



**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**1,3-DİAZİDO-2-PROPANOKSİ MULTİFONKSİYONEL  
GRUPLARI TAŞIYAN ÇİNKO FTALOSİYANİNLERİN  
MİKRODALGA YARDIMIYLA SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL VE  
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**SAİT SARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı  
Organik Kimya Programı

**DANIŞMAN**

Prof. Dr. Mustafa BULUT

**EŞ-DANIŞMAN**

Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ

İSTANBUL, 2016



**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**1,3-DİAZİDO-2-PROPANOKSİ MULTİFONKSİYONEL  
GRUPLARI TAŞIYAN ÇİNKO FTALOSİYANİNLERİN  
MİKRODALGA YARDIMIYLA SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL VE  
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**SAİT SARI**  
**(520813019)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
Kimya Anabilim Dalı  
Organik Kimya Programı

**DANIŞMAN**  
Prof. Dr. Mustafa BULUT

**EŞ-DANIŞMAN**  
Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ

İSTANBUL, 2016



**MARMARA UNIVERSITY**  
**INSTITUTE FOR GRADUATE**  
**STUDIES IN PURE AND APPLIED**  
**SCIENCES**



**MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS,**  
**CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF**  
**PHOTOCHEMICAL AND PHOTOPHYSICAL**  
**PROPERTIES OF ZINC PHTHALOCYANINES BEARING**  
**1,3-DIAZIDO-2-PROPANOXY MULTIFUNCTIONAL**  
**SUBSTITUENTS**

---

**SAİT SARI**  
**(520813019)**

**MASTER THESIS**  
Department of Chemistry

**Thesis Supervisor**  
Prof. Dr. Mustafa BULUT

**Thesis CO- Supervisor**  
Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ

İSTANBUL, 2016

# MARMARA ÜNİVERSİTESİ

## FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Sait SARI'nın "1,3-DİAZİDO-2-PROPANOKSİ MULTİFONKSİYONEL GRUPLARI TAŞIYAN ÇİNKO FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA YARDIMIYLA SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" başlıklı tez çalışması, 07 Ocak 2016 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

### Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mustafa BULUT

(Danışman)

Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ

(Eş Danışman)

Gebze Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ümit SALAN

(Üye)

Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Belkıs Bilgin ERAN

(Üye)

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. M. Vezir KAHRAMAN

(Üye)


Marmara Üniversitesi

### ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/01/2016 tarih ve 2016.02.02 sayılı kararı ile Sait SARI'nın Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Ugur YAHSI



## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın belirlenmesi ve gerçekleştirilmesi konusunda engin bilgi ve tecrübelerini esirgmeden sunan, tez danışmanım ve kıymetli hocam Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Sayın Prof.Dr. Mustafa BULUT'a;

Tezimle ilgili her sorunumda, özellikle mikrodalga sentez yöntemi, fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümler konusunda tecrübelerini paylaşıp, yol gösteren ikinci tez danışmanım, kıymetli hocam Gebze Teknik Üniversitesi, Temel Bilimler Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof.Dr. Mahmut DURMUŞ'a;

Yüksek Lisans Tez çalışmamı destekleyen Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAPKO)'ne ;

Tüm laboratuvar çalışmalarım ve tez yazımım sırasında çok yardımları dokunmuş ve yol göstermiş olan değerli dostum Dr. Baybars KÖKSOY ve bütün çalışma arkadaşlarıma;

Yüksek Lisans eğitimim boyunca, yarattığı huzur ortamı ile ve oluşan problemlerde yanımda olup desteğini esirgemeyen ve bu tezin yazımında en az benim kadar emeği olan Kübra ÇAKIR'a ;

Yürüdüğüm bu zorlu yolda, her umutsuzluk anımda devam etmem için destek ve güç veren sevgili Babama ve bütün aileme teşekkürü borç bilirim.

**Sait SARI**

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET .....	vi
SEMBOLLER.....	viii
KISALTMALAR.....	x
ŞEKİL LİSTESİ .....	xi
TABLO LİSTESİ.....	xvii
<b>1.GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Ftalosiyanimler .....	1
1.1.1. Ftalosiyanimlerin tanımı ve tarihçesi .....	1
1.1.2. Ftalosiyanimlerin sentezi.....	3
1.1.3.Ftalosiyanimlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	4
1.1.4.Ftalosiyanim çeşitleri.....	5
1.1.4.1.Tetra-substitüe ftalosiyanimler .....	6
1.1.4.2.Okta-substitüe ftalosiyanimler.....	7
1.1.4.3.Eksenel substitüe ftalosiyanimler .....	8
1.1.4.4.Subftalosiyanimler.....	9
1.1.4.5.Sandwich tipi ftalosiyanimler .....	10
1.1.4.6 Superftalosiyanimler.....	11
1.1.4.7. Sepet tipi ftalosiyanimler .....	11
1.1.5.Ftalosiyanimlerin spektroskopik özellikleri .....	12
1.1.5.1. UV-Visible spektroskopisi .....	12
1.1.5.2. FT-IR spektroskopisi .....	13
1.1.5.3. <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR spektroskopisi.....	13

1.1.5.4. Kütle spektroskopisi .....	15
1.1.6. Ftalosiyeninlerin uygulama alanları .....	16
1.1.6.1. Fotodinamik terapi(PDT) .....	16
1.1.6.2.Pigment.....	17
1.1.6.3. Sıvı kristal.....	18
1.1.6.4. Gaz sensörü .....	19
1.1.6.5. Katalizör .....	19
1.1.6.6. Elektrokromik görüntüleme.....	20
1.2. Organik Azid Grupları ve "Click" Kimyası .....	21
1.2.1.Organik azid grupları ve özellikleri.....	21
1.2.2."Click" kimyası.....	21
1.2.2.1.Triazol halkası ve yapısı .....	21
1.2.2.2. Bakır katalizli Huisgen bipolar azid-alkin siklokatılma reaksiyonu, triazol halkası oluşum reaksiyonu .....	22
1.2.2.3. "Click" kimyasının uygulandığı alanlar .....	23
1.2.2.3.1. "Click" kimyasının ilaç biliminde kullanımı .....	24
1.2.2.3.2. "Click" kimyasının malzeme biliminde kullanımı. ....	24
1.3. Fotodinamik Terapi .....	25
1.3.1. Fotodinamik terapinin kullanımının tarihçesi. ....	25
1.3.2. Fotosensitizerler .....	27
1.3.2.1. Birinci nesil fotosensitizerler.....	27
1.3.2.2. İkinci nesil fotosensitizerler.....	28
1.3.3. Fotodinamik terapinin etkime prensibi.....	28
1.3.4. Singlet oksijen oluşumu mekanizması .....	30
1.4. Mikrodalga Enerjisi ve Kimyasal Reaksiyonlarda Kullanımı .....	31

<b>2.MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>32</b>
2.1. Yapılan Deneysel Çalışmalar .....	32
2.2. Ftalonitrillerin ve 1,3-diazido-2-propanol Bileşiğinin Sentezi.....	33
2.2.1. 3-Nitroftalik anhidrit (1) sentezi.....	34
2.2.2. 3-Nitroftalimid (2) sentezi .....	34
2.2.3. 3-Nitroftalamid (3) sentezi .....	35
2.2.4. 3-Nitroftalonitril (4) sentezi.....	36
2.2.5. 4-Nitroftalimid (5) sentezi .....	37
2.2.6. 4-Nitroftalamid (6) sentezi .....	38
2.2.7. 4-Nitroftalonitril (7) sentezi.....	39
2.2.8. 4,5-Dikloroftalik anhidrit (8) sentezi.....	40
2.2.9. 4,5-Dikloroftalimid sentezi (9).....	41
2.2.10. 4,5-Dikloroftalamid sentezi (10) .....	41
2.2.11. 4,5-Dikloroftalonitril (11) sentezi .....	42
2.2.12. 1,3-Diazido-2-propanol (12) sentezi.....	45
2.2.13. 3-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (13) sentezi.....	46
2.2.14. 4-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (14) sentezi.....	52
2.2.15. 4-kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (15) sentezi.....	57
2.2.16. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (16) sentezi .....	63
2.2.17. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (17) sentezi .....	68
2.2.18. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2- propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (18) sentezi. ....	73
<b>3.BULGULAR VE SONUÇ .....</b>	<b>78</b>
3.1. Deneysel Sonuçlar .....	78



3.1.1. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi .....	78
3.1.1.1. Agregasyon ölçümleri.....	79
3.1.1.2. Fotokimyasal ve fotofiziksel ölçümler .....	81
3.1.2. Verilerin değerlendirilmesi.....	86
3.1.3. Tartışma .....	86
<b>4.SONUÇLAR.....</b>	<b>89</b>
4.1. Sentezlenen Yeni Bileşiklerin Kimyasal Yapıları .....	89
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>92</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>98</b>

## ÖZET

### 1,3-DİAZİDO-2-PROPANOKSİ MULTİFONKSİYONEL GRUPLARI TAŞIYAN ÇİNKO FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA YARDIMIYLA SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ftalosiyanın bileşikleri 20.yy' daki tesadüfen keşiflerinden bu yana, kararlı ve dayanıklı yapıları, halkalı  $18\pi$  delokalize elektron sistemleri, görünür bölgede kuvvetli absorpsiyon yapabilmeleri, halka boşluklarında farklı metal atomları ile koordine olabilmeleri ve singlet oksijen üretimi için iyi birer fotosensitizer olmaları gibi özelliklerinden ötürü ilgi odağı olmuştur.

Özellikle metal ftalosiyaninler kırmızı bölgeye yakın yüksek dalga boylarında absorpsiyon yapabilme özellikleri sayesinde, fotodinamik terapi yöntemiyle kanser tedavisi çalışmalarına uygun fotosensitizerler olarak kullanılmaktadırlar.

Yüksek verimli, yan ürün oluşturmayan ve ılımlı reaksiyon şartlarına sahip olan Cu(I) katalizli Huisgen bipolar azid-alkin siklokatalizasyon reaksiyonları özellikle biyoaktif moleküllerin sentezlenmesinde büyük öneme sahiptirler.

Bu tez çalışmasında serbest azid grupları bulunduran 1,3-diazido-2-propanoksi substitue çinko ftalosiyaninler ılımlı mikrodalga şartlarında sentezlenmiş, saflaştırılmış ve karakterizasyonları yapıldıktan sonra fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu serbest azidler taşıyan ftalosiyaninlerin Huisgen bipolar azid-alkin siklokatalizasyon reaksiyonlarında çok fonksiyonlu çekirdek bileşikler olarak kullanılmaları hedeflenmektedir.

## SUMMARY

### MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF PHOTOCHEMICAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF ZINC PHTHALOCYANINES BEARING 1,3-DIAZIDO-2-PROPANOXY MULTIFUNCTIONAL SUBSTITUENTS

Phthalocyanines have been a center of attention for their stable structures, delocalized macrocyclic  $18\pi$  electron systems, high absorbance capacities at light visible region, coordination capabilities with different metals in their ring gaps and photosensitizing capabilities for producing singlet oxygen, since their accidental discovery in 20th century.

Due to high absorbance capabilities of metallated phthalocyanines at near red region of light, they are used in the field of photodynamic cancer treatment as suitable photosensitizers.

Cu(I) catalyzed Huisgen bipolar azide-alkyne cycloaddition reactions are important for synthesis of bioactive molecules due to their high yields and mild reaction conditions.

In this study 1,3-diazido-2-propanoxy substituted zinc phthalocyanines carrying free azide groups, have been synthesized with mild microwave assisted reaction conditions, purified and characterized. After that, their photophysical and photochemical properties have been investigated. It is aimed that these free azide carrying phthalocyanines can be used as multifunctional, core reactants with Huisgen bipolar azide-alkyne cycloaddition reactions.

## SEMBOLLER

**Φ:**Fi

**α:** Alfa

**Δ:**Delta

**β:** Beta

**λ:** Lamda

**ε:** Epsilon

**δ:** Kimyasal kayma

**γ:** nü

**o:** Orto

**s:** Singlet

**d:** Dublet

**dd:** Dubletin dubleti

**t:**Triplet

**m:** multiplet

**π:** Pi bağı moleküler orbitali

**n:** Bağ yapmamış moleküler orbital

**nm:** Nanometre

**cm:** Santimetre

**mL:** Mililitre

**g:**Gram

**mg:** Miligram

**mmol:** Milimol

**M:** Molarite

**W:** Watt

**s:** saniye

**°C:** Santigrat derece

**Hz:** Hertz

**GHz:** Giga Hertz

**M:**Metal

**Zn:** Çinko

**Al:** Alüminyum

**Co:** Kobalt

**Si:** Silisyum

**Ga:** Galyum

**Ti:** Titanyum

**Cu:** Bakır



## **KISALTMALAR**

**Ac<sub>2</sub>O:** Asetik anhidrit

**HCONH<sub>2</sub>:** Formamid

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:** Sülfürik asit

**SOCl<sub>2</sub>:** Tiyonil klorür

**HNO<sub>3</sub>:** Nitrik asit

**NaN<sub>3</sub>:** Sodyum azid

**H<sub>2</sub>O:** Su

**CaCl<sub>2</sub>:** Kalsiyum klorür

**K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:** Potasyum karbonat

**DMF:** N,N-dimetilformamid

**DMSO:** Dimetilsülfoksit

**DCM:** Diklorometan

**DBU:** 1,8-Diazabisiklo[5,4,0]undek-7-en

**DPBF:** 1,3-Difenilizobenzofuran

**FT-IR:** Fourier transform infrared spektroskopisi

**IR:** Infrared spektroskopisi

**MALDI:** Matrix asisted laser desorption ionization

**Max:** Maksimum

**NMR:** Nükleer Manyetik Rezonans

**Pc:** Ftalosiyenin

**PDT:** Fotodinamik terapi

**Zn(OAc)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O:** Çinko asetat dihidrat

**UV-Vis:** Ultra viole- Visible (Görünür)

**ppm:** parts per million.

**TMS:** Tetra metil silan.

**TLC:** Thin layer chromatography (ince tabaka kromatografisi)

# ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 1.1. Braun ve Tcherniac'ın ftalosiyanin reaksiyonu. ....	1
Şekil 1.2. Ftalosiyanin, porfirin, hemoglobin proteini ve klorofil a yapıları. ....	2
Şekil 1.3 Ftalosiyanin sentez şeması. ....	3
Şekil 1.4 Ftalosiyanin molekülünün ftalonitril üzerinden sentez mekanizması. ....	4
Şekil 1.5. Ftalosiyanin periferel ve non-periferel pozisyonları. ....	5
Şekil 1.6. Tetra substitüe ftalosiyanin örneği(I). ....	6
Şekil 1.7. Tetra substitüe ftalosiyanin örneği(II). ....	7
Şekil 1.8. Okta süstitüe ftalosiyanin. ....	7
Şekil 1.9. Eksenel substitüe ftalosiyanin(A). ....	8
Şekil 1.10. Eksenel substitüe ftalosiyanin(B). ....	9
Şekil 1.11. Subftalosiyanin örnekleri. ....	9
Şekil 1.12. Sandwich tipi ftalosiyanin örnekleri. ....	10
Şekil 1.13. Süperftalosiyanin örneği. ....	11
Şekil 1.14. Sepet tipi ftalosiyanin örneği. ....	11
Şekil 1.15. Metalsiz ftalosiyanin(A) ve metalli ftalosiyanin(B) UV-Visible spektrumları. ....	12
Şekil 1.16. Ftalosiyanin <sup>1</sup> H-NMR örneği. ....	14
Şekil 1.17. Ftalosiyanin <sup>13</sup> C-NMR örneği. ....	15
Şekil 1.18. Ftalosiyanin MALDI-TOF kütle spektrum örneği. ....	16
Şekil 1.19. PDT ye uygun bir ftalosiyanin örneği. ....	17
Şekil 1.20. Pigment olarak kullanılan bakır ftalosiyanin. ....	17
Şekil 1.21. Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanin örneği. ....	18
Şekil 1.22. Gaz sensörü olarak kullanılabilen ftalosiyanin örneği. ....	19
Şekil 1.23. Katalizör olarak kullanılabilen Fe ftalosiyanin örneği. ....	20
Şekil 1.24. Elektrokromik görüntüleme için kullanılabilen sandwich tipi ftalosiyanin örneği. ....	20
Şekil 1.25. Organik azidlerin rezonans yapılarının gösterimi. ....	21
Şekil 1.26. 1,2,3-Triazol ve 1,2,4-Triazol yapıları. ....	22
Şekil 1.27. Triazol halkası ile birbirine bağlı iki yapı. ....	22

Şekil 1.28. Huisgen bipolar azid-alkin siklokatalıma reaksiyonu mekanizması.....	23
Şekil 1.29. İlaç sentezi alanında kullanılan bazı triazol türevi bileşikler.....	24
Şekil 1.30. Birgi ve arkadaşlarının çalışmasında sentezlenen triazol türevli bileşik. ....	25
Şekil 1.31. Akridin kırmızısı ve eozin' in molekül yapıları.....	26
Şekil 1.32. Hematoporfirin yapısı. ....	26
Şekil 1.33. Photofrin® aktif maddesi porfimer sodyum'un molekül yapısı. ....	27
Şekil 1.34. PDT için ilaç olarak kullanılan bazı fotosensitizerler. ....	28
Şekil 1.35. PDT tip 1 ve tip 2 mekanizması.....	29
Şekil 1.36. Fotosensitizer maddenin hastaya uygulanması aşamaları.....	29
Şekil 1.37. Jablonski diyagramı ile singlet oksijen oluşum mekanizması. ....	30
Şekil 2.1. 3-Nitroftalonitril (4), 4-Nitroftalonitril (7), 4,5-Dikloroftalonitril (11) bileşiklerinin sentez şeması. ....	33
Şekil 2.2. 3-Nitroftalik anhidrit (1) sentezi. ....	34
Şekil 2.3. 3-Nitroftalimid (2) sentezi.....	34
Şekil 2.4. 3-Nitroftalamid (3) sentezi.....	35
Şekil 2.5. 3-Nitroftalonitril (4) sentezi. ....	36
Şekil 2.6. 4-Nitroftalimid (5) sentezi.....	37
Şekil 2.7. 4-Nitroftalamid (6) sentezi. ....	38
Şekil 2.8. 4-Nitroftalonitril (7) sentezi. ....	39
Şekil 2.9. 4,5-Dikloroftalik anhidrit (8) sentezi .....	40
Şekil 2.10. 4,5-Dikloroftalimid (9) sentezi. ....	41
Şekil 2.11. 4,5-Dikloroftalamid (10) sentezi.....	41
Şekil 2.12 4,5-Dikloroftalonitril (11) sentezi. ....	42
Şekil 2.13. (12),(13),(14),(15),(16),(17),(18) numaralı bileşiklerin sentez şeması. ....	44
Şekil 2.14. 1,3-Diazido-2-propanol (12) sentezi .....	45
Şekil 2.15. 1,3-Diazido-2-propanol (12) FT-IR spektrumu. ....	46
Şekil 2.16. 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (13) bileşiğinin sentez şeması.....	46
Şekil 2.17. 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (13) bileşiğinin üç boyutlu yapısı .	47
Şekil 2.18. 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (13) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	48
Şekil 2.19. 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (13) bileşiğinin DMSO'da $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumu. ....	48



<b>Şekil 2.20.</b> 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>13</b> ) bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> çözücüsünde genel <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	49
<b>Şekil 2.21.</b> 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>13</b> ) bileşiğinin düşük alan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	49
<b>Şekil 2.22</b> 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>13</b> ) bileşiğinin yüksek alan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (A).....	50
<b>Şekil 2.23.</b> 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>13</b> ) bileşiğinin yüksek alan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (B).....	50
<b>Şekil 2.24.</b> 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>14</b> ) sentezi. ....	52
<b>Şekil 2.25.</b> 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>14</b> ) bileşiğinin üç boyutlu yapısı .	52
<b>Şekil 2.26.</b> 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>14</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	53
<b>Şekil 2.27.</b> 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>14</b> ) bileşiğinin DMSO'da 1x10 <sup>-5</sup> M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumu. ....	54
<b>Şekil 2.28.</b> 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>14</b> ) bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> çözücüsünde genel <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	54
<b>Şekil 2.29.</b> 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>14</b> ) bileşiğinin düşük alan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	55
<b>Şekil 2.30.</b> 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>14</b> ) bileşiğinin yüksek alan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu(A).....	55
<b>Şekil 2.31.</b> 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>14</b> ) bileşiğinin yüksek alan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu(B).....	56
<b>Şekil 2.32.</b> 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>15</b> ) sentezi. ....	57
<b>Şekil 2.33.</b> 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>15</b> ) bileşiğinin üç boyutlu yapısı.....	57
<b>Şekil 2.34.</b> 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>15</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....	58
<b>Şekil 2.35.</b> 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>15</b> ) bileşiğinin DMSO'da 1x10 <sup>-5</sup> M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumu. ....	59
<b>Şekil 2.36.</b> 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>15</b> ) bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> çözücüsünde genel <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	60
<b>Şekil 2.37.</b> 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>15</b> ) bileşiğinin düşük alan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	60

<b>Şekil 2.38.</b> 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>15</b> ) bileşiğinin yüksek alan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu(A) .....	61
<b>Şekil 2.39.</b> 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>15</b> ) bileşiğinin yüksek alan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu(B) .....	61
<b>Şekil 2.40.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>16</b> ) sentezi .....	63
<b>Şekil 2.41.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>16</b> ) bileşiğinin üç boyutlu yapısı .....	64
<b>Şekil 2.42.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>16</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	65
<b>Şekil 2.43.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>16</b> ) bileşiğinin DMSO’da $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumu. ....	66
<b>Şekil 2.44.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>16</b> ) bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> çözücüsünde genel <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	67
<b>Şekil 2.45.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>16</b> ) bileşiğinin DHB matriksinde MALDI-TOF kütle spektrumu. ....	67
<b>Şekil 2.46.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>17</b> ) sentezi. ....	68
<b>Şekil 2.47.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>17</b> ) bileşiğinin üç boyutlu yapısı .....	69
<b>Şekil 2.48.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>17</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	70
<b>Şekil 2.49.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>17</b> ) bileşiğinin DMSO’da $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumu. ....	71
<b>Şekil 2.50.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>17</b> ) bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> çözücüsünde genel <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	72
<b>Şekil 2.51.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>17</b> ) bileşiğinin DHB matriksinde MALDI-TOF kütle spektrumu. ....	72
<b>Şekil 2.52.</b> 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>18</b> ) sentezi. ....	73

<b>Şekil 2.53.</b> 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>18</b> ) bileşiğinin üç boyutlu yapısı .....	74
<b>Şekil 2.54.</b> 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>18</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	75
<b>Şekil 2.55.</b> 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>18</b> ) bileşiğinin DMSO'da $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumu. ....	76
<b>Şekil 2.56.</b> 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>18</b> ) bileşiğinin DMSO- $d_6$ çözücüsünde genel $^1H$ -NMR spektrumu. ....	77
<b>Şekil 2.57.</b> 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>18</b> ) bileşiğinin DIT matrisinde MALDI-TOF kütle spektrumu. ....	77
<b>Şekil 3.1. (16)</b> Bileşiğinin $1,2 \times 10^{-5}$ - $1,2 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonları arasında DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumu. ....	79
<b>Şekil 3.2. (17)</b> Bileşiğinin $1,2 \times 10^{-5}$ - $1,2 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonları arasında DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumu. ....	80
<b>Şekil 3.3. (18)</b> Bileşiğinin $1,2 \times 10^{-5}$ - $1,2 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonları arasında DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumu. ....	80
<b>Şekil 3.4.</b> Singlet oksijen kuantum verimi ve fotobozunma kuantum verimi ölçüm düzeneği.....	81
<b>Şekil 3.5.</b> Singlet oksijen kuantum verimi hesabının formülü ve formüldeki terimlerin karşılıkları.....	82
<b>Şekil 3.6.</b> DPBF eklenmiş 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>16</b> ) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında UV-Vis spektrum değişiklikleri. (DMSO, $1 \times 10^{-5}$ M). ....	83
<b>Şekil 3.7.</b> DPBF eklenmiş 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>17</b> ) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında UV-Vis spektrum değişiklikleri. (DMSO, $1 \times 10^{-5}$ M).....	83
<b>Şekil 3.8.</b> DPBF eklenmiş 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>18</b> ) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında UV-Vis spektrum değişiklikleri. (DMSO, $1 \times 10^{-5}$ M).....	84

<b>Şekil 3.9.</b> Fotobozunma kuantum verimi hesabının formülü ve formüldeki terimlerin karşılıkları.....	84
<b>Şekil 3.10.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>16</b> ) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında UV-Vis spektrum değişimi. ....	85
<b>Şekil 3.11.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>17</b> ) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında UV-Vis spektrum değişimi. ....	85
<b>Şekil 3.12.</b> 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>18</b> ) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında UV-Vis spektrum değişimi. ....	86
<b>Şekil 3.13.</b> (16), (17) ve (18) Bileşiklerinin $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonda DMSO'daki çözeltilerine ait UV-Vis kıyaslaması.....	87
<b>Şekil 4.1.</b> 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>13</b> ) .....	89
<b>Şekil 4.2.</b> 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>14</b> ) .....	89
<b>Şekil 4.3.</b> 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril ( <b>15</b> ) .....	90
<b>Şekil 4.4.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>16</b> ) .....	90
<b>Şekil 4.5.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>17</b> ) .....	91
<b>Şekil 4.6.</b> 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>18</b> ) .....	91

# TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

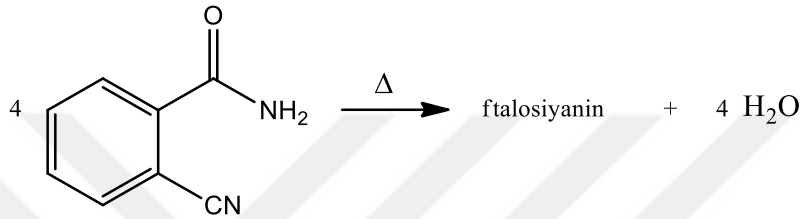
<b>Tablo 2.1.</b> 3-Nitroftalik anhidrit bileşiğinin deneysel verileri[54].	34
<b>Tablo 2.2</b> 3-Nitroftalimid (2) bileşiğinin deneysel verileri[54].	35
<b>Tablo 2.3.</b> 3-Nitroftalamid (3) bileşiğinin deneysel verileri[54].	36
<b>Tablo 2.4</b> 3-Nitroftalonitril (4) bileşiğinin deneysel verileri [54].	37
<b>Tablo 2.5</b> 4-Nitroftalimid (5) bileşiğinin deneysel verileri[55].	38
<b>Tablo 2.6</b> 4-Nitroftalamid (6) bileşiğinin deneysel verileri [55].	39
<b>Tablo 2.7</b> 4-Nitroftalonitril (7) bileşiğinin deneysel verileri[55].	40
<b>Tablo 2.8</b> 4,5-Dikloroftalik anhidrit (8) bileşiğinin deneysel verileri[56].	40
<b>Tablo 2.9</b> 4,5-Dikloroftalimid (9) bileşiğinin deneysel verileri[56].	41
<b>Tablo 2.10.</b> 4,5-Dikloroftalamid (10) bileşiğinin deneysel verileri[56].	42
<b>Tablo 2.11</b> 4,5-Dikloroftalonitril (11) bileşiğinin deneysel verileri[56].	43
<b>Tablo 2.12</b> 1,3-Diazido-2-propanol (12) bileşiğinin deneysel verileri.	45
<b>Tablo 2.13</b> 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (13) bileşiğinin deneysel verileri.	47
<b>Tablo 2.14</b> 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (14) bileşiğinin deneysel verileri.	52
<b>Tablo 2.15.</b> 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (15) bileşiğinin deneysel verileri.....	58
<b>Tablo 2.16.</b> 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (16) bileşiğinin deneysel verileri.	64
<b>Tablo 2.17.</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (17) bileşiğinin deneysel verileri.	69
<b>Tablo 2.18.</b> 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (18) bileşiğinin deneysel verileri.	74
<b>Tablo 3.1.</b> (16), (17), (18) Numaralı bileşiklerin absorpsiyon, singlet oksijen kuantum verimi ve fotobozunma kuantum verimi değerleri.	86

## 1.GİRİŞ

### 1.1. Ftalosiyaninler

#### 1.1.1. Ftalosiyaninlerin tanımı ve tarihçesi

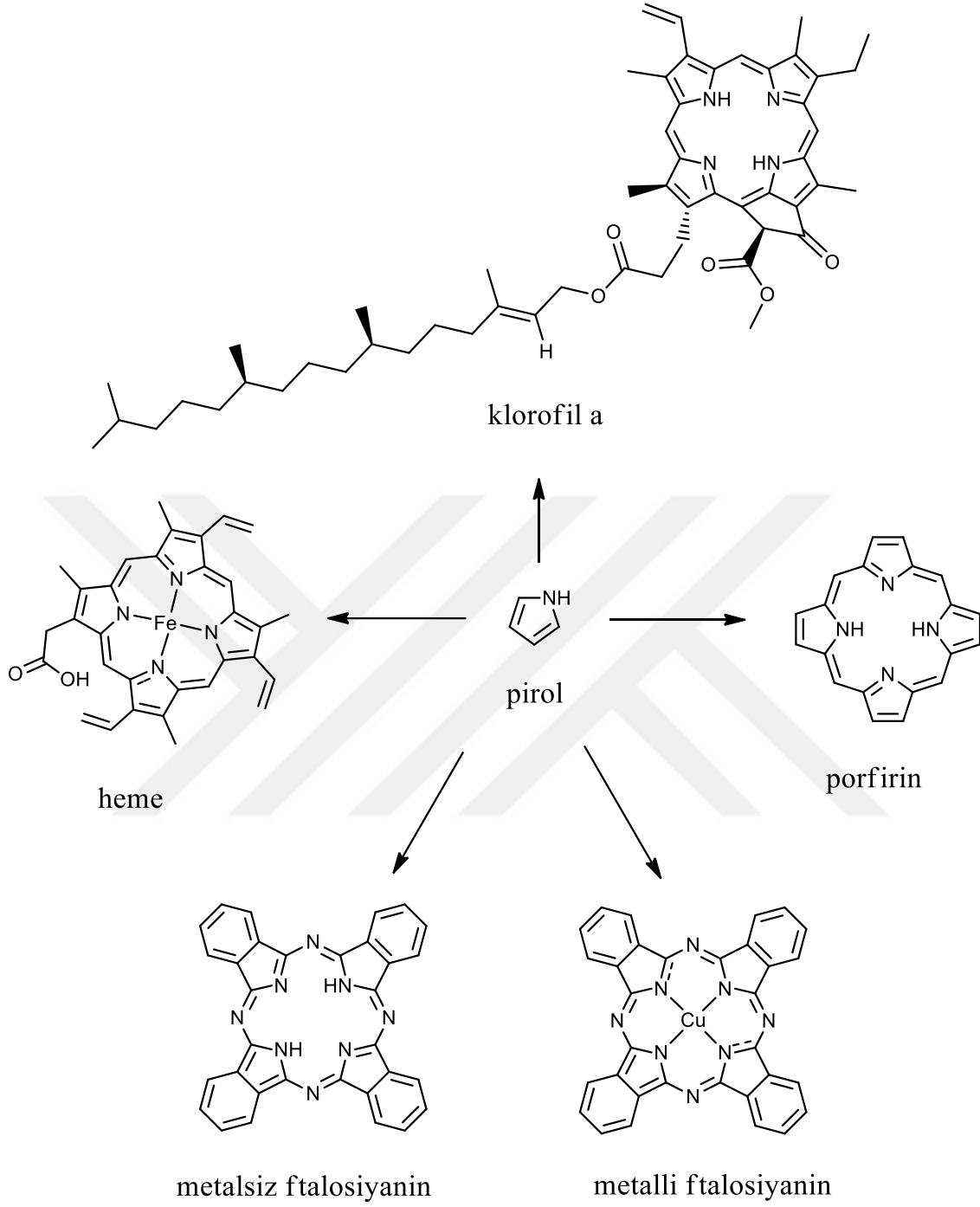
Ftalosiyaninler, 1907 yılında South Metropolitan Gas Company çalışanları Braun ve Tcherniac tarafından *o*-siyanobenzamid ısıtılırken tesadüf eseri mavi renkli bir yan ürün olarak bulunmuştur[1].



Şekil 1.1. Braun ve Tcherniac'ın ftalosiyanin reaksiyonu.

Daha sonra ise 1927 yılında Diesbach ve von der Weid, Fribourgh Üniversitesinde *o*-dibromobenzeni, CuCN ile ısıtarak mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir. Ancak bu maddelerin karakterizasyonu o dönemde mümkün olmamış, çeyrek yüzyıl kadar sonra Linstead ve arkadaşlarının çalışmaları ve Robertson'ın yaptığı X-ray difraksiyon analizleri sayesinde karakterizasyonlarını yapmak mümkün olmuştur[2].

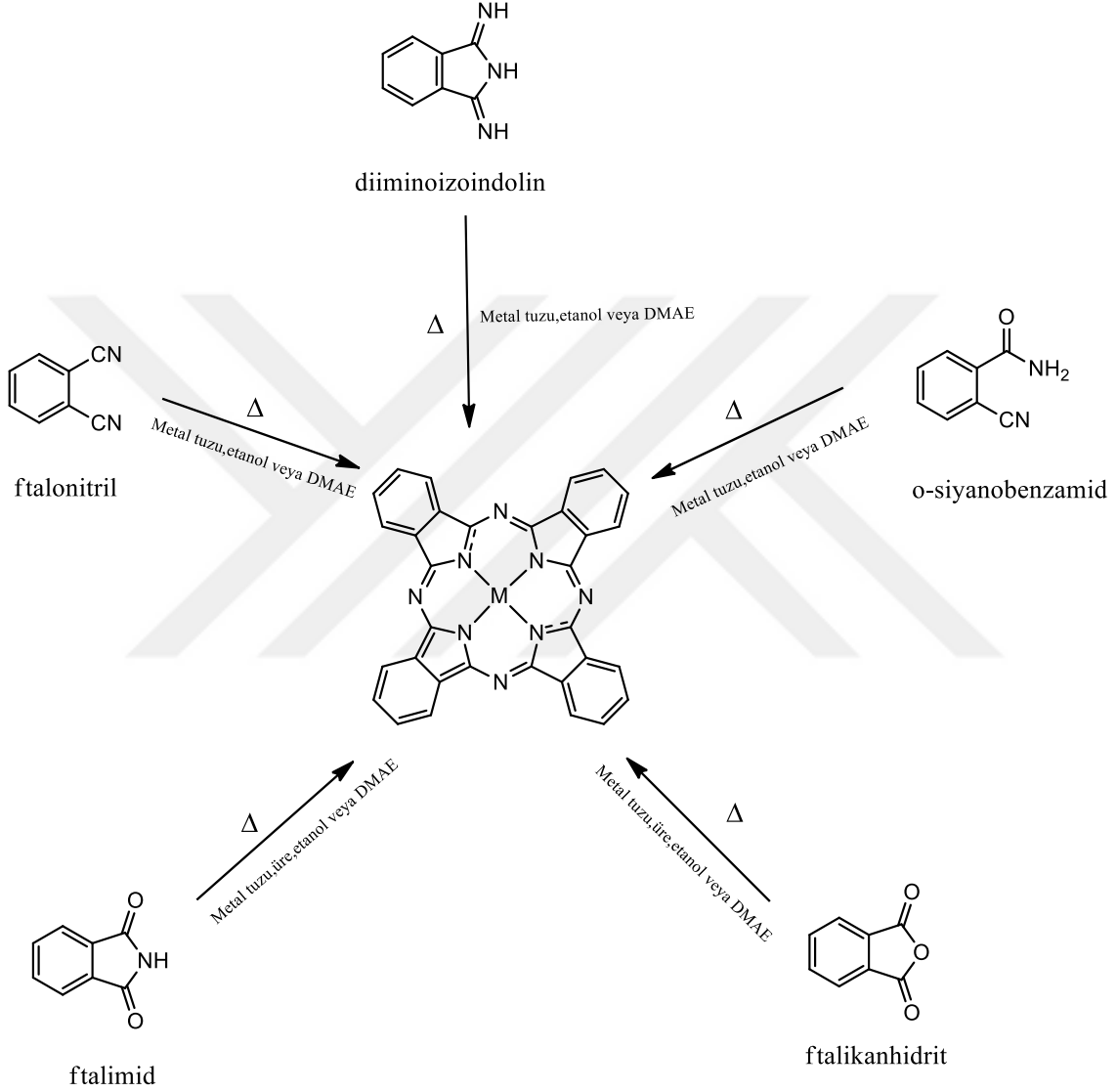
Ftalosiyaninler 18 $\pi$  elektron konfigürasyonuna sahip, 4 pirol ünitesi içeren makrosiklik yapılardır. Yapısındaki geniş halka boşluğu içerisine hemen hemen her metali koordine edebilmektedir. Ftalosiyaninler pirol ünitelerinden oluşmuş porfirin, klorofil-a ve hemoglobin yapısına benzerlik gösterirler. Ancak hem, porfirin ve klorofil-a doğada bulunan bileşikler iken ftalosiyaninler doğal olmayan, sentetik bileşiklerdir[3].



Şekil 1.2. Ftalosiyanin, porfirin, hemoglobin proteini ve klorofil a yapıları.

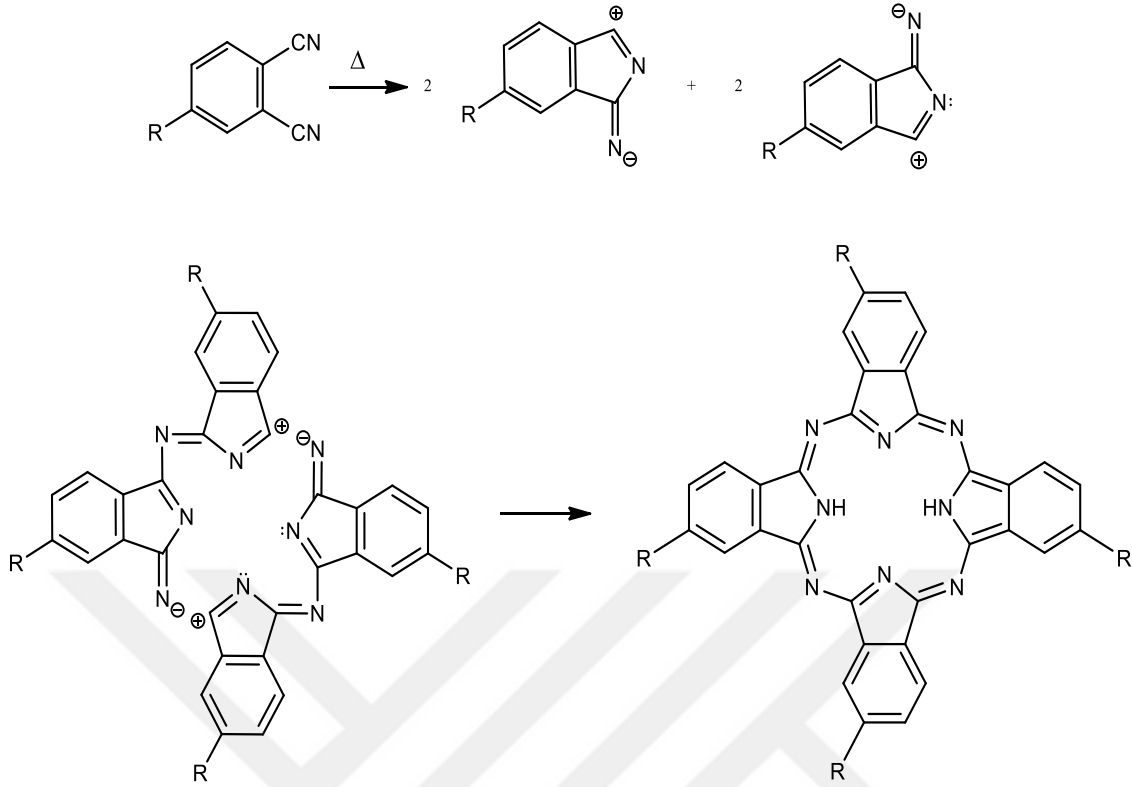
### 1.1.2. Ftalosiyeninlerin sentezi

Ftalosiyeninler o-dikarboksilik asit türevlerinin, metal tuzları varlığında veya metalsiz ortamda siklotetramerizasyonu reaksiyonu ile sentezlenirler[4]. Bu başlangıç maddelerinin günümüzde en çok kullanılanları ftalonitril ve 1,3-diiminoisindolin'dir.



