

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan ALTUNPARMAK

**TEMMUZ 2016
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hasan ALTUNPARMAK

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28 / 06 / 2016

Tezin Savunma Tarihi : 19 / 07 / 2016

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Trabzon 2016

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalında
Hasan ALTUNPARMAK Tarafından Hazırlanan

YENİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

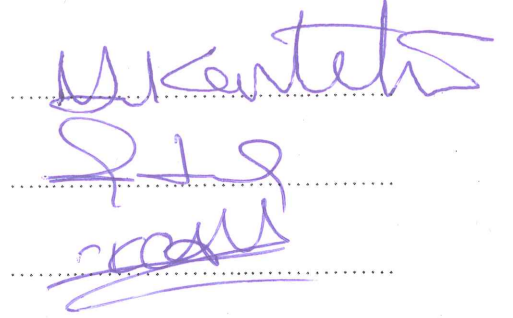
başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 28/06/2016 gün ve 1659 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Doç. Dr. Gülsev DİLBER

Üye : Doç. Dr. Hakkı Türker AKÇAY



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

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

Bilimsel Hazırlık ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca her türlü konuda desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, insani ve ahlaki değerlerini örnek edindiğim, çok değerli ve saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlemiş olduğum çinko ftalosiyanınin (7) bileşiğinin fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi ve sonuçların yorumlanması konusunda değerli görüşlerini esirgemeyen Maçka Meslek Yüksek Okulu Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Gülsev DİLBER ve Yrd.Doç.Dr.Asiye NAS'a tez çalışmama katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tezimi oluşturmam sırasında yardımlarına başvurduğum ve desteklerini esirgemeyen Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Her zaman bana yardımcı olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem, babam ve kardeşime yürekten teşekkür ederim. Tez çalışmamın yanı sıra her konuda bana destek olan, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan çok değerli meslektaşım ve eşim Öğretmen Nigar ALTUNPARMAK'a sonsuz teşekkür ederim.

Hasan ALTUNPARMAK

Trabzon 2016

ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum Yeni Metalli Ftalosiyenin Sentezi, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Halit KANTEKİN'nin 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. 19/07/2016

Hasan ALTUNPARMAK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler.....	3
1.3. Ftalosiyanimler	4
1.4. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması.....	6
1.5. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri.....	7
1.6. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri	9
1.7. Mikrodalganın Tanımı ve Özellikleri.....	9
1.8. Ftalosiyanimlerin Çözünürlük Özellikleri.....	11
1.9. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri	12
1.10. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri	14
1.10.1. UV/Vis Spektroskopisi	14
1.10.2. İnfrared Spektroskopisi	16
1.10.3. NMR Spektroskopisi	16
1.11. Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Metotları.....	17
1.12. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi	20
1.12.1. Metalsiz Ftalosiyanim (H_2Pc) Sentezi.....	20
1.12.2. Metalli Ftalosiyanim (MPc) Sentezi.....	21
1.13. Diğer Bazı Ftalosiyanim Türleri ve Sentezi	22
1.13.1. Subftalosiyanimler.....	22

1.13.2. Süperftalosiyeninler.....	22
1.13.3. Asimetrik Ftalosiyeninler	23
1.13.4. Naftaftalosiyeninler	24
1.14. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	25
1.14.1. Boya.....	25
1.14.2. Kimyasal Sensör.....	26
1.14.3. Optik Veri Depolama	26
1.14.4. Elektrokromik Görüntüleme.....	26
1.14.5. Sıvı Kristal.....	27
1.14.6. Fotodinamik Terapi	27
1.14.6.1. Fotodinamik Terapi Tarihçesi	27
1.14.6.2. Fotodinamik Terapinin Temeli.....	28
1.14.6.3. Fotodinamik Terapiyi Etkileyen Faktörler	29
1.14.6.4. Fotodinamik Terapide Işık.....	30
1.14.6.5. Fotokimyasal ve Fotofiziksel Olaylar	31
1.15. Ftalosiyeninlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri.....	32
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	34
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	34
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	34
2.3. Başlangıç Maddelerin Sentezi	35
2.3.1. 4-Nitroftalimid Sentezi.....	35
2.3.2. 4-Nitroftalamid Sentezi	35
2.3.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi	35
2.3.4. 3-Nitroftalimid Sentezi.....	36
2.3.5. 3-Nitroftalamid Sentezi	36
2.3.6. 3-Nitroftalonitril Sentezi	37
2.4. Orijinal Bileşiklerin Sentezi	37
2.4.1. 3-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metoksi)ftalonitril (3) Sentezi.....	37
2.4.2. Nonperiferik Zn(II) Ftalosiyenin (4) Sentezi.....	38
2.4.3. 4-(2-(benzo[d]triazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (6) Sentezi	39

2.4.4.	Periferal Zn(II) Ftalosiyenin (7) Sentezi	41
2.4.5.	Mn(II) Ftalosiyenin (8) Sentezi	43
2.4.6.	Cu(II) Ftalosiyenin (9) Sentezi	45
2.5.	Sentezlenen Zn(II) Ftalosiyenin Bileşiminin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	47
2.5.1.	Singlet Oksijen Kuantum Verim(Φ_{Δ}) Hesaplamaları.....	47
2.5.2.	Fotobozunma(Photodegradation) Kuantum Verim($\Phi_{\Delta d}$) Hesaplamaları.....	48
2.5.3.	Floresans Kuantum Verim (Φ_F) Hesaplamaları.....	48
2.5.4.	Floresans Ömür(lifetime) (τ_F) Hesaplamaları.....	49
3.	BULGULAR.....	50
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1.	Sentez ve Karakterizasyon.....	53
4.2.	UV-vis Absorpsiyon Spektroskopisi.....	55
4.3.	Agregasyon Özellikleri.....	56
4.3.1.	Sentezlenen Zn(II)Pc'nin Agregasyon Özellikleri.....	56
4.3.2.	Sentezlenen Mn(II)Pc'nin Agregasyon Özellikleri.....	57
4.4.	Sentezlenen Çinko Ftalosiyenin Bileşiminin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin Ölçülmesi.....	59
4.4.1.	Singlet Oksijen Kuantum Verim(Φ_{Δ}) Ölçümü.....	59
4.4.2.	Fotobozunma (photodegradation) Kuantum Verimi (Φ_d).....	60
4.4.3.	Floresans Kuantum Verimleri ve Ömürleri.....	61
5.	ÖNERİLER.....	63
6.	KAYNAKLAR.....	64
7.	EKLER.....	69

ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

YENİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hasan ALTUNPARMAK

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2016, 68 Sayfa, 23 Sayfa Ek

Bu tez çalışması kapsamında yeni periferel ve non-periferel tetra substitüe çinko ftalosiyanın bileşikleri (6,7) ile mangan ve bakır (8,9) ftalosiyanınların sentezi, yapılarının aydınlatılması ve 7 nolu bileşiğin fotodinamik terapi özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada 1 ve 2 nolu başlangıç maddeleri kullanılarak 3 nolu substitüe ftalonitril, 1 ve 5 başlangıç maddeleri kullanılarak 4 nolu substitüe ftalonitril bileşikleri sentezlendi. Elde edilen nitril bileşiği (3) kullanılarak n-pentanol, DBU varlığında ve $Zn(CH_3COO)_2$ kullanılarak 6 nolu metalli ftalosiyanın, 4 nolu nitril bileşiği, n-pentanol, DBU ve ilgili metal tuzları [$Zn(CH_3COO)_2$, $MnCl_2$ ve $CuCl_2$] varlığında 7,8 ve 9 nolu bileşikler sentezlendi. Elde edilen orijinal bileşiklerin yapıları IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektral verileri ile aydınlatıldı. Bu çalışmada fotodinamik terapide fotosensitizer madde olarak kullanılabilir çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri ayrıca çalışıldı.

Anahtar Kelimeler: Çinko, Ftalosiyanın, Fotodinamik Terapi, Fotofiziksel, Fotokimyasal

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL AND
PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF THE NEW METALLOPHthalOCYANINES

Hasan ALTUNPARMAK

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program

Supervisor: Prof. Dr. Halit KANTEKİN

2016, 68 Pages, 23 Pages Appendix

Within the extent of this thesis, clarifying the characterization of new peripheral and non-peripherally tetra substituted zinc phthalocyanines components (6,7) and synthesise of manganese and copper (8,9) phthalocyanines are aimed. In this work, by using number 1 and number 2 preliminary substances number 3 substitute phthalonitrile is synthesized and by using number 1 number 5 preliminary substances number 4 substitute phthalonitrileis synthesized. By using these obtained nitrile component (3), with the presence of DBU, n-penthanol by using $Zn(CH_3COO)_2$ number 6 metallophthalocyanine, number 4 nitrile component, n-penthanol, DBU and with the presence of related metal salts [$Zn(CH_3COO)_2$, $MnCl_2$ and $CuCl_2$] number 7,8 and 9 components are synthesized. The characterization of these obtained original components is clarified with the daya IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis and MS spectral. In this thesis photophysical and photochemical characterization of zinc(II) phthalocyanine which cn be used as photosensitiser in photodynamic therapy also worked.

Key Words: Zinc, Phthalocyanine, Photodynamic Therapy, Photophysical, Photochemical

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Hemoglobin.....	2
Şekil 2. Azot, kükürt ve oksijen donör atomları içeren bazı makrosiklik bileşikler.....	3
Şekil 3. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninler.....	4
Şekil 4. Metal ftalosiyeninlerin ideal geometrileri.....	5
Şekil 5. Ftalosiyeninlerin porfirin ile ilişkisi.....	6
Şekil 6. Ftalosiyeninlerin adlandırılması.....	7
Şekil 7. Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısı.....	8
Şekil 8. α -MPc ve β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.....	8
Şekil 9. Konveksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma.....	10
Şekil 10. Mikrodalga ile sentezlenen ftalosiyeninler.....	11
Şekil 11. 2,3- ve 1,4-Süstitüe Ftalosiyeninler.....	11
Şekil 12. Agregasyon olayının temsili gösterimi.....	12
Şekil 13. Ftalosiyeninlerde olası agregasyon tipleri.....	13
Şekil 14. (a) Agregasyona uğramamış (b) Agregasyona uğramamış ftalosiyenin modelleri.....	14
Şekil 15. MPc'lerin enerji diyagramı.....	15
Şekil 16. Metalli (MPc) ve metalsiz (H_2Pc) ftalosiyeninlerin genel UV-vis spektrumları.....	15
Şekil 17. Ftalosiyeninleri elde etmek için kullanılan başlangıç maddeleri.....	17
Şekil 18. Ftalosiyeninlerin genel sentez metodları.....	18
Şekil 19. Metalsiz ftalosiyeninlerin elde ediliş şeması.....	20
Şekil 20. Metalli ftalosiyeninlerin elde ediliş şeması.....	21
Şekil 21. Subftalosiyenin örneği.....	22
Şekil 22. Bir süperftalosiyenin elde ediliş reaksiyonu.....	23
Şekil 23. Asimetrik ftalosiyenin örneği.....	24
Şekil 24. Naftaftalosiyenin örnekleri.....	25
Şekil 25. Tetrabromo-floressein.....	28
Şekil 26. Singlet oksijen oluşumu.....	28
Şekil 27. Fotodinamik terapinin kullanımı.....	29
Şekil 28. Jablonski Diyagramı.....	32

Şekil 29. 3-Nitroftalimid bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	36
Şekil 30. 3-Nitroftalamid bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	36
Şekil 31. 3-Nitroftalonitril bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	37
Şekil 32. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	38
Şekil 33. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	39
Şekil 34. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	40
Şekil 35. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	42
Şekil 36. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	44
Şekil 37. (9) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	45
Şekil 38. Fotokimyasal Ölçüm Düzeneği.....	46
Şekil 39. Sentezlenen çinko ftalosiyanın (7) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 1x10 ⁻⁵ konsantrasyonunda alınan UV-vis spektrumu.....	55
Şekil 40. (7) Bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	56
Şekil 41. (8) nolu bileşiğin 1x 10 ⁻⁵ M konsantrasyonda farklı çözücüler içerisinde alınan UV-vis spektrumları.....	58
Şekil 42. (8) nolu bileşiğin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV/vis spektrumları	58
Şekil 43. (7) Bileşiğinin DMSO çözücüsü içinde singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-Vis spektrumu değişimi.....	60
Şekil 44. (7) Bileşiğinin DMSO çözücüsünde fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasındaki UV-Vis spektrumu değişimi.....	61
Şekil 45. (7) Bileşiğinin çözücüsünde absorban, eksitasyon ve emisyon spektrumları.....	62

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri.....	50
Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri.....	51
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹ H-NMR spektral değerleri.....	51
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z).....	51
Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹³ C-NMR spektral değerleri.....	52
Tablo 6. Sentezlenen periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMSO içerisinde absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri.....	52
Tablo 7. Sentezlenen periferel çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMSO içerisindeki fotokimyasal ve fotofiziksel değerleri.....	52
Tablo 8. (8) Bileşiğinin farklı çözücülerdeki log ε değerleri.....	59
Tablo 9. Periferel çinko(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin eksitasyon emisyon fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri.....	62

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
Atm	: Atmosfer
A °	: Angström
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
CHCl ₃	: Kloroform
CH ₃ CN	: Asetonitril
CH ₃ OH	: Metanol
CuCl ₂	: Bakır(II) Klorür
CO ₂	: Karbondioksit
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
DMF	: dimetilformamid
DMSO	: dimetilsülfoksit
DPBF	: 1,3-difenilisobenzofuran
e.n	: Erime Noktası
EtOH	: Etanol
F	: Floresans
g	: Gram
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
HCl	: Hidrojen Klorür
HNO ₃	: Nitrik Asit
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IC	: İç dönüşüm
ISC	: Sistemler arası geçiş
IR	: Infrared Spektroskopisi
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat

LED	: Işıık yayan diot
LUMO	: En düşük enerjili boş moleköl orbitali
MeOH	: Metanol
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
m/z	: Kütle/Yük
Mn	: Mangan
MnCl ₂	: Mangan(II) Klorür
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
MW	: Mikrodalga
N ₂	: Azot
nm	: Nanometre
Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik Terapi
S	: Singlet hal
T	: Triplet Hal
THF	: Tetrahidrofüran
UV/vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
Zn	: Çinko
Zn(CH ₃ COO) ₂	: Çinko(II) asetat
δ (ppm)	: Kimyasal kayma değeri
[M+H] ⁺	: Proton tutmuş molekölün moleköler iyonu
¹ O ₂	: Singlet oksijen
³ O ₂	: Triplet oksijen
ϵ	: Molar absorplama katsayısı
Φ_F	: Floresans kuantum verimi
Φ_d	: Fotobozunma kuantum verimi
Φ_Δ	: Singlet oksijen kuantum verimi
Φ_Δ^{Std}	: Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi
λ_{Em}	: Maksimum emisyon dalga boyu
λ_{Ex}	: Maksimum eksitasyon dalga boyu
λ_{max}	: Maksimum absorpsiyon dalga boyu

τ_F : Floresans Ömürleri
 τ_0 : Doğal radyoaktif ömrü



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

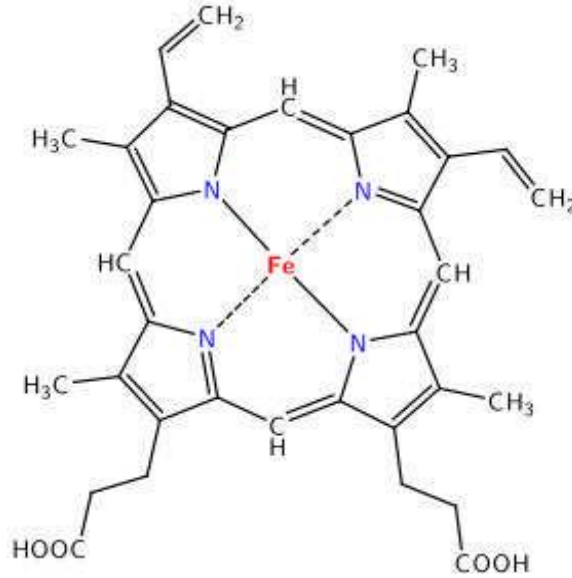
Klasik anlamda, bir metal katyonunun organik veya inorganik moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşiği denir. Bu bileşiklerde katyona (merkez atoma) bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligant denir. Ligantlar iki veya daha fazla donör atomu içerdiğinde, merkez atoma bağlanarak bir veya daha fazla halkalı bileşikler oluşturur. Oluşan bu halkalı bileşiklere şelat kompleksleri denir [1]. Ligantlar merkez atoma elektron çifti vererek koordine kovalent bağları oluşturur. Koordinasyon bileşiği adı “koordine kovalent bağ”dan gelmektedir. Koordine kovalent bağlar, kovalent bağlardan farklı olarak liganttan metale bir elektron çifti verilmesi sonucu oluşur. Kovalent bağlarda ise bağı oluşturan her bir atom birer elektron vererek bağ oluşumunu sağlar. Koordinasyon bileşikler aynı zamanda bir asit-baz katılmasıdır. Bağ oluşumu sırasında metale elektron veren ligant Lewis bazı, liganttan elektron alan merkez atom Lewis asidi olarak davranır [2].

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı hakkında ilk çalışmalar Danimarkalı Kimyager S. M. Jorgensen (1837-1914) ve İsviçreli Alfred Werner (1866-1919) tarafından gerçekleştirilmiştir. Werner’in koordinasyon teorisi üzerine çalışmaları kendisine 1913 yılında Nobel ödülünü kazandırmıştır [3].

Koordinasyon bileşiğinde merkez atomuna veya katyona bağlanan donör atomların sayısına bileşiğin koordinasyon sayısı denir. 2 ile 12 arasında değişen koordinasyon sayısında en çok rastlanan 4 ile 6’dır. Koordinasyon sayısı, Werner’in açıkladığı şekliyle yardımcı valensle belirlenir. Yardımcı valensler katyona bağlı nötr veya yüklü gruplar olabilir [4]. Werner’in teorisine göre esas valens ve yardımcı valens olmak üzere 2 tür valens vardır. Esas valens koordinasyon bileşiğindeki merkez atomun oksidasyon sayısı, yardımcı valens ise merkez atomdaki koordinasyon sayısıdır. Zamanla koordinasyon bileşiklerinin yapılarını ve bağ özelliklerini açıklamada bir çok teori ileri sürülmüştür. Ortaya çıkan her teori zaman içerisinde yetersizliğinden dolayı bir yeni teori ortaya çıkmasına neden olmuştur. Metalin s, p ve d orbitallerinden meydana gelen hibrit

orbitaller yardımıyla koordinasyon bileşiklerini geometrilerini açıklayan Valens Bağ teorisinden sonra merkez atomun d orbital enerjilerindeki yarılmayı açıklamak üzere kullanılan elektrostatik yaklaşım Kristal Alan Teori olarak bilinir. Bütün bileşiklerin moleküler yapıda olduğu ve merkez atom ile ligantlar arasındaki bağların orbital örtüşmesi sonucu oluştuğu kabulünü yapan Moleküler Orbital Teori ve son olarak da Ligant Alan Teoridir [4].

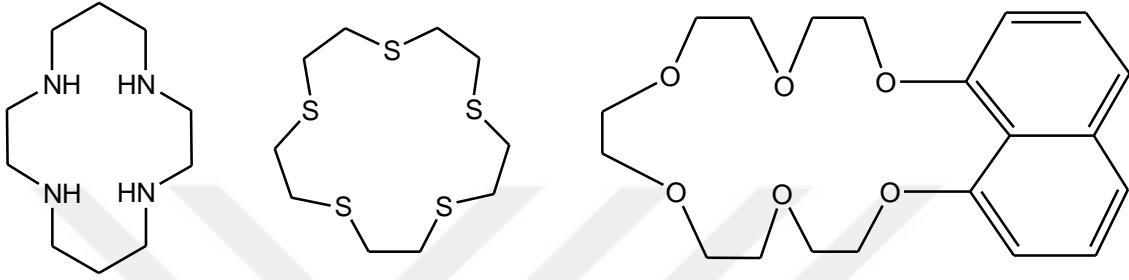
Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik birer örnekleridir [5]. Canlı yaşamının devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu, demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu bir şelat bileşiğidir. Bileşiklerin yeşil pigmenti olan fotosentez olayını katalizleyen klorofil de bir magnezyum pirol şelatıdır. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleriyle meydana getirdikleri birçok kompleksler biyolojik sistemde katalizör görevi gören enzimleri oluştururlar. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutmaktadır [6].



Şekil 1. Hemoglobin

1.2. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik bileşikler; en az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3'ü donör karakterli olan halka sistemlerine denir. Makrosiklik halkada bulunan heteroatomlar genelde oksijen, azot, kükürt olduğu gibi nadir de olsa fosfor, arsenik, silisyum gibi diğer atomlar da olabilir [7].



Şekil 2. Azot, kükürt ve oksijen donör atomları içeren bazı makrosiklik bileşikler

Ftalosiyanimler, kriptandlar, porfirazinler, polieterler, politiyoeterler ve poliaminler gibi makrosiklik bileşik sınıfında yer alır. Makrosiklik yapılardan olan polieterler, politiyoeterler ve poliaminler çok ilginç ve farklı iyon bağlama özellikleri gösterirler. Özellikle polieterler alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı kuvvetli affinite gösterirler. Bundan dolayı biyolojik sistemlerde “iyon taşıyıcı molekül” olarak kullanılırlar [8].

Makrosiklik bileşiklerin metallerle oluşturduğu kompleks reaksiyonlarda makrosiklik halkanın kavite çapı (boşluğu) oldukça önemlidir. Bu sebeple makrosiklik bileşikler üzerine yapılan çalışmalar bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezleri üzerine yoğunlaşmıştır [9,10].

Makrosiklik halkanın çapı, metal iyonunun çapının uygunluğu, makrosiklik halkadaki hetero atomların sayısı, makrosiklik halkanın sterik etkisi, kompleks oluşumundaki bağların sayısı ve türü gibi özellikler makrosiklik komplekslerin oluşum hızı ve termodinamik kararlılığını etkiler [11].

Katyonlar, makrosiklik bileşiklerin oluşumu esnasında reaksiyon verimini büyük ölçüde etkiler. Reaksiyon gerçekleşirken metal atom veya iyonu düz zincirli bileşiğe bağlanarak kompleks oluşturur ve tıpkı bir şablon gibi davranarak reaksiyonun ikinci kademesinde halkanın kapanmasını sağlar. Bu etkiye "template etki" denir [12,13].

1.3. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler, (kısaca Pc) ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetik anhidrit ile *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak bir rastlantı sonucu bulunmuştur [14].

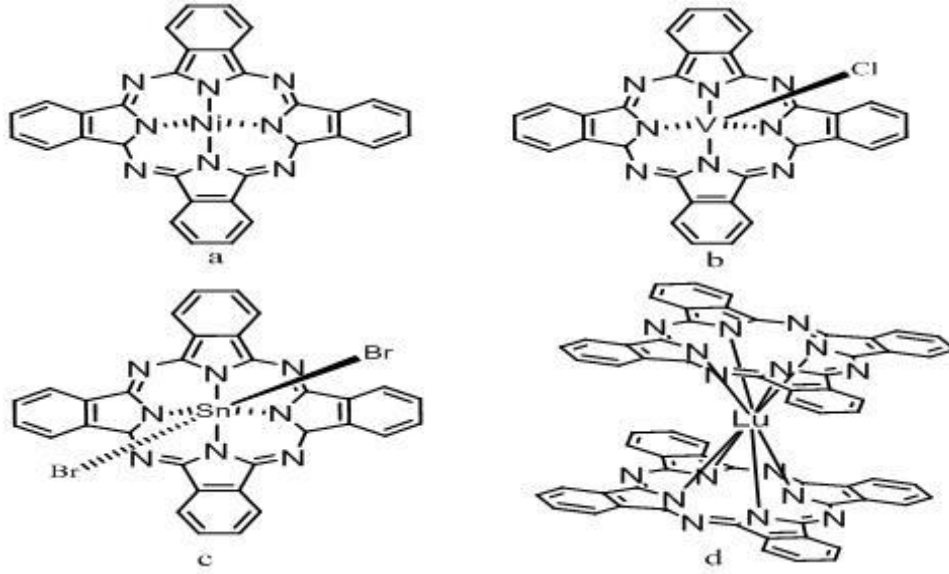


Şekil 3. Metalli ve metallsiz ftalosiyanimler

1927’de De Diesbach ve Von Der Weid, *o*-dibromoksilen ve dibromobenzen’i bakır siyanür ile ısıttıklarında koyu mavi bir bileşik olduğunu görmüşlerdir [15]. Ftalosiyanim eldesi ile ilgili bir çalışma da 1928 yılında İskoçya’da bir boya şirketinde üretim sırasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş mavi-yeşil renkli bir kompleks belirlenmiştir [16].

Metalli ve Metallsiz Ftalosiyanimlerin yapıları Linstead ve arkadaşları tarafından 1929’da başlayan uzun bir çalışma sonrası 1934’te yayınlanmıştır [17]. Ftalosiyanim ismi de ilk kez bu grup tarafından kullanılmıştır[18]. Ftalosiyanim yapısının asıl aydınlatılması için X-ışını difraksiyon (kırınım) analizleri Robertson tarafından gerçekleştirilmiştir [19]. 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek ve patenti alınarak piyasaya sürülen ftalosiyanim boyası bir ftalosiyanim polisülfonattır [20, 21].

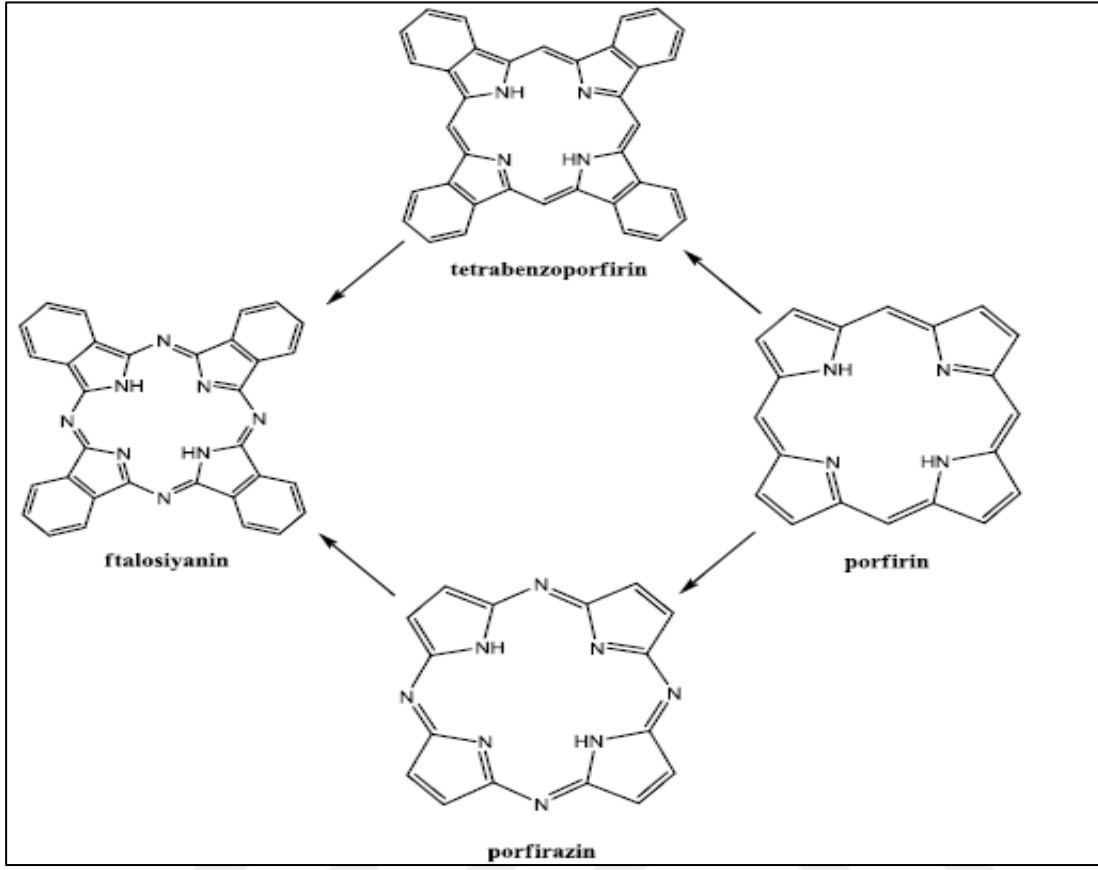
Metalli ftalosiyanim için ideal geometriler Şekil 4’de verilmiştir. a) kare düzlem b) kare piramit c) oktahedral ve d) sandviç şeklindeki yapılardır.



Şekil 4. Metal ftalosiyanın ideal geometrileri

Ftalosiyanın kelimesi yunanca nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) terimlerinden türetilmiştir. Ftalosiyaninler dört tane pirol türevinin azo-metin bağlarıyla birbirine bağlanmasıyla oluşan 18 π elektrona sahip makrosiklik bileşiklerdir. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyaninler (Pc), yapısal olarak porfirinlere benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar [22]. Makrosiklik halkaya nötrlük iki proton veya bir metal iyonu bağlanmasıyla sağlanmaktadır. Ftalosiyanın molekülü çok gergin yapıda olup, dört izoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelir. Metallsiz ftalosiyanın sentezinde ürün verimi metalli ftalosiyaninlerinkine göre daha düşüktür. Çünkü metalli ftalosiyanın sentezinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin artmasını sağlar. Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan izoindolün hidrojen atomları metal iyonu ile yer değiştirerek metalli ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar [23].

Ftalosiyanın yapısı doğal olarak bulunan porfirin halka sistemine benzerdir. Porfirin yapısı, dört pirol biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanın molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun azo azotları ile bir arada tutunması ile oluşur. Ftalosiyaninde porfirin halkası gibi 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir (Şekil 5) [24].

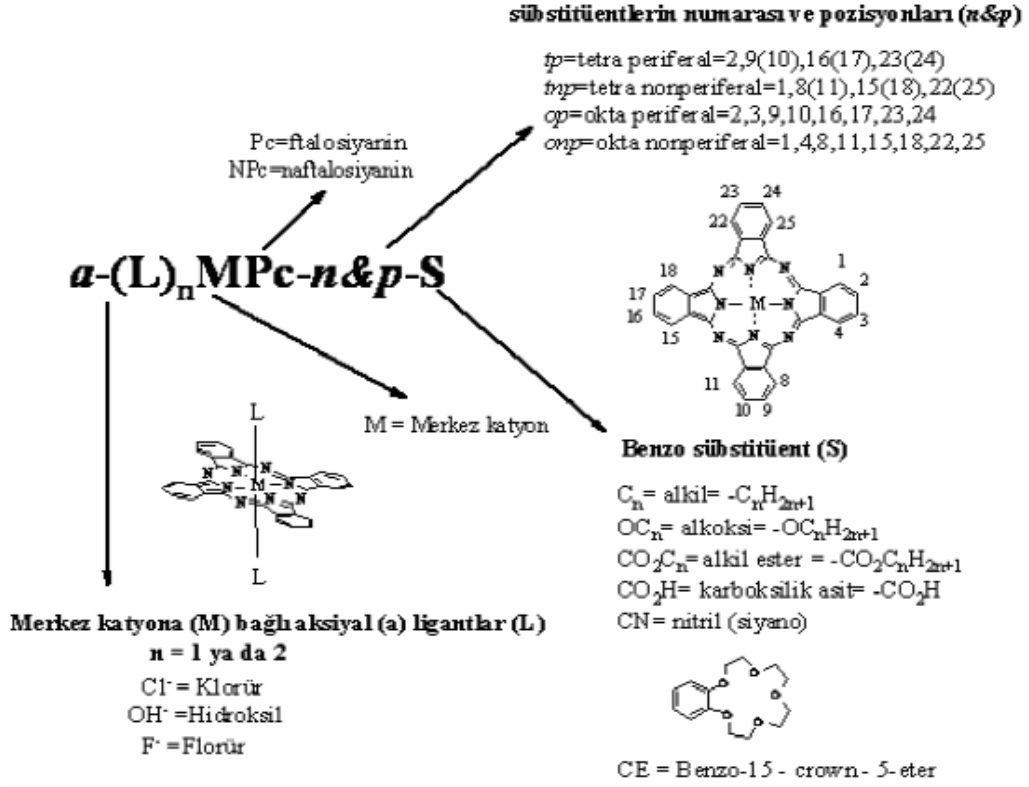


Şekil 5. Ftalosiyeninlerin porfirin ile ilişkisi

1.4. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Metal içeren ftalosiyeninlerde katyon ftalosiyeninden önce yazılırken MPc olarak (örnek FePc), metal içermeyen ftalosiyeninlerde ise H₂Pc yada sadece Pc olarak kısaltma yapılabilir [25].

Ftalosiyeninlerin adlandırılması şekil 6'daki gibidir.

