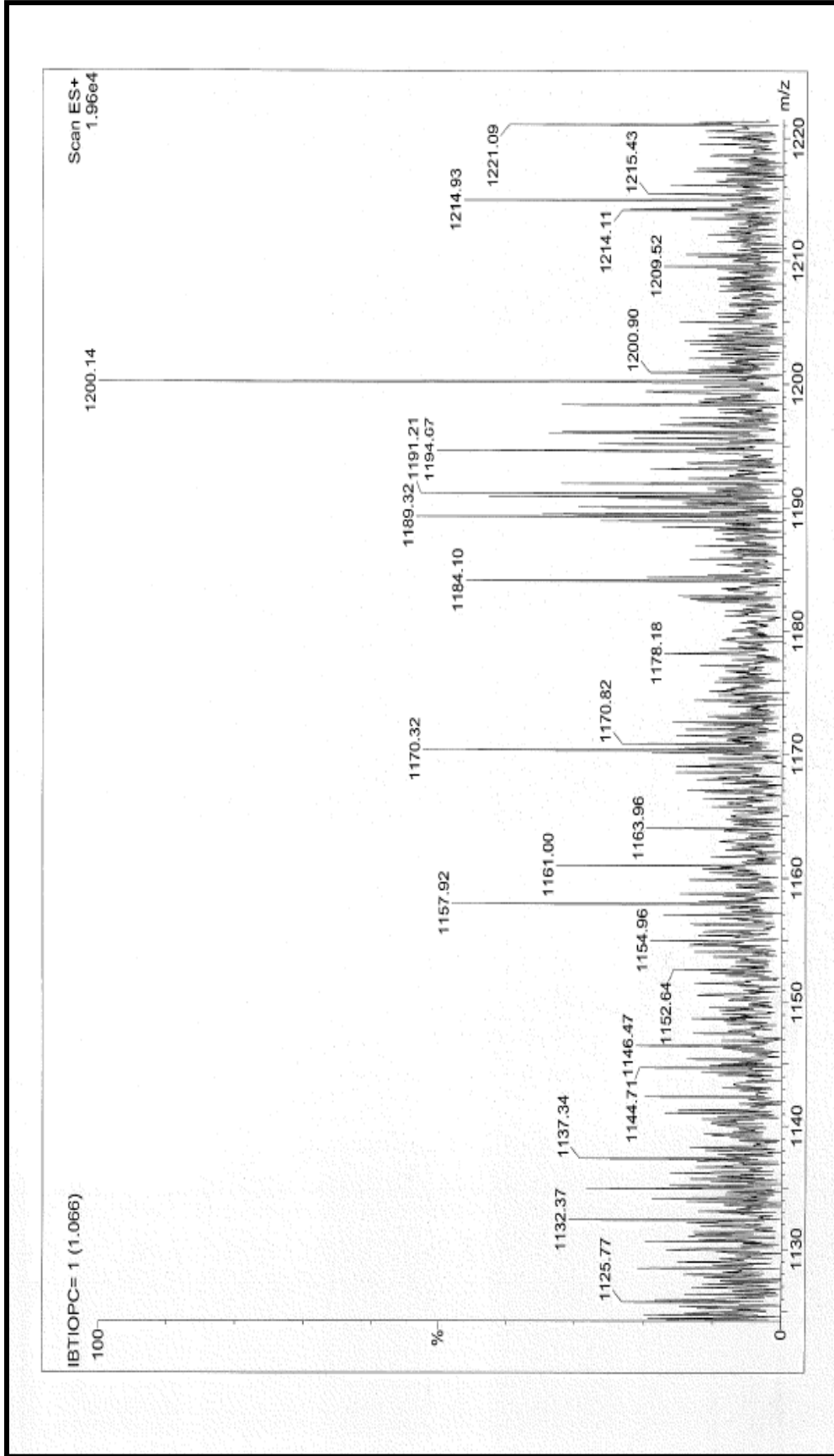
Ek Şekil 12. (7) Nolu SiPc bileşiğinin- $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



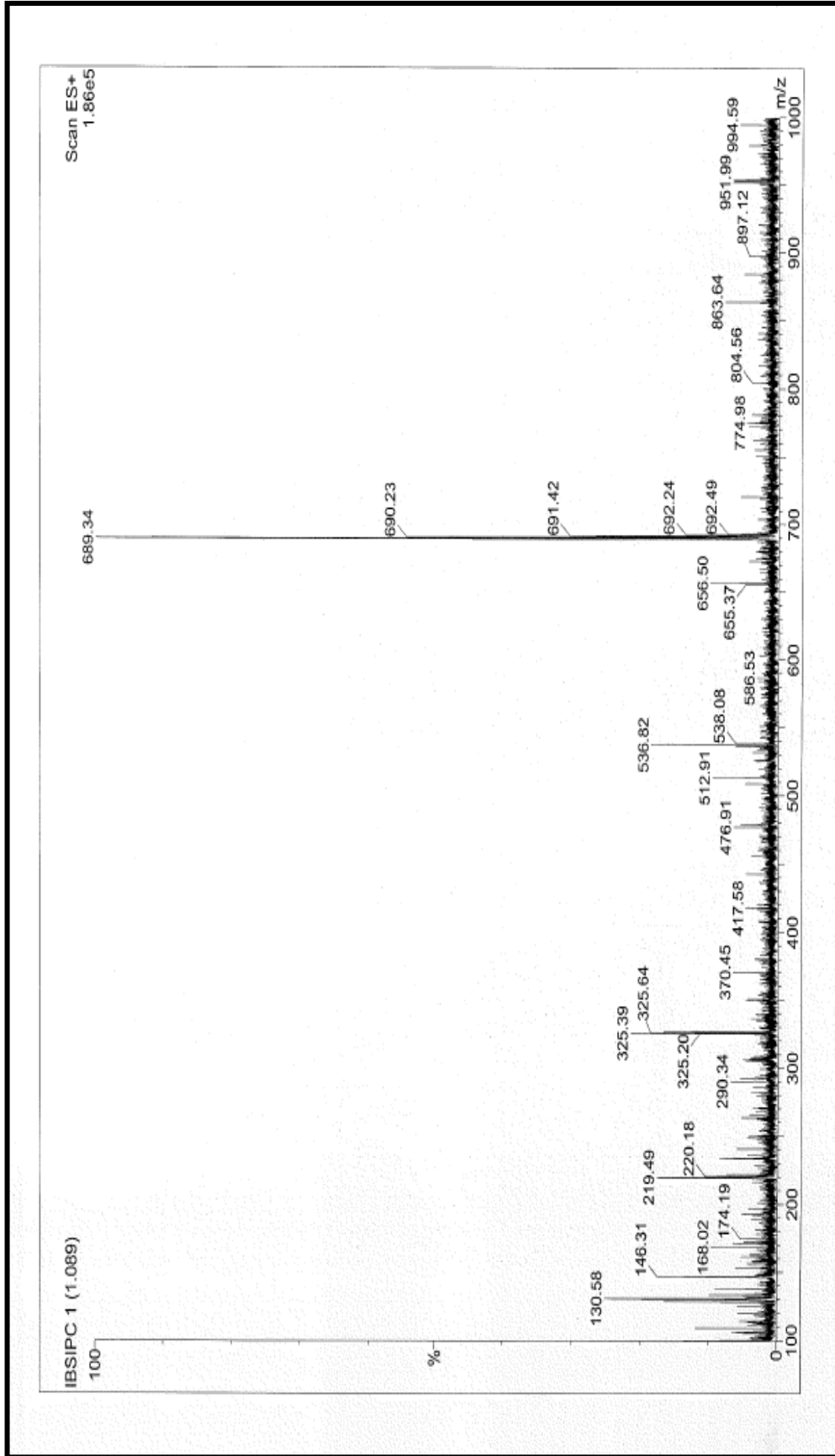
Ek Şekil 13. (4) Nolu H₂Pc bileşiğinin kütle spektrumu



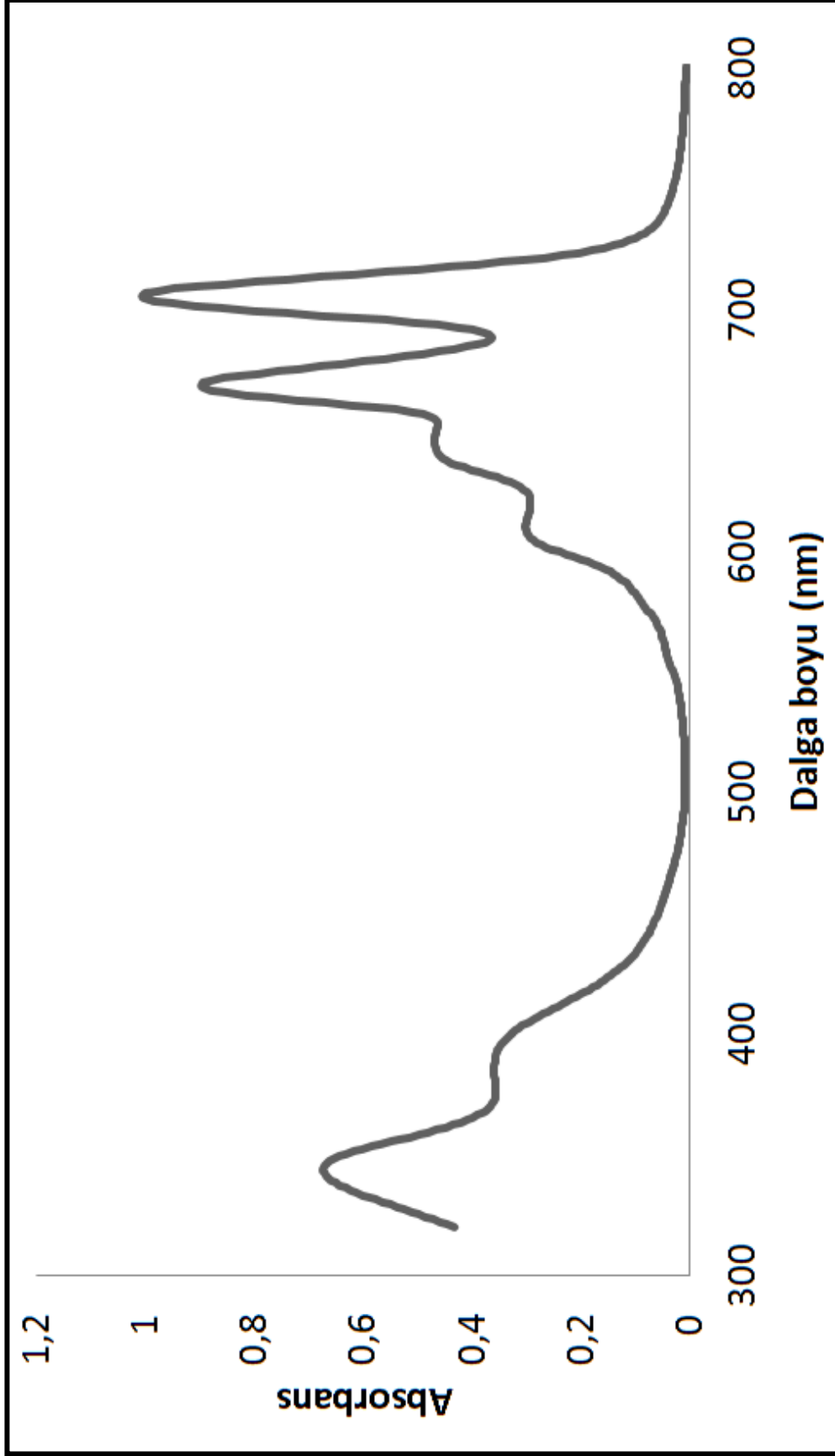
Ek Şekil 14. (5) Nolu ZnPc bileşiminin kütle