Şekil 1.3 Ftalosiyenin sentez şeması.





Şekil 1.4 Ftalosiyanin molekülünün ftalonitril üzerinden sentez mekanizması.

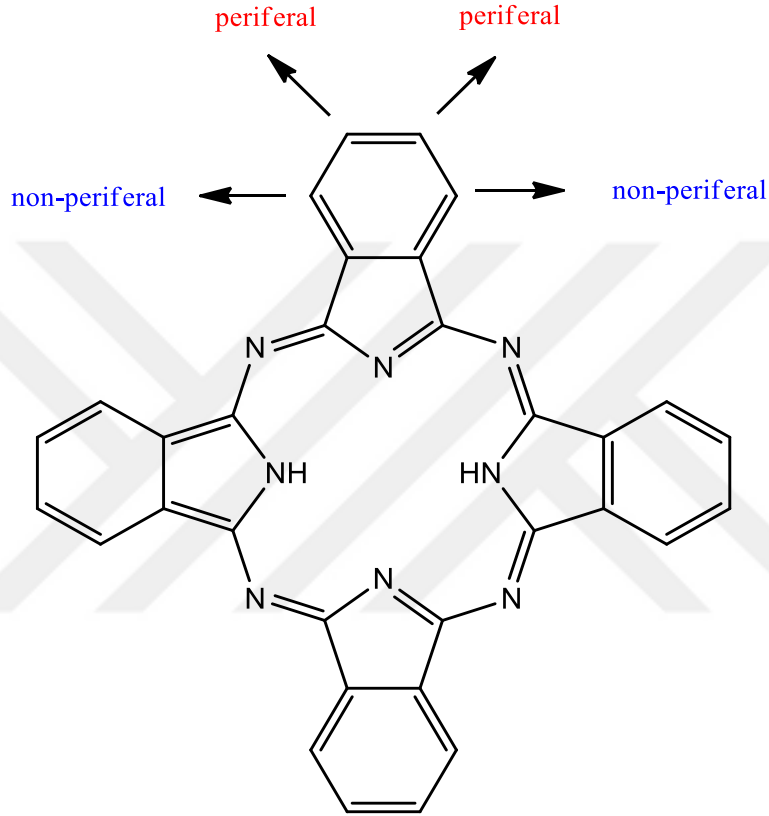
### 1.1.3.Ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ftalosiyaninler, renkleri yeşilden maviye doğru değişen katı, kararlı bileşiklerdir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüentleri ve halka boşluklarındaki metal atomlarına bağlı olarak değişiklikler gösterir. Termal kararlılıkları çok yüksektir. Organik çözücülerde çözünürlükleri çok düşük olup, bu çözünürlük sorunu ftalosiyanin moleküllerinin çeşitli gruplarla substitüe edilmesi ile aşılabilmektedir. Konstantre sülfürik asit, hidroflorik asit gibi asidik ortamlarda ise çözünürlükleri yüksektir. Bunun nedeni olarak da köprü azot atomlarının asit tarafından protone olması gösterilebilir.

Ftalosiyanin molekülleri indirgenme ve yükseltgenmeye uğrayabilir ve bu tip reaksiyonlarda da katalizör olarak kullanılabilirler. Halka yapılarında sülfolanma gibi reaksiyonlar verebilirler[5].

#### 1.1.4.Ftalosiyenin çeşitleri

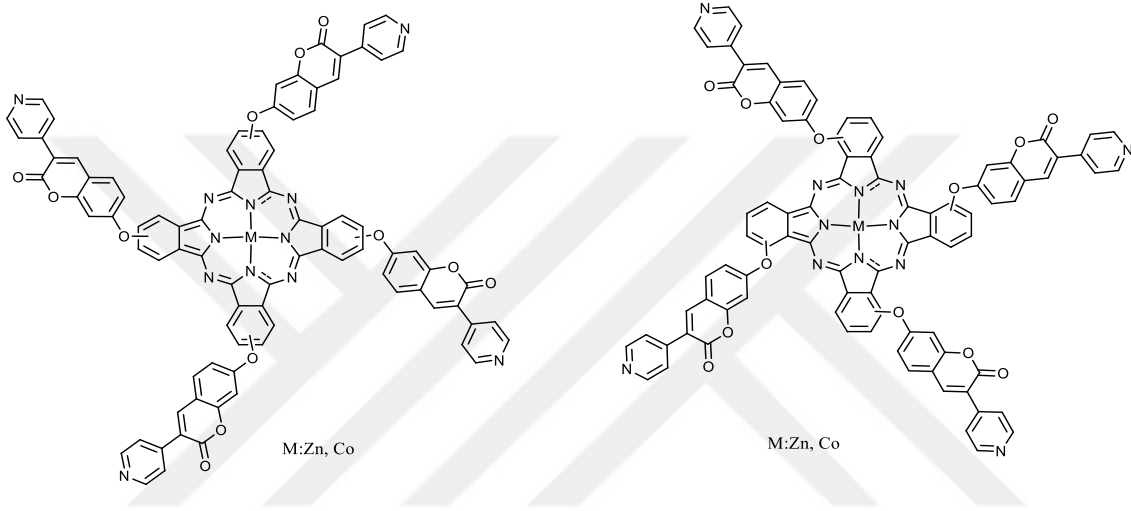
Ftalosiyeninlerin substitüentleri, bunların pozisyonları ve halka boşluklarındaki metal atomuna göre değişiklik gösteren farklı türevleri bulunmaktadır. Ftalosiyeninler üzerinde substitüentlerin yerleşebileceği periferel ve non-periferel olmak üzere iki farklı konum bulunmaktadır.



Şekil 1.5. Ftalosiyenin periferel ve non-periferel pozisyonları.

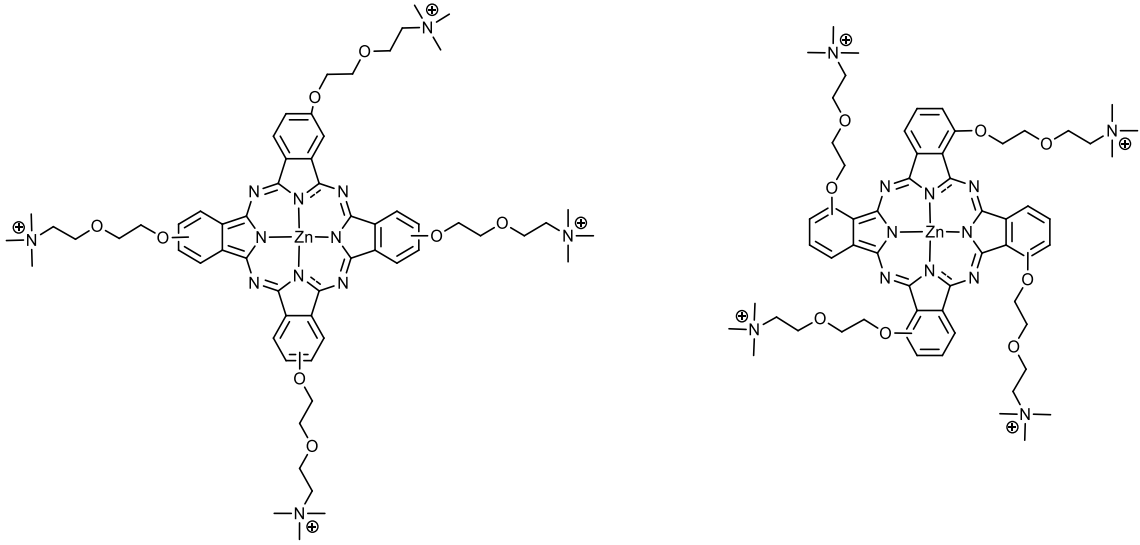
### 1.1.4.1.Tetra-substitüe ftalosiyanimler

Tetra-substitüe ftalosiyanimler ftalosiyanim çekirdeğinin periferal veya non-periferal pozisyonlarından süstitüe edilmesi ile oluşan ftalosiyanimlerdir. Bu süstitüentler sayesinde ftalosiyanimlere organik çözücülerde çözünlük kazandırılır. Bu tip ftalosiyanimler tek bileşik halinde değil, izomer karışımları halinde bulunurlar. Mustafa Bulut ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve piridil grupları içeren Zn ve Co ftalosiyanimler tetra-süstitüe ftalosiyanimlere örnek gösterilebilir[6].



Şekil 1.6.Tetra süstitüe ftalosiyanim örneği(I).

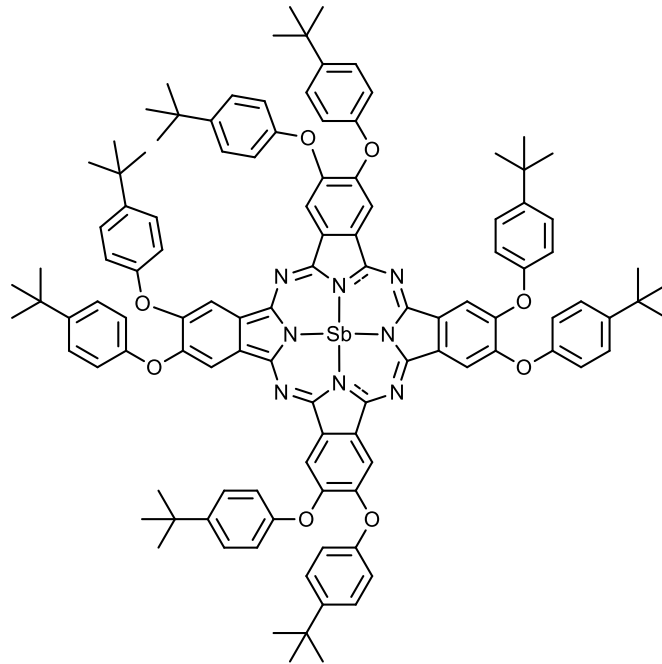
Ftalosiyanim periferal veya non-periferal konumları kuaternize edilebilir gruplar ile süstitüe edilerek ftalosiyanimlere suda çözünlük kazandırılabilir. Mahmut Durmuş ve arkadaşları kuaternize edilmiş dimetilamino tuzları ile suda çözünlük Zn ftalosiyanimleri literatüre kazandırmışlardır[7].



Şekil 1.7. Tetra süstitüe ftalosiyenin örneği(II).

#### 1.1.4.2. Okta-süstitüe ftalosiyenler

Ftalosiyenin çekirdeğinin hem periferal hem de non-periferal pozisyonlarına bağlı olabilmek üzere sekiz adet süstitüent taşıyan ftalosiyenin türevine okta süstitüe ftalosiyenler denir. Bu tip ftalosiyenler izomer karışımları olarak değil, tek izomer halinde bulunurlar. Tebello Nyokong ve arkadaşlarının yaptığı antimon ftalosiyenler okta süstitüe ftalosiyenin olarak literatüre geçmiştir[8].

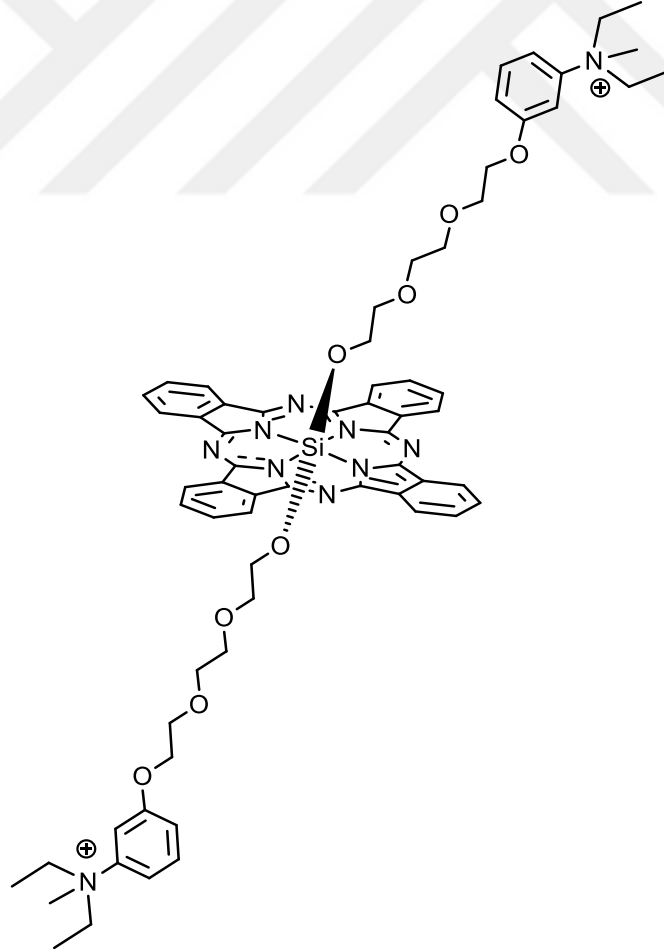


Şekil 1.8. Okta süstitüe ftalosiyenin.

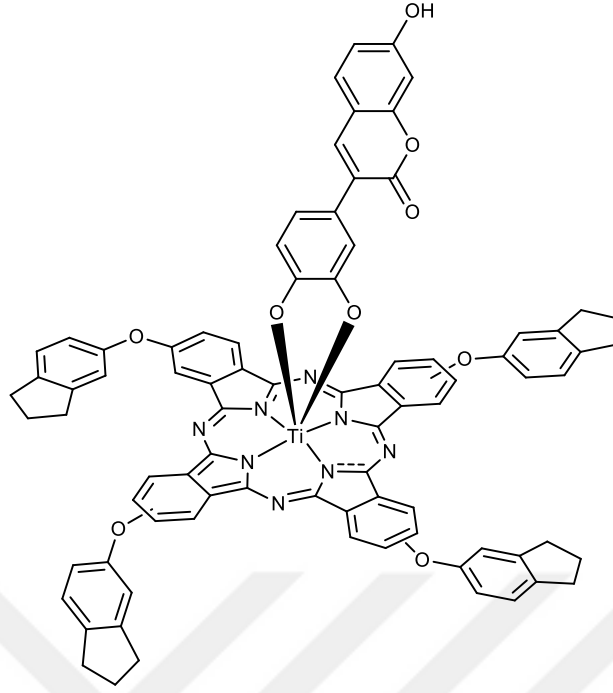
### 1.1.4.3.Eksenel süstitüe ftalosiyanimler

Halka boşluklarında +3 ve +4 değerklikli metaller ( $Al^{+3}$ ,  $Si^{+4}$ ,  $Ga^{+3}$  gibi) bulunduran ftalosiyanimler periferel ve non-periferel pozisyonlarına ek olarak aksiyal pozisyonlarında da süstitüent bulundurabilirler. Bu tip ftalosiyanimlere eksenel süstitüe ftalosiyanimler denir. Eksenel konumlarındaki süstitüentler ftalosiyanimlere çözünlük ve yüksek kuantum verimi gibi özellikler kazandırır. Ayrıca eksenel konumdaki süstitüentler konumlarından ötürü çözücü içerisinde agregasyon oluşumunu da engelleyici özelliğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı fotodinamik terapi çalışmalarında kullanımları uygundur[9,10].

Zekeriya Bıyıklıoğlu'nun sentezlediği ve suda çözünlür Si ftalosiyanim[11] ve Mustafa Bulut ve arkadaşlarının sentezlediği Ti ftalosiyanimler[12] eksenel süstitüe ftalosiyanimlere örnektir.



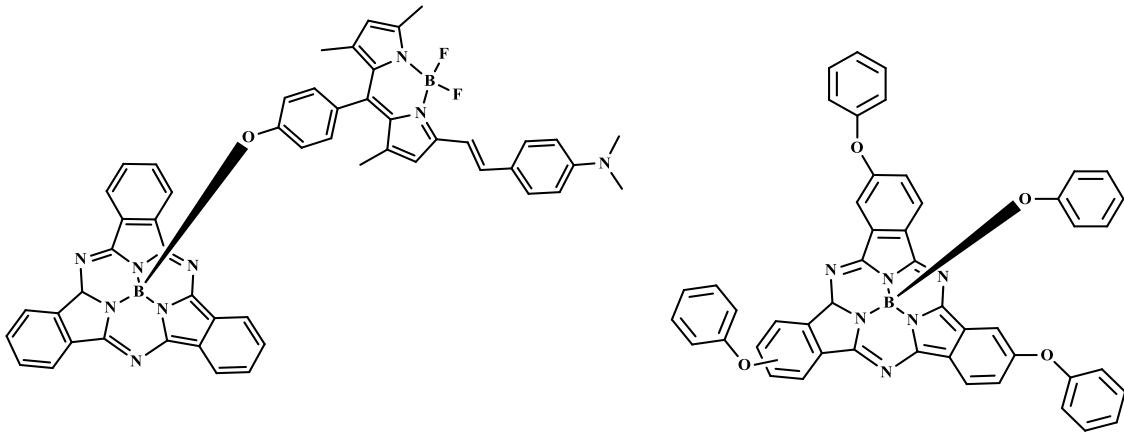
Şekil 1.9. Eksenel süstitüe ftalosiyanim(A).



Şekil 1.10. Eksenel sübtitüe ftalosiyanın(B).

#### 1.1.4.4.Subftalosiyanınler

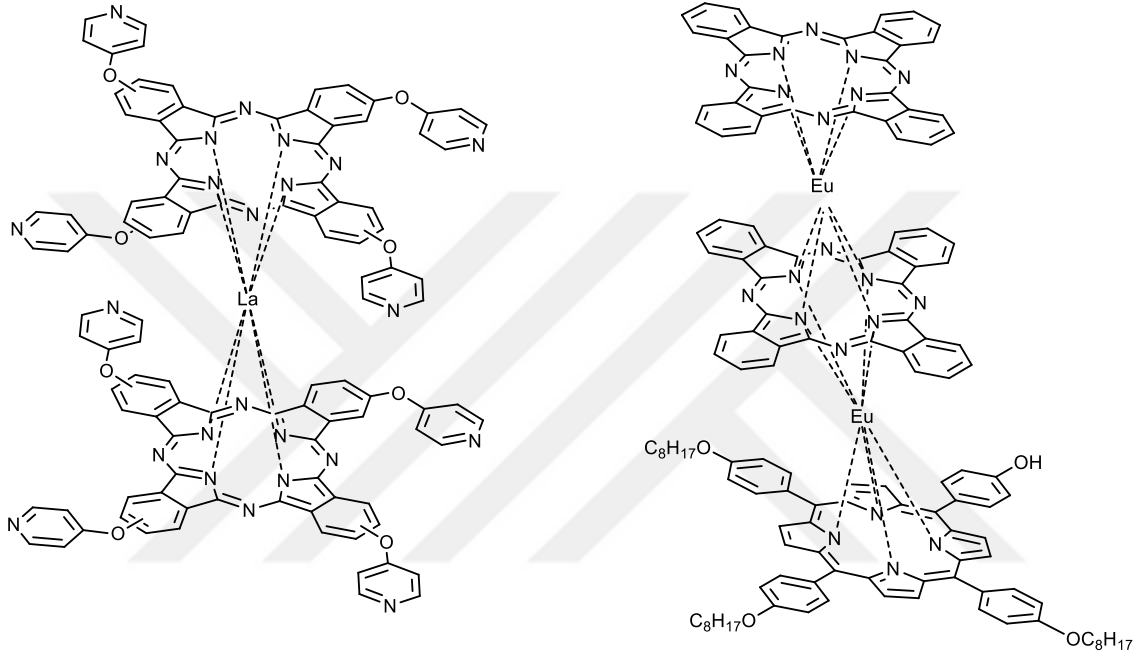
Subftalosiyanınler halka boşluklarında bor taşıyan, normal ftalosiyanınlerden farklı olarak bir iminoisoidol ünitesi eksik,  $14\pi$  konjuge elektron sistemine sahip yapılardır. Taşıdığı bor atomundan ve konveks geometrisinden dolayı organik çözücülerde çok iyi çözünürlüğe sahiptirler[13]. Ayrıca bor atomuna bağlı aksiyal bölgeden de sübtitüe edilebilmeleri bu yapıların kullanım alanlarını çeşitlendirmektedir[14].



Şekil 1.11. Subftalosiyanın örnekleri.

### 1.1.4.5.Sandwich tipi ftalosiyeninler

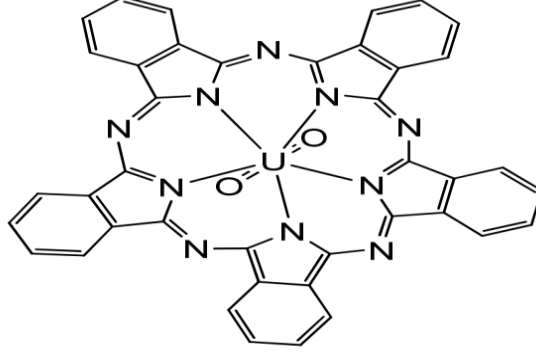
Sanwich ftalosiyeninler periyodik tablonun Lantanit gurubu metalleri ile, iki ya da daha fazla ftalosiyenin biriminin koordinasyon oluşturması ile oluşan yapılarıdır. Bu yapılar molekül içi  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinden ve merkez metal atomlarının karakteristik özelliklerinden ötürü elektrokromik yapı malzemelerinde, gaz sensörü gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar[15-17].



Şekil 1.12. Sandwich tipi ftalosiyenin örnekleri.

### 1.1.4.6 Süperftalosiyanimler

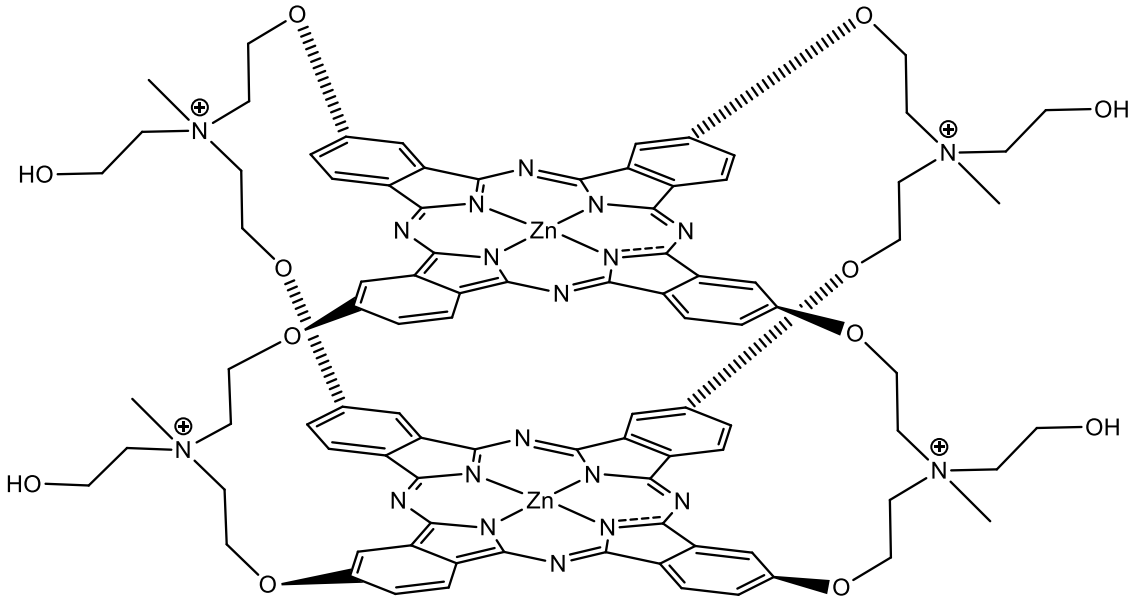
Halka boşluklarında Uranyum metali bulunduran ve bu sayede koordinasyon sayısı artmış,  $22\pi$  konjuge elektron sistemi içeren, beş adet iminoisindolin ünitesine sahip ftalosiyanimlerdir[18].



Şekil 1.13. Süperftalosiyanim örneği.

### 1.1.4.7. Sepet tipi ftalosiyanimler

Sepet ftalosiyanimler iki adet ftalosiyanim ünitesinin substitüentler üzerinden birbirine bağlanması ile meydana gelen yapılardır. Başlangıç ligandlarında iki adet ftalonitril bulunur. İlginç özellikler gösterdiklerinden birçok çalışmaya konu olmuşlardır[19,20].



Şekil 1.14. Sepet tipi ftalosiyanim örneği.

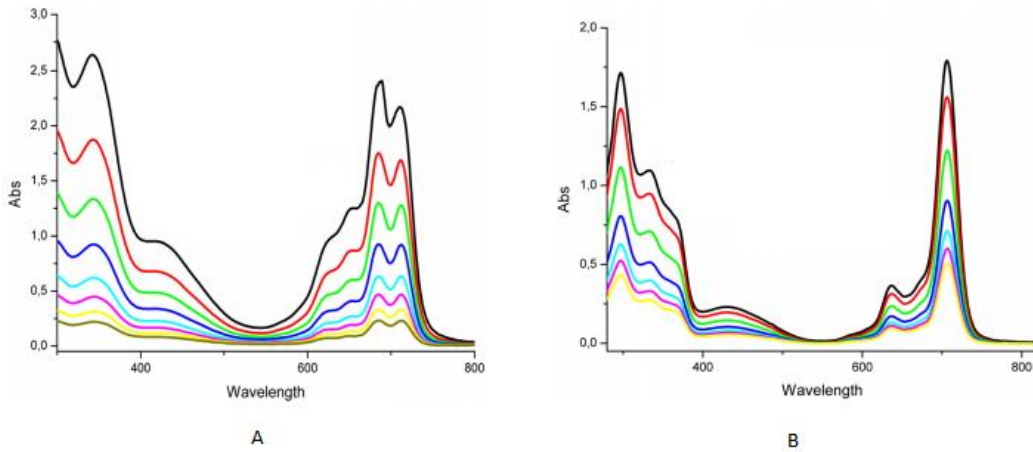


### 1.1.5.Ftalosiyeninler spektroskopik özellikleri

Ftalosiyeninlerin yapılarını aydınlatmak için birçok spektroskopik yöntem başvurulur. Bunların içinde en çok kullanılanları UV-Visible spektroskopisi, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$ , floresans spektroskopisi ve MALDI-TOF kütle spektroskopisidir.

#### 1.1.5.1. UV-Visible spektroskopisi

UV-Visible spektroskopisi ftalosiyenin karakterizasyonunda en çok kullanılan spektroskopik yöntemdir. Ftalosiyeninler delokalize  $18\pi$  elektron sistemlerinden ötürü UV-VİS spektrumunda karakteristik geçişler verirler. Bu geçişlerin en önemlileri yaklaşık 300-400 nm arasında görülen süstitüentlere ait  $\pi-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelen B bandı, 650-800 nm arasında görülen  $\pi-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelen Q bandı ve  $n-\pi^*$  geçişine karşılık gelen Q bandının yanındaki omuz şeklindeki banttır. Aynı zamanda UV-Visible spektroskopisi yapısı aydınlatılmak istenen ftalosiyenin bileşiğinin metalli mi yoksa metalsiz mi olduğuna dair fikir sahibi olmamızı da sağlar. Metalsiz ftalosiyenin bileşiklerinde merkezdeki NH grupları molekül simetrisini değiştirdiğinden metalsiz ftalosiyeninlerin Q bantları karakteristik 2 bant şeklinde görülür.[21,22].



Şekil 1.15. Metalsiz ftalosiyenin(A) ve metalli ftalosiyenin(B) UV-Visible spektrumları.

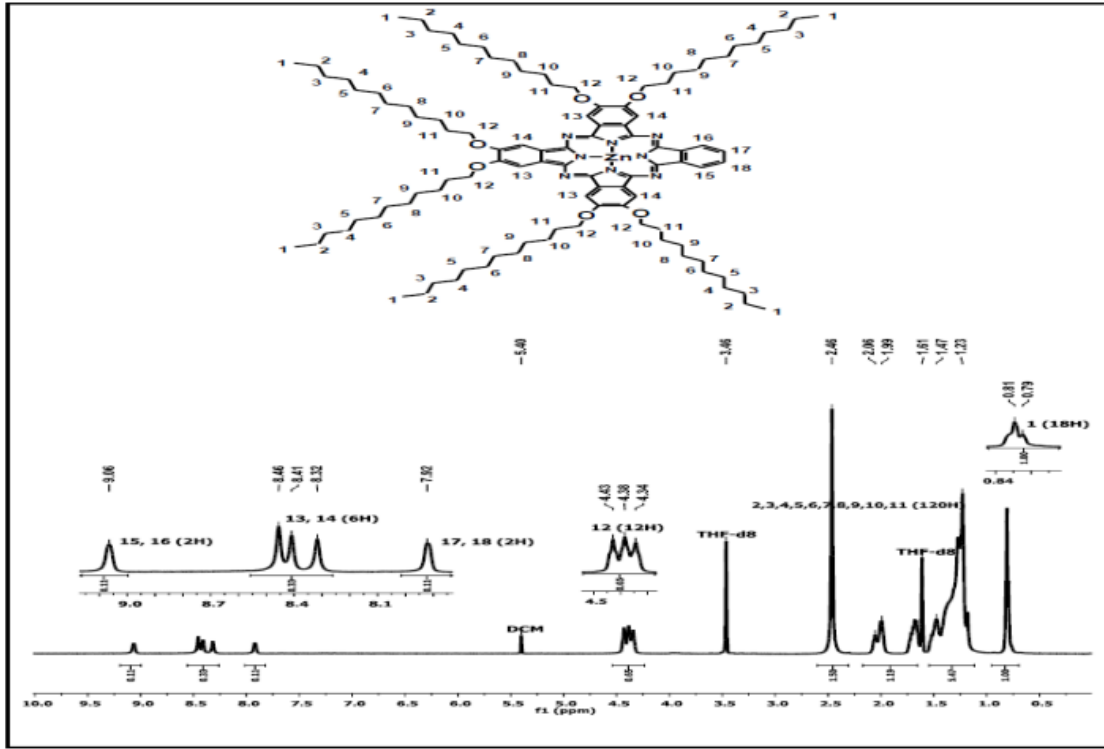
### 1.1.5.2. FT-IR spektroskopisi

FT-IR spektroskopisi ftalosiyanimler için net bir karakterizasyon imkanı sunmasa da önemli bilgiler vermektedir. Ftalosiyanim başlangıç ligandlarında bulunan dinitril grupları, FT-IR spektroskopisinde yaklaşık  $2230\text{ cm}^{-1}$  civarında keskin pikler verdiklerinden ftalosiyanim sentezi sonrası bu pikleri spektrumda görmememiz nitril ligandının bitip tamamının harcandığını göstermektedir. Ayrıca metallsiz ftalosiyanimlerde bulunan N-H bağına ait yaklaşık  $3200\text{ cm}^{-1}$  civarında gelen pikler metalli ftalosiyanimlerde görünmeyeceğinden bu spektroskopi yöntemi ile karakterize etmeye çalışılan ftalosiyanim bileşiminin metal taşıyıp taşımadığına da karar verilebilir[21].

### 1.1.5.3. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi

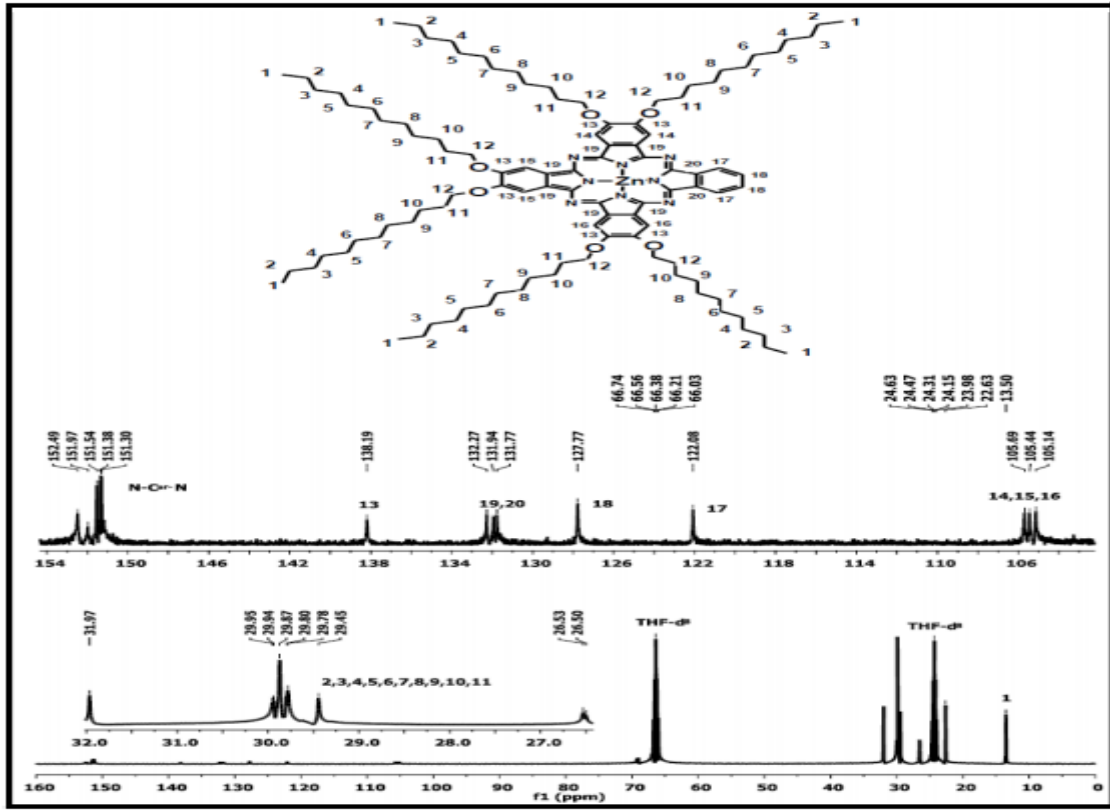
$^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  yöntemi ftalosiyanimlerin karakterizasyonlarında çok önemli yöntemler olsa da bir çok zorlukları vardır. Ftalosiyanimlerin organik çözücülerde çözünürlükleri iyi olmadığından ötürü, çözünürlüklerinin çeşitli yöntemlerle artırılması ile  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları alınabilmeleri mümkün olmaktadır. Ayrıca ftalosiyanimlerin bazılarının izomer karışımı olması aromatik piklerin ayırt edilmesini zorlaştırmaktadır.

$^1\text{H-NMR}$  yöntemi ile ftalosiyanimlerin metal taşıyıp taşımadığına karar verilebilir. Metallsiz ftalosiyanimlerde bulunan NH gruplarına ait N-H protonları,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda TMS pikinden daha yüksek alanda pik verir ve ayırt edicidir[23].



Şekil 1.16. Ftalosiyanın <sup>1</sup>H-NMR örneği.

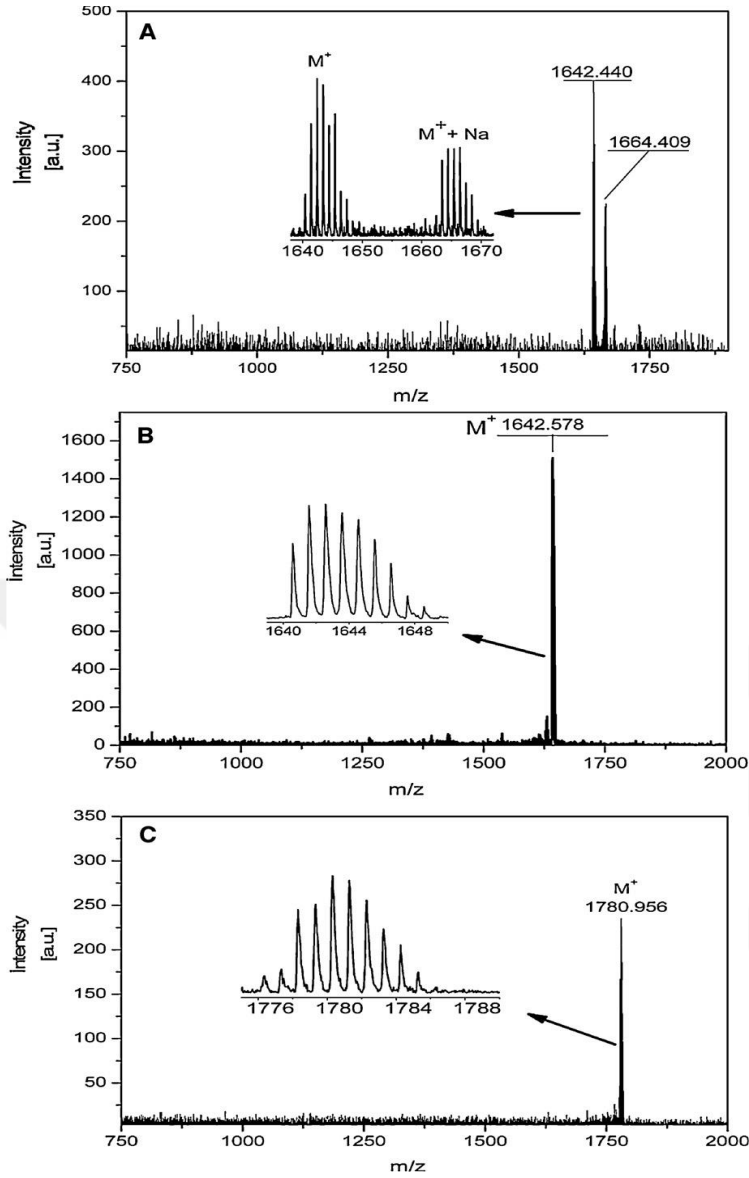
<sup>13</sup>C-NMR yöntemi ile de ftalosiyaninler karakterize edilebilmektedir. Ftalosiyanın çekirdeğindeki azotlara bağlı karbonlar ve sübstitüent üzerindeki karbonlar bu yöntem yardımıyla karakterize edilebilir[23].



Şekil 1.17. Ftalosiyenin  $^{13}\text{C}$ -NMR örneği.