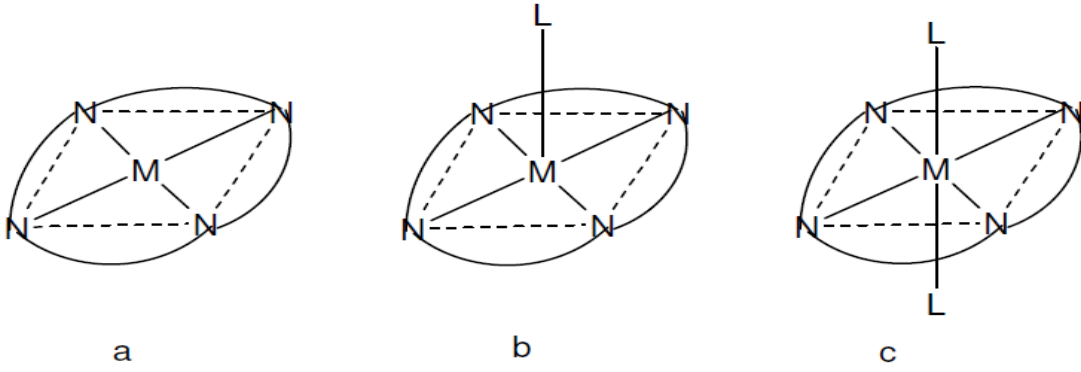


Şekil 6. Ftalosiyaninlerin adlandırılması

1.5. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

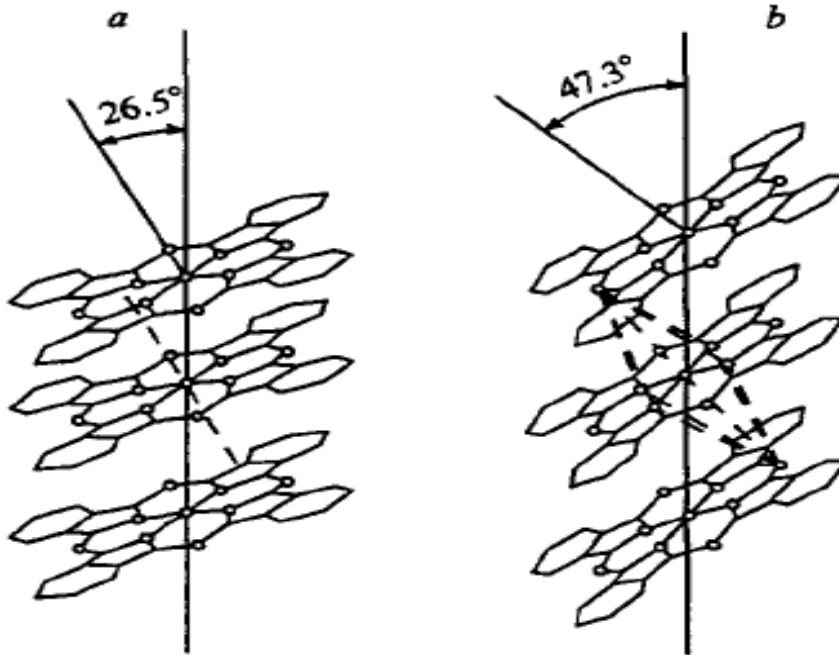
Çoğu ftalosiyaninler yüksek sıcaklıklarda bozunur. 500 °C'nin üstünde ve yüksek vakum altında buharlaşır ve süblimleşirler. Ftalosiyaninler yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-4} Scm⁻¹ arasında değişmektedir [26].

Metalli ftalosiyanin bileşiği D_{4h} simetrisindedir ve kare düzlemsel yapıdadır (a). Çeşitli moleküllerin aksiyel olarak metale bağlanmasıyla beş koordinasyonlu kare piramit yapı (b) veya altı koordinasyonlu oktahedral yapı (c) meydana gelir (Şekil 2.8) [27, 28].



Şekil 7. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı.

Ftalosiyanın bileşiklerinin üretim şekline göre değişen birçok kristal yapısı mevcuttur [29]. En önemli kristal yapıları α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, komşu moleküldeki mezo atomları ile bağlı olarak oktahedral yapıya sahiptir. Bununla beraber α -formu daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanın moleküllerini içermektedir.



Şekil 8. α -MPc ve β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.

1.6. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninlerin kararlılığı merkez kavitenin çapı ile metal atomunun atomik çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyeninlerin merkez kavitesinin çapı 1.35 \AA 'dur. Metallerin atomik çapları bu değerden önemli düzeyde büyük veya küçük olduğu zaman metal atomları ftalosiyeninden kolaylıkla ayrılabilir [30].

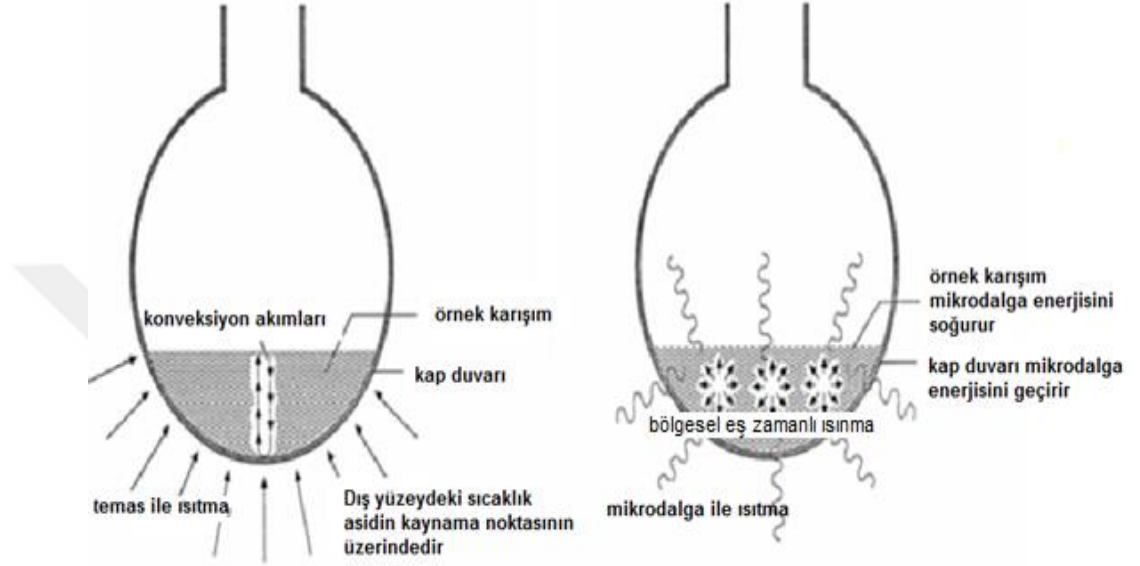
Metalli ftalosiyeninlerin elektrovalent ftalosiyeninler ve kovalent ftalosiyeninler olmak üzere genel olarak iki tipi vardır. Elektrovalent ftalosiyeninler organik çözücülerde çözünmeyip genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler. Vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir. Kovalent ftalosiyeninler elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Kloronaftalin, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda $400-500 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

1.7. Mikrodalganın Tanımı ve Özellikleri

Ftalosiyenin bileşiklerindeki sentezinde yeni yöntemler geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Amaç bu yeni yöntemlerle daha ekonomik, daha verimli ve kısa sürede bu reaksiyonları gerçekleştirmektir. Bu yöntemlerin başında mikrodalga enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelmektedir. Mikrodalga enerjisi kullanılarak bu reaksiyonlar daha kısa sürede gerçekleşmekte ve daha verimli olmaktadır. Ayrıca bu reaksiyonlar genellikle çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler [31].

Geleneksel ısıtma yöntemleriyle (kondüksiyon ile ısıtma) kimyasal reaksiyonlar bir dış ısıtma kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, ısının çözücüye ve reaktiflere ulaşması için önce reaksiyon kabının ısınması gerekmektedir. Kullanılan maddelerin ısı iletkenlikleri düşük olduğu için bu yöntem oldukça yavaştır. Kabin ısınması ve ısının iletilmesi sırasında konveksiyon akımlarından dolayı bir sıcaklık gradienti meydana gelir ve sadece ısıtılmak istenen sıvının küçük bir kısmı dışardan uygulanan

sıcaklığa erişebilir. Dolayısıyla homojen bir ısınma sağlanamaz. İstenen iç sıcaklığa ulaşmak için, kabın yüzeyinin gereğinden fazla ısıtılması gerekmektedir. Mikrodalga ile ısıtma yönteminde ise mikrodalgalar direkt olarak moleküllerle etkileşir ve tüm maddeyi eşzamanlı olarak ısıtır, sıcaklıkta hızlı bir artışa neden olurlar (Şekil 9), [32]

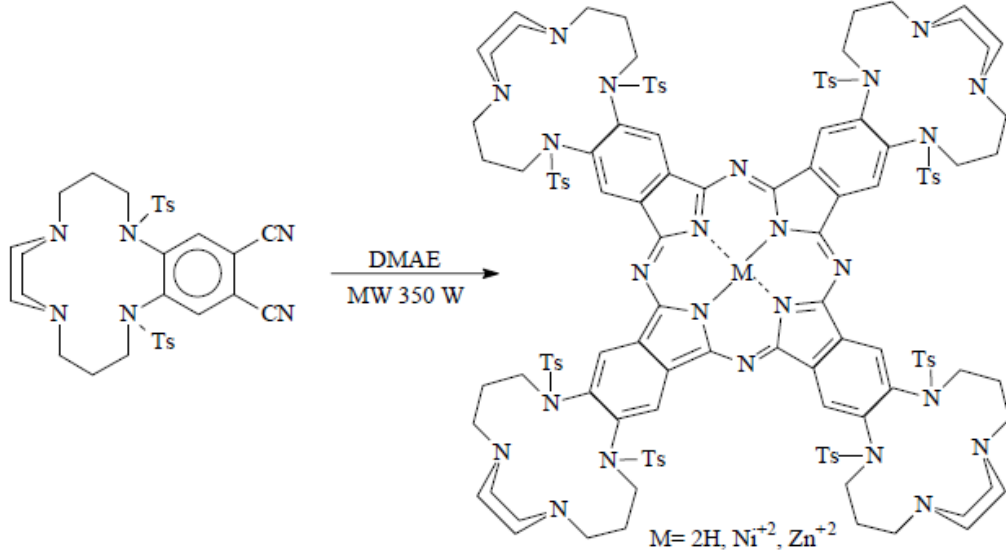


Şekil 9. Konveksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma

Mikrodalga yöntemini kullanmanın yararları:

- * Reaksiyonların çok hızlı gerçekleşmesi,
- * Ürünlerin yüksek saflıkta olması,
- * Yan ürünlerin indirgenmesi,
- * Ürünlerin yüksek verimde olması,
- * Klasik sentez metotlarını kolaylaştırması ve geliştirmesi şeklinde sıralanabilir.

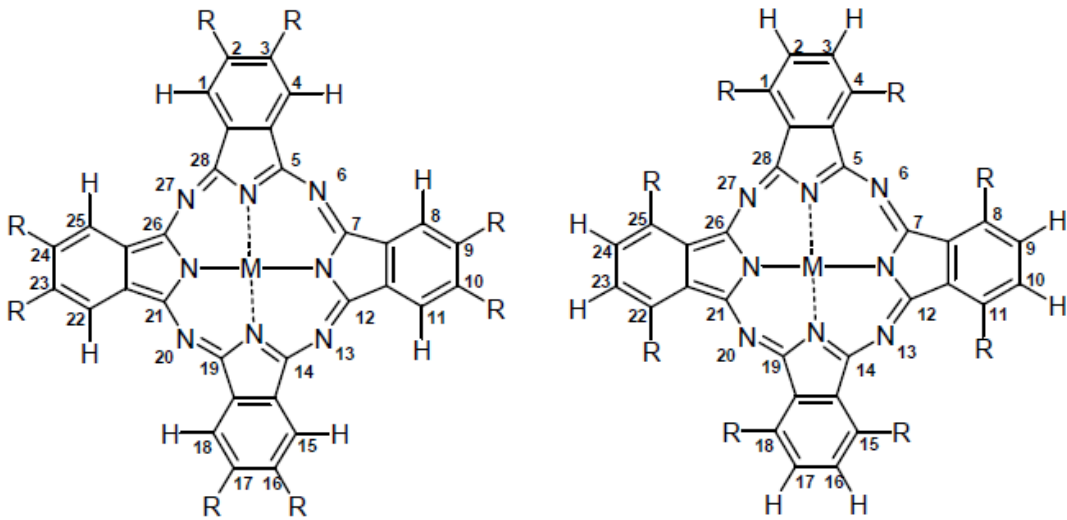
2007 yılında Prof. Dr. Halit KANTEKİN ve çalışma grubu tarafından mikrodalga enerjisi ile ilk ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir. 14- üyeli tetraaza makrosiklik grup içeren metallsiz ftalosiyanın ve Ni(II), Zn(II) metalli ftalosiyanın türevleri mikrodalga enerjisi ile 350W ve 175 °C de 8 dakikada sentezlenmiştir (Şekil 10), [33].



Şekil 10. Mikrodalga ile sentezlenen ftalosiyanimler

1.8. Ftalosiyanimlerin Çözünürlük Özellikleri

Ftalosiyanimlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferik pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla süstitüsüyonu veya merkez atoma aksiyal ligantlar bağlanmasıyla artırılabilir. Süstitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 veya 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra- ve okta- süstitüe ftalosiyanimler 2,3- ve 1,4- süstitüe olarak adlandırılırlar (Şekil 11), [34].



Şekil 11. 2,3- ve 1,4-Süstitüe Ftalosiyanimler

Çözünürlük problemini çözmek için iki çözüm önerilmektedir:

1) Ftalosiyanimlere periferal veya non-periferal konumlardan sübstitüentler eklemek,

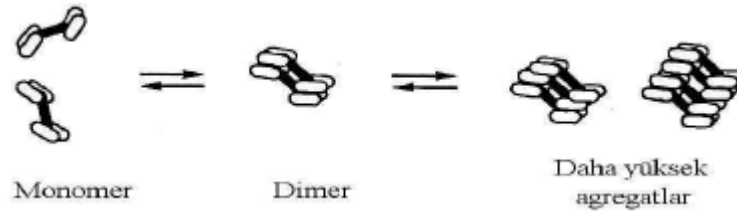
2) Ftalosiyanimin düzlemi üzerinden çözücü ile etkileşime girebilecek bir metal iyonu tercih etmek.

3) Ftalosiyanimlerin katyonik veya anyonik formlarının hazırlanması

Çözünürlükte özellikle periferal konumlardaki sübstitüentlerin kullanılması yoluna başvurulur. Sübstitüe gruplar olarak alkil, alkoksi, alkilsülfanil gibi uzun zincirli ve hacimli gruplar, apolar çözücülerde çözünürlüğü sağlar. Sülfonyum, zincirli ve hacimli gruplar apolar çözücülerde karboksi veya kuaterner amonyum grupları gibi polar yapıların sübstitüsyonu ile su veya polar çözücülerde çözünürlük sağlanır [35].

1.9. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri

Agregasyon, aynı tip atomların veya moleküllerin bir sıvı içerisinde moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı bir araya gelip kümelenmeleridir. Bu kümelere agregat adı verilir (Şekil 12).



Şekil 12. Agregasyon olayının temsili gösterimi

İki veya daha fazla ftalosiyanim halkası moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı yüz yüze (H tipi) veya yan yana (J tipi) istiflenerek dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler (Şekil 13).



Şekil 13. Ftalosiyanimlerde olası agregasyon tipleri

Agregasyon ftalosiyanimlerin uygulama alanlarında çeşitli engeller oluşturabilir. Ayrıca agregasyon yapı analizleri için problem teşkil etmektedir. Agregasyon UV-vis. spektrumlarında absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kaymasına (maviye kayma) ve genişlemesine yol açar. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında ise agregasyon sonucu daha yayvan pikler meydana gelir ve eşleşmeler gözlenemez.

Ftalosiyanimlerde agregasyonun sebepleri şöyle sıralanabilir;

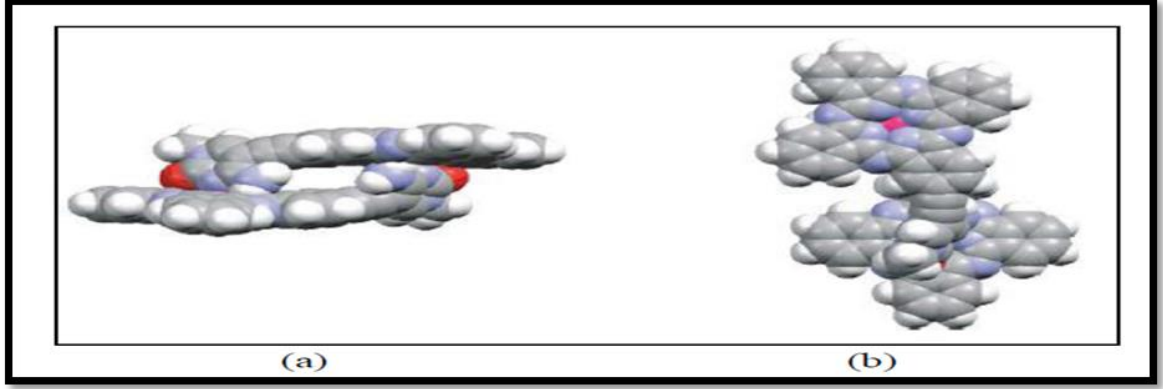
Süstitüent Etkisi: Hidrofobik gruplarla süstitüe olmuş ftalosiyanimlerde hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğilimi, su içerisinde dimer oluşmasına sebep olabilir. Bu nedenle ftalosiyanimler genellikle su içerisinde çözüldüklerinde agregasyon yapmaktadırlar. Süstitüe gruplar nonperiferal konumlarda yerleştiklerinde, nonperiferal yapılar halka düzlemselliğini bozduğundan agregasyon azalır [36].

Metal Etkisi: Ftalosiyanimlerin merkezinde bulunan metal iyonu (Co, Zn, H₂, Bi, Mg, vb.), süstitüentlerin ve çözücünün de etkisiyle dimer molekül oluşturmaya elverişli ise agregasyona sebep olabilir. Ftalosiyanimin molekülünde dimerleşmeyi önleyebilmek amacıyla, aksiyel ligant yerleştirme yoluna gidilebilir.

Çözücü Etkisi: Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) arttıkça ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-vis. spektrumunda monomer yapıly ftalosiyanimlerin Q bandlarının şiddeti azalır ve maviye kayma olur.

Konsantrasyon Etkisi: Molekülün çözelti içindeki konsantrasyonunun artmasıyla, moleküller birbirine yaklaşıcağı için agregasyon artabilir.

Sıcaklık Etkisi: Sıcaklık arttıkça moleküller birbirinden uzaklaşıcağı için agregasyon azalır[37].

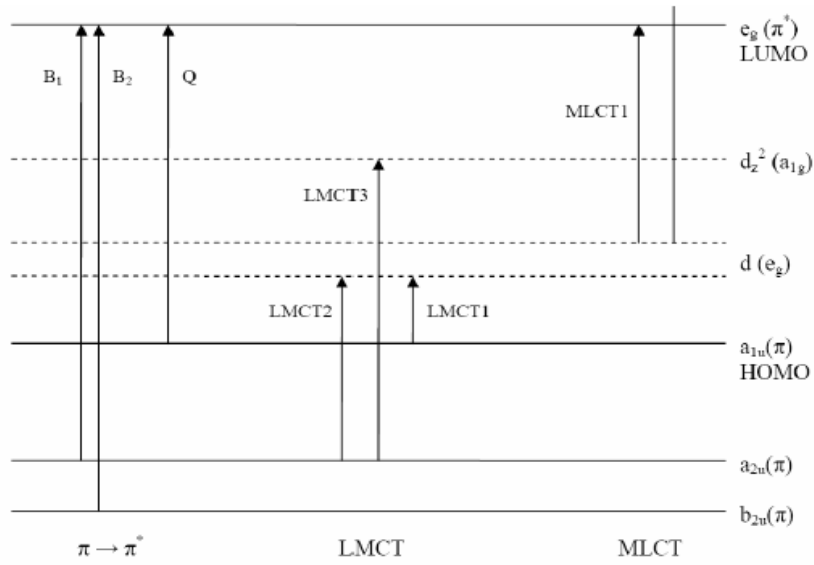


Şekil 14. (a) Agregasyona uğramamış (b) Agregasyona uğramamış ftalosiyanın modelleri

1.10. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

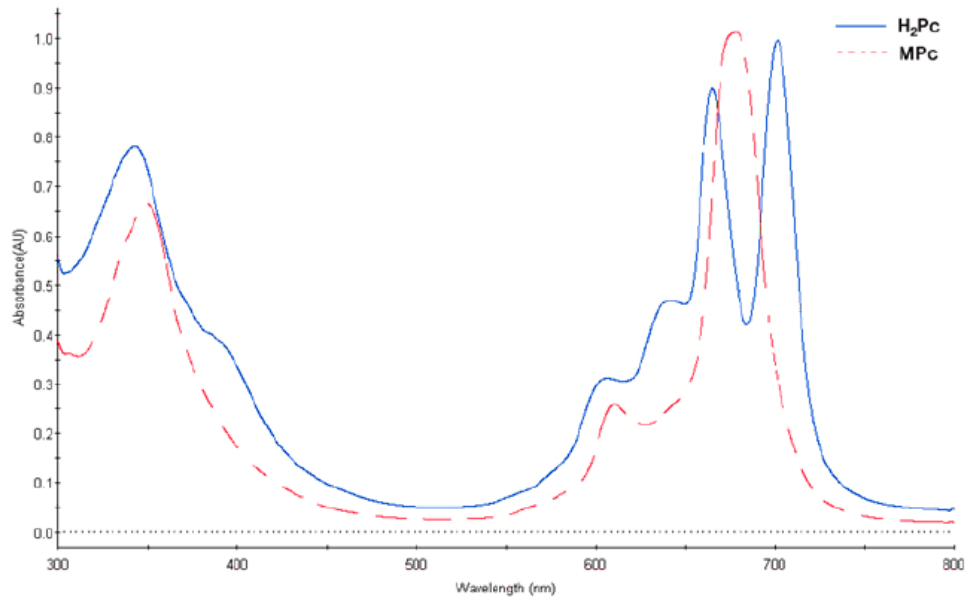
1.10.1. UV/Vis Spektroskopisi

Ftalosiyaninler görünür ışığı absorpladıklarından renkli maddeler olup genellikle mavi ve yeşil renklere görünürler ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon bandları verirler. Ftalosiyaninler UV-vis bölgede karakteristik pikler verirler. 650-720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300-400 nm arasında genellikle daha düşük şiddette B (SORET) bandı görülür. Şiddetli Q bandı en yüksek enerjili dolu molekül orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 15). Spektrumda görülen diğer absorpsiyon pikleri Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LMCT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir [38].



Şekil 15. MPC'lerin enerji diyagramı

Q bandının şekli molekülün simetrisiyle yakından ilgilidir. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc'lerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye sahip metallsiz Pc'lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılr [39] (Şekil 16).



Şekil 16. Metalli (MPc) ve metallsiz (H₂Pc) ftalosiyanınların genel UV-vis spektrumları

Q bandının yeri ve şiddeti kullanılan çözücüye, konsantrasyona, merkezdeki metale ve periferik olmayan konumdaki süstitüentlere göre değişebilir. Daha polar çözücüler kullanıldığında yada konsantrasyon yüksek tutulduğunda agregasyon arttığından Q bandının solunda bir omuz oluşur, dolayısıyla şiddetinde belirgin bir azalma görülür. Benzer şekilde halkanın geometrisi de bandın şiddetini değiştirebilir. 4 koordinasyonlu sitemlerde agregasyon sıklıkla görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Süstitüenler ise bandın şiddetinden çok yerini değiştirir. Periferik olmayan konumdaki süstitüenlerin elektron verici grupları Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur. Bilindięi gibi Pc'lerde π konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur.

1.10.2. İnfrared Spektroskopisi

Metalli ftalosiyanınların IR spektrumları kısmen karmaşık olmakla birlikte benzerdir. Aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3030 cm^{-1} de, C-C gerilme titreşim bandı 1600 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} civarında, düzlem dışı C-H eğilme bantları $750\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür. Metalsiz Pc'ler 3298 cm^{-1} civarında görülen N-H gerilme titreşim bandı ile metallerden ayrılır.

1.10.3. NMR Spektroskopisi

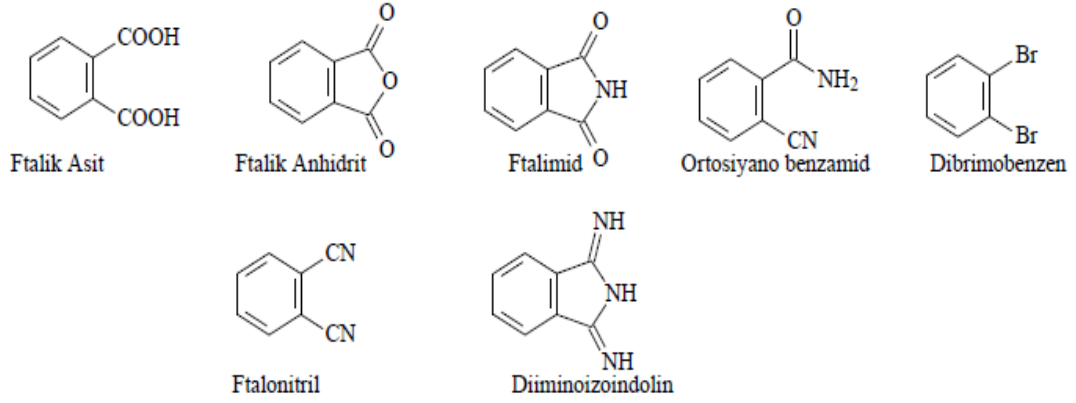
^1H -NMR spektroskopisi temel olarak hidrojen (^1H) ve karbon-13 (^{13}C) gibi çekirdeklerin manyetik özelliklerinden faydalanılarak oluşturulmuş bir spektroskopi çeşididir.

Uygun çözücülerde çözünen ftalosiyanınların sentezi, NMR ölçümlerinin yapılmasını mümkün kılmıştır. ^1H -NMR spektrumlarında en ilginç nokta, düzlemsel yapıdaki aromatik 18π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki ($-\text{NH}$) protonlarının TMS' den daha kuvvetli alana (negatif ppm) kaymasıdır [40].

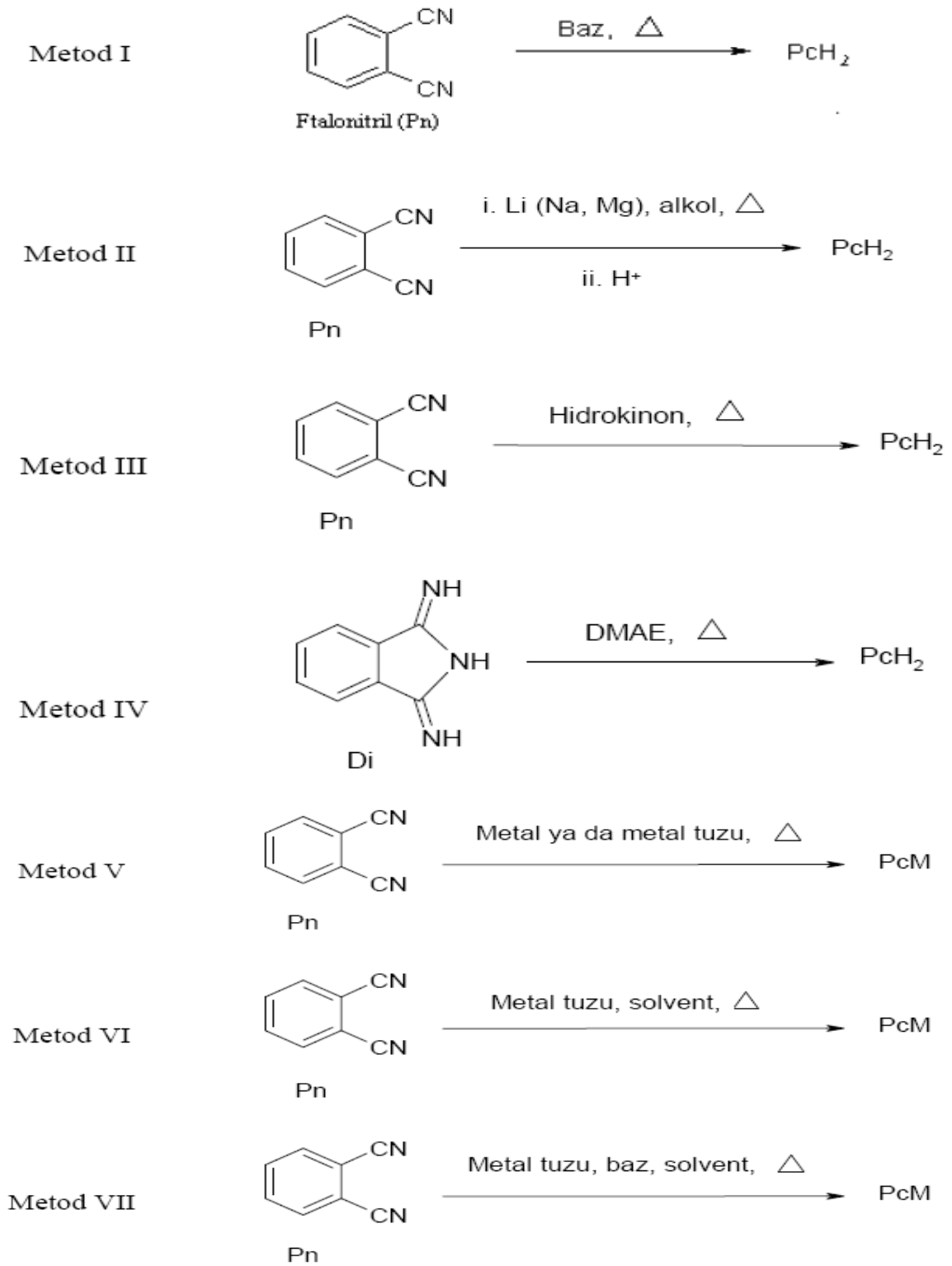
^1H -NMR spektrumlarında substitue olmamış MPC'lerin periferik ve non-periferik pozisyondaki Hidrojen atomlarının sinyalleri eşit şiddette gözlenir. Okta substitue ftalosiyanınlar düzgün spektrumlar verirken tetra substitue ftalosiyanınların sinyalleri genellikle yayvandır. Bunun nedeni okta substitue ftalosiyanınlar tek bir izomerdan oluşurken tetra substitue Pc'lerin izomer karışımı halinde bulunmalarıdır.

1.11. Ftalosiyanın Genel Sentez Metotları

Ftalosiyanınlar genellikle ftalik asitler, ftalonitriller, ftalik anhidritler, ftalimidler, diiminoisindolinler ve o-siyanobenzamidler gibi orto dikarboksilik asit türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler (Şekil 17). Metalsiz ftalosiyanınlar ftalonitril ve aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Bir diğer yol ise elektrovalent metalli ftalosiyanınların komplekslerinden metalin çıkarılması metodudur. Bu yol metalsiz ftalosiyanınların eldesinde kullanılan en genel yöntemdir [41].

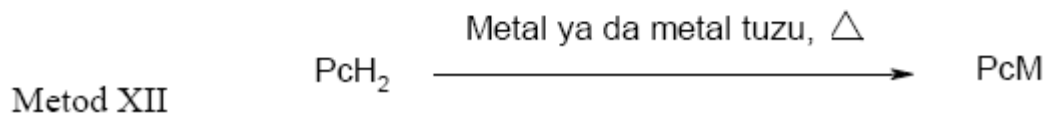
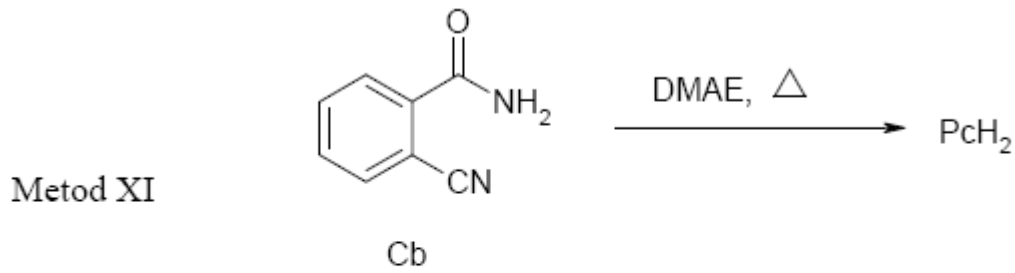
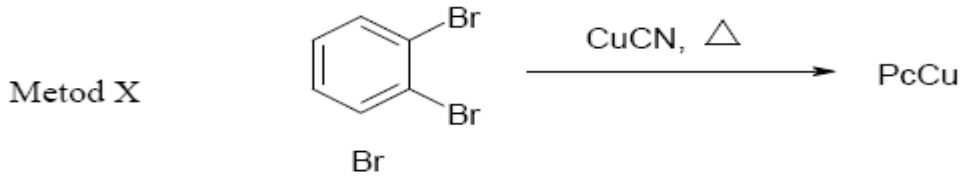
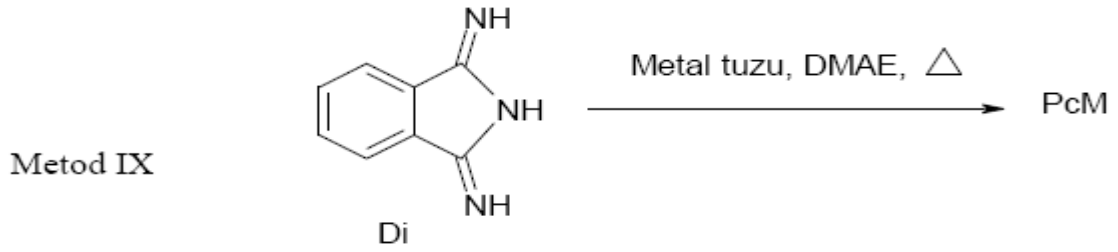
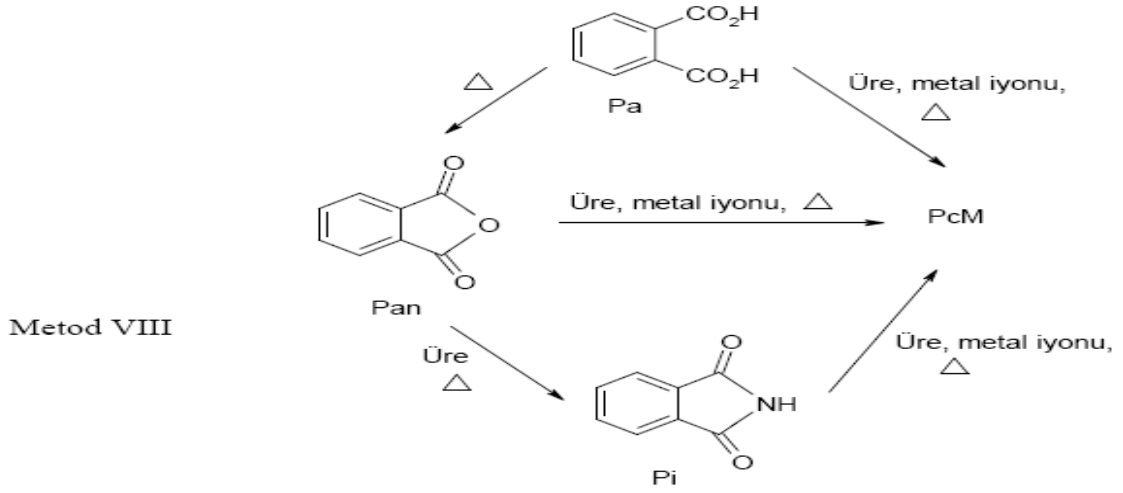


Şekil 17. Ftalosiyanınları elde etmek için kullanılan başlangıç maddeleri



Şekil 18. Ftalosiyanın genel sentez metodları

Şekil 18'in devamı



Metod XIII Daha önce sentezlenen ftalosiyeninlerin modifikasyonu ile ftalosiyenin sentezi

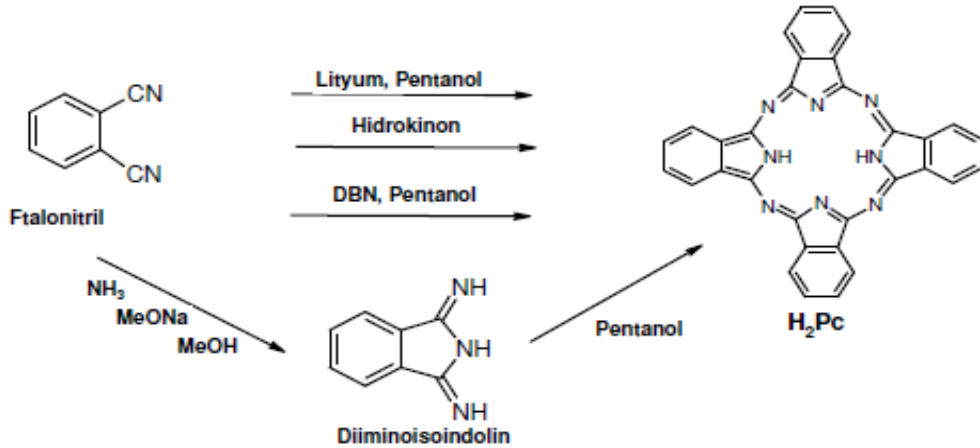
1.12. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyenin Sentezi

1.12.1. Metalsiz Ftalosiyenin (H_2Pc) Sentezi

Genelde ftalonitrilden (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyenin sentezi yontemi kullanılır. Bunun nedeni endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten ftalosiyenin elde edilmesi daha ekonomik olsa da laboratuvar çalışmalarında ftalonitril kullanılarak daha saf ve verimli ürünlerin daha kolay elde edilmesidir.

Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyeninler elde edilebilir (Şekil 19). Bu metotlar şöyle ifade edilebilir :

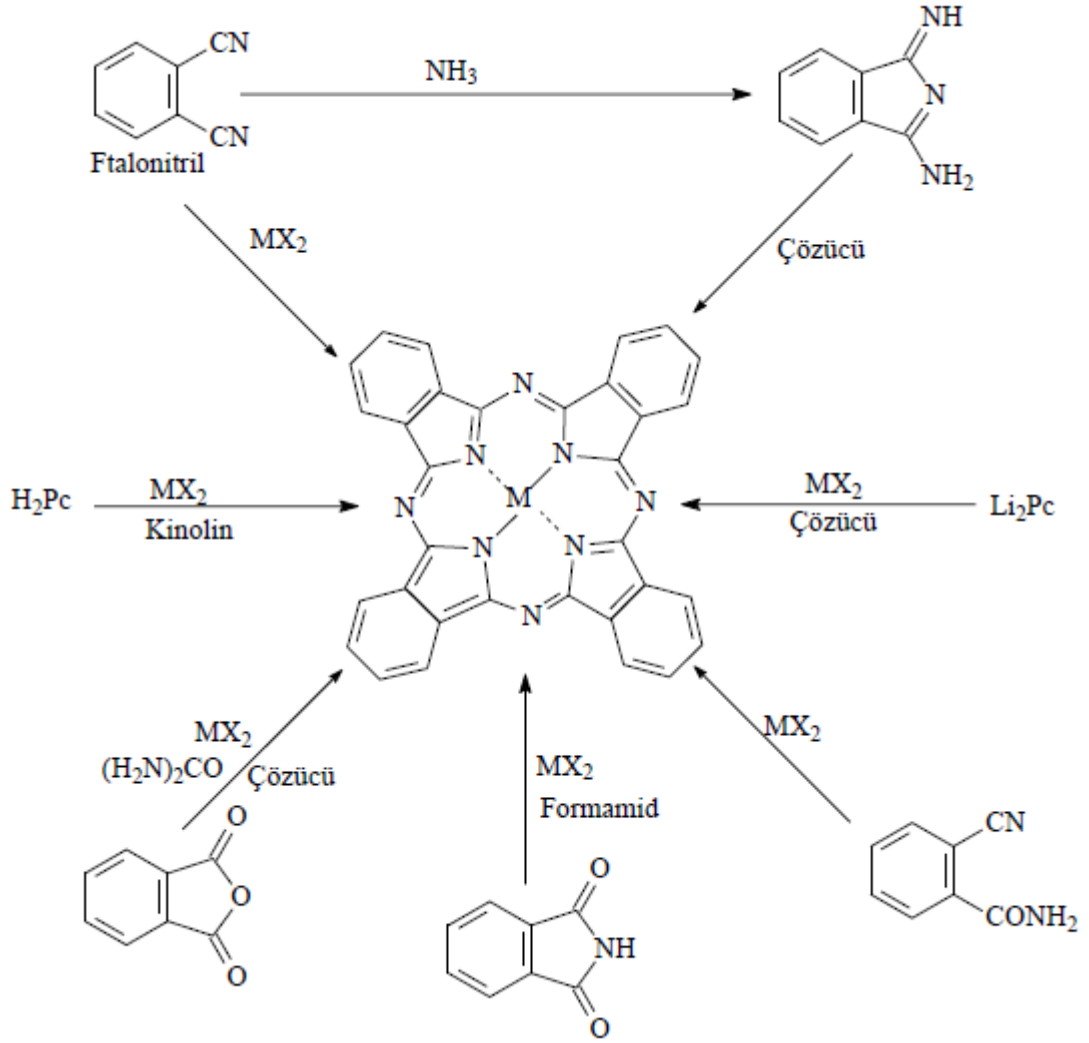
- Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan diiminoizoindolin oluşumu ve buradan metalsiz ftalosiyanini oluşturması,
- Ftalonitril için gerekli indirgeyici katkı maddesi olan hidrokinon içinde siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) hazırlanması sağlanır.
- Pentanol içinde çözünmüş ftalonitril geri soğutucu altında, lityum çözeltisi ile reaksiyona sokularak, uygun bir şekilde elde edilen Li_2Pc 'in seyreltik sulu asit çözeltisiyle demetalizasyona uğratarak elde edilebilir
- Ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyon için etkili maddeler olan DBU (1,8 diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) gibi bazlar arasındaki reaksiyondan metalsiz ftalosiyenin eldesi [42].



Şekil 19. Metalsiz ftalosiyeninlerin elde edilmiş şeması

1.12.2. Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyenin kompleksi, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoizoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. Ayrıca metallsiz Pc ya da Li_2Pc ile metal tuzu reaksiyonu sonucu metalli Pc oluşturulabilir (Şeki 20).



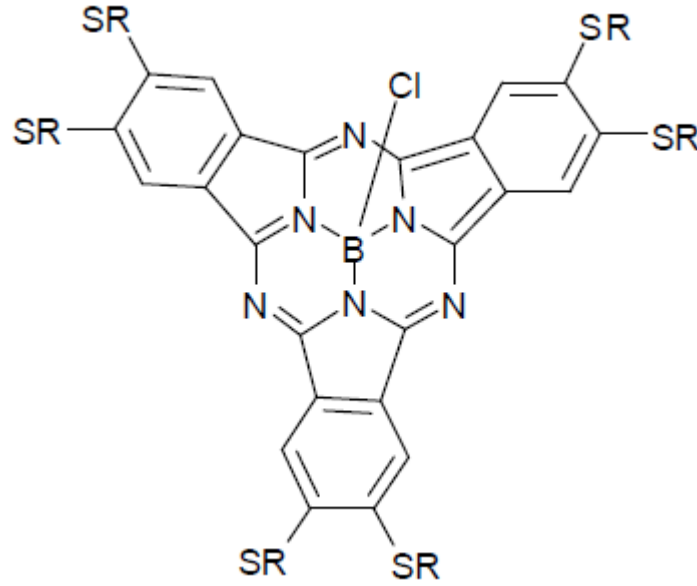
Şeki 20. Metalli ftalosiyenin elde edilme şeması

1.13. Diğ er Bazı Ftalosiyenin Türleri ve Sentezleri

1.13.1. Subftalosiyeninler

B^{+3} gibi küçük iyonlarla elde edilen ftalosiyeninler subftalosiyenin olarak adlandırılırlar. Sub (alt) ftalosiyeninlerden üç adet izoiminoindol alt birimi bulunmaktadır [43]. Merkel ve Ossko tarafından 1972'de ilk kez ftalonitril ile bor halojenürlerinin reaksiyonundan elde edilmiştir [44].

Subftalosiyeninler delokalize olmuş $14-\pi$ elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarında olup, Soret (B) ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyeninlerin diğ er bir türü de subnaftaftalosiyeninlerdir. Subnaftaftalosiyeninler delokalize olmuş $20-\pi$ elektronu ihtiva eden konjuge sistemlerdir. Subnaftaftalosiyeninlerin de UV-vis spektrumunda 302 ve 667 nm'de Soret ve Q bandı benzeri pikler verirler [45].

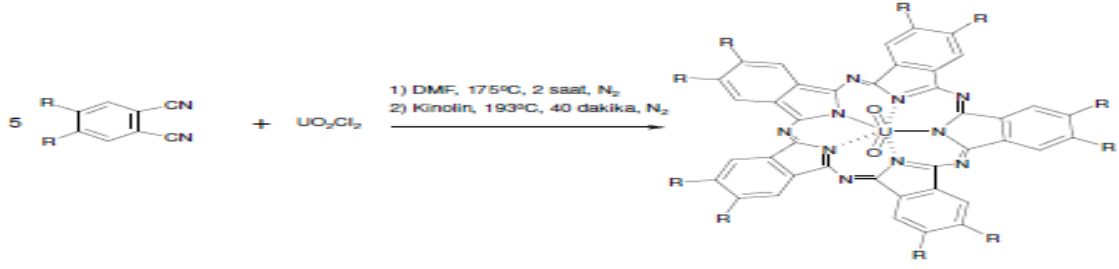


Şekil 21. Subftalosiyenin örneđ i

1.13.2. Süperftalosiyeninler

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyenin kompleksi oluşumu ile sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis(diiminoizoidol) kompleksi yani süperftalosiyenin

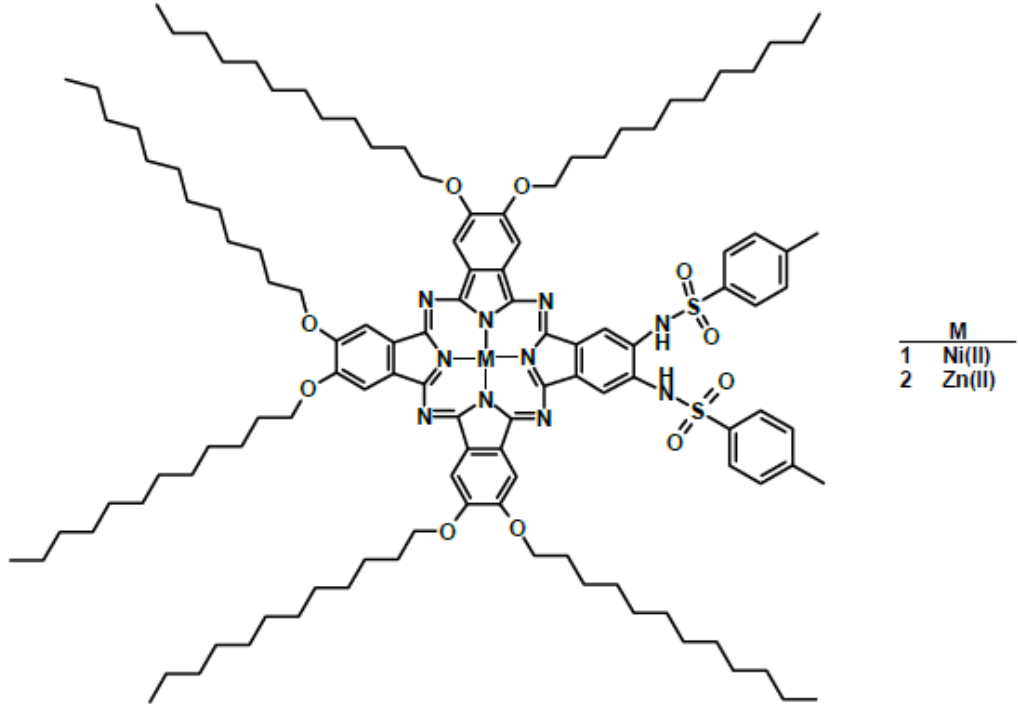
(SüperPc) elde edilir. Süperftalosiyanimler 22π -elektronuna $(4n+2)\pi$ sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyanimler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanim çekirdeğindeki azot atomları ile koordine olmasıyla oluşur (Şekil 22) [46].



Şekil 22. Bir süperftalosiyanimin elde ediliş reaksiyonu

1.13.3. Asimetrik Ftalosiyanimler

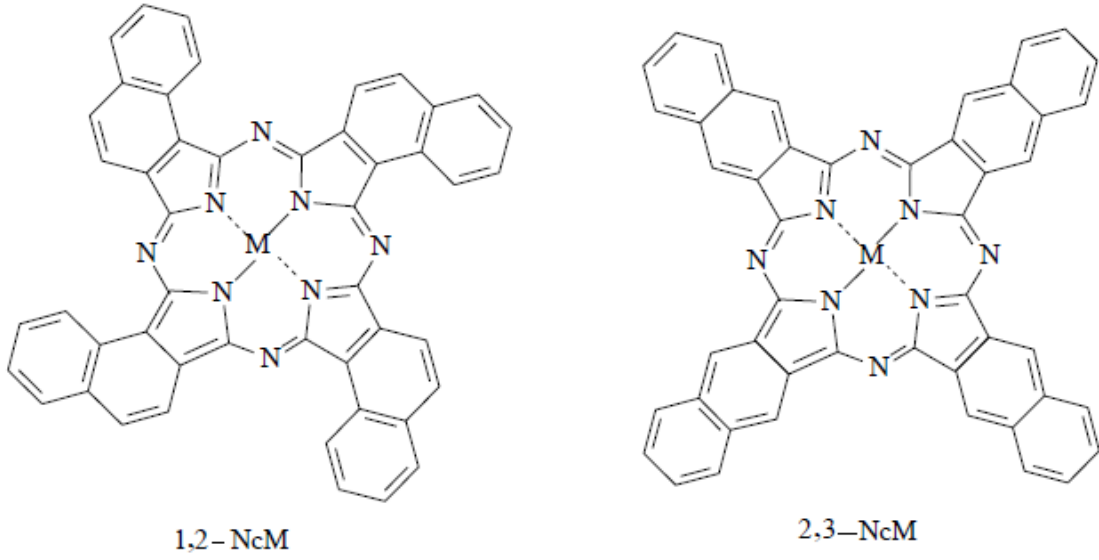
Asimetrik ftalosiyanimler, asimetrik süstitüe bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-substitue hali) veya iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Kobayashi ve arkadaşları tarafından iki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB türünde tek bir ürünün sentezi yapılmıştır. Bu sentez iki ekivalent disiyanobenzo-15-taş-5, iki ekivalent 3,6-difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260 °C' de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç defa farklı çözücü sistemleri ile bazik alümina kolondan geçirilmiştir [47].



Şekil 23. Asimetrik ftalosiyenin örneği

1.13.4. Naftaftalosiyaninler

Bir diğer ftalosiyanin çeşidi de naftaftalosiyaninlerdir. Her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. Işık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verilir. Bu ftalosiyaninlerin eldesinde 1,2-naftaftalonitril bileşiğinden başlanırsa 1,2-naftaftalosiyanin, 2,3-naftaftalonitril bileşiğinden başlanırsa 2,3-naftaftalosiyanin bileşiği elde edilir.



Şekil 24. Naftaftalosiyenin örnekleri

1.14. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyaninlerin ticari alandaki önemi üç faktöre dayanmaktadır.

- I. Parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları,
- II. Yüksek kimyasal kararlılıkları,
- III. Işığa karşı olan dayanıklılıklarıdır.

1.14.1. Boya

Metal içeren ftalosiyaninler maviden yeşile değişen canlı ve parlak renklere sahiptir ve boyamada gösterdiği üstün kaliteden dolayı bulunduğu ilk yıllarda mavi pigment olarak kabul görmüştür. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle bakır ftalosiyanin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Kısa süre sonra ftalosiyaninlerin çeşitli gruplarla substitüsyonuyla tekstil kullanımları için suda çözünür boyalar bulunmuştur [48].

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet, dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir [49].

1.14.2. Kimyasal Sensör

Ftalosiyeninlerin redoks, optik ve elektriksel özelliklerinin belirli koşullarında değiştirilmesiyle sensör olarak kullanımları sağlanmaktadır [50]. Ftalosiyeninler tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında halojen (Cl_2 , Br_2 ve I_2), ozon (O_3) ve azotoksit (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [51]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyeninler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ve farklı organik yarı iletken ftalosiyeninlerin hazırlanabilmesi, ftalosiyeninlerin en büyük avantajıdır.

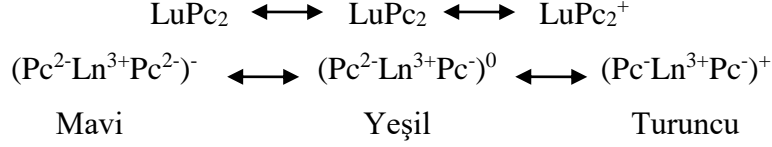
1.14.3. Optik Veri Depolama

Optik veri depolama bilginin depolanması ve istenildiğinde tekrar kullanılabilmesidir. 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 ftalosiyeninler büyük avantaj sağlamaktadır. İnce film haline getirilen ftalosiyenin malzeme üzerine gönderilen noktasal lazer bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [52].

1.14.4. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadırlar. Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyeninler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan elektrokromik ftalosiyeninler, nadir toprak elementlerinin bisftalosiyenin bileşikleridir. LnPc_2 genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, LnHPc_2 formülü ile gösterilen mavi renkli diğer bir ürüne geçilebilir. Bisftalosiyenininin indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{LnPc}^{1-}]$

oldukça ilginç spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır [52].



1.14.5. Sıvı Kristal

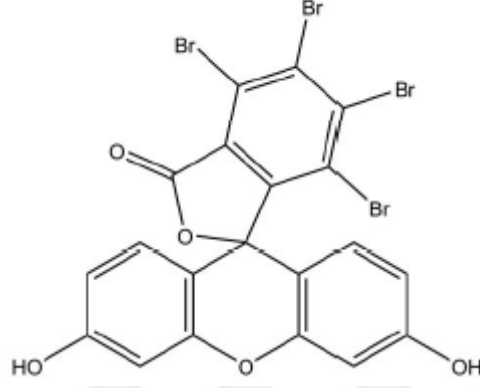
Ftalosiyanın periferik pozisyonlarına farklı sübstitüentler bağlanarak bu bileşiklerin sıvı kristal özellik kazanmaları sağlanır. Katı haldeki sıvı kristal maddeler sıcaklık arttıkça önce opak renkli bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça opak renkli sıvı berrak bir hale dönüşür. Bu opak renkli faza sıvı kristal faz adı verilir. Elektriksel bir yük uygulanması halinde sıvı kristal, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirir. Bu maddeler katı ve sıvı fizikokimyasal özellikler gösterebilmektedirler. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranlarının üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadır[53].

1.14.6. Fotodinamik Terapi

1.14.6.1. Fotodinamik Terapi Tarihçesi

1887 yılında Münih Üniversitesi Farmakoloji Enstitüsünün müdürü olan Herman von Tappeiner PDT üzerindeki ilk bilimsel araştırmalara yol gösteren deneylere tesadüfen girmiştir. 1897 yılında tezine başlayan Genç öğrencisi Oscar Raab'a araştırma konusu olarak sıtmaya karşı potansiyel ajanların araştırılması görevini vermiştir. Raab akridinin infusoria kültürleri üzerindeki zehirliliğini incelerken, akridinin etkinliğinin ışık varlığında önemli ölçüde arttığını gözlemleyerek, şaşırtıcı buluşunu gerçekleştirmiştir. Bu buluş yeni bir fenomene yol açmıştır. Sonraki takip eden birkaç yıl içerisinde ışık etkisi ile toksisitesi artan birkaç kimyasal bulunmuştur. Bunların arasında en kuvvetli etkiyi gösteren

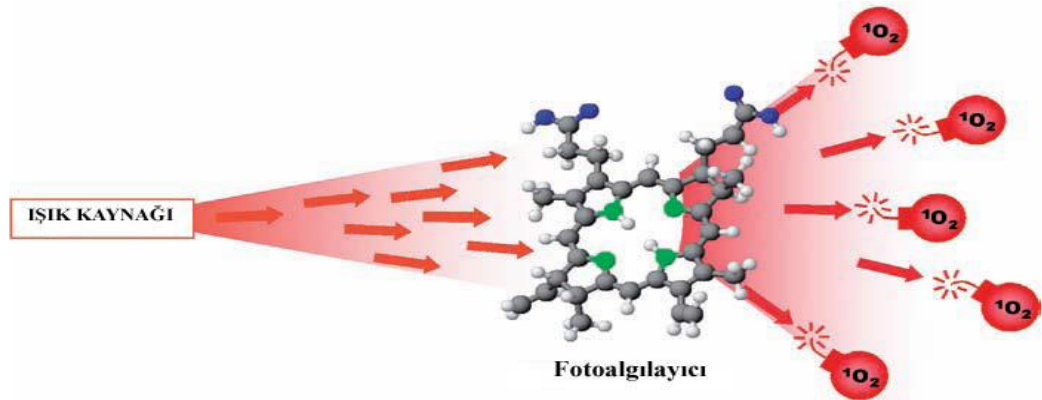
tetrabromo-fluoressein (eozin) (Şekil 25) olmuştur ve klinik olarak kullanıma uygun bulunmuştur. Eozin ile yapılan fotodinamik terapinin ilk klinik uygulaması 1903 yılında Hermann von Tappeiner ve Albert Jesionek tarafından malignan deri lezyonlarının tedavisi için yapılmıştır [54].



Şekil 25. Tetrabromo-floressein.

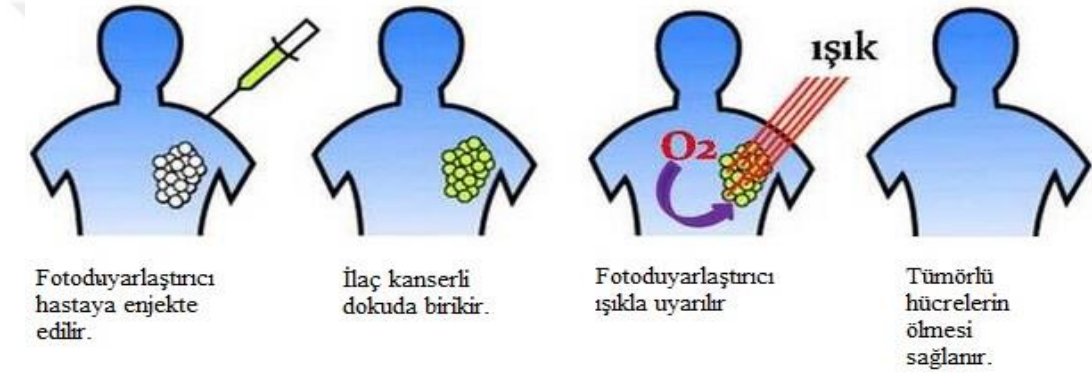
1.14.6.2. Fotodinamik Terapinin Temeli

Fotodinamik terapide fotoalgılayıcı, ışık ve oksijen kanserli dokuların yok edilmesinde birlikte çalışır. Fotoalgılayıcı tek başına etkisizdir fakat absorbladığı ışık enerjisini oksijen molekülüne aktararak kimyasal olarak aktif singlet oksijen üretir. Işık etkisi ile oluşan singlet oksijen hastalıklı hücreleri yok eder [55].



Şekil 26. Singlet oksijen oluşumu

Fotodinamik terapi, kanser tedavisi için bir seçenek sunmaktadır. Seçici olarak tümörün dokusunu yok eden, fotoalgılayıcı olarak adlandırılan bir ilacın ve lazer ışığının kombinasyonu kullanılır [56]. İdeal bir fotoalgılayıcı tümör dokusunun etrafına yerleşir. Bu sürede normal dokulara da yerleşebilir ancak normal dokular tarafından temizlenir. Daha sonra ışık hem tümöre hem de tümör içermeyen normal dokulara yoğun bir şekilde nüfuz eder ve tümörlü dokularda sitotoksik ajan üretiminde fotokimyasal olarak etkindir. Ne ışık ne de fotoalgılayıcı tek başına bir sitotoksik tür oluşturmayacağı için, hem hastalıklı hem de normal doku birlikte aynı ışık dozuna maruz kalabilir.



Şekil 27. Fotodinamik terapinin kullanımı

Belli dalga boyundaki ışık, fotoalgılayıcı tarafından absorplandığında gerçekleşen tepkimeler sonucunda açığa çıkan aşırı reaktif ve son derece toksik olan singlet oksijen 1O_2 , sadece o bölgede hücre tahribine sebep olur. Kanser tedavisinde kullanılan ilaçlar toksik özelliklerinden dolayı sağlıklı hücrelerin yok olmasına neden olur ancak PDT yönteminde fotoalgılayıcılar doğrudan kanserli dokuda birikme özelliği gösterirler. Böylece sağlıklı dokuya zarar vermezler sadece hastalıklı dokular zarar görür.

Ftalosiyanimlerin fotodinamik kanser tedavisinde ışığa duyarlı materyal özelliği göstermeleri çoğunlukla merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Al ve Zn gibi diamagnetik metalleri içeren ftalosiyanimler fotobiyolojik olarak aktif iken, Fe, Co, Cu veya Ni gibi paramagnetik metalleri içerenler için aktivite gözlenmemiştir.

1.14.6.3. Fotodinamik Terapiyi Etkileyen Faktörler

Fotodinamik terapinin etkinliği oksijen derişimine, fotoalgılayıcıya ve ışığa bağlıdır. Fotodinamik terapinin etkin olabilmesi için fotoalgılayıcılar ve singlet oksijenin biyolojik yapıya uygun yakınlıkta olması gerekmektedir çünkü fotoalgılayıcı ve oksijenin uyarılmış halleri kısa yarı ömre sahiptirler.

Fotodinamik terapinin etkinliğini büyük ölçüde hedef hücre yakınlarındaki fotoalgılayıcı konsantrasyonu belirler. Işık fotonunun enerjisini absorblayan fotoalgılayıcı molekülünün yarı ömrü çok kısadır aynı şekilde oluşan singlet oksijen molekülünün de yarı ömrü çok kısadır. Işık ile uyarılan fotoalgılayıcı enerjisini kaybederken, enerji transferi ile oluşan singlet oksijende kimyasal reaktivitesini kısa bir süre içerisinde kaybeder. Bu sebepten dolayı eğer singlet oksijen hedeften uzakta oluşmuşsa herhangi bir tedavi edici etki göstermeden yok olur.

Hedef hücrelerdeki oksijen molekülleri konsantrasyonu, tedavi açısından büyük öneme sahiptir. Oksijen konsantrasyonu, terapi esnasında oksidatif reaksiyonlarda oksijen molekülleri harcandığı için azalır. Hedef dokuda yeterli ölçüde oksijen difüzyonu ve sirkülasyonu olması gerekir. Aksi halde ödem oluşumuyla oksijenin yenilenme oranı azalır bu ise fotodinamik terapinin etkinliğini azaltır. Çözüm olarak fotodinamik terapide esnasında ışık şiddetini düşürerek ve daha uzun süre ışık uygulayarak oksijenin daha yavaş harcanması ve böylece harcanan oksijenin yenilenmesi sağlanabilir. Bir diğer çözüm ise ışığın belli aralıklarla uygulanmasıdır. Fakat hedef dokuda ödem oluşumu oksijenin difüzyonunu etkiler. Bu yüzden, hedef dokudaki oksijenin yenilenebilmesi için ışığın 48 saat aralıklarla uygulanması gerekebilir.

Fotodinamik terapi ile tedavi edilecek bölge derinlerde ise kullanılacak en uygun ışık görünür bölgedeki kırmızı ışıktır. Çünkü diğer dalga boylarındaki ışık vucuttaki kan veya pigmentler tarafından absorblandığından, ya da hücreler tarafından saçıldığı için fotodinamik terapinin etkisini azaltacaktır. Kuantum veriminin yüksek olması açısından da maksimum absorbandsı görünür bölgenin kırmızı dalgaboylarında olan fotoalgılayıcıların kullanılması fotodinamik terapinin etkisini artıracaktır [57].

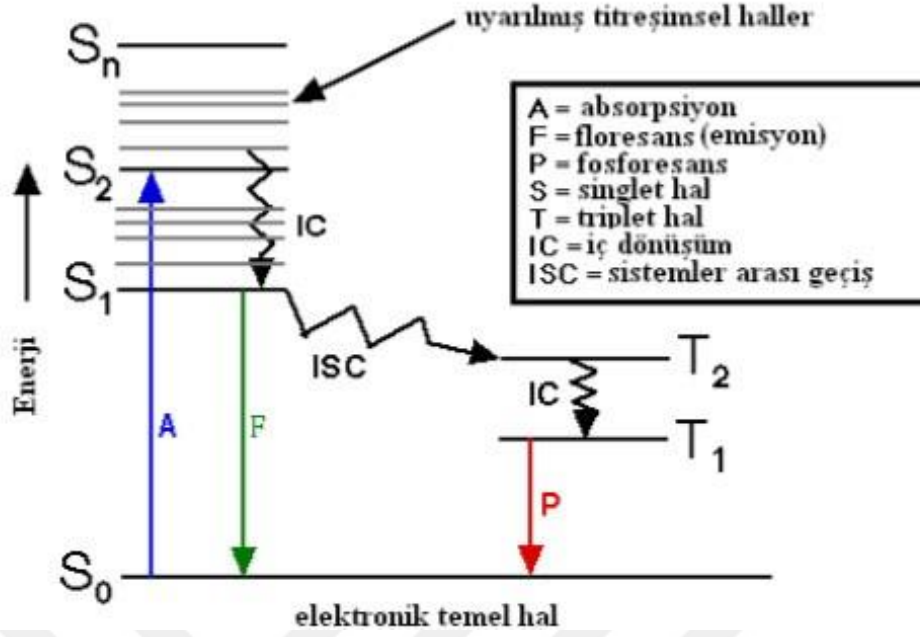
1.14.6.4. Fotodinamik Terapide Işık

Fotodinamik terapide kırmızı veya kızılötesi ışık kullanılır. Kullanılan lazer 630-800 nm arasındaki kırmızı dalga boyunda olması insan dokusuyla uyumludur (insan dokusunun ışın geçirgenliği yaklaşık 630 ile 900 nm aralığında en iyidir). Fotobiyolojik reaksiyonun gerçekleşmesi için (ışık canlı içerisinde aktive olabilmesi için) ışığın fotoalgılayıcı tarafından absorblanabilmesi gerekir. Bu ancak ışığın dalga boyu ile fotoalgılayıcının elektronik absorpsiyon spektrumunun uyumu halinde mümkün olur [58]. Lazerler, ışık yayan diyotlar ve lambalar (filtreli) ışık kaynağı olarak sıkça kullanılabilir [59]. Birçok araştırmacı PDT çalışmaları için halojen, floresan, tungsten veya ksenon lambalar kullanılmaktadır [58]. Fotoalgılayıcılar geniş dalga boyu aralığında aktive olabilir ancak fotoalgılayıcılar maksimum absorpsiyonu veren dalga boyu ile aktive edilmesi yüksek miktarda singlet oksijen üretilmesine yardımcı olur [60].

1.14.6.5. Fotokimyasal ve Fotofiziksel Olaylar

Işığın atom ve bileşiklerle olan etkileşimini araştıran bilim dalına “fotokimya” denir. Fotofizik ise ışığın madde ile etkileşimdeki fiziksel süreçlerle ilgilenir.

Moleküller arası enerji transferini temsil eden grafiğe Jablonski Diyagramı (Şekil 28) denilmektedir. Konusu Floresans rezonans enerji transferleridir. Jablonski Diyagramında bir molekülün uyarılmaları ve bu uyarılmaların hangi yollarla sonlandığı gösterilmektedir.



Şekil 28. Jablonski Diyagramı

Bu diyagramda S_0 ile gösterilen temel hal enerji seviyesidir. S_1 , S_2 ve T_1 uyarılmış elektronik enerji seviyelerini göstermektedir. S_1 bir molekül ışığı absorpladığında uyarılmış singlet halidir. T_1 birinci elektronik triplet halin enerjisi göstergesidir. Elektronik temel hal enerji seviyesindeki bir molekül ışığı absorpladığında uyarılmış singlet hale (S_1) geçer. Uyarılan molekül etrafındaki moleküllerle çarpışarak enerjisinin bir kısmını kaybeder (bu diyagramda IC ile gösterildi) ve uyarılmış en düşük titreşim seviyesine düşer. Molekül enerjisini temel enerji seviyesine düşürecek kadar çevresindeki moleküllere aktaramazsa elektronik uyarılmış molekül kendiliğinden ışın yaymak için yeterli ömür kazanır ve kalan fazla enerjiyi ışın olarak yayar. Buna “floresans ışımaya” (F) denir. İkinci bir yol uyarılmış düzeydeki (S_1) elektron eğer temel düzeye dönmeyip spin değiştirirse sistemler arası geçiş (ISC) yaparak T_1 (triplet) düzeye geçebilir. Burada ışımaya yaparsa “fosforesans” denilen ışımaya gerçekleşmiş olur. Diyagramda görüldüğü gibi triplet düzeyinin fosforesans ışımaya enerjisi singlet hal düzeyinin floresans ışımaya enerjisinden daha düşüktür [61].

1.15. Ftalosiyanın Genel Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış metalli ve metallsiz ftalosiyanınlarde; süblimasyonla veya derişik H_2SO_4 içinde çözmeye ardından buzlu suda çöktürme yöntemiyle saflaştırılabilir. Bu klasik

yöntem ftalosiyenin bileşiklerinin 550 °C 'ye kadar sıcaklıklara ve asitlere karşı kararlılık göstermesinden dolayı uygundur [62]. İlâveten bu maddelerin çoğunun çözünürlüğünün az olması nedeniyle kristallendirme ve kromatografik yöntemlerin kullanılmasını imkansız hale getirir. Bu tür bileşikler için sadece suyla ve organik çözücülerle yıkanarak saflaştırma yapılabilmektedir.

