

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**





KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

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

Jüri Üyeleri

Başkan :

Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

Prof. Dr. Asim KADIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması* kapsamındaki deneysel çalışmalar Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmalarım sırasında benden yardım ve desteğini esirgemeyen; değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım; danışman hocam Fen Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkür ederim.

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin fotokimyasal ve fotofiziksel ölçümlerinin yapılması ve özelliklerinin araştırılması konularında yardımlarını esirgemeyen Gebze Teknik Üniversitesi, Temel Bilimler Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof.Dr. Mahmut DURMUŞ ve çalışma grubundaki arkadaşlarına teşekkür ederim.

Tezimin başlangıç maddelerinin sentezleri sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım hocam Sayın Prof.Dr. Olcay BEKİRCAN'a teşekkür ederim.

Beni büyütüp bu günlere getiren, hayatım boyunca arkamda olan ve yılmadan ve yorulmadan hep beni destekleyen annem Gülendam BAĞCI'nın ve babam Mükremin BAĞCI'nın ellerinden öper, kendilerine teşekkür ederim. Ayrıca saygı ve sevgileriyle yanımda olup beni hep destekleyen kayınvalidem Zehra MISIR'a ve kayınbabam Ahmet MISIR'a çok teşekkür ederim.

Gerek tez çalışmalarım sırasında ve gerekse O'nunla yaşadığımız tüm hayatım boyunca hiçbir zaman desteğini benden esirgemeyen Kimya Bölümü Öğretim Üyesi eşim Doç.Dr. Miraç Nedim MISIR'a teşekkür ederim.

Doğduklarında gözümün aydınlıkları olan, hayatıma anlam katan, çalışmalarım sırasında en derin sabır ve anlayış gösterip; bana hep destek olan sevgili oğlum Arda'ya ve sevgili kızım Gülşah'a teşekkür ederim.

Gülbin MISIR

Trabzon 2019

*Tez çalışmalarım sırasında, TÜBİTAK'ın 2009 yılı Yurtiçi Doktora Burs Programını (2211) kazandım. Desteklerinden ötürü TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora tezi olarak sunduğum “1,2,4-Triazol Halkası İçeren Kükürt Köprülü Yeni Metalli ve Metalsiz Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Fotodinamik Terapideki Aktivitelerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof.Dr. Halit KANTEKİN'in sorumluluğunda tamamladığımı; verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi; çalışma sürecinde araştırma ve etik kurallara uygun davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 28.06.2019

Gülbin MISIR

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa No</u> |
|--|-----------------|
| ÖNSÖZ..... | III |
| TEZ ETİK BEYANNAMESİ..... | IV |
| İÇİNDEKİLER..... | V |
| ÖZET..... | IX |
| SUMMARY..... | X |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | XI |
| TABLolar DİZİNİ..... | XV |
| SEMBOLLER DİZİNİ..... | XVI |
| 1. GENEL BİLGİLER..... | 1 |
| 1.1. Giriş..... | 1 |
| 1.2. Ftalosiyanimler..... | 3 |
| 1.2.1. Ftalosiyanimlerin Tarihçesi..... | 4 |
| 1.2.2. Ftalosiyanimlerin Yapısı ve Sınıflandırılması..... | 5 |
| 1.2.3. Ftalosiyanimlerin Oluşum Mekanizmaları..... | 7 |
| 1.2.4. Ftalosiyanimlerin Genel Sentez ve Saflaştırma Yöntemleri..... | 10 |
| 1.2.4.1. Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Yöntemleri..... | 10 |
| 1.2.4.1.1. Substitue Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi..... | 11 |
| 1.2.4.1.1.1. Metallsiz Ftalosiyanimlerin (H ₂ Pc) Sentezi..... | 11 |
| 1.2.4.1.1.2. Metalli Ftalosiyanimlerin (MPc) Sentezi..... | 13 |
| 1.2.4.1.2. Substitue Ftalosiyanimlerin Sentezi..... | 14 |
| 1.2.4.1.2.1. Ftalikasit, Ftalihanhidrit ve Ftalimidden Ftalosiyanim Sentezi..... | 14 |
| 1.2.4.1.3. Ftalonitrilden Ftalosiyanimlerin Sentezi..... | 15 |
| 1.2.4.1.3.1. 3-Substitue Ftalonitrilden Ftalosiyanim Sentezi..... | 15 |
| 1.2.4.1.3.2. 4-Substitue Ftalonitrilden Ftalosiyanim Sentezi..... | 16 |
| 1.2.4.1.3.3. 3,5-Disubstitue Ftalonitrilden Ftalosiyanim Sentezi..... | 17 |
| 1.2.4.1.3.4. 3,6-Disubstitue Ftalonitrilden Ftalosiyanim Sentezi..... | 18 |
| 1.2.4.1.3.5. 4,5-Disubstitue Ftalonitrilden Ftalosiyanim Sentezi..... | 19 |
| 1.2.4.1.3.6. 3,4,5,6-Tetrasubstitue Ftalonitrilden Ftalosiyanim Sentezi..... | 19 |
| 1.2.4.2. Ftalosiyanimlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri..... | 20 |

| | | |
|------------|--|----|
| 1.2.5. | Ftalosiyanın Özellikleri..... | 21 |
| 1.2.5.1. | Ftalosiyanın Spektral Özellikleri..... | 21 |
| 1.2.5.1.1. | Absorpsiyon (UV) Spektrumları..... | 21 |
| 1.2.5.1.2. | IR Spektrumları..... | 23 |
| 1.2.5.1.3. | ¹ H-NMR Spektrumları..... | 23 |
| 1.2.5.1.4. | Kütle Spektrumları..... | 24 |
| 1.2.5.2. | Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri..... | 24 |
| 1.2.5.2.1. | Molekül Geometrileri..... | 25 |
| 1.2.5.2.2. | Uzaysal Yönelimleri..... | 28 |
| 1.2.5.3. | Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri..... | 29 |
| 1.2.5.4. | Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri..... | 31 |
| 1.2.5.5. | Ftalosiyanın Çözünürlükleri..... | 33 |
| 1.2.6. | Ftalosiyanın Çeşitleri..... | 34 |
| 1.2.6.1. | Sub-Ftalosiyanınler (SubPc)..... | 34 |
| 1.2.6.2. | Süper Ftalosiyanınler (SüperPc)..... | 35 |
| 1.2.6.3. | Naftalosiyanınler (Nc)..... | 36 |
| 1.2.6.4. | Çok Çekirdekli Ftalosiyanınler..... | 37 |
| 1.2.6.5. | Simetrik Ftalosiyanınler..... | 38 |
| 1.2.6.6. | Asimetrik Ftalosiyanınler..... | 39 |
| 1.2.6.7. | Polimerik Ftalosiyanınler..... | 40 |
| 1.2.6.8. | Dendrimer Ftalosiyanınler..... | 41 |
| 1.2.6.9. | Sandviç Ftalosiyanınler..... | 42 |
| 1.2.7. | Ftalosiyanınlerin Başlıca Uygulama Alanları..... | 44 |
| 1.2.7.1. | Pigment ve Boyar Madde Uygulamaları..... | 45 |
| 1.2.7.2. | Optik Veri Depolama Uygulamaları..... | 45 |
| 1.2.7.3. | Sensör Uygulamaları..... | 48 |
| 1.2.7.3.1. | Gaz Sensörler..... | 48 |
| 1.2.7.3.2. | Elektrokimyasal Sensörler..... | 49 |
| 1.2.7.4. | İnce Filim Uygulamaları..... | 50 |
| 1.2.7.5. | Elektrokromik Görüntüleme Uygulamaları..... | 51 |
| 1.2.7.6. | Non Lineer Optik (NLO) Uygulamaları..... | 52 |
| 1.2.7.7. | Sıvı Kristal Uygulamaları..... | 54 |
| 1.2.7.8. | Katalizör Uygulamaları..... | 60 |

| | | |
|----------------|--|----|
| 1.2.7.9. | Foto-Dinamik Terapi (FDT) Uygulamaları..... | 61 |
| 1.2.7.9.1. | Foto-Dinamik Terapinin Tarihçesi..... | 61 |
| 1.2.7.9.2. | Foto-Dinamik Terapideki Foto-Fiziksel İşlemler..... | 63 |
| 1.2.7.9.3. | Foto-Dinamik Terapideki Foto-Kimyasal İşlemler..... | 64 |
| 1.2.7.9.4. | Foto-Dinamik Terapide Singlet Oksijenin Rolü..... | 66 |
| 1.2.7.9.5. | Foto-Dinamik Terapide Kullanılan Foto-Duyarlaştırıcılar (FD)..... | 68 |
| 1.2.7.9.5.1. | Birinci Nesil Foto-Duyarlaştırıcılar..... | 70 |
| 1.2.7.9.5.2. | İkinci Nesil Foto-Duyarlaştırıcılar..... | 71 |
| 1.2.7.9.5.2.1. | Ftalosiyanın Tabanlı Foto-Duyarlaştırıcılar..... | 72 |
| 1.2.7.9.5.3. | Üçüncü Nesil Foto-Duyarlaştırıcılar..... | 74 |
| 1.3. | Triazoller..... | 76 |
| 2. | YAPILAN ÇALIŞMALAR..... | 79 |
| 2.1. | Kullanılan Aletler..... | 79 |
| 2.2. | Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler..... | 79 |
| 2.3. | Başlangıç Maddelerinin Sentezi..... | 80 |
| 2.3.1. | 1-(4-Klorobenzoil)-4-etil-tiyosemikarbazid (2a) Bileşiğinin Sentezi..... | 80 |
| 2.3.2. | 1-(4-Klorobenzoil)-4-(4-florofenil)-tiyosemikarbazid (2b) Bileşiğinin Sentezi..... | 80 |
| 2.3.3. | 5-(4-Klorofenil)-4-etil-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-tiol (3a) Bileşiğinin Sentezi..... | 81 |
| 2.3.4. | 5-(4-Klorofenil)-4-(4-florofenil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-tiol (3b) Bileşiğinin Sentezi..... | 81 |
| 2.4. | Orijinal Maddelerin Sentezi..... | 82 |
| 2.4.1. | 4-[5-(4-Klorofenil)-4-etil-4 <i>H</i> -[1,2,4]triazol-3-il sülfanil]-ftalonitril (4a) Bileşiğinin Sentezi..... | 82 |
| 2.4.2. | 4-[5-(4-Klorofenil)-4-(4-florofenil)-4 <i>H</i> -[1,2,4]triazol-3-il sülfanil]-ftalonitril (4b) Bileşiğinin Sentezi..... | 83 |
| 2.4.3. | Metalsiz Ftalosiyanın (H ₂ Pc) (5a1) Bileşiğinin Sentezi..... | 84 |
| 2.4.4. | Zn(II) Ftalosiyanın (5a2) Bileşiğinin Sentezi..... | 85 |
| 2.4.5. | Pb(II) Ftalosiyanın (5a3) Bileşiğinin Sentezi..... | 86 |
| 2.4.6. | Co(II) Ftalosiyanın (5a4) Bileşiğinin Sentezi..... | 87 |
| 2.4.7. | Cu(II) Ftalosiyanın (5a5) Bileşiğinin Sentezi..... | 87 |
| 2.4.8. | Metalsiz Ftalosiyanın (H ₂ Pc) (5b1) Bileşiğinin Sentezi..... | 88 |
| 2.4.9. | Zn(II) Ftalosiyanın (5b2) Bileşiğinin Sentezi..... | 89 |
| 2.4.10. | Pb(II) Ftalosiyanın (5b3) Bileşiğinin Sentezi..... | 90 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 2.4.11. | Co(II) Ftalosiyenin (5b4) Bileşiminin Sentezi..... | 91 |
| 2.4.12. | Cu(II) Ftalosiyenin (5b5) Bileşiminin Sentezi..... | 91 |
| 3. | BULGULAR..... | 93 |
| 4. | SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 98 |
| 4.1. | Sentez ve Karakterizasyon..... | 98 |
| 4.2. | Agregasyon Çalışmaları..... | 101 |
| 4.2.1. | Farklı Çözücülerdeki Agregasyon Çalışmaları..... | 101 |
| 4.2.2. | Farklı Konsantrasyonlardaki Agregasyon Çalışmaları..... | 105 |
| 4.3. | Fotokimyasal Ölçümler..... | 110 |
| 4.3.1. | Singlet Oksijen Kuantum Verimi (Φ_{Δ})..... | 110 |
| 4.4. | Fotofiziksel Ölçümler..... | 111 |
| 4.4.1. | Floresans Kuantum Verimi (Φ_F) ve Floresans Ömrü (τ_F)..... | 111 |
| 5. | ÖNERİLER..... | 115 |
| 6. | KAYNAKLAR..... | 117 |
| 7. | EKLER..... | 130 |
| ÖZGEÇMİŞ | | |

Doktora Tezi

ÖZET

1,2,4-TRIAZOL HALKASI İÇEREN KÜKÜRT KÖPRÜLÜ YENİ METALLİ VE
METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE FOTODİNAMİK
TERAPİDEKİ AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Gülbin MISIR

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman : Prof.Dr. Halit KANTEKİN
2019, 129 Sayfa, 50 Ek Sayfa

Bu tez çalışması kapsamında literatürde kayıtlı olmayan 12 adet yeni bileşik sentezlenmiştir. Bu amaçla kuru etanol ve azot gazı ortamında 4-klorobenzilhidrazid'e 4-florofenil izotiyosiyanat katarak 2a bileşiği elde edildi. Yine 4-klorobenzilhidrazid'e aynı ortamda etilizotiyosiyanat ilavesiyle 2b bileşiği elde edildi. Daha sonra bu bileşiklerin 2M NaOH ortamında geri soğutucu altında kaynatarak 1,2,4-triazol birimleri içeren 3a ve 3b bileşikleri sentezlendi. Literatürde bilinen bu başlangıç maddelerinin sentezlerinin ardından; orijinal bileşikler olan ftalonitril türevleri 4a ve 4b bileşikleri, kuru DMF ve K₂CO₃ ortamında geri soğutucu altında kaynatılarak sentezlendi. 4a ve 4b bileşikleri kuru n-pentanol, DBU ve azot atmosferi altında 155°C'de ayrı ayrı geri soğutucu altında kaynatarak; 1,2,4-triazol grubu taşıyan kükürt köprülü 2 adet yeni metallsiz ftalosiyanın bileşiği (H₂Pc) (5a1 ve 5b1) sentezlendi. Ardından yine 4a ve 4b bileşiklerine kuru n-pentanol, DBU ve azot atmosferinde 155°C'de uygun metal tuzları ilaveleriyle 8 adet değişik metalli ftalosiyanın bileşiği (5a2-5 ve 5b2-5) sentezlendi. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, ¹H- ve ¹³C-NMR, UV-vis, IR, MALDI-TOF ve kütle spektral verileri değerlendirilerek aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümleri alınarak FDT'de foto-duyarlaştırıcı madde olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Ftalosiyanın, 1,2,4-Triazol, Foto dinamik terapi, Singlet oksijen, Fotofiziksel, Fotokimyasal, Foto duyarlaştırıcı

Doktorate Thesis

SUMMARY

THE SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ACTIVITIES AT PHOTODYNAMIC THERAPY OF NEW METAL AND METAL-FREE PHTHALOCYANINES WITH SULFUR BRIDGE CONTAINING 1,2,4-TRIAZOLE RING

Gülbin MISIR

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Science
Chemistry Graduate Program
Supervisor : Prof.Dr. Halit KANTEKİN
2019, 129 Pages of Thesis, 50 Pages of Appendixes

Within the scope of this thesis, 12 new compounds not listed in the literature have been synthesized. For this purpose, compound 2a was obtained by adding 4-fluorophenyl isothiocyanate to 4-chlorobenzylhydrazide in dry ethanol under nitrogen gas atmosphere. Addition of ethylisothiocyanate to 4-chlorobenzylhydrazide in the same medium gave compound 2b. These compounds were then refluxed in 2M NaOH medium to synthesize compounds 3a and 3b, respectively, containing 1,2,4-triazole units. Following synthesis of these starting materials known in the literature, the original phthalonitrile derivatives 4a and 4b were synthesized by refluxing in dry DMF and K₂CO₃ medium, separately. 4a and 4b were refluxed again separately in dry n-pentanol, DBU and under nitrogen atmosphere at 155°C to synthesize 2 new metal-free phthalocyanine compounds (H₂Pc) (5a1 and 5b1) bearing a sulphur bridged 1,2,4-triazole group. Subsequently, by adding appropriate metal salts separately to compounds 4a and 4b in the presence of dry n-pentanol, DBU, and under nitrogen at 155°C, same typed 8 different metal phthalocyanines (5a2-5 and 5b2-5) were also synthesized. The structures of the newly synthesized compounds were identified by elemental analysis, ¹H- and ¹³C-NMR, UV-vis, IR, MALDI-TOF and mass spectral data. The photophysical and photochemical measurements of these compounds were taken and their usefulness as a photosensitizer in PDT was investigated.

Key Words : Phthalocyanine, 1,2,4-Triazole, Photo Dynamic Therapy, Singlet Oxygen, Photophysical, Photochemical, Photo sensitizer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

| | |
|--|----|
| Şekil 1. $KFe[Fe(CN)_6]$ (Prusya mavisi)..... | 2 |
| Şekil 2. Biyolojik olarak önemli koordinasyon bileşikleri (a) Hemoglobin ve (b) Klorofil molekülleri..... | 3 |
| Şekil 3. Ftalosiyanın molekülünün rastlantı sonucu oluşum reaksiyonları | 4 |
| Şekil 4. Ftalosiyanın molekülünün (a) genel yapısı ve (b) numaralandırılması..... | 5 |
| Şekil 5. Porfirin ailesi | 6 |
| Şekil 6. Ftalosiyanın tetra substitusyonlar (a) 2-tetra substitue (b) 3-tetra substitue .. | 7 |
| Şekil 7. Ftalosiyanın okta substitusyonlar (a) 2,3-okta substitue (periferal) (b) 1,4-okta substitue (non-periferal) | 7 |
| Şekil 8. Ftalonitril birimlerine metal atomunun elektron verşi ve ftalosiyanın iyonunun oluşumu | 8 |
| Şekil 9. Alkollü ortamda ftalosiyanın oluşum mekanizması..... | 9 |
| Şekil 10. Simetrik ftalosiyanın sentez yöntemleri..... | 11 |
| Şekil 11. H_2Pc 'nin sentez şeması | 12 |
| Şekil 12. o-Siyanobenzamit'ten ftalosiyenin sentezi. Yöntem A: Etanol, Yöntem B: Mg, Sb, MgO veya $MgCO_3$ (240°C) ve H_2SO_4 | 13 |
| Şekil 13. MPc Sentez Şeması; i. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, ii. Üre ve metal tuzu yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü ile ısıtma, iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma | 14 |
| Şekil 14. Ftalikasit, ftalikanhidrit ve ftalimidden ftalosiyanın sentezi..... | 15 |
| Şekil 15. 3-Substitue ftalonitrilden tetrasubstitue ftalosiyanın izomerlerinin sentezi | 16 |
| Şekil 16. 4-Substitue ftalonitrilden tetrasubstitue ftalosiyanın izomerlerinin sentezi | 17 |
| Şekil 17. 3,5-disubstitue ftalonitrilden oktasubstitue ftalosiyanın sentezi | 18 |
| Şekil 18. 3,6-Disubstitue ftalonitrilden oktasubstitue ftalosiyanın sentezi | 18 |
| Şekil 19. 4,5-Disubstitue ftalonitrilden oktasubstitue ftalosiyanın sentezi | 19 |
| Şekil 20. 3,4,5,6-Tetrasubstitue ftalonitrilden heksadekasubstitue ftalosiyanın sentezi | 20 |
| Şekil 21. Ftalosiyanın klasik elektronik absorpsiyon spektrumları..... | 22 |
| Şekil 22. Metalli ftalosiyanın basitleştirilmiş enerji diyagramı | 23 |
| Şekil 23. Ftalosiyanın halkasındaki geometrik parametreler..... | 25 |
| Şekil 24. PcM_mX_n Genel formülüne sahip ftalosiyanın molekül geometrileri (Metallerin değerlikleri (a) +1, +2; (b) +2; (c) +3, +4, +5; (d), (e), (f), (i) +4; (g) +1; (h) +5; (j) +3 (Tablo 2)) | 27 |

| | |
|---|----|
| Şekil 25. CuPc Moleküllerinin farklı istiflenme diyagramları [21]. | 28 |
| Şekil 26. (a) Pc_3Bi_2 (triklinik) (b) $PcTi_2$ (ortorombik) (c) $PcBi(Pc)_{0.5}$ (trigonal) [6c]..... | 28 |
| Şekil 27. $PcTiO$ Moleküllerinin monoklinik kristal yapısı [6c]. | 29 |
| Şekil 28. H- ve J-Agregat istiflenmeleri | 31 |
| Şekil 29. Ftalosiyanın agregat yapılarındaki enerji geçişleri (a) monomer (b) H-agregat ($\theta=90^\circ$) (c) $H \leftrightarrow J$ -agregat ara hal [H^- ($54.7^\circ < \theta < 90^\circ$) ve J^- ($0^\circ < \theta < 54.7^\circ$) (d) J-agregat ($\theta=0^\circ$). (θ : kayma açısı; oklar: absorpsiyon (A) ve emisyon (E) sırasındaki izimli (kesiksiz) ve yasaklı (kesikli) geçişler) | 32 |
| Şekil 30. Bir CuPc türevinin farklı çözücülerdeki UV-vis spektrumunda (Q-Bantları) agregasyonun değişimleri (a) $CHCl_3$, (b) CH_2Cl_2 , (c) piridin, (d) etanol, (e) n-butanol, (f) metanol..... | 33 |
| Şekil 31. Bir sub ftalosiyanın molekülünün yapısı (BCl-SubPc) | 35 |
| Şekil 32. Bir süper ftalosiyanın molekülünün yapısı (UO_2 -SüperPc) | 35 |
| Şekil 33. 1,2- ve 2,3-Naftalosiyanın molekülleri..... | 36 |
| Şekil 34. Çok çekirdekli ftalosiyanınlar a) tek çekirdekli b) iki çekirdekli c) üç çekirdekli | 37 |
| Şekil 35. Çok çekirdekli ftalosiyanınların UV'deki değişimleri a) tek çekirdekli b) iki çekirdekli c) üç çekirdekli | 38 |
| Şekil 36. Simetrik ftalosiyanın | 38 |
| Şekil 37. Asimetrik ftalosiyanın çeşitlerinin genel şematik gösterimleri | 39 |
| Şekil 38. Asimetrik ftalosiyanınlar için örnek bir istatistiksel sentez şeması [39]..... | 40 |
| Şekil 39. Polimer ftalosiyanın örneği | 41 |
| Şekil 40. Dendrimer yapıları ftalosiyanın molekülü..... | 42 |
| Şekil 41. Sandviç Pc'lerin genel yapıları (a) Homoleptik yapı (b) Heteroleptik yapı..... | 43 |
| Şekil 42. Sandviç ftalosiyanın örnekleri (a) çift katlı, (b) üç katlı. | 43 |
| Şekil 43. Ftalosiyanınların başlıca uygulama alanları | 44 |
| Şekil 44. (a) CD/R'nin iç yapısı (b) veri izinin taramalı elektron mikroskopisi (SEM) | 46 |
| Şekil 45. CD/R'lerde kullanılan bir PdPc örneği | 47 |
| Şekil 46. Bir ftalosiyanın optik sensör uygulamasındaki UV-vis spktrumundaki değişimler (a) nötral hal (yeşil) (b) yükseltgenmiş hal (kırmızı) (c) indirgenmiş hal (mavi)..... | 49 |
| Şekil 47. Langmuir-Blodgett film yapma teknikleri (a) hidrofilik yüzeyde (b) hidrofilik yüzeyde-2.tabaka (c) hidrofobik yüzeyde | 50 |
| Şekil 48. Langmuir-Blodgett film çeşitleri (X, Y ve Z-tipi) | 51 |
| Şekil 49. Dijital ekranda 2 rakamının görünüşü (a) anot, (k) katot, (r) referans elektrot... 51 | |
| Şekil 50. Lutesyum ftalosiyanın molekülü ($LuPc_2$)..... | 52 |
| Şekil 51. Optik sınırlayıcı malzeme olarak kullanılan bazı ftalosiyanınlar (a ve b) | 53 |

| | |
|---|----|
| Şekil 52. Non-lineer optik özellik gösteren dimerik μ -okso köprülü bir ftalosiyanın (c) .. | 53 |
| Şekil 53. Non-lineer optik özellik gösteren dimerik köprülü ftalosiyanınlar (d ve e)..... | 54 |
| Şekil 54. Non-lineer optik özellik gösteren dimerik köprülü ftalosiyanınlar (f ve g). | 54 |
| Şekil 55. Kolesteril benzoat molekülünün yapısı | 55 |
| Şekil 56. Sıvı kristal fazların farklı diziliş yapıları..... | 56 |
| Şekil 57. Sıvı kristal fazların sıcaklıkla değişimi | 56 |
| Şekil 58. Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanınlar | 57 |
| Şekil 59. Diskotik (kolonlu) yapıların farklı düzenlenme şekilleri | 57 |
| Şekil 60. Bushby ve arkadaşları tarafından sentezlenen sıvı kristal özelliklere sahip metalsiz ftalosiyanınlar | 58 |
| Şekil 61. Çapraz polarizleyicilerle 20 defa büyütülerek çekilen optik mikrografikler (a) 145°C'de Col _h (b) 100°C'de Col _r (c) 170°C'de Col _h (d) 120°C'de C _r (e) 170°C'de Col _h (f) 155°C'de C _r fazları..... | 58 |
| Şekil 62. Sıvı kristal ekranın içyapısı | 59 |
| Şekil 63. Sıvı kristal ekranda görüntünün oluşumu..... | 59 |
| Şekil 64. Amino-modifiye silikalar üzerine tutturulan monomerik ve dimerik FePcS katalizörleri | 60 |
| Şekil 65. Foto-dinamik terapi işlemi. (a) tümörlü dokuya FD enjekte edilir, (b) FD tümöre ulaşır, (c) ışıkla FD aktive edilir, (d) tümörlü doku iyileştirilir..... | 61 |
| Şekil 66. Akridin molekülü | 62 |
| Şekil 67. Porfimer sodyumun (Photofrin) molekül yapısı..... | 62 |
| Şekil 68. Birincil fotofiziksel işlemlerdeki Jablonski diyagramı. İD: iç dönüşüm, SAG: sistemler arası geçiş, S _x : singlet haller, T _x : triplet haller, TD: titreşimsel durulma. | 63 |
| Şekil 69. FDT sırasındaki fotokimyasal reaksiyonlar. O ₂ (¹ Δ _g) singlet oksijen (uyarılmış hal); O ₂ (³ Σ _g ⁻) triplet oksijen (temel hal) | 65 |
| Şekil 70. FDT'nin Jablonski diyagramı üzerinde şematik gösterimi. | 66 |
| Şekil 71. Singlet oksijen (¹ O ₂)..... | 67 |
| Şekil 72. Singlet ve triplet oksijenlerin moleküler orbital enerji diyagramları | 67 |
| Şekil 73. Porfirin içermeyen bazı FD örnekleri..... | 69 |
| Şekil 74. Porfirin tabanlı FD'lerin yapıları..... | 69 |
| Şekil 75. Foto-dinamik aktiviteleri yüksek olan bazı ftalosiyanın örnekleri..... | 73 |
| Şekil 76. Katakoka ve arkadaşlarının sentezlediği 3. nesil bir FD örneği ve Talaporfirin molekülü..... | 75 |
| Şekil 77. (a) 1,2,4-Triazol halkası, (b) İmidazol halkası. | 76 |
| Şekil 78. 1,2,4-Triazol bileşiklerinin bazı farmakolojik özellikleri. | 77 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 79. Biyolojik aktiviteleri yüksek bazı 1,2,4-triazol türevleri | 78 |
| Şekil 80. 2a ve 2b Bileşiklerinin genel sentezi | 80 |
| Şekil 81. 3a ve 3b Bileşiklerinin genel sentezi | 81 |
| Şekil 82. 4a Bileşiğinin sentez reaksiyonu | 83 |
| Şekil 83. 4b Bileşiğinin sentez reaksiyonu | 84 |
| Şekil 84. 5a(1-5) ve 5b(1-5) Ftalosiyanın bileşiklerinin genel sentezi..... | 92 |
| Şekil 85. Ftalosiyanın (5a1) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu | 102 |
| Şekil 86. Ftalosiyanın (5a2) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu | 102 |
| Şekil 87. Ftalosiyanın (5a3) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu | 103 |
| Şekil 88. Ftalosiyanın (5b1) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu..... | 104 |
| Şekil 89. Ftalosiyanın (5b2) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu..... | 104 |
| Şekil 90. Ftalosiyanın (5b3) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu..... | 105 |
| Şekil 91. Metalsiz ftalosiyanın (H ₂ Pc) (5a1) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis. spektrumları (iç grafik : absorbans-konsantrasyon ilişkisi) | 106 |
| Şekil 92. ZnPc (5a2) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis. spektrumları (iç grafik : absorbans-konsantrasyon ilişkisi) | 107 |
| Şekil 93. PbPc (5a3) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis. spektrumları (iç grafik : absorbans-konsantrasyon ilişkisi) | 108 |
| Şekil 94. Metalsiz Ftalosiyanın (H ₂ Pc) (5b1) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis. spektrumları (iç grafik : absorbans-konsantrasyon ilişkisi) | 108 |
| Şekil 95. ZnPc (5b2) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis. spektrumları (iç grafik : absorbans-konsantrasyon ilişkisi) | 109 |
| Şekil 96. PbPc (5b3) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis. spektrumları (iç grafik : absorbans-konsantrasyon ilişkisi) | 110 |
| Şekil 97. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin (5a1-3 ve 5b1-3) singlet oksijen kuantum veriminin belirlenmesi sırasında DMSO içerisindeki UV-vis spektrumları (iç grafik: zamana karşı DPBF absorbanı)..... | 111 |
| Şekil 98. Ölçümü yapılan ftalosiyanın bileşiklerinin (5a1,2 ve 5b1,2) DMSO içerisindeki emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları | 112 |
| Şekil 99. 5a1 ve 5a2, ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisinde zamana bağlı tek foton sayımı (TCSPC) spektrumları (λ_{eks} : 5a1 için 665, 5a2 için 655) | 113 |
| Şekil 100. 5b1 ve 5b2 ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisinde zamana bağlı tek foton sayımı (TCSPC) spektrumları (λ_{eks} : 5b1 ve 5b2 için 665 nm)..... | 114 |

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

| | |
|---|----|
| Tablo 1. Ftalosiyanın halkasındaki geometrik parametrelere ait değerler..... | 25 |
| Tablo 2. Ftalosiyanın genel geometrileri..... | 26 |
| Tablo 3. FDT esnasındaki başlıca fotofiziksel / fotokimyasal işlemlerin özellikleri | 64 |
| Tablo 4. İkinci nesil foto-duyarlaştırıcıların bazılarının absorpsiyon özellikleri | 71 |
| Tablo 5. 1. nesil (I), 2. nesil (II) ve 3. nesil (III) FD'lerin karşılaştırılması | 75 |
| Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekansları | 93 |
| Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis. spektral değerleri..... | 94 |
| Tablo 8. Sentezlenen bileşiklerin ¹ H-NMR spektral değerleri | 94 |
| Tablo 9. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin ¹³ C-NMR spektral değerleri..... | 95 |
| Tablo 10. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektral verileri | 96 |
| Tablo 11. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın komplekslerinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve uyarılma ve spektral verileri | 96 |
| Tablo 12. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın komplekslerinin DMSO içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal verileri | 97 |

SEMBOLLER DİZİNİ

| | |
|------------------------------------|---|
| A | : Absorbans |
| Å | : Angström |
| Ac | : Antrasiyanin |
| ¹³ C-NMR | : Karbon-13 nükleer magnetik rezonans |
| CD | : Kompakt disk |
| CD/R | : Bir kez yazılabilen CD |
| CD/RW | : Tekrar yazılabilen CD |
| CDCl ₃ | : Dötero kloroform |
| CH ₂ Cl ₂ | : Diklormetan |
| CH ₃ OH | : Metanol |
| CHCl ₃ | : Kloroform |
| (CH ₃) ₂ CO | : Aseton |
| crown | : Taç |
| CuCN | : Bakır (I) siyanür |
| DBN | : 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en |
| DBPF | : 1,3-Difenilizobenzofuran |
| DBU | : 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en |
| DCM | : Diklormetan |
| Degaz | : Ortamın çözünmüş oksijenini giderme |
| DMF | : Dimetilformamid |
| DMSO | : Dimetilsülfoksit |
| DMSO-d ₆ | : Dötero dimetilsülfoksit |
| \bar{e} | : Elektron |
| e.n. | : Erime noktası |
| EtOH | : Etanol |
| FD | : Foto duyarlaştırıcı |
| FDT | : Foto dinamik terapi |
| ¹ H-NMR | : Proton nükleer magnetik rezonans |
| H ₂ Pc | : Metalsiz ftalosiyanim |
| HNO ₃ | : Nitrik asit |
| HOMO | : En yüksek enerjili dolu molekül orbital |

| | |
|--------------------------------|---|
| Hp | : Hematoporfirin |
| HPLC | : Yüksek performanslı sıvı kromatografisi |
| IR | : Infrared |
| İD | : İç dönüşüm |
| in vitro | : Laboratuarda çalışma |
| in vivo | : Canlı organizma içi çalışma |
| K ₂ CO ₃ | : Potasyum karbonat |
| KMnO ₄ | : Potasyum permanganat |
| LB | : Langmuir-Blodgett |
| LCD | : Sıvı kristal görüntüleme |
| LM-YT | : Liganddan metale yük transfer geçişi |
| LUMO | : En düşük enerjili boş molekül orbital |
| [M+H] ⁺ | : Proton yakalamış moleküle ait moleküler iyon |
| m/z | : Kütle/yük oranı |
| mAK | : Monoklonal antikor |
| MALDI-TOF | : Matris destekli desorpsiyon/iyonlaşma-uçuş süresi |
| MgSO ₄ | : Magnezyum sülfat |
| mL | : Mili litre |
| ML-YT | : Metalden liganda yük transfer geçişi |
| MPc | : Metalli ftalosiyanın |
| MS | : Kütle spektroskopisi |
| MW | : Mikro dalga |
| Nc | : Naftalosiyanın |
| nm | : nanometre |
| NO ₂ | : Nitro grubu |
| ns | : Nano saniye |
| OLED | : Organik ışık yayan diyet |
| P ₂ O ₅ | : Fosforpentoksit |
| Pc | : Ftalosiyanın |
| pm | : Pikometre |
| ppm | : Milyonda bir kısım |
| ppb | Milyarda bir kısım |
| R | : Alkil grubu |

| | |
|-----------------|---|
| Rh B | : Rhodamin B |
| ROT | : Reaktif oksijen türleri |
| S | : Singlet hal |
| SAG | : Sistemler arası geçiş |
| SubPc | : Sub ftalosiyenin (üçlü halka) |
| SüperPc | : Süper ftalosiyenin (beşli halka) |
| S _x | : Singlet hal |
| T | : Triplet hal |
| TD | : Titreşimsel durulma |
| THF | : Tetrahidrofuran |
| TLC | : İnce tabaka kromatografisi |
| T _x | : Triplet hal |
| UV-vis | : Ultraviyole-görünür bölge |
| Φ_{Δ} | : Singlet oksijen kuantum verimi |
| Φ_F | : Floresans kuantum verimi |
| °C | : Santigrat derece |
| δ | : Kimyasal kayma değeri |
| μ | : Mikro ve köprülü bileşik adlandırması |
| ϵ | : Molar absorplama katsayısı |
| θ | : Kayma açısı |
| τ_0 | : Doğal ışımaya ömrü |
| λ_{eks} | : Maksimum eksitasyon dalgaboyu |
| λ_{em} | : Maksimum emisyon dalgaboyu |
| τ_F | : Floresans ömrü |
| λ_{max} | : Maksimum absorpsiyon dalgaboyu |
| Δ_S | : Stokes kayması |
| $\bar{\nu}$ | : Dalga sayısı |
| O_2^- | : Süperoksit |
| 1O_2 | : Singlet oksijen |
| 3O_2 | : Triplet oksijen |

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Anorganik Kimya, periyodik tablodaki bütün elementleri ve bu elementlerin meydana getirdiği bileşikleri inceleyen bilim dalıdır. Organik Kimya, “karbon kimyası” olarak tanımlanırsa; Anorganik Kimya da genel olarak, “karbon dışındaki elementlerin kimyası” olarak tanımlanabilir.

Anorganik bileşikler, yapıları klasik elektrostatik etkileşim ile açıklanan “iyonik katılar” ile yapıları Kuantum Teorisiyle açıklanan “kovalent bileşikler”den meydana gelirler. Bilim adamları, çoğu anorganik bileşiğin özelliklerinin anlaşılması ve açıklanabilmesi için kuantum mekaniğine dayanan nitel modeller kullanmaktadırlar. Bu modellerde atomik orbitallerin özellikleri ve moleküler orbitalleri oluşturmak için nasıl birleştikleri açıklanmaktadır. Bununla birlikte, “Kimya”nın diğer alanları gibi “Anorganik Kimya” da temel olarak deneysel bir bilim dalı olup; halen gelişmeye açıktır. Günümüzde yeni ve ilgi çekici bileşiklerin sentezi halen devam etmektedir. Bu nedenle, yeni bileşiklerin yeni uygulama alanları oluşturması ve bu bileşiklerin bağ yapıları bize yeni ufuklar açmaktadır.

Anorganik Kimya’nın, güncel çekiciliğinin sırrı, uygulamada diğer bilim dallarına da önemli katkılar yapması ve öğreti sağlamasıdır. Bu nedenle Anorganik Kimya, kimya sanayisinin temelini oluşturur. Anorganik Kimya’nın kapsamı içerisinde modern dünyanın ihtiyacı olan uygulama alanları yer alır. Bunlar katalizörler, yarı iletkenler, optik yönlendiriciler, doğrusal olmayan optik cihazlar, üstün iletkenler ileri seramik malzemeler ve foto dinamik terapi gibi daha pek çok uygulamalardır. Ayrıca, metal iyonlarının bitki, hayvan ve insanlar üzerinde önemli rollere sahip olması, Biyo-anorganik Kimya’nın doğması ve gelişmesine neden olmuştur.

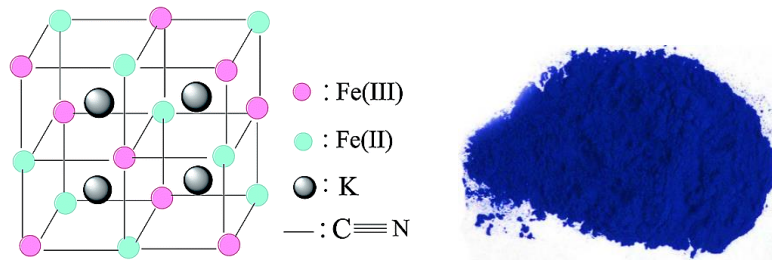
Koordinasyon Kimyası ise, yapılarının karmaşıklıkları nedeniyle “kompleks bileşikler” olarak adlandırılan; “koordinasyon bileşikleri”ni inceleyen Anorganik Kimya’nın bir alt bilim dalıdır. Koordinasyon Kimyası, 20. yüzyılın başlarından beri sürekli gelişme halindedir.

Kimyada sadece Değerlik Bağı Teorisi’nin bilindiği yıllarda, kimyacılar bazı bileşiklerin yapılarını açıklamakta zorluk çekiyorlardı. Alfred Werner, 1893 yılında henüz 26 yaşında iken Koordinasyon Kimyası’nın temellerini atmış ve “Werner Teorisi” adını

verdiği teorisiyle bu bileşiklerin yapılarını açıklamayı başarmıştır. Diğer bilim adamları tarafından uzun yıllar boyunca ilgi görmemesine rağmen; 1911 yılında, Werner'in bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını da açıklamasının ardından teori ilgi odağı haline gelmiştir. Bunun sonucunda, Alfred Werner 1913 yılında Nobel Ödülü almıştır.

Koordinasyon bileşiği, bir metal katyonunun organik veya anorganik iyonlar veya organik moleküllerle meydana getirdiği karmaşık yapıları ürünlerin genel ismidir. Bir koordinasyon bileşiğindeki metal atomuna, “merkez atomu” veya “akseptör” denir. Merkez atomuna koordine kovalent bağla bağlı olan yüklü veya yüksüz atom veya gruplara ise “ligand” veya “donör” denir. Ligandlar en az bir adet ortaklanmamış elektron çifti içerirler. Genel olarak metal iyonları “Lewis asidi”, ligandlar ise “Lewis bazı”dır. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomuna koordine olan ligandların sayısına ise “koordinasyon sayısı” denir. Ayrıca merkez atomunun birden fazla donör atom içeren ligandlarla oluşturduğu yapılara ise “metal şelatlar” adı verilir.

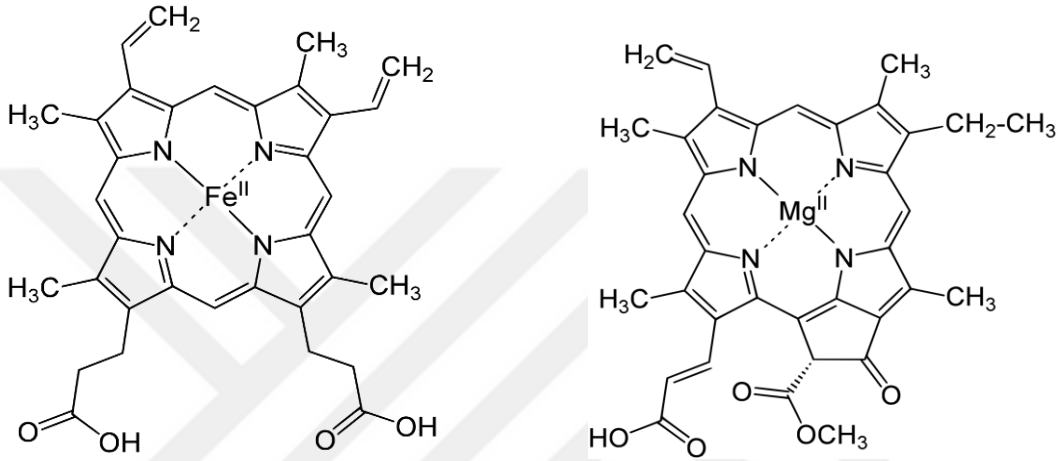
Bir koordinasyon bileşiğinin; bazen katyonu ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ -tetraammin bakır (II) sülfat- gibi), bazen anyonu ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -hekzasiyano ferrat (III)- gibi) bazen de bileşiğin tamamı ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ -diammindikloro platin(II)- gibi) kopleks olabilir. Eldeki kaynaklara göre bilinen ilk koordinasyon bileşiği, bir resim boyası olan $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ “Prusya Mavisi” dir (Şekil 1). Koordinasyon bileşiklerinin formüllerinin yazılışında parantez içinde gösterilen moleküller, metal iyonuna koordine olan ligandları gösterir. Parantezin dışında bulunanlar ise, yük dengesini oluştururlar. Kompleks yapıları bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında genellikle Moleküler Orbital veya Ligand Alan Teorileri kullanılır [1].



Şekil 1. $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Prusya mavisi)

Son zamanlarda, Koordinasyon Kimyası ve dolayısıyla koordinasyon bileşikleri, uygulama alanlarının genişliği nedeniyle büyük ilgi görmektedirler. Örneğin, kandaki hemoglobin molekülü “hem” kısmından (Şekil 2a) ötürü ve klorofil molekülü (Şekil 2b)

birer koordinasyon bileşimidirler. Hemoglobinin oksijen taşıma özelliği ve klorofilin bitkilerde oksijen üretme özelliği bu bileşiklerin ne kadar önemli olduğunun küçük bir göstergesidir. Biyolojik sistemleri ve yaşadığımız çevreyi tehdit eden ve yok olmasına neden olan, özellikle Pb^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2} ve Ti^{+2} gibi çok zehirli ağır metal katyonlarının sebep olduğu kirlilik ve hasarların giderilmesi, canlı organizmalara zarar vermeden bunu gerçekleştiren koordinasyon bileşikleri sayesinde mümkün olabilmektedir.



Şekil 2. Biyolojik olarak önemli koordinasyon bileşikleri (a) Hemoglobin ve (b) Klorofil molekülleri

Dünya çapında bir ilgi kaynağı olan koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanları oldukça geniştir. Örneğin, biyolojik sistemlere model bileşikler olarak, ağır metal ekstraksiyonları ve cevher zenginleştirmede, polimer sanayisinde, ateşe dayanıklı malzeme üretimlerinde, boyar madde endüstrisinde, otooksidasyon katalizörlerinde, ilaç sanayisinde, su geçirmez malzeme üretiminde, analitik reaktifler gibi pek çok uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar [2].

1.2. Ftalosiyaninler

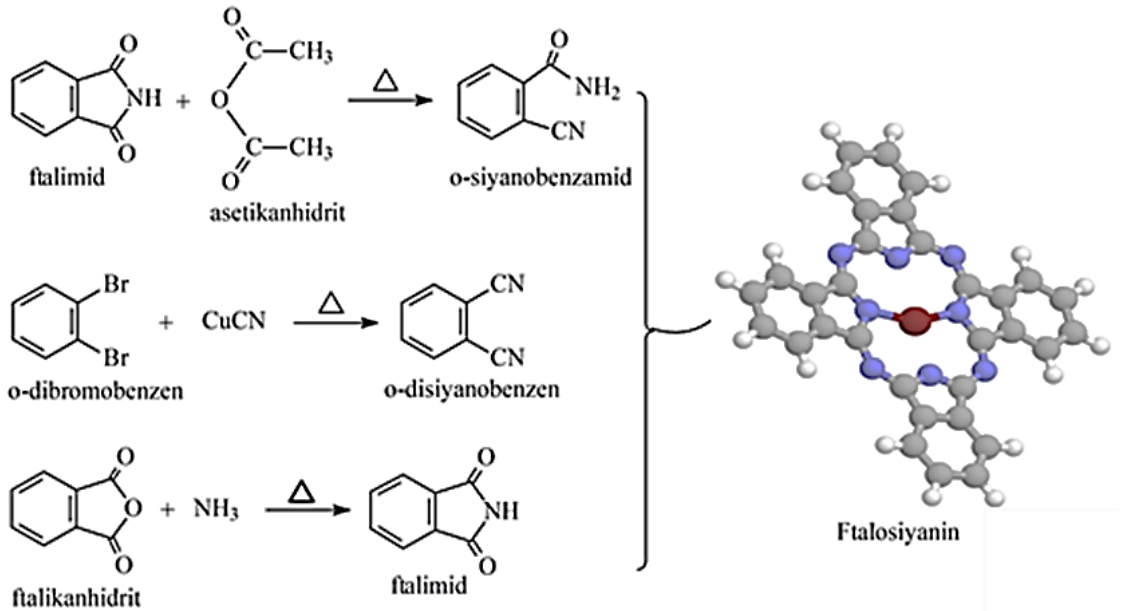
“Ftalosiyanin” kelimesi, Yunanca’da nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) kelimelerinden türetilmiştir. Antik Yunan Edebiyatı’nda Dioscorides, naftanın Babil asfaltından üretilen açık renkli, yanıcı bir kaya yağı olduğunu belirtmiştir. Bu bileşiklere “Ftalosiyanin” adı ilk defa Linstead tarafından verilmiştir [3].

1.2.1. Ftalosiyeninlerin Tarihçesi

1907 yılında Braun ve Tcherniac, Londra'daki South Metropolitan Gas Company'de çalışırken, yüksek sıcaklıkta *o*-siyanobenzamid üretmek amacıyla ftalimid ve asetik anhidridi reaksiyona sokmuşlardı. Reaksiyon ortamını soğutup, alkol ilave edip süzme işlemi yaptıktan sonra eser miktarda mavi renkli bir yan ürün elde ederler. Tesadüfen elde ettikleri bu madde "metalsiz ftalosiyenin"dir (Şekil 3). Fakat o yıllarda bu bileşik pek ilgi çekmemiştir [4].

Benzer bir şekilde, 1927 yılında Fribourg Üniversitesi'nden Diesbach ve von der Weid, geri soğutucu altında kaynama halinde, piridin ortamında CuCN ile *o*-dibromobenzen sentezlemeye çalışırken, olağanüstü kararlı ve mavi renkli bir madde elde etmişlerdi (Şekil 3). Diesbach ve von der Weid, ayrıca elde ettikleri maddenin bazlara, konsantre sülfürik asit ve ısıya karşı belirgin bir şekilde kararlılık gösterdiğini de fark etmişlerdi [5].

1928 yılında "Scottish Dyes" adlı bir şirketin tesislerinde, ftalik anhidrit ve amonyaktan, ftalimid üretildiği bir anda reaksiyon ortamında mavi-yeşil renkli bir maddenin ortaya çıktığı görülür. Bu madde, reaktörün cam kısımlarındaki çatlaktan sızan ftalimidin, reaktörün demir gövdesiyle girdiği reaksiyonla meydana gelmiştir (Şekil 3).

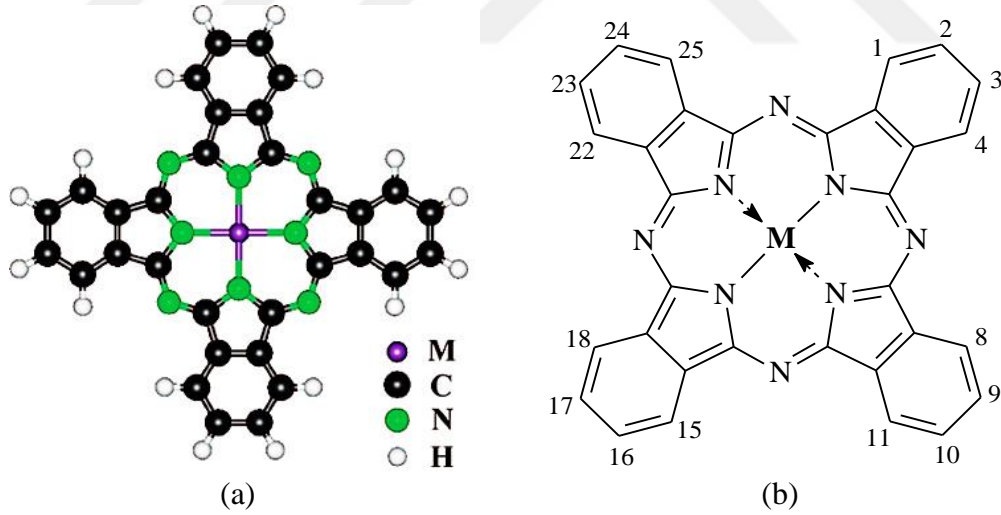


Şekil 3. Ftalosiyenin molekülünün rastlantı sonucu oluşum reaksiyonları

İlk zamanlarda genellikle rastlantılar sonucunda elde edilen ftalosiyanın yapıları uzun süre aydınlatılamamıştır. Ancak Linstead, 1929'dan 1939'da kadar yapmış olduğu çalışmalar sonucunda bu bileşiklerin yapılarını aydınlatmayı başarmıştır.

1.2.2. Ftalosiyanın Yapısı ve Sınıflandırılması

Substitue olmamış bir ftalosiyanın molekülü (Şekil 4a) “29*H*, 31*H*-tetrabenzo [b, g, l, q]-5,10,15,20-tetraazaporfirin” olarak adlandırılır. Ftalosiyanınler konjuge 18 π -elektronu içeren düzlemsel makrosiklik halkalı yapıdadırlar. Hückel kuralına ($4n + 2$) göre ($n = 10$), 18 π -elektronlu sistemindeki aromatikliğine ek olarak dört adet kaynaşmış aromatik benzen halkası ile de genişleyen aromatiklikleri, kendilerine olağanüstü özellikler kazandırır. Bu sayede $\lambda = \sim 650-750$ nm aralığındaki görünür bölgede sağladığı yoğun renkliliğin yanısıra, katı fazda termal ve kimyasal kararlılığa da sahiptirler. Bir ftalosiyanın ligandının merkezinde iki proton veya farklı oksidasyon basamağına sahip katyonlar halinde periyodik tablodaki metal ve yarı metal olarak yaklaşık 66 element bulunabilir [6].

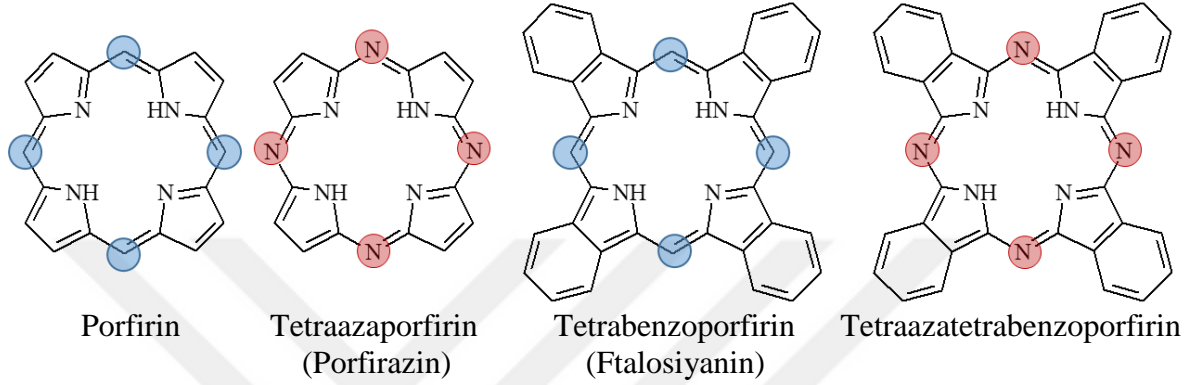


Şekil 4. Ftalosiyanın molekülünün (a) genel yapısı ve (b) numaralandırılması

Ftalosiyanınler, metal içerip içermediklerine göre; metallsiz (H_2Pc) ve metalli (MPc) olarak ikiye ayrılabilirler. Bunun yanı sıra, bağlı grupların türü ve konumlarına göre de; simetrik, asimetrik, periferel, non-periferel, tetra substitue, okta substitue, aksiyal vs. gruplara ayrılabilirler. Ftalosiyanın halkasındaki benzenlerin 2-3, 9-10, 16-17 ve 23-24

numaralı pozisyonlarına “periferal konumlar”; 1-4, 8-11, 15-18, 22-25 numaralı pozisyonlarına ise “non-periferal konumlar” denir (Şekil 4b).

Ftalosiyaninler, genel olarak merkezde porfirin halkası içeren ve “Porfirin”, “Tetraazaporfirin (porfirazin)” “Tetrabenzoporfirin (ftalosiyanin)” ve “Tetraazatetrabenzoporfirin” den meydana gelen “Porfirin Ailesi”nin bir üyesidir (Şekil 5).

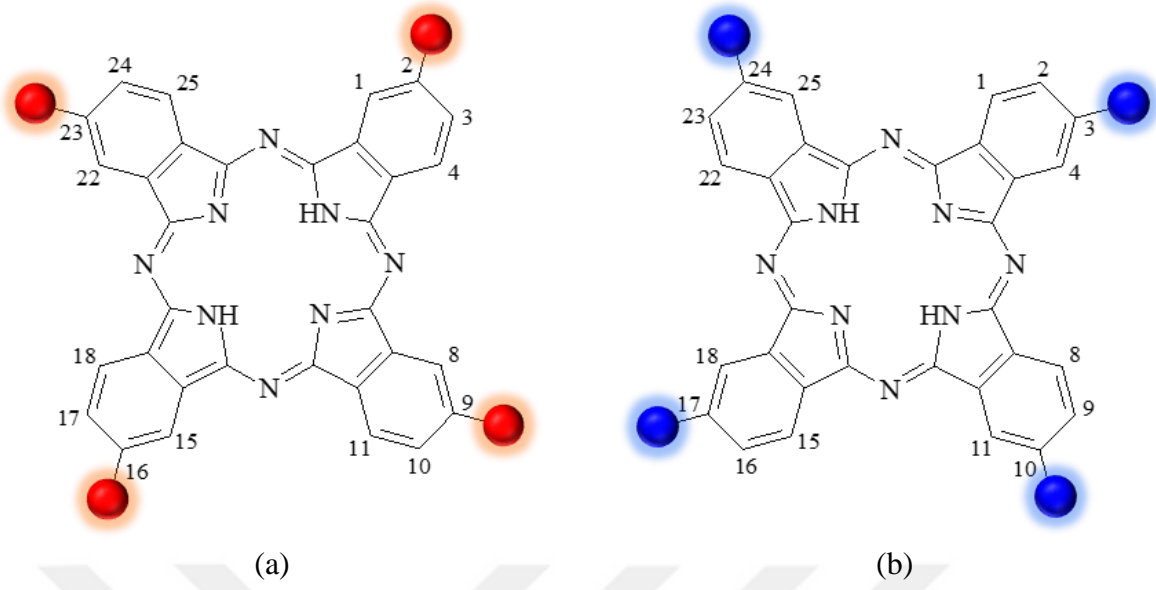


Şekil 5. Porfirin ailesi

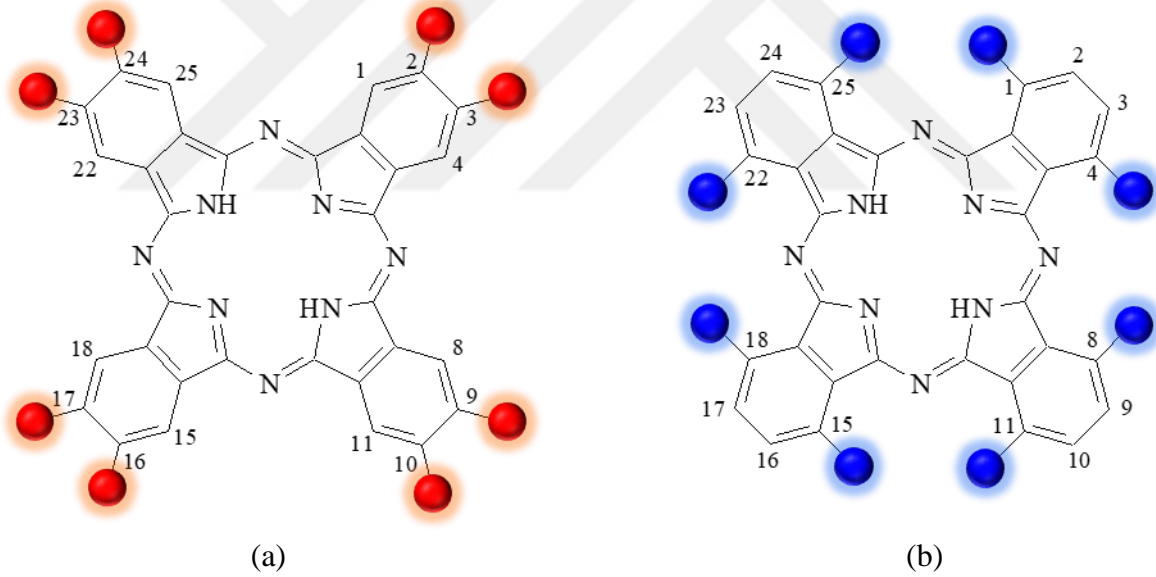
Ftalosiyanin moleküllerinde benzen halkalarının periferal konumlarına tek tek bağlanan gruplar ftalosiyaninlerde, tetra substitue izomerleri meydana getirirler. Bunlardan biri 2,9,16,23-tetra substitue ftalosiyanin (Şekil 6a) diğeri ise 3,10,17,24-tetra substitue ftalosiyanindir (Şekil 6b).

Aynı zamanda, ftalosiyaninlerdeki benzen halkalarının periferal veya non-periferal konumlarına ikişerli olarak bağlanan gruplar ise; ftalosiyaninlerde, okta substitue izomerleri meydana getirirler. Bunlardan biri 2,3,9,10,16,17,23,24-okta substitue ftalosiyanin (Şekil 7a) diğeri ise 1,4,8,11,15,18,22,25-okta substitue ftalosiyanindir (Şekil 7b).

Ftalosiyaninlerin çözünürlükleri, halkadaki periferal veya non-periferal konumlara substituentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artar. Substituentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğü artırır. Halkanın uygun substitusyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninlerin elektronik özellikleri değiştirilebilir.



Şekil 6. Ftalosiyanimlerde tetra substitusyonlar (a) 2-tetra substitue (b) 3-tetra substitue



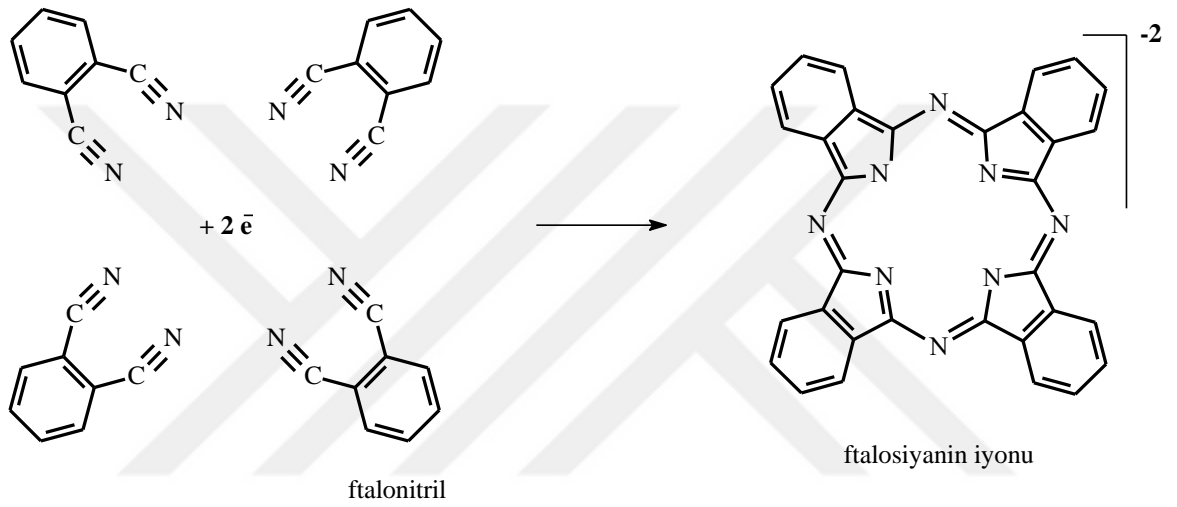
Şekil 7. Ftalosiyanimlerde okta substitusyonlar (a) 2,3-okta substitue (periferal)
(b) 1,4-okta substitue (non-periferal)

1.2.3. Ftalosiyanimlerin Oluşum Mekanizmaları

Ftalosiyanimlerin (Pc) sentezi sırasında, öncelikle ftalonitril veya ftalonitril türevleri kullanılarak reaktif başlangıç maddeleri elde edilir. Daha sonra bunlar reaktif ara ürünlere dönüştürülerek bir halka kapanması ile makrosiklik bileşik meydana gelir. Kullanılan yöntemlerin çoğunda başlangıç maddesi olarak ftalonitril türevleri kullanmasına rağmen,

reaksiyon koşulları oldukça farklıdır. Bu nedenle ftalosiyanin sentezleri mutlaka benzer mekanizmalar ya da ara ürünler yoluyla ilerlemezler. Bu bileşiklerin sentezinde kullanılan reaksiyon koşullarından ötürü mekanizmanın kesin olarak anlaşılması güçtür.

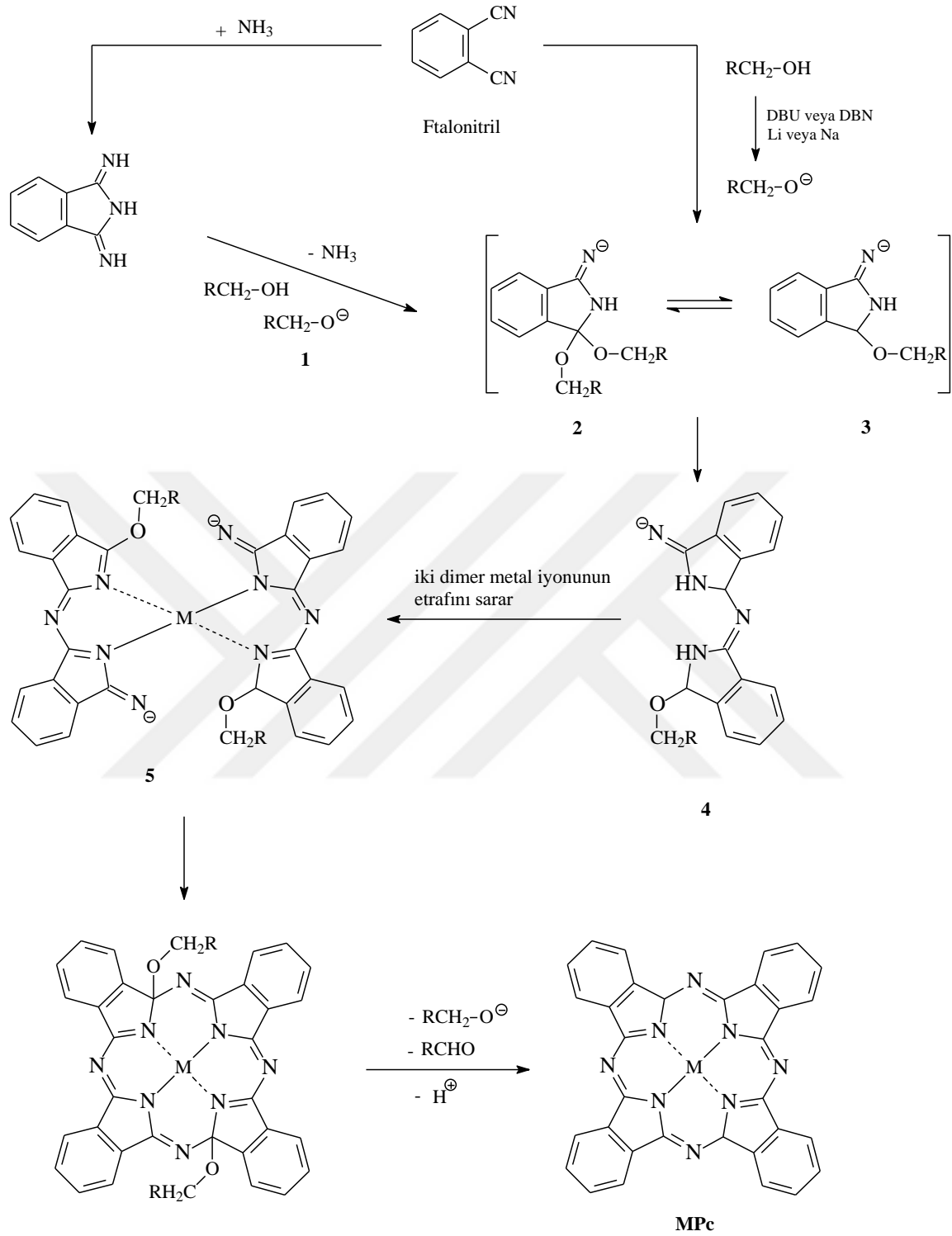
Merkezdeki metal iyonunun template etkisi ve bu kompleksin neden olduğu kararlılık, ftalosiyanin makrosikliğinin oluşmasındaki itici güçtür. Aynı mekanizma, Li veya Na'un kullanıldığı reaksiyonlar için de önerilir. Bu durumda metal atomu, aşağıdaki denkleme göre template halkalaşması sırasında elektron vericisi olarak görev yapar (Şekil 8).



Şekil 8. Ftalonitril birimlerine metal atomunun elektron verışı ve ftalosiyanin iyonunun oluşumu

Başlangıç maddeleri ve reaksiyon başlatıcılara bağlı olarak ftalosiyanin oluşumu için genellikle önerilen farklı mekanizmalar vardır [7].

Genel olarak mekanizma incelendiğinde (Şekil 9); yüksek kaynama noktalı bir alkol ortamında, önce DBU veya DBN gibi bazı bazik hızlandırıcılar alkolden proton kopararak güçlü nükleofilik alkoksitleri oluştururlar (1). Bu türler daha sonra, sırasıyla ftalonitril veya diiminozindolin üzerindeki nitril veya imid gruplarına saldırır. Böylece, (4) nolu ara ürünü oluşturan (2) ve (3) nolu ara ürünler meydana gelmiş olur. Daha sonra (4)'ün iki dimeri, metal iyonunu çevreleyerek bir template reaksiyon oluştururken; eşdeğer miktarda aldehit ve hidrür kaybederek tetramer (5)'i meydana getirir [7].



Şekil 9. Alkollü ortamda ftalosiyenin oluşum mekanizması

1.2.4. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez ve Saflaştırma Yöntemleri

1.2.4.1. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Yöntemleri

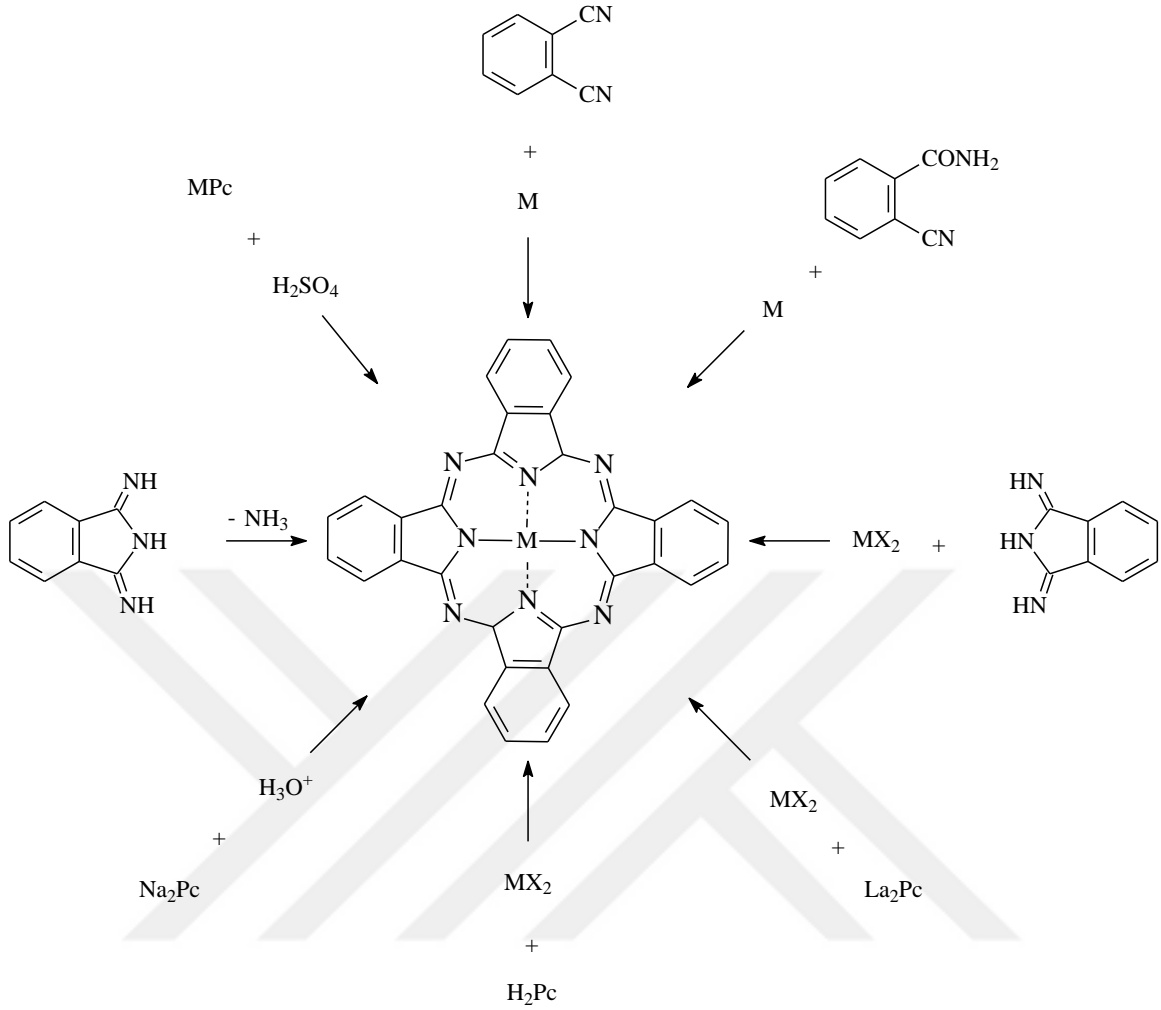
Ftalosiyeninler, büyük bir çoğunlukla başlangıç maddelerinin çözücü içerisinde ve inert bir gaz ortamında, yüksek sıcaklıkta, geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleştirilen klasik sentez yöntemiyle sentezlenirler. Klasik yöntem; genellikle uzun reaksiyon süresinde, yüksek sıcaklıkta, yüksek safsızlık ve düşük verimle gerçekleşir.

Bunun yanısıra, alternatif sentez yöntemleri de araştırılmaktadır. Bunlardan en önemlilerinden biri de mikrodalga (MW) yöntemidir. Bu yöntemde başlangıç maddeleri bir mikrodalga kabına konur ve gerek çözücülü, gerekse çözücsüz ortamda, uygun mikrodalga ışın gücü kullanılarak sentez gerçekleştirilir. Klasik yöntemde saatler hatta günler alan sentez süreleri, bu yöntemde genellikle 5-10 dakikadır. Buna karşın sentezlenen ürün daha saf ve daha yüksek verimle elde edilir [8].

Metalsiz ftalosiyeninler, ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya DBU, DBN gibi kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyonlardan elde edilirler. Diğer bir sentez yöntemi olan; elektrovalent metalli ftalosiyeninlerin komplekslerinden metalin çıkarılması, metalsiz Pc'lerin elde edilmesinde en uygun yöntemdir [9]. Metal içeren ftalosiyeninlerin sentez yöntemlerini ise şu şekilde sıralamak mümkündür;

- ❖ Ftalonitril veya bunun süstitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan,
- ❖ Ftalimid, ftalikanhidrit veya bunların substituentlerinin inert ortamdaki çözücü içerisinde amonyum molibdat katalizörlüğünde, metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,
- ❖ Aromatik bileşiklerin, o-dihalojen ortamında metal siyanürler ile reaksiyonundan,
- ❖ Metalli ftalosiyeninlerdeki metalin uygun şartlarda farklı bir metal ile yer değiştirmesi veya metalsiz ftalosiyenlere metal ilavesi ile elde edilir.

Bu yöntemlerin hepsinin ortak özelliği, reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve birden fazla basamakta gerçekleşmesidir. Simetrik ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri Şekil 10'da gösterilmektedir.



Şekil 10. Simetrik ftalosiyanınların sentez yöntemleri

1.2.4.1.1. Substitue Olmamış Ftalosiyanınların Sentezi

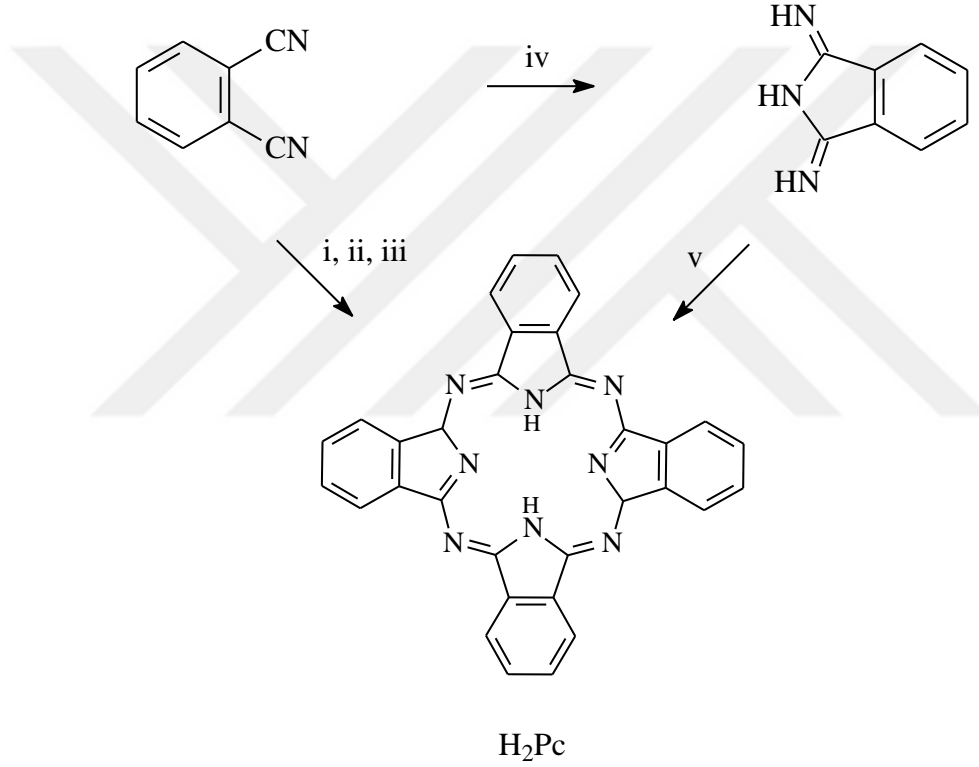
1.2.4.1.1.1. Metalsiz Ftalosiyanınların (H_2Pc) Sentezi

Endüstriyel olarak ftalosiyanınlar, ftalik anhidritten elde edilirler. Bu yöntem daha ekonomik olmasına rağmen; kimya laboratuvarlarında ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) türevleri üzerinden daha kolay ve daha saf olarak elde edilebilirler. Bu teknikle ftalonitril türevlerinden metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) elde etmek için çeşitli halka kapanma yöntemleri uygulanır (Şekil 11) [10].

1. Öncelikle ftalonitril amonyakla muamele edilerek ortamda diiminoizindolin oluşturulur. Hidrokinonun indirgeyici rolü sayesinde, ortamda çözülmüş haldeki ftalonitril halka kapanma reaksiyonuyla tetramerize olur ve H_2Pc elde edilmiş olur.

Burada dikkat edilmesi gereken konu; ortamda çok az dahi metal iyonu olması halinde safsızlık olarak metali ftalosiyanın (MPc) meydana gelmesidir.

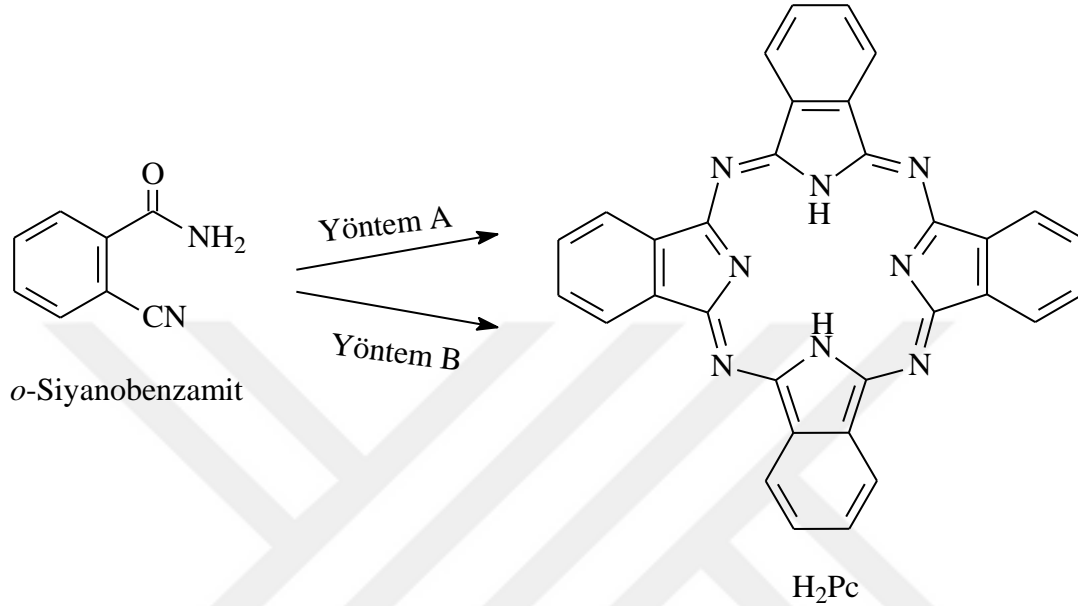
2. DBU veya DBN gibi bazlar kullanılarak da oldukça yüksek verimle H₂Pc elde edilebilir. Bu bazlar, ftalonitrilin n-pentanoldeki çözeltisi içerisinde halka kapanmasını sağlayan etken maddelerdir.
3. Ftalonitrilin 135-140°C’de n-pentanol veya diğer alkollerde Na veya Li ile muamelesi sonucu disodyum ve dilyum ftalosiyanınlar meydana gelir. Elde edilen MPc bileşiğinin anorganik asitlerle doğrudan muamelesi sonucunda H₂Pc oluşur [10].