#### 1.1.5.4. Kütle spektroskopisi

Ftalosiyanın karakterizasyonunda UV-Visible spektrumu ile beraber en çok kullanılan yöntemdir. Ftalosiyanın karakterize etmede en sık kullanılan kütle spektroskopisi yöntemi ise MALDI-TOF yöntemidir. MALDI-TOF yönteminde ftalosiyanın  $[\text{M}]^+$  ve  $[\text{M}+\text{H}]^+$  pikleri gözlenmekte ve bu bilgiler ışığında analiz edilen ftalosiyanın bileşiminin doğrudan molar kütlelerini tayin etmek mümkün olmaktadır.

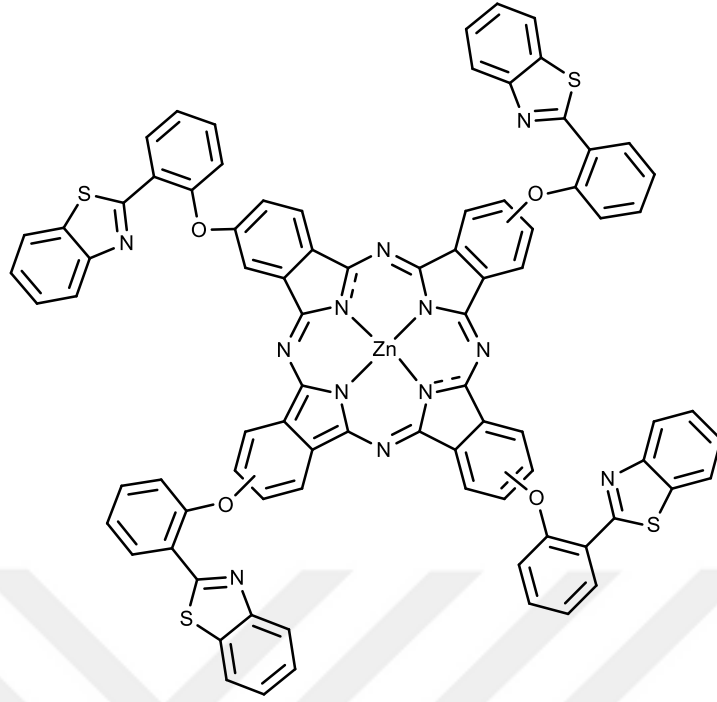


Şekil 1.18. Ftalosiyanın MALDI-TOF kütle spektrum örneği.

## 1.1.6. Ftalosiyanın uygulama alanları

### 1.1.6.1. Fotodinamik terapi(PDT)

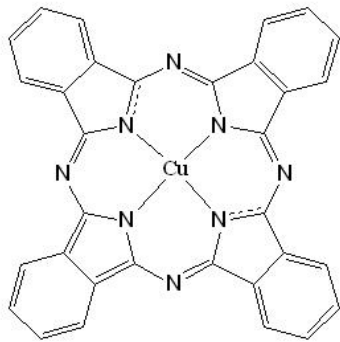
Fotodinamik terapi, fotosensitizer olarak adlandırılan bileşiklerin, belirli dalga boyunda ışığı absorbe ederek moleküler oksijeni düşük enerjili triplet halinden daha yüksek enerjili singlet haline dönüştürmesi ve böylelikle bulunduğu bölgedeki kanserli hücrelerin yok edilmesi prensibine dayanan bir tedavi biçimidir. Ftalosiyanın fotosensitizer özellikler gösteren bileşiklerdir[25].



Şekil 1.19. PDT ye uygun bir ftalosiyanın örneği.

#### 1.1.6.2.Pigment

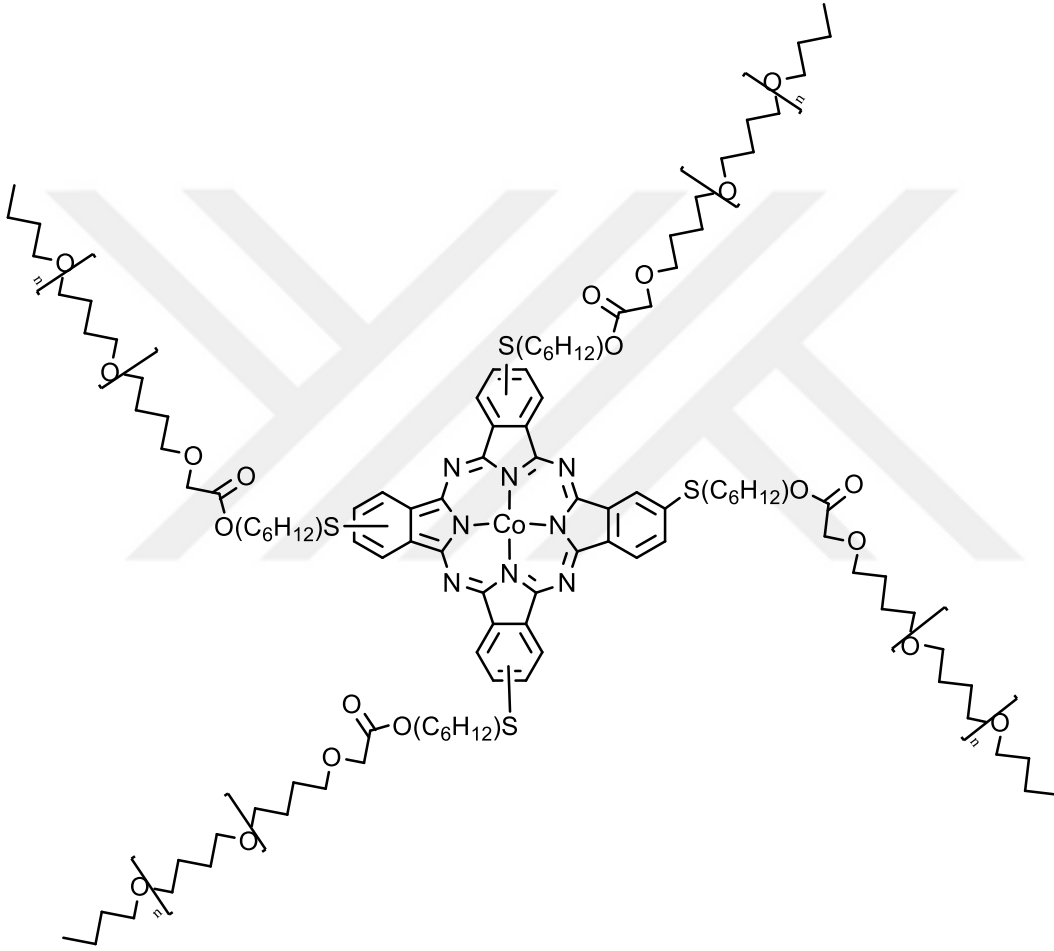
Ftalosiyanimler sahip oldukları mavi yeşil renklerden ötürü mürekkeplerde ve yüzey boyamalarında boyar madde olarak kullanılmaktadır. Pigment olarak en çok kullanılan ftalosiyanim bakır ftalosiyanimdir[26,27].



Şekil 1.20. Pigment olarak kullanılan bakır ftalosiyanim.

### 1.1.6.3. Sıvı kristal

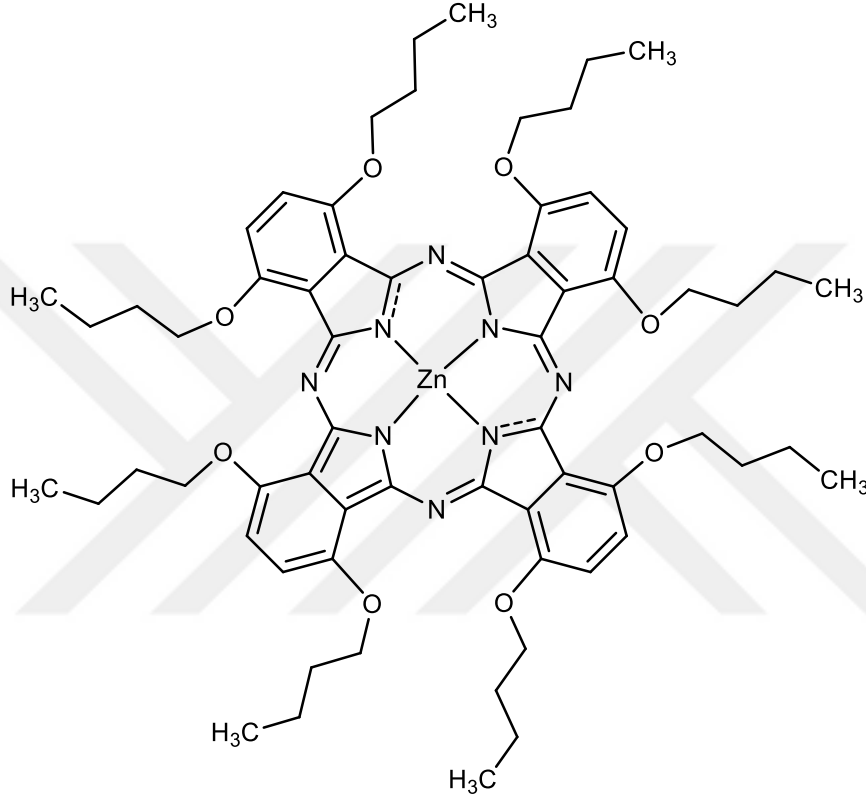
Sıvı kristal yapıları sıvı fazın içerisinde düşük sıcaklıklarda dahi kristal özelliğe sahip yapılardır. Genelde sıvı formda olurlar ve sıvı kristal fazına mezofaz denir. Ftalosiyanın yapılarında geniş hacimli ve uzun zincirli yapıların sıvı kristal özellik gösterdikleri gözlemlenmiştir ve bu tip ftalosiyaninler sıvı kristal çalışmalarında kullanılmaktadır[28,29].



Şekil 1.21. Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanın örneği.

#### 1.1.6.4. Gaz sensörü

Ftalosiyeninlerin gazlarla etkileşiminden dolayı çeşitli özellikleri değişir ve bu değişiklikler çeşitli araçlarla gözlemlenerek gazlara karşı sensörler olarak kullanılabilir. Gazlar ve çeşitli kimyasallar ile etkileşim ftalosiyeninlerin elektrik iletkenliği, UV-Visible alanda ışık absorpsansı gibi özelliklerini değiştirebilmektedir[30,31].



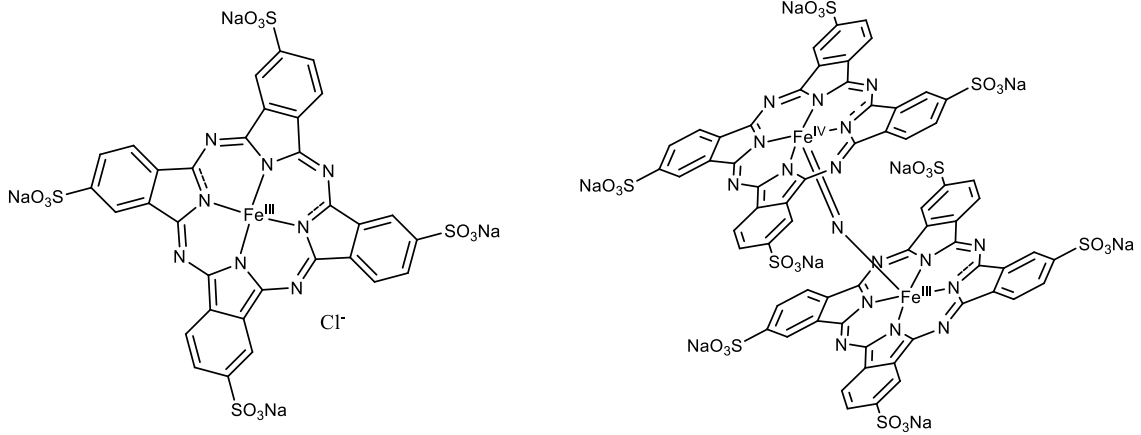
Şekil 1.22. Gaz sensörü olarak kullanılabilen ftalosiyenin örneği.

#### 1.1.6.5. Katalizör

Ftalosiyeninler özellikle redoks reaksiyonlarında, merkezlerindeki metal atomu sayesinde katalizör olarak kullanılabilir.

Klorlu fenollerin degradasyon reaksiyonlarını katalizleyen bir Fe ftalosiyenin katalizör çalışması literatürde mevcuttur[32].

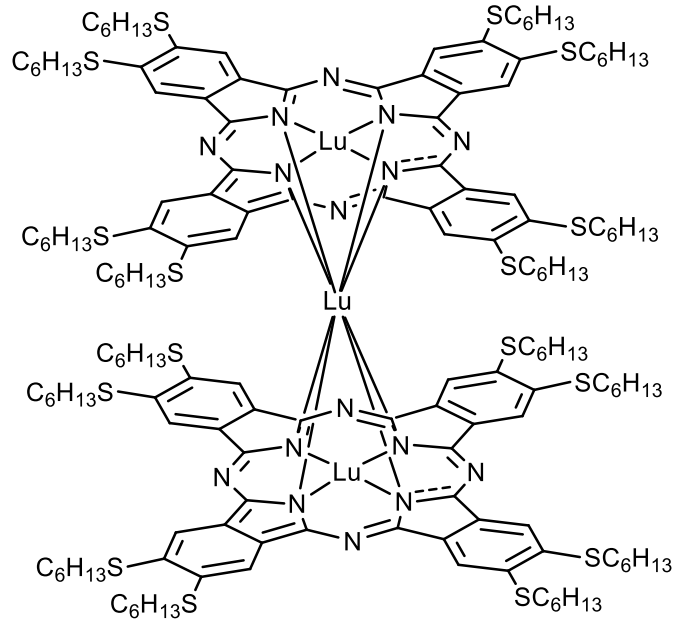




**Şekil 1.23.** Katalizör olarak kullanılabilen Fe ftalosiyanın örneği.

#### 1.1.6.6. Elektrokromik görüntüleme

Elektromik görüntüleme veya elektrokromizm özelliği, uygulanan bir elektrik potansiyeli karşısında elektrokromik materyalin renk değiştirmesi ve bu değişimin gözlenmesi prensibine dayalı bir yöntemdir. Lantanit serisi metalleri taşıyan özellikle sandwich olan ftalosiyanın halka boşluğundaki metal atomunun bir adet serbest elektron taşıması ve bu elektronun ftalosiyanın halkaları üzerinde dolaşması bu tip bileşiklere elektrokromik özellik katmaktadır[33].

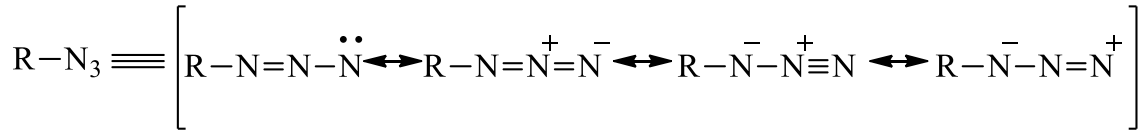


**Şekil 1.24.** Elektrokromik görüntülemede kullanılabilen sandwich tipi ftalosiyanın örneği.

## 1.2. Organik Azid Grupları ve “Click” Kimyası

### 1.2.1. Organik azid grupları ve özellikleri

Azid,  $N_3^-$  formülüne sahip bir anyon olup, birden fazla rezonans yapısı ile gösterilebilir. Organik azidler genel olarak  $R-N_3$  formülü ile gösterilen yapılardır.



**Şekil 1.25.** Organik azidlerin rezonans yapılarının gösterimi.

İlk organik azid olan fenil azid 1964 yılında Peter Grieb tarafından sentezlenmiştir. Organik azidler yüksek enerjili, ilgi çekici, çok çeşitli reaksiyonlarda başlangıç maddesi olarak kullanılabilen bileşiklerdir. Bu reaksiyonların en çok ilgi çeken azid-alkin siklokatalması da denilen, sonucunda triazol halkaları da oluşan “click” reaksiyonlarıdır[34].

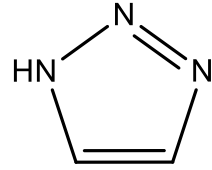
### 1.2.2. “Click” kimyası

Click kimyası ilk olarak Sharpless ve arkadaşları tarafından ortaya atılan, yüksek verimli, genellikle yan ürün oluşturmayan, geniş ölçekte kullanılabilen ve ılımlı reaksiyon şartlarına sahip reaksiyonları ifade etmek için kullanılmış bir terimdir[35-38]. Bu tarz reaksiyonların en ünlüsü ise Cu(I) katalizi kullanılarak triazol halkalarının oluşumu reaksiyonu olan Huisgen bipolar azid-alkin siklokatalmasıdır.

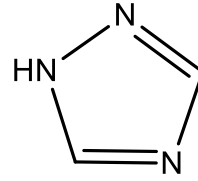
#### 1.2.2.1. Triazol halkası ve yapısı

Triazol halkaları beş üniteli, azot taşıyan halkalar olup önemli heterosiklik yapılardır. 1,2,3-Triazol ve 1,2,4-Triazol olmak üzere iki farklı çeşidi vardır. Özellikle click kimyası tanımı ortaya atıldıktan sonra özellikleri daha fazla incelenir olmuştur. İki adet yapıyı birbirine bağlayabilen köprü grupları olarak kullanımları olması bu yapıları daha ilginç kılmaktadır.

Doğada hazır halde bulunmayan triazol grupları metabolik faaliyetlerde kararlı yapılardır. Hidrolizleri, okside ve redükte olmaları çok zordur[39,40].

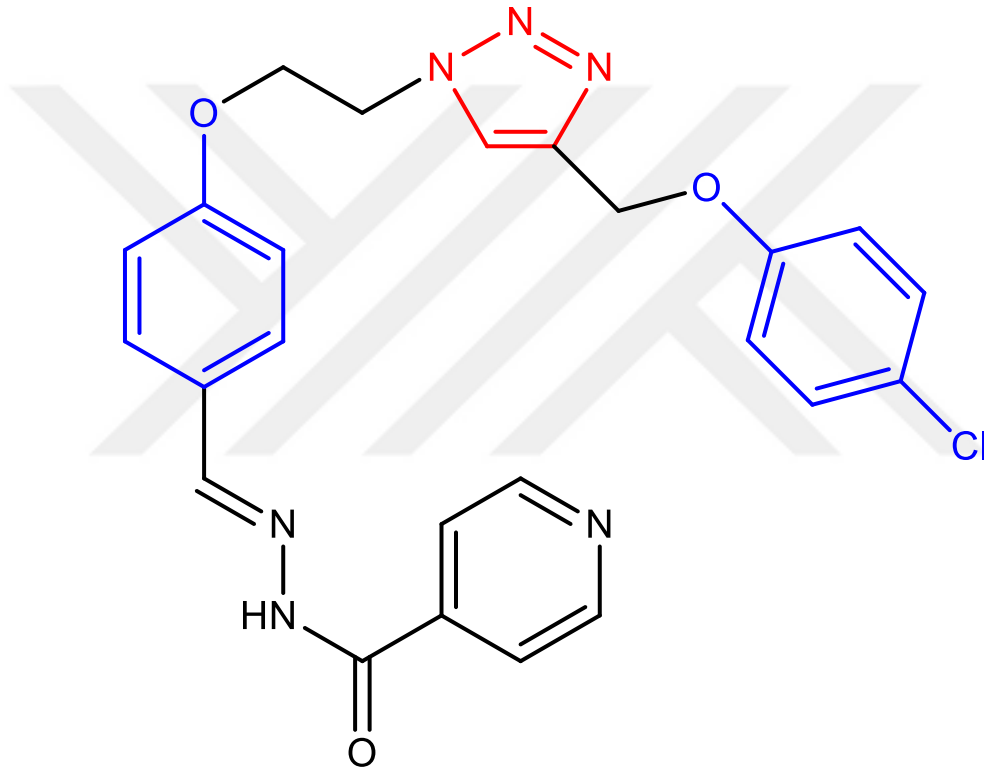


1,2,3-Triazol



1,2,4-Triazol

Şekil 1.26. 1,2,3-Triazol ve 1,2,4-Triazol yapıları.

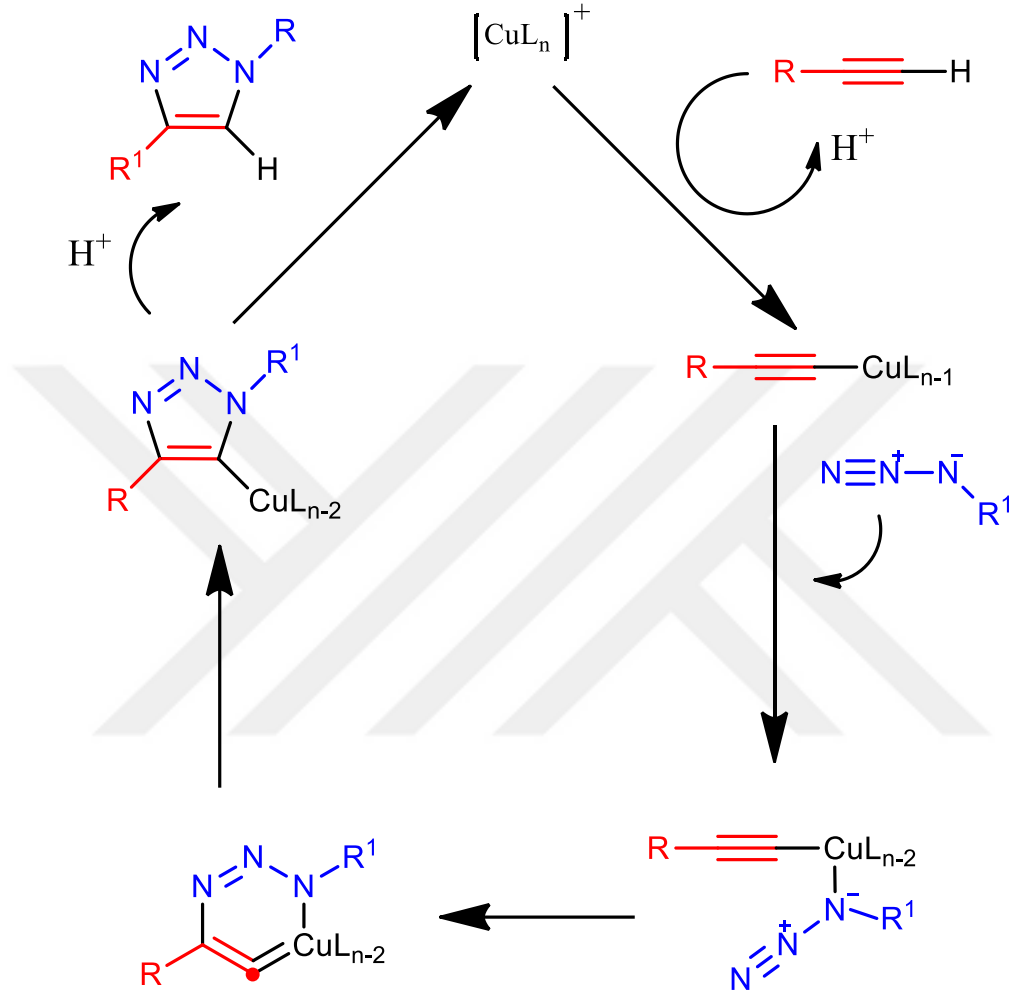


Şekil 1.27. Triazol halkası ile birbirine bağlı iki yapı.

### 1.2.2.2. Bakır katalizli Huisgen bipolar azid-alkin siklokatılma reaksiyonu, triazol halkası oluşum reaksiyonu

Huisgen bipolar azid-alkin siklokatılması Cu(I) katalizinde gerçekleşen stereoseçimli bir reaksiyondur. Reaksiyonda Cu(I) katalizörü bakır sülfat ve sodyum askorbat'ın redoks reaksiyonu ile elde edilir ve sonuçta ortaya çıkan Cu(I), siklokatılma reaksiyonunu katalizler[34]. Reaksiyon mekanizması Cu(I) katalizörünün terminal alkine

bağlandıktan sonra azid substitüe gruplarla kompleks oluşturması ile devam eder. Bu ara ürün daha sonra halkalaşma reaksiyonu verir ve Cu(I) katalizörü halkayı terkeder[35].



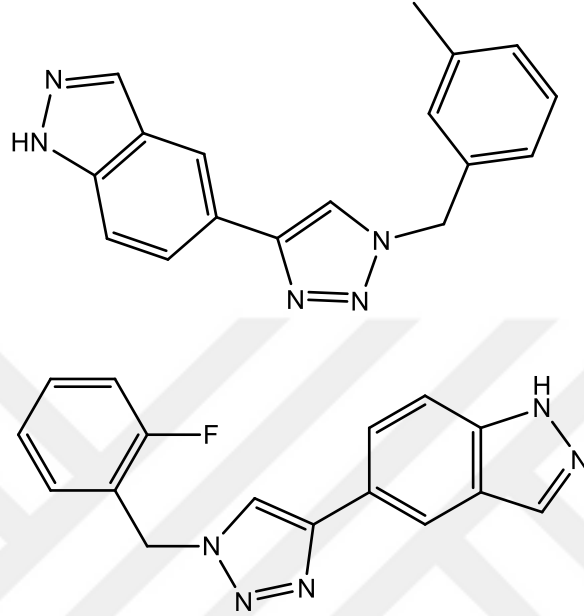
Şekil 1.28. Huisgen bipolar azid-alkin siklokatalizma reaksiyonu mekanizması.

### 1.2.2.3. “Click” kimyasının uygulandığı alanlar

Click kimyası, özellikle bakır katalizörünün kullanımı ortaya atıldığından beri bir çok alanda kullanılmıştır ve kullanılmaktadır. 1,2,3-triazol yapıları ilaç sentezi, dizaynı ve malzeme bilimi başta olmak üzere bir çok alanda etkin bileşiklerdir.

### 1.2.2.3.1. “Click” kimyasının ilaç biliminde kullanımı

1,2,3-triazol yapıları ilaç biliminde sıklıkla kullanılmaktadır. Örneğin bu yapılar tazobactam ve cefatrizine isimli ilaçların aktif maddelerinde bulunmaktadır. Literatürde triazol halkalarının ilaç kimyasında kullanımı ile ilgili bir çok çalışma mevcuttur[41-45].

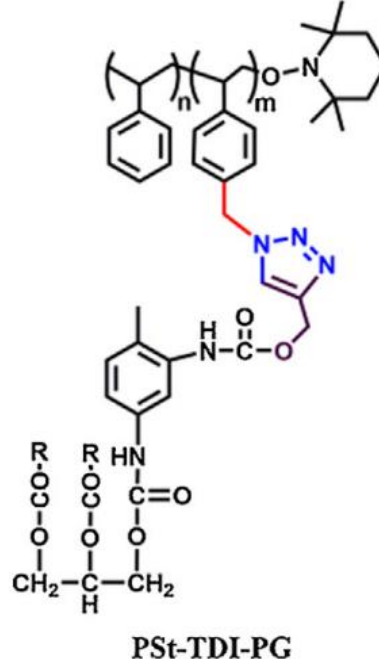


Şekil 1.29. İlaç sentezi alanında kullanılan bazı triazol türevi bileşikler.

### 1.2.2.3.2. “Click” kimyasının malzeme biliminde kullanımı.

Click kimyası zararsız yan ürün oluşturması, verimi, oksijene hassas olmaması ve ılımlı koşullarda gerçekleşmesi sebebiyle, kendine malzeme bilimi konusunda da yer bulmaktadır.[46,47].

Birgi ve arkadaşlarının triazol halkası türevli, stirenli üretan yağı çalışması literatürde mevcuttur[47].



**Şekil 1.30.** Birgi ve arkadaşlarının çalışmasında sentezlenen triazol türevli bileşik.

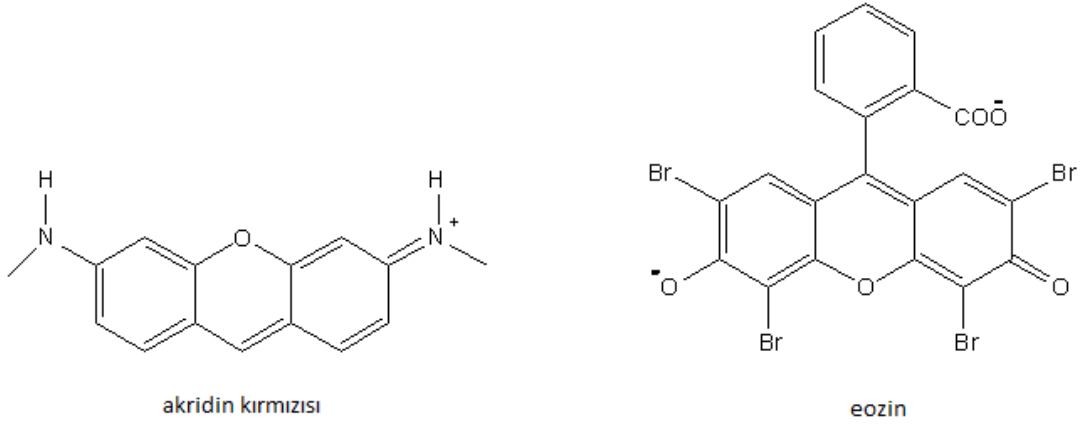
### 1.3. Fotodinamik Terapi

#### 1.3.1. Fotodinamik terapinin kullanımının tarihçesi.

Işığın çeşitli hastalıkların tedavilerinde kullanımı antik çağlardan beri hekimlerin uyguladığı bir yöntemdir. Eski Mısır, Hint ve Çin uygarlıkları psoriasis, vitiligo ve deri kanseri gibi hastalıkların tedavilerinde ışığı kullanmıştır.

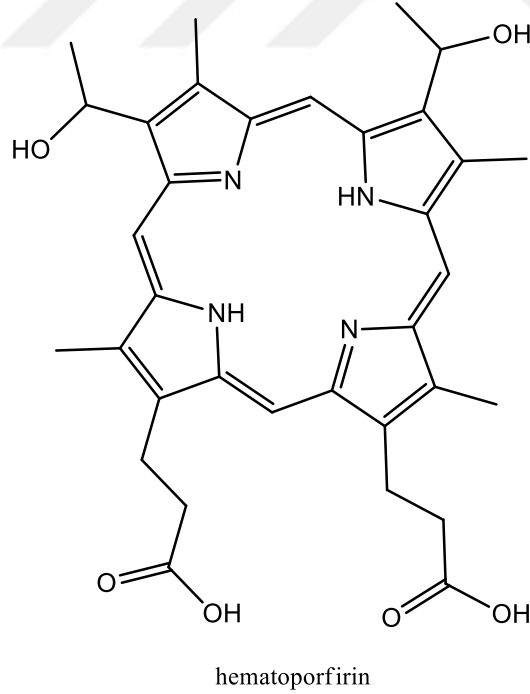
Fotodinamik terapinin modern tıpta ilk uygulaması 19. yüzyılın başlarında Finsen'in çalışmaları ile başlamaktadır. Finsen su çiçeği kabarcıklarına uyguladığı kırmızı ışık ile bu kabarcıkların oluşumunun engellendiğini ve deride iyileşme olduğunu gözlemlemiş ayrıca karbon-ark lambasından yaydığı ısı filtreli ışık ile tüberklozu tedavi etmiş ve bu çalışması ile 1903 Nobel Tıp ödülünü almaya hak kazanmıştır.

1900 yılında Alman tıp öğrencisi Raab akridin kırmızısı pigmenti ile ışığın birlikte kullanımıyla bazı terliksi hayvan türlerinin öldüğünü gözlemlemiştir. Bununla beraber aynı yılda Tapeiner ve Jesionec adlı araştırmacılar "eosin" isimli pigmenti epilepsi tedavisinde kullanmış, ve bu ilacın güneş gören deri bölgelerinde dermatitise yol açtığını gözlemlemiş ve bu keşif ışığın deri kanseri tedavisinde kullanımında ön ayak olmuştur. Ayrıca bu proses de "fotodinamik eylem" olarak adlandırılmıştır.



**Şekil 1.31.** Akridin kırmızısı ve eozin' in molekül yapıları.

Günümüze yakın tarihlerde fotodinamik terapinin kullanımı ise 1960 yılında Lipson isimli araştırmacının, hematoporfirin isimli maddenin tümörlerin yerlerini hedefleyici özellikler gösterdiğini keşfetmesi ayrıca kırmızı ışıkla bu maddenin aktiflenik fotodinamik özellik gösterdiğini bulması ile mümkün olmuştur. Bu yöntemin tümör tedavisinde kullanımı ilk kez 1978 yılında uygulanmış ve 1995 yılında ise Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi(FDA) bu yöntemi bir tedavi yöntemi olarak onaylamıştır[48].



**Şekil 1.32.** Hematoporfirin yapısı.

### 1.3.2. Fotosensitizerler

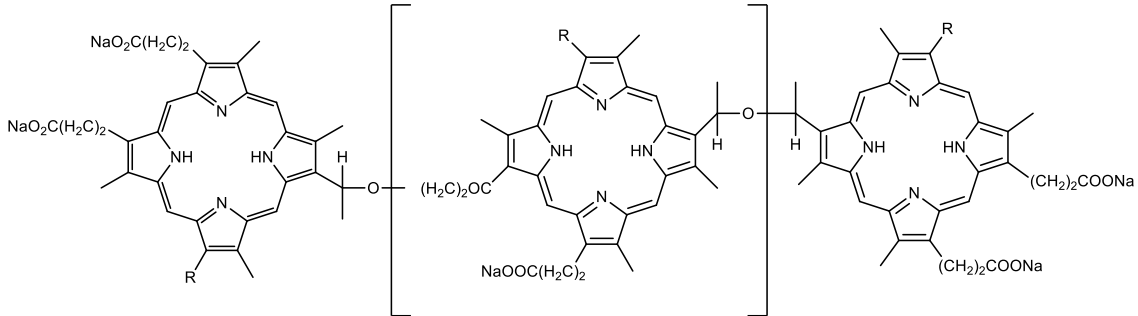
Fotosensitizer madde belirli bir dalga boyundaki ışığı absorblayabilen ve absorbladığı enerjiyi başka formda enerjilere çevirebilen moleküllerdir. PDT'nin en önemli kısmını oluştururlar. Genel olarak PDT için kullanılan fotosensitizerler porfirin ve ftalosiyaninler gibi siklik tetrapirel analoglarıdır.

PDT için kullanılacak bir fotosensitizerin tümörlü olan dokuda yığılma yapabilmesi, ışık yokluğunda toksisite göstermemesi, vücutta agrege olmaması, singlet oksijen kuantum veriminin yüksek olması, yakın IR bölgesinde kuvvetli absorpsiyonlar göstermesi gibi özelliklere sahip olması gerekir.

Fotosensitizerler birinci, ikinci ve üçüncü nesil fotosensitizerler olmak üzere üç gruba ayrılırlar.

#### 1.3.2.1. Birinci nesil fotosensitizerler

Klinik anlamda kullanımı hükümetler tarafından ilk uygun görülen fotosensitizerler hematoporfirin türevleridir. Bunların en önemlisi ise Photofrin® (porfimer sodyum) isimli ilaçtır. Bu ilaç çeşitli hematoporfirin dimer ve oligomerlerinin bir karışımıdır. Kullanıldığı dönemlerde klinik olarak tercih edilmesine karşın bu ilacın bazı handikapları vardır. Bir karışım olduğundan ve karışımı oluşturan yapıların farklı karakterlerinden dolayı, ilaçla ilgili sağlıklı bir aktivite çalışması yapılamamıştır. Ayrıca 630 nm'de absorpsiyon yapması ışığın derinlerdeki tümör hücrelerine ulaşamamasına neden olmaktadır. Bu kısıtlamalardan dolayı daha etkili ve uygun fotosensitizerler sentezlemek için çalışmalar sürmüştür.

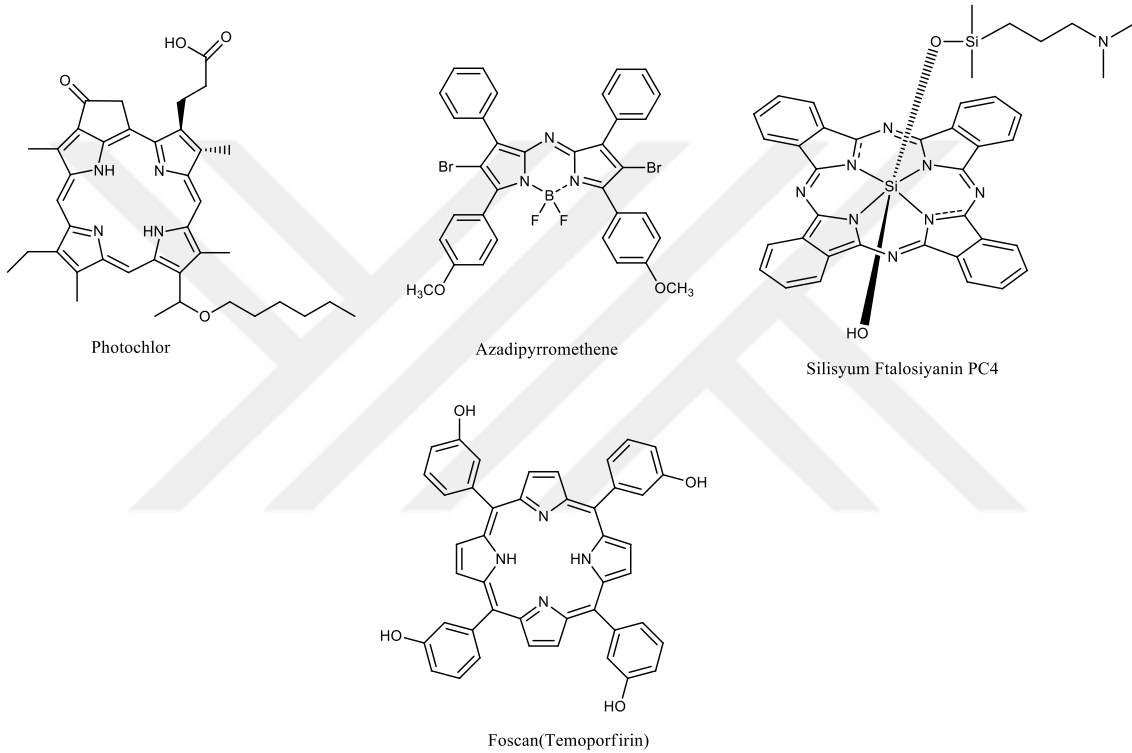


Şekil 1.33. Photofrin® aktif maddesi porfimer sodyum'un molekül yapısı.



### 1.3.2.2. İkinci nesil fotosensitizerler

Photofrin® ilacının kullanımındaki kısıtlamalar daha etkili fotosensitizerler bulunulması isteğini doğurmuş ve bu çalışmalar sonucunda da 2. nesil fotosensitizerler ortaya çıkmıştır. Bu fotosensitizerler çoğunlukla porfirin türevlerinden oluşur ve ftalosiyanimler de bu grupta yer almaktadır. Ftalosiyanimler (670-680 nm) aralığındaki dalga boyunda absorban yapması ve ışık yokluğunda toksik özellikler göstermemesi bu maddeleri iyi birer fotosensitizer yapmaktadır[49].

