

**T.C.**  
**RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AZO VE İMİN GRUPLARI İÇEREN BAZI FTALOSİYANİNLERİN**  
**SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**VİLDAN MAVİ**

**TEZ DANIŞMANI**  
**DOÇ. DR. CİHAN KANTAR**  
**TEZ JÜRİLERİ**  
**PROF. DR. FATİH YILMAZ**  
**DOÇ. DR. ERBİL AĞAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**RİZE-2015**

**Her Hakkı Saklıdır**

T.C.  
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZO VE İMİN GRUPLARI İÇEREN BAZI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

Doç. Dr. Cihan KANTAR danışmanlığında, Vildan MAVİ tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 20/03/2015 tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**Unvanı Adı Soyadı**

**İmzası**

Başkan : Doç. Dr. Erbil AĞAR

Üye : Prof. Dr. Fatih YILMAZ

Üye : Doç. Dr. Cihan KANTAR

*(Handwritten signatures in blue ink)*

  
Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yapmış olduğumuz çalışmada azo ve imin grupları içeren bazı ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilip, bileşiklerin solvatokromik, halokromik, floresans, fotobozunma ve kanserin fotodinamik terapide kullanma potansiyeli olan çinko ftalosiyanınların fotosensitizer özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışma esnasında, tez konumu belirleyen, çalışmalarım sırasında karşılaştığım güçlüklerin aşılmasında beni yönlendiren, her türlü desteği sağlayan, bilgi ve deneyimlerini paylaşan danışmanım Doç. Dr. Cihan KANTAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Diğer bir teşekkürümü de, tüm çalışmalarım sırasında yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ'a sunarım. Ayrıca verdikleri derslerle tez çalışmama katkı sağlayan Prof. Dr. Fatih YILMAZ ve eğitimim boyunca emeği geçen tüm hocalarıma; FT-IR spektrumlarının alınmasında Arş. Gör. Dr. Kaan KARAOĞLU'na, MS, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının alınmasında Doç. Dr. Hakkı Türker AKÇAY'a, Uzm. Adem DEMİR'e ve doktora öğrencisi Elif HACIALİOĞU, yüksek kimyager arkadaşım Mesut NAMLI'ya ve diğer kimyager arkadaşlarıma, ayrıca her türlü desteği ve motivasyonu ile yanımda olan Arş. Gör. Günay KAYA KANTAR'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Özellikle, hayatım boyunca her zaman bana inanan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen aileme şükranlarımı sunarım.

**Vildan MAVİ**

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Azo ve imin grupları içeren bazı ftalosiyanimlerin sentezi ve karakterizasyonu” başlıklı bu tezin Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 23/03/2015

Vildan MAVİ

***Uyarı:** Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.*

## ÖZET

### AZO VE İMİN GRUPLARI İÇEREN BAZI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Vildan MAVİ

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Ana Bilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
Danışmanı: Doç. Dr. Cihan KANTAR

Bu çalışmada azo ve imin grubu içeren yeni çinko ftalosiyanınlar sentezlenmiş ve <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-Vis, MS ve FT-IR spektrumları kullanılarak yapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin solvatokromik, halokromik, floresans, fotobozunma özellikleri ve bileşik 1a ve 2a'nın fotosensitizer özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında 4-[4-aminofenoksi]ftalonitril ve salisilaldehitin azo kenetleme tepkimesi sonucu bileşik 1 ve bu bileşiğin anilin ile Schiff bazı tepkimesi sonucunda bileşik 2 elde edilmiştir. Ftalosiyanın bileşikleri 1a ve 2a, başlangıç maddeleri ve çinko asetatla birlikte mikrodalga yardımlı sentez metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Çalışmanın son kısmında, bileşiklerin solvatokromik, halokromik, fotobozunma ve fotosensitizer (bileşik 1a ve 2a) özellikleri UV/Vis spektroskopisi ile, floresans emisyon özellikleri ise floresans spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir.

2015, 127 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Ftalosiyanın, Solvatokromizm, Halokromizm, Fotosensitizer, Floresans.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME PHTHALOCYANINES CONTAINING AZO AND IMINE GROUPS

Vildan MAVİ

Recep Tayyip Erdoğan University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry  
Master Thesis  
Supervisor: Assoc. Prof. Cihan KANTAR

In this study, the novel zinc phthalocyanines containing azo and imine groups were synthesized and characterized by  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , UV-VIS, FT-IR and mass spectroscopic techniques. Solvatochromic, halochromic, fluorescence, photodegradation properties of all compounds were investigated. At first, phthalonitrile compound 1 was prepared by the azo coupling reaction of 4-[4-aminophenoxy]phthalonitrile with salicylaldehyde than compound 2 was synthesized by Schiff base reaction of compound 1 with aniline. Zinc phthalocyanines were synthesized using microwave irradiation from the corresponding phthalonitrile compounds and zinc acetate. Finally, solvatochromic, halochromic, photodegradation and photosensitizer properties (compounds 1a and 2a) were investigated by UV/Vis spectroscopy and, fluorescence properties were examined by fluorescence spectroscopy.

2015, 127 pages

**Keywords:** Phthalocyanine, Solvatochromism, Halochromism, Photosensitizer, Fluorescence.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Azo Bileşikleri.....	2
1.2.1. Azo Bileşiklerinin Sentezi.....	3
1.2.1.1. Diazonyum Tuzunun Oluşumu.....	3
1.2.1.2. Kenetleme.....	4
1.2.2. Azo Boyar Maddelerinde Stereoizomeri.....	5
1.2.3. Azo-Hidrazon Tautomerisi.....	6
1.3. Schiff Bazları.....	6
1.3.1. Schiff Bazı Sentezi.....	8
1.3.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	9
1.3.3. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı.....	11
1.3.4. Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri.....	12
1.3.5. Schiff Bazlarında Tautomerizm.....	13
1.4. Ftalosiyanimler.....	14
1.4.1. Ftalosiyanimlerin Yapısı ve Tarihçesi.....	14
1.4.2. Ftalosiyanimlerin Sentez Metodları.....	18
1.4.2.1. Metalsiz Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	19
1.4.2.2. Metalli Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	20
1.4.2.3. Ftalosiyanimlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi.....	20
1.4.3. Ftalosiyanimlerin Oluşum Mekanizması.....	23
1.4.4. Ftalosiyanimlerin Saflaştırılması.....	25
1.4.5. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri.....	25
1.4.6. Ftalosiyanimlerde Agregasyon.....	27

1.4.7.	Ftalosiyanınların Uygulama Alanları .....	30
1.4.7.1.	Boya.....	30
1.4.7.2.	Katalizör .....	31
1.4.7.3.	Kromatografik Ayırma .....	31
1.4.7.4.	Optik Veri Depolama.....	32
1.4.7.5.	Kimyasal Sensör Yapımı .....	32
1.4.7.6.	Elektrokromik Görüntüleme.....	32
1.4.7.7.	Nükleer Kimya Uygulamaları .....	33
1.4.7.8.	PDT ile Kanserin Tedavisi .....	33
1.4.7.9.	Gelecekteki Alanlar .....	34
1.5.	Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikler.....	35
1.5.1.	Fotofiziksel Özellikler .....	35
1.5.1.1.	Floresans ve Fosforesans .....	35
1.5.1.2.	Uyarılmış Safha Molekül İçi Proton Transferi (ESIPT).....	37
1.5.1.3.	Kromizm.....	39
1.5.1.3.1.	Solvatokromizm.....	39
1.5.1.3.2.	Halokromizm .....	39
1.5.2.	Fotokimyasal Özellikler .....	40
1.5.2.1.	Singlet Oksijen ( $^1O_2$ ) .....	40
1.5.2.2.	Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi_\Delta$ ).....	40
1.5.2.3.	Fotobozunma .....	43
1.6.	Fotodinamik Terapi (PDT) .....	44
1.6.1.	Fotodinamik Terapide Işık.....	46
1.6.1.1.	Dalga Boyu .....	46
1.6.2.	Fotodinamik Terapide Oksijen .....	47
1.6.2.1.	Singlet Oksijenin Oluşumu.....	48
1.6.3.	Ftalosiyanınların Fotodinamik Terapideki Özellikleri .....	49
1.7.	Literatür Özeti.....	49
1.7.1.	Azo Boyar Madde İçeren Ftalosiyanınların .....	50
1.7.2.	Schiff Bazı İçeren Ftalosiyanınların .....	56
1.7.3.	Azo ve İmin Grubu İçeren Bileşikler .....	61
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	69
2.1.	Materyal.....	69



2.2.	Yöntem .....	70
2.2.1.	4-{4-[(3-Formil-4-hidroksifenil)diazenil]fenoksi}ftalonitril (1).....	70
2.2.2.	4-[4-({4-Hidroksi-3-[(fenilimino)metil]fenil} diazenil)fenoksi] ftalonitril (2) .....	71
2.2.3.	Ftalosiyenin Bileşiği 1a'nın Mikrodalga Yardımlı Sentezi .....	72
2.2.4.	Ftalosiyenin Bileşiği 2a'nın Mikrodalga Yardımlı Sentezi.....	73
2.3.	Solvatokromik ve Halokromik Özelliklerin İncelenmesi .....	74
2.4.	Floresans Özelliklerinin İncelenmesi .....	74
2.5.	Fotokimyasal Özelliklerin İncelenmesi .....	74
2.5.1.	Singlet Oksijen Kuantum Veriminin Tayini ( $\Phi_{\Delta}$ ) .....	74
2.5.2.	Fotobozunma Özelliklerinin İncelenmesi.....	76
3.	BULGULAR .....	77
3.1.	4-{4-[(3-Formil-4-hidroksifenil)diazenil]fenoksi}ftalonitril (1)'e ait Bulgular .....	77
3.2.	4-[4-({4-Hidroksi-3-[(fenilimino)metil]fenil} diazenil)fenoksi]ftalonitril (2)'e ait Bulgular .....	81
3.3.	Çinko Ftalosiyenin (1a)'ya ait Bulgular .....	85
3.4.	Çinko Ftalosiyenin (2a)'ya ait Bulgular .....	88
3.5.	Solvatokromik ve Halokromik Özelliklerle İlgili Bulgular.....	91
3.6.	Floresans Özelliklerle İlgili Bulgular .....	96
3.7.	Fotokimyasal Çalışmaların Bulguları.....	103
3.7.1.	Fotobozunma Çalışmalarına Ait Bulgular .....	103
3.7.2.	Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi_{\Delta}$ ) Bulguları.....	105
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR .....	106
4.1.	Bileşik 1'in Karakterizasyonu .....	106
4.2.	Bileşik 2'nin Karakterizasyonu .....	107
4.3.	Ftalosiyenin Bileşikleri 1a ve 2a'nın Karakterizasyonu.....	107
4.4.	Solvatokromik ve Halokromik Özelliklerin Değerlendirilmesi .....	109
4.5.	Floresans Özelliklerin Değerlendirilmesi .....	111
4.6.	Fotobozunma Özelliklerin Değerlendirilmesi .....	113
4.7.	Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi_{\Delta}$ )'nin Değerlendirilmesi .....	114
5.	ÖNERİLER .....	115
	KAYNAKLAR .....	116
	ÖZGEÇMİŞ .....	127

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Anilinin diazolanması.....	4
Şekil 2. Diazo aminobenzen oluşumu .....	4
Şekil 3. Sülfanilik asitin diazolanması ve dimetilanilinin kenetlenmesi .....	5
Şekil 4. Azo boyar maddelerinde cis ve trans izomerizasyon .....	5
Şekil 5. Azo boyar maddelerinde H-bağı oluşumu.....	6
Şekil 6. Azo-hidrazon formları .....	6
Şekil 7. Antikanser aktivite gösteren Schiff bazı kompleksi (Zishen vd., 1990) .....	8
Şekil 8. Schiff bazı oluşum reaksiyonu .....	9
Şekil 9. Schiff bazı oluşum mekanizması.....	9
Şekil 10. Schiff bazı kompleks türleri .....	11
Şekil 11. Schiff bazlarında hidrojen bağı .....	12
Şekil 12. Salisilaldehitten türeyen Schiff bazlarının kristal formları .....	13
Şekil 13. Schiff bazlarında keto-enol dengesi .....	14
Şekil 14. Metalli ve metalsiz ftalosiyanimler .....	14
Şekil 15. Porfirin esaslı moleküller arasındaki yapı ilişkisi .....	15
Şekil 16. İlk sentezlenen ftalosiyanimin reaksiyonu .....	15
Şekil 17. Berezin'in önerdiği ftalosiyanimin yapısı .....	16
Şekil 18. Subftalosiyanimler ve süper ftalosiyanimler .....	17
Şekil 19. Naftalen sistemleri.....	18
Şekil 20. Metalsiz ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri.....	19
Şekil 21. Metalli ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri.....	20
Şekil 22. Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı çalışmadaki reaksiyon .....	21
Şekil 23. Kantar vd. (2008)'in yaptıkları çalışmadaki reaksiyon .....	22
Şekil 24. Özil ve Canpolat (2013)'in sentezledikleri ftalosiyanim.....	22
Şekil 25. Ftalosiyanimin eldesinde olduğu varsayılan 3 ara ürün.....	23
Şekil 26. Ftalosiyanimin eldesinde oluşan ara ürünler .....	24
Şekil 27. Ftalosiyanimin oluşum mekanizması .....	24
Şekil 28. MPc (kırmızı) ve H <sub>2</sub> Pc (mavi) UV/Vis spektrumu .....	26
Şekil 29. MPc(kırmızı) ve H <sub>2</sub> Pc(mavi) UV/Vis spektrumu MPc elektron geçişleri (a) H <sub>2</sub> Pc elektron geçişleri (b) .....	27
Şekil 30. H ve J tipi agregasyon(Hollingsworth, 2009). .....	28
Şekil 31. J tipi agregasyonda yığılma tipleri. ....	28
Şekil 32. Konsantrasyon değişiminin agregasyona etkisi .....	30

Şekil 33. Bir LuPc <sub>2</sub> 'nin elektrokromik dönüşümleri .....	33
Şekil 34. Tip 1 ve Tip 2 fotokimyasal mekanizma.....	34
Şekil 35. Stokes kaymasının şematik olarak gösterilişi.....	36
Şekil 36. Jablonski diyagramı.....	37
Şekil 37. ESIPT geçiş diyagramı (Chen ve Tsai, 2014) .....	38
Şekil 38. Singlet oksijen oluşumu .....	41
Şekil 39. Singlet oksijen ve DPBF'in katılma tepkimesi .....	42
Şekil 40. Standart olarak kullanılan süstitüentsiz çinko ftalosiyanın (ZnPc).....	42
Şekil 41. Ftalosiyanın bileşiğininin fotobozunması .....	44
Şekil 42. Işık varlığında uygulanan tedaviler (Bonnett, 2000).....	45
Şekil 43. Işığın dokuya nüfuz etme derinliğinin dalga boyu ile ilişkisi (Wilson, 2003) 47	
Şekil 44. Singlet oksijen oluşumu .....	47
Şekil 45. Tip I ve tip II reaksiyonları.....	48
Şekil 46. Tip II prosesi (Moan ve Peng, 2003).....	48
Şekil 47. Hildegard vd. (1961)'in sentezlediği suda çözünür azo ftalosiyanın .....	50
Şekil 48. Joachim vd., (1977)'in sentezlediği azo grubu içeren ftalosiyanın.....	51
Şekil 49. Bozdoğan (2006)'ın sentezlediği ftalosiyanın.....	52
Şekil 50. Lio ve Jiao (2007)'nun sentezlediği modifiye ftalosiyanın.....	53
Şekil 51. Salan vd., (2009)'ın sentezlediği ftalosiyanın bileşiği .....	54
Şekil 52. Liu vd. (2010)'nun sentezlediği ftalosiyanın bileşiği.....	54
Şekil 53. Kantar vd. (2011)'in sentezlediği azo grubu içeren ftalosiyanın bileşiği.....	55
Şekil 54. Rezorsinol ile azolanan ftalosiyanın bileşiği.....	56
Şekil 55. Serbest vd. (2007)'in sentezlediği ftalosiyanın bileşiği .....	57
Şekil 56. Malkoç vd. (2011)'un sentezlediği ftalosiyanın bileşikleri.....	58
Şekil 57. Tikhomirova vd. (2011)'nın sentezlediği ftalosiyanın bileşiği .....	59
Şekil 58. Özçelik vd. (2012)'in sentezlediği ftalosiyanın bileşiği.....	60
Şekil 59. Şen vd. (2014)'in sentezlediği bileşikler .....	61
Şekil 60. Azo ve imin grubu içeren bileşik .....	61
Şekil 61. Schiff bazı içeren disazometin boyar madde.....	62
Şekil 62. Kristal yapısı elde edilen imin grubu içeren azo boyar madde .....	62
Şekil 63. Fishwick vd. (1991)'in sentezlediği azo boyar madde.....	62
Şekil 64. Polyester elyaf üzerine etkili azo boyar madde.....	63
Şekil 65. X-ışını kırılım çalışması için sentezlenen azo boyar madde .....	63
Şekil 66. Antibakteriyel özellik gösteren azo-schiff bazı.....	64

Şekil 67. Azo gurubu bağlı Schiff bazı ligandları .....	64
Şekil 68. Nejati vd. (2007)'nin sentezlediği bileşikler .....	65
Şekil 69. Nejati vd. (2009)'nin sentezlediği bileşikler .....	66
Şekil 70. Schiff bazı ligandının yapısı .....	67
Şekil 71. Azo-azometin boyanın yapısı .....	67
Şekil 72. L1, L2, L3 ve L4 Schiff bazı bileşiklerinin yapısı .....	68
Şekil 73. Bileşik 1'in sentez reaksiyonu .....	70
Şekil 74. Bileşik 2'nin sentez reaksiyonu .....	71
Şekil 75. Ftalosiyanın bileşiği 1a'nın sentez reaksiyonu .....	72
Şekil 76. Ftalosiyanın bileşiği 2a'nın sentez reaksiyonu .....	73
Şekil 77. Fotokimyasal ölçüm düzeneği .....	75
Şekil 78. Standart olarak kullanılan ftalosiyanın (A) ve DPBF bileşiği (B) .....	75
Şekil 79. Bileşik 1'in FT-IR spektrumu .....	78
Şekil 80. Bileşik 1'in kütle spektrumu .....	78
Şekil 81. Bileşik 1'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	79
Şekil 82. Bileşik 1'in aromatik bölgesine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	79
Şekil 83. Bileşik 1'in <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	80
Şekil 84. Bileşik 1'in UV/Vis spektrumu (metanol) .....	80
Şekil 85. Bileşik 2'nin FT-IR spektrumu .....	82
Şekil 86. Bileşik 2'nin kütle spektrumu .....	82
Şekil 87. Bileşik 2'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	83
Şekil 88. Bileşik 2'nin aromatik bölgesine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	83
Şekil 89. Bileşik 2'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	84
Şekil 90. Bileşik 2'nin UV/Vis spektrumu (metanol) .....	84
Şekil 91. Bileşik 1a'nın MS-TOF spektrumu (DMSO) .....	86
Şekil 92. Bileşik 1a'nın FT-IR spektrumu .....	86
Şekil 93. Bileşik 1a'nın ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	87
Şekil 94. Bileşik 1a'nın UV/Vis spektrumu (DMSO) .....	87
Şekil 95. Bileşik 2a'nın MS-TOF spektrumu (DMSO) .....	89
Şekil 96. Bileşik 2a'nın FT-IR spektrumu .....	89
Şekil 97. Bileşik 2a'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (DMSO) .....	90
Şekil 98. Bileşik 2a'nın UV/Vis spektrumu (DMSO) .....	90
Şekil 99. Bileşik 1'in farklı çözücülerde gözlenen UV/Vis spektrumları .....	92
Şekil 100. Bileşik 2'nin farklı çözücülerde gözlenen UV/Vis spektrumları .....	92

<b>Şekil 101.</b> Bileşik 1'in asit-baz değişimine karşı UV/Vis spektrumu (DMSO).....	93
<b>Şekil 102.</b> Bileşik 1'in asit-baz değişimine karşı UV/Vis spektrumu (metanol).....	93
<b>Şekil 103.</b> Bileşik 2'nin asit- baz değişimine karşı UV/Vis spektrumu (DMSO).....	94
<b>Şekil 104.</b> Bileşik 2'nin asit- baz değişimine karşı UV/Vis spektrumu (metanol).....	94
<b>Şekil 105.</b> Bileşik 1a'nın asit- baz değişimine karşı UV/Vis spektrumu (DMSO) .....	95
<b>Şekil 106.</b> Bileşik 2a'nın asit-baz değişimine karşı UV/Vis spektrumu (DMSO) .....	95
<b>Şekil 107.</b> Bileşik 1'in absorpsiyon ve 330 nm'de uyarılmasına ait emisyon.....	97
<b>Şekil 108.</b> Bileşik 1'in asidik ortamda absorpsiyon ve 340 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (metanol).....	97
<b>Şekil 109.</b> Bileşik 1'in bazik ortamda, absorpsiyon ve 380 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (metanol).....	98
<b>Şekil 110.</b> Bileşik 2'nin absorpsiyon ve 320 nm'de uyarılmasına ait emisyon.....	98
<b>Şekil 111.</b> Bileşik 2'nin asidik ortamda, absorpsiyon ve 320 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (metanol).....	99
<b>Şekil 112.</b> Bileşik 2'nin bazik ortamda, absorpsiyon ve 380 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (metanol).....	99
<b>Şekil 113.</b> Bileşik 1a'nın absorpsiyon, 340 ve 660 nm'de uyarılmalarına ait emisyon spektrumları (DMSO) .....	100
<b>Şekil 114.</b> Bileşik 1a'nın asidik ortamda absorpsiyon, 340 ve 660 nm'de .....	100
<b>Şekil 115.</b> Bileşik 1a'nın bazik ortamda absorpsiyon ve 440 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (DMSO).....	101
<b>Şekil 116.</b> Bileşik 2a'nın absorpsiyon, 340 ve 660 nm'de uyarılmalarına ait emisyon spektrumları (DMSO) .....	101
<b>Şekil 117.</b> Bileşik 2a'nın asidik ortamda absorpsiyon, 340 ve 660 nm'de uyarılmalarına ait emisyon spektrumları (DMSO).....	102
<b>Şekil 118.</b> Bileşik 2a'nın bazik ortamda absorpsiyon ve 440 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (DMSO).....	102
<b>Şekil 119.</b> Bileşik 1'in fotobozunma UV/Vis spektrumu değişimi (DMSO).....	103
<b>Şekil 120.</b> Bileşik 1'in fotobozunma UV/Vis spektrumu değişimi (DMSO).....	103
<b>Şekil 121.</b> Bileşik 1a'nın fotobozunma UV/Vis spektrumu değişimi (DMSO).....	104
<b>Şekil 122.</b> Bileşik 2a'nın fotobozunma UV/Vis spektrumu değişimi (DMSO).....	104
<b>Şekil 123.</b> DPPF çözeltilisinin, ftalosiyanın bileşikleri 1a, 2a ve Std Pc'nin varlığında 417 nm'de absorbans değişim grafiği (DMSO).....	105
<b>Şekil 124.</b> Bileşik 1 ve 2'nin iyonize formları.....	109
<b>Şekil 125.</b> Bileşik 1 ve 2'nin iyonik formları .....	110
<b>Şekil 126.</b> Bileşik 1'in ESIPT geçiş diyagramı (Chen ve Tsai, 2014) .....	111
<b>Şekil 127.</b> Bileşik 2'nin ESIPT geçiş diyagramı (Chen ve Tsai, 2014) .....	112

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> Solvatokromik ve halokromik özelliklere ait UV/Vis spektrum verileri.....	91
<b>Tablo 2.</b> Bileşiklerin floresans özelliklerine ait emisyon spektrumu verileri .....	96
<b>Tablo 3.</b> Ftalosiyanın bileşikleri 1a, 2a ve Std Pc'nin singlet oksijen kuantum verimleri .....	105

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Azo bileşikleri ve bunların geçiş metal komplekslerine, fizikokimyasal özellikleri ve birçok alanda uygulama alanına sahip oldukları için çok büyük ilgi vardır (Karipcin vd., 2010). Azo bileşikleri en eski ve en geniş endüstride sentezlenen organik boyalardır. Tekstil iplerinin boyanmasında, biyomedikal çalışmalarda, organik sentezlerin ileri uygulamalarında ve ileri teknoloji alanlarında (lazerler, elektro-optik cihazlar ve yazıcılarda) kullanılmaktadır. Şu an dünya çapında yaklaşık 3000 kadar azo boyası vardır. Bu azo bileşiklerin çoğu mono azo bileşiğidir (Odabaşoğlu vd., 2007). Mono azo bileşikleri (R-N=N-R) iki aromatik halka içeren azo bileşiklerdir.

Azo gruplarından sonra, mavi ve yeşil renk aralığında, en çok üretilen ve kullanılan boya türü ise ftalosiyanın bileşikleridir. 1907 yılında Braun ve Therniac tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak rastlantı sonucu elde edilmesinin (Braun ve Tcherniac, 1907) ardından ftalosiyanınler (Pc) sentetik olarak elde edilen en önemli boyar madde gruplarından biri haline gelmiştir (De Cian, 1985).

Hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ftalosiyanınler sahip oldukları olağanüstü kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı uzun yıllardır kimyagerlerin ilgisini çekmiş ve üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır (Leznoff ve Lever, 1989).

Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyanınler özellikle son yıllarda araştırılmış ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman; kimyasal hissedicilerde hissedici eleman; kanser tedavisi ve tıp alanındaki diğer uygulamalarda fotodinamik eleman; lazer boyaları; kükürtlü gaz atıkları kontrol edilmesi, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgenmesi ve benzinin oktan sayısını artırılması gibi katalizör olarak uygulamaları vardır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazlarında, bilgisayar optik okunan-yazılan diskler ve ilgili veri depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında

ve fotovoltaik hücre elemanları gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Bekaroğlu, 1996).

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan, imin (-CH=N) grubu içeren ve genel olarak R-CH=NR formülü ile gösterilen bileşiklere Schiff bazı denir. Bu bileşikler, adını, bu bileşikleri ilk defa 1864 yılında sentezleyen Schiff'den almıştır. Schiff bazıları aminotiyoller, *o*-aminofenoller,  $\alpha$ -aminoasitler, amino alkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasıyla türetilir. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill vd., 1982; West ve Panel, 1989).

Literatür çalışması yapıldığında azo ve imin gruplarını içeren ftalosiyaninler hakkında yapılan, sentez çalışmaları bulunmamaktadır. Bu tez salisilaldehit ve anilin içeren azo ve imin grubu bulunduran ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu alanında yapılan öncü çalışmalardan birisidir. Ftalosiyaninlerin sentezinde ilk olarak salisilaldehit ile azolan ftalonitril bileşikler sentezlenmiş daha sonra diğer ftalonitril bileşiğine anilin ile Schiff bazı grubu da eklenerek bu bileşiklerden çinko ftalosiyanin sentezlenip bileşiklerin spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS, UV/Vis teknikleri kullanılarak aydınlatılmış, bileşiklerin floresans özellikleri spektrofotometre ile solvatokromik ve halokromik özellikleri, fotobozunma özellikleri UV/Vis spektrumlarıyla çalışılmış, çinko ftalosiyaninlerin PDT ile kanser tedavisinde kullanılma potansiyellerinin tayini için fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

## 1.2. Azo Bileşikleri

Azo bileşikleri, molekül yapısında azo grubu (N=N) bulunan organik bileşiklerdir. Azot atomlarına bağlı atom grupları herhangi bir organik sınıftan olabilir; ama sanayi açısından çok büyük değer taşıyan ve ticari boyar maddelerin yarısından fazlasını oluşturan azo bileşiklerinde, azot atomlarına bağlı olan bu organik grup, benzen grubu ya da türevleridir (aromatik azo bileşikleri).



Aromatik azo bileşiklerinin çoğu, kolayca ayrılabilen hidrojen atomları içeren bir organik bileşiğin bir diazonyum tuzuyla tepkimesinden elde edilir. Azot atomlarına bağlanmış alifatik organik gruplar içeren azo bileşikleri, genellikle hidrazinden ( $N_2H_4$ ) üretilen ve yapısında  $-HN-NH-$  grubu bulunan hidrazo bileşiklerinden hidrojenin giderilmesiyle elde edilir. Alifatik azo bileşiklerinin en önemli tepkimelerinden biri, ısı etkisiyle azot ve serbest kökler halinde ayrışmalarıdır; bu kökler, genellikle polimerleşme tepkimelerini başlatmakta kullanılır.

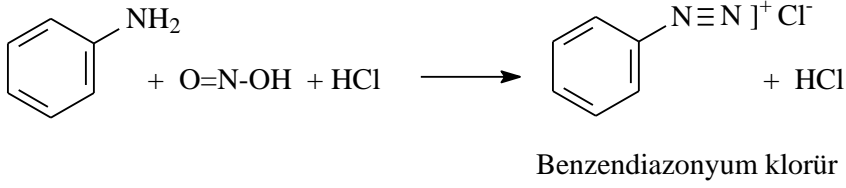
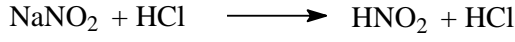
### 1.2.1. Azo Bileşiklerinin Sentezi

Azo bileşiklerinin eldesinde en önemli yöntem, diazolan aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleridir. Çok az sayıda azo bileşiğinin sentezinde başka yöntemler kullanılır. Bu kısımda diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bazı bilgiler verilmiştir.

#### 1.2.1.1. Diazonyum Tuzunun Oluşumu

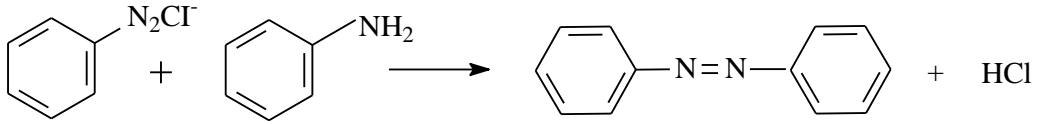
Diazolama reaksiyonu, ilk defa 1858 yılında *Peter Griess* tarafından gerçekleştirilmiştir. 1876 yılında da aynı bilim adamı tarafından diazolama reaksiyonu azo kimyasında naftalin türevlerinin sentezinde uygulanmıştır. Aromatik bir sistemin bir hidrojenin yerinde, azotlar arasında üçlü bağa sahip fonksiyonel grup ( $-N\equiv NX$ ) içeren bileşiklere diazonyum tuzları denir.

Aromatik diazonyum tuzlarının yapısı çözeltinin pH'sına bağlı olarak değişir. Diazonyum tuzlarının hazırlanmasında, önce amin 2.5-3 kat fazla (genellikle HCl veya  $H_2SO_4$  kullanılır) asitte çözülür ve  $0^\circ C$ 'ye kadar soğutulur. Buna, sürekli karıştırarak  $NaNO_2$ 'in derişik ve soğuk bir çözeltisi damla damla ilave edilir. Reaksiyon ekzotermiktir. Meydana gelen diazonyum katyonunun bozunmaması için sıcaklık  $5^\circ C$ 'yi aşmamalıdır.  $NaNO_2$ 'nin damlatma hızı ortamın sıcaklığına göre ayarlanır.



**Şekil 1.** Anilinin diazolanması

Diazolama reaksiyonları sırasında 1 mol aromatik amine karşı 3 mol asit kullanılmaktadır. Asidin 1 molü ortamı asitlendirmek için kullanılmaktadır (Şekil 1). Ortamın asidik olması diazonyum tuzunun kararlılığı için gereklidir. Aksi halde nötral ortamda (örnek anilin ise) diazonyum tuzu değişmemiş anilinle reaksiyona girerek diazo amino benzen oluşur (Şekil 2) (Kılıçaslan, 1999).



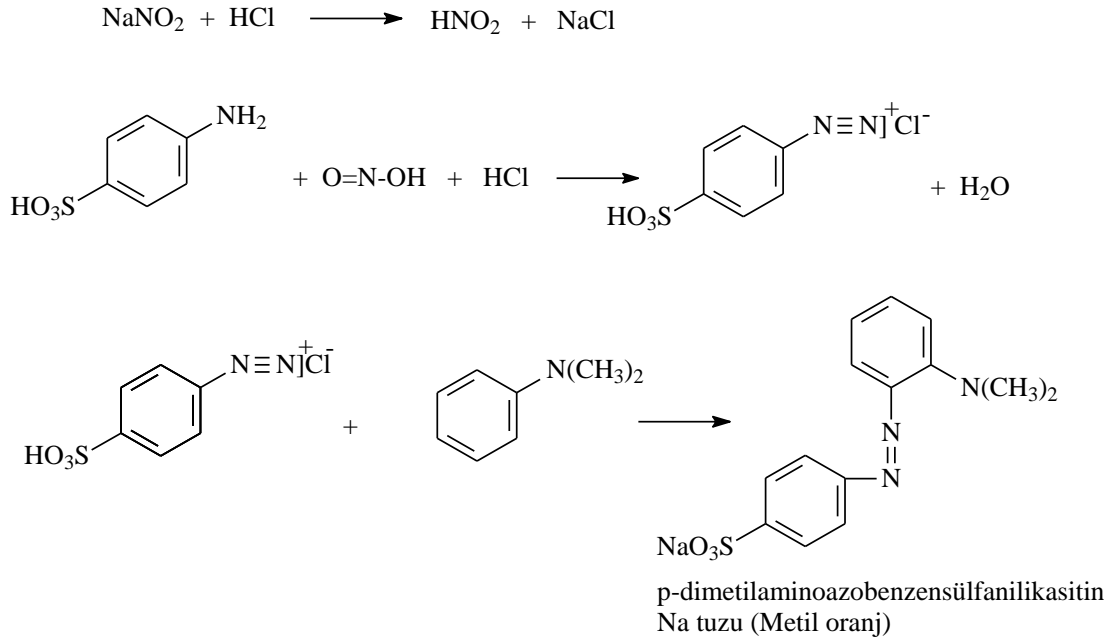
**Şekil 2.** Diazo aminobenzen oluşumu

### 1.2.1.2. Kenetleme

Diazyum katyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik yer değiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak bilinir. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni adı verilir. Diazyum katyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -SH gibi elektron veren grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşenleri olarak kullanılırlar. Azo kenetlenme (Şekil 3) tepkimelerinde sadece diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin de dengeleri göz önüne tutulmalıdır. Genel olarak, nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu ve serbest amin, fenol ve amonyum iyonundan daha hızlı tepkime verecektir. Daha etkin türlerin oluşumu ortamın pH'sına bağlıdır.

Kenetlenme tepkimeleri, diazyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı

aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır (Zollinger, 1991). Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger tarafından 1955 yılında doğrulanmıştır.



**şekil 3.**Sülfanilik asitin diazolanması ve dimetilanilin kenetlenmesi

### 1.2.2. Azo Boyar Maddelerinde Stereoizomeri

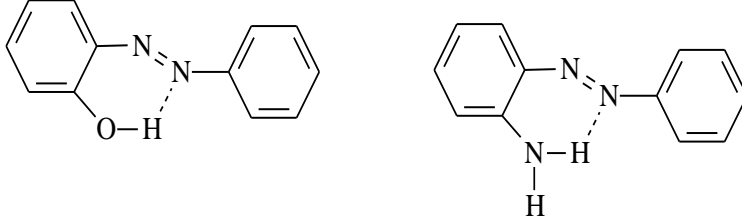
Azot atomları arasında çift bağ nedeniyle azo bileşikleri geometrik izomeri gösterirler. Aşağıda formüllendirildiği üzere azobenzinin farklı fiziksel özelliklere sahip iki şekli cis- ve trans- izomerleri izole edilmiştir (şekil 4).



**şekil 4.** Azo boyar maddelerinde cis ve trans izomerizasyon

Moleküllerinde -OH grubu içeren hidroksi azo boyar maddelerde genellikle cis şekli dayanıksızdır. Bu nedenle izole edilememiştir. o-Hidroksi azo ve o-amino azo

bileşiklerinin trans şekilleri de hidroksi ve amino gruplarının azot ile yaptığı hidrojen köprüleri nedeniyle cis şekline dönüşemez (Şekil 5).

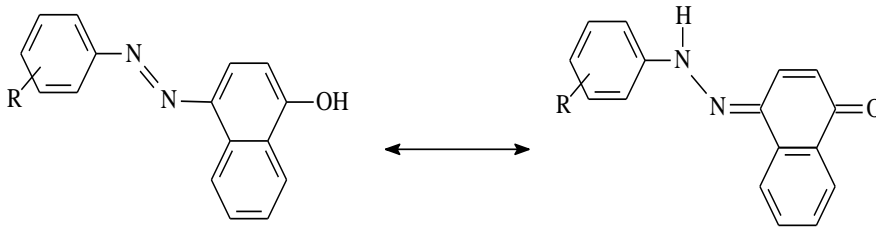


Şekil 5. Azo boyar maddelerinde H-bağı oluşumu

### 1.2.3. Azo-Hidrazon Tautomerisi

*o*- ve *p*-hidroksiazo bileşiklerinin önemli bir özelliği de azo-hidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir (Zollinger, 1991).

Azo bileşiklerinde hangi tautomerinin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılıklarına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazo naftollerde ise her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir (Şekil 6) (Antonov ve Stoyanov, 1995).



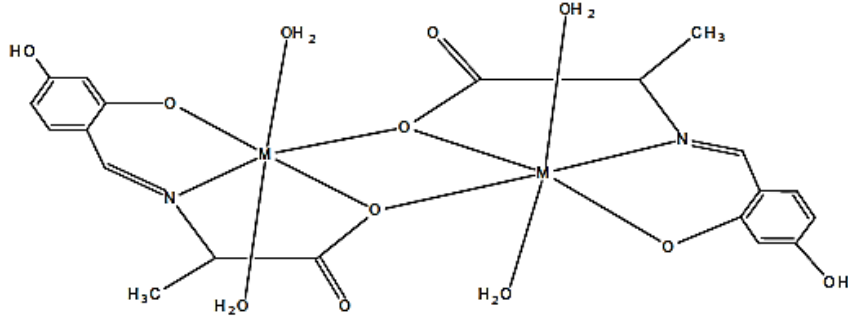
Şekil 6. Azo-hidrazon formları

### 1.3. Schiff Bazları

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ( $R-NH_2$ ) ve bir aktif karbonil (CHO veya  $RCOR$ ) grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bileşiklere "Schiff Bazları" denir (Orgel, 1960). İçinde azometin grubu bulunan

bu tür bileşiklerin ligand olarak kullanılması ilk defa 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yine aynı grup çeşitli Schiff bazı yapısında ligandlar ve ligandların bakır komplekslerini de elde etmeyi başarmışlardır. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar, koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup, tercihen hidroksil (-OH) grubudur, Schiff bazı oluşum tepkimesi, karbonil bileşiklerinin kondenzasyon (nükleofil katılma-ayırılma) tepkimesidir. Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusunda birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli metal kompleksleri elde edilmiştir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduğundan boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill vd., 1982; West ve Panel, 1989).

Günümüze kadar olan süre zarfında Schiff bazları ve onların metal kompleksleri üzerine birçok çalışma yapılmış olup, yapılan bu çalışmalarda ilgili kompleks bileşiklerin, genellikle endüstriyel ve biyolojik öneme sahip oldukları tespit edilmiştir (Castamagna, 1998; Çelikel, 2009). Schiff bazları ve onların metal kompleksleri geçiş metal iyonlarının koordinasyon kimyasını anlamada da önemli bir rol oynamaktadır (Çelik vd., 2002). Schiff bazları ve metal kompleksleri üzerine yapılan çalışmalarda sentezlenen yapılarda antibakteriyel, analjezik, antifungal, antikanser, anti-inflamatuar, anti-HIV, anti-candida (bir mantar çeşidi), antimalaryal, ülserojenik, iletkenlik vs. gibi özelliklerin bulunması Schiff bazları ve metal komplekslerine olan ilgiyi daha da artırmaktadır (Pandeya vd., 1999, Nirmal vd., 2010; Patil vd., 2010;). Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi her geçen gün artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (West ve Panel., 1989). Aşağıda verilen koordinasyon bileşikleri, Schiff bazı grubu koordinasyon bileşiklerine örnek verilebilir (Şekil 7).

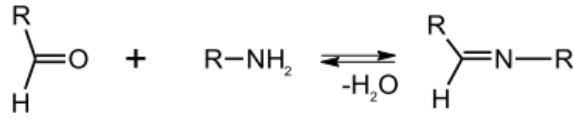


**Şekil 7.** Antikanser aktivite gösteren Schiff bazı kompleksi (Zishen vd., 1990)

Schiff bazlarının oldukça geniş çalışma alanları bulunmaktadır. Bu bileşiklerin metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından, boya endüstrisinde ve özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Serin ve Gök, 1988). Schiff bazı ligand oluşumu ve çok yönlülüğü nedeniyle en yaygın kullanılan ligandlardan biridir ve bunlar kolayca geçiş metallerinin çoğu ile kararlı kompleksler oluşturabilir. Bu yüzden koordinasyon kimyası gelişiminde önemli bir rol oynamıştır. Schiff bazı metal kompleksleri ile ilgili araştırma alanında kısmen biyoinorganik kimya, kataliz ve mıknatıs kimyası içeren disiplinler arası alanlarda bir dizi potansiyel ilgi nedeniyle çok geniş yer tutmaktadır.

### 1.3.1. Schiff Bazı Sentezi

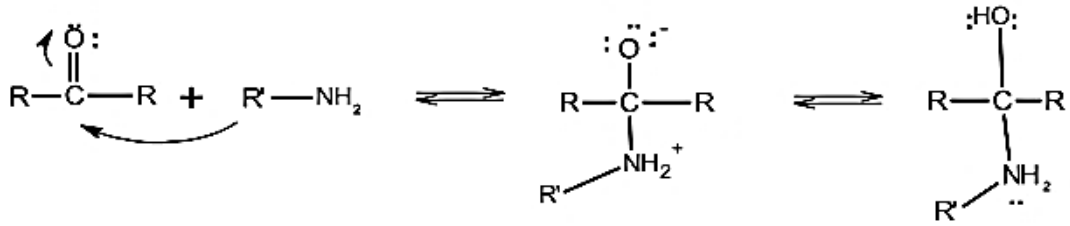
Aldehit veya ketonların eşdeğer miktarı kadar primer aminlerle çözücü ortamında ya da çözücü kullanmadan sıcakta veya soğukta etkileştirilmesi sonucu sentezlenebilir. Genelde ketonlar, aldehitlere göre daha yavaş tepkimeye girdiklerinden ısıtma anında çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ve toryum dioksit ( $ThO_2$ ) gibi ısıtılmış bir katalizör üzerinden buhar fazındaki reaktantların geçirilmesiyle tepkime gerçekleştirilir (Kazancı, 2010). Aldehit ile primer amin etkileştirildiğinde, ilk adımda bir hidroksilamin, daha sonra suyun uzaklaşması ile Schiff bazı oluşur (Şekil 8). Genelde hidroksilamin oluşmadan su kaybı kendiliğinden meydana gelir. Schiff bazlarının sentezinde, aminin fazlası kullanıldığında, alkiliden-bisamin  $RR'C(NHR'')_2$  oluşumuna yol açar. Oluşan bisamin kararlı olmadığından amini kaybederek aldehit ile etkileşerek Schiff bazına dönüşür (Karaer, 1997).



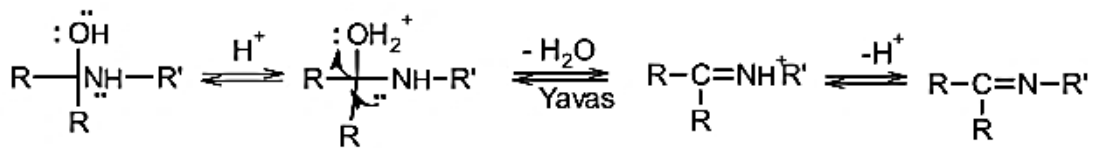
**Şekil 8.** Schiff bazı oluşum reaksiyonu

Schiff bazı oluşumunun mekanizması iki basamaklı bir işlemdir (Şekil 1.9). Nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, daha sonra da azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir (Fessenden, 1990).

#### 1. Basamak Katılma



#### 2. Basamak Ayrılma



**Şekil 9.** Schiff bazı oluşum mekanizması

### 1.3.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Azometin (C=N) grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu grubun bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmasından dolayıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır,

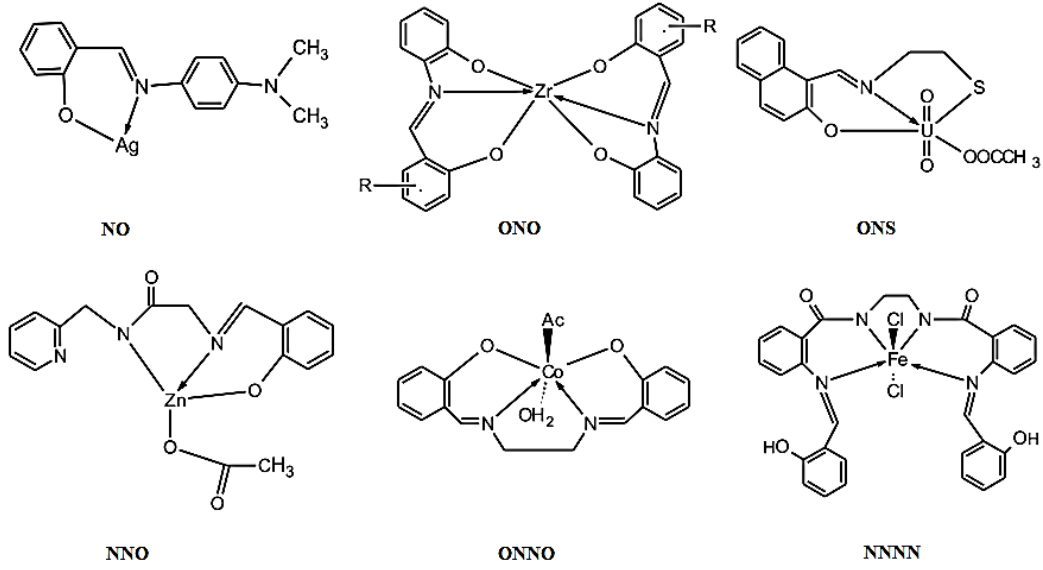
öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadele de reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır.

Geçiş metali Schiff bazı kompleksleri, literatürde oldukça geniş bir çalışma alanına sahiptir. Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir.

Taşıdıkları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları NO, ONO, ONS, NNO, ONNO ve NNNN gibi değişik şekillerde tanımlanabilir (Şekil 10) (Dede, 2007).



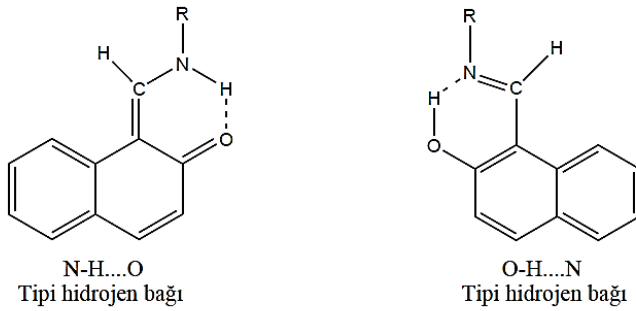


**Şekil 10.** Schiff bazı kompleks türleri

### 1.3.3. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Schiff bazlarında proton transferi ile oluşan tautomerik denge ve molekül içi hidrojen bağı bileşiklerin ilginç fiziksel ve biyolojik özellikler göstermesine sebep olmaktadır. Bu da araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Schiff bazlarının katı halde ve çözelti içinde sergiledikleri fiziksel ve kimyasal özellikler üzerine araştırmalar devam etmektedir. Molekül içi hidrojen bağları meydana gelen moleküller, termodinamik kararlılığının yüksek olması sebebi ile çok spesifik sistemlerde kullanılmaktadır (Koll vd., 2000). Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehytlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H...N veya O...H-N) oluşmaktadır (Şekil 11). Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve aminin olduğu gruba bağlı değildir. Yalnızca, kullanılan aldehytin türüne bağlıdır. X-ışınları kristallografisi yöntemi ile 2-hidroksi-1- naftaldehit'ten oluşan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda çok kuvvetli O...H-N şeklinde hidrojen bağının olduğu bulunmuştur (Dodek ve Dudek 1964; Salman vd., 1990). Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Hidrojen bağının varlığı IR, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm<sup>-1</sup>'de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm<sup>-1</sup> arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir. Schiff bazlarındaki O-H...N hidrojen bağının varlığı, orto substitüe OH grubu bulundurmayan bir seri Schiff bazı

ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile bazlıkları karşılaştırılarak bulunmuştur. Bu seride, ortohidroksi aromatik aldehit, orto-hidroksi aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağının iki OH grubu arasında OH...O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmeyen Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. OH...N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise, yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki OH grubunu bulunduran ve hiç bulundurmeyen Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetlerinin azaldığı görülmüştür. Yapısında iki OH grubu bulunan Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı oluşması ile aynı anda beşli ve altılı halkaların oluşabileceği gözlenmiştir. Altılı halkanın, beşli halkaya göre daha kararlı olduğu spektroskopik yöntemlerle kanıtlanmıştır (Garnovskii vd., 1993).

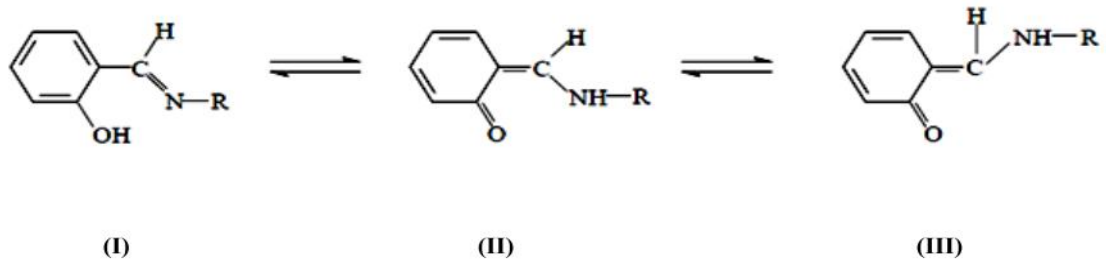


**Şekil 11.** Schiff bazlarında hidrojen bağı

#### 1.3.4. Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri

Katı hal çalışmalarında Schiff bazı bileşiklerinin aldehit tarafında orto konumunda hidroksil grubunun varlığı hem termokromik (ısıyla renk değiştirme) hem de fotokromik (ışıkla renk değiştirme) etkilerin temel şartı olarak kabul edilebilir. O-hidroksi Schiff bazlarının büyük bir bölümü ışık ve ısı etkisiyle proton transferi meydana getirirler. Bu özellikleri onların fotokromizm ve termokromizm göstermesine neden olmaktadır. Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermesinin tek nedeni proton transferi değildir. Kristal ve moleküler yapının bu özelliklerine etkisi büyüktür. Termokromizm gösteren Schiff bazları düzlemsel bir yapıya sahiptir ve sıkı bir biçimde istiflenirken, fotokromizm gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek bir biçimde istiflenmişlerdir (Hadjoudis vd., 1987). Termokromik türler cis-keto form ile meydana gelirken fotokromik türler trans-keto formla oluşmaktadır. Cis-trans

dönüşümü termokromik moleküllerin düzlemsel olarak paketlenmelerinden dolayı mümkün değilken fotokromik olanlarda bu dönüşüm kolaylıkla sağlanmaktadır. Bir Schiff bazının fotokromizm gösterebilmesi için iki molekül arasındaki uzaklığın en az 3.5 Å olması gerektiği bildirilmiştir. Bu uzaklık moleküler dönmeyi sağlamaktadır. Değerin 3.5 Å'dan daha düşük olması moleküler dönmeyi engellediğinden molekülün fotokromizm göstermesine engel olmaktadır (Hadjoudis vd., 1987). Kristal formda aşağıda önerilen model, düzlemsel moleküllerde sıcaklığa duyarlı bir denge olarak termokromizmi sergiler; I: Enol formu; düşük sıcaklarda kararlı, II: Keto formu; Yüksek sıcaklıklarda kararlı, III: Trans-keto formu; düzlemsel olmayan yapı, yüksek enerjiye dayalı proton transferi oluşturan yapı (Şekil 12) (Hadjoudis vd., 1978).