Şekil 11. H₂Pc’nin sentez şeması

4. Ayrıca o-siyanobenzamid üzerinden gidilerek de metalsiz ftalosiyanın sentezlenebilir. Ftalosiyanınlar ilk olarak, o-siyanobenzamid’in etanol içerisindeki çözeltisinin kaynatılması sonucu sentezlenmiştir. Bu yöntemin dezavantajı, elde edilen mavi renkli ürünün düşük verimli olmasıdır (Şekil 12, Yöntem A). Linstead ve grubu, uyguladıkları farklı bir yöntemle metalsiz ftalosiyanınları % 40’ın üzerinde bir verimle elde etmeyi başarmışlardır. Bu yöntemde; öncelikle Mg veya Sb’un metal, oksit veya karbonatlarının o-siyanobenzamid ile 230°C’nin üzerinde

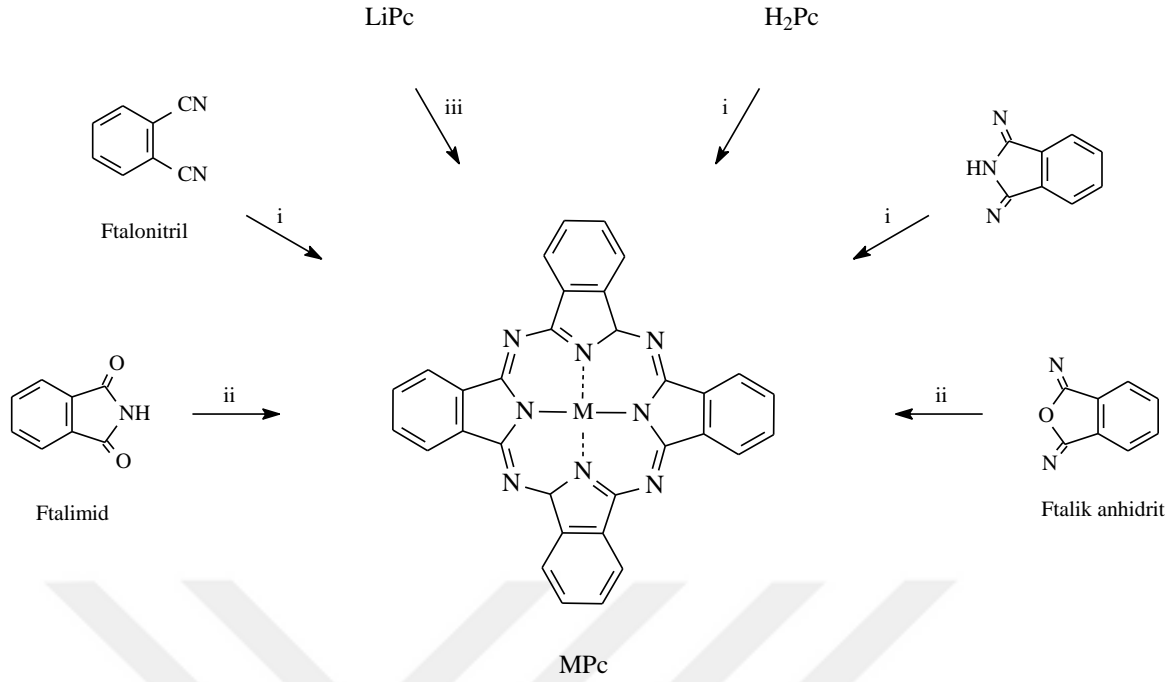
ısıtılması sonucu MPc elde edilmekte ve sonrasında MPc'nin derişik H_2SO_4 ile muamele edilmesi sonucunda metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) elde edilmektedir (Şekil 12, Yöntem B) [1].



Şekil 12. *o*-Siyanobenzamit'ten ftalosiyenin sentezi. Yöntem A: Etanol, Yöntem B: Mg, Sb, MgO veya $MgCO_3$ ($240^\circ C$) ve H_2SO_4

1.2.4.1.1.2. Metalli Ftalosiyaninlerin (MPc) Sentezi

Metal içeren ftalosiyaninler, ftalonitril veya diiminoizindolin üzerinden, metal iyonunun template etkisi kullanılarak çok basit olarak elde edilebilirler (Şekil 13). Bunun yanısıra metalli ftalosiyaninler, bir metal tuzu ve bir azot kaynağı (örneğin üre) karışımına, ftalikanhidrit veya ftalimid ilave edilerek de sentezlenebilirler. Ayrıca farklı bir yöntem de, bir metalsiz ftalosiyaninin veya LiPc'nin farklı bir metal tuzu ile reaksiyonu sonucunda da metalli ftalosiyaninlerin elde edilmesidir. Çoğu zaman metalsiz ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünmemesi nedeniyle kloronaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktali aromatik çözücülerin kullanılması gerekir [10].

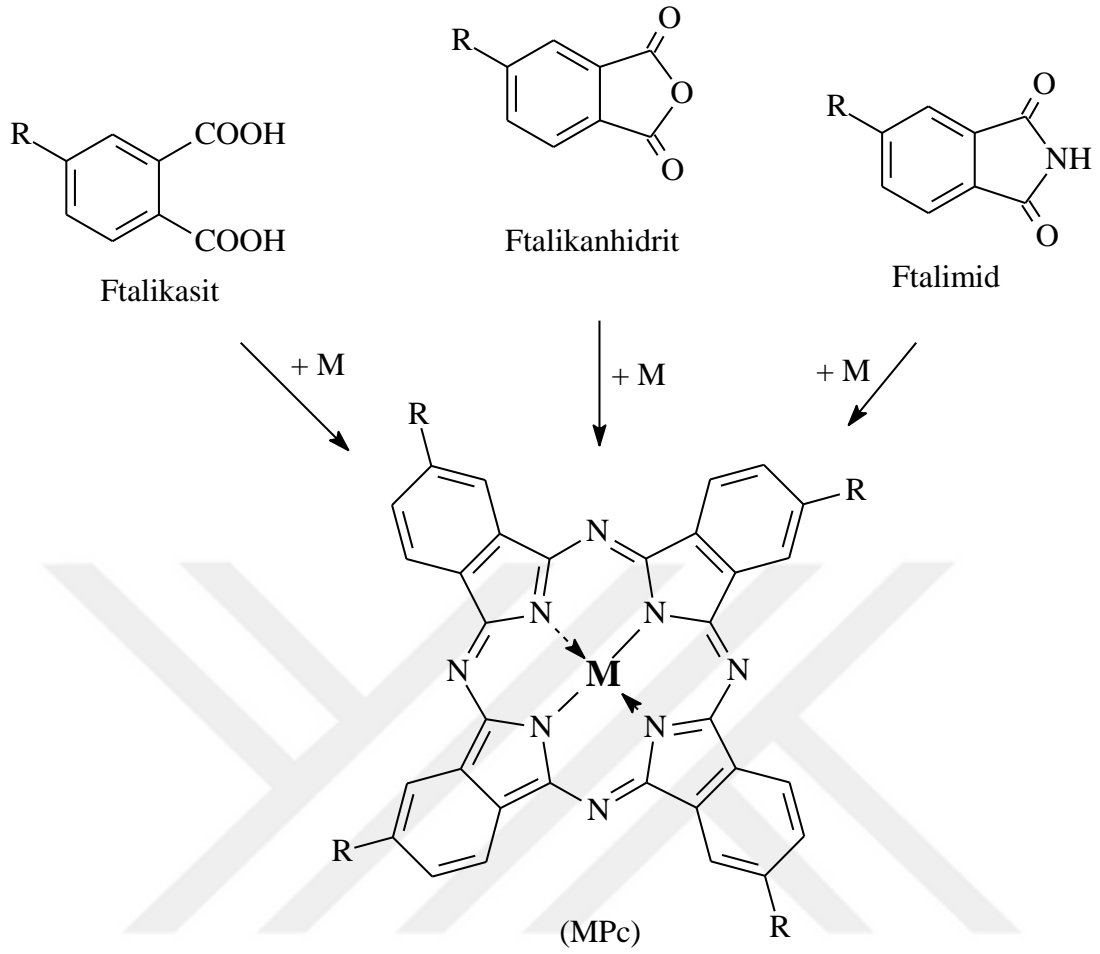


Şekil 13. MPc Sentez Şeması; i. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, ii. Üre ve metal tuzu yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü ile ısıtma, iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma

1.2.4.1.2. Substitue Ftalosiyenin Sentezi

1.2.4.1.2.1. Ftalikasit, Ftalikanhidrit ve Ftalimidden Ftalosiyenin Sentezi

Uygun reaksiyon şartları sağlanarak metal tuzu ortamında ftalikasit, ftalikanhidrit ve ftalimidden başlayarak substitue metalli fталosiyenin bileşikleri elde edilebilir (Şekil 14) [10].

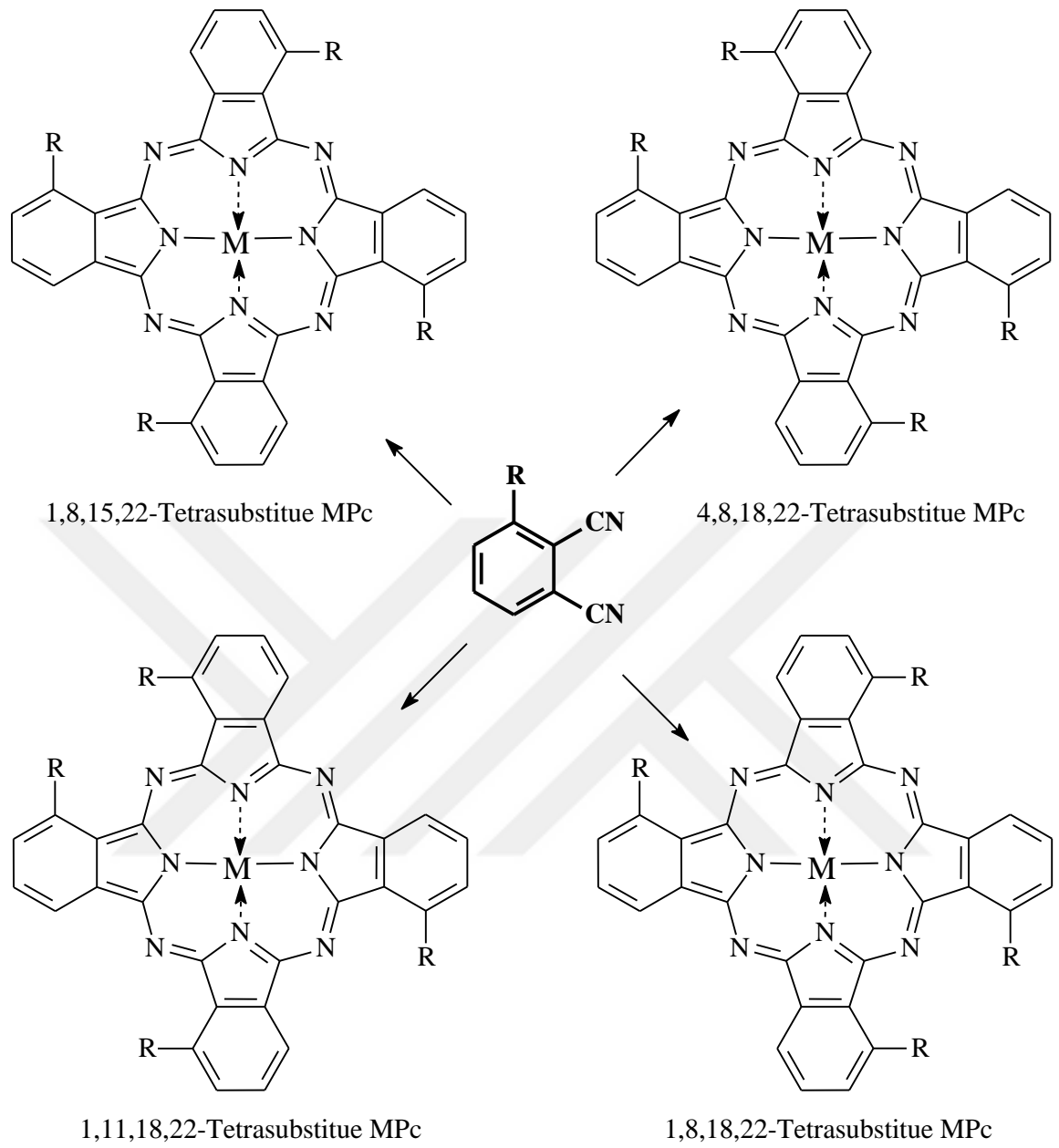


Şekil 14. Ftalikasit, ftalikanhidrit ve ftalimidden ftalosiyenin sentezi

1.2.4.1.3. Ftalonitrilden Ftalosiyeninlerin Sentezi

1.2.4.1.3.1. 3-Substitue Ftalonitrilden Ftalosiyenin Sentezi

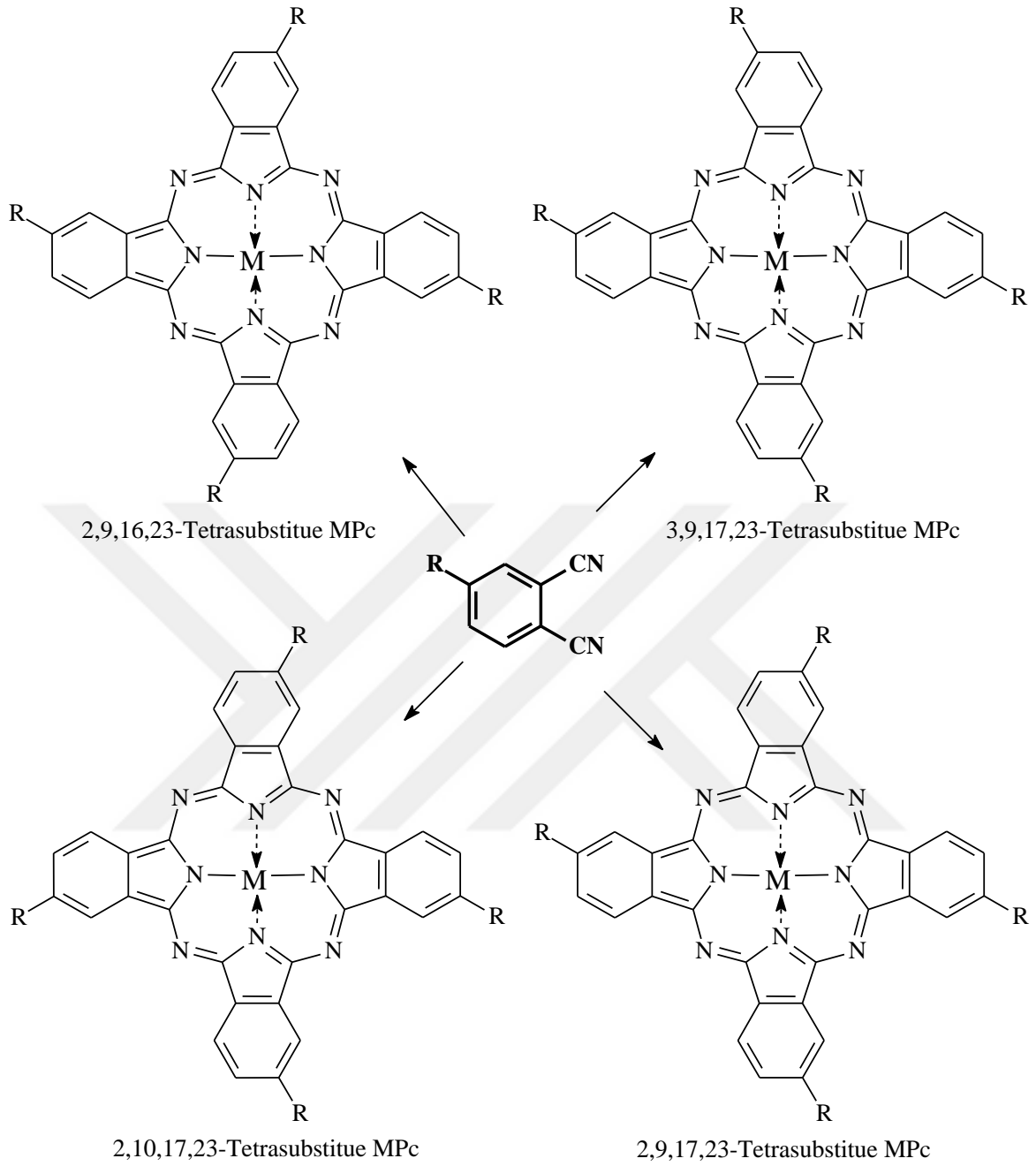
Bu yöntemde, 3-substitue ftalonitril türevinden çıkılarak ve gerekli şartlar sağlanarak ftalosiyeninler sentezlenebilir. Bu reaksiyon sonucunda sentezlenen ftalosiyeninler, tetrasubstitue ftalosiyeninler olarak adlandırılırlar. Sentez sonucunda ortamda değişik kombinasyonlarda 4 farklı yapısal izomer, karışım halindedir (Şekil 15). Bu izomerlerin kolon kromatografisi ile ayrılmaları son derece güçtür.



Şekil 15. 3-Substitue ftalonitrilden tetrasubstitue ftalosiyenin izomerlerinin sentezi

1.2.4.1.3.2. 4-Substitue Ftalonitrilden Ftalosiyenin Sentezi

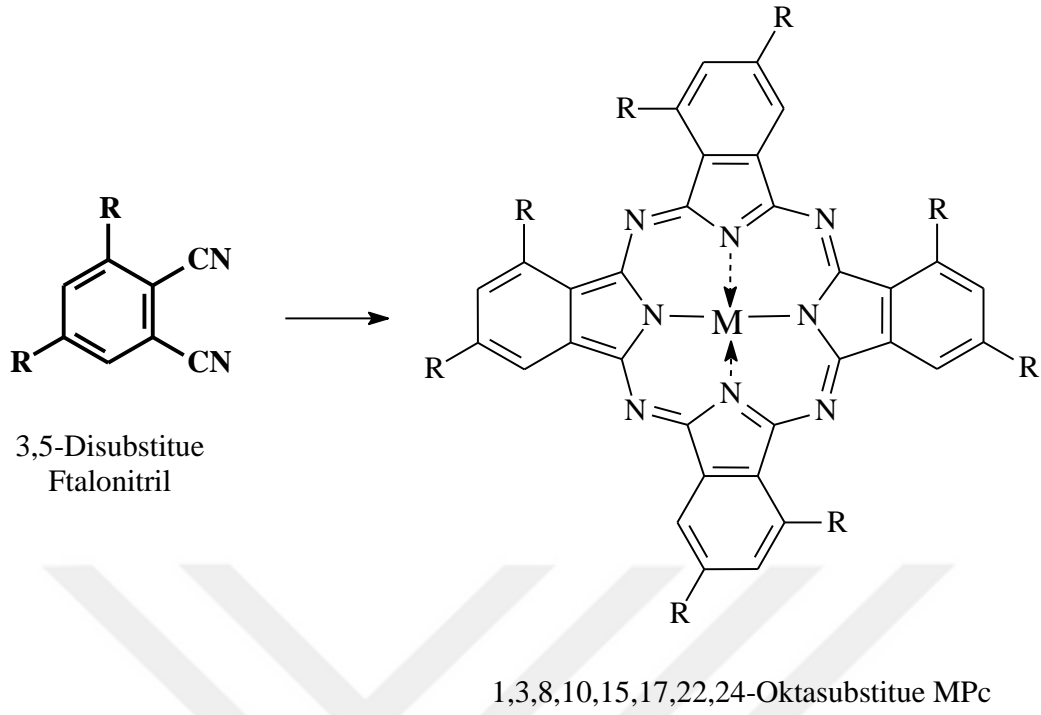
Bu yöntemde 4-substitue ftalonitril türevi kullanılır ve genel reaksiyon şartları sağlandığında ftalosiyeninler sentezlenebilir. Bu durumda ortamda yine 4 farklı yapısal izomer karışımı meydana gelir ve bu tür ftalosiyeninler de tetrasubstitue ftalosiyeninler olarak adlandırılırlar (Şekil 16).



Şekil 16. 4-Substitue ftalonitrilden tetrasubstitue ftalosiyenin izomerlerinin sentezi

1.2.4.1.3.3. 3,5-Disubstitue Ftalonitrilden Ftalosiyenin Sentezi

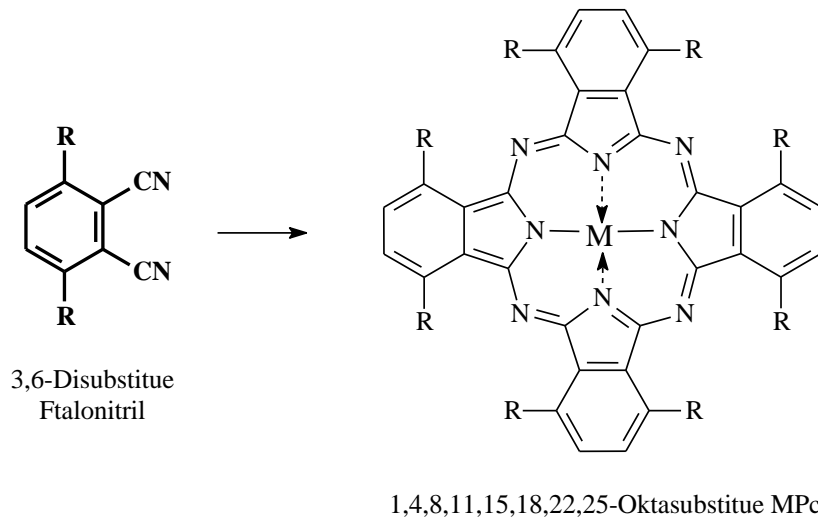
3,5-Disubstitue ftalonitril türevi başlangıç bileşikleri ile birlikte uygun reaksiyon ortamına farklı metal tuzları ilave edildiğinde 1,3,8,10,15,17,22,24-okta substitue MPc'ler sentezlenebilir (Şekil 17).



Şekil 17. 3,5-disubstitue ftalonitrilden oktasubstitue ftalosiyenin sentezi

1.2.4.1.3.4. 3,6-Disubstitue Ftalonitrilden Ftalosiyenin Sentezi

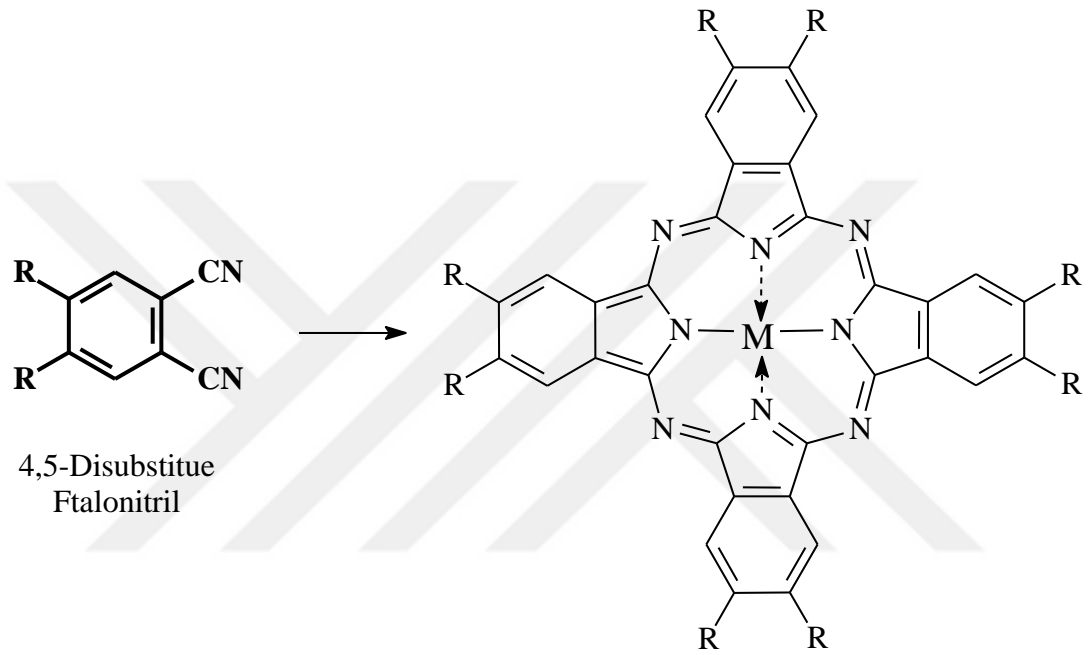
Başlangıç maddesi olarak, 3,6-disubstitue ftalonitril türevi bileşiklerinin yanısıra uygun reaksiyon ortamında, farklı metal tuzları kullanıldığında 1,4,8,11,15,18,22,25-okta-substitue MPc'ler sentezlenebilir (Şekil 18).



Şekil 18. 3,6-Disubstitue ftalonitrilden oktasubstitue ftalosiyenin sentezi

1.2.4.1.3.5. 4,5-Disubstitue Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi

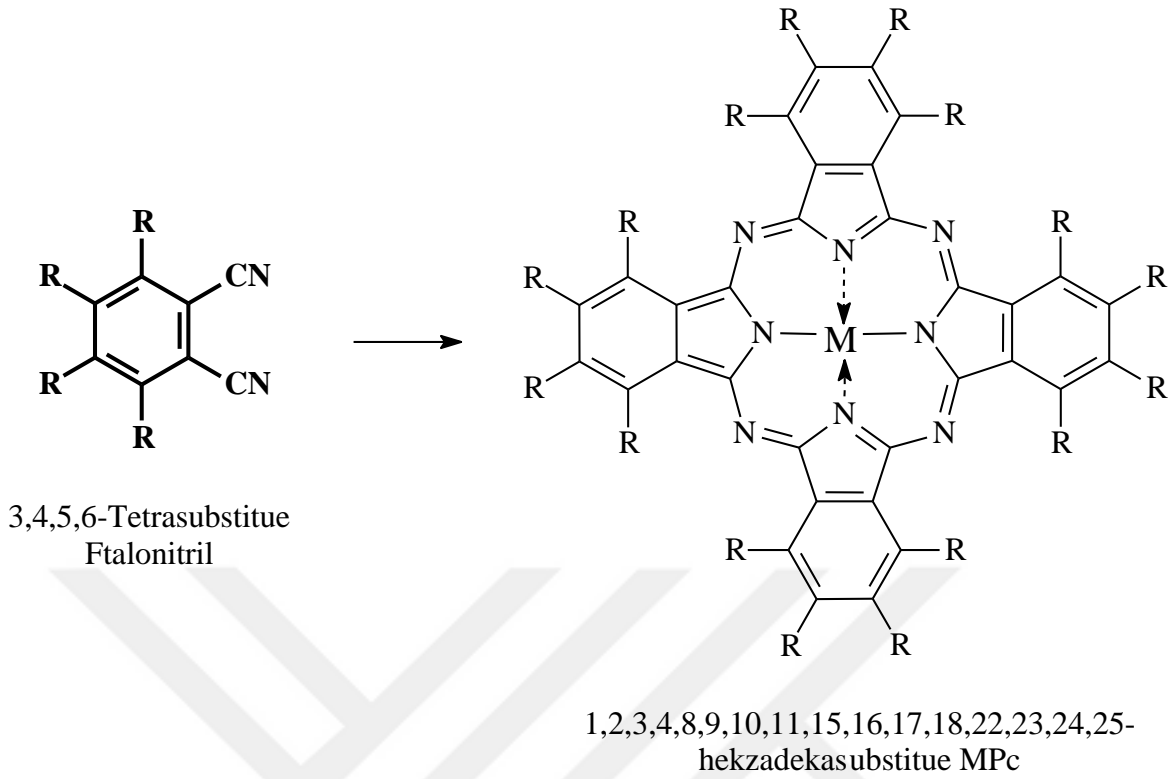
4,5-Disübstitüe ftalonitril türevi bileşiklerden elde edilen ftalosiyaninler, 2,3,9,10,16,-17,23,24-oktasübstitüe veya oktasubstitue ftalosiyaninler olarak adlandırılır. Reaksiyon ortamında sadece 1 tane yapısal izomer meydana geldiği için saflaştırılmaları tetrasubstitue ftalosiyaninlere göre daha kolaydır (Şekil 19) [11].



Şekil 19. 4,5-Disubstitue ftalonitrilden oktasubstitue ftalosiyanin sentezi

1.2.4.1.3.6. 3,4,5,6-Tetrasubstitue Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi

3,4,5,6-Tetrasubstitue ftalonitril türevlerinden başlayarak, uygun şartlar altında değişik metal tuzları ilavesi ile 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hekzadekasubstitue MPC'ler elde edilir. Reaksiyon ortamında sadece bir yapısal izomer meydana geleceği için saflaştırılmaları nispeten daha kolaydır (Şekil 20).



Şekil 20. 3,4,5,6-Tetrasubstitue ftalonitrilden hekzadekasubstitue ftalosiyenin sentezi

1.2.4.2. Ftalosiyeninlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyeninler, klasik olarak süblimleştirme yöntemiyle saflaştırılırlar. Bunun yanısıra, derişik H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerine su veya buz ilave edilerek tekrar çöktürölmek suretiyle de saflaştırılabilirler. Fakat yüksek sıcaklık ve kuvvetli anorganik asitlere dayanıklı ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında bu yöntem kullanılamaz. Bazı organik çözücülerde çözüner metal ftalosiyeninler ekstraksiyon veya kristallendirme yöntemleriyle saflaştırılabilirler [12]. Organik substituentler içeren ftalosiyeninler, sülfürik asitte parçalanacağı için bu yöntem uygun değildir. Polar organik çözücülerde çözünebilen ftalosiyeninleri saflaştırmak için en uygun yöntem; sabit faz olarak alümina kullanılarak yapılan kolon kromatografisi tekniğidir.

Ftalosiyeninler, fiziksel özellikleri dikkate alınarak değişik yöntemlerle saflaştırılabilirler. Bu amaçla, ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında kullanılan en yaygın yöntemler aşağıda halinde sıralanmıştır :

- Silikajel kullanılarak yapılan kolon kromatografisinde normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birini uyguladıktan sonra çözücü buharlaştırılır veya kristallendirilir,

- Alümina kullanılarak yapılan kolon kromatografisi işleminden sonra çözücü buharlaştırılır veya kristallendirilir,
- Derişik H₂SO₄ içerisindeki çözeltileri su veya buz ilave edildikten sonra çöktürülür (bazı ftalosiyeninler bu yöntemle parçalanabilir ve tamamen saflaştırılamazlar),
- Jel-permasyon yöntemi ile,
- Süblimleştirme yöntemi ile,
- Çözünürlüğü düşük olan substitue ftalosiyeninlerin, çeşitli çözücülerle yıkanması ile,
- Çözünür ftalosiyeninler, çeşitli çözücüler kullanılarak, çözünmeyen safsızlıklardan ekstrakte edilir,
- İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) teknikleri ile,
- Amino- grubu içeren ftalosiyeninler, konsantre HCl içerisinde çözülerek ve seyreltik baz çözeltileri ile yeniden çöktürülerek saflaştırılabilirler.

Yukarıda bahsedilen yöntemler kullanılırken çoğu zaman bazı güçlükler meydana gelebilir. Bunlardan derişik H₂SO₄'in sakıncaları daha önce bahsedilmişti. Amino grubu taşıyan ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında, ortamdaki diğer amino grupları da HCl ile çözünebilmekte ve saflaştırma mümkün olamamaktadır. Saflaştırma işlemlerinde kromatografik yöntemlerin kullanılması, agregasyon (istiflenme) göstermeyen ftalosiyeninler taktirinde olumlu sonuçlar vermektedir. Fakat ftalosiyeninler genellikle istiflenirler ve bu da kromatografik tekniklerde bantların karışmasına ve ilerleme güçlüklerine sebep olur. Bilinen organik çözücülerde iyi çözünen ftalosiyeninler için en iyi saflaştırma yöntemi "ekstraksiyon" olarak önerilmektedir [13].

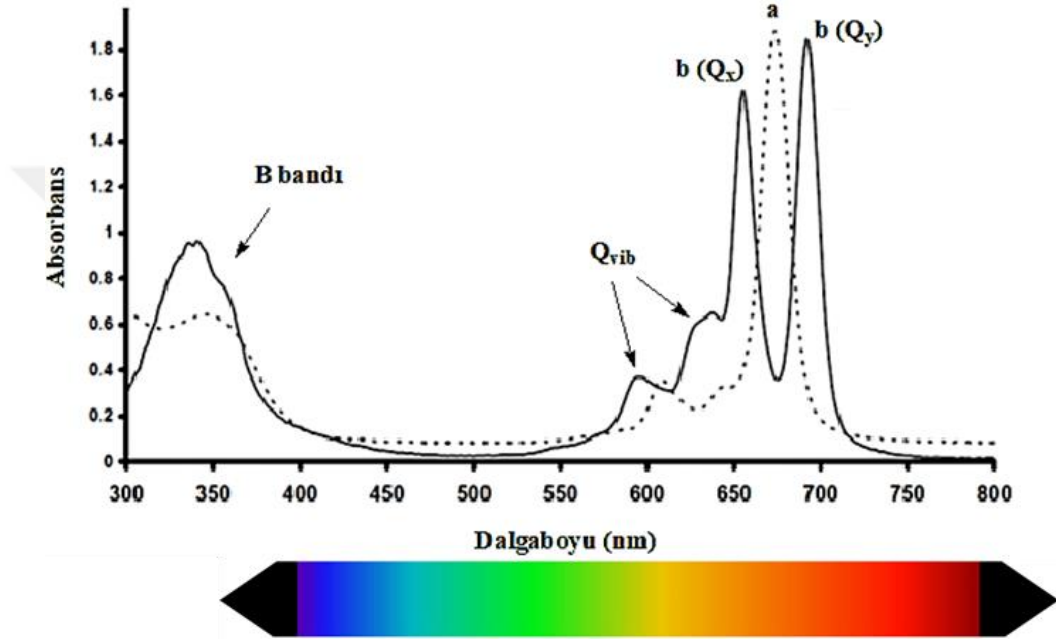
1.2.5. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

1.2.5.1. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

1.2.5.1.1. Absorpsiyon (UV) Spektrumları

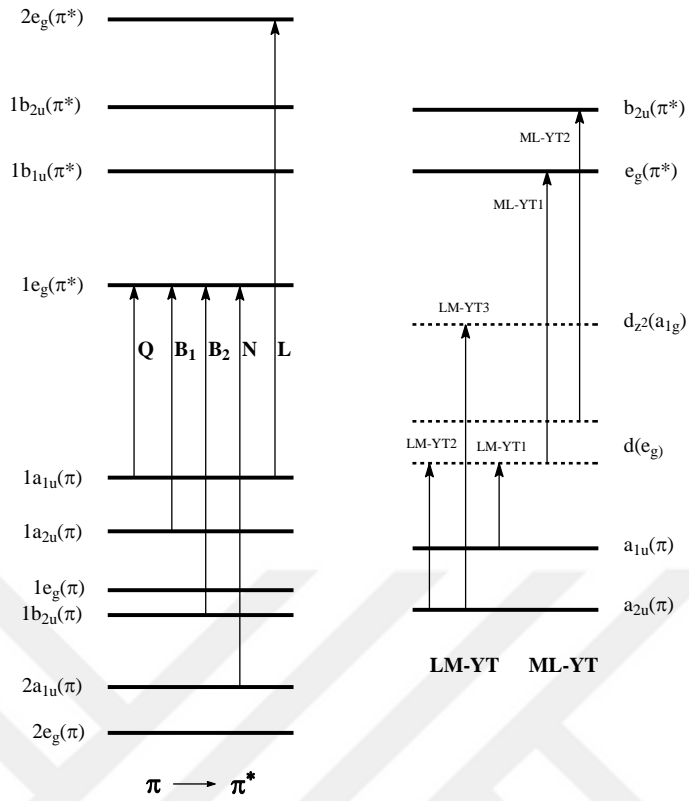
Ftaftalosiyeninlerin eşsiz kimyasal ve fiziksel özellikleri, 18 π -elektron sistemine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Renklerindeki saflık ve derinlik nedeniyle pigment veya boyar madde özelliklerinden faydalanılan bu maddelerin, molar absorpsiyonları 10⁵

cm^3/mol 'ü aşar. Ftalosiyenin renginin saflığı ve derinliği, görünür bölge spektrumunun kırmızı bölgesinde yaklaşık 650-750 nm arasındaki izole ve keskin bir bant (Q bandı) ile anlaşılır. İkinci bant olan B bandı (Soret bant) ise, 300-400 nm arasında görülür ve genel olarak şiddeti daha azdır. Metalsiz ftalosiyenler durumunda, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetrisinden ötürü tüm haller farklı enerjilerde bulunur. Q bandı, x veya y eksenleri yönünde polarize olur ve bu nedenle iki bant halinde bölünür (Şekil 21) [14].



Şekil 21. Ftalosiyenlerin klasik elektronik absorpsiyon spektrumları
(a) MPc (b) H₂Pc

Metal ftalosiyenin çözeltilerinin spektrumları incelendiğinde; Q-bandının temel haldeki A_{1g} ($2a_{1u}$) ile E_u ($1a_{1u}$ $1e_g$) simetrisine sahip singlet hal arasındaki çift eşenerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden meydana geldiği görülür. İkinci izinli geçiş olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi (B-bandı) ise, a_{2u} veya b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişlerden kaynaklanır. Spektrumdaki diğer bantlar ise, Metal \rightarrow Ligant (ML-YT) veya Ligant \rightarrow Metal (LM-YT) arasındaki yük transfer geçişleri veya dimerik komplekslerin π -sistemleri arasındaki etkileşimler sonucunda ortaya çıkarlar (Şekil 22) [15].



Şekil 22. Metalli ftalosiyenin basitleştirilmiş enerji diyagramı

1.2.5.1.2. IR Spektrumları

Metalli ve metallsiz ftalosiyenin IR spektrumlarını birbirinden ayıran temel fark, 3290 cm^{-1} civarında gözlenen N-H gerilim bandıdır. Bunun yanı sıra hem MPC ve hem H₂Pc'ler için ortak olan C-H gerilim titreşimleri $3000-3050 \text{ cm}^{-1}$ 'de; C-H bükülme titreşimleri ise $750-800 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir. Her iki tür ftalosiyenin için ortak olan C-C gerilim titreşimleri $1450-1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkar.

1.2.5.1.3. ¹H-NMR Spektrumları

Hiçbir fonksiyonel grup içermeyen ftalosiyenlerdeki periferik ve non-periferik pozisyonlardaki protonlar, aynı şiddette gözlenirler. Okta substitue ftalosiyenler ortamda sadece bir tane izomer meydana getirirken; tetra substitue ftalosiyenler, değişik sayıda izomer oluşturabilir. Bu nedenle tetra substitue ftalosiyenlere ait sinyaller, okta substitue olanlara ait sinyallerden daha yaygın olarak gözlenirler.

MPC'lerdeki aksiyal substitusyon veya hem MPC hem de H₂Pc'lerdeki halka üzerindeki substitusyonlar, ¹H-NMR spektrumlarında karmaşıklığa neden olurlar. Molekülün yapısına ve bağlı grubun pozisyonuna göre manyetik alandaki sinyaller aşağı alana (←) veya yukarı alana (→) kayabilir. Genel olarak, elektron verici grupların sinyalleri aşağı alana kayarken; elektron çekici gruplar yukarı alanı tercih ederler. Ayrıca, ftalosiyaninlerde elektron verici bir grubun, non-periferel pozisyona bağlandığındaki kimyasal kayma değeri; aynı grubun periferel pozisyona bağlı olan türevine oranla daha aşağı alana kayacaktır. Metalsiz ftalosiyaninlerdeki N-H protonlarının kimyasal kayma değerleri, halka üzerindeki diamagnetik anizotropiden dolayı negatif değerler alacak kadar yukarı alana kayabilir [16].

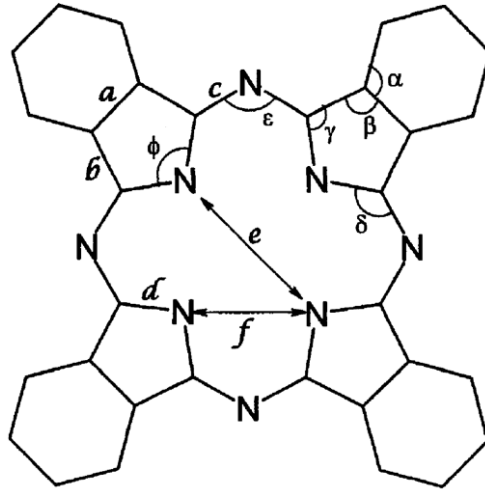
1.2.5.1.4. Kütle Spektrumları

Ftalosiyaninler gibi karmaşık moleküllerin analizi ve yapısal karakterizasyonu, genellikle yüksek molekül ağırlıkları, uçucu olmayışları, agregasyon özellikleri ve güçlü polaritelerinden dolayı karmaşıktır. Ftalosiyaninlerin analizinde, kütle spektrometrisinde 'yumuşak' iyonlaştırma teknikleri olan; ikincil iyon kütle spektrometrisi (SIMS) [17], hızlı atom bombardımanı (FAB) [18] ve matris destekli lazer desorpsiyon iyonlaşması (MALDI) [19] uygulamaları kullanılmaktadır.

Ftalosiyaninlerin kütle spektrumları incelendiğinde molekülün kararlılığı ve moleküler iyon parçalanması hakkında bir fikir elde edilebilir. Genel olarak, metalli ftalosiyaninlerin (MPC) kütle spektrumlarında başlıca [M]⁺ ve [M]⁺² moleküler iyon pikleri gözlenir. Metal iyonunun +2 yüklü (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La veya Pt gibi) olduğu durumda ftalosiyanin halkasının parçalanması ve metalin halkadan çıkması asıl adım değildir. Bununla birlikte merkezdeki iyon Mn⁺² olduğunda bir bozulma söz konusudur ve [M]⁺ ve [M]⁺² iyonlarının kararlı olmadığı görülür. Ayrıca, bazı üç değerli metaller (Al⁺³, Mn⁺³), kütle spektrumundaki kompleksin temel moleküler iyonu olarak gözlenir. Bu durum, bazı değerlerin metal komplekslerinin kararlılığına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir [20].

1.2.5.2. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Aşağıda substitue grup içermeyen temel bir ftalosiyanin halkasındaki geometrik parametreler gösterilmektedir (Şekil 23 ve Tablo 1) [6c].



Şekil 23. Ftalosiyenin halkasındaki geometrik parametreler

Tablo 1. Ftalosiyenin halkasındaki geometrik parametrelere ait değerler

| Parametre | Uzunluk (pm) | Parametre | Açı (°) |
|-----------|--------------|------------|---------|
| <i>a</i> | 140 | α | 120 |
| <i>b</i> | 150 | β | 105 |
| <i>c</i> | 140 | γ | 110 |
| <i>d</i> | 135 | δ | 120-130 |
| <i>e</i> | 365-450 | ϵ | 115-125 |
| <i>f</i> | 260-285 | ϕ | 100-110 |

Substitue olmamış ftalosiyenin halkasının geometrisinin yüksek simetrlili (D_{4h}) olması; Pc halka geometrisini tamamen açıklamaya yardımcı olacak olan az sayıdaki geometrik parametrenin tanımlanmasını sağlar. Tablodaki bazı parametre değerlerinin bir aralıkta verilmesinin nedeni; bu değerlerin koordine haldeki metal atomunun çapına göre değişmesidir. Büyük ftalosiyenin merkez kavitesi içerisinde koordine olan elementlerin iyon yarıçapları oldukça geniş bir aralıkta (50-150 pm) değerler alabilir. Bu nedenle, periyodik tablodaki hemen hemen her element Pc halkası içerisinde koordine olabilir.

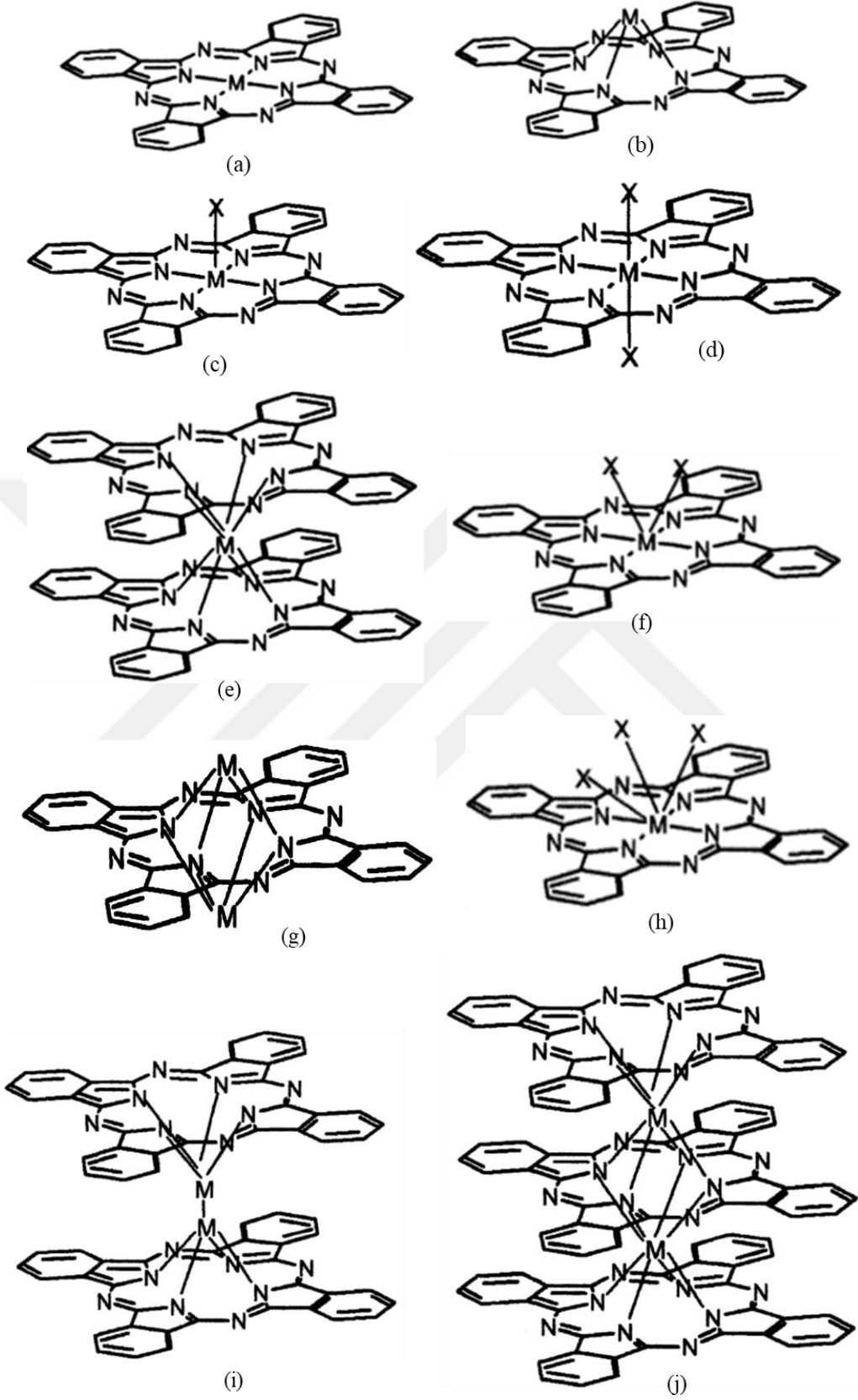
1.2.5.2.1. Molekül Geometrileri

Genel formülleri PcM_mX_n şeklinde olan ftalosiyeninlerin molekül geometrileri aşağıda görülmektedir. Bu şekilde göre : (a)'da H veya Li gibi M^+ iyonlarıyla PcM_2 formunda veya

Be, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn gibi M^{+2} iyonlarıyla PcM formunda düzlemsel ftalosiyanimler meydana gelir. **(b)**'de Pb ve Pt gibi daha büyük M^{+2} iyonlarıyla quasi-piramidal (kısmi-piramidal) yapı oluşur. **(c)**'de PcMX formunda piramidal geometriler elde etmek için Al, Ga veya In gibi M^{+3} iyonları ile $X = Cl^-$; veya +4 değerlikli Ti ve V metalleri ile $X = O^{2-}$; ya da +5 değerlikli Mo, Ta, W ve Re metalleri ile $X = N^{3-}$ kullanılır. **(d)**'de +4 değerlikli Ti iyonuna aksiyal bağlanan Cl^- iyonları, oktahedral bir geometri meydana getirir. **(e)**'de X kullanmaksızın iki ftalosiyanim halkasına aynı anda koordine olan +4 değerlikli Sn, Th ve U gibi metal iyonlarıyla Pc_2M formunda sandöviç kompleksli ftalosiyanimler elde edilir. **(f)**'de +4 değerlikli Si ve Sn iyonları Pc halkasına koordine olurken $PcMX_2$ formunda iki tane Cl^- iyonu metale, birbirine göre *cis*- konumlarda olacak şekilde bağlanmışlardır. **(g)**'de iki adet Tl^+ iyonu bir Pc halkasına üstten ve alttan aynı anda koordine olarak kare çift piramit geometri meydana getiri. **(h)**'de +5 değerlikli Ta iyonlarıyla $X=Cl^-$ kullanılarak $PcMX_3$ formunda piramidal yapı meydana gelir. **(i)**'de Ru veya Os atomları, M^{+2} iyonu şeklinde Pc halkasına bağlanmışken aynı zamanda $(PcM)_2$ formunda da M-M bağı oluşumuyla dimerik sandöviç geometriler elde edilir. **(j)**'de X ligandı kullanılmayıp; Bi gibi M^{+3} iyonu kullanıldığında Pc_3M_2 formunda sandöviç yapılar meydana gelir (Şekil 24 ve Tablo 2) [6c].

Tablo 2. Ftalosiyanimlerin genel geometrileri

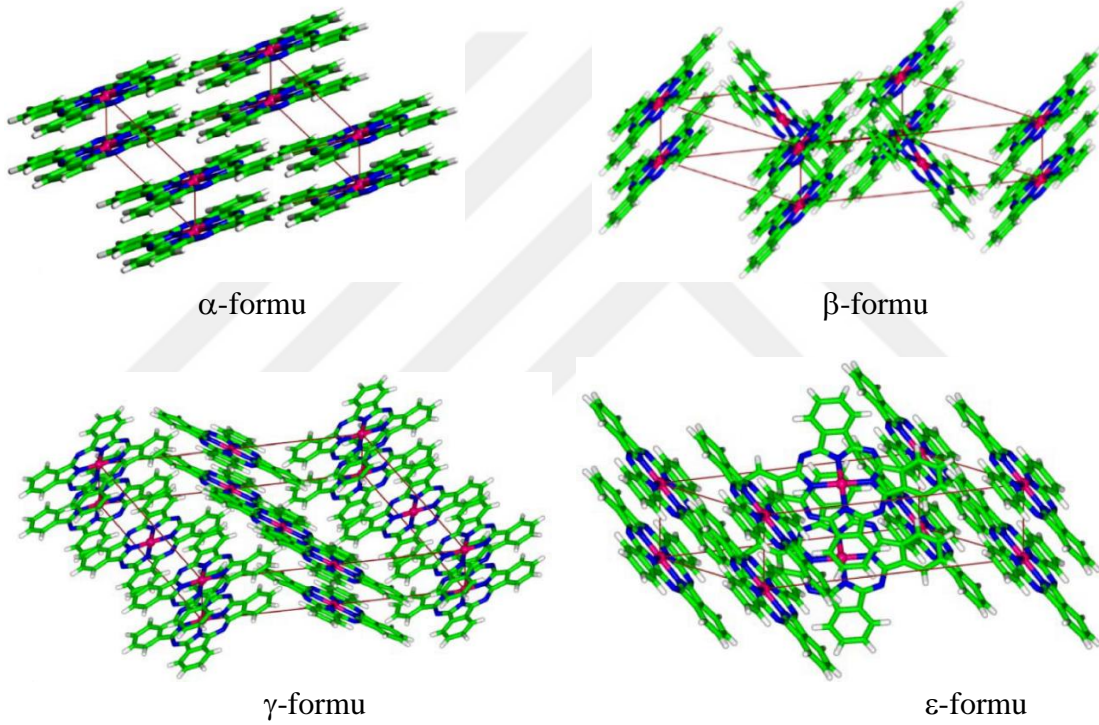
| Geometri | Genel Formül | M | X | Metaller |
|---------------------|--------------|----|-----------------|------------------------------------|
| a düzlemsel | PcM_2 | +1 | | H, Li |
| a düzlemsel | PcM | +2 | | Be, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn |
| b quasi-piramidal | PcM | +2 | | Pb, Pt |
| c piramidal | PcMX | +3 | -1 (Cl^-) | Al, Ga, In |
| piramidal | PcMX | +4 | -2 (O^{2-}) | Ti, V |
| piramidal | PcMX | +5 | -3 (N^{3-}) | Mo, W, Re |
| d trans- | $PcMX_2$ | +4 | -1 (Cl^-) | Ti |
| e sandöviç | Pc_2M | +4 | | Sn, Th, U |
| f cis- | $PcMX_2$ | +4 | -1 (Cl^-) | Si, Sn |
| g kare çift piramit | PcM_2 | +1 | | Tl |
| h piramidal | $PcMX_3$ | +5 | -1 (Cl^-) | Ta |
| i dimerik sandöviç | $(PcM)_2$ | +2 | | Ru, Os |
| j sandöviç | Pc_3M_2 | +3 | | Bi |



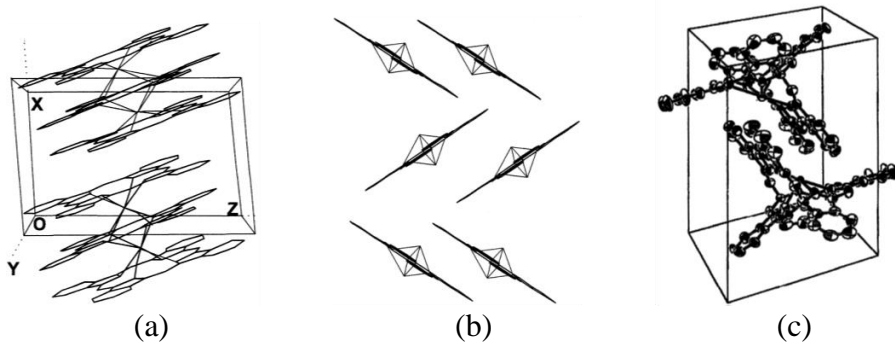
Şekil 24. PcM_mX_n Genel formülüne sahip ftalosiyeninlerin molekül geometrileri (Metallerin değerlikleri (a) +1, +2; (b) +2; (c) +3, +4, +5; (d), (e), (f), (i) +4; (g) +1; (h) +5); (j) +3 (Tablo 2))

1.2.5.2.2. Uzaysal Yönelmeleri

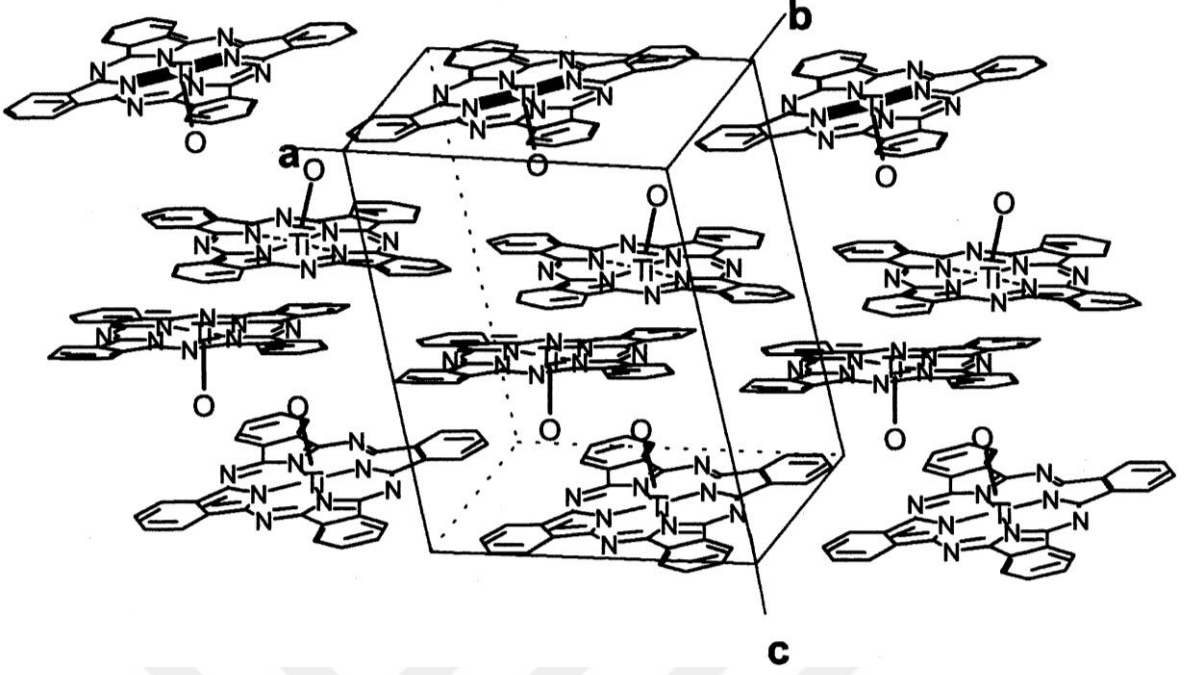
Substitue olmamış Pc molekülleri, uzayda çoğunlukla monoklinik, triklinik ve ortorombik gibi kristallere özgü simetrilerle düzenlenirler. Tetragonal, trigonal, rombik ve kübik simetrilere sahip Pc kristalleri de karakterize edilmiş olmasına rağmen; çoğu zaman bu tür yapılar ftalosiyanın özgün fiziksel özelliklerini temsil etmemektedir. Bunun nedeni, bu özelliklerin dış faktörlere de (çöken madde, yük dengeleyici iyonlar veya kristallendirme çözücüsünden gelen moleküller) bağlı olmasıdır. Aşağıda bazı ftalosiyanın özellikle ilginç olabilecek bazı yapıları verilmiştir (Şekil 25-27):



Şekil 25. CuPc Moleküllerinin farklı istiflenme diyagramları [21].



Şekil 26. (a) Pc₃Bi₂ (triklinik) (b) PcTl₂ (ortorombik) (c) PcBi(Pc)_{0.5} (trigonal) [6c].



Şekil 27. PcTiO Moleküllerinin monoklinik kristal yapısı [6c].

1.2.5.3. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler, yapılarına bağlı bulunan grupların elektron çekici veya elektron verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler [22]. Ayrıca, ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinin çeşitliliği, büyük oranda merkezlerindeki metal iyonundan kaynaklanmaktadır. Fakat MPc'lerin kararlı olabilmesi için, metalin iyon yarıçapının, ftalosiyaninin merkezindeki kaviteye ($\sim 1.35 \text{ \AA}$) uygun olması gerekir. İyon yarıçapları 1.35 \AA 'den çok büyük veya çok küçük olan metal iyonları kaviteye giremeyeceğinden MPc sentezi gerçekleşmez.

Ftalosiyaninler nitril, imid veya amid gibi fonksiyonel gruplar içeren aromatik bileşiklerin reaksiyonları ile meydana gelmiş; kaynaşmış dört izoindolin birimi içeren oldukça gergin yapıya bileşiklerdir. Ftalosiyanin makrosiklik halkası, 16 atom ve 18π -elektron sistemiyle Hückel Kuralı'na göre aromatiktir. Makrosiklik halkaya iki proton veya bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmış olur. Ftalosiyanin çekirdeğini oluşturan izoindolin birimlerindeki hidrojen atomları, ortamdaki metal iyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirebilir. Metal iyonunun template etkisi sayesinde kolaylıkla MPc elde edilir. Bu nedenle metalli ftalosiyaninlerin reaksiyon verimleri, metallsiz ftalosiyaninlere oranla daha yüksektir.

Metalli ftalosiyeninler genellikle iki çeşittir :

a) Elektrovalent MPC'ler : Genellikle organik çözücülerde çözünmeyen ve alkali ve toprak alkali metallere meydana gelen MPC'lerdir. Bu tür ftalosiyeninler su, seyreltik alkol veya seyreltik anorganik asitler ile muamele edilirse metal iyonu kaviteden ayrılır ve metallsiz ftalosiyeninler (H_2Pc) elde edilir. Bunlar, vakumda yüksek sıcaklıkta dahi süblimleşmezler [23].

b) Kovalent MPC'ler : Elektrovalent ftalosiyeninlere göre daha kararlı yapıdadırlar. Vakumda ve inert ortamda 400-500°C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşebilirler. Nitrik asit dışındaki organik asitlerde bozunmazlar. Bunun nedeni, ftalosiyenin molekülü ile metal iyonu arasındaki bağın son derece sağlam olması ve ftalosiyenin molekülünün "yalancı aromatik" karaktere sahip olmasıdır.

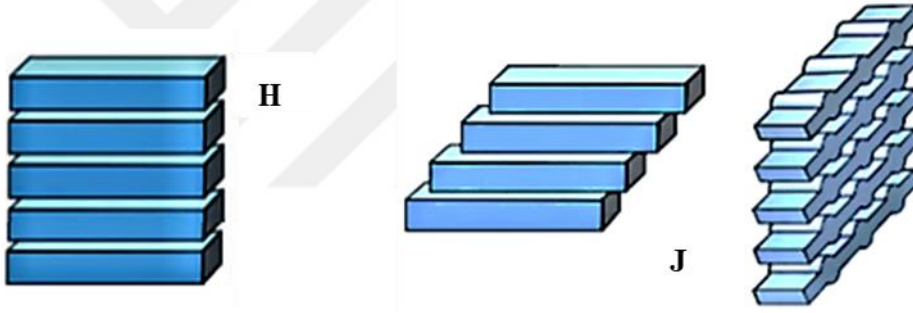
Genel olarak ftalosiyeninler suda çözünmezler. Bununla birlikte; elektrovalent ftalosiyeninler organik çözücülerde çözünmemelerine karşın; kovalent ftalosiyeninler, THF, kinolin, 1-kloronaftalen, DMF, DMSO, kloroform, piridin gibi çözücülerde çözünebilirler. Ayrıca, ftalosiyenin molekülüne değişik substitue grupların takılmasıyla organik çözücülerdeki çözünürlükleri artırılabilir. MPC'lerin merkezinde +3 veya daha yüksek değerlikli metal iyonları da bulunabilir. Bu durumda metalin +2 değeriği, ftalosiyenin halkası tarafından karşılanırken; geriye kalan değeriği, ortamdaki uygun anyonlar tarafından tamamlanır. Ftalosiyeninlerin diğeri bir önemli özelliği de molekül etrafındaki 4 benzen halkası üzerinde 16 eşdeğeri pozisyona sahip olmalarıdır. Bu özelliklerinden ötürü, ftalosiyeninler elektrofiliği substitusyon reaksiyonları verebilirler.

Bütün ftalosiyeninler, kuvvetli yükseltgenlerle (HNO_3 veya $KMnO_4$ gibi) muamele edildiklerinde "ftalimid"e yükseltgenirler. Ayrıca MPC'ler bazı yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilirler. Örneğini benzaldehit hava ile yükseltgenerek benzoikaside dönüştürülmesi işlemini, ftalosiyenin ortamında gerçekleştirilebilir. Ayrıca, sülfürlü atıkların sülfatlara yükseltgenmesi reaksiyonunda da katalizör olarak bir CoPc kullanılmaktadır. Ftalosiyeninler HNO_3 içerisinde bozdukları için nitrolanamazlar; fakat kolayca sülfolonabilirler [24]. Ancak, ftalosiyeninlerin başlangıç maddeleri olan ftalonitril veya ftalimid gibi moleküllere NO_2 (nitro) grubu içeren substituentler takılarak, dolaylı olarak nitro grubu taşıyan ftalosiyeninler sentezlenebilir [12a].

1.2.5.4. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

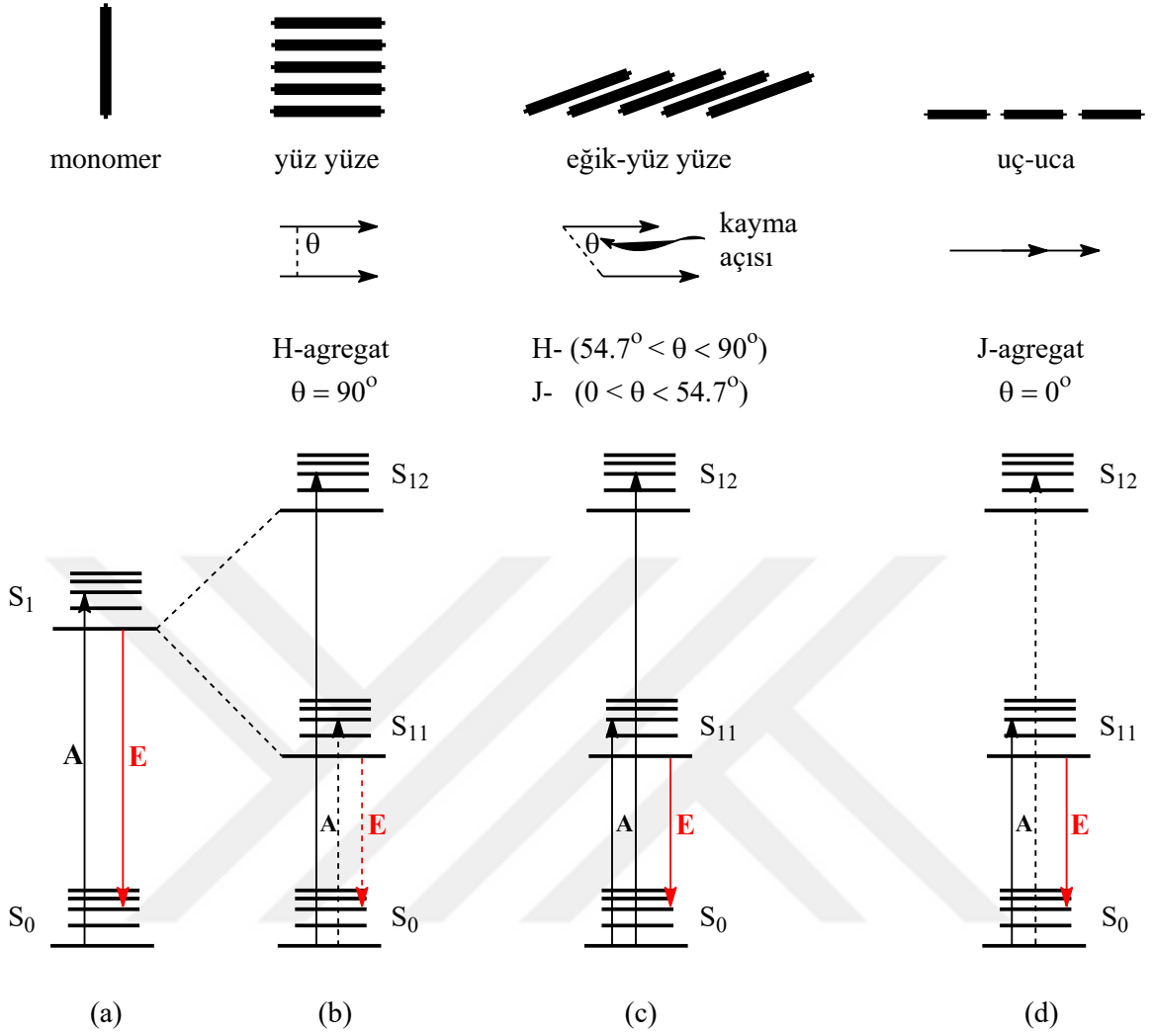
Ftalosiyeninlerin en çarpıcı özelliklerinden biri de, genellikle düzlemsel yapıda olmalarından dolayı değişik istiflenmeler oluşturmalarıdır. Aynı tür molekül ya da atomların bir sıvı içerisinde moleküller-arası çekim kuvvetleri (kovalent olmayan veya kimyasal bağ) yardımıyla bir araya gelerek kümelenmeleri işlemine “agregasyon” adı verilir. Molekül veya atomların bir araya gelerek oluşturdukları bu kümelere ise “agregat” denir.

Moleküler agregatların absorpsiyon spektrumları monomer hallerininkinden farklıdır. Soğurma bandlarında meydana gelen bu kaymalara bakılarak agregatların nasıl düzenlendiği tahmin edilebilir. Moleküllerin yüz yüze dizilmesiyle meydana gelen agregatlara H-agregatlar, yan yana dizilmesiyle meydana gelen agregatlara ise J-agregatlar adı verilir. Farklı şekillerde kümelenen bu agregatlar, sahip oldukları farklı kayma açılarından dolayı farklı optik özellikler gösterirler (Şekil 28).



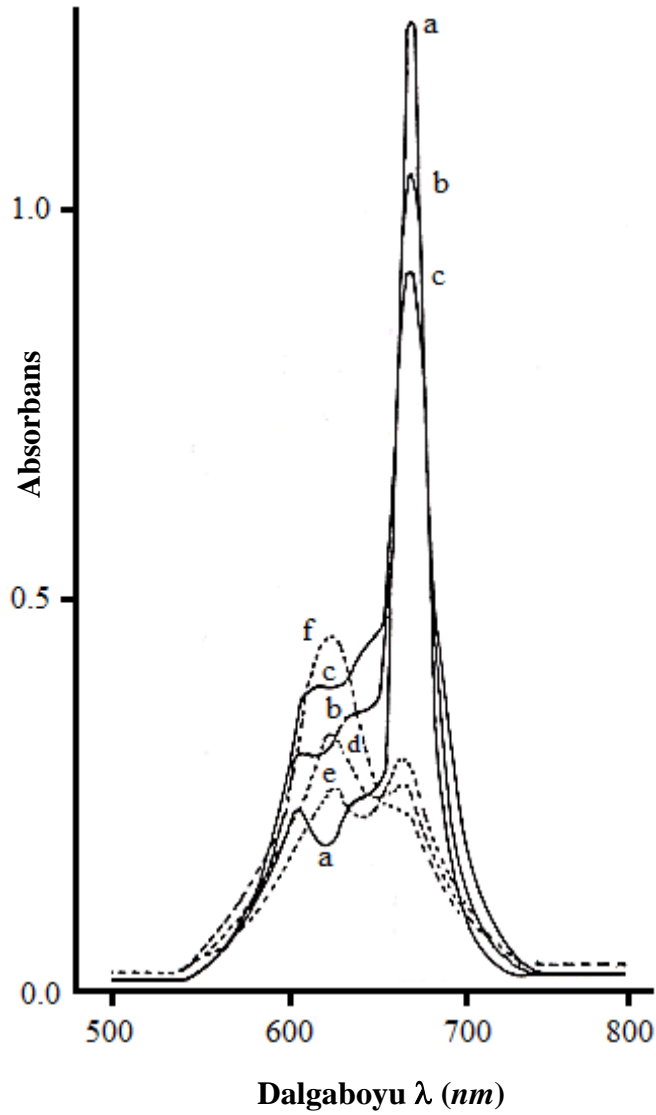
Şekil 28. H- ve J-Agregat istiflenmeleri

Ftalosiyeninlerin monomer halden agregatlaşmış hale geçişleri, absorpsiyon spektrumlarından anlaşılabilir. Şekil 29’da, agregat yapıları arasındaki farklar detaylı olarak gösterilmektedir. Burada monomer ve agregatlaşmış hallerin ayrı ayrı elektronik geçişleri (absorpsiyon ve emisyon) verilmektedir. Eğer istiflenme yüz yüze oluyor ve kayma açısı $\theta=90^\circ$ ise bu H-agregat yapısıdır (Şekil 29b). Kayma açısı $\theta=0^\circ$ olacak şekilde uç-uca eklenerek dizilme gerçekleşirse, J-agregat yapısı meydana gelir (Şekil 28d). Moleküller, bu iki uç istiflenme şekli arasında da yığın oluşturmuş olabilirler. Bu durumda kayma açısı $54.7^\circ < \theta < 90^\circ$ aralığındaki yapılar için de H-agregat; veya kayma açısı, $0^\circ < \theta < 54.7^\circ$ aralığındaki yapılar için de J-agregat tanımları kullanılır (Şekil 29c) [25].



Şekil 29. Ftalosiyanimlerin agregat yapılarındaki enerji geçişleri (a) monomer (b) H-agregat ($\theta=90^\circ$) (c) H \leftrightarrow J-agregat ara hal [H- ($54.7^\circ < \theta < 90^\circ$) ve J- ($0^\circ < \theta < 54.7^\circ$)] (d) J-agregat ($\theta=0^\circ$). (θ : kayma açısı; oklar: absorpsiyon (A) ve emisyon (E) sırasındaki izinli (kesiksiz) ve yasaklı (kesikli) geçişler)

Şekil 30'da bir bakır ftalosiyanimin örneğinin, değişik çözücülerde meydana getirdiği agregasyonlara bağlı olarak absorpsiyon spektrumlarında meydana gelen değişiklikler görülmektedir. Monomer haldeki bir ftalosiyanimin için 660-670 nm arasında gözlenen Q bandlarının 30-60 nm'lik maviye kayması sonucu, 620-640 nm'de gözlenir. Ayrıca, piklerin keskinliklerini kaybederek yayvanlaşması ve bununla birlikte şiddetlerinin azalması, agregasyonun bir sonucudur. Burada harf sırasına göre, komplekslerin artan agregasyonları gösterilmektedir [13].



Şekil 30. Bir CuPc türevinin farklı çözücülerdeki UV-vis spektrumunda (Q-Bantları) agregasyonun değişimleri (a) CHCl_3 , (b) CH_2Cl_2 , (c) piridin, (d) etanol, (e) n-butanol, (f) metanol

1.2.5.5. Ftalosiyanın Çözünürlükleri

Substitue grup içermeyen metal ftalosiyanınlar yaygın çözücüler içerisinde zor çözünürler ve çözünürlükleri hakkında çok az sayıda bilgi vardır [26]. Bu nedenle, birçok araştırma faaliyeti, çözünür ftalosiyanınların moleküllere fonksiyonel gruplar ekleyerek sentezlenmesine odaklanmıştır [27]. Fakat substitue grup içeren ftalosiyanınların çoğu içermeyenler kadar kararlı değildirler ve elektronik özellikleri de farklıdır [28].

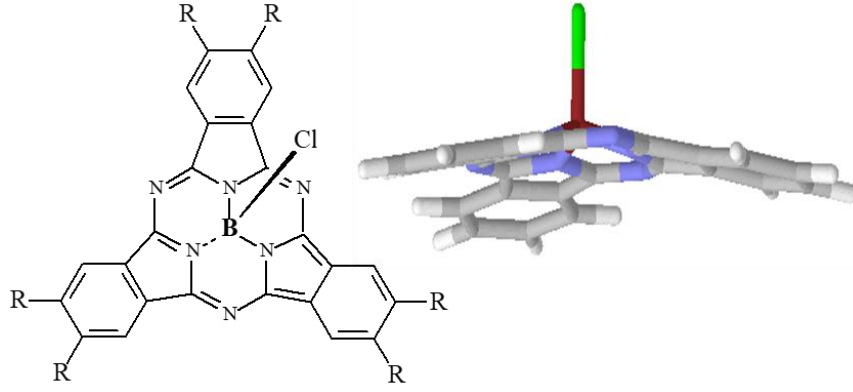
Ftalosiyeninlerin yaygın olarak kullanılan organik çözücüler içindeki çözünürlüğü, makrosiklik çevresindeki periferel bölgelerine hacimli veya uzun zincirli substituentler yerleştirilerek artırılabilir. Ayrıca, ftalosiyenin merkezinde uygun koordinasyon sayısına sahip metal kullanılarak bu metale bağlanılacak aksiyal ligantlarla da çözünürlüğün artması sağlanabilir. Substitue gruplar, istiflenmiş moleküller arasındaki mesafeyi arttırdıkları için ftalosiyeninlerin daha kolay çözünmelerini sağlar. Periferel substitue ftalosiyeninler, tetra- ve okta- substitue olanlardan daha ayrıntılı olarak incelenmiştir. Genellikle, tetrasubstitüe ftalosiyeninlerin çözünürlüğü, simetrik oktasubstitue analogları ile karşılaştırıldığında; tetrasubstitue olanların çözünürlüğünün daha yüksek olduğu görülür. Bunun asıl sebebi, tetrasubstitue ftalosiyeninlerin, izomerlerin bir karışım olarak elde edilmesi ve bunun katı halde daha düşük dereceli bir düzenlenmeye yol açmasıdır [29].

Ftalosiyeninlerin çözünürlüğünün en önemli ve en çok amaçlanan kısmı; bir ftalosiyenin suda çözünebilir olmasıdır. Bir maddenin suda çözünebilir olması, biyolojik ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilmesini sağlayacağı için son derece önemlidir. Ayrıca, sulu ortam reaksiyonlarının katalizlenmesi işlemleri de suda çözünürlüğün gerekli olduğu alanlardan biridir. Bir ftalosiyenin bileşiminin suda çözünebilmesi için anyonik, katyonik veya nötr gruplar içermesi gerekir. Anyonik ftalosiyeninler, genellikle suda çözünürlüğü sağlayan sülfonat, karboksilat ve fosfor tabanlı fonksiyonel gruplar içerirler [30].

1.2.6. Ftalosiyeninlerin Çeşitleri

1.2.6.1. Sub-Ftalosiyeninler (SubPc)

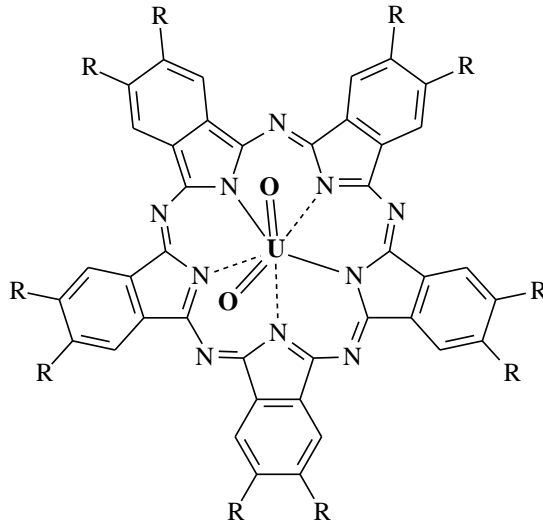
Sub-ftalosiyeninler de ftalosiyeninler gibi tesadüfen keşfedilmişlerdir. 1972 yılında Meller ve Ossko, Bor Ftalosiyenin sentezlemeye çalıştıkları sırada ilk SubPc Bor kompleksini elde etmişlerdir [31]. Bu bileşikler, üç izoindolin altbirimi ile çevrelenmiş ve aza-köprüleri ile birbirine bağlanmış belirli bir makrosiklik halkaya sahiptir. Bu eşsiz yapı, merkezinde bir B^{+3} iyonu içeren, 14π -elektronlu aromatik bir heteroanulen yapısıdır (Şekil 31). SubPc'lerin Bor elementinden başka türevleri bilinmemektedir. Bu bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarında 550 nm'lerde şiddetli bir Q-bandı gözlenir. Bu nedenle sub-ftalosiyeninlerin rengi, kırmızı ile viyole arası değişir [32].



Şekil 31. Bir sub ftalosiyanın molekülünün yapısı (BCl-SubPc)

1.2.6.2. Süper Ftalosiyaninler (SüperPc)

Süperftalosiyaninler, analogları olan ftalosiyaninlerin aksine 5 tane izoindolin biriminin aza-köprüleriyle biraraya gelerek oluşturdukları yapılardır (Şekil 32). Hückel kuralına uyduğu için sahip olduğu konjuge 22π -elektronuyla aromatik makrosikliklerdir. Metal süperftalosiyaninler, dioksaüranil katyonunun, azot atomlarıyla beşgen çift piramit veya altıgen çift piramit geometriler şeklinde koordinasyonu meydana gelirler [33]. SüperPc'lerin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde hem Q bandının hem de B bandının (Soret) önemli ölçüde kırmızıya kayma gösterdiği görülür. Bu bileşiklerin Q bantları ftalosiyaninlerden biraz farklı olarak, genellikle 900-1000 nm aralığında, Soret batları ise genellikle 400-450 nm aralığında daha da yayvanlaşmış olarak gözlenir [34].