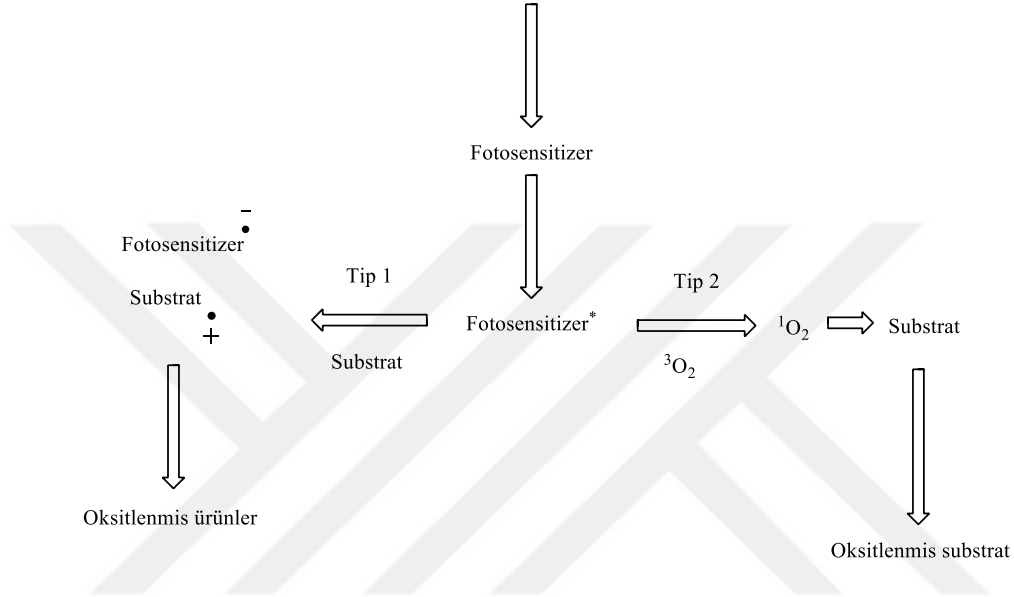


Şekil 1.34. PDT için ilaç olarak kullanılan bazı fotosensitizerler.

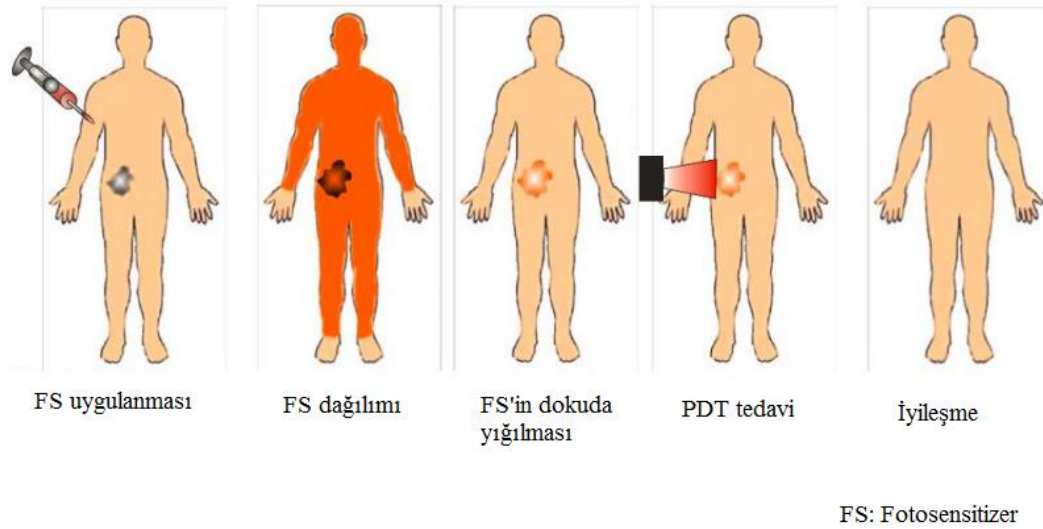
### 1.3.3. Fotodinamik terapinin etkiye prensibi

Fotodinamik terapi'nin etki gösterebilmesi için gerekli olan temel şeyler, bir fotosensitizer molekül, belirli dalga boyundaki ışık ve oksijendir. Genel olarak tedavide hastaya fotosensitizer molekül enjekte edilir ve fotosensitizer molekülün tümörlü hücreye ulaşması için bir süre beklenir. Tümörlü dokuların fotosensitizer moleküle bağlanmasına yetecek kadar süre beklenildikten sonra hedef tümörlü doku, belirli dalga boyundaki ışık ile hedeflenir ve bu sayede fotosensitizer molekül aktiflenmiş olur. Işığın absorblanmış ve yüksek enerji seviyelerine uyarılmış olan fotosensitizer bir substrat ile

reaksiyona girerek serbest radikaller oluşturur(Tip 1 reaksiyon) ya da fazla olan enerjisini moleküler oksijene transfer eder ve çok reaktif singlet oksijen ( $^1O_2$ ) oluşmasını sağlar(Tip 2 reaksiyon). Klinik yöntemlerde daha sık kullanılan yöntem Tip 2'dir. Bu şekilde oluşturulan singlet oksijen hedef tümör hücrelerini tahrip ederek ölümlerine neden olur. Singlet oksijen çok kararsız ve kısa süre var olduğu için hedef dokudan daha uzakta bulunan sağlıklı hücrelere zarar vermez[50].



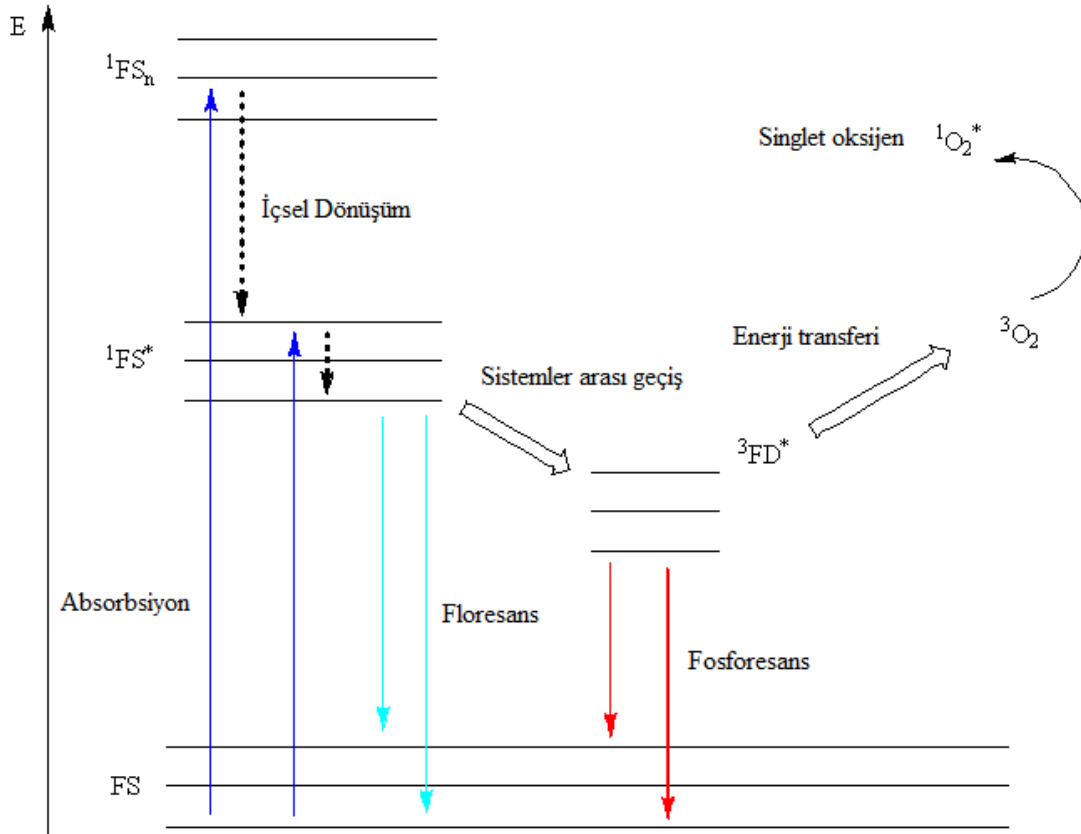
Şekil 1.35. PDT tip 1 ve tip 2 mekanizması.



Şekil 1.36. Fotosensitizer maddenin hastaya uygulanması aşamaları.

### 1.3.4. Singlet oksijen oluşumu mekanizması

Singlet oksijen oluşum mekanizmasını iyi açıklayabilmek için Jablonski diyagramı denilen diyagramdan faydalanılır. Buna göre normalde temel singlet enerji düzeyinde (FS) bulunan fotosensitizer ışık enerjisini absorbladıktan sonra uyarılmış singlet enerji düzeyine ( $^1FS^*$ ) geçer. Bu düzey kısa ömürlüdür ve fotosensitizer absorblanmış fazla enerjii içsel dönüşüm yoluyla veya floresans şeklinde yayıp tekrar temel enerji düzeyine geçiş yapar. Bu iki yola alternatif olarak fotosensitizer sistemler arası geçiş ile uyarılmış triplet enerji düzeyine geçer. Bu uyarılmış triplet enerji düzeyi, uyarılmış singlet düzeyine göre nispeten daha uzun ömürlüdür ve fotosensitizer molekülü bu noktadan temel enerji düzeyine geçmek için fazla enerjisini fosforesans şeklinde yayar ve bir kısmını da moleküler oksijene transfer ederek, moleküler oksijenin singlet oksijene dönüşmesini sağlar[48].



Şekil 1.37. Jablonski diyagramı ile singlet oksijen oluşum mekanizması.

#### 1.4. Mikrodalga Enerjisi ve Kimyasal Reaksiyonlarda Kullanımı

Mikrodalga ışıması elektromanyetik spektrumda IR ve radyo dalgaları arasında yer almaktadır. Mikrodalga ışınları 1 mm-1 cm arası dalga boyuna sahip olup 0.3 ila 300 Ghz arası da frekansa sahiptir. Telekomünikasyon ve mikrodalga radar ekipmanları bu bant aralığında çalışmaktadırlar. Fakat insan kullanımı için tasarlanmış olan ev tipi veya sanayi tipi mikrodalga cihazların dalga boyları 12 cm'ye sabitlenmiştir. Mikrodalga ışımasının ısıtma amaçlı kullanımı uzun yıllardan beri bilinen ve kullanılan bir tekniktir.

İnorganik kimya reaksiyonlarında 1970'lerden beri kullanılan mikrodalga teknolojisinin organik kimya ile tanışması 1980'leri bulmuştur. 1990'lardan itibaren ise mikrodalga cihazlarının kullanımının yaygınlaşması ile mikrodalga teknolojisi kullanılarak yapılan çalışmalar literatürde hızla artmıştır.

Genel olarak, organik reaksiyonların gerçekleşmeleri için , yağ banyoları, kum banyoları gibi ısı transfer ekipmanları kullanılarak ısıtılmaktadırlar. Ama bu dolaylı ısıtma yöntemleri bazı durumlarda yavaş kalmakta ve lokal olarak ısı gradyanları oluşturup maddelerde bozunma ve dekompozisyona yol açabilmektedir. Fakat bunun tersi olarak mikrodalga dielektrik ısıtma yönteminde, mikrodalga enerjisi reaksiyon kabına yakın ve dolaylı olarak değil, uzaktan ve doğrudan biçimde aktarılmaktadır. Mikrodalga radyasyonu reaksiyon kabının çeperlerinden geçip sadece solvent ve reaktantları ısıtıp, reaksiyon kabını ısıtmamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı enerji reaksiyon ortamına lokal bir noktadan değil her kısmından ve homojen olarak dağıldığı için, reaksiyonda daha az yan ürüne ve daha az dekompozisyona yol açmaktadır[51].

Mikrodalga ısıtma tekniği nanomateryal sentezi, katı faz reaksiyonları, nanoteknoloji ve organik sentezlerde rağbet görmektedir. Özellikle organik kimyada indirgeme reaksiyonları, nitril hidrasyonu, izomerizasyon reaksiyonları, kondensasyon reaksiyonları, siklik yapıların oluşum reaksiyonları ve coupling reaksiyonları gibi reaksiyonlarda bu teknik kullanılmaktadır[52].

## 2.MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmadaki ftalosiyanın bileşikleri Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya bölümünde bulunan Milestone START-S-Microwave lab station cihazı kullanılarak sentezlenmiştir. Erime noktalarının tayini için Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan GALLENKAMP erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır. <sup>1</sup>H-NMR spektrumları bileşikleri Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya bölümünde bulunan 500 Mhz VARIAN cihazı ile kaydedilmiştir. FT-IR spektrumları Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR cihazı ile alınmıştır. Kütle spektrumları Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan BRUKER MICROFLEX LT MALDI-TOF cihazı ile alınmıştır. UV-Visible spektrumları ise Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya bölümünde bulunan UV-2101 PC UV-Visible spektrometresi ile alınmıştır.

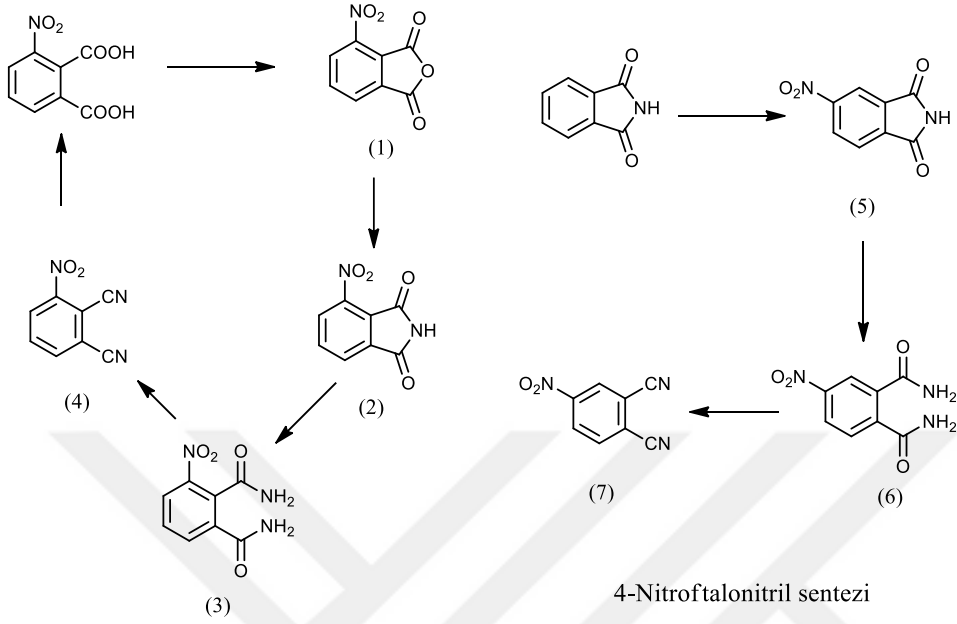
### 2.1. Yapılan Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada kullanılan 3-nitroftalonitril (**4**), 4-nitroftalonitril (**7**) ve 4,5-dikloro-ftalonitril (**11**) bileşikleri uygun literatür ile Marmara Üniversitesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlenmiş ve saflaştırılmaları yapılmıştır.

1,3-diazido-2-propanol (**12**) bileşiği uygun literatürden yararlanılarak sentezlenmiştir [53]. Bu bileşik (**12**) ile 3-nitroftalonitril (**4**), 4-nitroftalonitril (**7**) ve 4,5-dikloro-ftalonitril (**11**) bileşiklerinin ayrı ayrı reaksiyonlarından 3-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**), 4-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**14**), 4-kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**15**) bileşikleri sentezlenmiş ve petrol eteri-etil asetat sistemindeki kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Daha sonra bu bileşiklerin yapıları FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır.

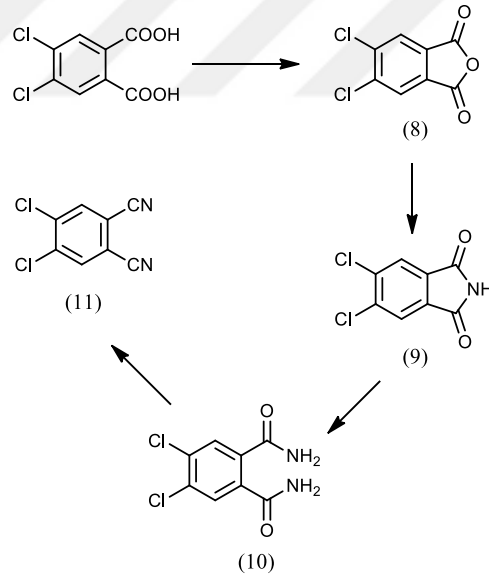
(**13**), (**14**) ve (**15**) bileşikleri üzerinden Zn(OAc)<sub>2</sub> tuzu ile (**16**), (**17**), (**18**) ftalosiyanın bileşikleri mikrodalga cihazı irradyasyonu yöntemi ile sentezlenmiş ve bu bileşikler metanol ile yıkama ve DCM:Etanol (96:4) sisteminde kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır. Daha sonra bu bileşiklerin yapıları UV-Vis spektroskopisi,

FT-IR spektroskopisi, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.



3-Nitroftalonitril sentezi

4-Nitroftalonitril sentezi

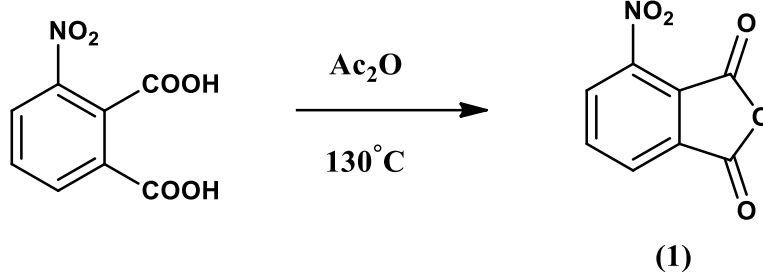


4,5-dikloroftalonitril sentezi

**Şekil 2.1.** 3-nitroftalonitril (4), 4-nitroftalonitril (7), 4,5-dikloroftalonitril (11) bileşiklerinin sentez şeması.

## 2.2. Ftalonitrillerin ve 1,3-diazido-2-propanol Bileşiminin Sentezi

### 2.2.1. 3-Nitroftalik anhidrit (1) sentezi



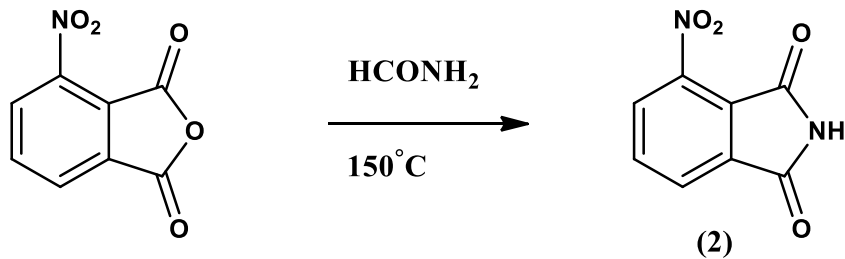
Şekil 2.2. 3-Nitroftalik anhidrit (1) sentezi.

30 g (0,142 mol) 3-nitroftalik asit 70 mL asetik anhidrit ile reaksiyon balonunda yaklaşık 18 saat, 130°C de geri soğutucuda karıştırılır. Sürenin sonunda balondaki çözelti çökmeye bırakılır, TLC ile kontrol edilir ve oluşan katı ürün vakumda süzülüp, eter ve hekzan ile yıkanır, kurumaya bırakılır[54].

Tablo 2.1. 3-nitroftalik anhidrit bileşiminin deneysel verileri[54].

	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>5</sub>
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	193,11 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	17 g
	<b>Verim</b>	%62
	<b>Erime Noktası</b>	165°C

### 2.2.2. 3-Nitroftalimid (2) sentezi



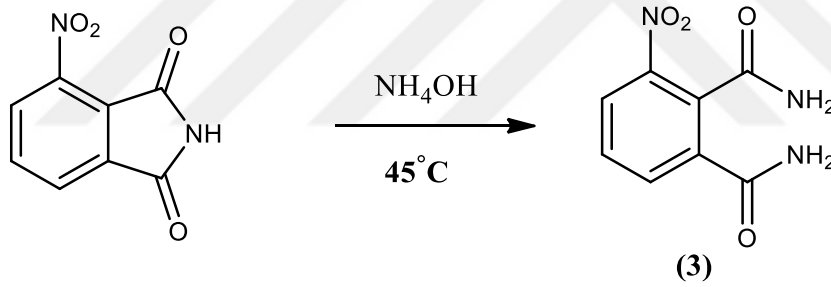
Şekil 2.3. 3-Nitroftalimid (2) sentezi.

17 g (0,088 mol) 3-Nitroftalik anhidrit (**1**) 35 mL kuru formamid ile reaksiyon balonunda 150°C de 5 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon TLC kontrolü ile kontrol edildikten sonra soğumaya bırakılır ve katı ürün vakumda süzülür, su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır[54].

**Tablo 2.2** 3-nitroftalimid (**2**) bileşiğinin deneysel verileri[54].

	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	192,13 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	15 g
	<b>Verim</b>	%88,7
	<b>Erime Noktası</b>	213°C

### 2.2.3. 3-Nitroftalamid (**3**) sentezi



**Şekil 2.4.** 3-Nitroftalamid (**3**) sentezi

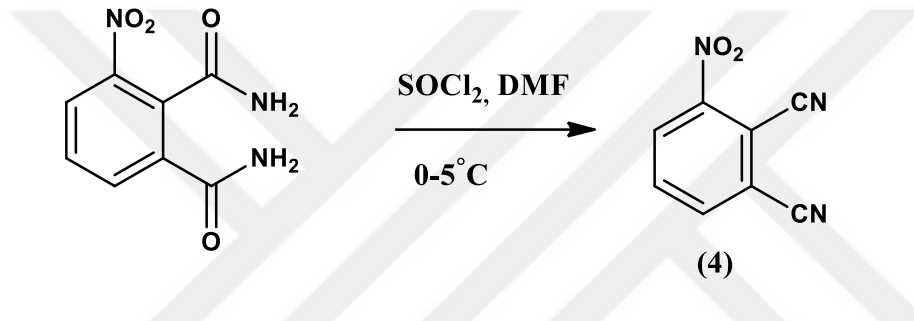
15 g (0.078 mol) 3-Nitroftalimid (**2**) 60 mL %25'lik NH<sub>4</sub>OH çözeltisi ile reaksiyon balonu içerisinde 45°C de 5 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon TLC kontrolü ile sonlandırıldıktan sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılır, katı madde vakumda süzülüp soğuk su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır[54].



**Tablo 2.3.** 3-nitroftalamid (3) bileşiminin deneysel verileri[54].

	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	209,16 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	12 g
	<b>Verim</b>	%73,55
	<b>Erime Noktası</b>	223°C

#### 2.2.4. 3-Nitroftalonitril (4) sentezi



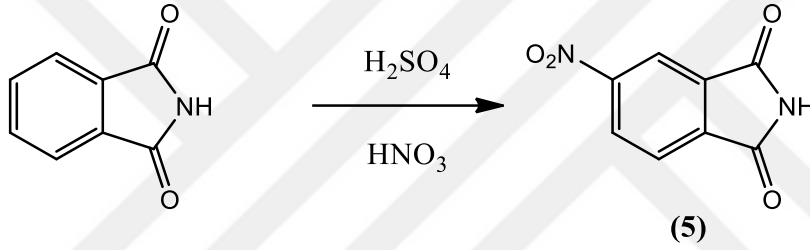
**Şekil 2.5.** 3-Nitroftalonitril (4) sentezi.

250 mL'lik çift boyunlu reaksiyon balonuna 70 mL kuru DMF konur ve buz banyosuna daldırılır. DMF içinden yarım saat boyunca Argon gazı geçirilir ve daha sonra gaz geçirmeye devam edilerek 25 mL SOCl<sub>2</sub> zaman içerisinde kademe kademe eklenir. Daha sonra balona 12 g (0,057 mol) 3-Nitroftalamid (3) yavaş yavaş eklendikten sonra karışım buz banyosu içinde 4 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon TLC kontrolü ile sonlandırıldıktan sonra buzlu suya çöktürülür, vakumda süzülür, bol su ile yıkanır ve daha sonra %5 lik sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkanır. Kurumaya bırakılır [54].

**Tablo 2.4** 3-nitroftalonitril (4) bileşiminin deneysel verileri [54].

	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	173,13 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	8 g
	<b>Verim</b>	%81
	<b>Erime Noktası</b>	165°C

### 2.2.5. 4-Nitroftalimid (5) sentezi



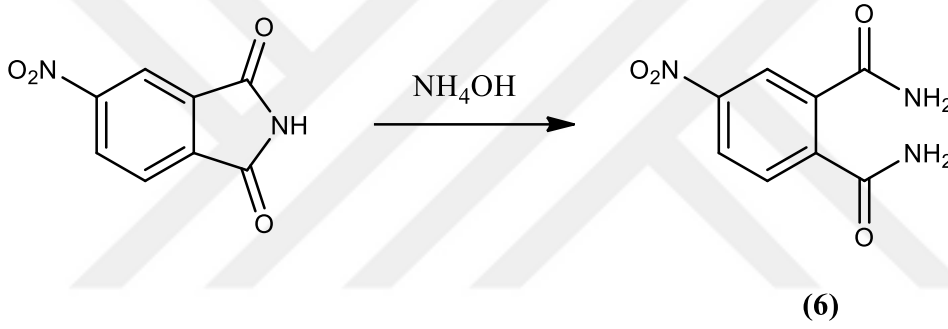
**Şekil 2.6.** 4-Nitroftalimid (5) sentezi

200 mL %98 lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 50 mL dumanlı HNO<sub>3</sub> bir balonda karıştırılır ve buz banyosunda karıştırılır. Karışım sıcaklığının 5°C yi geçmemesine dikkat edilerek 40 g (0,272 mol) ftalimid yavaş yavaş eklenir ve karışım gece boyu karıştırılır. Reaksiyon TLC kontrolü ile sonlandırılır. Daha sonra ürün buzlu suya çöktürülerek vakumda süzülür, bol su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır[55].

**Tablo 2.5** 4-nitroftalimid (5) bileşiminin deneysel verileri[55].

	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	192,13 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	38 g
	<b>Verim</b>	%72,7
	<b>Erime Noktası</b>	195°C

#### 2.2.6. 4-Nitroftalamid (6) sentezi



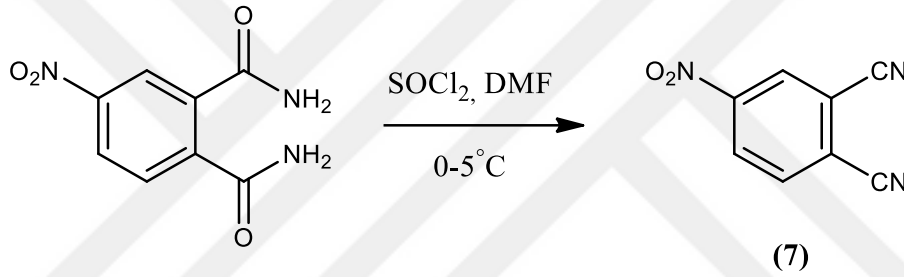
**Şekil 2.7.** 4-Nitroftalamid (6) sentezi.

38 gr 4-Nitroftalimid (5) (0.197 mol) reaksiyon balonunda 300 mL %25 lik NH<sub>4</sub>OH çözeltisi ile oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır. Reaksiyon TLC kontrolü ile sonlandırıldıktan sonra oluşan katı ürün vakumda süzülür, soğuk su ile yıkanıp kurumaya bırakılır[55].

**Tablo 2.6** 4-nitroftalamid (**6**) bileşiminin deneysel verileri [55].

	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	209,16 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	17,5 g
	<b>Verim</b>	%42,47
	<b>Erime Noktası</b>	197°C

### 2.2.7. 4-Nitroftalonitril (**7**) sentezi



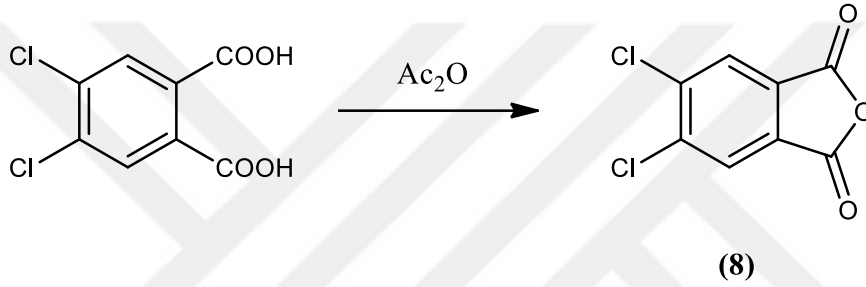
**Şekil 2.8.** 4-Nitroftalonitril (**7**) sentezi.

250 mL'lik çift boyunlu reaksiyon balonuna 70 mL kuru DMF konur ve buz banyosuna daldırılır. DMF içinden yarım saat boyunca Argon gazı geçirilir ve daha sonra gaz geçirmeye devam edilerek 25 mL SOCl<sub>2</sub> zaman içerisinde yavaş yavaş eklenir. Daha sonra balona 17,5 g (0,084 mol) 4-Nitroftalamid (**6**) yavaş yavaş eklendikten sonra karışım buz banyosu içinde 6 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon TLC kontrolü ile sonlandırıldıktan sonra buzlu suya çöktürülür, vakumda süzülür, bol su ile yıkanır ve daha sonra %5 lik sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkanır. Kurumaya bırakılır[55].

**Tablo 2.7** 4-nitroftalonitril (7) bileşiminin deneysel verileri[55].

	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	173,13 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	12 g
	<b>Verim</b>	%82,5
	<b>Erime Noktası</b>	141°C

### 2.2.8. 4,5-Dikloroftalik anhidrit (8) sentezi



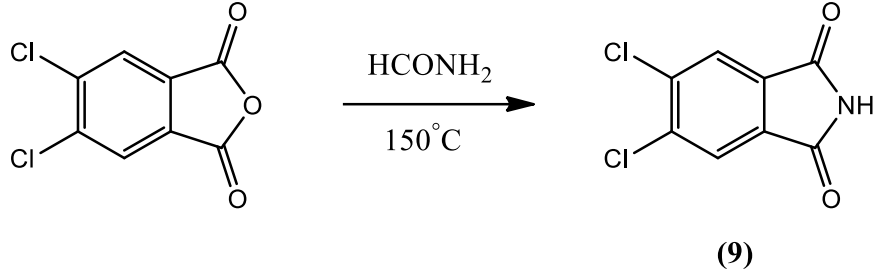
**Şekil 2.9.** 4,5-Dikloroftalik anhidrit (8) sentezi

30 g (0,128 mol) 4,5-dikloroftalik asit 70 mL asetik anhidrit ile reaksiyon balonunda yaklaşık 18 saat, 130°C de geri soğutucuda karıştırılır. Sürenin sonunda balondaki çözelti çökmeye bırakılır, TLC ile kontrol edilir ve oluşan katı ürün vakumda süzülüp, eter ve hekzan ile yıkanır, kurumaya bırakılır[56].

**Tablo 2.8** 4,5-dikloroftalik anhidrit (8) bileşiminin deneysel verileri[56].

	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	217,01 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	24,5 g
	<b>Verim</b>	%88,2
	<b>Erime Noktası</b>	147,5°C

### 2.2.9. 4,5-Dikloroftalimid sentezi (9)



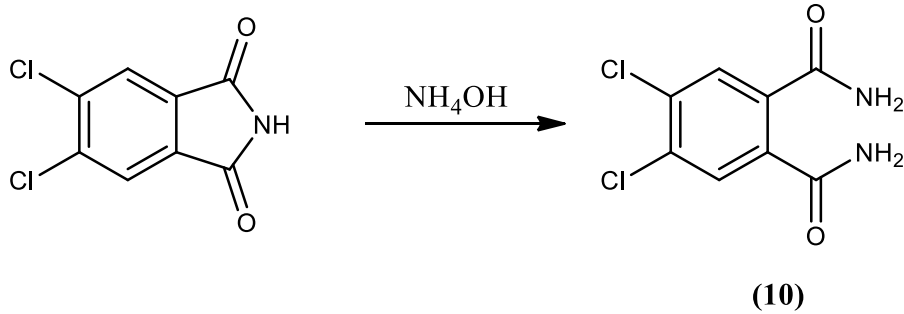
Şekil 2.10. 4,5-Dikloroftalimid (9) sentezi.

24,5 g (0,113 mol) 4,5-Dikloroftalik anhidrit (8) 35 mL kuru formamid ile reaksiyon balonunda 150°C de 5 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon TLC kontrolü ile kontrol edildikten sonra soğumaya bırakılır ve katı ürün vakumda süzülür, su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır[56].

Tablo 2.9 4,5-dikloroftalimid (9) bileşiğinin deneysel verileri[56].

	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	216,02 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	20 g
	<b>Verim</b>	%81,9
	<b>Erime Noktası</b>	268°C

### 2.2.10. 4,5-Dikloroftalamid sentezi (10)



Şekil 2.11. 4,5-Dikloroftalamid (10) sentezi.

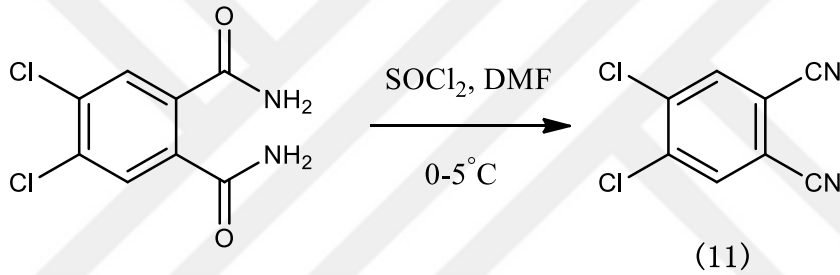
20 g (0,092 mol) 4,5-Dikloroftalimid (9) ile 250 mL %25'lik NH<sub>4</sub>OH çözeltisi reaksiyon balonu içerisinde 45°C de 5 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon TLC kontrolü

ile sonlandırıldıktan sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılır, katı madde vakumda süzülüp soğuk su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır[56].

**Tablo 2.10.** 4,5-Dikloroftalamid (**10**) bileşiğinin deneysel verileri[56].

	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	233,05 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	18,5 g
	<b>Verim</b>	%86,2
	<b>Erime Noktası</b>	296,5°C

### 2.2.11. 4,5-Dikloroftalonitril (**11**) sentezi



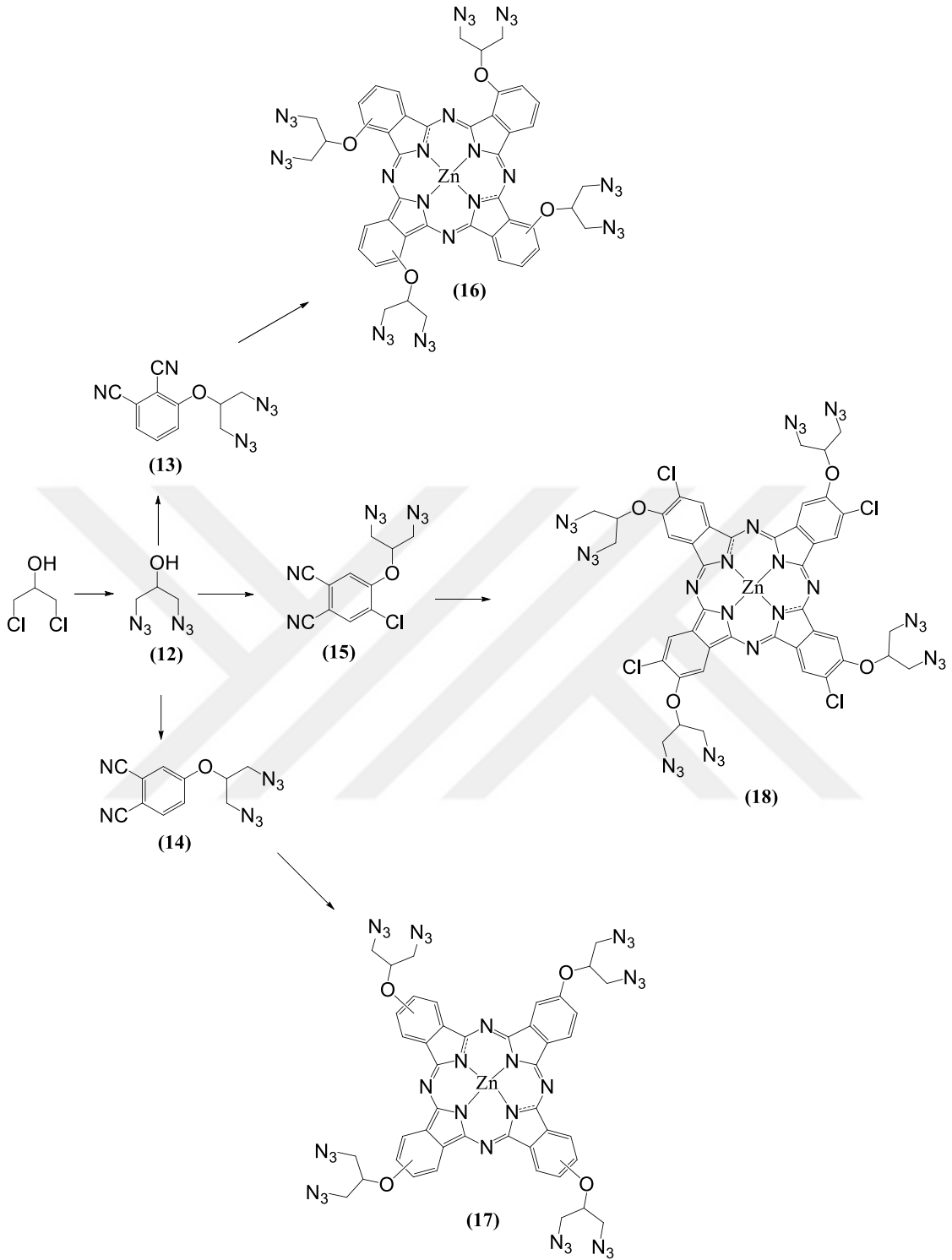
**Şekil 2.12** 4,5-Dikloroftalonitril (**11**) sentezi.

250 mL'lik çift boyunlu reaksiyon balonuna 120 mL kuru DMF konur ve buz banyosuna daldırılır. DMF içinden yarım saat boyunca Argon gazı geçirilir ve daha sonra gaz geçirmeye devam edilerek 45 mL SOCl<sub>2</sub> zaman içerisinde kademe kademe eklenir. Daha sonra balona 18,5 g (0,079 mol) 4,5-Dikloroftalamid (**10**) yavaş yavaş eklendikten sonra karışım buz banyosu içinde 4 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon TLC kontrolü ile sonlandırıldıktan sonra buzlu suya çöktürülür, vakumda süzülür, bol su ile yıkanır ve daha sonra %5 lik sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkanır. Kurumaya bırakılır[56].