Yan grupların eklenmesiyle ftalosiyenin bileşiklerinin saflaştırılması yöntemleri sıralanmıştır [63].

- Derişik sülfürik asitte çözüp sonra buzlu suda çöktürmek,
- Amino süstitüe ftalosiyeninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözüdür hale getirip seyrek bazla çöktürme,
- Alümina kolondan geçirip çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirme,
- Normal, flaş veya vakum yöntemlerinden biri kullanılarak silikajel üzerinden kolon yapılması,
- Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC),
- Çözünmeyen süstitüe ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerle yıkayıp safsızlıkları uzaklaştırma yöntemi,
- Çözünmeyen safsızlıklarda ayırmak için çözünen süstitüe ftalosiyeninlerin çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve çözücünün uçurulması ya da ekstrakte edilmiş süstitüe ftalosiyenin yeniden kristallendirilmesi,
- Süblimasyon işlemleri ile,
- Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

- Infrared Spektrofotometresi : Perkin Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometre
(K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)
- NMR Spektrofotometresi : Bruker Avance III 400 MHz
(Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi-Rize)
- UV-Vis Spektrofotometresi : Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre
(K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)
- Kütle Spektrometresi : Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS
Spektrometresi (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü-
Gebze/Kocaeli)
Micromass Quattro LC-MS / MS Spektrometre
(K.T.Ü. Kimya Bölümü)
- Floresans Spektrofotometresi : Varian Cary Eclipse Fluorescence Spektrofotometresi
(G.T.Ü.- Gebze)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

3-nitroftalonitril, susuz dimetilformamit, susuz potasyum karbonat, susuz $Zn(CH_3COO)_2$, 1,8-diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en, susuz n-pentanol, etanol, saf su, dietileter, kloroform, metanol, 4-nitroftalonitril, susuz $MnCl_2$, susuz $CuCl_2$, 1,3-difenilisobenzofuran, 1,4-dioksan, asetonitril, tetrahidrofuran, dimetil sülfoksit, diklorometan, etanol, dötero kloroform.

2.3. Başlangıç Maddelerin Sentezi

2.3.1. 4- Nitroftalimid Sentezi

250 ml'lik bir beher içine 25 ml H₂SO₄ konuldu ve üzerine 6.5 ml % 65'lik HNO₃ yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım 15 °C'ye soğutulduktan sonra (5 g, 0.034 mol) ftalimid küçük kısımlar halinde ilave edildi. Karışım 35 °C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra 0°C'ye soğutuldu. Daha sonra karışım 150 g buza yavaş yavaş döküldü. Oluşan çökelti krozeden süzüldü ve saf suyla yıkandı. Elde edilen katı madde 200 mL etanolde ısıtılarak çözüldü ve kristallendirildi, daha sonra da vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 5.87 g (% 45), e.n: 197-199 °C [64].

2.3.2. 4-Nitroftalamid Sentezi

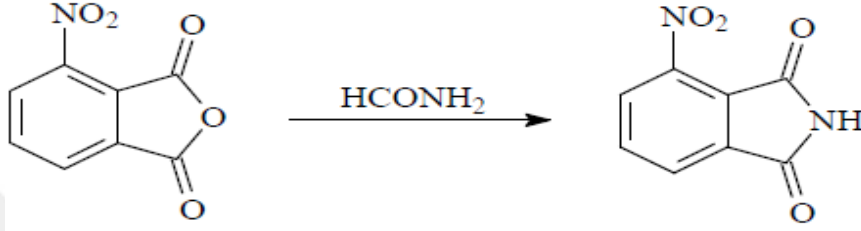
500 ml'lik tek boyunlu bir balona (5.7 g, 29.6 mmol) 4-nitroftalimid ve 35 mL % 30'luk NH₃ konuldu ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı krozeden süzüldü ve katı madde saf suyla yıkandı. Katı maddeye 150 ml THF ilave edildi ve karıştırıldı. Beyaz katı madde krozeden süzüldü ve vakum etüvünde 110 °C'de kurutuldu. Verim: 5.2 g (% 84), e.n: 198 °C [64].

2.3.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

250 mL'lik üç boyunlu bir balona 50 mL susuz DMF konuldu ve reaksiyon ortamının sıcaklığı buz banyosu ile 0 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı üzerine 5 mL tiyonil klorür sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlaveden sonra karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Bu karışıma (5 g, 23.9 mmol) 4-nitroftalamid yavaş yavaş sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. İlaveden sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı ve 150 g buza döküldü. Oluşan katı madde krozeden süzüldü. Elde edilen katı madde önce % 5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle daha sonra fazla miktarda soğuk saf su ile yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde vakum etüvünde 65 °C'de kurutuldu. Verim: 3.35 g (% 81), e.n: 193 °C [64].

2.3.4. 3-Nitroftalimid Sentezi

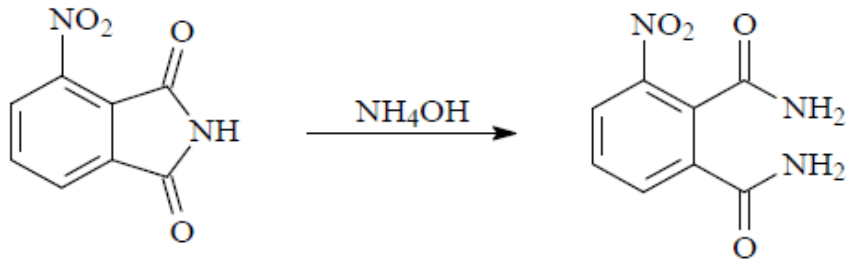
(22.2 g, 115 mmol) 3-nitroftalik anhidrit 35 ml formamid içerisinde geri soğutucu altında üç saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan çökelti süzüldü ve ele geçen katı madde saf suyla yıkandı. Elde edilen sarı renkli katı madde vakumda P_2O_5 yanında desikatörde kurutuldu. Kapalı formülü $C_8H_4O_4N_2$ olan bileşiğin e.n : 203 °C' dir. Verim (%90) [65].



Şekil 29. 3-Nitroftalimid bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.3.5. 3-Nitroftalamid Sentezi

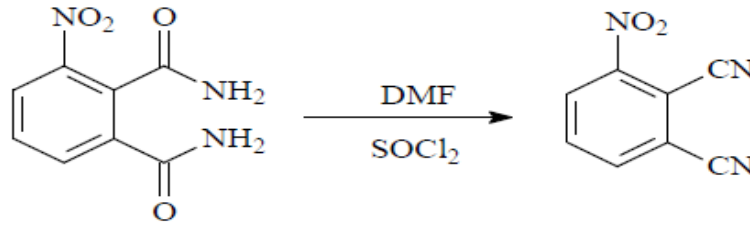
(23.6 g, 123 mmol) 3-Nitroftalimid 60 ml %25' lik NH_4OH çözeltisinde karıştırılarak ilave edildi. Sarı-kahverengi reaksiyon karışımı karıştırılarak yavaşça 45 °C' ye ısıtıldı ve 5 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışım süzüldü ve katı madde soğuk su ile yıkandı. Elde edilen beyaz renkli katı madde etüvde 110 °C' de kurutuldu. Kapalı formülü $C_8H_7O_4N_3$ olan bileşiğin e.n : 223 °C' dir. Verim (%74) [65].



Şekil 30. 3-Nitroftalamid bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.3.6. 3-Nitroftalonitril Sentezi

250 ml' lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 40 mL DMF konuldu. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C'ye soğutuldu. Reaksiyon karışımı üzerine 25 mL tiyonil klorür reaksiyon karışımı sıcaklığı 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışım üzerine (7.01 g, 33 mmol) 3-nitroftalamid sıcaklık 5 °C' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 160 g buz üzerine yavaş yavaş döküldü. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde süzüldü. Ele geçen katı madde önce %5' lik NaHCO₃ çözeltisiyle, daha sonra birkaç kez soğuk su ile yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde etüvde 65 °C' de kurutuldu. Kapalı formülü C₈H₃O₂N₃ olan bileşiğin e.n : 163 °C' dir. Verim 4.06g (%70) [65].



Şekil 31. 3-Nitroftalonitril bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4. Orijinal Bileşiklerin Sentezi

2.4.1. 3-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metoksi)ftalonitril (3) Sentezi

Üç boyunlu 200 ml'lik balona (3.0 g, 20.10 mmol) (1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metanol (1) , (3.47 g, 20.10 mmol) 3-nitroftalonitril (2) ve 15 ml susuz DMF konularak azot atmosferi altında 60 °C'de 10 dk boyunca karıştırıldı. Bu sürenin sonunda (11.09 g, 80.40 mmol) susuz K₂CO₃ reaksiyon ortamına 2 saatlik sürede bu sıcaklıkta kısım kısım ilave edildi. Reaksiyon azot atmosferinde 60 °C'de 120 saat karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı buz-su karışımı üzerine döküldü, reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzüldü, destile suyla yıkandı, etil

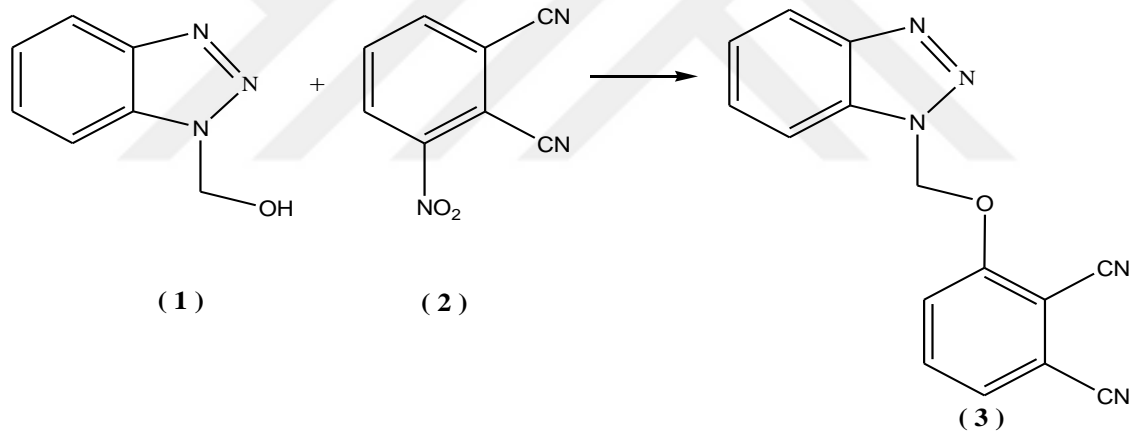
alkolden kristallendirildi ve vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 0.88 g (% 16); e.n: 228-229 °C

FT-IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3093 (Ar-H), 2233 (C \equiv N), 1579, 1475, 1287, 1266, 1168, 1039, 989, 806, 741.

^1H NMR (DMSO- d_6) (δ : ppm) : 8.13 (ArH, 1H, d), 8.02 (ArH, 1H, m), 7.87 (ArH, 1H, d), 7.71 (ArH, 3H, m), 7.49 (ArH, 1H, s), 7.07 (CH $_2$, 2H, s).

^{13}C NMR(DMSO- d_6)(δ : ppm) : 158.84, 146.00, 136.47, 133.35, 129.42, 128.39, 125.69, 121.27, 120.26, 116.39, 116.20, 113.71, 111.34, 105.18, 74.98.

MALDI-TOF, (m/z) : 276.17 [M+H] $^+$.



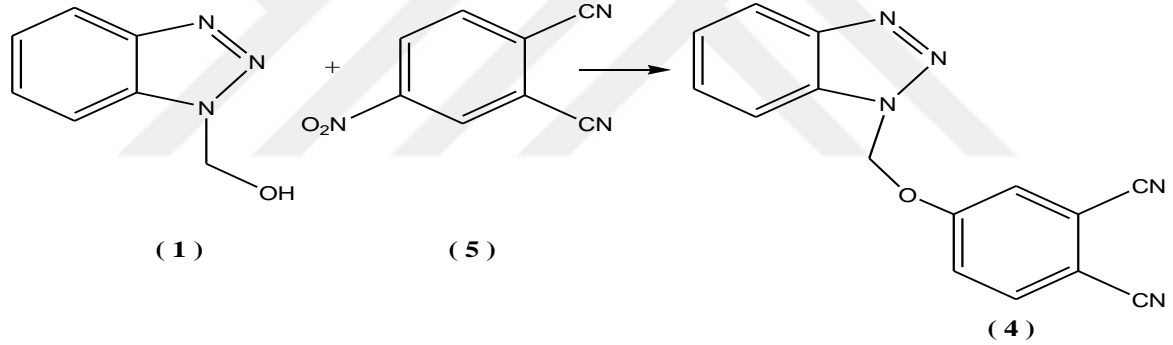
Şekil 32. (3) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.2. 4-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metoksi)ftalonitril (4) Sentezi

Üç boyunlu 200 ml'lik balona (2.84 g, 19.08 mmol), (1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metanol (1), (3.30 g, 19.08 mmol), 4-nitroftalonitril (5) ve 15 mL susuz DMF konularak azot atmosferi altında 60 °C'de 10 dk. boyunca karıştırıldı. Daha sonra bu sürenin sonunda ortama (10.53 g, 76.32 mmol) susuz K $_2$ CO $_3$ 2 saatlik sürede bu sıcaklıkta kısım kısım ilave edildi. Reaksiyon azot atmosferinde 60 °C'de 120 saat karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı buz-su karışımı üzerine döküldü, oda sıcaklığında 2

saat karıştırıldı. Beyaz çökelek süzüldü, destile suyla yıkandı, etil alkolden kristallendirildi ve vakumda desikatörde kurutuldu. Verim: 2.40 g (% 46), e.n: 167-170 °C.

FT-IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3076-3001 (Ar-H), 2232 (C≡N), 1596, 1495, 1314, 1253, 1240, 1164, 1155, 1086, 994, 845, 812, 745.
^1H NMR (CDCl_3) (δ : ppm)	: 8.12 (ArH, 1H, d), 7.75 (ArH, 1H, d), 7.64 (ArH, 1H, d), 7.55 (ArH, 1H, d), 7.48-7.44 (ArH, 2H, m), 7.27 (ArH, 1H, s), 6.67 (CH_2 , 2H, s).
^{13}C NMR (CDCl_3) (δ : ppm)	: 159.34, 152.64, 135.81, 129.32, 125.41, 121.74, 120.86, 120.20, 120.19, 115.26, 110.51, 109.47, 73.84.
MALDI-TOF, (m/z)	: 276.25 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Şekil 33. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.3. Nonperiferel Zn(II) Ftalosiyanın (6) Sentezi

Bir schlenk tüpüne (0.5 g, 1.82 mmol) 3-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metoksi)ftalonitril (3), (83.49 mg, 0.455 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 3 damla 1,8-diazabiklo[5.4.0]undkc-7-en ve 3 mL susuz n-pentanol konularak reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. 10mL Etanol ilave edildi, yeşil renkli ürün çöktürüldü ve süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 mL etanolle 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Reaksiyona girmemiş organik maddelerin giderilmesi için katı madde sırayla birkaç kez sıcak etanolle, saf su ve dietil eterle yıkandı. Desikatörde vakum altında kurutulduktan sonra 94:6

kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Verim: 63.69 mg (% 12); e.n.: 243-300 °C (bozunma).

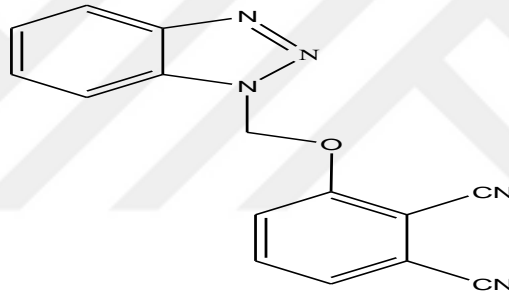
FT-IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3064 (Ar-H), 2921-2851, 1727, 1605, 1583, 1487, 1332, 1228, 1151, 1000, 937, 878, 781, 742.

^1H NMR (DMSO- d_6) (δ : ppm) : 8.86 (ArH, 12H, m), 8.51 (ArH, 8H, m), 8.13 (ArH, 8H, m), 7.67 (CH₂, 8H, m).

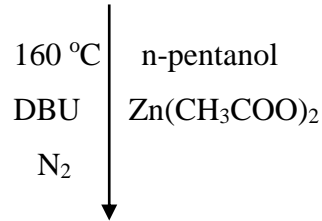
^{13}C NMR (DMSO- d_6) (δ : ppm) : 158.36, 153.62, 136.61, 128.14, 126.68, 120.14, 120.38, 120.77, 120.14, 119.16, 110.01, 109.98, 74.67.

MALDI-TOF, (m/z) : 1167.63 [M+H]⁺.

UV/vis (DMF), $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$ nm : 689 (5.50), 619 (4.90), 382 (4.93).

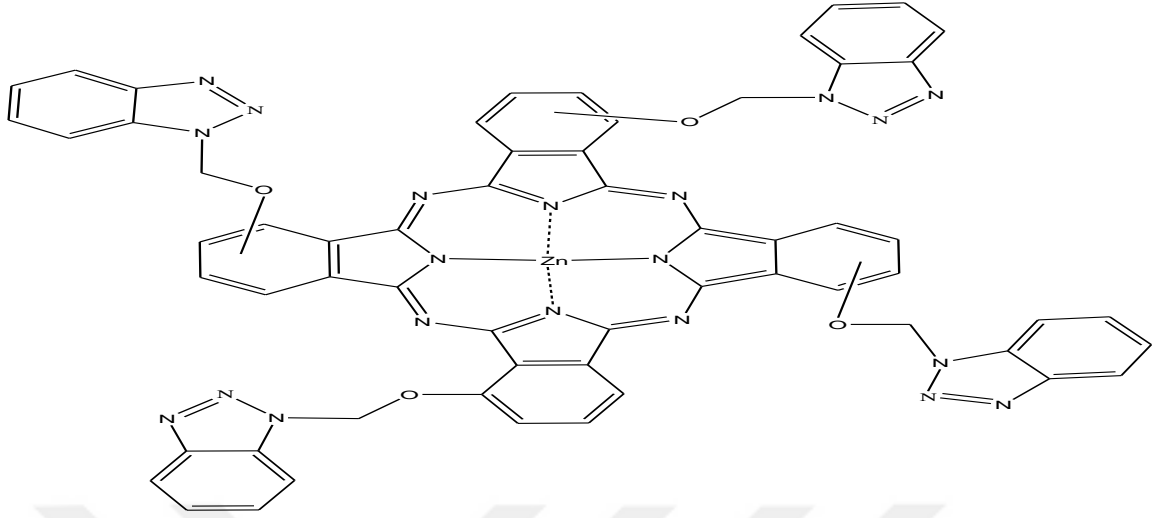


(3)



Şekil 34. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

Şekil 34'ün devamı



(6)

2.4.4. Periferel Zn(II) Ftalosiyenin (7) Sentezi

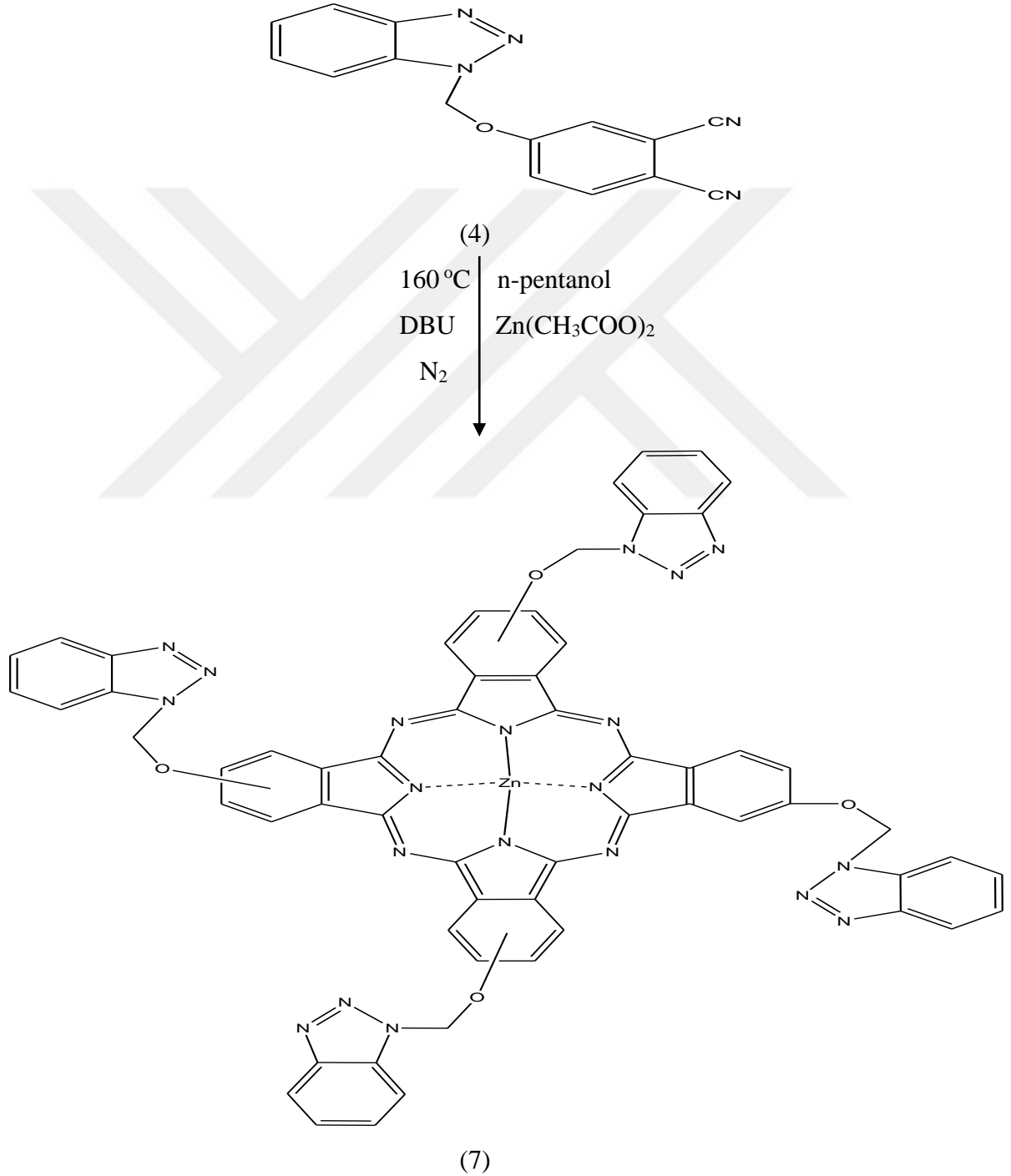
Bir schlenk tüpüne (0.5 g, 1.81 mmol) 4-(2-(benzo[d]triazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (4), (83.49 mg, 0.455 mmol susuz $Zn(CH_3COO)_2$, 3 damla 1,8-diazabiklo[5.4.0]undek-7-en ve 3 mL susuz n-pentanol konularak reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. 10mL etanol ilave edildi, yeşil renkli ürün çöktürüldü ve süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 mL etanolla 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Reaksiyona girmemiş organik maddelerin giderilmesi için katı madde sırayla birkaç kez sıcak etanolla, saf su ve dietil eterle yıkandı. Desikatörde vakum altında kurutulduktan sonra 93:7 kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Verim: 37.15 mg (%7), e.n.: 322-345 °C (bozunma).

FT-IR ν_{max}/cm^{-1}	: 3061 (Ar-H), 2960-2924, 1609, 1488, 1391, 1217, 1091, 1053, 931, 827, 745.
1H NMR (DMSO- d_6) (δ : ppm)	: 8.51 (ArH, 4H, d), 8.25 (ArH, 4H, d), 8.13 (ArH, 4H, d), 7.72 (ArH, 8H, m), 7.49 (ArH, 4H, d), 7.27 (CH ₂ , 8H, s), 7.31 (ArH, 4H, m).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) (δ : ppm) : 157.99, 152.12, 151.92, 146.19, 139.88, 133.73, 132.81, 132.63, 129.19, 125.50, 120.27, 119.19, 111.63, 108.95, 108.27, 75.31.

MALDI-TOF, (m/z) : 1167.94 [M+H] $^+$.

UV/vis (DMF), λ_{maks} (log ϵ) nm : 675 (5.39), 608 (4.65), 353 (5.11).

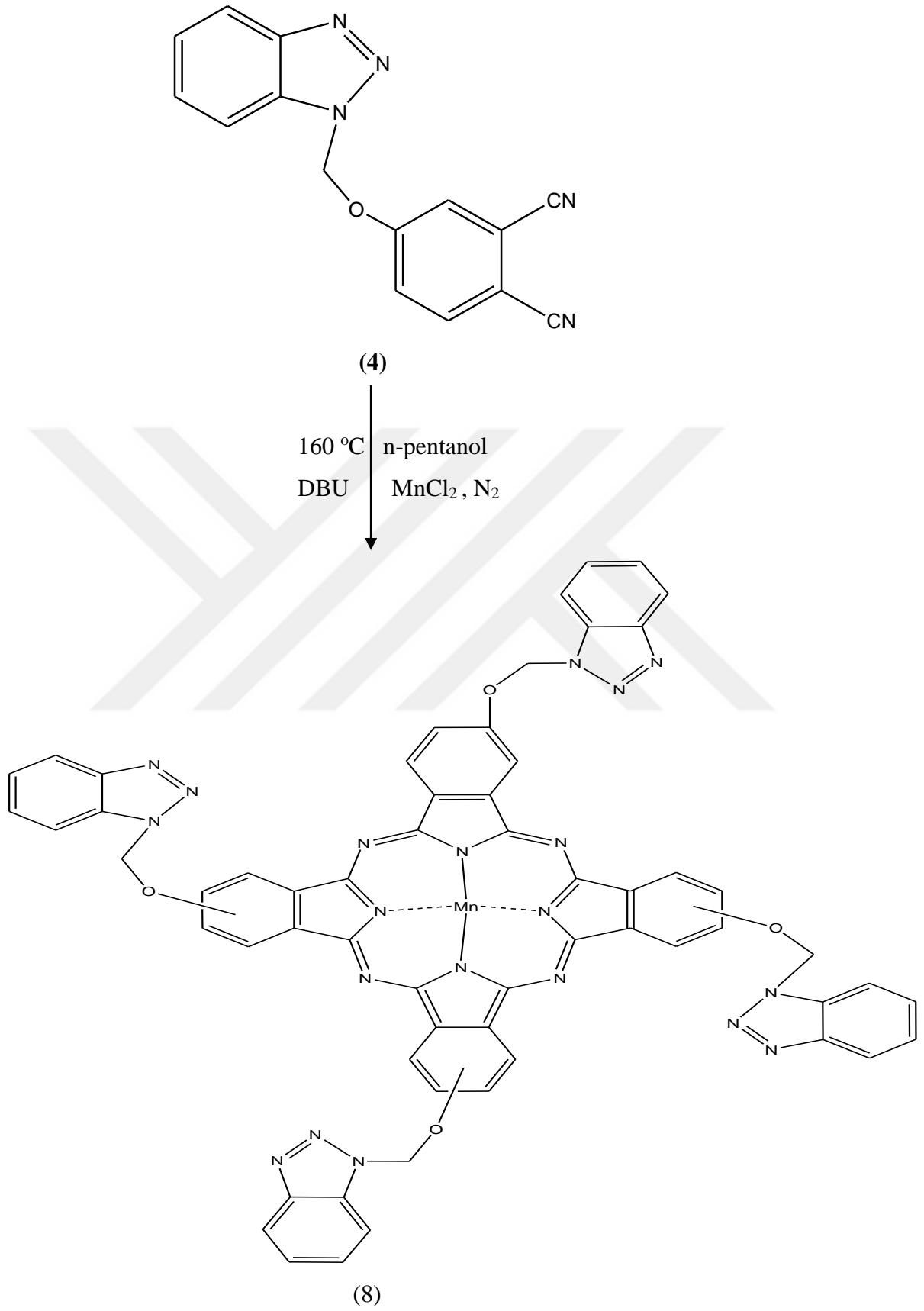


Şekil 35. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.5. Mn(II) Ftalosiyenin (8) Sentezi

Bir schlenk tüpüne (0.5 g, 1.81 mmol) 4-(2-(benzo[d]triazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**4**), (57.30 mg, 0.455 mmol) susuz MnCl₂ (57.30 mg, 0.455 mmol)], 3 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en ve 3 mL susuz n-pentanol konularak reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. 10mL etanol ilave edildi, yeşil renkli ürün çöktürüldü ve süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 mL etanolle 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Reaksiyona girmemiş organik maddelerin giderilmesi için katı madde sırayla birkaç kez sıcak etanolle, saf su ve dietil eterle yıkandı. Vakum altında kurutulduktan sonra (9:1) kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. 47 mg (% 8.95)

Elementel Analiz	: C ₆₀ H ₃₆ N ₂₀ O ₄ Mn
FT-IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3065 (Ar-H), 2958-2856 (Alif. C-H), 1608 (C=N), 1487, 1453, 1390, 1336, 1275, 1214, 1150, 1088, 1050, 988, 826, 742.
MALDI-TOF, (m/z)	: 1167.768 [M-N ₂ +K] ⁺ .
UV/vis (DMF), $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$ nm	: 673 (4.99), 608 (4.36), 351 (4.69).

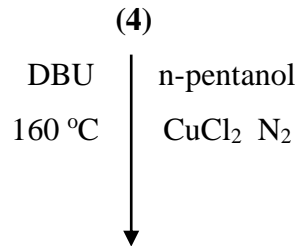
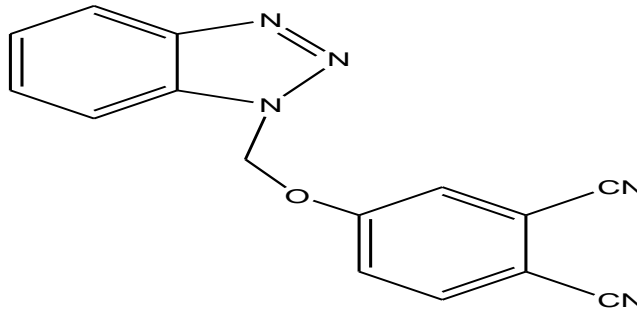


Şekil 36. (8) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.6. Cu(II) Ftalosiyenin (9) Sentezi

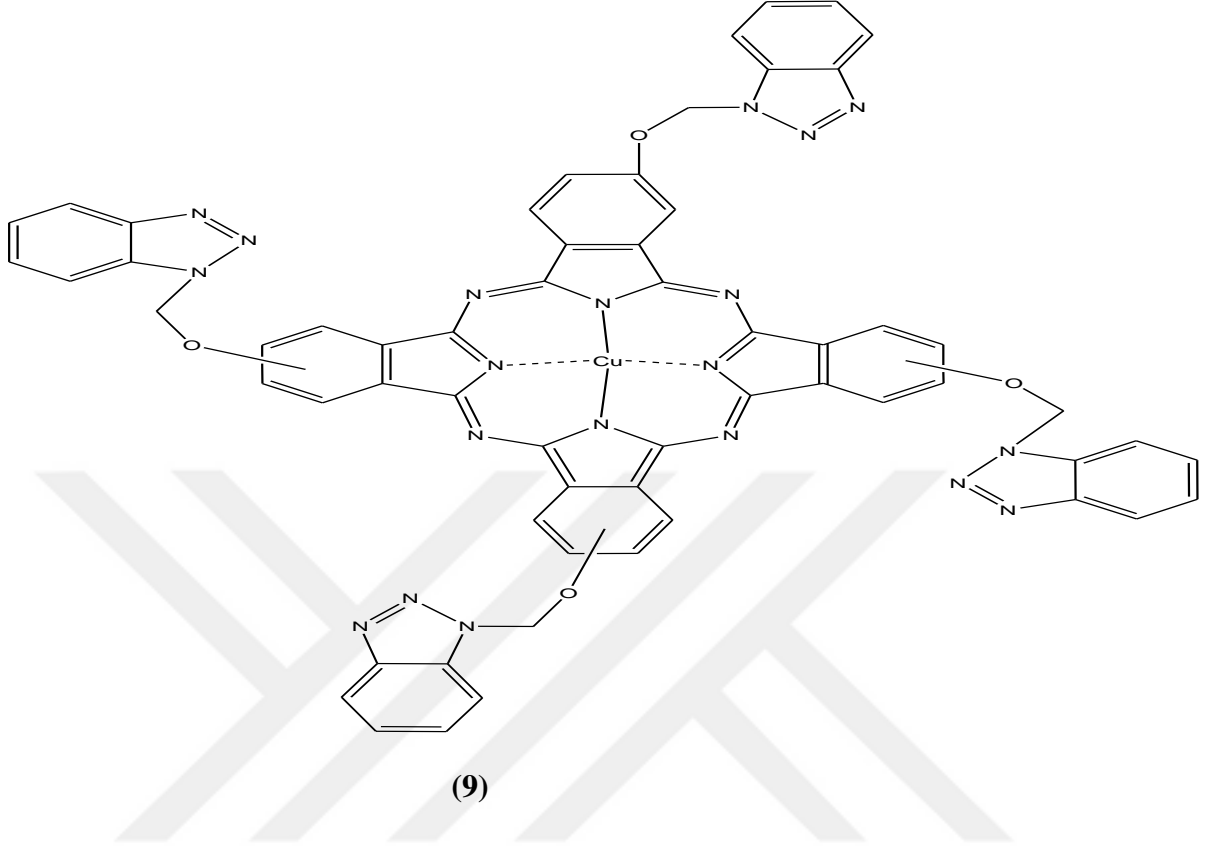
Bir schlenk tüpüne (0.5 g, 1.81 mmol) 4-(2-(benzo[d]triazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (4), (61.20 mg, 0.455 mmol) susuz CuCl_2 , 3 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en ve 3 mL susuz n-pentanol konularak reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. 10ml etanol ilave edildi, yeşil renkli ürün çöktürüldü ve süzüldü. Yeşil renkli katı madde 40 ml etanolle 4 saat geri soğutucu altında kaynatılıp tekrar süzüldü. Reaksiyona girmemiş organik maddelerin giderilmesi için katı madde sırayla birkaç kez sıcak etanolle, saf su ve dietil eterle yıkandı. Vakum altında kurutulduktan sonra (9:1) kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. 0.120g (%22.72)

Elementel Analiz	: $\text{C}_{60}\text{H}_{36}\text{N}_{20}\text{O}_4\text{Cu}$
FT-IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3066 (Ar-H), 2919-2851 (Alif. C-H), 1609 (C=N), 1482, 1453, 1396, 1343, 1274, 1218, 1151, 1092, 1056, 986, 826, 743.
MALDI-TOF, (m/z)	: 1164.69 $[\text{M}]^+$.
UV/vis (DMF), $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)$ nm	: 675 (5.17), 614 (4.80), 344 (5.05).