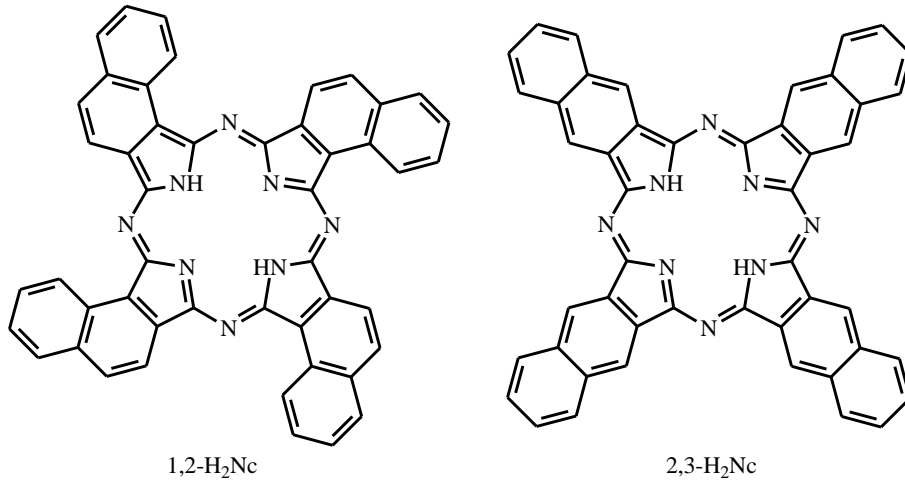


Şekil 32. Bir süper ftalosiyanın molekülünün yapısı (UO₂-SüperPc)

1.2.6.3. Naftalosiyeninler (Nc)

Naftalosiyeninler, ftalosiyeninlerin her bir izoindol biriminde fazladan birer benzen halkası içeren analoglarıdır (Şekil 33). Metalli naftalosiyeninlerin, absorpsiyon spektrumunda Q bandı yaklaşık 750-800 nm aralığında şiddetli bir pik olarak gözlenir. Süblimleşmedikleri için saflaştırılma işlemleri oldukça güçtür. Yüksek kaynama noktalı çözücülerden kristallendirilerek saflaştırılması genellikle uygulanan yöntemdir. 1,2-Nc ve 2,3-Nc olmak üzere iki izomer yapısı aydınlatılan naftalosiyeninler (Şekil 33); sahip oldukları fazladan π -elektronları nedeniyle elektriksel ve foto-iletkenlikleri, katalitik aktiviteleri, redoks potansiyelleri ve foto dinamik terapi uygulamalarında ilgi çekici özelliklere sahip bileşiklerdir. Ftalosiyeninler ve diğer analogları genel olarak yaygın olarak çalışılmalarına rağmen; Nc'ler sentezlerindeki güçlükler ve bilinen organik çözücüler içindeki çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle çok daha az çalışılmaktadırlar [35].

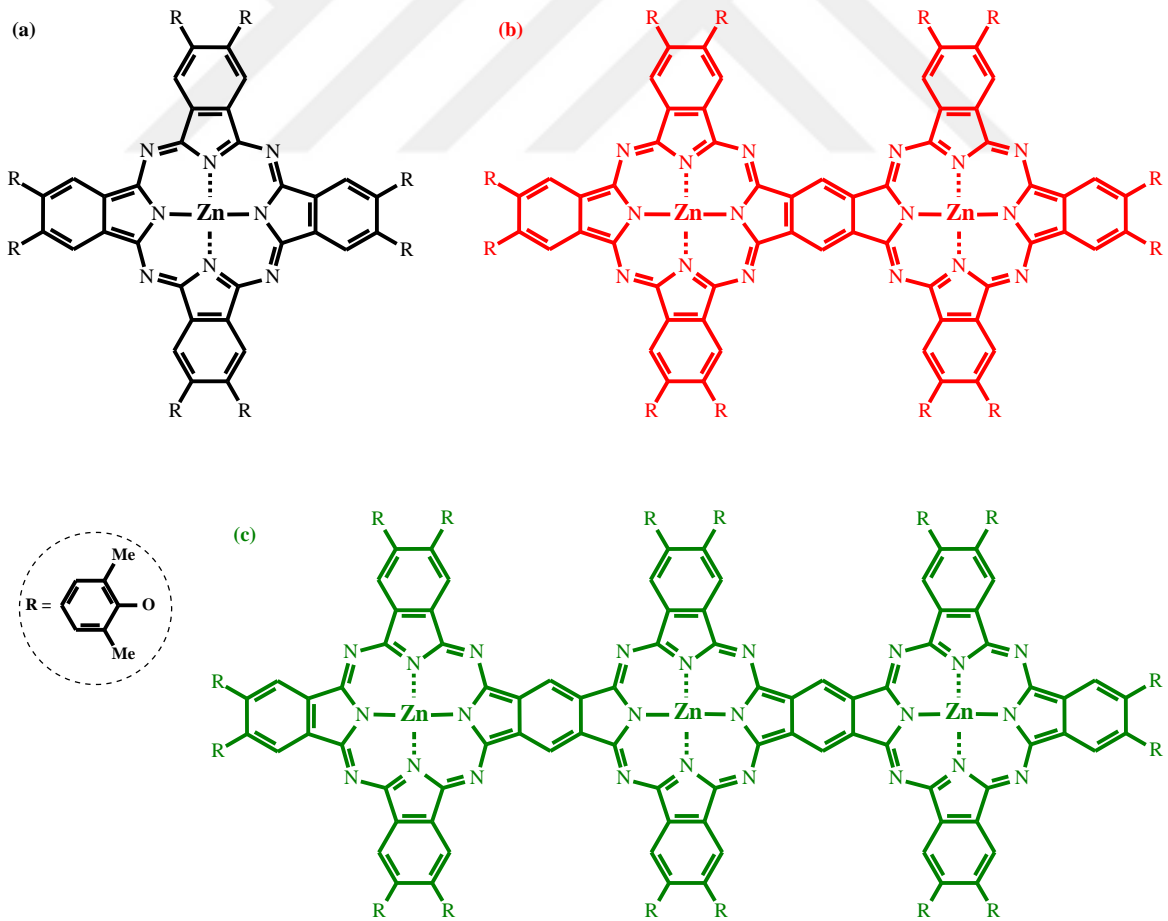
Ayrıca, naftalosiyeninler de foto dinamik terapi (FDT) çalışmaları için kullanılan ilgi çekici maddelerdir. Pc'lerle karşılaştırıldıklarında Nc'lerin Q bandı absorpsiyonlarının yaklaşık 90-100 nm daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Fakat Nc'lerin yapıları da Pc'ler gibi düzlemsel ve hidrofobik olduğu için agregasyon kaçınılmaz olmaktadır. Agregasyonun önüne geçmek için Pc'lerde olduğu gibi, Nc'lerde de periferel veya non-periferel pozisyonlara büyük hacimli gruplar yerleştirilebilir veya merkezdeki metal atomuna aksiyal substituentler bağlanabilir. Bu sayede Nc'lerin singlet verimleri ve dolayısıyla fotodinamik aktiviteleri de artırılabilir [36].



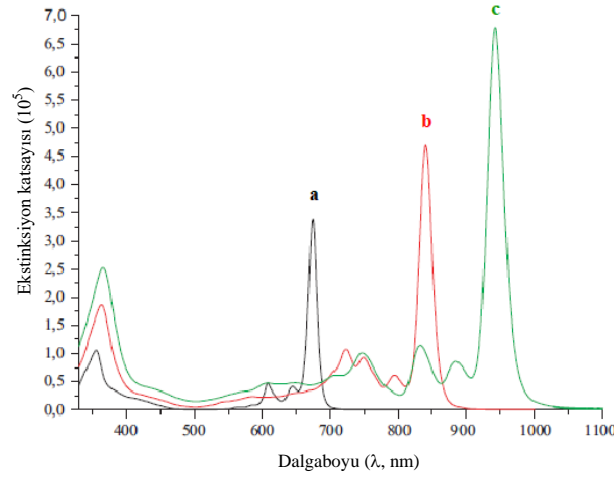
Şekil 33. 1,2- ve 2,3-Naftalosiyenin molekülleri

1.2.6.4. Çok Çekirdekli Ftalosiyaninler

Birden fazla ftalosiyanin halkasının birbirine yapışık olduğu yapılara çok çekirdekli ftalosiyaninler denir (Şekil 34). Absorpsiyon değerlerine bakıldığında Nc'ler 750-820 nm (Q bandı) arası değerlerde absorpsiyon yapmalarına rağmen; Pc'lere oranla daha kararsız yapıda olmaları uygulamalarda engel yaratmaktadır. Absorpsiyon değerlerini artırmak amacıyla Pc'lerden, dimer veya oligomerler yapılabilir. Yapılan bir çalışmada tek çekirdekli, iki-çekirdekli ve üç çekirdekli ftalosiyaninlere ait Q-bandı absorpsiyon değerlerinin değişimi sırasıyla 674, 840 ve 942 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 35a-c). Fakat bu yapılarda karşılaşılan güçlükler de; reaksiyon verimlerinin düşük olması, oldukça büyük moleküller oldukları için saflaştırılmalarının zor olması ve ayrıca, yukarıdaki sıraya göre; singlet oksijen kuantum verimlerinin, floresans yarı ömürlerinin ve floresans kuantum verimlerinin düşük olmasıdır [37].



Şekil 34. Çok çekirdekli ftalosiyaninler a) tek çekirdekli b) iki çekirdekli c) üç çekirdekli

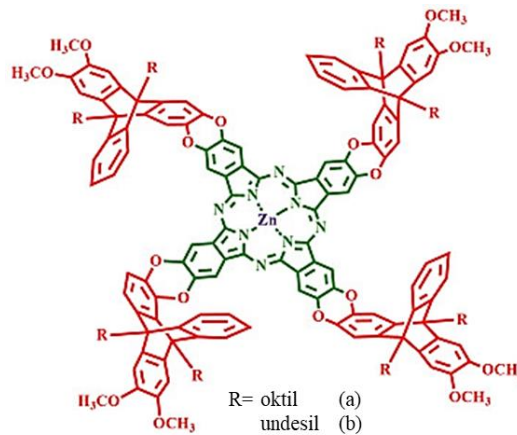


Şekil 35. Çok çekirdekli ftalosiyanın UV'deki değişimleri
a) tek çekirdekli b) iki çekirdekli c) üç çekirdekli

1.2.6.5. Simetrik Ftalosiyanınlar

Periferal pozisyonlarında aynı grupların yer aldığı oktasubstitue ftalosiyanın türevleri “simetrik ftalosiyanınlar” olarak adlandırılırlar. Simetrik ftalosiyanınlar tek izomer şeklinde sentezlenebildikleri için, tetrasubstitue ftalosiyanınlara kıyasla belirgin avantajlara sahiptirler. Bu sayede, saflaştırılma işlemleri kolaylaştığı gibi; iyi düzenlenmiş homojen moleküler istiflenmeleri nedeni ile de elektronik endüstrisindeki uygulamalar için büyük önem taşırlar.

Mahmut Durmuş ve arkadaşları, sentezledikleri triptisen birimleri taşıyan yeni simetrik ZnPc'lerin, yüksek floresans davranış ve singlet oksijen üretimine sahip olduklarını göstermişlerdir. (Şekil 36) [38].

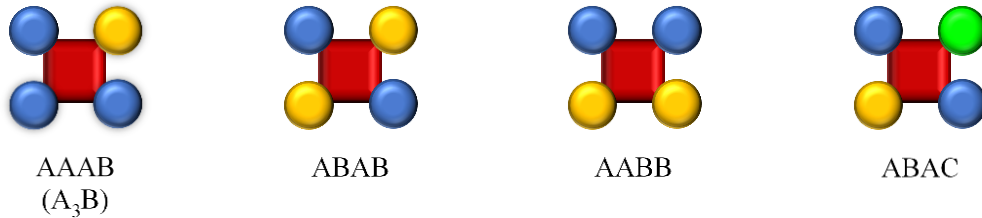


Şekil 36. Simetrik ftalosiyanın

1.2.6.6. Asimetrik Ftalosiyeninler

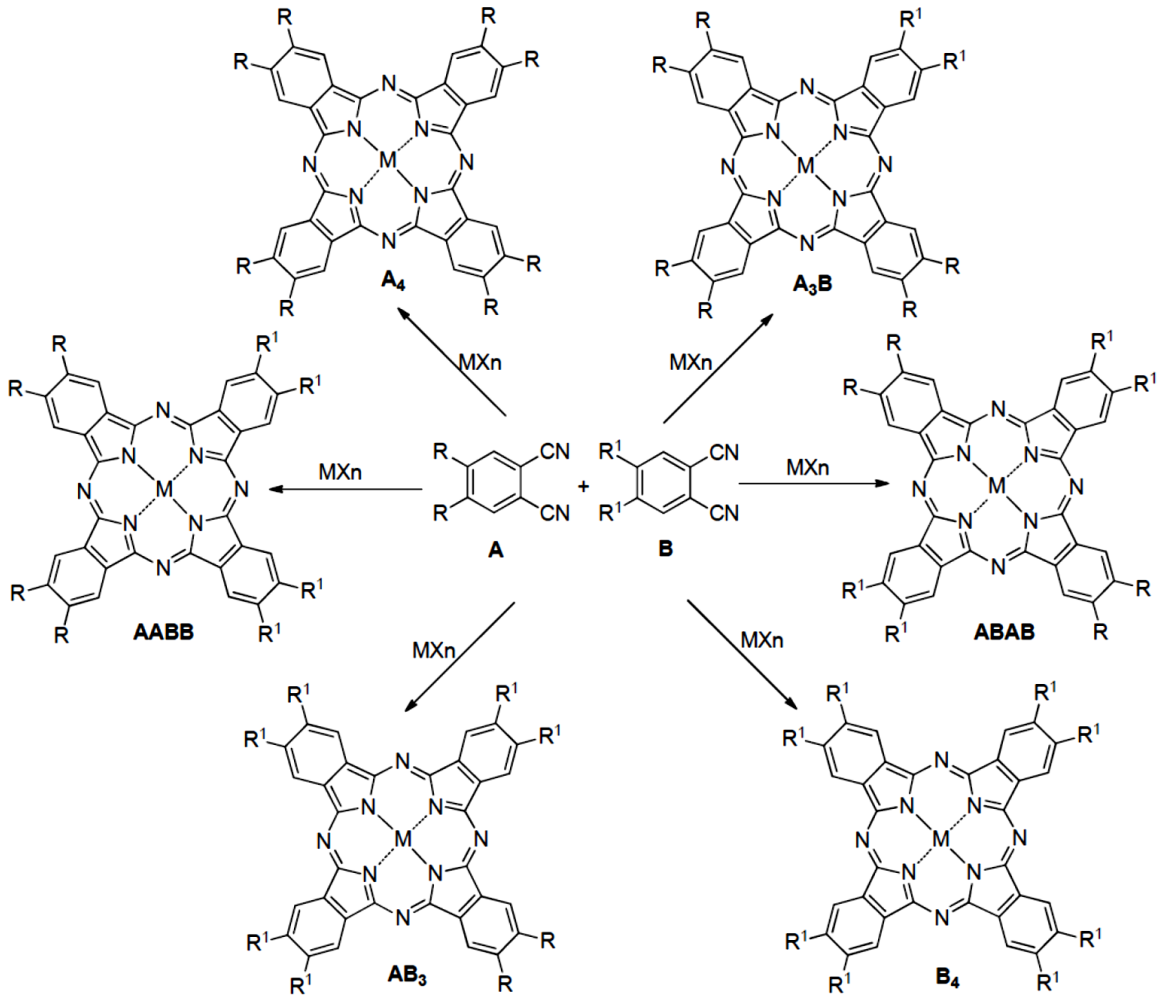
Asimetrik ya da düşük simetrikli ftalosiyeninler, molekül yapılarındaki periferik pozisyonlarda farklı substitue gruplar içeren ftalosiyeninlere denir. Tarihsel gelişimde asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi biraz gecikmeli olmuştur. İlk sentez, Linstead ve arkadaşları tarafından 1955 yılında daha sonra 1979'da Lukyanets ve grubu tarafından yapılmıştır. Asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi üzerine olan ilgi ancak 1980'li yıllardan sonra artmıştır [39].

Asimetrik ftalosiyeninler literatürde değişik yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemlerden biri farklı oranlarda (3:1 gibi), farklı fonksiyonel gruplar içeren ftalonitril veya iminoizindolinden başlayarak sentezlemektir. Bu yöntemde, pek çok farklı izomer meydana geleceği için ayırma işlemi zorlaşacaktır [40]. Diğer bir yöntem ise, bir sub ftalosiyenin türevi ile farklı gruplar içeren bir ftalonitril veya iminoizindolin türevinin reaksiyonu ile halka genişlemesi sonucunda asimetrik ftalosiyeninler sentezlenebilir [41]. Asimetrik ftalosiyeninlerin, taşıdıkları substitue grupların farklılığına göre genel olarak AAAB (A_3B), ABAB, AABB veya ABAC şeklinde gösterilirler (Şekil 37).



Şekil 37. Asimetrik ftalosiyenin çeşitlerinin genel şematik gösterimleri

Asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi için "istatistiksel yoğunlaşma yöntemi" kullanılmaktadır. Bu yöntem en eski yöntemlerden biri olmasına rağmen; halen 3:1 (A_3B) tipi bileşiklerin sentezi için kullanılan en yaygın yöntemdir. Genel olarak, istatistiksel yoğunlaşma yöntemi seçici değildir. Dinitril A ve dinitril B'nin reaktivitesi eşitse ve bu dinitrillerden eşit konsantrasyonlar alırsa, istatistiksel olarak olası ürünlerin [A_3B (% 25), ABAB (% 8.33), AB_3 (% 25) ve B_4 (% 8.33)] oluşması beklenebilir. Bu yöntem çoğunlukla A_3B tipi asimetrik ftalosiyenin analoglarının veya zıt ABAB ve bitişik AABB Pc'lerinin sentezi için kullanılmaktadır (Şekil 38) [39].



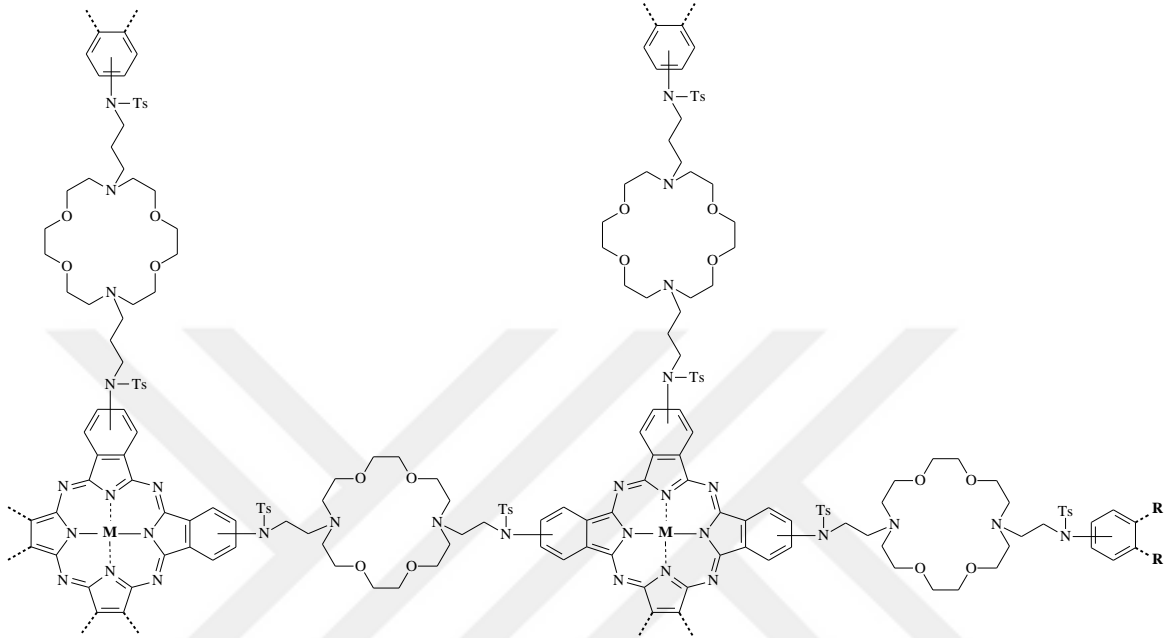
Şekil 38. Asimetrik ftalosiyanimler için örnek bir istatistiksel sentez şeması [39].

1.2.6.7. Polimerik Ftalosiyanimler

Benzersiz özelliklere sahip, π -konjuge yarı iletken polimerler sınıfından olan polimer ftalosiyanimler, oldukça ilginç moleküllerdir. Polimer Pc'ler, 1950'li yıllarda keşfedildikleri zaman asıl özelliklerinin pek çoğu bilinmeyen, esrarengiz bileşikler olarak bilinirlerdi (Şekil 39).

Polimer ftalosiyanimler, çoğunlukla aromatik tetrakarbonitriller, çeşitli oksi-, arilendioksi- ve alkilendioksi- köprülü diftalonitriller veya bunların tetrakarboksilli asit türevleri olan çift fonksiyonlu monomerlerin polisiklotetramerizasyon reaksiyonlarıyla elde edilirler. Polimer ftalosiyanimlerin elektriksel özellikleri, konjuge yapıları ve ısı, ışık, nem ve havaya karşı kararlılıkları nedeniyle ilgi çekicidir. Bu nedenle, çevresel olarak kararlı elektriği iletebilen malzemeler olarak kullanılabilirler. Ayrıca polimer Pc'ler, her bir makrosiklik halka kavite boyutuna uygun metal veya metal tuzlarını ekstrete edebilme

özelliğine de sahip bileşiklerdir. Polimerleşme reaksiyonlarından sonra, polimer ftalosiyanimler birçok makrosiklik birimlerine ve dolayısıyla yüksek metal ekstraksiyon yeteneklerine sahiptirler [42, 43].



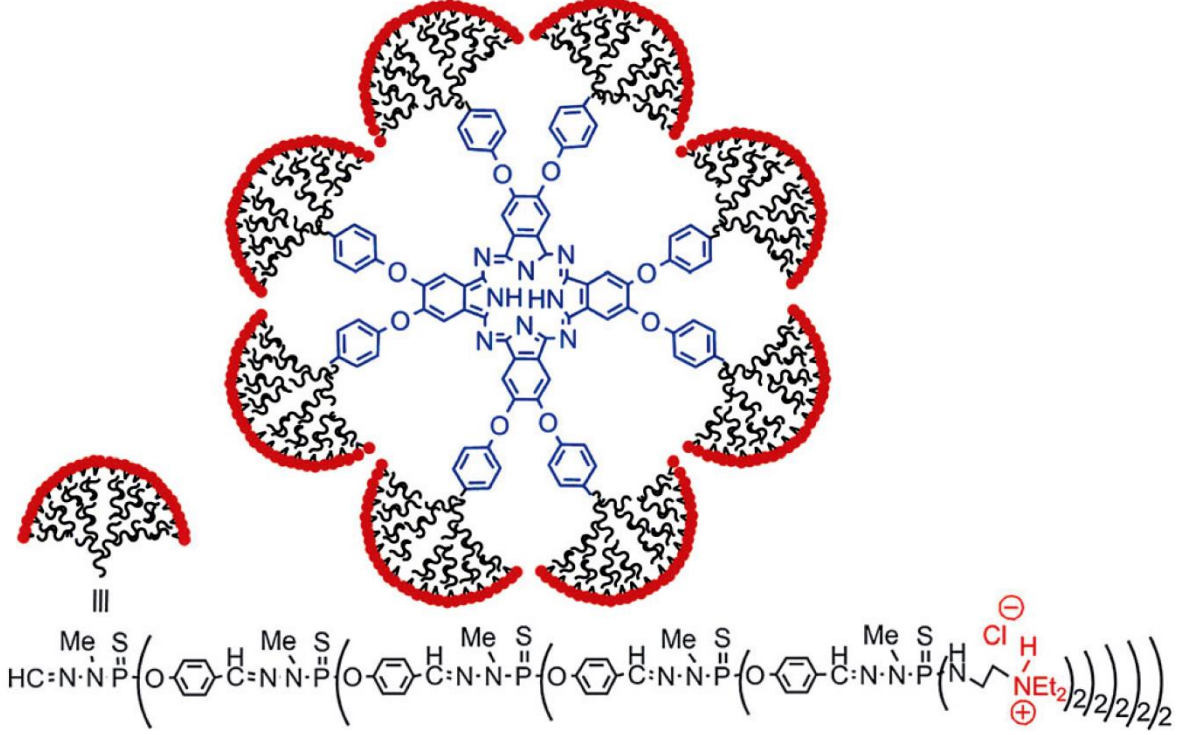
Şekil 39. Polimer ftalosiyanimin örneği

1.2.6.8. Dendrimer Ftalosiyanimler

Dendrimerler, molekül boyutu, şekli ve fonksiyonel grupların pozisyonları gibi çeşitli özellikleri değiştirilebilen ve kontrol edilebilen üç boyutlu, düzenli dallanmış yapılardır. Kimyanın yeni sınırlarından biri olan dendrimerler, moleküler ve katı hal arasındaki ara (nanometrik) boyutlu bileşikler olup; alışılmadık özellikler gösterirler. Özellikle kataliz, malzeme bilimi ve biyoloji alanlarında birçok önemli uygulama alanına sahiptirler. Hidrofobik bir merkez ile hidrofilik uç grupları arasındaki yapısal çelişkinin bir sonucu olarak, bazı suda çözünür “anorganik” dendrimerler için dikkat çekici yeni özellikler beklenmektedir [44].

Ftalosiyanim merkezli ilk dendrimer, 1997 yılında Kimura tarafından, ZnPc içeren bir poli(eter-amid) dendrimer şeklinde sentezlenmiştir [45]. Şekil 40’da sekiz aldehit grubu ile donatılarak amonyum gruplarıyla sonlandırılmış ve çekirdeğinde metalsiz ftalosiyanim bulunan bir dendrimer yapısı görülmektedir. Bu bileşik, içyapısının hidrofobik olması

nedeniyle suda küçülürken; suya THF ilave edilmesiyle birlikte boyut ve hacminde büyük bir genişleme (%150'ye kadar) meydana geldiği görülür. Bu özelliği, dendrimerin bir sünger gibi davrandığını gösterir [46].



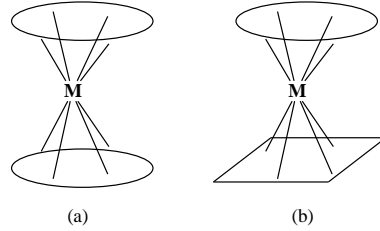
Şekil 40. Dendrimer yapılı ftalosiyanın molekülü

1.2.6.9. Sandviç Ftalosiyaninler

Sandviç tipi ftalosiyaninler, çift-katlı (double-decker) veya çok-katlı (multiple-decker; triple-, tetra-, penta- vs.) kompleksler oluşturmak için büyük ve nadir toprak metal iyonları ile ftalosiyanin moleküllerinin bir araya gelmeleriyle elde edilirler. Sandviç ftalosiyaninler, metal merkezlerine ve makrosiklik ligandların yapısına bağlı olarak ayarlanabilir spektroskopik, elektronik ve redoks özellikleri ile farklı boyutlarda molekül-içi π - π etkileşimleri gösterirler [47]. Sandviç tipi ftalosiyanin komplekslerindeki nadir toprak metal iyonunun iyon yarıçapındaki artış ile komplekslerin spektral parametrelerini belirleyen ftalosiyanin fragmanları arasındaki π - π etkileşiminin zayıfladığı görülmüştür [48].

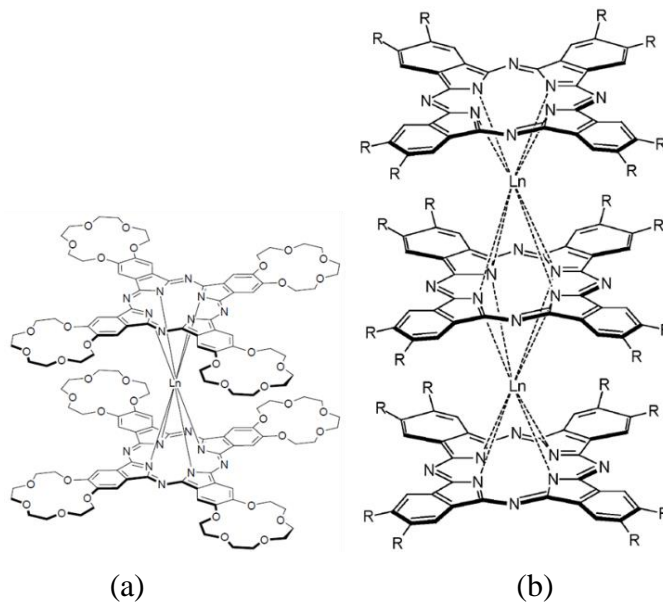
Sekiz koordinasyonlu yapıyı destekleyen metaller (nadir toprak metalleri, aktinitler, 4. grup geçiş metalleri) ve In, Sn, As, Sb ve Bi gibi baş grup elementleri ile büyük metal merkezler oluşturan sandviç türü ftalosiyaninler, homoleptik veya heteroleptik yapılar

meydana getirirler. Katları oluşturan Pc halkaları aynı tipte ise buna homoleptik yapı denir (Şekil 41a). Eğer katları meydana getiren ftalosiyanın halkaları farklı tipte iseler buna da heteroleptik yapı denir (Şekil 41b).



Şekil 41. Sandviç Pc'lerin genel yapıları (a) Homoleptik yapı (b) Heteroleptik yapı.

Sandviç tipi ftalosiyanın metal komplekslerinin, yükseltgenme-indirgeme sürecinde UV'den yakın IR bölgeye kadarki elektronik absorpsiyon spektrumlarında güçlü değişiklikler meydana gelir. Bu nedenle bu bileşiklerin geleceğin elektrokromik materyalleri olmaları yolunda umut verici maddeler oldukları düşünülmektedir. Bu nedenle sandviç ftalosiyanınlar, alan etkili transistörler, moleküler mıknatıslar, molekül bazlı çok boyutlu bilgi depolama malzemeleri ve metal iyonları, dikarboksilik asitler ve sakkaritler için reseptör olarak kullanılmaktadırlar. Aşağıda bazı çift katlı ve üç katlı sandviç ftalosiyanın örnekleri görülmektedir (Şekil 42) [49].

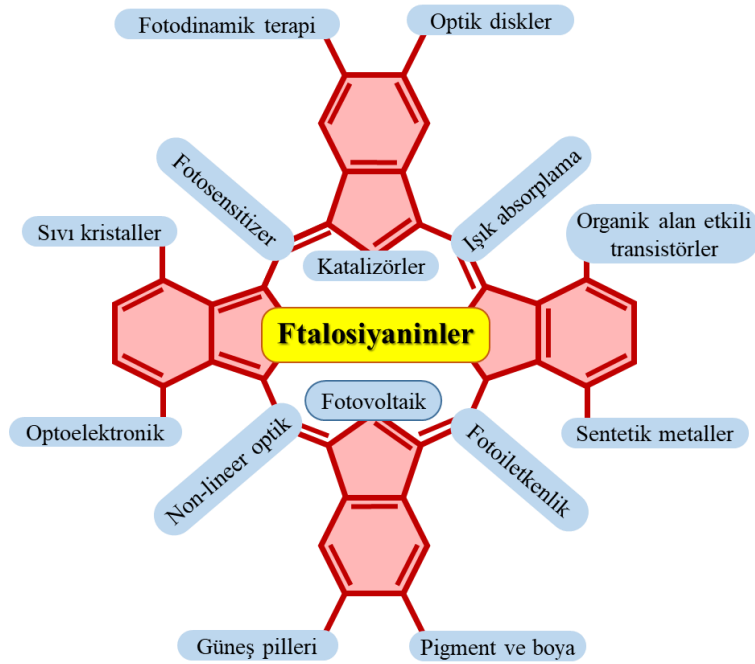


Şekil 42. Sandviç ftalosiyanın örnekleri (a) çift katlı, (b) üç katlı.

1.2.7. Ftalosiyeninlerin Başlıca Uygulama Alanları

Günümüzde hala teorik olarak araştırılan, merkez atomu olarak farklı elementlere sahip bileşikler olan ftalosiyeninler; organik elektronik ve iletişim sektörü, katalizörler veya tıbbi uygulamalar gibi oldukça geniş uygulama alanı olan bileşiklerdir (Şekil 43). Örneğin, bakır ftalosiyenin, organik ışık yayan diyotlar (OLED) için bir enjeksiyon tabakası olarak kullanılır. Ayrıca, kanserin fotodinamik tedavisinde artık ftalosiyenin içeren üçüncü nesil foto-duyarlaştırıcılar aktif olarak araştırılmaktadırlar.

Ftalosiyeninleri bu kadar önemli kılan temel özelliği, renklerindeki derinliktir. Renkliliğe sebep olan şey ise; fotonların, yakın IR'ye kadar uzanan görünür bölgedeki absorpsiyonundan kaynaklanır. Bu olay ftalosiyeninler için karakteristik bir özellik olan şiddetli HOMO-LUMO geçişidir (Q bandı). Bu makrosiklik bileşiklerin π sistemleri büyüdükçe absorpsiyon dalga boylarının da arttığı görülmektedir (SubPc(~560) < Pc(~680) < Nc(~770) < Ac(~830) < SüperPc(~920 nm)). Fakat ne yazık ki kararlılıkları da π sistemlerinin genişlemesiyle azalmaktadır. Bunlardan ftalosiyeninler, bozunmaya karşı kararlı oldukları, substituentlerin türüne bağlı olarak ~650-750 nm'de absorpsiyon yaptıkları ve yüksek absorpsiyon katsayısına ($\epsilon > 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) sahip oldukları için diğerlerine göre daha üstündürler [50].



Şekil 43. Ftalosiyeninlerin başlıca uygulama alanları

1.2.7.1. Pigment ve Boyar Madde Uygulamaları

Ftalosiyanimler, ilk defa 1928 yılında Scottish Dyes adlı şirkette keşfedildiklerinde pigment olarak kullanılmışlardı [51]. İlk defa bakır ftalosiyanim (CuPc), “Imperial Chemical Industries (ICI)” tarafından 1935 yılında “Manastır Mavisi” adıyla endüstriyel olarak üretilmiştir [52]. Bakır ftalosiyanim pigmentinin parlaklığını artırmak için, sülfürik asitten yeniden çöktürme yöntemiyle küçük α -tipi tanecikler halinde üretilmiştir [53]. Fakat daha sonraları α -tipi taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek ve pigmentin kararlılığını artırmak amacıyla ftalosiyanimler halojenlenmiştir. Halojenlenmiş CuPc ilk defa 1936 yılında Alman, “IG Farbenindustrie” tarafından; 1937’de Amerikan “Du Pont” şirketi tarafından “Halojen Mavisi” ticari ismiyle üretilmeye başlanmıştır.

Yüksek renk haslığı, renk homojenliği, renk yoğunluğu ve renk kararlılığına sahip olan ftalosiyanimler, günümüzde ağırlıklı olarak (~%90) pigment olarak üretilmektedirler. Bu pigmentlerin büyük çoğunluğu CuPc’nin kloro veya bromo türevleridir. Neredeyse hiç çözünmeyen ftalosiyanimler, periferik pozisyonlarına çeşitli gruplar takılarak değiştirilmesi sonucunda yaygın çözücülerde çözümleri sağlanır ve boya olarak kullanılabilirler. Kısa süre sonra ilk ftalosiyanim boya, sülfolanmış ftalosiyanim olarak üretilmiştir. 1930’dan beri sülfonamidler, aminometil, kükürt ve azo boyalar, vinilsülfon ve triazin reaktif boyalar gibi diğer pek çok türevi üretilerek patentler alınmıştır. Bu boyaların renkleri, parlak mavi, turkuazdan yeşile kadar uzanır. Bu nedenle ftalosiyanim boyaları tekstil, kâğıt ve deri boyamada ve yüksek kaliteli mürekkep imalatında doğrudan, çözücü ve reaktif boyalar olarak kullanılırlar [54].

Son zamanlarda Kodak, içinde camgöbeği rengi olarak kullanılan AlPc bulunan yeni yazıcı mürekkeplerini piyasaya sürmüştür. Bu yeni mürekkep, çok temiz turkuazımsı bir mavilik tonuna sahiptir [55]. Teorik olarak araştırılan farklı metal atomlarına sahip birçok ftalosiyanim, gelecekte bu uygulama alanında aktif olarak kullanılabilir.

1.2.7.2. Optik Veri Depolama Uygulamaları

Optik veri depolama, optik tekniklerle bilginin depolanması ve geri çağırılması işlemidir. Önceden kaydedilmiş CD’ler (compact disk), ilk kez 1982 yılında piyasaya çıkmıştır. Takibeden yıllarda CD-ROM (read-only memory), CD/R (recordable) (bir kez kaydedilebilen), CD/RW (ReWritable; tekrar yazılabilen)’ler de üretilmiştir. Disklerdeki

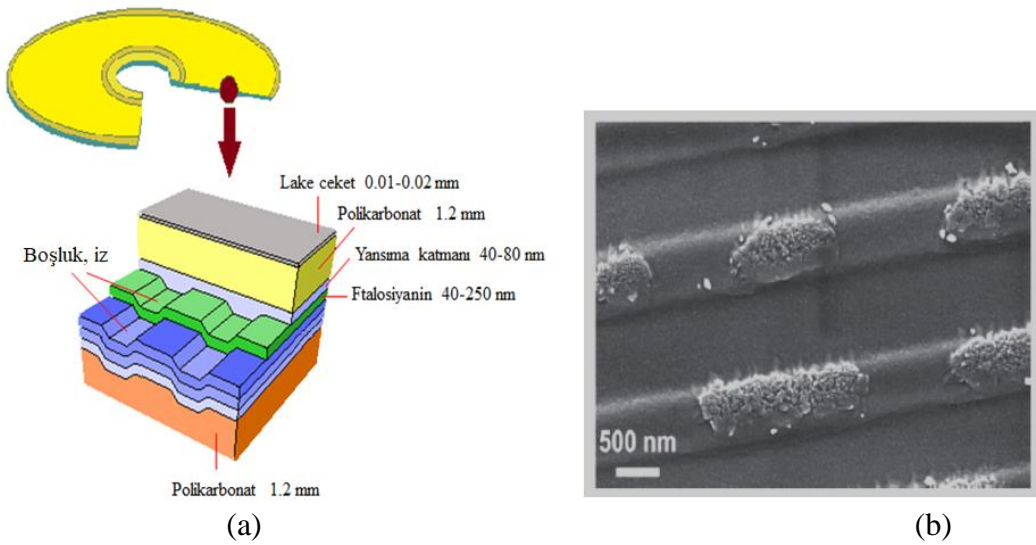
dijital veriler, yüzeyde küçük çukurlar veya izler şeklindedir ve bunlar lazerle okunabilir. Yansıyan ışığın yoğunluğundaki değişiklik bir fotodiyot ile ölçülür ve bu bilgi bir dijital-analog dönüştürücüsü aracılığıyla bir elektrik sinyaline dönüştürülür. Ftalosiyanın CD/R’lerde oynadıkları roller aşağıda görülmektedir :

Bir CD/R’nin iç yapısı,

- polikarbonat
- boya (ftalosiyanın)
- yansıma katmanı (Ag/Au)
- boya koruma filmi (lake ceket)

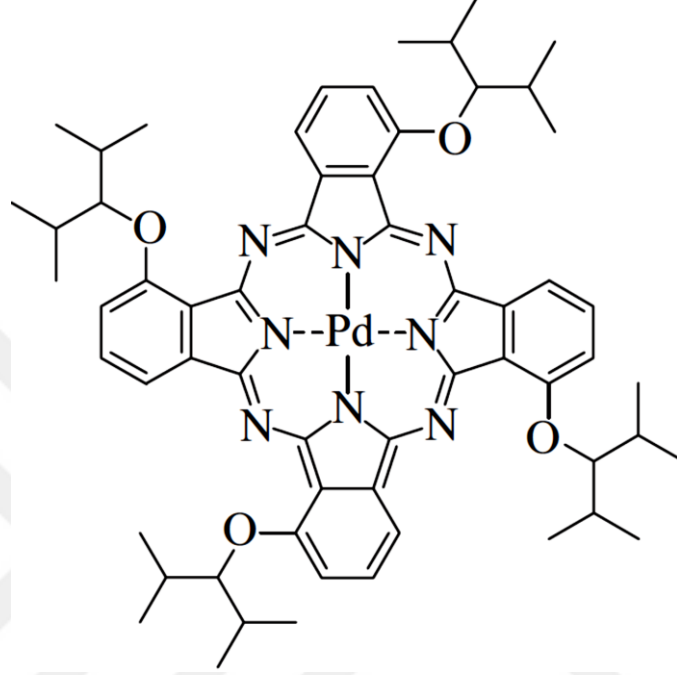
katmanlarından meydana gelir (Şekil 44a) [56]. Işınlama, bir lazer ile $\lambda=780$ nm’de gerçekleştirilir.

“Yazma” işlemi sırasında, dönen disk, iz boyunca yüksek yoğunluklu bir lazer ışını ile ışınlanır ve fotonların absorpsiyonu ile boya öncelikle uyarılmış bir duruma dönüştürülür. Uyarılmış haldeki enerjinin bir kısmı, ısı olarak kaybolur. Bu ısı ile boya parçalanır, kabarcıklar oluşur ve bu, alttaki polikarbonatı hafifçe deforme eder. Bu işlemle, bir kez yanmış kısımlar üzerine “iz” adı verilen bir bilgi yerleştirilir (Şekil 44b). Düşük şiddetli lazerle “okuma” işlemi sırasında yansıyan ışık şiddetinde zayıflama meydana gelir. Yanma işleminin ardından boşluk içerisinde etkilenmiş ve etkilenmemiş bölgeler oluşur ve bir “bit” (8 bit = 1 bayt) adı verilen ikili kod (0 ve 1 şeklinde) meydana gelir.



Şekil 44. (a) CD/R’nin iç yapısı (b) veri izinin taramalı elektron mikrofrafisi (SEM)

Burada kullanılması gereken boya bir komplekstir. Boya olarak Pc'lerin (CD/R'nin altın sarısı rengi) önemlidir. MPc'ler için uygun metaller ve uygun substituentler seçilmelidir. Aşağıda CD/R'lerde kullanılan bir Pd(II)Pc örneği görülmektedir (Şekil 45).



Şekil 45. CD/R'lerde kullanılan bir PdPc örneği

CD/R'lerde kullanılacak ftalosiyanimlerde bulunması gereken genel özellikler [57] :

- Kullanılan boyanın termal bozunması için gerekli sıcaklık ile lazerin şiddetini dengelemek çok önemlidir. Sıcaklık, 149°C'lik yumuşama sıcaklığının üstünde, fakat polimerin yapısını bozacak olan polikarbonatın erime sıcaklığının (267°C) altında olmalıdır.
- Boya çözelti halinde uygulanır ve bu nedenle boya kolaylıkla çözünür olmalıdır. Çözücünün buharlaştırılmasından sonra, elde edilen filmde boya toplanmamalıdır. Agregatlarda uyarılma enerjisi, uyarılmış bir molekülden uyarılmamış moleküllere dağıtılacaktır. Liganttaki hacimli gruplar boyanın çok iyi çözünmesini sağlar ve böylece, katı ince film içerisinde agregasyonu önler.
- Bu PdPc'deki alkoksi gruplarının elektron verici etkisi ile yaklaşık 760 nm'lere kadar uzanan absorpsiyon değeri 725 nm'ye geriler.

- Ftalosiyeninlerin diğerk fotofiziksel özellikleri de bu işlem sırasında önemli rol oynamaktadır. Uyarıcı tarafından yakılması için boya (Pc) büyük bir absorpsiyon katsayısına (ϵ) sahip olmalıdır. Bu, aşağıdaki PdPc için $\lambda=720$ nm'de $\sim 2 \times 10^5$ L·mol⁻¹·cm⁻¹'dir Uyarılmış durum ışımayla değil, termal olarak etkin bir şekilde devre dışı bırakılmalıdır. PdPc için, floresans ve fosforesansın her birinin kuantum verimi sadece yaklaşık % 0.2'dir ve termal devre dışı bırakma işlemi ön plandadır.

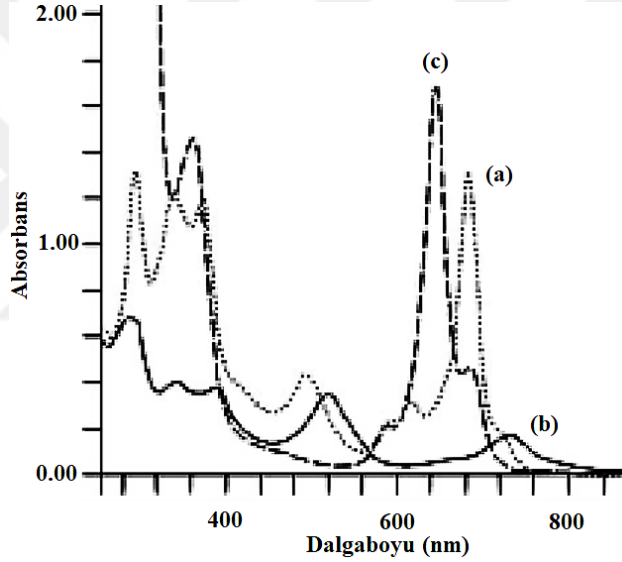
1.2.7.3. Sensör Uygulamaları

Ftalosiyeninlerin eşsiz redoks, optik ve elektronik özellikleri uygun şartlarda değiştirilerek sensör uygulamalarında kullanılmaktadır [58]. Sensör çalışmaları sırasında ftalosiyenin moleküllerinin sebep olduğu bu değişim, farklı yöntemlerle incelenerek kaydedilmektedir [59]. Bu alanda en çok çalışılan sensörler, indirgen veya yükseltgen gaz ortamında iletkenlikleri değiştirilmiş kimyasallara karşı direnç gösteren ftalosiyeninlerin kullanıldığı çalışmalardır. Ftalosiyeninlerin buradaki en büyük üstünlüğü, bu işlemlerin oda sıcaklığında yapılabilmesidir. Ayrıca, Pc'ler termodinamik ve kimyasal olarak kararlı oldukları, Langmuir-Blodgett filmleri ve mikroelektronik cihazlara uyumlu ince filmler meydana getirebildikleri için sensör uygulamalarında kullanılabilirler. Geniş "ftalosiyenin" türleri içerisinde özellikle, "çift katlı ftalosiyeninler", eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle bu alanda çok daha uygun bileşiklerdir [60].

1.2.7.3.1. Gaz Sensörler

Ftalosiyeninlerin kullanıldığı "gaz sensörler", dirençli gaz sensörleri ve optik gaz sensörleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bunlar içerisinde en çok çalışılanlar ise dirençli gaz sensörleridir. Ftalosiyeninler, yükseltgen gazlarla muamele edildikleri zaman iletkenlikte bir artış olduğu gözlenmiştir. Öncelikle gaz, oksijen gibi daha önceden adsorplanmış diğerk bir gazla yer değiştirerek film tarafından adsorplanır. Daha sonra ftalosiyeninle akseptör gaz arasında yük transfer kompleksi meydana gelir. Ardından film matriksi tarafından yük taşıyıcı boşluklar oluşturulur. Bu yük taşıyıcılar iletkenliğin artmasını sağlar [61]. Bu yöntemle azotoksitler [62], halojenler (Cl₂, Br₂ ve I₂) ve Ozon (O₃) [63] içeren gaz karışımları "ppb" düzeyinde tayin edilebilmektedir.

“Optik gaz sensörleri” ise; ftalosiyaninlerin optik özelliklerindeki değişikliklerin ölçülmesi ile elde edilen sensörlerdir. Ftalosiyaninler elektron alan veya veren gazlarla etkileştirildiklerinde elektronik absorpsiyon spektrumlarında değişiklikler olabilmektedir. Bu değişikliklerin belirlenmesi, optik gaz sensörlerinin temelini oluşturmaktadır [64]. Ftalosiyaninler ince fil haline getirildikten sonra, NH_3 , SO_2 , Br_2 , Cl_2 , NO_x ve CO gibi gazların tespit edilmesinde kullanılabilirler [64,65]. Örneğin azot oksitler (NO_x), absorpsiyon spektrumundaki Q bandının değerinde bir artışa ve filmin renginin yeşilden kırmızıya dönmesine neden olmaktadır (yükseltgenme). Ancak NH_3 gibi elektron verici gazlar kullanıldığında Q bandının değerinde bir düşüş meydana gelirken, filmin rengi de maviye döner (indirgenme) (Şekil 46).



Şekil 46. Bir ftalosiyaninin optik sensör uygulamasındaki UV-vis spektrumundaki değişimler (a) nötral hal (yeşil) (b) yükseltgenmiş hal (kırmızı) (c) indirgenmiş hal (mavi).

1.2.7.3.2. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrot yüzeylerinin, film haline getirilmiş organik bileşiklerle kimyasal olarak kaplanması ile “elektrokimyasal sensörler” elde edilir. Bu amaçla ftalosiyanin filmler ile kaplanan elektrotlar sayesinde pek çok organik, anorganik ve biyolojik bileşik tespit edilebilmektedir. Bu nedenle bazı ftalosiyaninler, özellikle CoPc’ler ve türevlerinin redoks sistemlerinin geniş bir aralığında yeterli elektro-katalitik etkiye sahip oldukları gözlenmiştir [65].

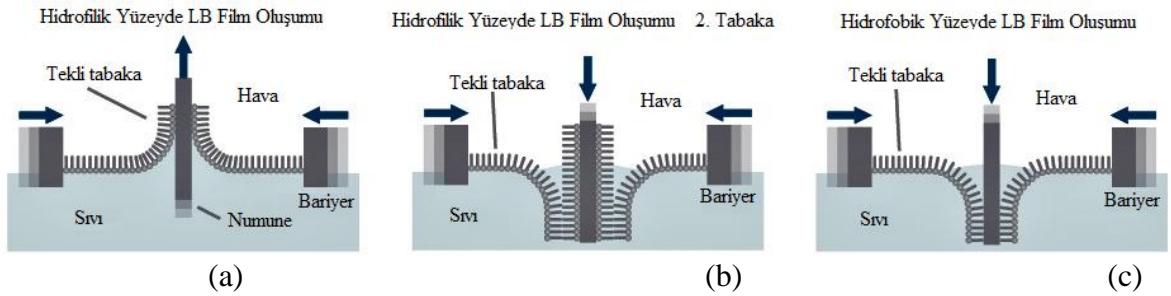
1.2.7.4. İnce Filim Uygulamaları

Yaklaşık 1µm kalınlıktaki ince filmler genellikle optik kaplamalarda ve yarı iletken cihazlarda kullanılmaktadır. Örneğin ferromagnetik filmler, bilgisayarların hafıza bölümlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. İnce film üretimi için Langmuir-Blodgett, sol-jel, vakum ve spin kaplama gibi değişik yöntemler uygulanmaktadır.

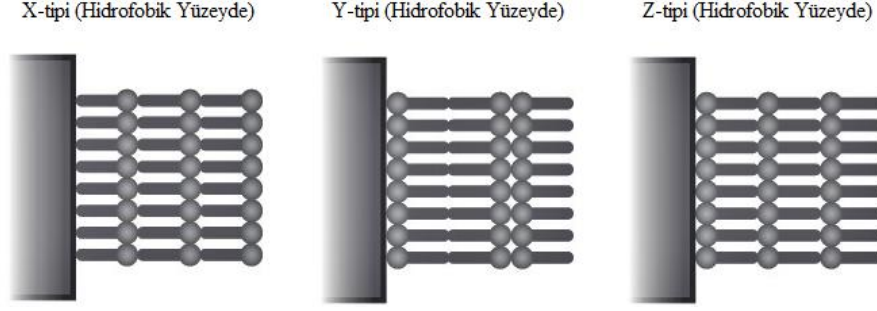
Ftalosiyanimlerden ince film yapımında en çok kullanılan yöntem Langmuir-Blodgett (LB) tekniğidir. 1900'lü yılların başlarında Irving Langmuir ile asistanı Katherine Blodgett, birbirlerinden bağımsız geliştirdikleri tekniklerle yeni bir tür film oluşturma yöntemi geliştirmişlerdir. Böylelikle ince filmlerin ilginç özelliklerini keşfetmişlerdir. Langmuir-Blodgett filmler polimerler, yağlar ve diğer suda çözünmeyen moleküllerin hava/su ara yüzeyinde oldukça ince ve düzenli tekli tabakalar oluşturabilme yetenekleri kullanılarak; katı üzerine çoklu tabakalar halinde transfer edilmesiyle elde edilen filmlerdir (Şekil 47). Ayrıca, farklı LB film teknikleri de (X, Y ve Z) uygulanabilmektedir (Şekil 48).

LB tekniğinde genellikle hem hidrofilik ve hem de hidrofobik kısımlar içeren bileşik (amfifilik) çözeltisi su yüzeyine yayılmasının ardından çözücü uçurulur ve kalan moleküller bir bariyer yardımıyla sıkıştırılır. Bu sıkıştırma moleküllerin, ara yüzeyde düzenli tekli tabakalar oluşturmalarını sağlar. Meydana gelen tabakalar, suyun ara yüzeyine dik olarak daldırılan katıya transfer edilir. Langmuir-Blodgett yöntemi, moleküler düzeyde yapıyı kontrol eden düzenli tekli tabakaların elde edilmesi için ideal bir yöntemdir [66].

Ftalosiyanimlerin LB ince filmlerinin yapılabilmesi için, bilinen organik çözücülerde çözünebilir ve amfifilik derecesi uygun olan Pc'ler kullanılmalıdır. Organik çözücülerde çözünmeyen, substituentsiz ftalosiyanimler LB film yapımında kullanılamazlar. Bu nedenle uygun substitue gruplar seçilerek, ftalosiyanimlerin çözünürlükleri artırılmalıdır.



Şekil 47. Langmuir-Blodgett film yapma teknikleri (a) hidrofilik yüzeyde (b) hidrofilik yüzeyde-2.tabaka (c) hidrofobik yüzeyde

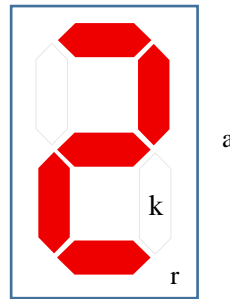


Şekil 48. Langmuir-Blodgett film çeşitleri (X, Y ve Z-tipi)

1.2.7.5. Elektrokromik Görüntüleme Uygulamaları

Elektroaktif materyal, genellikle bir redoks reaksiyonu üzerinden elektron kazanarak ya da kaybederek yeni bir optik absorpsiyon bandı meydana getirir; yani yeni bir renk gösterir. İlk defa 1961 yılında Platt, bu şekildeki renk oluşumlarını “elektrokromizm” olarak adlandırmıştır [67].

Elektrokromik malzemeler, bir elektrik voltajı veya akımı altında özelliklerini değiştirebilen malzemelerdir. Bu malzemeler geçirgenliklerini, yansıtma oranlarını, absorpsiyon veya ışınım miktarlarını ayarlayabilen cihazlara bağlanabilirler. Elektrokromik cihazlar, değişik uygulamalar için çok ilginç özelliklere sahiptirler. Tıpkı elektrikli pillerin yaptığı gibi açık devre bellekleri vardır ve enerji kullanmadan uzun süre kendi optik özelliklerini ve elektrik yüklerini koruyabilirler.

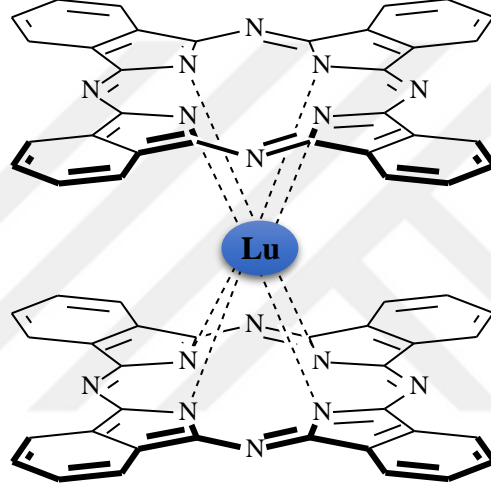


Şekil 49. Dijital ekranda 2 rakamının görünüşü
(a) anod, (k) katot, (r) referans elektrot

Başlangıçta, elektrokromik görüntüleme tekniğinin gelişimi dijital saatler, radyo kadrantları veya kişisel bilgisayar ekranları gibi LCD ekran kullanan küçük ekranlar üzerinde yoğunlaşmıştır. Televizyon ekranları ve optik bilgisayarlar gibi daha iddialı uygulamalar

daha sonraları hayata geçirilmiştir [68]. Bütün bu uygulamalar çoklu elektrotlar gerektirmektedir. Örneğin, bir dijital saat yüzeyinde, 7 adet birbirinden bağımsız ve yalıtılmış elektrottan oluşan alfanümerik karakterler kullanılır (Şekil 49).

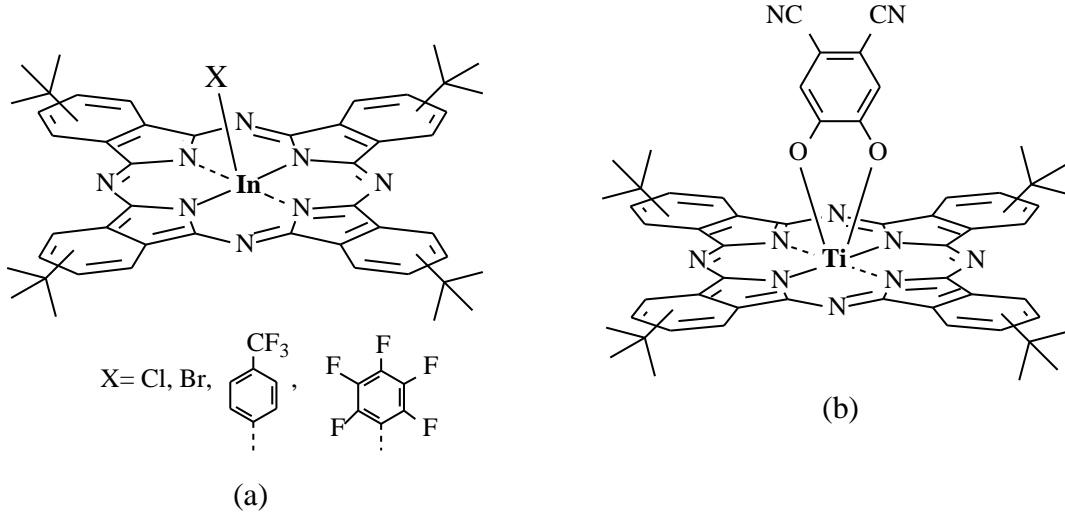
Son zamanlarda, nadir toprak ftalosiyanimler elektrokromik ekranlarda kullanılmaya başlanmıştır. Metal ftalosiyanimler arasında ezici çoğunlukla en çok dikkat çeken Lutesyum bis (ftalosiyanim) (LuPc_2)'dir (Şekil 50). Bundan başka, Al, Cr, Er, Fe, Mg, Mn, U, V, Ho, Dy, Yb, Zn, Y, Zr, Nd, Am, Eu, Th, Ga, Co, Sn, Mo ve Cu gibi daha pek çok ftalosiyanim bileşiğinin çok önemli elektrokromik özellikler gösterdikleri belirlenmiştir [69].



Şekil 50. Lutesyum ftalosiyanim molekülü (LuPc_2).

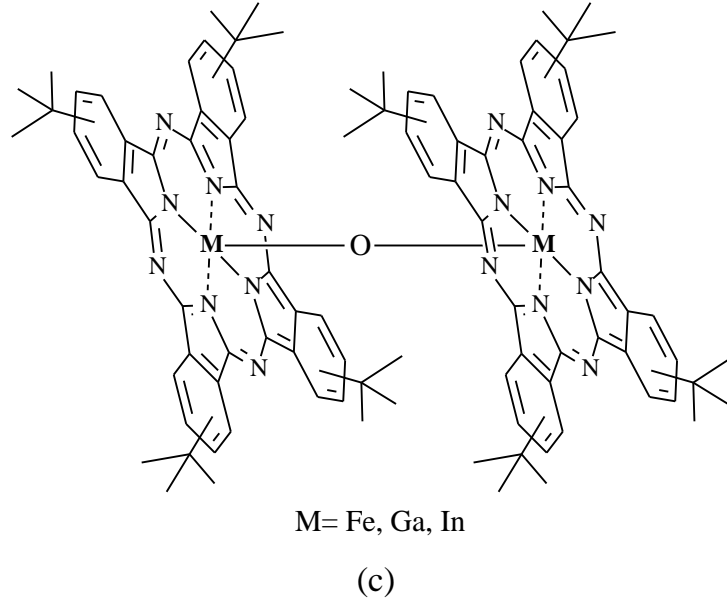
1.2.7.6. Non Lineer Optik (NLO) Uygulamaları

Ftalosiyanimlerin diğer bir önemli uygulaması da optik sınırlayıcı malzemeler olarak kullanılmalarıdır. Optik sınırlayıcılar, yüksek yoğunluklu lazer ışınlarının iletilmesini engellerken, görüntü aktarımında olduğu gibi, düşük seviyeli enerji girişleri için yüksek iletme sahip olacak şekilde tasarlanmış cihazlardır. Optik sınırlayıcı malzemeler olarak kullanılan aşağıdaki bileşikler; pratik bir cihaz için gerekli özellikleri yakalayan ftalosiyanim tabanlı doğrusal olmayan absorplayıcı moleküller için önemli örneklerdir (Şekil 51) [70, 71].

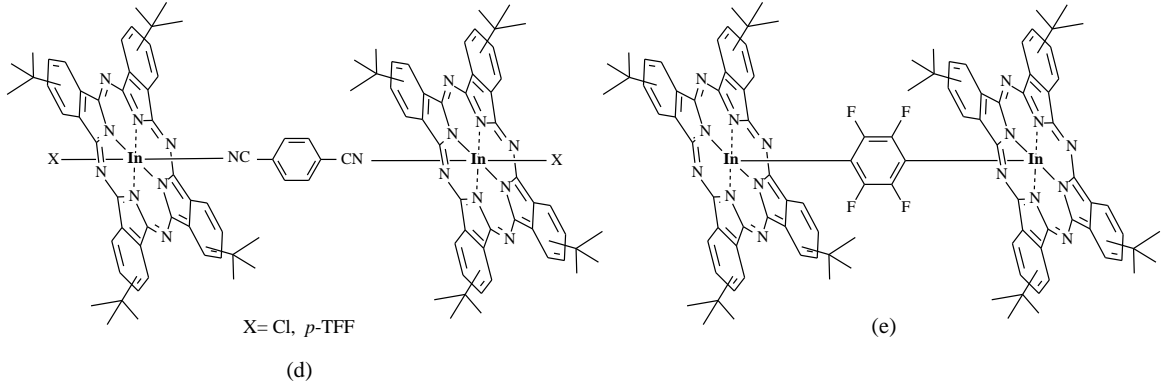


Şekil 51. Optik sınırlayıcı malzeme olarak kullanılan bazı ftalosiyanimler (a ve b)

Dimerik Pc'ler söz konusu olduğunda μ -okso köprülü Pc dimerlerinin (c, d ve e) nonlineer optik (NLO; doğrusal olmayan optik) özelliklerinin daha çok Hanack ve grubu tarafından incelendiği görülmektedir. Köprülü dimerik ftalosiyanimlerden (d)'nin optik sınırlayıcı etkisinin (e)'ye göre daha büyük olduğu belirlenmiştir (Şekil 52,53) [72].

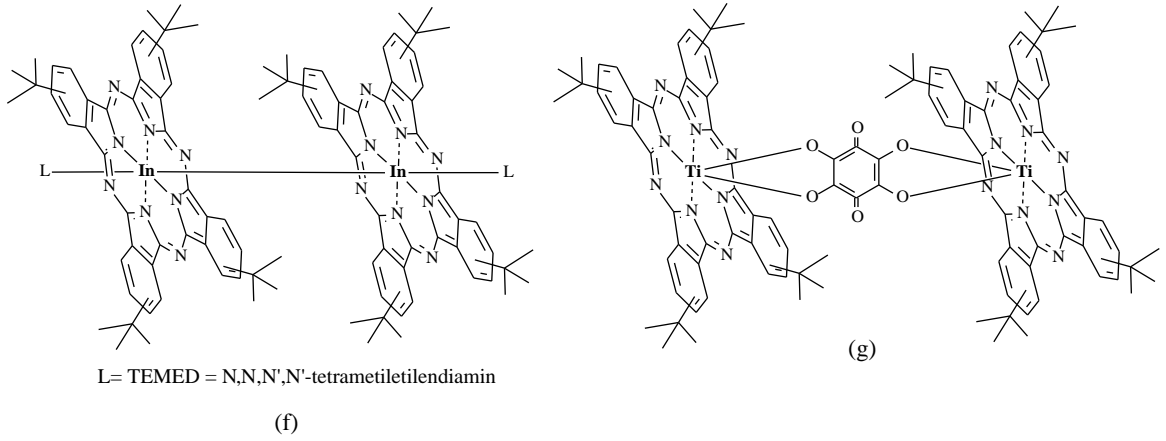


Şekil 52. Non-lineer optik özellik gösteren dimerik μ -okso köprülü bir ftalosiyanim (c)



Şekil 53. Non-linear optik özellik gösteren dimerik köprülü ftalosiyanimler (d ve e)

Ayrıca, doğrudan bir M-M bağı içeren dimerik bir diğer ftalosiyanim bileşiğinin (f), tek bir metal atomuyla koordine olmuş tek bir Pc halkasına göre daha gelişmiş optik sınırlama özelliklerine sahip olduğu gözlenmiştir [73]. Benzer şekilde, tetrahidroksi-*p*-benzokinon ile köprü oluşturmuş ve Ti merkez atomlarına sahip dimerik ftalosiyanim (g) de monomeriyle karşılaştırıldığında daha gelişmiş özelliklere sahip bir optik sınırlama etkisi sergilediği görülmüştür (Şekil 54) [74].

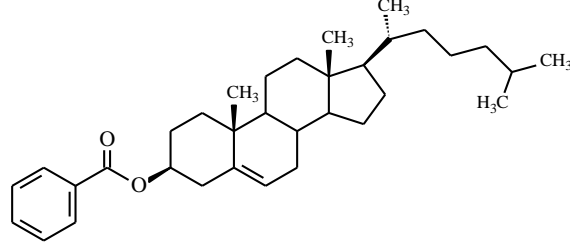


Şekil 54. Non-linear optik özellik gösteren dimerik köprülü ftalosiyanimler (f ve g).

1.2.7.7. Sıvı Kristal Uygulamaları

1888 yılında, Avusturya'nın Karl-Ferdinand Üniversitesi'nde çalışan Botanikçi ve Fizyolog Friedrich Reinitzer, günümüzde "kolesterik sıvı kristaller" olarak bilinen materyal sınıfına ait çeşitli kolesterol türevlerinin fiziko-kimyasal özelliklerini incelemiştir. Daha önceleri farklı araştırmacılar, kolesterol türevlerinin donma noktalarının hemen üzerine

soğutulduklarında farklı renk değişimleri gözlediklerini belirtmişler; fakat bunun yeni bir buluşla ilişkili olabileceğini düşünememişlerdi.



Şekil 55. Kolesteril benzoat molekülünün yapısı

Reinitzer, kolesteril benzoatın (Şekil 55) en garip özelliğinin sadece renk değişikliği olmadığını; ayrıca bu maddenin diğer bileşiklerle aynı şekilde erime noktasına sahip olduğunu keşfetmiştir. Maddenin, öncelikle 145.5°C’de eriyerek bulutsu bir sıvıya dönüşürken; daha sonra 178.5°C’de tekrar eriyerek berrak bir sıvıya dönüştüğünü ortaya koydu. Ayrıca bu olayın tersinir özellikte olduğunu da ifade etmiştir. Reinitzer o zamanlar, kolesterik sıvı kristallerinin üç önemli özelliğini keşfetmiştir. Bunlar; iki erime noktasının varlığı, dairesel olarak polarize olan ışığın yansımaları ve ışığın polarizasyon yönünü döndürebilme özellikleridir.

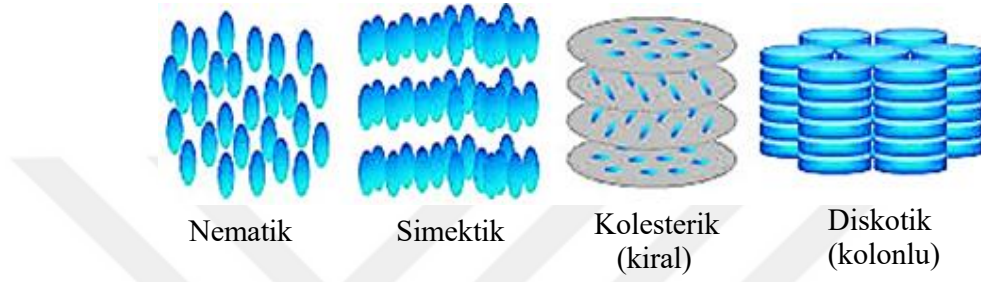
Bununla birlikte, sıvı kristaller bilim insanları arasında popüler olmadığından bu konu yaklaşık 80 yıl süreyle bilimsel bir merak halinde kalmıştır [75]. Sıvı kristal malzemeler, ancak, 1962’de bir Amerikan elektronik şirketi olan RCA’nın (Radio Corporation of America) Laboratuvarlarında başlayan düz panel elektronik ekranların geliştirilmesiyle bilimsel araştırmaların odağı haline gelmiştir [76]. Bir Fizikokimyacı olan Richard Williams 125°C’de ince bir nematik sıvı kristal tabakasına bir elektrik alanı uyguladığında, “domain” olarak adlandırdığı düzenli bir modelin oluştuğunu gözlemiştir (günümüzde Williams Domains olarak bilinir). Bu sayede ilk defa sıvı kristal tabanlı düz panelli ekranlar üretilmiş ve George H. Heilmeyer’in televizyonlarda kullandığı katot ışınlu vakum tüplerinin yerine, kullanılmaya başlanmıştır.

Sıvı kristaller (LC), geleneksel sıvılar ile katı kristaller arasında özelliklere sahip bir haldedir [77]. Örneğin, bir sıvı kristal, sıvı gibi akabilir; ancak molekülleri kristal gibi de yönlendirilebilir. Sıvı kristaller (Şekil 56,57) :

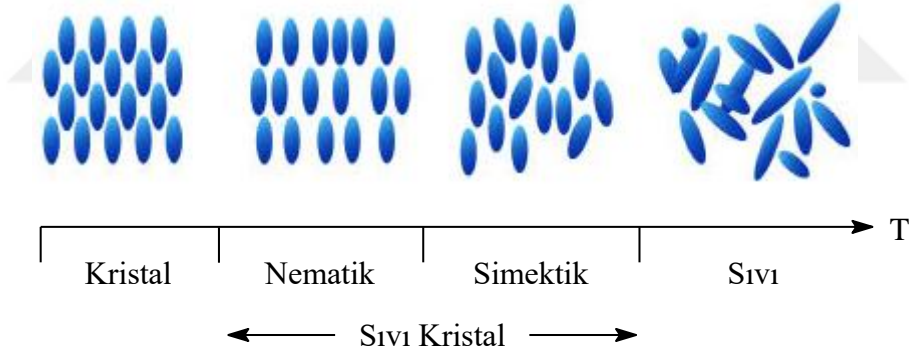
1. Termotropik sıvı kristaller

- Nematik faz

- Smektik faz
 - Kiral faz
 - Diskotik faz
 - Kase tipi faz
2. Liyotropik sıvı kristaller
 3. Metallotropik sıvı kristaller şeklinde sınıflandırılırlar.



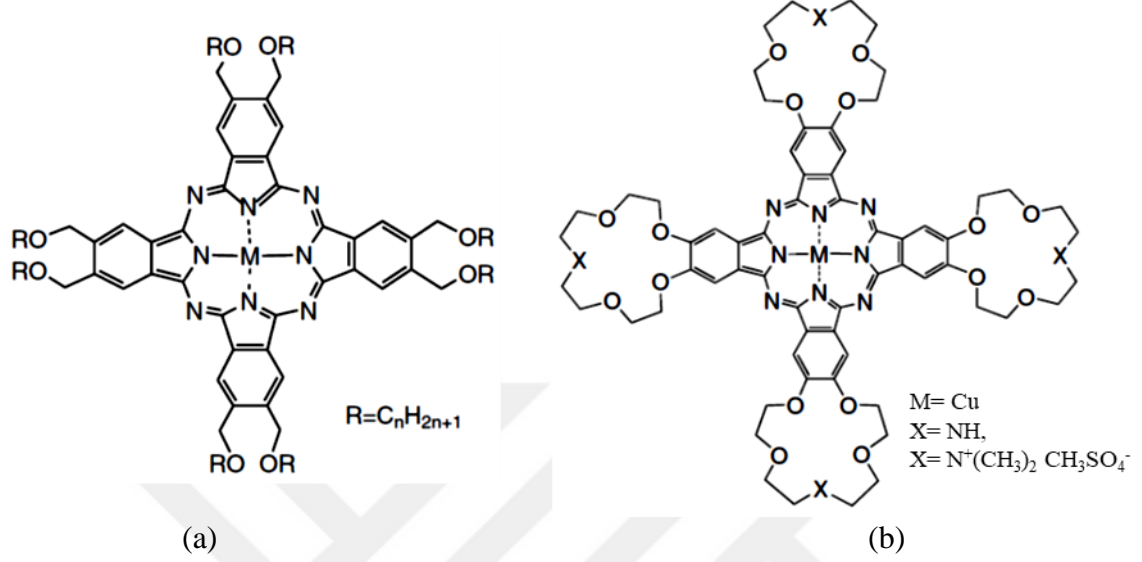
Şekil 56. Sıvı kristal fazların farklı diziliş yapıları



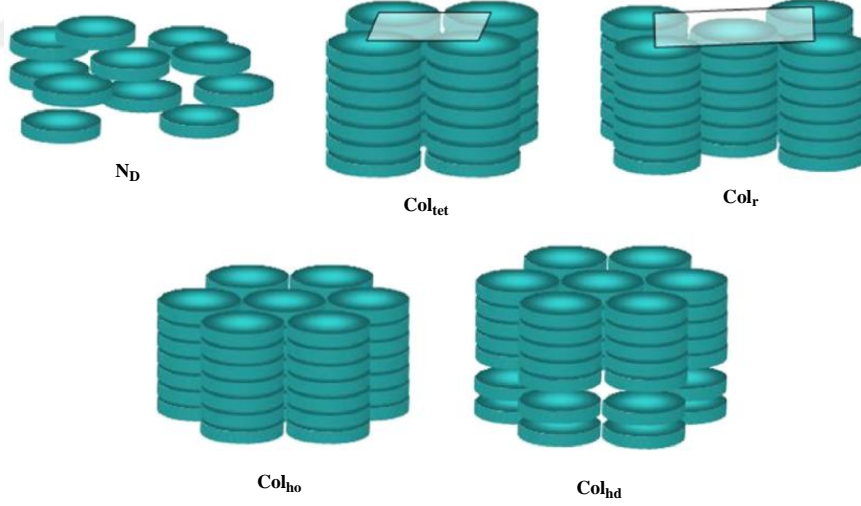
Şekil 57. Sıvı kristal fazların sıcaklıkla değişimi

Ftalosyanin tabanlı ilk sıvı kristaller, tek boyutlu iletkenler halinde 1982 yılında sentezlenmiştir (Şekil 58a) [78]. Sentezlenen Bakır (II) ftalosiyenin bileşiği, oda sıcaklığında kristal halde olmasına rağmen 53°C 'ye ısıtıldığında yumuşak yapılı hekzagonal kolonlu (Col_h) yapıya sahip olmaktadır. Piechocki ve arkadaşları tarafından öncülük edilen çalışmadan bu yana, mezogenik ftalosiyeninler, opto-elektronik cihaz uygulamalarında ilginç optik ve elektronik özellikler sergilediklerinden dolayı dikkat çekici hale gelmişlerdir [79]. Hemen hemen bütün Pc içeren diskotik sıvı kristallerin, uzun alkil zincirli substituentler taşıdığı düşünülürken; periferik olarak 4 adet 15-crown-5 içeren

ftalosiyaninlerin ((Crown)₄PcM) ilk defa 1987 yılında sıvı kristal özellik gösterdiği ve Col_{tet} mezofaz yapıda olduğu gözlenmiştir (Şekil 58b) [80].



Şekil 58. Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyaninler

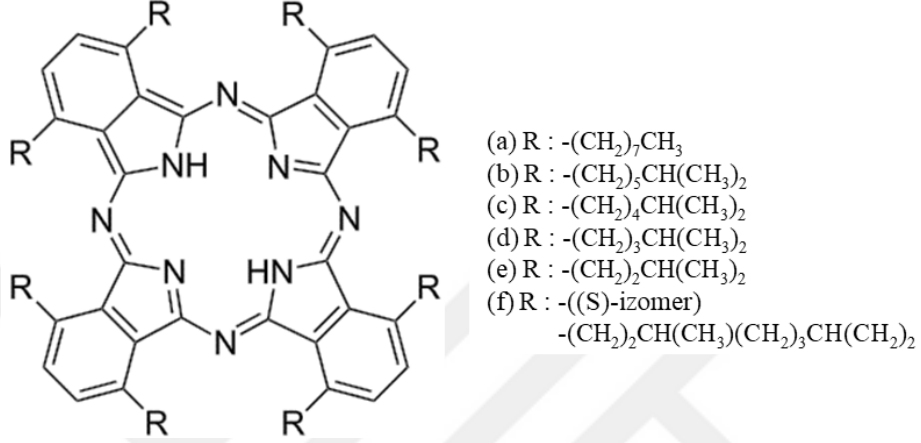


Şekil 59. Diskotik (kolonlu) yapıların farklı düzenlenme şekilleri

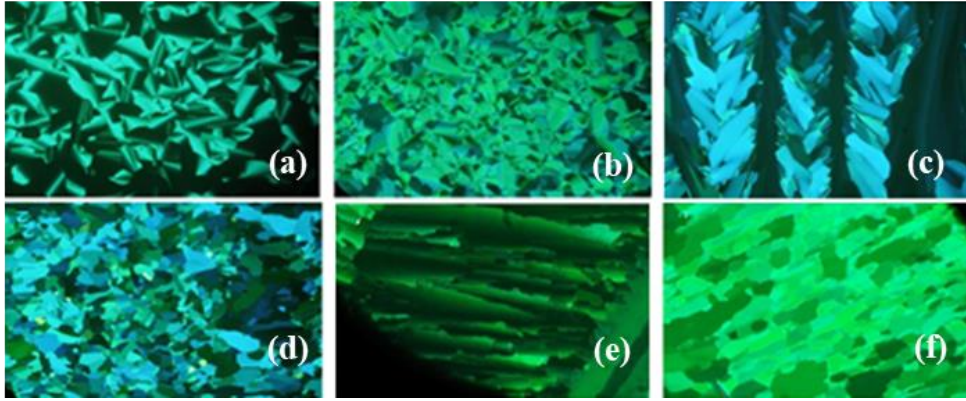
Kolonlu sıvı kristallerin, kolonik istif eksenine boyunca yüksek yük taşıma hareketlilikleri ve ekstinksiyon difüzyon uzunlukları; organik elektronik uygulamalar açısından çok önemli olan materyallerde temel elektronik özelliklerdir. Bu özellikler, π -orbitallerinin kolonlardaki bitişik diskotik moleküller arasındaki çakışması sırasında tek boyutlu yük taşıma yolu oluşmasının bir sonucudur. Bu kolonlu sıvı kristal molekül

katmanları iki metal elektrot arasına yerleştirilirse, organik opto-elektronik cihazlarda aktif katmanlar oluşturabilirler (Şekil 59) [81].

Bushby ve arkadaşları, sentezledikleri non-periferel pozisyonlarında farklı substituentler içeren (a-f) metallsiz ftalosiyanınların (Şekil 60), yüksek hareketliliğe ve değişik sıcaklıklarda Col_h veya C_r düzenlerine sahip olduklarını göstermişlerdir (Şekil 61) [82].