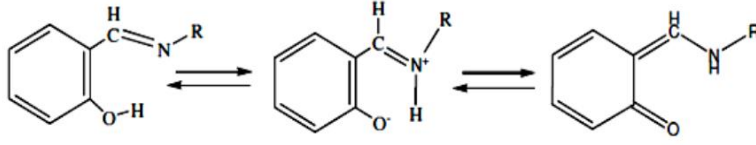


**Şekil 12.** Salisilaldehitten türeyen Schiff bazlarının kristal formları

### 1.3.5. Schiff Bazlarında Tautomerizm

Atomların birbirine göre durumunun değiştiği yapılara tautomer denir. Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça sabit bir tautomerizm ortaya çıkar (Şekil 13). Bu tautomerleşme de bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır (Özelcanat, 2008).

Schiff bazları genellikle çözelti içerisinde enol-imin tautomerisi yaparlar ve bu moleküller, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomeri dengeleri gösterirler. Schiff bazı komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde enol-imin ve keto-enol dengelerinin olduğu doğrulanmıştır.

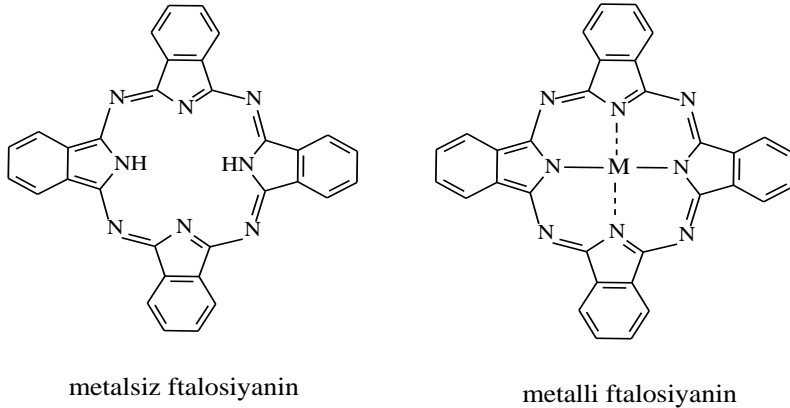


Şekil 13. Schiff bazlarında keto-enol dengesi

## 1.4. Ftalosiyaninler

### 1.4.1. Ftalosiyaninlerin Yapısı ve Tarihçesi

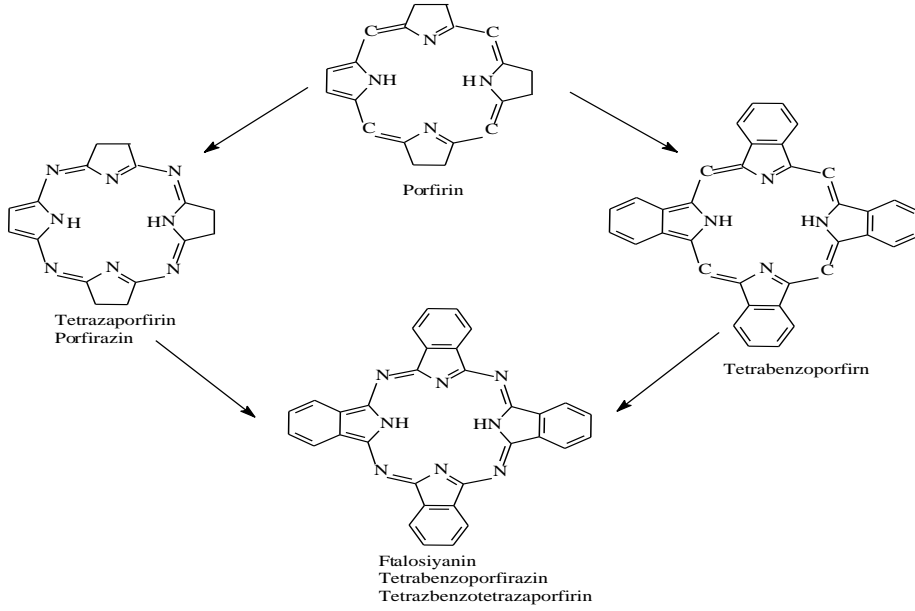
Tetrapirolik makrohalka sistemine sahip tetrabenzotetrazaporfirinler olarak adlandırılan ftalosiyaninler birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelen, 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip düzlemsel makro halkalardır (Şekil 14) (Kim, 1999). Yunanca kaya yağı anlamına gelen *naphtha* ve koyu mavi anlamına gelen *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır.



Şekil 14. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler

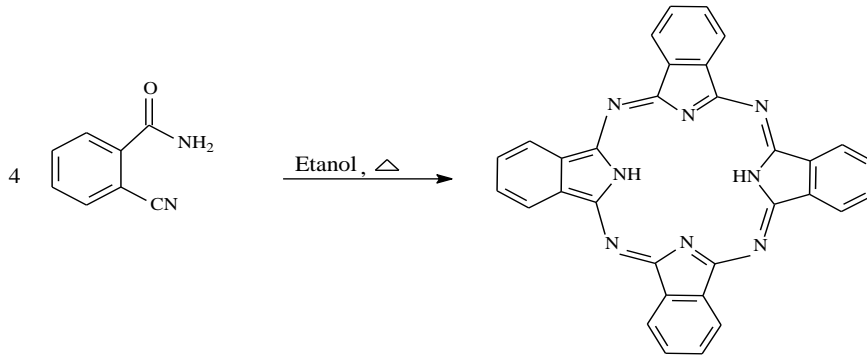
Yapısal olarak porfirinlere benzedikleri halde klorofil A ya da hemoglobin gibi doğal olarak bulunmadıklarından doğada kendiliğinden oluşmayan büyük halkalı bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar (Sleven vd., 2001). Porfirin yapısı, dört pirol biriminin metin karbonlarının  $\pi$ -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun azo azotları ile birarada tutunması ile oluşur. Porfirin halkası gibi ftalosiyanin de 18  $\pi$ -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir. Ftalosiyaninlerde halkayı oluşturan bağlar porfirinden

daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açısındaki ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olmaktadır (Şekil 15).



**Şekil 15.** Porfirin esaslı moleküller arasındaki yapı ilişkisi

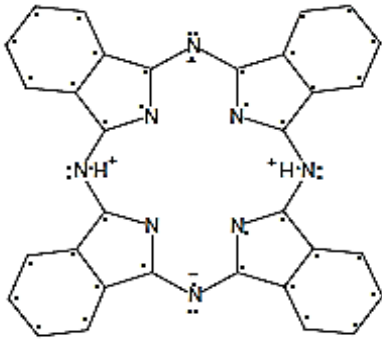
Ftalosiyaninler (Pc) ilk kez 1907’de Braun ve Tcherniac tarafından South Metropolitan Gaz Company’de çalışırken asetik asit ve ftalimitden ortosiyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 16) (Braun ve Therniac, 1907). Metalsiz olarak elde edilen bu ftalosiyaninler ilk başlarda pek ilgi çekmemişlerdir.



**Şekil 16.** İlk sentezlenen ftalosiyanin reaksiyonu

Ftalosiyenin eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında İskoçya boya şirketindeki üretim esnasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş kompleksin belirlenmesidir. Bu kararlı ve çözünür olmayan yan ürünün pigment özelliğinin görülmesi ile bu konu üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış, 1929 yılında bu maddenin özelliklerini içeren patent alınmıştır. Ftalosiyenin terimi ilk kez 1933 yılında Linstead tarafından kullanılmıştır. Linstead ve arkadaşları o-siyanobenzamid'i ve magnezyum, antimon metalini veya magnezyumun karbonatları, oksitleri gibi tuzlarını kullanarak etil alkol içinde yüksek sıcaklıkta karıştırarak ısıtmak, sonrasında ise  $H_2SO_4$  ile muamele etmek suretiyle ftalosiyanini % 40 verimle sentezlemişlerdir (Gerasymchuk vd., 2004).

Ftalosiyenin bileşiklerinin ilk sentezlenmesinden yaklaşık 25 yıl sonra Linstead ve arkadaşlarının 1929 yılında başlayan ve 1933 yılına kadar devam eden uzun süreli çalışmaları ve Robertson'un X-ışını kırınım analizleri sonucunda yapıları aydınlatılabilmiş ve çeşitli metal ftalosiyaninlerin sentez metotları geliştirilebilmiştir (Robertson, 1935). İlk olarak Linstead'ın önerdiği ftalosiyaninlerin yapısal formülü; makro halkadaki C-N bağlarının eşit uzaklığını, C-C bağlarının benzen çekirdeği ile bağlanmasını, oksidasyon ürünlerinin homojenliğini ve metal türevlerinin izomerik formlarının varlığını açıklamakta yetersiz kalmıştır. Ftalosiyaninin daha yeterli yapısı Berezin tarafından önerilmiştir (Şekil 17) (Berezin, 1981).



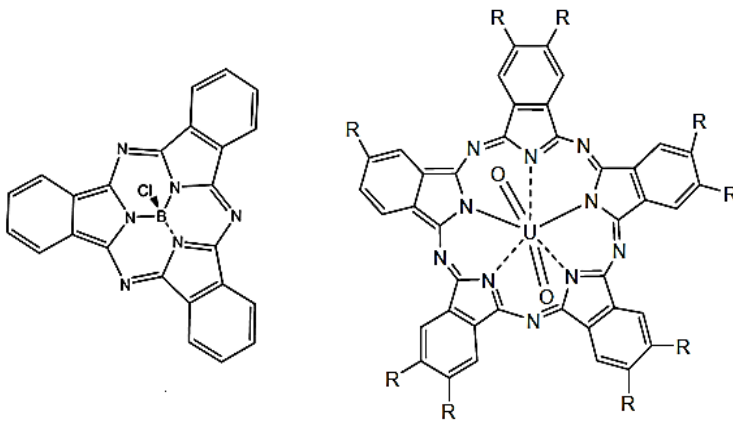
**Şekil 17.** Berezin'in önerdiği ftalosiyanin yapısı

Noktalar makrohalkanın  $18-\pi$  elektronlarını ve benzen halkasının  $24-\pi$  elektronlarını göstermektedir.  $H_2Pc$ 'nin iki imino hidrojen atomunun iç iyonizasyonu ile

delokalize olmuş iki elektron vardır. Bu nedenle ftalosiyanın kompleksi iyoniktir ve çoğu organik çözücülerde çözünmez.

Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar (Çerlek, 2005). Bugüne kadar 70'ten fazla farklı element kullanılarak metalli ftalosiyanın sentezlenmiştir. Neredeyse her metal ve bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı yarı metaller ve metal olmayan fosfor, bir ftalosiyanın ligandı ile koordine olabilir (Hermann vd., 1998). Metalli ftalosiyanınlar, örneğin Cu, Ni, Pt, v.s. içeren ftalosiyanınlar düzlemsel yapılardır (Nakşi, 2004). Kare düzlem ftalosiyanınların koordinasyon sayısı dördür.

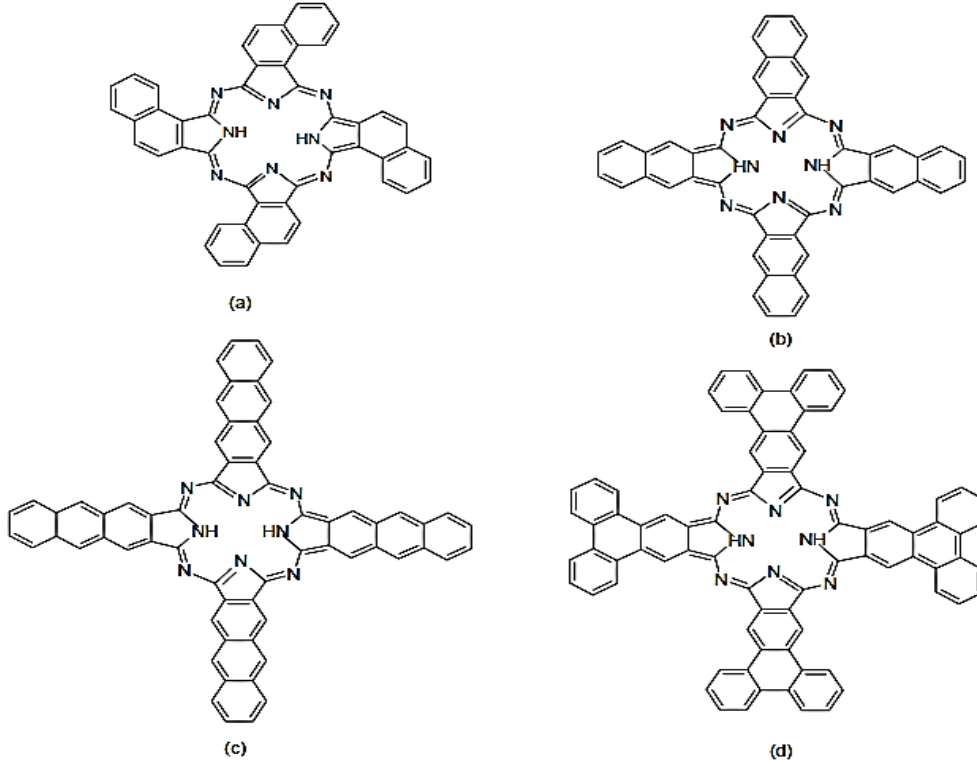
Ftalosiyanınların yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır. Lantanit ve aktinitler ile beraber, sandviç yapılı bir kompleks; iki ftalosiyanın ve bir merkez metale sekiz koordine azot atomu bağlanması ile oluşur (Hermann vd., 1998). Diğer ender görülen ftalosiyanın halkaları; merkezde bor ( $B^{+3}$ ) ve buna bağlı üç izoindolin ünitesinden oluşan,  $14-\pi$ -elektron sistemine sahip aromatik halka olan Subftalosiyanın (SubPc) (Hermann vd., 1998; Garcia vd., 1998) ve  $UO_2^{+2}$  gibi büyük iyonlarla elde edilen ve beş izoindolin ünitesinden oluşan Superftalosiyanın (SuperPc) yapılarıdır (Şekil 18) (Hermann vd., 1998).



**Şekil 18.** Subftalosiyanınlar ve süper ftalosiyanınlar

Benzen çekirdeğinin yerine naftalen, antrasen ve fenantrasen gibi bileşiklerin ilavesi ile  $\pi$ -elektron sisteminin uzaması sağlanabilir. Bunlarda ftalosiyanın ailesine

bağlıdır. 1,2-naftaloftalosiyenin (1,2-Nc) ve 2,3-naftaloftalosiyenin (2,3-Nc) olmak üzere iki çeşit naftalen sistemi mevcuttur (Şekil 19) (Hermann vd., 1998).



**Şekil 19.** Naftalen sistemleri

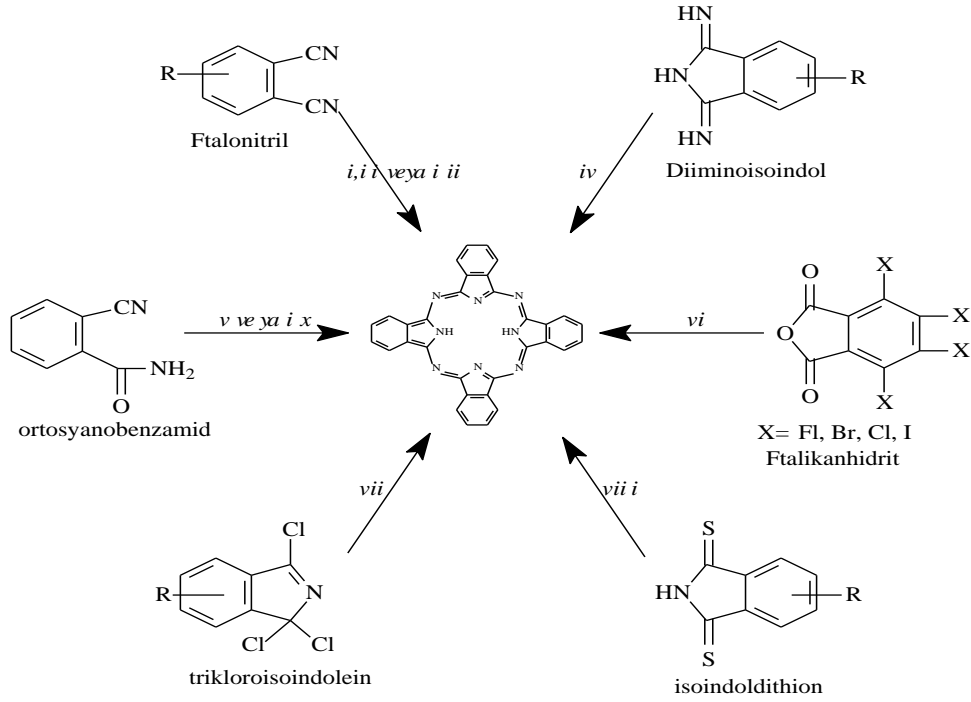
Periferel pozisyonlarında farklı sübtitüe grupları olan asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi için farklı sentez metotları vardır; İki farklı sübtitüe grup içeren ftalonitrilin veya 1,3-diiminoizoindolinin farklı oranlarda reaksiyonu, polimer bağı ftalonitrilin (veya 1,3-diiminoizoindolinin) diğerk farklı ftalonitrilin (veya 1,3-diiminoizoindolinin) aşırısı ile reaksiyonu ve sonrasında ftalosiyenin polimerden ayrılması, subftalosiyenin bileşiğinin bir 1,3-diiminoizoindolin bileşiği ile reaksiyonu sonucu asimetrik ftalosiyenin oluşur. Genellikle asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi ve saflaştırılması zordur (Tian vd., 2002).

#### 1.4.2. Ftalosiyeninlerin Sentez Metotları

Metalli ve metalsiz ftalosiyeninler temelde benzer şekildeki başlangıç maddeleri ile siklotetramerizasyon ve metalin template etkisi ile kolaylıkla sentezlenebilir. Metallik ve metalsiz ftalosiyeninler için genel sentez yöntemleri aşağıdaki gibidir.



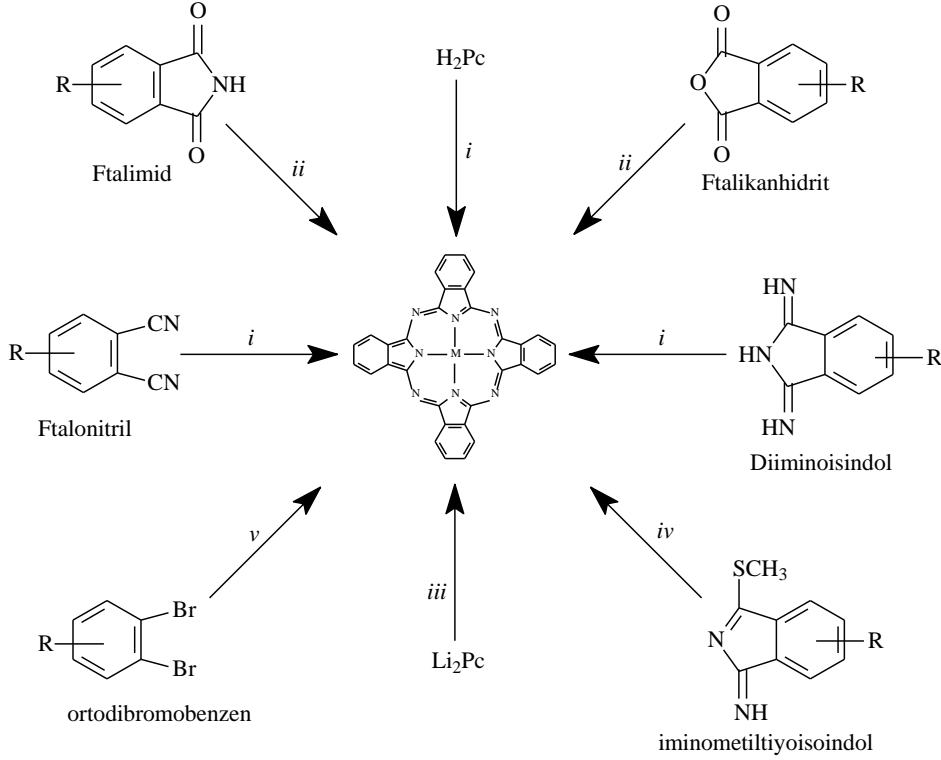
### 1.4.2.1. Metallsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi



**Şekil 20.** Metallsiz ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

*i*-Li<sub>(k)</sub> ve pentanol daha sonra sulu asidik hidroliz, *ii*-Hidrokinon beraberinde ısıtma, *iii*- 1,8- Diazobisiklo(4,3,0)on-5-en (DBN)'de ısıtma veya pentanolla ısıtma, *iv*- Pentanol veya DMAE içinde kaynatma, *v*- Etil alkol de kaynatma, *vi*- 1-Klornaftalin, üre, Co, 263°C veya Nitrobenzen, üre ZnCl<sub>2</sub> karışımında ısı, *vii*- Aynı miktarda diiminoisoindol ile DMF, Hidrokinon ve TEA ısı, *viii*- Aynı miktarda diiminoisoindol ile DMAE 80-90°C, *ix*- Mg, Sb, MgO ve ya MgCO<sub>3</sub> beraberinde 240°C de ısıtma sonra asidik hidroliz (Şekil 20).

### 1.4.2.2. Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi



Şekil 21. Metalli ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

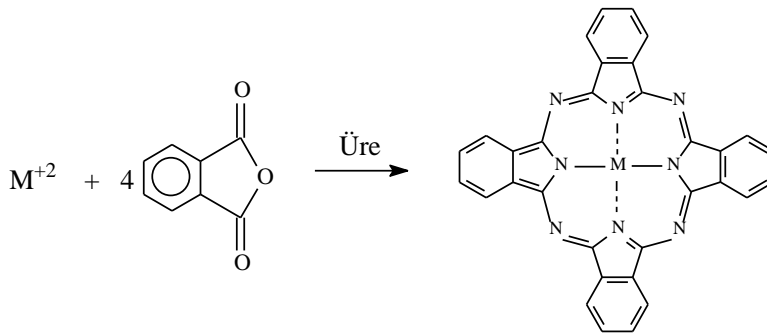
**i**- Çözücüler (Kinolin, Etilen glikol, DMAE), Susuz Metal tuzları, **ii**- Üre, metal tuzları, nitrobenzen veya triklorbenzen, **iii**-Metal tuzu, Etanol, **iv**- DMF, (-15,-20°C),  $Zn(Ac)_2$ , **v**-  $CuCN$ , pridin veya DMF (Sadece  $CuPc$  oluşur) (Şekil 21).

### 1.4.2.3. Ftalosiyaninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi

Son yıllarda ftalosiyanin bileşiklerinin bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli tepkimeler geliştirmek amaçlanmaktadır. Geliştirilen bu yöntemlerin başında mikrodalga (MD) enerjisi kullanılarak yapılan tepkimeler gelmektedir. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kimyasal tepkimelerde kullanılmaya başlanmıştır. Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal tepkimeler daha kısa sürede ve verimli gerçekleştirilmektedir. Ayrıca bu tepkimeler genellikle çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve

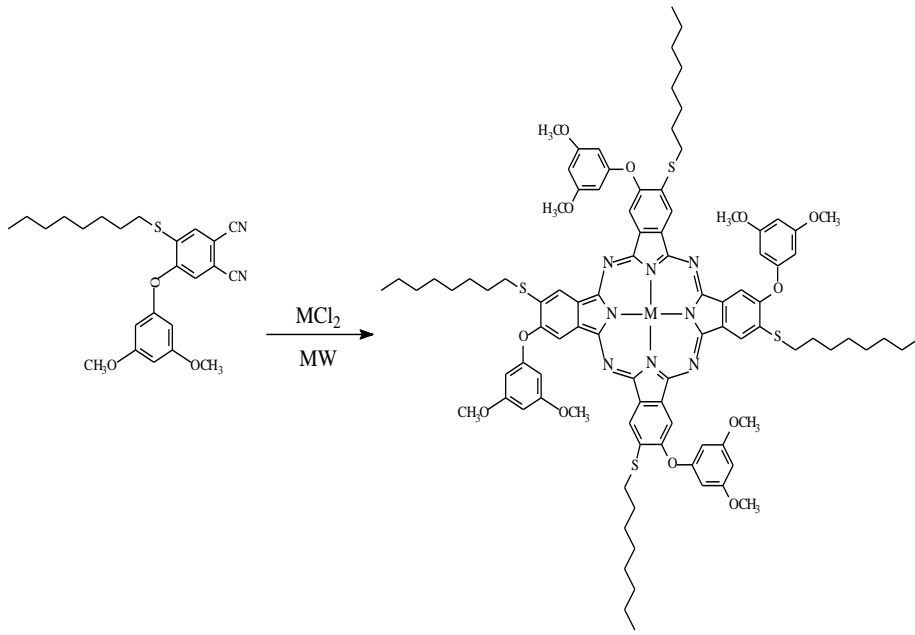
oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu tip tepkimeler temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler.

Ftalosiyanimler klasik olarak, ftalonitril, siyanobenzamit, ftalimid ve ftalik asit gibi çeşitli başlangıç maddelerinin uygun metal tuzlarının kalıp etkisi ile yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içinde, 12–24 saat gibi uzun süreler kaynatılmasıyla elde edilmektedir. Ancak bu reaksiyonlar çok uzun zaman ve çözücü gerektirmektedir. Elde edilen ürünün verimi ve saflık derecesi de çok iyi değildir. Bu sebeplerden dolayı, özellikle çok uzun zaman ve enerji gerektiren kimyasal reaksiyonlarda bu enerji ve zaman kaybını düşürerek verimi ve saflığı artıran bir yöntem olan mikrodalga yardımcı sentez yöntemi ftalosiyanimler içinde kullanılmıştır ve bu alandaki çalışmalar yoğun bir ilgi görmektedir (Gedye 1986; Varma, 1999). Bu alanda yapılan ilk yayınlardan biri Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı yayındır (Shaabani, 1998). Bu çalışmada bakır, kobalt, nikel ve demir içeren süstitüentsiz ftalosiyanimlerin çözücü kullanmadan (kuru ortam) mikrodalga radyasyonu yardımcı sentezi gerçekleştirilmiş ve reaksiyon zamanları büyük ölçüde düşürülmüştür. Gerçekleşen reaksiyon Şekil 22'deki gibidir.



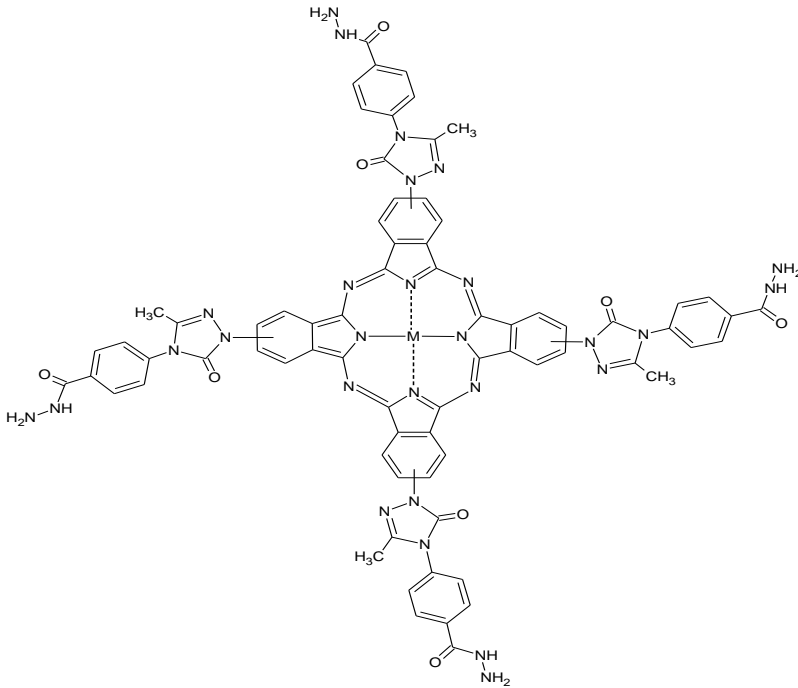
**Şekil 22.** Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı çalışmadaki reaksiyon

Ftalosiyanimlerin mikrodalga yardımcı sentezi konusunda son zamanlarda yapılan çalışmalara ülkemizden de örnekler verebiliriz. Bu çalışmaların ilkinde fenol ve tiyol gruplarını aynı anda içeren ftalonitril bileşikleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerden de farklı süstitüe ftalosiyanim bileşikleri mikrodalga yardımcı sentezlenmiştir. Yapılan deneylerde reaksiyon süresi 8-10 dakika arasında ve verimler ise yaklaşık %70-80 düzeyinde gerçekleşmiştir (Şekil 23) (Kantar, 2008).



**Şekil 23.** Kantar vd. (2008)'ın yaptıkları çalışmadaki reaksiyon

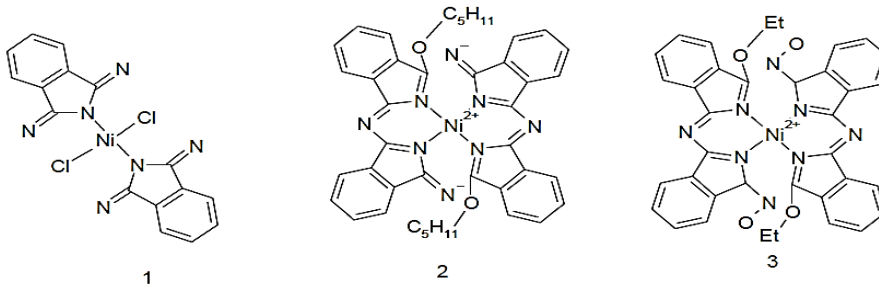
Ülkemizde yapılan diğer bir çalışma ise Özil ve Canpolat (2013) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, triazol halkası içeren ftalosiyeninler mikrodalga yardımıyla çözücüsüz ortamlarda % 85-91 verimle sentezlenmiştir (Şekil 24).



**Şekil 24.** Özil ve Canpolat (2013)'ın sentezledikleri ftalosiyenin

### 1.4.3. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizması

Ftalosiyeninlerin oluşum mekanizmasının detaylı analizini yapmak zordur. Sentezde kullanılan çeşitli yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen bir ara ürün üzerinden yürüdüğü gibi çoğunda oluşum mekanizması tam olarak belli değildir. Örneğin, izoindolindiimin ile nikel(II) klorürün 1-pentanol içerisindeki reaksiyonunda gözlenen 1 ve 2 ara ürünleri veya elektrokimyasal metotlarla varlığı belirlenen 3 ara ürünü tüm sentezler için geçerli olmayabilir (Şekil 25).

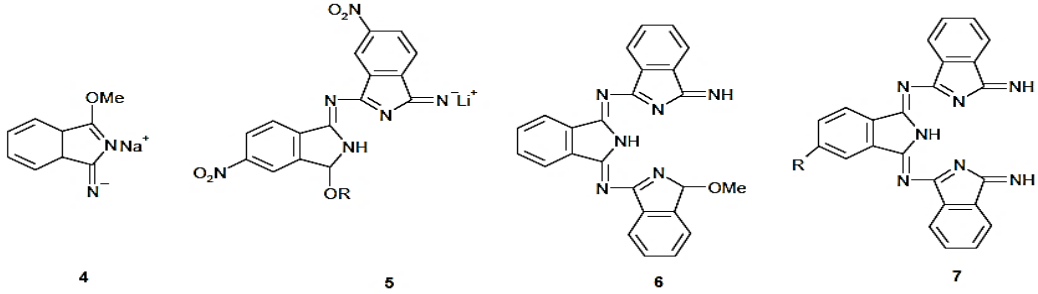


Şekil 25. Ftalosiyenin eldesinde oluştuğu varsayılan 3 ara ürün

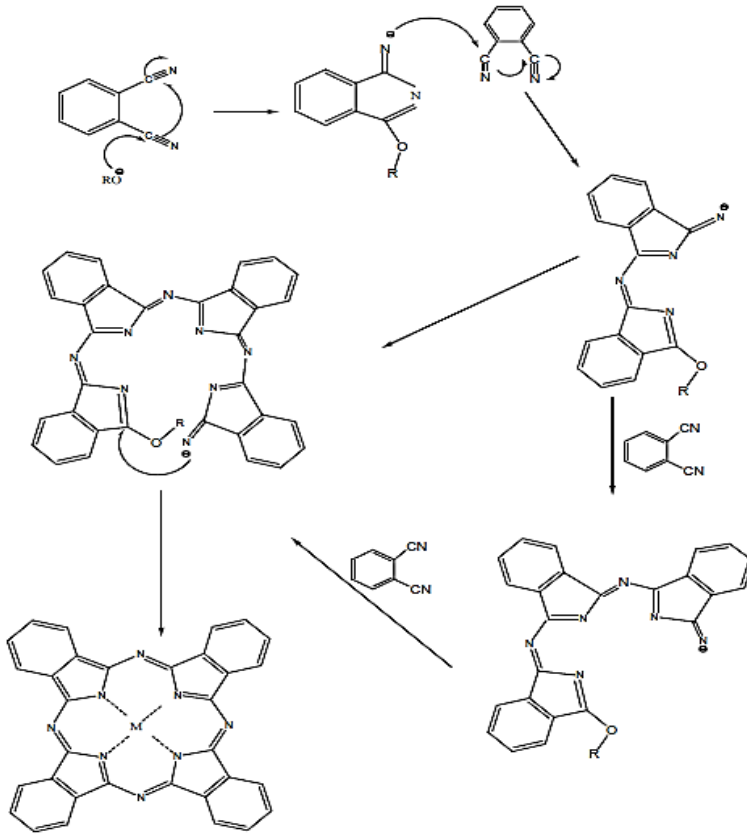
Metalsiz ftalosiyeninlerin sentezinde, bu ara ürünlerin varlığından bahsedilemez. Metalsiz ftalosiyeninlerin sentez reaksiyonlarında herhangi bir template merkez söz konusu olmadığından, reaksiyon bazı ara ürünler üzerinden yürümek zorundadır (Oliver, 1987). Reaksiyonda oluşan ara ürünlerden ancak bazıları izole edilebilmiştir.

Metalsiz ftalosiyenin ve metaloftalosiyenin türevlerinin oluşum mekanizmalarındaki fark, ancak uygulanan reaksiyon şartlarının tamamen aynı olması durumunda tartışılabilir. Ftalonitril üzerinden alkol ve bunun alkoksiti varlığında ftalosiyenin oluşumu oldukça fazla çalışılmıştır (Leznoff, 1994). Son zamanlarda, reaksiyon ortamında metal iyonu olması durumunda, ilk ara ürünün oluşumunda bu metal iyonunun bir template etkisinin olmadığı önerilmiştir (Hanack, 1991). Metal iyonu daha sonra bu şekilde oluşan ilk dimer ara ürünü için koordinasyon merkezi olarak hareket ederek ftalonitril moleküllerine saldırır ve reaksiyonu meydana getiren uzaysal yakınlığı sağlar. Template etki, ayrıca son zamanlarda çok büyük sübstitüentler içeren asimetrik ftalonitrillerden başlayarak yapılan ftalosiyenin senteziyle oluşan farklı ürün karışımlarını açıklamada yardımcı olmaktadır. Örneğin, 3,5-di-tert-butilftalonitril,

metal iyonu varlığında beklenen istatistiksel izomer karışımını meydana getirirken, metal yokluğunda yalnızca en küçük sterik engelli izomer meydana gelmektedir (Şekil 26).



Şekil 26. Ftalosiyanın eldesinde oluşan ara ürünler



Şekil 27. Ftalosiyanın oluşum mekanizması

#### 1.4.4. Ftalosiyenin Saflaştırılması

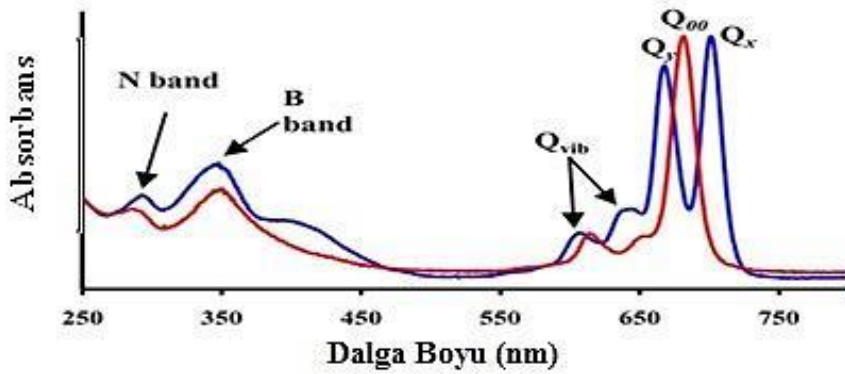
Ftalosiyenler fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişik yöntemlerle saflaştırılabilirler, bu doğrultuda ftalosiyenlerin saflaştırılmasında kullanılan en yaygın metotlar aşağıda verilmiştir (Leznoff, 1996):

- a) Derişik sülfirik asitdeki çözeltilerinin su veya buz ilavesiyle çöktürülmesi yöntemiyle saflaştırma. Ancak bazı ftalosiyenler bu yöntemle tamamen saflaştırılmazlar,
- b) Amino-süstitüeftalosiyenler, konsantre HCl içinde çözeltili haline getirilerek ve sulu baz çözeltileri yardımıyla yeniden çöktürmek suretiyle,
- c) Alümina üzerinden kolon kromatografisi sonrası çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirme ile,
- d) Silikajel üzerinden kolon kromatografisinin normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasından sonra çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirme ile,
- e) Jel-permasyon yöntemiyle,
- f) Çözünürlük özellikleri az olan süstitüeftalosiyenler çeşitli çözücülerle yıkanarak safsızlıkların çözünüp uzaklaştırılmasıyla,
- g) Çözünebilir ftalosiyenler, çözünmeyen safsızlıklardan çeşitli çözücülerle ekstrakte edilmesi ve bunu takiben çözücünün uzaklaştırılması ile,
- h) Süblimasyon yöntemleri ile,
- i) İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) teknikleri içeren diğer yöntemlerle saflaştırılabilirler.

#### 1.4.5. Ftalosiyenlerin Spektral Özellikleri

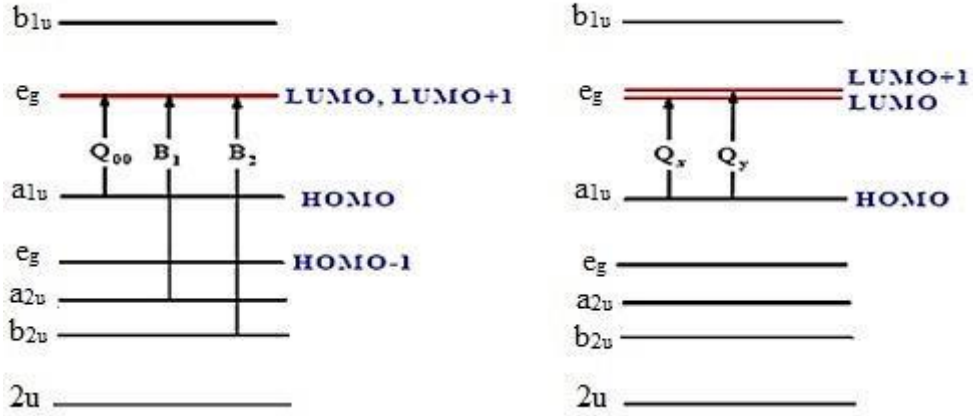
Ftalosiyenler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyenlerin, bilinen organik çözücülerde  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M konsantrasyonlarda yapılan UV/Vis ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Aynı zamanda metali ve metalsiz ftalosiyenleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyenler 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metali ftalosiyenler tek bir band verirler.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin şiddeti metal iyonuna göre değişir. 600 nm dolaylarındaki absorpsiyon pikleri Q bandının titreşim tonlarının sonucudur. Genellikle

metalli ftalosiyeninlerin kloroform içinde alınan spektrumlarında 675-710 nm aralığında şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bant gözlenir. Q bandından başka, 320-400 nm arasında da B-bandı (ya da Soret bandı) denilen absorpsiyon bandı  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanır, bileşiğin karakteristik şiddetli mavi (ya da mavimsi yeşil) renginin sonucudur (Şekil 28). Metalli ve metallsiz ftalosiyenlere ait bu elektronik geçişler Şekil 29'daki gibidir. UV/Vis spektrumları üzerinde çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak da farklılıklar meydana gelmektedir. Konsantrasyon yeterince düşük olduğunda ( $C < 10^{-5}$  M) sadece monomer yapı olmakta ve 680-710 nm civarında görülen absorpsiyon bandının şiddeti artmaktadır. Konsantrasyon artışı agregasyonu meydana getirdiğinden, dimer, trimer, vs. oluşumu sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artmakta, diğeri azalmaktadır. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında 680 nm civarındaki Q bandının şiddeti oldukça azalmakta 630-640 nm civarındaki omuz şeklinde görülen bant, agregasyon sonucu şiddetlenmektedir (Leznoff, 1989).



Şekil 28. MPc (kırmızı) ve H<sub>2</sub>Pc (mavi) UV/Vis spektrumu



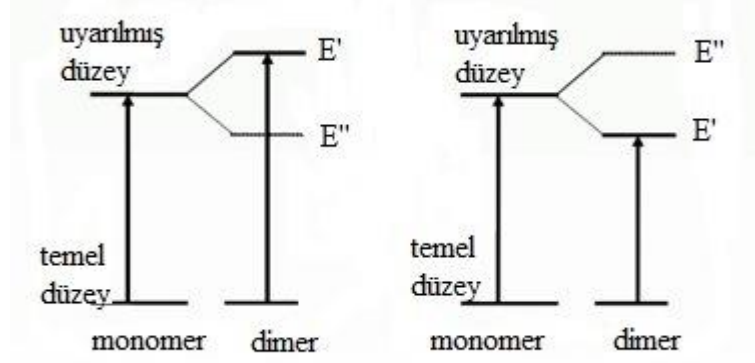


**Şekil 29.** MPc(kırmızı) ve H<sub>2</sub>Pc(mavi) UV/Vis spektrumu MPc elektron geçişleri (a) H<sub>2</sub>Pc elektron geçişleri (b)

Ftalosiyanın FT-IR spektrumları da detaylı olarak incelenmiştir, fakat gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin büyüklüğü tüm bandların karakterize edilmesini güçleştirir. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın FT-IR spektrumları çok benzerdir. Önemli bir fark ftalosiyanın iç kısmındaki (–NH) titreşimlerinden kaynaklanır. Metallsiz ftalosiyanın 3280 cm<sup>-1</sup>'de zayıf bir (–NH) bandı görülür. Uygun çözücülerde çözünen ftalosiyanın sentezi, NMR ölçümlerinin yapılmasını mümkün kılmıştır. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında en ilginç nokta, düzlemsel yapıdaki aromatik 18 $\pi$  elektron sisteminin etkisiyle, metallsiz ftalosiyanın çekirdeğindeki (–NH) protonlarının TMS' den daha kuvvetli alana kaymasıdır.

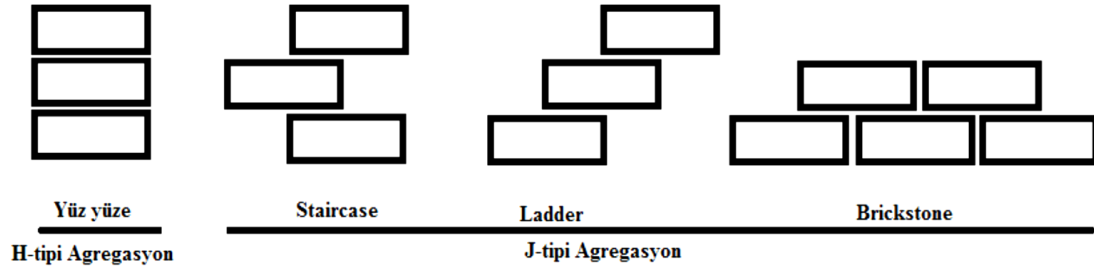
#### 1.4.6. Ftalosiyaninlerde Agregasyon

Agregasyon, aynı tip atomların veya moleküllerin bir sıvı içerisinde bir araya gelip moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı kümelenmeleridir. Moleküllerin veya atomların bu etkileşimlerle bir araya gelerek oluşturduğu bu kümelere agregat denir. Moleküler agregatlar çözücü içerisinde monomerlere göre farklı absorpsiyon spektrumları verirler. Soğurma bantlarında meydana gelen bu kaymalara bakılarak agregatların nasıl düzenlendiği tahmin edilebilir. Agregatların kovalent ve nonkovalent kuvvetlerinin etkisiyle çeşitli formlarda dimerik veya oligomerik istiflenmeleri meydana gelir. Agregasyon, agregatların fotofiziksel özelliklerini belirgin biçimde değiştiren bir olaydır. *H tipi* agregasyon moleküllerin birbiri üzerine yığılması ile meydana gelir. *J tipi* agregasyonda ise moleküller kenar-kenar etkileşimi ile yığılır (Şekil 30).



**Şekil 30.** H ve J tipi agregasyon (Hollingsworth, 2009).

H tipi agregasyonda yüz yüze yığılma gerçekleşirken J tipi agregasyonda birkaç yığılma modeli mevcuttur. Bu modellerden üçü “ladder”, “staircase” ve “brickstone” şeklindedir (Şekil 31) (Hollingsworth, 2009).



**Şekil 31.** J tipi agregasyonda yığılma tipleri.

Ftalosiyenin kendi yapısal özelliklerine, çözüdüğü çözücünün özelliğine ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler (Ertem, 2007).

Ftalosiyenin bileşiklerinin elektronik soğurma spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına (Soret bandı) ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait soğurma pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirlerine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Şayet konjugasyon yoksa, metalsiz ftalosiyenler  $D_{2h}$  simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyenin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu iki soğurma bandı Qy ve Qx olarak isimlendirilir ve 670 ve 720 nm civarında gözlenir. Ayrıca bu bantların overton pikleri yaklaşık 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bantların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm'deki bantların pik yüksekliği azalmaktadır.

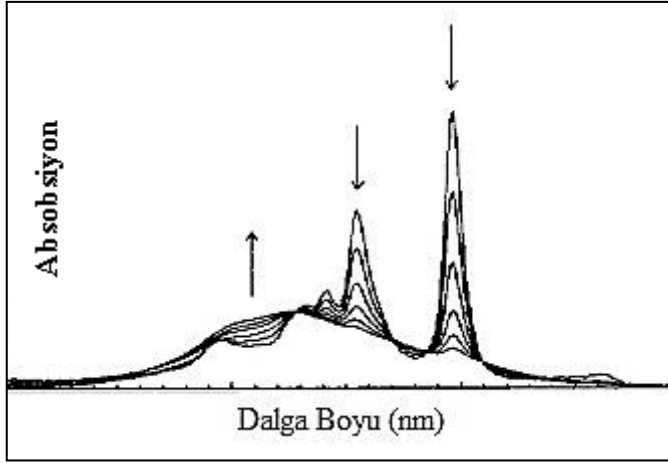
(Dodsworth, 1985). Görüldüğü gibi monomer yapıdan dimer yapıya geçildiğinde yaklaşık 30-50 nm'lik kayma söz konusudur. Bunun yanında soğurma şiddetlerinde azalma ve bantların keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşma da agregasyon sonucundadır.

Metaloftalosiyeninler genel olarak  $D_{4h}$  simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Metaloftalosiyeninlerin elektronik spektrumunda 680 nm' de şiddetli bant ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metaloftalosiyeninlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir (Sielcken, 1987).

Ftalosiyeninlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder. Bu faktörler: çözücü etkisi, derişim etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonunun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonunun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması, ftalosiyenin metalsiz ya da metaloftalosiyenin oluşu ve makrosiklik birim (taç eter halkası gibi) ihtiva eden ftalosiyeninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının etkisidir.

Ftalosiyeninlerin agregasyonuna çözücünün etkisi oldukça fazladır (Monahan, 1972; Sielcken, 1987). Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Apolar ya da dielektrik sabiti küçük olan çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir.

Yapılan deneysel çalışmalar derişim artışının agregasyona neden olduğunu ortaya koymuştur. Ftalosiyenin çözeltisinin derişimi artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bantlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 600-625 nm'deki pikin 60 şiddetinde ve yayvanlığında bir artış olur (Schutte, 1993). Bunun nedeni derişim arttığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin (screening effect) azalmasıdır.



**Şekil 32.** Konsantrasyon değişiminin agregasyona etkisi

Periferal süstitüent grup olarak makrosiklik birim (örneğin taç eter halkası) ihtiva eden bazı ftalosiyanın türevleri için çözelti ortamına ilave edilen alkali, toprak alkali metal tuzları ftalosiyanınlerin agregasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler. İlave edilen tuzdaki metal katyonunun iyon çapının makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonları, iki ftalosiyanın molekülü arasında olacak şekilde makrosiklik kavitelere yerleşir. Bu şekilde dimer ya da oligomer formlar oluşturarak agregasyona sebebiyet verirler (Kobayashi, 1987; Sielcken, 1987; Ahsen, 1988).

#### 1.4.7. Ftalosiyanınlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyanınlerin ticari anlamda kaliteli bir ürün olmaları üç faktöre dayanır. Birincisi, güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları; ikincisi, olağanüstü kimyasal kararlılıklarıdır. Bakır ftalosiyanınin 580 °C’de süblimleşir ve derişik sülfirik asitte bozunmadan çözünür. Ayrıca bu teknik ile saflaştırma da yapılır. Üçüncü faktör ise, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyanın bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

##### 1.4.7.1. Boya

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyanınin çok üstün pigment (boyarmadde) özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle bakır ftalosiyanınin ilk kez 1935 yılında endüstriyel

olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürmeyle a-tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanın pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat b-tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanınler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyanınler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur (Thomas, 1990).

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

#### **1.4.7.2. Katalizör**

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanınler birçok önemli kimyasal tepkimeyi katalizler. Birçok tepkime, tepkimeye giren maddeler ve metalli ftalosiyanın katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanınin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır. Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri, maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanın ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır (Thomas, 1990).

#### **1.4.7.3. Kromatografik Ayırma**

Aromatik bileşikler ftalosiyanınler üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak en yaygın olarak kullanılan adsorbanlardan olan silika jelin ftalosiyanınlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler (Günsel, 2008).

#### 1.4.7.4. Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır (Tran, 1989). Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir (Moussavi, 1988).

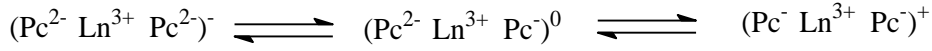
#### 1.4.7.5. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitler ( $\text{NO}_x$ ) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlar (Zhou, 1996).