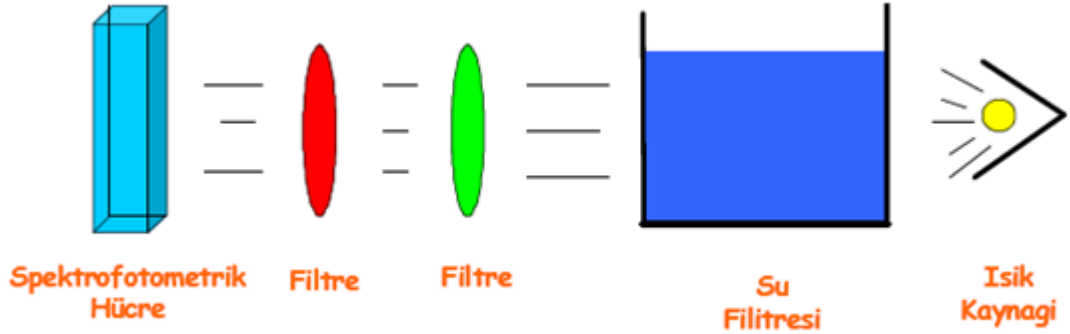
Şekil 37. (9) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

Şekil 37'nin devamı



2.5. Sentezlenen Çinko Ftalosiyanın Bileşiğinin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Bu ölçümler için UV-vis spektrofotometre, floresans spektrofotometre ve aşağıdaki şekilde verilen fotokimyasal ölçüm düzeneği kullanıldı.



Şekil 38. Fotokimyasal Ölçüm Düzeneği

2.5.1. Singlet Oksijen Kuantum Verim(Φ_{Δ}) Hesaplamaları

Sentezlenen çinko bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümü yapılırken şekil 38’de verilen düzenek ve çözücü olarak DMSO kullanıldı. Singlet oksijen kuantum verimi ölçümü için; sentezlenen ftalosiyanın bileşiği DMSO içerisinde çözüldükten sonra içerisine singlet oksijen söndürücü [1,3-difenilisobenzofuran(DPBF)] ilave edildi. Daha sonra bu karışım 5’er saniye aralıklarla ışığa maruz bırakılarak UV spektrumu alınarak DPBF bileşiğine ait 417 nm’deki absorpsiyonunun değişimi incelendi. DPBF bileşiği ışığa çok hassas olduğu için bu bileşiklerin çözeltisi karanlık ortamda hazırlandı. Singlet oksijen kuantum verimi aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplandı.

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{\text{Std}} \frac{R \cdot I_{\text{abs}}^{\text{Std}}}{R^{\text{Std}} \cdot I_{\text{abs}}} \quad (\text{Formül.1})$$

Bu formülde;

Φ_{Δ} : Numunenin singlet oksijen kuantum verimi.

$\Phi_{\Delta}^{\text{Std}}$: Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi(Standart olarak DMSO için süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiği, sulu çözeltiler için sülfolanmış süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiği kullanıldı).

R: DPBF bileşiğinin ftalosiyanın varlığında absorbans değişimi.

R^{Std} : DPBF bileşiğinin standart varlığında absorbans değişimi.

I_{abs} : Numunenin absorpladığı ışık miktarı.

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

2.5.2.Fotobozunma(Photodegradation) Kuantum Verim(Φ_{Ad}) Hesaplamaları

Fotobozunma (photodegradation) ölçümü için de yukarıda verilen düzenek kullanıldı. Bu amaçla, sentezlenen fotoalgılayıcı bileşiği uygun bir çözücü içerisinde (DMSO) çözüldükten sonra belli süre aralıklarla ışığa maruz bırakıldıktan sonra UV spektrumları alınarak ftalosiyanın bileşiğinin Q bandındaki değişim incelendi. Fotobozunma kuantum verimi aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplandı.

$$\Phi_d = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V \cdot N_A}{I_{\text{abs}} \cdot S \cdot t} \quad (\text{Formül.2})$$

Bu formülde;

$\Phi_{\Delta d}$: Numunenin fotobozunma kuantum verimi.

C_0 : Numunenin ışık uygulamadan önceki konsantrasyonu.

C_t : Numunenin ışık uygulandıktan sonraki konsantrasyonu.

V : Kullanılan hacim.

N_A : Avagadro sabiti.

t : Işınlama zamanı.

S : Işınlama için kullanılan UV küvetinin alanı.

I_{abs} : Kullanılan ışığın gücü.

2.5.3.Floresans Kuantum Verim (Φ_F) Hesaplamaları

Fotofiziksel ölçümler için ftalosiyanın bileşiğinin floresans spektrumu alındı. Elde edilen spektrum kullanılarak sentezlenen ftalosiyanın bileşiğinin floresans kuantum verimi ve ömrü tespit edildi. Floresans kuantum verimi aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplandı.

$$\Phi_F = \Phi_F(\text{Std}) \frac{F \cdot A_{\text{Std}} \cdot n^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot n_{\text{Std}}^2} \quad (\text{Formül.3})$$

Bu formülde;

Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi.

$\Phi_{F(\text{std})}$: Standart bileşiğin floresans kuantum verimi (Standart olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiği kullanılacaktır).

F : Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.

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

A : Numunenin absorbansı.

A_{Std} : Standart bileşiğin absorbansı.

n : Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi

n_{Std} : Standart bileşiğin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi

2.5.4. Floresans Ömür(lifetime) (τ_F) Hesaplamaları

Floresans ömürleri (lifetimes) aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplandı. Bu hesaplamalar için PhotochemCAD programı kullanıldı.

$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \text{ (Formül.4)}$$

Bu formülde;

Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi.

τ_F : Floresans ömürleri (lifetime)

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



3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında (1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metanol (**1**) ve 3-nitroftalonitril (**2**) başlangıç maddeleri kullanılarak 3-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metoksi)ftalonitril (**3**) sentezlenmiştir. (1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metanol (**1**) ve 4-nitroftalonitril (**5**) başlangıç maddeleri kullanılarak 4-(2-(benzo[d]triazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**4**) sentezlenmiştir. Elde edilen 3-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metoksi)ftalonitril (**3**) bileşiği ile susuz $Zn(CH_3COO)_2$, n-pentanol ve DBU kullanılarak nonperiferal Zn(II) Ftalosiyanın (**6**) sentezlendi. 4-(2-(benzo[d]triazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**4**) bileşiği ile susuz $Zn(CH_3COO)_2$, n-pentanol ve DBU kullanılarak periferal Zn(II) Ftalosiyanın (**7**) bileşiği sentezlendi. 4-(2-(benzo[d]triazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**4**) bileşiği ile susuz $MnCl_2$ n-pentanol ve DBU kullanılarak Mn(II) Ftalosiyanın (**8**) sentezi gerçekleştirildi. 4-(2-(benzo[d]triazol-2-il)fenoksi)ftalonitril (**4**) bileşiği ile susuz $CuCl_2$, n-pentanol, DBU kullanılarak da Cu(II) Ftalosiyanın (**9**) sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında IR, UV/vis, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, kütle spektroskopik verilerinden faydalanılmıştır. İnfrared spektrumları alınırken KBr tabletleri hazırlanmıştır. UV-vis spektrumları alınırken çözücü olarak DMF kullanılmış olup, spektrumlardaki maksimum absorpsiyon dalga boyuna karşılık gelen molar absorplama katsayısı (ϵ) hesaplanmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen periferal çinko ftalosiyanınin (**7**) fotodinamik terapide fotoalgılayıcı olarak kullanıma uygunluğunun tayin edilmesi için agregasyon, fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.

Tablo1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri

Bileşik	$\nu(N-H)$	$\nu(Ar-H)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C\equiv N)$	$\nu(C=C)$
(3)	-	3093		2233	1475
(4)	-	3076-3001		2232	1495
(6)	-	3064	2921-2851	-	1487
(7)	-	3061	2960-2924	-	1488
(8)	-	3065	2958-2856	-	1487
(9)	-	3066	2919-2850	-	1481

Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)$		
(6)	382 (4.93)	619 (4.90)	689 (5.50)
(7)	353 (5.11)	608 (4.65)	675 (5.39)
(8)	351 (4.69)	608 (4.36)	673 (4.99)
(9)	344 (5.05)	614 (4.80)	675 (5.17)

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri

Bileşik	Ar-H	-CH ₂
(3)	8.13 (d,1H), 8.02 (m, 1H), 7.87 (d,1H), 7.71 (m,3H), 7.49 (s,1H)	7.07 (s,2H)
(4)	8.12 (d,1H), 7.75 (d,1H), 7.64 (d,1H), 7.55 (d,1H), 7.48-7.44 (m,2H), 7.27 (s, 1H)	6.67 (s, 2H)
(6)	8.86 (m, 12H), 8.51 (m, 8H), 8.13 (m, 8H)	7.65 (m, 8H)
(7)	8.51 (d, 4H), 8.25 (d, 4H), 8.13 (d, 4H), 7.72 (m, 8H), 7.49 (d, 4H)	7.27 (s, 8H)

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z)

Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(3)	275.27	276.17 [M+H] ⁺	% 16
(4)	275.27	276.25 [M+H] ⁺	% 46
(6)	1166.47	1167.63 [M+H] ⁺	% 12
(7)	1166.47	1167.94 [M+H] ⁺	% 7
(8)	1156.02	1167.768 [M-N ₂ +K] ⁺	% 8.95
(9)	1164.63	1164.69 [M] ⁺	% 22.72

Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ^{13}C -NMR spektral değerleri

Bileşik	Ar-H	-CH ₂
(3)	158.84, 146.00, 136.47, 133.35, 139.42, 128.39, 125.69, 121.27, 120.26, 116.39, 116.20, 113.71, 111.34, 105.18	74.98
(4)	159.34, 152.64, 135.81, 129.32, 125.41, 121.74, 120.86, 120.20, 120.19, 115.19, 110.51, 109.47	73.84
(6)	158.36, 153.62, 136.61, 128.14, 126.68, 120.14, 120.38, 120.77, 120.14, 119.16, 110.01, 109.98.	74.67
(7)	157.99, 152.12, 151.92, 146.19, 139.88, 133.73, 132.81, 132.63, 129.19, 125.50, 120.27, 119.19, 111.63, 108.95, 108.27	75.31

Tablo 6. Sentezlenen periferel çinko ftalosiyenin bileşiğinin DMSO içerisinde absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum değerleri

Bileşik	Çözücü	Q band λ_{max} (nm)	Eksitasyon λ_{ex} (nm)	Emisyon λ_{em} (nm)
(7)	DMSO	681	684	691

Tablo 7. Sentezlenen periferel çinko ftalosiyenin bileşiğinin DMSO içerisindeki fotokimyasal ve fotofiziksel değerleri

Bileşik	Çözücü	Φ_{F}	τ_{F} (ns)	Φ_{A}	Φ_{d}
(7)	DMSO	0.19	3.20	0.41	5.55×10^{-6}

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metanol (**1**) ve 3-nitroftalonitril (**2**) bileşikleri susuz DMF konularak azot atmosferi altında 60 °C'de 10 dk boyunca karıştırıldı. Daha sonra bu sürenin sonunda ortama susuz K₂CO₃ 2 saatlik sürede bu sıcaklıkta kısım kısım ilave edildi. Reaksiyon azot atmosferinde 60 °C'de 120 saat karıştırılması sonucu 3-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metoksi)ftalonitril (**3**) bileşiği %16 verimle sentezlenmiştir. Sentezlenen (**3**) nolu bileşik IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 1) 3093 cm⁻¹ de Ar-H titreşimleri, 2233 cm⁻¹de C≡N gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması sentezlenen bileşiği IR yönünden desteklemektedir. Ayrıca MALDI-TOF tekniğiyle alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) moleküler iyon piki m/z = 276.17 [M+H]⁺ olarak tespit edilmiştir. Bu tespit önerilen yeni bileşiğin (**3**) yapısını desteklemektedir.

(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metanol (**1**) ve 4-nitroftalonitril (**5**) bileşikleri susuz DMF konularak azot atmosferi altında 60 °C'de 10 dk boyunca karıştırıldı. Bu sürenin sonunda ortama susuz K₂CO₃ 2 saatlik sürede aynı sıcaklıkta kısım kısım ilave edildi. Reaksiyon karışımının azot atmosferinde 60 °C'de 120 saat karıştırılması sonucu 4-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metoksi)ftalonitril (**4**) bileşiği %46 verimle sentezlenmiştir. Sentezlenen (**4**) nolu bileşiğin yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 5) 3086-3001 cm⁻¹ de (Ar-H) titreşimleri, 2231 cm⁻¹ de (C≡N) gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması sentezlenen bileşiği IR yönünden desteklemektedir. Ayrıca kütle tekniğiyle alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z = 276.25 [M+H]⁺ olarak tespit edilmiştir. Bu tespit önerilen yeni bileşiğin (**4**) yapısını desteklemektedir.

3-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metoksi)ftalonitril (**3**), susuz Zn(CH₃COO)₂, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene ve susuz n-pentanol kullanılarak ve reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat karıştırılması sonucu %12 verimle non-periferel çinko ftalosiyanın (**6**) bileşiği elde edildi. Sentezlenen (**6**) nolu bileşiğin yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. (**3**) Nolu ftalonitril bileşiğinde C≡N fonksiyonel gruba ait 2223 cm⁻¹ titreşimin sentezlenen (**6**) nolu bileşikte kaybolması yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Non-periferel çinko(II) ftalosiyanın (**6**)

bileşiminin desteklemektedir. Non-periferel çinko(II) ftalosiyenin bileşiminin (6) DMF de çözünerek alınan UV/vis spektrumunda λ_{\max} (log ϵ): 689 (5.50), 619 (4.90), 382 (4.93) nm'de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. UV/vis spektrumunda Q bandında 689 nm'deki absorpsiyon bandı ve 619 nm'deki omuz metalli ftalosiyenin yapısını ve D_{4h} simetrisini desteklemektedir. MALDI-TOF tekniğiyle alınan kütle spektrumunda bulunan 1167.63 [M+H]⁺ iyon piki hesaplanan değeri desteklemektedir.

4-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metoksi)ftalonitril (4), susuz Zn(CH₃COO)₂ 1,8 diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en ve susuz n-pentanol konuldu ve reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat karıştırılması sonucu %7 verimle periferel çinko ftalosiyenin bileşiği (7) sentezlendi. (4) Nolu nitrilli bileşiğin IR spektrumunda 2231 cm⁻¹ yer alan C≡N gerilim titreşiminin sentezlenen (7) nolu bileşikte yer almaması yapıyı desteklemektedir. Periferel çinko (II) ftalosiyenin bileşiminin (7) DMF de çözünerek alınan UV/vis spektrumunda λ_{\max} (log ϵ): 675 (5.39), 608 (4.65), 353 (5.11) nm'de absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Bu pikler Q bandında 675 nm'de keskin absorpsiyon piki ve daha düşük dalga boyu 608 nm'de omuz, genel metalli ftalosiyenin yapısına uygundur. MALDI-TOF tekniğiyle alınan kütle spektrumunda gözlenen 1167.94 [M+H]⁺ moleküler iyon piki önerilen yapıyı kütle spektrumu yönünden desteklemektedir.

4-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metoksi)ftalonitril (4) bileşiminin susuz MnCl₂ 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en ve susuz n-pentanol konuldu ve reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat karıştırılarak %8.95 verimle mangan (II) ftalosiyenin bileşiği (8) elde edildi. (4) nolu nitrilli bileşiğin IR spektrumunda 2231 cm⁻¹ yer alan C≡N gerilim titreşiminin sentezlenen (8) nolu bileşikte yer almaması yapıyı desteklemektedir. Mn(II) iyonu paramanyetik olduğundan ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınamamaktadır. (8) nolu bileşik DMF de çözünerek UV/vis spektrumu alındı. Yaklaşık 682 nm de keskin bir Q bandı ve yaklaşık 617 nm de bir omuz B bandında yaklaşık 349 nm'de absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bu spektrum değerleri metalli ftalosiyenin yapısını desteklemektedir.

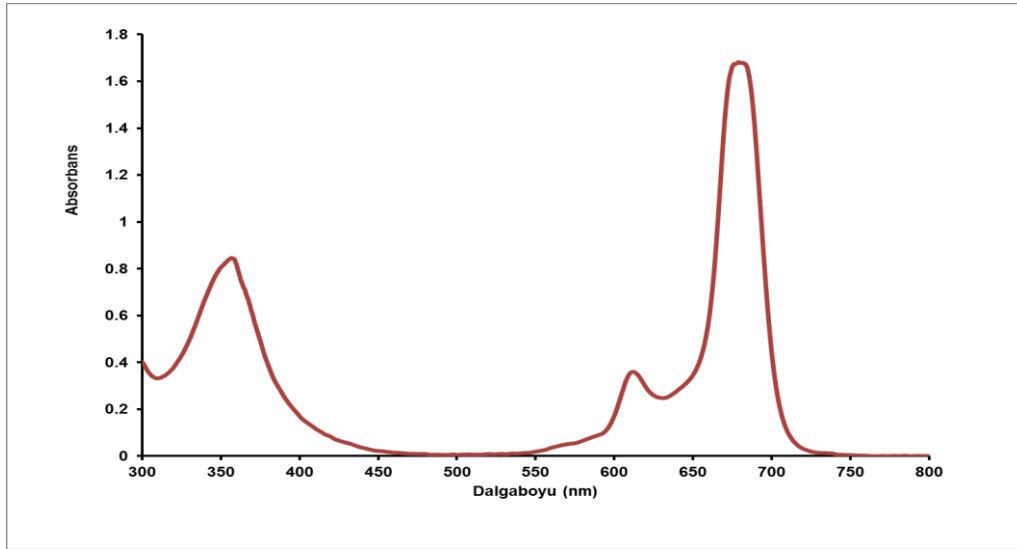
4-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metoksi)ftalonitril (4), susuz metal tuzu CuCl₂ 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en ve susuz n-pentanol konuldu ve reaksiyon karışımı 160 °C'de 24 saat karıştırılarak % 22.72 verimle bakır (II) ftalosiyenin (9) bileşiği sentezlendi. (4) nolu nitrilli bileşiğin IR spektrumunda 2231 cm⁻¹ yer alan C≡N gerilim titreşiminin sentezlenen (9) nolu bileşikte yer almaması yapıyı desteklemektedir. Cu(II) iyonu da mangan(II) iyonu gibi paramanyetik olduğundan ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınamamaktadır. Genel metalli ftalosiyenin UV/vis spektrumlarında Q bandında tek keskin

band ve bir omuz ile Soret (B) bölgesinde görülmesi gereken bantlar sentezlenen (9) nolu bileşikle uyumludur. Sentezlenen bileşik DMF de çözünerek alınan UV/vis absorpsiyonları Q bandında yaklaşık 675 nm’de keskin bir pik ve yaklaşık 610 nm’de bir omuz ile B bandında yaklaşık 342 nm’de zayıf absorpsiyon bandı olarak gözlenmesi yapıyı desteklemektedir.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen periferel çinko(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin saflaştırma ve karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra fotodinamik terapide fotosensitizör olarak kullanabilir mi sorusuna cevap bulabilmek için bu bileşiğin agregasyon, fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Fotofiziksel ölçümler için floresans kuantum verimi ve floresans ömrü, fotokimyasal ölçümler için de singlet oksijen kuantum verimi ve fotobozunma kuantum verimi hesaplanmıştır.

4.2. UV-vis Absorpsiyon Spektroskopisi

UV-vis Absorpsiyon Spektroskopisi ftalosiyanın bileşiklerini karakterize etmek için en etkili yöntemlerden bir tanesidir. Metalliftalosiyaninlere ait UV-vis spektrumlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan, 670 nm civarında Q bandı denilen keskin bir absorpsiyon bandı ve 340 nm civarında ise Soret bandı veya B bandı denilen daha zayıf bir absorpsiyon bandı gözlemlenir. Sentezlenen çinko ftalosiyanın bileşiği (7) görünür bölgede 681 nm’de keskin bir Q bandı ve 358 nm’de B bandı verir.

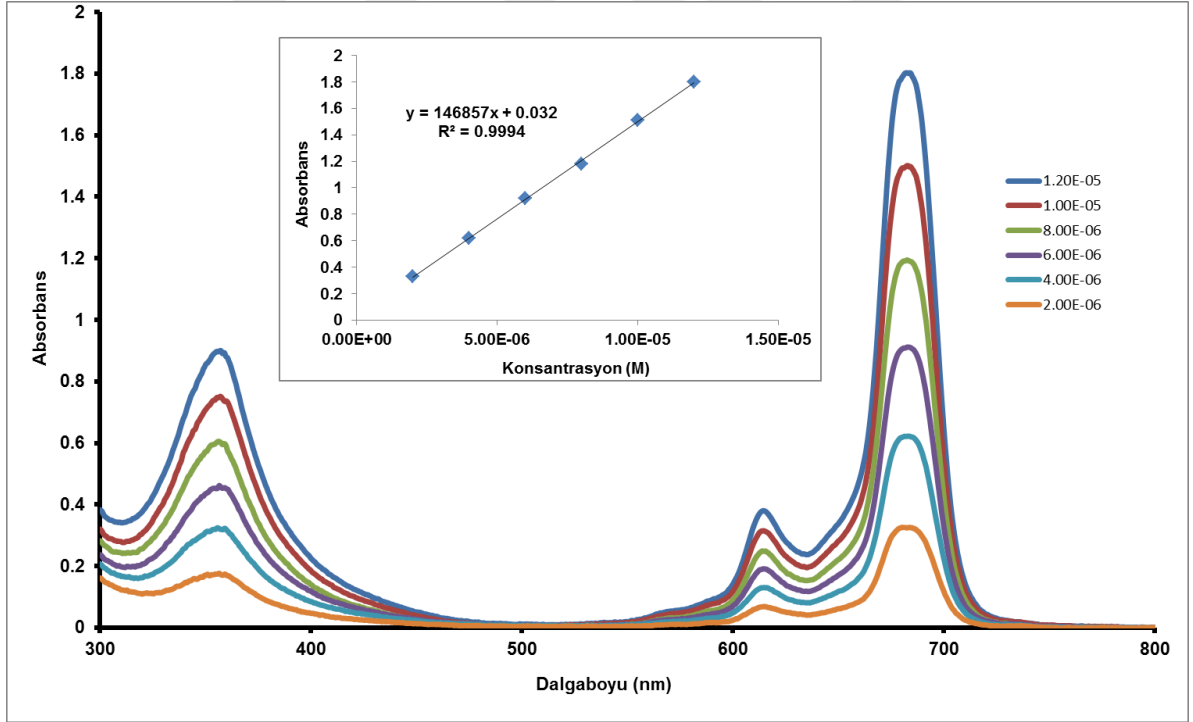


Şekil 39. Sentezlenen çinko ftalosiyanın (7) bileşiğinin DMSO çözücüsünde 1×10^{-5} konsantrasyonunda alınan UV-vis spektrumu

4.3. Agregasyon Özellikleri

4.3.1. Sentezlenen Zn(II) Ftalosiyanın Bileşiğinin (7) Agregasyon Özellikleri

Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanın bileşiğinin DMSO içerisinde değişik konsantrasyonlardaki (2.0×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M) absorpsiyonları ölçülerek agregasyon özellikleri incelendi (Şekil.39). Elde edilen çinko ftalosiyanın (7) bileşiğinin UV-vis spektrumları DMSO'da 2.0×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M konsantrasyon aralığında incelendiğinde; ne dalga boyunda daha kısa dalga boyuna kayma (maviye kayma) ne de konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca maksimum dalga boyunda absorpsiyonla konsantrasyonu arasında grafik çizildiğinde konsantrasyonla absorpsiyon arasındaki oranın Lambert-Beer yasasına uygun olarak değiştiği görülmüştür. Bu nedenle (7) bileşiğinin DMSO içerisinde bu konsantrasyon aralığında agregasyon yapmadığı sonucuna varılmıştır.



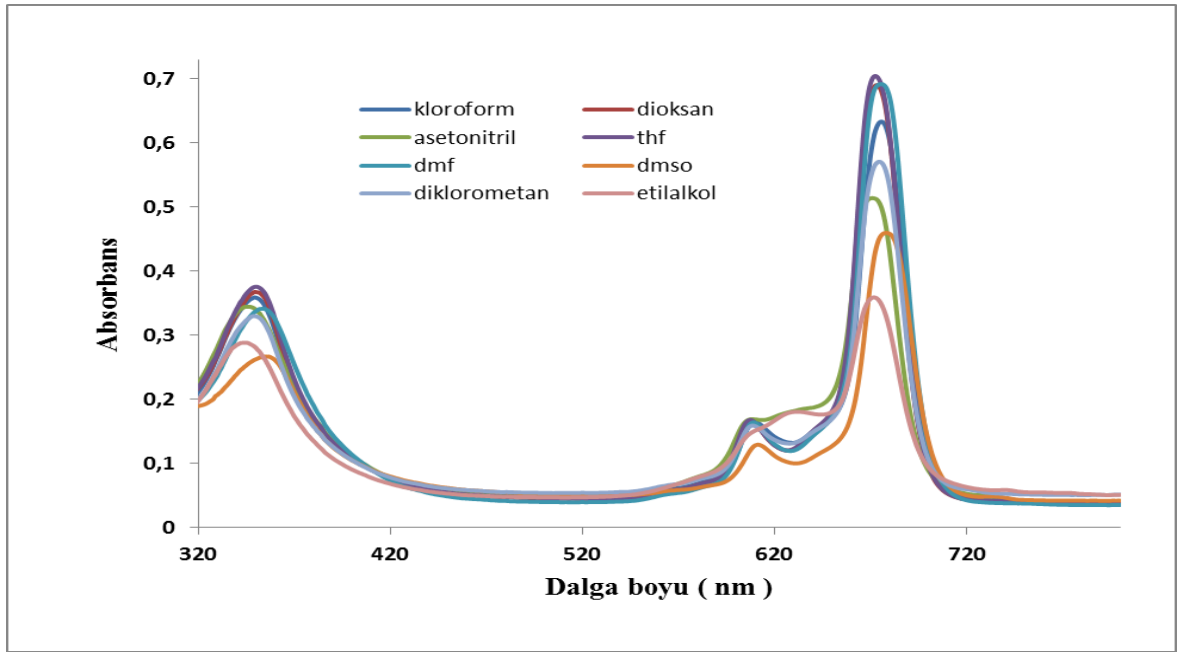
Şekil 40. (7) Bileşiğinin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

4.3.2. Sentezlenen Mn(II) Ftalosiyenin Bileşiminin (8) Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyeninler zengin π elektronları sayesinde UV-vis spektrumunda farklı absorpsiyon bantları verirler. Bu bantlar, 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV-vis ölçümler Q bantları olarak adlandırılan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu band aynı zamanda metalli ve metallsiz ftalosiyeninleri ayırmak için kullanılan çok kuvvetli absorpsiyona sahip karakteristik bir banttır. Metallsiz ftalosiyeninler 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metalli ftalosiyeninler tek bir band verirler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin şiddeti metal iyonuna göre değişir. Genellikle metalli ftalosiyeninler kloroform içinde alınan spektrumlarında 670-720 nm aralığında şiddetli bir band, 640 nm civarında bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir band gözlenir. En yüksek dolu molekül orbital (HOMO)'den en düşük dolu olmayan molekül orbitale (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle 600-700 nm aralığında Q-bandı absorpsiyonu oluşur. Düzlemsel geometrili metalli ftalosiyeninlerin D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metallsiz ftalosiyenin LUMO orbital Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye ayrılır. Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak değişebilir.

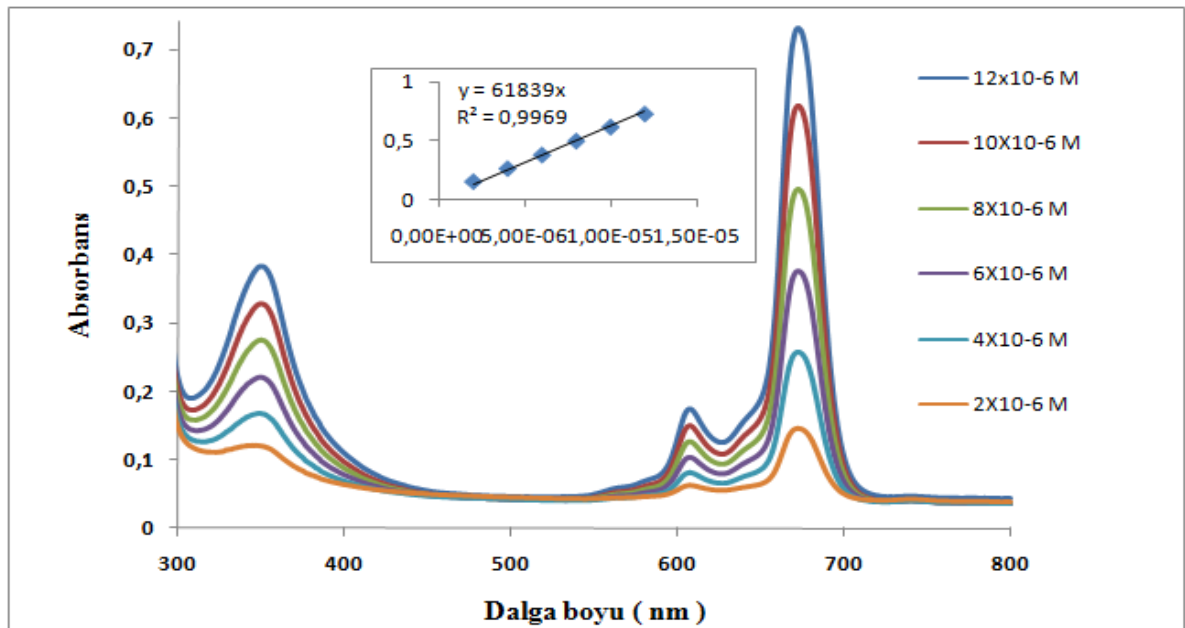
Çözücünün agregasyon üzerine etkisi, periferel tetra süstitüe mangan (II) ftalosiyenin (8) için $CHCl_3$, 1,4-Dioksan, CH_3CN , THF, DMF, DMSO, CH_2Cl_2 ve EtOH içerisinde 1×10^{-5} M'lık çözeltileri hazırlanıp UV-vis spektrumları alınarak incelenmiştir. Konsantrasyonun agregasyon üzerine etkisi, periferel tetra süstitüe mangan (II) ftalosiyeninler için $CHCl_3$ içerisinde ayrı ayrı 2×10^{-6} - 12×10^{-6} M derişim aralığında çözeltileri hazırlanıp UV-vis spektrumları alınarak incelenmiştir.

(8) Bileşiminin değişik çözücüler ($CHCl_3$, 1,4-Dioksan, CH_3CN , THF, DMF, DMSO, CH_2Cl_2 ve EtOH) içerisinde alınan UV-vis spektrumları aşağıda verilmiştir. Alınan bu UV-vis spektrumları incelendiğinde (8) Bileşiminin $CHCl_3$, 1,4-Dioksan, DMSO, THF, DMF ve CH_2Cl_2 içerisinde agregasyon yapmadığı fakat CH_3CN ve EtOH içerisinde H tipi (maviye kayma) agregasyon yaptığı anlaşılmıştır.



Şekil 41. 8 nolu bileşiğin 1×10^{-5} M konsantrasyonda farklı çözücüler içerisinde alınan UV-vis spektrumları

Sentezi gerçekleştirilen periferel tetra sübstitüe mangan (II) ftalosiyanın (8) bileşiğinin THF içerisinde 2×10^{-6} – 1.2×10^{-5} M derişim aralığında alınan UV-vis spektrumları aşağıda verilmiştir.



Şekil 42. 8 nolu bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-vis spektrumları

Şekil 42 deki spektrumlar incelendiğinde (8) Bileşiğın THF içerisinde 2×10^{-6} – 10×10^{-6} M derişim aralığında agregasyon yapmadığı tespit edilmiştir. Derişime karşı absorbans grafiğinin eğim değeri bu bileşiklerin molar absorpsiyon katsayısını vermektedir (ϵ).

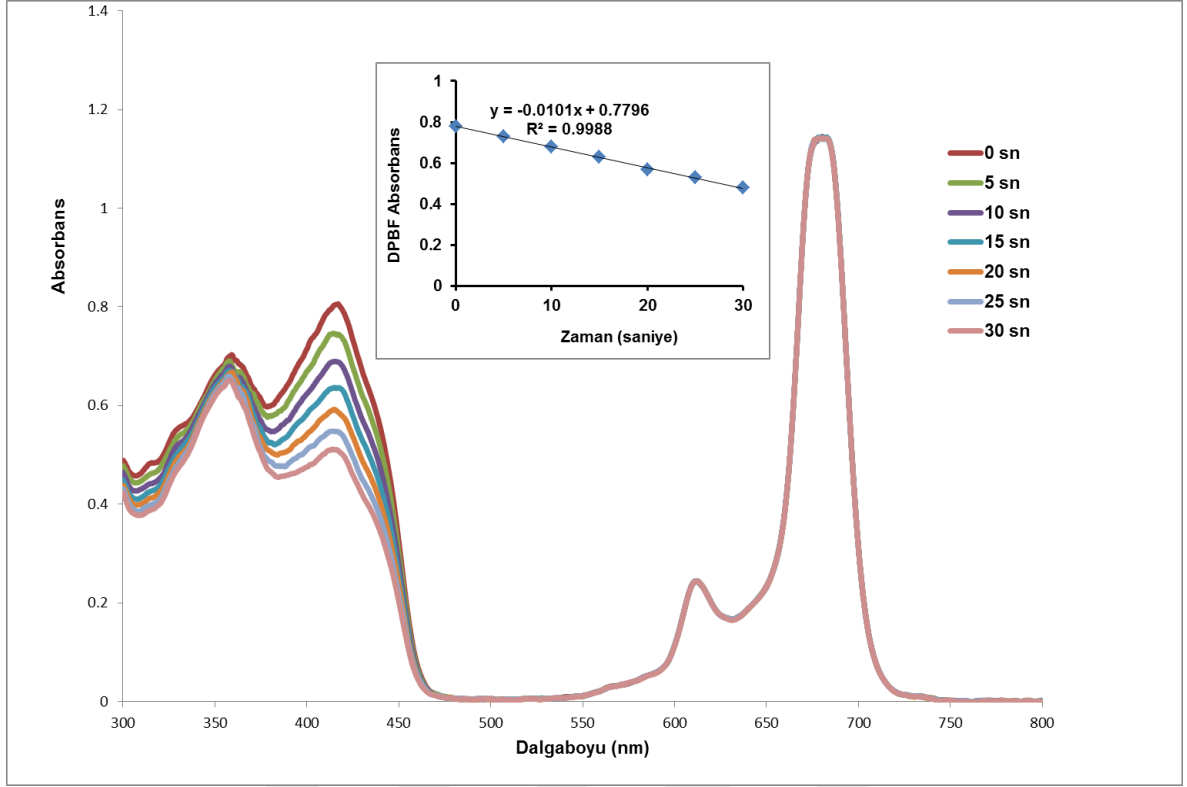
Tablo 8. (8) Bileşiğinin farklı çözücülerdeki $\log \epsilon$ değeri

Çözücü	Q bandı, $\lambda_{\max}(\text{nm})$		$\log \epsilon$		B bandı, $\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\log \epsilon$
CHCl ₃	676	610	4.80	4.22	350	4.55
1,4-Dioksan	673	607	4.83	4.22	350	4.56
CH ₃ CN	671	608	4.71	4.23	345	4.54
THF	673	607	4.84	4.22	350	4.57
DMF	675	609	4.84	4.21	354	4.53
DMSO	678	611	4.66	4.11	355	4.43
CH ₂ Cl ₂	675	609	4.75	4.20	349	4.52
EtOH	672	632	4.55	4.26	344	4.46

4.4. Sentezlenen Çinko Ftalosiyanın Bileşiğinin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin Ölçülmesi

4.4.1. Singlet Oksijen Kuantum Verim(Φ_{Δ}) Ölçümü

Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}) ölçümü yapılırken Şekil 38 'deki fotokimyasal ölçüm düzeneği kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Formül.1'de yerine koyularak sentezlenen bileşiğın singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}) hesaplandı. Periferel çinko(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}) ölçümleri DMSO çözücüsü içerisinde yapılmıştır. Sentezlenen bileşiğın singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasındaki Uv-vis spektrumu değışimleri beklenen sonuçları vermiştir.