**Tablo 2.11** 4,5-dikloroftalonitril (**11**) bileşğinin deneysel verileri[56].

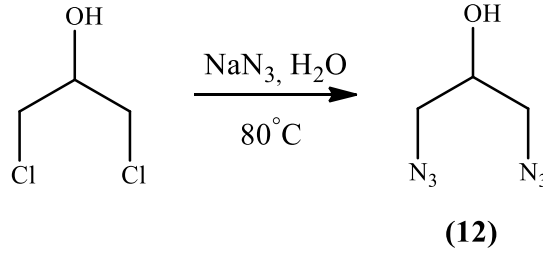
	<b>Molekül Formülü</b>	$C_8H_2Cl_2N_2$
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	197,02 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	13 g
	<b>Verim</b>	%83,5
	<b>Erime Noktası</b>	160°C





Şekil 2.13. (12),(13),(14),(15),(16),(17),(18) numaralı bileşiklerin sentez şeması.

### 2.2.12. 1,3-Diazido-2-propanol (12) sentezi

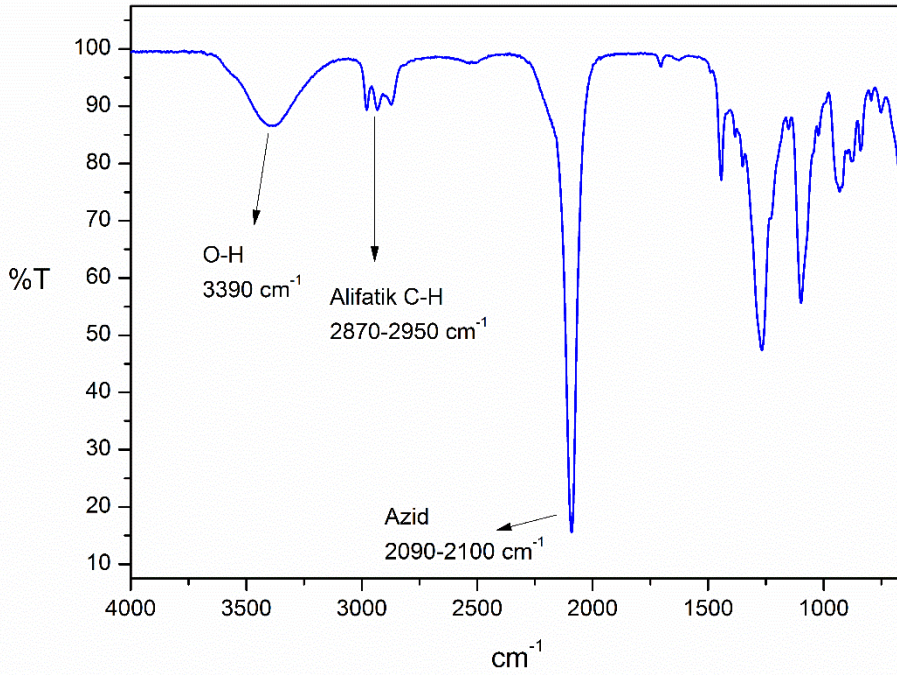


Şekil 2.14. 1,3-Diazido-2-propanol (12) sentezi.

1,3-Diazido-2-propanol literatürden faydalanılarak sentezlenmiştir[55]. 8,81 g (0,13 mol)  $\text{NaN}_3$  tartıldı ve 100 mL saf su ile reaksiyon balonunda çözüldü. Daha sonra 5 g (0,038 mol) 1,3-Dikloro-2-propanol eklendi ve karışım  $80^\circ\text{C}$  de geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon TLC kontrolü ile sonlandırıldıktan sonra soğumaya bırakıldı. Soğuyan karışımdan ürün, dietil eter ile ekstrakte edildi ve dietil eter fazına 20 g  $\text{CaCl}_2$  eklenerek 1 saat boyunca karıştırıldı. Süzme yöntemi ile  $\text{CaCl}_2$ 'den ayrılan organik çözücü buharlaştırıldı ve açık sarı renkli yağmsı ürün elde edildi.

Tablo 2.12 1,3-diazido-2-propanol (12) bileşiğinin deneysel verileri.

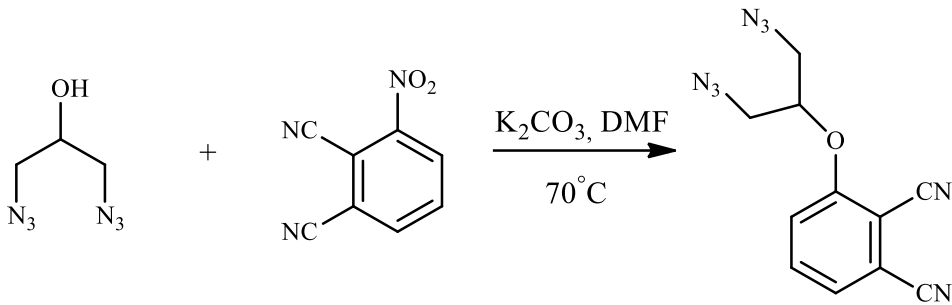
	<b>Molekül Formülü</b>	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}$
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	142,12 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	5 g
	<b>Verim</b>	%92,5



**Şekil 2.15.** 1,3-Diazido-2-propanol (**12**) FT-IR spektrumu.

1,3-Diazido-2-propanol (**12**) bileşiğinin 2090-2100  $\text{cm}^{-1}$  frekansında azidlere ait karakteristik pikin ortaya çıkması bu bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir.

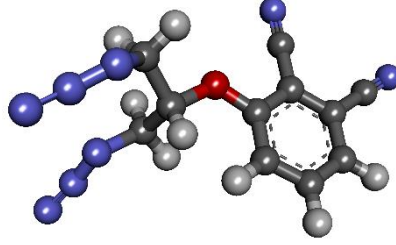
### 2.2.13. 3-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**) sentezi



**Şekil 2.16.** 3-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**) bileşiğinin sentez şeması.

1 g (5,77 mmol) 3-Nitroftalonitril (**4**) ve 820 mg (5,77 mmol) 1,3-diazido-2-propanol (**12**) 100 mL'lik şilifli cam reaksiyon balonuna alındı ve yaklaşık 50 mL DMF içerisinde iyice çözülene kadar karıştırıldı. Daha sonra 1.2 g (8,66 mmol) susuz  $\text{K}_2\text{CO}_3$  reaksiyon ortamına kademeli olarak 30 dk içerisinde eklendi. Daha sonra sisteme musluk takılarak vakumu alındı ve musluğun çıkışına argon balonu yerleştirerek 72 saat boyunca, kum banyosunda  $70^\circ\text{C}$ ' de karıştırıldı. Bu süre sonunda TLC kontrolü ile reaksiyon

sonlandırılıp, reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek, katı ürün çöktürüldü. Çökelek vakumda süzüldü, bol su ile yıkanıp kurumaya bırakıldı. Katı ürün hekzan/etil asetat (60:40) sisteminde kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.

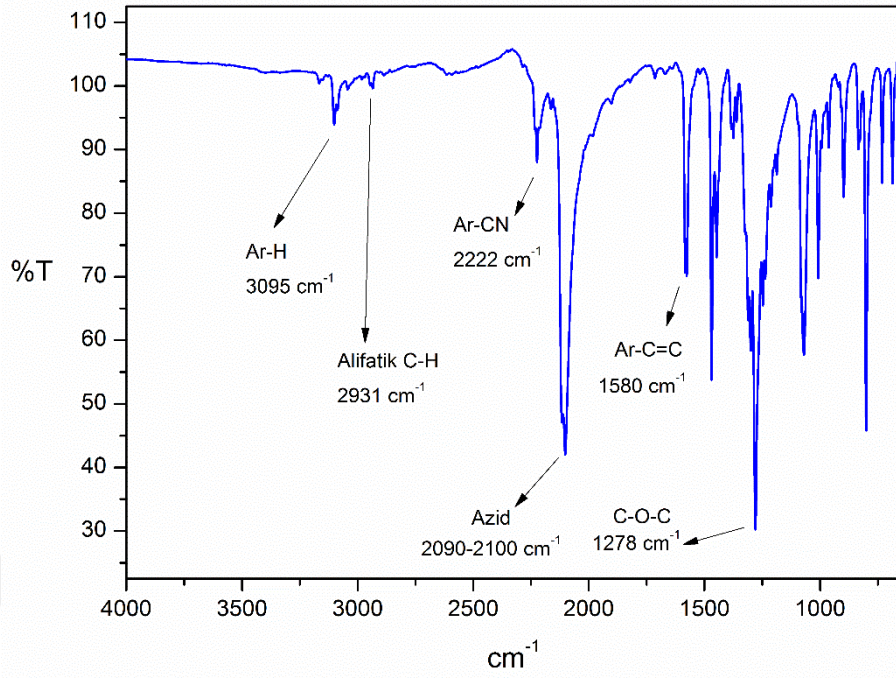


Şekil 2.17. 3-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (13) bileşiğinin üç boyutlu yapısı

Tablo 2.13 3-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (13) bileşiğinin deneysel verileri.

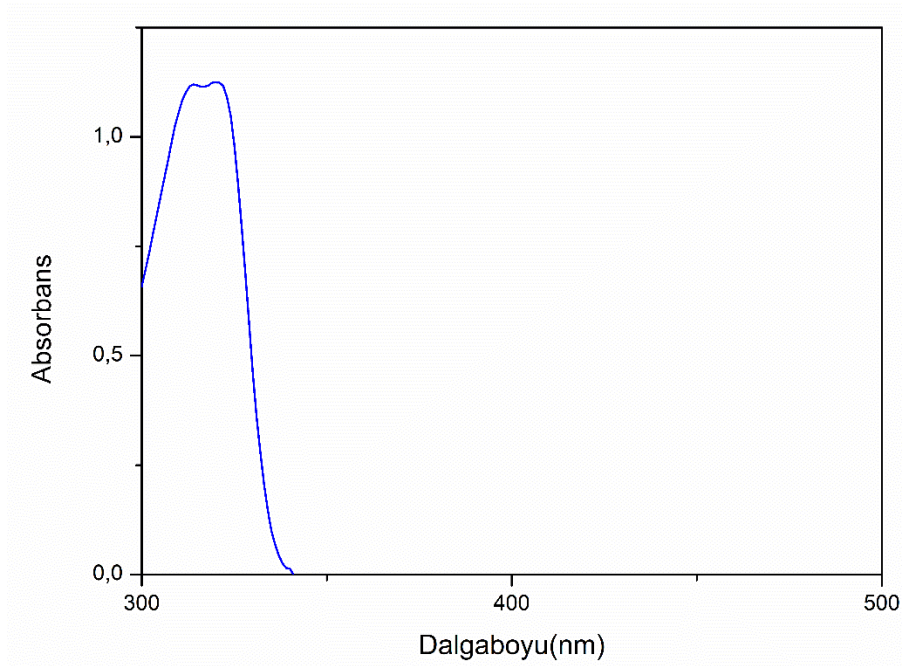
	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	268,23 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	1 g
	<b>Verim</b>	%64,6
	<b>Erime Noktası</b>	90-91 °C

Sentezlenen bileşiğin; Çözünürlük: Kloroform, THF, DMF, DMSO, FT-IR( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3095, 2931, 2222, 2090-2100, 1580, 1278, UV-Visible(DMSO) ( $\lambda_{\max}$ , nm): 314, 320, <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) ( $\delta$ , ppm): 7.88 (m, 2H, ArH), 7.72 (dd,  $J=7,19$  ve  $1,35$  Hz, H, ArH), 5,09 (m, 1H, -CH), 3,73 (dd,  $J=13,56$  ve  $3,62$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>), 3,68 (dd,  $J=13,6$  ve  $6,12$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>)



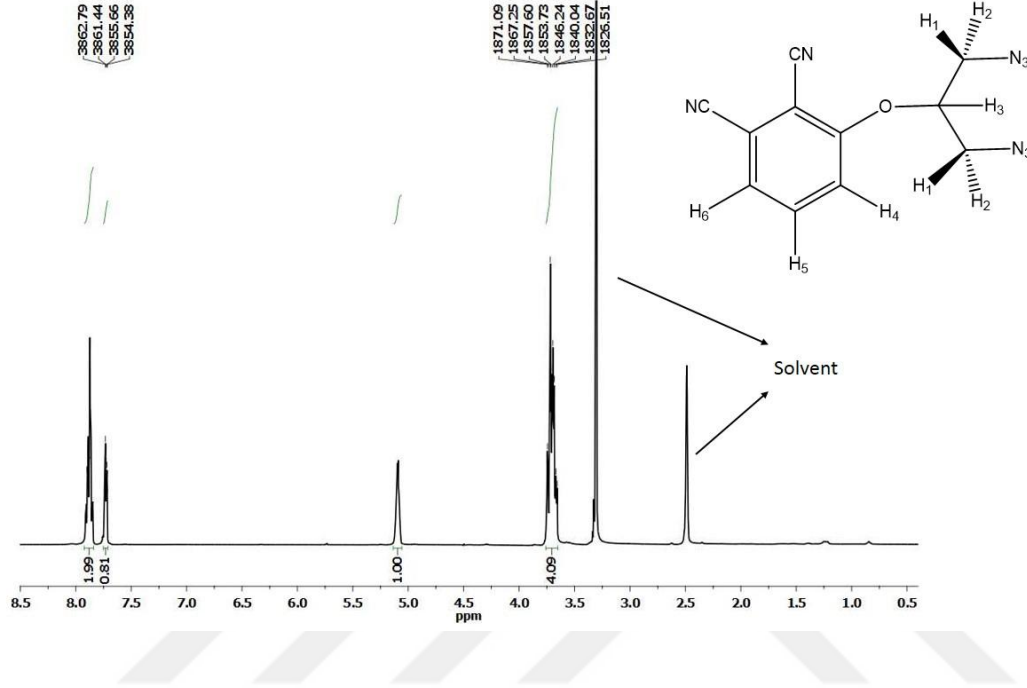
Şekil 2.18. 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen  $-CN$  ( $2222\text{ cm}^{-1}$ ),  $N_3$  ( $2090-2100\text{ cm}^{-1}$ ) ve  $C-O-C$  ( $1278\text{ cm}^{-1}$ ) pikleri bu bileşiğin sentezlenmiş olduğunu ortaya koymaktadır.

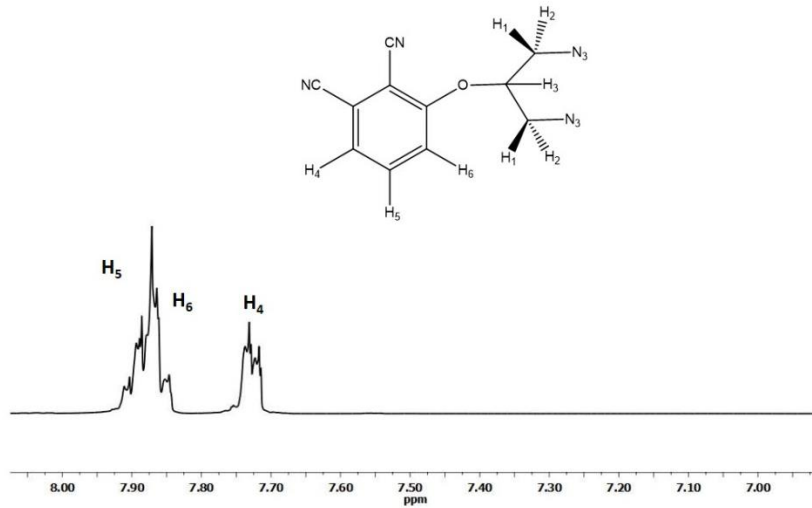


Şekil 2.19. 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**) bileşiğinin DMSO'da  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumu.

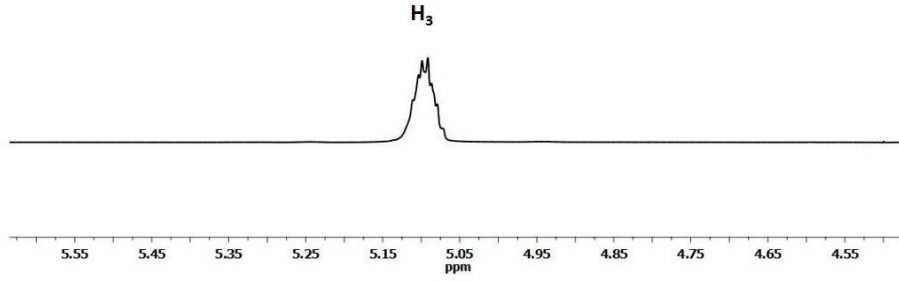
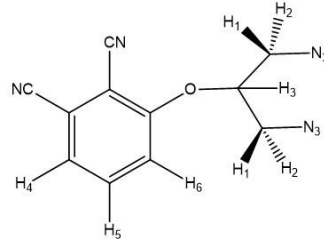
3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**) bileşiğinin  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda DMSO'da alınan UV-Vis spektrumunda 314 ve 320 nm de absorpsiyonlar gözlenmiştir.



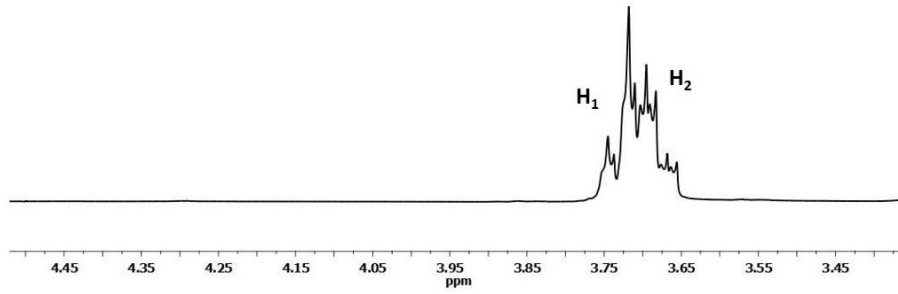
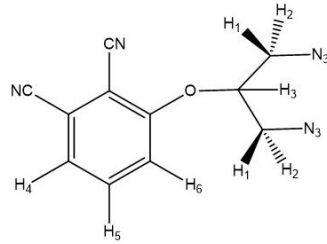
**Şekil 2.20.** 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**) bileşiğinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde genel <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



**Şekil 2.21.** 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**) bileşiğinin düşük alan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



**Şekil 2.22** 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**) bileşiğinin yüksek alan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (A).



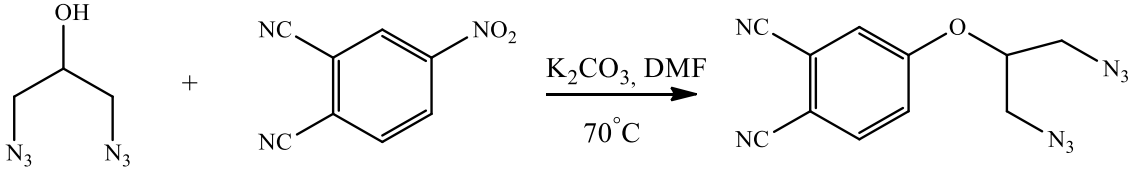
**Şekil 2.23.** 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**) bileşiğinin yüksek alan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (B).

3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelenerek, protonlar için kimyasal kayma ve eşleşme sabitleri belirtilmiş ve bu değerlerin yapı ile uyum içerisinde oldukları görülmüştür. Aromatik, düşük alan bölgesinde; **H5** protonunun **H6** protonu ve **H4** protonu ile ayrı ayrı orto eşleşmesi yapması

sonucu gelen dubletin dubleti ve **H<sub>6</sub>** protonunun ise **H<sub>5</sub>** protonu ile orto ve **H<sub>4</sub>** protonu ile meta eşleşmesi yapması sonucu gelen dubletin dubleti şeklindeki pikler aromatik bölgede iç içe gözlenmiştir ve bu pikler 7,88 ppm'de multipler olarak adlandırılmıştır. **H<sub>4</sub>** protonunun **H<sub>5</sub>** protonu ile orto ve **H<sub>6</sub>** protonu ile meta eşleşmesi yapması sonucu gelen dubletin dubleti şeklindeki pik 7.72 ppm'de gözlenmiştir. **H<sub>3</sub>** protonunun 2 adet **H<sub>1</sub>** ve iki adet **H<sub>2</sub>** protonu ile visinal eşleşme yapması sonucu iç içe iki adet tripletin tripleti görülmüş ve bu pik 5,09 ppm'de multipler olarak adlandırılmıştır. **H<sub>1</sub>** ve **H<sub>2</sub>** protonlarının bağlı olduğu karbonların stereomerkez olması sebebiyle uzaysal düzlemde farklılık göstermesi birbirlerine geminal eşleşme yapmalarına sebep olmuştur. Ayrıca **H<sub>1</sub>** ve **H<sub>2</sub>** protonlarının ayrı ayrı **H<sub>3</sub>** protonu ile visinal eşleşme yapmaları bu iki proton grubunun **H<sub>2</sub>** için 3,68 ppm ve **H<sub>1</sub>** için 3,73 ppm'de olmak üzere iki adet yan yana dubletin dubleti şeklinde pikler olarak gözlenmesine neden olmuştur.

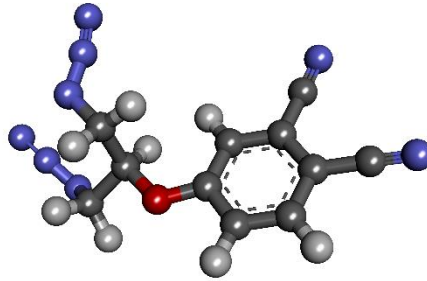


## 2.2.14. 4-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (14) sentezi



Şekil 2.24. 4-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (14) sentezi.

1 g (5,77 mmol) 4-Nitroftalonitril (7) ve 820 mg 1,3-diazido-2-propanol (12) (5,77 mmol) 100 mL'lik şilifli cam reaksiyon balonuna alındı ve yaklaşık 50 mL DMF içerisinde iyice çözülene kadar karıştırıldı. Daha sonra 1.2 g (8,66 mmol) susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, reaksiyon ortamına kademeli olarak 30 dk içerisinde eklendi. Daha sonra sisteme musluk takılarak vakumu alındı ve musluğun çıkışına argon balonu yerleştirerek 72 saat boyunca, kum banyosunda 70 °C' de karıştırıldı. Bu süre sonunda TLC kontrolü ile reaksiyon sonlandırılıp, reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek, katı ürün çöktürüldü. Çökelek vakumda süzüldü, bol su ile yıkanıp kurumaya bırakıldı. Katı ürün hekzan/etil asetat (60:40) sisteminde kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.

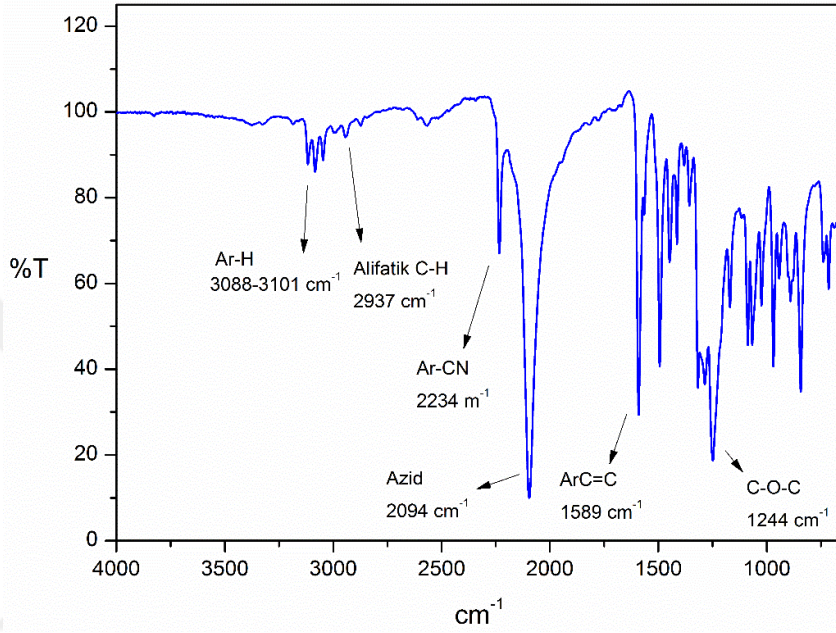


Şekil 2.25. 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (14) bileşiğinin üç boyutlu yapısı

Tablo 2.14 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (14) bileşiğinin deneysel verileri.

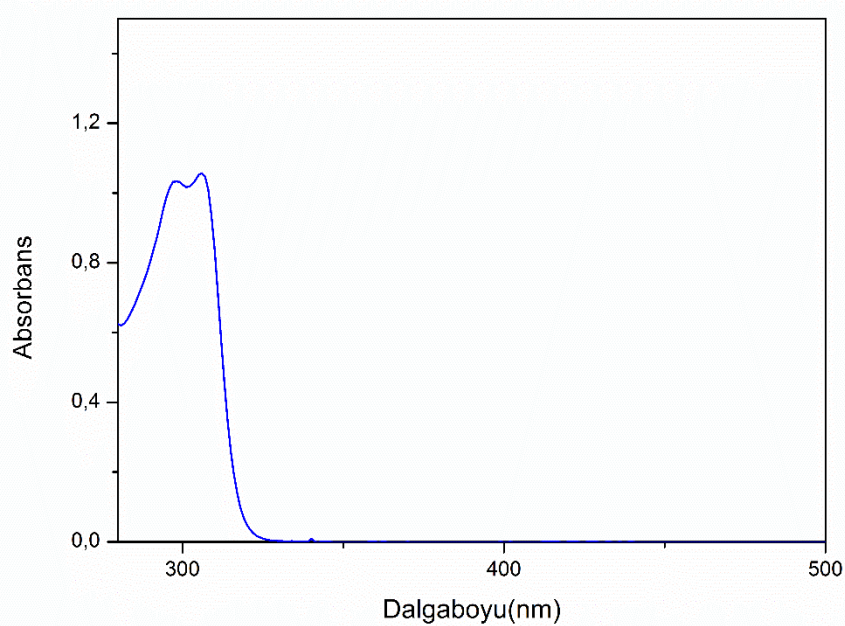
	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	268,23 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	1,3 g
	<b>Verim</b>	%83,9
	<b>Erime Noktası</b>	85-86 °C

Sentezlenen bileşğin; Çözünürlük: Kloroform, THF, DMF, DMSO, FT-IR( $\nu_{\max}, \text{cm}^{-1}$ ): 3088-3010, 2937, 2234, 2094, 1589, 1244, UV-Visible(DMSO) ( $\lambda_{\max}, \text{nm}$ ): 298, 306,  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) ( $\delta, \text{ppm}$ ): 8.09 (d,  $J=8.81$  Hz, 1H, ArH), 7.93 (d,  $J=2.56$  Hz, 1H, ArH), 7.55 (dd,  $J=8.85$  ve 2.61 Hz, 1H, ArH), 5.07 (m, 1H, -CH), 3.72 (dd,  $J=13.5$  ve 6.1 Hz, 2H, -CH $_2$ ), 3.65 (dd,  $J=13.45$  ve 3.86 Hz, 2H, CH $_2$ )



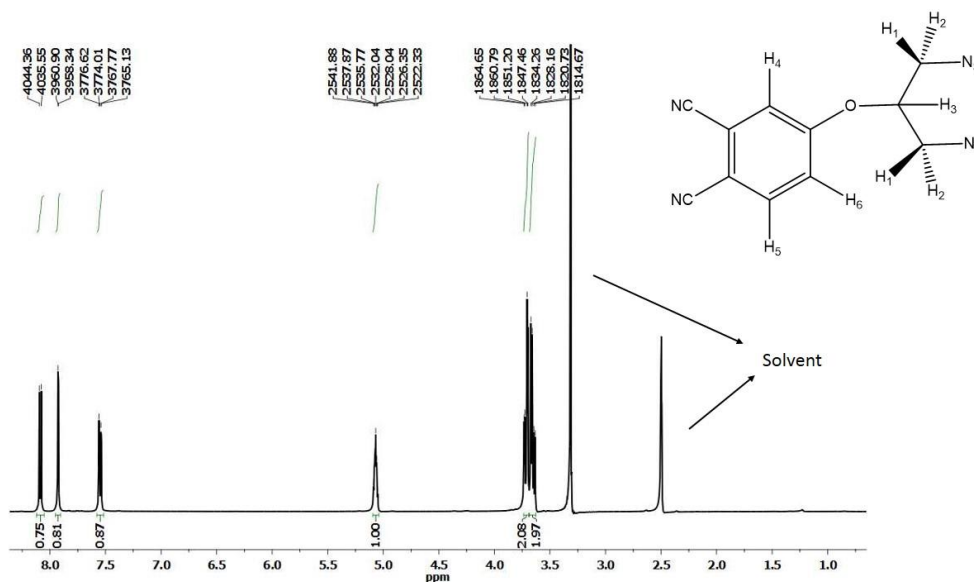
**Şekil 2.26.** 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**14**) bileşğinin FT-IR spektrumu.

4-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**14**) bileşğinin FT-IR spektrumunda görülen -CN (2234  $\text{cm}^{-1}$ ), N $_3$ (2094  $\text{cm}^{-1}$ ) ve C-O-C (1244  $\text{cm}^{-1}$ ) pikleri bu bileşğın sentezlenmiş olduğunu ortaya koymaktadır.

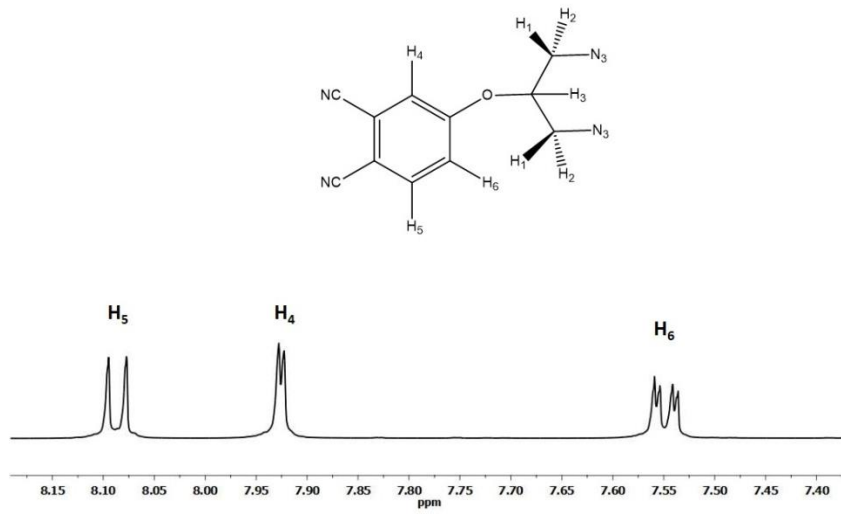


**Şekil 2.27.** 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**14**) bileşiğinin DMSO’da  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumu.

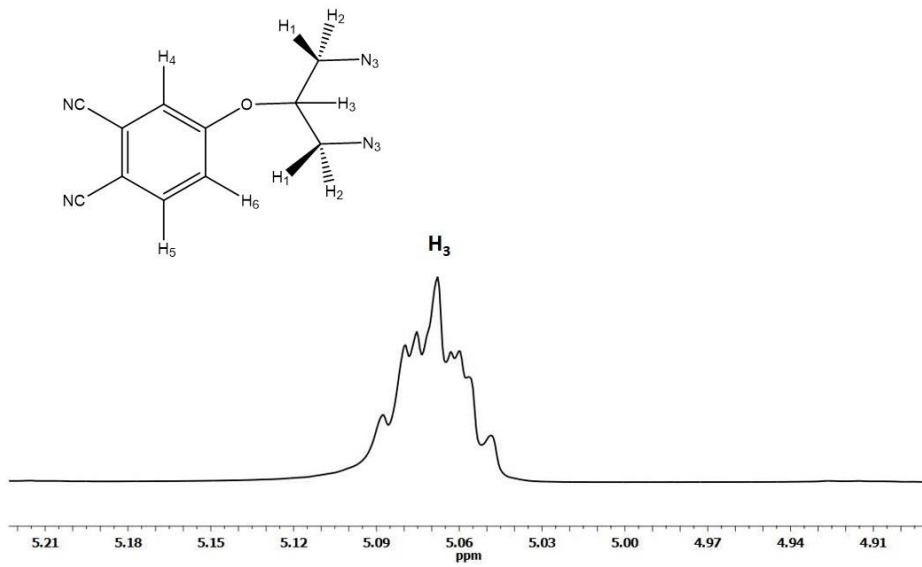
4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**14**) bileşiğinin  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda DMSO’da alınan UV-Vis spektrumunda 298 ve 306 nm de absorpsiyonlar gözlenmiştir.



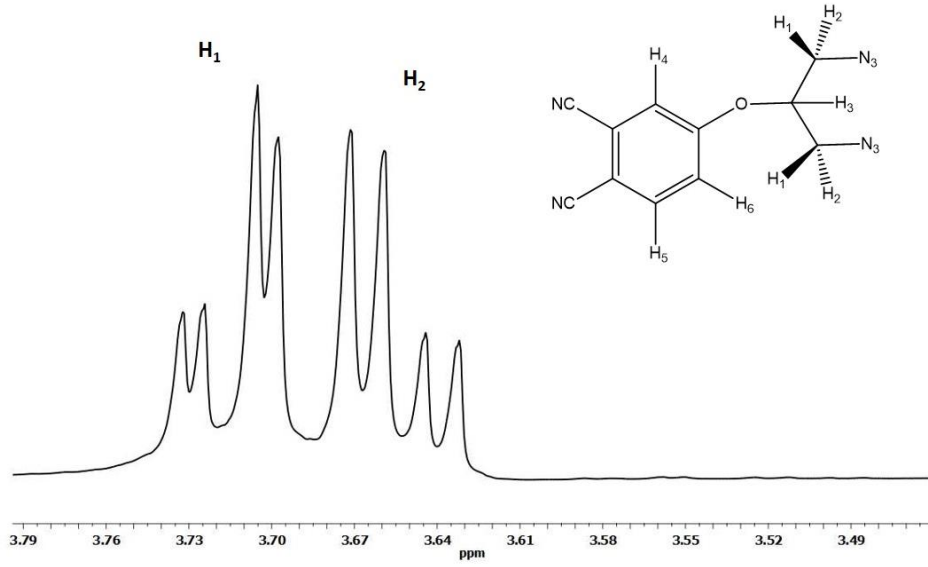
**Şekil 2.28.** 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**14**) bileşiğinin DMSO- $d_6$  çözücüsünde genel  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



Şekil 2.29. 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**14**) bileşiğinin düşük alan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



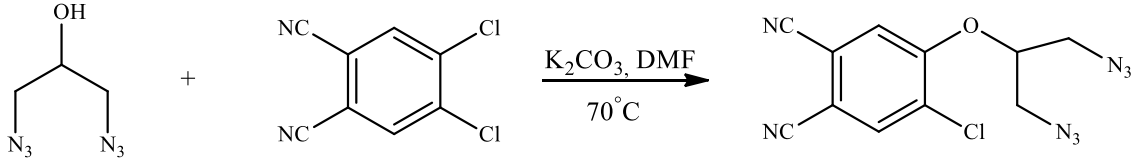
Şekil 2.30. 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**14**) bileşiğinin yüksek alan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu(A)



**Şekil 2.31.** 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**14**) bileşiğinin yüksek alan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu(B)

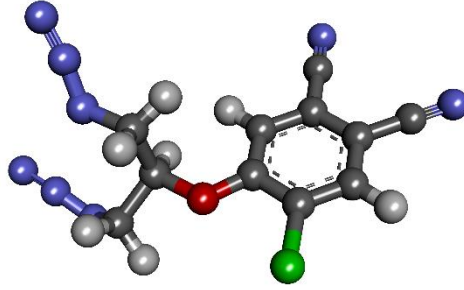
4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**14**) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelenerek, protonlar için kimyasal kayma ve eşleşme sabitleri belirtilmiş ve bu değerlerin yapı ile uyum içerisinde oldukları görülmüştür. Aromatik, düşük alan bölgesinde; **H5** protonunun **H6** protonu ile orto eşleşmesi yapmasıyla 8,09 ppm'de dublet, **H4** protonunun **H6** protonu ile meta eşleşmesi yapmasıyla 7,93 ppm'de dublet ve **H6** protonunun **H5** ile orto, **H4** ile meta eşleşmesi yapmasıyla 7,55 ppm'de dubletin dubleti şeklinde pikler geldiği gözlenmiştir. Alifatik yüksek alan bölgesinde ise **H3** protonunun 2 adet **H1** ve iki adet **H2** protonu ile visinal eşleşme yapması sonucu iç içe iki adet tripletin tripleti görülmüş ve bu pik 5,07 ppm'de multipllet olarak adlandırılmıştır. **H1** ve **H2** protonlarının bağlı olduğu karbonların stereomerkez olması sebebiyle uzaysal düzlemde farklılık göstermesi birbirlerine geminal eşleşme yapmalarına sebep olmuştur. Ayrıca **H1** ve **H2** protonlarının ayrı ayrı **H3** protonu ile visinal eşleşme yapmaları bu iki proton grubunun **H2** için 3,65 ppm ve **H1** için 3,72 ppm'de olmak üzere iki adet yan yana dubletin dubleti şeklinde pikler olarak gözlenmesine neden olmuştur.

### 2.2.15. 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (15) sentezi.



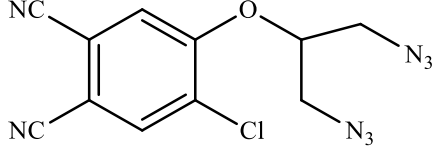
### Şekil 2.32. 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (15) sentezi.

1 g (5,07 mmol) 4,5-Dikloroftalonitril (**11**) ve 721 mg (5,07 mmol) 1,3-diazido-2-propanol (**12**) 100 mL'lik şilifli cam reaksiyon balonuna alındı ve yaklaşık 50 mL DMF içerisinde iyice çözülene kadar karıştırıldı. Daha sonra 1.05 g (7,61 mmol) susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reaksiyon ortamına kademeli olarak 30 dk içerisinde eklendi. Daha sonra sisteme musluk takılarak vakumu alındı ve musluğun çıkışına argon balonu yerleştirerek 72 saat boyunca, kum banyosunda 70 °C' de karıştırıldı. Bu süre sonunda TLC kontrolü ile reaksiyon sonlandırılıp, reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek, katı ürün çöktürüldü. Çökelek vakumda süzüldü, bol su ile yıkanıp kurumaya bırakıldı. Katı ürün hekzan/etil asetat (60:40) sisteminde kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.