#### 1.4.7.6. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanim türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanimler nadir toprak metallerinin (Lantanitler) bisftalosiyanim bileşikleridir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü  $\text{LnPc}_2$  olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü  $\text{LnHPc}_2$  olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün  $\text{LnPc}_2$ 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan  $[\text{Pc}^{2-} \text{Ln}^{3+} \text{Pc}^{2-}]$  anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanimine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanim halkasındaki  $\pi$ -elektron

sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir  $\text{LuPc}_2$  molekülünün elektrokromik dönüşümleri Şekil 33'deki gibi gösterilebilir (Moussavi, 1988).



Mavi

Yesil

Turuncu

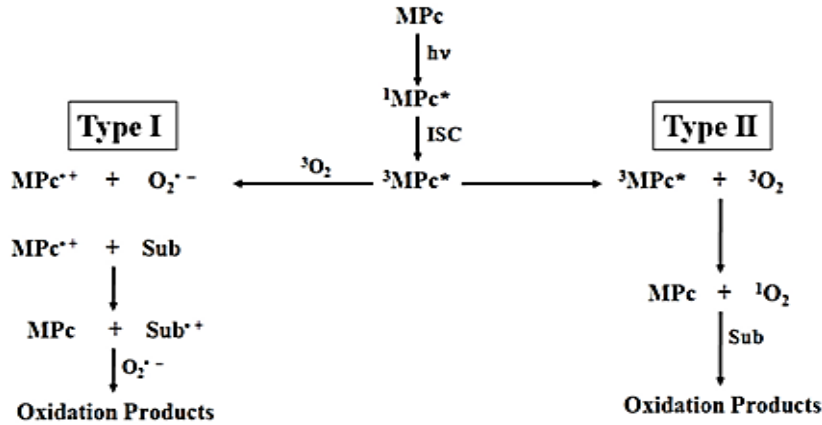
**Şekil 33.** Bir  $\text{LuPc}_2$ 'nin elektrokromik dönüşümleri

#### 1.4.7.7. Nükleer Kimya Uygulamaları

Ftalosiyanın malzemelerinin iyonlaşma radyasyonuna karşı mükemmel kararlılığından dolayı nükleer kimyada çok sayıda kullanıma sahiptirler, MPC'lerin nötronlarla yayılması zenginleşmiş radyonükleotidlerini üretirler (örneğin:  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Mo}$ ). Elde edilen radyonükleotidler artık Pc ile şelat oluşturmaz ve filtrasyonla reaksiyona girmemiş MPC ayrılır. Zenginleştirilmiş radyonükleotidler sulu ortamdadır. Bu 'Szilard Prosesi' olarak bilinir (Hanack, 1995). Bu tekniği kullanarak çok sayıda farklı nükleotidler üretmek mümkündür, fakat bu tekniğin daha başarılı olması için MPC'nin sülfirik asit içinde metal iyonunu kaybetmemesi gerekir. Çeşitli asidik ortamlar,  $\text{ZnPc}$  gibi asit etiketli MPC'lerden radyoizotopların hazırlanması için incelenmişlerdir (Kobayashi, 1987).

#### 1.4.7.8. PDT ile Kanserin Tedavisi

Moleküler oksijenin veya oksijenli organik molekülün direk ışıkla uyarımında singlet oksijen oluşur fakat düşük verimli olduğundan uygulamaya yönelik kullanımı zordur. Uyarmanın dolaylı bir yolu da ışığa duyarlı (fotosensitizer) tepkimesidir. Işığa duyarlı oksijen tepkimeleri, söndürmenin doğasına bağlı olarak Tip 1 ve Tip 2 diye ayrılır. Uyarılmış sensitizerin moleküler oksijen ile söndürülmesi (Tip 2 tepkimeleri) ya enerji transferi yoluyla singlet oksijen ( $^1\text{O}_2$ ) oluşumu ile ya da elektron transferi yoluyla anyonik süperoksit radikali ( $\text{O}_2^-$ ) oluşumu (Tip 1 tepkimeleri) ile ilerler (Şekil 34).



Şekil 34. Tip 1 ve Tip 2 fotokimyasal mekanizma

#### 1.4.7.9. Gelecekteki Alanlar

Son zamanlarda ftalosiyanın makrohalkasına redoks aktif bölümler bağlanması üzerine çalışmalar başlamıştır. Bunlara örnek olarak ferrosen, sterik olarak engellenmiş fenoller, tetratiyafulvalen verilebilir (Blower, 1996). Yüksek iletkenlikte molekül içi yük aktarımı sağlamak için hem elektron verici, hem de elektron çekici kovalent olarak bağlı bir sistem oldukça ilginçtir.

Detaylı ve karmaşık molekül modelleme programları arttıkça istenilen yapıda ftalosiyanın türevlerini tasarlama imkânı da artacaktır. Tek kristal düzenli hatasız ftalosiyanın filmlerin yapılmasında yeni tekniklerin araştırılması sürecektir. Bu malzemeler özellikle anizotropik iletkenlik ve fotoiletkenlik çalışmalarında yararlı olacaktır.

Ftalosiyanın ile anorganik ya da yarı iletken moleküllerden oluşmuş kompozit malzemelerin özellikleri ve yapımının anlaşılması fotovoltaik cihazların tasarımı için çok önemlidir. Değişken çok tabakalı yapılar gelecek için çok ilgi çekicidir. Moleküler yarı iletken olarak  $C_{60}$  gibi, son zamanlarda bulunmuş, elektron çekici fullerenleri bulduran kompozitler üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır (Li, 1994). Bundan başka, ftalosiyanın malzemelerle nano-skala boyutlarında metal ya da yarı iletken parçacıkların birleşimi ilginç elektronik etkiler verir. Çok yakın geçmişte elektronik parçalar büyük bir hızla küçülmüştür. Aynı hız sürerse yakın zamanda bilgisayar işlem parçaları bir ftalosiyanın molekülü olacaktır.



## 1.5. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikler

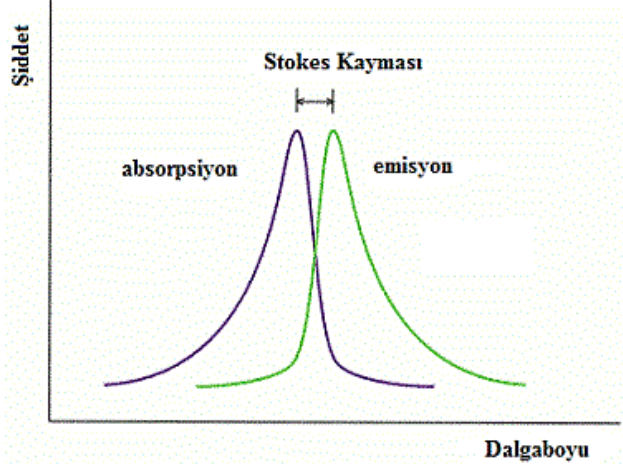
Fotokimya, ışığın madde (atom ve bileşiklerle) ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Işığın madde ile etkileşimi sırasında ortaya çıkan fiziksel süreçler ise fotofizik olarak tanımlanır. Aktivasyon enerjisinin ısıtılan sistemdeki moleküller arası çarpışmalardan sağlandığı kimyasal olaylara termal tepkime, ışık absorpsiyonundan sağlananlara ise fotokimyasal tepkime denir. Bir molekülün ışık soğurma yeteneği onun yapısındaki atomik çekirdek etrafında elektronların yerleşimine bağlıdır. Böylece molekül tarafından bir foton soğurulduğunda bir elektron daha yüksek enerji seviyeli bir orbitale kaldırılır. Bir foton soğurmuş molekül uyarılmış durumdadır ve kararlı değildir.

### 1.5.1. Fotofiziksel Özellikler

#### 1.5.1.1. Floresans ve Fosforesans

Moleküllerin ışıkla etkileşimleri sonucunda uyarılmaları ve bu uyarılmanın hangi yolla sonlandığı en açık şekilde Jablonski diyagramı kullanılarak açıklanabilir (Şekil 36). Jablonski diyagramı, bir molekülün elektronik enerji seviyelerinin bağlı konumlarının basitleştirilmiş bir şeklidir. Temel enerji seviyesindeki ( $S_0$ ) bir molekül ışığı absorbladığında uyarılmış singlet hale ( $S_1$ ) geçer. Uyarılan molekül etrafını saran moleküllerle çarpışmalara maruz kalır ve enerjisini ışın yaymadan verirken, titreşim seviyelerini basamak basamak inerek elektronik olarak uyarılan halin en düşük titreşim seviyelerine düşer. Fakat çevredeki moleküller, molekülü temel enerji seviyesine getirmek için gerekli daha büyük enerjiyi sağlayamayabilirler. Bu nedenle elektronik uyarılmış molekül kendiliğinden ışın yaymak için yeterli ömür kazanır ve kalan fazla enerjiyi ışın olarak yayar, bu olaya floresans denir.

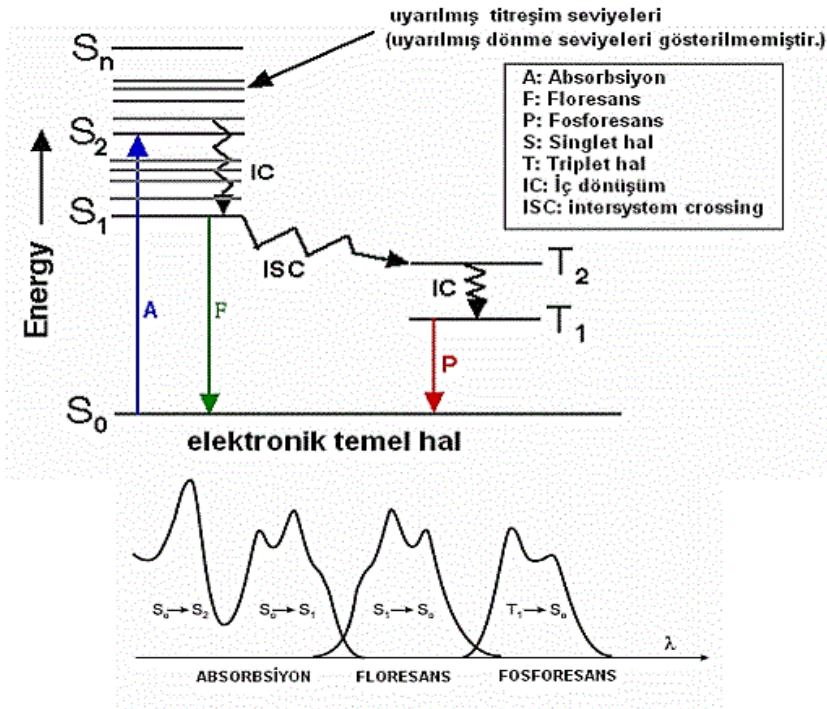
Birçok moleküler tür, rezonans floresansı da gösterir. Bununla beraber çok sık olarak, moleküler floresans veya fosforesans bantları rezonans çizgisinden daha uzun dalga boylarında merkezlenmiş olarak bulunur. Bu uzun dalga boylarına veya düşük enerjilere kayma 'stokes kayması' olarak ifade edilir. Stokes kayması, emisyonun en yüksek enerjisi ile absorpsiyonun en düşük enerji piki arasındaki farktır ( Şekil 35).



**Şekil 35.** Stokes kaymasının şematik olarak gösterilişi

Floresans yayılımının üç önemli karakteristik özelliği vardır:

1. Stokes kayması floroforun uyarma enerjisinden daha düşük bir enerji ile yayılım vermesidir.
2. Floresans spektrumu absorpsiyonun ayna görüntüsüdür.
3. Floroforun enerjisinin bir kısmını hızlı bir şekilde ortama aktararak ( $S_1$ )'e inmesi nedeniyle oluşan emisyon spektrumunun dalga boyu uyarma dalga boyundan bağımsızdır.



Şekil 36. Jablonski diyagramı

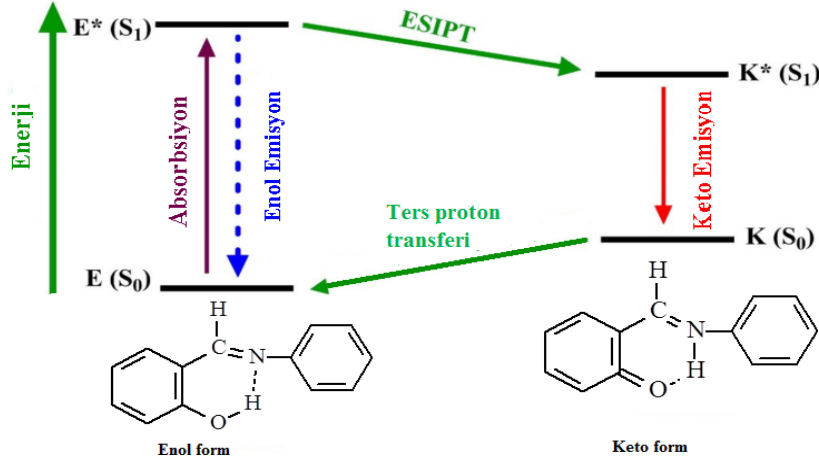
Singlet ( $S_1$ ) ve triplet ( $T_1$ ) uyarılmış haller potansiyel enerji eğrilerinin kesiştiği noktada ortak bir geometri paylaşırlar. Bu yüzden, iki elektronun spin eşlenmesini bozmak için bir mekanizma varsa, yani  $S_1$  iken  $T_1$ 'e dönüşümü mümkünse, molekül sistemler arası geçişe uğrar ve triplet hale geçer. Uyarılmış triplet hale geçen molekül fazla enerjisini moleküller arası çarpışmalar sırasında ya titreşim enerjisine dönüştürerek  $T_2$  seviyesine çıkar ya da ışıma ile kaybederek temel hale döner, bu olaya da fosforesans denir (Rendell, 1987).

### 1.5.1.2. Uyarılmış Safha Molekül İçi Proton Transferi (ESIPT)

Molekülün ilk uyarılma sonrasında asidik ve bazik merkezdeki yük yoğunluğunun artırılarak, kromofor gruplar arasında yeniden dağıtılması sonucunda elde edilen yayvan merkezli piklerdir. Asidik merkez ve bazik azot birimi arasındaki hidrojen bağı tautomerleşmeye sebep olur. Bu işleme ESIPT denir ve bu olay çok hızlı ve kısa bir sürede gerçekleşir (Zhao vd., 2012).

ESIPT moleküllerinin genellikle çift emisyon pikiyle gösterilmesi, birincinin normal emisyon, ikincisinin ise büyük ölçüde stokes kayması nedeniyle moleküldeki

proton transferiyle oluşan tautomerleşme sonucudur. Büyük stokes kaymaları sonucunda oluşan pikler molekülün uyarılmış keto halden, keto hale ( $K^* \rightarrow K$ ) geçişlerin pikidir (Şekil 37) (Frey vd., 1992).



Şekil 37. ESİPT geçiş diyagramı (Chen ve Tsai, 2014)

Proton tautomerisi kimya ve biyokimya alanında önemli rol oynar. En iyi proton transferinin uyarılmış halde olduğu bilinmektedir, fakat son on yılda uyarılmış safha molekül içi proton transferi önemli ilgi konusu olmuştur. Molekül içi proton transferi tarafından gerçekleşen uyarılmış hal tautomerisi sıklıkla, lazer boya, yüksek enerjili radyasyon dedektörleri, floresan problemler ve polimer koruyucularında kullanılır (Joshi vd., 2002).

Çoğu salisilidin anilinleri yapılarının basit olması ve molekül içi transferi sergiledikleri için bu özelliğe dikkat çekerler. Uzun zamandır süren çalışmalar hala ESİPT mekanizması hakkında bütün soruları cevaplayamamıştır (Joshi vd., 2002).

Uyarılmış safha molekül içi proton transferi bileşiklere ekstra fotokararlılık kazandırır. Yapısında ESİPT varlığının ön görüldüğü azo boyaları üstün ışık haslığı özelliğine sahip boyalardır. ESİPT özelliği gösteren asidik boyalar yüksek polariteli çözücülerde floresans özellik gösterir. Buna rağmen floresans özellik azo köprülerinin varlığından dolayı bastırılmıştır (Satam vd., 2013).

### 1.5.1.3. Kromizm

Kromizm rengin tersinir değişimi ve molekül değişimi ile diğer fiziksel özelliklerin tersinir değişimi anlamına gelir. Kromizm uyarıcının bazı formlarının sebep olduğu bir metotla maddenin renginde tersinir bir değişiklik gösterir. İnorganik ve organik bileşikler, iletken polimerler ve birçok farklı mekanizmadan kaynaklanan özellikler içeren birçok madde kromiktir (Laurent, 2001).

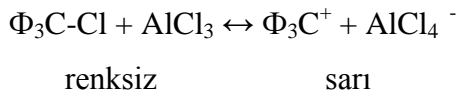
Literatürlerde birçok kromizm türü vardır. Bunlar; heliokromizm, piezokromizm, tribokromizm, iyonokromizm, asidikromizm, halokromizm, solavtokromizm, halosolvatokromizm, termokromizm, elektrokromizm ve fotokromizmdir.

#### 1.5.1.3.1. Solvatokromizm

Solvatokromizm, çözücülerin neden olduğu, kimyasal bir yapının elektronik spektroskopik özelliklerindeki (absorbsiyon, emisyon) tersinir değişmedir. Bu değişiklik çoğu kez çözelti çözücülerinin polaritelerindeki değişikliklerden kaynaklanır. Bu durum solvatokromik bileşiklerin yük transfer mekanizmalarını etkiler ve renk değişimine neden olur.

#### 1.5.1.3.2. Halokromizm

Halokromizm Von Baeyer tarafından tanımlanmıştır. Çözeltiye asit veya bazların eklenmesi sonucu çözeltide oluşan renk değişikliğidir. pH'ın değişmesi sonucu renkte tersinir bir değişiklik gözlenir. Renklilik yeni bir kromoforun oluşmasından kaynaklanır.



Halokromik bileşikler fenolftalein ve titanyumdioksit kapsar. Bileşikler tek başlarına zayıf asit veya bazdırlar ve asit-baz reaksiyonlarında olmaları gereklidir. pH'daki değişiklik çözelti içindeki iyonize ve iyonize olmayan yapıların oranında bir

değişikliğe neden olur. Bu iki yapı farklı renklere sahiptir ve renkteki değişiklik çözeltinin de renginin değişmesine yol açar. Bu renk değişikliği asit-baz titrasyonlarında kullanılıyor. Halokromdaki renk değişikliği, reaksiyonun sonlanma noktasına tekabül eder (Laurent, 2001).

## **1.5.2. Fotokimyasal Özellikler**

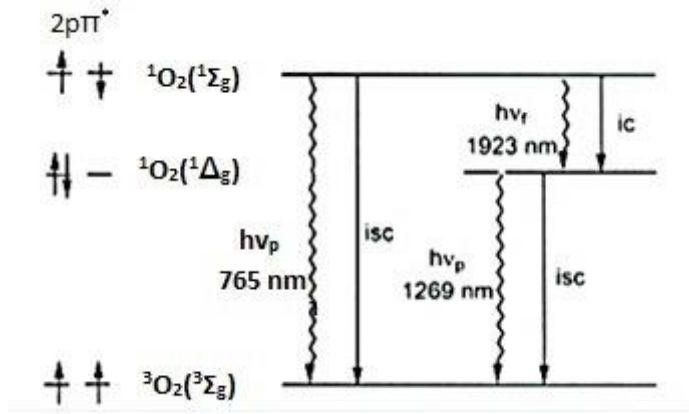
### **1.5.2.1. Singlet Oksijen ( $^1O_2$ )**

$O_2$  molekülü UV, görünür bölge ve IR'de bir seri absorpsiyon bantları gösterir. Moleküler  $O_2$ 'nin veya oksijenli organik molekülün direkt ışıkla uyarımında singlet  $O_2$  oluşur fakat düşük verimli olduğundan uygulamaya yönelik kullanımı zordur. Uyarmanın dolaylı bir yolu da ışığa duyarlı bir madde (*fotosensitizer*) ile yapılan reaksiyondur (Step, 2003).

Singlet oksijen diğer moleküllerle etkileştiğinde ya içerdiği enerjiyi transfer eder ya da kovalent tepkimelere girer. Bu özelliklerinden dolayı son zamanlarda singlet oksijen, hava ve su kirlenmesine neden olan kimyasal maddelerin fotobozunmasında (Wöhrle vd., 1993) ve PDT uygulamalarında geniş kullanım alanı bulmuştur (Brown ve Truscott, 1993).

### **1.5.2.2. Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi_\Delta$ )**

Bazı organik çözücülerde triplet haldeki sensitizerin oksijen tarafından söndürülmesi, enerji transferinin ilk basamağında direkt olarak  $^1O_2$  ( $^1\Sigma_g$ ) ve  $^1O_2$  ( $^1\Delta_g$ ) oluşturur (Şekil 38). Ayrıca bilinen sistemler için singlet oksijen kuantum verimi 1,7-0,4 arasındadır.



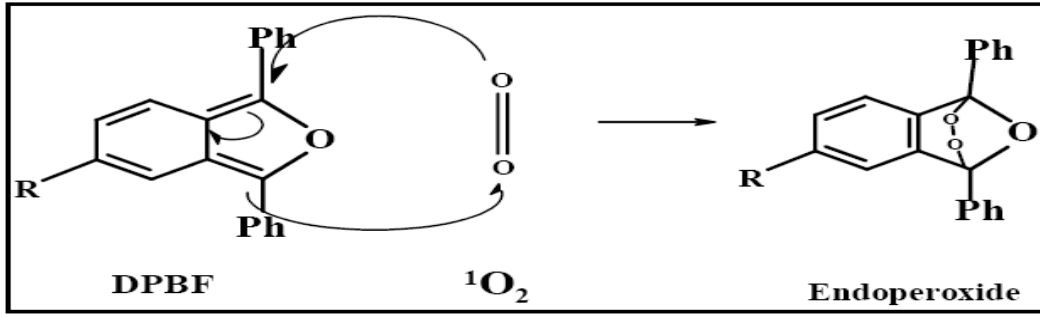
Şekil 38. Singlet oksijen oluşumu

Singlet oksijen iki yolla tüketilebilir:

- Oksijenin bir söndürücü tarafından fiziksel söndürülmesi
- Bir molekülün singlet oksijen tarafından yükseltgenmesi (kimyasal reaksiyon)

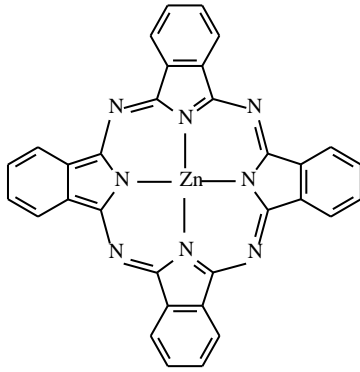
Singlet oksijen söndürücüsü olarak en sık kullanılan söndürücü 1,3-difenil isobenzofuran (DPBF)'dir. DPBF dışında kullanılan singlet oksijen söndürücüler arasında tetrasodyum antrasen-9,10-bismetilmalonat (ADMA), tiyol, keroten, askorbat ve histidin bileşikleri yer almaktadır. Kullanılan söndürücüler molekülün yapısına, kullanılan çözücüye göre değişiklik gösterir. Örneğin DPBF suda çözünmediği için, suda çözünen fotosensitizerlerin singlet oksijen ölçümlerinde suda çözünür bir söndürücü olan ADMA kullanılır.

DPBF molekülünün singlet oksijen ile etkileşimi Şekil 39'da görülmektedir. Ortamda bulunan singlet oksijen DPBF molekülü ile etkileşerek bir endoperoksit türevi oluşturur. Oluşan endoperoksit türevinin ışık ile söndürülmesi sırasında meydana gelen değişim spektroskopik yöntemlerle kolayca izlenebilir.



**Şekil 39.** Singlet oksijen ve DPBF'in katılma tepkimesi

Singlet oksijen kuantum verimi bilinen bir referans madde ile söndürücünün spektral performansını karşılaştırılarak hesaplanabilir. Bunun için referans ve söndürücü için belirli derişim aralıklarında oluşturulmuş kalibrasyon grafiklerinin eğimleri oranı kullanılır. Örneğin çinko ftalosiyanınin (ZnPc) DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi DMSO ( $\Phi_{\Delta}$ ) = 0.67'dir (Ogunsipe vd., 2003; Zhao vd., 2005). Şekil 40'daki ZnPc referans alınıp aşağıdaki formül kullanılarak istenilen bileşiğin singlet oksijen kuantum verimi hesaplanabilir.



**Şekil 40.** Standart olarak kullanılan süstitüentsiz çinko ftalosiyanın (ZnPc)

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



Bu formülde:

$\Phi_{\Delta}$  : Numunenin singlet oksijen kuantum verimi

$\Phi_{\Delta}^{std}$  : Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi (Std=süstitüe olmamış ZnPc)

R : DPBF bileşiğinin numune varlığında absorbans değişimi

$R_{std}$  : DPBF bileşiğinin standart varlığında absorbans değişimi

$I_{abs}$  : Numunenin absorpladığı ışık miktarı

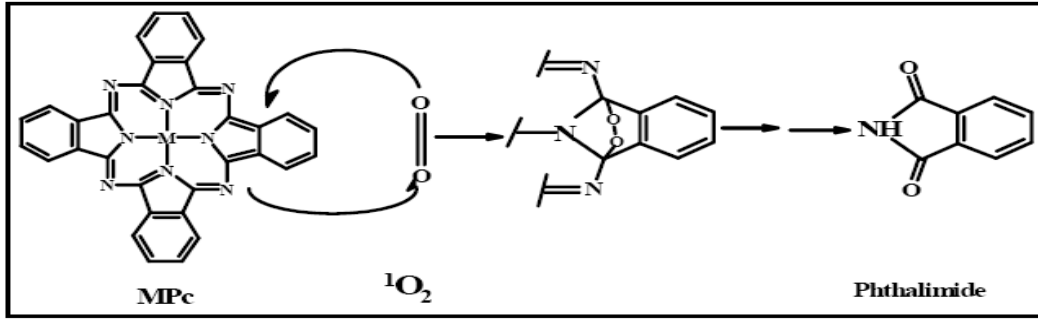
$I_{abs}^{std}$  : Standart maddenin absorpladığı ışık miktarı

### **1.5.2.3. Fotobozunma**

Işığın bazı kimyasal türler tarafından absorpsiyonuyla meydana gelen tepkimeler fotokimyasal tepkimeler olarak adlandırılır. Fotokimyasal işlemin ilk adımı ışığın bir fotokimyasal enerji biriminin (kuantum) bir molekülü aktiflemesidir. Bir kuantumun enerjisi  $h \cdot \nu$  çarpımına eşittir.  $h$ :  $6,62 \cdot 10^{-27}$  erg. s (Plank sabiti),  $\nu$ : absorblanan ışığın frekansı (1/s)

Fotobozunma da fotokimyasal bir olaydır. Absorblanan ışık yani enerji, moleküller arasına yerleşerek depolimerizasyon, dehidrojenasyon ve dehidrometilasyon gibi ayrılma reaksiyonlarına neden olur. Bununla birlikte, karboniller, karboksiller, peroksitler, hidroperoksitler ve konjuge çift bağlar gibi kromoforik gruplar da oluşur. Kromofor gruplar, renk veren hidrokarbon gruplarına yeteri derecede bağlanan özel gruplardır.

Ftalosiyanın fotobozunmaları sırasında singlet oksijen ftalosiyanın halkasına katılarak depolimerizasyona uğrar ve ayrılma reaksiyonları gerçekleşir. Ftalosiyanınlarda meydana gelen bu ayrılma reaksiyonu bir Diels-Alder tepkimesidir. Reaksiyonun mekanizmasına bakılacak olursa (Şekil 41) ftalosiyanın halkası bir dien, singlet oksijen ise dienofil olarak davranır.



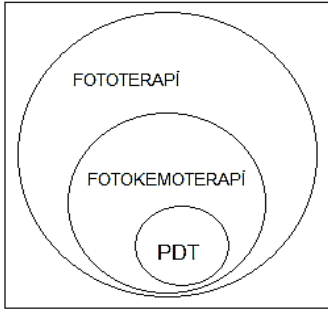
**Şekil 41.** Ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunması

Fotobozunma reaksiyonlarını etkileyen en önemli iki faktör kullanılan çözücüler ve bozunmaya uğrayan molekülün sahip olduğu süstituentlerin elektronik yapılarıdır. Örneğin yapısında elektron verici süstitüenler içeren ftalosiyaninler kolayca yükseltgenibildiklerinden (singlet oksijen ile) kuvvetli fotobozunma reaksiyonu gösterirler. Süstitüenlerin elektron çekici olması durumunda ftalosiyanın halkasının oksidasyonu oldukça zordur ve düşük fotobozunma reaksiyonu gösterirler.

Çözücünün etkisini inceleyecek olursak, kloroform ve diklormetan benzeri çözücülerde fotobozunma reaksiyonunun hızı oldukça yüksektir. Bunun nedeni fotobozunma sırasında oluşan C-Cl radikallerinin bozunma hızını artırmasıdır.

### 1.6. Fotodinamik Terapi (PDT)

Görünür bölge, ultraviyole (UV) veya yakın infrared (IR) bölgesindeki ışığın tedavi amaçlı kullanıldığı tüm uygulamalar *fototerapi* olarak adlandırılmaktadır. Yine bu bölgelerdeki ışığın ışığa duyarlı bir kemoterapotik ajan ile birlikte kullanıldığı uygulamalar *fotokemoterapi* adını alır. PDT ise fotokemoterapinin bir alt dalı olarak bilinmektedir (Şekil 42) (Bonnett, 2000).



**Şekil 42.** Işık varlığında uygulanan tedaviler (Bonnett, 2000)

Onkolojide başlıca amaç, normal dokulara herhangi bir zarar vermeden hastalıklı dokuları seçmek ve yok etmektir. Kanserli tümörler günümüzde radyoterapi (radyasyon terapisi), kemoterapi ve cerrahi müdahale gibi yöntemlerle tedavi edilmektedir. Bu yöntemler önemli olduğu gibi olumsuz yönde bazı yan etkilere de sahiptir. Radyoterapi, tümörün yüksek şiddetteki X ışınları ile ışınlanmasını ve radyoaktif ilaçların vücuda enjekte edilmesini içermektedir. Fakat bu radyasyon türleri hem sağlıklı dokuyu öldürür hem de normal DNA ya zarar verir. Kemoterapide, sağlıklı hücrelerden ziyade kanserli hücelere zarar veren daha etkili ilaçlar vücuda enjekte edilir. Kemoterapinin etkisi dozajın artırılmasına bağlıdır ki, tümürlü hücreler tamamen ölsün ve hasta hayatta kalabilsin. Cerrahi müdahale ise maliyetlidir, uzun nekahet dönemleri gerektirir ve başarı oranları değişiktir.

Fotodinamik terapi (PDT) kanser tedavisi için alternatif bir yöntemdir. Seçici olarak, tümürlü dokuyu yok eden ve fotosensitizer olarak adlandırılan bir ilaç ile lazer ışığının kombinasyonunu kullanır. İdeal bir fotosensitizer, tümör dokusunun etrafına yerleşir ve normal dokulara karşı toksik değildir. Işıkla aktive edildiği zaman hem tümöre hem de tümör içeren dokulara yoğun bir şekilde nüfuz eder ve sitotoksik ajan üretiminde fotokimyasal olarak etkindir. Ne ışık ne de fotosensitizer tek başına bir sitotoksik tür oluşturmayacağından dolayı, hem hastalıklı hem de normal doku birlikte aynı ışık dozuna maruz kalabilir (Philips, 1997). PDT' nin en önemli faydaları; tedavi sonrasında, tedaviden etkilenmiş olan bölgeler normal dokuların yenilenmesiyle iyileşebilir. Eğer gerekli olursa geleneksel kanser terapileriyle birleştirilerek de kullanılabilir. Pratikte doğru tümör seçiciliği ve nekrozis'i başarabilmek çok zordur. Sitotoksikite ve tümörün yerini belirleme ile birleştirilmiş biyolojik ve fiziksel

mekanizmaların bilgisini gerektirir (Bown, 1990). Son yıllarda PDT ile ilgili araştırmalarda büyük oranda artış görölmektedir.

PDT, toksik olmayan üç ajanın kombine etkisine dayanır: Işık, fotosensitizer (PS) ve oksijen.

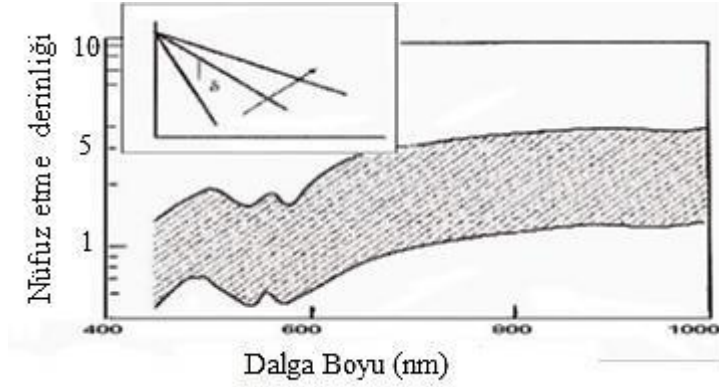
### **1.6.1. Fotodinamik Terapide Işık**

PDT'de kırmızı ya da kızılötesi denen, gözle görünmeyen, uzun dalga boyundaki ışık kullanılır. Fotobiyolojik reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ışığın PS tarafından absorbe edilmesi, başka bir deyiş ile kullanılan ışığın dalga boyunun PS'ın absorpsiyon spektrumu ile uygunluk göstermesi gereklidir (Nowis vd., 2005).

#### **1.6.1.1. Dalga Boyu**

PDT'de ışık kaynağı, kullanılan PS'nin in vivo'daki aktivasyon spektrumuna uygunluk gösteren dalga boyundaki ışığı sağlamalıdır. Pek çok PS geniş bir dalga boyu aralığında aktive olabilir ancak PS'nin maksimum absorpsiyonu veren dalga boyu ile aktive edilmesi,  $^1O_2$  gibi toksik foto ürünlerin daha yüksek miktarda üretilmesine olanak tanır (Wilson, 2003).

Kullanılan ışığın dalga boyu ile ışığın doku içinde ulaşabildiği derinlik (penetrasyon) ilişkilidir. Ancak dalga boyuyla birlikte, ışığın hücreler ve diğer mikroyapılar tarafından kırılması ve bazı moleküller tarafından (özellikle hemoglobin, melanin ve su) absorbe edilmesi de penetrasyonu etkiler. 630 nm civarında ışığın etkili olabildiği derinlik (penetrasyon) 2-3 mm iken, 600 nm üzerindeki dalga boyları söz konusu olduğunda hemoglobinin absorpsiyonu düştüğünden, ışığın dokuya penetrasyonu 5-6 mm'ye ulaşır. 800 nm'nin üzerinde ise, ışık fotonlarının enerjisi dalga boyuyla ters ilişkili olduğundan,  $^1O_2$  oluşumuna yetecek foton enerjisi ortaya çıkmaz. Bu nedenle derinde yer alan, geniş çaplı kanser dokularında çalışırken, PS'nin maksimum absorpsiyon değeri ile uygunluk göstermese de uzun dalga boyundaki ışık uygulandığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 43) (Wilson, 2003).

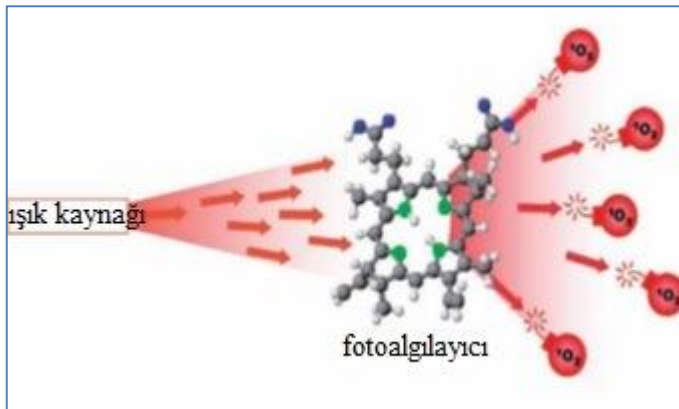


Şekil 43. Işığın dokuya nüfuz etme derinliğinin dalga boyu ile ilişkisi (Wilson, 2003)

### 1.6.2. Fotodinamik Terapide Oksijen

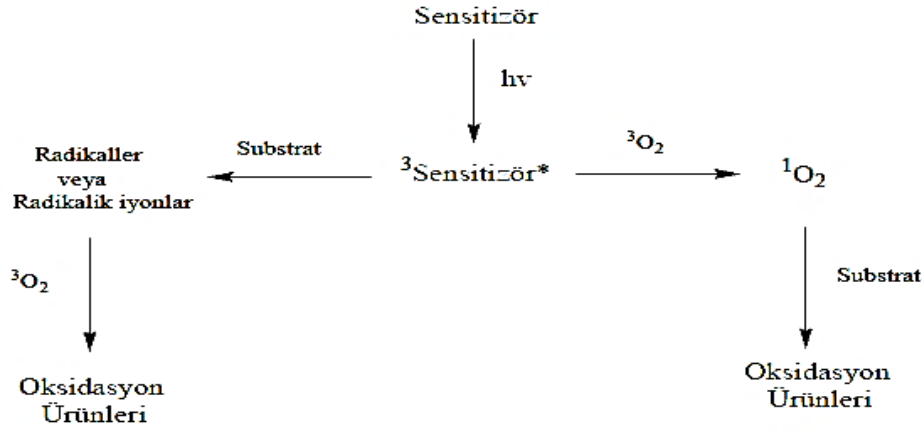
Pek çok çalışma PDT etkisinin oksijenle ilgili olduğunu göstermiştir. Oksijene bağımlılık, oksijenin PDT ile  $^1\text{O}_2$  oluşturmaktan dolayıdır (Şekil 44). Singlet oksijen ilk olarak 1924 yılında bulunmuş ve oksijenin daha reaktif formu olarak nitelendirilmiştir. Singlet oksijen DNA, protein ve lipitler gibi birçok biyolojik molekül ile etkileşime girebilmektedir (Bribiva vd., 1997). Singlet oksijen her ortamda oluşabilmekte ve elektronik olarak uyarılmış halleri etkili bir şekilde yok etmektedir.  $^1\text{O}_2$  pek çok durumda ışın tedavisinden sonra oluşmuştur birkaç hastalık prosesine ilaveten çeşitli kimyasal ve biyolojik proseslerde kullanılmıştır (Halliwell ve John, 1982).

Genellikle PDT'nin etkinliği, tümörlü dokuda üretilebilen  $^1\text{O}_2$  miktarına bağlıdır. Bu yüzden onun fiziksel ve kimyasal doğasını anlayabilmek çok önemlidir.



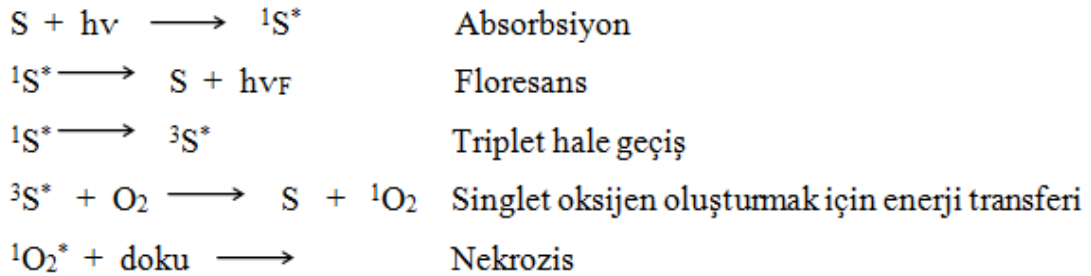
Şekil 44. Singlet oksijen oluşumu

### 1.6.2.1. Singlet Oksijenin Oluşumu



Şekil 45. Tip I ve tip II reaksiyonları

Singlet oksijen oluşumu, elektron transfer reaksiyonları (Tip I) ve enerji transfer reaksiyonları (Tip II) olarak iki şekilde meydana gelebilir (Şekil 45). Tip I reaksiyonlarında, sonunda reaktif hidrojenperoksit ve hidrojen radikallerinin üretilmesine sebebiyet veren radikaller üretilir. PDT de kullanılan çoğu fotosensitizer ise bir reaktif oksijen türü (ROS) olan singlet oksijen ( $^1\text{O}_2$ ) vasıtasıyla, Tip II mekanizması üzerinden işlem yapmaktadır. Bu mekanizma Şekil 46'da detaylı olarak gösterilmiştir. Tip II prosesinde sensitizer (S) ışık enerjisini absorplayarak uyarılmış triplet hale yükselir. Daha sonra uyarılma enerjisini yakınındaki  $\text{O}_2$  ye transfer ederek onun singlet hale geçmesini sağlar. En sonunda sensitizer temel hale geri döner (Moan ve Peng, 2003).



Şekil 46. Tip II prosesi (Moan ve Peng, 2003)

### 1.6.3. Ftalosiyeninlerin Fotodinamik Terapideki Özellikleri

Sentetik, porfirin yapıda boyalar olan, ticari anlamda pek çok alanda kullanılan Pc'lerin, ikinci nesil fotosensitizer (PS'ler) olarak PDT'de kullanılmak üzere geliştirilmesi oldukça yenidir. Pc'lerde benzen halkaları ile konjuge haldeki pirol grupları, aza nitrojenlerle birbirine bağlanmıştır. Bu kimyasal yapı, absorpsiyon spektrumunun daha uzun dalga boylarına kaymasına (genellikle 680 nm civarı) neden olur. Bu nedenle Pc'leri uyarmak için dokuda derinlere nüfuz edebilen uzun dalga boyları kullanılır. Pc'ler, uzun dalga boylarında (660-700 nm) yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahiptirler, kararlıdırlar, karanlıkta toksik özellik göstermezler ve tümör dokusunda seçici olarak birikirler (Chan vd., 1998).

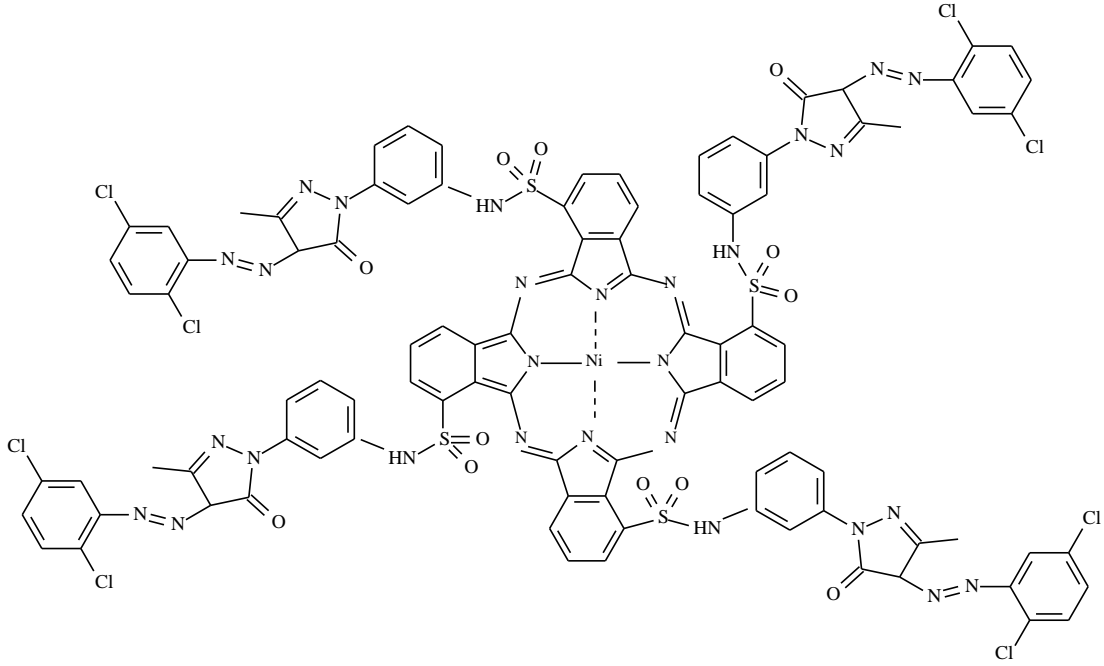
Potansiyel bir PS'nin triplet ömrü uzun olmalıdır. Bu koşul Pc'lerde, Zn ya da Al gibi bir diamanyetik atomun Pc makromolekülüne dahil edilmesiyle sağlanır. Metalsiz bileşikler ve paramagnetik Pc'ler yapılarına katılan pek çok metalle oldukça kararlı yapılar meydana getirebilirler. Katılan bir merkezi metal iyonu ayrıca Pc'nin fotofiziksel özelliklerini de değiştirir. Metal içermeyen Pc'ler ile Cu, Co ve Fe gibi paramanyetik metaller içeren Pc'lerin triplet ömürleri çok kısadır ve düşük düzeyde fototoksizite oluştururlar. Pc'ler genellikle hidrofobik yapıdadırlar ancak suda çözünebilirleri de sentezlenmiştir. Suda çözünebilir Pc'ler yapıya sülfonik asit, karboksilik asit ve amino grubu gibi yapıların eklenmesiyle mümkün olabilir (Moan ve Peng, 2003).

### 1.7. Literatür Özeti

Literatür çalışması yapıldığında azo ve imin gruplarını içeren ftalosiyeninler ile ilgili çalışmalar bulunmamaktadır fakat azo-imin grubu içeren çalışmalar bulunmaktadır, bu nedenle bu tez azo-imin grubu bulunduran ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu alanında yapılan öncü çalışmalardan birisidir. Yapısında azo grubu bulunan ftalosiyeninlerle ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır fakat Schiff bazı bulunan ftalosiyeninlerle ilgili çok az sayıda çalışmalara rastlanmıştır.

### 1.7.1. Azo Boyar Madde İçeren Ftalosiyanimler

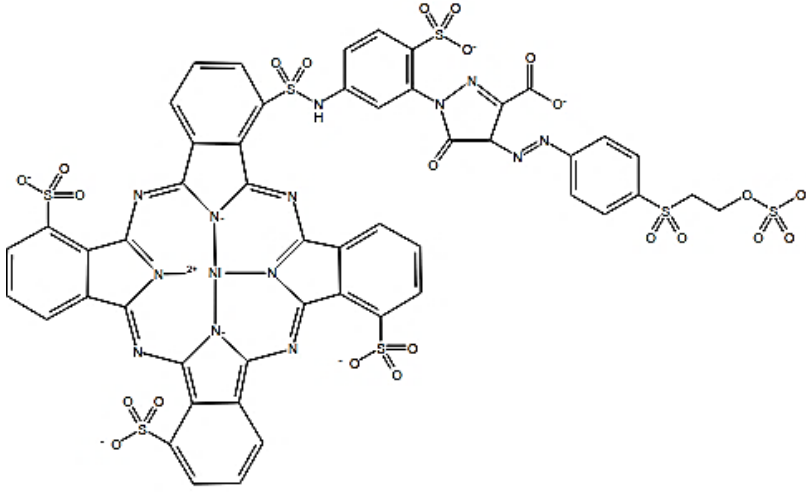
Hildegard vd. (1961) suda çözünür azo ftalosiyanim sentezlemiştir (Şekil 47). Suda çözünür ftalosiyanimler bu avantajlarıyla, tekstil, reçine, plastik gibi alanlarda daha iyi kullanım özelliklerine sahip olurlar.



Şekil 47. Hildegard vd. (1961)'ın sentezlediği suda çözünür azo ftalosiyanim

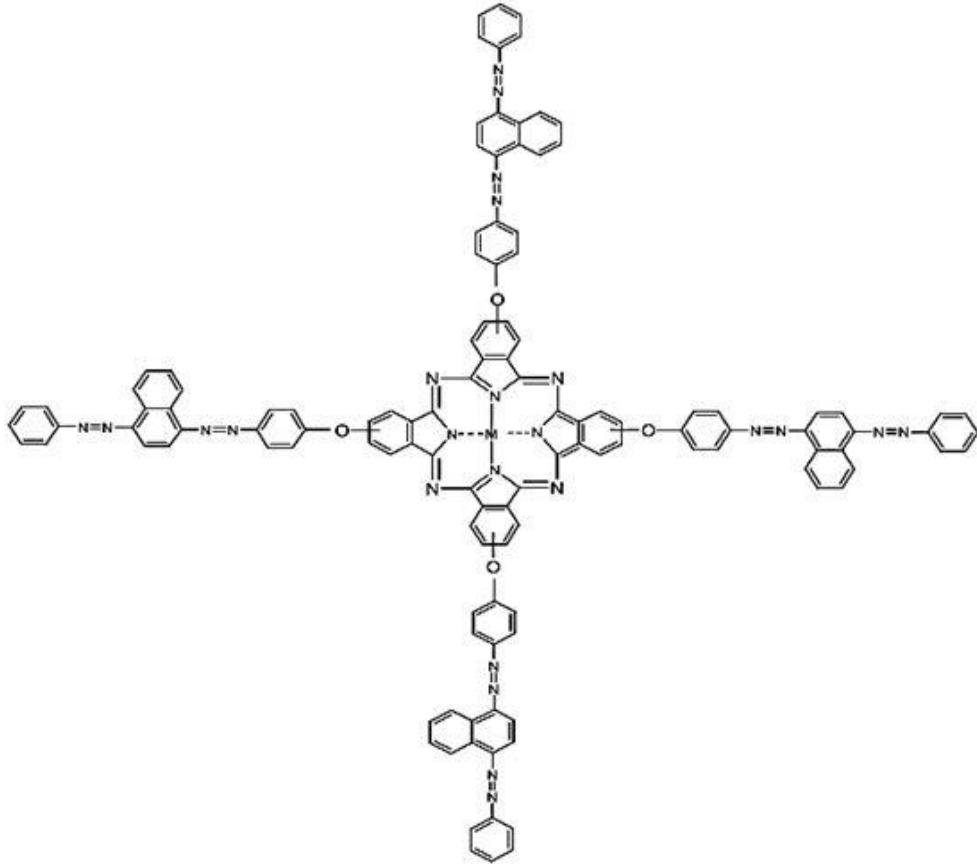
Joachim vd., (1977) azo grubu içeren suda çözünür ftalosiyanim sentezleyerek, selüloz ve poliamid elyafları için kullanım alanı oluşturmuştur.