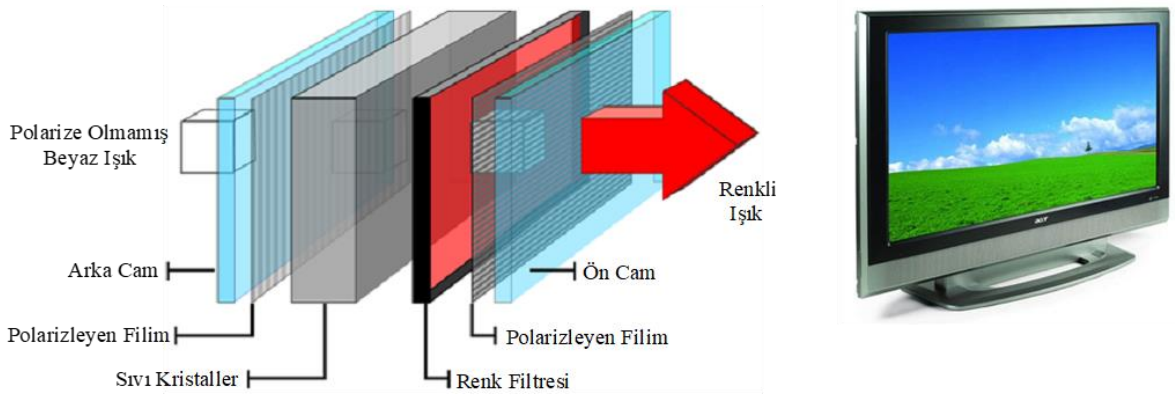


Şekil 60. Bushby ve arkadaşları tarafından sentezlenen sıvı kristal özelliklere sahip metallsiz ftalosiyanınlar

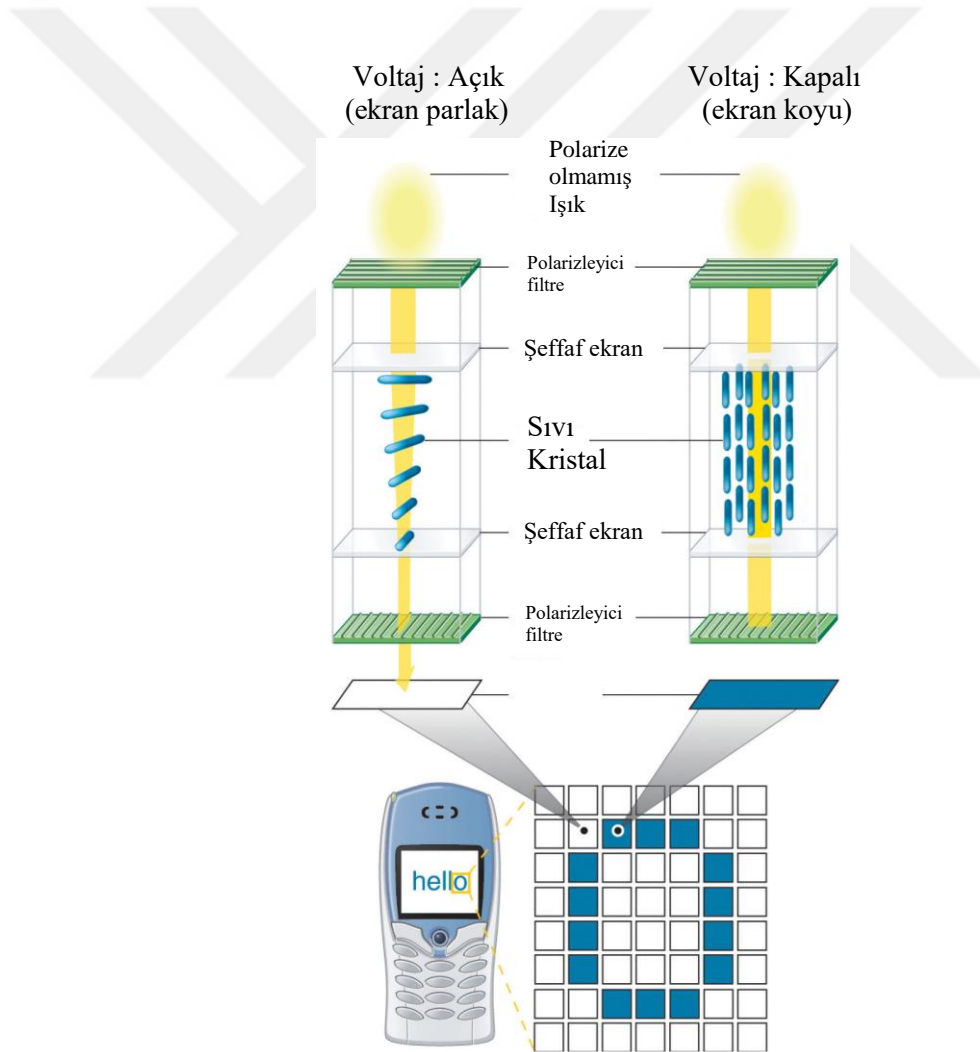


Şekil 61. Çapraz polarizleyicilerle 20 defa büyüterek çekilen optik mikrografikler (a) 145°C'de Col_h (b) 100°C'de Col_r (c) 170°C'de Col_h (d) 120°C'de C_r (e) 170°C'de Col_h (f) 155°C'de C_r fazları.

Sıvı kristal malzemeler günümüzde televizyonlarda, bilgisayarlarda, telefonlarda saatlerde kısaca ekranı olan bütün cihazlarda "sıvı kristal görüntüleyici (LCD)" olarak kullanılmaktadırlar. Aşağıda bir LCD ekranın içyapısı (Şekil 62) ve ekranda bir görüntünün nasıl meydana geldiği (Şekil 63) gösterilmektedir.



Şekil 62. Sıvı kristal ekranın içyapısı

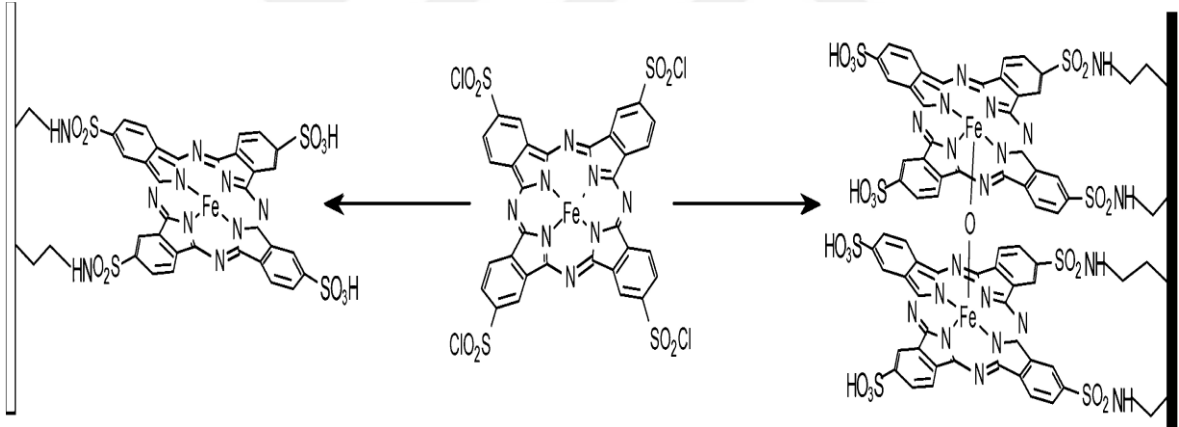


Şekil 63. Sıvı kristal ekranda görüntünün oluşumu

1.2.7.8. Katalizör Uygulamaları

Ftalosiyanın metal kompleksleri, doğada katalitik aerobik yükseltgenme, indirgenme ve dioksijenin taşınmasından sorumlu enzimlerin aktif bölgelerinde bulunan ve preoksitlerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılan porfirin kompleksleriyle yapısal olarak ilişkili bileşikler olduklarından önemlidirler [83].

MPC'lerin en önemli uygulama alanlarından biri de büyük ölçekli endüstriyel işlemlerde de kullanılan "katalizörler"dir. Örneğin, petrol arıtım endüstrisinde "tatlandırma" olarak bilinen Merox İşleminde, sülfonatlanmış CoPc ortamında, merkaptanlar katalitik olarak yükseltgenir ve kükürdün büyük bir bölümü petrolden uzaklaştırılır [84]. Yine, demir tetrasülfoftalosiyanın (FePcS) kompleksinin, H_2O_2 ile birlikte ılımlı şartlarda sulu çözeltilerdeki klorlanmış fenollerin yükseltgenerek bozunmasını sağlayabildiği gösterilmiştir (Şekil 64) [85].

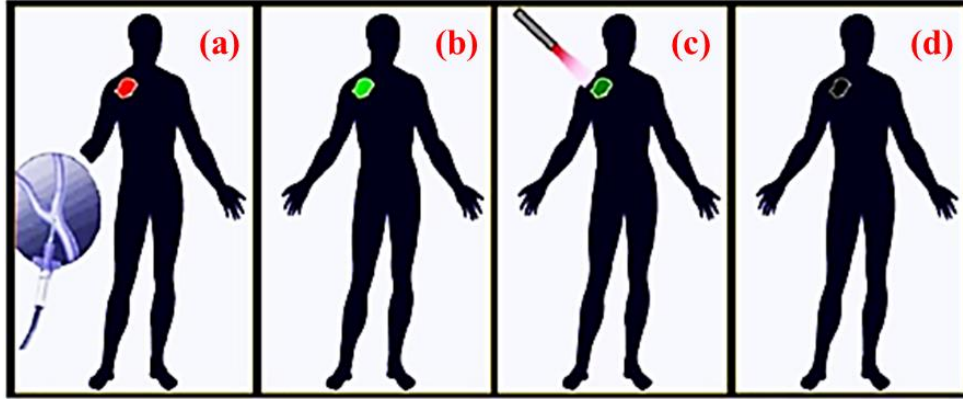


Şekil 64. Amino-modifiye silikalar üzerine tutturulan monomerik ve dimerik FePcS katalizörleri

MPC'lerin katalitik özellikleri metal ve kompleks yapısına bağlıdır ve uygun yapısal değişikliklerle ayarlanabilir. MPC'ler, katalizör olarak çoğunlukla yükseltgenme işlemlerinde yoğun bir şekilde çalışılmış olmasına rağmen; indirgeme, azot içeren bileşiklerin sentezi ve çeşitli C-C bağ oluşum reaksiyonları da dahil olmak üzere pek çok dönüşüm reaksiyonu, verimli bir şekilde katalizlenebilmektedir.

1.2.7.9. Foto-Dinamik Terapi (FDT) Uygulamaları

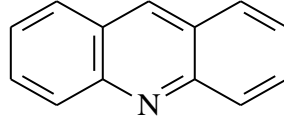
Kanser, kontrolsüz hücre bölünmesi ve bu hücrelerin vücudun diğer bölgelerine yayılarak metastaz yapması olayıdır. Dünya çapında, bütün toplumlar üzerinde büyük bir korku yaratan ölümcül bir hastalıktır [86]. Foto-Dinamik Terapi, kanserli veya kanserli olmayan hücre veya dokuların tedavisinde kullanılan bir yöntemdir. FDT işlemi, tümörlü dokuyu tedavi etmek amacıyla, hastaya enjekte edilen ışığa duyarlı fakat toksik olmayan bir maddenin (foto duyarlaştırıcı-FD), hastalıklı dokuya ulaşmasının ardından belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktive edilmesi esasına dayanır (Şekil 65). Burada UV-vis veya yakın IR bölgedeki zararsız ışık (~600-800 nm) kullanılarak aktive edilen FD, oksijen ile reaksiyona girer ve kanserli hücreleri öldüren reaktif singlet oksijen birimlerini meydana getirir (Şekil 65c,d). Bu tedavi yöntemin en önemli avantajı, sağlıklı dokulara zarar vermeden tümörün yok edilmesidir [87].



Şekil 65. Foto-dinamik terapi işlemi. (a) tümörlü dokuya FD enjekte edilir, (b) FD tümöre ulaşır, (c) ışıkla FD aktive edilir, (d) tümörlü doku iyileştirilir.

1.2.7.9.1. Foto-Dinamik Terapinin Tarihçesi

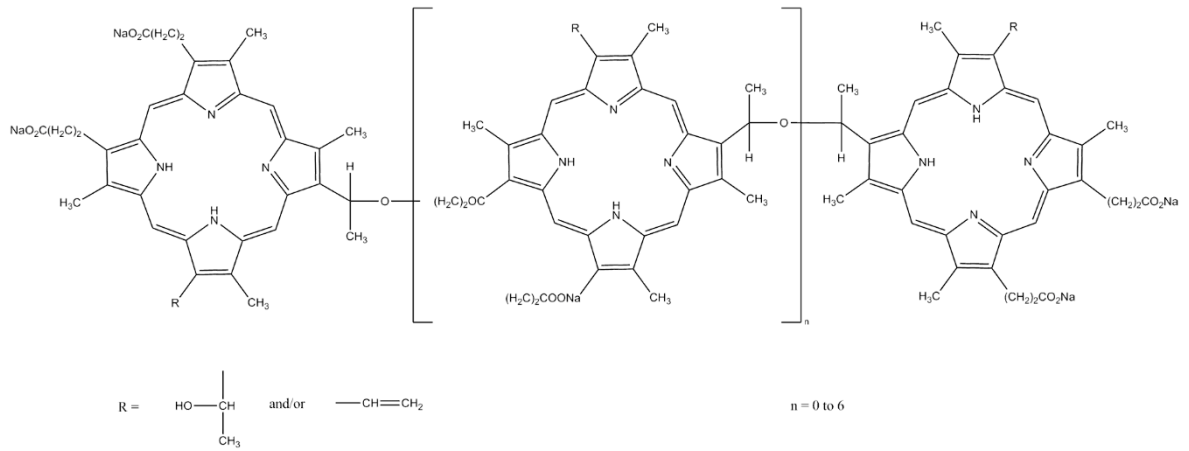
Güneş ışığının bazı hastalıkların tedavisinde kullanılması, 2000 yıldan daha önce gerçekleştirilmiştir. “Vitiligo” hastalığının tedavisinde fotoaktif moleküllerin kullanıldığı, Hindistan’daki “Atharava-veda” adlı kutsal kitapta yer almıştır. 1900 yılında Oscar Raab, Akridin boyalarının ışık ile kombine edildiğinde canlı bir organizmayı (paramecium) öldürebileceğini keşfetmiştir (Şekil 66) [88]. Bu genellikle FDT’nin başlangıcı olarak düşünülür. Cilt tümörleri üzerine foto dinamik tedavinin ilk klinik çalışması 1903 yılında



Şekil 66. Akridin molekülü

von Tappeiner ve Jesionek tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu iki araştırmacı 1907’de “foto-dinamik etki” terimini ilk defa kullanmıştır. Bununla birlikte FDT çalışmaları, verimsiz FD’lerin kullanılması yüzünden 20. yüzyılın ortalarına kadar başarılı olamamıştır. 1955’te Samuel Schwartz, kandan izole ettiği hematoporfirinden (Hp), tümöre yerleşmiş bir hematoporfirin türevini (HpT) yan ürün olarak elde etmiştir. HpT’nin floresans özelliklerini inceleyen Richaard Lipson, bu maddeyi tümörlü dokularının belirlenmesinde kullanmıştır. Bu çalışmalar, HpT’nin kanser tedavisinde bir FD olarak kullanılmasına imkân sağlamıştır [89].

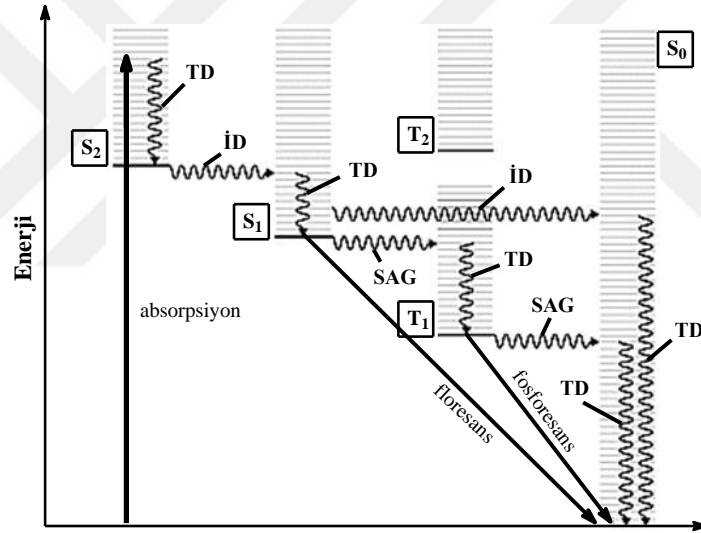
1970’lerde Thomas Dougherty, Schwartz’ın HpT’sinin FDT’de bir FD olarak kullanılabilceğini gösteren büyük bir gelişme ortaya koydu. HpT, daha önce kullanılan bileşiklerden, örneğin nispeten yüksek bir singlet oksijen (1O_2) kuantum verimine, kırmızı bölgede bir absorpsiyon maksimumuna ve tümör dokuları için seçiciliğe karşı bazı avantajlara sahiptir. 1970’li yılların ortalarında HpT’den saflaştırılmış olan Porfimer Sodyum (Photofrin) (Şekil 67) adlı bir madde üretildi [90]. 1993’te Photofrin, Kanada’da mesane kanseri tedavisi için onaylandı [60]. Şu anda 40’tan fazla ülkede çeşitli kanser türleri için onay alınmış ve ABD, Kanada, Japonya ve Avrupa Birliği’nde binlerce hasta Photofrin kullanılarak tedavi edilmektedir.



Şekil 67. Porfimer sodyumun (Photofrin) molekül yapısı

1.2.7.9.2. Foto-Dinamik Terapideki Foto-Fiziksel İşlemler

Normal haldeki bir FD molekülü, toplam spini $S=0$ ve spin çokluğu “1” olan eşleşmiş elektronlarla gösterilir. Bu konfigürasyona “singlet hal” denir ve en düşük enerjili orbitaldeki tüm elektronları içeren konfigürasyona da “temel hal” (S_0) denir. Uygun enerjili bir ışık kuantumunun ($h\nu$) absorbe edilmesiyle, bu elektronlardan biri önceden boş olan daha yüksek enerjili orbitale kayar. Aktarılan enerjiye bağlı olarak FD, uyarılmış bir singlet hale (S_x) ($x=1, 2, 3, \dots$ artan enerji sırası) geçiş yapar. Uyarılmış hallerin (S_x) her biri, artan enerjileri ile “titreşim seviyeleri” olarak adlandırılır. Herhangi bir uyarılmış hal, enerjik olarak temel hale göre daha az tercih edildiğinden, molekül kısa bir süre sonra S_0 'a geri döner. S_x 'in bu şekilde devre dışı bırakılması çeşitli mekanizmalarla gösterilebilir (Şekil 68) [91].



Şekil 68. Birincil fotofiziksel işlemlerdeki Jablonski diyagramı.
İD: iç dönüşüm, SAG: sistemler arası geçiş, S_x : singlet haller, T_x : triplet haller, TD: titreşimsel durulma.

Molekül S_1 'den, iki elektronun eşleşmemiş ve aynı dönmeye sahip olduğu izoenerjetik seviyedeki triplet hale (T_1) geçebilir. Işımanın olmadığı bu işleme, “sistemler arası geçiş (SAG)” adı verilir. Çoğu FD, bu geçiş için yüksek bir kuantum verimliliğine sahiptir. Bu işlem, bir elektronik halin değişimi sırasında spin değişikliği yapmama kuralını ihlal eder (‘spin-yasaklı geçiş’). Spin-yörünge eşleşmesinin (elektronun manyetik momentumu ile spin-hareket manyetik momentumunun etkileşimi) sonucunda, bu tür geçişler belirli bir ihtimalle gerçekleşirler. T_1 enerji seviyesindeki hızlı bir TD’den (titreşimli durulma) sonra

S_0 'a ışıklı bir durulma meydana gelebilir. Bu olaya “fosforesans” (elektromanyetik kuantum ışınması) adı verilir. Burada, elektron spininin başka bir anahtarı meydana gelir. Triplet haller, genellikle nispeten uzun ömürlüdürler (saniyeler kadar). Böylece, fosforesansın bir alternatifi olarak, fotokimyasal reaksiyonlara triplet hal moleküllerinden enerji aktarılabilir (Şekil 68) [92]. Uyarılmış FD moleküllerinin fotofiziksel işlemlerine genel bir bakış Tablo 3'te verilmektedir.

Tablo 3. FDT esnasındaki başlıca fotofiziksel / fotokimyasal işlemlerin özellikleri. (E: enerji, k_x : hız sabiti, S_x : singlet haldeki molekül, T_x : triplet haldeki molekül, $[X]$: X bileşiğinin konsantrasyonu / kimyasal aktivitesi)

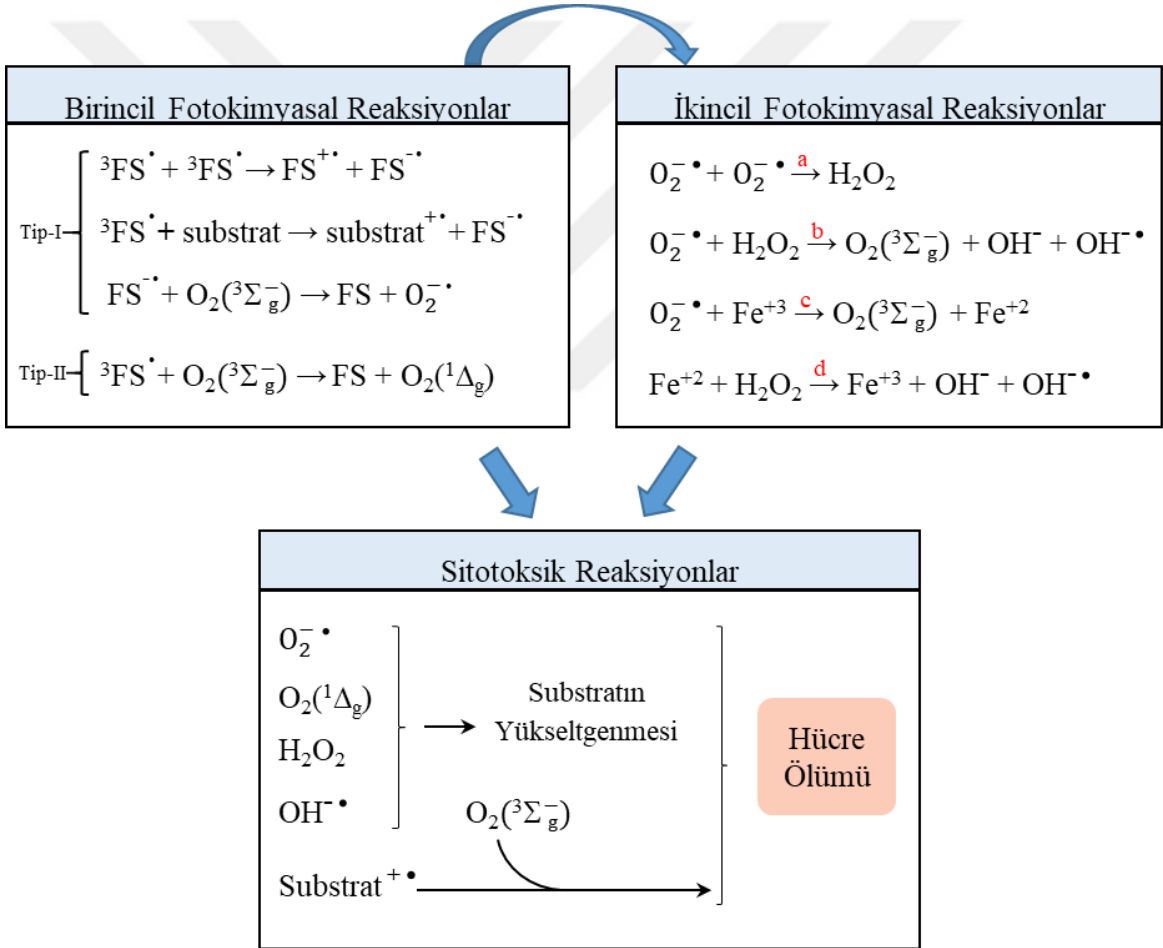
| İşlem | Reaksiyon | Zaman aralığı (s) | Sabit |
|-----------------------|--|----------------------------|----------------------|
| Uyarılma | $h\nu + S_0 \rightarrow S_1, S_2, \dots, S_x$ | $\sim 10^{-15} - 10^{-12}$ | k_{Uyr} |
| İç dönüşüm | $S_x, \dots, S_2 \rightarrow S_1 + \text{ısı}$ | $\sim 10^{-13} - 10^{-10}$ | $k_{ID}^*[S_x]$ |
| İç dönüşüm | $S_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı}$ | $\sim 10^{-13}$ | $k_{ID}^*[S_1]$ |
| Sistemler arası geçiş | $S_1 \rightarrow T_1 + \text{ısı}$ | $\sim 10^{-7}$ | $k_{SAG}^*[S_1]$ |
| Kimyasal reaksiyon | $S_1 \rightarrow S_0 + \text{reaksiyon}$ | | $k_{reak}(S)^*[S_1]$ |
| Floresans | $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{Flor}$ | $\sim 10^{-11} - 10^{-8}$ | $k_{Flor}^*[S_1]$ |
| Sistemler arası geçiş | $T_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı}$ | $\sim 10^{-2} - 10^2$ | $k_{SAG}(T)^*[T_1]$ |
| Fosforesans | $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{Fos}$ | $> 10^{-6}$ | $k_{Fos}^*[T_1]$ |
| Kimyasal ışınma | $E + S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{kim}$ | $> 10^{-6}$ | $k_{Kim}^*[S_1]$ |
| Kimyasal reaksiyon | $T_1 \rightarrow S_0 + \text{reaksiyon}$ | | $k_{Reak}(T)^*[T_1]$ |

1.2.7.9.3. Foto-Dinamik Terapideki Foto-Kimyasal İşlemler

FD molekülleri uyarıldıktan sonra triplet hale dönüşürler. Uyarılmış triplet halde bulunan aktif FD'ler, “Tip-I ve Tip-II fotokimyasal reaksiyonlar” olarak adlandırılan iki paralel işlemle, komşu moleküllerde kimyasal değişikliklere neden olabilirler (Şekil 69). Tip-I reaksiyonunda, sırasıyla bir radikal anyon veya katyon oluşturmak için elektronlar (veya protonlar) oksijene veya diğer komşu moleküllere aktarılırlar. Bu radikaller, moleküler oksijen ile reaksiyona girerek reaktif oksijen türlerini (ROT) meydana getirirler. Tip-I reaksiyonları genellikle FD'den, moleküler oksijene bir elektron aktararak süperoksit (O_2^-) anyonlarının oluşmasına neden olurlar [74,93]. Süperoksit anyonları, biyolojik sistemlerde çok reaktif değildirler; ancak hidrojen peroksit (H_2O_2) üretmek için reaksiyona girebilirler

(Tip-II, süperoksit dismutaz ile). Hidrojen peroksit, biyolojik zarlardan kolayca geçebilen ve hücre ölümü işleminde oldukça önemli bir bileşiktir [94].

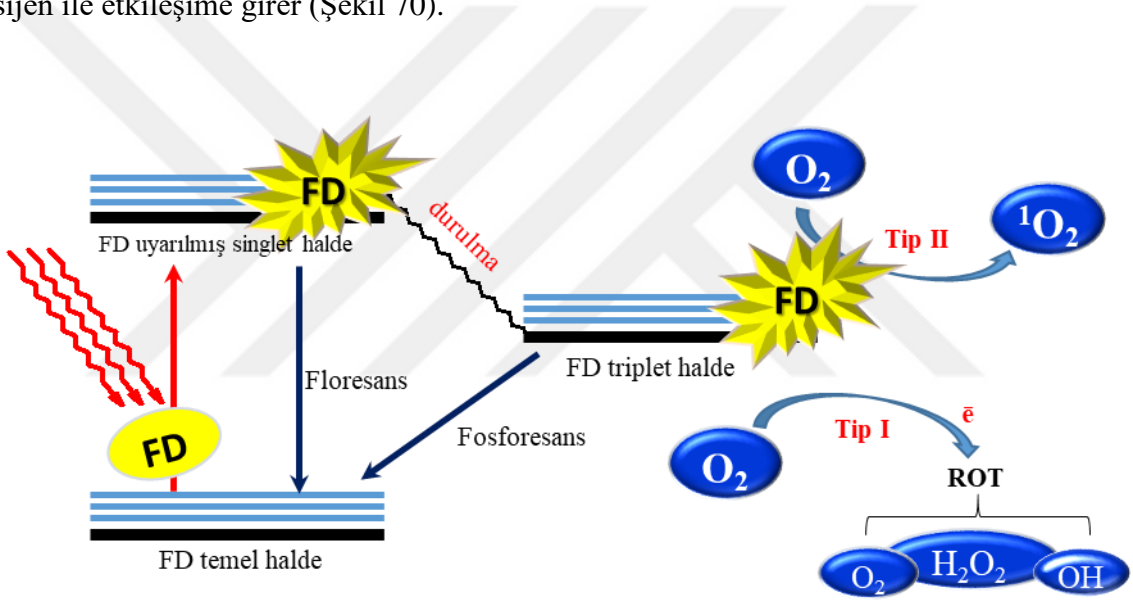
Daha yüksek konsantrasyonlarda hidrojen peroksit, süperoksit anyonlarıyla reaksiyona girerek çok reaktif hidroksil radikali (OH^\bullet) oluşturabilir (Şekil 69b). $E_0=1.35$ V'luk bir redoks potansiyeli ile bir hücre içindeki herhangi bir moleküle saldırabilir ve yükseltgeyebilir. Bu reaksiyonlar için aktivasyon enerjileri çok düşüktür. Hidroksil radikalleri zarlardan kolayca geçebilir. Bu nedenle hidrojen peroksit için "hücre ölümü" işlemi, sadece hücrenin bir bölümü ile sınırlı değildir [95]. Hidroksil radikalleri, Fe veya Cu gibi metal iyonları bulunan bir ortamda, Fenton Reaksiyonları ile üretilirler (Şekil 69) [96].



Şekil 69. FDT sırasındaki fotokimyasal reaksiyonlar. $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ singlet oksijen (uyarılmış hal); $\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$ triplet oksijen (temel hal); $\text{O}_2^{\bullet-}$ süperoksit anyonu; OH^\bullet hidroksil radikali; (a) SOD: Süperoksit dismutaz, (b) Haber-Weiss Reaksiyonu, (c ve d) Fenton Reaksiyonları

Moleküler oksijene enerji aktarımı (elektron değil), “Tip-II fotokimyasal reaksiyonu” olarak adlandırılır [75]. Triplet konfigürasyon ($^3\text{O}_2$), molekülün temel halini simgelediği için moleküler oksijen özel bir yapıya sahiptir. Bir Tip-II reaksiyonundan enerji transferi sırasında, çok reaktif singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) meydana gelir. Hem Tip-I hem de Tip-II fotokimyasal reaksiyonlar paralel olarak gerçekleşir ve oran, kullanılan FD’ye ve oksijen konsantrasyonunun en önemli olduğu değişik parametrelere bağlıdır [74,75]. Tip-II reaksiyonu, FDT’de kullanılan çoğu FD’ler için baskın süreci temsil etmektedir [97].

FD başlangıçta, onu ilk uyarılmış singlet durumuna getiren bir fotonu absorplar ve sonra daha uzun ömürlü triplet halde durulur. Triplet haldeki FD, sırasıyla reaktif oksijen türleri (ROT) ve singlet oksijen oluşmasına yol açan iki yoldan (Tip-I ve Tip-II) moleküler oksijen ile etkileşime girer (Şekil 70).



Şekil 70. FDT'nin Jablonski diyagramı üzerinde şematik gösterimi.

1.2.7.9.4. Foto Dinamik Terapi Singlet Oksijenin Rolü

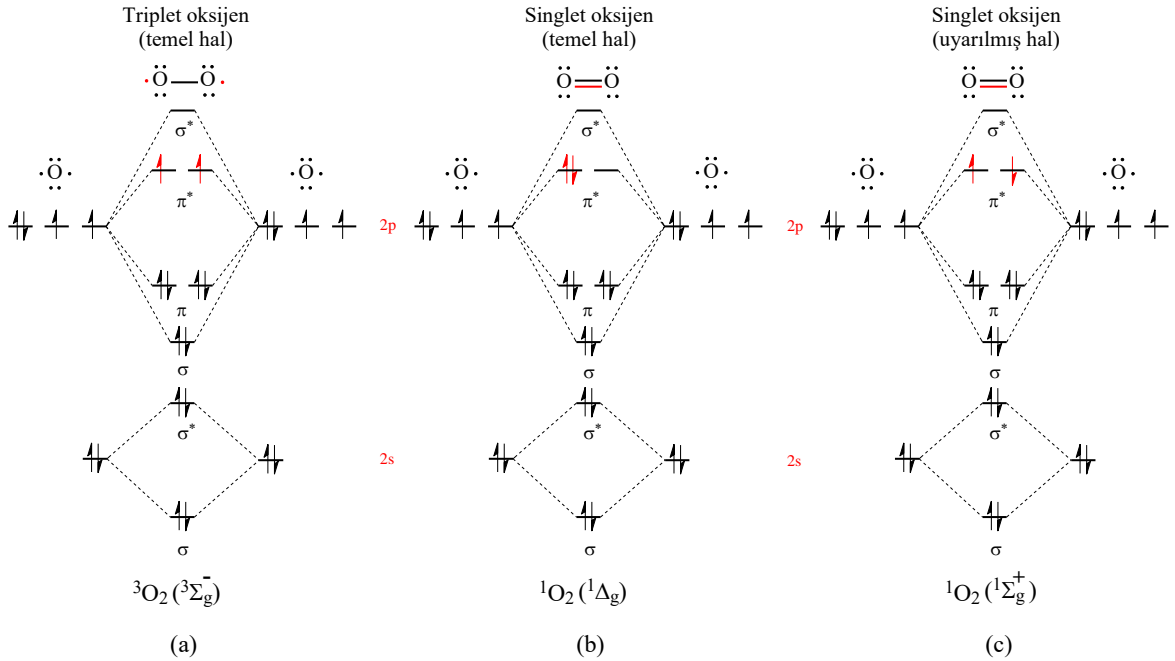
Moleküler oksijen (O_2), yeryüzünde meydana gelen birçok işlemin ayrılmaz bir parçasıdır ve hayatın korunması ve devamı için bu olaylarda kilit rol oynar [98]. Oksijenin özellikleri ve davranışları, benzersiz elektronik yapısının bir sonucudur. Oksijenin temel elektronik hali $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$, bir triplet haldir (Şekil 72a) [99]. Dolayısıyla, kimyasal reaksiyonlarda genellikle radikal benzeri davranışlar sergiler. Oksijenin, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ ve $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ şeklinde en düşük enerjili iki farklı uyarılmış elektronik hali vardır ve bunlara

“singlet haller” denir (Şekil 72b,c). Bunlardan yüksek enerjili olan $O_2(^1\Sigma_g^+)$ halinin, diğer moleküllerle reaksiyona girdiği bilinmemekle birlikte; $O_2(^1\Delta_g)$ hali, $O_2(^3\Sigma_g^-)$ halinden önemli ölçüde farklı kimyasal zenginliklere sahiptir [100]. $O_2(^1\Delta_g)$ haline genel olarak “singlet oksijen” denir ve 1O_2 şeklinde gösterilir (Şekil 71) [101].



Şekil 71. Singlet oksijen (1O_2)

Temel haldeki moleküler oksijenin, iki eşenerjili anti-bağ orbitalinde paralel spinli eşleşmemiş iki elektronu vardır ve spin çokluğu 3’tür. Böylece, aktivasyon olmaksızın, moleküler oksijen triplet haldedir (Şekil 72a). Singlet oksijen ise, dış yörüngedeki zıt spinli ve eşleşmiş haldeki elektronlarla gösterilen uyarılmış singlet haldedir (Şekil 72c).



Şekil 72. Singlet ve triplet oksijenlerin moleküler orbital enerji diyagramları

FDT yöntemiyle singlet oksijen üretme işlemlerinde bir FD, yaklaşık 170-190 kJ/mol'lük bir enerjile singlet hale (S_1) uyarılır. Bu enerji 620-690 nm dalga boyuna karşılık gelir. Sistemler arası geçişten sonra, yaklaşık 110-130 kJ/mol'lük bir enerjiye sahip olan triplet halde bir FD oluşturulur. Bu molekül, oksijen moleküllerine enerji aktarır ve bu enerji triplet haldeki oksijenin, temel halin üzerindeki ~ 94.5 kJ/mol kadar bir enerjiyle singlet oksijene uyarılmasına neden olur [102]. Her durumda, triplet haldeki FD bu enerji eşiğini aşmalıdır. Fotofiziksel işlemler içerisindeki termal kayıplardan dolayı FDT'nin verimli bir şekilde 1O_2 üretebilmesi için üst dalga boyu sınırının 850 nm olması gerektiği bulunmuştur [103].

FDT'de kullanılan hemen hemen bütün FD'ler, singlet oksijen oluşturmak için yüksek "kuantum verimi (Φ)"ne ($\sim 0.3-0.5$) sahiptir. Bir Tip-II fotokimyasal tepkimesinin kuantum verimi, aşağıdaki denklem (1) ile hesaplanabilir (kısaltmalar için Tablo 3'e bakınız). Bu formüle göre singlet oksijen veriminin, triplet haldeki FD'nin kimyasal reaksiyon hızına bağlı olduğu görülmektedir. Bu hız, fosforesans, tripletten singlet durumlarına SAG veya uyarılmış singlet haldeki FD'in kimyasal reaksiyonları gibi işlemler nedeniyle azalır.

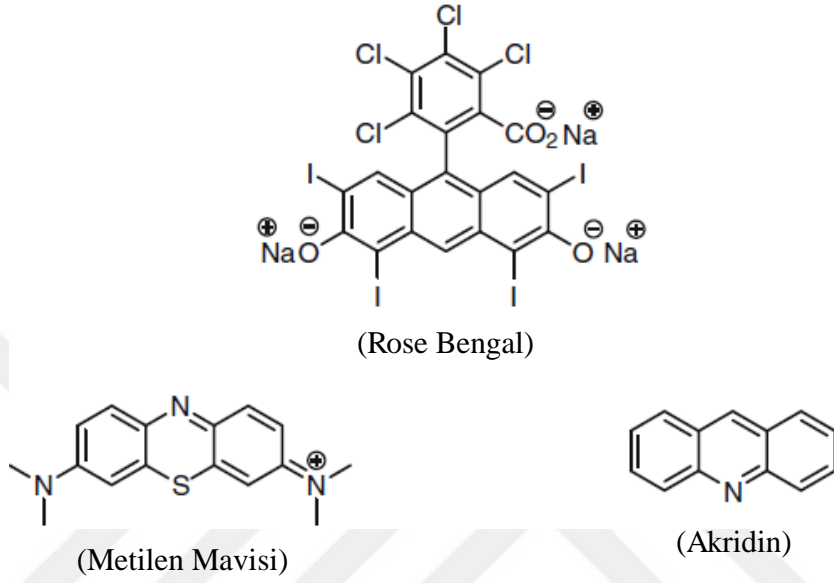
$$\Phi = \frac{k_{Reak(T)}[T_1][S]}{k_{Fos}[T_1] + k_{SAG(T)}[T_1] + k_{Reak(T)}[T_1][S]} \quad (1)$$

Singlet oksijen yüksüz bir molekül olarak sitoplazma ve biyolojik zarlardan geçebilir. Saf sudaki singlet oksijenin ömrünün (τ) 3×10^{-6} s olduğu tahmin edilmektedir [102]. Sitoplazmadaki ömrü ise, reaksiyona giren moleküllerin varlığının bir sonucu olarak, maksimum ömrü olan 1×10^{-7} s'ye kadar düşer. Sonuç olarak, FD'nin hücre içine yerleşimi, FDT ile gerçekleştirilen hücre ölümünün boyutunu büyük ölçüde belirler [104].

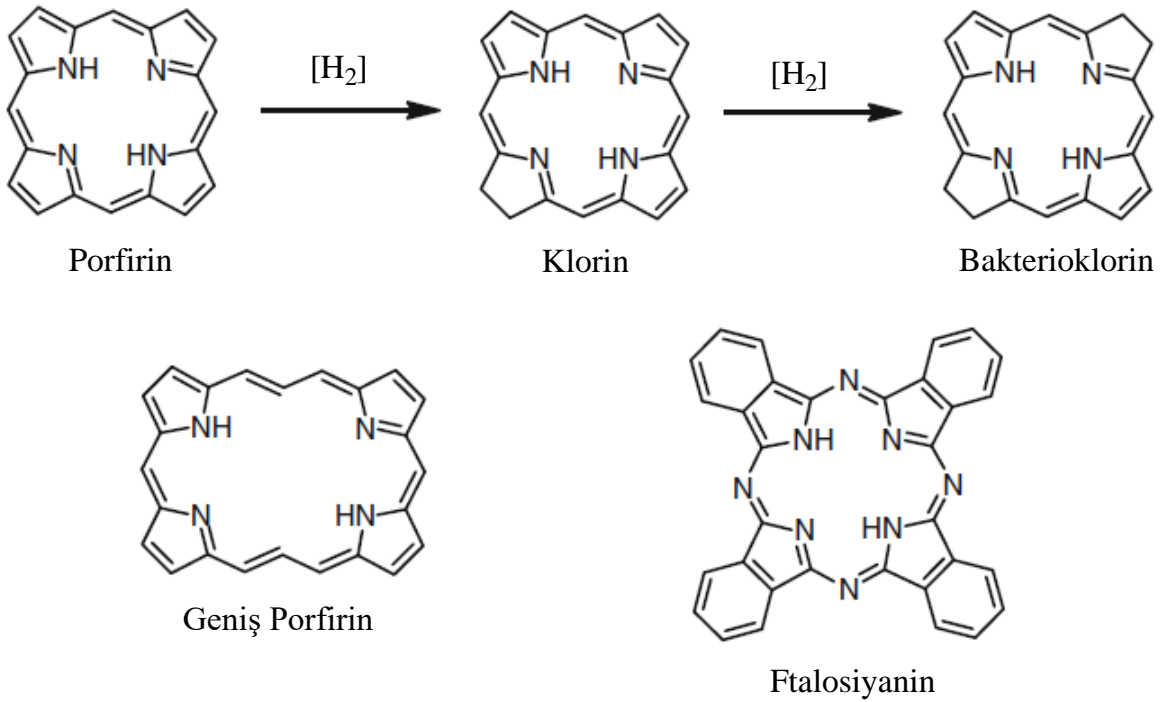
1.2.7.9.5. Foto Dinamik Terapide Kullanılan Foto-Duyarlaştırıcılar (FD)

Boyalar ve pigmentler belirli dalga boylarındaki ışıkları emer ve yansıtır; bu da rengin algılanmasına neden olur. Foto-duyarlaştırıcı molekülleri ile diğer boya türleri arasındaki elektronik fark, FD'lerin absorbe edilen ışığın enerjisini yakın moleküllere aktarma veya fotokimyasal reaksiyonlar için kullanabilme yetenekleridir [105]. Metilen mavisi, Rose

Bengal ve Akridin (Şekil 73) gibi foto-duyarlaştırıcı bileşiklerin, FDT ajanları olarak kullanılma potansiyelleri olmalarına rağmen; FD'lerin çoğu halkalı tetrapireoller ve bunların analogları olan porfirinler, klorinler, bakterioklorinler, geniş porfirinler ve ftalosiyaninlerdir (Şekil 74).



Şekil 73. Porfirin içermeyen bazı FD örnekleri



Şekil 74. Porfirin tabanlı FD'lerin yapıları

Foto-duyarlaştırıcılar, FDT’de kritik rollere sahip bileşiklerdir. Bir FD’nin en önemli özelliği, hastalıklı dokuda öncelikli olarak birikme yeteneği ve sitotoksik türlerin üretilmesi yoluyla istenen biyolojik etkiyi sağlamasıdır. Yüksek etki ve seçiciliğe sahip olan yeni FD’lerin geliştirilmesi için öncelikle etkili FD’lerin özelliklerinin bilinmesi gerekir [106].

- İyi bir foto-duyarlaştırıcı tercihen, bilinen ve sabit bir bileşime sahip olmalı; tek ve iyi karakterize edilmiş bir bileşik olmalıdır. Sentez yolu kısa ve etkili olmalıdır.
- Bileşik, ışık yokluğunda minimum koyu toksikliğe ve önemsenmeyecek derecede sitotoksiteye sahip olmalıdır.
- Hastalıklı (hedef) doku üzerinde sağlıklı dokudan daha fazla tutunmalı ve cildin ışığa duyarlılık oluşturmamasından kaçınmak için vücuttan kolayca uzaklaştırılmalıdır.
- Triplet kuantum verimi (Φ_t) yüksek olmalı ve triplet halin enerjisi (ΔE_t), singlet oksijenin enerjisinden ($\Delta E_\Delta=94$ kJ/mol) daha büyük olmalıdır. Böylece singlet oksijen (1O_2) oluşturmak için enerji transferi gerçekleştirilebilir.
- Vücutta kendi kendine agregatlaşmamalıdır. Çünkü agregasyon, triplet kuantum verimini (Φ_t) ve singlet oksijen kuantum verimini (Φ_Δ) azaltır [107].
- Elektromanyetik spektrumun (650-850 nm) kırmızı / yakın-IR bölgelerinde kuvvetli absorpsiyon yapmalıdır. Böylece ışık mümkün olduğu kadar derine nüfuz edebilir [108].
- Bununla birlikte, absorpsiyon dalga boyu çok büyük olmamalıdır. Aksi takdirde, enerji 1O_2 oluşumunu tetiklemek için yeterli olmayacaktır [109]. Bunun yanı sıra, bir bileşiğin foto-kararlılığı genellikle absorpsiyon dalga boyu arttığında azalır. Seçilen FD, güneş ışığının neden olduğu “genel ışığa duyarlılık riski”ni en aza indirmek için 400-600 nm bölgesini kuvvetli bir şekilde absorplamamalıdır [110].

1.2.7.9.5.1. Birinci Nesil Foto-Duyarlaştırıcılar

Birinci nesil foto-duyarlaştırıcıların ilki bir hematoporfirin türevi olan Photofrin’dir (Şekil 67). Bu bileşik, erken ve geç evre akciğer kanseri, özofagus kanseri, mesane kanseri ve habis, malign olmayan ve erken evre servikal kansere karşı dünya çapında klinik kullanım için onaylanmıştır. Photofrin kullanarak elde edilen klinik başarıya rağmen, bu ilacın ciddi yan etkileri de vardır. İlk olarak, yüksek kimyasal heterojenlik derecesi, bu bileşiğin *in vivo* davranışlarını hem foto-duyarlılık özellikleri ve hem de tümör ile normal dokular arasındaki dağılımı açısından kontrol etmeyi zorlaştırmaktadır. Ayrıca bu oligomerlerin bileşimi, farklı

preparatlarda ve depolama sürelerinde değişiklik gösterebileceğinden, yapı-aktivite ilişkisini incelemek zordur [111]. İkinci olarak, Photofrin, tedavi sırasındaki yaklaşık 630 nm dalga boyundaki ışığı zayıf şekilde absorplar. Bu da tedaviyi 5 mm'den daha küçük tümör derinliğine sınırlar [112]. Buna ek olarak, 630 nm'deki küçük absorpsiyon katsayısı ($\epsilon=3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foto-uyarılma ihtimalini düşürür. Bu nedenle yeterli bir fototerapik tepki elde edebilmek için nispeten büyük miktarda boya (2-5 mg/kg vücut ağırlığı) kullanma gereği doğar. Üçüncü olarak, Photofrin'in FD ve malign dokudaki melaninin absorpsiyon spektrumlarının örtüşmesi sebebiyle pigmentli melanoma gibi kanserler için etkisiz olduğu ispatlanmıştır. Daha da önemlisi, bu ilaç, enjeksiyon sonrası 10 haftadan daha fazla deri dokusunda kalabilmektedir [113].

1.2.7.9.5.2. İkinci Nesil Foto-Duyarlaştırıcılar

FDT'de Photofrin'in kullanımındaki sorunlar nedeniyle yeni ve daha etkili foto-duyarlaştırıcıların geliştirilme çalışmaları hız kazanmıştır. Bu yeni "ikinci nesil" FD'lerin tanımlanmasına yönelik araştırmalar, esas olarak uzak-kırmızı spektral bölgede absorpsiyon yapan porfirin analogları üzerine yoğunlaşmıştır. İkinci nesil FD'lerin absorpsiyon özellikleri Tablo 4'te sunulmaktadır.

Tablo 4. İkinci nesil foto-duyarlaştırıcıların bazılarının absorpsiyon özellikleri

| Bileşik Tipi | λ_{max} (nm) | ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) |
|------------------------------------|-----------------------------|---|
| Porfirinler | 620-640 | 3.500 |
| <i>mezo</i> -substitue porfirinler | 650 | 18.000 |
| Klorinler | 680 | 40.000 |
| Ftalosiyeninler | 700 | 200.000 |
| Naftalosiyeninler | 780 | 350.000 |
| Bakterioklorinler | 780 | 150.000 |

Tablodan da görüldüğü gibi, ikinci nesil foto-duyarlaştırıcılar genel olarak porfirinler, klorinler, ftalosiyeninler, naftalosiyeninler ve bakterioklorinler olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 74).

1.2.7.9.5.2.1. Ftalosiyenin Tabanlı Foto-Duyarlaştırıcılar

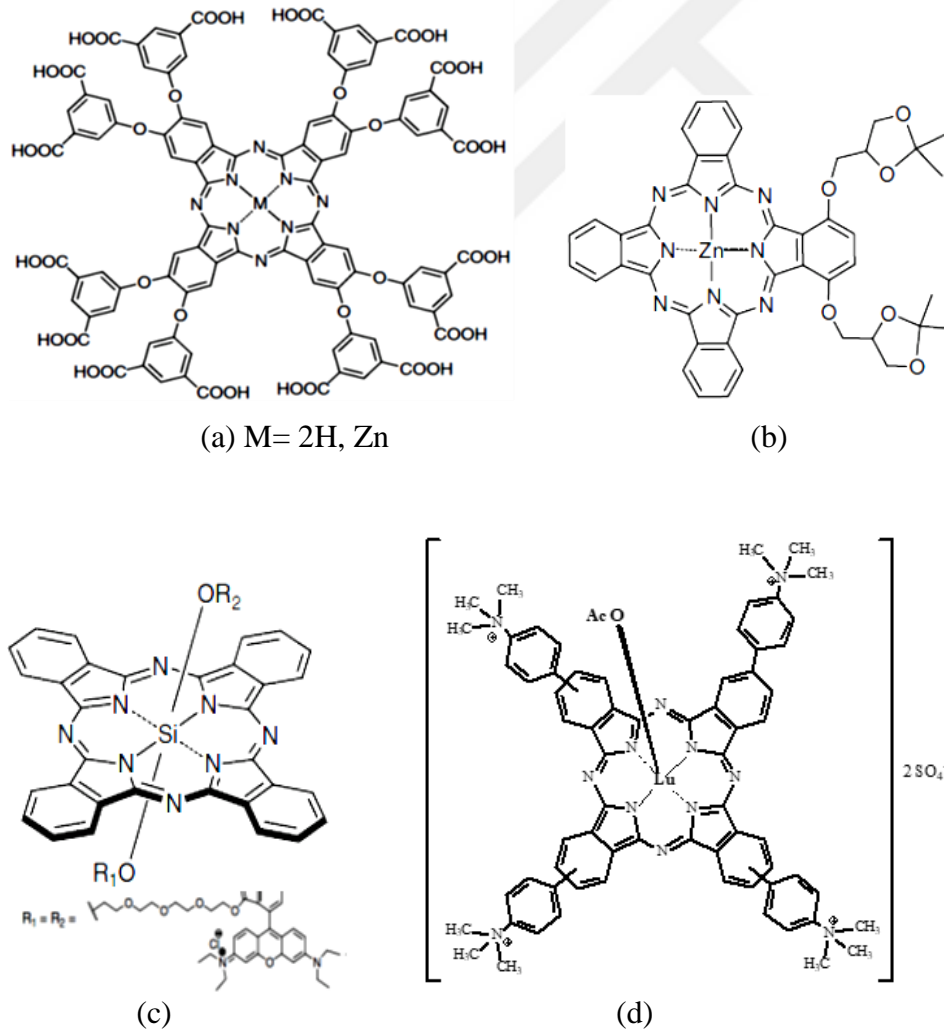
Ftalosiyeninler, FDT için ikinci nesil foto-duyarlaştırıcı olarak yaygın bir şekilde çalışılmaktadır [114]. Dört ilave benzen halkasından dolayı, porfirinlerle karşılaştırıldığında daha uzun dalga boylarında soğurma yaparlar (Tablo 4). Normal olarak kırmızı görünür bölgedeki bu absorpsiyon, ışığın dokulara daha derin nüfuz etmesini sağlar. Q-band absorpsiyonunun batokromik kaymasına ek olarak, Pc'ler, Potofirin'nin (HpD) en uzun Q-band değerine kıyasla daha yüksek molar absorpsiyon katsayılarına sahiptirler (Pc : $\epsilon = \sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; HpD : $\epsilon = \sim 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Bu özellik, Pc'leri fotofiziksel ve fotokimyasal yönden çekici hale getirmektedir. Çoğu zaman bu özellikler ya makrosiklik çevredeki ya da merkezi metale bağlı aksiyal konumlarda uygun substituentler kullanılarak değiştirilebilir. Bununla birlikte, Pc'ler agregat oluşturma eğilimindedirler. Bu da singlet uyarılmış halin ömrünün kısılmasına ve iç dönüşümler yoluyla enerjiyi dağıtarak singlet oksijen kuantum veriminin düşmesine sebep olur [115]. Bu sorun, büyük grupların takılması veya heterojen ortam oluşumunu azaltmak için emülsiyon oluşturucuların kullanılması ile aşılabilir [116]. Ayrıca, Pc'lerin merkezindeki metal iyonları da bu bileşiklerin fotofiziksel özellikleri üzerinde etkili roller oynamaktadır. Normal olarak, Zn^{+2} , Al^{+3} ve Ga^{+3} gibi dolu bir d kabuğu ve diyamagnetik metaller içeren Pc'ler, daha yüksek triplet hal kuantum verimine ($\Phi_t > 0.4$) ve daha uzun ömüre ($\tau_T > 200 \mu\text{s}$) sahiptirler [117]. Bu bileşiklerin triplet hallerinin enerjileri $110\text{-}126 \text{ kJ/mol}^{-1}$ aralığında değişir ki bu da yüksek kuantum verimi (0.3-0.5) ile singlet oksijen oluşturmak için (94.5 kJ/mol^{-1}) yeterlidir [118].

Ng ve arkadaşları, sentezledikleri iki adet 16 karboksi grubu içeren ftalosiyenin bileşiklerinin NaOH ortamında suda çözüldüğünü ve $\text{pH} > 7$ 'de sulu ortamda önemli ölçüde agregatlaşmadıklarını bildirmişlerdir. Ayrıca bu bileşiklerin *in vitro* FDT araştırmaları fare makrofajı (J774) ve insan hepatokarsinomu (HepG2) gibi iki farklı hücre kültürü üzerinde yapılmış ve Zn(II)Pc 'nin daha yüksek ve seçici sitotoksositeye sahip olduğu görülmüştür (Şekil 74a) [119]. Yine aynı grup tarafından sentezlenen 1,4-di- α -substitue Zn(II) ftalosiyenin bileşiğinin DMF'de çok iyi çözüldüğü ve ortamda agregatlaşmadan kalabildiği gözlenmiştir. Bu bileşiğin *in vitro* FDT çalışmaları, insan kolon adenokarsinoma (HT29) ve insan hepatokarsinoma (HepG2) hücrelerine karşı yüksek sitotoksik etki gösterdiğini ortaya koymuştur (Şekil 74) [120].

Pozitif yüklü Rhodamine B'nin (Rh B) canlı hücrelerin mitokondrilerinde spesifik olarak biriktiği gerçeğine dayanarak, Wong ve arkadaşları yakın zamanlarda iki aksiyal

olarak rodamin B ligandı içeren Si(IV) ftalosiyenin bileşiğini tasarlamışlardır. Bu bileşiğin doğrusal ve iki-fotonlu fotofiziksel özellikleri, hücre içi yerleşimi ve foto-sitotoksisi incelenmiştir. Araştırmalar sonucunda bu bileşiğin neredeyse sadece insan nazofaringeal karsinoma (HK-1) ve insan servikal karsinom (HeLa) hücrelerindeki mitokondriyada yerleştiği fark edilmiştir. Ayrıca, Rh B kromofor grubunun iki fotonlu uyarma yöntemiyle önemli FDT aktivite sergilediği gözlenmiştir (Şekil 75c) [121].

Mahmut Durmuş ve grubu, sentezledikleri suda çözünebilir kuarternize Lutesyum ftalosiyenin bileşiğinin floresans emisyonu yaptığını ve yüksek singlet oksijen üretimine ($\Phi_{\Delta}=0.59$) sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu nedenle söz konusu bileşiğin FDT uygulamalarında *in vitro* sitotoksik etkilerinin insan servikal (HeLa) ve hepatokarsinoma (HuH-7) gibi farklı kanser hücre hatlarına karşı uygulanabileceği belirtilmiştir (Şekil 75d) [122].



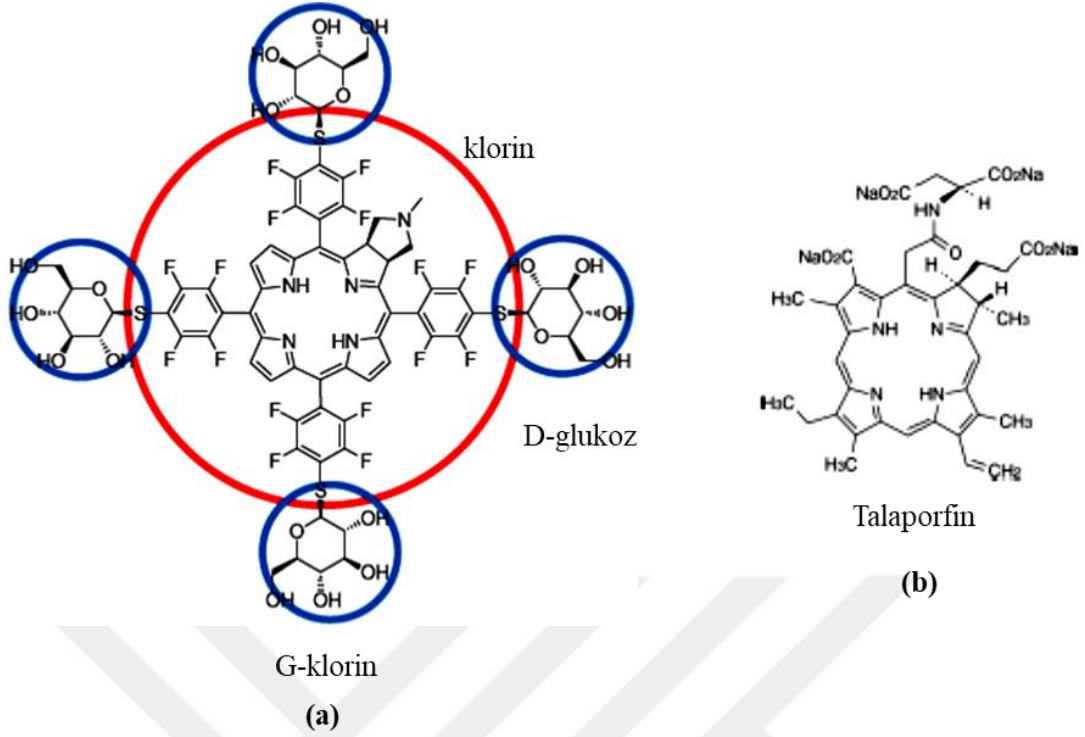
Şekil 75. Foto-dinamik aktiviteleri yüksek olan bazı ftalosiyenin örnekleri

1.2.7.9.5.3. Üçüncü Nesil Foto-Duyarlaştırıcılar

İkinci nesil FD'lerin özelliklerine ek olarak, üçüncü nesil FD'ler tümör dokusuna seçimli olarak dağılmayı (örneğin, monoklonal antikorlar (mAK) gibi biyomoleküllerle birleşerek) sağlayacak özelliklere sahip olmalıdır. Malign tümör hücrelerinde, normal hücrelerden farklı olan hücre yüzeyi antijenleri vardır. Tümör hücresi antijenlerine yönelik monoklonal antikorlar, FD'lerle birleşebilir. mAK-FD çifti spesifik olarak tümör dokusuna bağlanır ve normal dokulara zarar vermeden foto-öldürme işlemi hassas bir şekilde gerçekleşir. Tümör ve normal dokulara ilgideki bu fark, mAK-FD çiftleriyle immünoterapi için elverişli bir özelliktir. Son yıllarda kanser teşhis ve tedavisinde antikorların kullanımı üzerine büyük miktarda araştırma yapılmaktadır [123]. Bu amaçla, çeşitli zehirli ajanlar; radyoizotoplar, mikrobik toksinler ve FD gibi antikorlarla birleştirilmişlerdir. FD moleküllerinin antikorlara bağlanmasının ardından, immüoglobulinlerin tümör ile ilişkili antijenlere olan bağlanma ilgisinin korunması önemlidir. Son zamanlarda, FD'yi bağlamak için üç temel strateji araştırılmaktadır [124] :

- (1) FD'in mAK'nin sabit kısmına doğrudan bağlanması (dezavantajları : aynı zamanda mAK'nin değişken kısımlarına bağlanma; çok küçük miktarda FD birikimi);
- (2) FD'nin polimerlere (örneğin, dekstran) bağlanması ve polimerin mAK'ye kovalent olarak bağlanması (dezavantajları : mAK'nin değişken kısımlarına bağlanması; mAK'nin polimer tarafından perdelenmesi);
- (3) katlamalı etki, 10^6 - 10^8 FD molekülünü biriktirmek için polifazik tümör terapisi kullanır (yaklaşık 10^4 - 10^5 antijen bağlanma bölgesi).

Hiromi Katahoka ve arkadaşları tarafından yeni sentezlenen 4 adet D-glukoz molekülü bağlı klorin molekülü (G-klorin), 3. nesil foto-duyarlaştırıcılara örnek verilebilir (Şekil 76a). Bu bileşiğin mide ve kolon kanserlerinde, bir 2. nesil FD olan Talaporin'e (Şekil 76b) karşı 20-50 kez daha kuvvetli antitümör etki gösterdiği bildirilmiştir [125].



Şekil 76. (a) Katakoka ve arkadaşlarının sentezlediği 3. nesil bir FD örneği ve (b) Talaporfin molekülü.

Çeşitli özelliklerdeki etkileri açısından bütün FD türlerinin karşılaştırılması aşağıdaki tabloda özetlenmektedir [123].

Tablo 5. 1. nesil (I), 2. nesil (II) ve 3. nesil (III) FD'lerin karşılaştırılması.

| Karşılaştırılan Parametre | E t k i | | |
|------------------------------------|-----------|-------------------|-------------------|
| | I | II | III |
| Sentez | | | |
| • Nispeten ucuzluk, bulunabilirlik | Evet (+)* | Çoğu durumda (+) | Hayır |
| • Yapısal homojenlik | Hayır | Evet (+) | Evet (+) |
| Çözeltideki özellikler | | | |
| • Uzun-dalgaboyu absorpsiyonu | Hayır | Evet (+) | Evet (+) |
| • Yüksek absorplama katsayısı | Hayır | Evet (+) | Evet (+) |
| • Yüksek FD aktivitesi | Evet (+) | Evet (+) | Evet (+) |
| • Yüksek kararlılık : | | | |
| ○ foto-oksidatif olarak | Evet | Evet ve Hayır (+) | Evet ve Hayır (+) |
| ○ karanlıkta | Evet | Evet ve Hayır (+) | Evet ve Hayır (?) |

Tablo 5'in devamı

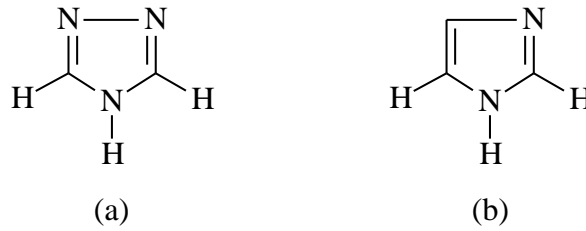
in vivo ve *in vitro* özellikler

| | | | |
|---------------------------------|----------|---------------------------|----------|
| • Tümör içinde hızlı toplanma | Evet (+) | Evet (+) | ? |
| • Tümör içinde seçimli toplanma | Hayır | Hayır | Evet (+) |
| • Foto-Dinamik aktivite | Evet (+) | Evet (+) | Evet (?) |
| • <i>in vivo</i> kararlılık | Evet | Evet ve Hayır (+) | ? |
| • Düşük karanlık toksikliği | Hayır | Çoğu durumda Hayır (+) | ? |
| • Belirti alanının genişliği | Evet (+) | Evet (+) ve ? | ? |
| • Metastazların azaltılması | ? | | ? |

*: (+) işareti, olumlu etkiyi gösteriyor.

1.3. Triazoller

1,2,4-Triazoller (Şekil 77a), önemli biyolojik aktif hetero halkalı organik bir bileşik sınıfıdır. Doğada triazol içeren herhangi bir doğal çekirdek yoktur. Triazol ancak sentetik olarak elde edilebilen, biyolojik olarak aktif bir bileşiktir. Ayrıca triazoller, pek çok doğal bileşiğin yapısında bulunan, bazı önemli fizyolojik olaylarda önemli rol oynayan "imidazol"ün (Şekil 77b) bir izoesteri olarak da tanımlanabilir.



Şekil 77. (a) 1,2,4-Triazol halkası, (b) İmidazol halkası.

Bu bileşikler, pek çok bileşiğin sentezlenmesi için başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır [126]. 1,2,4-Triazol ve türevleri, çevresel [127], endüstriyel [128], tarımsal [129] uygulamalarda kullanılmalarının yanı sıra; antimikrobiyal [130], anti-enflamatuar [131], anti-viral [132], anti-fungal [133], anti-bakteriyel [134], anti-tüberküler [135], anti-kanser [136], anti-oksidan [137] ve anti-konvülsant [138] gibi pek çok biyolojik aktivitelere de sahip olan bileşiklerdir (Şekil 78).

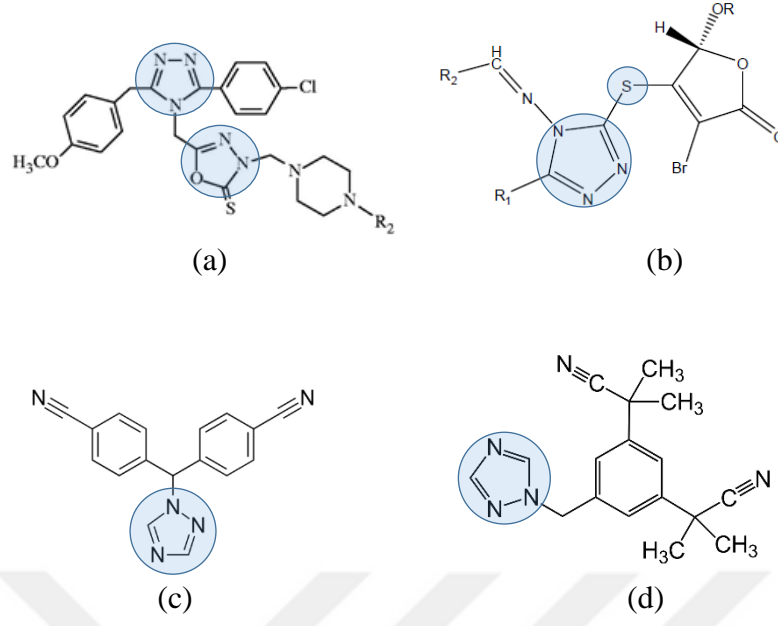


Şekil 78. 1,2,4-Triazol bileşiklerinin bazı farmakolojik özellikleri.

Anormal hücrelerin üretimi ve yayılma hızı ile tanımlanan çeşitli hastalık gruplarından biri olan “kanser” büyük bir global sorundur. Bu nedenle, yeni etkili ve seçici anti kanser ilaçlarının keşfedilmesi ve yaygınlaşması, modern kanser araştırmalarında önem taşımaktadır. 1,2,4-Triazol türevleri, bu araştırmalarla iyi bir sonuç elde etme şansına sahip bileşiklerdendir.

Olca Bekircan ve arkadaşları sentezledikleri 1,2,4-triazol türevi bileşiklerin lipaz ve α -glikosidaz enzimlerinin inhibisyonlarını incelemiştir. Bu çalışmalar sonucunda sentezlenen bileşiklerden bazılarının önemli aktiviteye sahip oldukları gösterilmiştir. Ayrıca söz konusu bileşiklerin, obezite tedavisinde kullanılan “Orlistad” ve tip-II diyabet tedavisinde kullanılan “Acarbose” adıyla bilinen ilaçlar için alternatif ilaç araştırmalarında öncü olacaklarını bildirmişlerdir (Şekil 79a) [139].

Li ve arkadaşları sentezledikleri kükürt köprülü 1,2,4-triazol içeren bileşiğin *in-vitro* anti kanser aktivitelerini incelemiştir (Şekil 79b) [140]. Bunların yanısıra Letrolzol [141] ve Anastrozol [142] (Şekil 79c ve d), göğüs kanseri tedavisinde kullanılan anti-kanser ilaçlardan bazılarıdır.



Şekil 79. Biyolojik aktiviteleri yüksek bazı 1,2,4-triazol türevleri

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

| | | |
|---------------------------|---|---|
| Infrared Spektrometresi | : | Perkin Elmer 1600 FT-IR Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü, Trabzon) |
| NMR Spektrometresi | : | Agilent 400 MHz NMR Spektrometresi (Giresun Üniv. Merkez Lab., Giresun) |
| UV-Vis Spektrofotometresi | : | Schimadzu 2101 UVPc UV-Visible Spektro. (Gebze Tek. Üniv. Kimya Bölümü, Gebze/Kocaeli) Unicam-UV2-100 UV-Vis Spektrofotometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü, Trabzon) |
| Kütle Spektrometresi | : | Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS Spektro. (Gebze Tek. Üniv. Kimya Bölümü, Gebze/Kocaeli) Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS MS (K.T.Ü. Kimya Bölümü, Trabzon) |

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

- 4-Klorobenzilhidrazid
- Etil izotiyosiyanat
- 4-Florofenil izotiyosiyanat
- 4-Nitroftalonitril
- NaOH
- P₂O₅
- K₂CO₃
- DBU
- n-pentanol
- DCM
- N₂ (g)
- Etanol
- Petrol Eteri
- HCl
- DMF
- CHCl₃
- CDCl₃
- CH₃OH
- DMSO-d₆
- DMSO
- Zn(CH₃COO)₂
- Pb(CH₃COO)₂
- CoCl₂
- CuCl₂
- MgSO₄
- CH₂Cl₂
- (CH₃)₂CO
- Etil asetat
- THF
- Toluen

Yukarıda belirtilen kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi yurtdışı firmalardan temin edilmiştir. Kullanılan katı maddeler saflaştırılmaya gerek duyulmadan doğrudan

kullanılmışlardır. Kullanılan çözücüler ise standart yöntemlere göre saflaştırılmış ve kurutulmuşlardır [143].

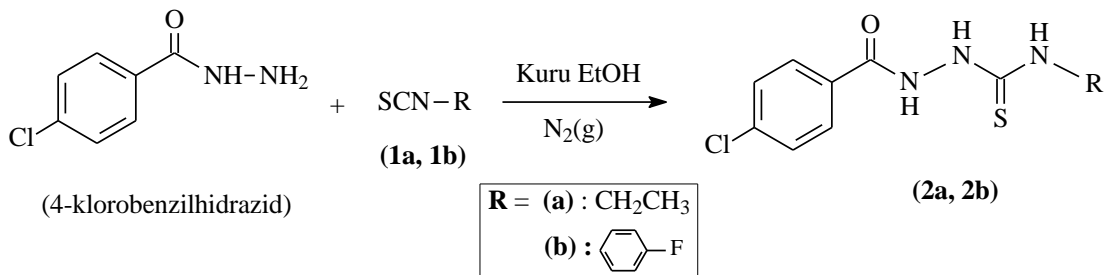
2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 1-(4-Klorobenzoil)-4-etil-tiyosemikarbazid (2a) Bileşiğinin Sentezi

250 mL'lik bir balona 4-klorobenzilhidrazid (3.78 g; 22.2 mmol), etil izotiyosiyanat (2 mL; 1.93 g; 22.2 mmol) ve 100 mL susuz etanol kondu. Sistem degaz edildikten sonra N₂ (g) ortamında geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sırada, bulut şeklinde beyaz renkli çökelme olduğu gözlemlendi. Karışım 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine yaklaşık 50 mL petrol eteri ilave edilip buzdolabına kondu. 8 saat sonra çökelek süzüldü ve petrol eteri ile yıkandı. Elde edilen beyaz renkli iğne kristaller halindeki katı madde vakumda kurutuldu (Şekil 80) [144]. Verim 5.36 g (% 93.9), e.n.: 203°C.

2.3.2. 1-(4-Klorobenzoil)-4-(4-florofenil)-tiyosemikarbazid (2b) Bileşiğinin Sentezi

250 mL'lik bir balona 4-klorobenzilhidrazid (3.0 g; 17.6 mmol), 4-florofenil izotiyosiyanat (2.19 mL; 2.69 g; 17.6 mmol) ve 100 mL susuz etanol kondu. Reaksiyon ortamının degaz işleminden sonra azot atmosferinde, geri soğutucu altında kaynatıldı. Kaynama başladıktan sonra bulut şeklinde beyaz renkli çökelek meydana geldi. Karışım 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine yaklaşık 50 mL petrol eteri ilave edilerek buzdolabına kondu. 8 saat sonra oluşan çökelek süzüldü ve petrol eteri ile yıkandı. Elde edilen krem renkli katı



Şekil 80. 2a ve 2b Bileşiklerinin genel sentezi

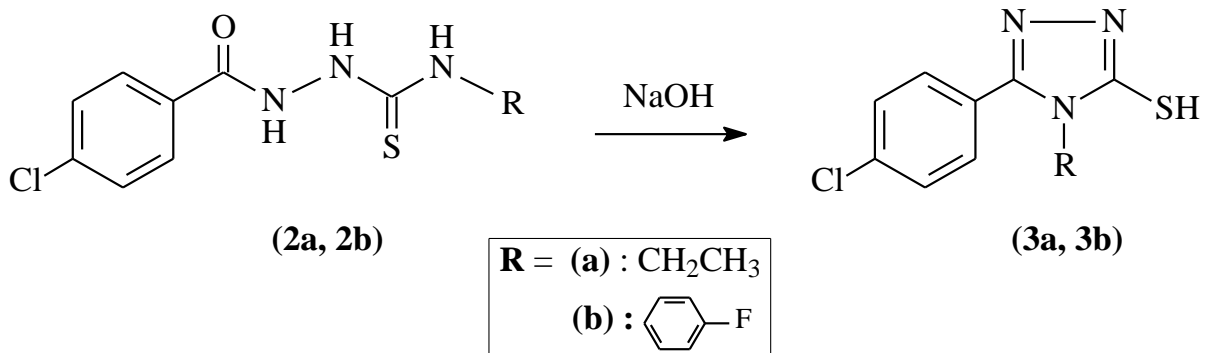
madde vakumda kurutuldu (Şekil 80) [145]. Verim 5.11 g (% 89.8), e.n.: 202°C.

2.3.3. 5-(4-Klorofenil)-4-etil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (3a) Bileşiğinin Sentezi

500 mL'lik bir balon içerisine 1-(4-klorobenzoil)-4-etil-tiyosemikarbazid (2a) (5.25 g; 20.5 mmol) konduktan sonra üzerine 2M NaOH (150 mL) ilave edildi. Karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra sonlandırıldı. Limon sarısı rengindeki karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra derişik HCl ile nötrleştirildi. Bu sırada beyaz renkli katı madde çöktü. Ortam hafif asidik yapıldıktan sonra buzdolabında 1 gün bekletildi. Meydana gelen çökelek süzüldü ve yıkama suları nötral oluncaya kadar bol suyla yıkandı. Elde edilen katı madde, desikatörde P₂O₅ yanında kurutulduktan sonra etil alkol-su karışımından kristallendirildi. Beyaz renkli kalın iğne kristaller halindeki madde elde edildi (Şekil 81) [146]. Verim 3.70 g (%76.3), e.n.: 204°C.

2.3.4. 5-(4-Klorofenil)-4-(4-florofenil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (3b) Bileşiğinin Sentezi

1-(4-Klorobenzoil)-4-(4-florofenil)-tiyosemikarbazid (2b) (5.00 g; 15.5 mmol), 500 mL'lik bir balona kondu. Üzerine 2M NaOH (200 mL) ilave edilerek; meydana gelen karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan limon sarısı renkli karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra derişik HCl ilavesiyle yavaş yavaş karıştırılarak nötrleştirildi. Ortam hafif asidik yapıldıktan sonra buzdolabında 1 gün bekletildi. Meydana gelen çökelek süzüldü



Şekil 81. 3a ve 3b Bileşiklerinin genel sentezi

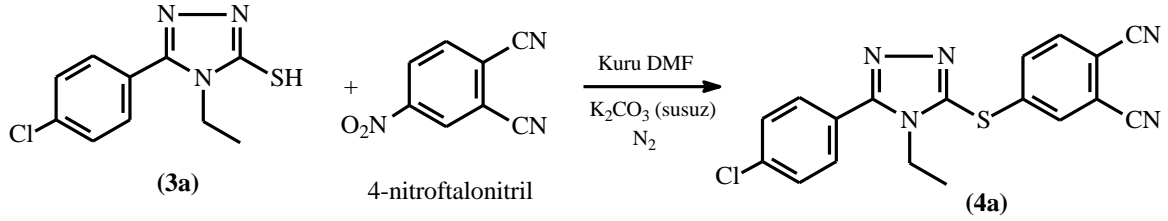
ve yıkama suları nötral oluncaya kadar bol suyla yıkandı. Krem renkli katı madde, desikatörde P₂O₅ yanında kurutulduktan sonra etil alkol-su karışımından kristallendirildi (Şekil 81) [147, 2019]. Verim 3.56 g (%75.6), e.n.: 198°C.