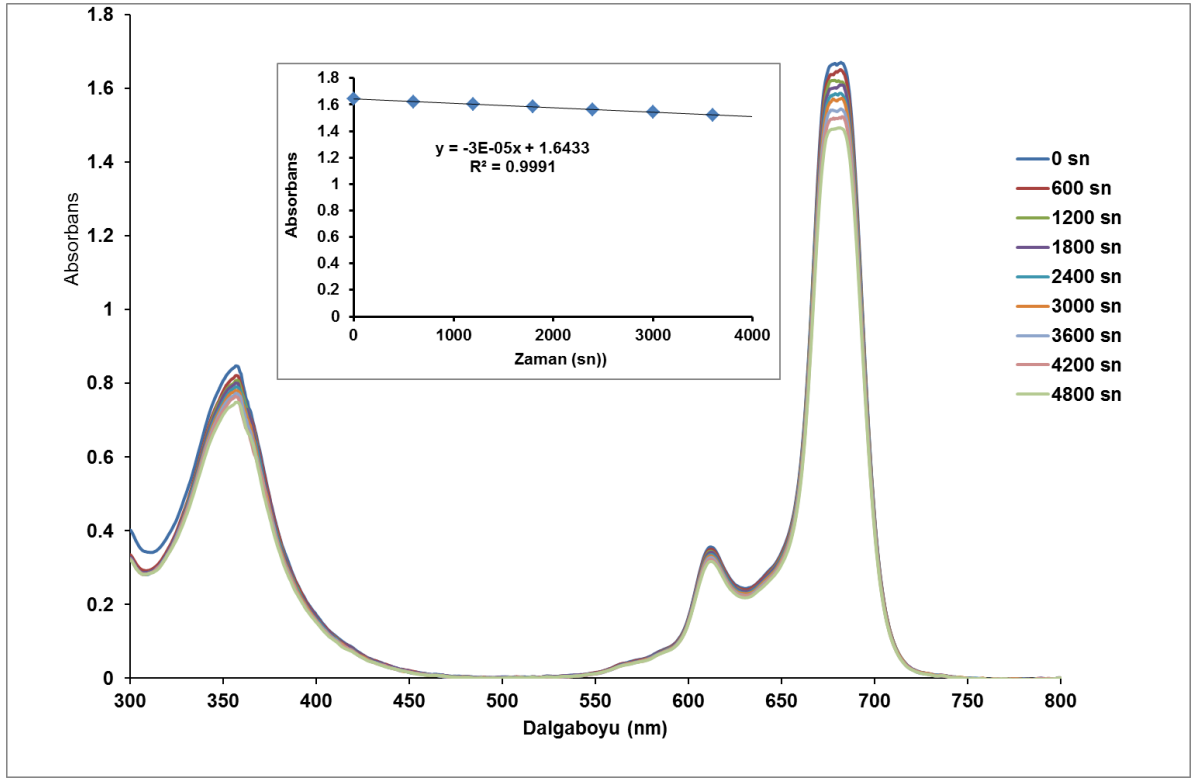
Şekil 43. (7) Bileşiğinin DMSO Çözücüsü İçinde Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.

Standart süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın için singlet oksijen kuantum verimi $\Phi_{\Delta}=0,67$ [66] değerine bakılarak sentezlenen periferel çinko(II) ftalosiyanine (7) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi düşük olmasına rağmen fotodinamik terapi çalışmaları için yeterli düzeyde olmasından dolayı fotoalgılayıcı olarak kullanılabilceği düşünülmektedir. Sentezlenen bileşiklerden periferel çinko(II) ftalosiyanine (7) bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}) değeri Tablo 9’da verilmiştir.

4.4.2. Fotobozunma (photodegradation) Kuantum Verimi (Φ_d)

Fotobozunma (Photodegradation) ölçümleri için şekil 38’deki düzenek kullanıldı. Sentezlenen (7) bileşiği DMSO içerisinde çözülerek fotobozunma kuantum verimi ölçümleri yapıldı ve bu esnadaki UV-Vis spektrumu değişimi incelendi. Elde edilen sonuç Formül.2’de yerine koyularak sentezlenen bileşikler için fotobozunma (photodegradation) kuantum verimi (Φ_d) hesaplandı. Bulunan değer Tablo 9’da verilmiştir. Bu çalışma ile ftalosiyanın bileşiğinin ışığa karşı duyarlılıkları ölçülmüş oldu.

Fotobozunma kuantum verimi ışığa maruz bırakıldığında moleküllerin bozunup bozunmadıkları moleküllerin kararlılıkları hakkında bilgi sahibi olmamıza yardımcı olur. Sentezlenen periferel çinko(II) ftalosiyanın (7) bileşiği DMSO içerisinde çözünerek fotobozunma kuantum verimi ölçümleri yapıldı ve bu esnadaki UV-Vis spektrumu değişimi incelendi. Kararlı ftalosiyanın bileşikleri için fotobozunma kuantum verimi değeri (Φ_d) 10^{-5} [67] civarındadır. Sentezlenen periferel çinko(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi değerine ($\Phi_d = 5.55 \times 10^{-6}$) bakılarak kararsızlık gösterdiği söylenebilir.

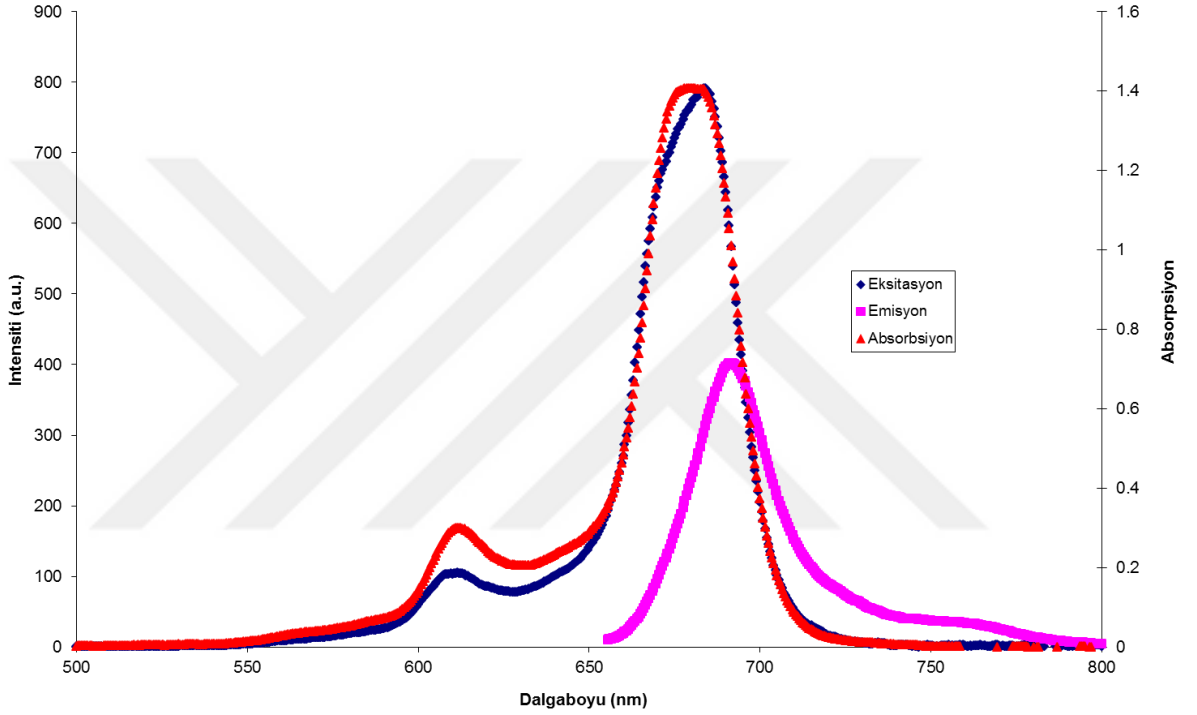


Şekil 44. (7) Bileşiğinin DMSO Çözücüsünde Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.

4.4.3. Floresans Kuantum Verimleri ve Ömürleri

Absorplanan ışık kimyasal olaylar yanında floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylara, moleküller arası enerji aktarımına ve benzeri çok sayıda olaya neden olmaktadır. Floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylar için yayımlanan ışık şiddetinin absorplanan ışık şiddetine oranı olarak tanımlanan kuantum verimi genellikle 1'den küçüktür.

Fotofiziksel ölçümler kullanılarak sentezlenen bileşiğin floresans kuantum verimi (Φ_F) ve ömrü tespit (τ_F) edildi. Sübstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiğinin bileşiği için DMSO da floresans kuantum verimi değeri $\Phi_F = 0,20$ 'dir [68]. Floresans ömrü, uyarılmış molekülün floresans ışması yapmadan önce uyarılmış durumda kalma süresidir. Floresans ömrü (lifetimes) hesaplaması için PhotochemCAD programı kullanılmıştır. Hesaplanan bu değer Tablo 9'da verilmiştir.



Şekil 45. (7) Bileşiğinin Çözücüsünde Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları
($\lambda_{Ex}=684$ nm).

Tablo 9. Periferel çinko(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin eksitasyon emisyon fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri

Bileşik	Çözücü	Q band λ_{max} (nm)	Excitation λ_{ex} (nm)	Emission λ_{em} (nm)	Φ_F	τ_F (ns)	Φ_{Δ}	Φ_d
(7)	DMSO	681	684	691	0,19	3,20	0,41	5.55×10^{-6}

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında literatüre kayıtlı olmayan 6 yeni bileşik sentezi gerçekleştirildi. (3) ve (4) numaralı ftalonitril bileşikleri için sırasıyla 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril ile susuz DMF kullanılarak susuz K_2CO_3 ilavesiyle 60 °C'de azot atmosferinde sentezlenmiştir. (6) nolu non-periferel çinko ftalosiyanın bileşiği (3) nolu bileşik, metal tuzu $Zn(CH_3COO)_2$, n-pentanol ve DBU ile birlikte 160 °C 'de 24 saat karıştırılarak ısıtılmasıyla elde edildi. (7), (8) ve (9) bileşiklerin sentezinde (4) nolu bileşik, sırasıyla metal tuzları $Zn(CH_3COO)_2$, $MnCl_2$ ve $CuCl_2$ varlığında yine n-pentanol ve DBU ile birlikte 160 °C 'de 24 saat karıştırılarak ısıtılmasıyla elde edildi. Orijinal bileşiklerin yapıları 1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, kütle ve UV/vis spektroskopik verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca fotodinamik terapide fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılabileceğini düşündüğümüz çinko (II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri çalışılmıştır.

Ftalosiyanınlar için önemli problem olan agregasyon bileşiklerin uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Sentezlenen (7) nolu bileşik için çözücü ve konsantrasyonun agregasyona etkisi incelendi. Bu bileşik DMSO içerisinde 2.0×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M konsantrasyon aralığında incelenmesi sonucu agregasyon yapmadığı sonucuna varılmıştır. Çözücünün agregasyon üzerine etkisini incelemek için sentezlenen periferel tetra süstitüe mangan ftalosiyanın (8) için $CHCl_3$, 1,4-Dioksan, CH_3CN , THF, DMF, DMSO, CH_2Cl_2 ve EtOH içerisinde 1×10^{-5} M'lık çözeltileri hazırlanıp UV-Vis spektrumları alınarak incelenmiştir. $CHCl_3$, 1,4-Dioksan, DMSO, THF, DMF ve CH_2Cl_2 içerisinde agregasyon yapmadığı fakat (8) Bileşiğinin CH_3CN ve EtOH içerisinde H tipi agregasyon yaptığı anlaşılmıştır.

Ftalosiyanınların en önemli uygulama alanlarında fotodinamik terapide fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılması bilim insanları tarafından ilgi çekmektedir. Sentezlenen çinko (II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip olması bileşiğin fotoduyarlaştırıcı olarak kullanımına imkan sağlayacağı düşünülmektedir. Bakır ftalosiyanın (9) bileşiğinin özellikle yazıcı tonerlerinde boyar madde olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşikler ve fotoduyarlaştırıcı özelliği incelenen (7) nolu Zn ftalosiyanın bileşiği ile ilgili elde edilen sonuçlar ilgili alanda yapılacak bilimsel çalışmalara örnek teşkil edebilir.

6. KAYNAKLAR

1. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
2. Miessler, G.L. ve Tarr, D.A., İnorganik Kimya, (N. Karacan ve P.Gürkan, editor). İkinci baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
3. Ölmez, H. ve Yılmaz, V. T., Anorganik Kimya, O. M. Ü. Yayını, Samsun, 2004.
4. Tunalı, N.K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 2007.
5. Keskin, H., Gıda Kimyası, İstanbul Üniv. Yayınları, 3. Baskı, İstanbul, 1975.
6. Serin, S. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Complex-Formation of Stereoisomers of 1,3-diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)-imidazoline, Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie., 496,1 (1983) 197-204.
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, Acedemic Press, New York, 1987.
9. Fujiwara, M., Wakifa, H., Melsushita, T. ve Shono, T., Preparation of 14,18 and 22-membered tetraaza macrocycles and their complexing ağabeylity for copper(II) and nickel(II) ions, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63 (1990) 3443-3449.
10. Shair, M., Varkey, S.P. ve Hameed, S.P., Divalent cobalt, nickel, copper and zinc complexes of tetraaza macrocycles bearing polyamide groups; synthesis and characterization, Polyhedron, 12 (1993) 2775-2780.
11. Christensen, J.J., Eatough, J.D. ve Izatt, R.M., The Synthesis and ion binding of synthetic multidentate macrocyclic compounds, Chem. Rev., 74 (1974) 351-384.
12. Reinhoudt, D. N., Gray, R. T., Smith, C. J. ve Veenstra, M. I., Chemistry of Crown Ethers, Tetrahedron, 32 (1976) 254-257.
13. Blinn, E. ve Busch, D.H., Reaction of coordinated ligands. XV. Demonstration of the kinetic coordination template effect, Inorg. Chem., 7 (1968) 820-824.
14. Braun, A. ve Tcherniac, J., Uber die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40 (1907) 2709-2714
15. De Deisbach, H. ve Von Der Weid. E., Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta., 10 (1927) 886-887
16. Dandridge, A. G., Drescher, H. A. ve Thomas, J., Dyes, British Patent., 322 (1927) 169.

17. Linstead, R.P., Phthalocyanines, J. Chem. Soc., 1016 – 1031, 1934.
18. Dandridge, A.G., Drescher, H.A. ve Thomas, J., “Dyes”, British Patent, 322- 169, 1927.
19. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., anines Properties and Application, VCH, Weinheim, 12, 1989.
20. Linstead, R.P., Br. Assoc. Adv. Sci. Rep, 465 – 466, 1933.
21. Lever, A.B.D. Adv. Inorg, Chem – Rodio Chem., 11, 1578, 1972.
22. Moser, F.H. ve Thomas, A.L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, II., 1983.
23. Yılmaz, İ., Sübstitüe Ftalosiyeninler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
24. Albay, A., 4-kloro-3-nitrofenol Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2006.
25. Thomas, A., T., Phthalocyanine Research and Application, CRC Pres, Boca Raton, Florida, 1990.
26. Barrett, P. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P., “A General İnvestigation of Metallic Derivatives.”, J. Chem. Soc., 1719-1736, 1936.
27. Fischer, M. S., Templeto.Dh, Zalkin, A., Calvin, M. Structure and chemistry of porphyrins - crystal and molecular structure of monohydrated dipyrindinated magnesium phthalocyanine complex, Journal of the American Chemical Society, 93, 11 (1971) 2622.
28. Mooney, J. R., Choy, C. K., Knox, K., Kenney, M. E. Determination of sıpc-o-sime bond angle common to shift-reagent compounds (ch₃)_sıo-3(pcsıo)chısı(ch₃)₃ (chı=1-5) by an induced shift technique and determination of structure of pcsı osı(ch₃)₃ 2 by x-ray crystallography, Journal of the American Chemical Society, 97, 11, (1975) 3033-3038.
29. Kobayashi, N., Lever, A. B. P. Cation-induced or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation - crown-ether substituted phthalocyanines, Journal of the American Chemical Society, 109, 24 (1987) 7433-7441.
30. Hamuryudan, E., Diaza-Dioksa Sübstitüe Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
31. Kingston H.M., Skip, Haswell, S.J., Microwave-Enhanced Chemistry, American Chemical Society, Washinton, DC, 1997.
32. Evren D., Mikrodalga ile Nonperiferal Sübstitüe Ftalosiyenin Sentezi, İstanbul

Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2013.

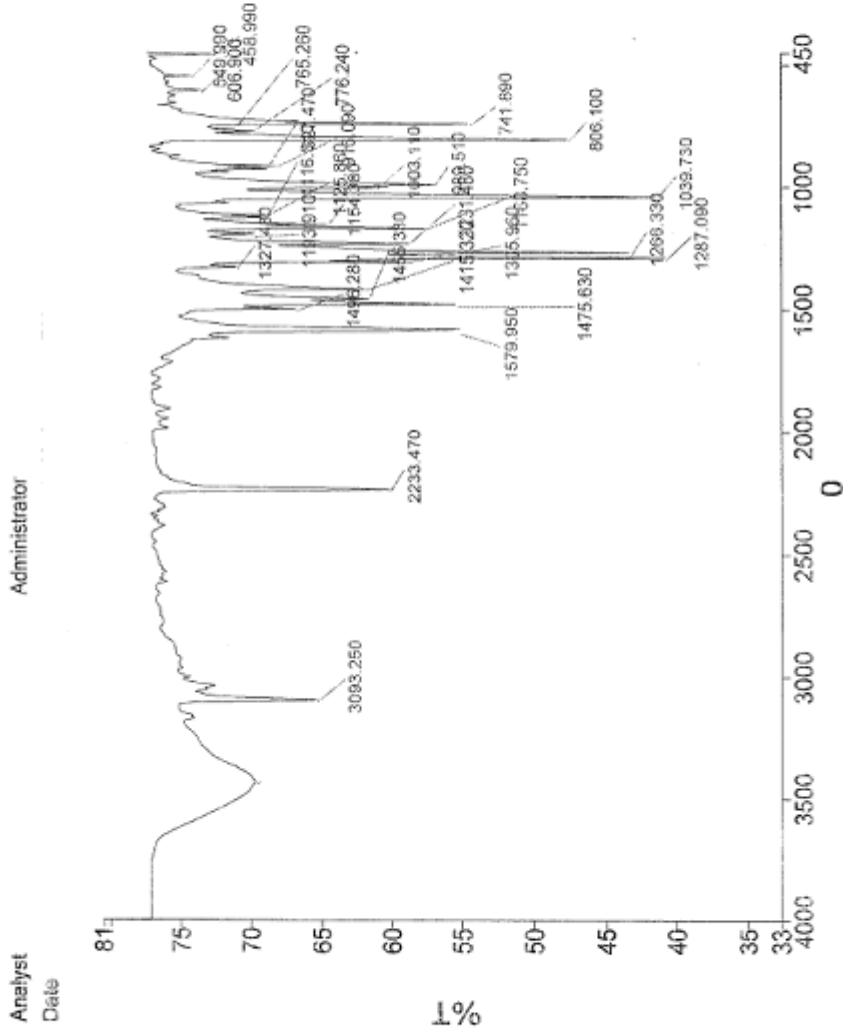
33. Bıyıklıoğlu, Z, Kantekin, H. ve Özil, M., Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing four 4-Membered Tetraaza Macrocycles, *J. Organomet. Chem.*, 692 (2007) 2436-2440.
34. Kennedy, B. J., Murray, K. S., Zwack, P. R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2539-2545.
35. Ertunç B.T., Floro Alkiriil Substitue Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2014.
36. Thomas, A.L. Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990.
37. Van der Pol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M. ve Drenth, W. A Polymer with the Mesomorphic Order of Liquid Crystalline Phthalocyanine, *Macromolecules*, 23,1, 155-162, 1990.
38. Leznoff C. C., Lever A. B. P., *Phthalocyanines Properties and Applications 3.*, VCH Publishers, New York, 1993.
39. Orti, E., Bredas, J. L., Clarisse, C., Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, *J. Chem. Phys.*, 92, 1228, 1990.
40. Atacı, E., Azo Grubu ve Suda Çözünebilen Bazı Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, 2012.
41. Özgür, N., Alkil Zincirleri ile Sübstitüe Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2012.
42. Gökçe, S., Metalli ve Metalsiz Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Kobalt(II) Ftalosiyenin Siklohegzen Oksidasyon Üzerine Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
43. Nas, A., Tetrakis Sübstitüe Grup İçeren Yeni Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
44. 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.

45. Day, V.W., Marks, T.J. ve Wachter, W.A., Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-Iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, 97(1975) 4519-4527.
46. Saka, E.T., Periferel Tetra Sübsteüte Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Kobalt Ftalosiyeninlerin Siklohegzen Oksidasyonu Üzerine Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.
47. Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. and Hino, H., LowSymmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crownm Ether Voids and Their Cation-Induced Supramolecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996)1073-1085.
48. Thomas, A.L., Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton:Florida, 1990.
49. McKeown N.B., Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1998.
50. Rodriguez-Mendez, M.L. In, grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. editrors. Encyclopedia of Sensors. America Scientific Publishers, New York
51. Young, J.G. ve Onyebuagu, W. Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, 55, 7 (1990). 2155-2159.
52. Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, 27, 7 (1988). 1287- 1291.
53. Kaplan E., Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2014.
54. Atsay A., Suda Çözünen Yeni Tetra-Katyonik Ftalosiyeninler, Yüksek Lisan Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2009.
55. Baumgartner, R., Krammer, B., Pottier, R. and Stepp, H., Photodynamic Therapy with Ala, RSC Publishing, 2006.
56. Durmuş, M., Yeni tip non-periferel alkoksi sübsteüte ftalosiyenin türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Doktora Tezi, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, 2004.
57. Atsay A., Suda Çözünen Yeni Tetra-Katyonik Ftalosiyeninler, Yüksek Lisan Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2009.
58. Nowis, D., Makowski, M., Stoklosa, T., Legat, M., Issat, T. and Jakub, G., Direct Tumor Damage Mechanisms of Photodynamic Therapy, *Acta Biochim. Pol.*, 52, 2 2005 339-352.

59. Wilson, B., C., Photodynamic Therapy for Cancer: Principles, Can. J. Gastroenterol., 16, 6 (2002) 393-396.
60. Yanık, H., Yeni İndiyum Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, 2010.
61. 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.
62. 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.
63. Leznoff C.C. and Lever A.B.P., Phthalocyanines properties and applications, Vol:2, VCH, Weinheim, 1993.
64. Young, G.J. ve Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
65. George, R. D. ve Snow, A. W., J. Heterocyclic Chem., 32 (1995) 495.
66. Kuznetsova N., Gretsova N., Kalmkova E., Makarova E., Dashkevich S., Negrimovskii V. , Kaliya O. ve Luk'yanets E., "Relationship between the photochemical properties and structure of pophyrins and related compounds", Russ. J. Gen. Chem. 70 (2000) 133-140.
67. Gürol İ., Durmuş M., Ahsen V. ve Nyokong T., "Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Substituted Zinc Phthalocyanines", Dalton Trans. 3782-3791, (2007).
68. Yang X., Wang Y. ve Niu L., "Titanyl phthalocyanine and its soluble derivatives: Highly efficient photosensitizers for singlet oxygen production", J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 209 (2010) 232-237.

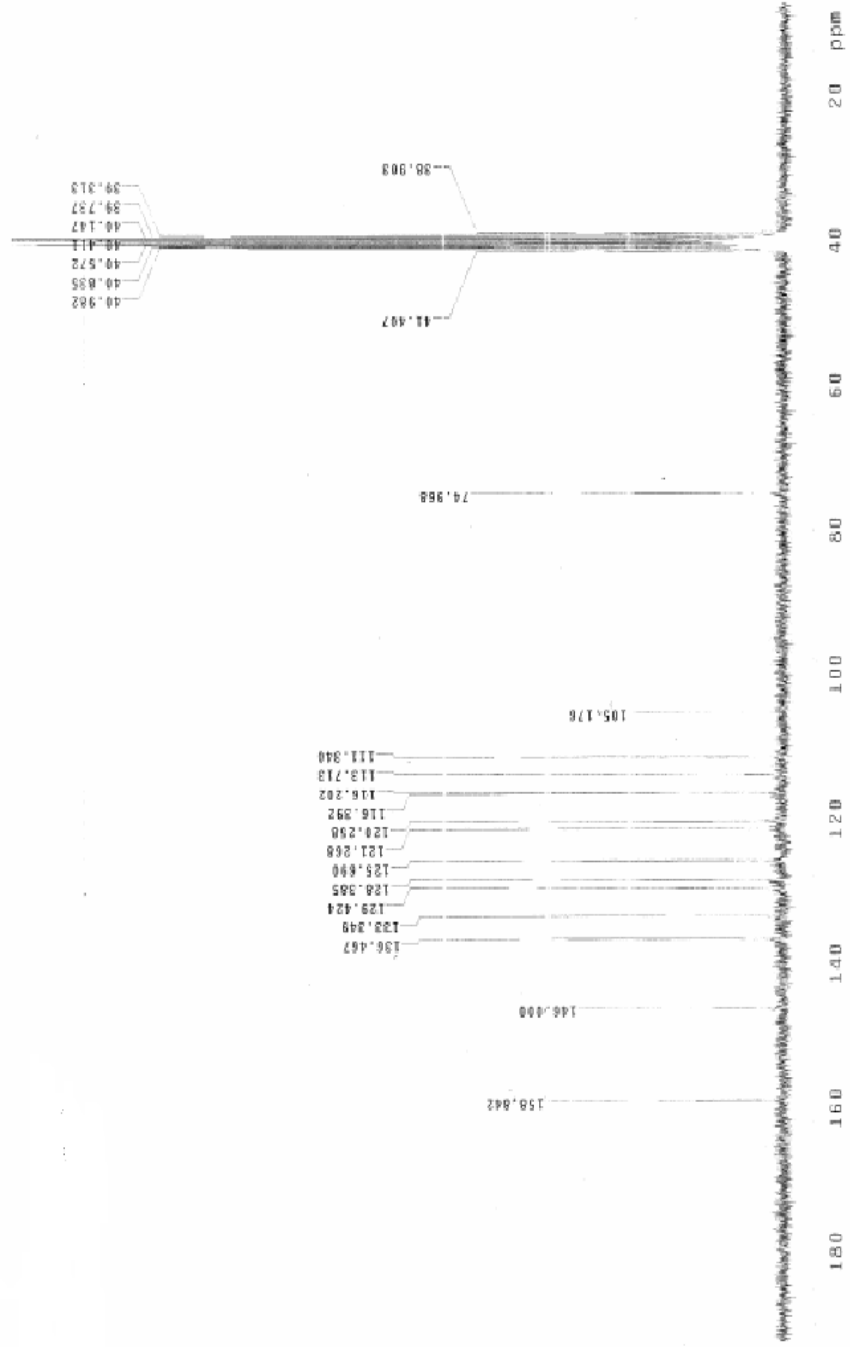
7. EKLER



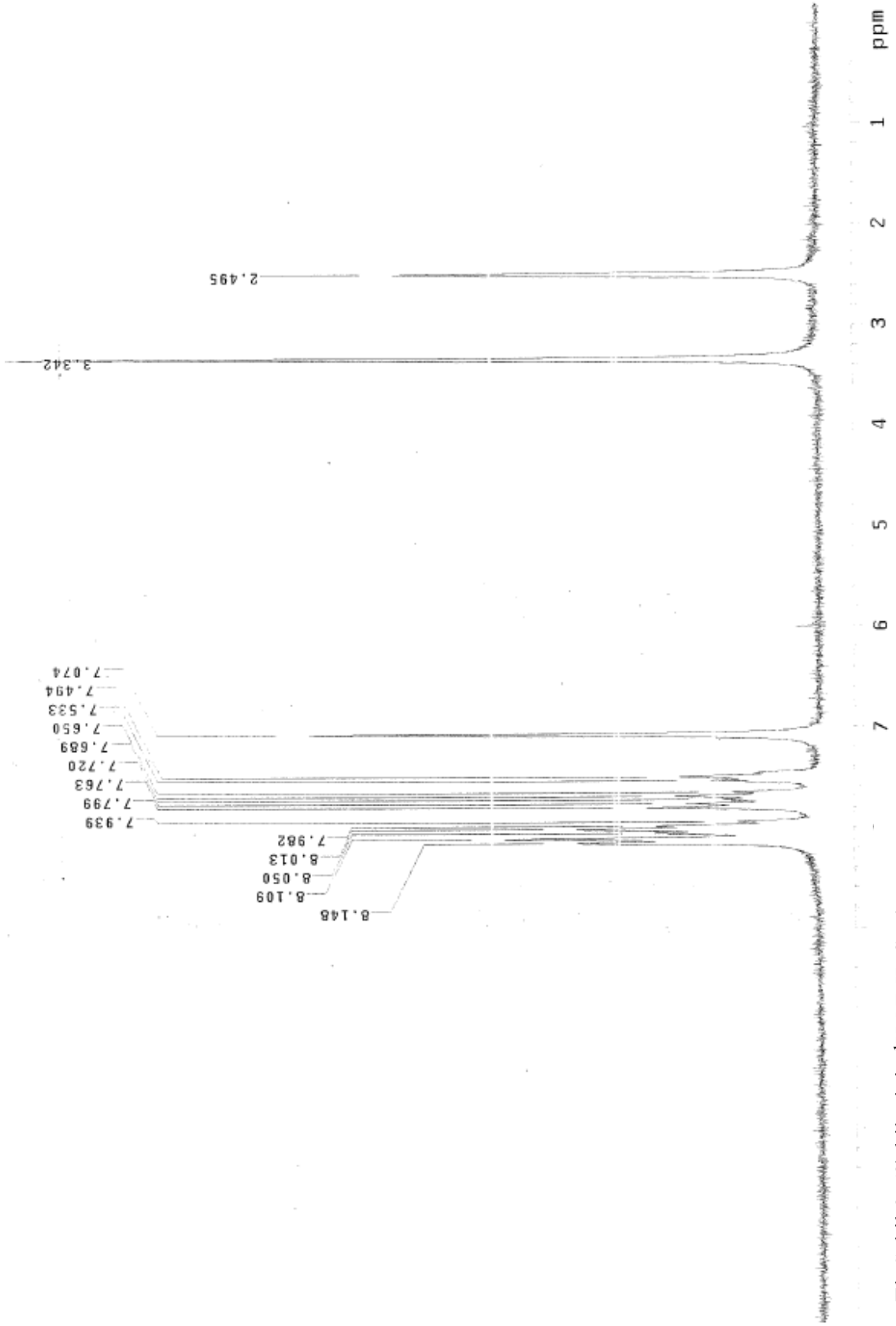


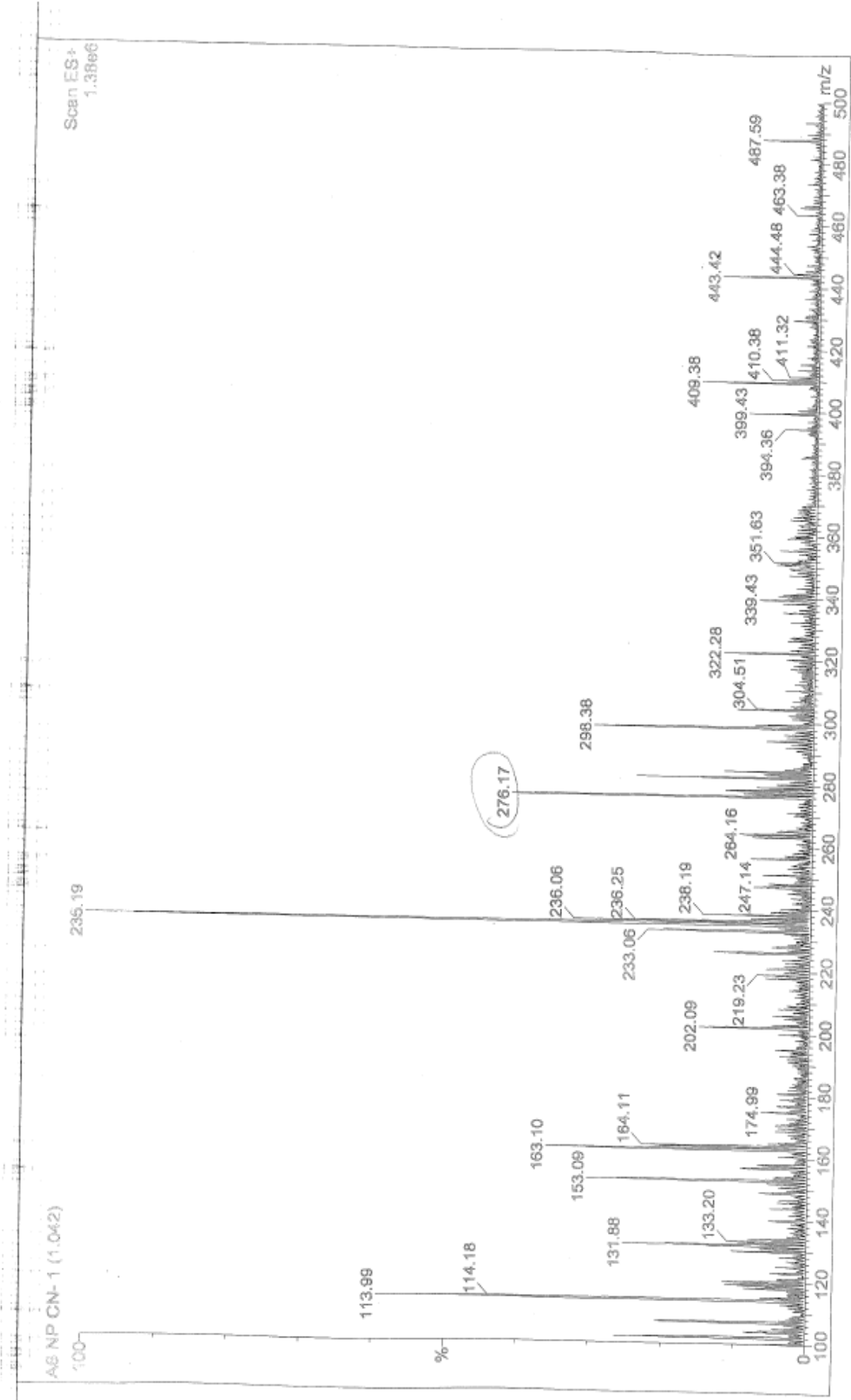
Administrator 83... Sample 083 By
Administrator Date