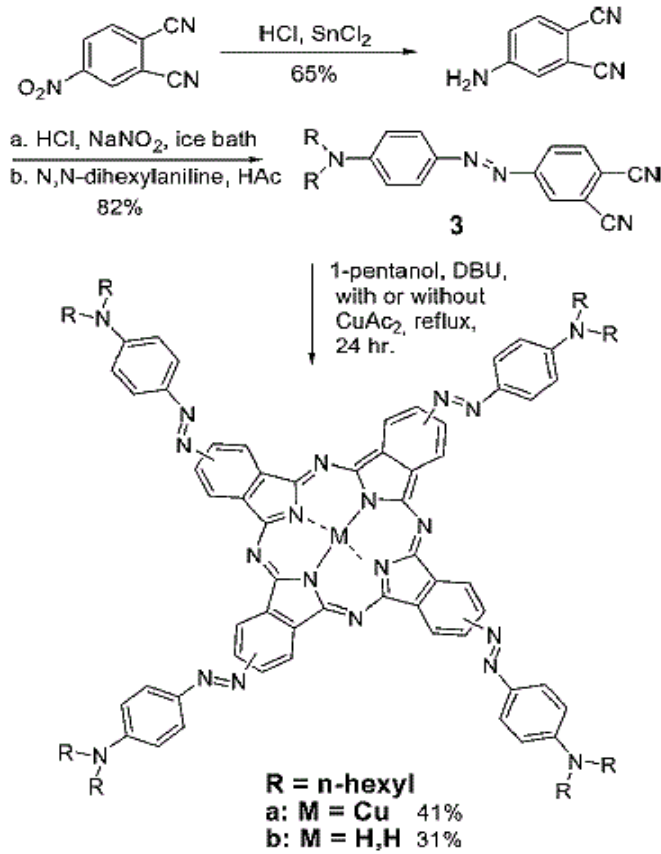
**Şekil 48.** Joachim vd., (1977)'in sentezlediği azo grubu içeren ftalosiyanın

Bozdoğan (2006) yaptığı bir çalışmada CHCl<sub>3</sub>, DMF, DMSO gibi birçok organik çözücünde çözünebilen ftalonitril türevi olan 4-(4-((E)-(4-((E)-benzildiazenil)naftalen 1il)diazenil)fenoksi)ftalonitril (4) sentezlenmiştir. Bu ftalonitril türevinden ise uygun çözücü (N,N-dimetiletanolamin) ortamında metallsiz ftalosiyanın ve ilgili metallerin tuzlarıyla (Zn(OAc)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) metalli ftalosiyanınlar (ZnPc, CoPc) sentezlenmiştir (Şekil 49). Sentezlenen yeni ürünlerin yapıları UV/vis, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarıyla aydınlatılmıştır.



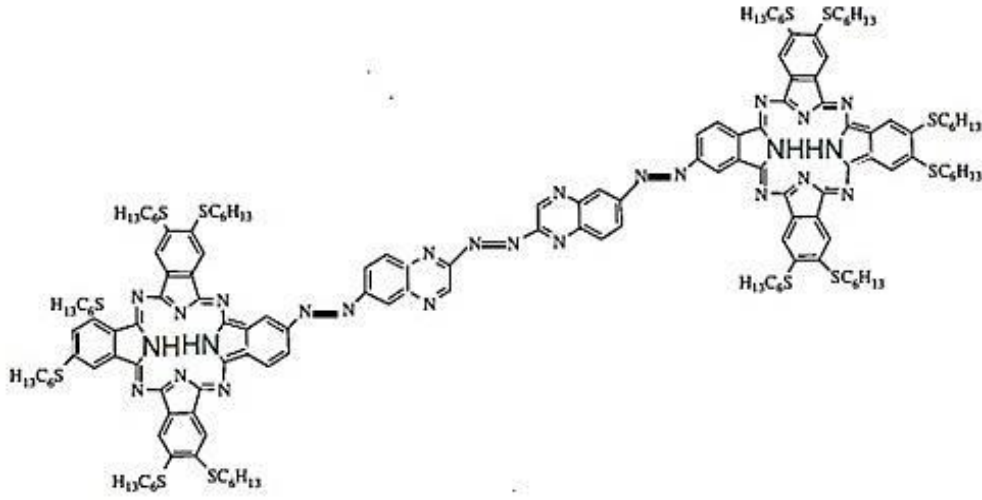
**Şekil 49.** Bozdoğan (2006)'ın sentezlediği ftalosiyanın

Li ve Jiao (2007) yaptıkları bir çalışmada, N,N dihegzilamino bileşiğiyle azo grubu içeren Şekil 50'deki modifiye ftalosiyanini sentezleyip, yapılarını  $^1\text{H-NMR}$ , MS, UV/Vis ve IR aydınlatılmışlar ve ince film kaplama özelliklerini incelemişlerdir.



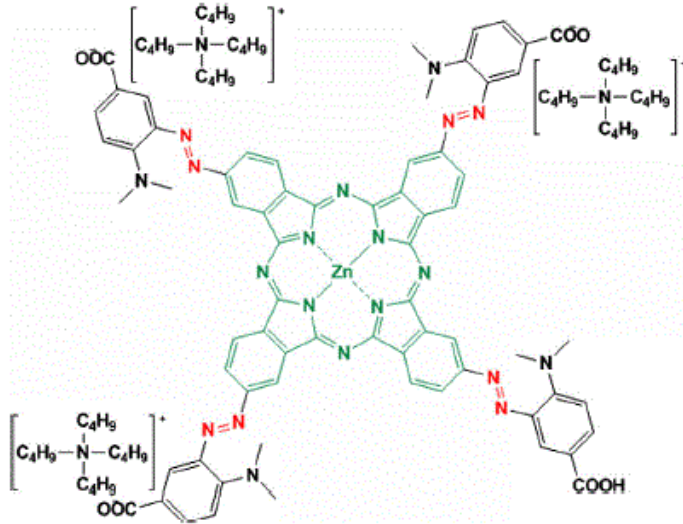
**Şekil 50.** Lio ve Jiao (2007)'nin sentezlediği modifiye ftalosiyanın

Salan vd., (2009) azo sübtütie grubu bulunduran Şekil 51'deki metalsiz ftalosiyaniyi sentezlemiş, sentezlenen ftalosiyanınin elektronik absorpsiyon ve manyetik dairesel dikroizm (MCD) spektrumlarını incelemişlerdir.



**Şekil 51.** Salan vd., (2009)'ın sentezlediği ftalosiyanın bileşiği

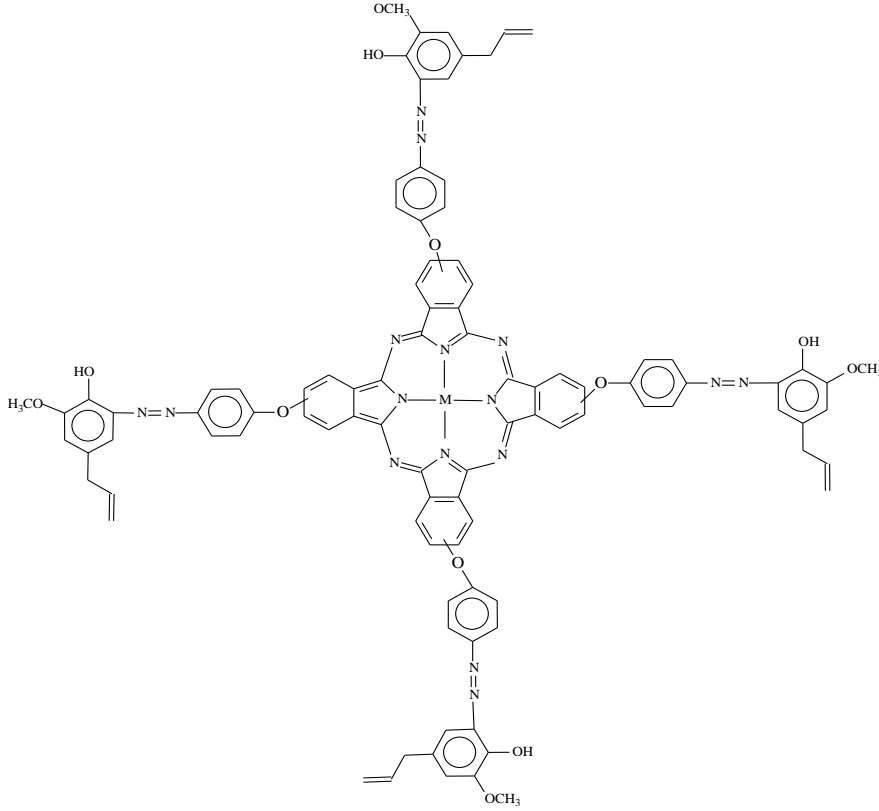
Liu vd. (2010) bir çalışmasında, azo boyar madde içeren çinko ftalosiyanın sentezleyip (Şekil 52), renk duyarlılığı olan ftalosiyanınde elektron transferinin etkisini test etmiştir.



**Şekil 52.** Liu vd. (2010)'nun sentezlediği ftalosiyanın bileşiği

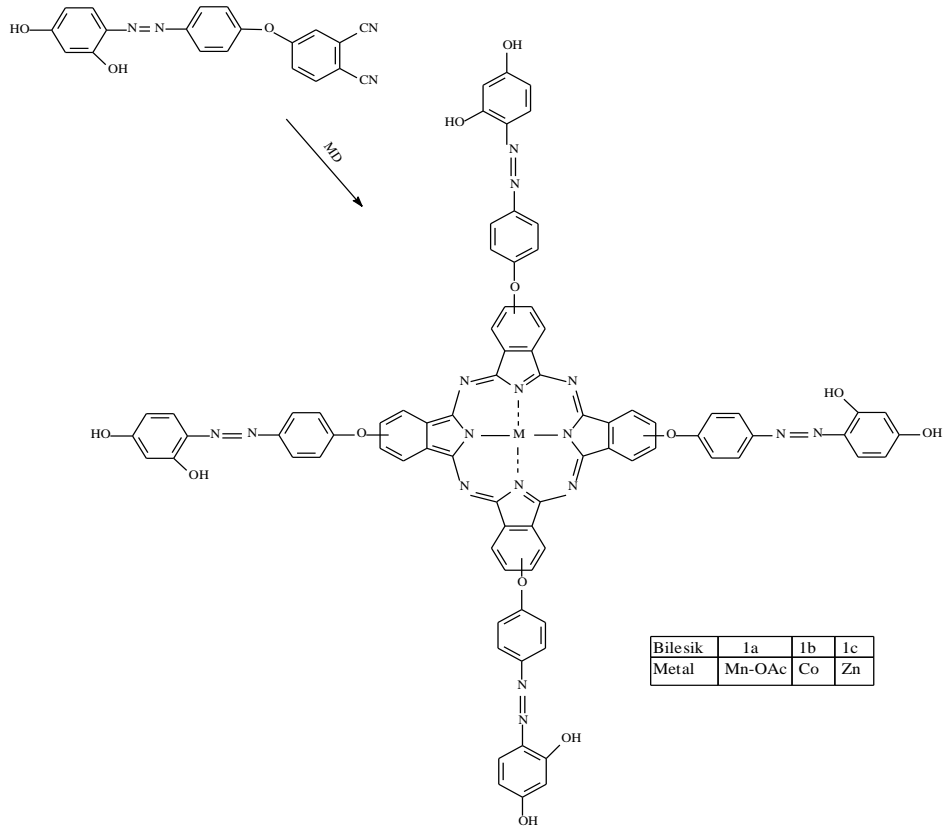
Kantar vd. (2011) bir çalışmasında, eugenol azo boyası içeren yeni metalli ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirdi (Şekil 53). Öncelikle, eugenol ve p-hidroksianilin tepkimesi sonucu eugenol azo boyar maddesi elde edilip, mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak ftalonitril bileşiği sentezlendi. Mikrodalga yardımcı sentez metodu reaksiyon süresini azaltmakta ve ürün verimini

arttırmaktadır. Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları elementel analiz,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , UV/Vis ve IR spektrumları ile açıklanmıştır.



**Şekil 53.** Kantar vd. (2011)'in sentezlediği azo grubu içeren ftalosiyenin bileşiği

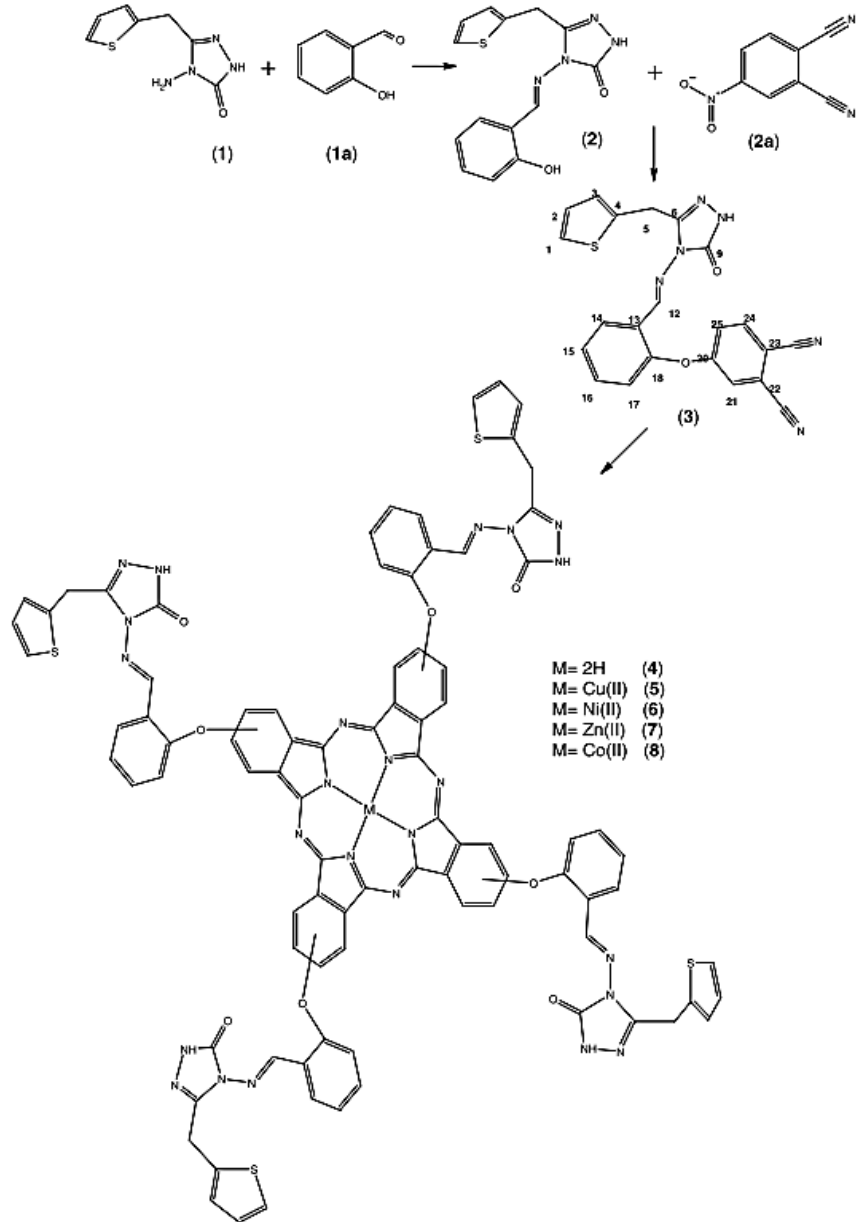
Akal (2013), Mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak sübstituent olarak rezorsinol içeren azo boyar maddesi taşıyan, Şekil 54'deki ftalosiyaninleri sentezleyip, spektroskopik özelliklerini incelemiştir. Ftalosiyaninlerin sentezinde ilk olarak rezorsinol azo boyar maddeli ftalonitril bileşikleri sentezlenmiş daha sonra çeşitli metalleri içeren ftalosiyaninler elde edilip spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , MS, UV/Vis ile aydınlatılmış, çinko ve kobalt ftalosiyaninlerin agregasyon özellikleri incelenmiştir.



**Şekil 54.** Rezorsinol ile azolanan ftalosiyanın bileşiği

### 1.7.2. Schiff Bazı İçeren Ftalosiyaninler

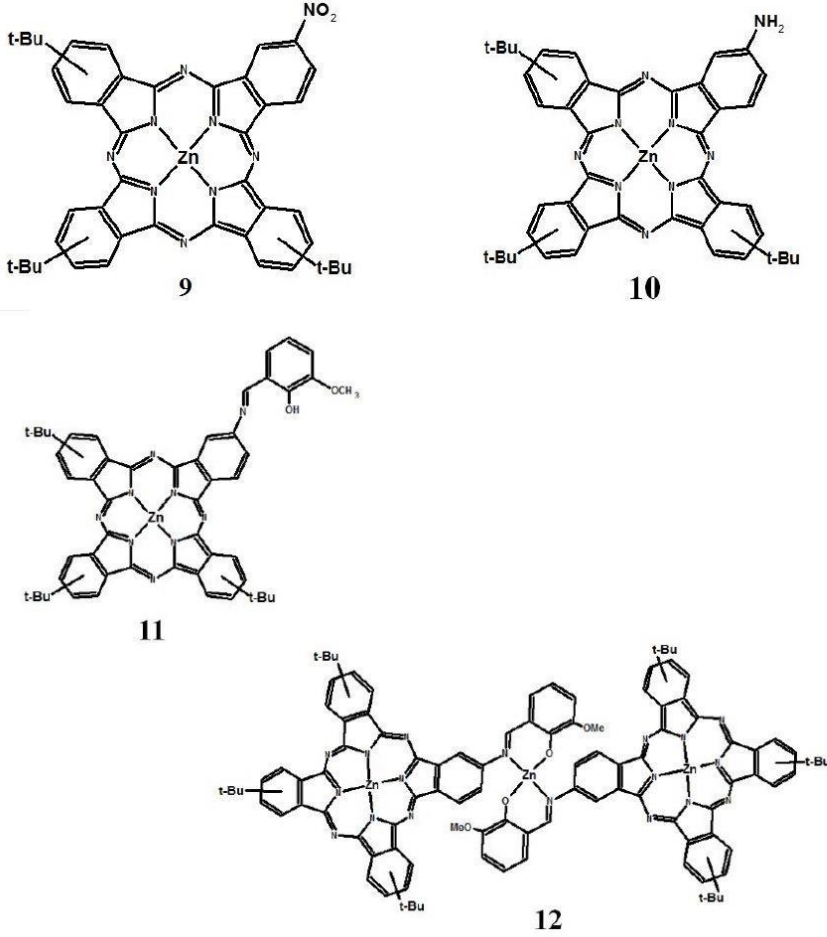
Serbest vd. (2007) yaptıkları bir çalışmada, Şekil 55'deki Schiff bazı içeren ftalosiyanini sentezlemiş yapılarını FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , MS, UV/Vis teknikleri kullanılarak aydınlatmışlardır. Bileşik (1) ile salisilaldehitin reaksiyonundan sonra, oluşan bileşik (2), 4- fitalonitril (2a) ile tepkimeye sokularak oluşan bileşik (3)' den mikrodalga ile ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir.



**Şekil 55.** Serbest vd. (2007)'in sentezlediği ftalosiyanın bileşiği

Malkoç vd. (2011) yaptığı bir çalışmada, öncelikle başlangıç maddeleri olan 4-nitroftalonitril (4) sentezlenmiş ve ticari 4-tertbutilftalonitril ile asimetrik Zn ftalosiyanın (9) sentezlemiştir. Sentezlenen asimetrik Zn ftalosiyanini  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ile asimetrik amino ftalosiyanine (10) indirgenmiştir. Elde edilen asimetrik amino ftalosiyanın bileşiği 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile tepkimeye sokularak Schiff bazı türevi 2-[imino-(tri(t-butil)ftalosiyaninato)]-6-metoksifenol asimetrik ftalosiyanın (11) sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşik  $\text{ZnCl}_2$  ile reaksiyona sokularak bis{2-[imino-(tri(t-butil)ftalosiyaninato)]-6-metoksifenolat}çinko (II) dimerik ftalosiyanın

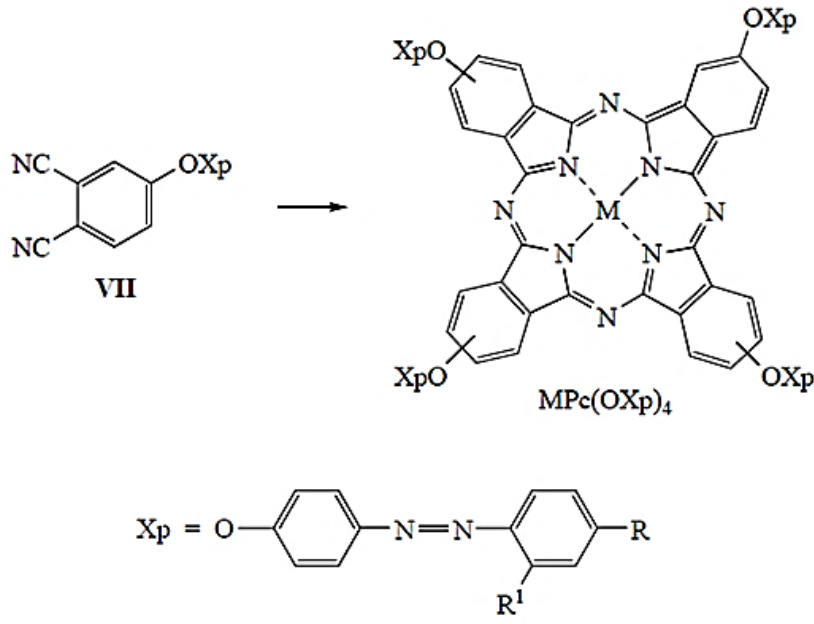
bileşiği (12) elde edilmiştir (şekil 56). Bu bileşiklerin yapısı; elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis, NMR ve kütle spektrumlarından elde edilen verilerle aydınlatılmıştır.



**şekil 56.** Malkoç vd. (2011)'un sentezlediği ftalosiyenin bileşikleri

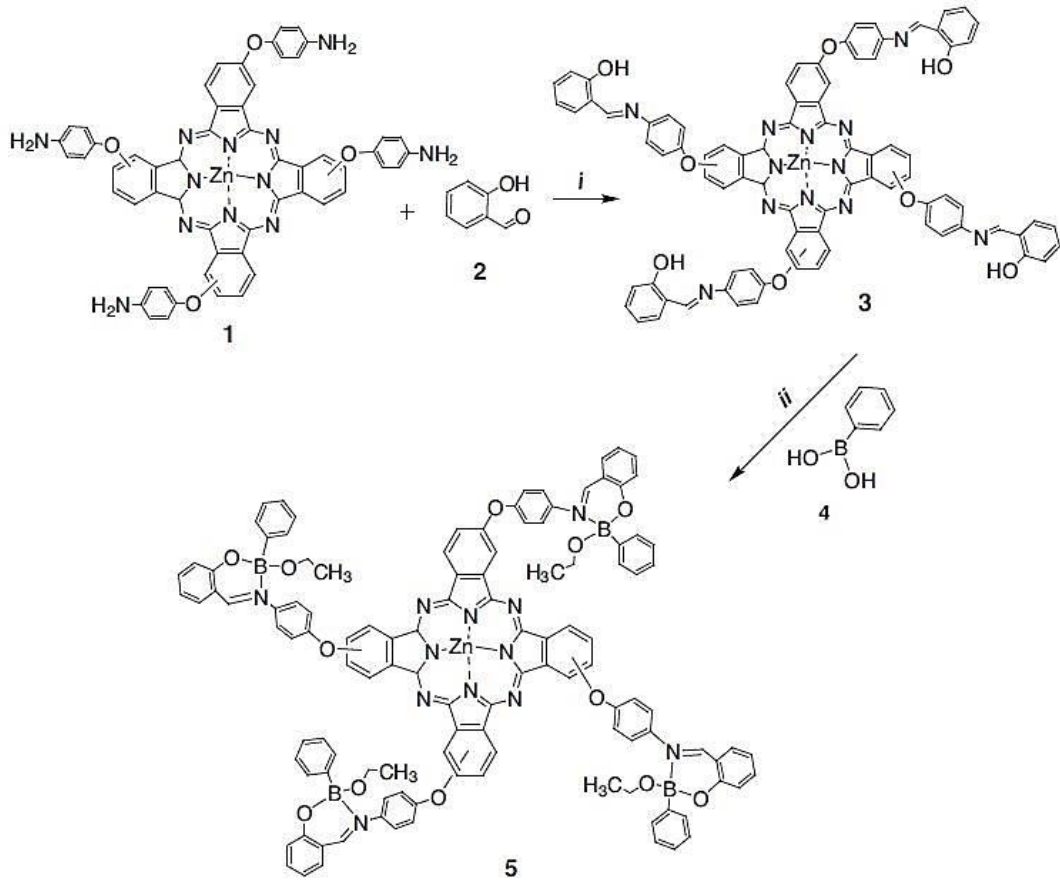
Tikhomirova vd. (2011) azo grubu içeren şekil 57'deki ftalosiyaniyi sentezleyip, bileşiğin farklı çözücü ortamlarında polaritelerine bağlı olarak etkilerini incelemişlerdir.





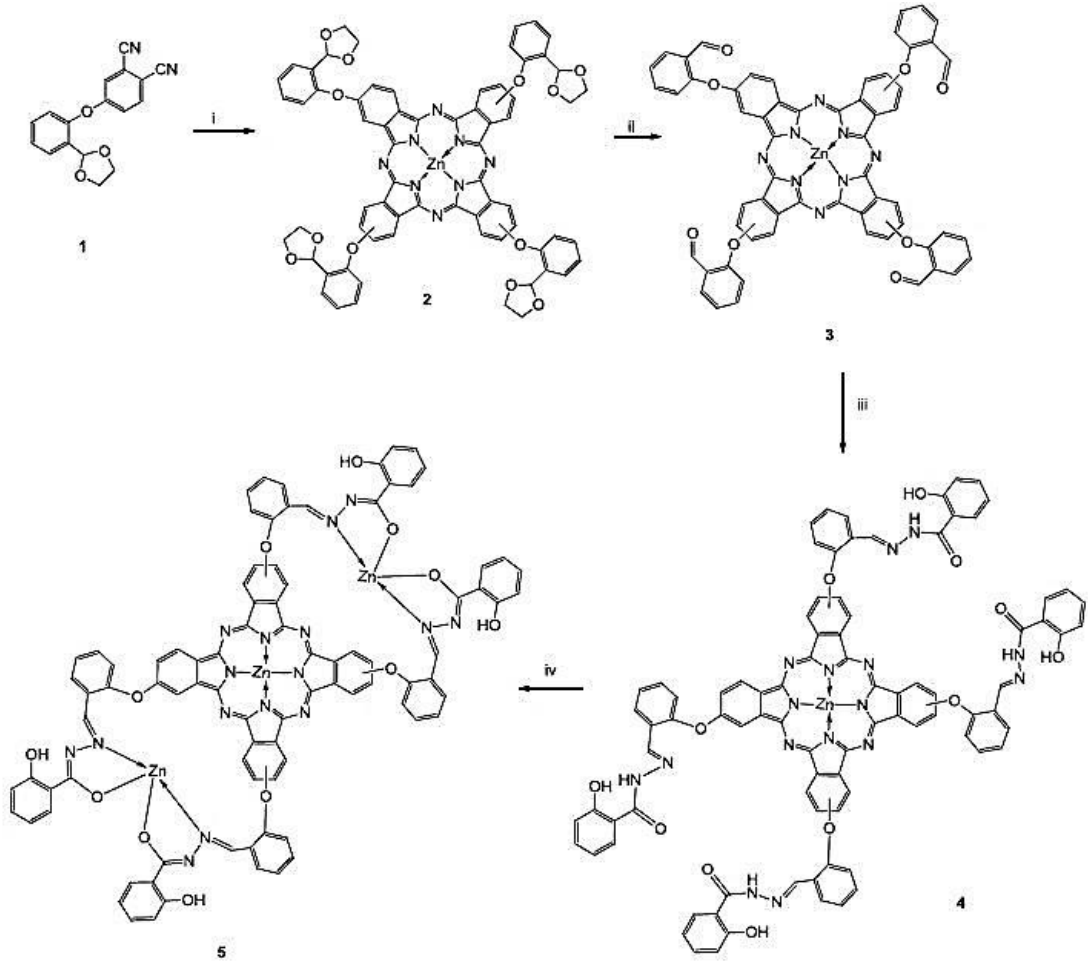
**Şekil 57.** Tikhomirova vd. (2011)'nın sentezlediği ftalosiyanın bileşiği

Özçelik vd. (2012) sentezledikleri çinko ftalosiyanınin (1) amino gruplarını salisilaldehitte (2) birleştirerek Schiff bazı (3) elde etmişlerdir. sentezledikleri ftalosiyanınin sübstütie gruplarını, boronik esterle (4) etkileştirerek, kompleks (5) elde etmişlerdir (Şekil 58). Sentezlenen bileşiğin yapısını UV/Vis, FT-IR, MS ve  $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{11}B$ -NMR ile aydınlatmışlardır.



**Şekil 58.** Özçelik vd. (2012)'in sentezlediği ftalosiyanın bileşiği

Şen vd. (2014) yaptıkları bir çalışmada, bileşik (1) ile çinko ftalosiyanın sentezleyip (2), bu ftalosiyanini THF ile 3 gün 75 °C' de ve 3 günde oda sıcaklığında karıştırarak bileşik (3)'ü elde etmiştir. Bu bileşikle salisilhidrazinden Schiff bazı sentezlemiş (4) daha sonra çinko ile kompleksini oluşturmuşlardır (5). Bileşiklerin (Şekil 59) yapılarını UV/Vis, FT-IR, MS ve <sup>1</sup>H-NMR ile aydınlatmışlar ve bileşiklerin floresans emisyon özelliklerini incelemişlerdir.

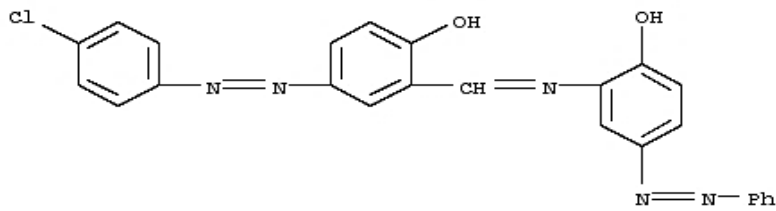


Şekil 59. Şen vd. (2014)'in sentezlediği bileşikler

### 1.7.3. Azo ve İmin Grubu İçeren Bileşikler

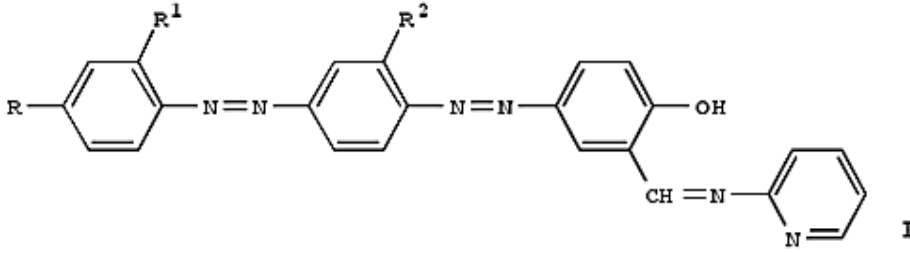
Azo ve imin grubu içeren bileşiklerin sentezi hakkında geçmişte yapılan çeşitli çalışmalar bulunmaktadır.

Schetty vd. (1961) yaptığı bir çalışmada Şekil 60'daki boyar maddeyi sentezlemiştir.



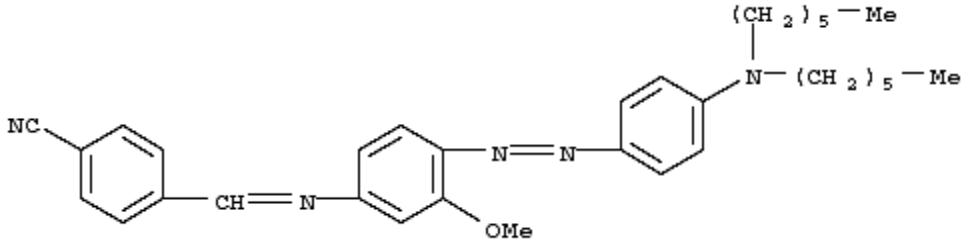
Şekil 60. Azo ve imin grubu içeren bileşik

Botros ve Raouf (1977) yaptığı bir çalışmada 2-aminopridin ile 2-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO Şekil 61'deki Schiff bazını sentezleyip, diazotize 4-aminoazobenzen ile birleştirmiştir (I) (R=R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H). Disazometin boyası (I), R=H, NO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>=H, Me, R<sup>2</sup>=H, Me, MeO gruplarıyla da hazırlanmıştır.



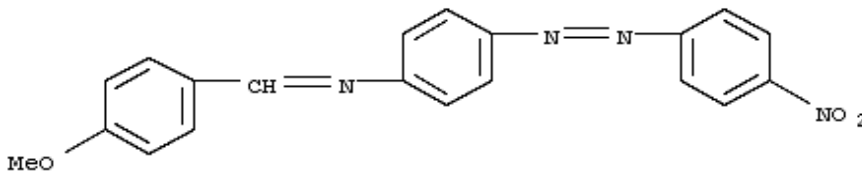
Şekil 61. Schiff bazı içeren disazometin boyar madde

Hung vd. (1980) Şekil 62'deki bileşiği sentezlemiş ve iki farklı nematik sıvı içerisinde kristal yapılarını elde etmişlerdir.



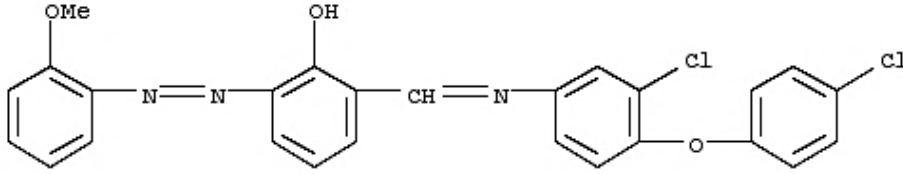
Şekil 62. Kristal yapısı elde edilen imin grubu içeren azo boyar madde

Fishwick vd. (1991) bir çalışmada 4-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (X=NO<sub>2</sub>, MeO, H) ve m-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N:CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-p (R=H, Me) arasında bir tepkime gerçekleştirmiştir. Bu tepkime sırasıyla; aprotik ortamda Schiff bazının hidrolizi, arilaminle birleşme ve elde edilen aminoazobenzenden N-arylidene boyanın oluşumudur (Şekil 63).



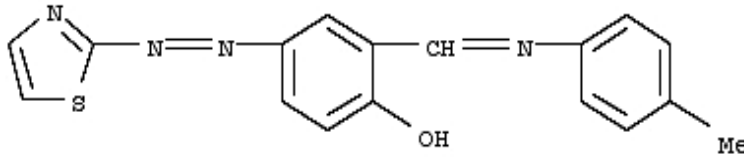
Şekil 63. Fishwick vd. (1991)'in sentezlediği azo boyar madde

Naik vd. (1998) salisilaldehit grubu taşıyan azo boyar maddesine 4-amino-2,4-dikloro eter ekleyerek Schiff bazı sentezlemiş (Şekil 64), boyanın polyester elyaf üzerine boyama performansını incelemişlerdir.



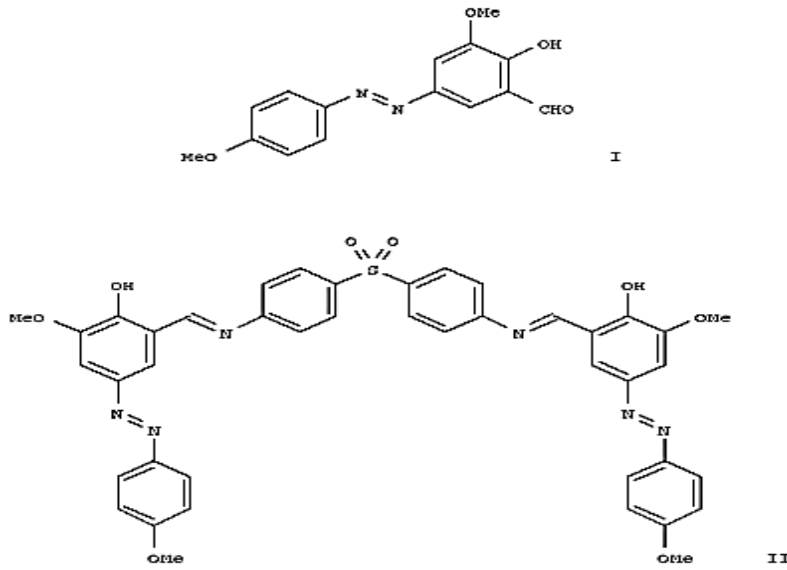
**Şekil 64.** Polyester elyaf üzerine etkili azo boyar madde

Hankare vd. (2002) bir x-ışını kırılım çalışması için 4-[-(2-thiazolylazo)2-hidroksi salisilidin 5] oluşturmuştur (Şekil 65). Bu ligand 5-(2-thiazolylazo) salisilaldehit ve p-toluidinin kondenzasyonu ile oluşturuldu. Yapı nonprimitive sistemine ait olan dörtgendir. Yapının gerginlik ve genişleme etkileri incelenmiştir.



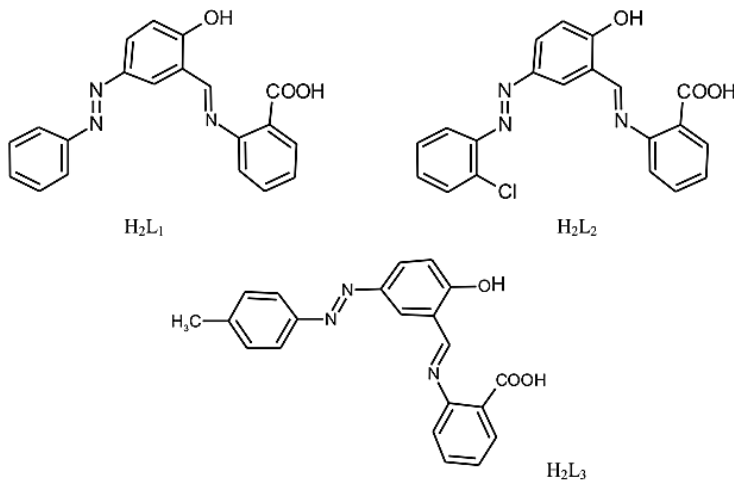
**Şekil 65.** X-ışını kırılım çalışması için sentezlenen azo boyar madde

Jarrahpour vd. (2004) bir çalışmalarında 2-hidroksi-3-metoksi-5-(4-metoksifenil-) benzaldehit ile aromatik aminlerin kondenzasyonu ile iki farklı metotla imin grubu içeren Schiff bazı sentezlemiştir (Şekil 66). Tüm bileşikler beş mikroorganizmaya karşı test edildi: *Staphylococcus aureus* (gram poz. ve metisilin dirençli), *Bacillus subtilis* (gram poz.), *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli* (tüm gram negatif). Bileşik I *Staphylococcus aureus* ve *Bacillus subtilis*'a karşı orta derecede aktif olan model sergiledi. Bileşik II *Bacillus subtilis*'a karşı son derece aktif ve *Staphylococcus aureus*' a karşı orta derecede aktif etki gösterdi. Diğer bileşikler bu bakteri suşlarına karşı etkili değildirler. Bu bileşiklerin antifungal etkileri sekiz farklı mantar türüne karşı test edilmiş ve hiç biri test sonuçlarında aktif çıkmamıştır.



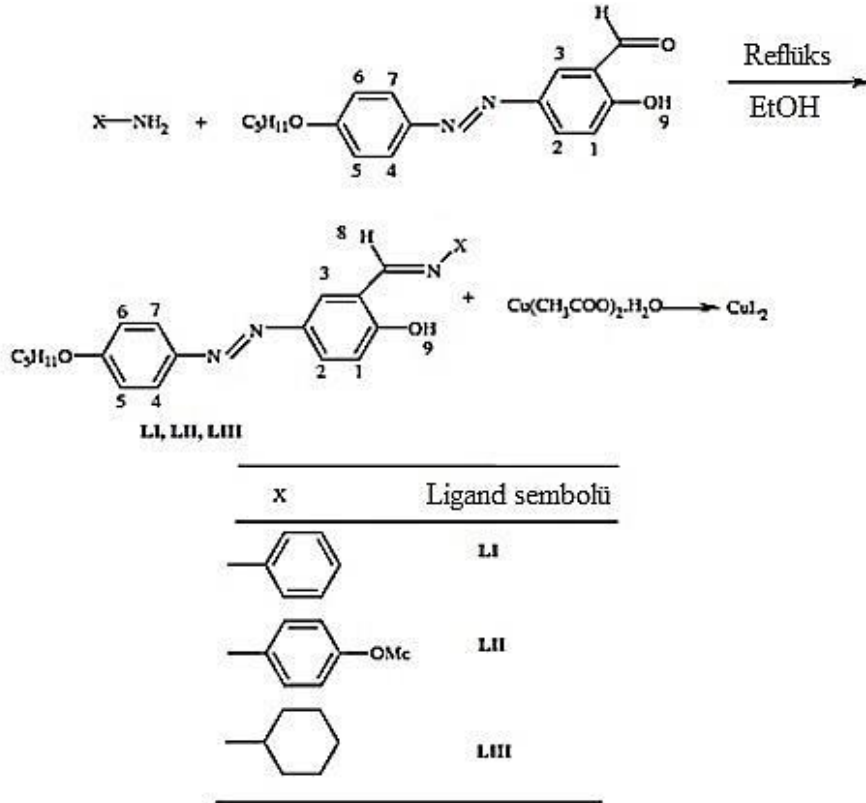
**Şekil 66.** Antibakteriyel özellik gösteren azo-schiff bazı

Refat vd. (2006) bir çalışmalarında, 5-fenilazo salisilaldehid ve benzoik asitten türetilen yeni bir Schiff bazı (Şekil 67) ligandının bazı geçiş metal komplekslerinin sentezi, spektroskopik çalışmalarını yapmışlardır. 5-fenilazo-salisilaldehid ve o-aminobenzoik asitten türetilen yeni heterosiklik Schiff bazı ile Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Zn(II) metal kompleksleri sentezlemişler ve elementel analiz, elektronik, IR ve  $^1\text{H}$ NMR spektrumu ve hem de elektron mikroskobu taraması (SEM) yardımı ile termogravimetrik analiz, molar iletkenlik ölçümleri, molar oran ölçümleri, X-ray ile karakterize etmişlerdir. (Metal:ligand, 1:1) stokiyometrik oran ile doğal üç dişli (ONO) ligandın şelat oluşturduğunu belirtmişlerdir.

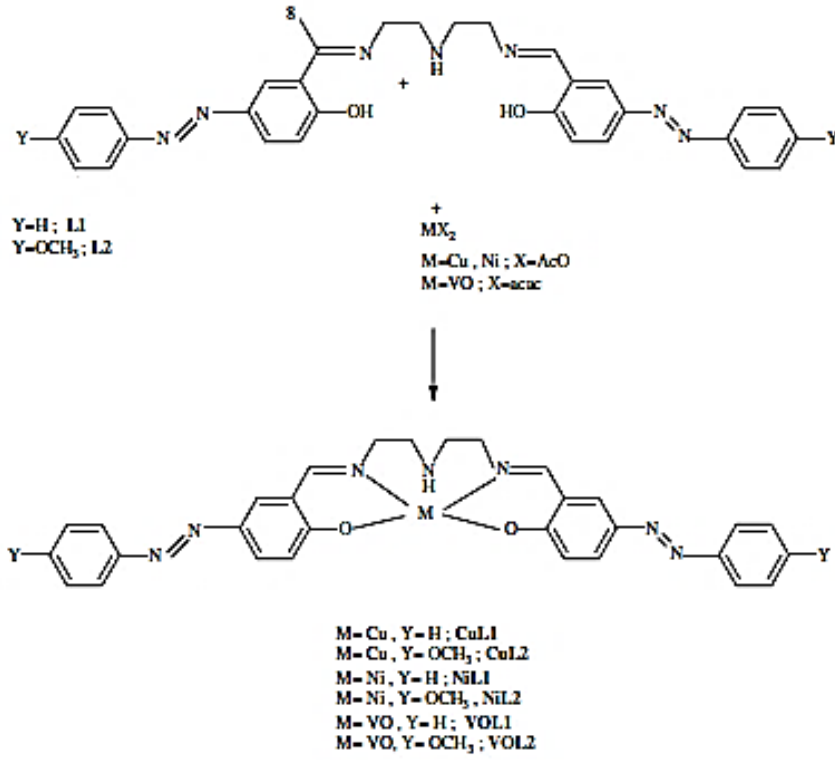


**Şekil 67.** Azo gurubu bağlı Schiff bazı ligandları

Nejati vd. (2007, 2009) azo ve imin grubu içeren bileşikler sentezleyip (Şekil 68) çeşitli metallere komplekslerini elde etmiş ve bileşiklerin termal karalılıklarını incelemişlerdir.



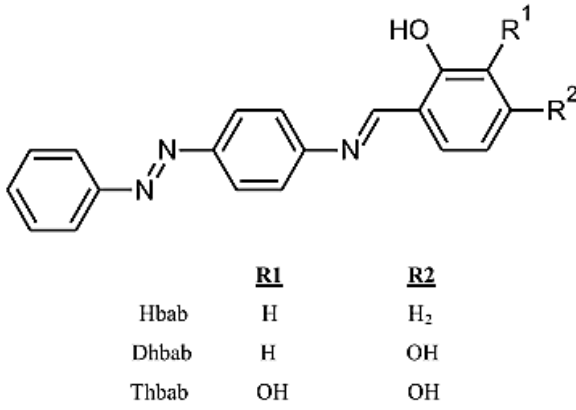
Şekil 68. Nejati vd. (2007)'nin sentezlediği bileşikler



**Şekil 69.** Nejati vd. (2009)'nin sentezlediği bileşikler

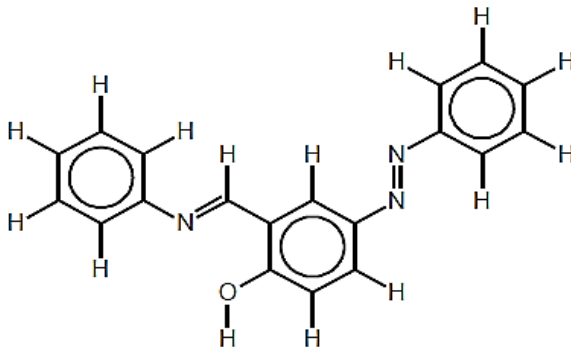
İspir (2009) bir çalışmada, azo grubu içeren Schiff bazları ile metal komplekslerinin sentezi (Şekil 70), karakterizasyonu, elektrotermal karakteri, katalitik ve antibakteriyal aktivitesi üzerinde çalışmıştır. Azo grubu içeren üç yeni Schiff bazı ligandı 2-[ (E)-(4-( (E)- fenildiazenil ) fenilimino ) metil ] fenol, 3-[ (E)-(4-( (E) fenildiazenil ) fenilimino ) metil] benzen-1,2diol ve 4-( (E)-(4-( (E)-fenildiazenil) fenilimino) metil) benzen-1,2,3-triol, p-aminoazobenzen ile sırasıyla salisilaldehid, 2,4-dihidroksibenzaldehid ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehidin reaksiyonundan sentezlemiştir. Schiff bazı ligandlarının mononükleer Co(II) ve Cu(II) kompleksleri hazırlamış ve IR, UV spektroskopisi, manyetik süseptibilitesi, iletkenlik ölçümleri,  $^1H$  NMR ve kütle spektroskopisi gibi testleri yapmıştır. Co(II) ve Cu(II) metal komplekslerinde ligandın N ve O atomları üzerinden bağlanarak kompleks oluşturduğunu tespit etmiştir. Elde edilen ligand ve komplekslerin in vitro bakteriyal aktiviteleri de test edilmiştir.





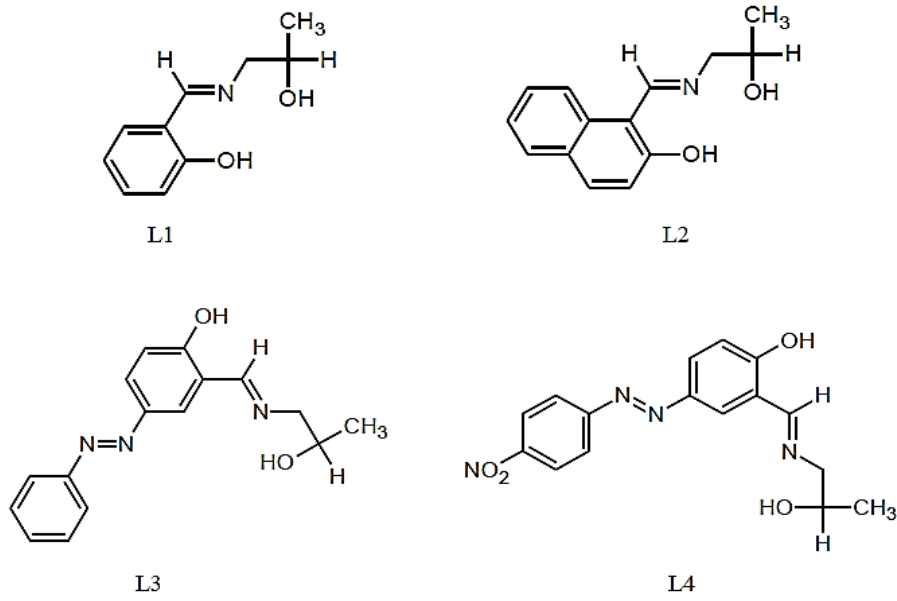
**Şekil 70.** Schiff bazı ligandının yapısı

Kurtoğlu (2009), yaptığı bir çalışmada 4-[(E)-fenildiazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenol boyanın sentezi (Şekil 71), karakterizasyonu, geçiş metal iyonları ile şelatlaşması, antibakteriyel ve antifungal özelliklerini çalışmıştır. Azo-azometin boyanın metal şelatlarının sentezi çökeltme tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen metal komplekslerinin molar iletkenlik ölçümleri, IR ve UV-Vis spektrumları belirlenmiştir. Metal komplekslerinin ligandın N ve O atomları üzerinden şekillendiğini tespit etmiştir. Bidentat ligandın Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin molar iletkenlik değerlerinin noniyonik karakterde olduklarını saptamıştır. Komplekslerin antibakteriyel ve antifungal değerlerini belirlemek için, sekiz adet bakteri (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Mycobacterium smegmatis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus cloacae*, *Bacillus megaterium* ve *Micrococcus luteus*) ve üç adet fungiye karşı (*Kluyveromyces fragilis*, *Rhodotorula rubra* ve *Saccharomyces cerevisiae*) test etmiştir.



**Şekil 71.** Azo-azometin boyanın yapısı

Sheikhshoaie vd. (2010) çalışmalarında, dört yeni Schiff bazı bileşiğini sentezlemiş, bileşiklerin, karakterizasyonu ve nonlinear optik özelliklerini incelemiştir (Şekil 72). Bileşikleri FT-IR, UV-Vis,  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisi ve elementel analiz yoluyla karakterize etmiştir.



**Şekil 72.** L1, L2, L3 ve L4 Schiff bazı bileşiklerinin yapısı

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Materyal

Zn(AcO)<sub>2</sub>, N,N-dimetilformamid, dimetil sülfoksit, kloroform, sülfirik asit, etanol, metanol, asetik asit, 4-aminofenol (Merck), 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-en (Sigma Aldrich), salisilaldehit (Alfa Aesar), anilin (Labor Kimya) firmalarından temin edilmiştir. 4-nitroftalonitril (Young, 1990), 4-(4-aminofenoksi)ftalonitril (Zou ve Liu, 2010) bileşikleri literatüre göre sentezlenmiştir.