2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 4-[5-(4-Klorofenil)-4-etil-4H-[1,2,4]triazol-3-il sülfanil]-ftalonitril (4a) Bileşiğinin Sentezi

Üç boyunlu 100 mL'lik bir balona sırasıyla 4-nitroftalonitril (0.7 g; 4 mmol), 5-(4-klorofenil)-4-etil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (3a) (0.96 g; 4 mmol) ve susuz K₂CO₃ (3.31 g; 24 mmol) kondu. Üzerine kuru DMF (20 mL) ilave edildikten sonra şilenk sisteminde degaz işlemi yapıldı. Oda sıcaklığında renk değişimleri meydana geldikten sonra sıcaklık 80°C'ye ayarlanarak N₂(g) atmosferinde karıştırmaya başlandı. Reaksiyon, TLC (CHCl₃ : MeOH - 95:5) kontrolü yapılarak 114 saat sonra sonlandırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 200 mL buzlu su üzerine yavaşça döküldü. Karışım 1 saat karıştırıldıktan sonra krozeden süzüldü, bol su ile yıkandı ve alkolden kristallendirildi. Elde edilen açık sarı renkli madde desikatörde vakum altında kurutuldu (Şekil 82).

| | |
|---|---|
| Kapalı Formül | : C ₁₈ H ₁₂ ClN ₅ S |
| Verim | : 1.4 g (% 95.2) |
| Erime Noktası | : 217-219°C |
| IR (ATR) (cm ⁻¹) | : 3112-3058 (Ar. C-H), 2931-2959 (Alf. C-H), 2233 (C≡N), 1724 (C=N), 1592 (C=C), 1426, 1346, 1276 (C-S), 1092, 855, 729, 709 |
| ¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm) | : 9.03-8.99 (m, 2H, Ar-H), 7.94-7.92 (d, 2H, Ar-H), 7.80-7.72 (m, 1H, Ar-H), 7.64-7.59 (m, 1H, Ar-H), 7.56-7.54 (s, 1H, Ar-H), 4.16 (q, 2H, CH ₂), 1.31 (t, 3H, CH ₃) |
| ¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm) | : 167.69, 156.08, 144.87, 141.01, 137.26, 133.98, 131.98, 129.95, 126.53, 125.92, 116.94, 116.43, 114.87, 114.06, 40.63, 16.19 |
| MALDI-TOF-MS (m/z) | : Hesaplanan : 365.84 / Bulunan : 366 [M] ⁺ |



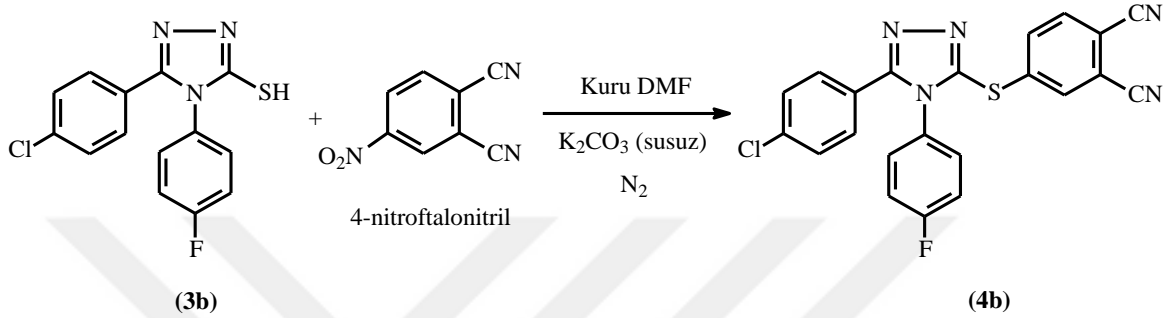
Şekil 82. 4a Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.4.2. 4-[5-(4-Klorofenil)-4-(4-florofenil)-4H-[1,2,4]triazol-3-il sülfanil]-ftalonitril (4b) Bileşiğinin Sentezi

100 mL'lik iki boyunlu bir balona sırasıyla 4-nitroftalonitril (0.7 g; 4 mmol), 5-(4-klorofenil)-4-(4-florofenil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (3b) (1.22 g; 4 mmol) ve susuz K_2CO_3 (3.31 g; 24 mmol) kondu. Üzerine kuru DMF (40 mL) ilave edilerek; şilenk sisteminde degaz işlemi yapıldı. Daha sonra ortamın sıcaklığı $80^\circ C$ 'ye ayarlanarak, $N_2(g)$ atmosferi altında karıştırma işlemine başlandı. Reaksiyon, TLC ($CHCl_3$: MeOH - 95:5) ile kontrol edilerek, 123 saat sonunda sonlandırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra; 200 mL buzlu su üzerine yavaş yavaş döküldü. Krem renkli bir karışım meydana geldi. Bu haliyle 1 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına gelen karışım krozedden süzülde, bol suyla yıkandı. Vakumda kurutulduktan sonra etil alkolden kristallendirildi. Elde edilen krem renkli katı madde desikatörde vakum altında kurutuldu (Şekil 83).

| | |
|---|---|
| Kapalı Formül | : $C_{22}H_{11}ClFN_5S$ |
| Verim | : 1.53 g (% 88.9) |
| Erime Noktası | : $233-236^\circ C$ |
| IR (ATR) (cm^{-1}) | : 3087-3025 (Ar. C-H), 2235 ($C\equiv N$), 1600 ($C=N$), 1586 ($C=C$), 1508, 1468, 1442, 1221 ($C-S$), 1093, 845, 831, 746, 726 |
| 1H -NMR ($CDCl_3$), (δ :ppm) | : 7.76 (s, 2H, Ar-H), 7.72 (s, 1H, Ar-H), 7.40-7.36 (m, 1H, Ar-H), 7.34-7.28 (m, 1H, Ar-H), 7.24-7.20 (m, 4H, Ar-H), 7.16-7.12 (m, 2H, Ar-H), |

| | |
|---|---|
| $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) | : 164.59, 162.07, 155.56, 147.07, 137.06, 133.85, 133.19, 133.17, 129.52, 129.33, 129.24, 124.10, 117.68, 117.45, 116.84, 114.77, 114.46, 114.42 |
| MALDI-TOF-MS (m/z) | : Hesaplanan : 431.87 / Bulunan : 432 $[\text{M}]^+$ |



Şekil 83. 4b Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.4.3. Metalsiz Ftalosiyanın (H_2Pc) (5a1) Bileşiğinin Sentezi

Bir ftalosiyanın tüpüne sırasıyla, nitril türevi (4a) (0.20 g; 0.55 mmol), kuru n-pentanol (5 mL), 1,8-diazabisiklo(5.4.0)-undek-7-en (DBU) (4-5 damla) kondu. Daha sonra, reaksiyon ortamı degaz edilip; sıcaklık 155°C 'ye ayarlanarak $\text{N}_2(\text{g})$ atmosferinde karıştırıldı. 30 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak; karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı yaklaşık 10 mL metanol üzerine döküldükten sonra, oluşan çökelek por4 krozeden süzüldü. Bolca metanolla yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil renkli metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) (5a1), kolon kromatografisi uygulanarak önce kloroform, sonra kloroform : metanol (95:5) çözücü sistemleriyle saflaştırıldı (Şekil 84).

| | |
|-------------------------------|--|
| Kapalı Formül | : $\text{C}_{72}\text{H}_{50}\text{Cl}_4\text{N}_{20}\text{S}_4$ |
| Verim | : 0.16 g (% 78.1) |
| Erime Noktası | : $>300^\circ\text{C}$ |
| IR (ATR) (cm^{-1}) | : 3286 (N–H), 3072-3045 (Ar. C–H), 2974-2872 (Alf. C–H), 1716-1572 (C=N), 1460-1424 (C=C), 1380, 1272 (C–S), 1093, 1010, 966, 894, 828, 741, 665 |

| | |
|--|---|
| $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) | : 8.81 (b, 4H, Ar-H), 8.09 (s, 8H, Ar-H), 7.79-7.71 (m, 8H, Ar-H), 7.52 (s, 8H, Ar-H), 4.49-4.31 (m, 8H, CH_2), 1.67 (s, 12H, CH_3) |
| $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) | : 155.52, 136.58, 129.81, 129.39, 91.02, 41.02, 40.05, 29.53, 15.67 |
| UV-vis (CHCl_3), λ_{maks} nm (log ϵ) | : 706 (9.02), 672 (4.99), 643 (4.69), 618 (4.50), 343 (4.85) |
| MALDI-TOF-MS (m/z) | : Hesaplanan : 1465.38 / Bulunan: 1431.117 $[\text{M-Cl}]^+$ |

2.4.4. Zn(II) Ftalosiyenin (5a2) Bileşiminin Sentezi

Bir ftalosiyenin tüpüne sırasıyla, nitril türevi (4a) (0.20 g; 0.55 mmol), susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (0.046 g; 0.25 mmol), kuru n-pentanol (5 mL), 1,8-diazabisiklo(5.4.0)-undek-7-en (DBU) (4-5 damla) kondu. Daha sonra, reaksiyon ortamı degaz edilip; sıcaklık 155°C 'ye ayarlanarak $\text{N}_2(\text{g})$ atmosferinde karıştırıldı. 30 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak; karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı yaklaşık 10 mL metanol üzerine döküldükten sonra, oluşan çökelek por4 krozeden süzüldü. Bolca metanolle yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil renkli ZnPc (5a2) bileşiği, kolon kromatografisi uygulanarak önce kloroform, sonra kloroform : metanol (95:5) çözücü sistemleriyle saflaştırıldı (Şekil 84).

| | |
|--|--|
| Kapalı Formül | : $\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{N}_{20}\text{S}_4\text{Zn}$ |
| Verim | : 0.14 g (% 67.2) |
| Erime Noktası | : $>300^\circ\text{C}$ |
| IR (ATR) (cm^{-1}) | : 3043 (Ar. C-H), 2972-2870 (Alf. C-H), 1717-1602 (C=N), 1487-1462 (C=C), 1422, 1336, 1263 (C-S), 1091, 1040, 905, 872, 743 |
| $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) | : 9.79 (b, 4H, Ar-H), 8.95 (b, 8H, Ar-H), 7.91 (m, 8H, Ar-H), 7.67 (b, 8H, Ar-H), 4.47-4.26 (m, 8H, CH_2), 1.61 (s, 12H, CH_3) |

| | |
|--|---|
| $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) | : 185.62, 167.31, 151.07, 136.58, 136.50, 129.76, 129.74, 124.58, 124.50 |
| UV-vis (DMSO), λ_{maks} nm ($\log\epsilon$) | : 687 (4.98), 657 (4.31), 620 (4.29), 358 (4.60) |
| MALDI-TOF-MS (m/z) | : Hesaplanan : 1532.74 / Bulunan : 1497.317 [M-Cl] $^+$ |

2.4.5. Pb(II) Ftalosiyenin (5a3) Bileşiminin Sentezi

Bir ftalosiyenin tüpüne sırasıyla, nitril türevi (4a) (0.20 g; 0.55 mmol), susuz $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (0.081 g; 0.25 mmol), kuru n-pentanol (5 mL), 1,8-diazabisiklo(5.4.0)-undek-7-en (DBU) (4-5 damla) kondu. Daha sonra, reaksiyon ortamı degaz edilip; sıcaklık 155°C 'ye ayarlanarak $\text{N}_2(\text{g})$ atmosferinde karıştırıldı. 30 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak; karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı yaklaşık 10 mL metanol üzerine döküldükten sonra, oluşan çökelek por4 krozeden süzüldü. Bolca metanolle yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil renkli PbPc (5a3) bileşiği, kolon kromatografisi uygulanarak önce kloroform, sonra kloroform : metanol (95:5) çözücü sistemleriyle saflaştırıldı (Şekil 84).

| | |
|--|---|
| Kapalı Formül | : $\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{N}_{20}\text{PbS}_4$ |
| Verim | : 0.16 g (% 71.3) |
| Erime Noktası | : $>300^\circ\text{C}$ |
| IR (ATR) (cm^{-1}) | : 3048 (Ar. C-H), 2975-2875 (Alf. C-H), 1708-1599 (C=N), 1482-1422 (C=C), 1315, 1177 (C-S), 1083, 1011, 900, 826, 739, 725 |
| $^1\text{H-NMR}$ (DMSO), (δ :ppm) | : 8.88 (b, 4H, Ar-H), 8.32 (b, 8H, Ar-H), 7.76 (m, 16H, Ar-H), 4.15-4.31 (m, 8H, CH_2), 1.33 (b, 12H, CH_3) |
| $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO), (δ :ppm) | : 155.15, 153.44, 148.36, 135.72, 130.72, 129.63, 126.42, 93.23, 79.64, 61.05, 15.71, 13.64 |
| UV-vis (DMSO), λ_{maks} nm ($\log\epsilon$) | : 716 (4.97), 644 (4.19), 356 (4.45) |

MALDI-TOF-MS (m/z) : Hesaplanan : 1676.56 / Bulunan : 1433.556
[M-Pb-Cl]⁺

2.4.6. Co(II) Ftalosiyenin (5a4) Bileşiminin Sentezi

Bir ftalosiyenin tüpüne sırasıyla, nitril türevi (4a) 0.20 g; 0.55 mmol), susuz CoCl₂ (0.032 g; 0.25 mmol), kuru n-pentanol (5 mL), 1,8-diazabisiklo(5.4.0)-undek-7-en (DBU) (4-5 damla) kondu. Daha sonra, reaksiyon ortamı degaz edilip; sıcaklık 155°C'ye ayarlanarak N₂(g) atmosferinde karıştırıldı. 30 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak; karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı yaklaşık 10 mL metanol üzerine döküldükten sonra, oluşan çökelek por4 krozeden süzüldü. Bolca metanolla yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil renkli CoPc (5a4) bileşiği, kolon kromatografisi uygulanarak önce kloroform, sonra kloroform : metanol (95:5) çözücü sistemleriyle saflaştırıldı (Şekil 84).

Kapalı Formül : C₇₂H₄₈Cl₄CoN₂₀S₄
Verim : 0.11 g (% 52.9)
Erime Noktası : >300°C
IR (ATR) (cm⁻¹) : 3034 (Ar. C-H), 2963-2854 (Alf. C-H), 1728-1603 (C=N), 1488-1421 (C=C), 1381, 1260 (C-S), 1092, 1012, 928, 827, 766, 750
UV-vis (DMSO), λ_{maks} nm (logε) : 688 (4.27), 619 (3.58), 358 (3.97)
MALDI-TOF-MS (m/z) : Hesaplanan : 1522.29 / Bulunan : 1522.495 [M]⁺

2.4.7. Cu(II) Ftalosiyenin (5a5) Bileşiminin Sentezi

Bir ftalosiyenin tüpüne sırasıyla, nitril türevi (4a) (0.20 g; 0.55 mmol), susuz CuCl₂ (0.034 g; 0.25 mmol), kuru n-pentanol (5 mL), 1,8-diazabisiklo(5.4.0)-undek-7-en (DBU) (4-5 damla) kondu. Daha sonra, Reaksiyon ortamı degaz edildikten sonra; sıcaklık 155°C'ye ayarlanarak N₂(g) atmosferinde karıştırıldı. 30 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak; karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı yaklaşık 10 mL metanol üzerine döküldükten sonra, oluşan çökelek por4 krozeden süzüldü. Bolca metanolla yıkandıktan sonra

desikatörde kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil renkli CuPc (5a5) bileşiği, kolon kromatografisi uygulanarak önce kloroform, sonra kloroform : metanol (95:5) çözücü sistemleriyle saflaştırıldı (Şekil 84).

| | |
|--|---|
| Kapalı Formül | : $C_{72}H_{48}Cl_4CuN_{20}S_4$ |
| Verim | : 0.10 g (% 47.9) |
| Erime Noktası | : $>300^{\circ}C$ |
| IR (ATR) (cm^{-1}) | : 3061-3037 (Ar. C–H), 2966-2872 (Alf. C–H) 1715-1601 (C=N), 1460-1423 (C=C), 1341, 122 (C–S), 1140, 1093, 1012, 917, 828, 799, 743 |
| UV-vis (DMSO), λ_{maks} nm ($\log \epsilon$) | : 685 (4.66), 620 (4.22), 341 (4.38) |
| MALDI-TOF-MS (m/z) | : Hesaplanan : 1526.91 / Bulunan : 1588.439 [M+Na+K] ⁺ |

2.4.8. Metalsiz Ftalosiyenin (H₂Pc) (5b1) Bileşiğinin Sentezi

Bir ftalosiyenin tüpüne sırasıyla, nitril türevi (4b) (0.20 g; 0.46 mmol), kuru n-pentanol (5 mL), 1,8-diazabisiklo(5.4.0)-undek-7-en (DBU) (4-5 damla) kondu. Daha sonra, reaksiyon ortamı degaz edilip; sıcaklık $155^{\circ}C$ 'ye ayarlanarak $N_2(g)$ atmosferinde karıştırıldı. 30 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak; karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı yaklaşık 10 mL metanol üzerine döküldükten sonra, oluşan çökelek por4 krozeden süzüldü. Bolca metanolle yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil renkli metalsiz ftalosiyenin (H₂Pc) (5b1), kolon kromatografisi uygulanarak önce kloroform, sonra kloroform : metanol (95:5) çözücü sistemleriyle saflaştırıldı (Şekil 84).

| | |
|-------------------------|--|
| Kapalı Formül | : $C_{88}H_{46}Cl_4F_4N_{20}S_4$ |
| Verim | : 0.15 g (% 74.9) |
| Erime Noktası | : $>300^{\circ}C$ |
| IR (katı) (cm^{-1}) | : 3286 (N–H), 3070-3034 (Ar. C–H), 1722-1601 (C=N), 1570-1508 (C=C), 1457, 1426, 1311, 1224 (C–S), 1092, 1013, 971, 820, 744 |

| | |
|--|--|
| $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) | : 8.97 (b, 12H, Ar-H), 8.33 (b, 16H, Ar-H), 7.81-7.67 (b, 16H, Ar-H) |
| $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) | : 163.95, 161.95, 154.95, 150.09, 136.36, 129.49, 128.91, 124.75, 123.31, 118.31, 117.14, 29.88, 29.71 |
| UV-vis (CHCl_3), λ_{maks} nm (log ϵ) | : 706 (4.99), 671 (4.98), 644 (4.77), 610 (4.56), 345 (4.95) |
| MALDI-TOF-MS (m/z) | : Hesaplanan : 1732.51 / Bulunan : 1696.809 [M-Cl] $^+$ |

2.4.9. Zn(II) Ftalosiyenin (5b2) Bileşiminin Sentezi

Bir ftalosiyenin tüpüne sırasıyla, nitril türevi (4b) (0.20 g; 0.46 mmol), susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (0.037 g; 0.20 mmol), kuru n-pentanol (5 mL), 1,8-diazabisiklo(5.4.0)-undek-7-en (DBU) (4-5 damla) kondu. Daha sonra, reaksiyon ortamı degaz edilip; sıcaklık 155°C 'ye ayarlanarak $\text{N}_2(\text{g})$ atmosferinde karıştırıldı. 30 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak; karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı yaklaşık 10 mL metanol üzerine döküldükten sonra, oluşan çökelek por4 krozeden süzüldü. Bolca metanolle yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil renkli ZnPc (5b2) bileşiği, kolon kromatografisi uygulanarak önce kloroform, sonra kloroform : metanol (95:5) çözücü sistemleriyle saflaştırıldı (Şekil 84).

| | |
|---|---|
| Kapalı Formül | : $\text{C}_{88}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{F}_4\text{N}_{20}\text{S}_4\text{Zn}$ |
| Verim | : 0.16 g (% 77.1) |
| Erime Noktası | : $>300^\circ\text{C}$ |
| IR (ATR) (cm^{-1}) | : 3072-3035 (Ar. C-H), 1718-1599 (C=N), 1508-1486 (C=C), 1426, 1385, 1320, 1258, 1224 (C-S), 1090, 1038, 819, 744, 683. |
| $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) | : 9.22 (b, 28H, Ar-H), 8.03 (m, 8H, Ar-H), 7.54-7.29 (m, 8H, Ar-H) |
| $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) | : 176.81, 164.30, 129.35, 129.34, 117.26, 116.91, 63.09, 30.60, 27.88, 22.45, 14.04 |

| | |
|--|--|
| UV-vis (DMF), λ_{maks} nm (log ϵ) | : 692 (9.02), 624 (4.44), 356 (4.82) |
| MALDI-TOF-MS (m/z) | : Hesaplanan : 1795.88 / Bulunan : 1760.608 [M-Cl] ⁺ |

2.4.10. Pb(II) Ftalosiyenin (5b3) Bileşiminin Sentezi

Bir ftalosiyenin tüpüne sırasıyla, nitril türevi (4b) (0.20 g; 0.46 mmol), susuz Pb(CH₃COOH)₂ (0.065 g; 0.20 mmol), kuru n-pentanol (5 mL), 1,8-diazabisiklo(5.4.0)-undek-7-en (DBU) (4-5 damla) kondu. Daha sonra, reaksiyon ortamı degaz edilip; sıcaklık 155°C'ye ayarlanarak N₂(g) atmosferinde karıştırıldı. 30 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak; karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı yaklaşık 10 mL metanol üzerine döküldükten sonra, oluşan çökelek por4 krozeden süzüldü. Bolca metanolle yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil renkli PbPc (5b3) bileşiği, kolon kromatografisi uygulanarak önce kloroform, sonra kloroform : metanol (95:5) çözücü sistemleriyle saflaştırıldı (Şekil 84).

| | |
|--|---|
| Kapalı Formül | : C ₈₈ H ₄₄ Cl ₄ F ₄ N ₂₀ PbS ₄ |
| Verim | : 0.14 g (% 63.3) |
| Erime Noktası | : >300°C |
| IR (ATR) (cm ⁻¹) | : 3073-3031 (Ar. C-H), 1763-1596 (C=N), 1572-1508 (C=C), 1486, 1412, 1332, 1279, 1220 (C-S), 1082, 965, 818, 741, 717. |
| ¹ H-NMR (DMSO-d ₆), (δ:ppm) | : 9.23 (b, 12H, Ar-H), 8.44 (s, 8H, Ar-H), 8.33 (s, 8H, Ar-H), 8.01 (s, 16H, Ar-H) |
| ¹³ C-NMR (DMSO-d ₆), (δ:ppm) | : 146.00, 142.28, 134.86, 134.15, 130.48, 129.70, 129.31, 117.25, 11.91, 115.57, 80.37, 71.56, 61.36, 34.97, 32.60, 28.19, 22.42, 14.28 |
| UV-vis (DMF), λ_{maks} nm (log ϵ) | : 716 (4.78), 651 (4.25), 359 (4.62) |
| MALDI-TOF-MS (m/z) | : Hesaplanan : 1939.70 / Bulunan : 1697.514 [M-Pb-Cl] ⁺ |

2.4.11. Co(II) Ftalosiyenin (5b4) Bileşiminin Sentezi

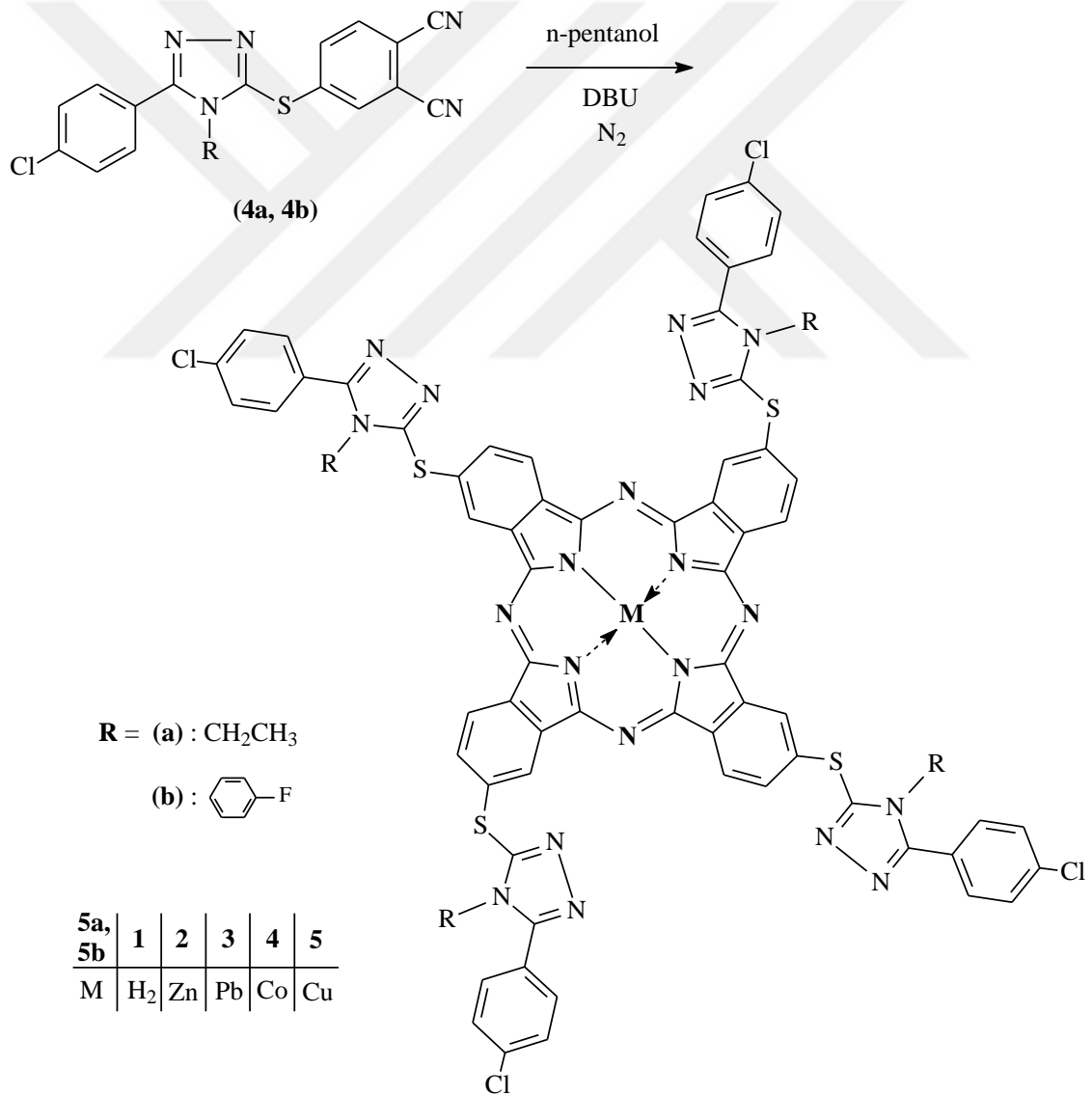
Bir ftalosiyenin tüpüne sırasıyla, nitril türevi (4b) (0.20 g; 0.46 mmol), susuz CoCl₂ (0.026 g; 0.20 mmol), kuru n-pentanol (5 mL), 1,8-diazabisiklo(5.4.0)-undek-7-en (DBU) (4-5 damla) kondu. Daha sonra, reaksiyon ortamı degaz edilip; sıcaklık 155°C'ye ayarlanarak N₂(g) atmosferinde karıştırıldı. 30 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak; karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı yaklaşık 10 mL metanol üzerine döküldükten sonra, oluşan çökelek por4 krozeden süzüldü. Bolca metanolla yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil renkli CoPc (5b4) bileşiği, kolon kromatografisi uygulanarak önce kloroform, sonra kloroform : metanol (95:5) çözücü sistemleriyle saflaştırıldı (Şekil 84).

| | |
|---|--|
| Kapalı Formül | : C ₈₈ H ₄₄ Cl ₄ CoF ₄ N ₂₀ S ₄ |
| Verim | : 0.15 g (% 72.5) |
| Erime Noktası | : >300°C |
| IR (ATR) (cm ⁻¹) | : 3075 (Ar. C-H), 1724-1600 (C=N), 1508-1456 (C=C), 1429, 1398, 1311, 1225 (C-S), 1093, 1044, 930, 820, 833, 749, 664. |
| UV-vis (DMF), λ _{maks} nm (logε) | : 690 (4.90), 623 (4.14), 358 (4.55) |
| MALDI-TOF-MS (m/z) | : Hesaplanan : 1786.43 / Bulunan : 1786.793 [M] ⁺ |

2.4.12. Cu(II) Ftalosiyenin (5b5) Bileşiminin Sentezi

Bir ftalosiyenin tüpüne sırasıyla, nitril türevi (4b) (0.20 g; 0.46 mmol), susuz CuCl₂ (0.027 g; 0.20 mmol), kuru n-pentanol (5 mL), 1,8-diazabisiklo(5.4.0)-undek-7-en (DBU) (4-5 damla) kondu. Daha sonra, Reaksiyon ortamı degaz edildikten sonra; sıcaklık 155°C'ye ayarlanarak N₂(g) atmosferinde karıştırıldı. 30 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak; karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı yaklaşık 10 mL metanol üzerine döküldükten sonra, oluşan çökelek por4 krozeden süzüldü. Bolca metanolla yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil renkli CuPc (5b5) bileşiği, kolon kromatografisi uygulanarak önce kloroform, sonra kloroform : metanol (95:5) çözücü sistemleriyle saflaştırıldı (Şekil 84).

| | |
|---|---|
| Kapalı Formül | : C ₈₈ H ₄₄ Cl ₄ CuF ₄ N ₂₀ S ₄ |
| Verim | : 0.11 (% 53.0) |
| Erime Noktası | : >300°C |
| IR (ATR) (cm ⁻¹) | : 3068-3034 (Ar. C–H), 1716-1601 (C=N), 1508-1456 (C=C), 1428, 1394, 1233 (C–S), 1093, 1042, 919, 828, 764, 745, 688. |
| UV-vis (DMF), λ _{maks} nm (logε) | : 681 (9.09), 652 (4.30), 353 (4.61) |
| MALDI-TOF-MS (m/z) | : Hesaplanan : 1791.04 / Bulunan : 1853.044 [M+Na+K] ⁺ |



Şekil 84. 5a(1-5) ve 5b(1-5) Ftalosiyanın bileşiklerinin genel sentezi

3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında, literatürde kayıtlı olmayan 12 adet yeni bileşik sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılması sırasında IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MALDI-TOF kütle spektral verileri değerlendirilmiştir. Bileşiklerin IR spektrumları ATR tekniğiyle alınmıştır. Söz konusu 12 adet yeni bileşik içerisindeki 10 adet ftalosiyanın bileşiğinin UV-vis spektrumları Tablo 7’de belirtilen çözücüler içerisinde, 1x10⁻⁵ mol/L konsantrasyonlarda alınmıştır. Ayrıca, UV-vis spektrumlarında maksimum absorbanza (λ_{\max}) karşılık gelen molar absorplama katsayılarının logaritmaları (log ϵ) hesaplanmıştır. NMR ölçümleri sırasında, dötero kloroform (CDCl₃) ve dötero dimetilsülfoksit (DMSO-d₆) çözücüleri kullanılmıştır.

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekansları (ν : dalga sayısı, cm⁻¹)

| Bileşik | N-H | Ar. C-H | Alif. C-H | C≡N | C=N | C=C | C-S |
|---------|------|-----------|-----------|------|-----------|-----------|------|
| 4a | | 3112-3058 | 2931-2959 | 2233 | 1724 | 1592 | 1276 |
| 5a1 | 3286 | 3072-3045 | 2974-2872 | | 1716-1572 | 1460-1424 | 1272 |
| 5a2 | | 3043 | 2972-2870 | | 1717-1602 | 1487-1462 | 1263 |
| 5a3 | | 3048 | 2975-2875 | | 1708-1599 | 1482-1422 | 1177 |
| 5a4 | | 3034 | 2963-2854 | | 1728-1603 | 1488-1421 | 1260 |
| 5a5 | | 3061-3037 | 2966-2872 | | 1715-1601 | 1460-1423 | 1222 |
| 4b | | 3087-3025 | | 2235 | 1600 | 1586 | 1221 |
| 5b1 | 3286 | 3070-3034 | | | 1722-1601 | 1570-1508 | 1224 |
| 5b2 | | 3072-3035 | | | 1718-1599 | 1508-1486 | 1224 |
| 5b3 | | 3073-3031 | | | 1763-1596 | 1572-1508 | 1220 |
| 5b4 | | 3075 | | | 1724-1600 | 1508-1456 | 1225 |
| 5b5 | | 3068-3034 | | | 1716-1601 | 1508-1456 | 1233 |

Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin UV-vis. spektral değerleri.

| Bileşik | Çözücü | λ_{\max} (Log ϵ) | | | | |
|---------|-------------------|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| 5a1 | CHCl ₃ | 706 (9.02) | 672 (4.99) | 643 (4.69) | 618 (4.50) | 343 (4.85) |
| 5a2 | DMSO | — | 687 (4.98) | 657 (4.31) | 620 (4.29) | 358 (4.60) |
| 5a3 | DMSO | 716 (4.97) | — | 644 (4.19) | — | 356 (4.45) |
| 5a4 | DMSO | — | 688 (4.27) | — | 619 (3.58) | 358 (3.97) |
| 5a5 | DMSO | — | 685 (4.66) | — | 620 (4.22) | 341 (4.38) |
| 5b1 | CHCl ₃ | 706 (4.99) | 671 (4.98) | 644 (4.77) | 610 (4.56) | 345 (4.95) |
| 5b2 | DMF | — | 692 (9.02) | — | 624 (4.44) | 356 (4.82) |
| 5b3 | DMF | 716 (4.78) | — | 651 (4.25) | — | 359 (4.62) |
| 5b4 | DMF | — | 690 (4.90) | — | 623 (4.14) | 358 (4.55) |
| 5b5 | DMF | — | 681 (9.09) | 652 (4.30) | 613 (4.35) | 353 (4.61) |

Tablo 8. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektral değerleri.

| Bileşik | Kimyasal Kayma Değerleri (δ : ppm) | | |
|---------|---|-------------------------------------|---------------------------------|
| | Aromatik H | CH ₂ | CH ₃ |
| 4a | 9.03-8.99 (m, 2H); 7.94-7.92 (d, 2H); 7.80-7.72 (d, 1H); 7.64-7.59 (d, 1H); 7.56-7.54 (d, 1H); 4.16 (k, 2H), 1.31 (t, 3H) | 4.16 (k, 2H) | 1.31 (t, 3H) |
| 5a1 | 8.81 (b, 4H, Ar-H), 8.09 (s, 8H, Ar-H), 7.79-7.71 (m, 8H, Ar-H), 7.52 (s, 8H, Ar-H) | 4.49-4.31 (m, 8H, CH ₂) | 1.67 (s, 12H, CH ₃) |
| 5a2 | 9.79 (b, 4H, Ar-H), 8.95 (b, 8H, Ar-H), 7.91 (m, 8H, Ar-H), 7.67 (b, 8H, Ar-H) | 4.47-4.26 (m, 8H, CH ₂) | 1.61 (s, 12H, CH ₃) |
| 5a3 | 8.88 (b, 4H, Ar-H), 8.32 (b, 8H, Ar-H), 7.76 (m, 16H, Ar-H) | 4.15-4.31 (m, 8H, CH ₂) | 1.33 (b, 12H, CH ₃) |
| 4b | 7.76 (s, 2H); 7.72 (s, 1H); 7.40-7.36 (d, 1H); 7.34-7.28 (d, 1H); 7.24-7.20 (m, 4H); 7.16-7.12 (m, 2H) | — | — |
| 5b1 | 8.97 (b, 12H, Ar-H), 8.33 (b, 16H, Ar-H), 7.81-7.67 (b, 16H, Ar-H) | — | — |

Tablo 8'in devamı

| Bileşik | Kimyasal Kayma Değerleri (δ : ppm) | | |
|---------|---|-----------------|-----------------|
| | Aromatik H | CH ₂ | CH ₃ |
| 5b2 | 9.22 (b, 28H, Ar-H), 8.03 (m, 8H, Ar-H), 7.54-7.29 (m, 8H, Ar-H) | — | — |
| 5b3 | 9.23 (b, 12H, Ar-H), 8.44 (s, 8H, Ar-H), 8.33 (s, 8H, Ar-H), 8.01 (s, 16H, Ar-H) | — | — |

Tablo 9. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin ¹³C-NMR spektral değerleri.

| Bileşik | Kimyasal Kayma Değerleri (δ : ppm) |
|---------|---|
| 4a | 167.69, 156.08, 144.87, 141.01, 137.26, 133.98, 131.98, 129.35, 126.53, 125.92, 116.94, 116.43, 114.87, 114.06, 40.63, 16.19 |
| 5a1 | 155.52, 136.58, 129.81, 129.39, 91.02, 41.02, 40.05, 29.53, 15.67 |
| 5a2 | 185.62, 167.31, 151.07, 136.58, 136.50, 129.76, 129.74, 124.58, 124.50 |
| 5a3 | 155.15, 153.44, 148.36, 135.72, 130.72, 129.63, 126.42, 93.23, 79.64, 61.05, 15.71, 13.64 |
| 4b | 114.42, 114.46, 114.77, 116.84, 117.45, 124.10, 129.20, 129.33, 129.52, 133.17, 133.19, 133.85, 137.06, 139.76, 147.07, 155.56, 162.07, 164.59 |
| 5b1 | 163.95, 161.95, 154.95, 150.09, 136.36, 129.49, 128.91, 124.75, 123.31, 118.31, 117.14, 29.88, 29.71 |
| 5b2 | 176.81, 164.30, 129.35, 129.34, 117.26, 116.91, 63.09, 30.60, 27.88, 22.45, 14.04 |
| 5b3 | 146.00, 142.28, 134.86, 134.15, 130.48, 129.70, 129.31, 117.25, 11.91, 115.57, 80.37, 71.56, 61.36, 34.97, 32.60, 28.19, 22.42, 14.28 |

Tablo 10. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektral verileri (g/mol; m/z).

| Bileşik | Hesaplanan | Spektral veri |
|---------|------------|---------------------------------|
| 4a | 365.84 | 366 [M] ⁺ |
| 5a1 | 1465.38 | 1431.117 [M-Cl] ⁺ |
| 5a2 | 1532.74 | 1497.317 [M-Cl] ⁺ |
| 5a3 | 1676.56 | 1433.556 [M-Pb-Cl] ⁺ |
| 5a4 | 1522.29 | 1522.495 [M] ⁺ |
| 5a5 | 1526.91 | 1588.439 [M+Na+K] ⁺ |
| 4b | 431.87 | 432 [M] ⁺ |
| 5b1 | 1732.51 | 1696.809 [M-Cl] ⁺ |
| 5b2 | 1795.88 | 1760.608 [M-Cl] ⁺ |
| 5b3 | 1939.70 | 1697.514 [M-Pb-Cl] ⁺ |
| 5b4 | 1786.43 | 1786.793 [M] ⁺ |
| 5b5 | 1791.04 | 1853.044 [M+Na+K] ⁺ |

Tablo 11. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın komplekslerinin DMSO içerisindeki absorpsiyon, emisyon ve uyarılma ve spektral verileri.

| Bileşik | Çözücü | Q Bandı λ_{\max} , (nm) | Log ϵ | Emisyon λ_{em} , (nm) | Uyarılma λ_{eks} , (nm) | Stokes Kayması Δ_S , (nm) |
|----------|--------|------------------------------------|----------------|----------------------------------|------------------------------------|--|
| 5a1 | DMSO | 707, 675, 645 | 4.36 | 712 | 708 | 5 |
| 5a2 | DMSO | 687 | 5.20 | 697 | 687 | 10 |
| 5a3 | DMSO | 716 | 4.97 | - | - | - |
| 5b1 | DMSO | 707, 682, 647 | 4.72 | 713 | 706, 682 | 6 |
| 5b2 | DMSO | 689 | 4.89 | 696 | 689 | 7 |
| 5b3 | DMSO | 720 | 4.16 | - | - | - |
| Std-ZnPc | DMSO | 672 | 5.14 | 682 | 672 | 10 |

Tablo 12. Metalli ve metallsiz ftalosiyenin komplekslerinin DMSO içerisindeki fotofiziksel ve fotokimyasal verileri.

| Bileşik | Çözücü | Singlet Oksijen Kuantum Verimi (Φ_{Δ}) | Floresans Kuantum Verimi (Φ_F) | Floresans Ömrü (τ_F , ns) |
|----------|--------|--|---------------------------------------|---------------------------------|
| 5a1 | DMSO | 0.12 | 0.30 | 3.10 |
| 5a2 | DMSO | 0.72 | 0.24 | 2.58 |
| 5a3 | DMSO | 0.27 | - | - |
| 5b1 | DMSO | 0.09 | 0.20 | 3.59 |
| 5b2 | DMSO | 0.62 | 0.15 | 2.67 |
| 5b3 | DMSO | 0.12 | - | - |
| Std-ZnPc | DMSO | 0.67 | 0.17 | 3.99 |

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

Bu tez çalışması sırasında literatürde kayıtlı olmayan 2'si başlangıç maddesi olmak üzere toplam 12 adet yeni bileşik sentezlenmiştir. Orijinal başlangıç maddeleri olan, 4-[5-(4-klorofenil)-4-etil-4*H*-[1,2,4]triazol-3-il sülfanil]-ftalonitril (4a) ve 4-[5-(4-florofenil)-4-*H*-[1,2,4]triazol-3-il sülfanil]-ftalonitril (4b) bileşiklerini elde etmek amacıyla öncelikle, 4-klorobenzilhidrazid ile sırasıyla etil izotiyosiyanat ve 4-florofenil izotiyosiyanat absöü alkol ve N₂(g) ortamında 4'er saat geri soğutucu altında kaynatılarak gerçekleştirilen reaksiyonları sonucunda (2a) ve (2b) bileşikleri elde edildi.

1-(4-Klorobenzoil)-4-etil-tiyosemikarbazid (2a) ve 1-(4-klorobenzoil)-4-(4-floro-fenil)-tiyosemikarbazid (2b) bileşiklerine ayrı ayrı 2M NaOH çözeltisi ilave edilerek 5'er saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve gerekli işlemler uygulandıktan sonra sırasıyla 5-(4-klorofenil)-4-etil-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol (3a) ve 5-(4-klorofenil)-4-(4-florofenil)-4*H*-1,2, 4-triazol-3-tiol (3b) bileşikleri elde edildi.

(3a) ve (3b) bileşiklerinin ayrı ayrı 4-nitroftalonitril ile kuru DMF ve susuz K₂CO₃ ortamında N₂(g) atmosferinde yaklaşık 5 gün süren nükleofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu sonucunda; bu çalışmamızda kullanacağımız orijinal başlangıç maddeleri olan 4-[5-(4-klorofenil)-4-etil-4*H*-[1,2,4]triazol-3-il sülfanil]-ftalonitril (4a) ve 4-[5-(4-klorofenil)-4-(4-florofenil)-4*H*-[1,2,4]triazol-3-il sülfanil]-ftalonitril (4b) bileşikleri sırasıyla elde edildi.

Yeni (4a) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; (3a) bileşiğinin yapısındaki SH grubundan kaynaklanan 3224 cm⁻¹'de gözlenen yayvan gerilim titreşimlerinin kaybolması ve bununla birlikte, 4-nitroftalonitril'deki NO₂ grubunun 1537 ve 1358 cm⁻¹'de gözlenen iki şiddetli gerilim titreşiminin de kaybolması (4a) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca (4a) bileşiğinin IR spektrumunda 2233 cm⁻¹'de görülen şiddetli gerilim titreşimi, bileşiğin yapısındaki C≡N gruplarının varlığını desteklemektedir (Ek Şekil 1). (4a) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 2), başlangıç maddesinde gözlenen SH grubuna ait 9.48 ppm'deki yayvan pikin kaybolması ve ¹³C-NMR (APT) spektrumunda (Ek Şekil 3) C≡N gruplarına ait 116.94 ve 116.43 ppm'lerde çıkan karbon pikleri bileşiğin yapısını desteklemektedir. (4a) bileşiğine ait kütle spektrumunda gözlenen 366 [M]⁺ iyon

piki, bileşiğin hesaplanan kütle değeriyle (365.84 g/mol) uyumlu olduğundan önerilen yapıyı desteklemektedir (Ek Şekil 4).

Diğer bir yeni başlangıç maddesi olan (4b) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; (3b) bileşiğinin yapısında bulunan SH grubunun 3257 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan gerilim titreşimlerinin kaybolması ve bunun yanısıra, 4-nitroftalonitril'deki NO_2 grubunun 1537 ve 1358 cm^{-1} 'de gözlenen iki şiddetli gerilim titreşiminin de kaybolması (4b) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Bununla birlikte (4b) bileşiğinin IR spektrumunda 2235 cm^{-1} 'de görülen şiddetli gerilim titreşimi, bileşiğin yapısındaki $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarının varlığını göstermektedir (Ek Şekil 26). (4b) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Ek Şekil 27), başlangıç maddesinde gözlenen SH grubuna ait 9.13 ppm 'deki yayvan pikin kaybolması ve $^{13}\text{C-NMR}$ (APT) spektrumunda (Ek Şekil 28) 114.77 ve 114.46 ppm 'lerde kuarterner karbon rezonanslarının çıkması, $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarının bileşiğin yapısında bulunduğunu desteklemektedir. Ayrıca, (4b) bileşiğine ait kütle spektrumunda gözlenen 432 [M]^+ moleküler iyon piki, bileşiğin hesaplanan kütle değeriyle (431.87 g/mol) uyumlu olduğundan önerilen yapıyı desteklemektedir (Ek Şekil 29).

Metalsiz ftalosiyenin (5a1) bileşiği, ftalonitril türevi (4a) bileşiğinin; diğer metalsiz ftalosiyenin (5b2) bileşiği ise yine bir ftalonitril türevi olan (4b) bileşiğinin ayrı ayrı kuru n-pentanol çözücüsü içerisinde, $\text{N}_2(\text{g})$ atmosferinde DBU katalizörlüğünde 155°C 'de 30 saat'lik reaksiyonlarıyla sentezlenmişlerdir. Ayrıca, yine (4a) bileşiğini kullanarak, metalli ftalosiyeninler (5a2-5); (4b) bileşiğini kullanarak da metalli ftalosiyenin bileşikler (5b2-5) sentezlenmiştir. Metalli ftalosiyeninlerin sentezleri yine kuru n-pentanol ortamında, uygun metal tuzları kullanılarak, DBU katalizörlüğünde 155°C 'de $\text{N}_2(\text{g})$ atmosferi altında, 30 saat süren reaksiyonlarla gerçekleştirilmişlerdir. Elde edilen yeni ftalosiyenin bileşikler kolon kromatografisi uygulanılarak saflaştırılmış; bileşiklerin yapıları IR, ^1H - ve $^{13}\text{C-NMR}$, UV-vis ve kütle spektral verileri yardımıyla aydınlatılmıştır.

Etil substitue yeni ftalosiyenin bileşiklerinin (5a1-5) IR spektrumları sırasıyla Ek Şekil 5, 10, 15, 20 ve 23'te görülmektedir. Bu bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde, bunların başlangıç bileşiği olan (4a) bileşiğinin IR spektrumunda görülen 2233 cm^{-1} 'deki şiddetli $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşiminin kaybolması; ftalosiyeninlerin oluşumları sırasında tetramerleşmenin meydana geldiğini desteklemektedir. 4-Florofenil substitue yeni ftalosiyenin bileşiklerinin (5b1-5) IR spektrumları, sırasıyla Ek Şekil 30, 35, 40, 45, 48'de görülmektedir. Bu bileşiklerin de IR spektrumları incelendiğinde, başlangıç bileşiği olan (4b) bileşiğinin IR

spektrumunda 2235 cm^{-1} 'de görülen şiddetli $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşiminin kaybolması; ftalosiyanın merkez halkasının meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

Metalsiz ftalosiyanınların (5a1 ve 5b1) IR spektrumlarının (Ek Şekil 5 ve 30) her ikisinde de 3286 cm^{-1} 'de gözlenen titreşimler, halka içi NH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Sentezi gerçekleştirilen metalsiz (5a1 ve 5b1) ve metalli (5a2, 3 ve 5b2, 3) ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (sırasıyla Ek Şekil 6, 31 ve 11, 16, 36, 41) başlangıç bileşik-leri olan (4a ve 4b) bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına (Ek Şekil 2, 27) genel olarak benzerdir.

Etil substitue ftalosiyanınların (5a1-3), $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları (Ek Şekil 7, 12 ve 17) incelendiğinde başlangıç maddeleri olan ftalonitril türevinin (4a) yapısındaki $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait 116.94 ve 116.43 ppm'de gözlenen (Ek Şekil 3) kuarterner karbon rezonanslarının kaybolması, söz konusu bileşiklerin yapılarını desteklemektedir. Diğer seriyi oluşturan 4-florofenil substitue ftalosiyanınların (5b1-3), $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları (Ek Şekil 31, 36 ve 41) incelendiğinde; bunların başlangıç maddeleri olan ftalonitril türevinin (4b) yapısındaki $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait 114.77 ve 114.46 ppm'de gözlenen (Ek Şekil 28) kuarterner karbon rezonanslarının kaybolması, bu seri yeni ftalosiyanınların yapılarını desteklemektedir. Co(II) ve Cu(II) iyonlarının paramagnetik olması nedeniyle NMR spektrumları alınmamıştır.

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin kütle spektrumları incelendiğinde; (4a) üzerinden sentezlenen metalsiz ftalosiyanın (5a1) 1431.117 $[\text{M-Cl}]^+$; ve metalli ftalosiyanınlere (5a2-5) ait kütle spektral verileri sırasıyla 1497.317 $[\text{M-Cl}]^+$, 1433.556 $[\text{M-Pb-Cl}]^+$, 1522.495 $[\text{M}]^+$ ve 1588.439 $[\text{M+Na+K}]^+$ olarak gözlenmiş olup; bu sonuçların önerilen yapıları desteklediği görülmektedir (Ek Şekil 8, 13, 18, 21 ve 24). Ayrıca (4b) üzerinden sentezlenen metalsiz (5b1) 1696.809 $[\text{M-Cl}]^+$; ve metalli ftalosiyanınlere (5b2-5) ait kütle spektral verilerinin sırasıyla 1760.608 $[\text{M-Cl}]^+$, 1697.514 $[\text{M-Pb-Cl}]^+$, 1786.793 $[\text{M}]^+$ ve 1853.044 $[\text{M+Na+K}]^+$ olarak gözlenmiş ve bu sonuçların önerilen yapıları destekledikleri görülmektedir (Ek Şekil 33, 38, 43, 46 ve 49) (Tablo 10).

Sentezi gerçekleştirilen metalsiz ftalosiyanınların (5a1 ve 5b1) UV-vis spektral ölçümleri oda sıcaklığında ve CHCl_3 içerisinde yapılmıştır. (5a1) bileşiğine ait UV-vis spektrumunda 706 ve 672 nm'lerde ikiye yarılmış şekilde keskin bir Q bandı ve yanında "omuz" olarak adlandırılan 643 ve 618 nm'lerde gözlenen iki küçük absorpsiyon bandının olması metalsiz ftalosiyanınler için belirleyici özelliklerdir. Bunun yanısıra, 343 nm'de

görülen absorpsiyon ise B bandı olarak adlandırılır. B bantları, düşük enerjili moleküler orbitallerden LUMO orbitallerine geçişler sırasında meydana gelirler (Ek Şekil 9). Diğer bir metallsiz ftalosiyanın (5b1) bileşiğine ait UV-vis spektrumunda 706 ve 671 nm’lerde ikiye yarılmış şekilde keskin bir Q bandı ve yanında “omuz” olarak adlandırılan 644 ve 610 nm’lerde gözlenen iki küçük sinyalin olması metallsiz ftalosiyanın için belirleyici özelliklerdir. Söz konusu bileşiğe ait B bandı 345 nm’de gözlenmektedir (Ek Şekil 34). Ayrıca, yarılmış Q bantlarının gözlenmesi, HOMO→LUMO geçişlerinin bir sonucudur ve metallsiz ftalosiyanınlerin D_{2h} simetrisine sahip olduklarını destekler.

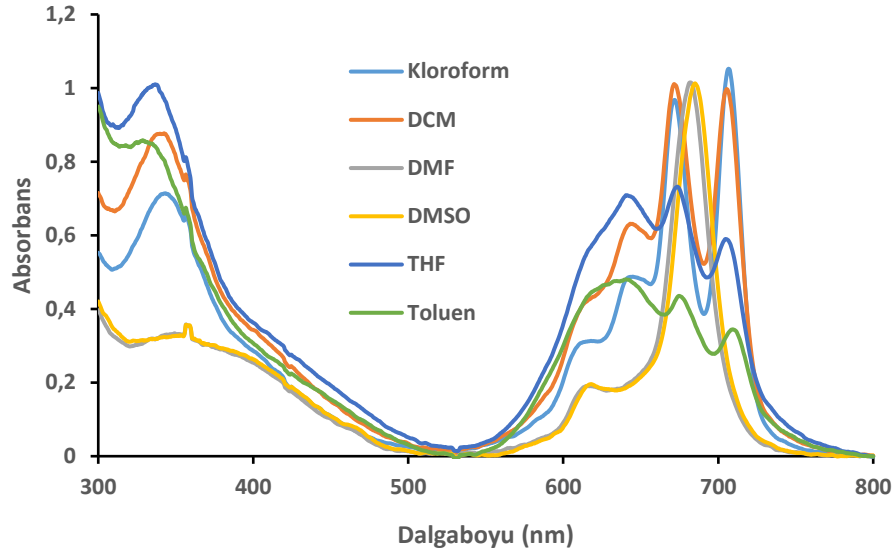
Etil substitue birinci seri metalli ftalosiyanınlerin (5a2-5) UV-vis spektrumları, bileşiklerin DMSO çözeltileri hazırlanarak oda sıcaklığında alınmış ve Q bantları sırasıyla 687, 716, 688 ve 685 nm’de şiddetli absorpsiyon bantları şeklinde gözlenmişlerdir (Ek Şekil 14, 19, 22 ve 25). 4-Florofenil substitue ikinci seri metalli ftalosiyanınlerin (5b-5) UV-vis spektrumları, bileşiklerin DMF çözeltileri hazırlanarak oda sıcaklığında alınmış ve Q bantları sırasıyla 692, 716, 690 ve 681 nm’de şiddetli absorpsiyon bantları şeklinde gözlenmişlerdir (Ek Şekil 39, 44, 47, 50). Q bantlarının metalli ftalosiyanınlerde şiddetli tek bant halinde çıkması, bu bileşiklerin yapılarının D_{4h} simetrisinde olduğunu göstermektedir.

4.2. Agregasyon Çalışmaları

4.2.1. Farklı Çözücülerdeki Agregasyon Çalışmaları

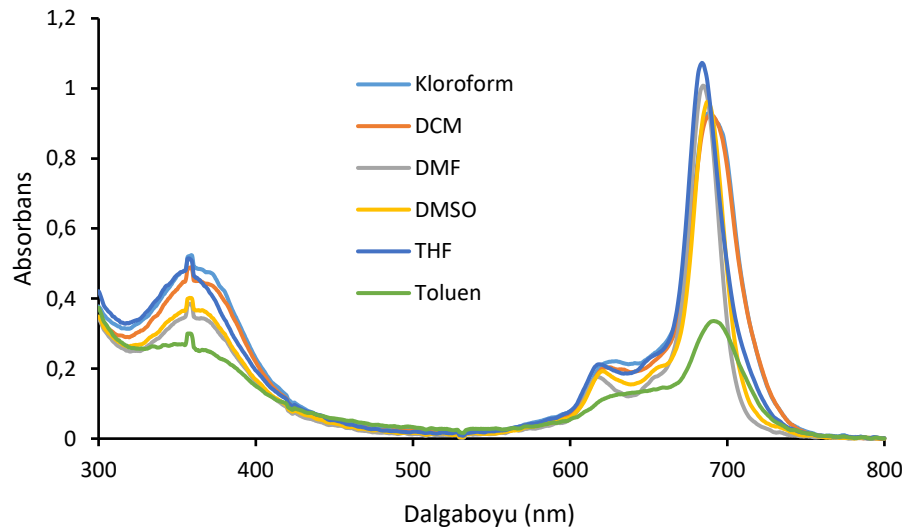
Sentezleri gerçekleştirilen ftalosiyanın bileşiklerinin (5a1-3 ve 5b1-3) agregasyon özelliklerinin araştırılması amacıyla; bileşiklerin $CHCl_3$, DCM, DMF, DMSO, THF ve toluen içerisindeki konsantrasyonları 1.0×10^{-5} mol/L olacak şekilde çözeltileri hazırlanmış, her birinin UV-vis spektrumları alınmış ve sonuçlar aşağıda yorumlanmıştır.

Etil substitue metallsiz ftalosiyanın (H_2Pc) (5a1) bileşiğinin agregasyon özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla $CHCl_3$, DCM, DMF, DMSO, THF ve toluen gibi farklı çözücüler içerisinde hazırlanan 1.0×10^{-5} mol/L konsantrasyona sahip çözeltilerinin UV-vis spektrumları alınmıştır (Şekil 85). Buna göre, (5a1) bileşiğinin $CHCl_3$, DCM, THF ve toluen çözücülerinde agregat oluşturmadığı; fakat DMF ve DMSO içerisinde agregat oluşturduğu gözlenmiştir. Ayrıca, bileşiğin DMF’de alınan UV-vis spektrumunu diğer çözücülerdeki spektrumlarla karşılaştırdığımızda THF’de maviye kayma; $CHCl_3$, DCM, DMSO ve toluende ise kırmızıya kayma olduğu gözlenmiştir.



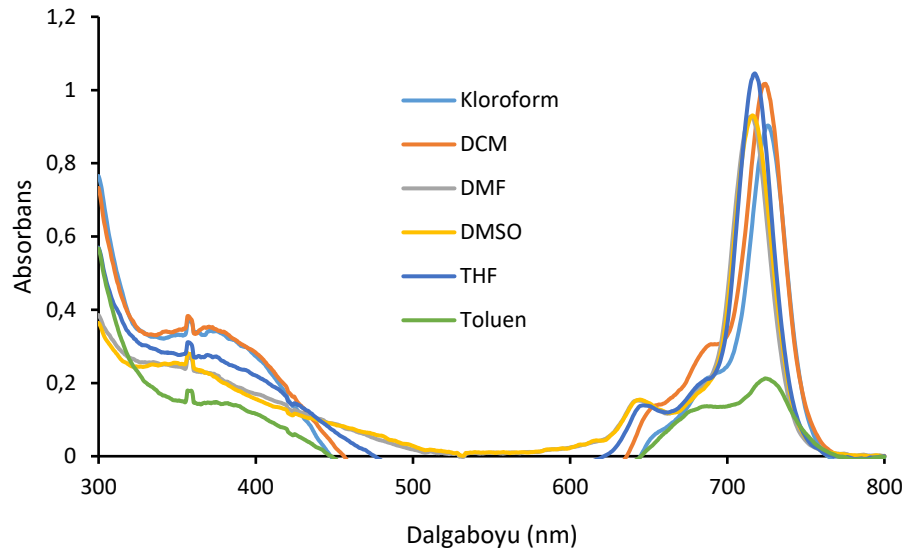
Şekil 85. Ftalosiyenin (5a1) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Etil substitue çinko ftalosiyenin (ZnPc) (5a2) bileşiğinin agregasyon özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla CHCl_3 , DCM, DMF, DMSO, THF ve toluen gibi farklı çözücüler içerisinde hazırlanan 1.0×10^{-5} mol/L konsantrasyona sahip çözeltilerinin UV-vis spektrumları alınmıştır (Şekil 86). Buna göre, (5a2) bileşiğinin sadece toluen içerisinde agregat oluşturduğu gözlenmiştir. Ayrıca, bileşiğin DMF’de alınan UV-vis spektrumunu diğer çözücülerdeki spektrumlarla karşılaştırdığımızda THF’de maviye kayma; CHCl_3 , DCM, DMSO ve toluende ise kırmızıya kayma olduğu gözlenmiştir.



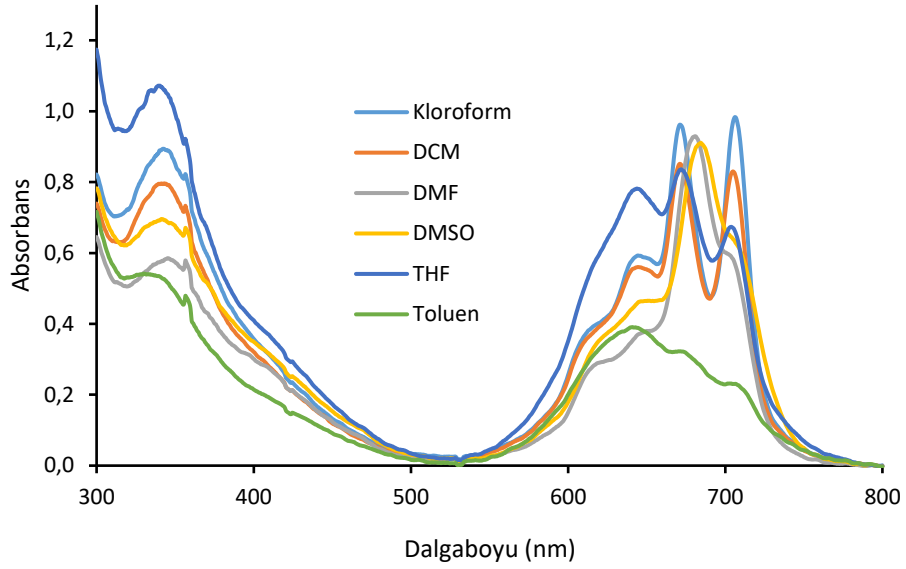
Şekil 86. Ftalosiyenin (5a2) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Etil substitue kurşun ftalosiyenin (PbPc) (5a3) bileşiğinin agregasyon özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla CHCl_3 , DCM, DMF, DMSO, THF ve toluen gibi farklı çözücüler içerisinde hazırlanan 1.0×10^{-5} mol/L konsantrasyona sahip çözeltilerinin UV-vis spektrumları alınmıştır (Şekil 87). Buna göre, (5a3) bileşiğinin sadece toluen içerisinde agregasyon meydana getirdiği gözlenmiştir. Ayrıca, bileşiğin DMF’de alınan UV-vis spektrumunu diğer çözücülerdeki spektrumlarla karşılaştırdığımızda maviye kayma gözlenmezken; CHCl_3 , DCM, DMSO, THF ve toluende ise kırmızıya kayma olduğu gözlenmiştir.



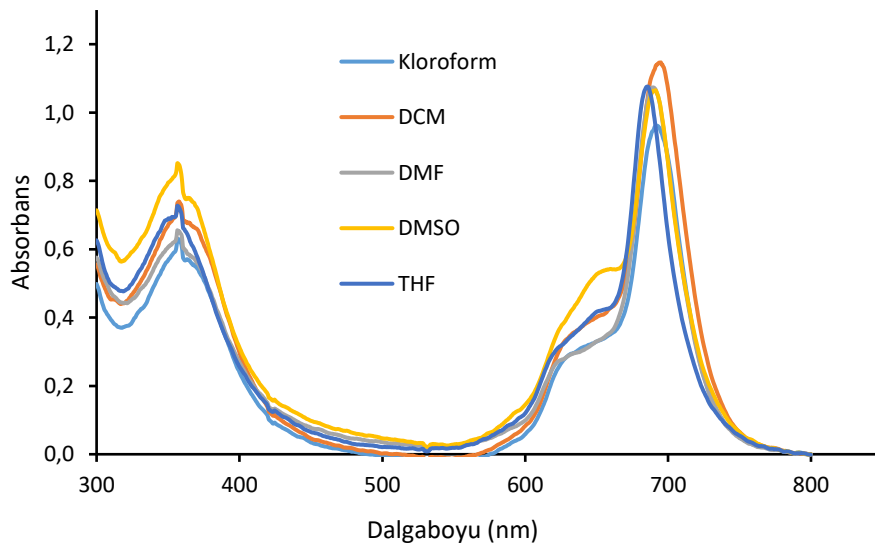
Şekil 87. Ftalosiyenin (5a3) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

4-Florofenil substitue metallsiz ftalosiyenin (H_2Pc) (5b1) bileşiğinin agregasyon özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla CHCl_3 , DCM, DMF, DMSO, THF ve toluen gibi farklı çözücüler içerisinde hazırlanan 1.0×10^{-5} mol/L konsantrasyona sahip çözeltilerinin UV-vis spektrumları alınmıştır (Şekil 88). Buna göre, (5b1) bileşiğinin CHCl_3 , DCM ve THF çözücülerinde agregat oluşturmadığı; fakat DMF, DMSO ve toluen içerisinde agregat oluşturduğu gözlenmiştir. Ayrıca, bileşiğin DMF’de alınan UV-vis spektrumunu diğer çözücülerdeki spektrumlarla karşılaştırdığımızda CHCl_3 , THF ve toluende maviye kayma; DCM ve DMSO içerisinde ise kırmızıya kayma olduğu gözlenmiştir.



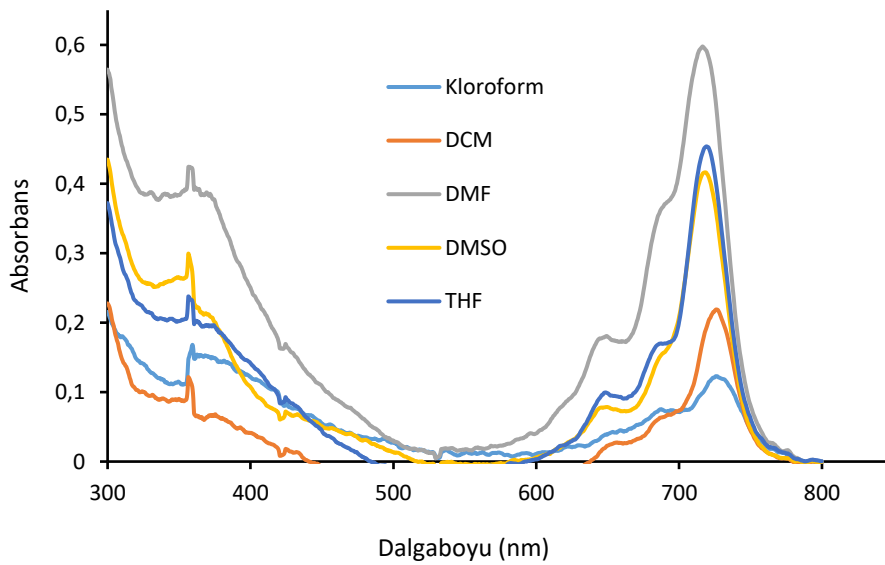
Şekil 88. Ftalosiyenin (5b1) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

4-Florofenil substitue çinko ftalosiyenin (ZnPc) (5b2) bileşiminin agregasyon özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla CHCl_3 , DCM, DMF, DMSO ve THF gibi farklı çözücüler içerisinde hazırlanan 1.0×10^{-5} mol/L konsantrasyona sahip çözeltilerinin UV-vis spektrumları alınmıştır (Şekil 89). Buna göre, (5b2) bileşiminin söz konusu çözücüler içerisinde agregat oluşturmadığı gözlenmiştir. Ayrıca, bileşimin DMF’de alınan UV-vis spektrumunu diğer çözücülerdeki spektrumlarla karşılaştırdığımızda THF’de maviye kayma; CHCl_3 , DCM ve DMSO içerisinde ise kırmızıya kayma olduğu gözlenmiştir.



Şekil 89. Ftalosiyenin (5b2) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

4-Florofenil substitue kurşun ftalosiyanin (PbPc) (5b3) bileşiğinin agregasyon özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla CHCl_3 , DCM, DMF, DMSO ve THF gibi farklı çözücüler içerisinde hazırlanan 1.0×10^{-5} mol/L konsantrasyona sahip çözeltilerinin UV-vis spektrumları alınmıştır (Şekil 90). Buna göre, (5b3) bileşiğinin CHCl_3 ve DCM içerisinde agregat oluşturduğu; DMF, DMSO ve THF içerisinde ise agregat oluşturmadığı gözlenmiştir. Ayrıca, bileşiğin DMF’de alınan UV-vis spektrumunu diğer çözücülerdeki spektrumlarla karşılaştırdığımızda maviye kayma gözlenmezken; CHCl_3 , DCM, DMSO ve THF içerisinde kırmızıya kayma olduğu gözlenmiştir.



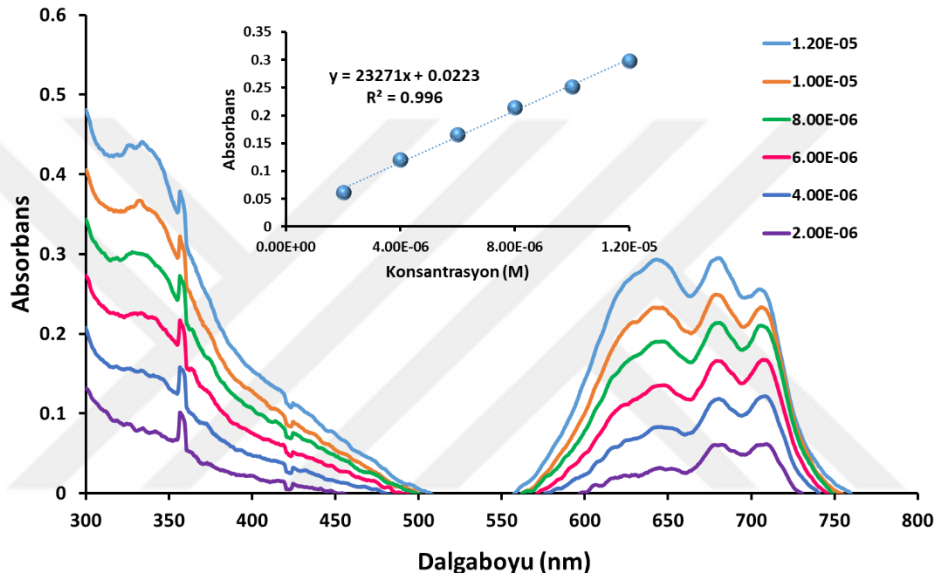
Şekil 90. Ftalosiyanin (5b3) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

4.2.2. Farklı Konsantrasyonlardaki Agregasyon Çalışmaları

Bu tez çalışmasında sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin (5a1-3 ve 5b1-3), agregasyon özellikleri araştırılması amacıyla, söz konusu bileşiklerin DMSO içerisinde 2.00×10^{-6} - 1.20×10^{-5} mol/L aralığındaki farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak; UV-vis spektrumları alınmıştır.

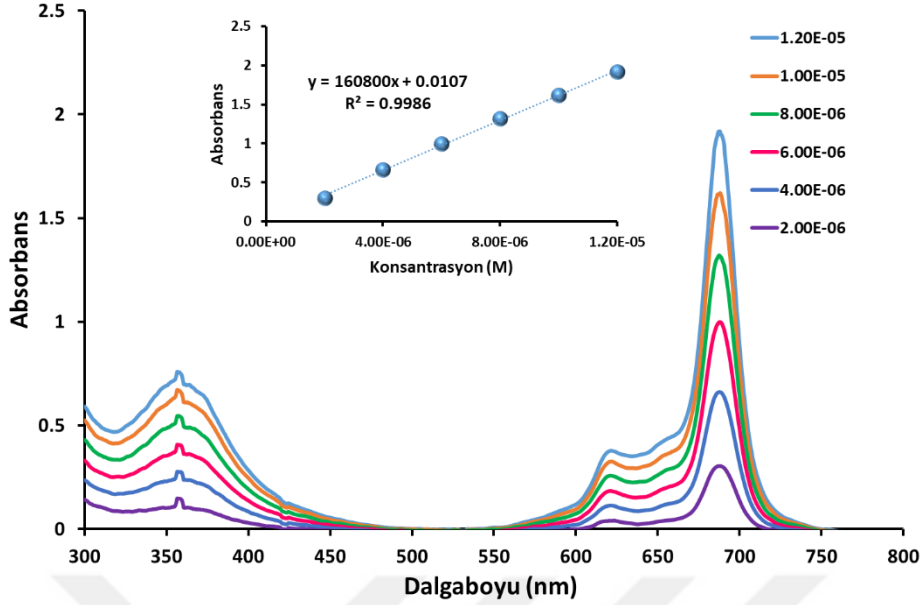
Spektrumların yorumları sırasında gerekli olan Lambert-Beer Kanunu’na göre; “bir çözeltiden geçen ışık miktarı, absorplanan ışık miktarı ile doğru orantılı iken; ışığın çözelti içinde katettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılıdır”.

Sentezlenen etil substitue metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) (5a1) bileşiğinin agregasyon davranışlarının incelenmesi için DMSO içerisinde, 6 değişik konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerinin UV-vis spektrumları alınmıştır (Şekil 91). Bu spektrum verilerine göre çizilen iç grafik incelendiğinde; molar konsantrasyon ile Q bandına ait absorpsiyon şiddetinin doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Bu sonuç, Lambert-Beer Kanunu'na uygun olup; (5a1) bileşiğinin, DMSO içerisinde, incelenen konsantrasyonlarda (2.00×10^{-6} - 1.20×10^{-5} mol/L) agregasyon yapmadığını göstermektedir.



Şekil 91. Metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) (5a1) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis. spektrumları (iç grafik : absorbans-konsantrasyon ilişkisi)

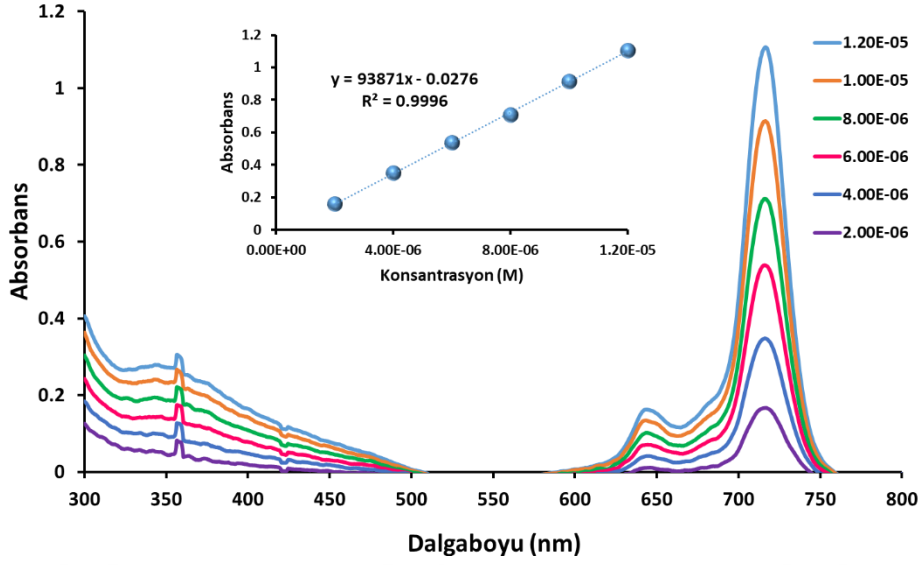
Etil substitue $ZnPc$ (5a2) bileşiğinin agregasyon davranışlarının incelenmesi için DMSO içerisinde, 6 değişik konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerinin UV-vis spektrumları alınmıştır (Şekil 92). Bu spektrum verilerine göre çizilen iç grafik incelendiğinde; molar konsantrasyon ile Q bandına ait absorpsiyon şiddetinin doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Bu sonuç, Lambert-Beer Kanunu'na uygun olup; (5a2) bileşiğinin, DMSO içerisinde, incelenen konsantrasyonlarda (2.00×10^{-6} - 1.20×10^{-5} mol/L) agregasyon yapmadığını göstermektedir.



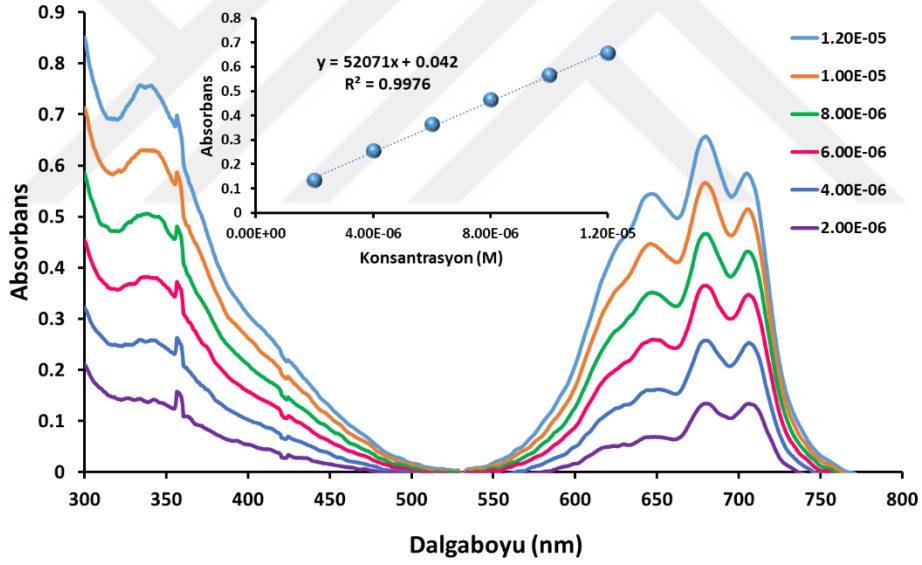
Şekil 92. ZnPc (5a2) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis. spektrumları (iç grafik : absorbans-konsantrasyon ilişkisi)

Etil substitue PbPc (5a3) bileşiğinin agregasyon davranışlarının incelenmesi için DMSO içerisinde, 6 değişik konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerinin UV-vis spektrumları alınmıştır (Şekil 93). Bu spektrum verilerine göre çizilen iç grafik incelendiğinde; molar konsantrasyon ile Q bandına ait absorpsiyon şiddetinin doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Bu sonuç, Lambert-Beer Kanunu'na uygun olup; (5a3) bileşiğinin, DMSO içerisinde, incelenen konsantrasyonlarda (2.00×10^{-6} - 1.20×10^{-5} mol/L) agregasyon yapmadığını göstermektedir.

Sentezlenen 4-florofenil substitue metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin (H_2Pc) (5b1) agregasyon davranışlarının incelenmesi için DMSO içerisinde, 6 değişik konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerinin UV-vis spektrumları alınmıştır (Şekil 94). Bu spektrum verilerine göre çizilen iç grafik incelendiğinde; molar konsantrasyon ile Q bandına ait absorpsiyon şiddetinin doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Bu sonuç, Lambert-Beer Kanunu'na uygun olup; (5b1) bileşiğinin, DMSO içerisinde, incelenen konsantrasyonlarda (2.00×10^{-6} - 1.20×10^{-5} mol/L) agregasyon yapmadığını göstermektedir.



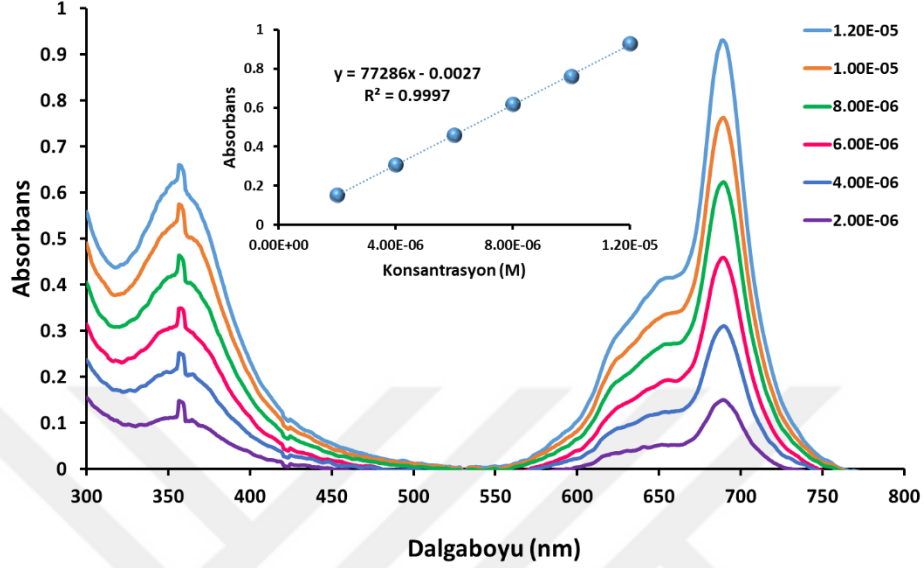
Şekil 93. PbPc (5a3) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis. spektrumları (iç grafik : absorbans-konsantrasyon ilişkisi)



Şekil 94. Metallsiz Ftalosiyenin (H₂Pc) (5b1) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis. spektrumları (iç grafik : absorbans-konsantrasyon ilişkisi)

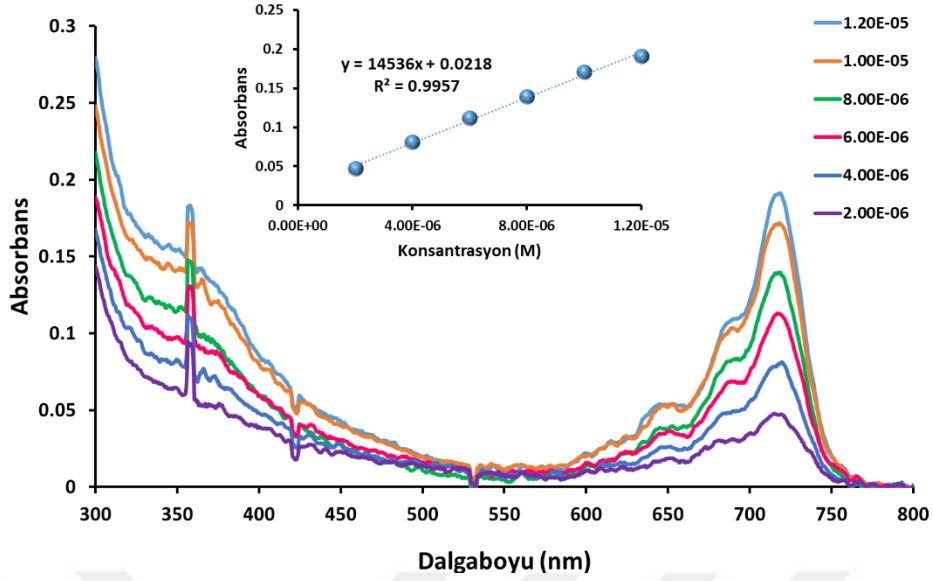
4-Florofenil substitue ZnPc (5b2) bileşiğinin agregasyon davranışlarının incelenmesi için DMSO içerisinde, 6 değişik konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerinin UV-vis spektrumları alınmıştır (Şekil 95). Bu spektrum verilerine göre çizilen iç grafik incelendiğinde; molar konsantrasyon ile Q bandına ait absorpsiyon şiddetinin doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Bu sonuç, Lambert-Beer Kanunu'na uygun olup; (5b2)

bileşiminin, DMSO içerisinde, incelenen konsantrasyonlarda (2.00×10^{-6} - 1.20×10^{-5} mol/L) agregasyon yapmadığını göstermektedir.



Şekil 95. ZnPc (5b2) bileşiminin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis. spektrumları (iç grafik : absorbans-konsantrasyon ilişkisi)

4-Florofenil substitue PbPc (5b3) bileşiminin agregasyon davranışlarının incelenmesi için DMSO içerisinde, 6 değişik konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerinin UV-vis spektrumları alınmıştır (Şekil 96). Bu spektrum verilerine göre çizilen iç grafik incelendiğinde; molar konsantrasyon ile Q bandına ait absorpsiyon şiddetinin doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Bu sonuç, Lambert-Beer Kanunu'na uygun olup; (5b3) bileşiminin, DMSO içerisinde, incelenen konsantrasyonlarda (2.00×10^{-6} - 1.20×10^{-5} mol/L) agregasyon yapmadığını göstermektedir.