Ek Şekil 1. (3) Bileşiğinin IR Spektrumu



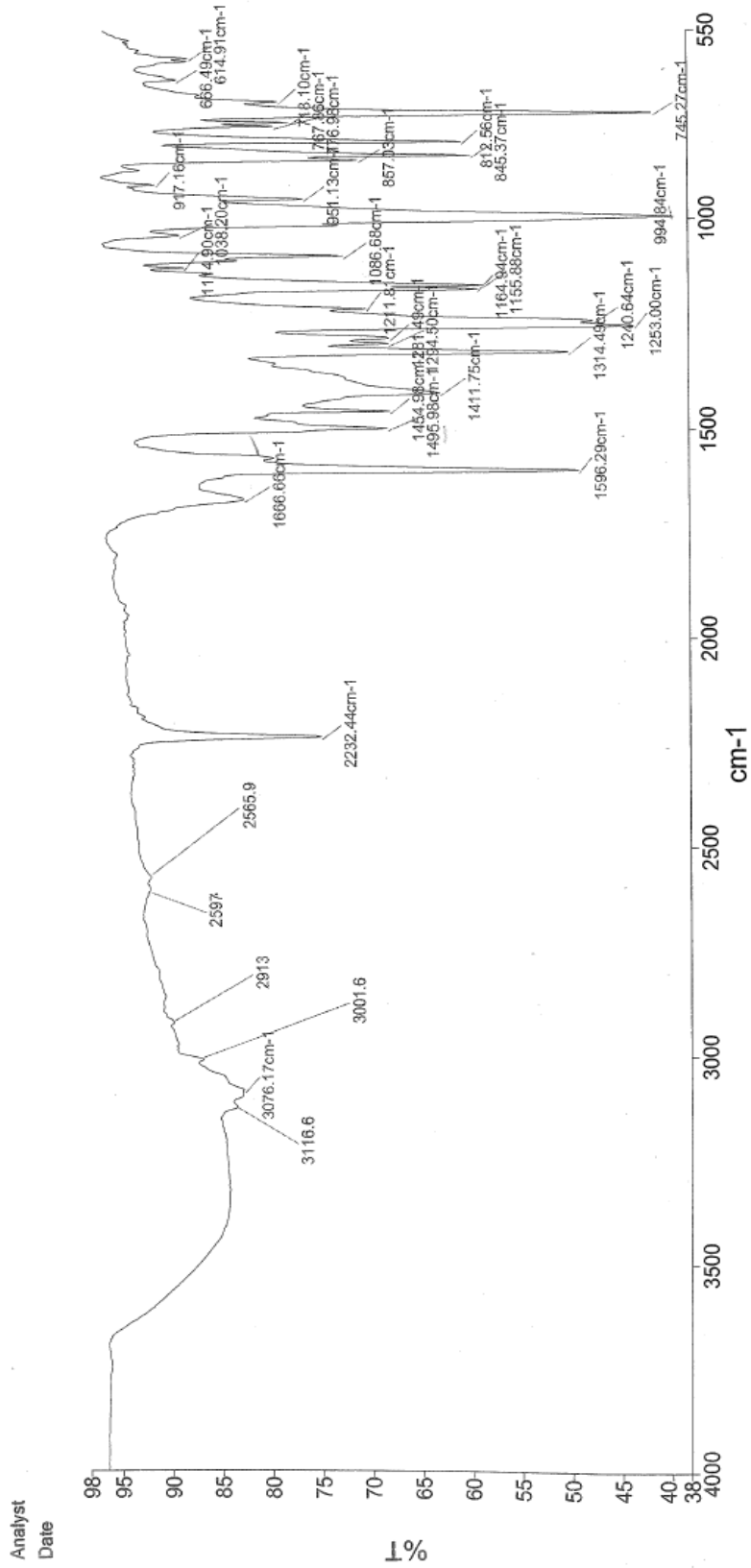
Ek Şekil 2. (3) bileğinin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

Ek Şekil 3. (3) bileğinin ¹H-NMR Spektrumu



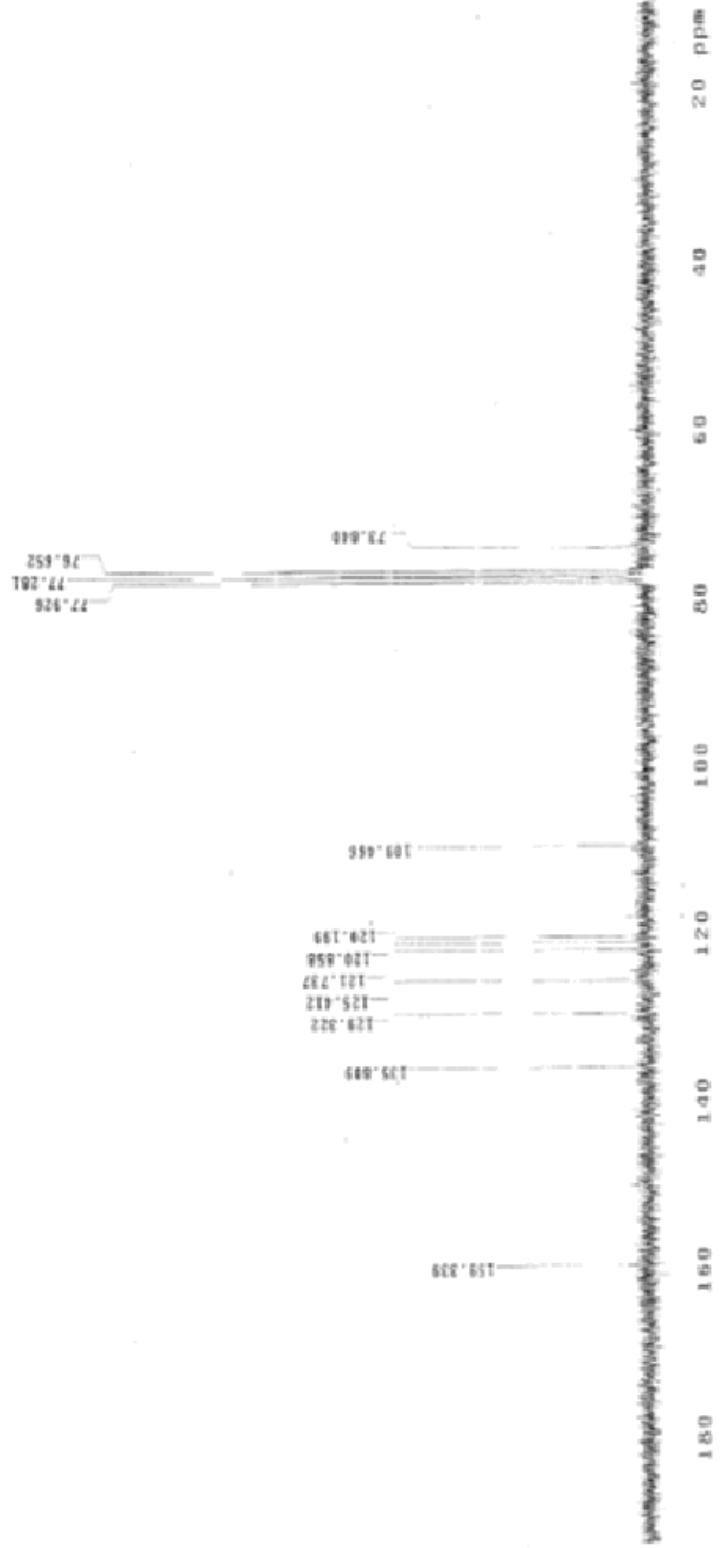
Ek Şekil 4. (3) bileğinin Kütle Spektrogramu

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.06
 Wednesday, January 28, 2015 1:42 PM

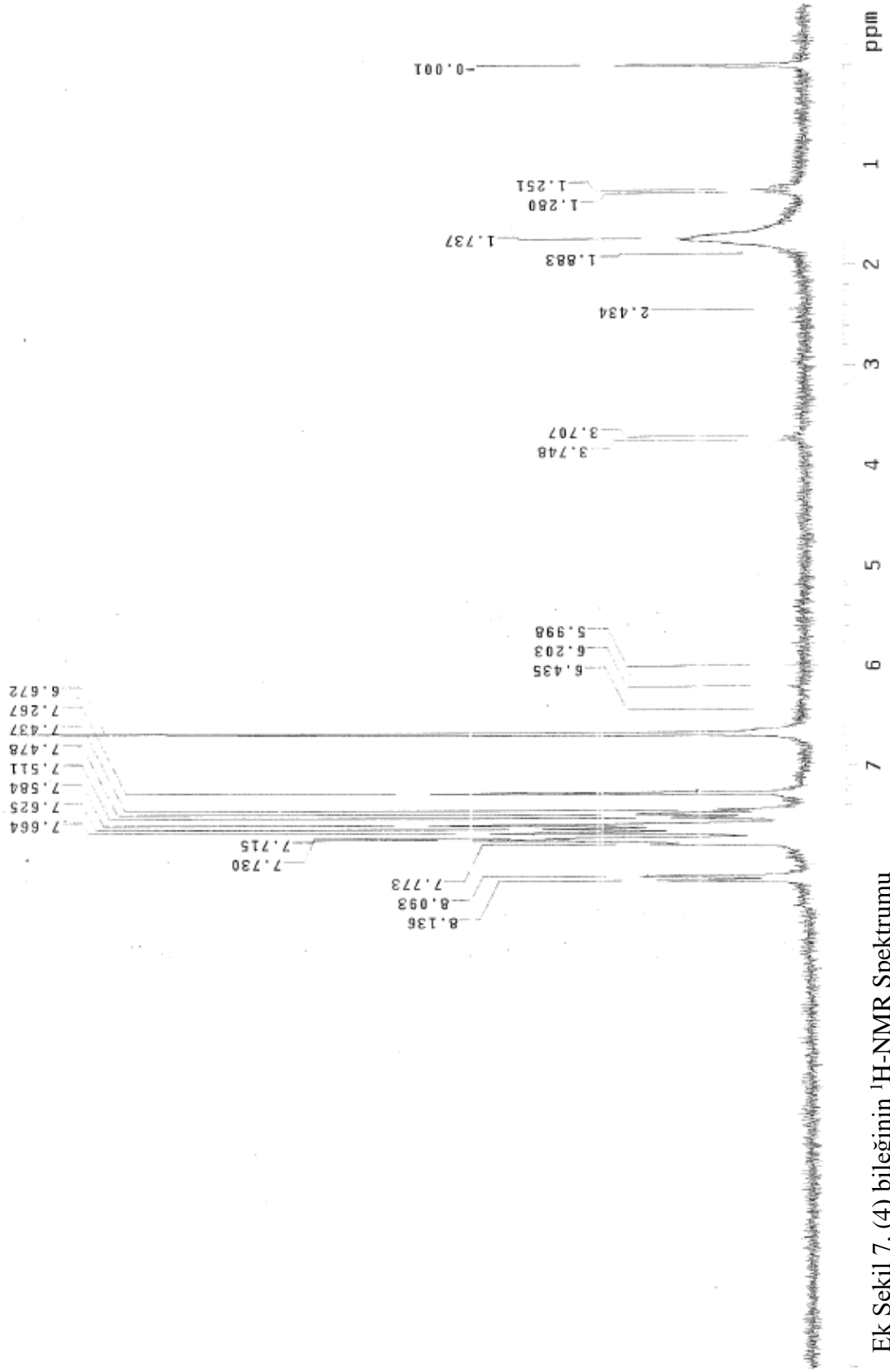


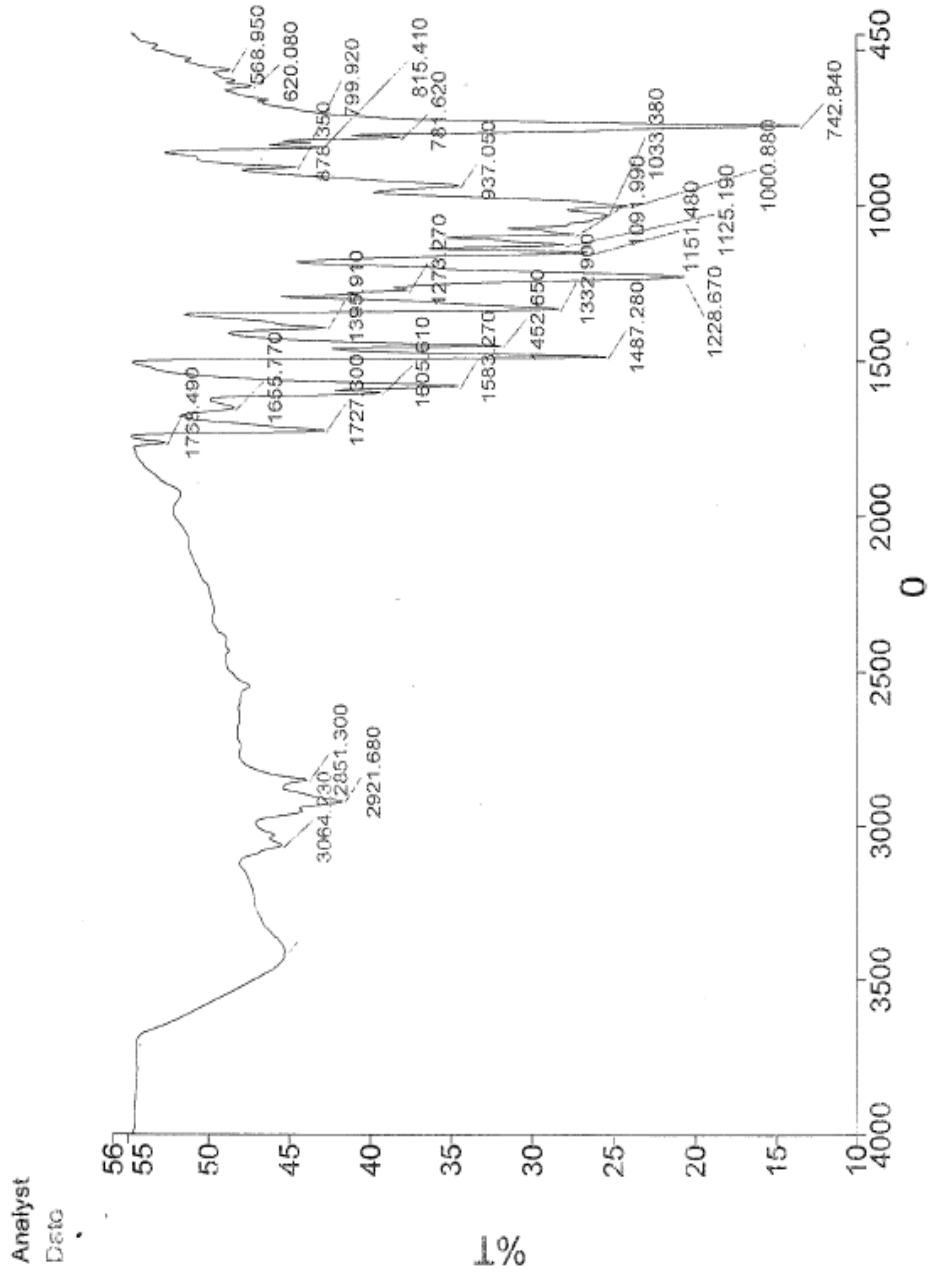
Administrator=2_39_1 Sample 039 By Administrator=2 Date Wednesday, January 28 2015

Ek Şekil 5. (4) Bileğışinin IR Spektrumu



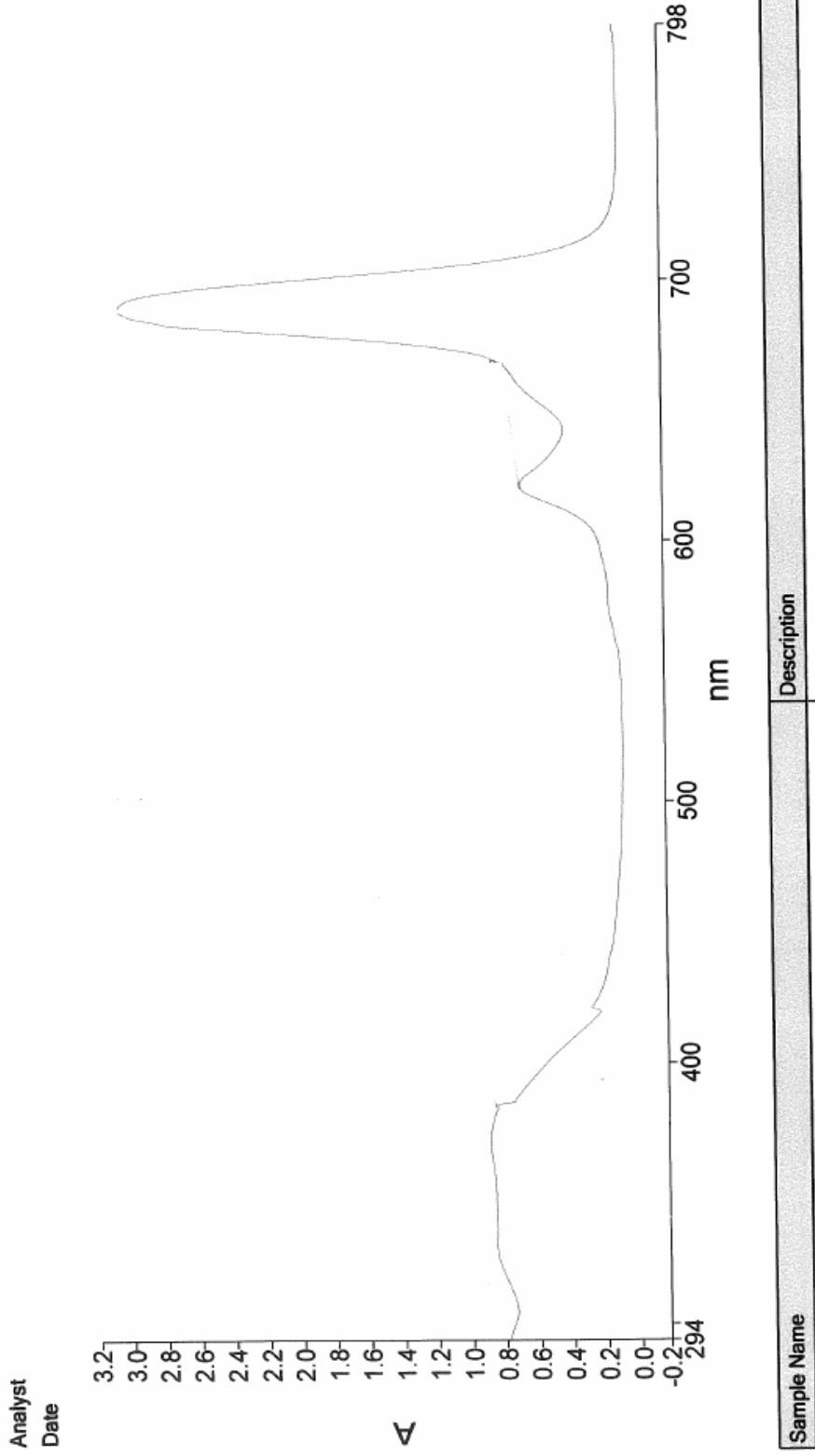
Ek Şekil 6. (4) Bileğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek Şekil 7. (4) bileğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

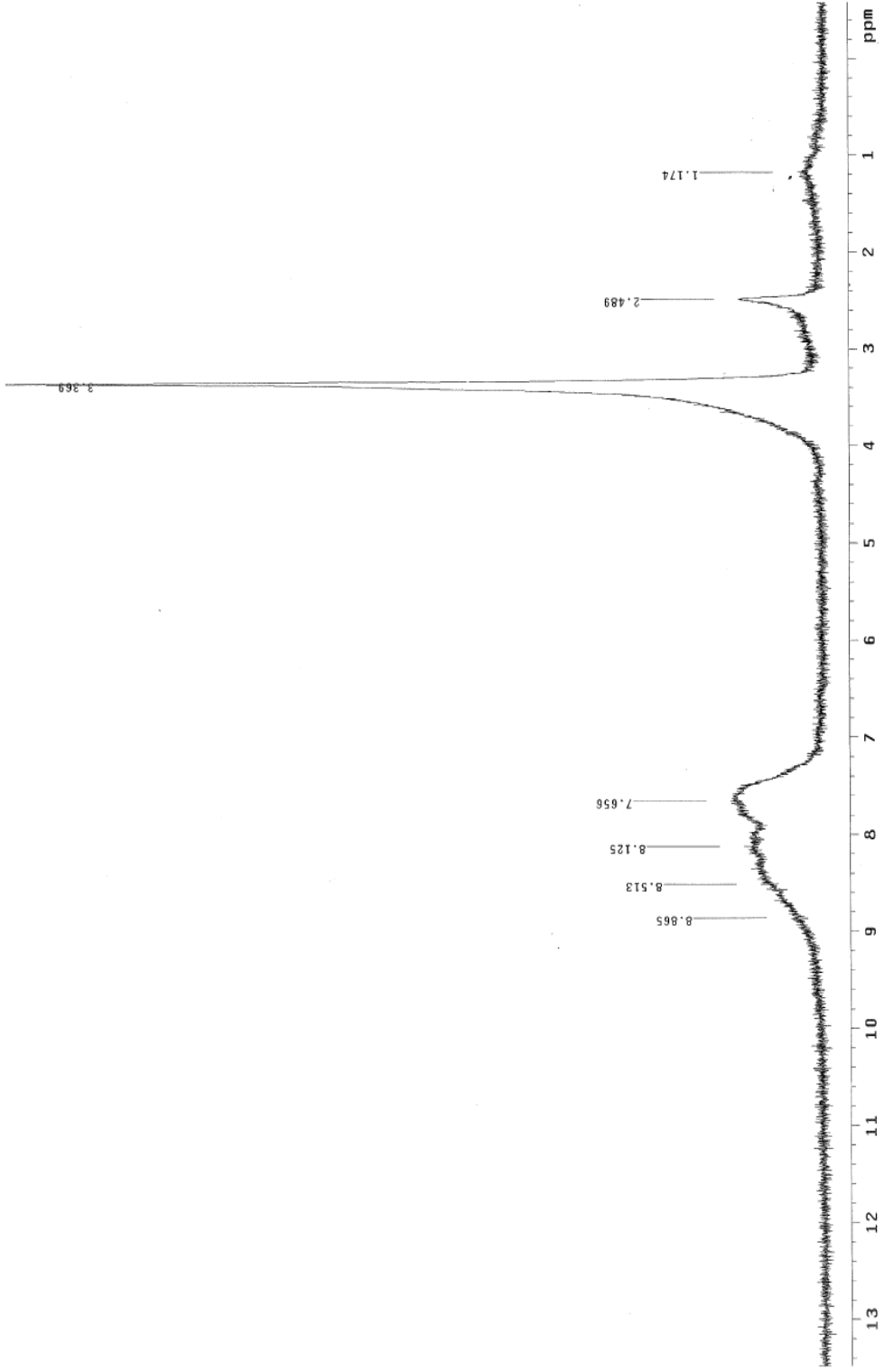


Ek Şekil 8. (6) Bileğışinin IR Spektrumu

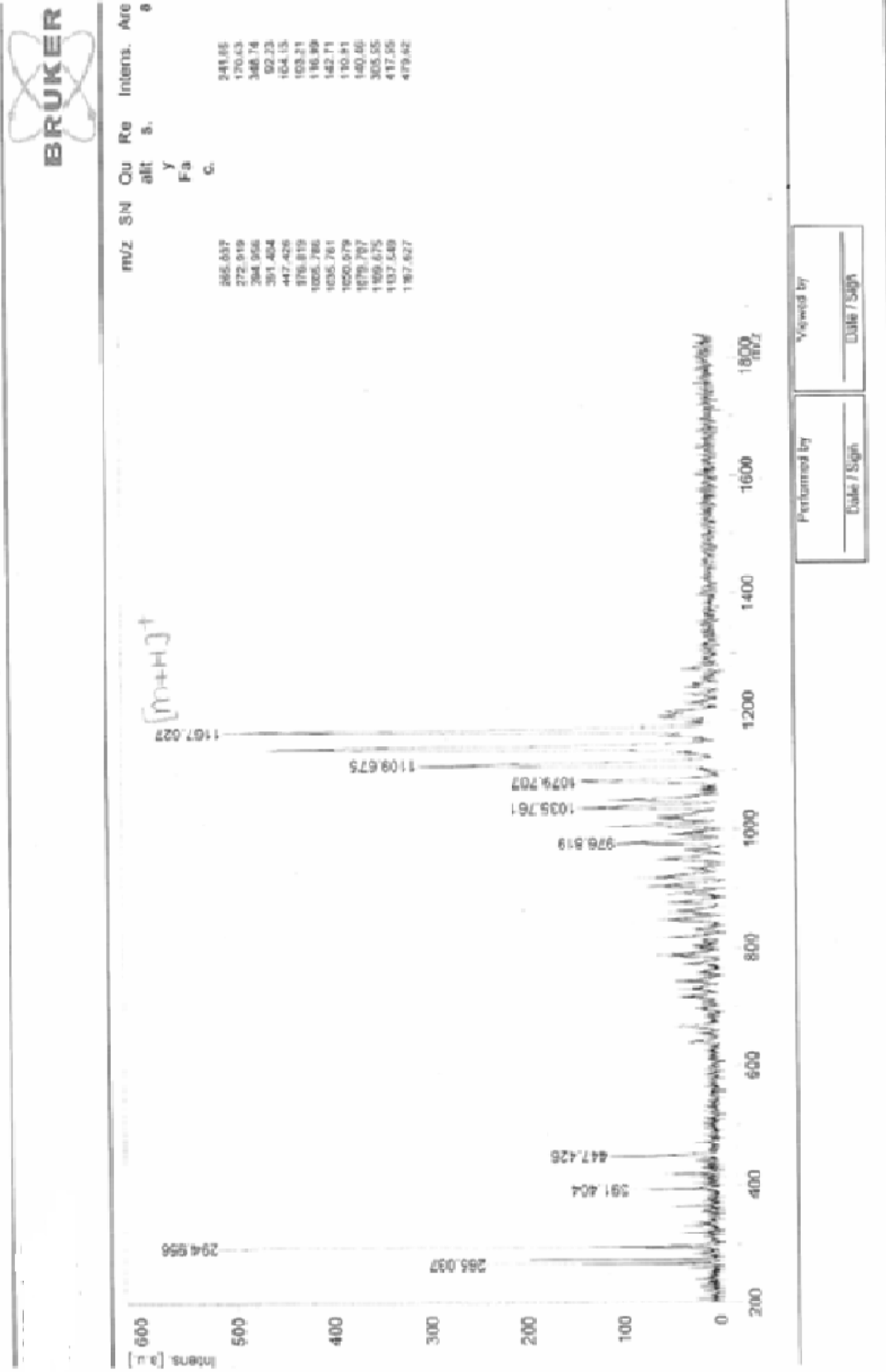
kinElmer UV WinLab Data Processor and Viewer Version 1.00.00



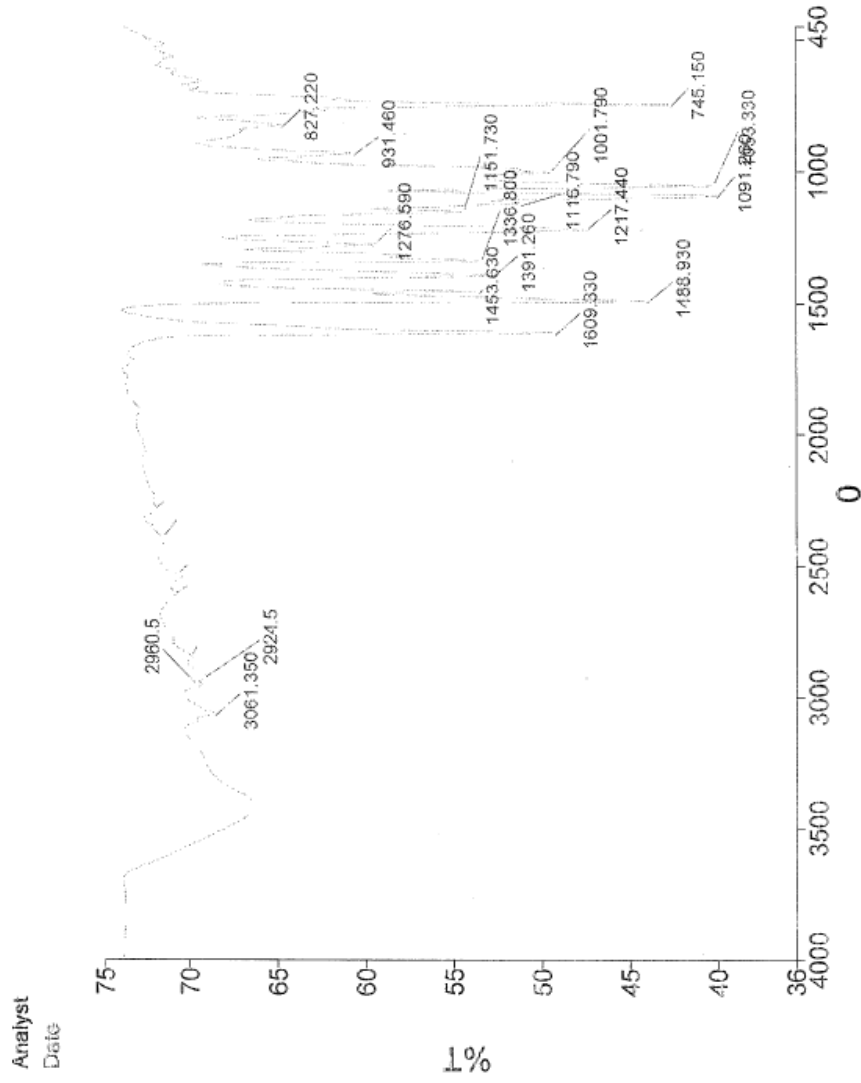
Ek Şekil 9. (6) Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu



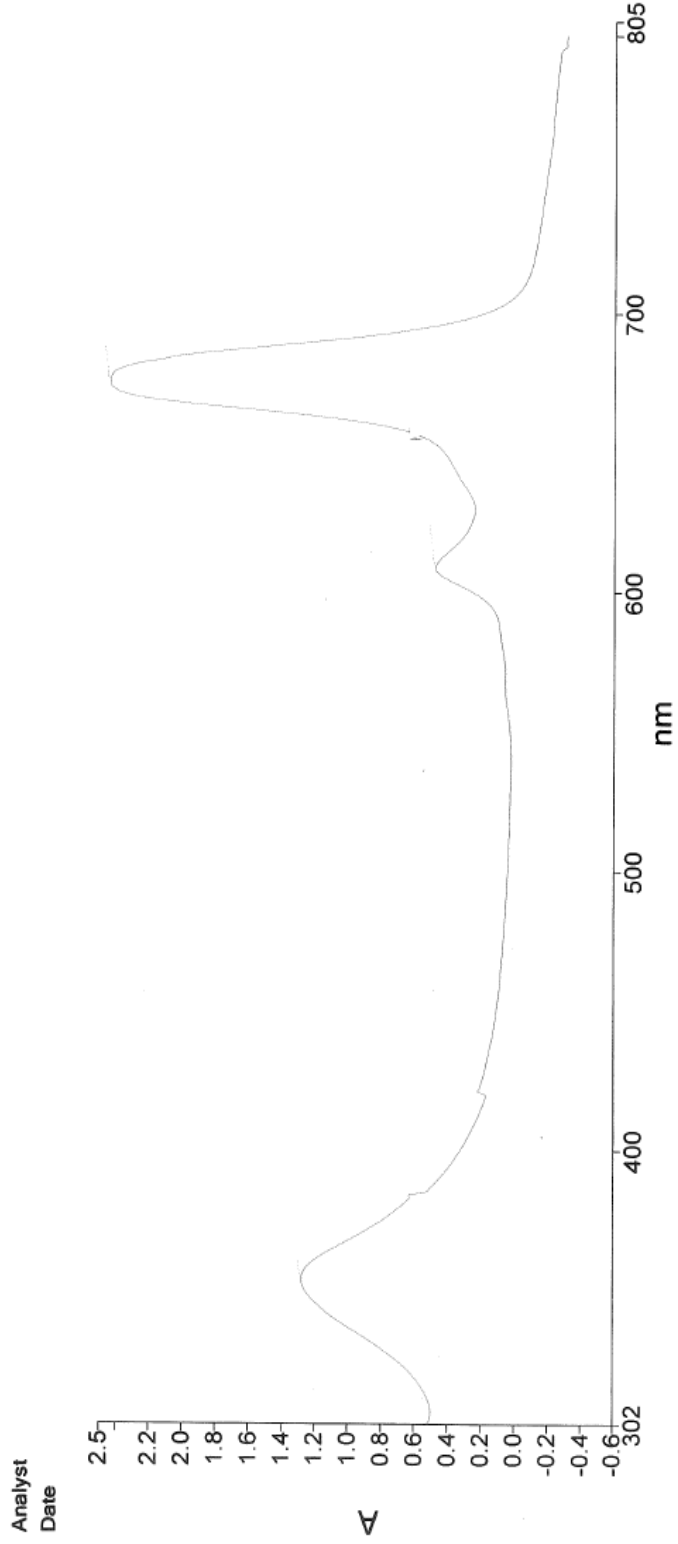
Ek Şekil 10. (6) bileğinin ¹H-NMR Spektrumu