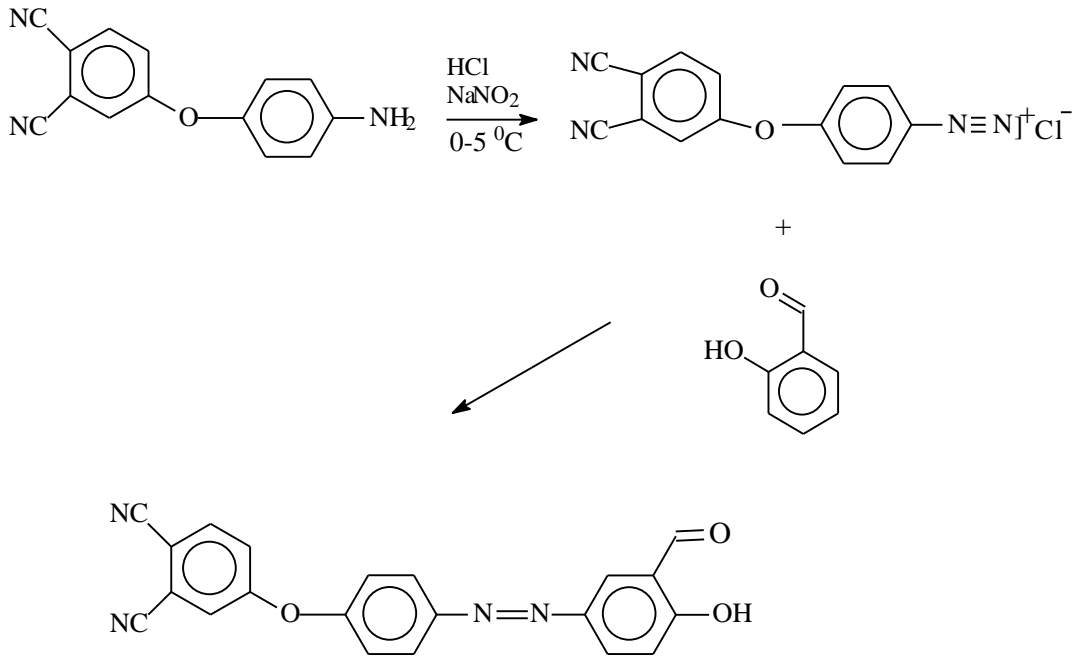
Erime Noktası Tayini	: Barnstead/Electrothermal 9100
Infrared Spektrofotometresi	: Perkin Elmer Spectrum 100
UV/Vis Spektrofotometresi	: Perkin Elmer Lambda 35
Kütle Spektrofotometresi	: 1) Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max. 2) Agilent LC/MS-TOF Spektrometresi
NMR Spektrofotometresi	: Varian 400 FT-NMR
Floresans Spektrofotometresi	: Molecular Devices Spectra Max 5
Mikrodalga	: Anton Paar Monowave 300 Mikrodalga Cihazı
Işık Kaynağı	: Ack 1221 Ksenon Lamba (500 W)
Mercek	: Hoya G 58 mm filtre (550-800 nm)

Deneysel çalışmaların tümü Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı ve Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

## 2.2. Yöntem

### 2.2.1. 4-{4-[(3-Formil-4-hidroksifenil)diazenil]fenoksi}ftalonitril (1)

250 ml'lik bir behere 4-(4-aminofenoksi)ftalonitril (1 g, 4.25 mmol), 50 ml saf su, 10 ml HCl (% 37) ve etil alkol ilave edilerek çözüldü. Karışımın sıcaklığı buz banyosunda 0-5 °C'ye düşürülerek elde edilen çözelti üzerine NaNO<sub>2</sub>'nin (0.29 g, 4.2 mmol) 10 ml saf sudaki çözeltisi, sıcaklık 0-5 °C'yi geçmeyecek biçimde damla damla ilave edildi. Diazonyum tuzunun tamamen oluşması için çözelti bir süre daha soğukta karıştırıldı. Bu çözeltiliye salisilaldehit'in (0.51 g, 4.18 mmol) NaOH'taki 10 ml çözeltisi ilave edildi. Ortamın pH'sını nötralleştirene kadar NaOH çözeltisi ilave edildi. Çöken açık kahve renkli madde süzüldü, kolon kromatografisi tekniğiyle saflaştırıldı (kloroform: metanol, 8:1) (Şekil 73).

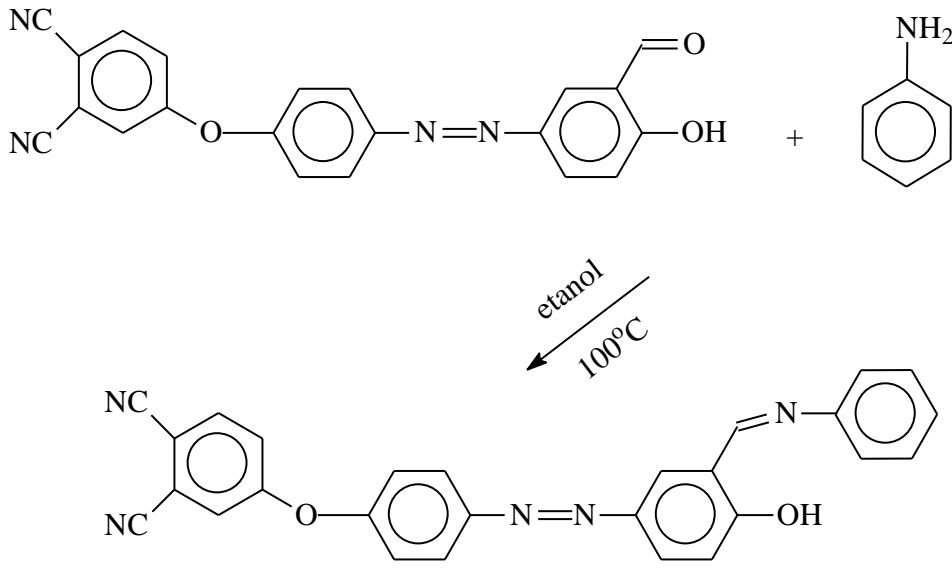


4-{4-[(3-Formil-4-hidroksifenil)diazenil]fenoksi}ftalonitril

Şekil 73. Bileşik 1'in sentez reaksiyonu

### 2.2.2. 4-[4-({4-Hidroksi-3-[(fenilimino)metil]fenil}diazenil)fenoksi]ftalonitril (2)

250 ml'lik bir balonda bileşik 1 (1 g, 2.71 mmol) 100 ml etanolde ısıtılarak çözümlenip içerisine anilin (0.25 ml, 2.71 mmol) ilave edildi. Bu karışıma 1-2 damla asetik asit damlatıldı. Geri soğutucu altında yaklaşık 12 saat 100° C'de karıştırıldı. Karışım soğutulduktan sonra çöken kırmızı-kahve renkli madde süzülüp, kolon kromatografisi tekniğiyle saflaştırıldı (kloroform: metanol, 8:1) (Şekil 74).

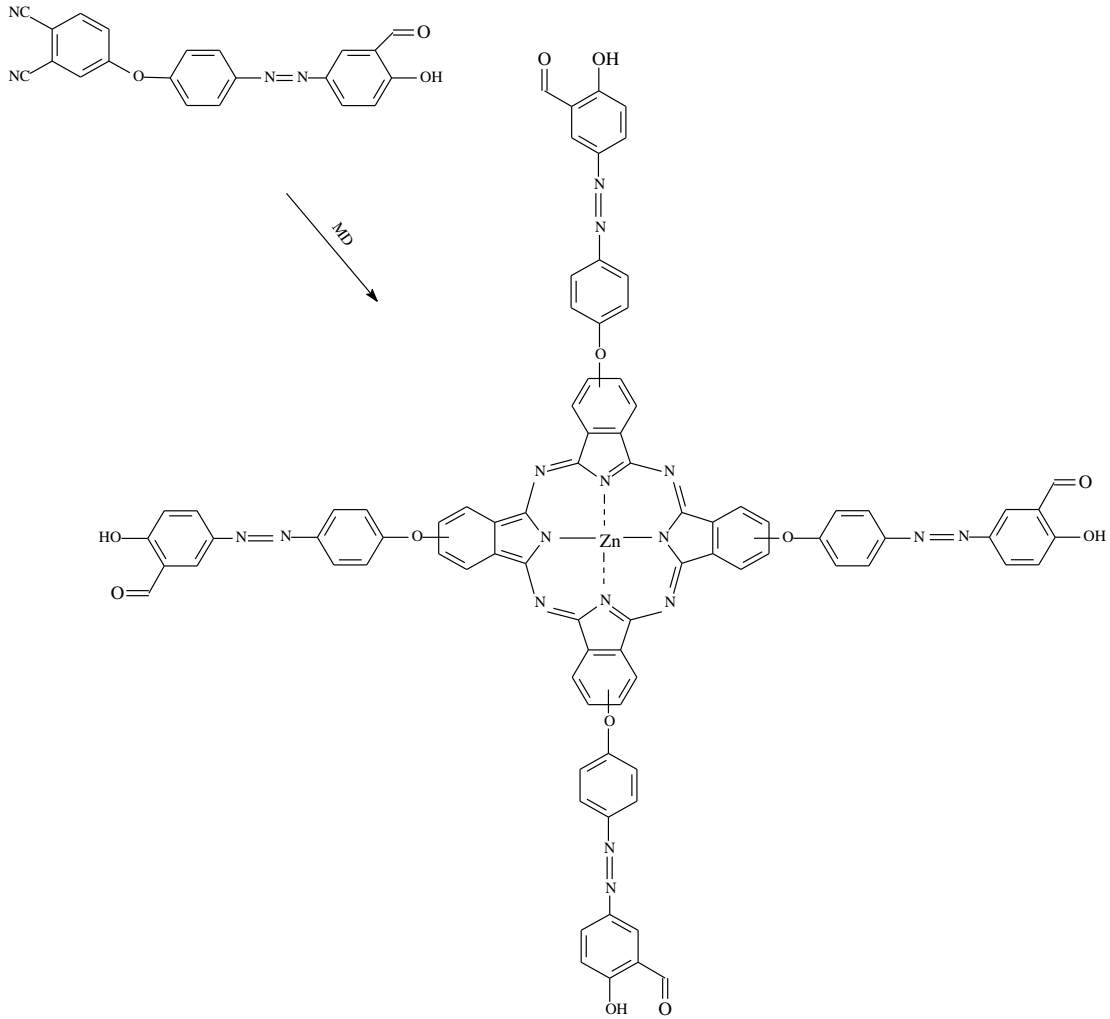


4-[4-({4-Hidroksi-3-[(fenilimino)metil]fenil}diazenil)fenoksi]ftalonitril

**Şekil 74.** Bileşik 2'nin sentez reaksiyonu

### 2.2.3. Ftalosiyanin Bileşiği 1a'nın Mikrodalga Yardımlı Sentezi

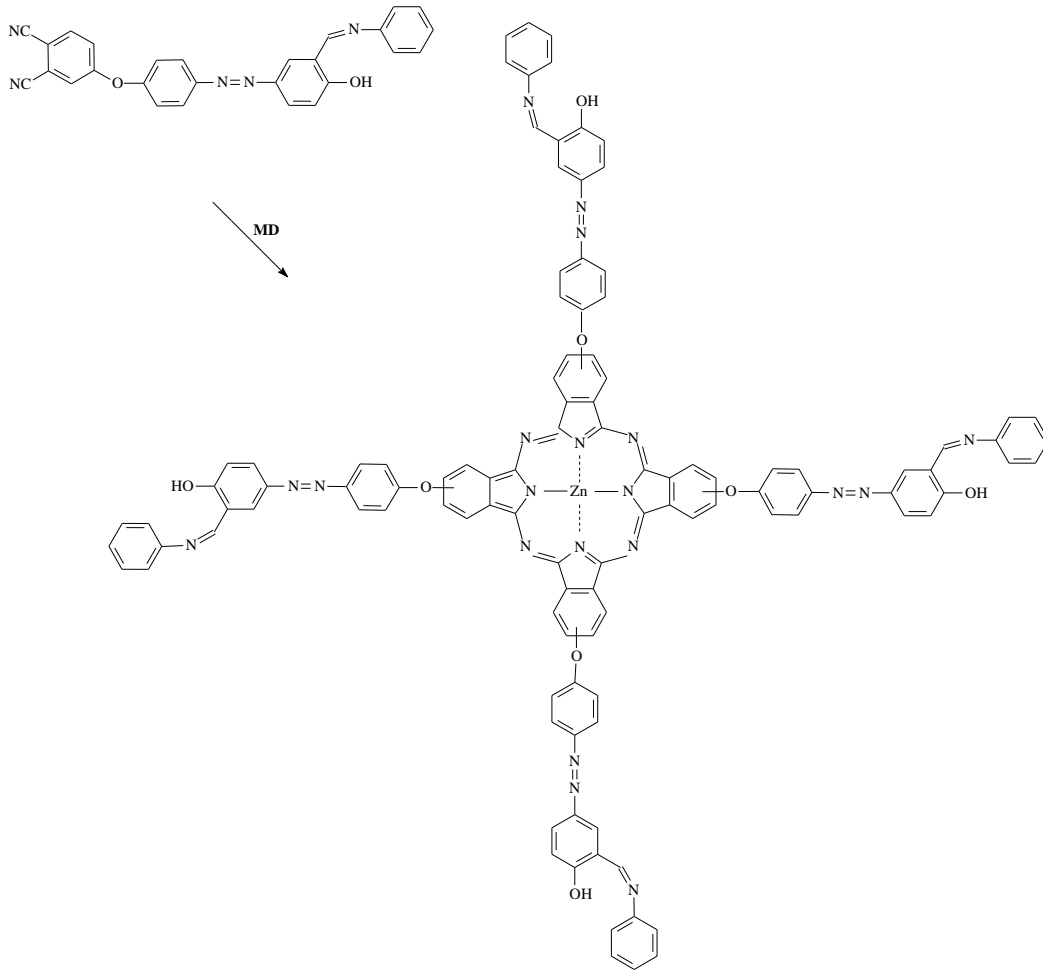
Bileşik 1 (100 mg, 0.28 mmol) ve  $Zn(AcO)_2$  (25 mg, 0.07 mmol) mikrodalga tütüne konuldu, üzerine 3 ml DMF ve 1-2 damla DBU (1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-en) eklenip 10 dakika boyunca 250 °C'de mikrodalgaya maruz bırakıldı (Kantar, 2011; Özil, 2013). Yeşil renkli oluşan çözelti 250 ml buzlu suya döküldü ve ortamı nötralleştirmek için 2-3 damla HCl ilave edildi. Elde edilen bileşik kloroformla yıkanarak saflaştırıldı (Şekil 75).



Şekil 75. Ftalosiyanin bileşiği 1a'nın sentez reaksiyonu

#### 2.2.4. Ftalosiyenin Bileşiği 2a'nın Mikrodalga Yardımlı Sentezi

Bileşik 2 (100 mg, 0.22 mmol) ve  $Zn(AcO)_2$  (22 mg, 0.05 mmol) mikrodalga tüpüne konuldu, üzerine 3 ml DMF ve 1-2 damla DBU (1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-en) eklenip 10 dakika boyunca  $250\text{ }^{\circ}C$ 'de mikrodalgaya maruz bırakıldı (Kantar, 2011; Özil, 2013). Yeşil renkli oluşan çözelti 250 ml buzlu suya döküldü ve ortamı nötralleştirmek için 2-3 damla HCl ilave edildi. Elde edilen bileşik kloroformla yıkanarak saflaştırıldı (Şekil 76).



Şekil 76. Ftalosiyenin bileşiği 2a'nın sentez reaksiyonu

### 2.3. Solvatokromik ve Halokromik Özelliklerin İncelenmesi

1- Bileşik 1 ve 2'nin UV/Vis spektrumlarına farklı çözücülerin etkisi incelendi. Bileşik 1 ve 2'nin metanol, kloroform ve DMSO çözücülerinde  $10^{-5}$  M çözeltileri hazırlanıp UV/Vis spektrumları alındı ve gözlenen değişiklikler incelendi.

2- Bileşik 1, 2, 1a ve 2a'nın UV/Vis spektrumlarına pH'ın etkisi incelendi. Bileşik 1 ve 2'nin DMSO ve metanolde, bileşik 1a ve 2a'nın ise DMSO'da  $10^{-5}$  M çözeltileri hazırlanıp, bu çözeltilere bir kaç damla  $\text{NaOH}_{(aq)}$  ve  $\text{HCl}_{(aq)}$  ilave edilerek UV/Vis spektrumları alındı ve gözlenen değişiklikler incelendi.

### 2.4. Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

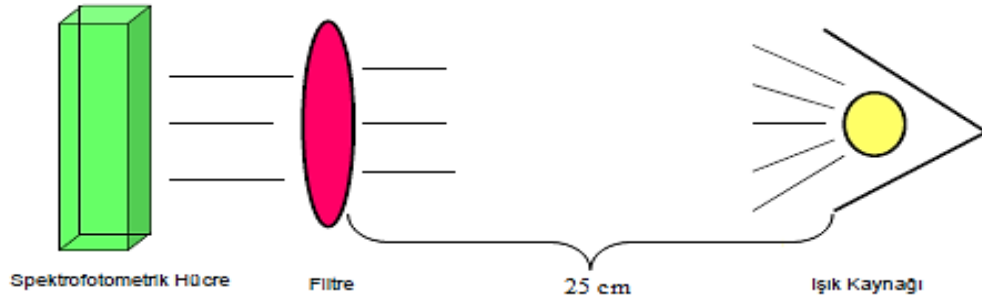
Bileşik 1 ve 2'nin metanolde, bileşik 1a ve 2a'nın DMSO'da  $10^{-5}$  M çözeltileri hazırlanıp, uygun dalga boylarında (absorbsiyon yaptığı dalga boyundan daha düşük dalga boylarında) uyarılarak floresans emisyon spektrumları elde edildi. Daha sonra bu çözeltilere  $\text{NaOH}_{(aq)}$  ve  $\text{HCl}_{(aq)}$  ilave edilip floresans spektrumları alındı böylece pH'nın floresans spektrumlarına etkisi incelendi.

### 2.5. Fotokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

#### 2.5.1. Singlet Oksijen Kuantum Veriminin Tayini ( $\Phi_{\Delta}$ )

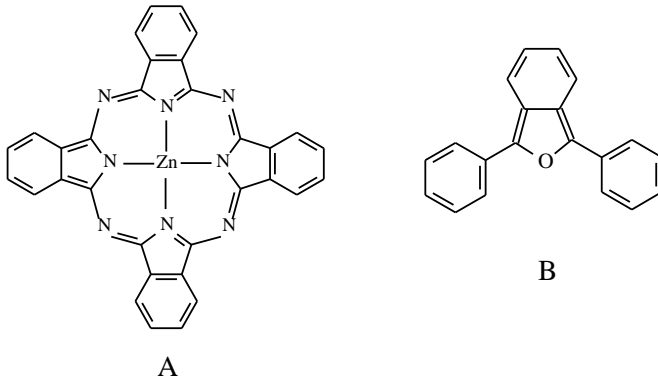
Singlet oksijen kuantum verimi tayini yapmak amacıyla aşağıdaki Şekil 77'de gösterilen düzenek kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak 500 W'lık Ack 1221 Xenon Lamba ve ölçülecek olan ftalosiyanın bileşiği için istenilen dalga boyunda ışık elde etmek amacıyla (550-800 nm)'lik ışığı geçirebilen Hoya G 58 mm filtre kullanıldı. Deneyler lambaya 25 cm uzaklıkta gerçekleştirildi.





**Şekil 77.** Fotokimyasal ölçüm düzeneği

Singlet oksijen kuantum verimleri ölçümü için; sentezlenen 1a, 2a ve Std Pc olarak süstitüentsiz çinko ftalosiyanın (Şekil 78) bileşiklerinin DMSO içerisinde  $10^{-5}$  M çözeltileri hazırlandı. Singlet oksijen tayini için söndürücü madde olarak DPBF (1,3-difenilisobenzofuran) bileşiğinin  $5 \times 10^{-5}$  M DMSO çözeltisi hazırlandı. Dört adet UV küveti alınıp içlerine 2,3 ml DPBF çözeltisi ilave edildi. Bu küvetlerin bir tanesi kör deneme olarak kullanıldı, diğer üç küvete sırayla bileşik 1a, 2a ve Std Pc'den 0.05 ml ilave edildi. Ardından  $3,11 \times 10^{15}$  foton  $s^{-1}cm^{-2}$  şiddetindeki ışığa maruz bırakılıp DPBF bileşiğine ait 417 nm'deki absorpsiyon 5 dk aralıklarla UV/Vis spektrometresiyle ölçüldü. DPBF bileşiği ışığa karşı çok hassas olduğu için çözeltileri karanlık ortamda hazırlandı.



**Şekil 78.** Standart olarak kullanılan ftalosiyanın (A) ve DPBF bileşiği (B)

Singlet oksijen kuantum ( $\Phi_{\Delta}$ ) verimi aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{Std} \frac{R \cdot I_{abs}^{Std}}{R^{Std} \cdot I_{abs}} \quad (2)$$

Bu formülde:

$\Phi_{\Delta}$  : Numunenin singlet oksijen kuantum verimi

$\Phi_{\Delta}^{\text{std}}$  : Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi (Std=süstitüe olmamış ZnPc;  
 $\Phi_{\Delta}^{\text{std}}$ : 0,67 DMSO)

R : DPBF bileşğinin numune varlığında absorbans değışimi

$R_{\text{std}}$  : DPBF bileşğinin standart varlığında absorbans değışimi

$I_{\text{abs}}$  : Numunenin absorpladığı ışık miktarı

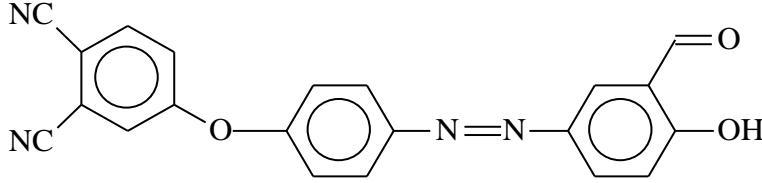
$I_{\text{abs}}^{\text{std}}$  : Standart maddenin absorpladığı ışık miktarı

### **2.5.2. Fotobozunma Özelliklerinin İncelenmesi**

Elde edilen bileşik 1, 2, 1a ve 2a'nın DMSO içerisinde  $10^{-5}$  M çözeltileri hazırlandıktan sonra, 5 dk aralıklarla toplam 30 dk  $3,11 \times 10^{15}$  foton  $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$  ışığa maruz bırakılıp UV/Vis spektrumları alındı ve değışim incelendi. Bu çalışma ile sentezlenen bileşiklerinin ışığa karşı duyarlılıkları incelenmiş oldu.

### 3. BULGULAR

#### 3.1. 4-{4-[(3-Formil-4-hidroksifenil)diazenil]fenoksi}ftalonitril (1)'e ait Bulgular

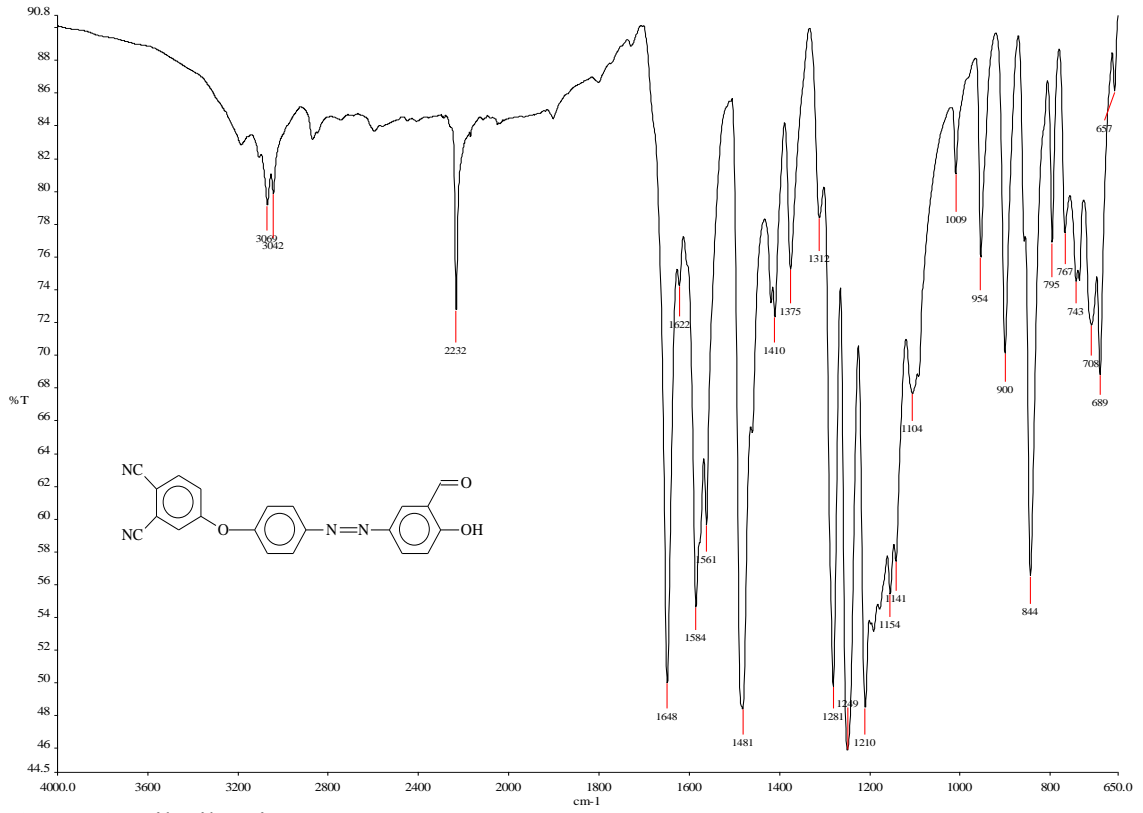


<b>Ürün</b>	: C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
<b>Molekül ağırlığı</b>	: 368.34 g/mol
<b>Renk</b>	: Açık kahve
<b>Erime noktası</b>	: 185 °C
<b>Verim</b>	: % 71
<b>Çözünürlük</b>	: Metanol, etanol, kloroform, DMF, DMSO
<b>MS (m/z, Asetonitril)</b>	: 391.2 [M+Na] <sup>+</sup>
<b>FTIR (v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>)</b>	: 3069, 3042, 2232 (CN), 1648 (C=O), 1584-1561, 1481 (N=N), 1281, 1249, 1210, 1154, 900, 844.
<b><sup>1</sup>H-NMR ( 400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)</b>	: 11.63 (1H, s, OH), 10.41 (1H, s, HC=O), 8.22-8.21 (1H, d, J: 2.0 Hz, ArCH), 8.20-8.18 (1H, d, J: 8.0 Hz, ArCH), 8.14-8.11 (H, d.d, J: 2.0, 2.4 Hz, ArCH), 8.02-8.00 (2H, d, J:8.8 Hz, ArCH), 7.99-7.98 (1H, d, J: 2.4 Hz, ArCH), 7.60-7.57 (1H, d.d, J:2.4, 2.4 Hz ArCH), 7.42-7.40 (2H, d, J:8.8 Hz, ArCH), 7.25-7.23 (1H, d, J:8.8 Hz, ArCH).
<b><sup>13</sup>C-NMR ( 100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)</b>	: 190.92 (C=O), 163.82, 160.66, 156.62, 149.55, 145.17, 136.83, 130.13, 125.12, 124.13, 123.94, 123.45, 123.08, 121.18, 118.89, 117.29, 116.28 (CN), 115.77

(CN), 109.43

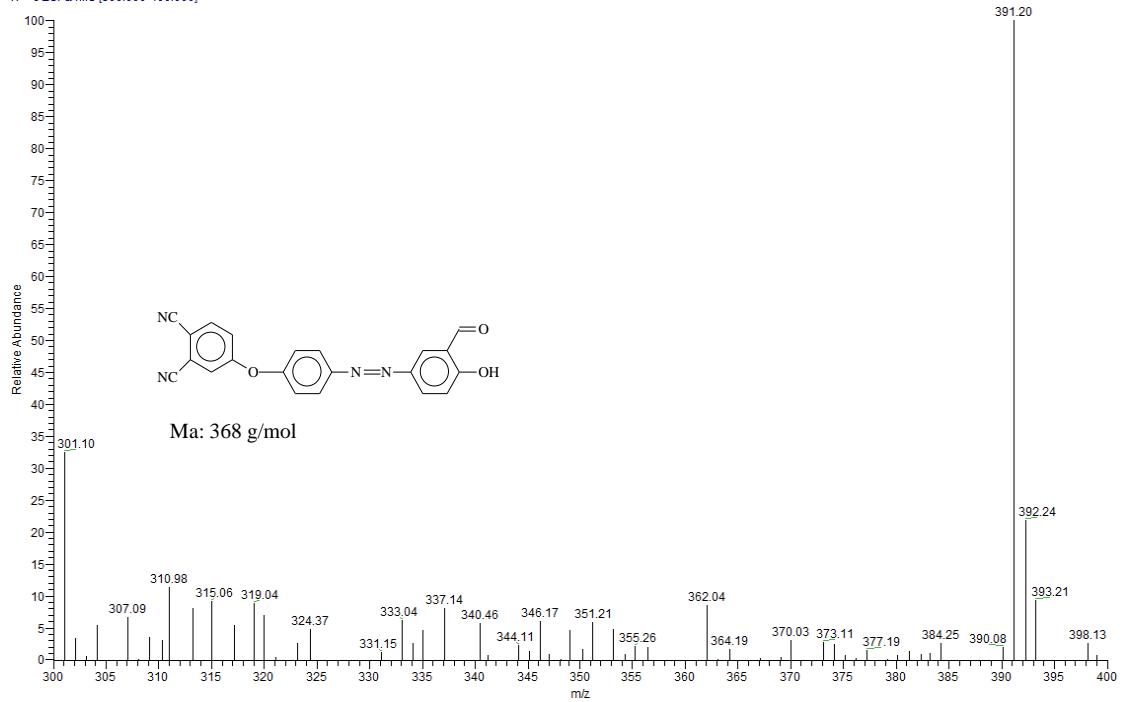
UV/Vis ( $\lambda_{\max}$  /nm, Metanol)

: 344

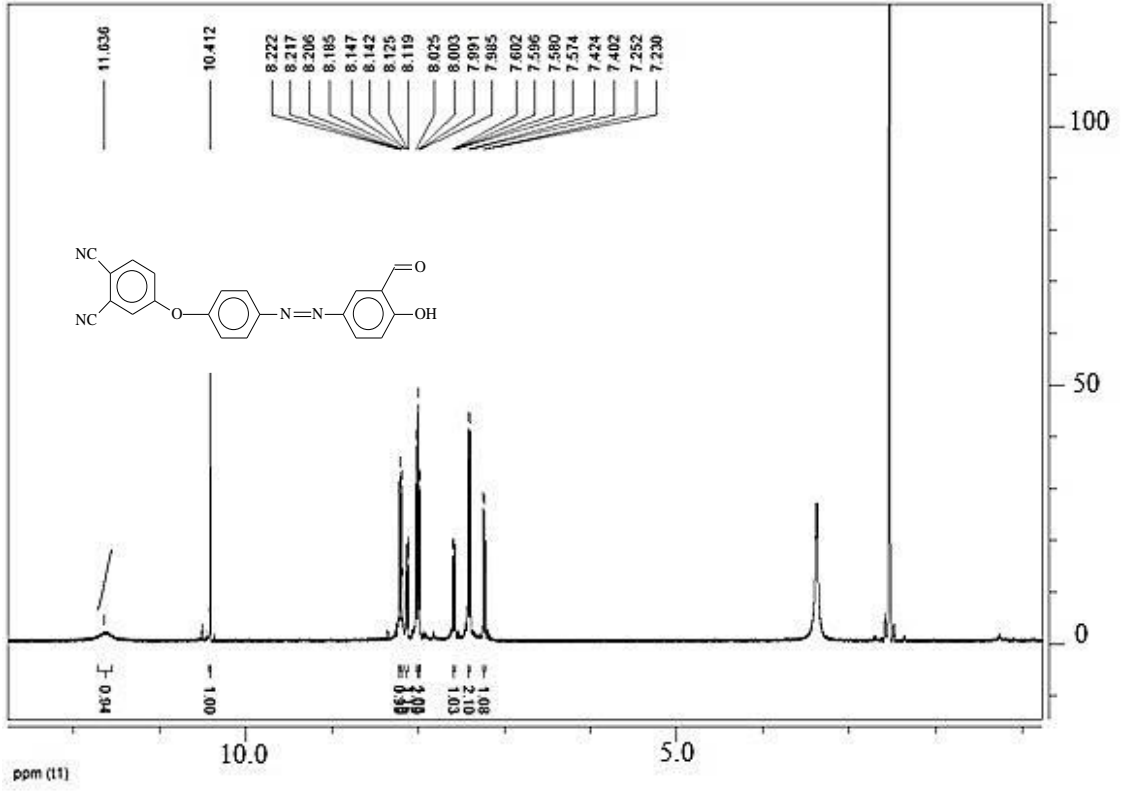


Şekil 79. Bileşik 1'in FT-IR spektrumu

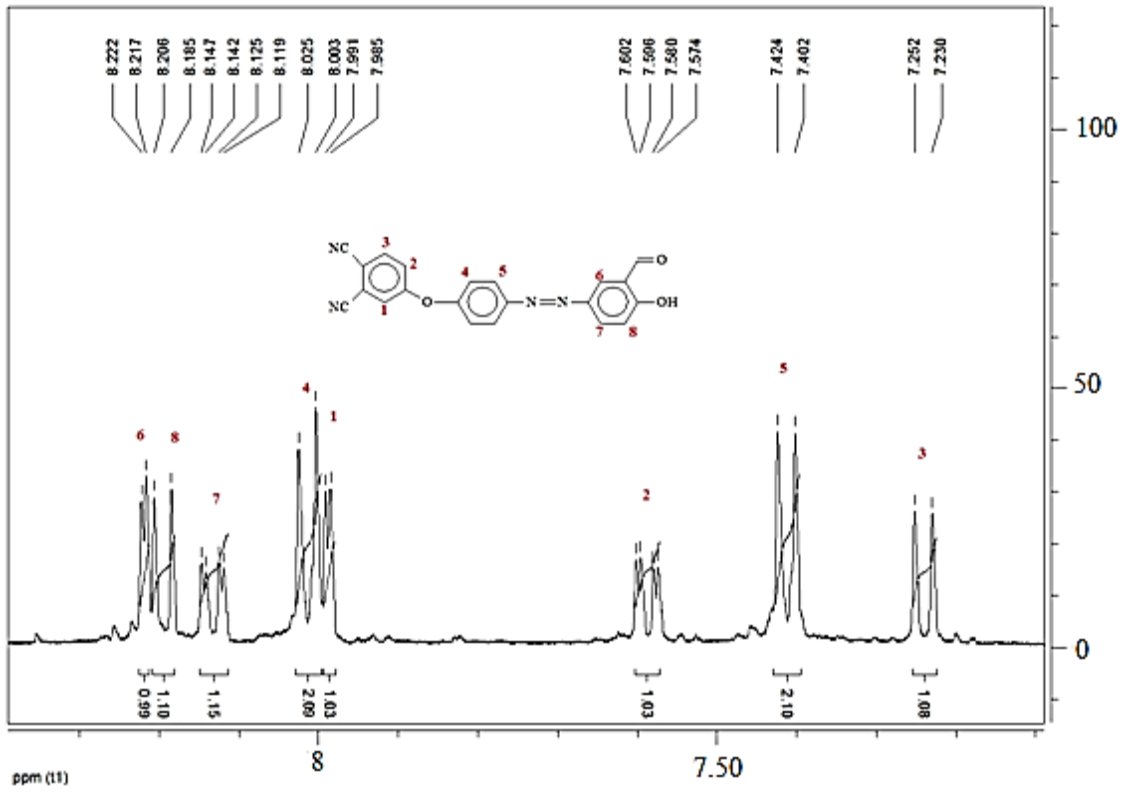
V1-02102012#19-22 RT: 0.16-0.18 AV: 4 SB: 60 0.02-0.16, 0.18-0.54 NL: 2.66E5  
T: + c ESI Q1MS [300.000-400.000]



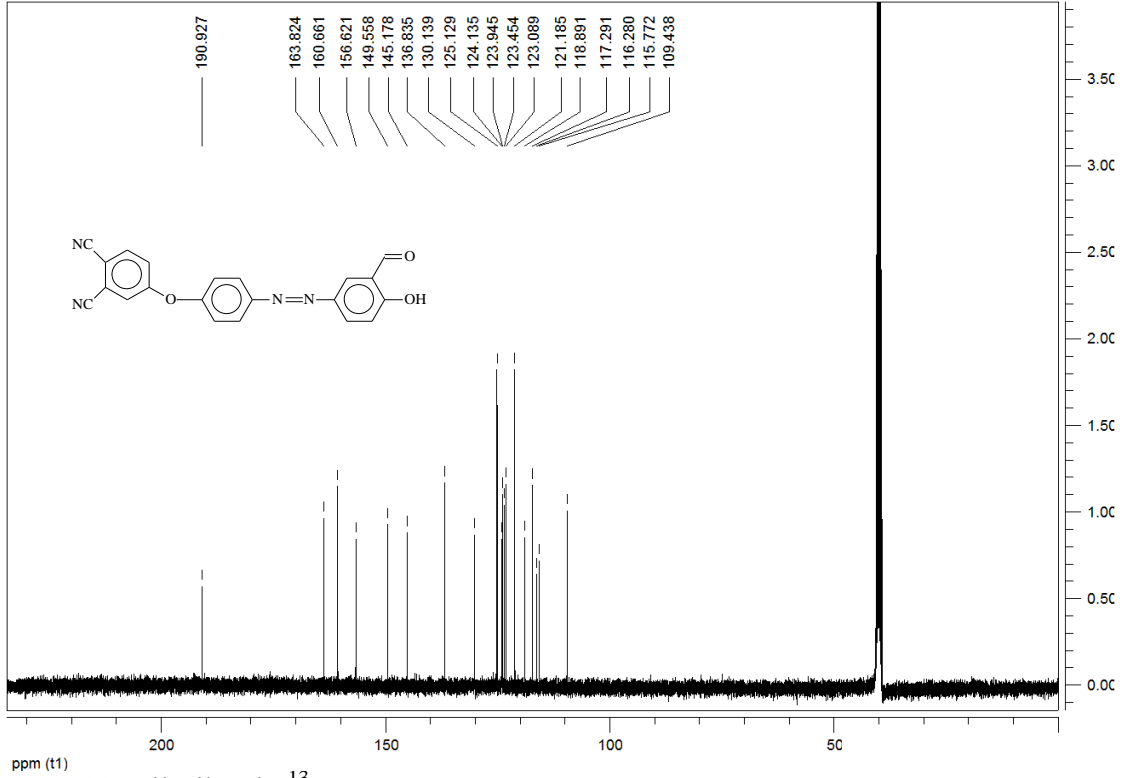
Şekil 80. Bileşik 1'in kütle spektrumu



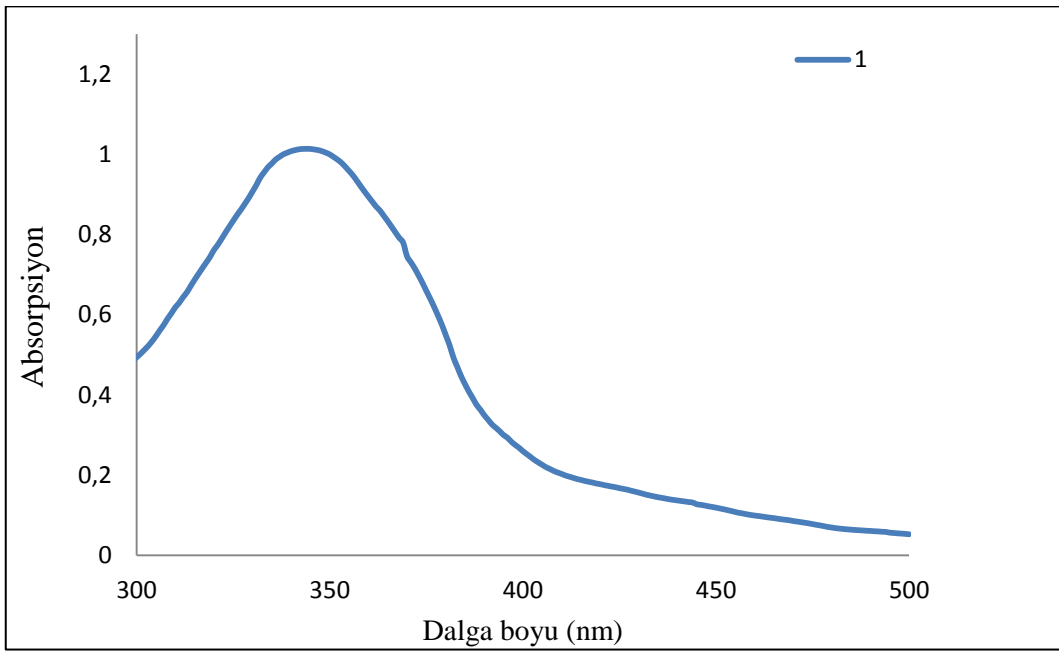
Şekil 81. Bileşik 1'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )



Şekil 82. Bileşik 1'in aromatik bölgesine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )

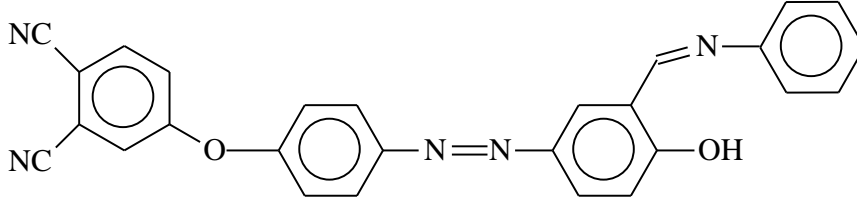


Şekil 83. Bileşik 1'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (DMSO- $\text{d}_6$ )



Şekil 84. Bileşik 1'in UV/Vis spektrumu (metanol)

**3.2. 4-[4-((4-Hidroksi-3-[(fenilimino)metil]fenil}diazenil)fenoksi]ftalonitril (2)'e ait Bulgular**



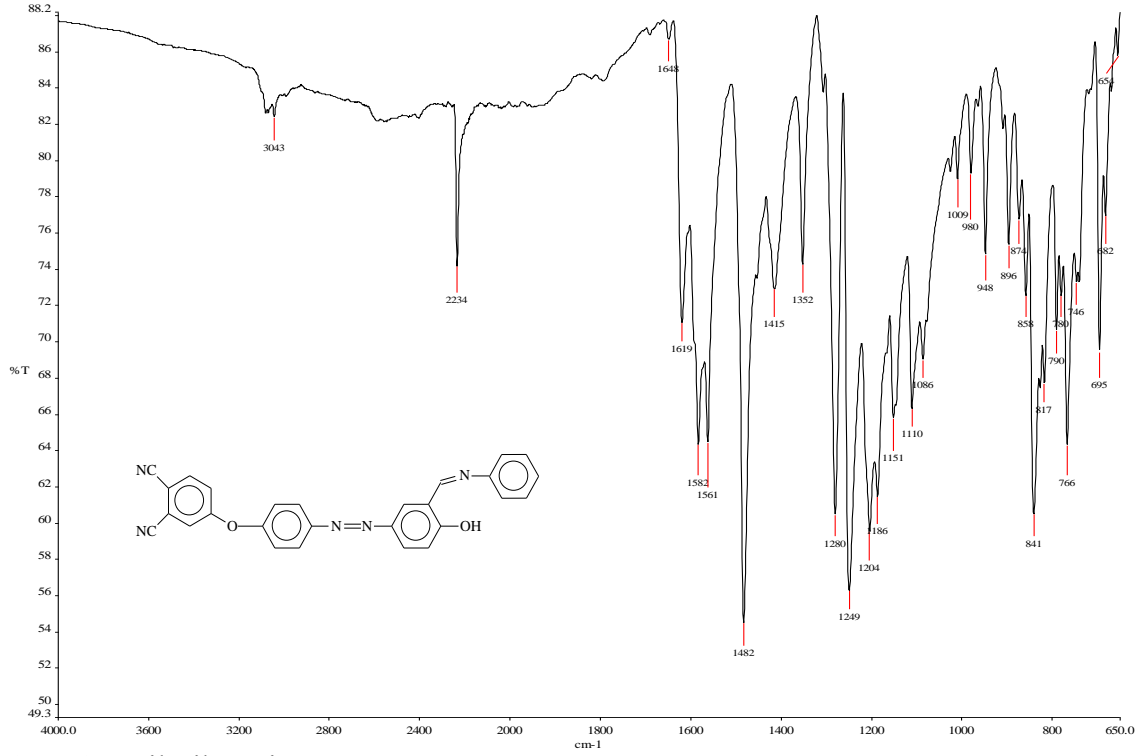
<b>Ürün</b>	: C <sub>27</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
<b>Molekül ağırlığı</b>	: 443.45 g/mol
<b>Renk</b>	: Kırmızı-kahve
<b>Erime noktası</b>	: 201 °C
<b>Verim</b>	: % 45
<b>Çözünürlük</b>	: Metanol, etilalkol, kloroform, DMF, DMSO
<b>MS (m/z, Asetonitril)</b>	: 444.42 [M+1] <sup>+</sup>
<b>FTIR (ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>)</b>	: 3043, 2234 (CN), 1619 (C=N), 1582, 1561, 1482 (N=N), 1280, 1249, 1204, 1186, 1151, 1110, 1086, 840
<b><sup>1</sup>H-NMR ( 400 MHz, DMSO)</b>	: 13,84 (1H, s, OH), 9.15 (1H, s, HC=N) 8.30-8.29 (1H, d, J:2.4 Hz, ArCH), 8.15-8.13 (1H, d, J:9.2 Hz, ArCH), 8.02-7.99 (1H, d.d, J:2.8, 2.4 Hz, ArCH), 7.97-7.95 (2H, d.d, J:2.4, 2.4 Hz, ArCH), 7.93-7.92 (1H, d, J:2.8 Hz, ArCH), 7.55-7.52 (1H, d.d, J: 2.8, 2.8 Hz, ArCH), 7.48-7.47 (4H, m, ArCH), 7.38-7.35 (2H, dd, J: 2.0, 2.0 Hz, ArCH), 7.34-7.31 (1H, m, ArCH), 7.16-7.14 (1H, d, J: 8.8 Hz ArCH)
<b><sup>13</sup>C-NMR ( 100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)</b>	: 164.27 (C=N), 163.22, 160.70, 156.49, 149.67, 147.78, 145.12, 136.85, 129.99, 128.37, 127.79, 127.57, 125.01, 123.95, 123.46, 121.88, 121.23, 119.76, 118.53,

UV/Vis ( $\lambda_{\max}$  /nm, Metanol)

117.30, 116.29 (CN), 115.79 (CN),

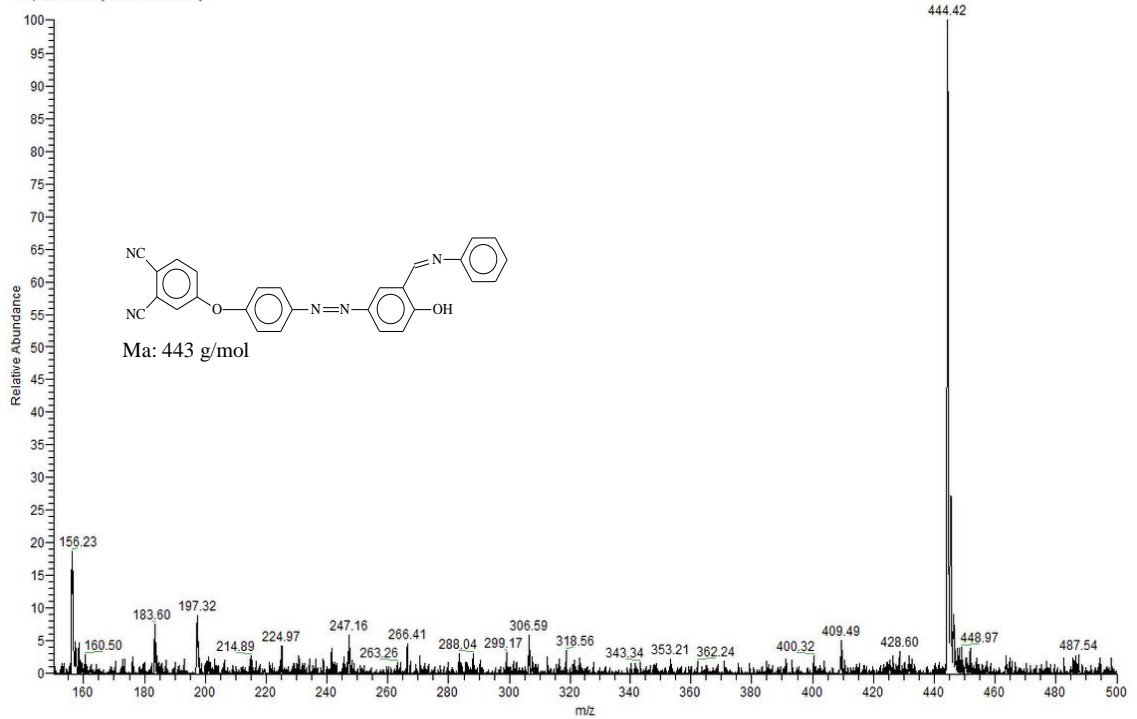
109.43

: 354



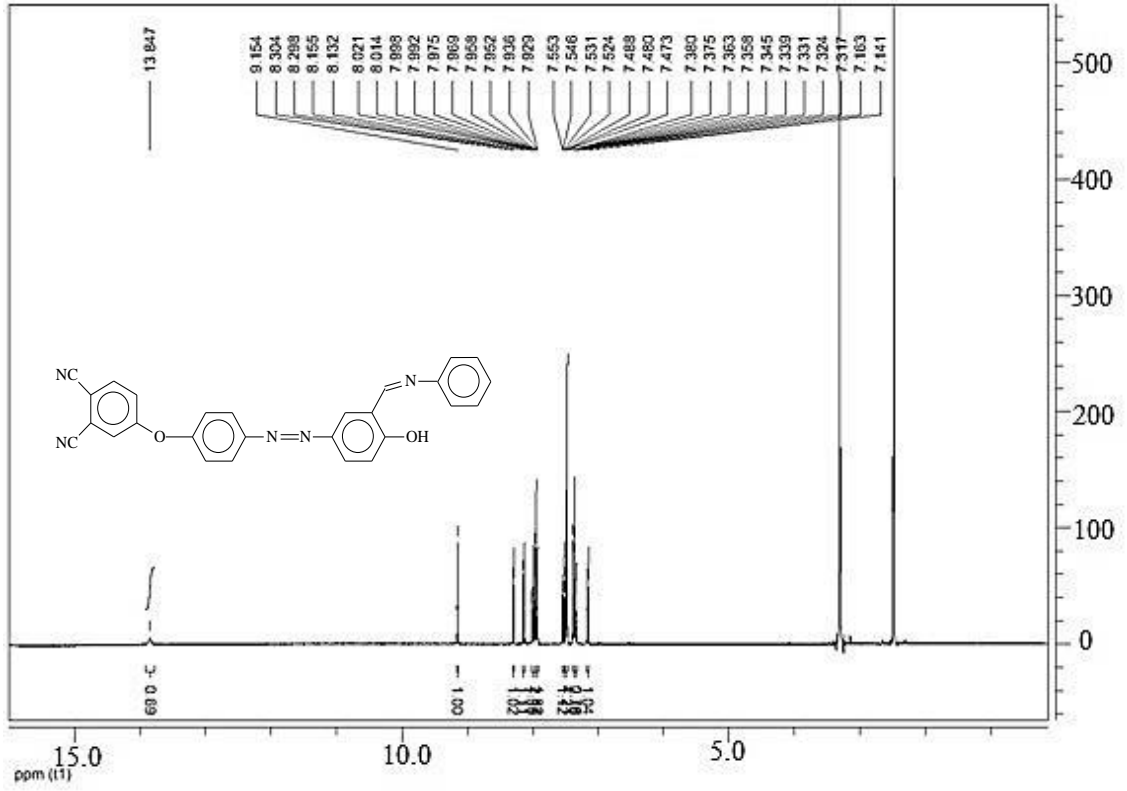
Şekil 85. Bileşik 2'nin FT-IR spektrumu

V1A-kolon2-tekrar #18-24 RT: 0.21-0.28 AV: 7 SB: 37 0.37-0.61, 0.00-0.18 NL: 5.03E5  
T: + p ESI Q1MS [150.070-500.000]