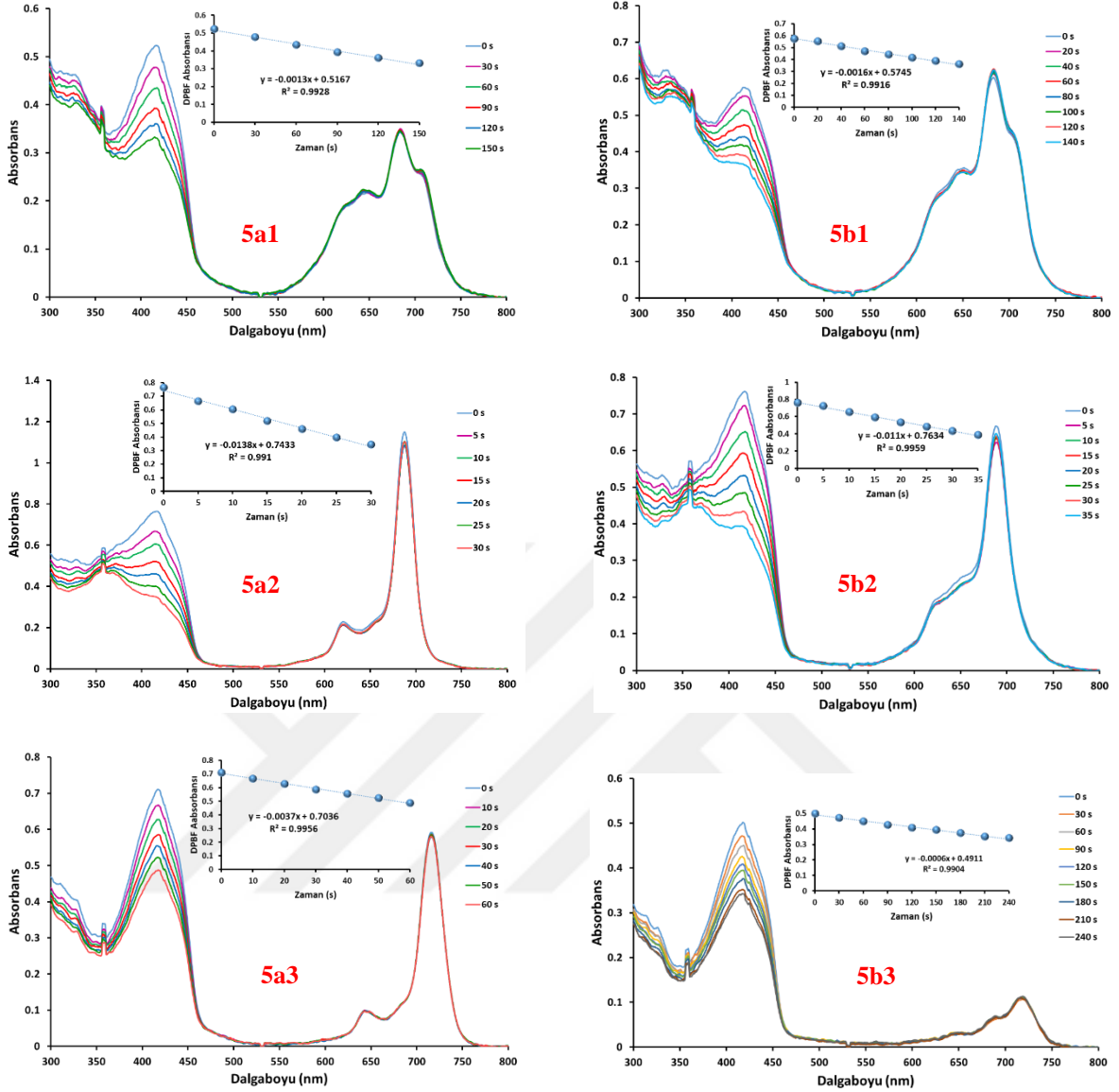
Şekil 96. PbPc (5b3) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis. spektrumları (iç grafik : absorbans-konsantrasyon ilişkisi)

4.3. Fotokimyasal Ölçümler

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

Sentezlenen ftalosiyanın türevlerinin (5a1-3 ve 5b1-3) singlet oksijen ölçümlerinin (Φ_{Δ}) yapılabilmesi için öncelikle söz konusu bileşiklerin DMSO içerisindeki çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra, oluşan singlet oksijenin ftalosiyanın moleküllerinin fotobozunmalarını engellemek amacıyla singlet oksijen sönmüleyici olarak her bir çözeltiye 1,3-difenilizobenzofuran (DPBF) ilave edilmiştir. Elde edilen çözeltilerin içerisinde, farklı zaman aralıklarında 30 V'luk ve uygun dalga boyundaki ışık geçirilerek UV-vis spektrumları alınmıştır. Bu sırada DPBF'ye ait 417 nm'de gözlenen maksimum absorbans değerinin değişimi incelenmiştir [148]. Zamanla DPBF'nin absorbansı düşerken; ftalosiyanın Q bandlarına ait absorbans değerleri değişmemiştir (Şekil 97).

Elde edilen singlet oksijen kuantum verimleri (Φ_{Δ}) incelendiğinde, etil substitue metallsiz ftalosiyanın (H_2Pc) (5a1) için 0.12, $ZnPc$ (5a2) için 0.72 ve $PbPc$ (5a3) için 0.27 olduğu gözlenmiştir. Ayrıca 4-florofenil substitue metallsiz ftalosiyanın (H_2Pc) (5b1) için singlet oksijen kuantum verimi 0.09, $ZnPc$ (5b2) için 0.62 ve $PbPc$ (5b3) için 0.12 olduğu gözlenmiştir (Tablo 12). Bu sonuçları standart $ZnPc$ 'e ait değerle (0.67) karşılaştırdığımızda; her iki seriye ait $ZnPc$ 'lerin (5a2 ve 5b2) FDT'de kullanılabilirleri düşünülmektedir.



Şekil 97. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin (5a1-3 ve 5b1-3) singlet oksijen kuantum veriminin belirlenmesi sırasında DMSO içerisindeki UV-vis spektrumları (iç grafik: zamana karşı DPBF absorbansı)

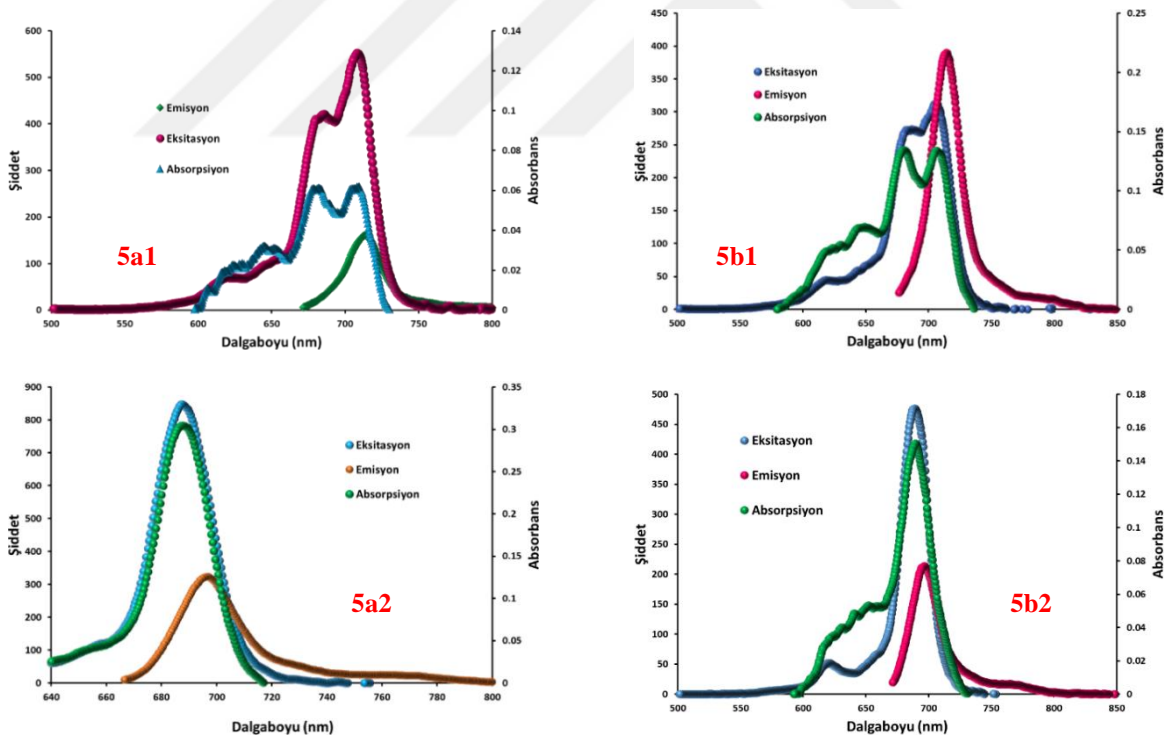
4.4. Fotofiziksel Ölçümler

4.4.1. Floresans Kuantum Verimi (Φ_F) ve Floresans Ömrü (τ_F)

Bir fotosensitizerin FDT'de etkin bir şekilde kullanılabilmesi için singlet oksijen kuantum veriminin (Φ_Δ) yanısıra floresans kuantum verimi (Φ_F) ve floresans ömrü (τ_F) gibi değerlerinin de yüksek olması gerekir. Bu nedenle bu çalışmamızda sentezlenen ftalosiyanin

bileşiklerinin (5a1, 5a2 ve 5b1, 5b2) DMSO içerisinde hazırlanan çözeltilerinin floresans emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları alınmıştır (Şekil 98).

Bu spektrumlar incelendiğinde; etil substitue metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) (5a1) bileşiğinin floresans emisyon absorpsiyonunun (λ_{em}) 712 nm, floresans eksitasyon absorpsiyonunun (λ_{eks}) 708 nm ve Stokes kaymasının (Δ_s) ise 5 olduğu görülmektedir. Etil substitue $ZnPc$ (5a2) bileşiğinin floresans emisyon absorpsiyonunun (λ_{em}) 697 nm, floresans eksitasyon absorpsiyonunun (λ_{eks}) 687 nm ve Stokes kaymasının (Δ_s) ise 10 olduğu görülmektedir. Diğer seri olarak sentezlenen 4-florofenil substitue metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) (5b1) bileşiğinin floresans emisyon absorpsiyonunun (λ_{em}) 713 nm, floresans eksitasyon absorpsiyonlarının (λ_{eks}) 706 ve 682 nm ve Stokes kaymasının (Δ_s) ise 6 olduğu görülmektedir. 4-florofenil substitue $ZnPc$ (5b2) bileşiğinin floresans emisyon absorpsiyonunun (λ_{em}) 696 nm, floresans eksitasyon absorpsiyonunun (λ_{eks}) 689 nm ve Stokes kaymasının (Δ_s) ise 7 olduğu görülmektedir (Tablo 11).

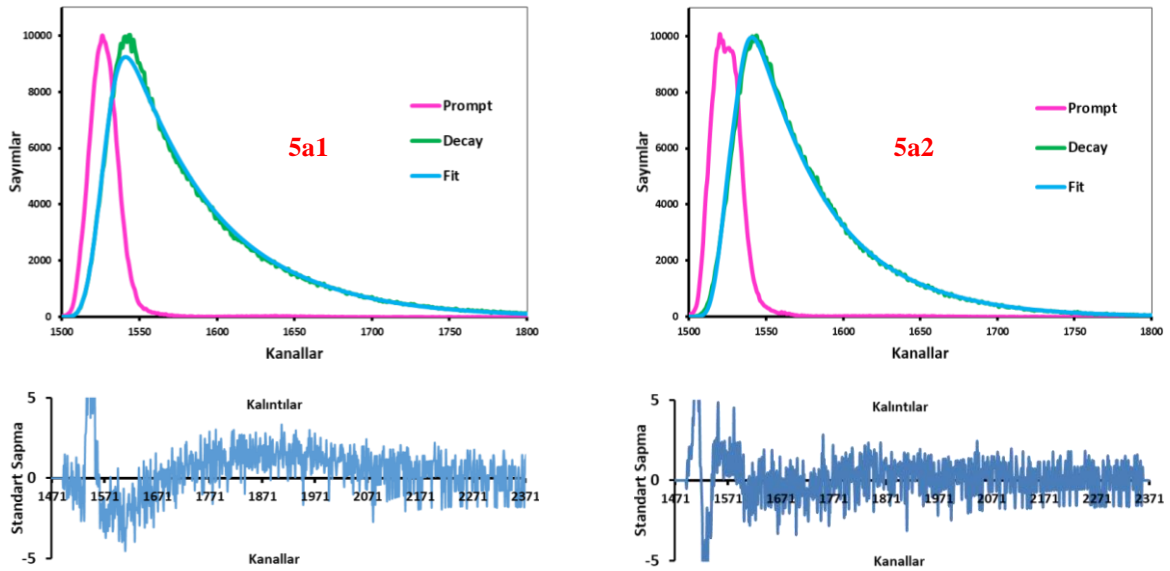


Şekil 98. Ölçümü yapılan ftalosiyanın bileşiklerinin (5a1,2 ve 5b1,2) DMSO içerisindeki emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları

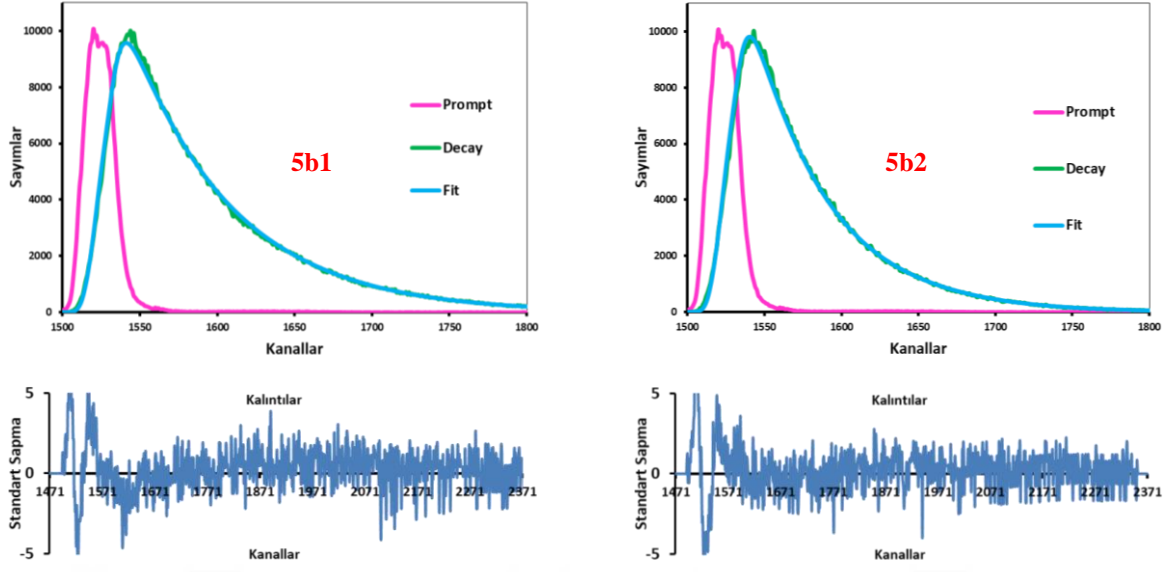
Sentezleri gerçekleştirilen etil ve 4-florofenil substitue ftalosiyanın bileşiklerine (5a1,2 ve 5b1,2) ait floresans emisyon spektrumları kullanılarak floresans kuantum verimleri (Φ_F)

elde edilmiştir (Tablo 12). Kuantum verimlerini (Φ_F) incelediğimizde; etil substitue metallsiz ftalosiyanın (5a1) bileşiğinin 0.30 ve çinko ftalosiyanın (5a2) bileşiğinin ise 0.24 verim oluşturmuşlardır. Bununla birlikte 4-florofenil substitue metallsiz ftalosiyanın (5b1) bileşiğinin 0.20 ve çinko ftalosiyanın (5b2) bileşiğinin ise 0.15 verim oluşturdukları görülmektedir. Elde edilen veriler, standart ZnPc'ye ait 0.17 değeri ile karşılaştırıldığında söz konusu bileşiklerin floresans kuantum verimlerinin (Φ_F) daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunlardan etil substitue metallsiz ftalosiyanın (H_2Pc) (5a1) bileşiği en yüksek floresans kuantum verimi değerine (0.30) sahiptir.

Sentezlenen etil ve 4-florofenil substitue ftalosiyanın bileşiklerine (5a1,2 ve 5b1,2) ait floresans ömürleri (τ_F), bileşiklerin DMSO çözeltileri üzerinden Zamana Bağlı Tek Foton Sayımı (TCSPC) yöntemi ile ölçülmüş ve spektrumlar sırasıyla Şekil 99 ve 100'de verilmiştir. Buradan elde edilen ve Tablo 12'de sunulan verileri incelediğimizde; etil substitue metallsiz ftalosiyanın (5a1) bileşiği 3.10 ns ve çinko ftalosiyanın (5a2) bileşiği ise 2.58 ns değerine sahiptir. Bununla birlikte 4-florofenil substitue metallsiz ftalosiyanın (5b1) bileşiği 3.59 ns ve çinko ftalosiyanın (5b2) bileşiğinin ise 2.67 ns değerine sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen veriler, standart ZnPc'ye ait 3.99 ns değeri ile karşılaştırıldığında söz konusu bileşiklerin floresans ömürlerinin daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 99. 5a1 ve 5a2, ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisinde zamana bağlı tek foton sayımı (TCSPC) spektrumları (λ_{eks} : 5a1 için 665, 5a2 için 655)



Şekil 100. 5b1 ve 5b2 ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisinde zamana bağlı tek foton sayımı (TCSPC) spektrumları (λ_{eks} : 5b1 ve 5b2 için 665 nm)

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında 12 adet yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiş ve literatüre kazandırılmıştır. Çalışmanın başında 4-klorobenzilhidrazid ile sırasıyla etil izotiyosiyanat ve 4-florofenil izotiyosiyanat, absolü alkol ve $N_2(g)$ ortamında 4'er saat geri soğutucu altında kaynatılarak gerçekleştirilen reaksiyonları sonucunda 2a ve 2b bileşikleri elde edildi. Bu bileşiklere ayrı ayrı 2M NaOH çözeltisi ilave edilerek 5'er saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve gerekli işlemler uygulandıktan sonra sırasıyla 3a ve 3b bileşikleri elde edildi. Bu aşamada 3a ve 3b bileşiklerinin dinitril türevlerini sentezlemek amacıyla bu bileşiklere kuru DMF çözücüsü ile birlikte susuz K_2CO_3 ortamında inert $N_2(g)$ atmosferinde 4-nitroftalonitril katıldı. Nükleofilik aromatik substitusyon ile gerçekleşen bu reaksiyon tamamlanıp gerekli işlemler yapıldıktan sonra orijinal başlangıç maddeleri olan 4a ve 4b elde edildi. Daha sonra 4a ve 4b bileşikleri kullanılarak n-pentanol, DBU, $N_2(g)$ ortamında $155^\circ C$ 'de yapılan reaksiyonlarla metallsiz ftalosiyanimler (5a1 ve 5b1) sentezlenmiştir. Metalli ftalosiyanim bileşikleri (5a2-5 ve 5b2-5), 4a ve 4b bileşiklerinin n-pentanoldeki çözeltilerine yine DBU ve $N_2(g)$ ortamında uygun metal tuzları ilave edilerek sentezlenmişlerdir. Elde edilen bileşiklerin yapıları ^1H-NMR , $^{13}C-NMR$, IR, UV-vis, elementel analiz, MALDI-TOF ve kütle spektral verileri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin fotodinamik terapide (FDT) fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılabilme özelliklerini incelemek amacı ile fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümleri yapılmıştır.

Kullanım alanlarının önemi ve genişliği nedeniyle oldukça değerli bileşikler olan "ftalosiyanimler" yakın IR bölgede uzun dalgaboyu absorpsiyonları ve yüksek absorplama katsayılarına (10^5 M/cm derecesinde) sahiptirler. Bu nedenle özellikle lazer yazıcılarda, kaydedilebilir CD'lerde, nonlinear optik materyallerde, endüstriyel katalizörlerde ve FDT'de fotoduyarlaştırıcı olarak ve daha pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanimlerin teknolojik olarak kullanılabilmeleri, genel organik çözücülerdeki çözünürlüklerine bağlıdır. Bunun yanısıra ftalosiyanimlerin kullanım alanlarını kısıtlayan en önemli sorun ise "agregasyon"dur. Düzlemsel yapıları nedeniyle üst üste dizilerek yığınlar oluşturabilmekte ve bu da birçok özelliklerini etkileyebilmektedir. Bu çalışmamızda sentezlenen etil substitue metallsiz ftalosiyanim (5a1) bileşiği $CHCl_3$, DCM, THF ve toluen içerisinde; etil substitue ZnPc (5a2) ve PbPc (5a3) bileşikleri $CHCl_3$, DCM, DMF, DMSO, THF içerisinde agregat oluşturmadıkları gözlenmiştir. Yine diğer seri olarak sentezlenen 4-

florofenil substitue metallsiz ftalosiyenin (5b1) bileşiminin CHCl_3 , DCM ve THF içerisinde; 4-florofenil substitue ZnPc (5b2) bileşiminin CHCl_3 , DCM, DMF, DMSO ve THF içerisinde ve 4-florofenil substitue PbPc (5b3) bileşiminin ise DMF, DMSO ve THF içerisinde agregat oluşturmadıkları gözlenmiştir.

Son yıllarda kanser çeşitlerinin ve hastalarının kaygı verici artışı nedeniyle bilim insanları bu hastalıkla mücadelede bir “umut ışığı” aramaktadırlar. Geleneksel tedaviler sonucunda yan etkiler meydana gelmekte ve ayrıca bu tedavi yöntemleri ekonomik olarak yüksek maliyetlidirler. Bu nedenle ftalosiyenin türevleri olan organik boyalar, fotodinamik terapide (FDT) fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılmaları sayesinde kanser tedavisinde günümüzün “umut ışıkları”dırlar. Bazı fotofiziksel ve foto kimyasal özellikleri bu organik boyar maddeleri bu konuda değerli kılmaktadır. FDT’de kullanılacak uygun bir fotoduyarlaştırıcının yüksek singlet oksijen kuantum verimine (Φ_Δ), yüksek floresans kuantum verimine (Φ_F) ve uzun floresans ömrüne (τ_F) sahip olması gerekmektedir. Bu çalışmamızda sentezlediğimiz 4-florofenil substitue ZnPc en yüksek singlet oksijen kuantum verimine (0.62) sahiptir. Ayrıca etil substitue 5a1 ve 5a2 ile 4-florofenil substitue 5b1 ve 5b2 sırasıyla 0.30, 0.24, 0.20 ve 0.15 ile yüksek kuantum verimlerine sahiptirler. Etil substitue 5a1 ve 4-florofenil substitue 5b1 bileşikleri en yüksek floresans ömrüne sahip bileşikler olarak gözlenmişlerdir (sırasıyla 3.10 ve 3.59). Elde edilen bu fotofiziksel ve fotokimyasal verilerin olumlu olmaları ve bu çalışmamızla literatüre kazandırılan yeni ftalosiyeninlerin genel olarak agregasyon yapmadıkları için FDT’de fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılacakları ve diğer uygulama alanlarında kullanılmak üzere model bileşikler olacakları düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara, 1994.
2. Kauffman, G.B., Alfred Werner's Research on Geometrically Isomeric Coordination Compounds, Coord. Chem. Rev., 15,1 (1975) 1-92.
3. Thomas, A.T., Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990.
4. Leznoff, C.C., Syntheses of Metal-Free Substituted Phthalocyanines, Phthalocyanines Properties and Application, (1989) 5-50.
5. Diesbach H. ve Weid, E., Quelques Sels Complexes des o-Dinitriles Avec Le Euvre et la Pyridine, Helv. Chim. Acta, 10 (1927) 886-888.
6. a) McKeown, N.B., Phthalocyanine Materials, Cambridge University Press, İngiltere, 1998. b) Polley R., Heckmann H. ve Hanack M., Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl), 4 Ed, Vol. E9, 717-842, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1997. c) Kadish K.M., Smith K.M. ve Guillard R., The Porphyrin Handbook, Vol. 15-20, Elsevier Science, San Diego, 2003.
7. McKeown, N., Science of Synthesis, Thieme Chemistry, 17,9, Rochdale, İngiltere, (2005).
8. Sari, S., Durmuş, M. ve Bulut, M., Microwave Assisted Synthesis of Novel Zinc(II) Phthalocyanines Bearing 1,3-diazido-2-propanoxy Functional Groups and Investigation of Their Photochemical Properties, Tetrahedron Letters, 57 (2016) 1124-1128.
9. Bekaroğlu, Ö., Phthalocyanines Containing Macrocycles, App. Organomet. Chem., 10 (1996) 605-622.
10. Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R. ve Williams, A.L., Methods of Organic Chemistry, 9, 717-833, New York (1998).
11. Mısır, M.N., Gök, Y. ve Kantekin, H., Synthesis and Characterization of Metal-free and Metallophthalocyanines Containing N₂S₂-type Macrocyclic Moieties Linked Ferrocenyl Groups, J. Organomet. Chem., 692,7 (2007) 1451-1456.
12. a) Barret P, Dent C.E. ve Linstead R.R., Phthalocyanines Part: VII, Phthalocyanines as a Co-Ordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719-1736. b) Berezin, B.D., Coordination Compound of Porphyrins and Phthalocyanines. Willey Chichester, 1981.
13. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Phthalocyanines, Properties and Applications, Vol. 1, VCH. Publishers, New York, ABD, 1989.

14. Orti, E., Bredas, J.L. ve Clarisse, C., Electronic Structure of Phthalocyanines: Theoretical Investigation of The Optical Properties of Phthalocyanine Monomers, Dimers And Crystals, J. Chem. Phys., 92 (1990) 1228-1235.
15. Gouterman, M., Wagniere, G.H. ve Synder, L.C., Spectra of Porphyrins. Part II. Four Orbital Model, J. Mol. Spectrosc., 11 (1963) 108-127.
16. Tau, P. ve Nyokong, T., Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium(IV) Complexes Tetrasubstituted at The Alpha and Beta Positions with Arylthio Groups, Dalton Trans., 37 (2006) 4482-4490.
17. Swift, A.J. ve Vickerman, J.C., Surface Analysis of Corrosion Inhibitor Films by XPS and TOF SIMS, Royal Soc. Chem., 84 (1990) 37-48.
18. Freas, R.B. ve Campana, J.E., Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry of Phthalocyanines, Inorg. Chem., 23,26 (1984) 4654-4658.
19. Shankai, Z., Feng, Z., Weide, H., Zhongping, Y. ve Hanhui, W, Matrix-assisted Laser Desorption and Fast-atom Bombardment Mass Spectrometry of Water-soluble Phthalocyanines and Their Carboxyl Derivatives, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 9 (1995) 230-232.
20. Lomax, S.Q., Lomax, J.F., Luca-Westrate, A.D., The Use of Raman Microscopy And Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry in The Examination of Synthetic Organic Pigments in Modern Works of Art, J. Raman Spec., 45,6 (2014) 448-455.
21. Erk, P., Hengelsberg, H., Haddow, M.F. ve van Gelder, R., The Innovative Momentum of Crystal Engineering, Cryst. Eng. Comm., 6,78 (2004) 474-483.
22. Marks, T.J. ve Stojakovic, D.R., Lage metal of centered template reactions-chemical and spectral studies of the 'superphthalocyanine' dioxocyclopentakis (1 iminoisoin-dolinato) Uranium (VI) and its derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 4695-1705.
23. Sharp, H.J. ve Lardon, M., Methods of Interpretation of Tetravalent Niobium Electroresonans Spectra in Solution and Glasses, J. Phys. Chem., 72 (1968) 3230-3235.
24. Carvalho, E.F.A., Calvete, M.J.F., Tomé, A.C. ve Cavaleiro, J.A.S., Synthesis of Sulfonamide-Substituted Phthalocyanines, Tetrahedron Lett., 50 (2009) 6882-6885.
25. Lobanov, A.V., Sultimova, N.B., Levin, P.P., Meshkov, I. ve Melnikov, M.Y., Aluminum Phtalocyanine on Silica Nanoparticles: Aggregation and Excited States, Macroheterocycles, 8,3 (2015) 279-283.
26. Ough, E.A., Stillman, M.J. ve Creber, K.A.M., Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectra of Nitrogen Homologues of Magnesium and Zinc Phthalocyanine, Can. J. Chem., 71 (1993) 1898-1909.

27. Hoeben, F.J.M., Pouderoijen, M.J., Schenning, A. ve Meijer, E.W., Energy Transfer in Chiral Co-assemblies of Triple Hydrogen-Bonded Oligo(p-Phenylene Vinylene)S and Porphyrin, Org. Biomol. Chem., 4,24 (2006) 4460-4462.
28. Zhang, C.X., Kaderli, S., Costas, M., Kim, E., Neuhold, Y.M. Karlin, K.D. ve Zuberbähler, A.D., Copper(I)-Dioxygen Reactivity of [(L)Cu^I]+(L=Tris(2-pyridylmethyl)amine): Kinetic/Thermodynamic and Spectroscopic Studies Concerning the Formation of Cu-O₂ and Cu₂-O₂ Adducts as a Function of Solvent Medium and 4-Pyridyl Ligand Substituent Variations, Inorg. Chem., 42 (2003) 1807-1824.
29. Hanack, M., Heckmann, H. ve Polley, R., Methoden der Organischen Chemie, Vol 9, Ed. 4, Thieme Verlag, Stuttgart, Almanya, 1997.
30. Dumoulin, F., Durmuş, M., Ahsen, V. ve Nyokong, T., Synthetic Pathways to Water-Soluble Phthalocyanines and Close Analogs, Coord. Chem. Rev., 254 (2010) 2792-2847.
31. Meller, A. ve Ossko, A., Phthalocyaninartige Bor-Komplexe, Monatsh. Chem., 103 (1972) 150-155.
32. Zhao, L., Wang, K., Furuyama, T., Jiang, J. ve Kobayashi, N., Synthesis and Spectroscopic Properties of Chiral Binaphthyl-linked Subphthalocyanines, Chem. Commun., 50 (2014) 7663-7665.
33. Furuyama, T., Sato, T. ve Kobayashi, N., A Bottom-up Synthesis of Antiaromatic Expanded Phthalocyanines: Pentabenzotriazasmaragdyrins, i.e. Norcorroles of Superphthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 13788-13791.
34. Isago, H., Optical Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds: A Guide for Beginners, NIMS Monographs, Ed : 1, Springer, Japan, 2015.
35. Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2- Naphthalocyaninato) Iron Compounds and Bisaxially Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 (1991) 3501-3509.
36. Wainwright M., Therapeutic Applications of Near-Infrared Dyes, Color. Technol., 126 (2010) 115-126.
37. Makarov, S.G., Suvorova, O.N., Litwinski, C., Ermilov, E.A., Röder, B., Tsaryova, O., Dülcks, T., ve Wöhrle, D., Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines, Eur. J. Inorg. Chem., (2007) 546-552.
38. Al-Sohaimia, B.R., Pişkin, M., Aljuhania, A., Y.Al-Raqaa, S.Y. ve Durmuş, M., Enhancing Photophysical and Photochemical Properties of Zinc(II) Phthalocyanine Dyes by Substitution of Triptycene Moieties, J. Luminescence, 173 (2016) 82-88.

39. Nemykin, V.N., Dudkin, S.V., Dumoulin, F., Hirel, C., Gürek, A.G., ve Ahsen, V., *Synthetic Approaches to Asymmetric Phthalocyanines and Their Analogues*, Arkivoc Rev. Acc., (2014) 142-204.
40. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., *Phthalocyanines Properties and Application*, Vol. 3., VCH, Weinheim, Almanya, 1993.
41. Wang, A., Long, L. ve Zhang, C., *Synthesis of Unsymmetrical Phthalocyanines: A Brief Overview*, Tetrahedron, 68 (2012) 2433-2451.
42. (a) Wöhrle, D., Marose, U. ve Knoop, R., *Polymeric Phthalocyanines and Their Precursors*, 8. *Synthesis and Analytical Characterization of Polymers from 1,2,4,5-Benzenetetracarbonitril*, Makromol. Chem. Phys., 186,11 (1985), 2209-2228. (b) Bilgin, A., Yağcı, C. ve Yıldız, U., *Novel Network Polymeric Phthalocyanines: Synthesis and Characterization*, Macromol. Chem. Phys., 206,22 (2005), 2257-2268. (c) Bilgin, A., Mendi, A. ve Yıldız, U., *Novel Phthalocyanine Polymers with Very Flexible Pentathiatetraethylene Units*, Polymer, 47,26 (2006), 8462-8473. (d) Saranavan, S., Mathai, C.J., Anantharaman, M.R., Venkatachalam, S. ve Prabhakaran, P.V.J., *Dielectric and Conductivity Studies on Cobalt Phthalocyanine Tetramers*, Appl. Polym. Sci., 91,4 (2004) 2529-2535.
43. (a) Kokshorov, Y.A., Sherle, A.I. ve Tikhonov, A.N., *Thermo-induced Changes in EPR Spectra of Metal-free Oligo- and Polyphthalocyanines*, Synth. Met., 149,1 (2005) 19-29. (b) Wöhrle, D., *Phthalocyanines in Macromolecular Phases-Methods of Synthesis and Properties of The Materials*, Macromol. Rapid. Commun., 22 (2001) 68-97. (c) McKeown, N.B., *Phthalocyanine-containing Polymers*, J. Matter. Chem., 10,9 (2000) 1979-1995.
44. (a) Frechet, J.M.J. ve Tomalia, D.A., *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2001. (b) Moorefield, G.R., ve Vögtle, F., *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications*, Newkome, Wiley-VCH:Weinheim, 2001.
45. Li, W.S., ve Aida, T., *Dendrimer Porphyrins and Phthalocyanines*, Chem. Rev., 109 (2009) 6047-6076.
46. Leclaire, J., Coppel, Y., Caminade, A.M. ve Majoral, J.P., *Nanometric Sponges Made of Water-Soluble Hydrophobic Dendrimers*, J. Am. Chem. Soc., (2004) 126, 2304-2305.
47. Jianzhuang, J., ve Dennis, K.P., *A Decade Journey in the Chemistry of Sandwich-Type Tetrapyrrolo-Rare Earth Complexes*, Acc. Chem. Res., 42,1 (2009) 79-88.
48. Galanin, N.E., Yakubov, L.A. ve Shaposhnikov, G.P., *Synthesis and Spectral Properties of Sandwich *meso*-Tetramethyltetrabenzoporphyrin-Phthalocyanine Complexes with Lutetium, Erbium, Yttrium, and Lanthanum*, Russ. J. Org. Chem. 44,6 (2008) 921-926.

49. Jiang, J., Kasuga, K. ve Arnold, D.P., *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials*, Ed. Nalwa, H. S., 3, 113-210, Academic Press, New York, ABD, 2001.
50. Josefsen, L.B. ve Boyle, R.W., *Photodynamic Therapy: Novel Third-Generation Photosensitizers One Step Closer?*, British J. Pharmacy, 154,1 (2008) 1-3.
51. Scottish Dyes Limited, GB Patent 322 (1929), 169.
52. Imperial Chemical Industries (ICI) GB Patent 464 (1937) 126.
53. Mısır, M.N., Kantekin, H., Gök, Y. ve Mısır, G., *Synthesis and Characterization of New Copper Phthalocyanine Carrying Mixed Donor Macrocyclic Moieties*, J. Coord. Chem., 59,15 (2006), 1667-1673.
54. Erk, P. ve Hengelsberg, H., 19, 106-146, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, Boston, ABD, 2003.
55. Iqbal, Z., *Synthesis of New Glycosylated Zinc Phthalocyanines and Naphthalocyanines*, Doktora Tezi, der Fakultät für Chemie und Pharmazie, der Eberhard Karls Universität, Tübingen, Almanya, 2010.
56. Tanaka M., *High Performance Pigments*, Ed.Faulkner E.B., Schwartz R.J., 275-292, Wiley-VCH, Weinheim, Almanya, 2009.
57. Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S.G., Kazarin, A. ve Suvorovab, O.N., *Practical Applications of Phthalocyanines—from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices*, Macroheterocycles, 5,3 (2012) 191-202.
58. Rodriguez-Mendez, M.L., *Encyclopedia of Sensors*, America Scientific Publishers, Ed: Dickey, C.A., Pishko, E.C., X, NewYork, ABD, 2005.
59. (a) Jiang, J., Kasuga, K. ve Arnold, D.P., Ed: Nalva H.S. *Supramolecular Photoactive and Electroactive Materials*, Academic Pres, New York, ABD, 2001. (b) Armstrong, N.R., *Phthalocyanines and Porphyrins as Materials*, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 414-417. (c) Lever, A.B.P., *The Phthalocyanines-Molecules of Enduring Value, a Two-Dimensional Analysis of Redox Potentials*, J. Porphyrins Phthalocyanines, 3 (1999) 488-499. (d) Guillaud, G., Simon, J. ve Germain, J.P., *Metallophthalocyanines-Gas Sensors, Resistors and Field Effect Transistors*, Coord. Chem. Rev., 178 (1998) 1433-1484. (e) Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. ve Bekaroğlu, Ö., *Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors*, Appl. Organomet. Chem., 10 (1996) 557-577.
60. (a) Petty, M.C., *Langmuir-Blodgett Films*, Cambridge University Pres., Cambridge, England, 1996. (b) Mukhopadhyay, S. ve Hogarth, C.A., *Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films*, Adv. Mater., 6 (1994) 162-164. (c) Roberts, G.G., *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Pres, New York, A.B.D., 1990.

61. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, 4, VCH, Weinheim, Almanya, 1996.
62. Wilson, A. ve Wright, J.D., Understanding and Optimizing NO₂-Sensing Using Semiconducting Phthalocyanine Films, Mole. Cryst. Liq. Cryst., 211 (1992) 321-326.
63. Schütze, A., Pieper, N. ve Zacheja, J., Quantitative Ozone Measurement Using a Phthalocyanine Thin-Film Sensor and Dynamic Signal Evaluation, Sens. Actuators B Chem., 23 (1995) 215-217.
64. (a) Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P. ve Valli, L., Gas Sensitivity Measurements on NO₂ Sensors Based on Copper(II)Tetrakis(N-Butylaminocarbonyl) Phthalocyanine LB Films, Langmuir, 15 (1999) 1748-1753. (b) Campbell, D. ve Collins, R.A., Spectral Response of Monoclinic and Triclinic Lead Phthalocyanine to Nitrogen-Dioxide, Thin Solid Films, 261 (1995) 311-316.
65. Cattral, R.W., Chemical Sensors, Oxford University Pres, İngiltere, 1997.
66. (a) Roberts, G.G., Langmuir-Blodgett Films, Plenum Pres, New York, ABD, 1990. (b) Mukhopadhyay, S., Hogarth, C.A., Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films, Adv. Mater., 6 (1994) 162-164. (c) Petty, M.C., Langmuir-Blodgett Films, Canbridge University Pres., Cambridge, İngiltere, 1996.
67. Platt, J.R., Electrochromism, a Possible Change of Color Croducible in Dyes by an Electric Field, J. Chem. Phys., 34,3 (1961) 862-863.
68. Kubota, S., Shimada, J., Okada, S., Nakamura, Y. ve Kido, E., Television Viewing Conditions at Home, J. Inst. Image Inf. and Tel. Eng., 60,4 (2006) 597-603.
69. Monk, P.M.S., Mortimer, R.J. ve Rosseinsky, D.R., Electrochromism : Fundamentals and Applications, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Almanya, 1995.
70. (a) Shirk, J.S., Pong, R.G.S., Flom, S.R., Heckmann, H. ve Hanack, M., Effect of Axial Substitution on the Optical Limiting Properties of Indium Phthalocyanines, J. Phys. Chem. A, 104,7 (2000) 1438-1449. (b) Henari, F.Z., Callaghan, J., Blau, W.J., Haisch, P. ve Hanack, M., One-Photon Resonant Optical Nonlinearity of Soluble Substituted Group IV Metallophthalocyanines, Pure Appl. Opt., 6 (1997) 741-748. (c) Nalwa, H.S. ve Kakuta, A., Third-Order Non-Linear Optical Properties of Donor- and Acceptor-Substituted Metallophthalocyanines, Thin Sol. Films, 254 (1995) 218-223.
71. (a) Lyubimtsev, A, Mısır, M.N., Calvete, M.J.F., Hanack, M., Titanium Phthalocyanines with Axial Phenylenevinylens, Eur. J. Org. Chem., 18 (2008) 3209-3214. (b) Nalwa, H. S., Hanack, M., Pawlowski, G. ve Engel, M. K., Third-Order Nonlinear Optical Properties of Porphyrazine, Phthalocyanine and Naphthalocyanine Germanium Derivatives: Demonstrating The Effect of π -Conjugation Length on Third-Order Optical Nonlinearity of two-Dimensional Molecules, Chem. Phys., 245,1 (1999) 17-26.

72. (a) Chen, Y., Subramanian, L.R., Fujitsuka, M., Ito, O., O'Flaherty, S.M., Blau, W.J., Schneider, T., Dini, D. ve Hanack, M., Synthesis and Optical Limiting Properties of Axially Bridged Phthalocyanines: [(tBu₄PcGa)₂O] and [(tBu₄PcIn)₂O], Chem. Eur. J., 8,18 (2002) 4248-4254. (b) Chen, Y., O'Flaherty, S.M., Hanack, M. ve Blau, W.J., New Axially Aryloxy Substituted Gallium Phthalocyanines for Nonlinear Optics, J. Mat. Chem., 13,10 (2003) 2405-2408.
73. Chen, Y., O'Flaherty, S., Fujitsuka, M., Subramanian, L.R., Ito, O., Blau W.J. ve Hanack, M., Strong Optical Limiting of Soluble Axially Substituted Gallium And Indium Phthalocyanines, Adv. Mat., 15,11 (2003) 899-902.
74. Barthel, M. Dini, D. Vagin, S. Hanack ve M., An Easy Route for the Synthesis of New Axially Substituted Titanium(IV) Phthalocyanines, Eur. J. Org. Chem., 22 (2002) 3756-3762.
75. Sluckin, T.J., Dunmur, D.A. ve Stegemeyer, H., Crystals That Flow-Classic Papers from the History of Liquid Crystals, London, 2004.
76. Castellano, J.A., Liquid Gold: The Story of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry, World Scientific Publishing, 2005.
77. Chandrasekhar, S., Liquid Crystals, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, İngiltere, 1992.
78. Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., Annelides. 7. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines. Toward Liquid crystalline One-dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104,19 (1982) 5245-5247.
79. Basova, T., Hassan, A., Durmus, M., Gürek, A. ve Ahsen, V., Liquid Crystalline Metal Phthalocyanines: Structural Organization on The Substrate Surface, Coord. Chem. Rev., 310 (2016) 131-153.
80. Ahsen, V., Gürek, A., Musluoğlu, E. ve Bekârroğlu, Ö., Novel Phthalocyanines with Aza-Crown Ether Moieties, Chem. Ber., 122 (1989) 1073-1074.
81. Sergeyev, S., Wojciech Pisula, W. ve Geerts, Y.H., Discotic Liquid Crystals: A New Generation of Organic Semiconductors Chem. Soc. Rev., 36 (2007) 1902-1929.
82. Tatel, D.J., Anémian, R., Bushby, R.J., Nanan, S., Warriner, S.L., ve Whitaker, B.J., Improved Syntheses of High Hole Mobility Phthalocyanines: A Case of Steric Assistance in the Cyclo-oligomerisation of Phthalonitriles, Beilstein J. Org. Chem., 8 (2012) 120-128.
83. Ortiz de Montellano, P.R., Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry, 3rd ed., Kluwer Academic/Plenum, New York, A.B.D., 2004.
84. Basu, B., Satapathy, S. ve Bhatnagar, A.K., Merox and Related Metal Phthalocyanine Catalyzed Oxidation Processes, Catal. Rev., 35 (1993) 571-609.

85. Sorokin, A., De Suzzoni-Dezard, S., Poullain, D., Noël, J.-P. ve Meunier, B., CO₂ as the Ultimate Degradation Product in the H₂O₂ Oxidation of 2,4,6-Trichlorophenol Catalyzed by Iron Tetrasulfophthalocyanine, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 7410-7411.
86. Siegel, R.L., Miller, K.D. ve Jemal, A., Cancer Statistics, CA Cancer J. Clin., 66,1 (2016) 7-30.
87. Rosenthal, I., Phthalocyanines-Properties and Applications, 4, 13, 486, Eds: Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., VCH, New York, ABD, 1996.
88. Raab, O., Uber die Wirkung Fluoreszierender Stoffe Auf Infusorien, Zeitschr Biol., 39 (1900) 524-546.
89. Huang, Z., A Review of Progress in Clinical Photodynamic Therapy, Technol. Cancer Res. Treat., 4,3 (2005) 283-293.
90. Macdonald, I.J. ve Dougherty, T.J., Basic Principles of Photodynamic Therapy, J. Porphyrins Phthalocyanines, 5 (2001) 105-129.
91. (a) Prasad, P.N., Introduction to Biophotonics, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, A.B.D., 2004. (b) Valeur, B., Berberan-Santos, M.N., Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Ed., Wiley-VCH, Verlag GMBH, 2012.
92. Ochsner, M., Photophysical and Photobiological Processes in The Photodynamic Therapy of Tumours, J. Photochem. Photobiol. B, (1997) 39, 1-18.
93. Foote, C.S., Definition of Type I and Type II Photosensitized Oxidation, Photochem. Photobiol., 54,5 (1991) 659-659.
94. (a) Bergamini, C.M., Gambetti, S., Dondi, A. ve Cervellati, C., Oxygen, Reactive Oxygen Species and Tissue Damage, Curr Pharm Des., 10 (2004) 1611-1626. (b) Sharman, W.M., Allen, C.M. ve van Lier, J.E., Role of Activated Oxygen Species in Photodynamic Therapy, Methods Enzymol., 319 (2000) 376-400.
95. Halliwell, B., Oxygen Radicals: A Commonsense Look at Their Nature and Medical Importance, Med. Biol., 62 (1984) 71-77.
96. Halliwell, B. ve Gutteridge, J. M., Role of Iron in Oxygen Radical Reactions Methods Enzymol., 105 (1984) 47-56.
97. (a) Ito, T., Cellular and Subcellular Mechanisms of Photodynamic Action: The ¹O₂ Hypothesis as a Driving Force in Recent Research, Photochem. Photobiol., 28 (1978) 493-508. (b) Valenzeno, D.P., Photomodification of Biological Membranes with Emphasis on Singlet Oxygen Mechanisms, Photochem. Photobiol., 46 (1987) 147-160. (c) Weishaupt, K.R., Gomer, C.J. ve Dougherty, T.J., Identification of Singlet Oxygen as The Cytotoxic Agent in Photoinactivation of a Murine Tumor, Cancer Res., 36 (1976) 2326-2329.

98. Lane, N., *Oxygen: The Molecule that Made the World*, Oxford University Press, Oxford, İngiltere, 2002.
99. (a) Mulliken, R.S., Interpretation of the Atmospheric Oxygen Bands, Electronic Levels of the Oxygen Molecule, Nature, 122 (1928) 505-505. (b) Paterson, M.J., Christiansen, O., Jensen, F. ve Ogilby, P. R., Overview of Theoretical and Computational Methods Applied to the Oxygen-Organic Molecule Photosystem, Photochem. Photobiol., 82 (2006) 1136-1160.
100. Clennan, E.L. ve Pace, A., Advances in Singlet Oxygen Chemistry, Tetrahedron, 61 (2005) 6665-6691.
101. Ogilby, P.R., Singlet Oxygen: There is Still Something New Under The Sun, and It is Better Than Ever, Photochem. Photobiol. Sci., 9 (2010)1543-1560.
102. Karotki, A., Kruk, M., Drobizhev, M., Rebane, A., Nickel, E. ve Spangler, C.W., Efficient Singlet Oxygen Generation upon Two-Photon Excitation of New Porphyrin with Enhanced Nonlinear Absorption, J. Sel. Top Quantum Electron., 7 (2001) 971-975.
103. Juzeniene, A., Nielsen, K.P. ve Moan, J., Biophysical Aspects of Photodynamic Therapy, J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol., 25 (2006) 7-28.
104. Moan, J. ve Berg, K., The Photodegradation of Porphyrins in Cells can be Used to Estimate the Lifetime of Singlet Oxygen, Photochem. Photobiol., 53 (1991) 549-553.
105. Wainwright, M., Photodynamic Therapy-From Dyestuffs to High-Tech Clinical Practice, Rev. Prog. Col. Rel. Top., 34 (2004) 95-109.
106. Nyman, E.S. ve Hynninen, P.H., Research Advances in the Use of Tetrapyrrolic Photosensitizers for Photodynamic Therapy, J. Photochem. Photobiol. B, 73 (2004) 1-28.
107. MacRobert, A.J., Bown, S.G. ve Philips, D., In Ed: Bock, G. ve Harnett, S. Photosensitizing Compounds: Their Chemistry, Biology and Clinical Use, 146, 4-16, Wiley, Chichester, 1989.
108. Jori, G.J., Far-red-absorbing Photosensitizers: Their Use in the Photodynamic Therapy of Tumours, Photochem. Photobiol. A, 62,3 (1992) 371-378.
109. Milgrom, L. ve MacRobert, S., Light Years Ahead, Chem. Brit., 34 (1998) 45-50.
110. Hirth, A., Michelsen, U. ve Wöhrle, D., Photodynamische Tumorthherapie, Chemie in Unserer Zeit, 33,2 (1999) 84-94.
111. Brown, S.B. ve Truscott, T.G., New Light on Cancer Therapy, Chem. Brit., 29 (1993) 955-958.

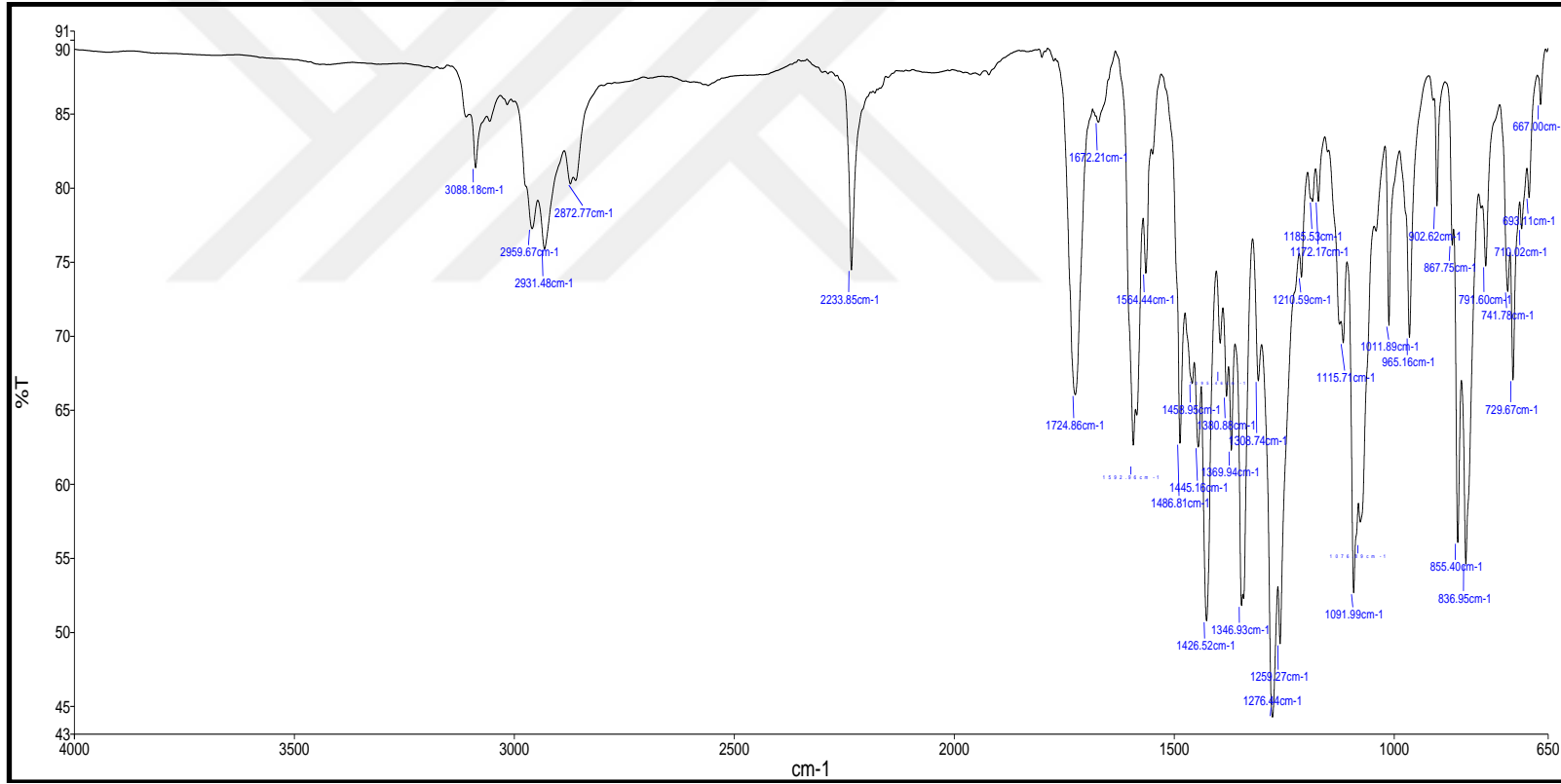
112. Wöhrle, D., Hirth, A., Bogdahn-Rao, T., Schnurpfeil, G. ve Shopova, M., Photodynamic Therapy of Cancer: Second and Third Generations of Photosensitizers, Russ. Chem. Bull., 47,5 (1998) 807-816.
113. Peeva, M., Shopovan, M., Stoichkova, N., Michailov, N., Wöhrle, D. ve Müller, S.J., Comparative Photodynamic Therapy of B16 Pigmented Melanoma with Different Generations of Sensitizers, Porphyrins Phthalocyanines, 3 (1999) 380-387.
114. Lau, J.T.F., Lo, P.C., Fong, W.P. ve Ng, D.K.P., Preparation and Photodynamic Activities of Silicon(IV) Phthalocyanines Substituted with Permethylated β -Cyclodextrins, Chem. Eur. J., 17 (2011) 7569-7577.
115. Howe, L. ve Zhang, J.Z., Ultrafast Studies of Excited-State Dynamics of Phthalocyanine and Zinc Phthalocyanine Tetrasulfonate in Solution J. Phys. Chem. A, 101,18 (1997) 3207-3213.
116. Li, X.-Y., Ng, A.C.H. ve Ng, D.K.P., Influence of Surfactants on the Aggregation Behavior of Water-Soluble Dendritic Phthalocyanines, Macromolecules, 33 (2000) 2119-2123.
117. Darwent, J.R., Douglas, P., Harroman, A., Porter, G. ve Richoux, M.C., Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen, Coord. Chem. Rev., 44 (1982) 83-126.
118. Wagner, J.R., Ali, H., Langlois, R., Brasseur, N. ve van Lier, J.E., Biological Activities of Phthalocyanines-VI. Photooxidation of L-Tryptophan by Selectively Sulfonated Gallium Phthalocyanines: Singlet Oxygen Yields and Effect of Aggregation, Photochem. Photobiol., 45 (1987) 587-594.
119. Choi, C.-F., Tsang, P.-T., Huang, J.-D., Chan, E.Y.M., Ko, W.-H., Fong, W.-P. ve Ng, D.K.P., Synthesis and *in vitro* Photodynamic Activity of New Hexadeca-carboxy Phthalocyanines, Chem. Commun., (2004) 2236-2237.
120. (a) Liu, J.-Y., Jiang, X.-J., Fong, W.-P. ve Ng, D.K.P., Highly Photocytotoxic 1,4-dipegylated Zinc(II) Phthalocyanines. Effects of the Chain Length on the *in vitro* Photodynamic Activities, Org. Biomol. Chem., 6 (2008) 4560-4566. (b) Liu, J.-Y., Lo, P.-C., Jiang, X.-J., Fong, W.-P. ve Ng, D.K.P., Synthesis and *in vitro* Photodynamic Activities of di- α -substituted Zinc(II) Phthalocyanine Derivatives, Dalton Trans., 37 (2009) 4129-4135.
121. Zhao, Z.X., Chan, P.S., Li, H.G., Wong, K.L., Wong, R.N.S., Mak, N.K., Zhang, G., Tam, H.L., Wong, W. Y., Kwong, D.W.J. ve Wong, W.K., Highly Selective Mitochondria-Targeting Amphiphilic Silicon(IV) Phthalocyanines with Axially Ligated Rhodamine B for Photodynamic Therapy, Inorg. Chem., 51 (2012) 812-821.
122. Al-Raqa S.Y., Köksoy, B. ve Durmuş, M., A Novel Lutetium(III) Acetate Phthalocyanine Directly Substituted with N,N'-dimethylaminophenyl Groups via CAC Bonds and Its Water-Soluble Derivative for Photodynamic Therapy, Tetrahedron Letters, 58 (2017) 685-689.

123. Bamias, A., Keane, P., Krausz, T., Williams, G. ve Epenetos, A. A., Intravesical Administration of Radiolabelled Antitumour Monoclonal Antibody in Bladder Cancer, Cancer Research, 51 (1991) 724-728.
124. Wöhrle, D., Hirth, A., Bogdahn-Rai, T., Schnurpfeil, G. ve Shopova, M., Photodynamic Therapy of Cancer : Second and Third Generations of Photosensitizers, Russ. Chem. Bull., 47,5 (1998) 807-816.
125. Kataoka, H., Nishie, H., Hayashi, N., Tanaka, M., Nomoto, A., Yano, S. ve Joh, T., New Photodynamic Therapy with Next-Generation Photosensitizers, Ann. Transl. Med., 5,8 (2017) 183-189.
126. Al-Masoudi, I.A. Al-Soud, Y.A., Al-Salihi, N.J. Al-Salihi, N.A. ve Al-Masoudi, N.A., 1,2,4-Triazoles: Synthetic Approaches and Pharmacological Importance, Chem. Heterocycl. Compd., 42,11 (2006) 1377-1403.
127. Kavaklı, C., Kavaklı, P.A., ve Güven, O., Preparation and Characterization of Glycidyl Methylacrylate Grafted 4- Amino-1,2,4-triazole Modified Nonwoven Fiber Absorbent for Environmental Application, Rad. Phys. Chem., 94 (2014) 111-114.
128. Murtaza, S., Akhtar, M.S., Kanwal, F., Abbas, A., Ashiq, S. ve Shamim, S., Synthesis and Biological Evaluation of Schiff Bases of 4-Aminophenazone as an Anti-Inflammatory, Analgesic and Antipyretic Agent, J. Saudi Chem. Soc., 21,1 (2017) S359-S372.
129. Shukla, P.K., Soni, N., Verma, A. ve Jha, A.K., Synthesis, Characterization and in vitro Biological Evaluation of a Series of 1,2,4-Triazoles Derivatives & Triazole Based Schiff Bases, Der Pharma Chem., 6,3 (2014) 153-160.
130. Abdurassool, M.M., Jawad, A.H. ve Shneine, J.K., Synthesis, Characterization and Evaluation of Biological Activity of New Heterocyclic Compounds Containing 1,2,4-Triazole and 1,3,4-Thiadiazole Rings, Int. J. App. Sci. Tech., 2,10 (2012) 155-164.
131. Mousa, M.N. ve Al-jadaan, S.A.N., Evaluation of the Anti-Inflammatory Activity and Ulcerogenic Liability of 5-(3-Chloro-1-benzothien-2-yl)-4-phenyl-4H-1,2,4- triazole-3-thiol, Bas. J. Vet. Res., 11,1 (2012) 122-127,.
132. Abdullah, H.M., Jassim, I.K. ve Safi, M.N., Synthesis and Characterization of New Heterocyclic Compounds with Studying Its Biological Activity, Kerbala J. Pharm. Sci., 4 (2012) 115-135.
133. Hope, W.W., Lewis, R. ve Smith, J.A., Clinical Primer: Potential Hepatic Complications with Triazole Therapy, University of Wisconsin-Madison, LLC, ABD, 2010.
134. Mahmoud, M.R., Abou-Elmagd, W.S.I. El-Shahawi, M.M. ve Hekal, M.H., Novel Fused and Spiro Heterocyclic Compounds Derived from 4-(4-Amino-5-mercapto-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phthalazin-1(2H)-one, Eur. Chem. Bull., 3,7 (2014) 723-728.

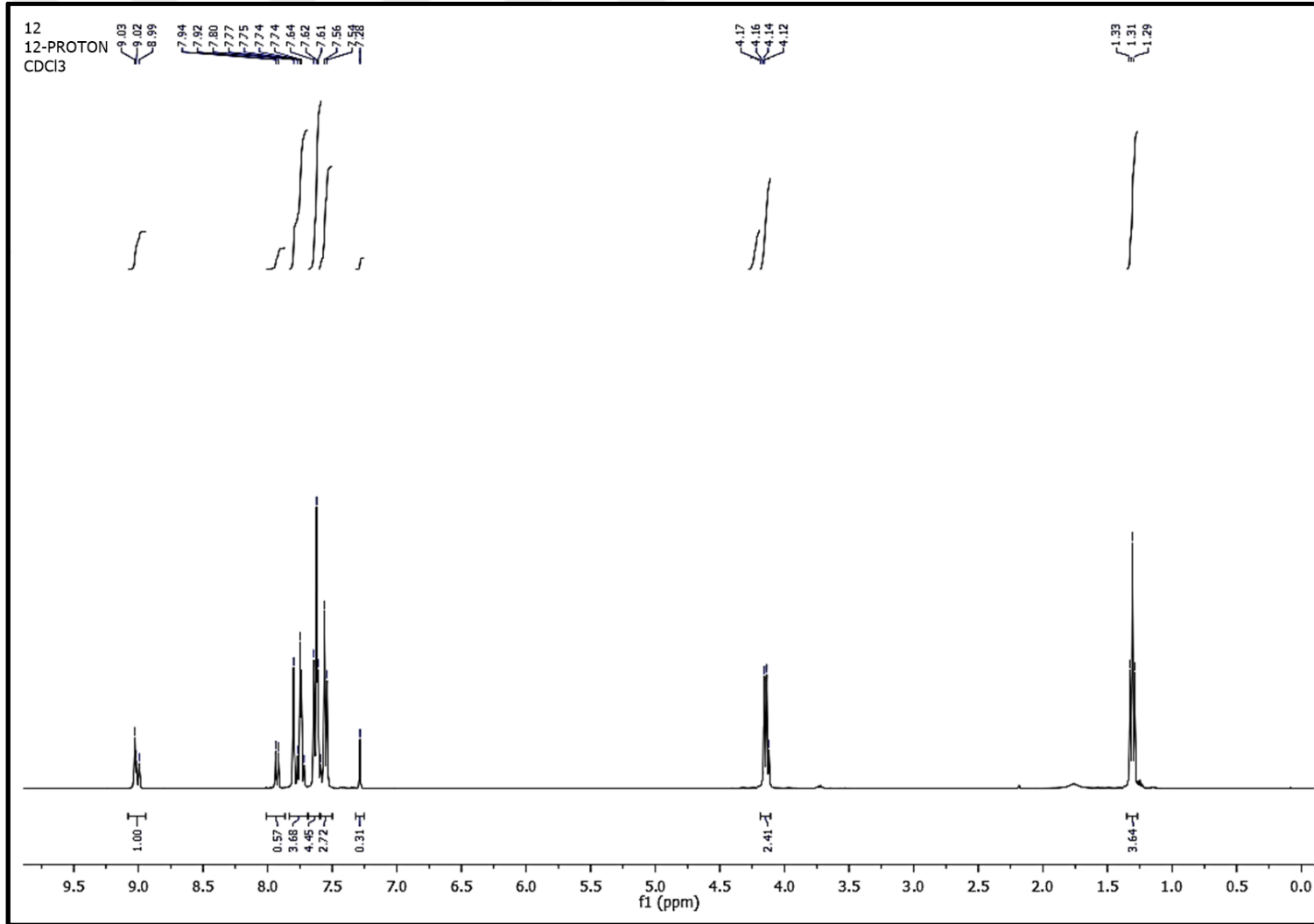
135. Meenaxi, M.M., Ainapure, R., Patil, P.B. ve Bhat, A.R., Triazolone and Their Derivatives for Anti-Tubercular Activities, Asian J. Res. Chem., 4,7 (2011) 1050-1054.
136. Arul, K. ve Smith, A.A., Synthesis and *in vitro* Anticancer Evaluation of Some Novel 1,2,4- Triazole Derivatives, The Experiment, 21,1 (2014) 1439-1452.
137. (a) Bekircan, O., Baltaş, N., Mentşe, E. ve Gültekin, E., Synthesis of New Fluorine-Containing 1,2,4-Triazole-5-on Derivatives with Their Anti-Urease, Anti-Xanthine Oxidase and Antioxidant Activities, Rev. Roum. Chim., 61,10 (2016) 733-746. (b) Wakale, V.S., Pattan, S.R. ve Tambe, V., Therapeutic Importance of 1,2,4-Triazole, Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci., 4 (2013) 985-1001. (c) Maddila, S., Pagadala, R. ve Jonnalagadda, S.B., 1,2,4-Triazoles: A review of Synthetic Approaches and the Biological Activity, Lett. Org. Chem., 10,10 (2013) 693-714. (d) Kharb, R., Sharma, P.C. ve Yar, M.S., Pharmacological significance of triazole scaffold, Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, 26 (2011) 1-21.
138. Jess, S., Kildea, S., Moody, A., Rennick, G., Murchie, A.K. ve Cooke, L.R., European Union Policy on Pesticides: Implications for Agriculture in Ireland, Pest. Mang. Sci., 70,11 (2014) 1646-1654.
139. Bekircan, O., Ülker, S. ve Mentşe, E., Synthesis of Some Novel Heterocyclic Compounds Derived from 2-[3-(4-chlorophenyl)-5-(4-methoxybenzyl)-4H-1,2,4-triazol-4-yl]acetohydrazide and Investigation of Their Lipase and Alpha-Glucosidase Inhibition, Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, 30,6 (2015) 1002-1009.
140. Li, X., Li, XQ., Liu, H.M., Zhou, XZ. ve Shao, ZH., Synthesis and Evaluation of Antitumor Activities of Novel Chiral 1,2,4-Triazole Schiff Bases Bearing γ -Butenolide Moiety, Org. Med. Chem. Lett., 2,26 (2012) 1-5.
141. Ingle J.N., Johnson P.A. ve Suman V.J., A Randomized Phase II Trial of Two Dosage Levels of Letrozole as Third-Line Hormonal Therapy for Women With Metastatic Breast Carcinoma, Cancer, 80 (1997) 218-224.
142. Fischer, J. ve Ganellin, C. R., Analogue-based Drug Discovery, John Wiley-VCH Verlag GMBH, Weinheim, Almanya, 516-523, 2006.
143. Armarego, W.L.F. ve Chai, C., Purification of Laboratory Chemicals, Ed.6, Butterworth-Heinemann, Elsevier, ABD, 2009.
144. Kuangsen Sung, K. ve Lee, A.R., Synthesis of [(4,5-disubstituted-4H-1,2,4-triazol-3-yl)thio]alkanoic Acids and Their Analogues as Possible Antiinflammatory Agents, J. Heterocyclic Chem., 29 (1992) 1101-1109.
145. Elçin E., Oruç, E.E, Rollas, S., Kandemirli, F., Shvets, N., ve Dimoglo, A.S., 1,3,4-Thiadiazole Derivatives. Synthesis, Structure Elucidation, and Structure–Antituberculosis Activity Relationship Investigation, J. Med. Chem., 47 (2004) 6760–6767.

146. Kane, J.M., Staeger, M.A., Dalton, C.R., Miller, F.P., Dudley, M.W., Ogden, A.M.L., Kehne, J.H., Ketteler, H.J., McCloskey, T.C., Senyah, Y., Chmielewski P.A., ve Miller, J.A., 5-Aryl-3-(alkylthio)-4-tr-1,2,4-triazoles as Selective Antagonists of Strychnine-Induced Convulsions and Potential Antispastic Agents, J. Med. Chem., 37 (1994) 125-132.
147. <http://online.aurorafinechemicals.com/info?ID=A08.506.023>, Aurora Fine Chemicals, Cas No: 675193-56-3, Catalog No: A08.506.023, 13 Şubat 2019.
148. Ogunsipe, A. ve Nyokong, T., Effects of Central Metal on the Photophysical and Photochemical Properties of Non-Transition Metal Sulfophthalocyanine, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 173 (2005) 211-220.

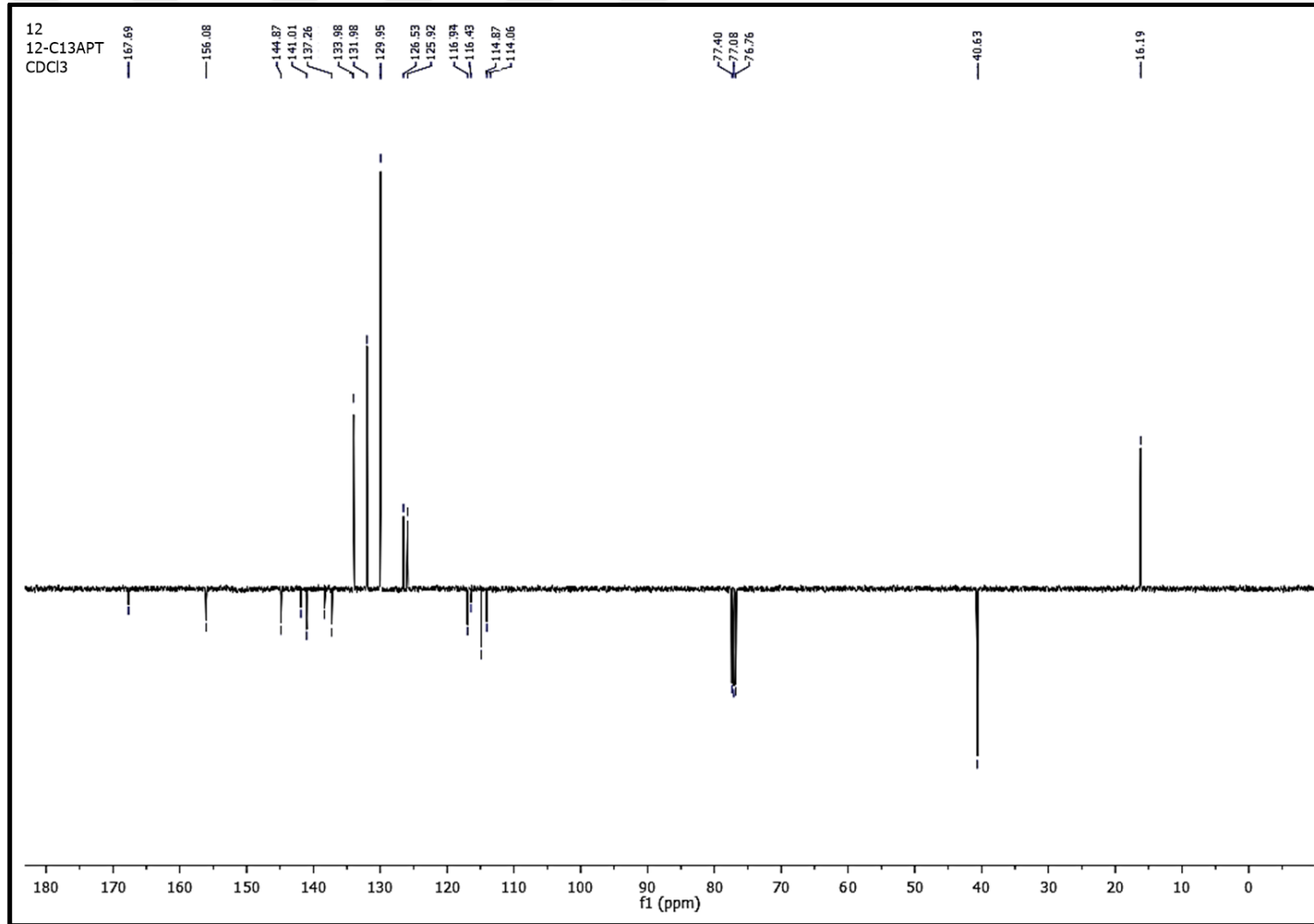




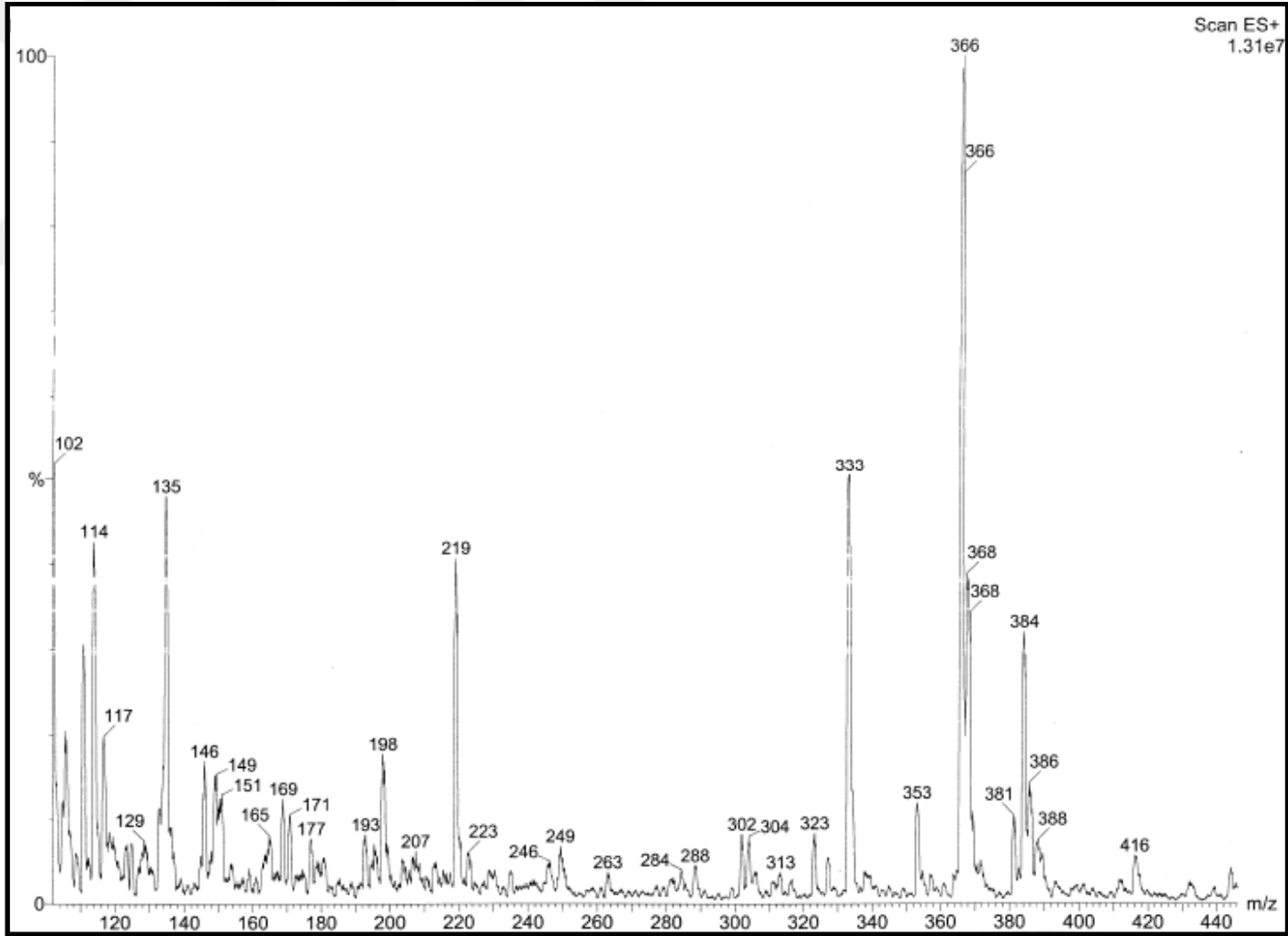
Ek Şekil 1. Fthalonitril (4a) bileşğinin IR spektrumu



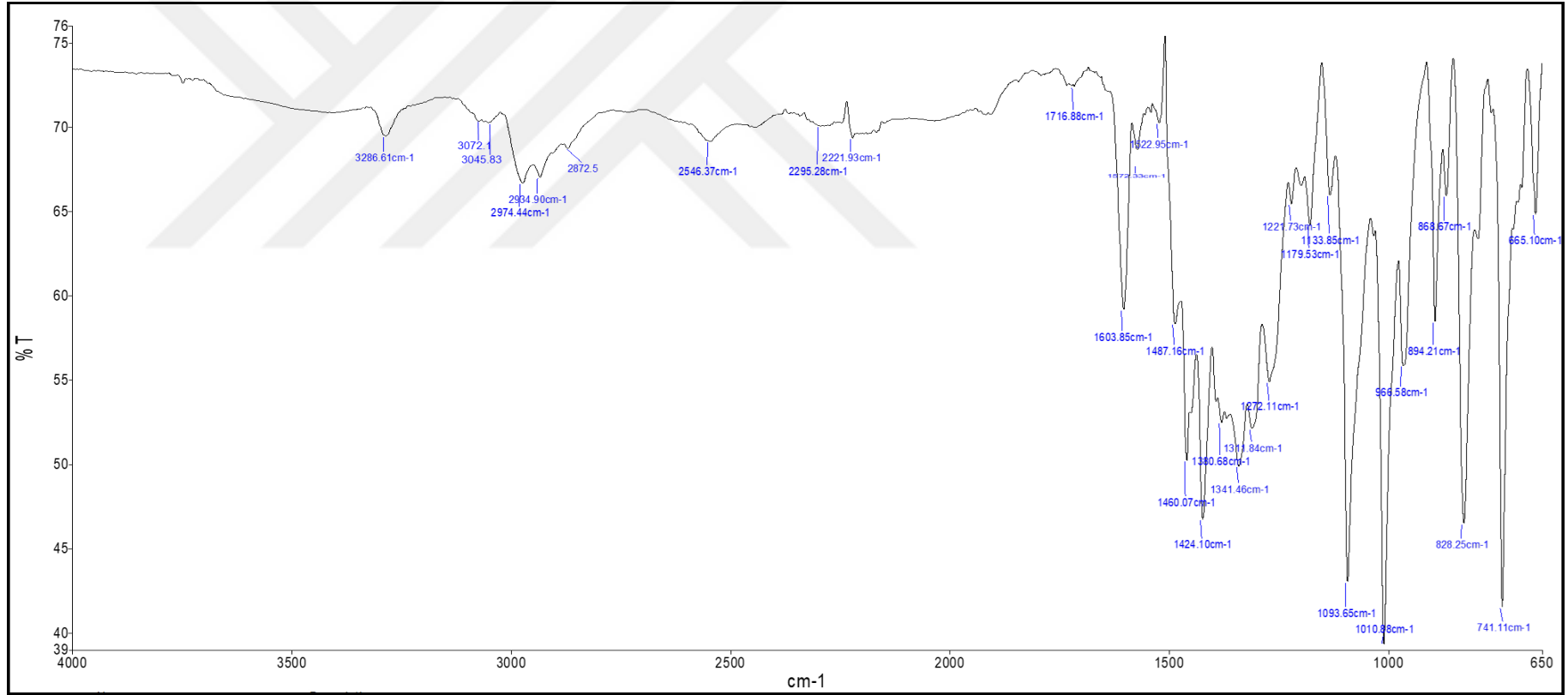
Ek Şekil 2. Ftalonitril (4a) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



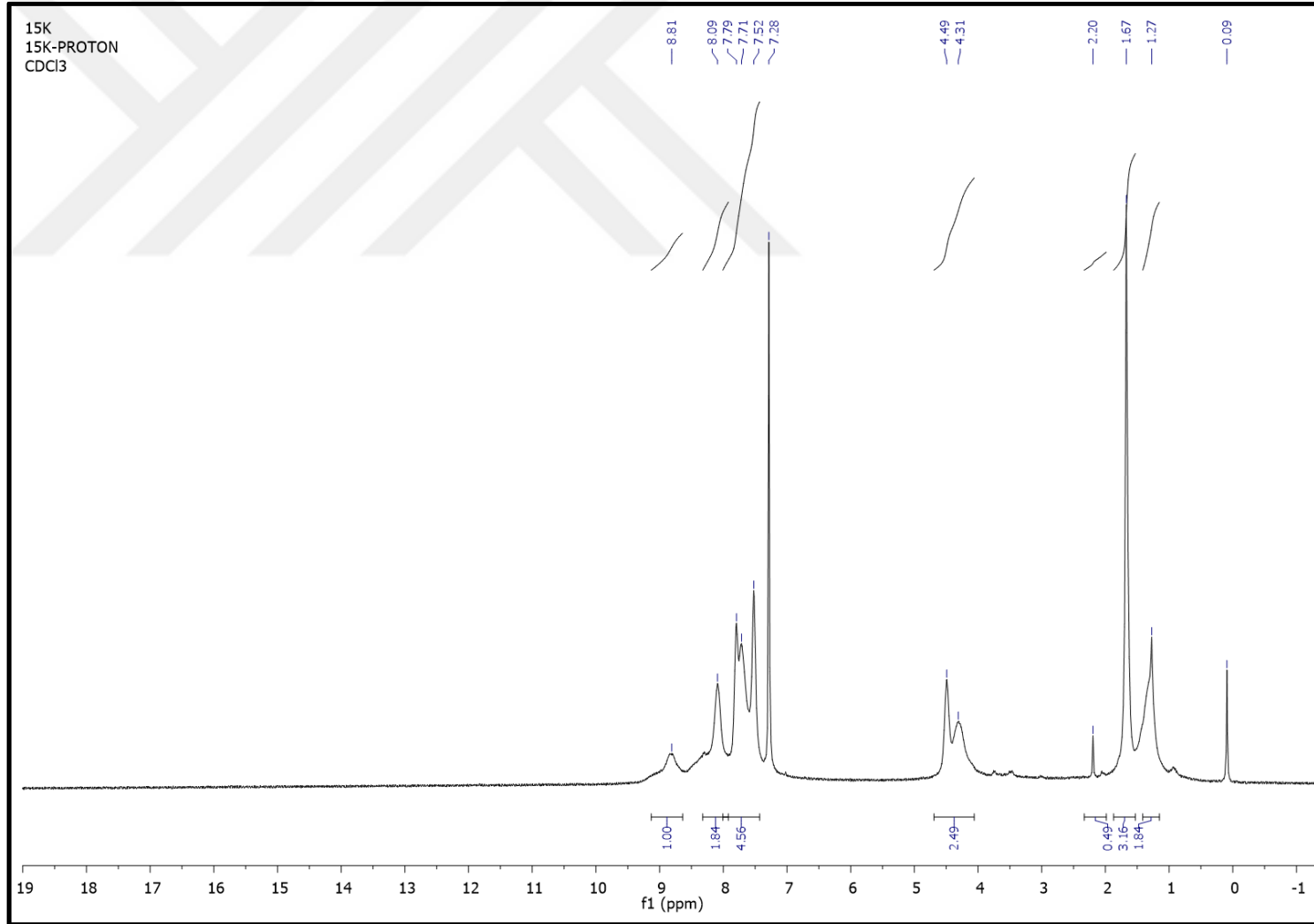
Ek Şekil 3. Fthalonitril (4a) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