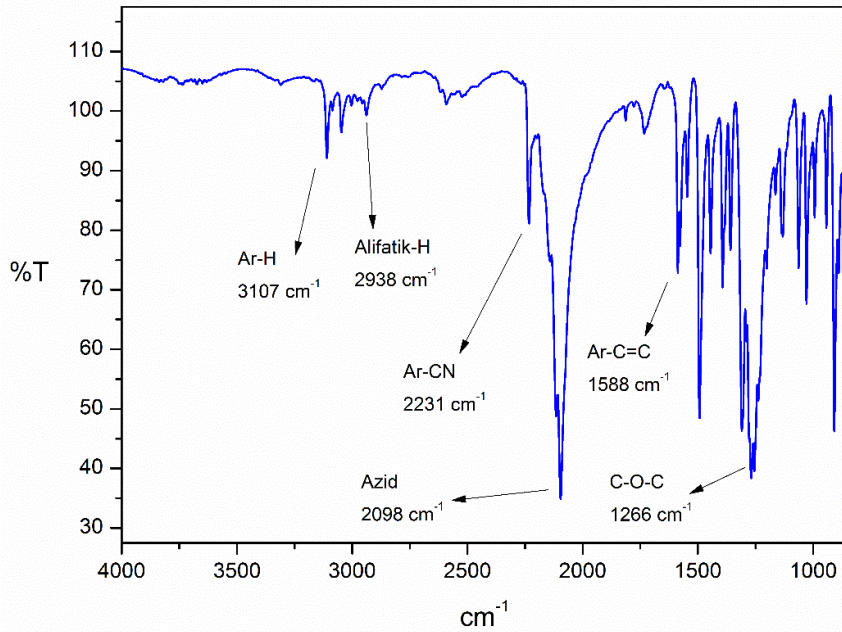


### Şekil 2.33. 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (15) bileşiğinin üç boyutlu yapısı

**Tablo 2.15.** 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**15**) bileşiğinin deneysel verileri.

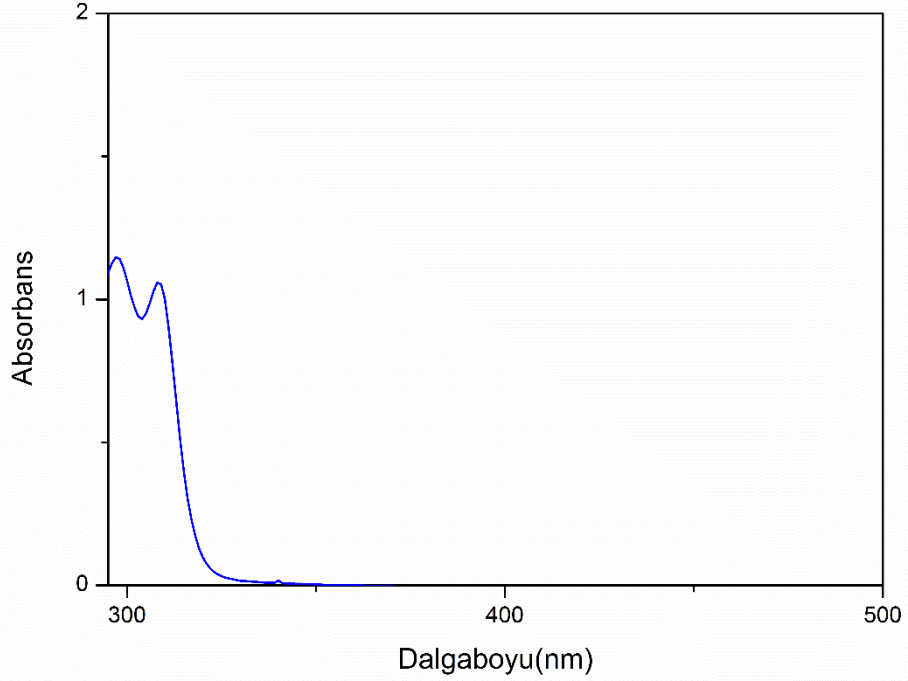
	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>8</sub> O
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	302,68 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	1,2 g
	<b>Verim</b>	%78
	<b>Erime Noktası</b>	95-96 °C

Sentezlenen bileşiğin; Çözünürlük: Kloroform, THF, DMF, DMSO, FT-IR( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3107, 2938, 2231, 2098, 1588, 1266, UV-Visible(DMSO) ( $\lambda_{\max}$ , nm): 297, 308, <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) ( $\delta$ , ppm): 8.41 (s, 1H, ArH), 8.21 (s, 1H, ArH), 5.15 (m, 1H, -CH), 3.77 (dd,  $J=13.57$  ve 6.9 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>), 3.67 (dd,  $J=13.45$  ve 3.86 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>)



**Şekil 2.34.** 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**15**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

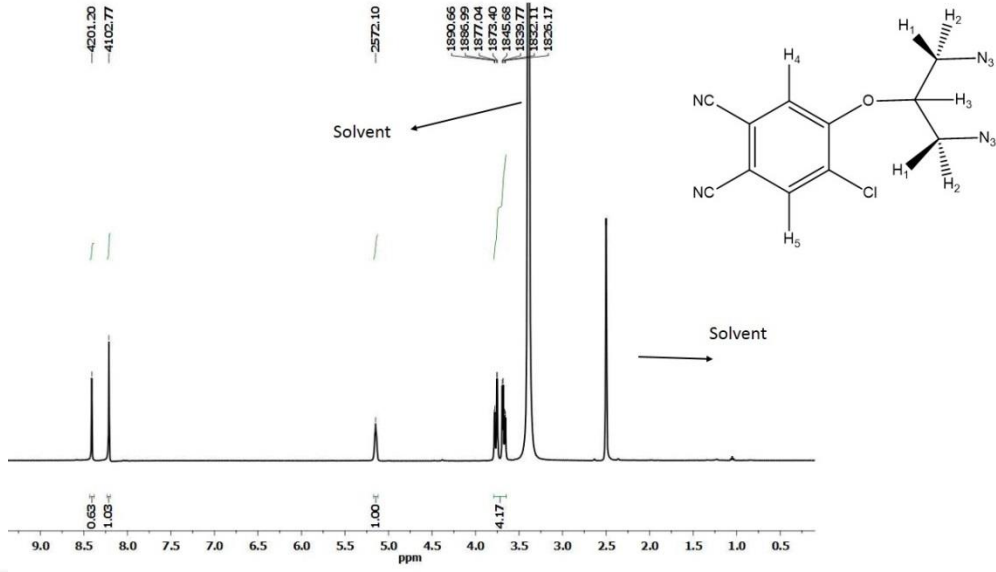
4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**15**) bileşığının FT-IR spektrumunda görülen  $-CN$  ( $2231\text{ cm}^{-1}$ ),  $N_3$  ( $2098\text{ cm}^{-1}$ ) ve  $C-O-C$  ( $1266\text{ cm}^{-1}$ ) pikleri bu bileşığın sentezlenmiş olduğunu ortaya koymaktadır.



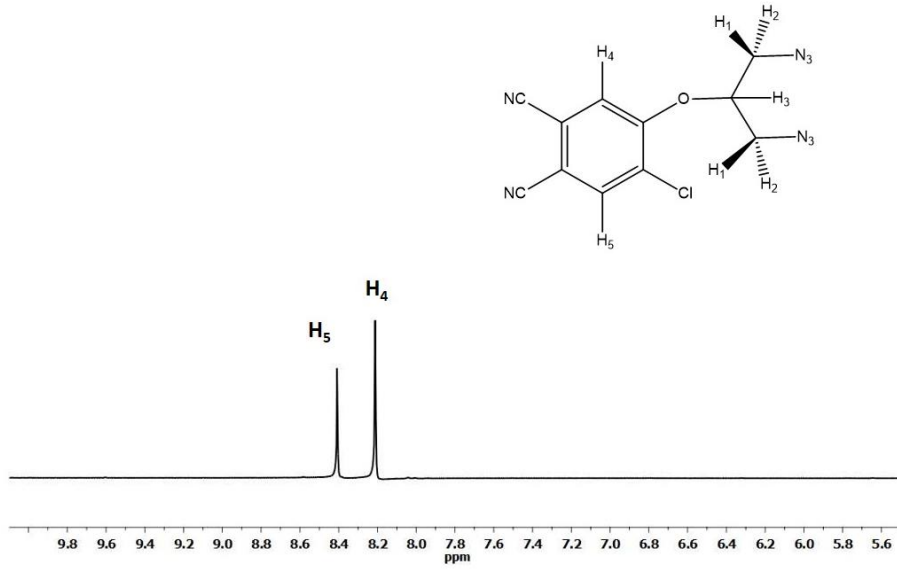
**Şekil 2.35.** 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**15**) bileşığının DMSO'da  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumu.

4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**15**) bileşığının  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda DMSO'da alınan UV-Vis spektrumunda 297 ve 308 nm de absorpsiyonlar gözlenmiştir.

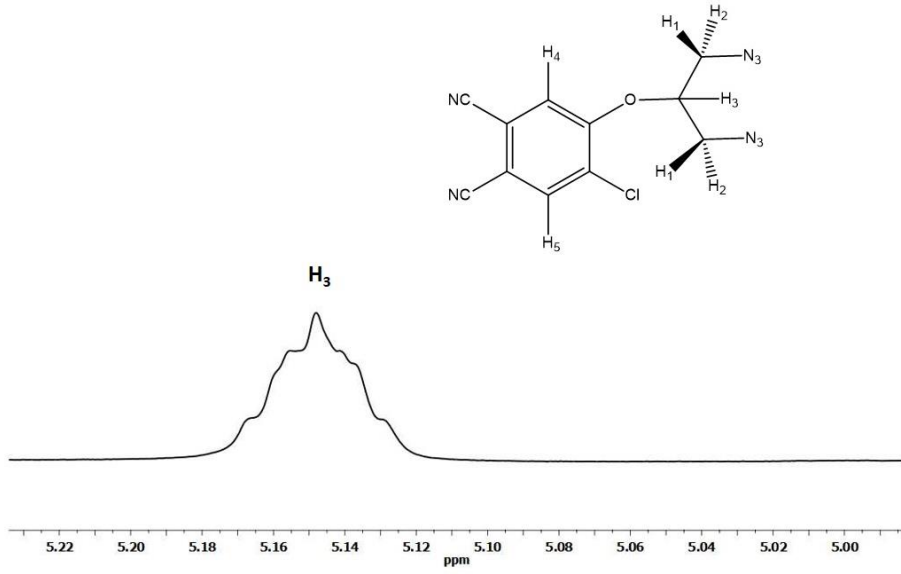




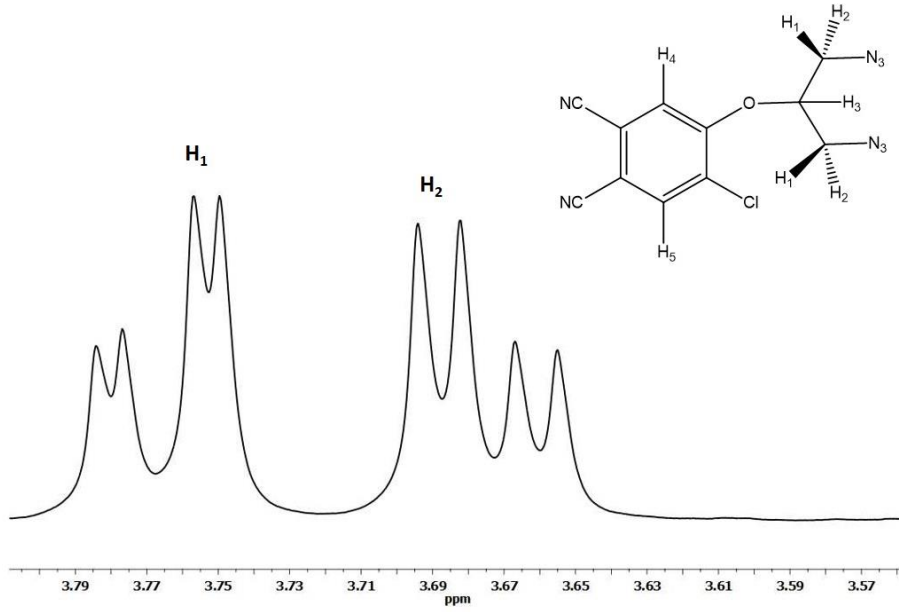
Şekil 2.36. 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**15**) bileşğinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde genel <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 2.37. 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**15**) bileşğinin düşük alan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



**Şekil 2.38.** 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**15**) bileşiğinin yüksek alan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu(A)



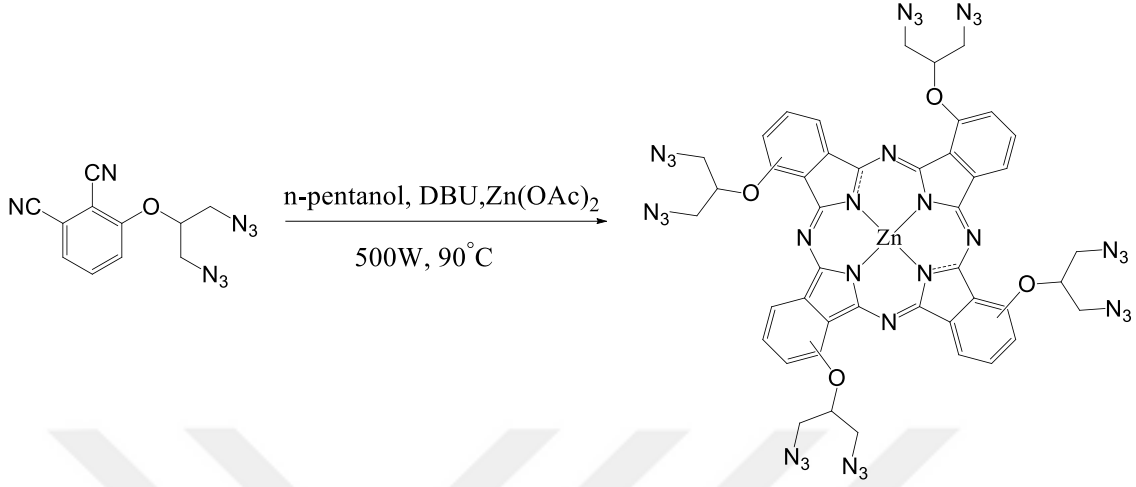
**Şekil 2.39.** 4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**15**) bileşiğinin yüksek alan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu(B)

4-Kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**15**) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelenerek, protonlar için kimyasal kayma ve eşleşme sabitleri belirtilmiş ve bu değerlerin yapı ile uyum içinde oldukları görülmüştür. Aromatik, düşük alan bölgesinde; **H<sub>5</sub>** protonu 8,41 ppm'de singlet, **H<sub>4</sub>** protonu 8,21 ppm'de singlet olarak

gözlenmiştir. Alifatik yüksek alan bölgesinde ise **H<sub>3</sub>** protonunun 2 adet **H<sub>1</sub>** ve iki adet **H<sub>2</sub>** protonu ile orto eşleşmesi yapması sonucu iç içe iki adet tripletin tripleti görülmüş ve bu pik 5,15 ppm'de multipleret olarak adlandırılmıştır. **H<sub>1</sub>** ve **H<sub>2</sub>** protonlarının bağlı olduğu karbonların stereomerkez olması sebebiyle uzaysal düzlemde farklılık göstermesi birbirlerine geminal eşleşme yapmalarına sebep olmuştur. Ayrıca **H<sub>1</sub>** ve **H<sub>2</sub>** protonlarının ayrı ayrı **H<sub>3</sub>** protonu ile visinal eşleşme yapmaları bu iki proton grubunun **H<sub>2</sub>** için 3,67 ppm ve **H<sub>1</sub>** için 3,77 ppm'de olmak üzere iki adet yan yana dubletin dubleti şeklinde pikler olarak gözlenmesine neden olmuştur.

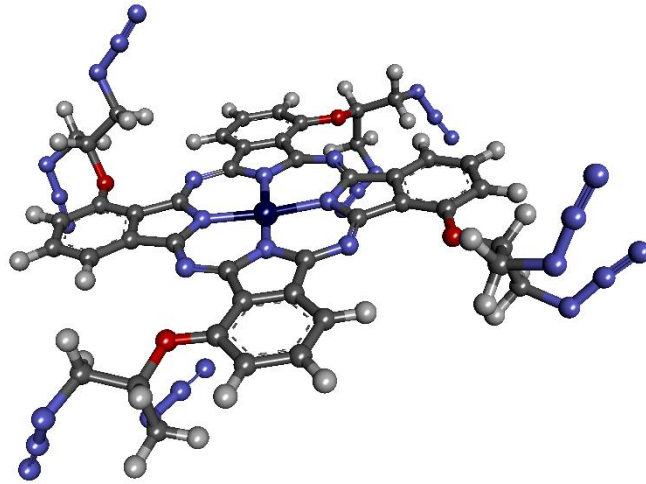


## 2.2.16. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (16) sentezi



**Şekil 2.40.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (16) sentezi

0,1 g (0,373 mmol) 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (13) ve 0,0234 g (0,09 mmol) Zn(OAc)<sub>2</sub> 10 mL'lik reaksiyon balonuna alındı ve 2 mL n-pentanol içinde çözüldü ve ortama katalitik miktarda (3-4 damla), 1,8-diazobisikloundek-7-en (DBU) eklendi. Reaksiyon balonuna musluk takılıp vakumla havası alındı ve üzerine Argon balonu takıldı. Karışım 500 W ve 90 °C ye ayarlanan geri soğutuculu mikrodalga cihazında 1 saat boyunca mikrodalga iradyasyonuna maruz bırakılıp, karıştırıldı. Bu sürenin sonunda yeşil renkli karışım damla damla hekzan ile çöktürüldü ve açık yeşil renkli katı çökelek süzüldü. Daha sonra metanolla yıkanan katı ürün, DCM/Etanol (96:4) sistemindeki kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

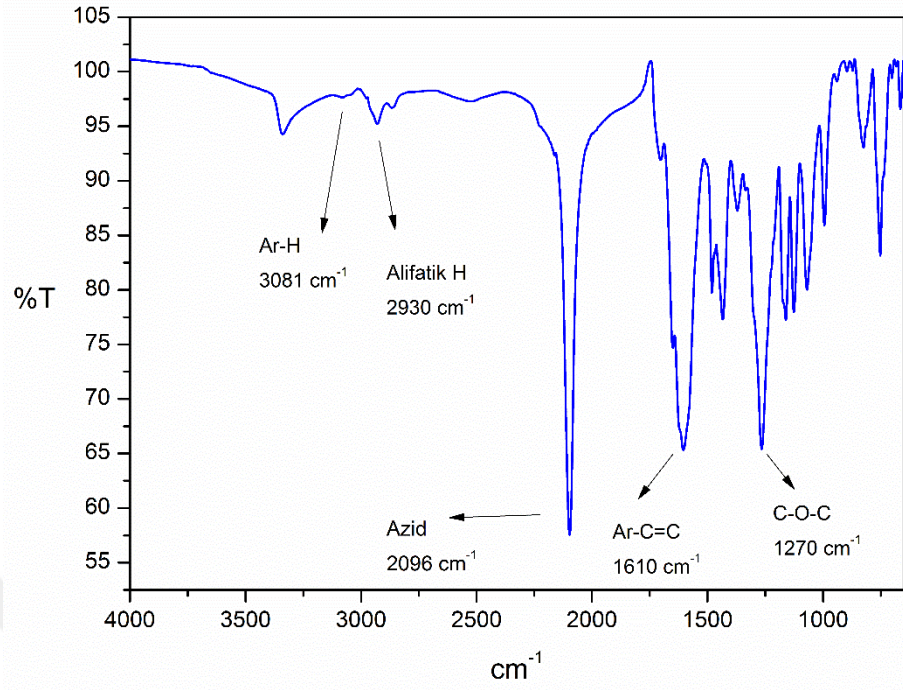


**Şekil 2.41.** 1(4),8(11),15(18),22(25)- Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**16**) bileşiğinin üç boyutlu yapısı

**Tablo 2.16.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**16**) bileşiğinin deneysel verileri.

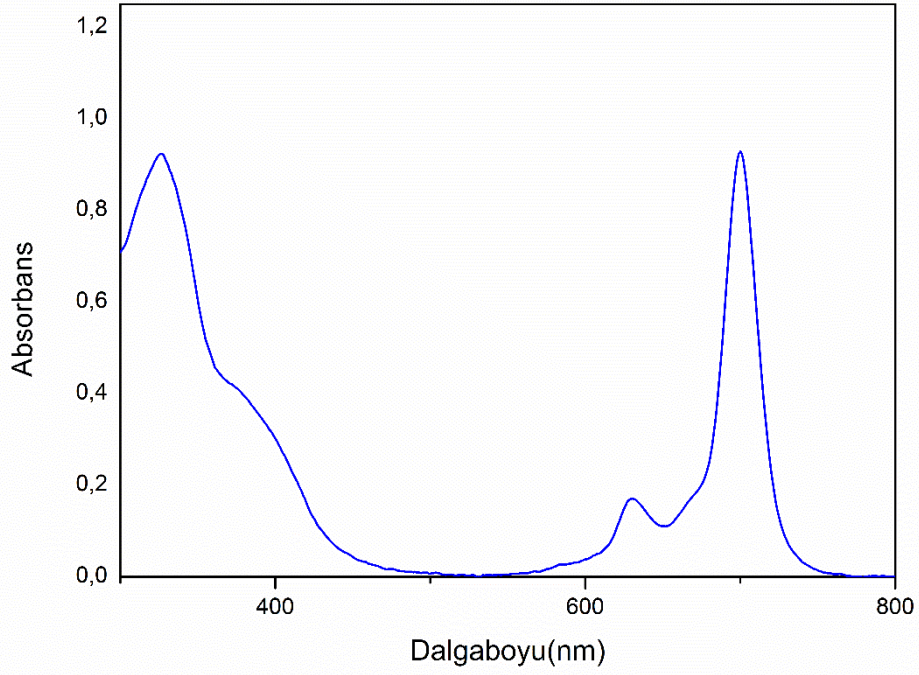
	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>32</sub> O <sub>4</sub> Zn
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	1138,3 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	60 mg
	<b>Verim</b>	%56,25
	<b>Erime Noktası</b>	>300

Sentezlenen bileşiğin; Çözünürlük: DCM, Kloroform, THF, DMF, DMSO, FT-IR( $\nu_{\max}$ ,cm<sup>-1</sup>): 3081, 2930, 2096, 1610, 1270, UV-Visible(DMSO) ( $\lambda_{\max}$ (nm), log $\epsilon$ ): 326 (4,97), 628 (4,24), 700 (4,98) <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) ( $\delta$ , ppm): 7,780 (dd,  $J=8,20$  ve  $J=7,57$  4H, ArH), 7,59 (d,  $J=8,29$  ,4H, ArH), 7,44 (d,  $J=7,36$ , 4H, ArH), 5,04 (m, 4H – CH), 3,66 (m, 16 H, -CH), MALDI-TOF( $m/z$ ): 1139.617 [M+H]<sup>+</sup>.



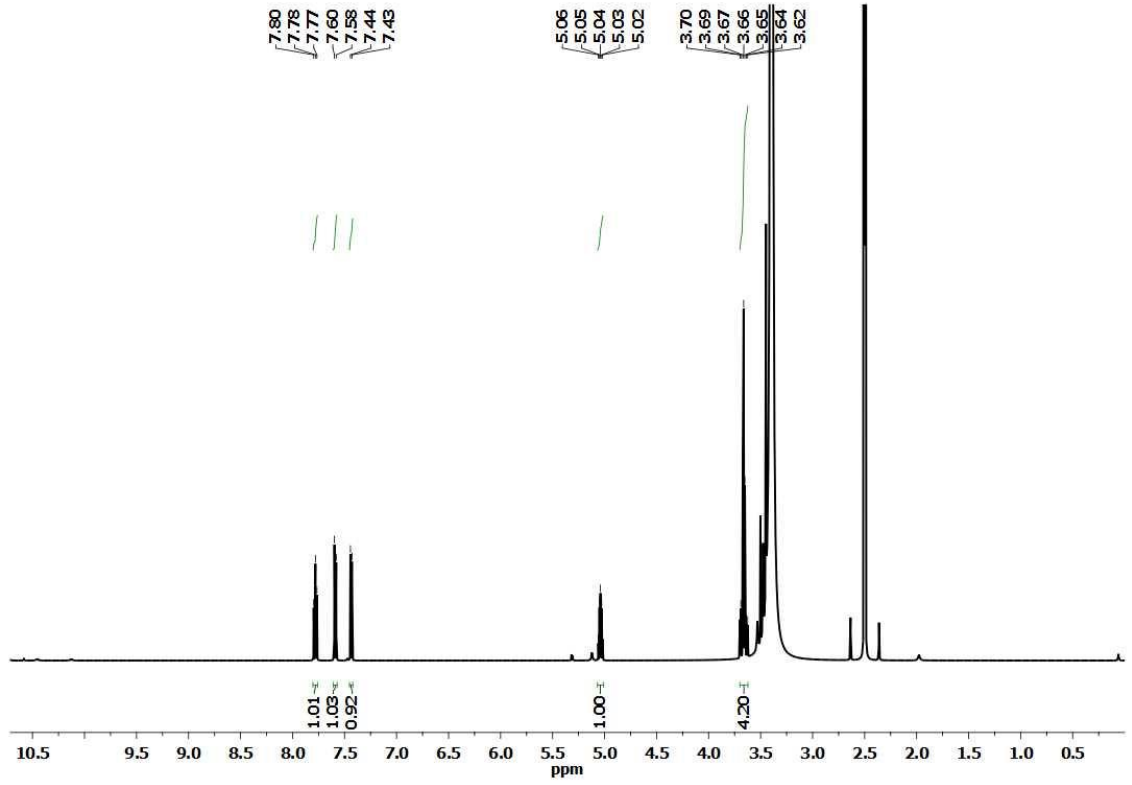
**Şekil 2.42.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**16**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**16**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda, başlangıç bileşiği olan 3-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**) bileşiğine ait 2222 cm<sup>-1</sup> frekansında gelen nitril piklerinin kaybolması ftalosiyanimato bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

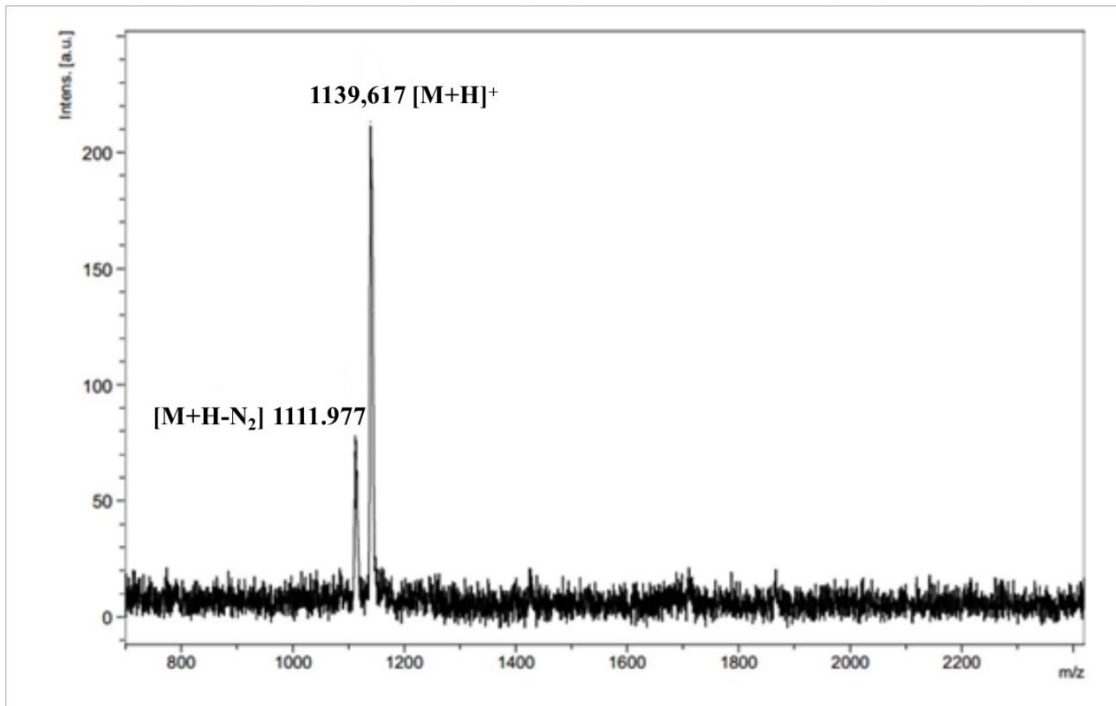


**Şekil 2.43.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**16**) bileşiğinin DMSO'da  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumu.

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**16**) bileşiğinin  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda DMSO'da alınan UV-Vis spektrumunda 326 nm de Soret bandı, 628 nm de omuz bandı ve 700 nm de maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir.



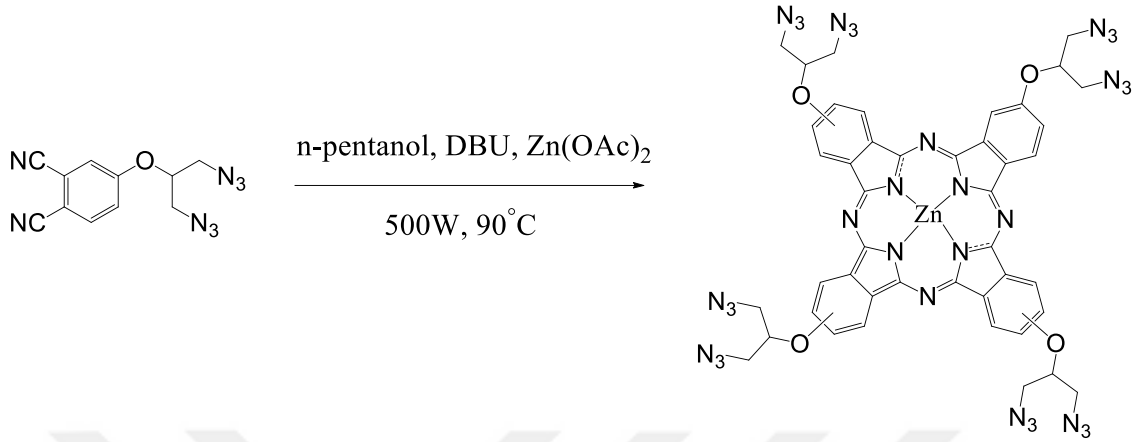
**Şekil 2.44.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyaniato çinko(II) (**16**) bileşiğinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde genel <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



**Şekil 2.45.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyaniato çinko(II) (**16**) bileşiğinin DHB matrisinde MALDI-TOF kütle spektrumu.

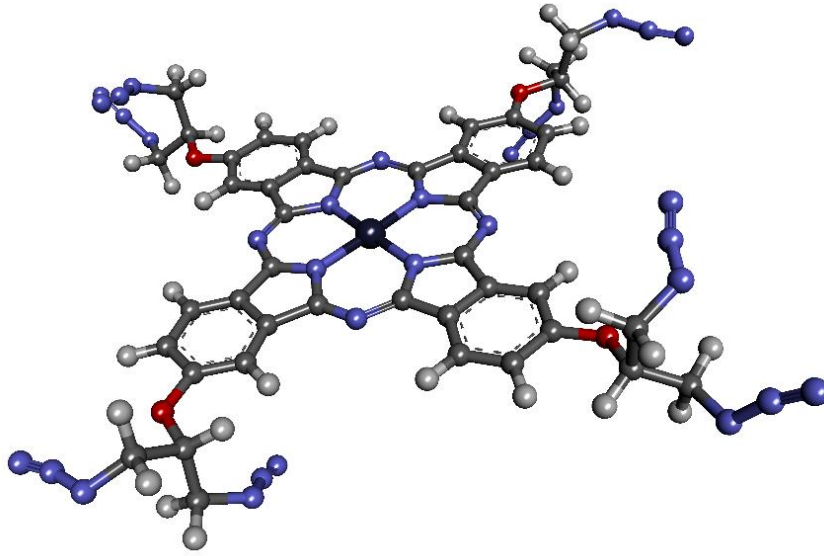


### 2.2.17. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyaninato çinko(II) (17) sentezi



**Şekil 2.46.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyaninato çinko(II) (17) sentezi.

0,1 g (0,373 mmol) 4-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**) ve 0,0234 g (0,09 mmol) Zn(OAc)<sub>2</sub> 10 mL'lik reaksiyon balonuna alındı ve 2 mL n-pentanol içinde çözüldü ve ortama katalitik miktarda (3-4 damla), 1,8-diazobisikloundek-7-en (DBU) eklendi. Reaksiyon balonuna musluk takılıp vakumla havası alındı ve üzerine Argon balonu takıldı. Karışım 500 W ve 90 °C ye ayarlanan geri soğutuculu mikrodalga cihazında 1 saat boyunca mikrodalga irradyasyonuna maruz bırakılıp, karıştırıldı. Bu sürenin sonunda koyu yeşil renkli karışım damla damla hezvana çöktürüldü ve açık yeşil renkli katı çökelek süzüldü. Daha sonra metanolla yıkanan katı ürün, kurutuldu DCM/Etanol (96:4) sistemindeki kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

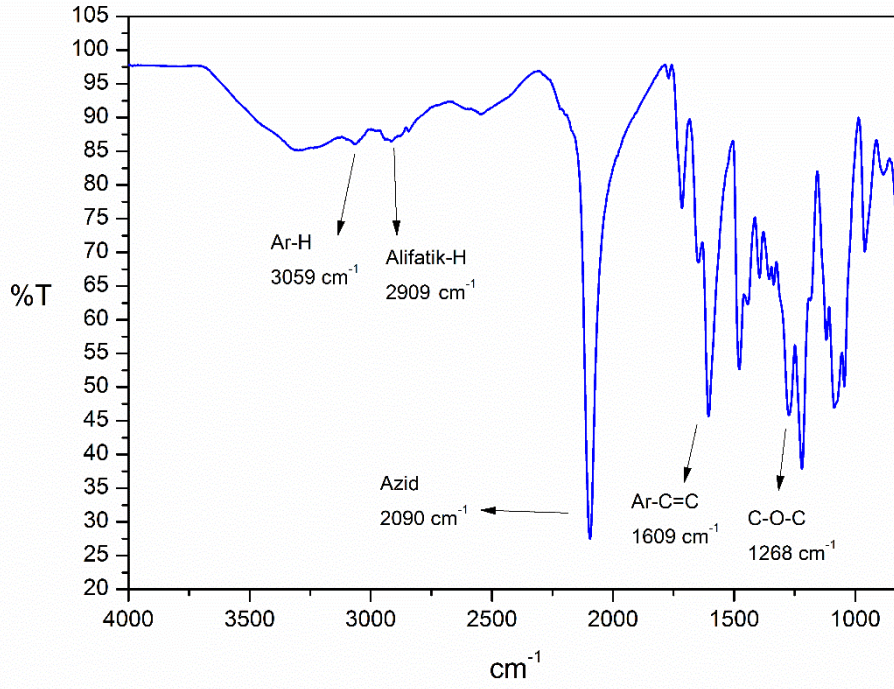


**Şekil 2.47.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazo-2-propanoksi]ftalosiyano zinc(II) (**17**) bileşiğinin üç boyutlu yapısı

**Tablo 2.17.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-Diazo-2-propanoksi]ftalosiyano zinc(II) (**17**) bileşiğinin deneysel verileri.

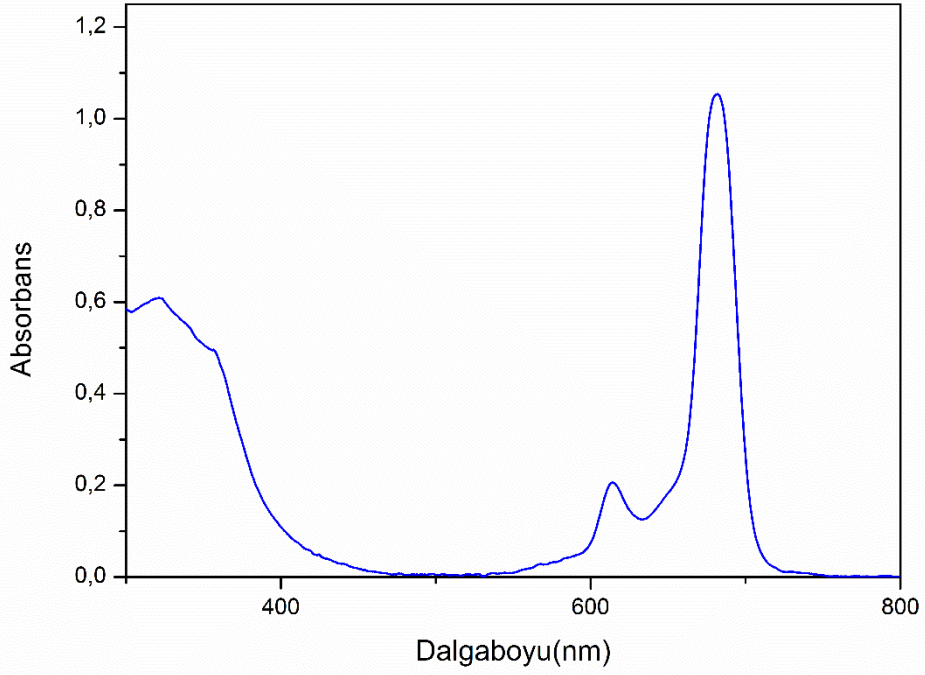
	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>32</sub> O <sub>4</sub> Zn
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	1138,3 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	65 mg
	<b>Verim</b>	%61,24
	<b>Erime Noktası</b>	>300

Sentezlenen bileşiğin; Çözünürlük: DCM, Kloroform, THF, DMF, DMSO, FT-IR( $\nu_{\max}$ ,cm<sup>-1</sup>): 3059, 2909, 2090, 1609, 1268, UV-Visible(DMSO) ( $\lambda_{\max}$ (nm), log $\epsilon$ ): 322 (4,78), 613 (4,31), 680 (5,02) <sup>1</sup>H-NMR (d-DMSO) ( $\delta$ , ppm): 9,24 (m, 4H, ArH), 8,96 (d,  $J$ =8,88, 4H, ArH), 7,90 (m, 4H, ArH), 5,50 (m, 4H -CH), 3,98 (m, 16 H, -CH) MALDI-TOF(m/z): 1139.514 [M+H]<sup>+</sup>.



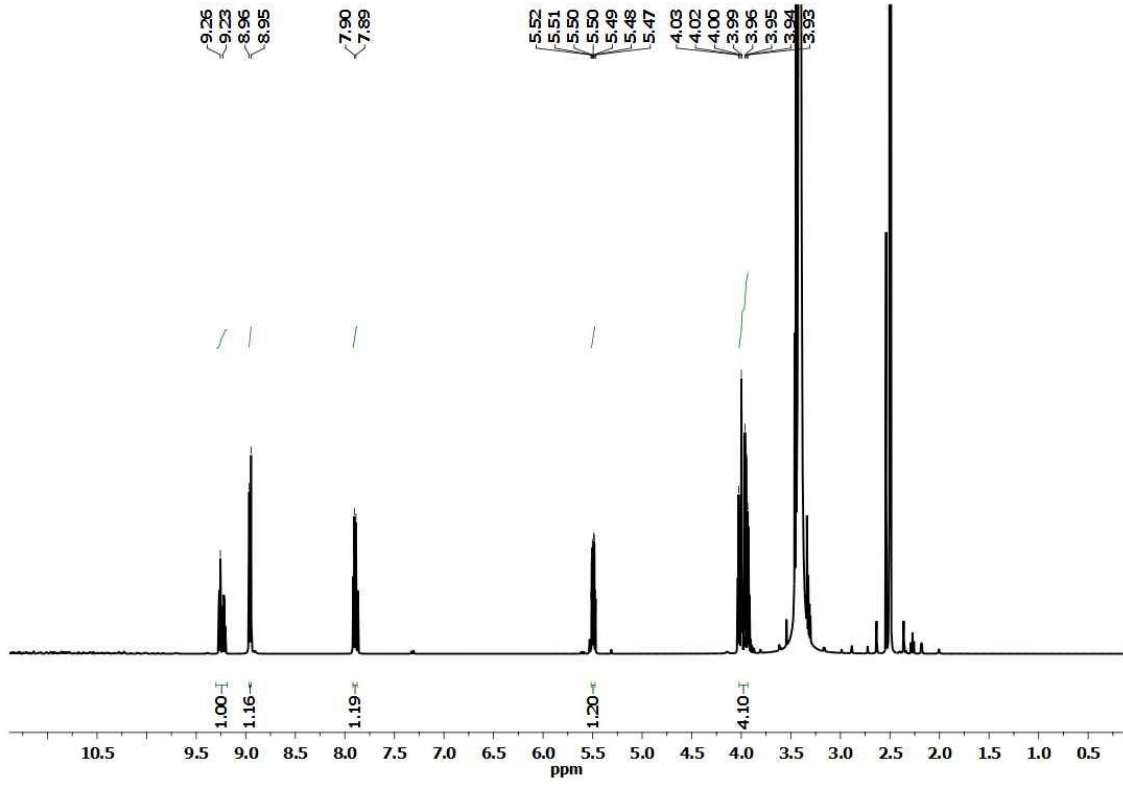
**Şekil 2.48.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**17**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**17**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda, başlangıç bileşiği olan 4-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**14**) bileşiğine ait 2234 cm<sup>-1</sup> frekansında gelen nitril piklerinin kaybolması ftalosiyanimato bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

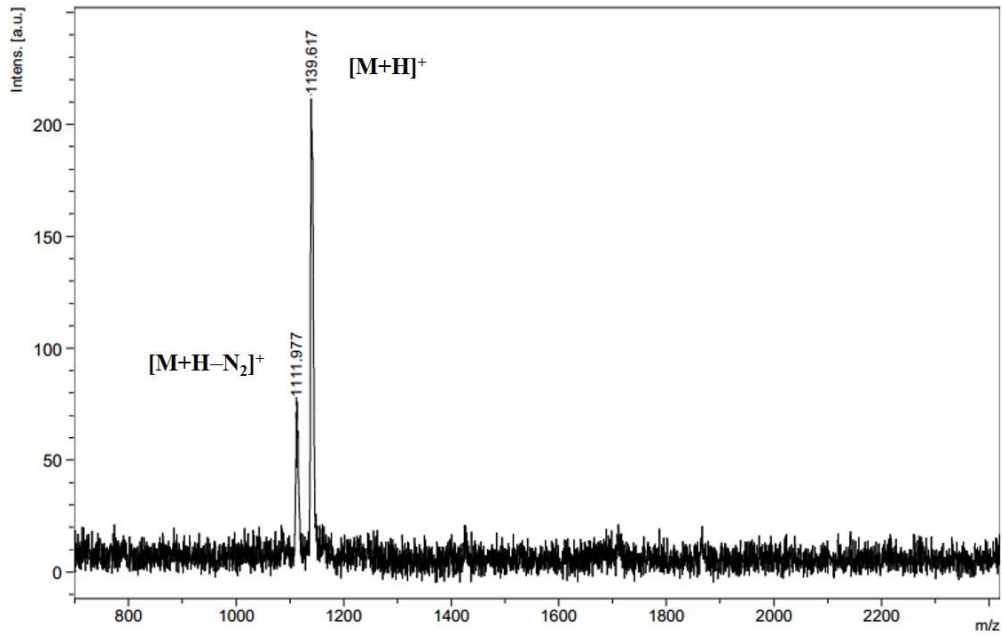


**Şekil 2.49.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**17**) bileşiğinin DMSO’da  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumu.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**17**) bileşiğinin  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda DMSO’da alınan UV-Vis spektrumunda 322 nm de Soret bandı, 613 nm de omuz bandı ve 680 nm’ de maksimum absorbsiyon bandı gözlenmiştir.

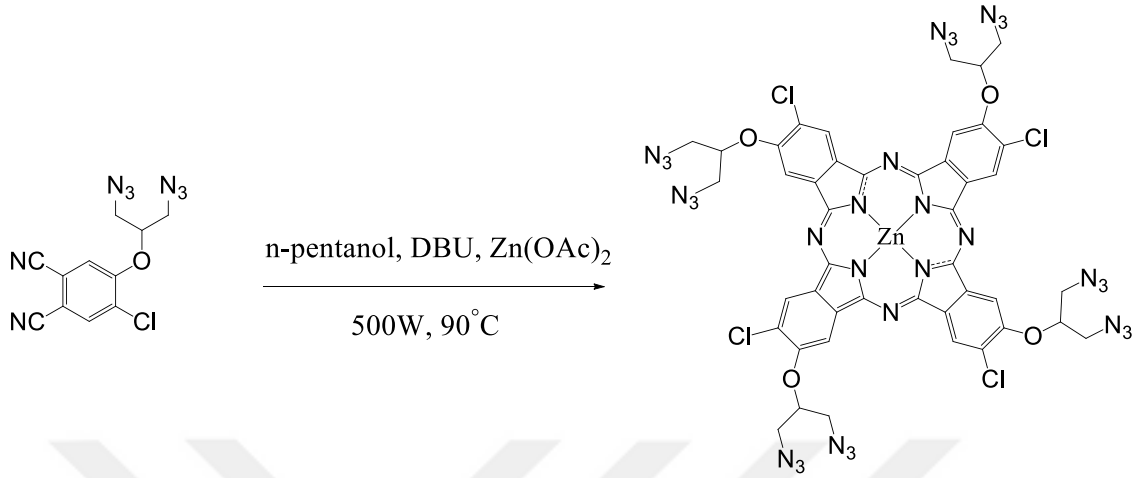


Şekil 2.50. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**17**) bileşiğinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde genel <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



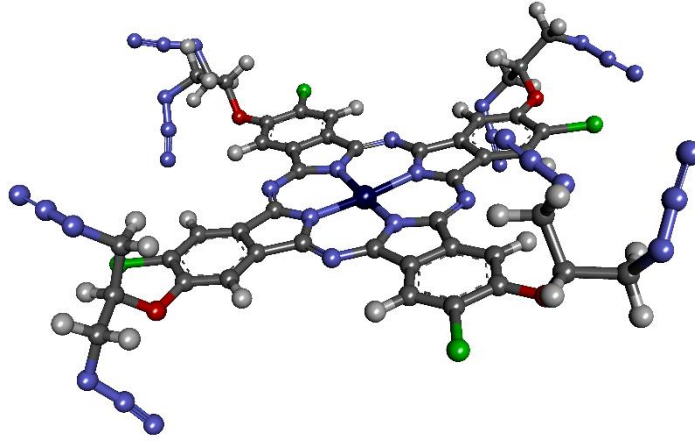
Şekil 2.51. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**17**) bileşiğinin DHB matrisinde MALDI-TOF kütle spektrumu.

**2.2.18. 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (18) sentezi.**



**Şekil 2.52.** 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (18) sentezi.

0,1 g (0,33 mmol) 4-kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (15) ve 0,018 g (0,082 mmol) Zn(OAc)<sub>2</sub> 10 mL'lik reaksiyon balonuna alındı ve 2 mL n-pentanol içinde çözüldü ve ortama katalitik miktarda (3-4 damla), 1,8-diazobisikloundek-7-en (DBU) eklendi. Reaksiyon balonuna musluk takılıp vakumla havası alındı ve üzerine Argon balonu takıldı. Karışım 500 W ve 90 °C ye ayarlanan geri soğutuculu mikrodalga cihazında 1 saat boyunca mikrodalga irradyasyonuna maruz bırakılıp, karıştırıldı. Bu sürenin sonunda mavi-yeşil renkli karışım damla damla hekszana çöktürüldü ve katı çökelek süzüldü. Daha sonra metanolla yıkanan katı ürün, DCM/Etanol (96:4) sistemindeki kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

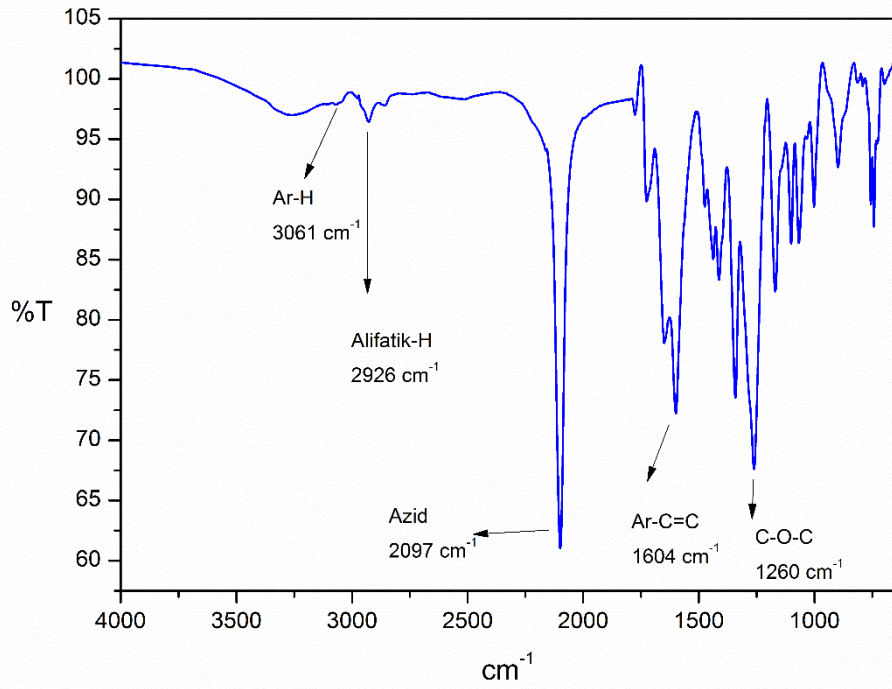


**Şekil 2.53.** 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**18**) bileşiğinin üç boyutlu yapısı

**Tablo 2.18.** 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**18**) bileşiğinin deneysel verileri.

	<b>Molekül Formülü</b>	C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>32</sub> O <sub>4</sub> Zn
	<b>Molekül Ağırlığı</b>	1276,1 g/mol
	<b>Ürün Miktarı</b>	65 mg
	<b>Verim</b>	%61,7
	<b>Erime Noktası</b>	>300

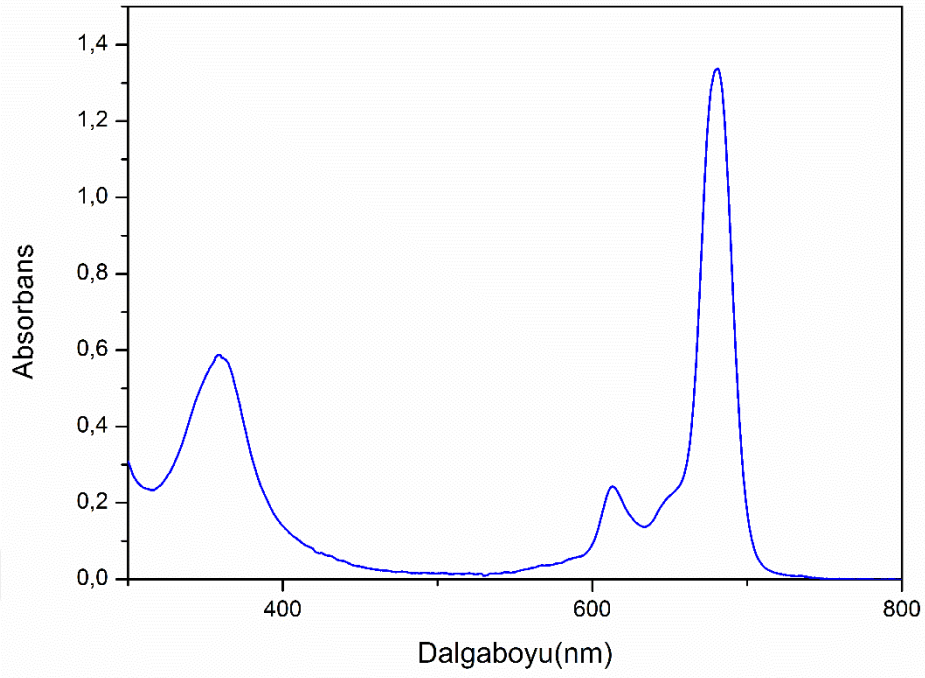
Sentezlenen bileşiğin; Çözünürlük: DCM, Kloroform, THF, DMF, DMSO, FT-IR( $\nu_{\max}$ ,cm<sup>-1</sup>): 3061, 2926, 2097, 1604, 1260, UV-Visible(DMSO) ( $\lambda_{\max}$ (nm), log $\epsilon$ ): 358 (4.75), 613 (4.38), 680 (5,12) <sup>1</sup>H-NMR (d-DMSO) ( $\delta$ , ppm): ): 8,76 (m, 8H, ArH), 5,63 (m, 4H, -CH), 4,16 (d, 16H, -CH<sub>2</sub>), MALDI-TOF(m/z): 1276.872 [M+H]<sup>+</sup>.



**Şekil 2.54.** 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**18**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

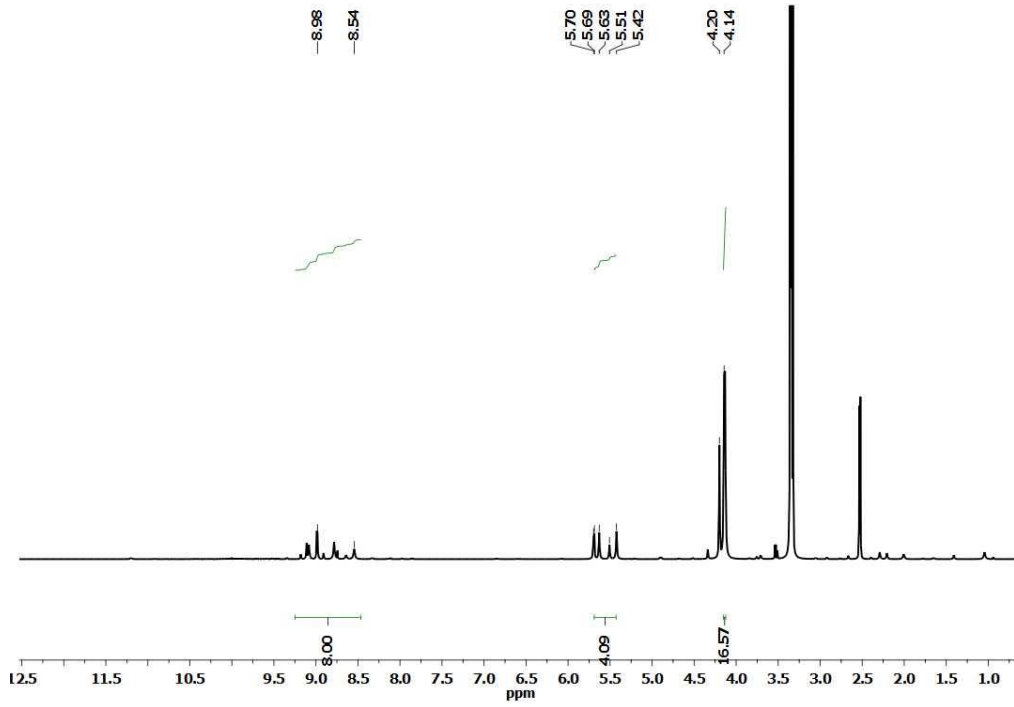
2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**18**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda, başlangıç bileşiği olan 4-kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**15**) bileşiğine ait 2231 cm<sup>-1</sup> frekansında gelen nitril piklerinin kaybolması ftalosiyanimato bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.



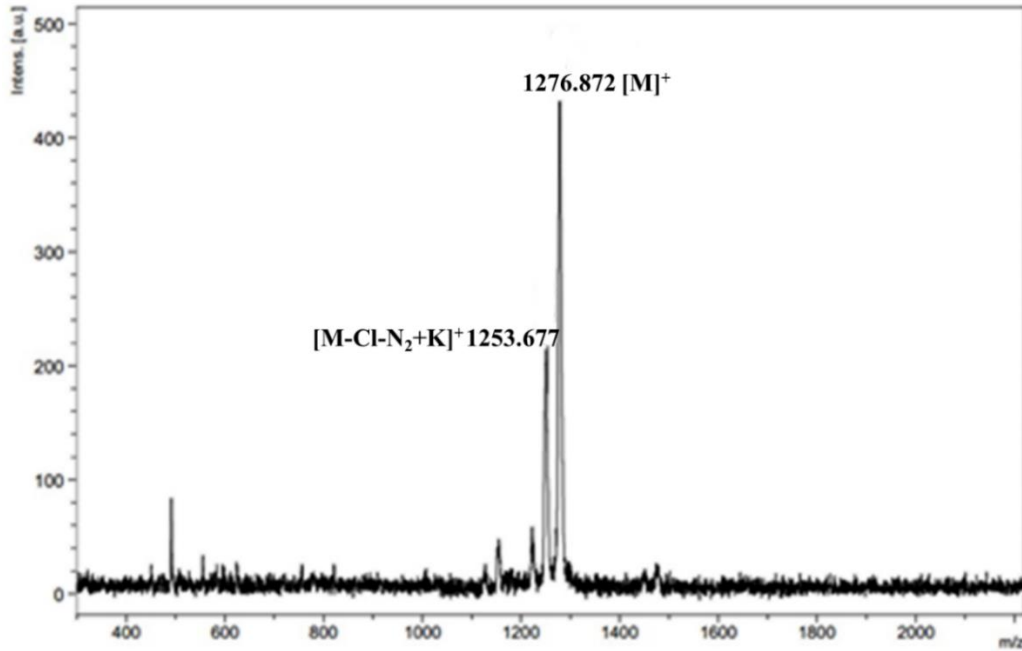


**Şekil 2.55.** 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**18**) bileşiğinin DMSO’da  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumu.

2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**18**) bileşiğinin  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda DMSO’da alınan UV-Vis spektrumunda 358 nm de Soret bandı, 613 nm de omuz bandı ve 680 nm’ de maksimum absorbsiyon bandı gözlenmiştir.



**Şekil 2.56.** 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**18**) bileşiğinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde genel <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



**Şekil 2.57.** 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**18**) bileşiğinin DIT matrisinde MALDI-TOF kütle spektrumu.

### 3. BULGULAR VE SONUÇ

Bu yüksek lisans tez çalışmamda, 3-nitroftalikanhidrit (1), 3-nitroftalimid (2), 3-nitroftalamid (3), 3-nitroftalonitril (4), 4-nitroftalimid (5), 4-nitroftalamid (6), 4-nitroftalonitril (7), 4,5-dikloroftalik anhidrit (8), 4,5-dikloroftalimid (9), 4,5-dikloroftalamid (10) ve 4,5-dikloroftalonitril (11) başlangıç bileşikleri sentezlenmiştir. 1,3-diazido-2-propanol (12) bileşiğinin 3-nitroftalonitril (4), 4-nitroftalonitril (7) ve 4,5-dikloroftalonitril (11) bileşikleriyle reaksiyonlarından sırasıyla 3-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (13), 4-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (14), 4-kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (15) bileşikleri sentezlenmiştir, saflaştırılmış ve bu bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Sonrasında ise 3-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (13) bileşiğinden 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (16) bileşiği, 4-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (14) bileşiğinden 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (17) bileşiği, 4-kloro-5-(1,3-diazido-2-propanoksi)ftalonitril (15) bileşiğinden 2,9,16,23-Tetrakis(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (18) bileşiği sentezlenmiş, saflaştırılmış ve bu bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve MALDI-TOF yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Sentezlenen ve karakterize edilen ftalosiyanimato bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri olan agregasyon, singlet oksijen kuantum verimi, fotobozunma kuantum verimi özellikleri, DMSO çözücüsü içerisinde ölçülmüş ve hesaplanmıştır.

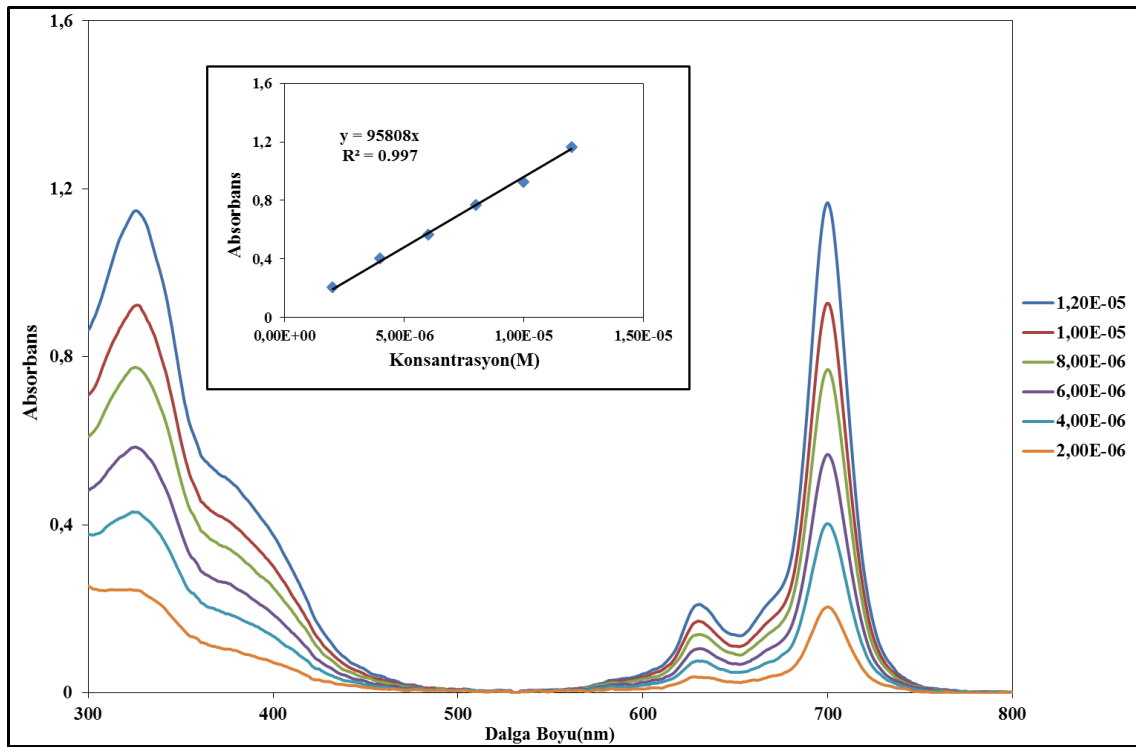
#### 3.1. Deneysel Sonuçlar

##### 3.1.1. Sentezlenen ftalosiyanimato bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi

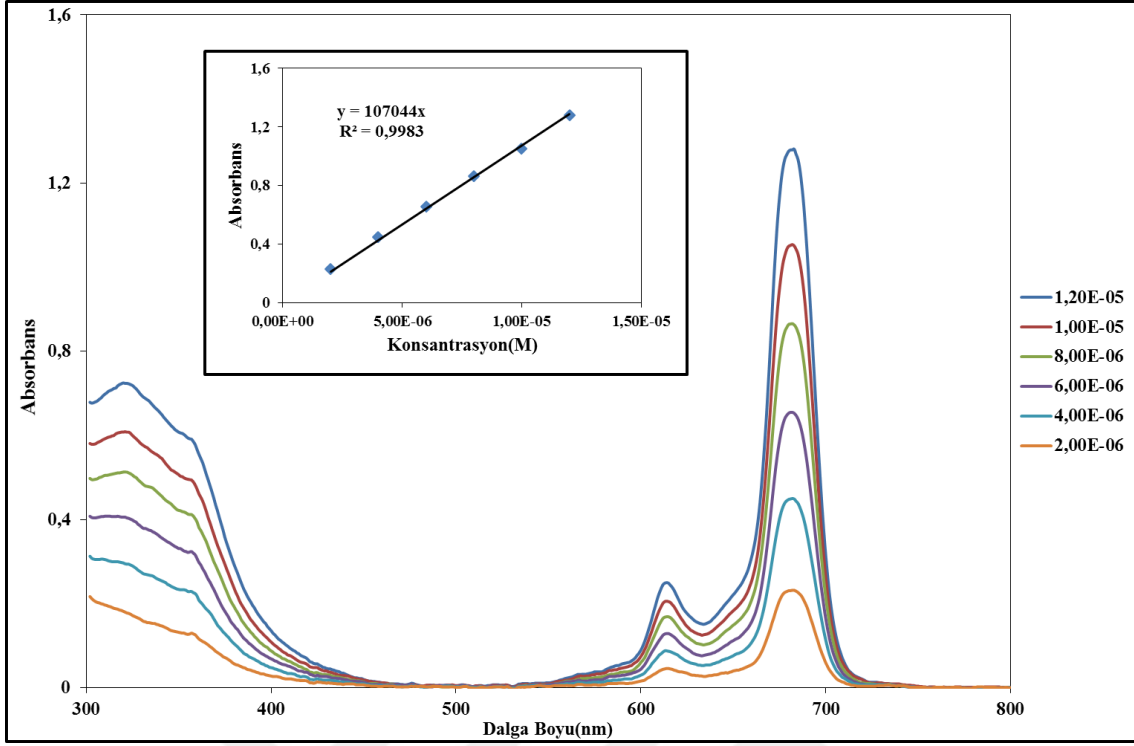
Bu çalışmada sentezlenip, karakterize edilen azid substitüe çinko ftalosiyanimato bileşiklerinin (16, 17, 18) fotodinamik terapiye uygunluğunu araştırmak amacıyla agregasyon özellikleri, singlet oksijen kuantum verimi ve fotobozunma kuantum verimi ölçümleri yapılmış ve bu sonuçlar değerlendirilmiştir.

### 3.1.1.1. Agregasyon ölçümleri

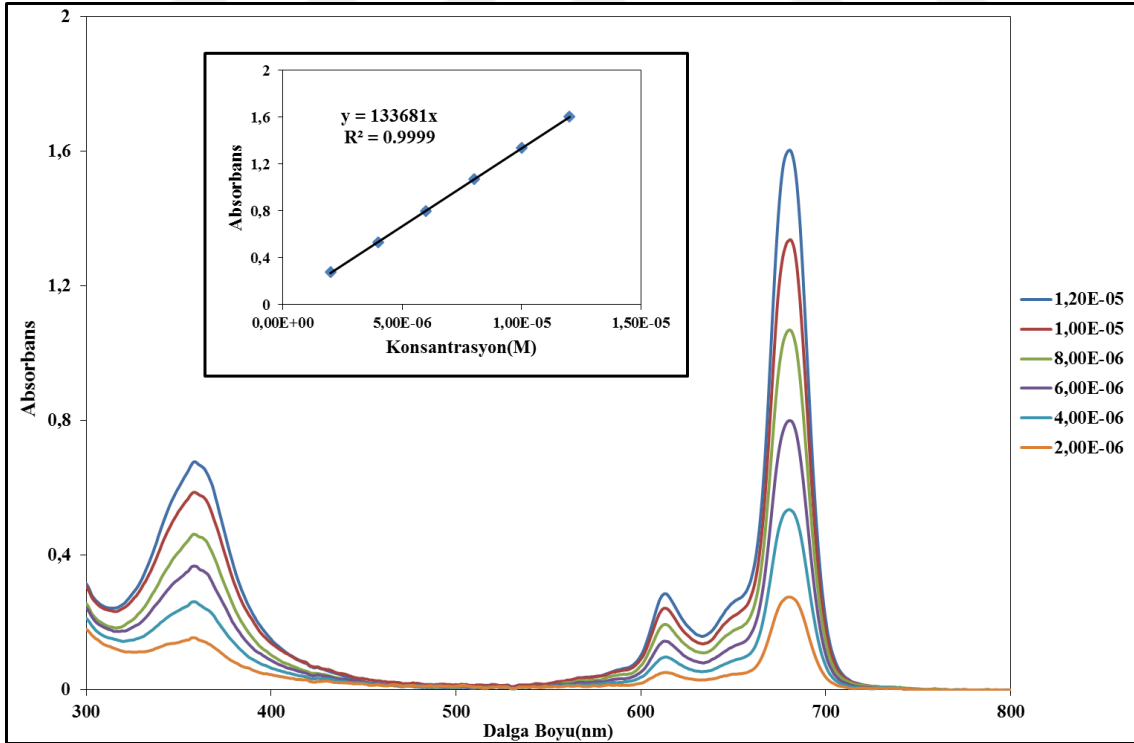
Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerine (**16**, **17**, **18**) uygulanan bu ölçümün amacı bu bileşiklerin belirli konsantrasyonlarda DMSO çözücüsü içerisinde Lambert-Beer kanununa uyup uymadıklarını incelemek ve agrege olup olmadıklarını tespit etmektir. Bu ölçümü yapabilmek için farklı konsantrasyonlarda ftalosiyanın bileşikleri (**16**, **17**, **18**) ayrı ayrı alınmış ve UV-Visible spektrumları incelenmiştir. Bu inceleme sonunda bileşiklerin absorpsiyon katsayıları hesaplanarak Lambert-Beer kanununa uydukları görülmüş ve DMSO içerisinde agrege olmadıkları görülmüştür.



Şekil 3.1. (16) bileşiğinin  $1,2 \times 10^{-5}$ - $1,2 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonları arasında DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumu.



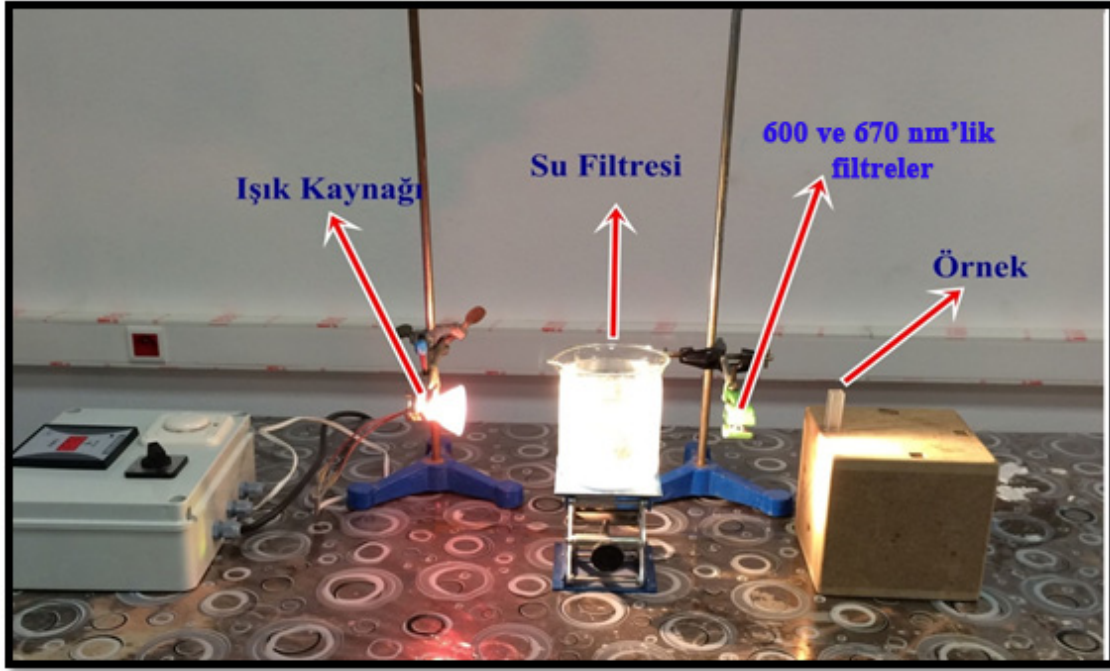
Şekil 3.2. (17) bileşiğinin  $1,2 \times 10^{-5}$ - $1,2 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonları arasında DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumu.



Şekil 3.3. (18) bileşiğinin  $1,2 \times 10^{-5}$ - $1,2 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonları arasında DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumu.

### 3.1.1.2. Fotokimyasal ve fotofiziksel ölçümler

Fotokimyasal ölçümleri yapmak için; ışık kaynağı olarak 300 Watt'lık General Electric Quartz lamba kullanılmıştır. Işığı kabaca filtrelemek için, içine su doldurulmuş beher ve istenilen dalga boyunda ışık sağlamak amacıyla da 670 nm'de ışığı geçiren filtre kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Singlet oksijen kuantum verimi ve fotodegradasyon kuantum verimi ölçüm düzeni.

#### *Singlet oksijen kuantum verimi ( $\Phi_A$ )*

Singlet oksijen kuantum verimi ölçümlerini yapabilmek için sentezlenmiş ftalosiyanın bileşiklerinin ayrı ayrı (16, 17, 18) DMSO içinde  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda çözeltileri hazırlanıp her birinin içine singlet oksijene karşı hassas olan ve singlet oksijen quencher da denilen,  $3 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda DMSO'da hazırlanmış 1,3-difenilizobenzofuran(DPBF) çözeltisinden eklendi. Daha sonra ise ftalosiyanın-DPBF karışımları Şekil 3.4 te gösterilen düzenekte, belirli ve sabit sürelerde  $2.115 \times 10^{15}$  foton/(s.cm<sup>2</sup>) şiddetinde ışıkta maruz bırakıldı ve bu sürelerin sonlarında karışımların UV-Vis spektrumları alındı. 417 nm'de DPBF bileşiğine ait absorpsiyon bandında meydana gelen değişiklikler incelendi ve aşağıdaki formül kullanılarak ftalosiyanın bileşiklerinin (16, 17, 18) singlet oksijen kuantum verimleri hesaplandı.

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

$\Phi_{\Delta}^{std}$  : Standart unsubstitüe çinko ftalosiyenin singlet oksijen kuantum verimi.

$\Phi_{\Delta}^{std}$  : Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi (standart olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin bileşiği kullanılmıştır ( $\Phi$ : 0,67 DMSO için)

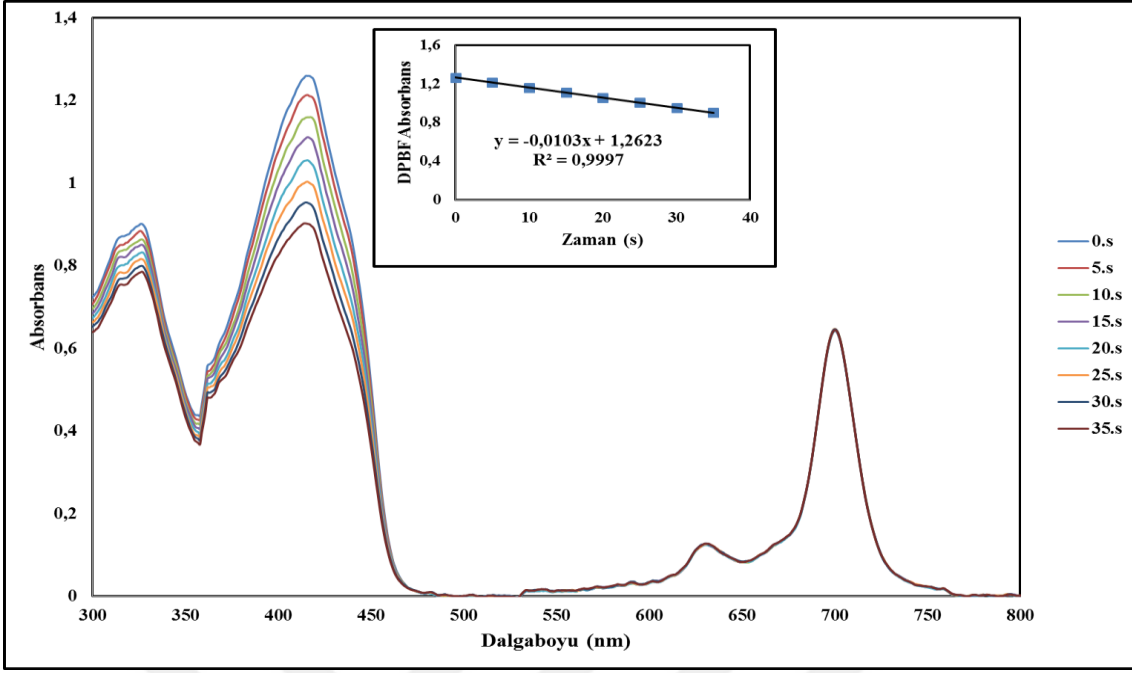
**R** : DPBF bileşiğinin ölçüm sırasında, numune varlığında absorbens değışimi

$R^{std}$  : DPBF bileşiğinin substitüe olmamış çinko PC standardı varlığında kütle değışimi.

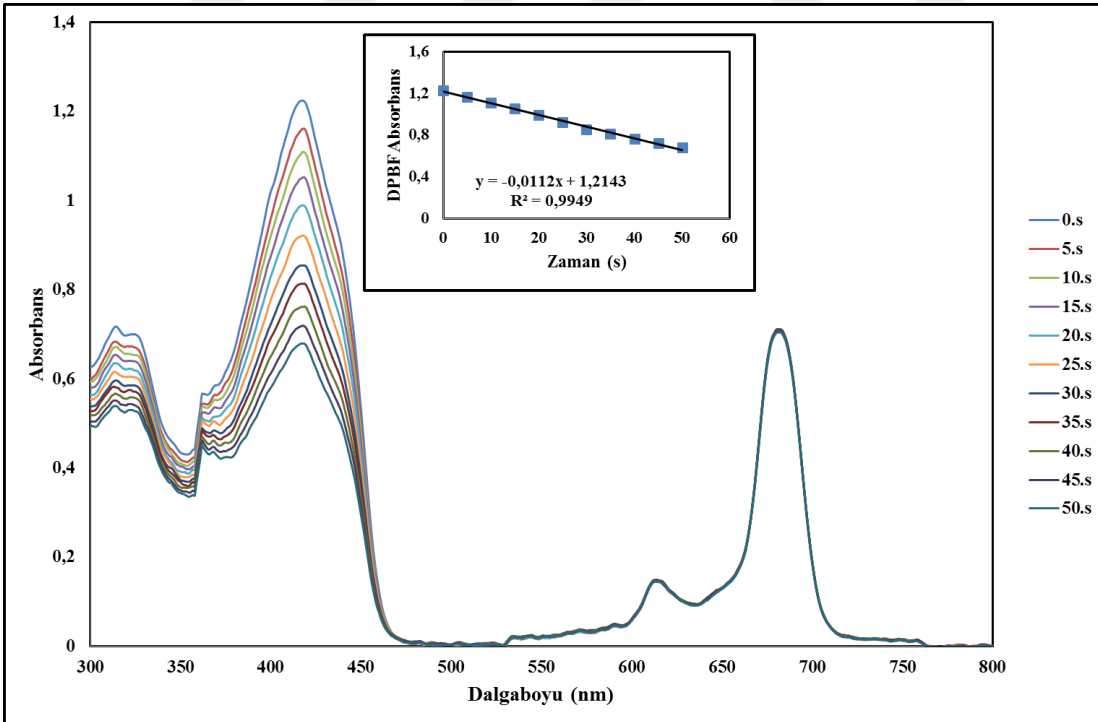
$I_{abs}$  : Numunenin absorbladığı ışık miktarı.