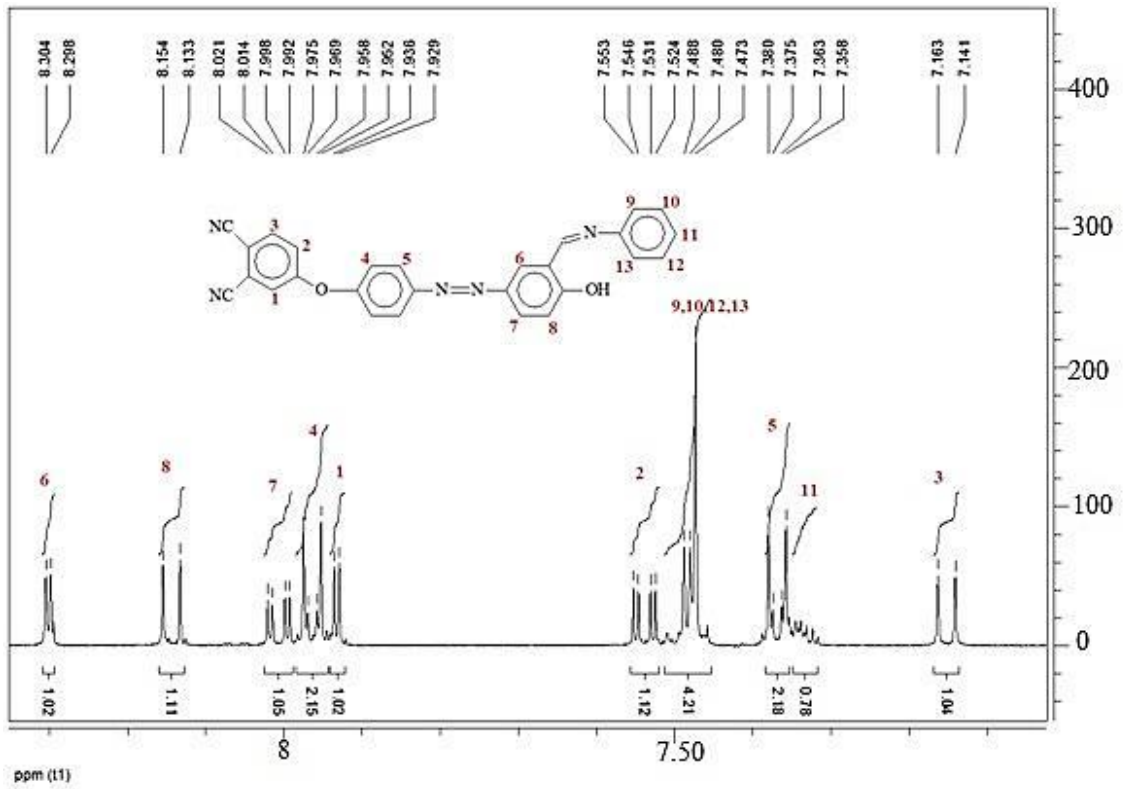


Şekil 86. Bileşik 2'nin kütle spektrumu

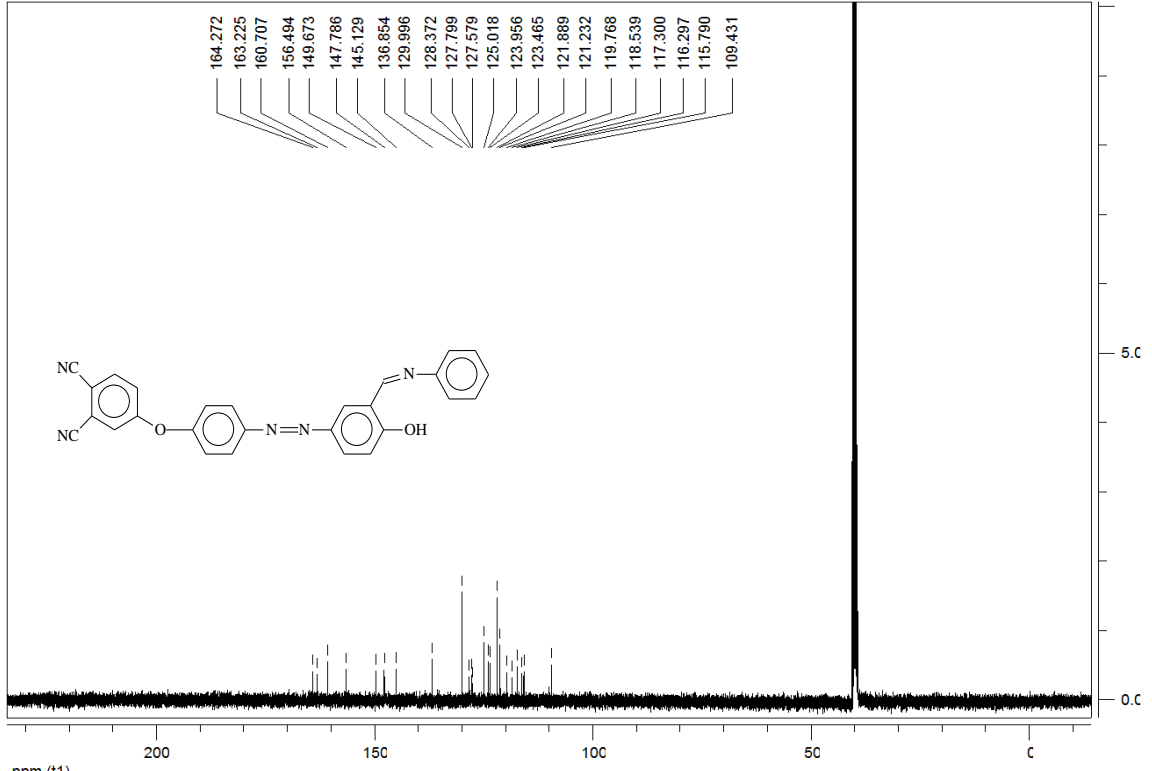




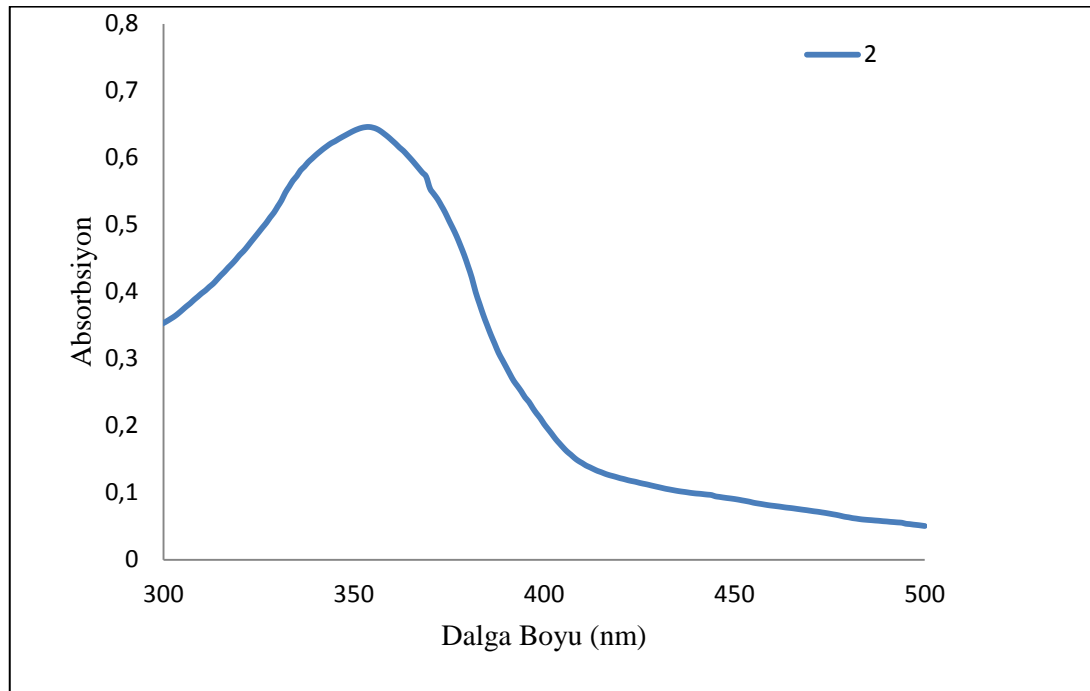
Şekil 87. Bileşik 2'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )



Şekil 88. Bileşik 2'nin aromatik bölgesine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )

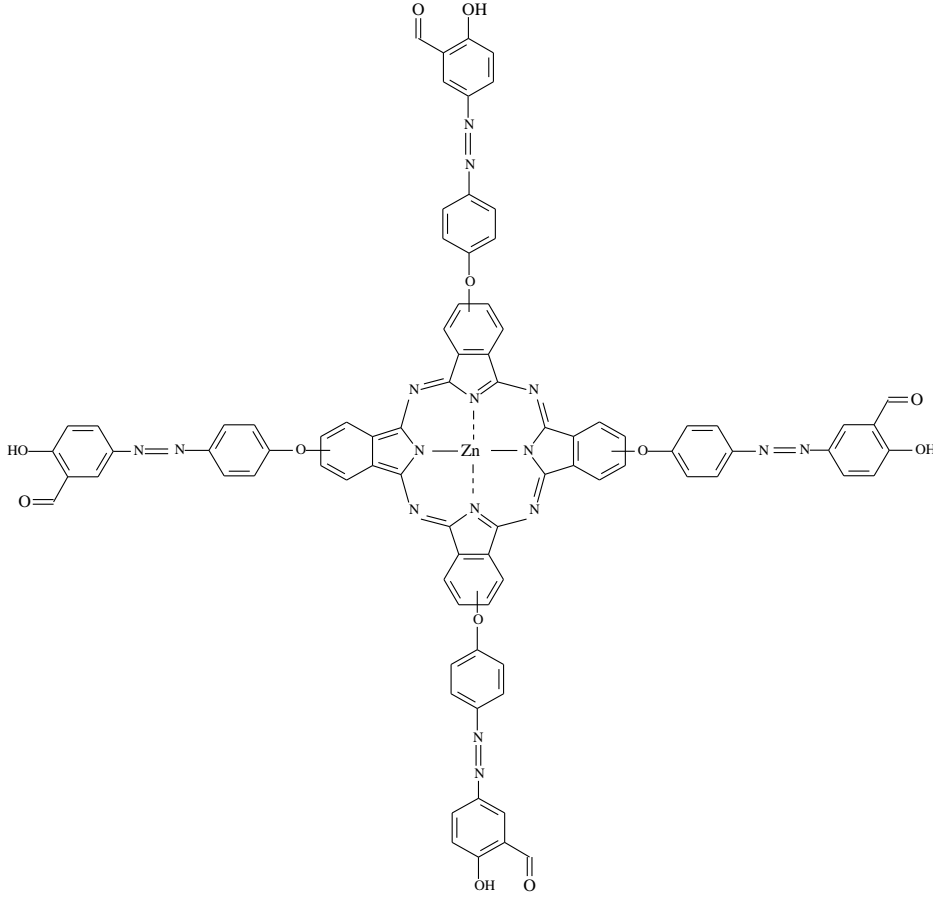


Şekil 89. Bileşik 2'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (DMSO- $\text{d}_6$ )



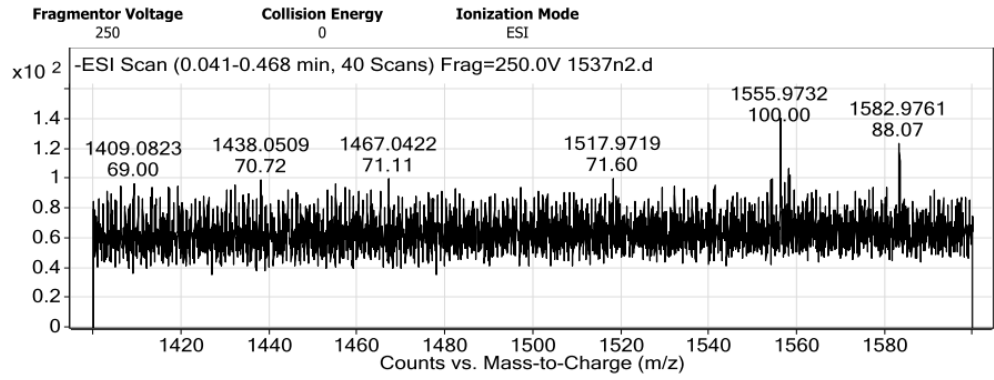
Şekil 90. Bileşik 2'nin UV/Vis spektrumu (metanol)

### 3.3. Çinko Ftalosiyanın (1a)'ya ait Bulgular

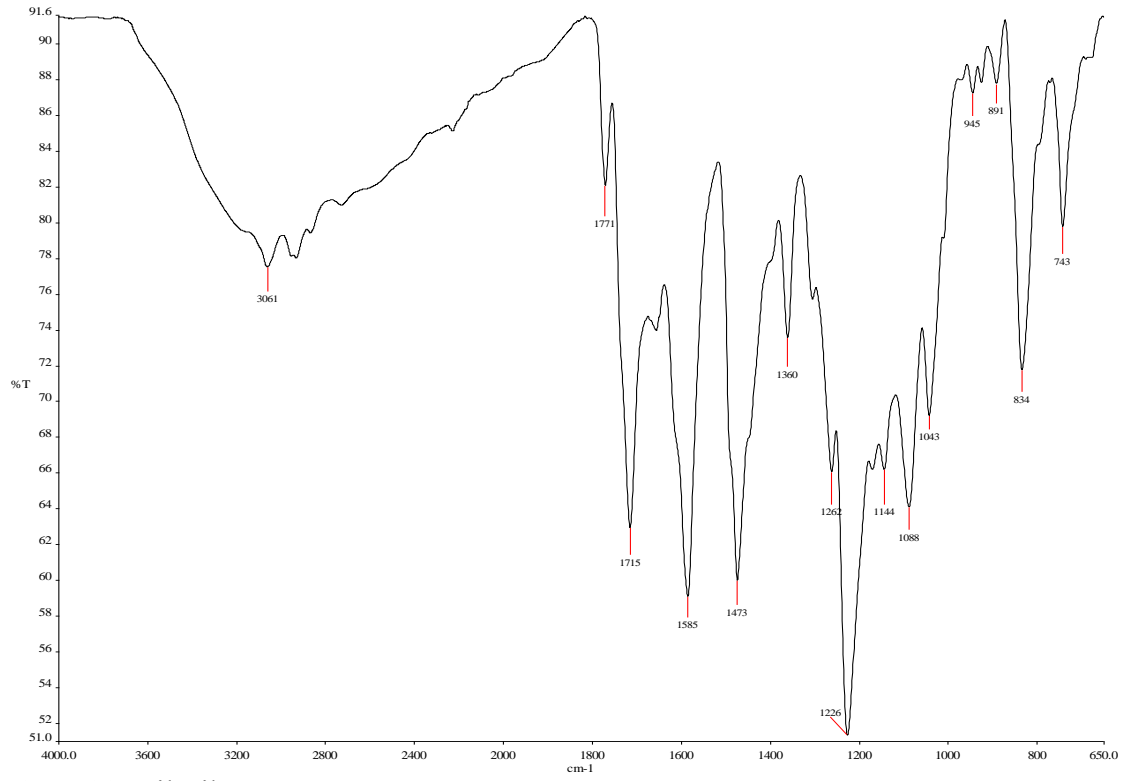


<b>Ürün</b>	: C <sub>84</sub> H <sub>48</sub> N <sub>16</sub> O <sub>12</sub> Zn
<b>Molekül ağırlığı</b>	: 1538.76 g/mol
<b>Renk</b>	: Yeşil
<b>Erime noktası</b>	: > 200 °C
<b>Verim</b>	: % 65
<b>Çözünürlük</b>	: DMF, DMSO
<b>MS (m/z, DMSO)</b>	: 1555.97 [M+Na-5H] <sup>+</sup>
<b>FTIR (ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>)</b>	: 3061 (OH), 1715 (C=O), 1585, 1473 (N=N), 1226, 1088, 1042, 834.
<b><sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO)</b>	: 11.34 (4H, s, OH), 10.35 (4H, s, <u>H</u> C=O), 8.17-7.17 (28H, m, ArCH)
<b>UV/Vis (λ<sub>max</sub> /nm, DMSO)</b>	: 356, 617, 682

## User Spectra



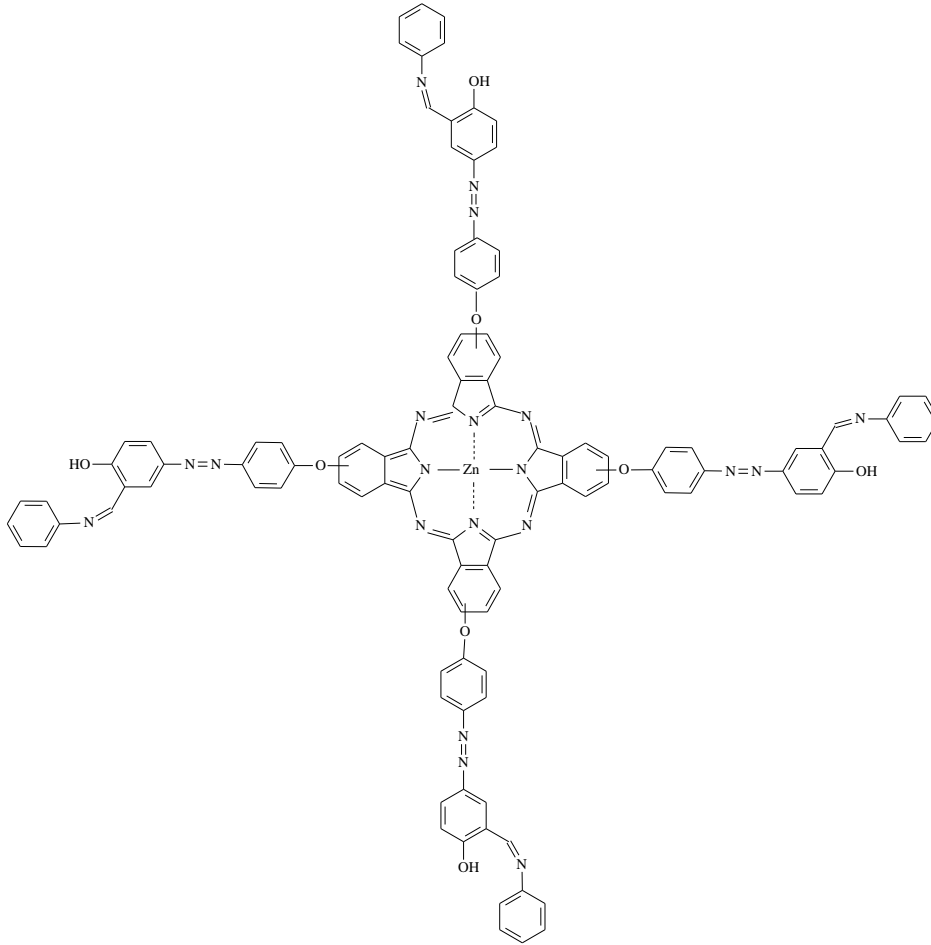
Şekil 91. Bileşik 1a'nın MS-TOF spektrumu (DMSO)



Şekil 92. Bileşik 1a'nın FT-IR spektrumu



### 3.4. Çinko Ftalosiyanın (2a)'ya ait Bulgular

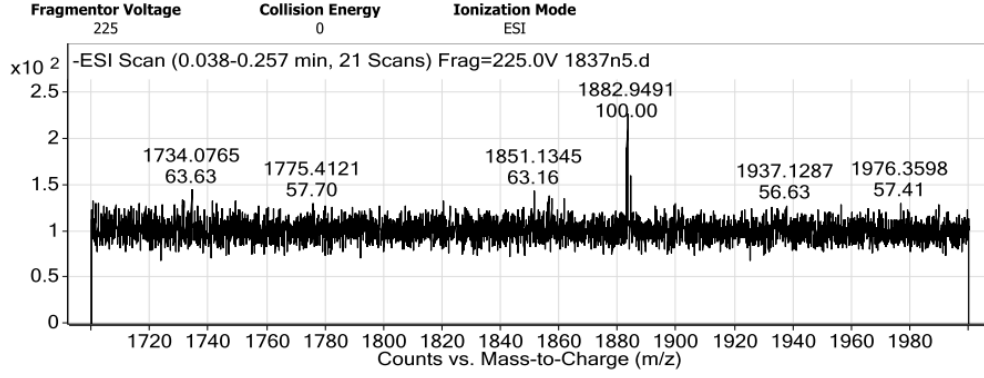


<b>Ürün</b>	:C <sub>108</sub> H <sub>68</sub> N <sub>20</sub> O <sub>8</sub> Zn
<b>Molekül ağırlığı</b>	:1839.2 g/mol
<b>Renk</b>	:Yeşil
<b>Erime noktası</b>	:> 200 °C
<b>Verim</b>	:% 56
<b>Çözünürlük</b>	:DMF, DMSO
<b>MS (m/z, DMSO)</b>	:1882.94 [M+2Na-2H] <sup>+</sup>
<b>FTIR (v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>)</b>	:3062 (OH), 2933, 1719 (C=N), 1585, 1473 (N=N), 1224, 1084, 1149, 1084, 1041 837.
<b><sup>1</sup>H-NMR ( 400 MHz, DMSO)</b>	:11.02 (s, OH), 8.61 (s, HC=N), 8.30-7.62 (48H, m, ArCH)

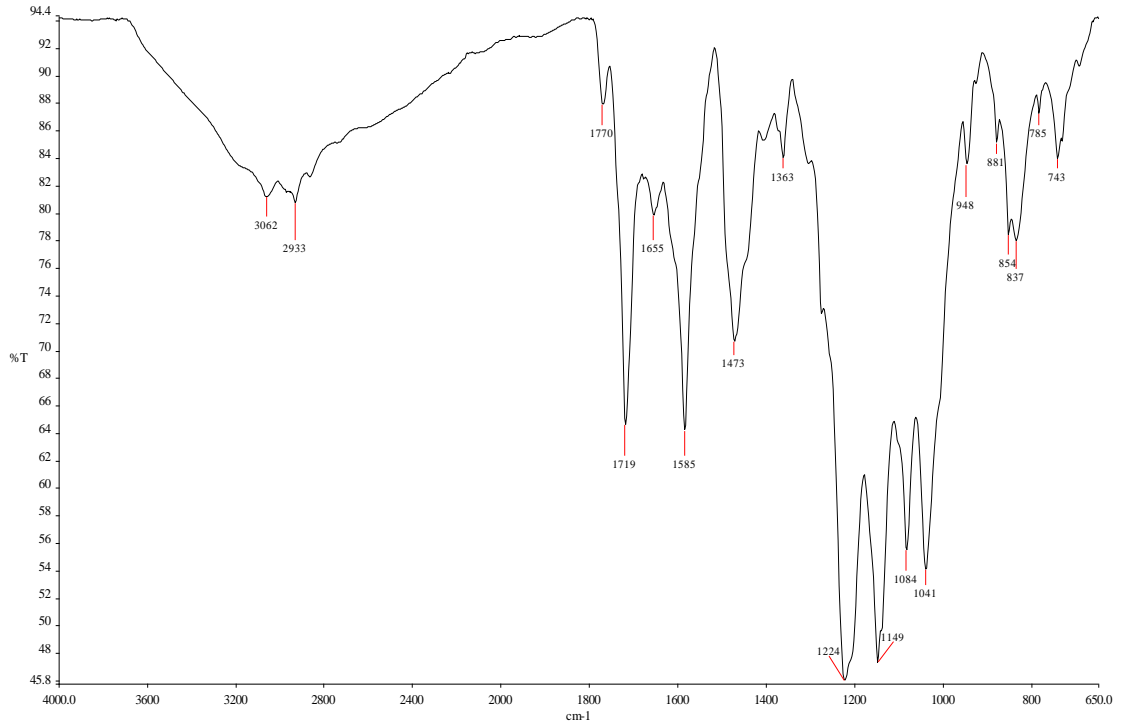
UV/Vis ( $\lambda_{\max}$  /nm, DMSO)

: 356, 614, 684

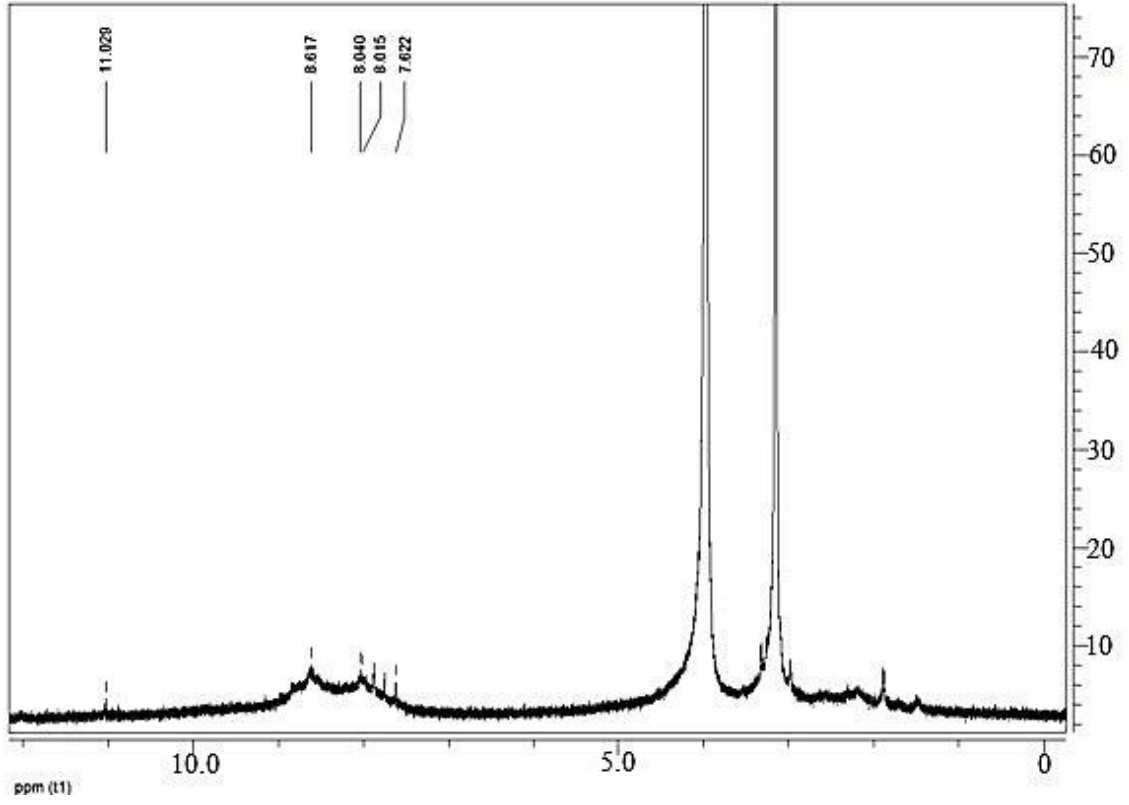
### User Spectra



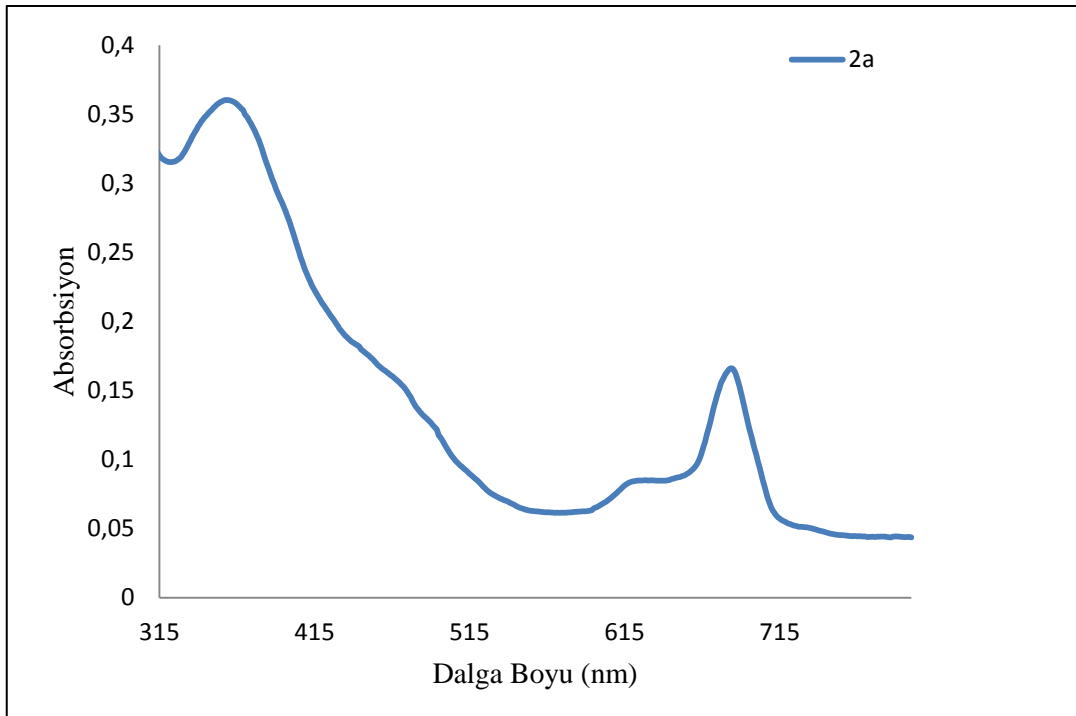
Şekil 95. Bileşik 2a'nın MS-TOF spektrumu (DMSO)



Şekil 96. Bileşik 2a'nın FT-IR spektrumu



Şekil 97. Bileşik 2a'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (DMSO)



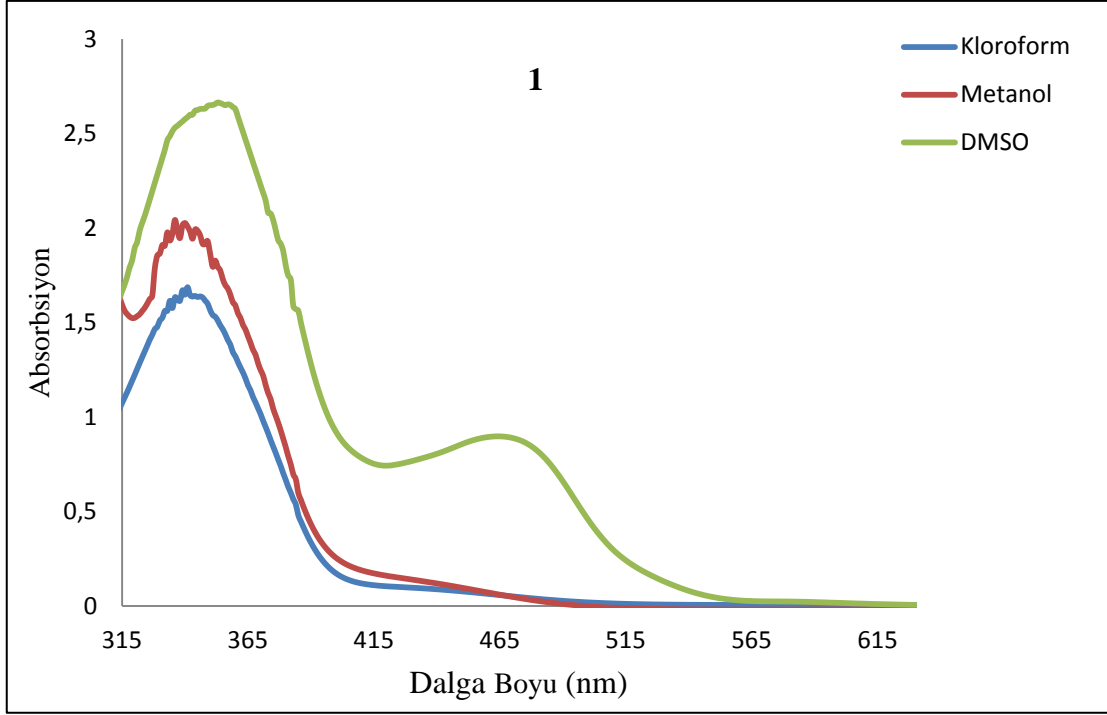
Şekil 98. Bileşik 2a'nın UV/Vis spektrumu (DMSO)



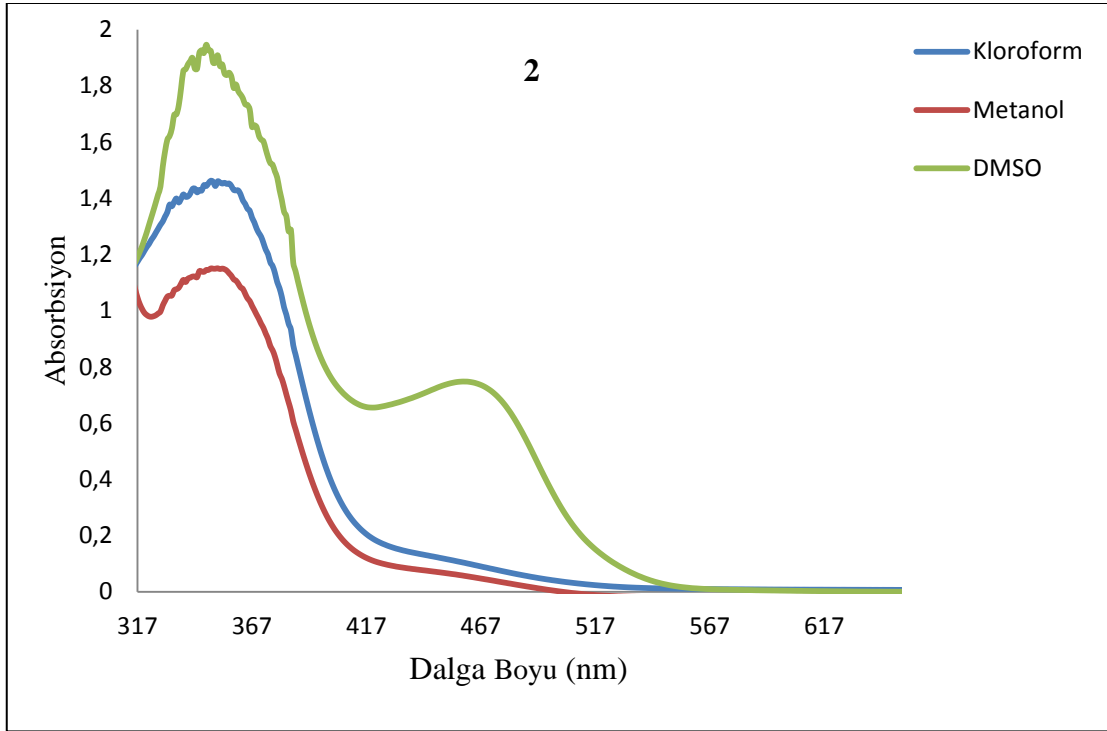
### 3.5. Solvatokromik ve Halokromik Özelliklerle İlgili Bulgular

**Tablo 1.** Solvatokromik ve halokromik özelliklere ait UV/Vis spektrum verileri

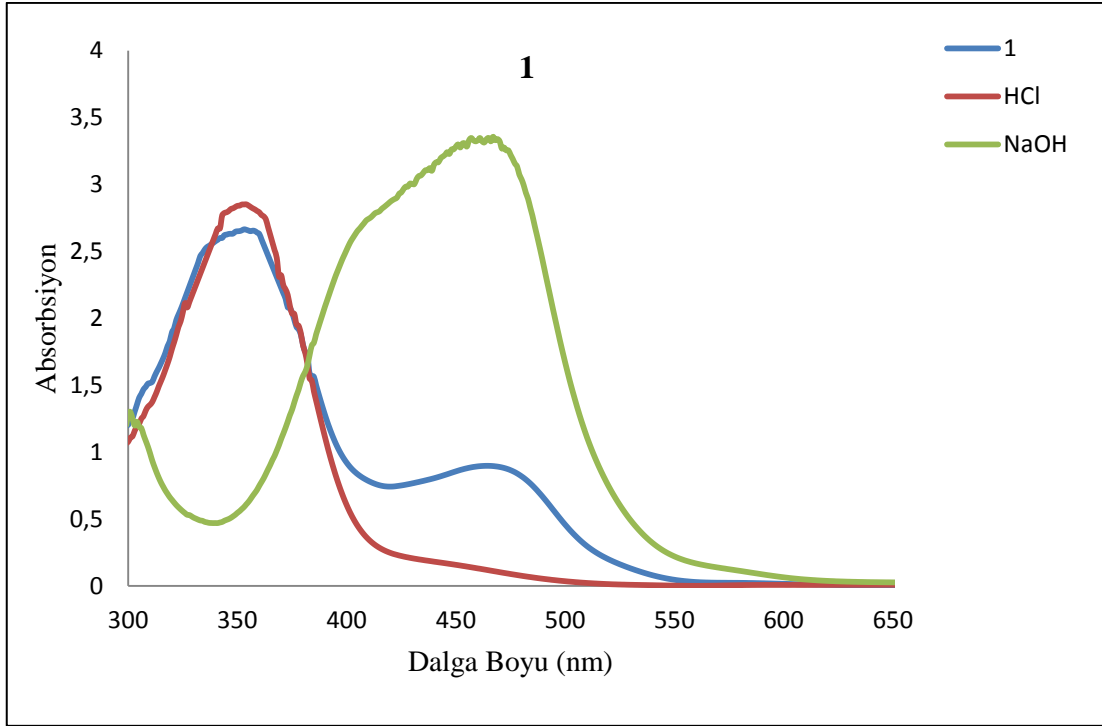
<b>Bileşik</b>	<b>DMSO /<math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Metanol /<math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Kloroform/<math>\lambda</math>(nm)</b>
<b>1</b>	353, 465	344	340
<b>1+HCl</b>	355	353	
<b>1+NaOH</b>	461	390	
<b>2</b>	348, 464	354	352
<b>2+HCl</b>	355	351	
<b>2+NaOH</b>	462	405	
<b>1a</b>	356, 617, 682		
<b>1a+HCl</b>	356, 613, 684, 725		
<b>1a+NaOH</b>	468, 614, 683		
<b>2a</b>	356, 614, 684		
<b>2a+HCl</b>	356, 610, 682, 721		
<b>2a+NaOH</b>	480, 683		



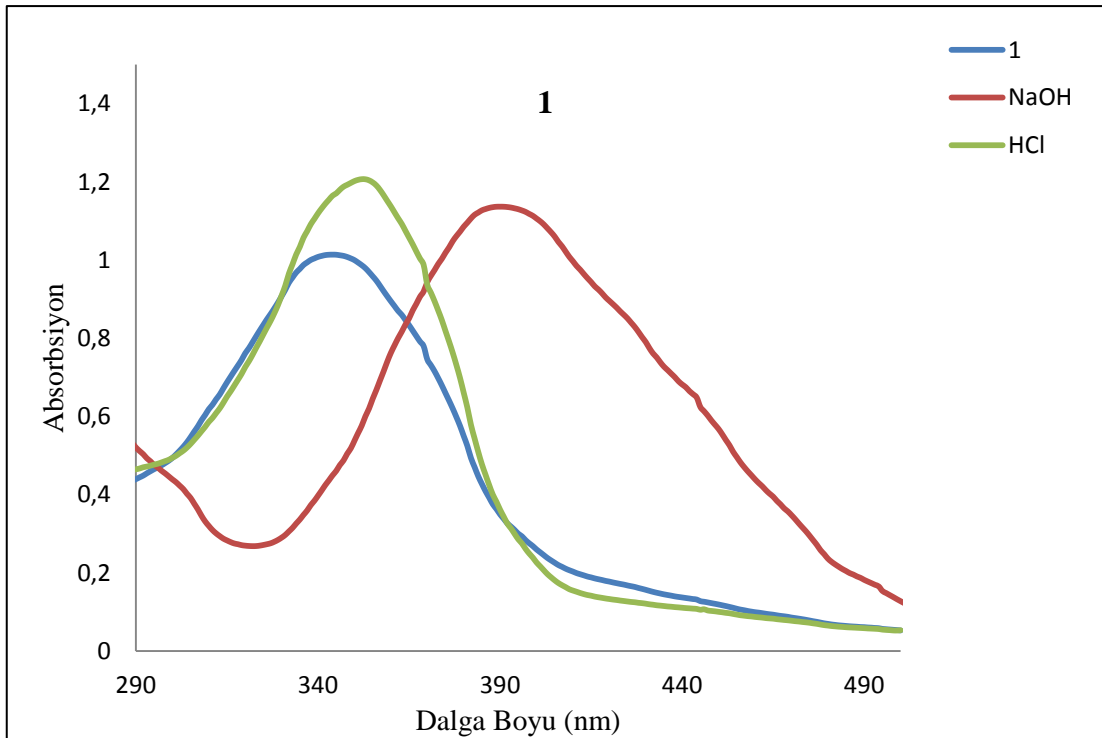
Şekil 99. Bileşik 1'in farklı çözücülerde gözlenen UV/Vis spektrumları



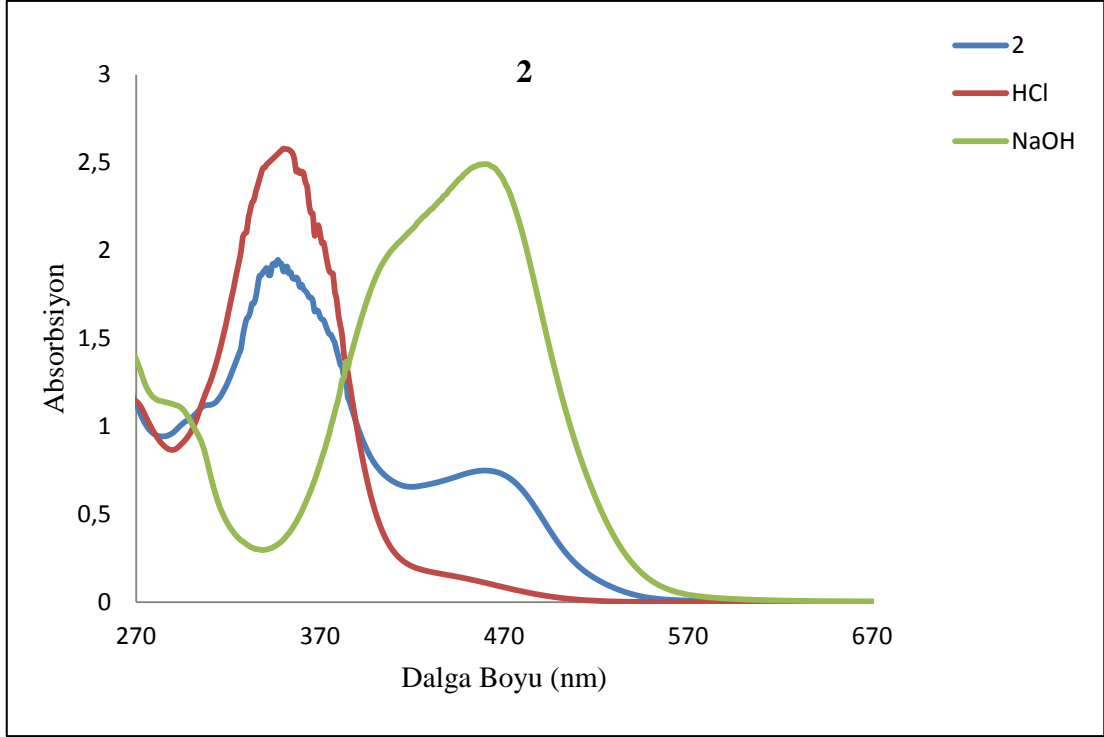
Şekil 100. Bileşik 2'nin farklı çözücülerde gözlenen UV/Vis spektrumları



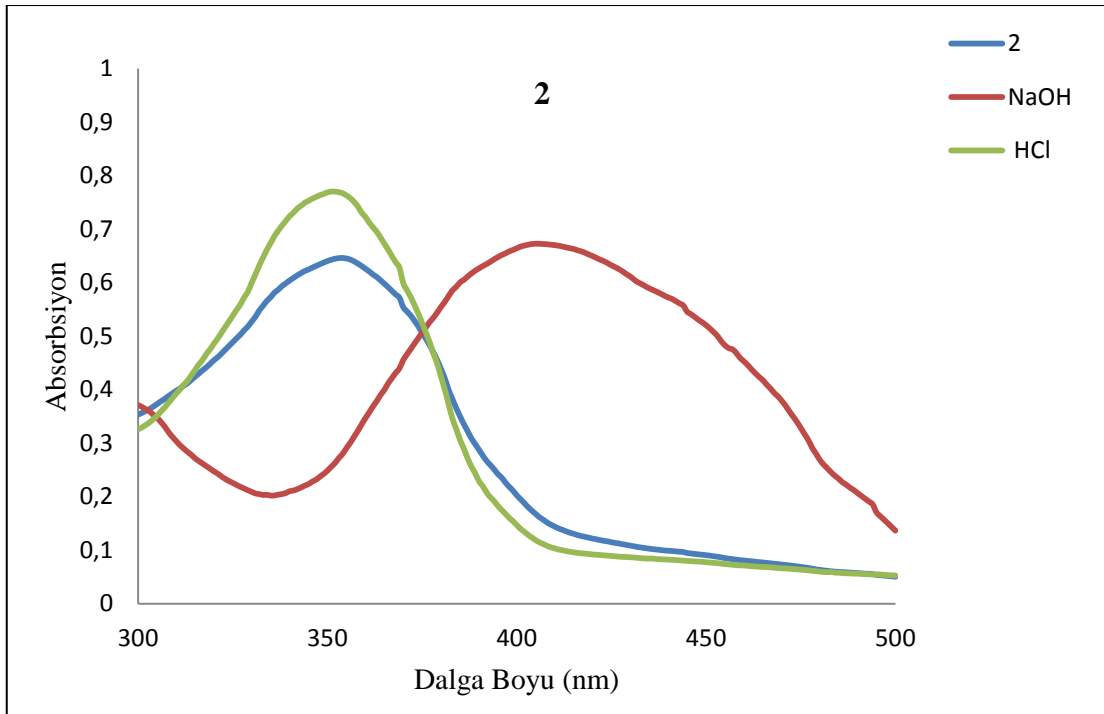
Şekil 101. Bileşik 1'in asit-baz değişimine karşı UV/Vis spektrumu (DMSO)



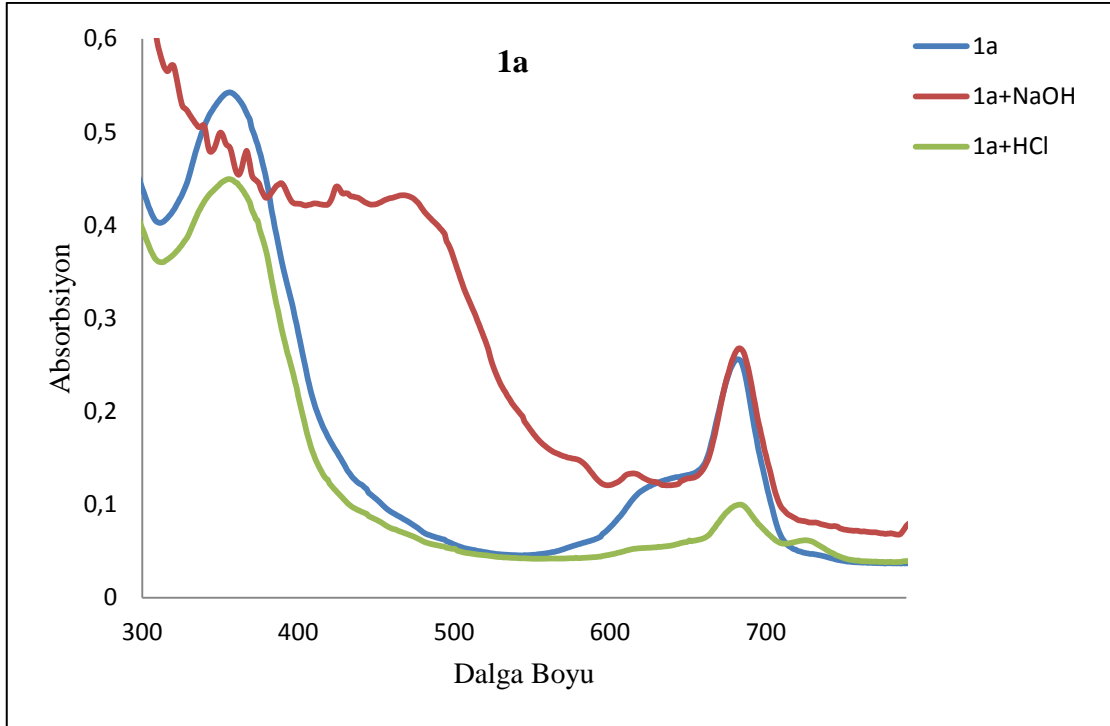
Şekil 102. Bileşik 1'in asit-baz değişimine karşı UV/Vis spektrumu (metanol)



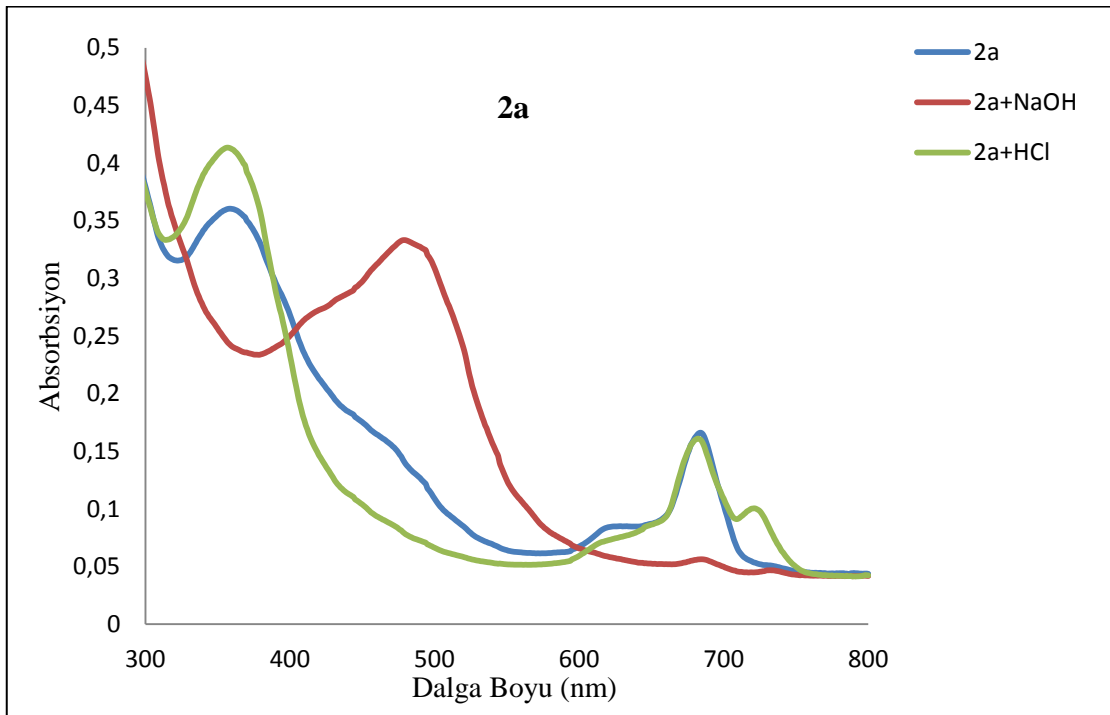
Şekil 103. Bileşik 2'nin asit- baz değişimine karşı UV/Vis spektrumu (DMSO)