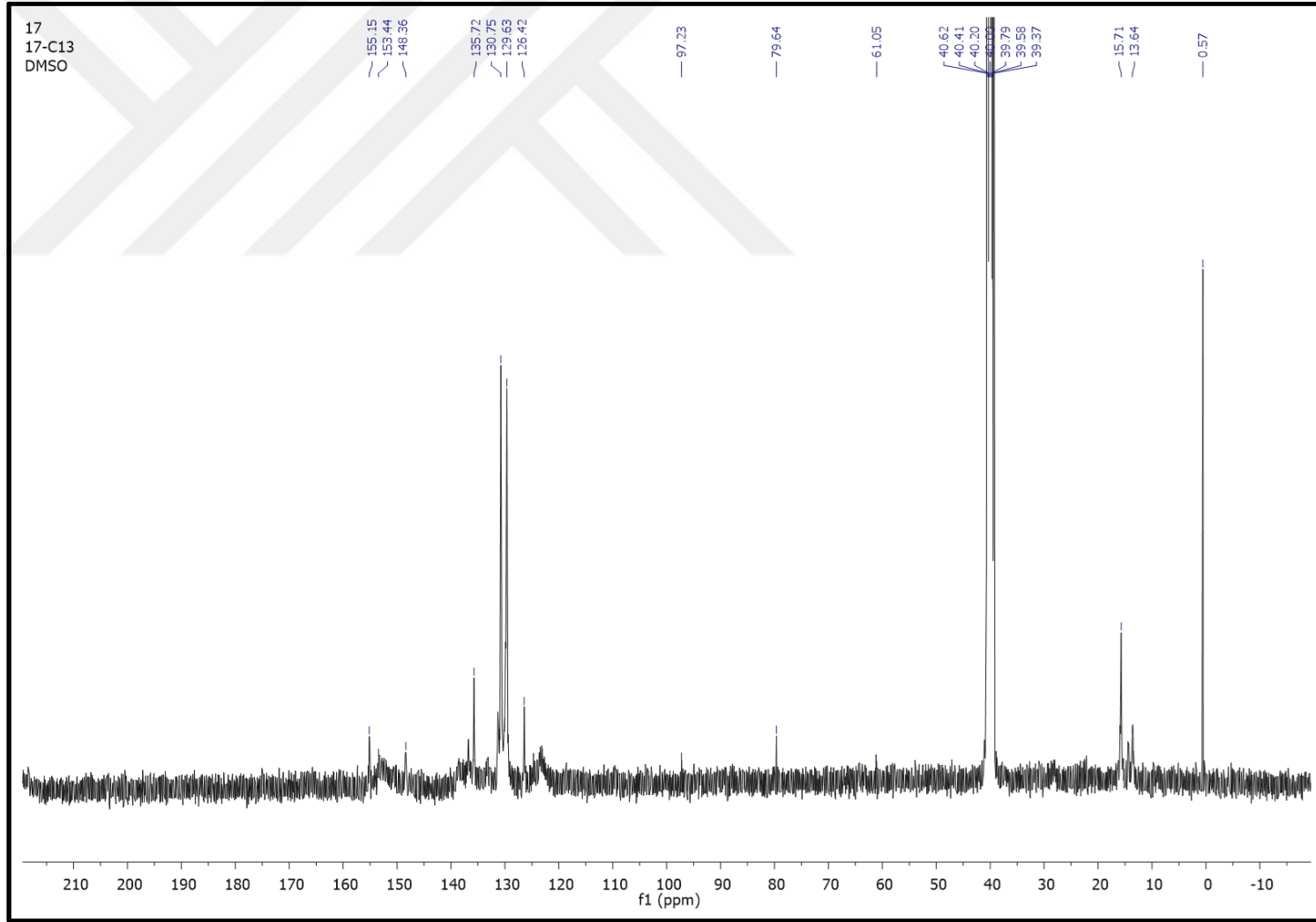
Ek Şekil 4. Ftalonitril (4a) bileşğinin kütle spektrumu



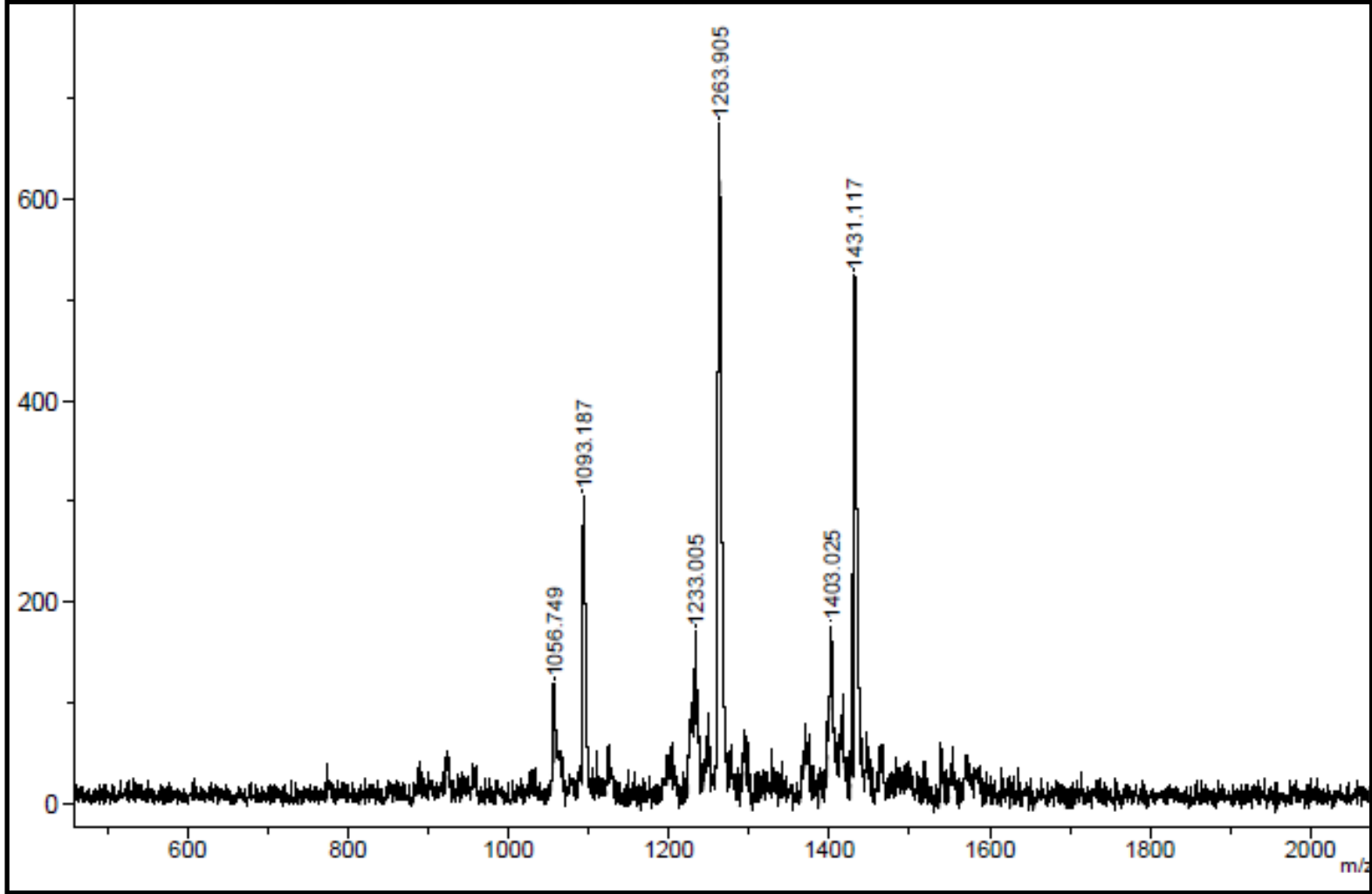
Ek Şekil 5. H₂Pc (5a1) bileşiğinin IR spektrumu



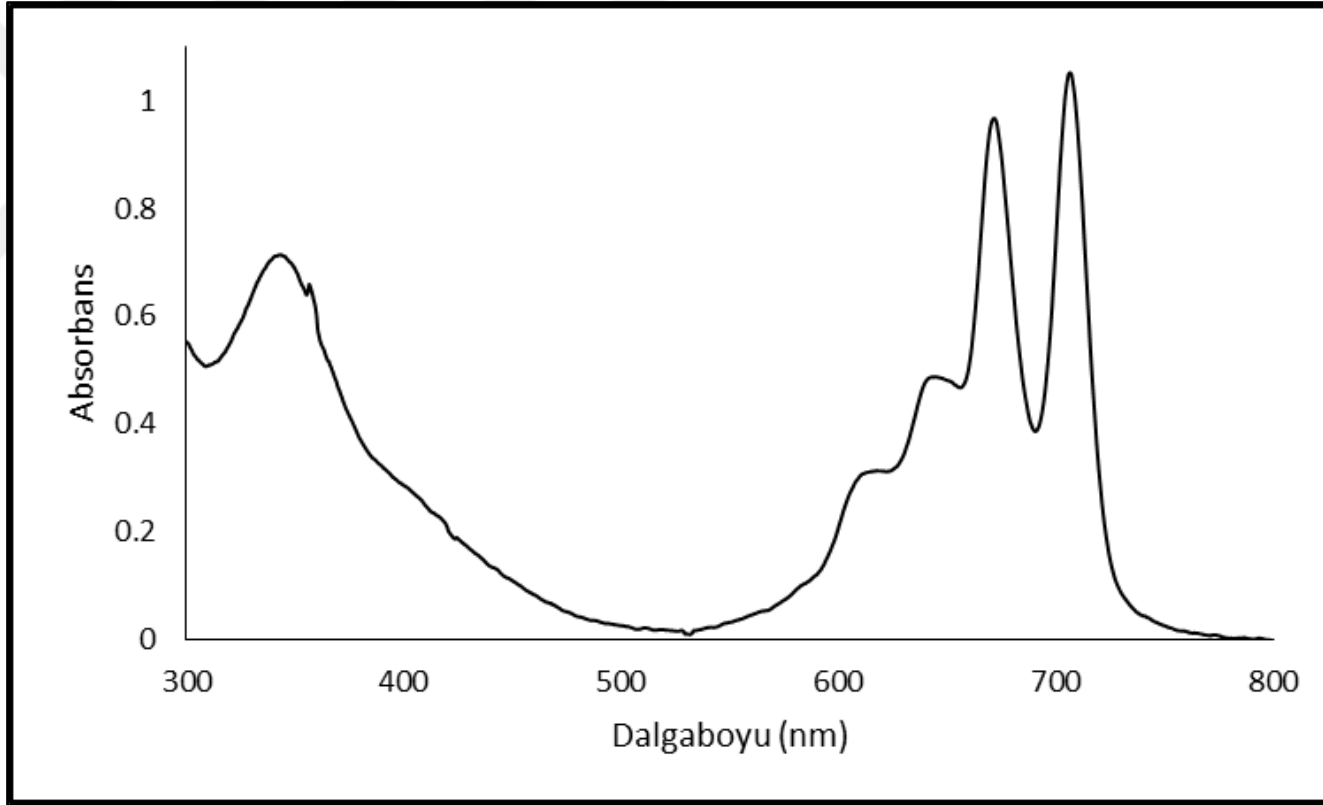
Ek Şekil 6. H₂Pc (5a1) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



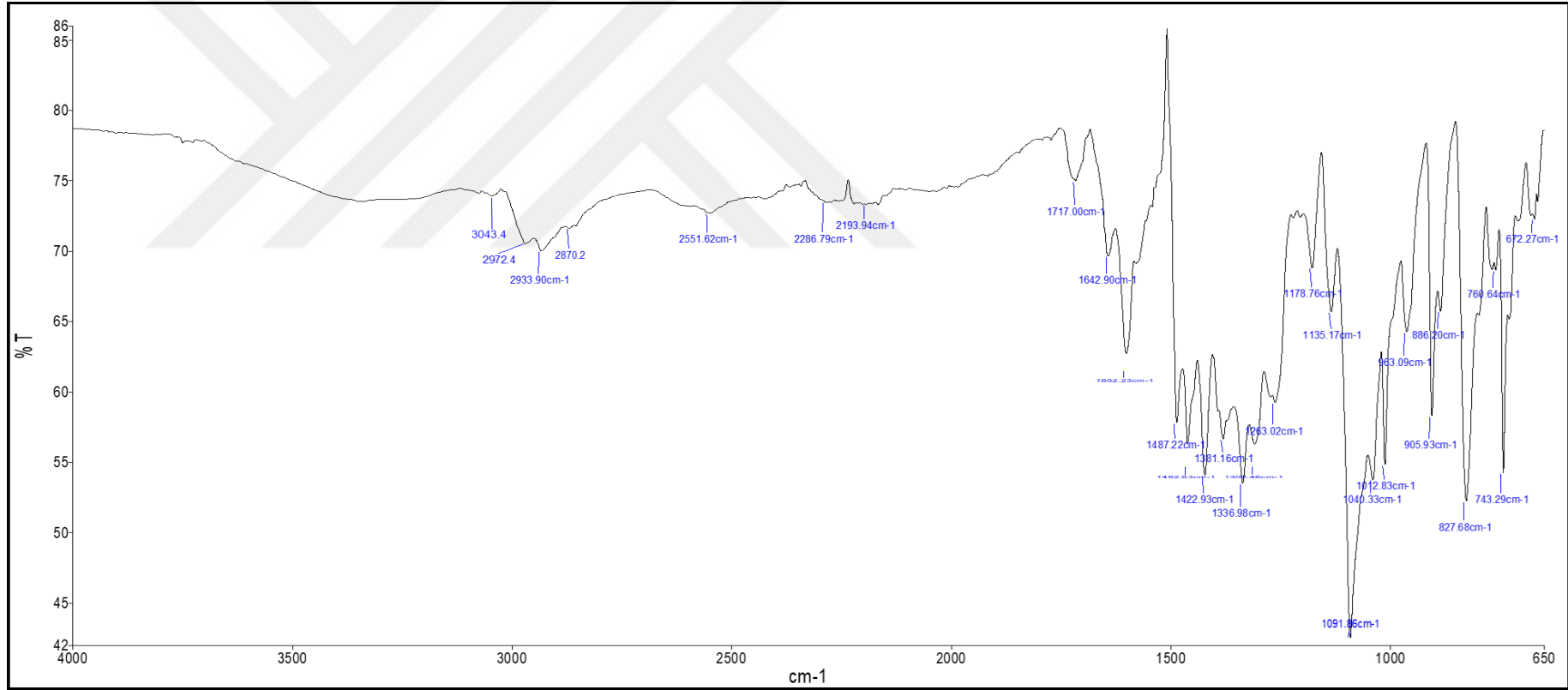
Ek Şekil 7. H₂Pc (5a1) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



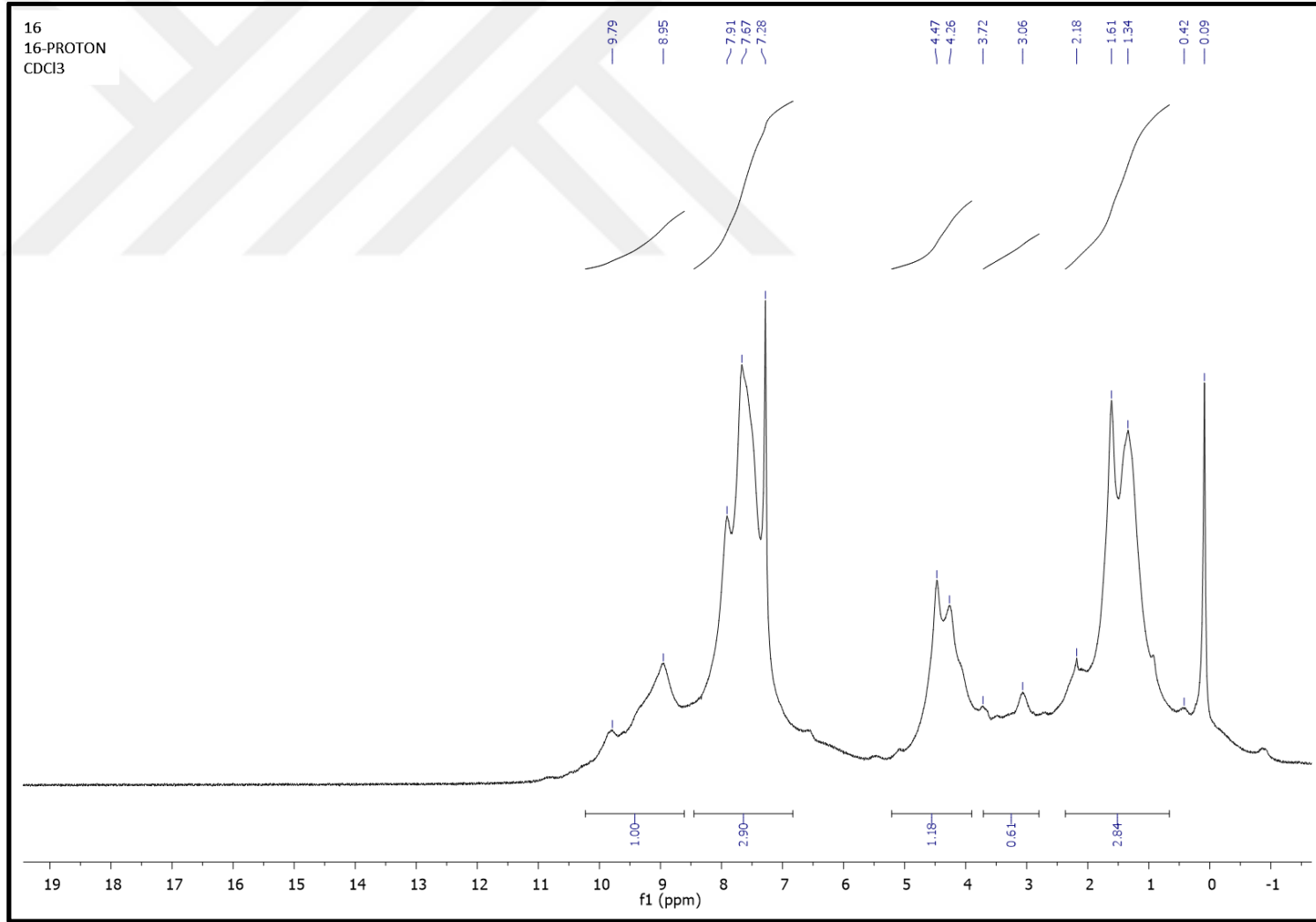
Ek Şekil 8. H₂Pc (5a1) bileşiğinin kütle spektrumu



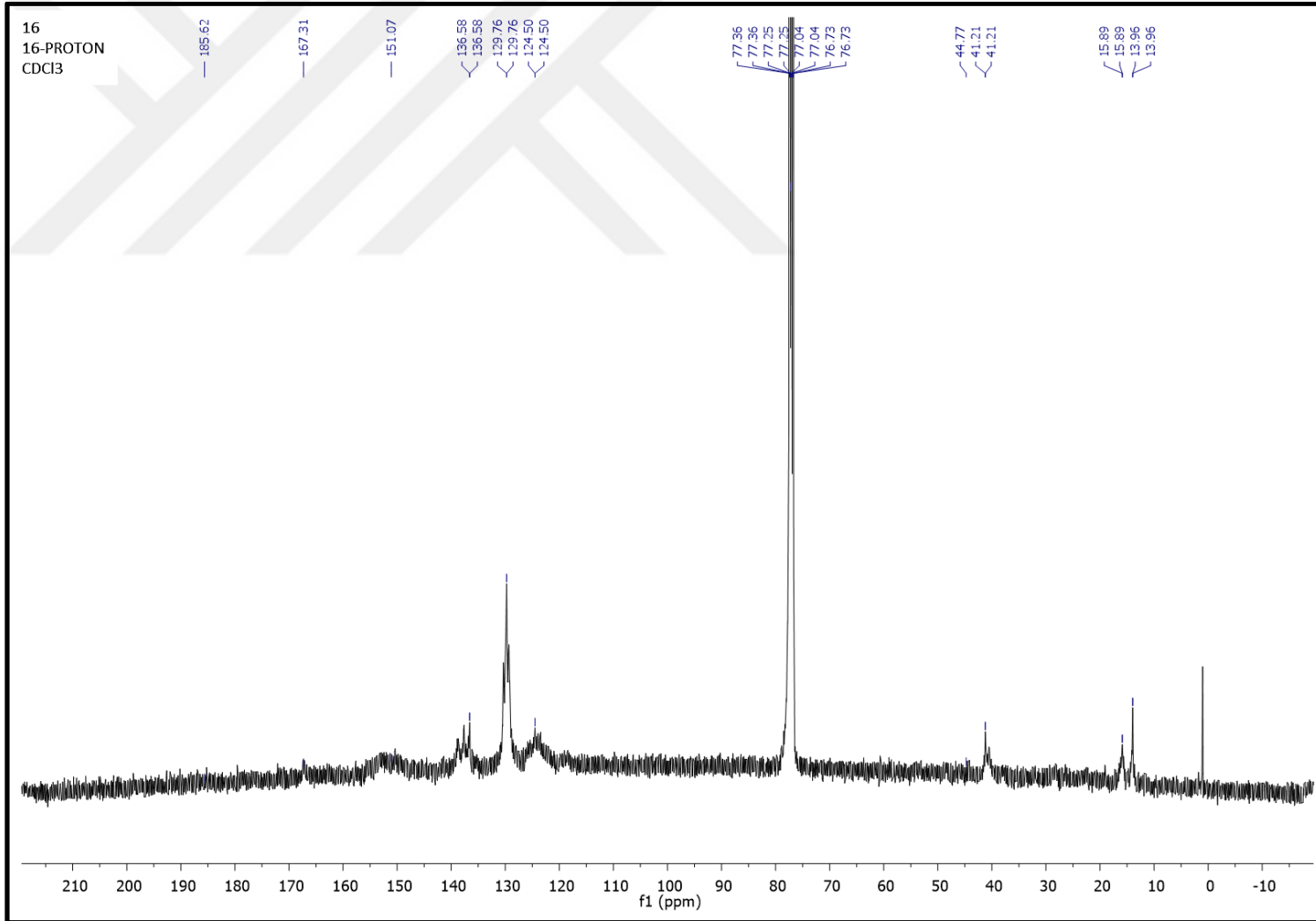
Ek Şekil 9. H₂Pc (5a1) bileşiğinin UV-vis spektrumu



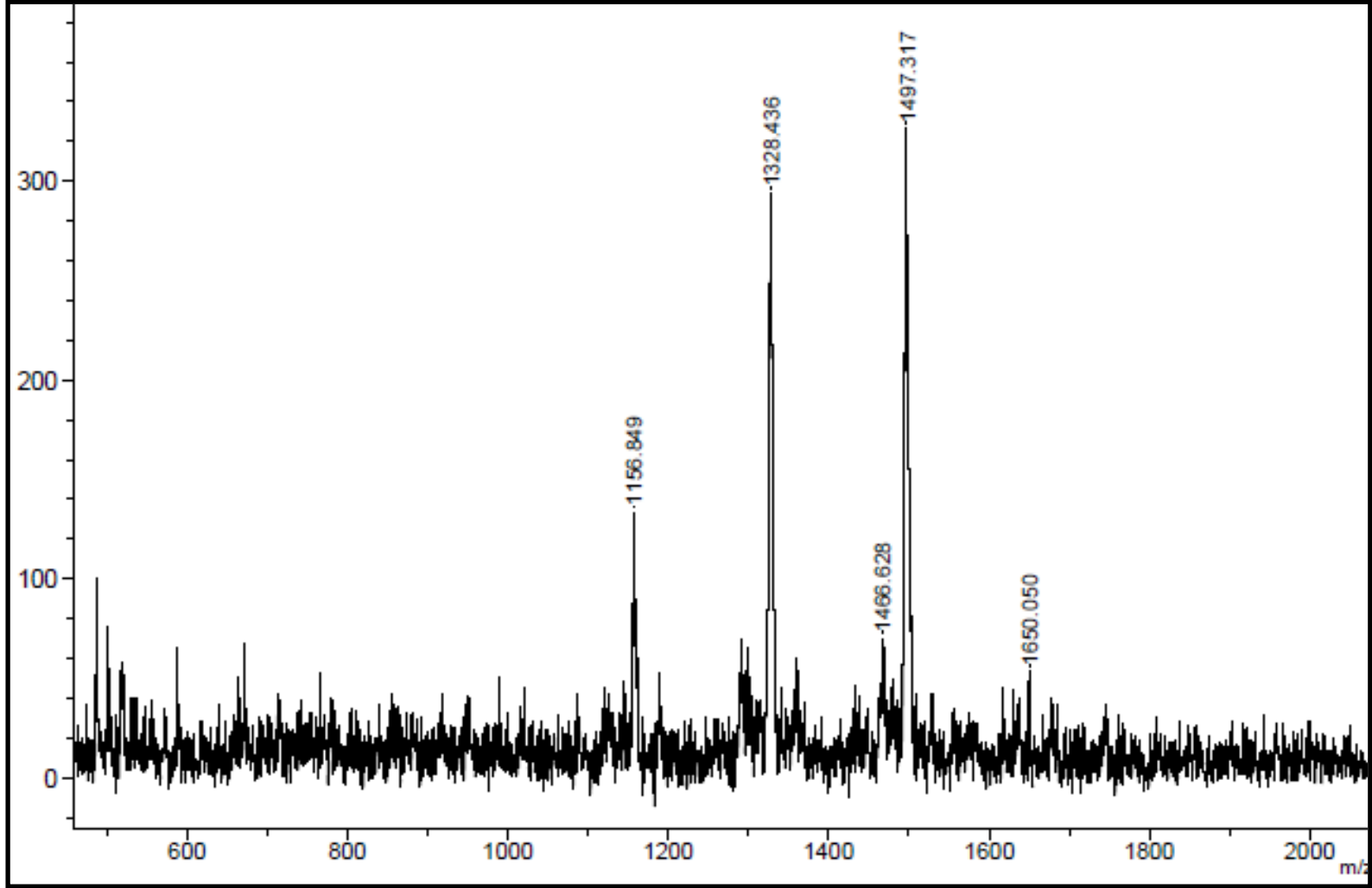
Ek Şekil 10. ZnPc (5a2) bileşiğinin IR spektrumu



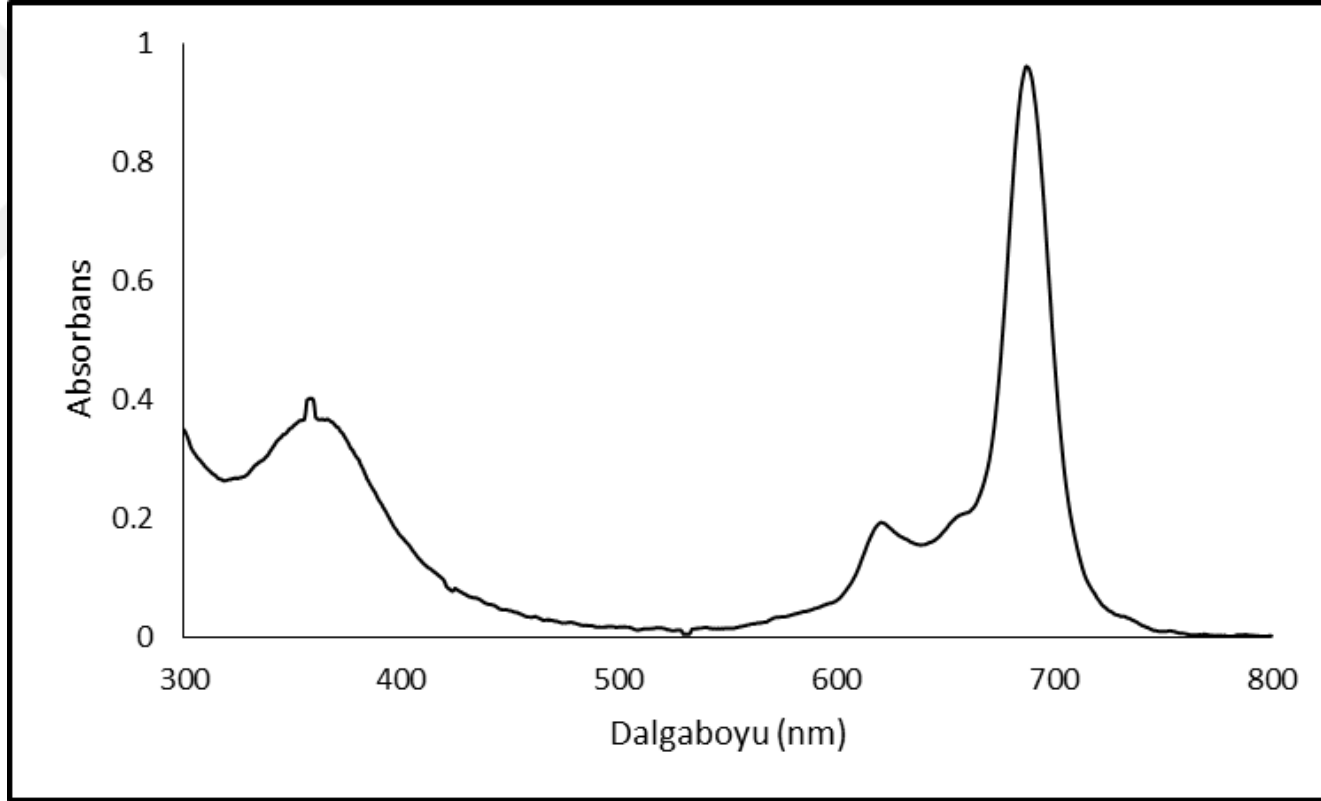
Ek Şekil 11. ZnPc (5a2) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



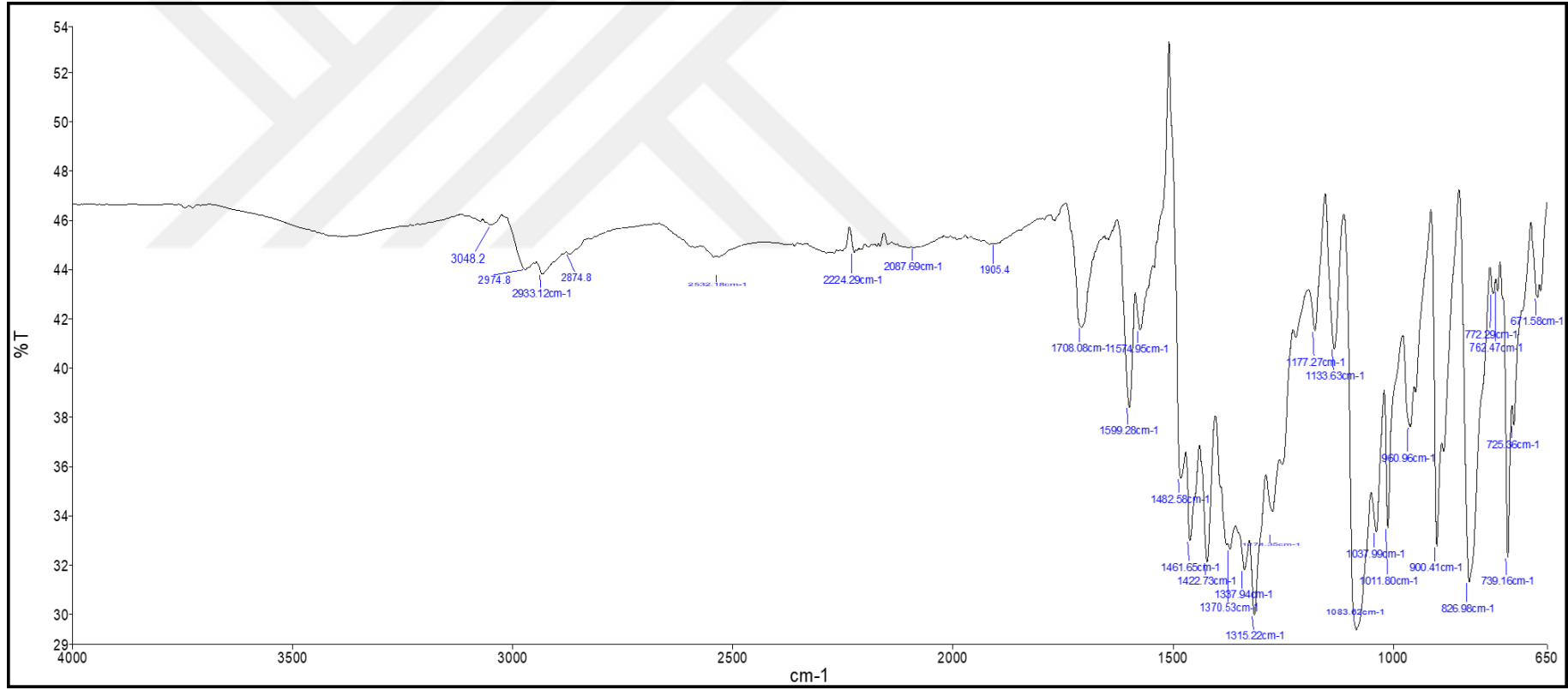
Ek Şekil 12. ZnPc (5a2) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



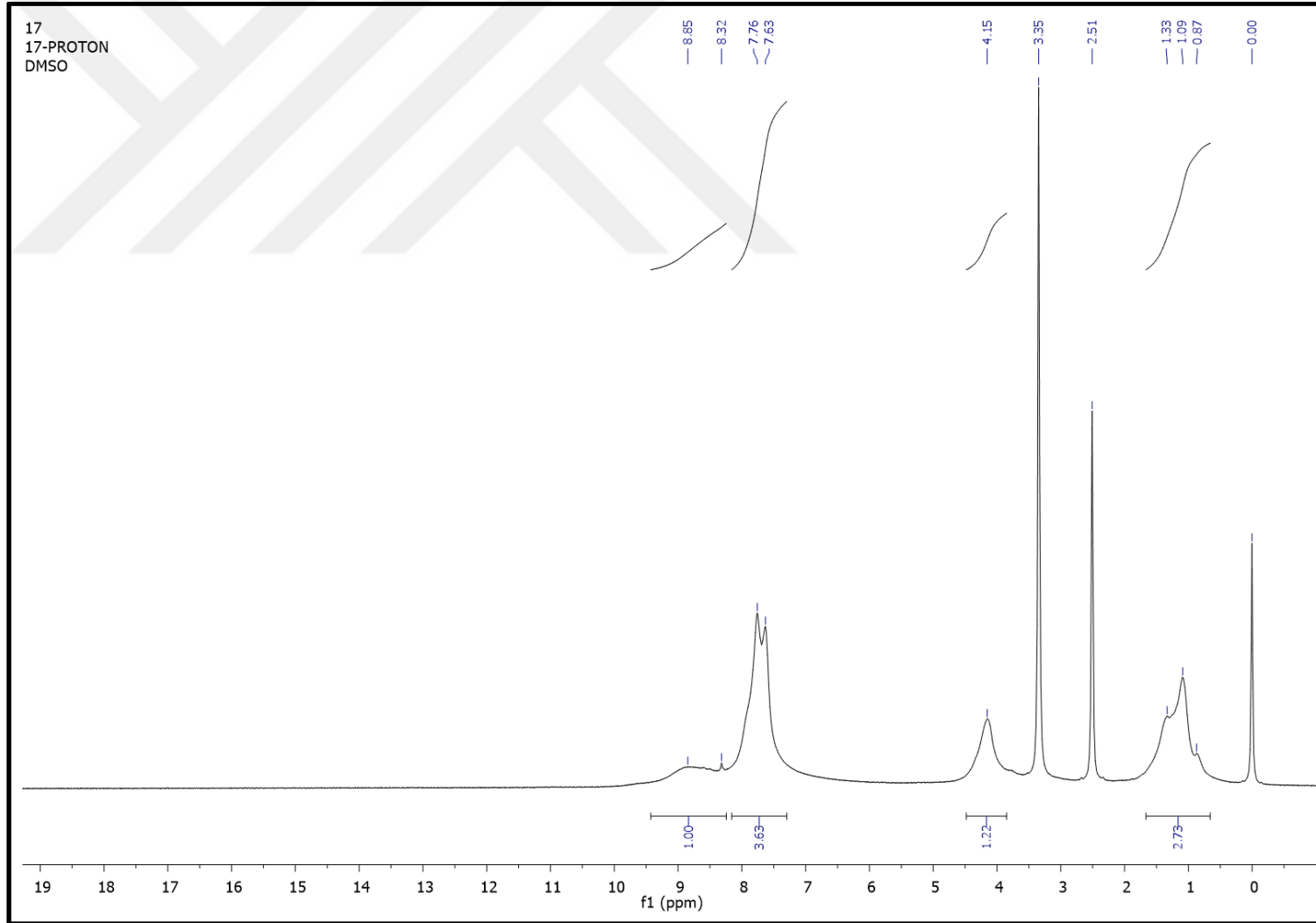
Ek Şekil 13. ZnPc (5a2) bileşğinin kütle spektrumu



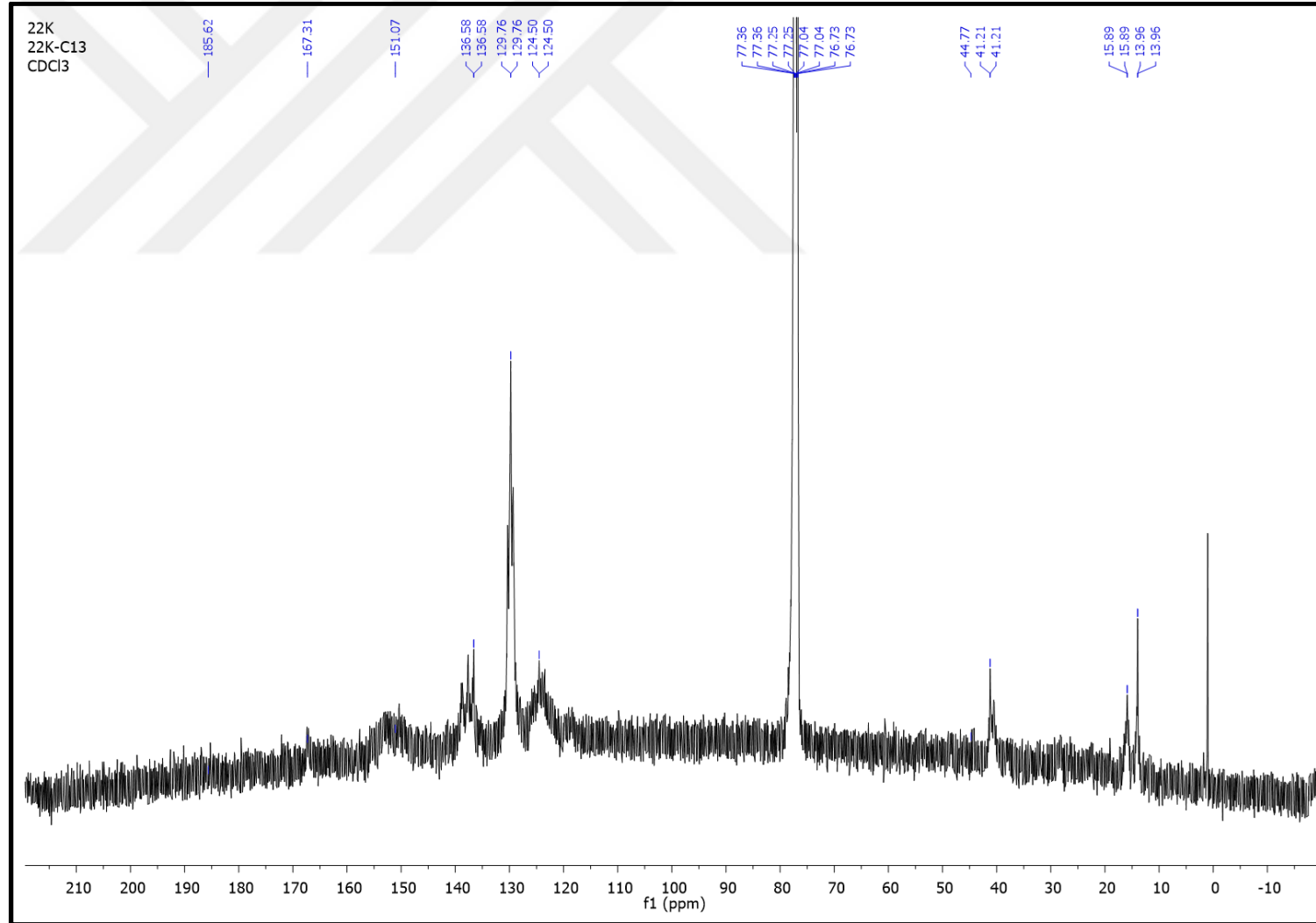
Ek Şekil 14. ZnPc (5a2) bileşğinin UV-vis spektrumu



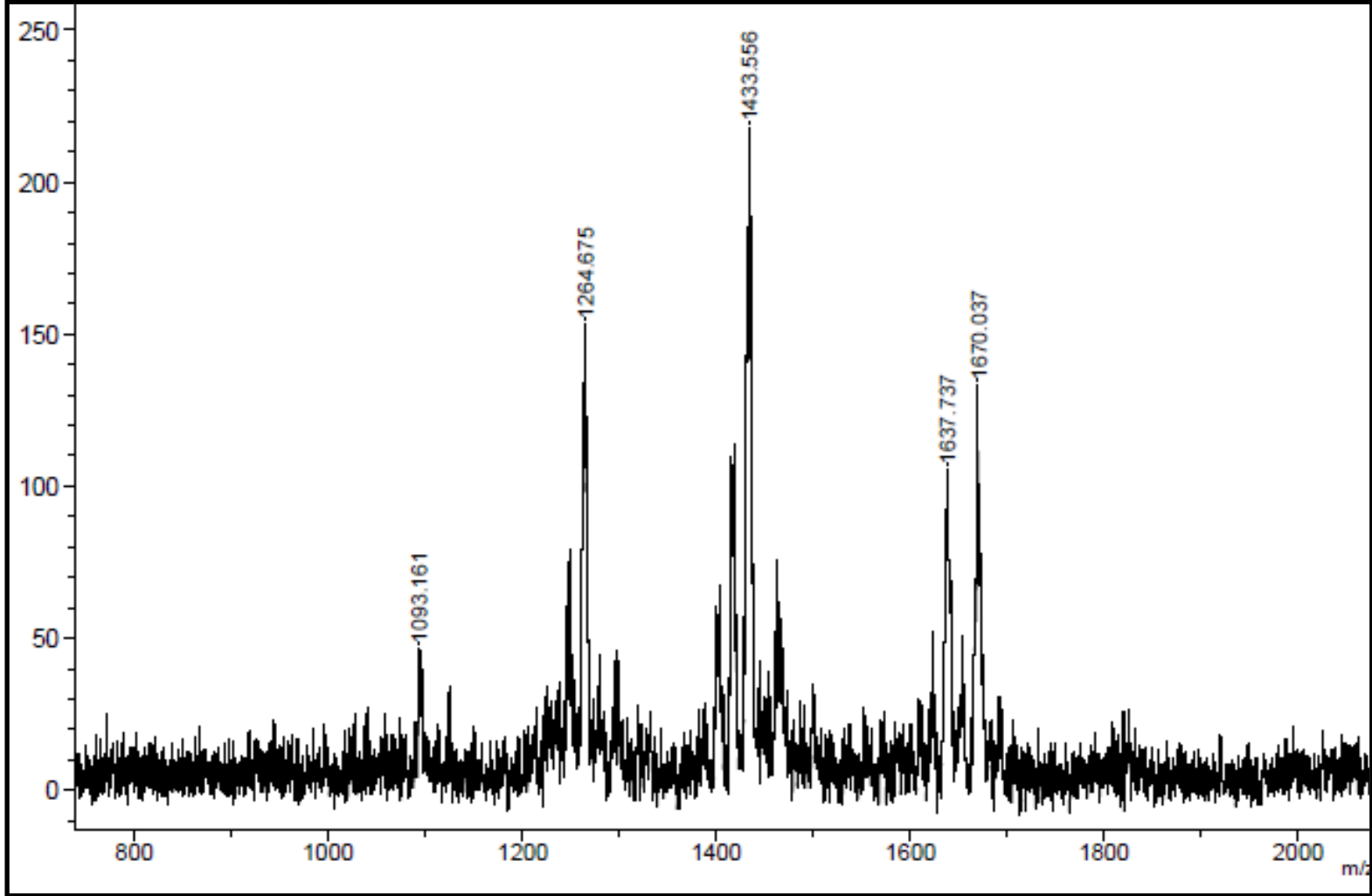
Ek Şekil 15. PbPc (5a3) bileşğinin IR spektrumu



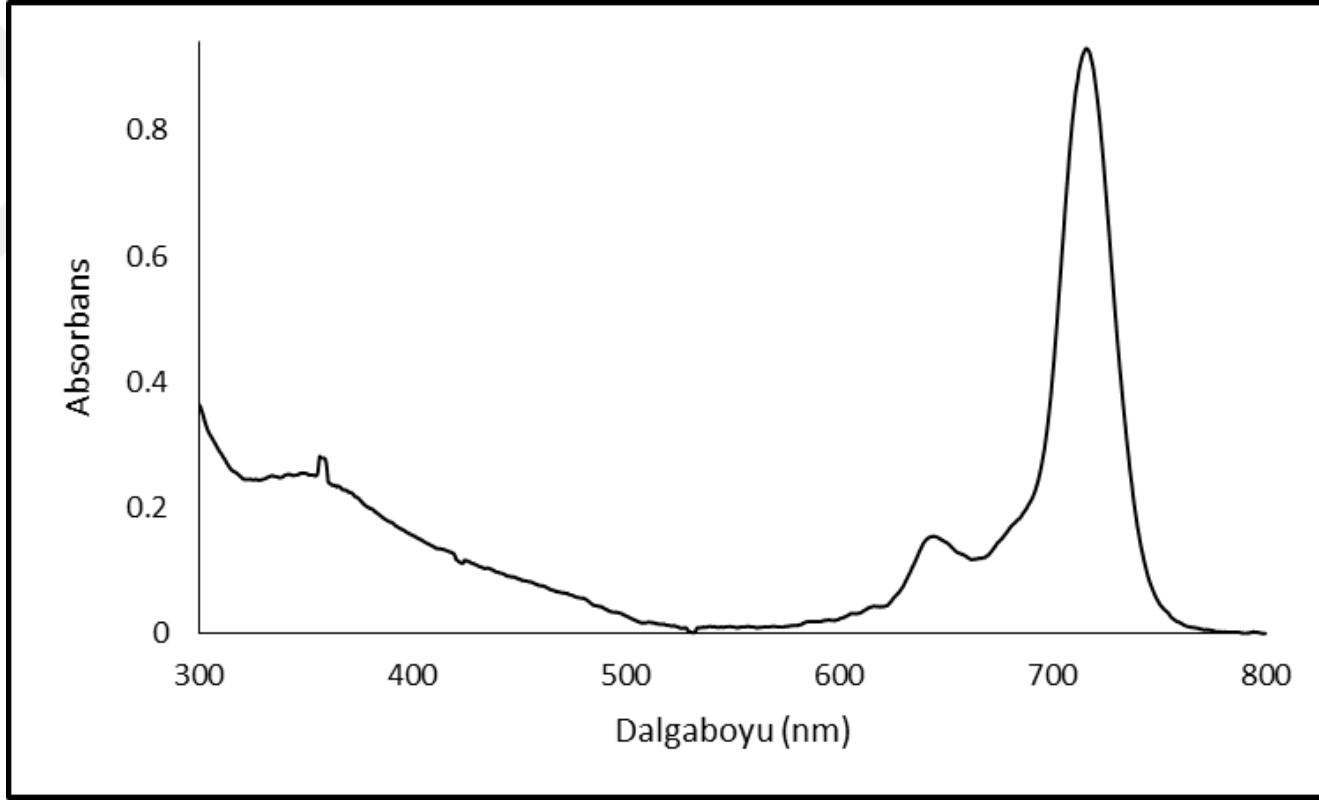
Ek Şekil 16. PbPc (5a3) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



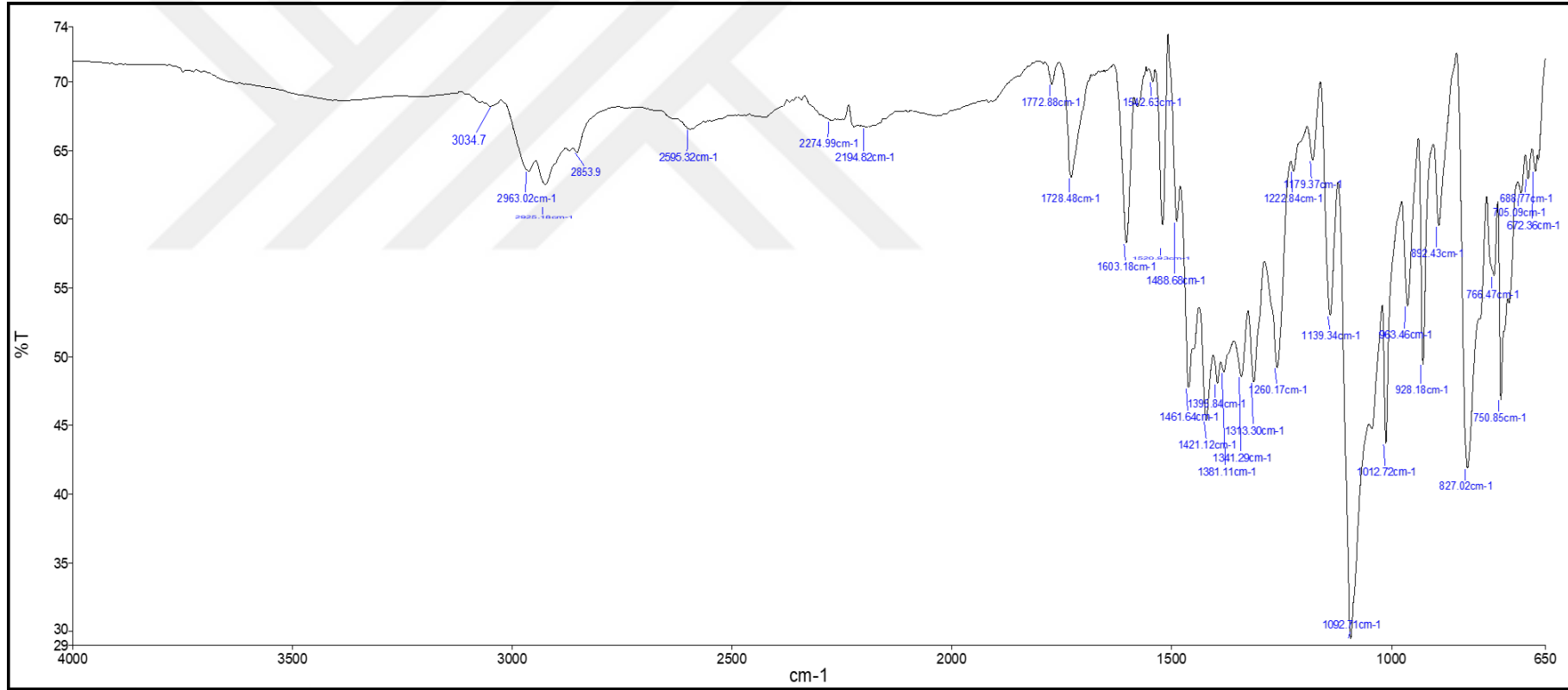
Ek Şekil 17. PbPc (5a3) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



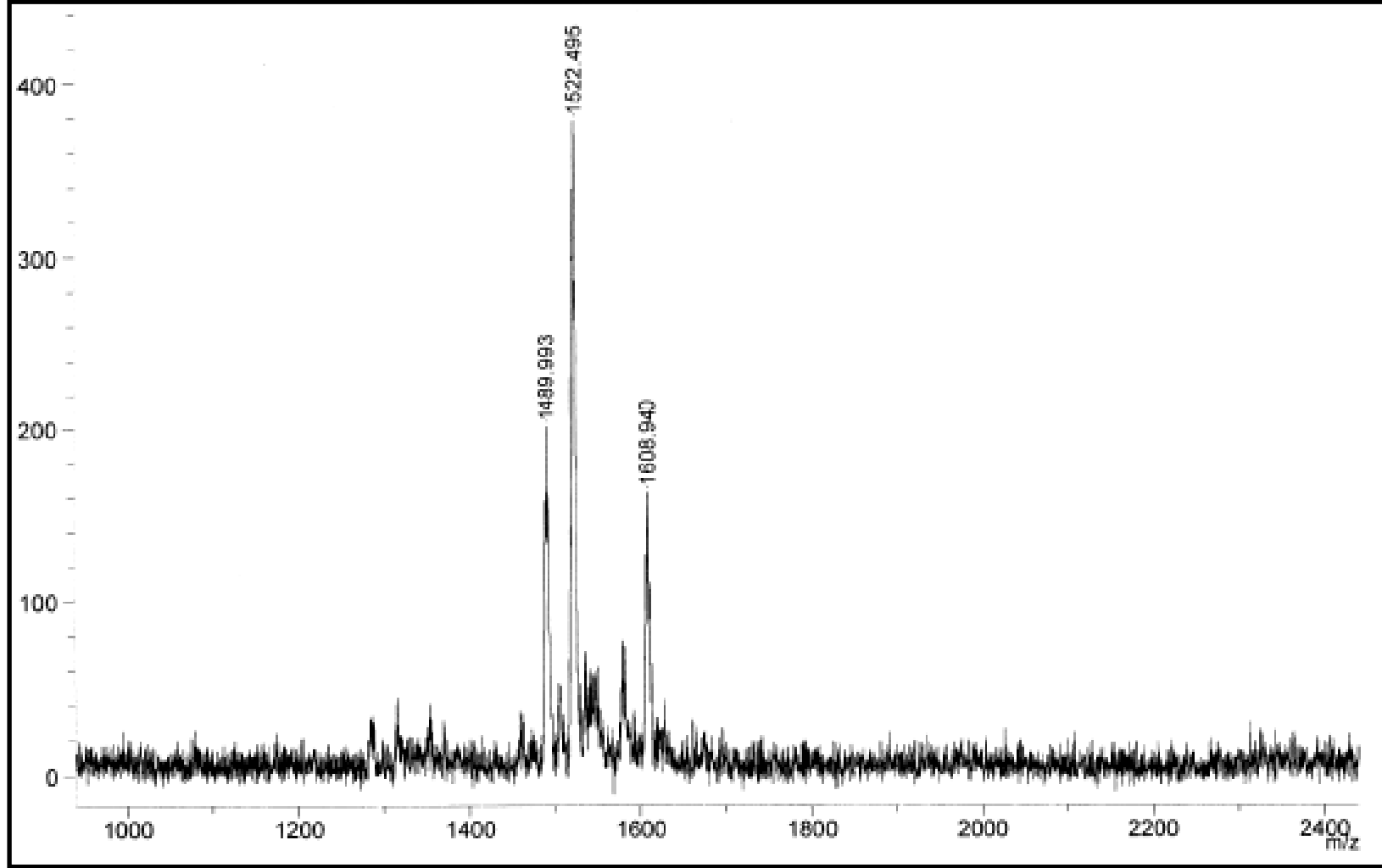
Ek Şekil 18. PbPc (5a3) bileşiğinin kütle spektrumu



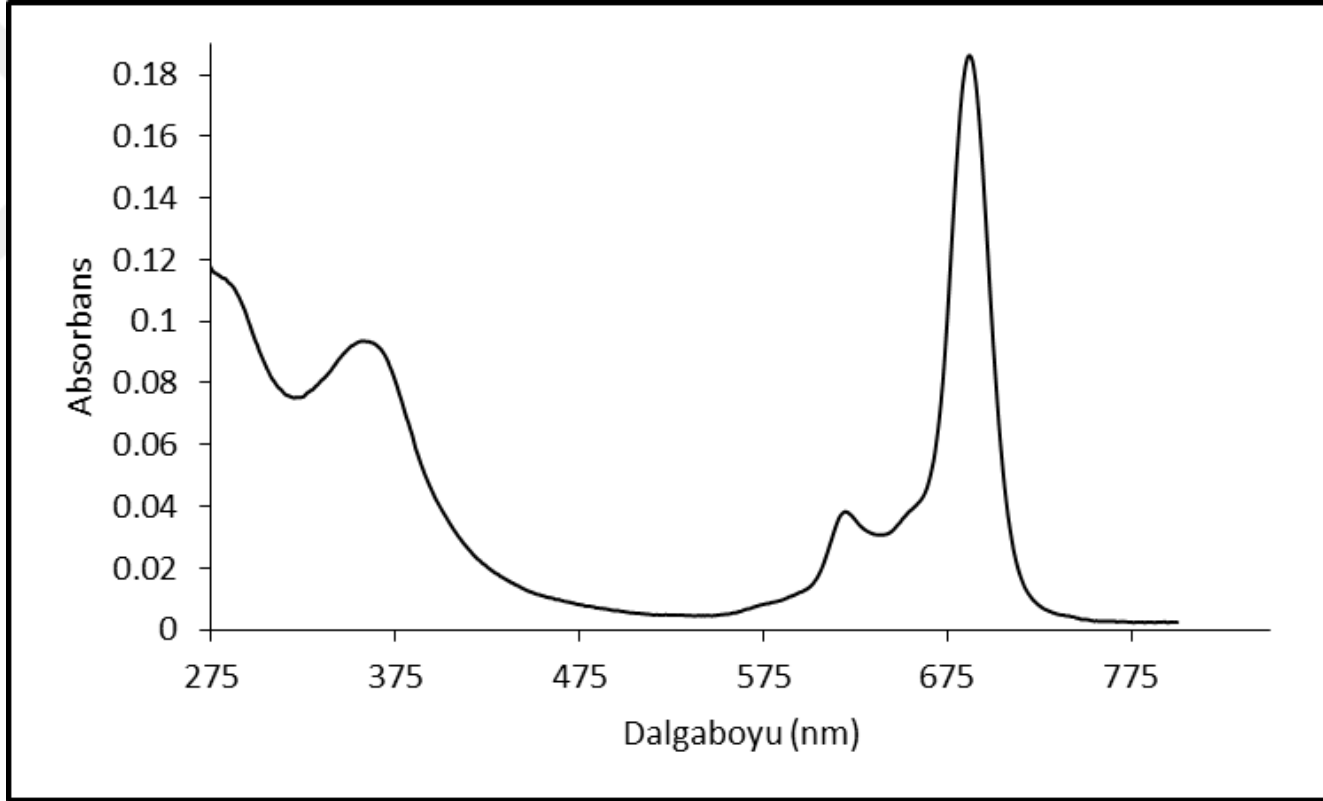
Ek Şekil 19. PbPc (5a3) bileşiğinin UV-vis spektrumu



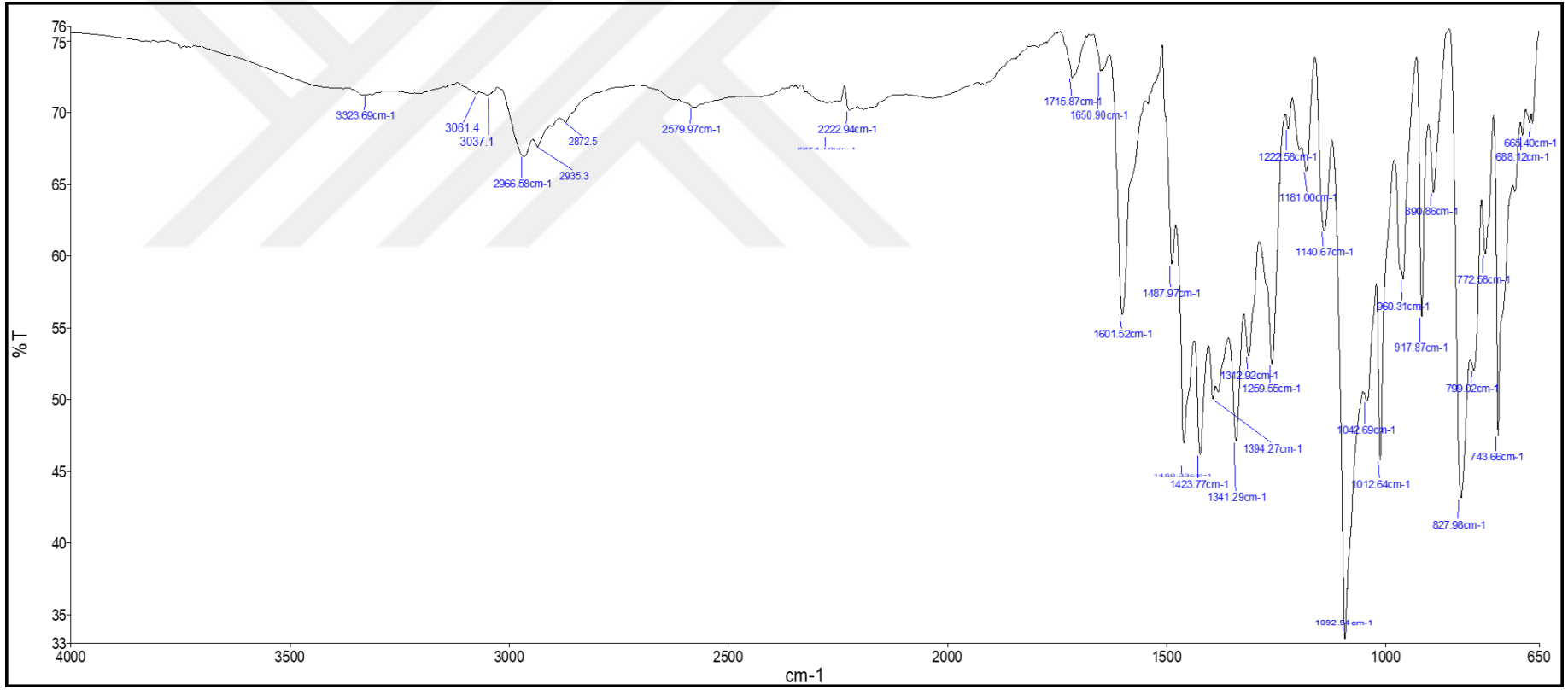
Ek Şekil 20. CoPc (5a4) bileşiminin IR spektrumu



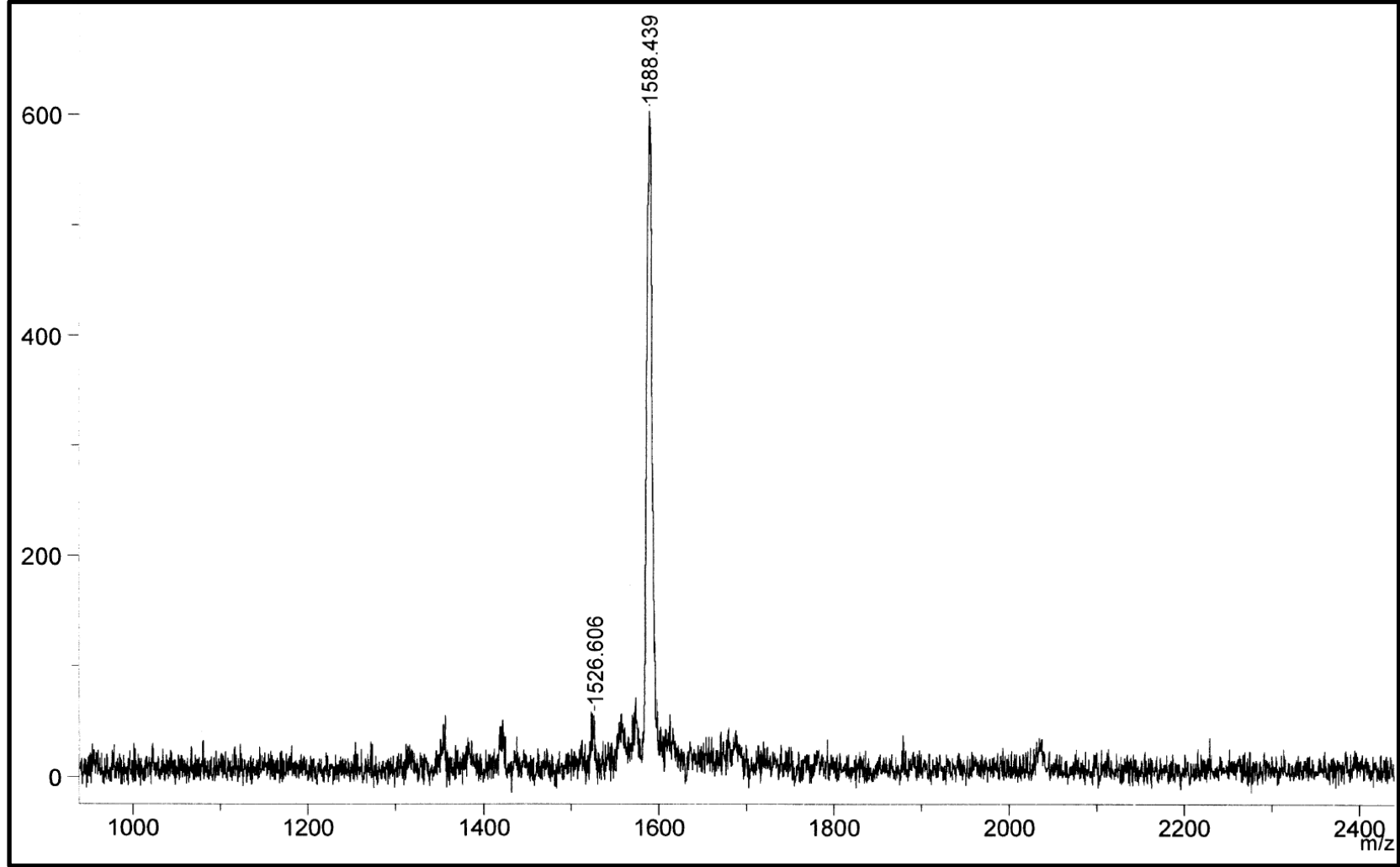
Ek Şekil 21. CoPc (5a4) bileşiğinin kütle spektrumu



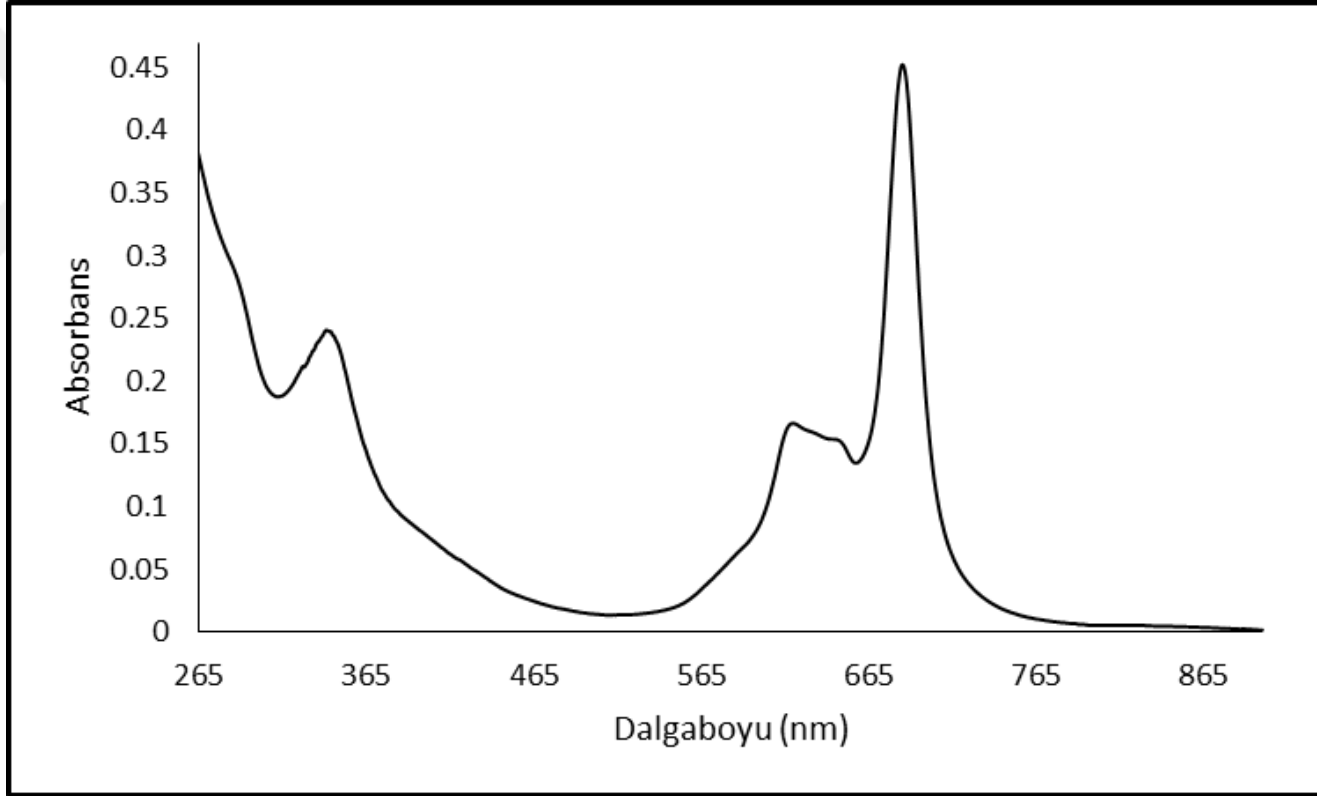
Ek Şekil 22. CoPc (5a4) bileşğinin UV-vis spektrumu



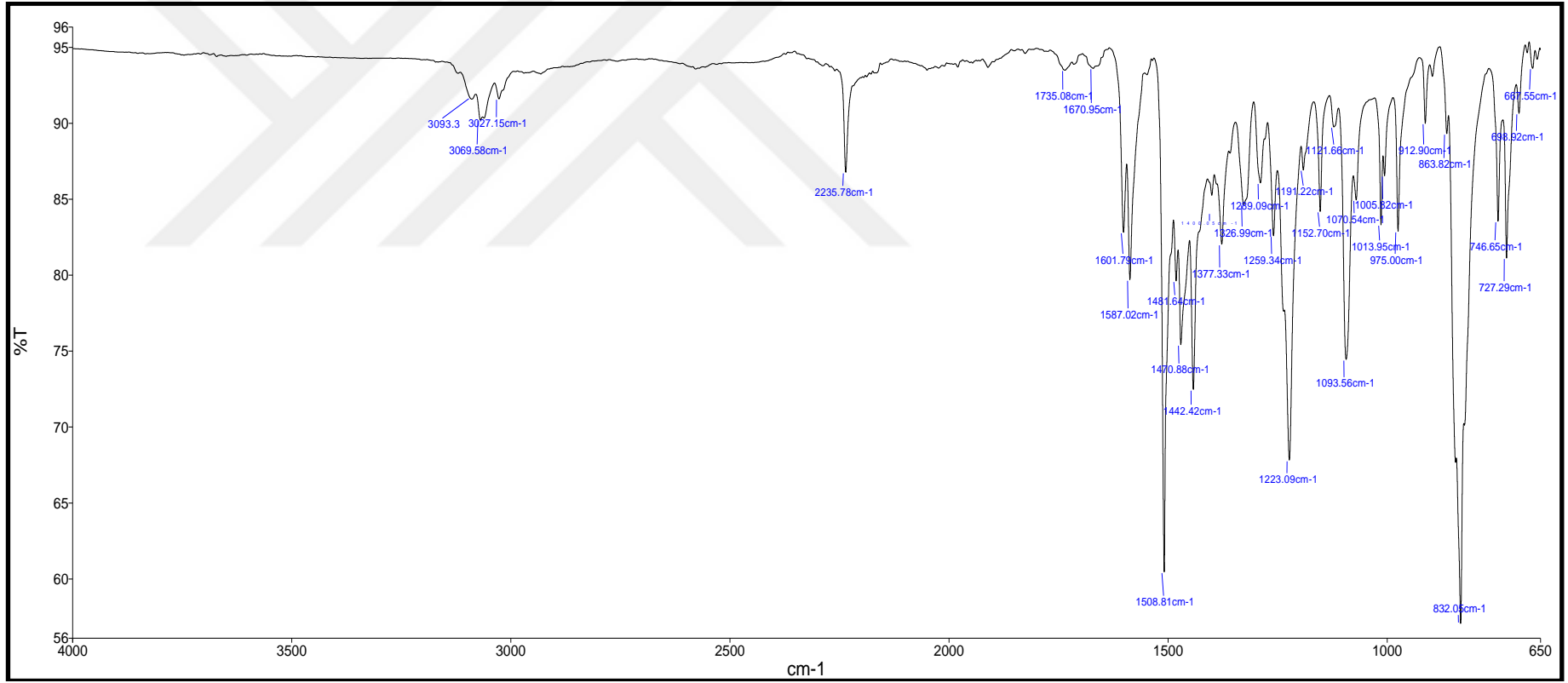
Ek Şekil 23. CuPc (5a5) bileşiğinin IR spektrumu



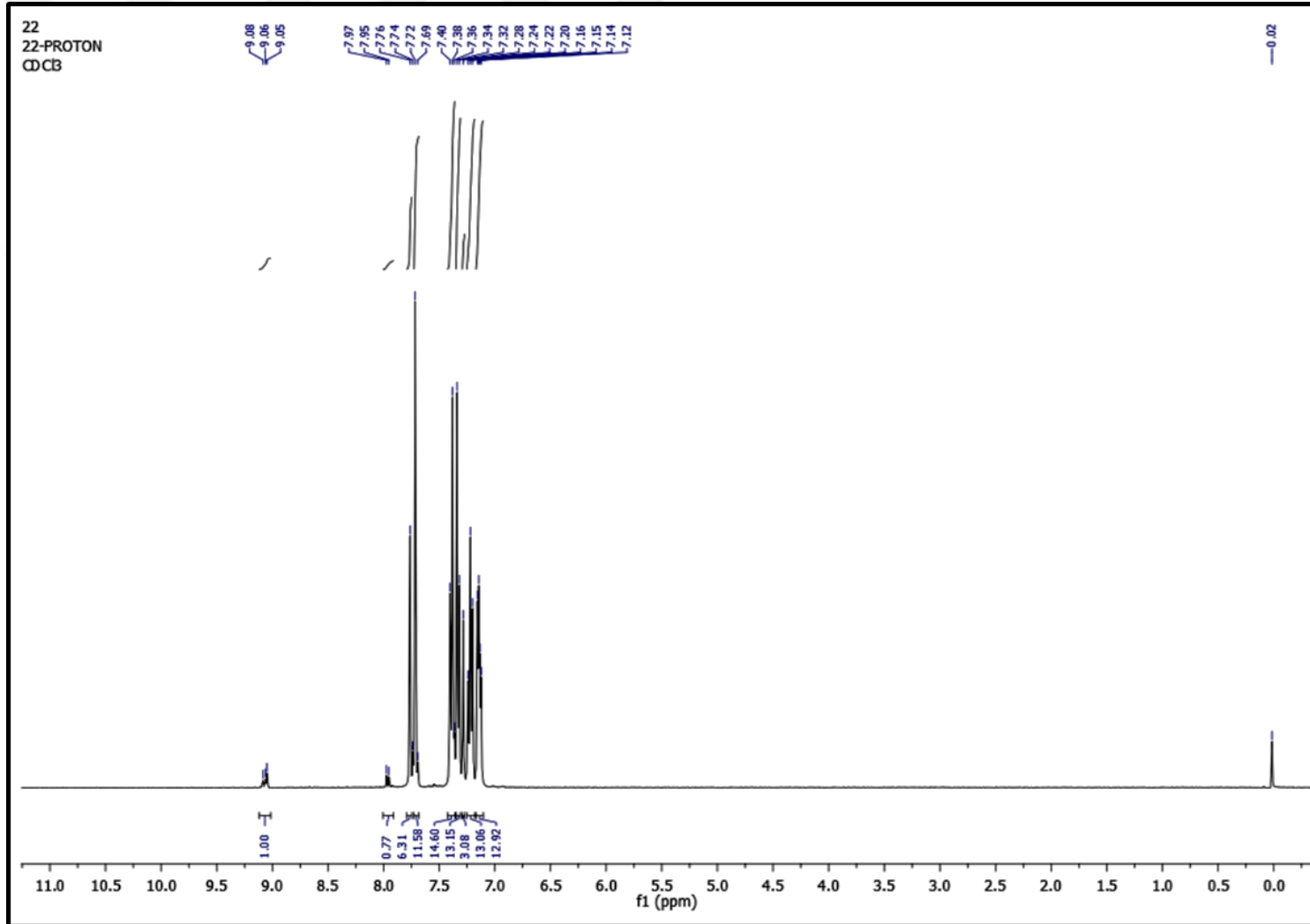
Ek Şekil 24. CuPc (5a5) bileşğinin kütle spektrumu



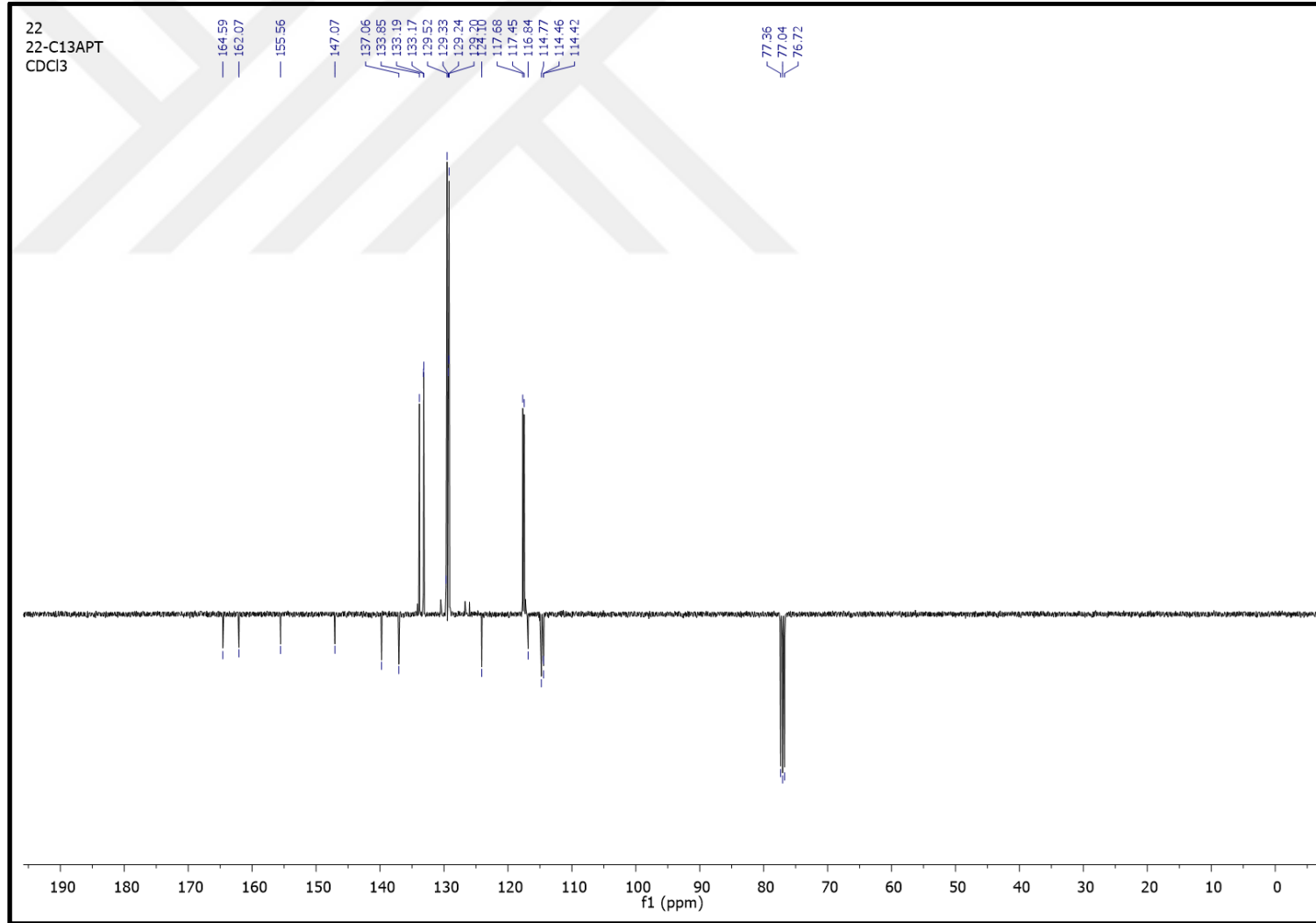
Ek Şekil 25. CuPc (5a5) bileşğinin UV-vis spektrumu



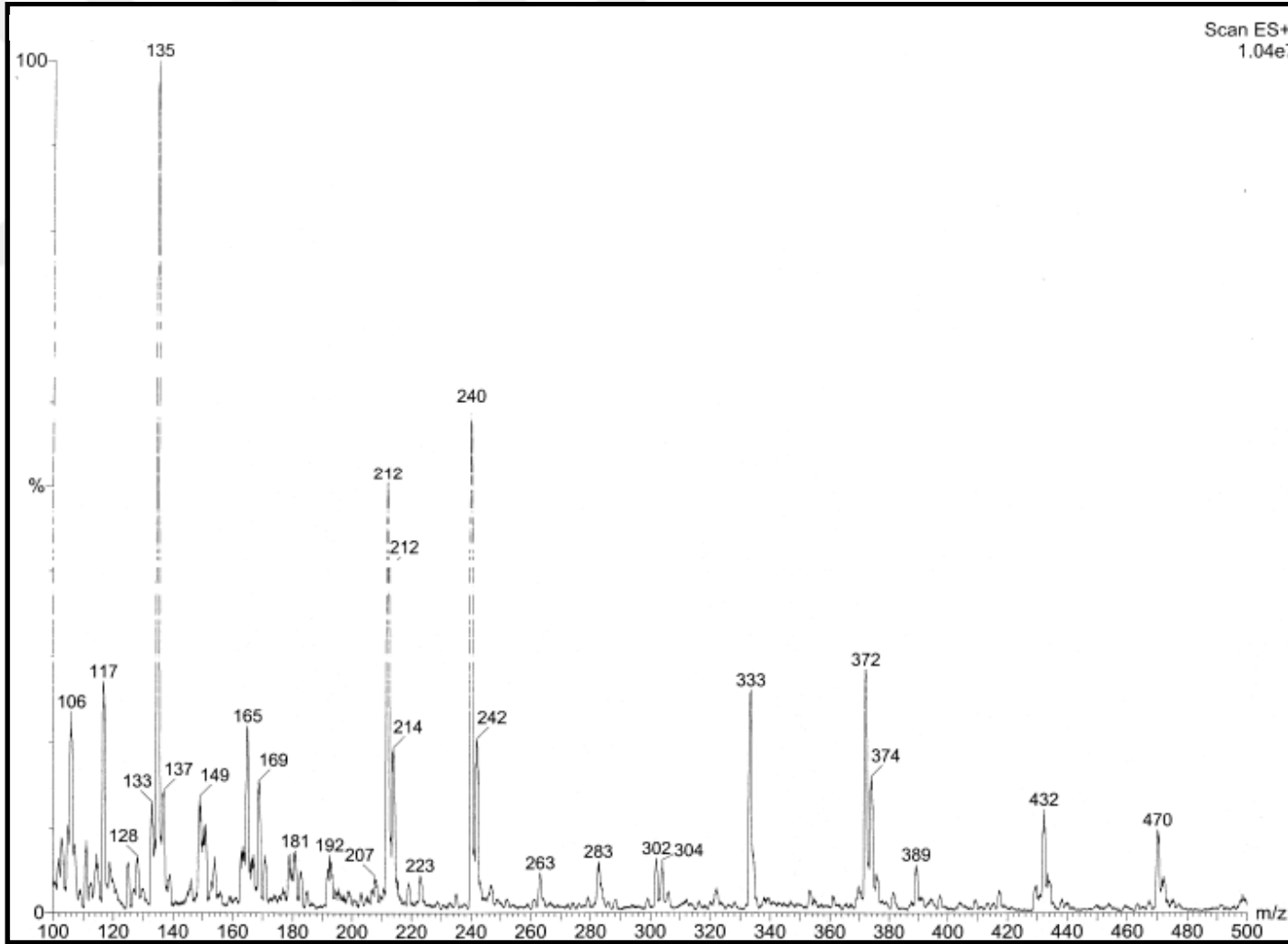
Ek Şekil 26. Fthalonitril (4b) bileşiğinin IR spektrumu



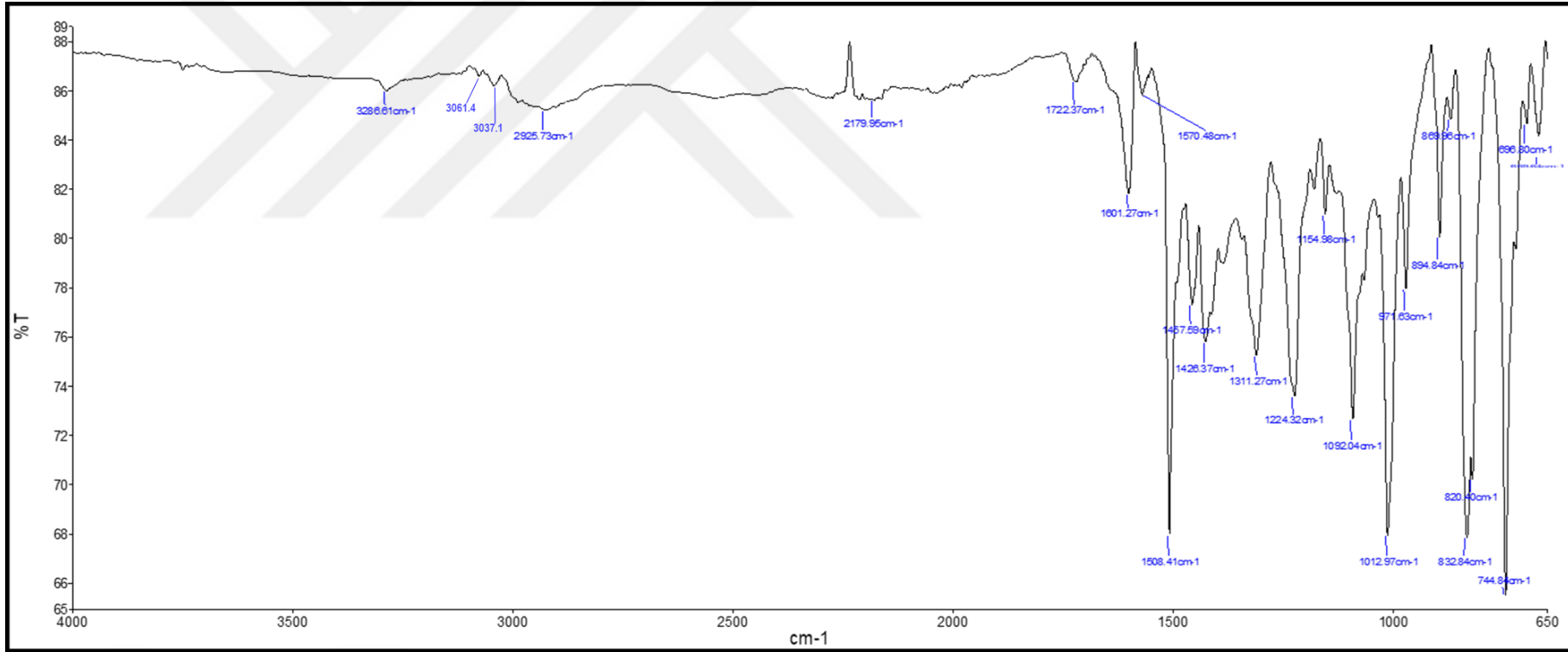
Ek Şekil 27. Ftalonitril (4b) bileşğinin ¹H-NMR spektrumu



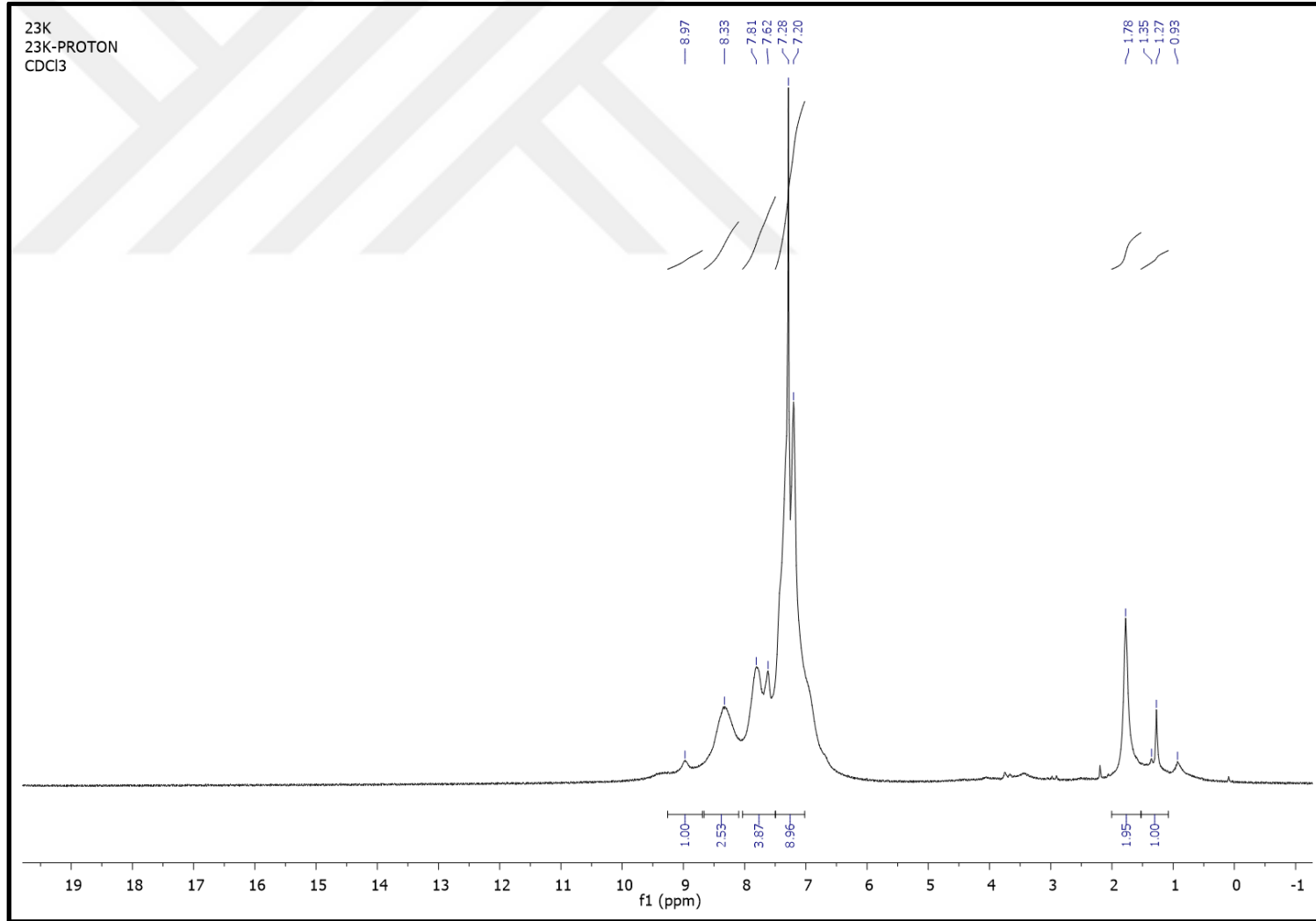
Ek Şekil 28. Fthalonitril (4b) bileşiğinin ^{13}C -NMR (APT) spektrumu



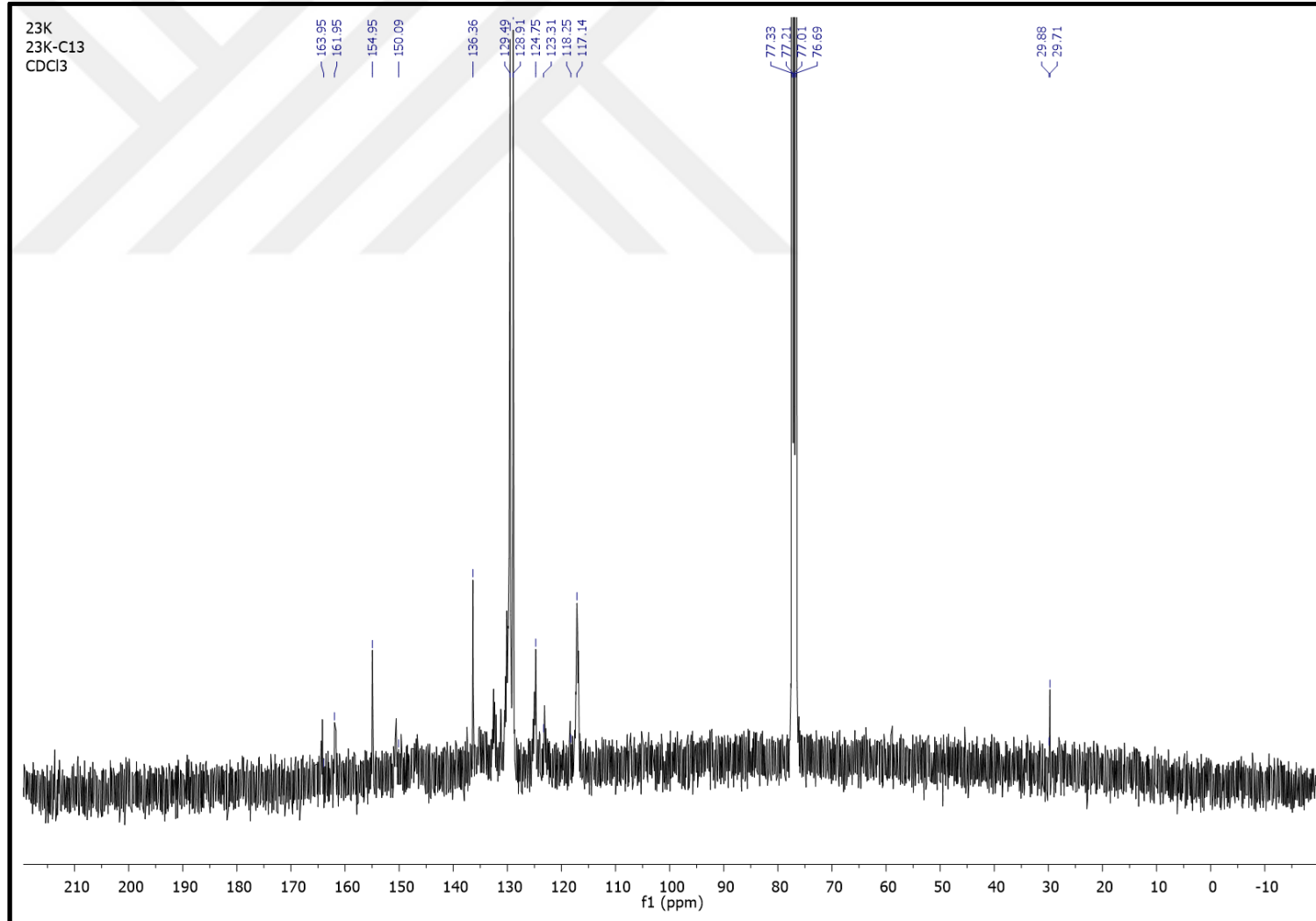
Ek Şekil 29. Ftalonitril (4b) bileşğinin kütle spektrumu



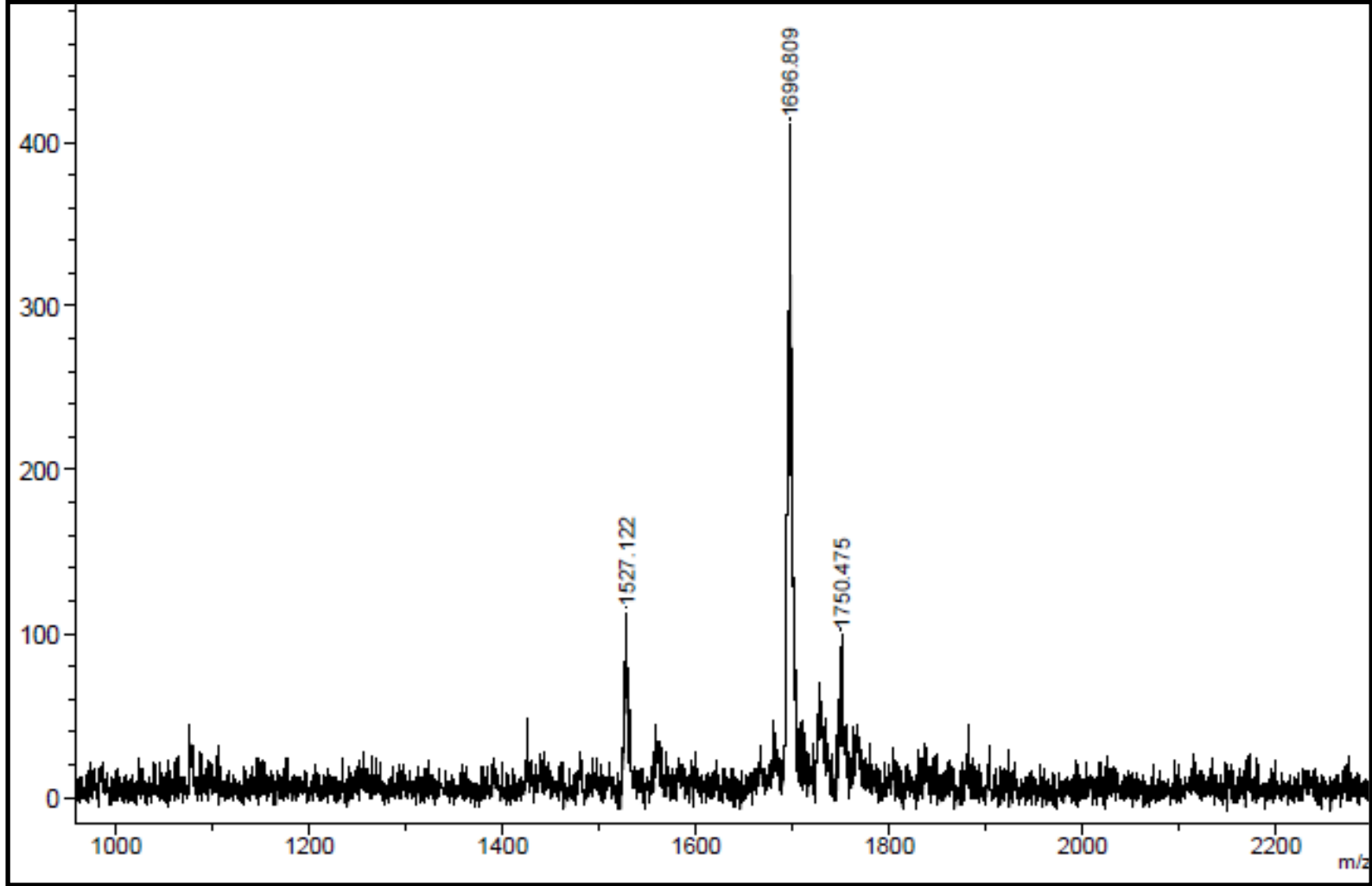
Ek Şekil 30. H₂Pc (5b1) bileşiğinin IR spektrumu



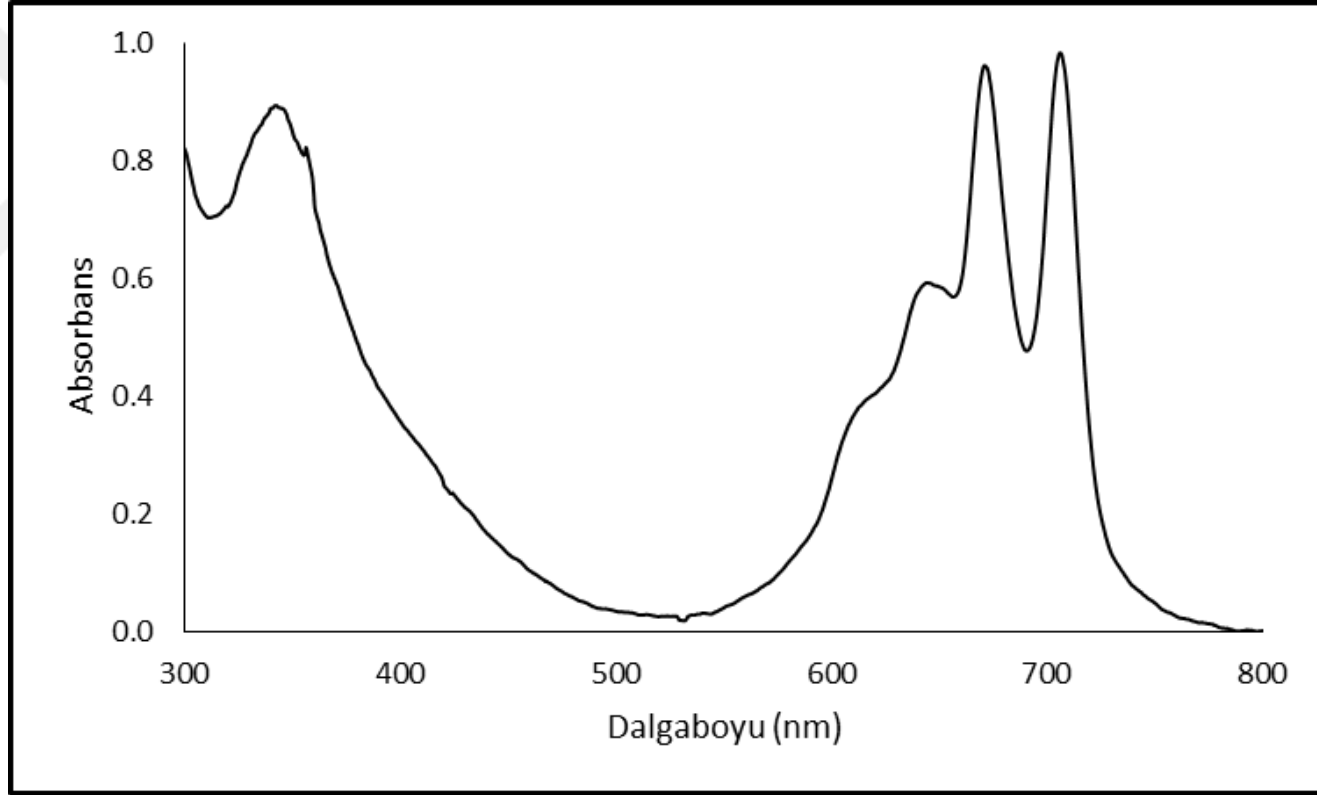
Ek Şekil 31. H₂Pc (5b1) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



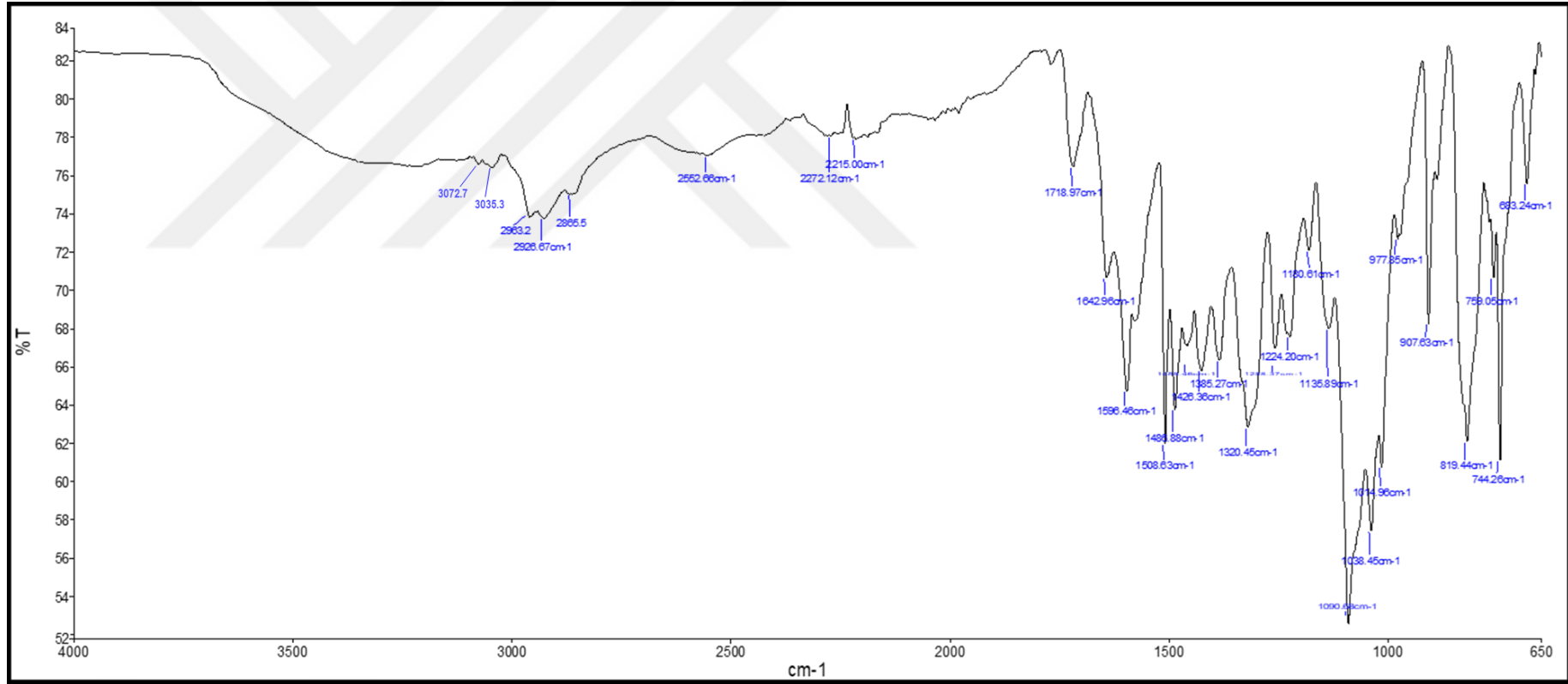
Ek Şekil 32. H₂Pc (5b1) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



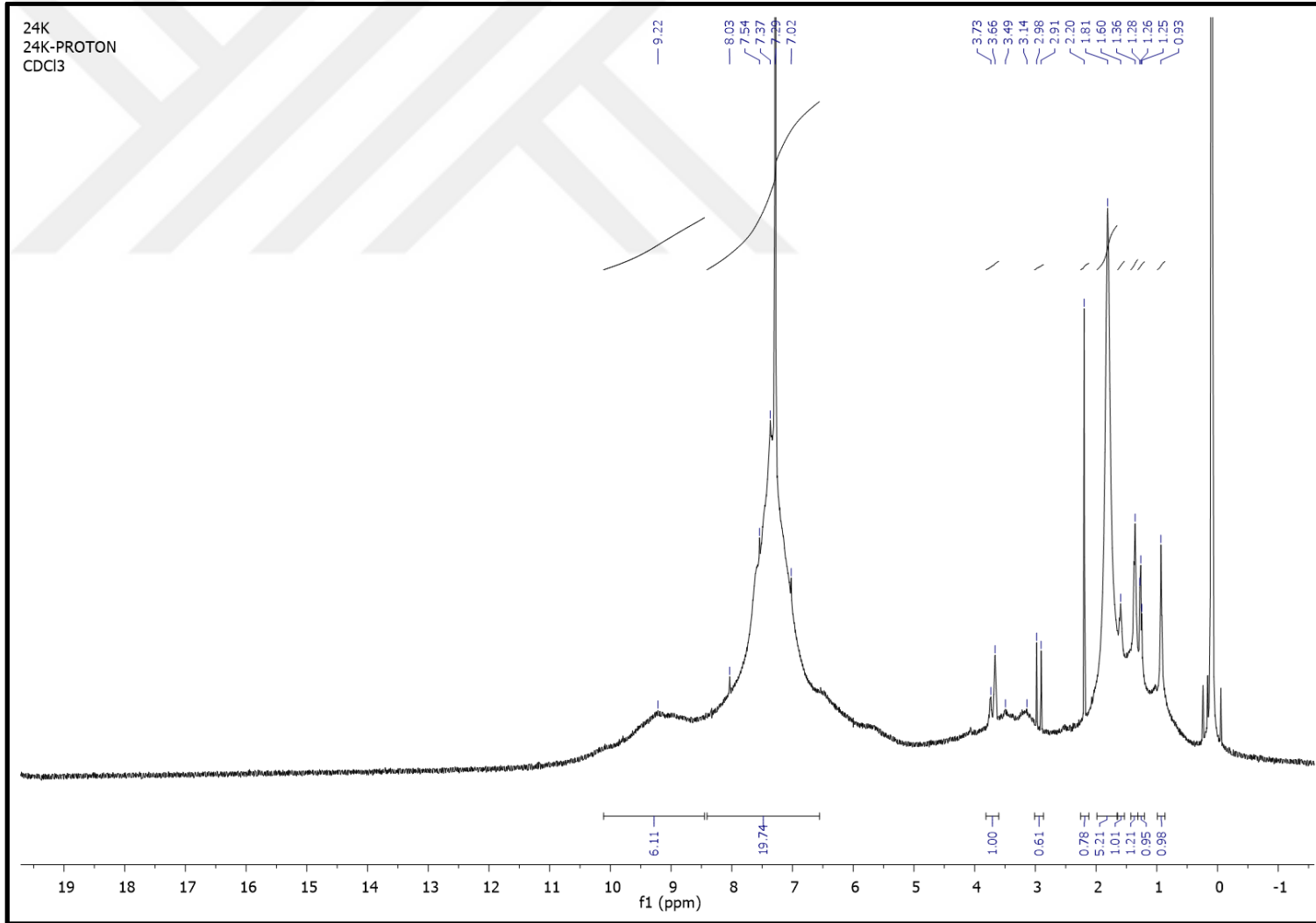
Ek Şekil 33. H₂Pc (5b1) bileşinin kütle spektrumu



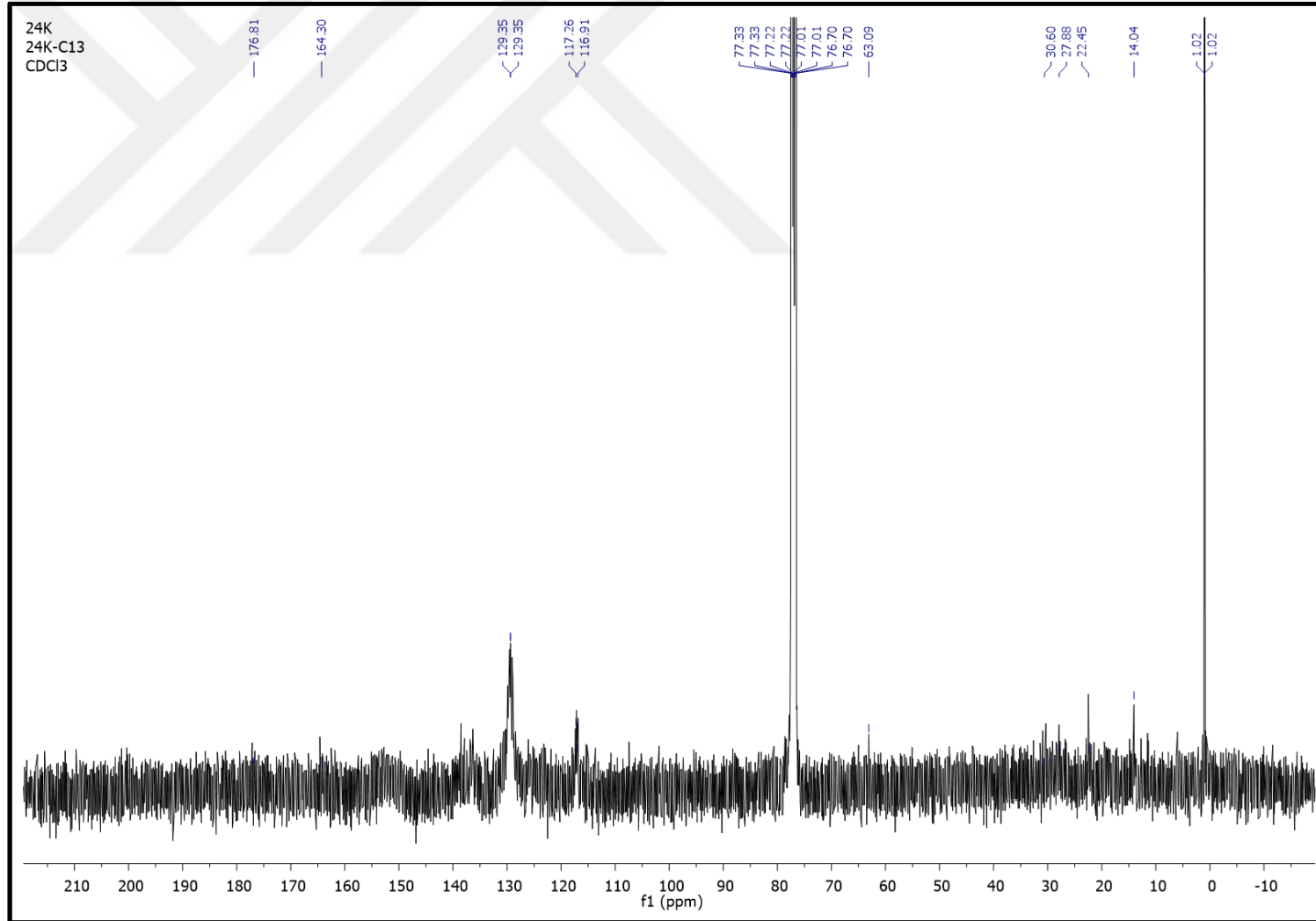
Ek Şekil 34. H₂Pc (5b1) bileşğinin UV-vis spektrumu



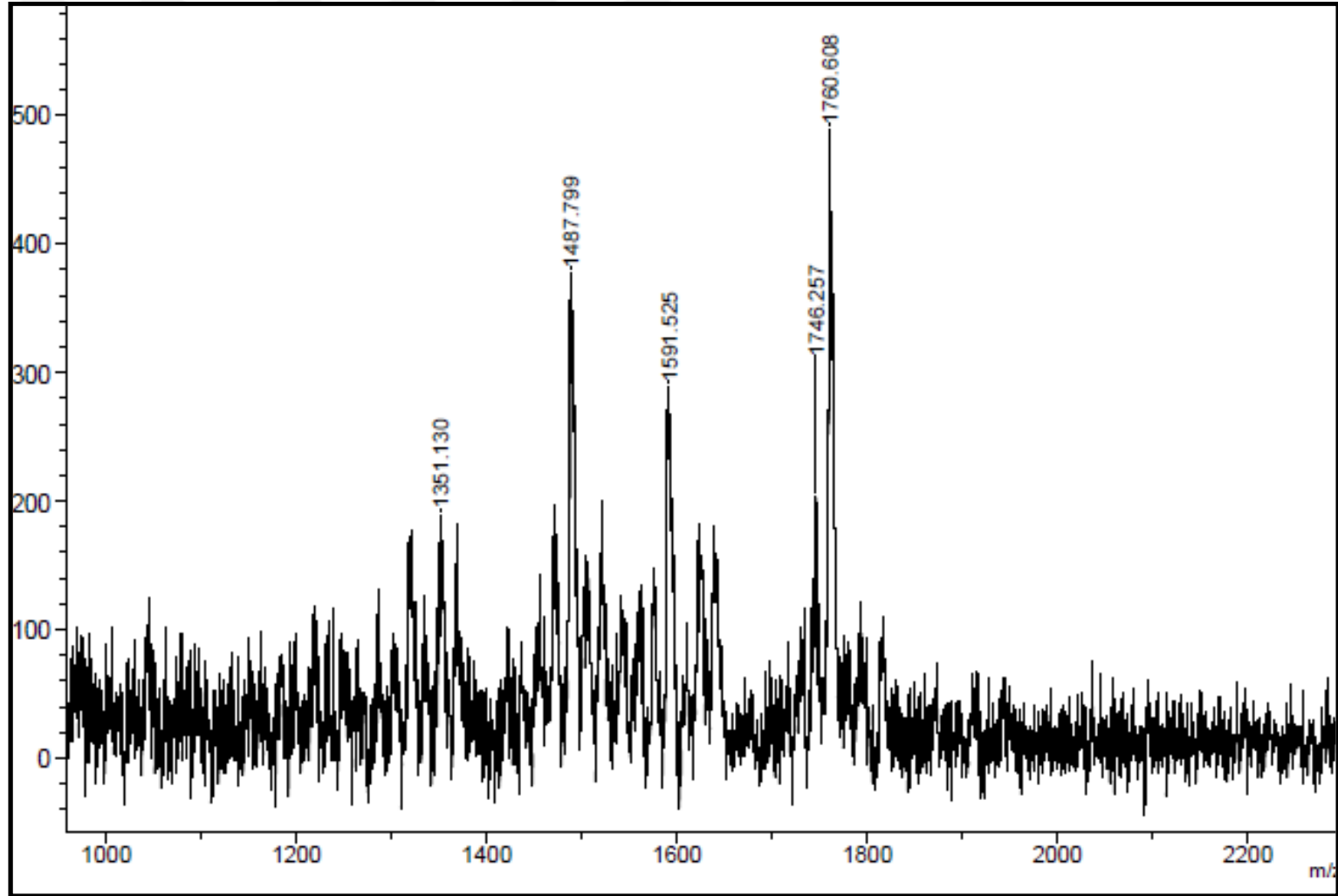
Ek Şekil 35. ZnPc (5b2) bileşiminin IR spektrumu



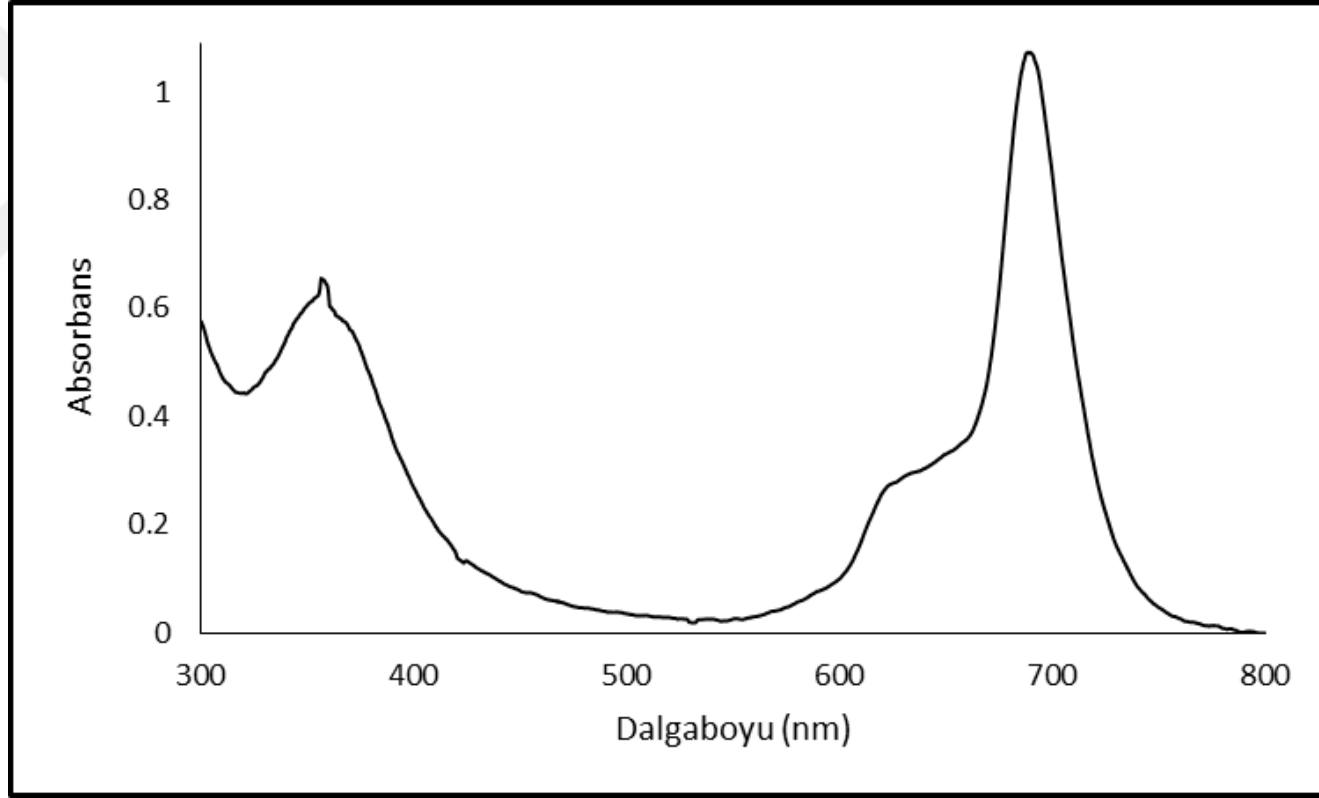
Ek Şekil 36. ZnPc (5b2) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



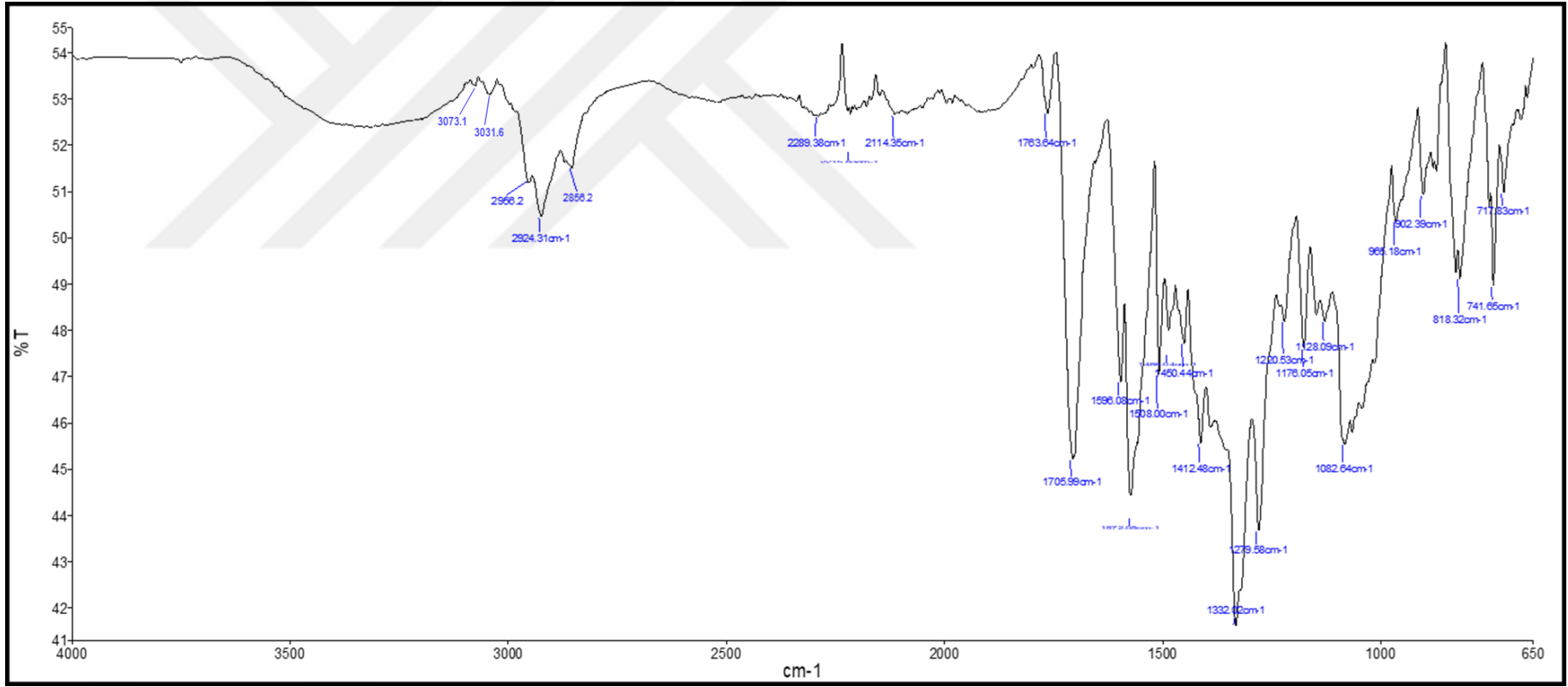
Ek Şekil 37. ZnPc (5b2) bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



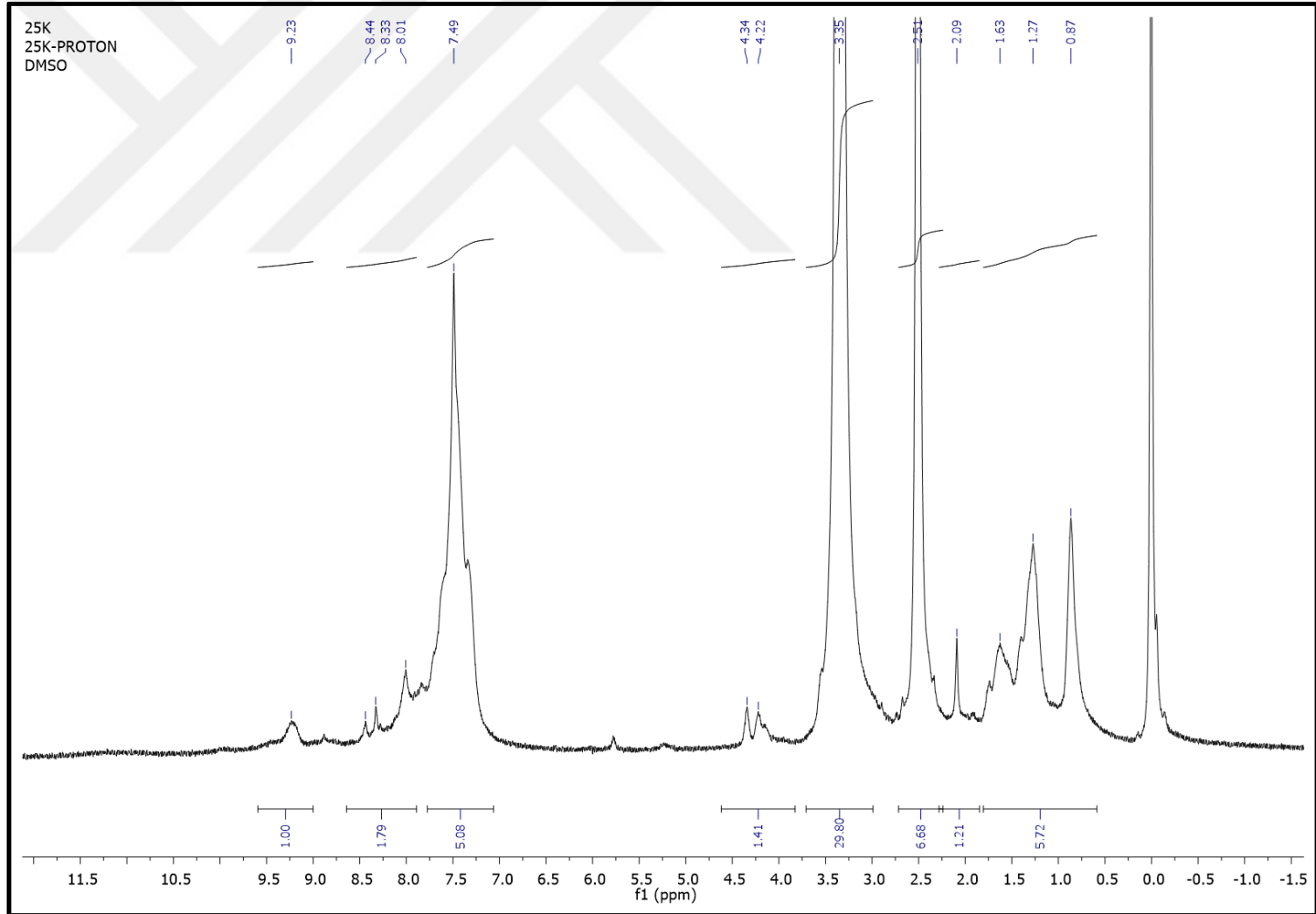
Ek Şekil 38. ZnPc (5b2) bileşğinin kütle spektrumu



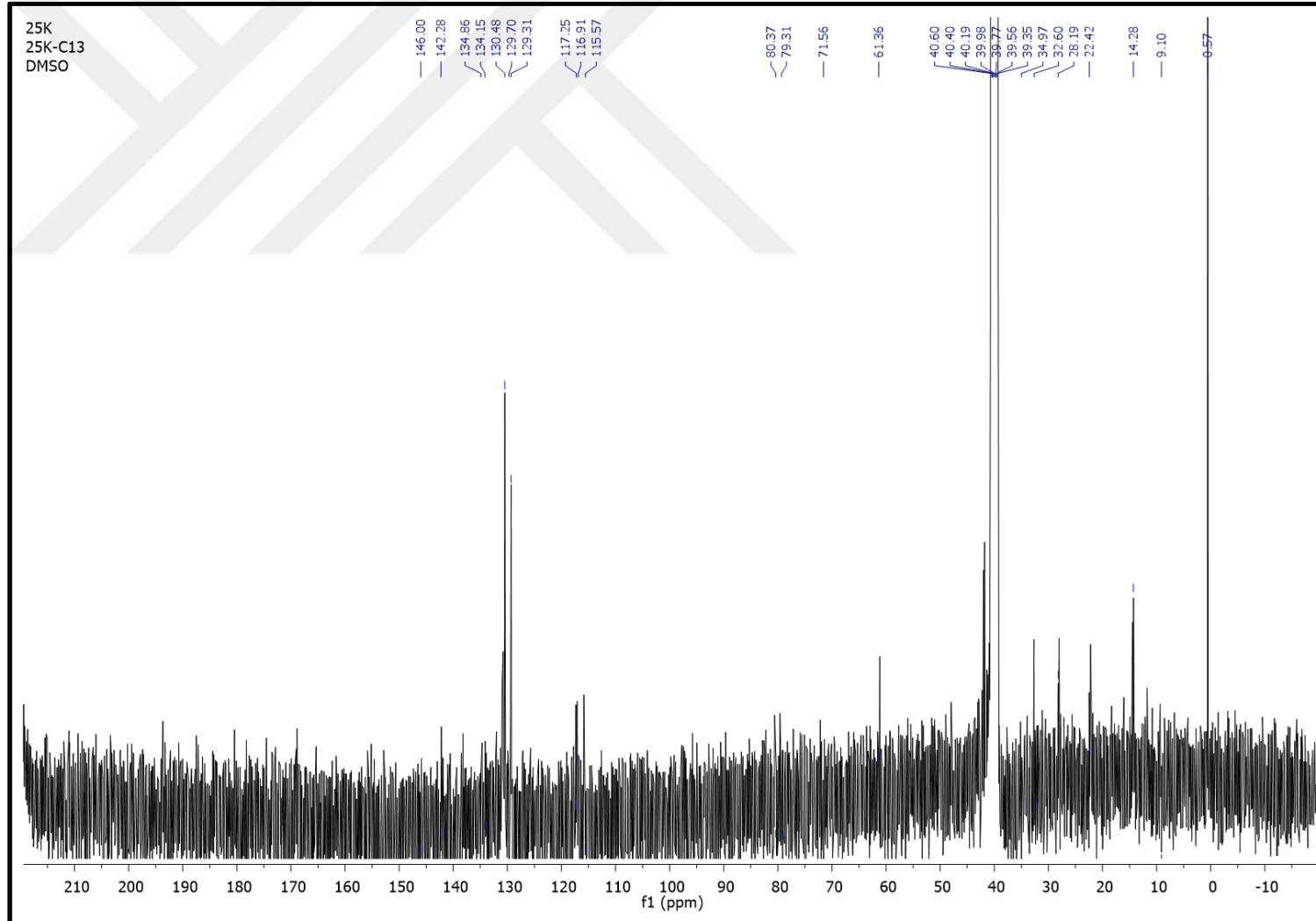
Ek Şekil 39. ZnPc (5b2) bileşiminin IR spektrumu



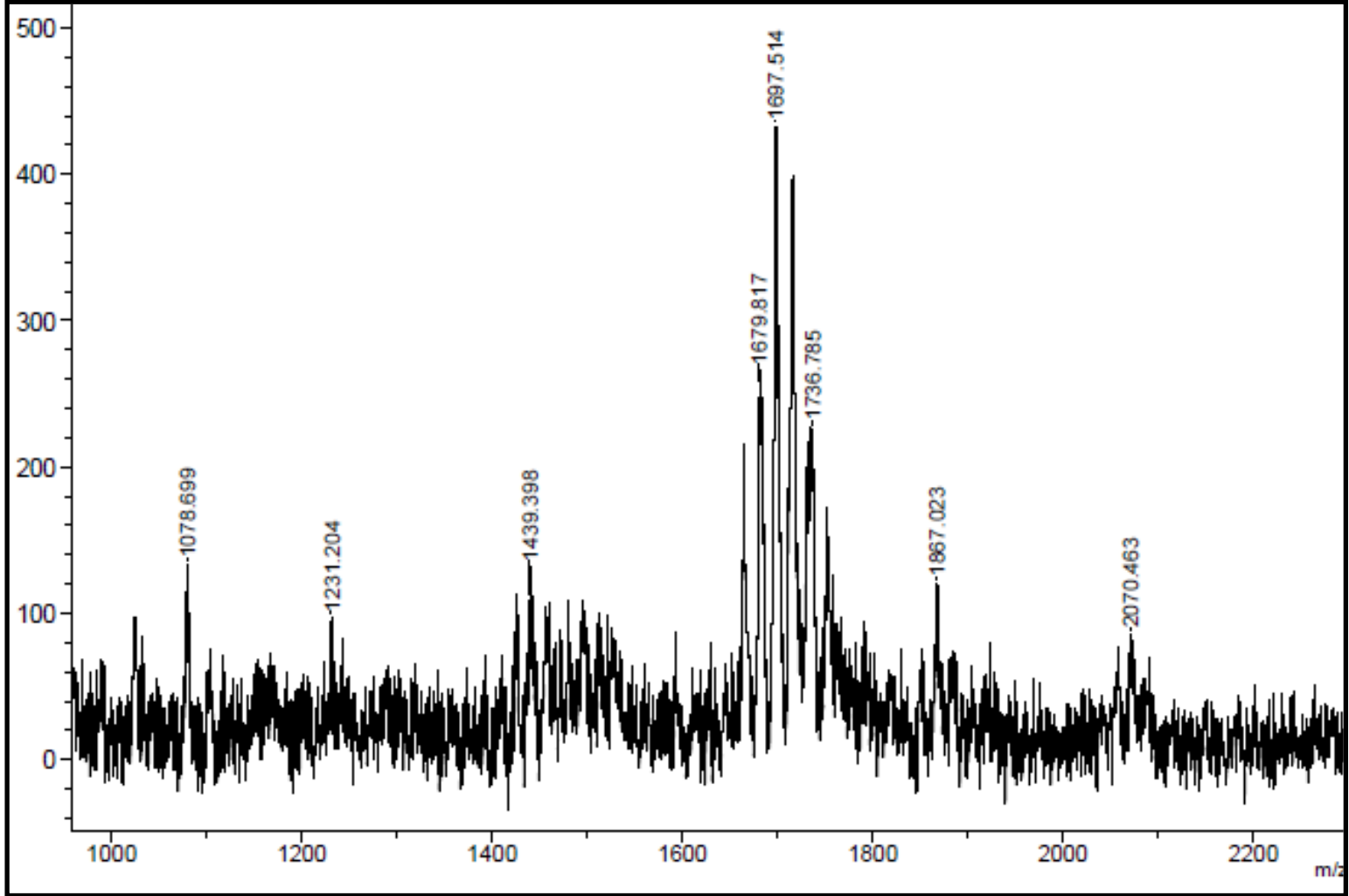
Ek Şekil 40. PbPc (5b3) bileşğinin IR spektrumu



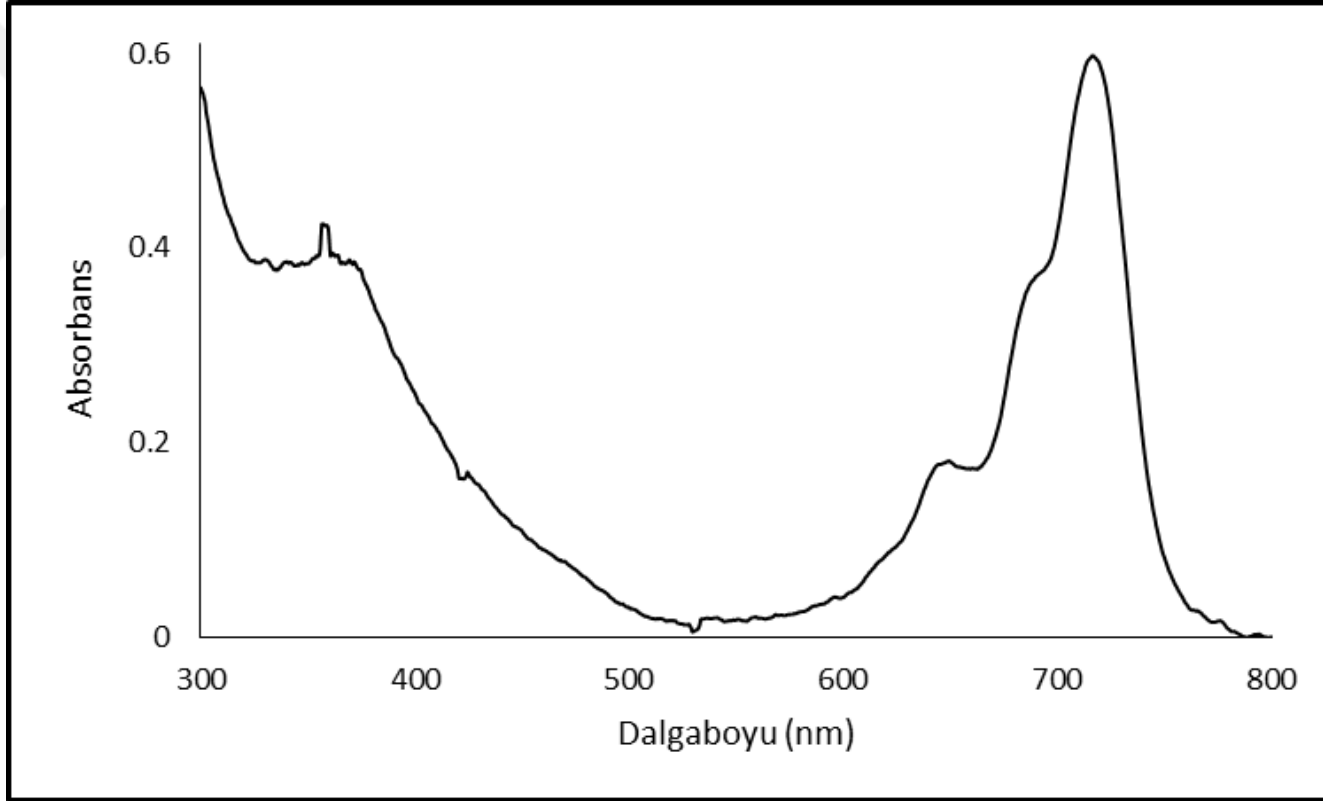
Ek Şekil 41. PbPc (5b3) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



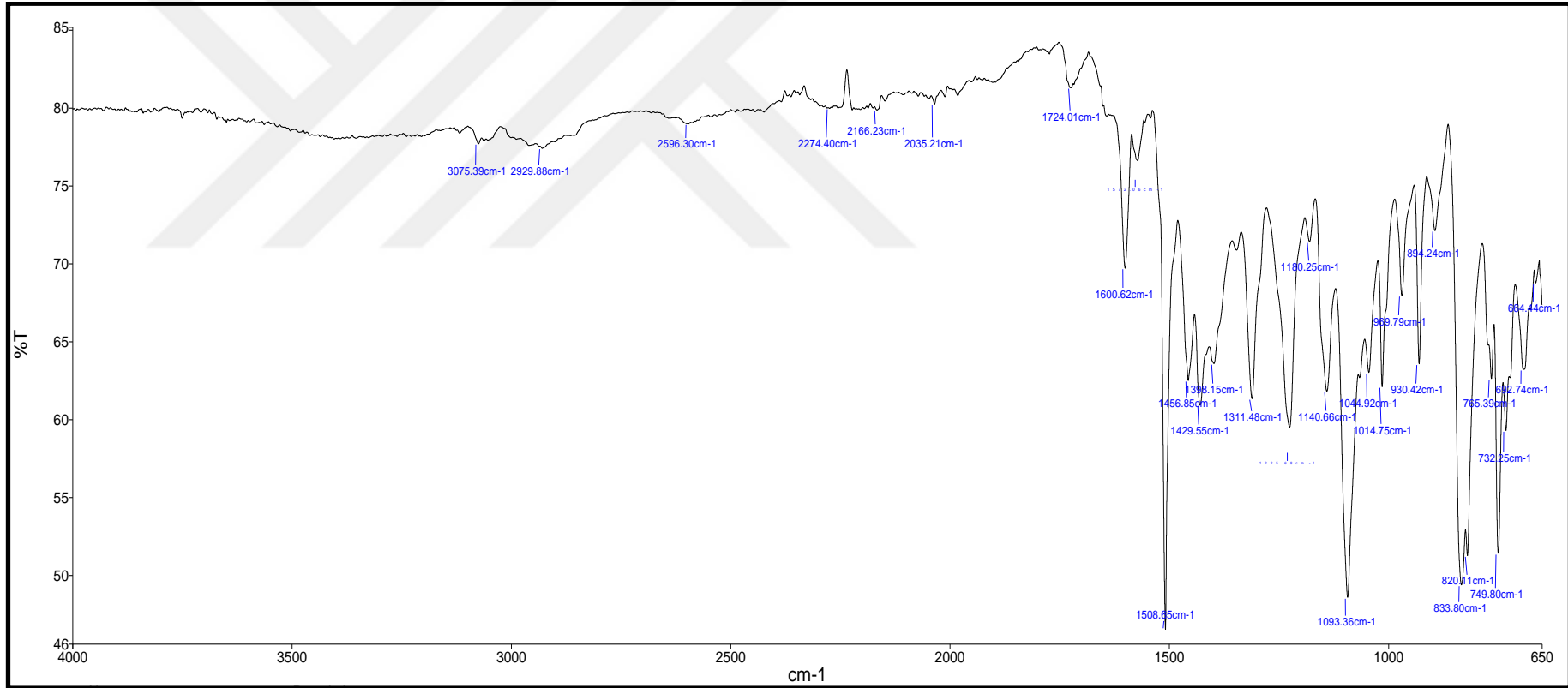
Ek Şekil 42. PbPc (5b3) bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



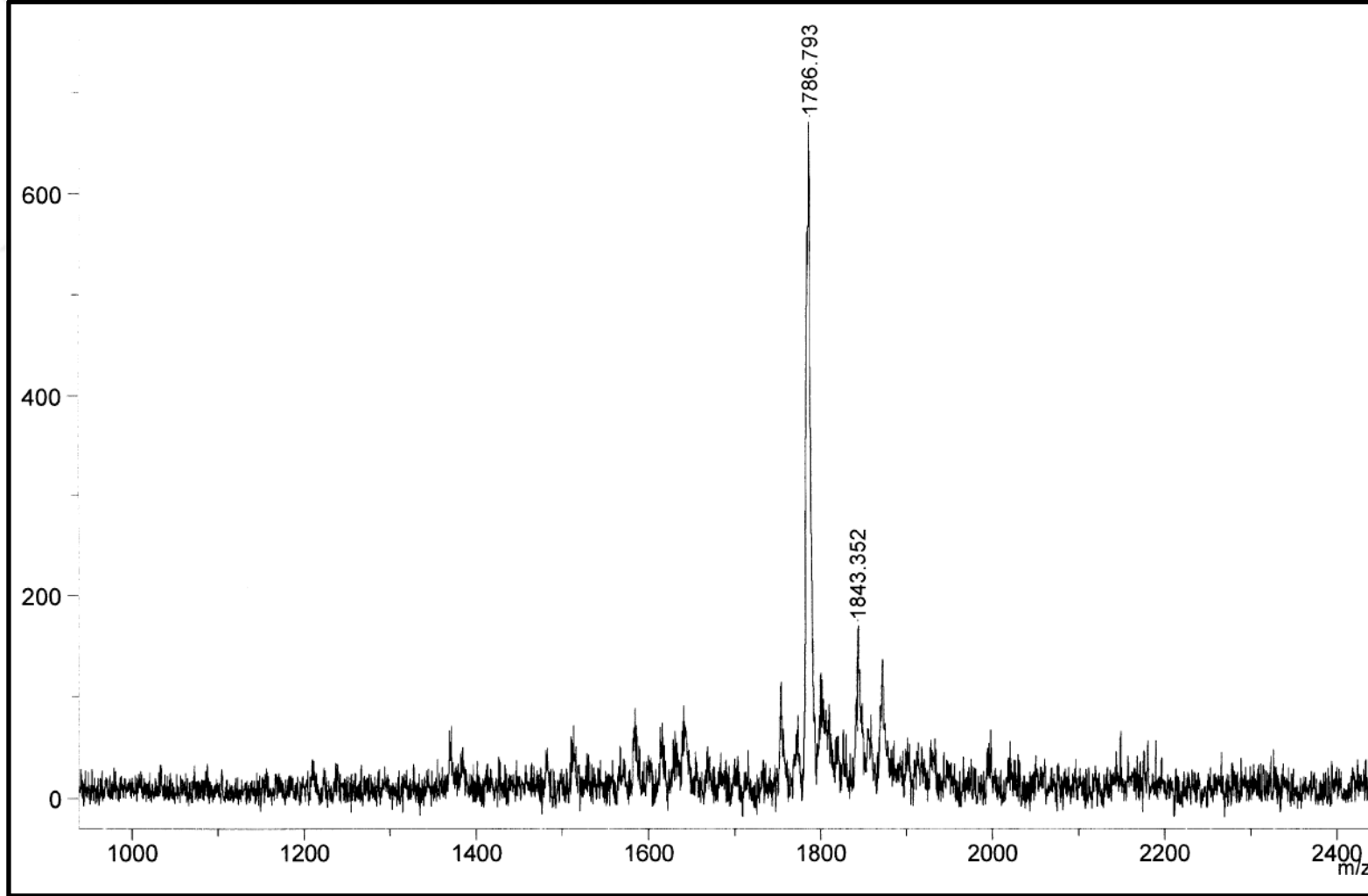
Ek Şekil 43. PbPc (5b3) bileşiğinin kütle spektrumu



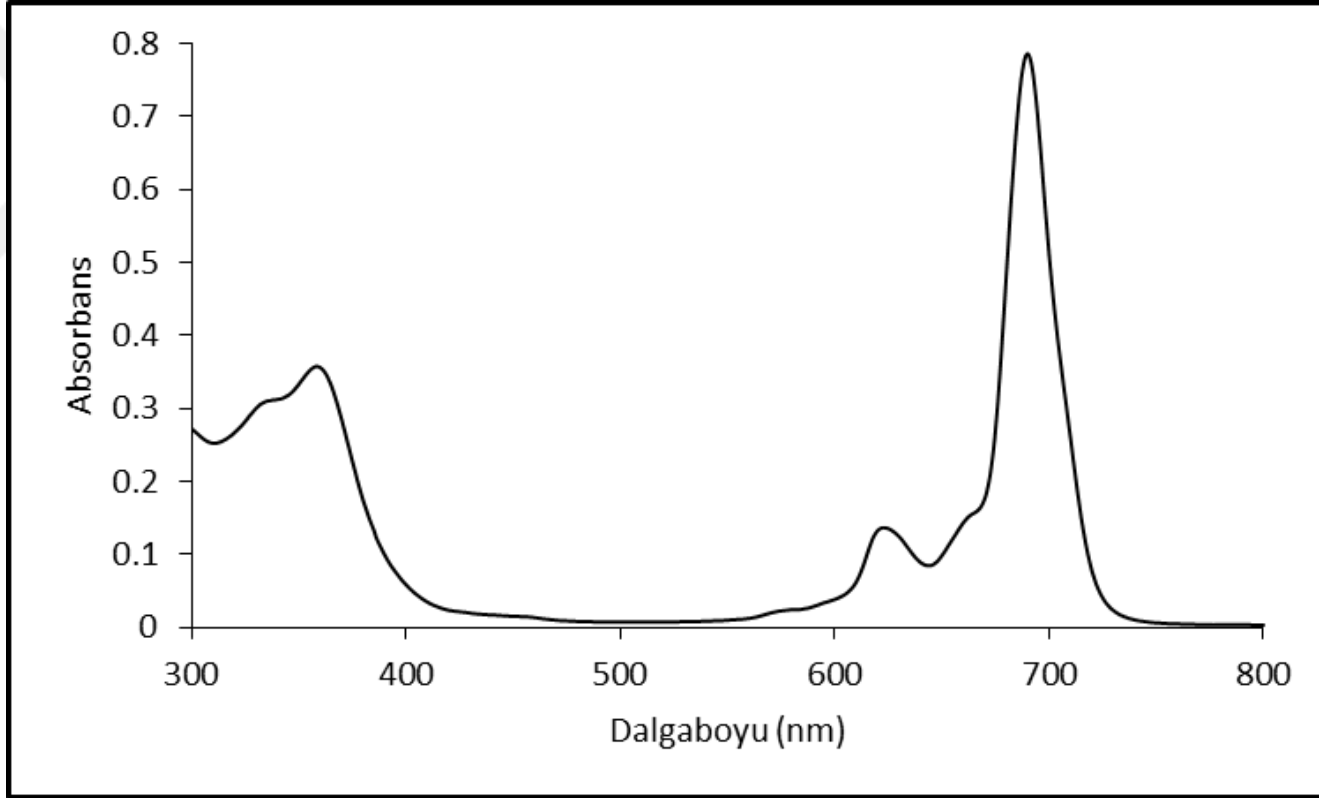
Ek Şekil 44. PbPc (5b3) bileşiğinin UV-vis spektrumu



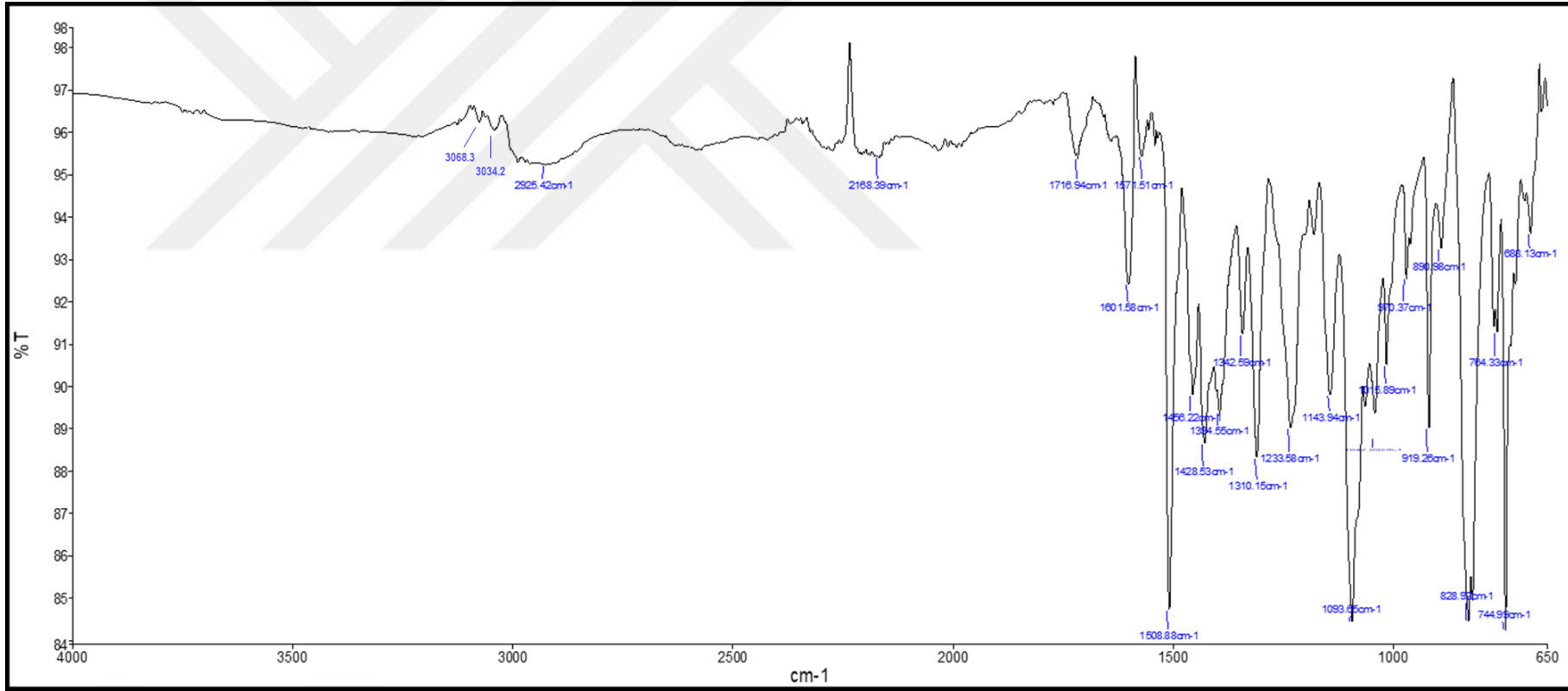
Ek Şekil 45. CoPc (5b4) bileşiğinin IR spektrumu



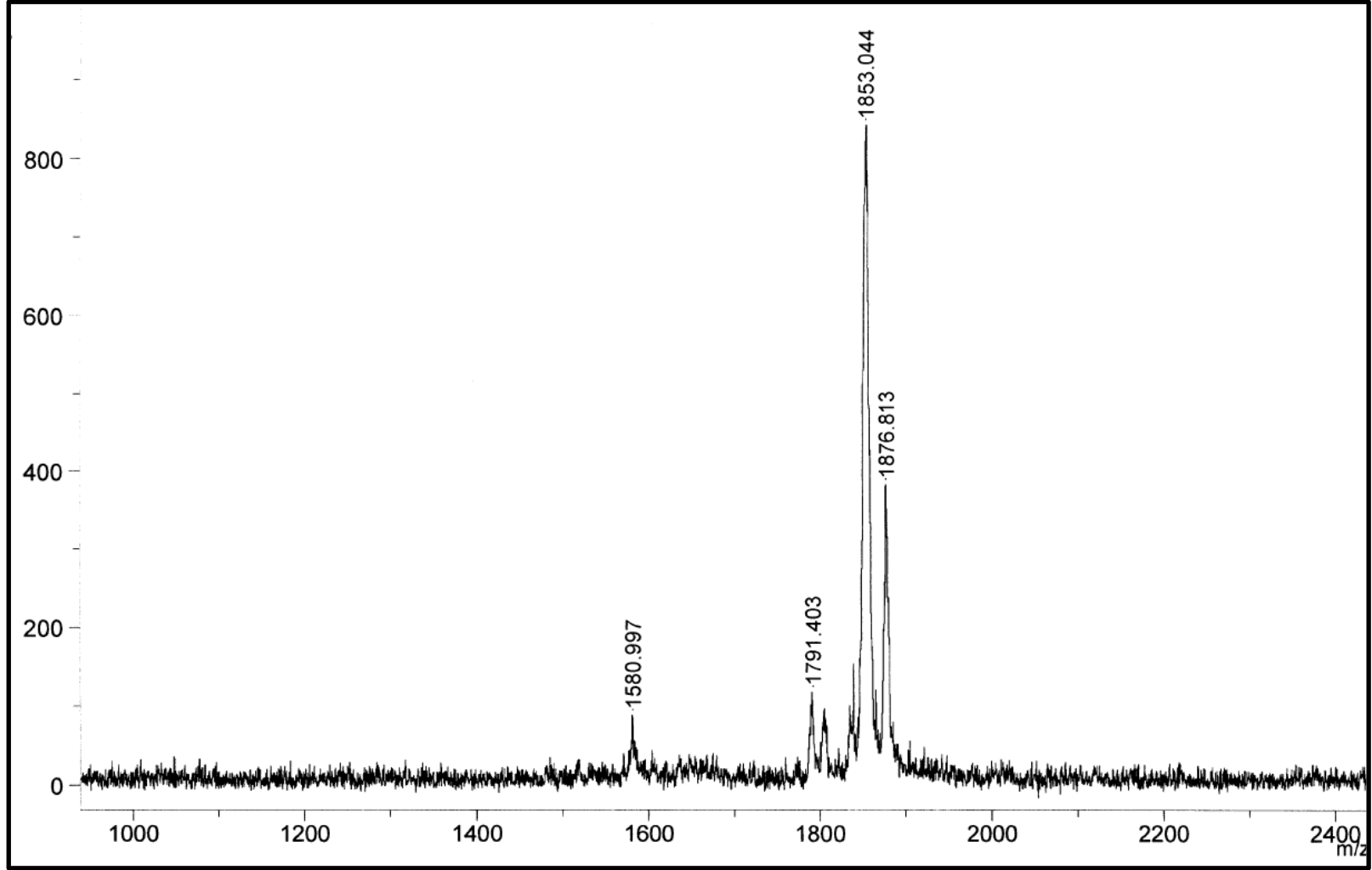
Ek Şekil 46. CoPc (5b4) bileşinin kütle spektrumu



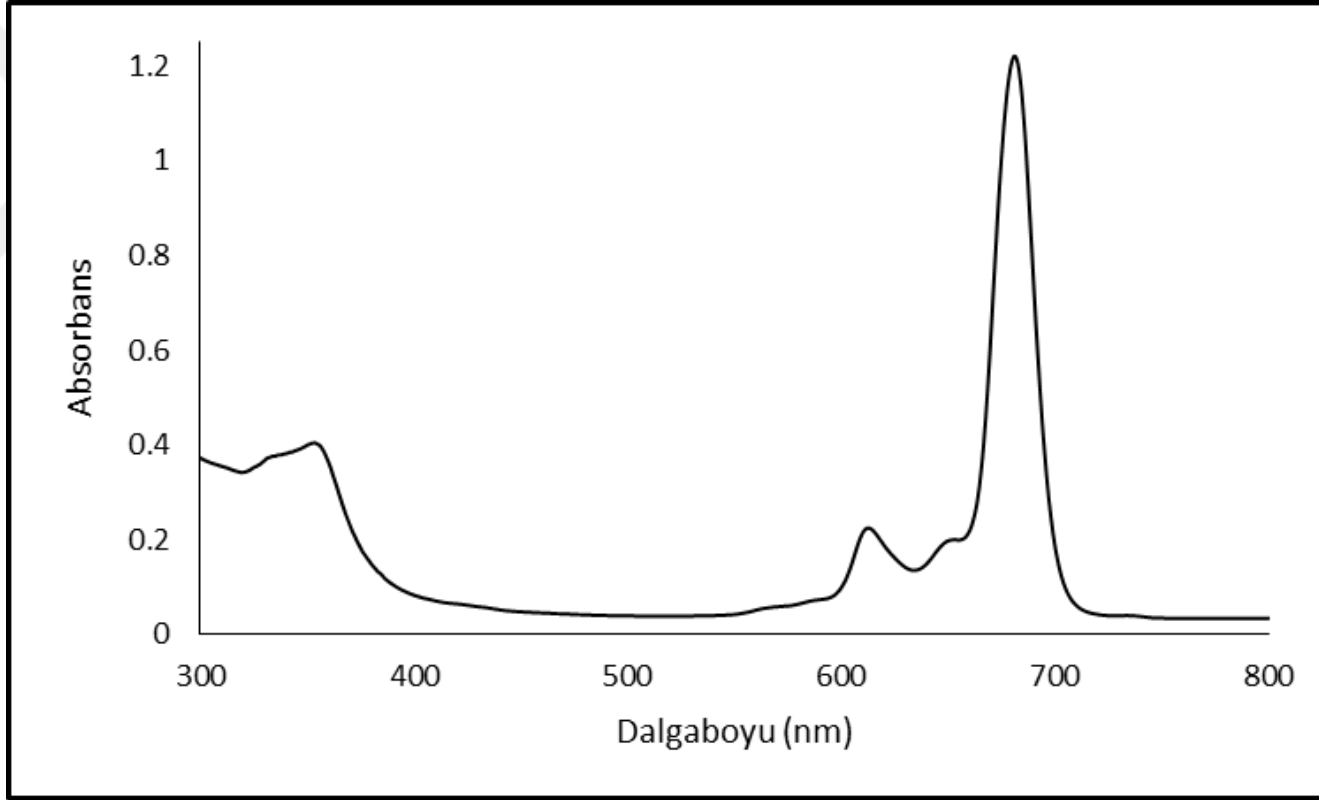
Ek Şekil 47. CoPc (5b4) bileşğinin UV-vis spektrumu



Ek Şekil 48. CuPc (5b5) bileşğinin IR spektrumu



Ek Şekil 49. CuPc (5b5) bileşğinin kütle spektrumu



Ek Şekil 50. CuPc (5b5) bileşğinin UV-vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

02.04.1980 tarihinde Kayseri’de doğdu. İlk ve ortaokulu 1986-1994 yılları arasında Kırıkkale, 50. Yıl İlköğretim Okulu’nda okudu. Liseyi 1994-97 yılları arasında Kırıkkale Mehmet Akif Ersoy Lisesi’nde tamamladı. 1997-2001 yılları arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü lisans programını bitirdi. 2001-2008 yılları arasında K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Organik Kimya alanında Yüksek Lisans yaptı. 2008 yılında aynı anabilim dalında Anorganik Kimya alanında Doktoraya başladı. 2009 yılında TÜBİTAK’ın Yurtiçi Doktora Burs Programını (2211) kazandı. Evli ve 2 çocuk annesi olup; yabancı dili İngilizcedir.