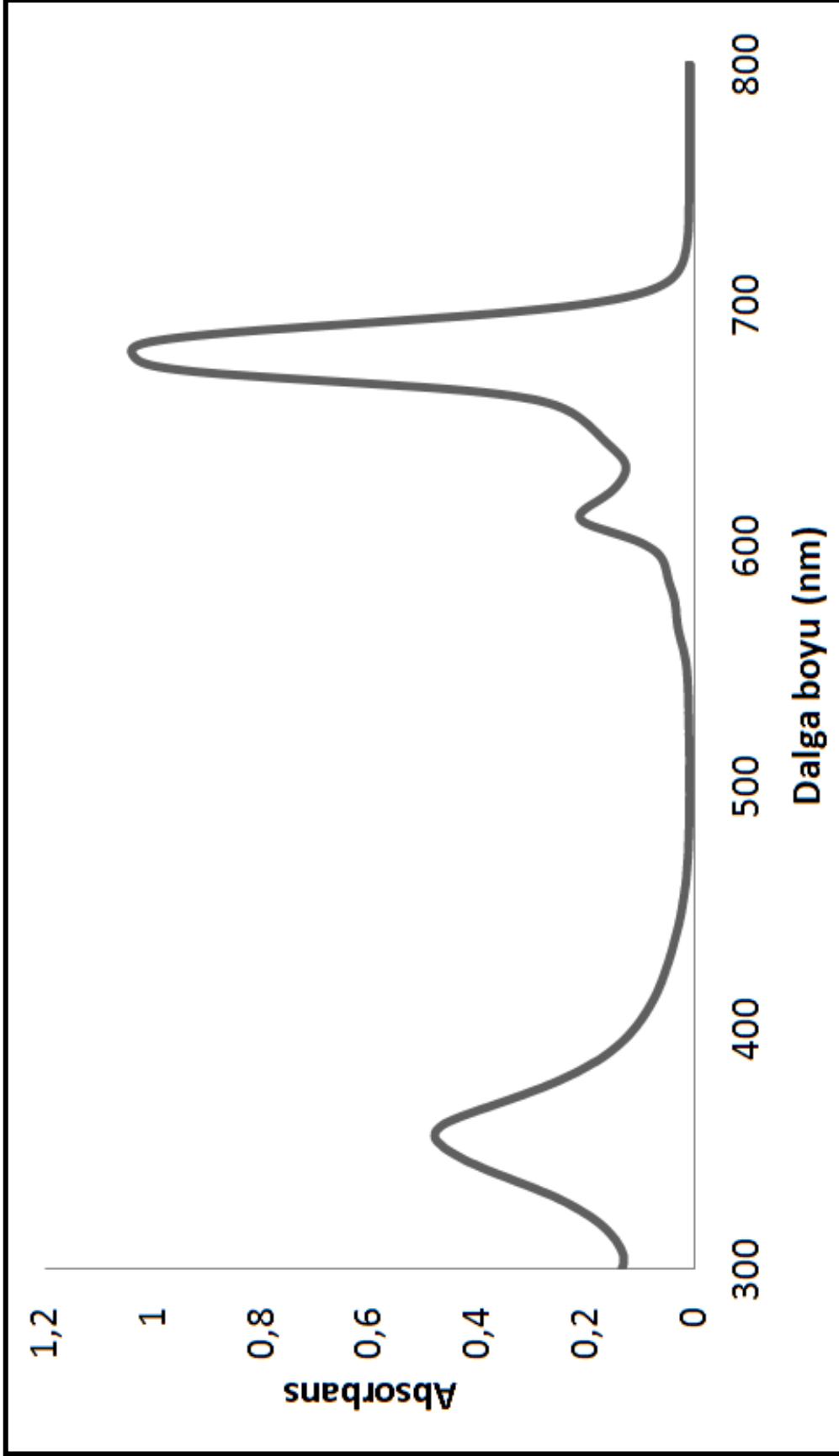
Ek Şekil 15. (6) Nolu TiO Pc bileşiğinin kütle spektrumu



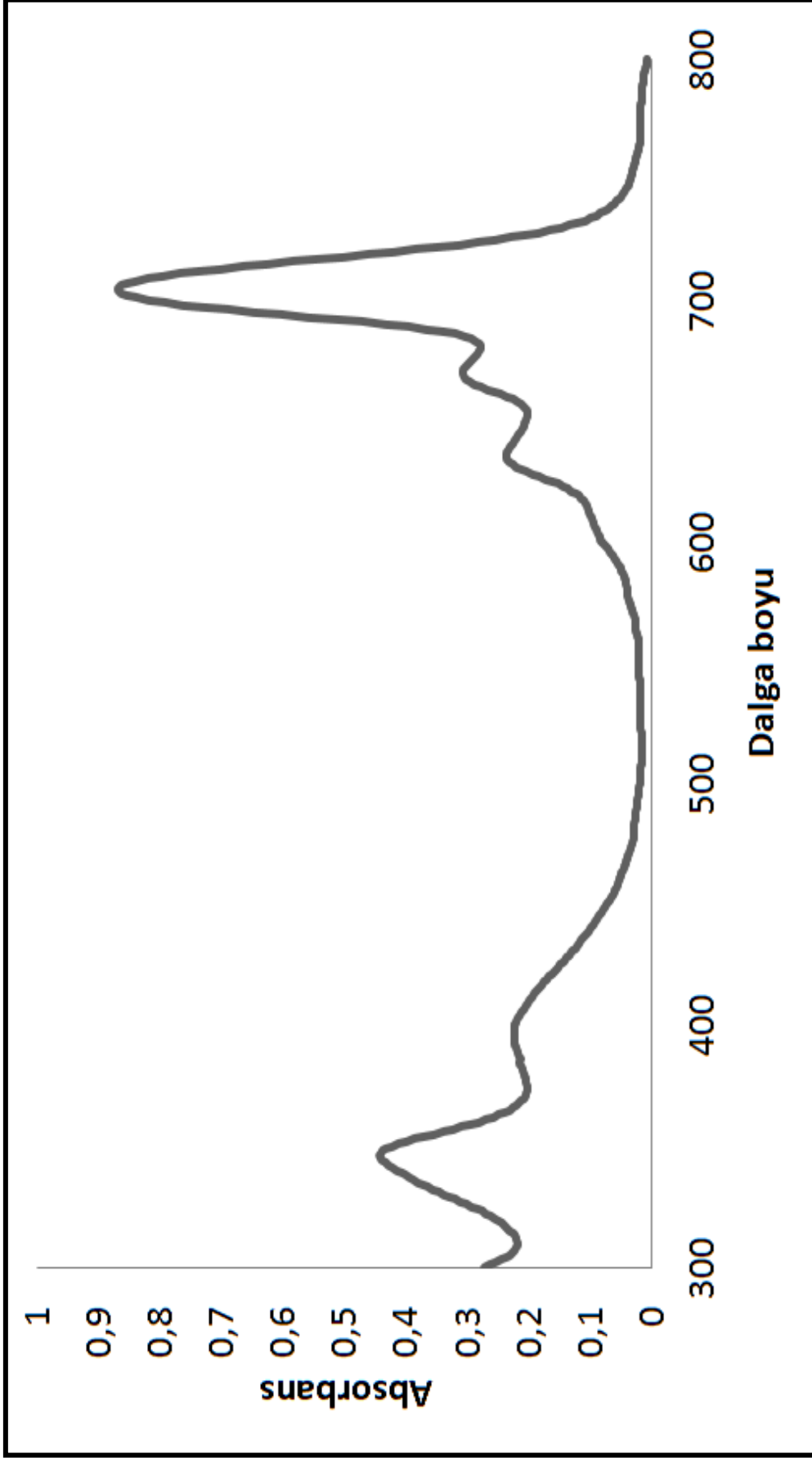
Ek Şekil 16. (7) Nolu SiPc bileşiğinin kütle spektrumu



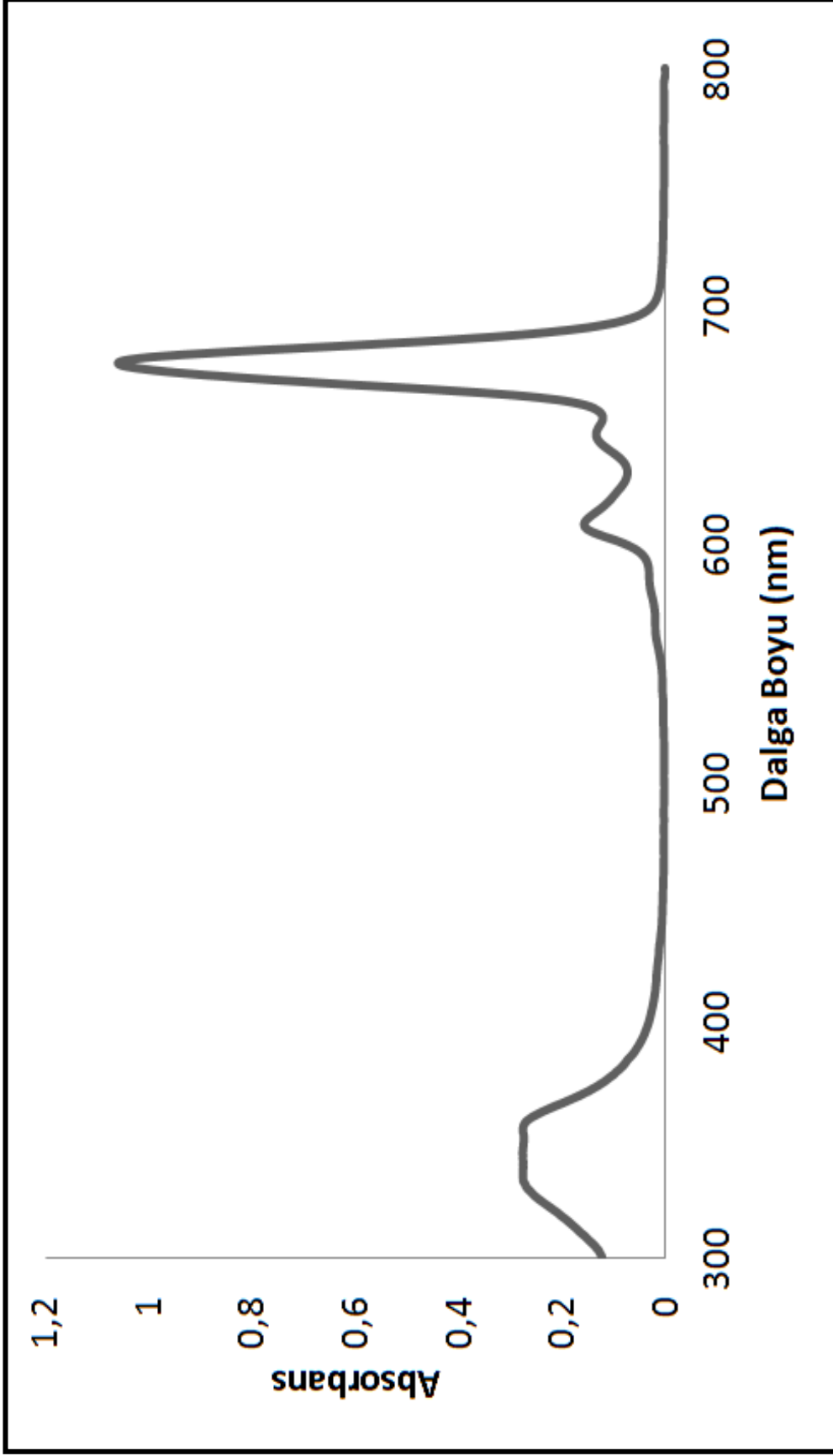
Ek Şekil 17. (4) Nolu H_2Pc bileşiğinin UV-Vis spektrumunu



Ek Şekil 18. (5) Nolu ZnPc bileşiminin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 19. (6) Nolu TiO₂ Pc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 20. (7) Nolu SiPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

01.05.1988 tarihinde Gaziantep'in Şehitkamil ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Gaziantep Nigar Ertürk ilköğretim okulunda ve orta öğrenimini Gaziantep Nigar Ertürk lisesinde tamamladıktan sonra 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenim görmeye hak kazandı. 2013 yılı bahar döneminde öğrenim gördüğü üniversiteden bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu, aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalında Yüksek Lisans Öğrenimine başladı. TÜBİTAK tarafından desteklenen 113Z896 nolu "Benzotiyazol Grupları İçeren Yeni Ftalosiyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı projede bursiyer olarak çalıştı. KTÜBAP tarafından desteklenen FHD-2016-5630 kodlu "Periferik Çevresinde Elektron Verici Metil Yapıları Taşıyan Yeni Ftalosiyaninlerin Sentezi Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapiye Uygunluklarının Araştırılması" başlıklı projede araştırmacı olarak çalıştı. Yabancı dili İngilizcedir.