Şekil 104. Bileşik 2'nin asit- baz değişimine karşı UV/Vis spektrumu (metanol)



Şekil 105. Bileşik 1a'nın asit- baz değişimine karşı UV/Vis spektrumu (DMSO)

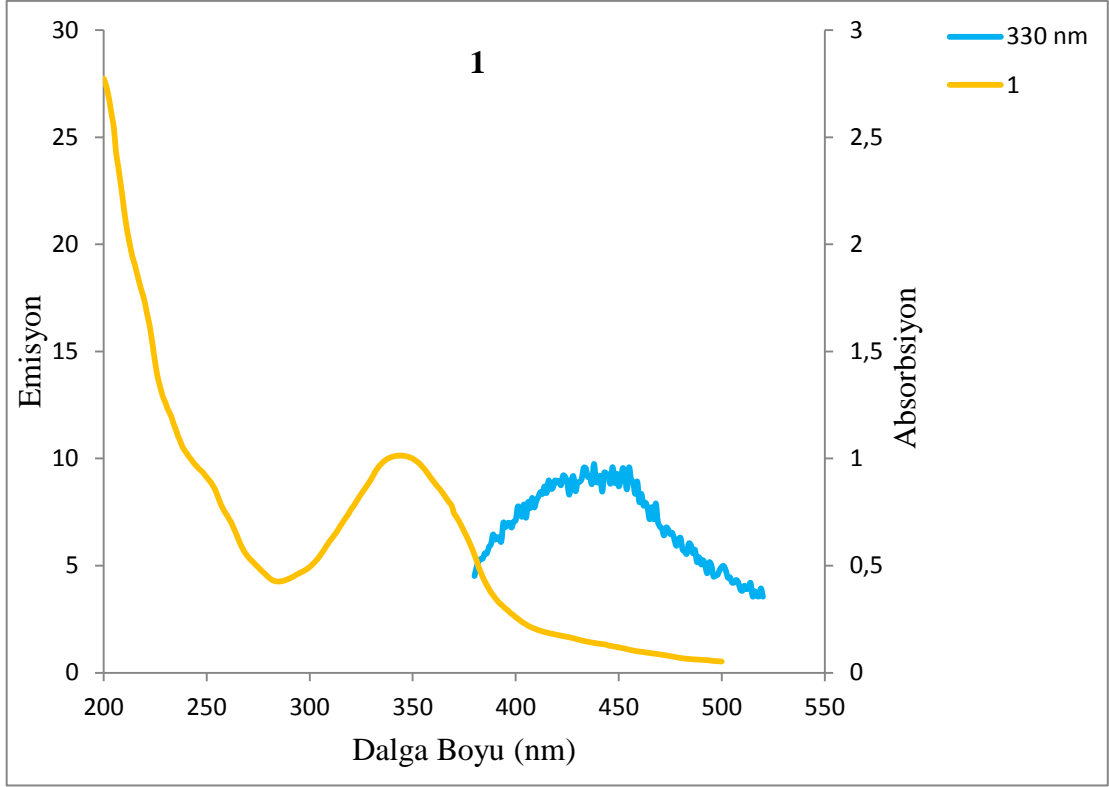


Şekil 106. Bileşik 2a'nın asit- baz değişimine karşı UV/Vis spektrumu (DMSO)

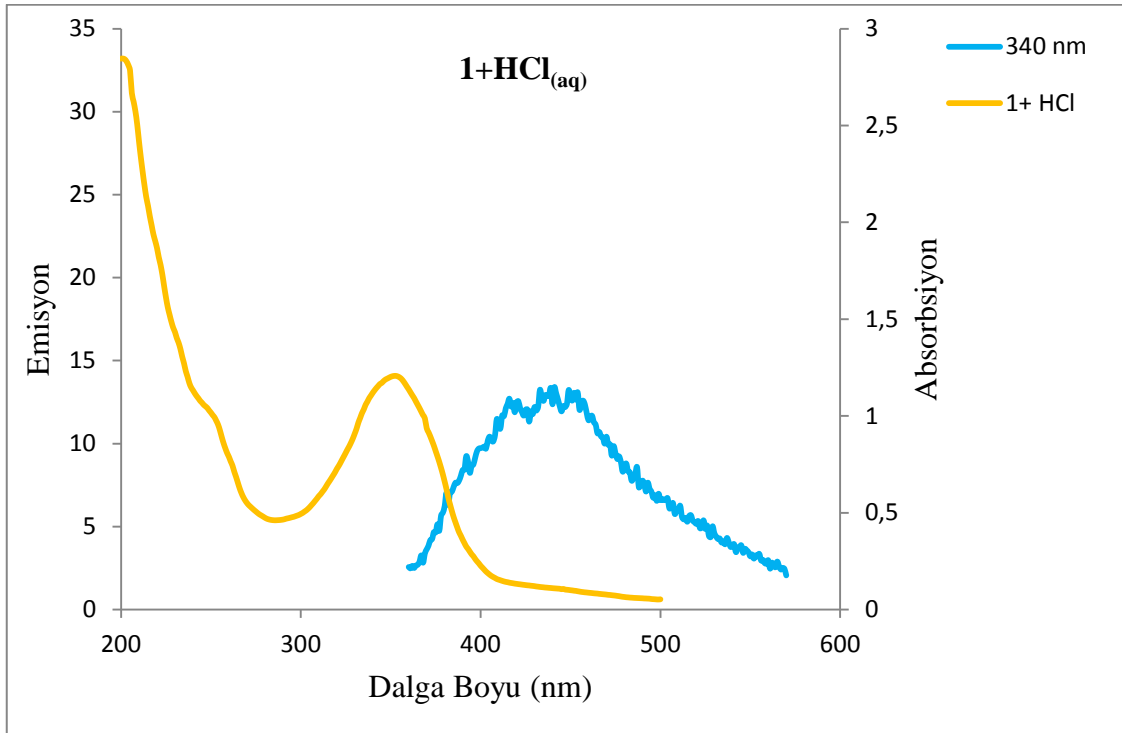
### 3.6. Floresans Özelliklerle İlgili Bulgular

**Tablo 2.** Bileşiklerin floresans özelliklerine ait emisyon spektrumu verileri

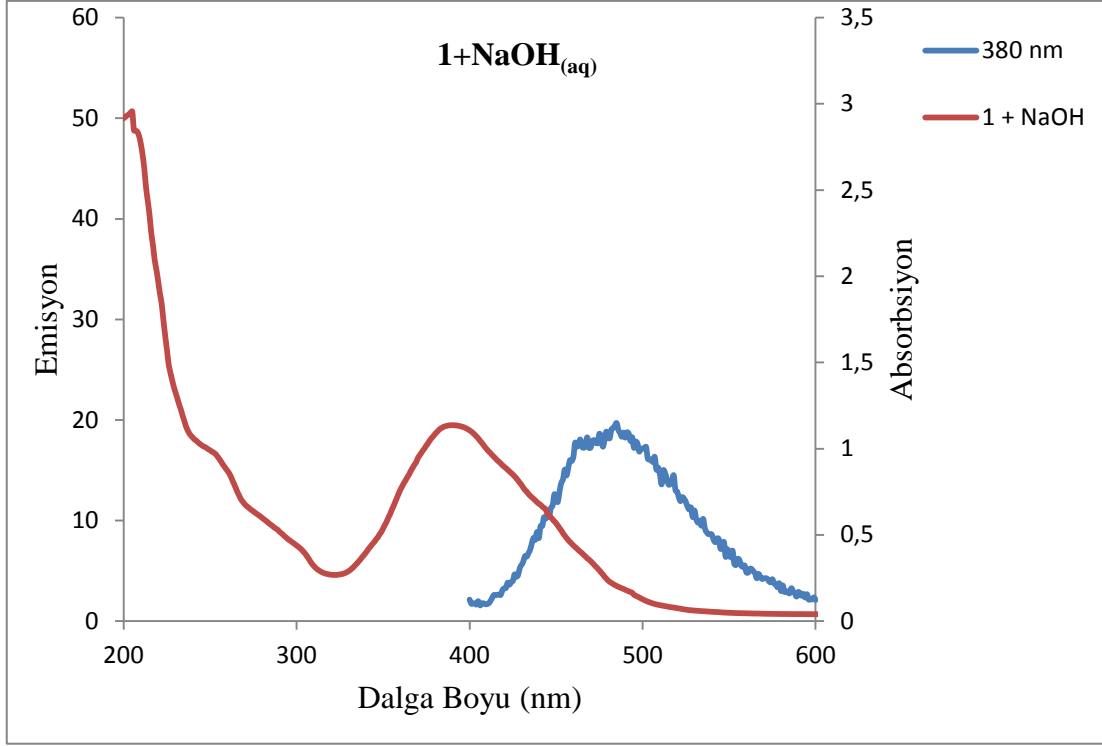
<b>Bileşik</b>	<b><math>\lambda_{\text{Absorbsiyon}}</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_{\text{Uyarılma}}</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_{\text{Emisyon}}</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_{\text{Stokeskayma}}</math> (nm)</b>
<b>1</b>	344	330	438	94
<b>1 + HCl</b>	353	340	442	89
<b>1 + NaOH</b>	390	380	485	95
<b>2</b>	354	320	413	59
<b>2 + HCl</b>	351	320	450	99
<b>2 + NaOH</b>	405	380	502	97
<b>1a</b>	356, 617, 682	340(B) 660(Q)	(B) 450, 691 (Q) 691	94, 9 9
<b>1a + HCl</b>	356, 613, 684, 725	340(B) 660(Q)	(B) 450, 710 (Q) 709	94, 26 25
<b>1a + NaOH</b>	468, 614, 683	440(B)	(B) 526	58
<b>2a</b>	356, 614, 684	340(B) 660(Q)	(B) 442, 692 (Q) 691	86, 9 8
<b>2a + HCl</b>	356, 610, 682, 721	340(B) 660(Q)	(B) 427, 710 (Q) 709	71, 27 26
<b>2a + NaOH</b>	480, 683	440(B)	(B) 518	38



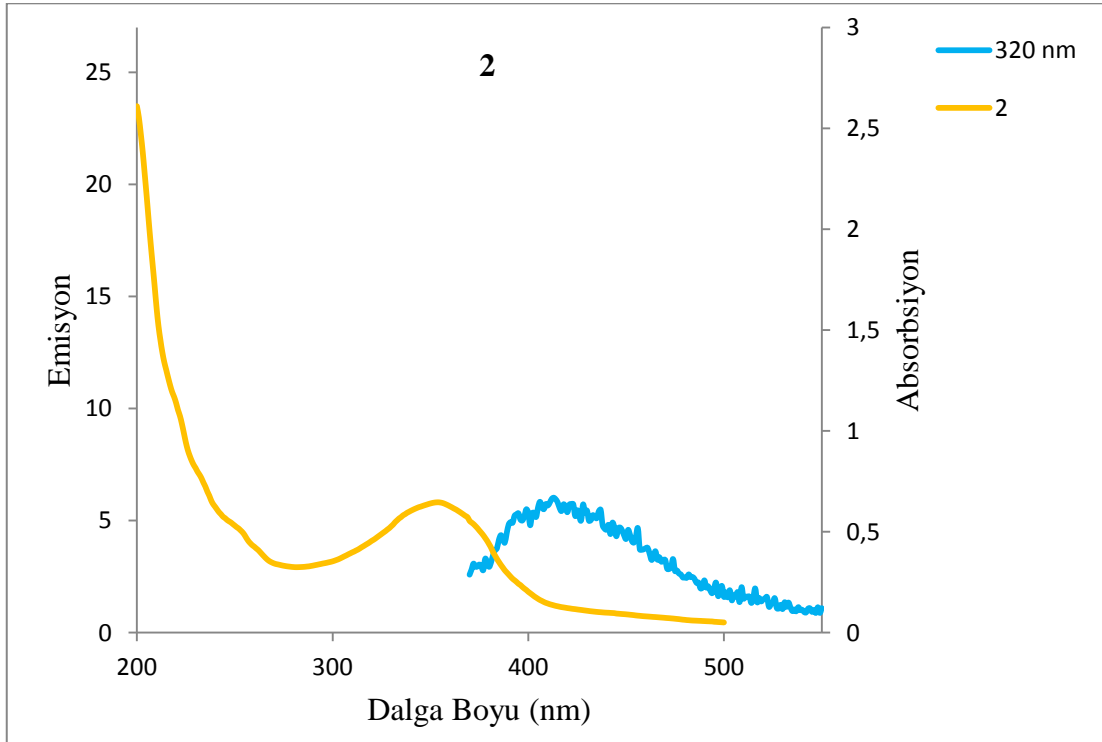
**Şekil 107.** Bileşik 1'in absorpsiyon ve 330 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (metanol)



**Şekil 108.** Bileşik 1'in asidik ortamda absorpsiyon ve 340 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (metanol)

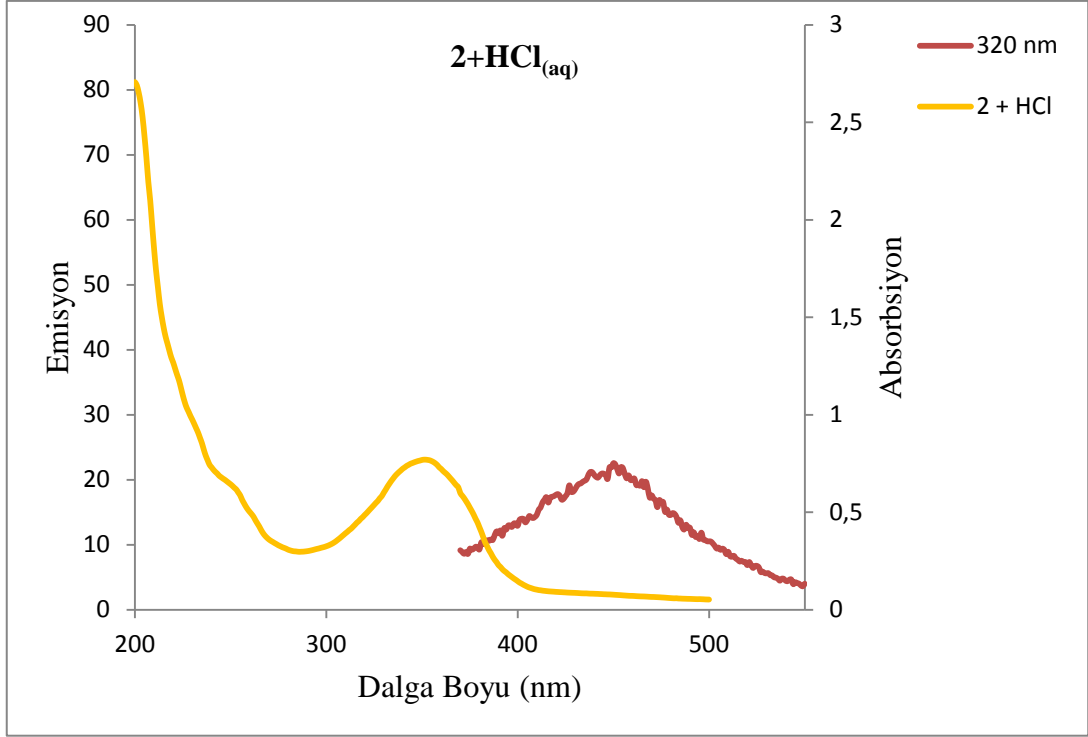


**Şekil 109.** Bileşik 1'in bazik ortamda, absorpsiyon ve 380 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (metanol)

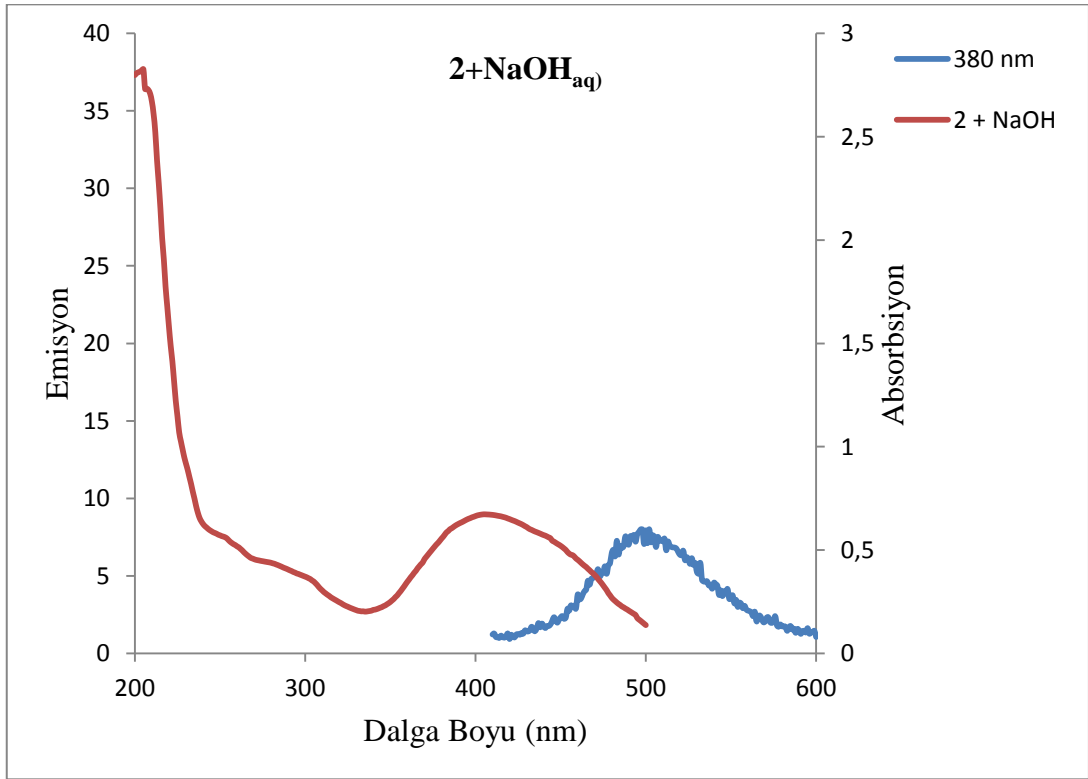


**Şekil 110.** Bileşik 2'nin absorpsiyon ve 320 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (metanol)

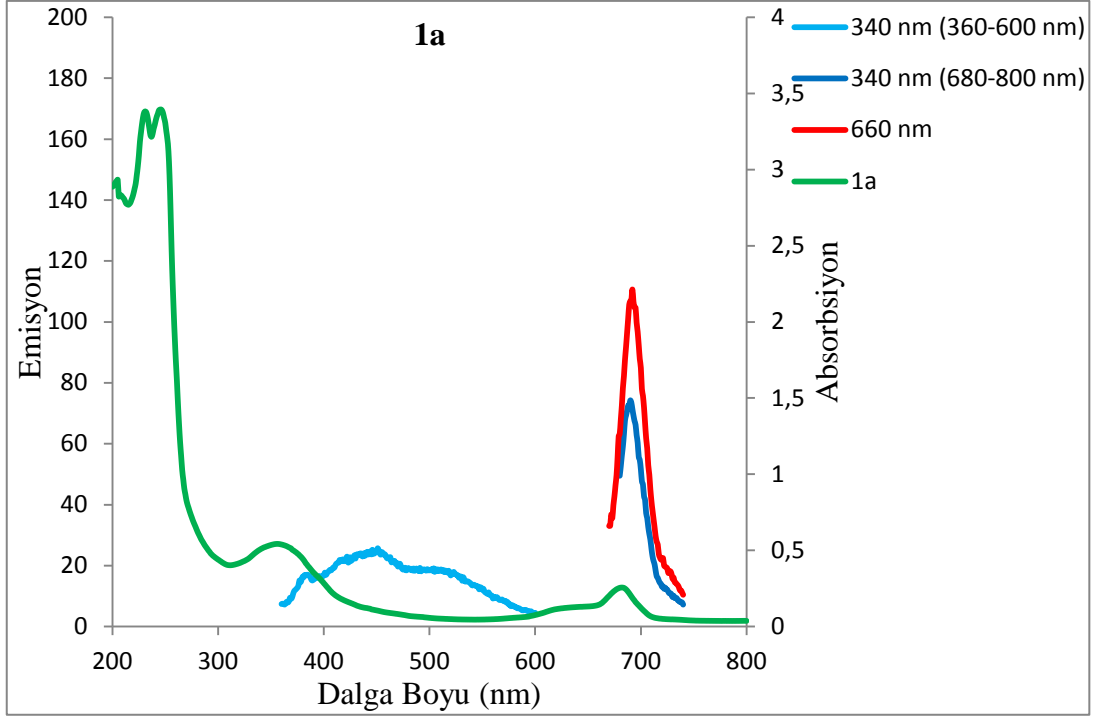




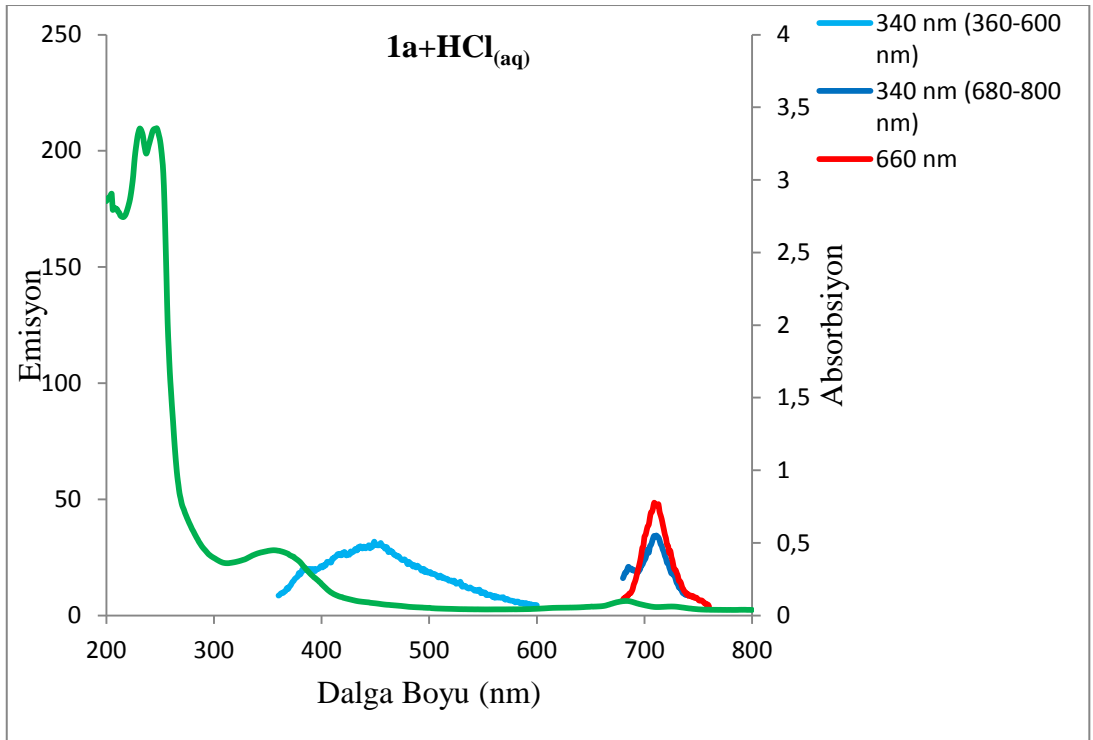
**Şekil 111.** Bileşik 2'nin asidik ortamda, absorpsiyon ve 320 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (metanol)



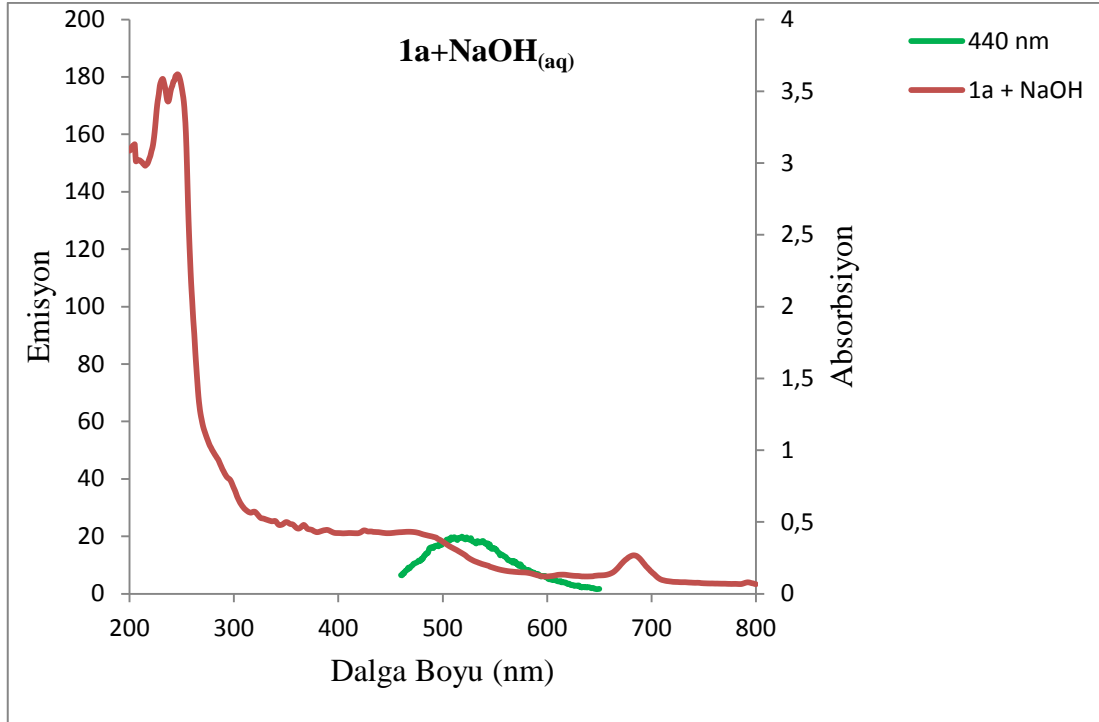
**Şekil 112.** Bileşik 2'nin bazik ortamda, absorpsiyon ve 380 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (metanol)



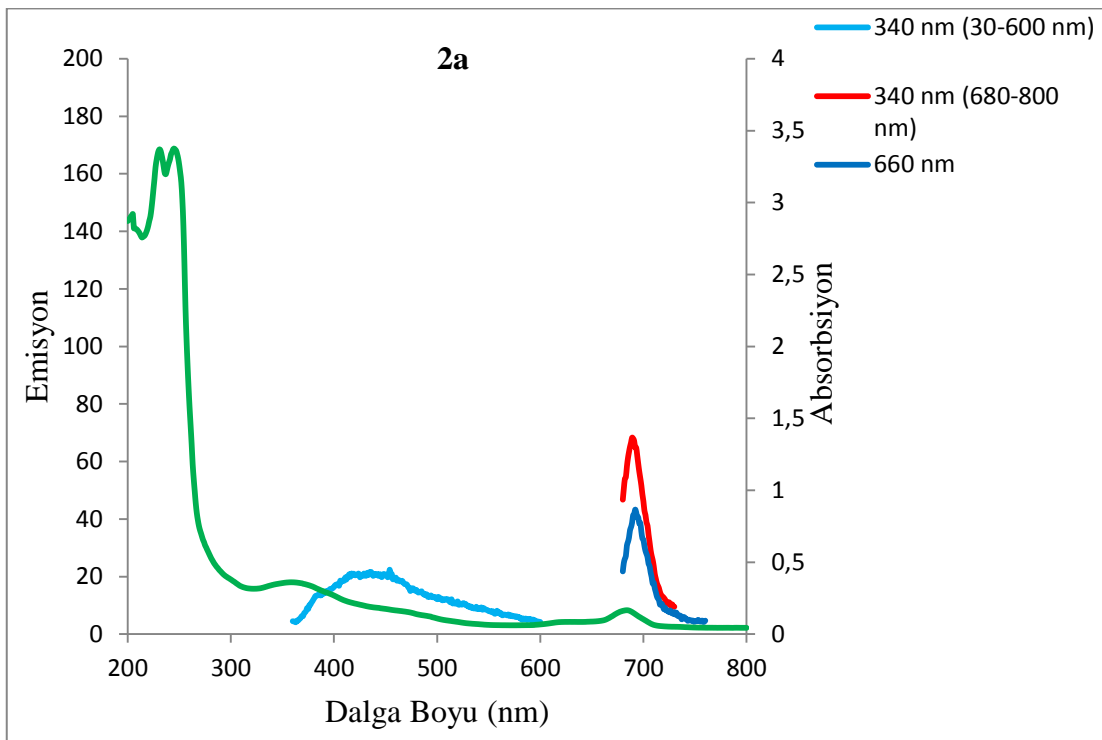
**Şekil 113.** Bileşik 1a'nın absorpsiyon, 340 ve 660 nm'de uyarılmalarına ait emisyon spektrumları (DMSO)



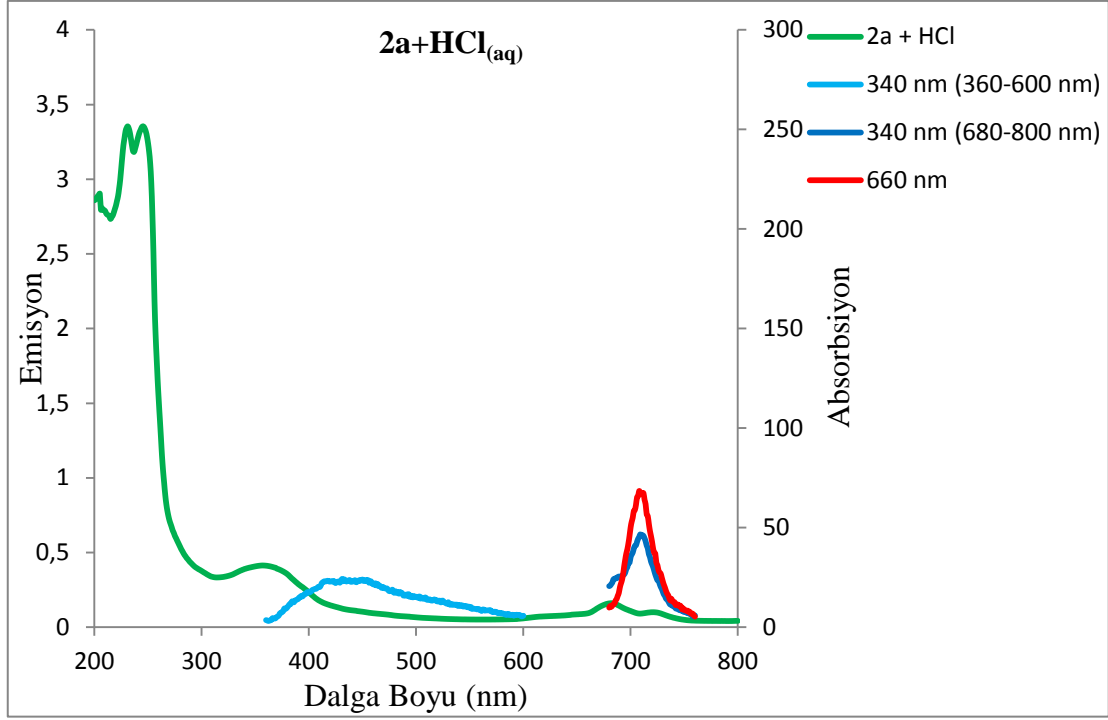
**Şekil 114.** Bileşik 1a'nın asidik ortamda absorpsiyon, 340 ve 660 nm'de uyarılmalarına ait emisyon spektrumları (DMSO)



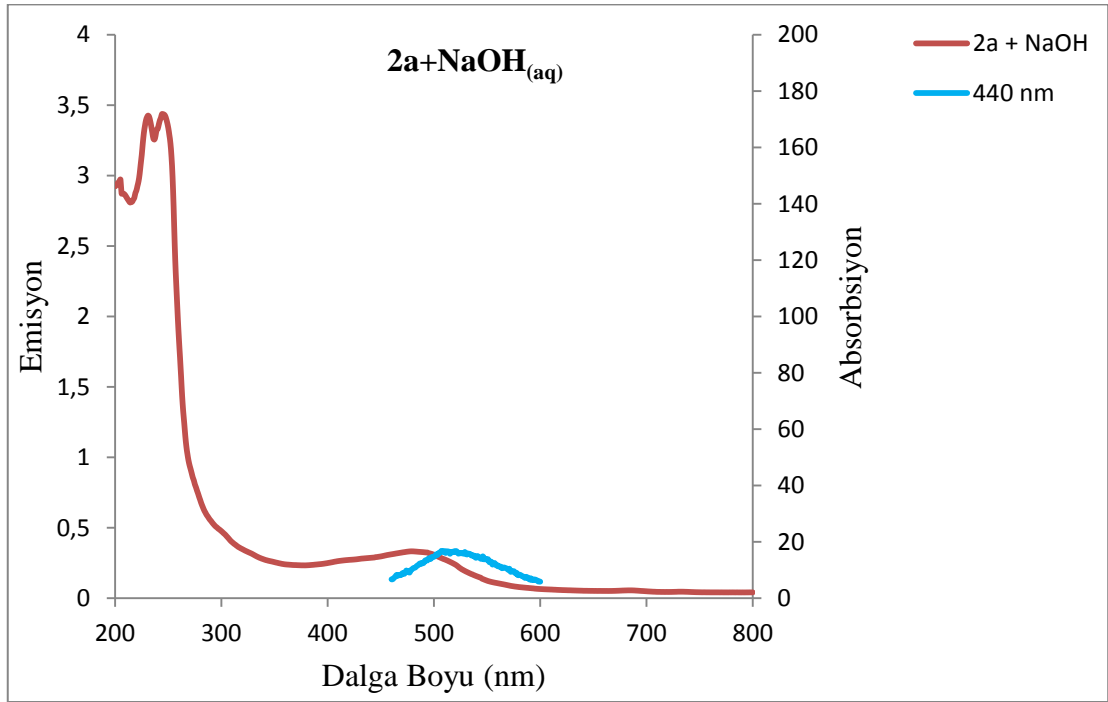
**Şekil 115.** Bileşik 1a'nın bazik ortamda absorpsiyon ve 440 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (DMSO)



**Şekil 116.** Bileşik 2a'nın absorpsiyon, 340 ve 660 nm'de uyarılmalarına ait emisyon spektrumları (DMSO)



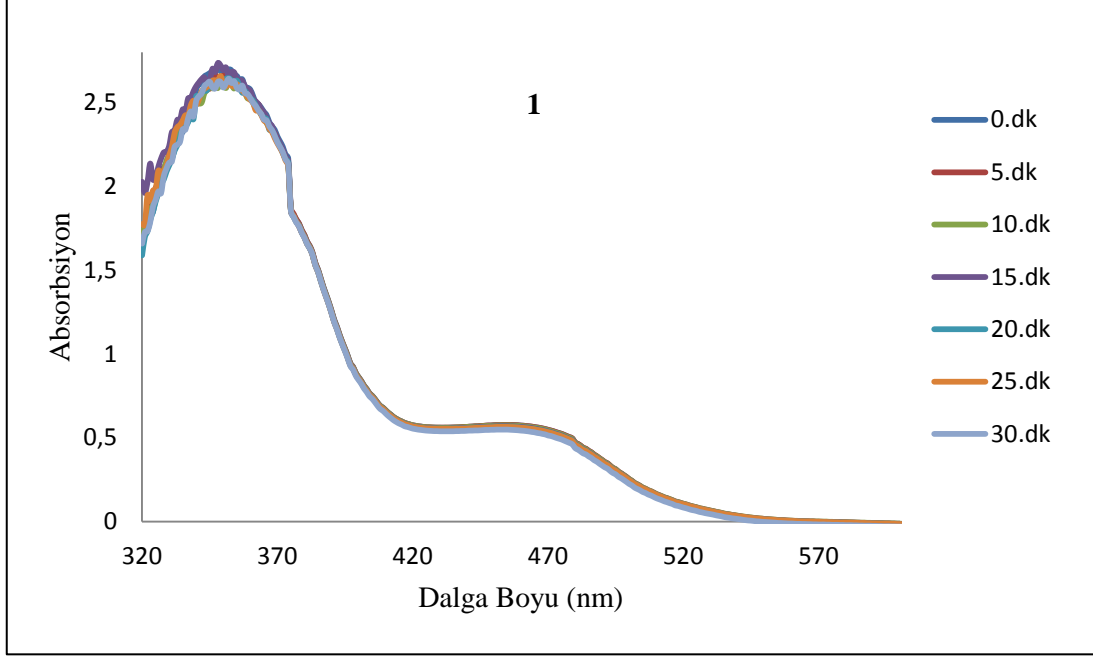
**Şekil 117.** Bileşik 2a'nın asidik ortamda absorpsiyon, 340 ve 660 nm'de uyarılmalarına ait emisyon spektrumları (DMSO)



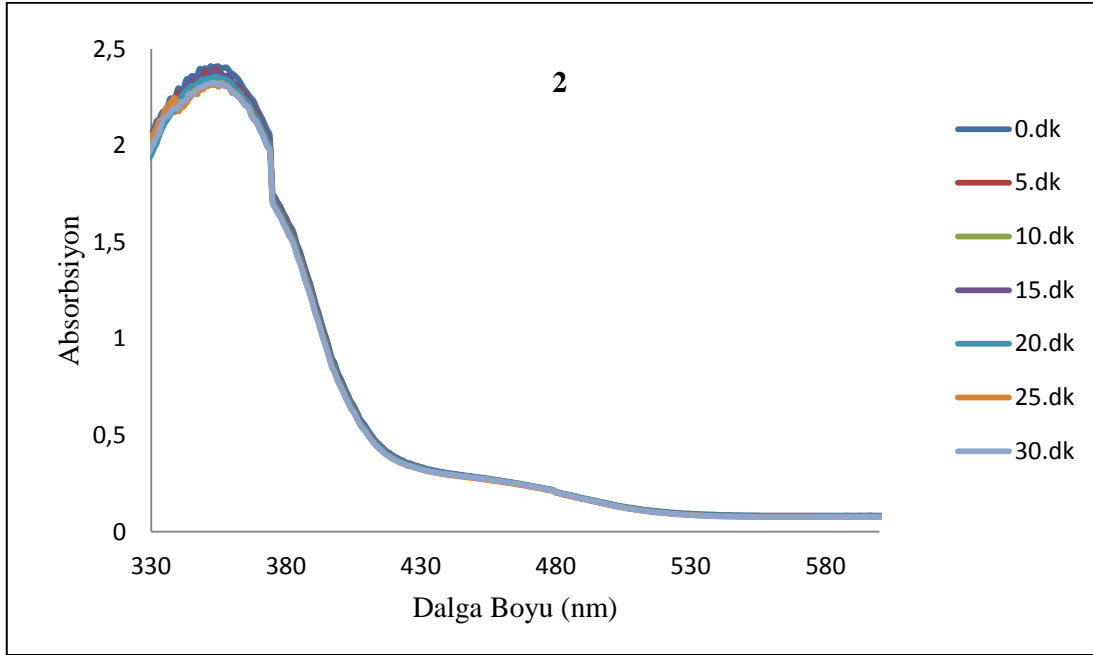
**Şekil 118.** Bileşik 2a'nın bazik ortamda absorpsiyon ve 440 nm'de uyarılmasına ait emisyon spektrumu (DMSO)

### 3.7. Fotokimyasal Çalışmaların Bulguları

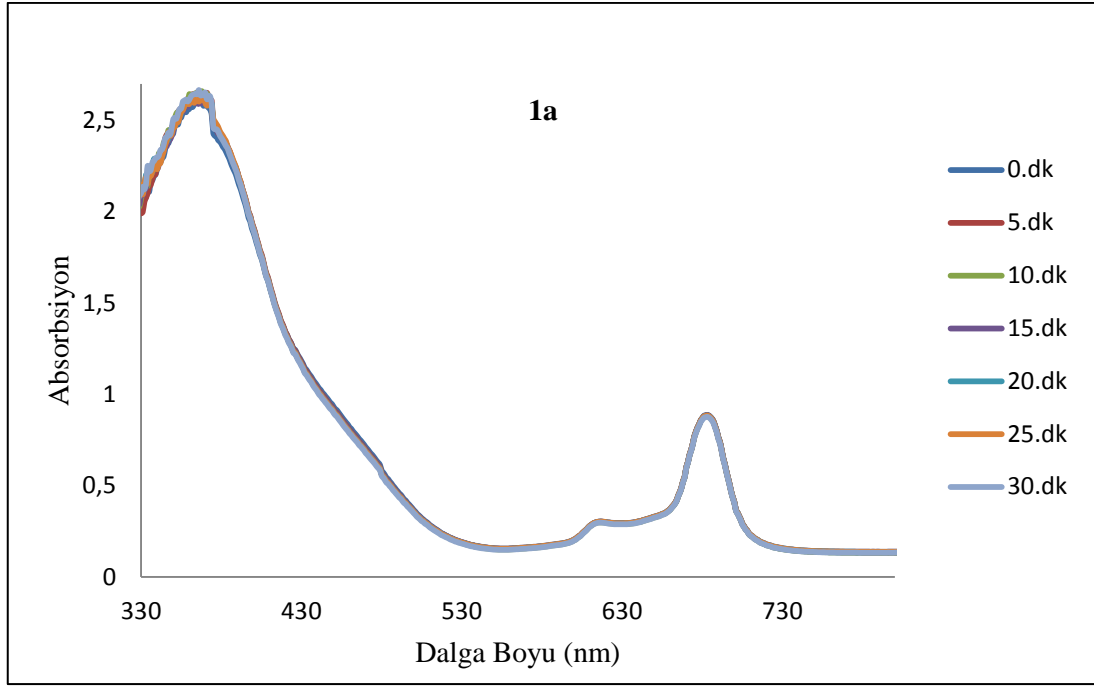
#### 3.7.1. Fotobozunma Çalışmalarına Ait Bulgular



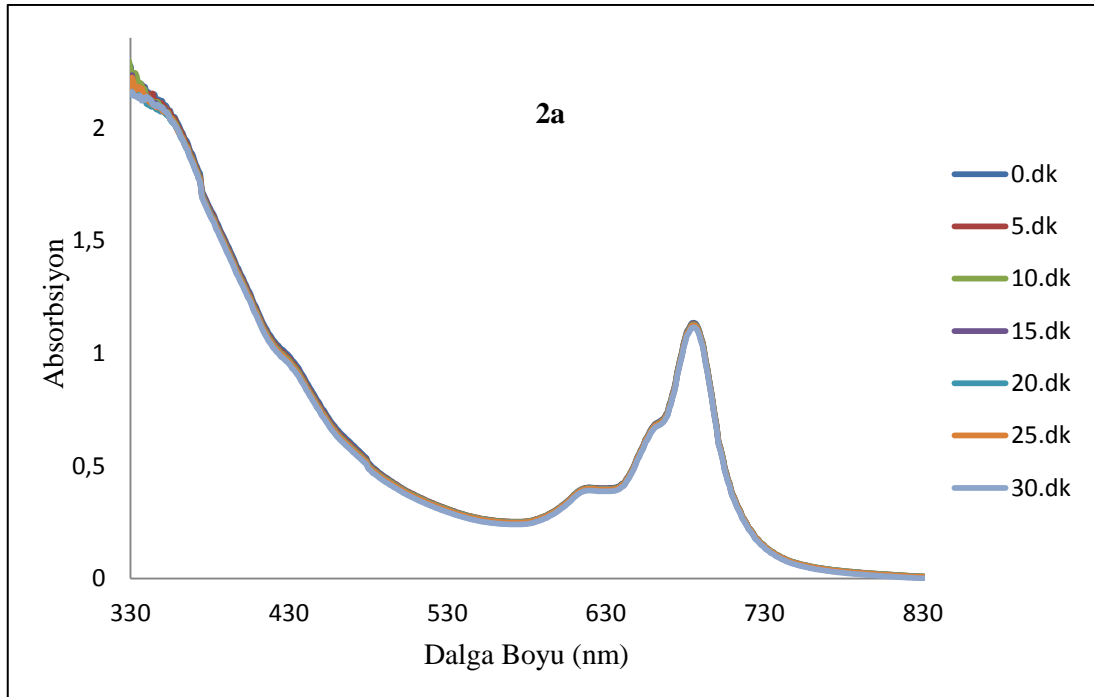
Şekil 119. Bileşik 1'in fotobozunma UV/Vis spektrumu değişimi (DMSO)



Şekil 120. Bileşik 1'in fotobozunma UV/Vis spektrumu değişimi (DMSO)



**Şekil 121.** Bileşik 1a'nın fotobozunma UV/Vis spektrumu değişimi (DMSO)

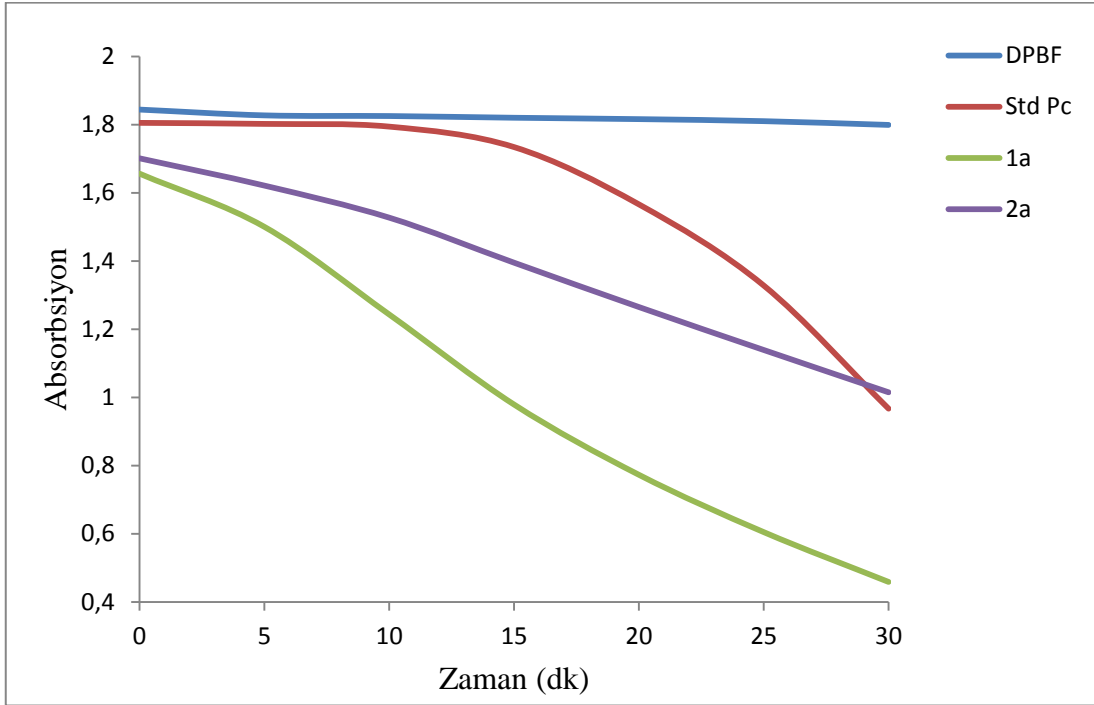


**Şekil 122.** Bileşik 2a'nın fotobozunma UV/Vis spektrumu değişimi (DMSO)

### 3.7.2. Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi_{\Delta}$ ) Bulguları

**Tablo 3.** Ftalosiyenin bileşikleri 1a, 2a ve Std Pc'nin singlet oksijen kuantum verimleri

Bileşik	$\Phi_{\Delta}$
Std Pc	0.67
1a	0.95
2a	0.54



**Şekil 123.** DPPF çözeltisinin, ftalosiyenin bileşikleri 1a, 2a ve Std Pc'nin varlığında 417 nm'de absorbans değişim grafiği (DMSO)

#### 4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında literatürde bulunmayan azo ve imin gruplarını aynı anda içeren ftalonitril ve ftalosiyanın bileşikleri sentezlenip açık yapıları FTIR, UV/Vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS gibi spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.

Yapılan çalışma, azo ve imin gruplarını içeren ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlendiği ve çeşitli özelliklerinin incelendiği literatürdeki ilk çalışma olduğundan ileride yapılacak çalışmalara öncü ve kaynak olma niteliğindedir.

##### 4.1. Bileşik 1'in Karakterizasyonu

Bileşik 1, 4-(4-aminofenoksi)ftalonitril bileşiğinin salisilaldehit ile diazo kenetleme tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 4-(4-aminofenoksi)ftalonitrilin (-NH<sub>2</sub>) grubuna ait 3453-3373 cm<sup>-1</sup>'deki piklerin kaybolduğu, 1481 cm<sup>-1</sup>'de azo (-N=N-) ve 1648 cm<sup>-1</sup>'deki (C=O) grubu piklerinin olduğu gözlenmektedir. Bileşik 1'in yapısında -OH grubu bulunmasına rağmen FT-IR spektrumunda 3200-3500 cm<sup>-1</sup>'de pik gözlenmemiştir. Bunun nedeni -OH grubunun hidrojeni ile orto konumundaki (C=O) grubunun oksijeni arasındaki H-bağı etkileşiminin olmasıdır (Karaca, 2010). (C=O) grubu FT-IR frekansının yaklaşık 1700 cm<sup>-1</sup> gibi beklenen değer yerine 1648 cm<sup>-1</sup>'de görülmesi H-bağı etkileşiminin bir sonucudur (Şekil 79) (Khanmohammadi ve Darvishpour, 2009). Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde, aldehit (HC=O) protonuna ait sinyal 10.41 ppm'de ve H-bağı yapan (OH) protonuna ait sinyal piki 11.63 ppm'de görülmektedir (Şekil 81) (Nejati vd., 2009). Aromatik protonların sinyalleri öngörülen yapıyla uyum içindedir (şekil 82). Bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. Nitril (C≡N) karbonlarına ait sinyal pikleri 116.28 ve 115.77 ppm'de, (C=O) karbonuna ait sinyal piki ise 190.92 ppm'de görülmektedir (Şekil 83). Bileşiğin kütle spektrumuna bakıldığında 391.2 [M+Na]<sup>+</sup> moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 80). Spektroskopik sonuçlar bileşik 1 için önerilen yapının varlığını doğrulamaktadır.



#### 4.2. Bileşik 2'nin Karakterizasyonu

Bileşik 2, bileşik 1'in anilin ile Schiff bazı reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 1619  $\text{cm}^{-1}$ 'de imin (C=N), 1482  $\text{cm}^{-1}$ 'de azo (N=N) gruplarına ait pikler görülmektedir. Bileşik 2'nin yapısında -OH grubu bulunmasına rağmen FT-IR spektrumunda 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ 'de pik gözlenmemiştir. Bunun nedeni -OH grubunun hidrojeni ile orto konumundaki (C=N) grubunun oksijeni arasındaki H-bağı etkileşiminin olmasıdır (Karaca, 2010). (C=N) grubu FT-IR frekansının yaklaşık 1650  $\text{cm}^{-1}$  gibi beklenen değer yerine 1619  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmesi H-bağı etkileşiminin bir sonucudur (Şekil 85) (Bilgiç, 2008). Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde, imin ( $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N}$ ) protonuna ait sinyal 9.15 ppm'de ve H-bağı yapan (OH) protonuna ait sinyal piki 13.84 ppm'de görülmektedir (Şekil 87). Aromatik protonların sinyalleri öngörülen yapıyla uyum içindedir (Şekil 88). Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. Nitril (C $\equiv$ N) karbonlarına ait sinyal pikleri 116.29 ve 115.79 ppm'de, imin (C=N) karbonuna ait sinyal piki ise 164.27 ppm'de görülmektedir (Şekil 89) (Odabaşoğlu vd., 2007). Bileşiğin kütle spektrumuna bakıldığında 444.42  $[\text{M}+1]^+$  moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 86). Spektroskopik sonuçlar bileşik 2 için önerilen yapının varlığını doğrulamaktadır.