Ek Şekil 11. (6) bileğinin Kütle Spektrumu

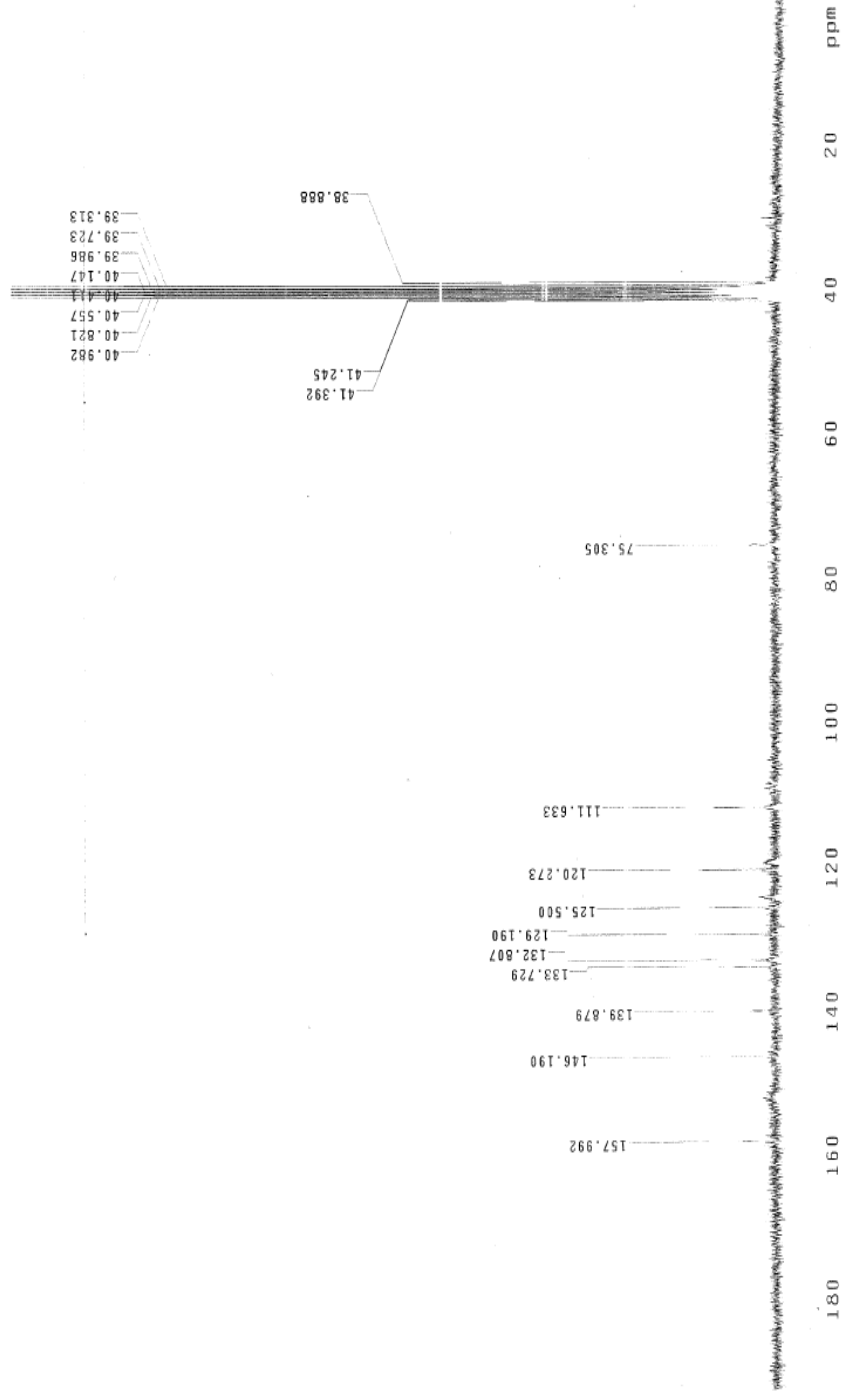


Ek Şekil 12. (7) Bileğışinin IR Spektrumu

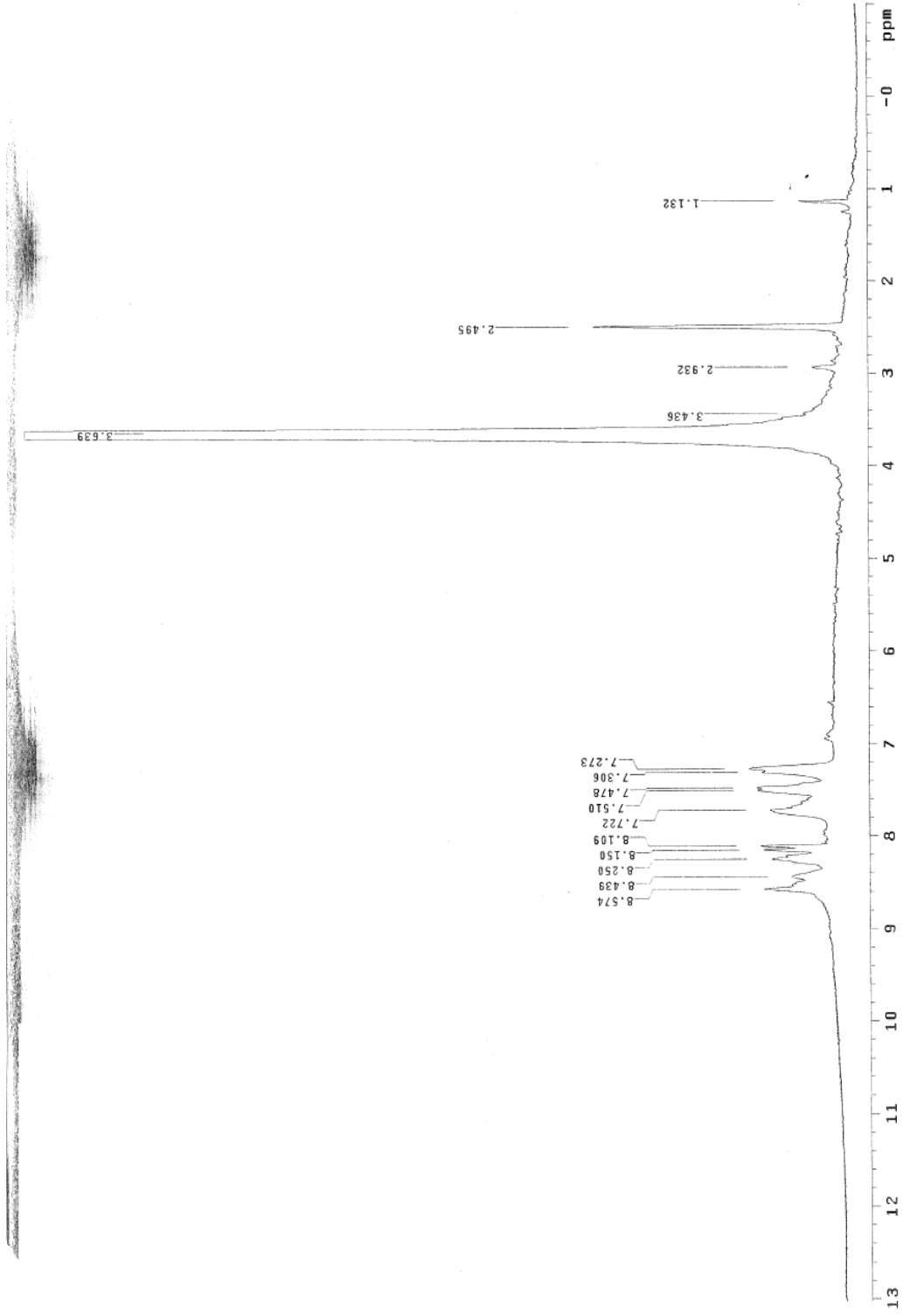


Sample Name	Description
AG=tetra Zn	

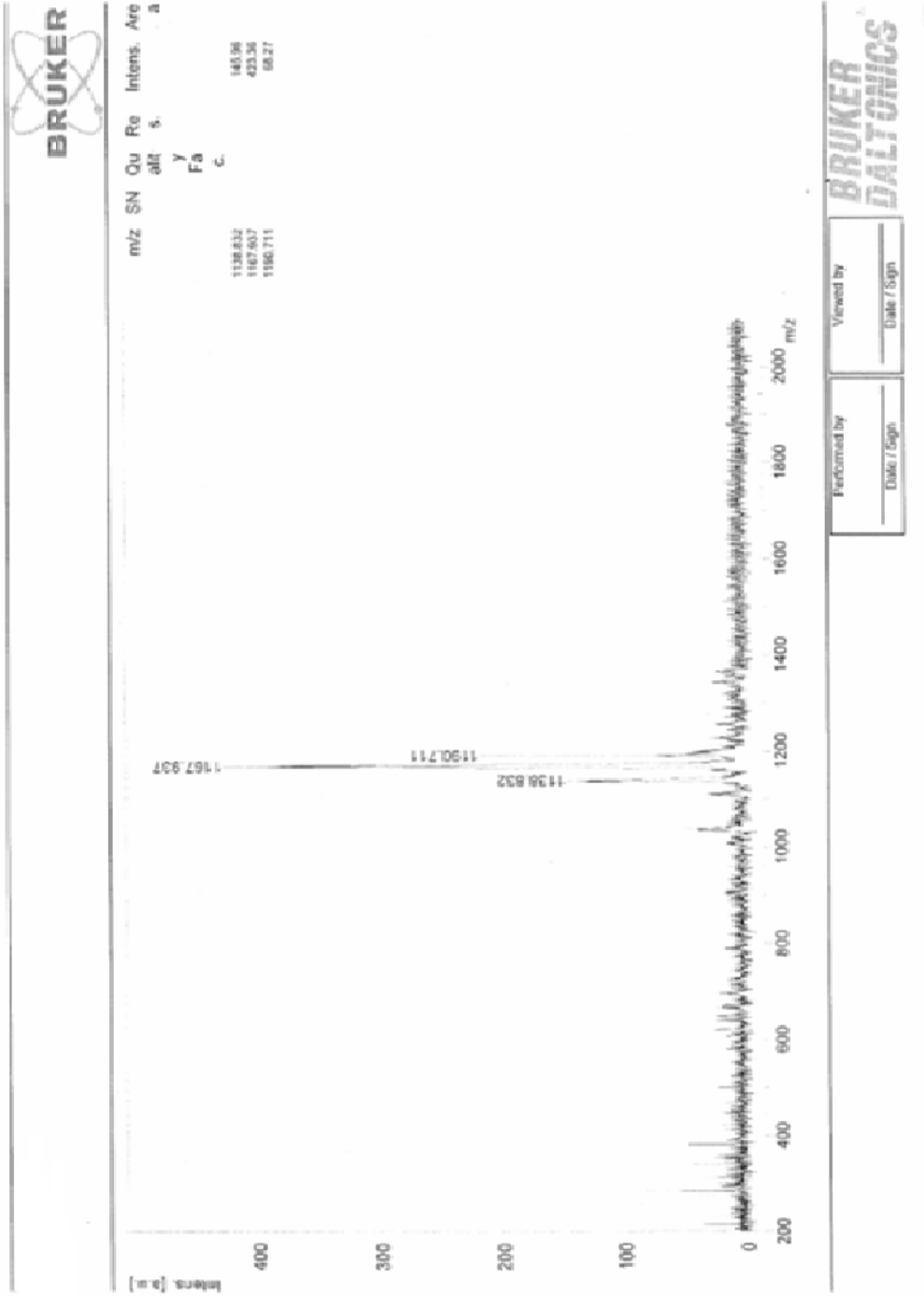
Ek Şekil 13. (7) Bileşiminin UV-Vis Spektrumu



Ek Şekil 14. (7) Bileğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek Şekil 15. (7) bileğinin ¹H-NMR Spektrogramı

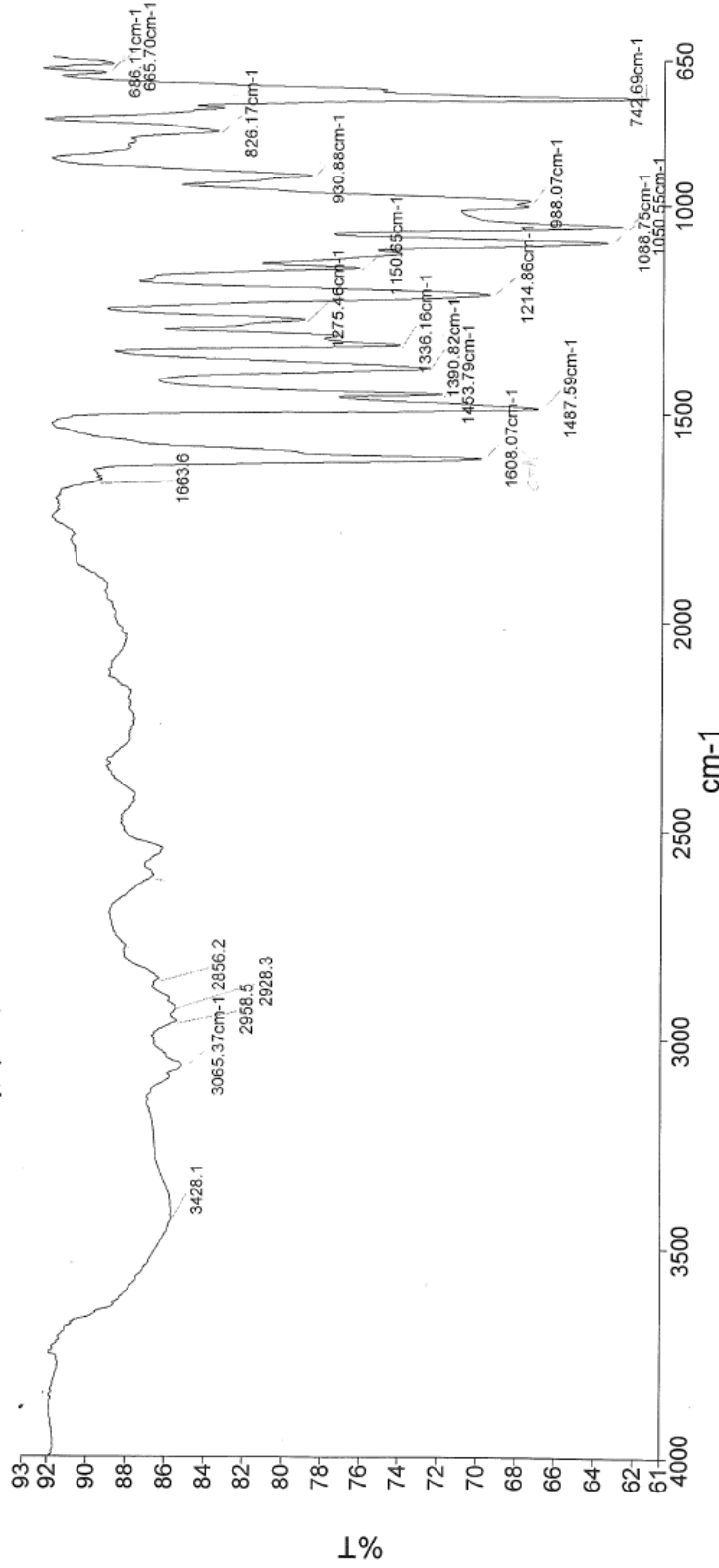


Ek Şekil 16. (7) bileğinin Kütle Spektrumu

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.06
Friday, April 08, 2016 4:37 PM

ad
Friday, April 08, 2016 4:37 PM

Analyst
Date

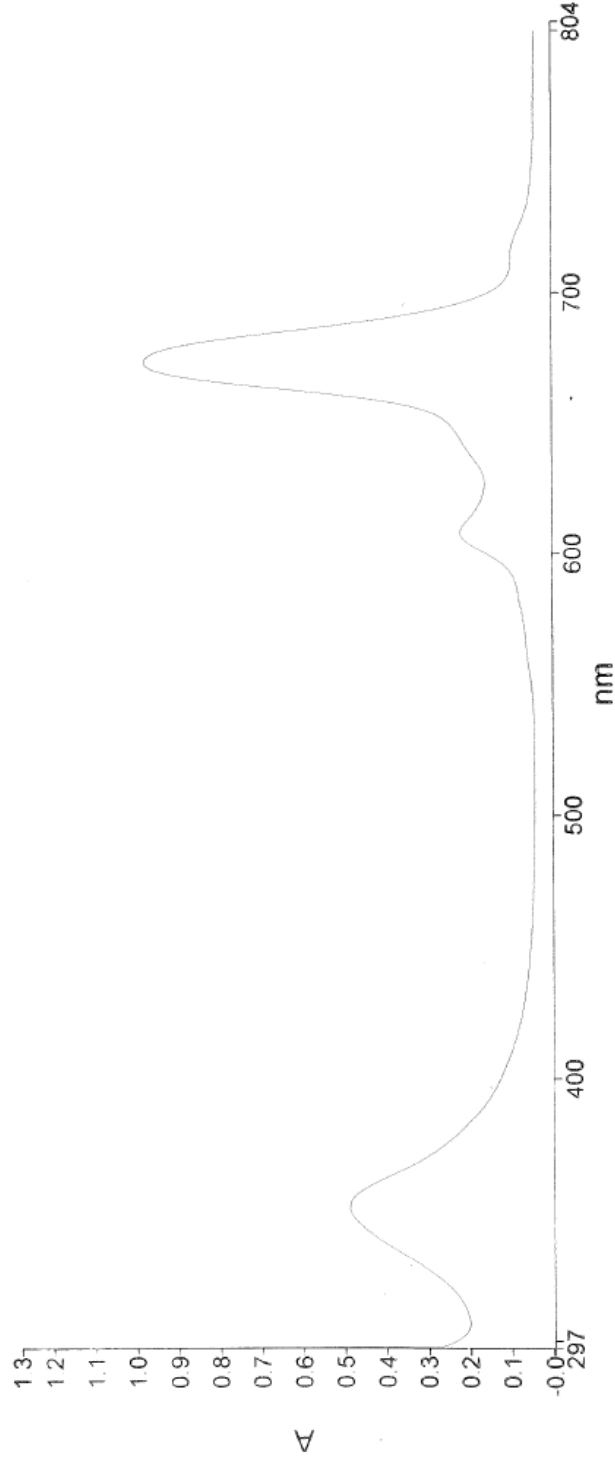


HH-MnPc_1 Sample 070 By Administrator=2 Date Friday, April 08 2016

Ek Şekil 17. (8) Bileğışinin IR Spektrumu

PerkinElmer UV WinLab Data Processor and Viewer Version 1.00.00
5/13/2016 2:52 PM

Analyst
Date
PerkinElmer Service Personnel
Friday, May 13, 2016 2:52 PM

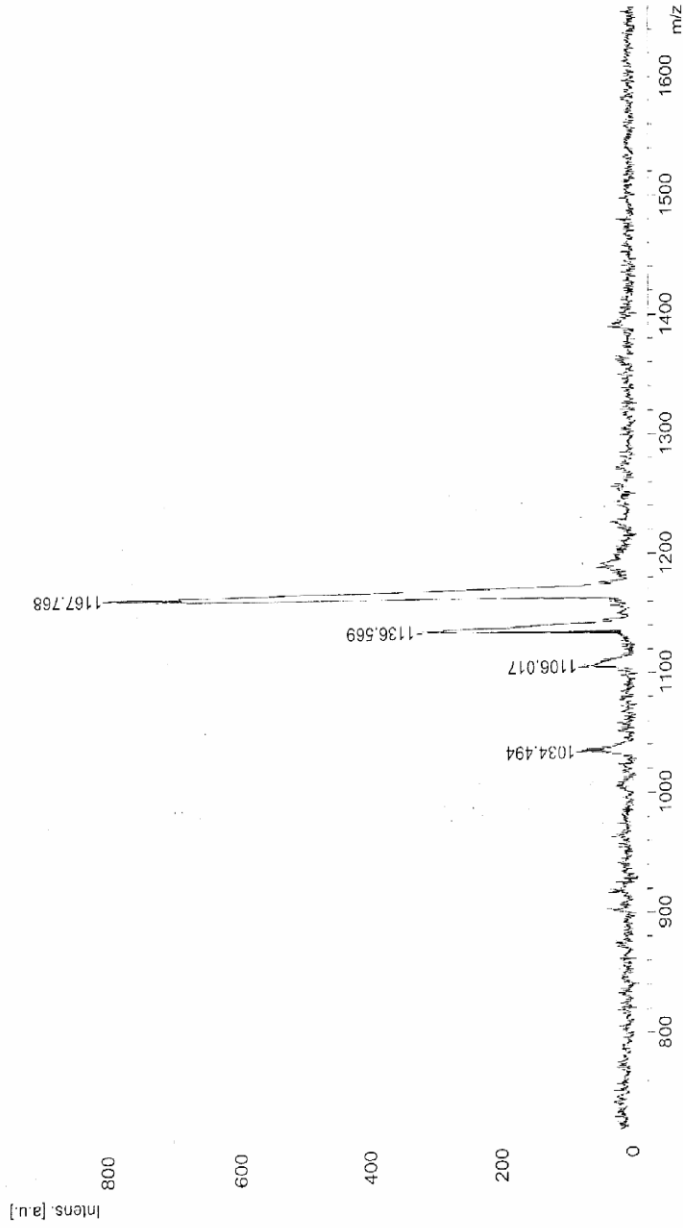


Sample Name	Description
Sample11791.Sample	

Ek Şekil 18. (8) Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu



m/z	SN	Q	Res.	Intens.	Area
1034.494	3.0	2544	64.05	55	
1106.017	2.8	2066	59.95	56	
1136.569	12.6	862	272.52	429	
1167.768	36.6	1366	787.29	945	



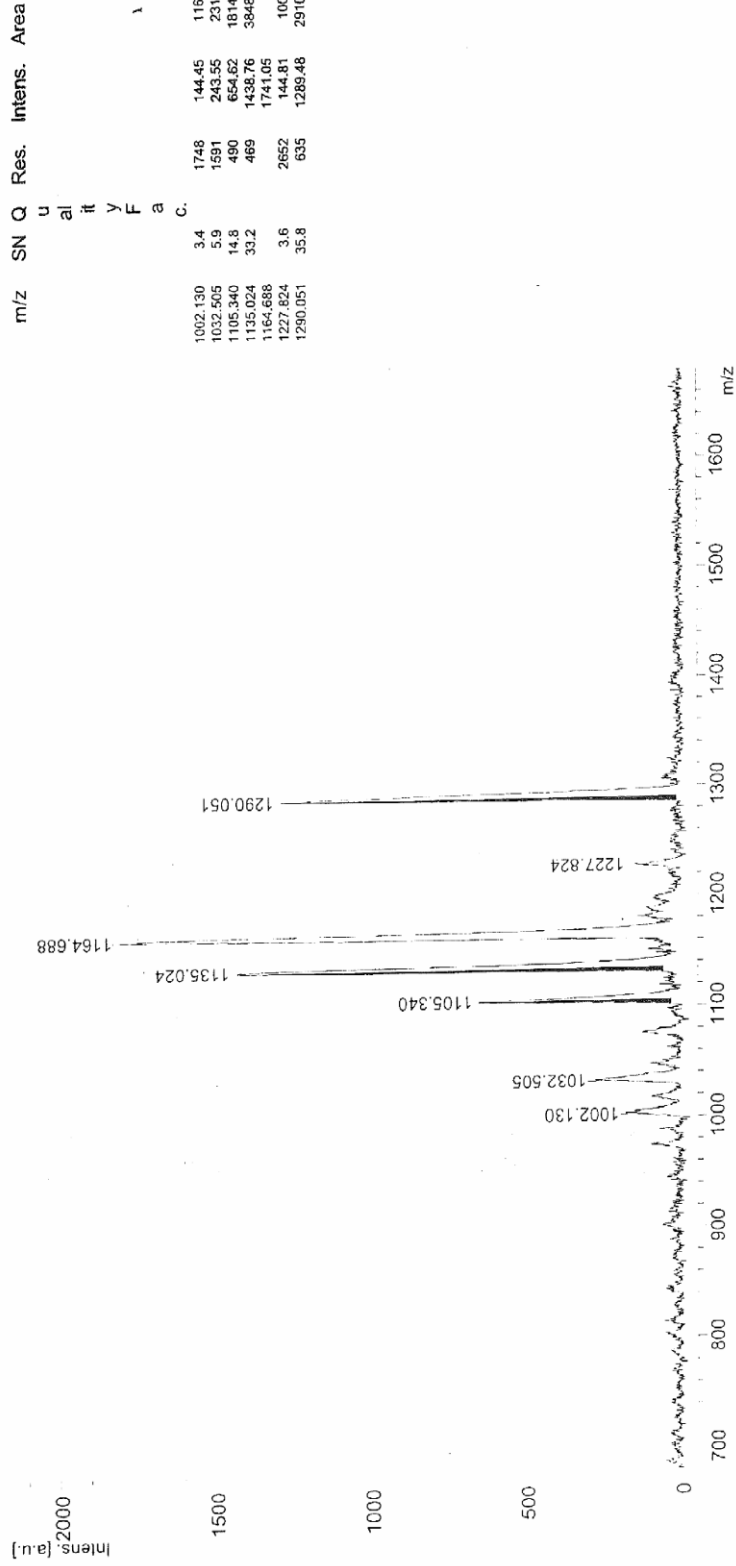
Date of Acquisition 2016-06-16T02:27:33.000
File Name D:\Data\bccsu\HS-MnPc_SAV0_A611

Performed by _____
Date / Sign _____

Viewed by _____
Date / Sign _____

BRUKER DALTONICS®
printed: 6/16/2016 2:28:03 AM

Ek Şekil 19. (8) Bileşiminin Kütle Spektromu

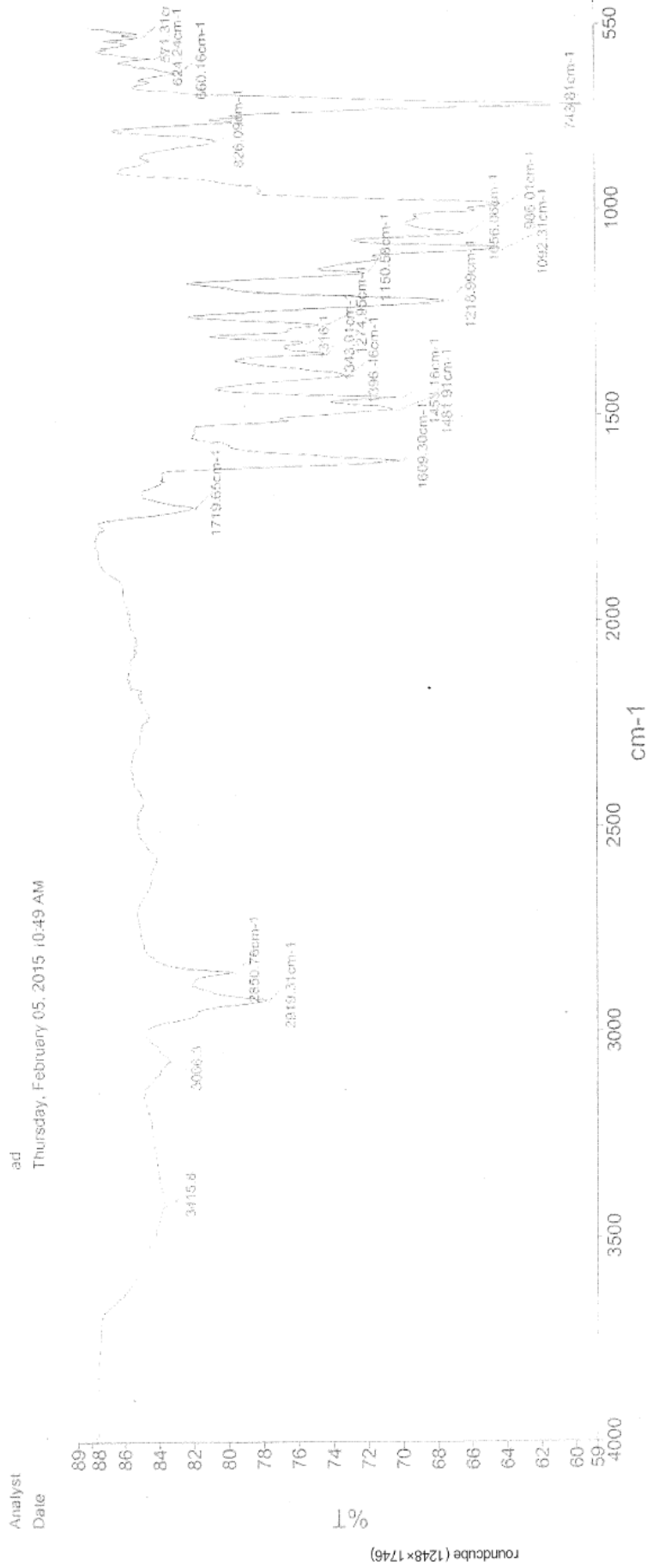


Date of Acquisition 2016-06-15T03:33:15.000

Performed by _____ Viewed by _____
 Date / Sign _____ Date / Sign _____

BRUKER DALTONIOS®
 printed:6/15/2016 3:35:49 AM

Ek Şekil 20. (9) Bileşiminin Kütle Spektrumu

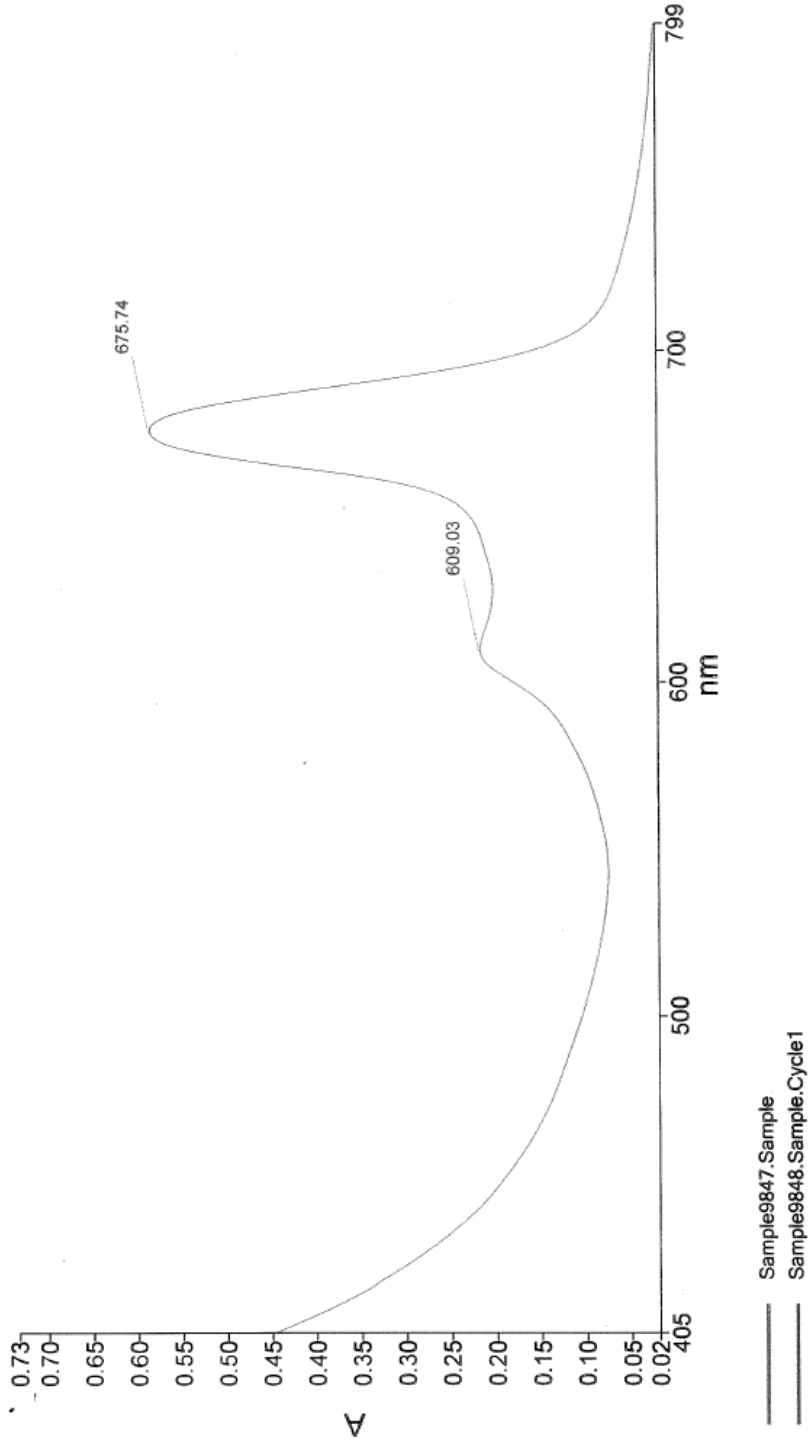


1 1 Sample 000 By Administrator=2 Date Thursday, February 05 2015

Ek Şekil 21. (9) Bileğışimin IR Spektrumu

Analyst
Date

Administrator
Tuesday, May 12, 2015 2:45 PM



Ek Şekil 22. (9) Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

14.05.1987 tarihinde Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Ankara'da tamamladı. 2004 yılında Gazi Üniversitesi Kırşehir Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümü'nü kazandı ve 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında öğretmen olarak Trabzon'un Arsin ilçesine atandı ve öğretmenliğe başladı. 2013-2014 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı'nda Bilimsel Hazırlık programına katıldı ve bir sene sonra Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans programına başladı. Yabancı dili İngilizce olup, evli ve öğretmenlik mesleğine devam etmektedir.