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

Şekil 3.5. Singlet oksijen kuantum verimi hesabının formülü ve formüldeki terimlerin karşılıkları.

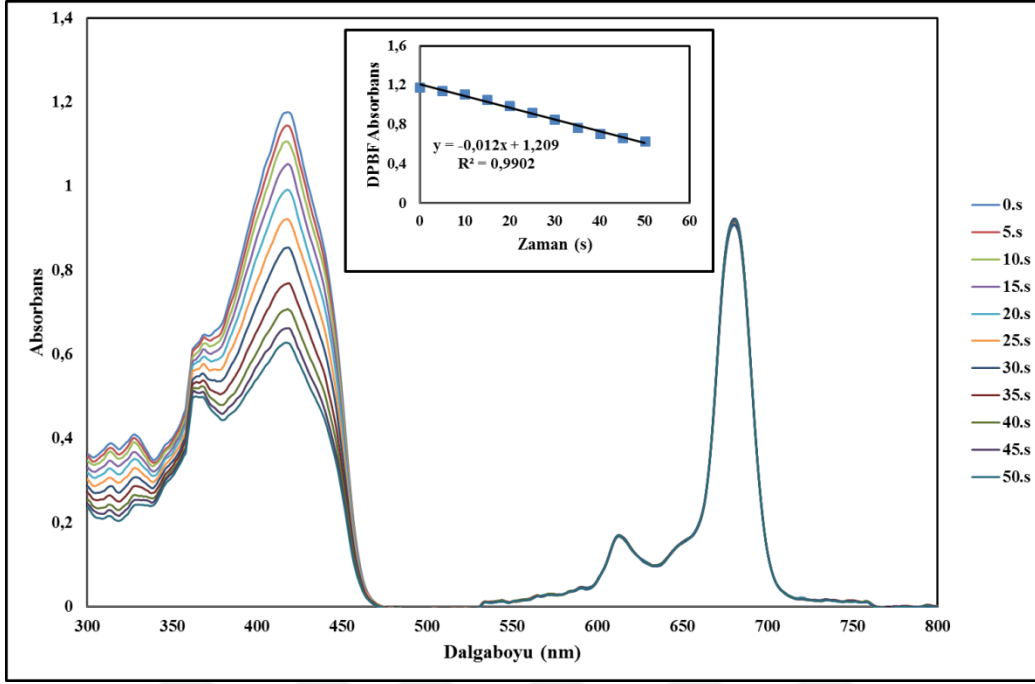


**Şekil 3.6.** DPBF eklenmiş 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (16) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında UV-Vis spektrum değişiklikleri. (DMSO,  $1 \times 10^{-5}$  M).



**Şekil 3.7.** DPBF eklenmiş 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (17) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında UV-Vis spektrum değişiklikleri. (DMSO,  $1 \times 10^{-5}$  M).





**Şekil 3.8.** DPBF eklenmiş 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**18**) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri esnasında UV-Vis spektrum değişiklikleri. (DMSO,  $1 \times 10^{-5}$  M).

*Fotobozunma (fotodegradasyon) kuantum verimi*( $\Phi_d$ )

$$\Phi_d = \frac{\Delta A}{\Delta T} \cdot \frac{V}{\epsilon} \cdot \frac{1}{I_{abs}}$$

$\Phi_d$ : Fotodegradasyon kuantum verimi.

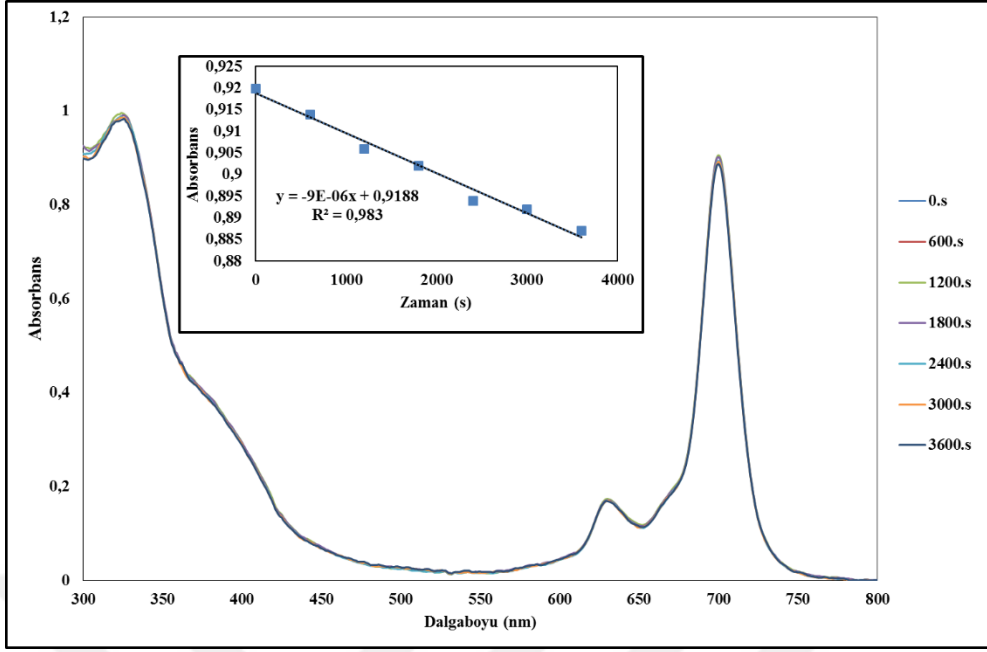
$\frac{\Delta A}{\Delta T}$ : Fotobozunma süresince absorbansta meydana gelen değişim.

$V$ : Kullanılan çözelti hacmi.

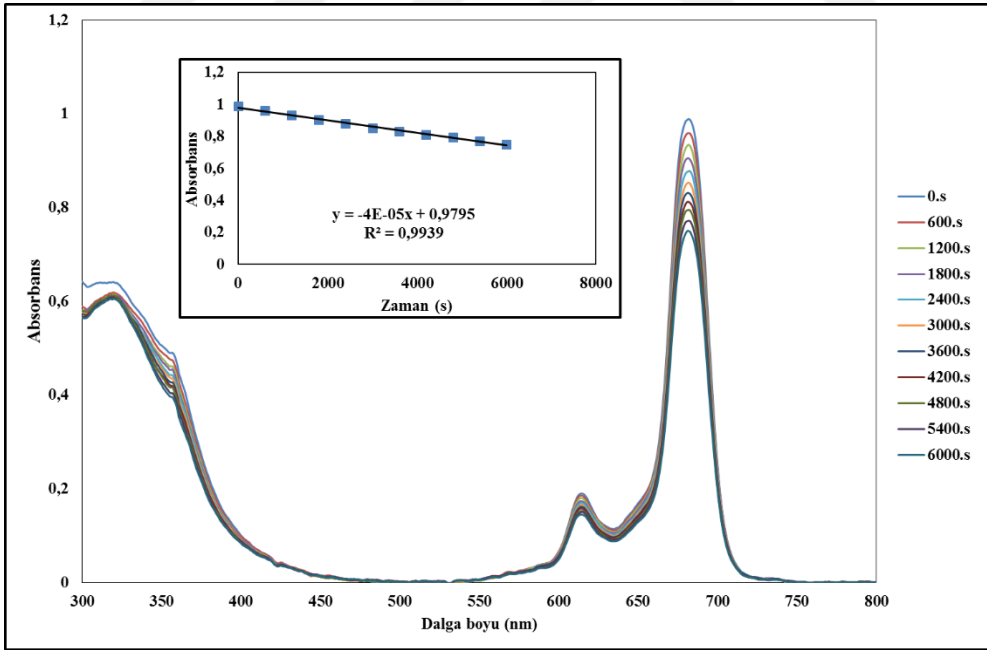
$\epsilon$ : Fotobozunmaya uğrayan bileşiğin molar soğurma katsayısı.

$I_{abs}$ : Numunenin absorbladığı ışık miktarı.

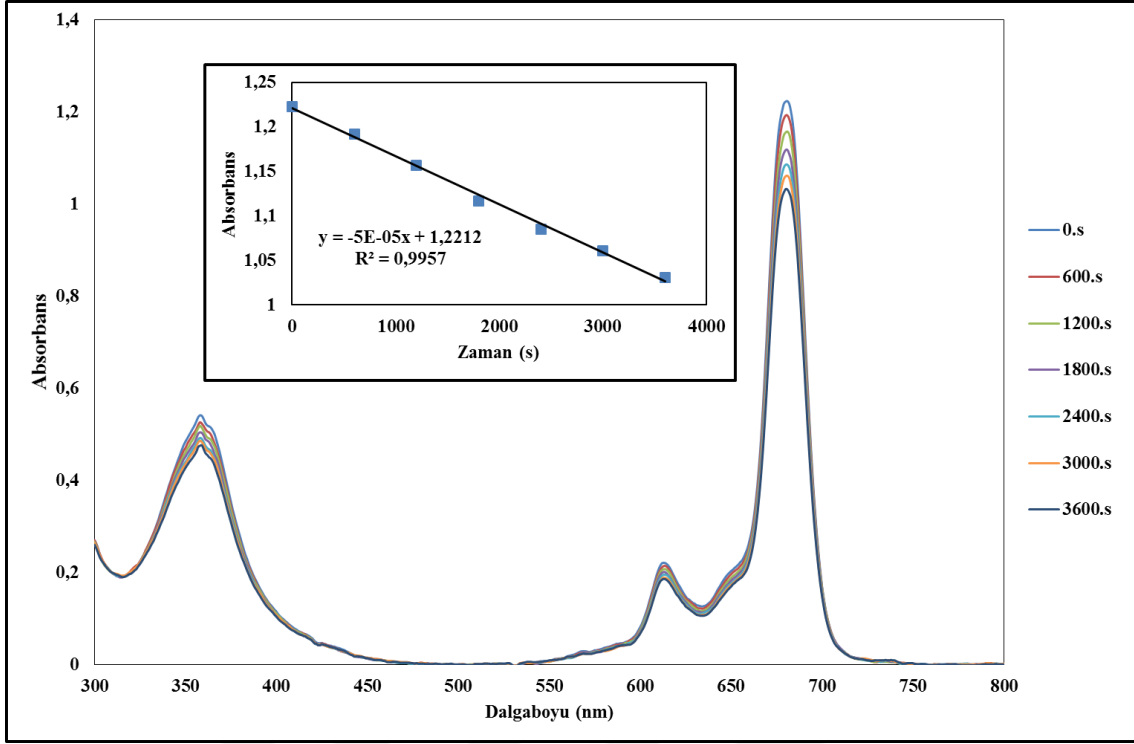
**Şekil 3.9.** Fotobozunma kuantum verimi hesabının formülü ve formüldeki terimlerin karşılıkları.



**Şekil 3.10.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (16) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında UV-Vis spektrum değişimi.



**Şekil 3.11.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (17) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında UV-Vis spektrum değişimi.



**Şekil 3.12.** 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**18**) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri esnasında UV-Vis spektrum değişimi.

### 3.1.2. Verilerin değerlendirilmesi

**Tablo 3.1.** (16), (17), (18) numaralı bileşiklerin absorpsiyon, singlet oksijen kuantum verimi ve fotobozunma kuantum verimi değerleri.

Bileşik	Q bandı ( $\lambda_{max}$ , nm)	$\log \epsilon$	$\Phi_d$	$\Phi_{\Delta}$
16	700	4.98	$0,587 \times 10^{-5}$	0.89
17	680	5.02	$1.38 \times 10^{-5}$	0.55
18	680	5.12	$1.31 \times 10^{-5}$	0.56
Std ZnPc[57]	672	5.14	$2.61 \times 10^{-5}$	0.67

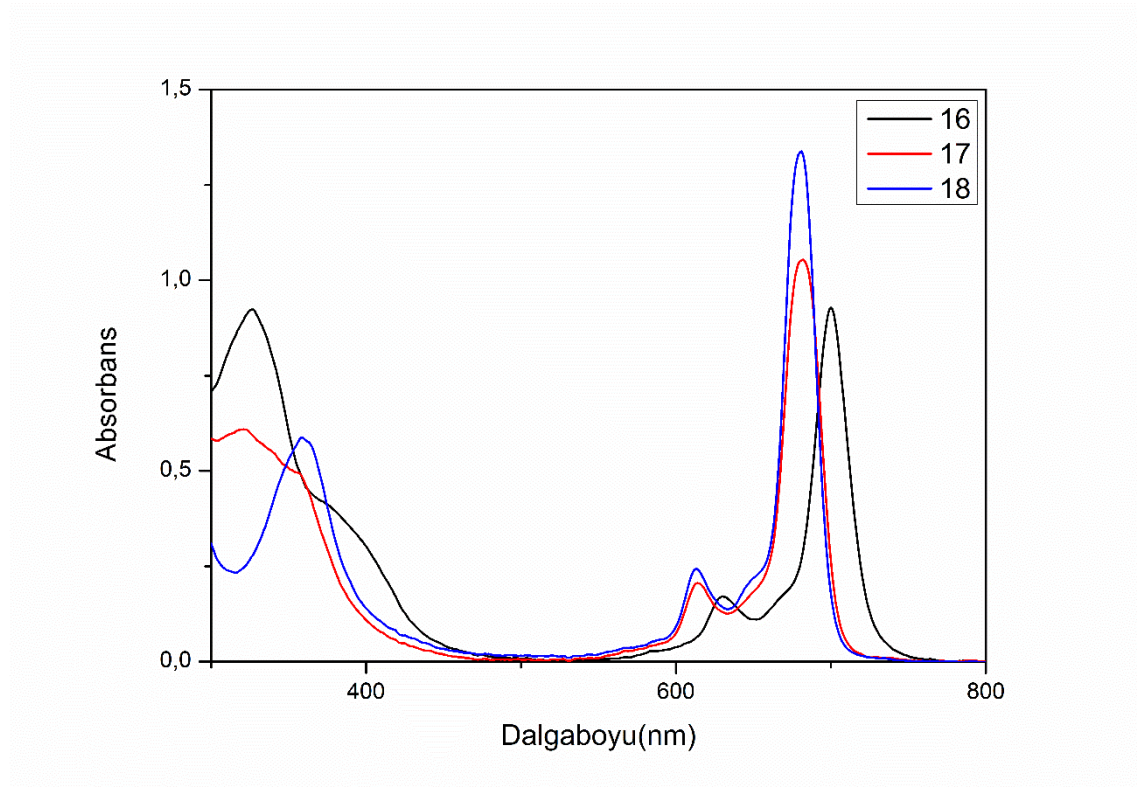
### 3.1.3. Tartışma

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, mikrodalga irradyasyonu yardımıyla, literatürde bulunmayan, orjinal periferel, nonperiferel ve okta 1,3-diazido-2-propanoksi

süstitüe çinko ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiş ve karakterizasyonları UV-Vis, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve MALDI-TOF spektrometre ölçümleriyle gerçekleştirilmiş ve yapıların doğrulukları kanıtlanmıştır.

Bu azid grupları ile substitue edilmiş simetrik (16),(17),(18) ftalosiyenin molekülünün, Cu(I) katalizli Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonlarında seçilecek herhangi bir alkin uçlu organik bir bileşik ile beraber reaksiyona sokulabilecek çekirdek moleküller olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

Ayrıca sentezlenen bu çinko ftalosiyeninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.



**Şekil 3.13.** (16), (17) ve (18) bileşiklerinin  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda DMSO'daki çözeltilerine ait UV-Vis kıyaslaması.

**Tablo 3.1** ve **Şekil 3.13'** a bakacak olursak;

(17) ve (18) numaralı periferal ve okta substitüe çinko ftalosiyenin bileşikleri UV-Vis spektrumunda 680 nm' de maksimum absorpsiyon bantları göstermişlerdir. Okta substitüe ZnPC bileşiği periferal substitüe ZnPC'den farklı olarak klor atomları taşısa da

1,3-diazido-2-propanoksi substitüenti aynı pozisyondan bağlı olduğu için maksimum absorpsiyonlarında farklılık görülmemiştir.

(16) numaralı non-periferel ZnPC 700 nm de maksimum absorpsiyon bandı göstererek, (17) ve (18) ZnPC bileşiklerine kıyasla 20 nm kırmızı bölgeye kaymıştır. Non-periferel pozisyonu periferel pozisyonuna kıyasla ftalosiyanın çekirdeğine daha yakın olması, böyle bir farklılığın oluşmasına neden olmaktadır.

Sentezlenen bileşiklerin singlet oksijen kuantum verimleri incelenip standart unsubstitüe çinko ftalosiyanın ( $\Phi_{\Delta}=0,67$ )[57] ile karşılaştırıldığında, (17) ve (18) numaralı periferel ve okta substitüe ftalosiyanınlerin kuantum verimlerinin (17) için ( $\Phi_{\Delta}=0,55$ ) ve (18) için ( $\Phi_{\Delta}=0,56$ ) çıktığı görülmektedir. Bu iki ftalosiyanınin unsubstitüe ZnPC ye kıyasla düşük singlet oksijen verimine sahip oldukları görülmektedir. Sadece (16) numaralı non-periferel substitüe ZnPc bileşiği ( $\Phi_{\Delta}=0,89$ ) singlet oksijen kuantum verimi ile unsubstitüe ZnPC den yüksek verim göstermiştir. Bunun nedeni ise diğer ZnPc bileşiklerine kıyasla yüksek dalga boyunda absorpsiyon vermesidir.

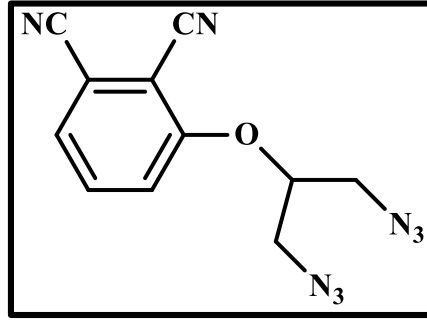
Sentezlenen bileşiklerin fotobozunma kuantum verimleri incelendiğinde (16) ( $\Phi_d=0,587 \times 10^{-5}$ ), (17) ( $\Phi_d=1,38 \times 10^{-5}$ ) ve (18) ( $\Phi_d=1,31 \times 10^{-5}$ ) bileşiklerinin ışığa karşı standart ZnPC ( $\Phi_d=2,61 \times 10^{-5}$ ) bileşiğine kıyasla daha kararlı oldukları görülmüştür. Buradan ftalosiyanine süstitüe edilen 1,3-diazido-2-propanoksi gruplarının ışığa karşı dayanıklılığı arttırdığı görülmektedir.

#### 4.SONUÇLAR

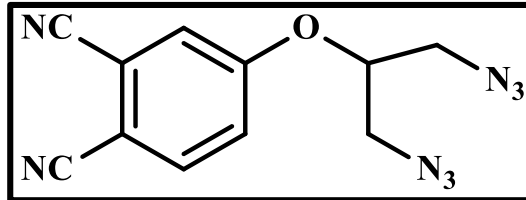
Bu yüksek lisans tez çalışmamda literatürde bulunmayan 1,3-diazido-2-propanol substitüe **13**, **14** ve **15** numaralı ftalonitril bileşikleri sentezlenmiş kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılıp, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopileri ile karakterizasyonları yapıldıktan sonra **16**, **17**, **18** numaralı çinko ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır. Sentezlenen bu bileşiklerin FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, MALDI-TOF ve UV-Vis spektroskopisi ile karakterizasyonları yapılmıştır. Daha sonra sentezlenen bu ftalosiyanın bileşiklerinin agregasyon ölçümleri, singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri ve fotobozunma kuantum verimi ölçümleri yapılmıştır.

Yapılan bu fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümler ile sentezlenen çekirdek ftalosiyanın bileşiklerinin fotodinamik terapi çalışmalarına uygunluğu değerlendirilmiştir. Ayrıca elde edilen verilerin bu bileşiklerin herhangi bir alkin uçlu organik bileşik ile vereceği Cu(I) katalizli Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümlerde karşılaştırma olarak kullanılabilceği düşünülmektedir.

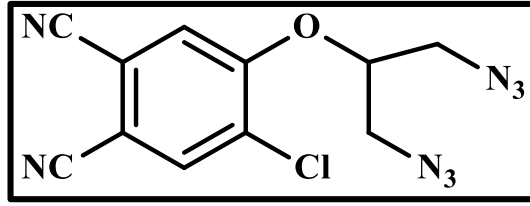
##### 4.1. Sentezlenen Yeni Bileşiklerin Kimyasal Yapıları



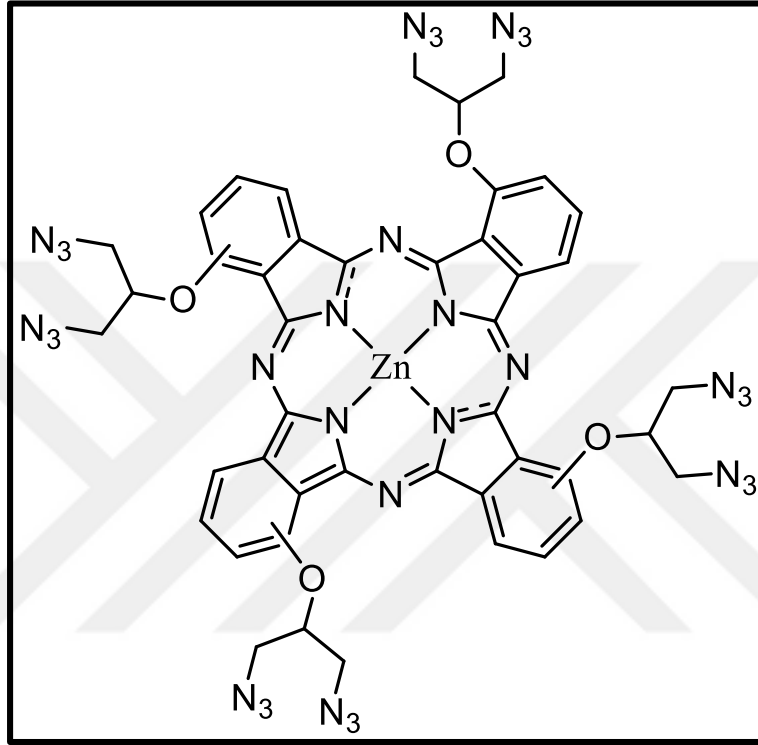
Şekil 4.1. 3-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**13**)



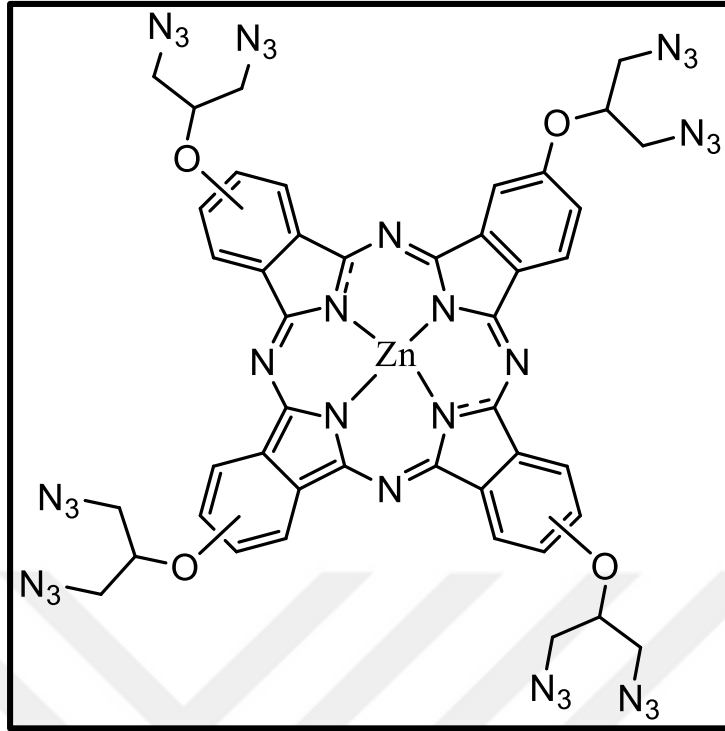
Şekil 4.2. 4-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**14**)



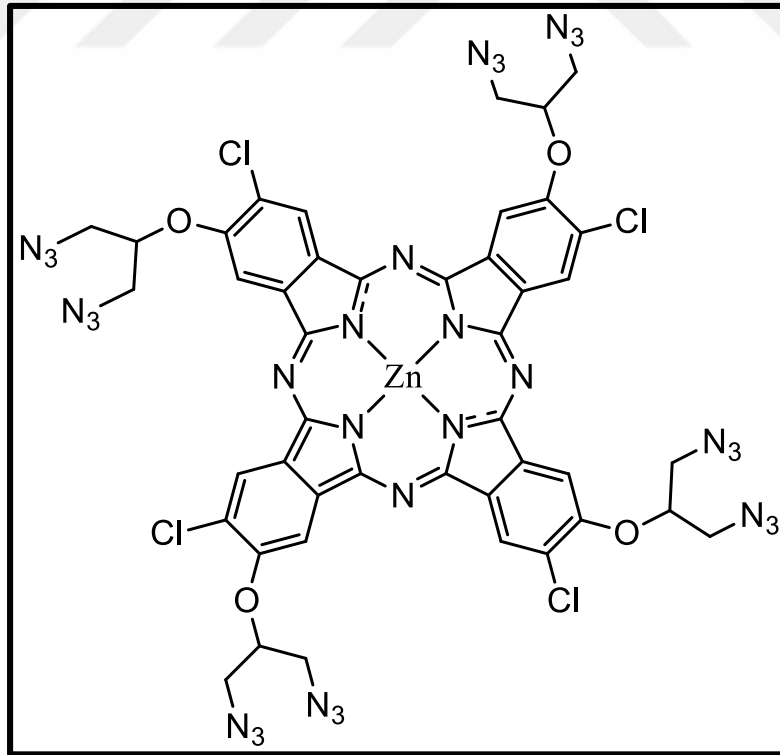
**Şekil 4.3.** 4-kloro-5-(1,3-Diazido-2-propanoksi)ftalonitril (**15**)



**Şekil 4.4.** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[1,3-diazido-2-propanoksi]ftalosiyano çinko(II) (**16**)



**Şekil 4.5.** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[1,3-diazo-2-propanoksi]ftalosiyaninato çinko(II) (**17**)



**Şekil 4.6.** 2,9,16,23-Tetra(kloro)-3,10,17,24-Tetrakis[1,3-diazo-2-propanoksi]ftalosiyaninato çinko(II) (**18**)



## KAYNAKLAR

- [1] Braun, A., Tcherniac, J. (1907) *Berichte der Deutschen Chemischen Gessellschaft*. 40, 2709-2714.
- [2] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (1989) *Phthalocyanines Properties and Applications* VCH. 12.
- [3] Moser, F.H., Thomas, A.L. (1963) *Phthalcyanine Compounds*.
- [4] Kadish, K., Guillard, R., Smith, K.M. (2003) *The Porphyrin Handbook*. Vol.15: *Phthalocyanines:Synthesis*.
- [5] Löbber G. (2000) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Phthalocyanines.
- [6] Esenpinar, A.A., Durmaz, E., Karaca, F., Bulut, M. (2012) Synthesis and characterization of metallo phthalocyanines bearing 7-oxy-3-(4-pyridyl)coumarin substituents and their supramolecular structures with vanadyl bis(acetylacetonate). *Polyhedron*, 38, 267-264.
- [7] Bıyıklioğlu, Z., Durmuş, M., Kantekin, H. (2011) Tetra-2-[2-(dimethylamino)ethoxy]ethoxy substituted zinc phthalocyanines and their quaternized analogues: Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 222, 87-96.
- [8] Modibane, K.D., Nyokong, T. (2009) Synthesis, photophysical and photochemical properties of octa-substituted antimony phthalocyanines. *Polyhedron*, 28, 479-484.
- [9] Kaya, E.N., Durmuş, M., Bulut, M. (2014) The effects of substituents' positions and variety of axial groups on the photochemical properties of coumarin substituted indium(III) phthalocyanines. *Journal of Organometallic Chemistry*, 774, 94-100.
- [10] Jiang, Z., Shao, J., Yang, T., Wang, J., Jia, L. (2014) Pharmaceutical development, composition and quantitative analysis of phthalocyanine as the photosensitizer for cancer photodynamic therapy. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 87, 98-104.
- [11] Bıyıklioğlu, Z. (2013) Non-aggregated and water soluble amphiphilic silicon phthalocyanines with two axial substituents and their electrochemical properties. *Polyhedron*, 63, 1-8.

- [12] Altun, S., Altındal, A., Bulut, M. (2013) Synthesis, characterization and dielectric properties of novel axial coumarin-substituted titanium(IV) phthalocyanines. *Polyhedron*, 49, 41-49.
- [13] Çetindere, S., Coşut, B., Yeşilot, S., Durmuş, M., Kılıç, A. (2014) Synthesis and properties of axially BODIPY conjugated subphthalocyanine dyads. *Dyes and Pigments*, 101, 234-239.
- [14] Rodríguez, D. G., Torres, T., Denardin, E.L.G., Samios, D., Stefani, V., Corrêa, D.S. (2009) Thermal stability of boron subphthalocyanines as a function of the axial and peripheral substitution. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 1617-1622.
- [15] Lu, G., Li, J., Yan, S., He, C., Shi, M., Zhu, W., Ou, Z., Kadish, M.K. (2015) Self-assembled organic nanostructures and nonlinear optical properties of heteroleptic corrolephthalocyanine europium triple-decker complexes. *Dyes and Pigments*, 121, 38-45.
- [16] Bao, G., Wang, W., Mao, Y., Lu, F. (2013) Raman spectroscopic characteristics of phthalocyanine in mixed [5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(4-octyloxyphenyl)porphyrinato]-(phthalocyaninato) rare earth triple-deckers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 102, 275-280.
- [17] Sekhosana, K.E., Nyokong, T. (2015) The nonlinear absorption in new lanthanide double decker pyridinebased phthalocyanines in solution and thin films. *Optical Materials*, 47, 211-218.
- [18] Lux, F., Dempf, D., Graw, D. (1968). Diphthalocyaninato-thorium(IV) and -uranium(IV), *Angewandte Chemie International Edition*, 7,10, 819-820.
- [19] Canlıca, M., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö. (2008) Synthesis, characterization, and electrochemical, and electrical measurements of novel 4,40-isopropylidendioxydiphenyl bridged bis and cofacial bis-metallophthalocyanines (Zn, Co). *Polyhedron*, 27, 1883-1890.
- [20] Yabaş, E., Bağda, E., Bağda, E. (2015) The water soluble ball-type phthalocyanine as new potential anticancer drugs. *Dyes and Pigments*, 120, 220-227.

- [21] Altun, S. (2011) Bazı Lakton Halkalı Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 46-60.
- [22] Akkaya, N., Bilgiçli, A.T., Aytekin, A., Yaraşır, M.N., Kandaz, M. (2015) Novel metal(III) and metal free soft phthalocyanine metal ion sensors bearing (1-hydroxyhexan-3-ylthio)-substituents: Synthesis, characterization, aggregation behavior. *Polyhedron*, 85, 857-863.
- [23] Köksoy, B. (2015) Polar gruplar içeren ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 5-6.
- [24] Kuruca, H. (2015) Etil 7-oksi-6-kloro-4-metilkumarin-3-propanoat taşıyan ftalosiyanın türevlerinin sentezi, karakterizasyonu, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 21.
- [25] Nas, A., Dilber, G., Durmuş, M., Kantekin, H. (2015) The influence of the various central metals on photophysical and photochemical properties of benzothiazole-substituted phthalocyanines. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 55-62.
- [26] Topuz, B.B., Gündüz, G., Mavis, B., Çolak, Ü. (2013) Synthesis and characterization of copper phthalocyanine and tetracarboxamide copper phthalocyanine deposited mica-titania pigments. *Dyes and Pigments*, 96, 31-37.
- [27] Hakeima, O.A., Diabb, H.A., Adams, J. (2015) Preparation and characterization of UV curable-encapsulated phthalocyanine blue pigment. *Progress in Organic Coatings*, 84, 70-78.
- [28] Garland, A.D., Chambrier, I., Cammidge, A.N., Cook, M.J. (2015) Design and synthesis of liquid crystalline phthalocyanines: combinations of substituents that promote the discotic nematic mesophase. *Tetrahedron*, 71, 7310-7314.
- [29] Gürsel, Y.H., Şenkal, B.F., Kandaz, M., Yakuphanoğlu, F. (2009) Synthesis and liquid crystal properties of phthalocyanine bearing a star polytetrahydrofuran moiety. *Polyhedron*, 28, 1490-1496.

- [30] Pohekailova, S., Nozár, J., Nespurek, S., Rakusan, J., Karásková, M. (2012) Interaction of nitrogen dioxide with sulfonamide-substituted phthalocyanines: Towards NO<sub>2</sub> gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 169, 1-9.
- [31] Saini, R., Mahajana, A., Bedi, R.K., Aswal, D.K., Debnath, A.K. (2014) Solution processed films and nanobelts of substituted zinc phthalocyanine as room temperature ppb level Cl<sub>2</sub> sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 198, 164-172.
- [32] Colomban, C., Kudrik, E.V., Afanasieva, P., Sorokin, A.B. (2014) Degradation of chlorinated phenols in water in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and water-soluble -nitrido diiron phthalocyanine. *Catalysis Today*, 235, 14-19.
- [33] Basova, T., Gürek, A.G., Ahsen, V., Ray, A. (2013) Electrochromic lutetium phthalocyanine films for in situ detection of NADH. *Optical Materials*, 35, 634-637.
- [34] Bräse, S., Gil, C., Knepper, K., Zimmermann, V. (2005). *Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds*. *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (33), 5188–5240.
- [35] Kolb, H.C., Finn, M.G., Sharpless, K.B. (2001) *Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions*. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2004–2021.
- [36] Himo, F., Lovell, T., Hilgraf, R., Rostovtsev, V.V., Noodleman, L., Sharpless, K.B., Fokin, V.V. (2005) *Journal of the American Chemical Society*, 127, 210-216.
- [37] Lal, S., Díez-Gonzalez, S. (2011) [CuBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] for Azide-Alkyne Cycloaddition Reactions under Strict Click Conditions, *The Journal of Organic Chemistry*, 76, 2367–2373
- [38] Kolarovi, A., Schnürch, M., Mihovilovic, M.D. (2011) Tandem Catalysis: From Alkynoic Acids and Aryl Iodides to 1,2,3-Triazoles in One Pot, *The Journal of Organic Chemistry*, 76, 2613–2618
- [39] Petrova, K.T., Potewar, T.M., Correia-da-Silva, P., Barros, M.T., Calhelha, R.C., C'iric, A., Sokovic', M., Ferreira, I.C.F.R (2015) Antimicrobial and cytotoxic activities of 1,2,3-triazole-sucrose derivatives. *Carbohydrate Research*, 417, 66-71.

- [40] Anand, A., Naik, R.J., Revankar, H.M., Kulkarni, M.V., Dixit, S.R., Joshi, S.D. (2015) A click chemistry approach for the synthesis of mono and bis aryloxy linked coumarinyl triazoles as anti-tubercular agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 105, 194-207.
- [41] Farooq, S., Rehman, S., Hussain, A., Hamid, A., Qurishi, M.A., Koul, S., (2014) Click chemistry inspired synthesis and bioevaluation of novel triazolyl derivatives of osthol as potent cytotoxic agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 84, 545-554.
- [42] Pyta, K., Klich, K., Domagalska, J., Przybylski, P., (2014) Structure and evaluation of antibacterial and antitubercular properties of new basic and heterocyclic 3-formylrifamycin SV derivatives obtained via 'click chemistry' approach. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 84, 651-676.
- [43] Ramprasad, J., Nayak, N., Dalimba, U., Yogeewari, P., Sriram, D., (2015) One-pot synthesis of new triazole—Imidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazole hybrids via click chemistry and evaluation of their antitubercular activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25, 4168-4173.
- [44] Campo, V.L., Ivanova, I.M., Carvalho, I., Lopes, C.D., Carneiro, Z.A., Saalbach, G., Schenkman, S., Da Silva, J.S., Nepogodiev, S.A., Field, R.A. (2015) Click chemistry oligomerisation of azido-alkyne-functionalised galactose accesses triazole-linked linear oligomers and macrocycles that inhibit *Trypanosoma cruzi* macrophage invasion. *Tetrahedron*, 71, 7344-7353.
- [45] Ckova, M.V., Dobias, J., Hanquet G., Addova, G., Atalay, R.Ç., Yildirim, D.C., Bohac, A. (2015) Ynamide Click chemistry in development of triazole VEGFR2 TK modulators. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 103, 105-122.
- [46] Huang, K. Pisharath, S., Ng. S.C. (2015) Preparation of polyurethane-carbon nanotube composites using 'click' chemistry. *Tetrahedron Letters*, 56, 577-580.
- [47] Birgi, P.Y., Alemdar, N., Erciyas, A.T., (2015) Styrenated urethane oil synthesis via CuAAC "click" chemistry approach. *Progress in Organic Coatings*, 84, 107-114.
- [48] Lau J. T. F. (2013) *Towards Dual and Targeted Cancer Therapy with Novel Phthalocyanine-based Photosensitizers*, Springer Theses.

- [49] Chan, W., Zuk, M., Ben-Hur, E. (1998) Phthalocyanines, in Photodynamic tumor therapy, 2nd and 3rd generation photosensitizers (Moser, J.G., ed.), Harward Academic Publishers.
- [50] Kutlubay, Z., Pehlivan, Ö., Engin, B., (2011). Fotodinamik Tedavi, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Tıp Fakültesi, Deri ve Zührevi Hastalıkları Anabilim Dalı, Serbest Dermatolog, Dermatoloz, 2(4), 391-404.
- [51] Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J., (2001) Microwave assisted Organic Synthesis- a review. *Tetrahedron*, 57, 9225-9283.
- [52] Gawande, M.B., Shelke, S.N., Zboril, R., Varma R.S., (2014) Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics. *Accounts of Chemical Research*, 47, 1338-1348.
- [53] Huynh, N.T., Jeon, Y.S., Zrinyib, M., Kima, J.H. (2013) Preperation of ‘click’ hydrogels from polyaspartamide derivatives. *Polymer International*, 52, 266-272.
- [54] George, R.D., Snow, A.W. (1995) Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- $\alpha$ -substituted phthalocyanines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32, 495-498.
- [55] Young, J.G., Onyebuagu, W. (1990) Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 55, 2155-2159.
- [56] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A. (1993) A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines. *Synthesis*, 2, 194-196.
- [57] Esenpınar, A.A., Durmuş, M., Bulut, M., (2011) *Polyhedron*, 30, 2067-2074.

# ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı:** Sait SARI

**Doğum Yeri:** Fatih/İSTANBUL

**Doğum Tarihi:** 03.01.1986

**İletişim:** [:saitsari26@gmail.com](mailto:saitsari26@gmail.com)

## Eğitim Bilgileri

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2013-2016)

Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2005-2011)

Mustafa Saffet Anadolu Lisesi/İST (2000-2004)

## Proje

1,3-Diazido-2-propanoksi multifonksiyonel grupları taşıyan çinko ftalosiyanınlerin mikrodalga yardımıyla sentezi, karakterizasyonu, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi. (FEN-C-YLP-080415-0127 Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi)(BAPKO).