#### 4.3. Ftalosiyanın Bileşikleri 1a ve 2a'nın Karakterizasyonu

Ftalosiyanın bileşikleri 1a ve 2a, bileşik 1 ve 2'nin  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ile birlikte DMF içerisinde mikrodalga yardımcı sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Ftalosiyanın bileşiklerini elde etmek için başlangıç maddesi olarak ftalonitril bileşiklerinin kullanılmasının avantajı, ftalosiyanın bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında başlangıç maddelerine ait 2250-2200  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki keskin nitril (C $\equiv$ N) piklerinin kaybolmasının kolaylıkla gözlemlenebilmesidir. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, bileşik 1 ve 2'nin sırasıyla 2232  $\text{cm}^{-1}$  ve 2234  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen (C $\equiv$ N) piklerinin kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuç ftalonitril bileşiklerinin siklotetramerizasyonunun sonucunda ftalosiyanın bileşiklerinin elde edildiğini doğrulamaktadır (Leznoff vd., 1994). Ftalosiyanın bileşiklerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yayvan OH pikleri görülmektedir. Bu yayvan

piklerin sebebi ftalosiyanin bileşiklerinin, başlangıç maddelerinde görülmeyen, moleküller arası H-bağı etkileşimi yapmasının bir sonucu şeklinde yorumlanmaktadır. Ftalosiyanin bileşikleri 1a ve 2a'nın FT-IR spektrumlarında sırasıyla  $1715\text{ cm}^{-1}$  (C=O) (Şekil 92) ve  $1719\text{ cm}^{-1}$  (C=N) (Şekil 96) piklerinin gözlenmesinin nedeni, moleküller arası H-bağı etkileşiminin karbonil ve imin grupları bağ kuvvetini başlangıç maddelerine göre kuvvetlendirdiği şeklinde yorumlanmaktadır (Menati vd., 2013).

Ftalosiyanin bileşikleri 1a ve 2a'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları başlangıç maddesi olan ftalonitril bileşiklerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarına göre daha yayvan ve geniş pikler içermektedir. Piklerdeki bu genişleme, agregasyon-disagregasyon dengesinin sebep olduğu fiziksel değişmeden dolayıdır. Seyreltik çözücülerde yüksek alana sahip aletler veya çok taramalı aletler kullanılsa bile elde edilen spektrumlar geniş absorpsiyonlara sahip olabilirler (Atsay, 2009).

Bileşik 1a'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakıldığında, 11.34 ppm'de (OH) ve 10.35 ppm'de ( $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{O}$ ) ve 8.16-7.17 ppm aralığında yayvan aromatik protonlarına ait sinyal pikleri görülmektedir (Şekil 93).

Bileşik 2a'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakıldığında, 11.02 ppm'de (OH) ve 8.61 ppm'de ( $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N}$ ) ve 8.30-7.62 ppm aralığında yayvan aromatik protonlarına ait sinyal pikleri görülmektedir (Şekil 97). Ftalosiyanin bileşikleri 1a ve 2a'nın yapmış olduğu moleküller arası H-bağı etkileşiminin molekül içi H-bağı etkileşimini zayıflattığı  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarındaki OH pikinin daha kuvvetli alana kaymasından da anlaşılabilir.

Ftalosiyanin bileşiklerinin oluştuğunun en iyi göstergesi UV/Vis spektrumlarıdır. Sentezlenen ftalosiyaninlerin 1a ve 2a, UV/Vis spektrumları DMSO içinde alınmıştır. Ftalosiyaninlerin UV/Vis spektrumuna bakıldığında Q (görünür bölgede) ve B (UV bölgede) bandında iki ayrı pik verdikleri görülmektedir. Bunlar ftalosiyaninlerin karakteristik pikleridir ve ftalosiyaninlerin oluştuğunun göstergesidir. Bileşik 1a ve 2a için B bandı 356 nm ve Q bandı sırasıyla 682 (Şekil 94) ve 684 nm'dir (Şekil 98).

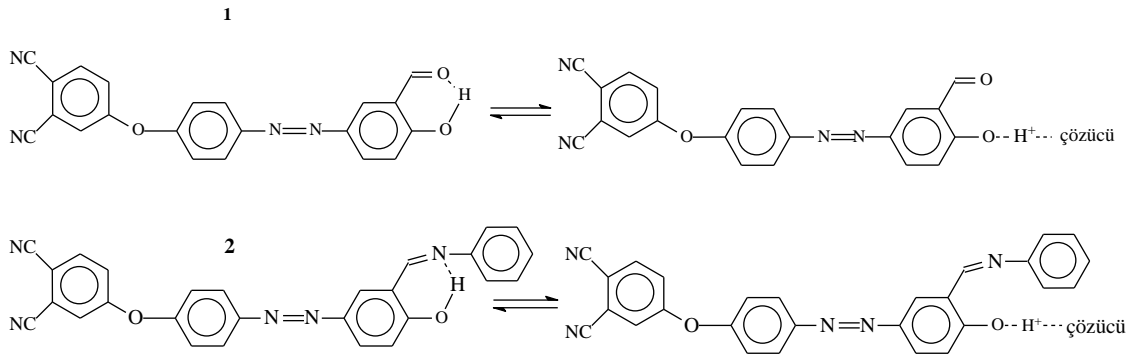
Bileşik 1a ve 2a'nın DMSO içerisindeki MS-TOF spektrumlarına bakıldığında ise sırasıyla  $1555.97\text{ [M+Na-5H]}^+$  (Şekil 91) ve  $1882.94\text{ [M+2Na-2H]}^+$  (Şekil 95) halinde

moleküler iyon pikleri tespit edilmiştir, literatürde bu tür moleküler iyon piklerine rastlanmaktadır (Lapok, 2006).

#### 4.4. Solvatokromik ve Halokromik Özelliklerin Değerlendirilmesi

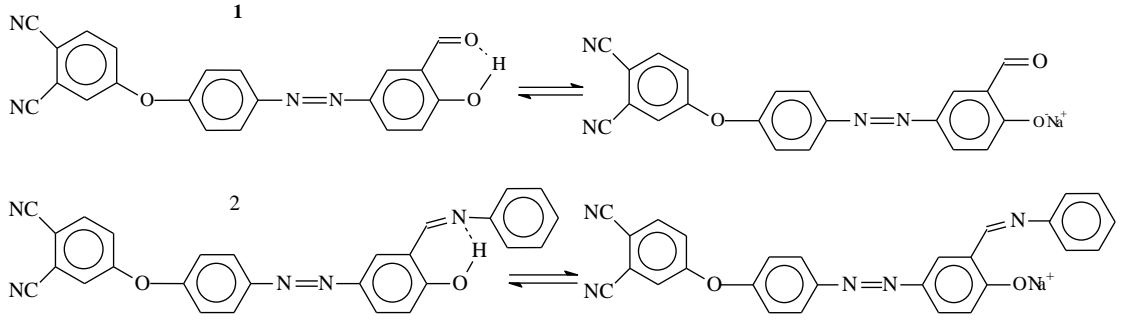
Bileşik 1'in farklı çözücülerdeki UV/Vis spektrumlarına bakıldığında, DMSO da 353 nm'de bir pik ve 465 nm'de bir omuz, metanolde ve kloroformda sırasıyla 340 ve 344 nm'de tek absorpsiyon bandı görülmektedir (Şekil 99). Bileşik 2'nin farklı çözücülerdeki UV/Vis spektrumlarına bakıldığında, DMSO da 348 nm'de bir pik ve 464 nm'de bir omuz, metanolde ve kloroformda sırasıyla 354 ve 352 nm'de tek absorpsiyon bandı gözlenmektedir (Şekil 100).

Bileşik 1 ve 2'nin UV/Vis spektrumlarında 340-350 nm civarında gözlenen pik  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait piklerdir. DMSO'da yaklaşık 465 nm'de görülen omuz pikinin sebebi, maddelerin DMF ve DMSO gibi bazik çözücülerle yapmış olduğu etkileşimler neticesinde oluşan iyonize formun absorpsiyon pikidir (Şekil 4.1) (Albayrak vd., 2009). Bu pik sadece DMF ve DMSO gibi yüksek bazik çözücülerde görülmektedir (Boyd, 1969).



**Şekil 124.** Bileşik 1 ve 2'nin iyonize formları

Bileşik 1 ve 2'nin metanol (Şekil 102) (Şekil 104) ve DMSO'daki çözeltilerine asit-baz ilavesiyle elde edilen spektrumlar incelendiğinde, DMSO daki çözeltilerine  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  ilave edildiğinde sırasıyla 353 (Şekil 101) ve 348 nm'deki (Şekil 103) piklerin kaybolduğu ve sırasıyla 465 ve 464 nm'deki piklerin şiddetinin arttığı görülmektedir. Bunun sebebi,  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  ilavesiyle bileşiklerin iyonik formlarının oluşmasıdır (Şekil 125) (Xia vd., 1996; Albayrak vd., 2009).



**Şekil 125.** Bileşik 1 ve 2'nin iyonik formları

Bileşik 1 ve 2'nin DMSO'daki çözeltilerine  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  ilavesiyle, UV/Vis spektrumlarında herhangi bir değişiklik gözlenmedi. Bileşiklerin metanoldeki çözeltilerine asit-baz ilavesiyle elde edilen spektrumlarda, DMSO çözücüsündekine benzer davranışta pikler gözlenmiştir.

Ftalosiyanın bileşiklerinin UV/Vis spektrumlarına bakıldığında karakteristik Q ve B bandı adı altında iki pik verdikleri görülmektedir. Bunlardan biri UV bölgede yaklaşık 300-350 nm'de B bandı, diğeri ise yaklaşık 670-690 nm'deki Q bandıdır. Ftalosiyanın bileşikleri sadece DMSO ve DMF gibi çözücülerde çözündüklerinden bileşiklerin spektrumları DMSO' da alınmıştır.

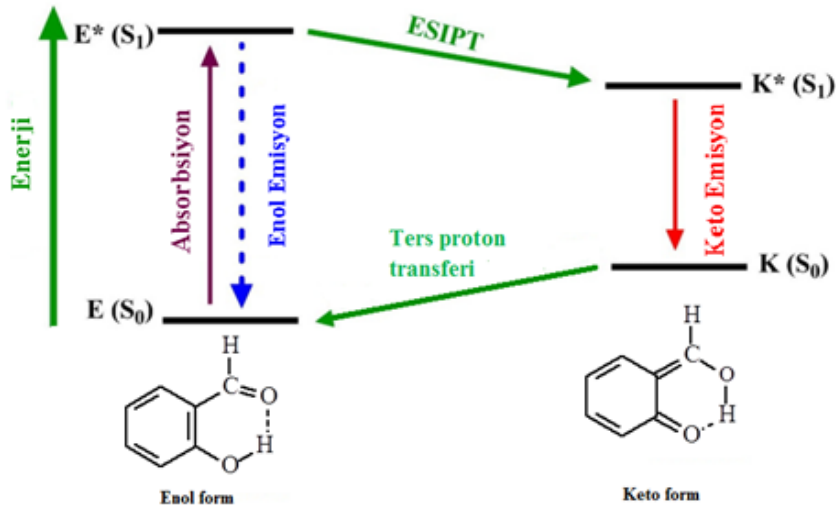
Bileşik 1a ve 2a'nın UV/Vis spektrumlarına bakıldığında, azo grubu  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait absorpsiyon pikinin ftalosiyanın B bandının altında kaldığı gözlenmektedir (Şekil 105) (Şekil 106) (Tikhomirova vd., 2011, 2013).

Ftalosiyanın bileşikleri 1a ve 2a'nın DMSO'daki çözeltilerine  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  ilave edildiğinde, 356 nm'deki pikin şiddeti düşerken, sırasıyla 468 ve 480 nm'de yeni piklerin oluştuğu ve Q bandında bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. UV/Vis spektrumundaki bu değişikliğin sebebi,  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  ilavesiyle ligand olarak bulunan azo bileşiklerinin iyonik forma geçmeleri ve geçiş enerjilerin daha yüksek dalga boyuna kaymasıdır. Ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO'daki çözeltilerinin yeşil rengi  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  ilavesiyle kırmızı-kahve renge dönüşmektedir. Ftalosiyanın bileşiklerinin çözeltilerine  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  ilave edildiğinde B bandında bir değişim olmadığı ancak Q bandında ikiye yarıma gözlenmektedir. Bunun sebebi,  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  ilavesinin metalli ftalosiyanini kısmen demetalizasyona uğratmasıdır.

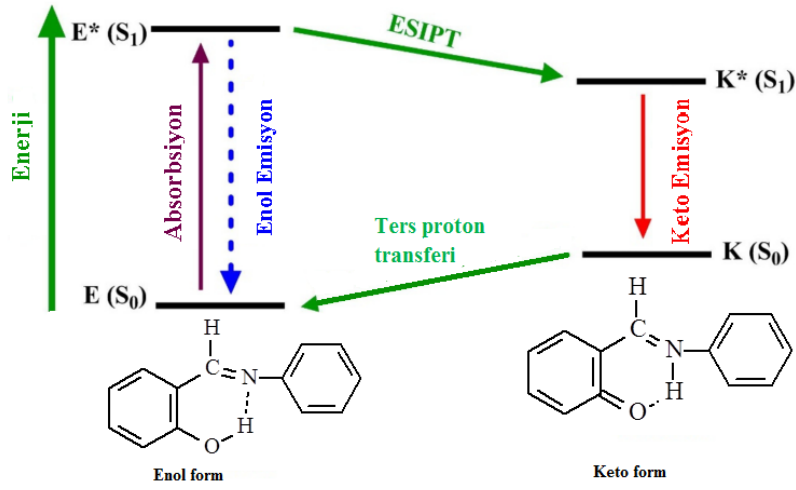
#### 4.5. Floresans Özelliklerin Değerlendirilmesi

Bileşik 1'in 330 nm'de uyarılmasıyla elde edilen floresans spektrumu incelendiğinde 438 nm merkezli yayvan bir emisyon piki gözlenmektedir (Şekil 107). Bileşik 2'nin 320 nm'de uyarılmasıyla elde edilen floresans spektrumunda 413 nm merkezli yayvan bir emisyon piki gözlenmektedir (Şekil 110).

Bileşik 1 ve 2'nin floresans spektrumlarına bakıldığında aynı geçiş için elde edilen absorpsiyon dalga boyu ile emisyon dalga boyu arasındaki stokes kaymasının çok büyük olduğu gözlenmektedir. Literatür araştırmaları, bu büyük stokes kaymalarının bu tür bileşiklerin yapmış oldukları uyarılmış safha molekül içi proton transferinden (ESIPT) kaynaklandığı göstermektedir (Ledesma vd., 1997; Joshi vd., 2002; Ghoneim vd., 2015). Bu tür bileşiklerin emisyon spektrumlarında, uyarılmış enol halden, enol hale ve uyarılmış keto halden, keto hale geçiş pikleri gözlenebilir ( $E^* \rightarrow E$ ,  $K^* \rightarrow K$ ) (Lu vd., 2014; Rodembusch vd., 2005). Büyük stokes kaymasını oluşturan geçiş daha düşük enerji ve yüksek dalga boylu olan, uyarılmış keto halden keto hale geçiştir (Şekil 126) (Şekil 127).



Şekil 126. Bileşik 1'in ESIPT geçiş diyagramı (Chen ve Tsai, 2014)



**Şekil 127.** Bileşik 2'nin ESIP geçiş diyagramı (Chen ve Tsai, 2014)

Bileşik 1 ve 2'nin emisyon spektrumlarına asit ve bazın etkisinin incelemek için çözeltiler asidik ve bazik ortamda uygun dalga boylarında uyarılarak emisyon spektrumları alındı.

Bileşik 1'in bazik ortam çözeltisinin 380 nm'de uyarılmasıyla 485 nm'de (Şekil 109), asit ortam çözeltisinin 340 nm'de uyarılmasıyla 442 nm'de yayvan emisyon pikleri gözlenmiştir (Şekil 108). Bileşik 2'in bazik ortam çözeltisinin 380 nm'de uyarılmasıyla 502 nm'de (Şekil 112), asit ortam çözeltisinin 320 nm'de uyarılmasıyla 450 nm'de yayvan emisyon pikleri gözlenmiştir (Şekil 111). Bileşik 1 ve 2'nin asit-baz ilavesi sonrasında elde edilen floresans spektrumlarını incelediğimizde, yüksek stokes kaymalarının gözlenmesi, ortamın pH'sının floresans piklerini etkilemediği dolayısıyla uyarılmış safha molekül içi proton transferini etkilemediği ortaya çıkmaktadır (Satam vd., 2013).

Bileşik 1a'nın 340 nm'de uyarılmasıyla elde edilen floresans spektrumu incelendiğinde 450 nm merkezli yayvan, 691 nm'de keskin bir emisyon piki gözlenmiştir (Şekil 113). Bileşik 1a'nın 660 nm'de uyarılmasıyla ise 691 nm'de keskin bir emisyon piki gözlenmiştir. Bileşik 2a'nın 340 nm'de uyarılmasıyla elde edilen floresans spektrumu incelendiğinde 442 nm merkezli yayvan, 692 nm'de keskin bir emisyon piki gözlenmiştir (Şekil 116). Bileşik 2a'nın 660 nm'de uyarılmasında ise 691 nm'de keskin bir emisyon piki gözlenmiştir. Bileşik 1a ve 2a'nın floresans

spektrumlarına bakıldığında aynı geçiş için elde edilen absorpsiyon dalga boyu ile emisyon dalga boyu arasındaki stokes kaymasının çok büyük olması, ftalosiyanın moleküllerinin de tıpkı başlangıç maddeleri olan bileşik 1 ve 2'de olduğu gibi uyarılmış safha molekül içi proton transferi (ESIPT) yaptıklarını göstermektedir.

Bileşik 1a ve 2a'nın emisyon spektrumlarına asit ve bazın etkisinin incelemek için çözeltiler asidik ve bazik ortamda uygun dalga boylarında uyarılarak emisyon spektrumları alındı. Bileşik 1a'nın bazik ortam çözeltilisinin 440 nm'de uyarılmasıyla 526 nm'de yayvan (Şekil 115), asit ortam çözeltilisinin 340 nm'de uyarılmasıyla 450 nm'de yayvan, 710 nm'de keskin, 660 nm'de uyarılmasıyla 709 nm'de keskin bir emisyon piki gözlenmiştir (Şekil 114). Bileşik 2a'nın bazik ortam çözeltilisinin 440 nm'de uyarılmasıyla 518 nm'de yayvan (Şekil 118), asit ortam çözeltilisinin 340 nm'de uyarılmasıyla 427 nm'de yayvan, 710 nm'de keskin, 660 nm'de uyarılmasıyla 709 nm'de keskin bir emisyon piki gözlenmiştir (Şekil 117).

Bileşik 1a ve 2a'nın bazik ortam çözeltilerinden elde edilen floresans spektrumlarında sadece 526 ve 518 nm'de yayvan birer pikin oluşması ve nötr-asidik ortam floresans spektrumlarında görülen yaklaşık 700 nm'deki keskin pikin olmaması, yüksek pH'nın ftalosiyanın bileşiklerinin floresans spektrumlarını etkilediğini ve sadece ligandın uyarılmış safha molekül içi proton transferi (ESIPT) yaptığını göstermektedir.

Bileşik 1a ve 2a'nın asidik ortam çözeltilerinden elde edilen floresans spektrumları incelendiğinde yüksek stokes kayma değerine sahip B bandı ve Q bandı bölgeleri emisyon piklerinin oluşması ftalosiyanın bileşiklerinin düşük pH'da hem ligand hemde makrosiklik merkezde uyarılmış safha molekül içi proton transferi (ESIPT) yaptığını göstermektedir.

#### **4.6. Fotobozunma Özelliklerin Değerlendirilmesi**

Bileşik 1 ve 2'nin fotobozunma grafiklerine bakıldığında (Şekil 119) (Şekil 120), ihmal edilecek kadar az miktarda bir absorpsiyon düşmesi gözlenmektedir. Bileşik 1a ve 2a'nın grafiklerine bakıldığında ise neredeyse hiçbir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 121) (Şekil 122). Elde edilen bu veriler bileşiklerin fotobozunmaya karşı

kararlılıklarının yüksek olduğunu göstermektedir. Elde edilen veriler, literatürde bahsedilen ESIPT yapan maddelerin fotobozunmaya karşı kararlılıklarının yüksek olduğu tezini desteklemektedir (Satam vd., 2013).

#### **4.7. Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi_{\Delta}$ )'nin Değerlendirilmesi**

Kanserin fotodinamik terapisinde kullanılan maddelerin en önemli özelliklerinden birisi singlet oksijen üretme kapasiteleridir. Bu değer yüksek olması tedavi amaçlı kullanım için bir avantajdır. Ftalosiyanın singlet oksijen kuvantum verimlerini tespit edebilmek için literatürde en çok kullanılan yöntem DPBF sönmelenmesinin incelendiği yöntemdir (Zhao vd., 2005). Bizde çalışmamızda bu yöntemi kullandık. Elde ettiğimiz çinko ftalosiyanın bileşiklerinin singlet oksijen kuantum verimleri vücut sıvısına sudan sonra en yakın özellikli olan DMSO içerisinde tespit edilmiştir. Çalışmayı yaparken standart olarak süstitüentsiz çinko ftalosiyanın (Şekil 2.6) kullanılmıştır. Süstitüentsiz çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi literatürde 0.67 olarak belirtilmiştir (Ogunsipe vd., 2003).

Yapılan çalışmalarda ftalosiyanın bileşiği olmadan DPBF'nin DMSO içerisinde ışık altında 417 nm'deki absorbandsında çok yavaş bir değişim olduğu gözlemlendi. Std Pc'nin varlığında DPBF'nin absorbandsında değişim olduğunu, bununla birlikte bileşik 1a ve 2a varlığında DPBF'nin absorbandsında Std Pc'ye göre daha şiddetli bir değişim olduğu gözlemlendi (Şekil 123). Sonuçta elde ettiğimiz ftalosiyanın bileşiklerinin singlet oksijen oluşturduğu tespit edilmiştir. Bileşiklerin singlet oksijen kuvantum verimi sıralaması  $1a > 2a \cong \text{Std Pc}$  şeklindedir (Tablo 3).



## 5. ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında ki bu çalışmada, literatürde bulunmayan azo ve imin gruplarını aynı anda içeren ftalonitril ve ftalosiyanın bileşikleri sentezlenip açık yapıları FTIR, UV/Vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS gibi spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatılmış ve sentezlenen bileşiklerin çeşitli spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen bileşiklerin solvatokromik ve halokromik özellikleri UV/Vis spektrumları kullanılarak değerlendirildi. Çözücü ve pH değişikliklerinin bileşiklerin solvatokromik ve halokromik özelliklerini etkiledikleri ve çözeltilerinde renk değişimine sebep oldukları ortaya konulmuştur. Elde edilen bileşikler bu özelliklere sahip olmasından dolayı, indikatör, kemosensör, tekstil boyama gibi çeşitli çalışmalarda kullanım potansiyeline sahiptir.

Ftalonitril ve ftalosiyanın bileşikleri çözeltilerinin uygun dalga boylarında uyarılmasıyla elde edilen floresans emisyon spektrumları incelenmiş ve aynı geçişe ait absorpsiyon ve emisyon dalga boyları arasında büyük stokes kaymalarının gözlenmesi sonucunda bileşiklerin uyarılmış safha molekül içi proton transferi yaptıkları ortaya çıkmıştır. Bileşiklerin floresans spektrumlarına pH'nın etkisi araştırılmış ve ftalonitril bileşiklerinin ESIPT davranışının pH'dan etkilenmediği ancak ftalosiyanın bileşiklerinin etkilendiği vermiş oldukları farklı emisyon spektrumlarından anlaşılmıştır. Bu özelliklerinden faydalanarak UV ışık stabilizasyonu, lazer boya, tekstil boyama, protein ve enzim probu çalışmalarında kullanım potansiyeline sahiptir.

Tüm bileşiklerin fotobozunma özellikleri çözeltilerinin uzun süre ışığa maruz bırakılarak elde edilen UV/Vis spektrumları kullanılarak değerlendirildi ve fotobozunmaya karşı dirençli oldukları ortaya çıkarıldı.

Ftalosiyanın bileşiklerinin fotodinamik terapide kullanımının bir ölçüsü olan singlet oksijen kuantum verimleri hesaplanmış ve bileşik 1a için 0.95 ve bileşik 2a için 0.54 olarak bulunmuştur. Elde edilen verilerden bileşik 1a'nın yüksek singlet oksijen kuvantum verimine sahip olduğundan fotodinamik terapi araştırmalarında kullanılabilir niteliktedir.

## KAYNAKLAR

- Ahsen, V., Yilmazer E., Ertaş, M. and Bekaroğlu, Ö., 1988.** Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 50, 401-406.
- Akal, H., 2013.** Hidroksil ve Azo Grubu İçeren Ftalosiyanınların Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye ,132 s., 54.
- Albayrak, Ç., Gümrükçüoğlu, İ.E., Odabaşoğlu, M., İskeleli, O.N. and Açar, E., 2009.** Synthesis, spectroscopic, and molecular structure characterizations of some azo derivatives of 2-hydroxyacetophenone. *Journal of Molecular Structure*, 932, 43–54.
- Antonov, V.L. and Stayanov, S., 1995.** Azo- Quonehydrazone Tautomerism in 2-Phenyl Azo- 1- Naphtol. *Dyes and Pigments*, 28(1), 31-39.
- Atsay, A., Koca, A. and Koçak, M.B., 2009.** Synthesis electrochemistry and in situ spectrochemistry of water soluble phthalocyanines. *Transition Metal Organic Chemistry*, 34, 877-890.
- Bekaroğlu, Ö., 1996.** Phthalocyanines Containing Macrocycles. *Applied Organometallic Chemistry*, 10, 605-622.
- Berezin, B.D., 1981.** Coordination Compound of Porphyrins and Phthalocyanines, Willey Chichester, New York, ISBN: 0471278572, 286 s.
- Bilgiç, R., 2008.** Schiff Bazlarının Bor Bileşikleri İle Verdiği Komplekslerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 143 s., 73.
- Blower, M.A., Bryce, M.R. and Devonport, W., 1996.** Synthesis and Aggregation of A Phthalocyanine Symmetrically Functionalized With 8 Tetrathiafulvalene Units. *Advantage Material*, 8, 63-64.
- Bonnett, R., 2000.** Chemical Aspects of Photodynamic Therapy. Gordon and Breach Science Publishers, 1. Baskı. ISBN: 90-5699-248-1, 305 s.
- Botros, R., 1977.** Bisazomethine dyes for metal-modified polyolefins. Patent, US 4012193 A.
- Boyd, R.H., Coetzee, J.F. and Ritchie, C.D., 1969.** Solute–Solvent Interactions, ISBN: 082471105X , 653 s., Marcel Dekker (Ç.Ed.), 94–202.

- Bozdoğan, Ş., 2006.** Dispers orange 13'ten Çıkararak Sübstitüte Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin Tayini. Yüksek Lisans Tezi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 87 s., 45.
- Braun, A. and Tcherniac, T., 1907.** Ueber die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40, 2709-2714.
- Bribiva, K., Klotz, L.O. and Sies, H., 1997.** A transcriptional response to singlet oxygen, a toxic byproduct of photosynthesis. Biological Chemistry, 378, 1259-1265.
- Brown, S.G.J., 1990.** Photophysiological and Photosynthetic Complex Changes during Iron Starvation in *Synechocystis* sp. PCC 6803 and *Synechococcus elongatus* PCC 7942. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 66, 179-187.
- Brown, S.B. and Truscott, T.G., 1993.** New light on cancer therapy. Chemische Berichte, 29, 955-957.
- Castamagna, J., Barroso, N.P., Matsuhira, B. and Villagran, M., 1998.** Copper(II) Complexes with Amino Sugar Derived Schiff Bases as Ligands. Inorganic Chemical Acta, 273, 191-195.
- Chan, W., Zuk, M. and Ben-Hur, E., 1998.** Phthalocyanines, in Photodynamic tumor therapy, 2nd and 3rd generation photosensitizers. Harward Academic Publishers, 2(4), 63-73.
- Chen K. and Tsai H., 2014.** Synthesis, X-ray Structure, Spectroscopic Properties and DFT Studies of Novel Schiff Base. Molecular Science, 15, 18706-18724.
- Çelik, C., Tumer, M., Serin, S., 2002.** Complexes of Tetradentate Schiff Base Ligands with Divalent Transition Metals. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 32, 1839-1854.
- Çelikel H.G., 2009.** Pirimidin Halkalı Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi. Gaziantep Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Gaziantep, Türkiye, 127 s., 38.
- Çerlek, H., 2005.** Farklı Sübstitüentler İçeren Kurşun Ftalosiyanimler. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 150 s., 107-113.
- De Cian, A., Moussavi, M., Fischer, J. and Weiss, R., 1985.** Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Magnetic-Properties of Lutetium(III) Phthalocyanine Derivatives-LuPc<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and [LuPc(OAC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O.2CH<sub>3</sub>OH. Inorganic Chemistry, 24(20), 3162-3167.

- Dede, B., 2007.** Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta, Türkiye, 145 s., 65.
- Dodek G.O. and Dudek E.P., 1964.** Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. VII. Nitrogen-15 Substituted Schiff Bases. Journal of the American Chemical Society, 86, 4283-4287.
- Dodsworth, E.S., Lever, A.B.P., Seymour, P. and Leznoff, C.C., 1985.** Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines. The Journal of Physical Chemistry, 89, 5698-5705.
- Ertem, B., 2007.** Karışık Donörlü Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 179s., 77.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1990.** Amonyak ve Birincil Aminlerle Tepkimesi Organik Kimya, Güneş Kitapevi, T. Uyar (Ç. Ed.), 4. Baskı, Feryal Matbaacılık, ISBN: 0 534 98175 5, 1137 s., 610-629.
- Fishwick, B., Griffiths, J. and Hill, J., 1991.** Coupling of diazonium ions to Schiff's bases. Journal of Chemical Research, Synopses (1), 24-5.
- Frey W. and Elsaesser T., 1992.** Femtosecond intramolecular proton transfer of vibrationally hot molecules in the electronic ground state, Chemical Physics Letters, 189, 565-570.
- Garcia, J., Gonzales, A., Gouloumis, A., Maya, E.M., Perez, M.D., Rey B.D., Vazquez, P. and Torres, T., 1998.** Phthalocyanines and Related Compounds: Subunits for the Preparation of Molecular Materials. Journal of Materials Chemistry, 22, 23-31.
- Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A. L. and Minkin, V.I., 1993.** Ligand environment and the structure of Schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates. Coordination chemistry reviews, 126(1), 1-69.
- Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisero, L., Laberge L. and Rousell, J., 1986.** The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. Tetrahedron Letters, 27, 279-282.
- Gerasymchuk, Y.S., Volkov, S.V., Chernii, V.Ya., Tomachynski, L.A. and Radzki, St., 2004.** Synthesis and Spectral Properties of Axially Substituted Zirconium (IV) and Hafnium (IV) Water Soluble Phthalocyanines in Solution. Journal of Alloys and Compounds, 380, 186-190.
- Ghoneim, M.M., El-Ghamaz, N.A., El-Sonbati, A.Z., Diab, M.A., El-Bindary, A.A. and Serag, L.S., 2015.** Optical and thermal properties of azo derivatives of salicylic acid thin Films. Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 137, 1039-1049.

- Günsel, A., 2008.** Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyanınların Sentez ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye, 92 s., 84.
- Hadjoudis E., Moustakali-Mavridis, I. and Mavridis, A., 1978.** Crystal and Molecular Structure of Some Thermochromic Schiff Bases *Acta Crystal*, 34, 3709-3715.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M. and Moustakali-Mavridis, I., 1987.** Photochromism and Thermochromism of Schiff Bases In The Solid State and In Rigid Glasses, *Tetrahedron Letters*. 43,7, 1345-1360.
- Halliwell, B. and John, M.C., 1982.** Free Radical in Biology and Medicine, Second Edition, Clarendon Press, Oxford, ISBN: 978-0-19-856869-8, 704 s.
- Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. and Schmid, S., 1991.** Synthesis and Characterization of Substituted (1,2- Naphthalocyaninato) iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes. *The Journal of Organic Chemistry*, 56, 3501-3509.
- Hanack, M., Polley, R., Knecht, S. and Schlick, U., 1995.** Reaction of Cyanogen with Cobalt Phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 34, 3621-3624.
- Hankare, P.P., Gavali, L.V., Chavan, S.S., 2002.** X-ray diffraction studies of Schiff base. *Journal of Physics*, 76 A(6), 587-589.
- Hildegard, B., Hildegard, P., Berthold, B.K., Kurt and Manfred, G., 1961.** Water-insoluble azo phthalocyanine dyes. Patent, US 3013006 1961.
- Hollingsworth, J., 2009.** A Study of The Self-Assembly of Water-Soluble Porphyrins in Aqueous Solution, Master of Science, Louisiana State University, Agricultural and Mechanical College, Louisiana, 56s.,47.
- Hung, P.L.K. and Bloom, A., 1980.** Order parameters of Schiff base azo dyes in nematic liquid crystalline hosts. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 59(1-2), 1-11.
- İspir, E., 2009.** The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes. *Dyes and Pigments*, 82, 13-19.
- Jarrahpour, A. A., Motamedifar, M., Pakshir, K., Hadi, N. and Zarei, M., 2004.** Synthesis of novel azo schiff bases and their antibacterial and antifungal activities. *Molecules*, 9(10), 815-824.
- Joachim, R., Rolf, M., Hartmut, S., 1977.** Phthalocyanine-azo dyes. From Germany Offen, DE 2617087 A1 19771027.

- Joshi, H., Kamound, F.S., Gooijer, C., Zwan, G. and Antonov, L., 2002.** Excited state intramolecular proton transfer insome tautomeric azo dyes and schiff bases containing an intramolecular hydrogen bond. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 152, 183-191.
- Kantar, C., Akdemir, N., Agar, E., Ocak, N. and Şasmaz, S., 2008.** Microwave-assisted synthesis and characterization of differently substituted Pc containing 3,5 dimethoxyphenol and actanethiol moieties. *Dyes and Pigments*, 76, 7-12.
- Kantar, C., Mert, F. and Şaşmaz, S., 2011.** Microwave-assisted synthesis and characterization of phthalocyanines substituted with azo compound containing eugenol moiety. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696, 3006-3010.
- Karaca, F., 2010.** Yeni Tip Asimetrik Schiff Bazları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 92 s., 46.
- Karaer, H., 1997.** Schiff Bazlarına Diazonyum Tuzlarının Kenetlenmesi ile Oluşan Bazı Azo-Azometin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi. Doktora Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye, 94s., 52.
- Karipcin, F., Dede, B., Perçin-Özkorucuklu, S. and Kabalcılar, E., 2010.** Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes of 4-(2-thiazolylazo)resorcinol: Syntheses, characterization, catalase-like activity, thermal and electrochemical behaviour. *Dyes and Pigments*, (84) 14-18.
- Kazancı, A., 2010.** Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 93s., 53-60.
- Khanmohammadi, H. and Darvishpour, M., 2009.** New Azo ligands containing azomethine groups in the pyridazine-based chain: Synthesis and characterization. *Dyes and Pigments*, 81, 167–173.
- Kılıçaslan, R., 1999.** Yeni bazı azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli,Türkiye, 78s., 62.
- Kim, S.J., Matsumoto, M. and Shigehara, K., 1999.** Synthesis and Electrical Properties of Poly ( $\mu$ -1,4-diisocyanobenzene) Octacyanophthalocyaninato iron(II). *Synthetic Metals*, 107, 27-33.
- Kobayashi, N. and Lever, A.B.P., 1987.** Cation or solvent induced super molecular phthalocyanine formation: crown ethers substituted phthalocyanines. *Journal of American Chemical Society*, 109, 7433-7441.

- Koll A., Rospenk, M., Jagodzinska, E. and Dziembowska, T., 2000.** Dipole moments and conformation of Schiff bases with intramolecular hydrogen bonds. *Journal Molecular Structure*, 552, 193-204.
- Kurtoğlu, N., 2009.** Synthesis, characterization, chelation with transition metal ions, and antibacterial and antifungal studies of the 4-[(*E*)-phenyldiazenyl]-2-[(*E*)-(phenylimino) methyl]phenol dye. *Journal of the Serbian Chemical Society*, (8-9) 917–926 (74).
- Lapok, L., 2006.** Synthesis and photocatalytic properties of new watersoluble phthalocyanines and related compounds. Doctora. University of Bremen, Institute of Organic and Macromolecular Chemistry, Bremen, Almanya, 239 s., 120.
- Laurent, H.B., and Durr, H., 2001.** Organic Photochromism, Iupac Technical Report, 73, 639-665.
- Ledesma, G.N., Ibanñez, G.A., Escandar, G.M. and Olivieri, A.C., 1997.** Ground and excited state proton transfer in intramolecularly hydrogen bonded aromatic  $\alpha$ -hydroxy azo, aldehydes and their derivatives. *Journal of Molecular Structure* 415, 115–121.
- Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., 1989.** Synthesis of Metal-Free Substituted Phthalocyanines. *Phthalocyanines Properties and Applications*, 1, 5-50.
- Leznoff, C.C., Hu, M., McArthur, C.R., Qin, Y. and Van Lier, J.E., 1994.** The Synthesis of 2,9,16,23- and 1,8,15,22- Tetrahydroxyphthalocyanines. *Journal of Chemistry*, 72, 1990-1997.
- Leznoff, C. and Lever, A.B.P., 1996.** *Phthalocyanines Properties and Applications*. 4. Baskı, ISBN: 978-0-471-18720-2, 448 s., 56-66.
- Li, Y.J., Sun, R.G., Lu, A. , Fan, Y., Kiang, D.P. and Zhang, L.G., 1994.** Preparation and Characterization of C60 and C60-Phthalocyanine Derivative Alternate Layer Langmuir-Blodgett Films, *Thin Solid Films*, 248, 83- 85.
- Li, Y.F. and Jiao, T.F., 2007.** Fabrication and Efficient Acidochromism of Langmuir-Blodgett Films of Azo Group-Modified Phthalocyanines. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 28, 603–605.
- Liu, Y., Lin, H., Li, X., Li, J. and Nan, H., 2010.** Photoinduced electron transfer in panchromatic zinc phthalocyanine–azobenzene dyad. *Inorganic Chemistry Communications*, 13, 187-190.
- Lu, Y., Gong, Y., Ma, H., Wang, Z., Li, H., Luo, Z., Li, H. and Gao, F., 2014.** 4-Formyl-2-(2H-benzotriazol-2-yl)-phenol: an ESIP chromophore. *Physical Chemistry*, 59(34), 4741–4751.
- Malkoç, M., 2011.** Schiff Bazı Süstitüe Yeni Asimetrik Ftalosiyeninler. Yüksek Lisans Tezi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze, Türkiye, 93 s., 69-71.

- Menati, S., Azadbakht, A., Azadbakht, R., Taeb, A. and Kakanejadifard, A., 2013.** Synthesis, Characterization, and Electrochemical Study of Some Novel, Azo-Containing Schiff Bases and Their Ni(II) Complexes. *Dyes and Pigments*, 98, 499-506.
- Moan, J. and Peng, Q., 2003.** Sensitizers for PDT: Phthalocyanines Photodynamic Therapy. Sun Fung Offset Binding Co. Ltd., Hong Kong, 569 - 605.
- Monahan, A.R., Brado, J.A. and De Luca, A.F., 1972.** The Dimerization of a Copper(II)- Phthalocyanine Dye in Carbon Tetrachloride and Benzene. *The Journal of Physical Chemistry*, 76, 446-449.
- Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. and Weiss, R., 1988.** Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 27, 1287-1291.
- Naik, R. D. and Desai, K.R., 1998.** Synthesis of disperse azo dyes based on Schiff base and their application on polyester fiber. *Journal of Chemistry*, 14(2), 353-354.
- Nakşi, M., 2004.** 8-kinolinoksi Süstitüentli Ftalosiyeninlerin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 84 s., 53-61.
- Nejati, K., Rezvani, Z. and Seyedahmadian, M., 2007.** Syntheses and investigation of thermal properties of copper complexes with azo-containing Schiff-base dyes. *Dyes and Pigments* 75, 653-657.
- Nejati, K., Rezvani, Z. and Seyedahmadian, M., 2009.** The Synthesis, Characterization, Thermal and Optical Properties of Copper, Nickel, and Vanadyl Complexes Derived From Azo Dyes. *Dyes and Pigments*, 83, 304–311.
- Nirmal, R., Prakash, C.R., Meenakshi, K. and Shanmugapandiyar, P., 2010.** Synthesis and Pharmacological Evaluation of Novel Schiff Base Analogues of 3-(4-amino) phenylimino) 5-fluoroindolin-2-one. *Journal of Young Pharmacists*, 2, 162-168.
- Nowis, D., Makovski, M., Stoklosa, T., Legat, M., Issat, T., and Jakub, G., 2005.** Direct tumor damage mech of photodynamic therapy. *Acta Biochim Polonica*, 52, 339–352.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Özkanca, R., Aykan, F.Z. and Lonecke, P., 2007.** Some Polyhydroxy Azo–azomethine Derivatives of Salicylaldehyde: Synthesis, Characterization, Spectroscopic, Molecular Structure and Antimicrobial Activity Studies. *Journal of Molecular Structure*, 840, 71-89.
- Ogunsipe, A., Maree, D. and Nyokong, T., 2003.** Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 650, 131-140.



- Oliver, S.W. and Smith, T.D., 1987.** Oligomeric Cyclization of Dinitriles in The Synthesis Of Phthalocyanines and Related Compounds: The Role of The Alkoxide Anion. *Journal of Chemical Society*,2, 1579-1582.
- Orgel, L.E., 1960.** An Introduction to the Transition-Metal Chemistry Ligand Field. 10. Baskı, ISBN: 111413077X, 300s.
- Özcelik, Ş., Karaoğlan, G.K., Gümrükçü, G. and Gül, A., 2012.** A Novel Soluble Phthalocyanine Capable of Binding Four Boronic Esters. *Turkish Journal of Chemistry*, 36, 899-906. DOI:10.3906/kim-1204-47.
- Özelcanat, Ç., 2008.** Yeni Tip Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 90 s., 77-79.
- Özil, M., and Canpolat M., 2013.** Solvent-free synthesis of novel phthalocyanines containing triazole deriva under microwave irradiation. *Polyhedron*, 51, 82-89.
- Pandeya, S.N., Sriram, D., Nath, G. and De Clercq, E., 1999.** Synthesis, Antibacterial, Antifungal and Anti-HIV Activities of Schiff and Mannich Bases Derived From İsatın Derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl] Thiosemicarbazide. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 9, 25-31.
- Patil, M., Hunoor, R. and Gudasi, K., 2010.** Transition metal complexes of a new hexadentate macrocyclic N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-donor Schiff base: inhibitory activity against bacteria and fungi. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45,2981-2986.
- Phillips, D., 1997.** Progress in Reaction Kinetics. Publishers London. 2. Baskı, ISBN: 0079-6743, 173-300 s.
- Refat, M.S., El-Deen, I.M., Ibrahim, H. K. and El-Ghool, S., 2006.** Synthesis and spectroscopic studies of some transition metal complexes of a novel Schiff base ligands derived from 5-phenylazo-salicyladehyde and *o*-amino benzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A* 65, 1208-1220.
- Rendell, D., 1987.** Fluorescence and Phosphorescence, Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London, ISBN: 0471913812, 419 s., 256-262.
- Robertson, I.M., 1935.** An X-ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. *Journal of Chemical Society*, 615, 1195.
- Rodembusch, F.S., Leusin, F.P., Bordignon, L.B., Gallas, M.R. and Stefani, V., 2005.** New fluorescent monomers and polymers displaying an intramolecular proton-transfer mechanism in the electronically excited state (ESIPT) Part II. Synthesis, spectroscopic characterization and solvatochromism of new benzazolylyvinylene derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 173, 81-92.

- Salan, U., Kobayashi, N. and Bekaroğlu Ö., 2009.** Effect of peripheral substitution on the electronic absorption and magnetic circular dichroism (MCD) spectra of metal-free azo-coupled bisphthalocyanin. *Tetrahedron Letters* 50, 6775–6778.
- Salman S.R., Farrant R.D., Carpenter T.A. and Lindon J.C., 1990.** Tautomerism in 2-hydroxy-1-naphthaldehyde Schiff bases in Solution and the Solid State Investigated Using  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy. *Canadian Journal of Spectroscopy*, 35(2), 25.
- Satam, M.A., Raunt, R.K., Telore, R.D. and Sekar, N., 2013.** Fluorescent acid azo dyes from 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)naphthalen-2-ol and comparison with 2-naphthol analogs. *Dyes and Pigments*, 97, 32-42.
- Schetty, G., Biedermann, W. and Beffa, F., 1961.** Chromium-containing azo dyes. US 2985646.
- Schutte, W.J., Sluyters-Rehbach, M. and Sluyters, J.H., 1993.** Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution. *Journal of Physics Chemistry*, 97, 6069-6073.
- Scovill, P., Klayman, D. and Franchino, F., 1982.** Acetylpyridine Thiosemicarbazones 4. Complexes with Transition Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, 25, 1261.
- Serbest, K., Değirmenciöglu, İ., Unver, Y., Er, M., Kantar C. and Sancak, K., 2007.** Microwave-assisted synthesis and characterization and theoretical calculations of the first example of free and metallophthalocyanines from salen type Schiff base derivative bearing thiophen and triazole heterocyclic rings. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 5646–5654.
- Serin, S. ve Gök, Y., 1988.** Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. *Doğa*, 12, 325-331.
- Shaabani, A., 1998.** Synthesis of Phthalocyanines Under Solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation. *Journal of Chemical Research*, (S), 672–673.
- Sheikhshoae, I. and Saeednia, S., 2010.** Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of four novel Schiff base compounds. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 1A(35),53-60.
- Sielcken, O.E., Van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W. and Nolte, R.M.J., 1987.** Synthesis and Aggregation Behavior of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits. *Journal American Chemical Society*, 109, 4261- 4265.
- Sleven, J., Walrand C. and Binnemans K., 2001.** Synthesis, Spectral and Mesomorphic, Properties of Octa-Alkoxy Substituted Phthalocyanine Ligands and Lanthanide Complexes. *Materials Science and Engineering*, C(18), 229-238.

- Stepp, H., 2003.** Principles of clinical photodynamic therapy. *ACTA Endoscopica*, 33, 283-293.
- Şen, P., Yıldız, S.Z., Tuna, M. and Canlica, M., 2014.** Preparation of Aldehyde Substituted Phthalocyanines with Improved Yield and Their Use for Schiff Base Metal Complex Formation. *Journal of Organometallic Chemistry*, 769, 38-45.
- Thomas, A.L., 1990.** Phthalocyanine Research and Applications. CRC Press, Boca Raton, Florida, ISBN: 9780849346248, 304 s, 80-87.
- Tian, M., Wasa, T. and Sasabe, H., 2002.** Syntheses of Novel Unsymmetrically Tetrasubstituted Phthalocyaninato Vanadyl and Zinc Complexes with a Nitro or Amino Group. *Dyes and Pigments*, 52, 1-8.
- Tikhomirova, T.V., Badaukaite, Kulinich, V.P. and Shaposhnikov, G.P., 2011.** Synthesis and study of properties of the sulfonaphthylazophenoxyphthalonitrile and related phthalocyanine. *Russian Journal of General Chemistry*, 81, 2355-2361.
- Tikhomirova, T.V., Badaukaite, R.A., Kulinich, V.P. and Shaposhnikov, G.P., 2013.** Synthesis and properties of phthalonitriles with an azo chromophore and related phthalocyanines. *Russian Journal of General Chemistry*, 83, 116-123.
- Tran-Thi, TH., Palacin, H. and Clergeot, B., 1989.** Photogeneration of transient charge carriers in an alternate porphyrin-phthalocyanine Langmuir-Blodgett film. *Chemical Physics Letters*, 157, 92-96.
- Varma, R.S., 1999.** Solvent-free Organic Synthesis on Mineral Supports Using Microwave Irradiation. *Clean Products and Processes*, Springer-Verlag, 1, 132-147.
- West, D.X. and Pannell, L.K., 1989.** Transition- Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetylpyridine *N*-Oxide 2. the *N*-4-Dimethyl Derivative. *Transition Metal Chemistry*, 14(6), 457-462.
- Wilson, B., 2003.** Technologies and Biophysical Techniques for PDT. Photodynamic Therapy Patrice. Sun Fung Offset Binding Co. Ltd., Hong Kong. doi:10.1088/0031-9155/53/9/R01.
- Wöhrle, D., Shopova, M., Müller, S., Milev, A.D., Mantareva, V.N. and Krastev K.K., 1993.** Liposome-delivered Zn(II)-2,3-naphthalocyanines as potential sensitizers for PDT: synthesis, photochemical, pharmacokinetic and phototherapeutic studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 21, 155-165.
- Xia, W.S., Huang, C.H., Ye, X.Z., Luo, C.P., Gan, L.B. and Liu Z.F., 1996.** Photochromic and Electrochemical Properties of a Novel Azo Pyridinium Compound and Its Langmuir-Blodgett Films. *Journal of Physics Chemistry*, 100, 2244-2248.

- Zhao, Z., Ogunsipe, A., Maree, D. and Nyokong, T., 2005.** Germanium(IV) phthalocyanine-porphyrin based hetero trimers: synthesis, spectroscopy and photochemistry. *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, 9, 186-191.
- Zhao, J., Ji, S., Chen, Y., Guo, H. and Yang, P., 2012.** Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials. *Physics Chemistry*, 14, 8803–8817.
- Zhou, Z., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. and Bekaroğlu, Ö., 1996.** Phthalocyanines as sensitive material for chemical sensors. *Organometallic Chemistry*, 10, 557-577.
- Zishen, W., Zigi, G. and Zhenhuan, Y., 1990.** Synthesis, Characterization and Anticancer Activity of L-alanin Schiff Base Complexes of Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) and Cobalt(II). *Synthesis and Reactivity Inorganic Metal Journal of Organometallic Chemistry*, 20(3) 335-344.
- Zollinger, H., 1991.** *Color Chemistry, Synthesis, Properties and application of organic dyes and pigments.* Second, revised edition, VCH publishers, New York (NY), USA.
- Zuo, F. and Liu, X., 2010.** Synthesis and Curing Behavior of a Novel Benzoxazine-Based Bisphthalonitrile Monomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(3), 1469-1475.

## ÖZGEÇMİŞ

28.05.1987 tarihinde İstanbul'un Kartal ilçesinde doğdu. İlköğretimini Hüseyin Yardımcı İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Rize Lisesi'nde tamamladı. 2006 yılında Atatürk Üniversitesi'nde Gıda Teknolojisi ön lisans programını okuduktan sonra 2009 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesinde hazırlık eğitimi aldı ve daha sonra 2009 yılında Dikey Geçiş Sınavıyla yerleştiği, Hitit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başlayıp 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılından itibaren, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir.