

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KÜKÜRBİTURİL İLE KONUK-KONAK ETKİLEŞİMİ YAPAN**  
**Zn(II) FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

**ÖZGE DİLARA ATEŞ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2018**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KÜKÜRBİTURİL İLE KONUK-KONAK**  
**ETKİLEŞİMİ YAPAN Zn(II)**  
**FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

**ÖZGE DİLARA ATEŞ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK**  
**II. DANIŞMANI**  
**DR. MEHMET MENAF AYHAN**

**GEBZE**  
**2018**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**SYNTHESIS OF Zn(II) PHTHALOCYANINE  
DERIVATIVES INTERACTING HOST-  
GUEST WITH CUCURBITURILS**

**ÖZGE DİLARA ATEŞ**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR  
PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK  
II. THESIS SUPERVISOR  
DR. MEHMET MENAF AYHAN

**GEBZE**  
**2018**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/01/2018 tarih ve 2018/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/01/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan ÖZGE DİLARA ATEŞ 'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE  
(TEZ DANIŞMANI) : PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK

ÜYE : PROF. DR. İSMAİL YILMAZ

ÜYE : PROF. DR. VEFA AHSEN

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
[ ] tarih ve [ ] sayılı kararı.

## ÖZET

Ftalosiyeninler (Pc) sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde ilaç, boya gibi birçok alanda kullanılabilirler. Ancak özellikle sudaki agregasyon problemleri nedeniyle sulu ortamlarda ve biyolojik alanlardaki uygulamaları oldukça sınırlıdır. Özellikle sahip oldukları özellikler sayesinde, biyolojik ve ilaç alanlarında büyük potansiyele sahip olmakla birlikte, sudaki çözünürlük ve agregasyon problemleri nedeniyle, bu alanlarda istenilen düzeyde gelişimi gösterememişlerdir.

Ftalosiyeninlerdeki bu agregasyon problemini ortadan kaldırmak için büyük hacimli grupların süstitüe edilmesi, aksiyel pozisyonunda ligand bağlanması gibi çeşitli metotlar bulunmaktadır. Fakat günümüzde halen ftalosiyeninlerin suda oluşan agregasyonu istenilen seviyede engellenememektedir. Bu sorunun çözümüne yönelik yeni bir metot olarak son zamanlarda supramoleküler kimyanın kullanımı ortaya çıkmıştır. Özellikle ftalosiyeninlere bağlı grupların uygun boyuttaki kükürbiturille konuk-konak olarak etkileşimiyle sudaki agregasyonun önlenebildiğine dair literatürde çok sınırlı sayıda çalışma bulunmakla birlikte ve elde edilen sonuçlar oldukça umut vericidir. Kükürbituriller(KB) etkin maddeyle (guest) iyonik, hidrofobik, hidrojen bağı ve benzeri kovalent olmayan etkileşimler sayesinde çok kuvvetli kompleksler yapabilmektedirler. Kükürbituriller sahip oldukları bu özellikler sayesinde tıp, kimya, biyoloji uygulama alanlarında çok yaygın olarak kullanılan supramoleküler bileşiklerdir.

Bu tez çalışması kapsamında Kükürbituril ile konuk-konak etkileşimi yapan Zn(II) ftalosiyeninlerin türevleri ve bunların başlangıç maddeleri olan ftalonitril bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen maddelerin yapısal karakterizasyonları, agregasyon engelleyici çalışmaları, ftalosiyenin türevlerinin farklı KB'lerle etkileşim çalışmaları yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler: Ftalonitril, ftalosiyenin, kükürbituril, agregasyon.**

## SUMMARY

Phthalocyanines have many uses of the field thanks to their physical and chemical properties. However, due to the aggregation problems in the water, applications in biological areas which need to be studied in an aqueous environment are very limited. There are various methods to remove this aggregation problem in phthalocyanines such as substitution of large-volume groups, ligand binding in the axial position. But nowadays the aggregation of phthalocyanines in water can not be prevented at the desired level. Recently, the use of supramolecular chemistry has emerged as a new method to solve this problem. There is a very limited study in the literature that phthalocyanines depend on phthalocyanines to prevent aggregation in the water as a result of the interaction of the appropriate size of cucurbituril as a guest host, and the results are very promising. Cucurbiturils can form very strong complexes by non-covalent interactions such as ionic, hydrophobic, hydrogen bonding and the like. Thanks to these properties they are supramolecular compounds which are widely used in the fields of medicine, chemistry and biology.

In this thesis, derivatives of Zn (II) phthalocyanines with guest-host interaction with cucurbiturils and their starting materials, phthalonitrile compounds, were synthesized. Structural characterizations of the synthesized materials, anti-aggregation studies, interaction of phthalocyanine derivatives with different cucurbiturils were carried out.

**Key Words: Phthalonitrile, cucurbituril, aggregation.**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle her zaman yardımcı olan, danışmanlığımı yaptığı sürede desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK' e,

Bu çalışmanın ortaya çıkması ve hazırlanmasında bilgisiyle bana yol gösteren, yaptığı katkılar ve tecrübeleriyle her konuda yardımcı olup tezimin gelişmesini sağlayan, aynı zamanda yardımını esirgmeden beni destekleyen, öğreten, sayın hocam Dr. Mehmet Menaf AYHAN'a,

Akademik hayata devam etmemin öncüsü, bilgileri ve tecrübeleriyle akıl hocam olan sevgili teyzem Yard.Doç.Mürşide ÖZGELDİ'ye,

Yüksek lisansa başladığım andan itibaren yardımları ve pozitif enerjileriyle güç veren, güzellikleri paylaştığımız, zorlukları birlikte atlattığımız arkadaşlarıma,

Bu zorlu yolculukta beni her daim destekleyen, her zaman arkamda olup dualarını esirgemeyen maddi ve manevi destekçilerim sevgili annem ve babam Asiye ve Basri ATEŞ'e,

Son olarak her konuda göstermiş olduğu sabırla yanımda olan, en büyük destekçim canım abim Oğuz ATEŞ'e

Tüm içtenliğimle teşekkürlerimi sunarım...

# İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Ftalosiyanimler	4
2.2. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları	6
2.2.1. Suda Çözünen Ftalosiyanimler ve Uygulamaları	7
2.2.1.1. Fotodinamik Terapi (PDT)	7
2.2.1.2. Antibakteriyel Etki	9
2.3. Ftalosiyanimlerde Agregasyon	11
2.3.1. Ftalosiyanimlerde Agregasyonu Engelleyici Yöntemler	12
2.4. Supramoleküler Kimya	17
2.4.1. Supramoleküler Makrosiklik Yapılar	19
2.4.1.1. Kükürbituriller	20
2.4.1.2. Kükürbiturillerin Sentezi	20
2.5. Tezin Amacı ve Molekül Tasarımı	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
3.1. Tez Kapsamında Sentezlenen Yeni Bileşikler	31



3.1.1. 4-(bromometil)ftalonitril (1) Sentezi	31
3.1.2. 1-(3,4-disiyanobenzil)-[4,4'-bipiridin]-1-ium (2) Sentezi	33
3.1.3. 1,1'bis(3,4-disiyanobenzil)-[4,4'-bipiridin]-1,1'dium (8) Sentezi	35
3.1.4. Tetranitro-Zn(II)ftalosiyanin (6) Sentezi	37
3.1.5. Tetraamino-Zn(II)ftalosiyanin (7) Sentezi	39
3.1.6. N-(2,4-Dinitrofenil)-4,4-bipiridinyumklorit (5) Sentezi	41
3.1.7. 4,4-Bipiridin-süstitüe tetra(Zn)Pc (3) Sentezi	43
3.1.8. 4,4-bipiridinsüstitüetetrametil(Zn)Pc (9) Sentezi	46
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Ftalonitrillerin KB ile Etkileşimlerinin Katı Hal Metoduyla İncelenmesi	49
4.2. Ftalosiyaninlerin Kükürbiturillerle Supramoleküler Etkileşimleri	55
4.2.1.Ftalosiyaninlerin Kükürbiturillerle Supramoleküler Etkileşimlerinin IR Yöntemi ile İncelenmesi	55
4.2.2. Ftalosiyaninlerin Kükürbiturillerle Supramoleküler Etkileşimlerinin NMR Yöntemi ile İncelenmesi	56
4.3. UV-Vis Çalışmaları	59
4.3.1. 3 Numaralı Pc UV-Vis Çalışmaları	61
4.3.2. Pc-9 UV-Vis Spektroskopi Çalışmaları	63
4.3.3. Viyolojenin İndirgenme ve Yüseltenme Çalışmaları	66
4.3.3.1. 3 Numaralı Pc Radikal Çalışması	67
4.3.3.2. 9 Numaralı Pc Radikal Çalışması	69
4.4. ESR Çalışmaları	72
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	83
EKLER	84

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
Pc	: Ftalosiyenin
KB	: Kükürbituril
P	: Porfirin
CD	: Siklodekstrin
PDT	: Fotodinamik Terapi
PS	: Fotosensitizör
UV-VIS	: Ultraviyole/Visible
FT-IR	: Fouirer Transform Infrared
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
TLC	: Thin Layer Chromatography (İnce tabaka kromatografisi)
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DBU	: 1, 8-Diazabisiklo [5.4.0] undec-7-ene
EtOH	: Etanol
DCM	: Diklorometan
MeOH	: Metanol
THF	: Tetrahidrofuran
Zn(OAc) <sub>2</sub>	: Çinko asetat
ACN	: Asetonitril
CCl <sub>4</sub>	: Karbon tetraklorür
NBS	: N-bromo süksinimid
CH <sub>3</sub> I	: İyodometan

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
1.1: Çinkoftalosiyenin türevi ve KB[7].	1
1.2: Ftalosiyeninlerin KB ile etkileşimi.	3
2.1: Ftalosiyenin çekirdeğinin adlandırılması için genel numaralandırma.	5
2.2: Ftalosiyeninlerin kullanım alanları.	6
2.3: Suda çözünürlük sağlayıcı süstitüe gruplar.	7
2.4: Singlet oksijen oluşumu.	8
2.5: Azo grubu içeren suda çözünebilen çinko ftalosiyenin örneği.	10
2.6: Ftalosiyeninlerdeki agregasyon tipleri.	11
2.7: a) Ftalosiyenin ve b) Agrege ftalosiyenin.	11
2.8: a) Agrege olmayan ftalosiyenin ve b) Agrege ftalosiyeninlerin sudaki UV-Vis spektrumları.	12
2.9: Uzun zincirli non periferel-okta süstitüe ftalosiyenin örneği.	13
2.10: Pentafenil benzen ftalosiyenin örneği.	14
2.11: Dendrimerik ftalosiyenin örneği.	14
2.12: Periferel konumlardaki Al ve Si Pc.	15
2.13: Hacimli grup içeren ftalosiyenin.	15
2.14: Konuk-konak etkileşimi.	16
2.15: Ftalosiyeninlerin KB ile Etkileşimi	16
2.16: a) Kükürbit[7]uril ve b) Çinko-ftalosiyenin kimyasal yapıları.	17
2.17: Makrosiklik bileşikler.	19
2.18: Kükürbit[n]uril sentezi.	20
2.19: Kükürbituril türevleri.	21
2.20: Temel KB [n] homologlarının kristal yapıları.	21
2.21: KB[n] çapları.	22
2.22: Kükürbiturillerdeki supramoleküler etkileşimler.	23
2.23: Konuk boyutuna göre bağlama katsayısı değişimi.	24
2.24: Dipiridin ve kükürbituril etkileşimi.	26
2.25: Viyolojenlerin 3 farklı formu.	26
2.26: Birinci reaksiyon şeması.	27
2.27: İkinci reaksiyon şeması.	28

2.28: Üçüncü reaksiyon şeması.	29
3.1: 1 numaralı maddenin sentez şeması.	31
3.2: 1 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.	32
3.3: 1 numaralı maddeye ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (çözücü CDCl <sub>3</sub> ).	32
3.4: 1 numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.	33
3.5: 2 numaralı maddeye ait sentez şeması.	33
3.6: 2 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.	34
3.7: 2 numaralı maddeye ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (çözücü d <sub>6</sub> -DMSO).	34
3.8: 2 numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.	35
3.9: 8 numaralı maddenin sentez şeması.	35
3.10: 8 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.	36
3.11: 8 numaralı maddeye ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	36
3.12: 8 numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.	37
3.13: 6 numaralı maddenin sentez şeması.	37
3.14: 6 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.	38
3.15: 6 numaralı maddeye ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (çözücü d <sub>6</sub> -DMSO).	38
3.16: 7 numaralı maddenin sentez şeması.	39
3.17: 7 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.	40
3.18: 7 numaralı maddeye ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (çözücü CDCl <sub>3</sub> ).	40
3.19: 7 numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.	41
3.20: 5 numaralı maddenin sentez şeması.	41
3.21: 5 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.	42
3.22: 5 numaralı maddeye ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (çözücü d <sub>6</sub> -DMSO).	42
3.23: 5 numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.	43
3.24: 3 numaralı maddenin sentez şeması.	43
3.25: 3 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.	44
3.26: 3 numaralı maddeye ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (çözücü d <sub>6</sub> -DMSO).	44
3.27: 3 numaralı maddeye ait <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.	45
3.28: 3 numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.	45
3.29: 9 numaralı maddenin sentez şeması.	46
3.30: 9 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.	47
3.31: 9 numaralı maddeye ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (çözücü d <sub>6</sub> -DMSO).	47
3.32: 9 numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.	48
4.1: 2 numaralı ftalonitril bileşiğin moleküler yapısının görüntüsü.	50

4.2:	8 numaralı ftalonitril bileşiğın moleküler yapısının görüntü.	52
4.3:	KB[8] in tekli ve ikili olarak ftalonitril (2) ile etkileşimleri.	54
4.4:	Metilli Pc ve KB etkileşimi.	55
4.5:	Metilli Pc ve Metilli Pc + KB[7] IR spektrumu.	56
4.6:	Metilli Pc ve Metilli Pc + KB[7] <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	57
4.7:	KB[7] nin sudaki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	57
4.8:	Metilli Pc ve Metilli Pc + KB[7] <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	58
4.9:	3 numaralı Pc'nin KB[7] etkileşimine bağılı suda çözünürlük değişimi.	59
4.10:	3 numaralı Pc'nin kükürbiturillerle etkileşimi.	60
4.11:	3 numaralı Pc ve KB[6], KB[7], KB[8] bileşikleri UV-Vis spektrumu.	60
4.12:	3 numaralı Pc ve KB[7] ile etkileşimi.	61
4.13:	3 numaralı Pc ve KB[7] suda etkileşimi UV-Vis spektrumu.	62
4.14:	3 numaralı Pc su ve DMSO'da UV-Vis spektrumu.	62
4.15:	9 numaralı Pc ve KB[7] etkileşimi.	63
4.16:	9 numaralı Pc ve KB[6] nin suda etkileşim UV-Vis spektrumları.	64
4.17:	9 numaralı Pc ve KB[8] in suda etkileşimi UV-Vis spektrumları.	64
4.18:	9 numaralı Pc ve KB[7] suda UV-Vis spektrumu.	65
4.19:	Metilli Pc su ve DMSO'da UV-Vis spektrumu.	66
4.20:	Viyolojende indirgenme-yükseltgenme.	66
4.21:	3 numaralı Pc indirgenme-yükseltgenme.	67
4.22:	3 numaralı Pc ile radikal çalışması.	67
4.23:	3 numaralı Pc DMSO'da radikal çalışmaları.	68
4.24:	3 numaralı Pc suda radikal çalışmaları.	68
4.25:	3 numaralı Pc ve KB[7] suda radikal çalışmaları.	69
4.26:	Metilli Pc indirgenme-yükseltgenmesi	69
4.27:	9 numaralı Pc ile radikal çalışması.	70
4.28:	9 numaralı Pc radikal çalışmaları DMSO'da.	70
4.29:	9 numaralı Pc radikal çalışmaları suda.	71
4.30:	9 numaralı Pc ve KB[7] radikal çalışmaları suda.	72
4.31:	4,4-Bipiridin ESR spektrumları.	73
4.32:	9 numaralı ftalosiyanın suda ESR spektrumu.	73
4.33:	Pc-3 radikal ve Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ESR spektrumu.	74
4.34:	Pc-3 nötral ve NaBH <sub>4</sub> ESR spektrumu.	74
4.35:	9 numaralı ftalosiyanın suda radikal ESR spektrumu.	75

4.36: 9 numaralı ftalosiyenin NaBH <sub>4</sub> ilave edilen ESR spektrumu.	76
4.37: 9 numaralı ftalosiyenin ve KB[7] suda ESR spektrumu.	76
4.38: 9 numaralı ftalosiyenin ve KB[7] suda radikal ESR spektrumu.	77
4.39: 9 numaralı ftalosiyenin NaBH <sub>4</sub> ilave edildiğindeki ESR spektrumu.	77
4.40: 9 numaralı ftalosiyenin suda radikal ESR spektrumu.	78



# TABLÖLAR DİZİNİ

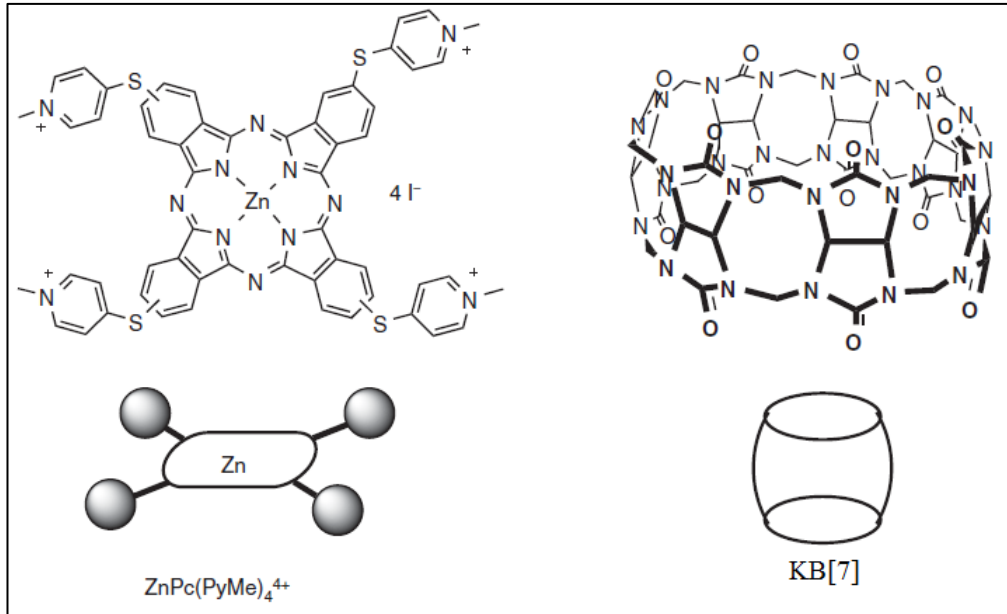
<b><u>Tablo No:</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
4.1:	2 numaralı ftalonitril bileşimin moleküler yapısının görüntüsü.	51
4.2:	8 numaralı ftalonitril bileşimin moleküler yapısının görüntüsü.	53



# 1.GİRİŞ

Ftalosiyanınların uygulama alanları 1907 yılında Linstead tarafından keşfi ile gün geçtikçe artmaktadır [1]. Günümüzde ftalosiyanınlar özellikle fotodinamik terapi alanında güneş ışığına duyarlı fotoaktif madde olarak büyük potansiyele sahiptirler [2-3]. Organik çözücülerde yapılan ölçümlerde yüksek singlet oksijen verimlerine sahip olduğu ispatlanmıştır [4]. Bununla birlikte, ftalosiyanınlar güçlü fiziksel özelliklerinin yanında bu üstün özelliklerini hücre ortamında gösterememektedirler. Bunun başlıca nedeni ftalosiyanınların suda çözünememesidir. Ftalosiyanınlar suda çözünür hale getirilseler bile suda hidrofobik p-p etkileşimlerinden dolayı agregasyon oluşturmaktadırlar. Dolayısıyla organik çözücülerde gösterdikleri singlet oksijen verimlerini suda gösterememektedirler. Ftalosiyanınlardaki bu agregasyon problemini ortadan kaldırmak için büyük hacimli grupların süstitüe edilmesi, aksiyel pozisyonunda ligand bağlanması gibi çeşitli metotlar mevcuttur [5].

Bu metotlar halen günümüzde ftalosiyanınların suda oluşan agregasyonu istenilen seviyede engelleyememektedir (Şekil 1.1). Bu sorunun çözümüne yönelik yeni bir metot olarak son zamanlarda supramoleküler kimyanın kullanımı gündeme gelmiştir [6].

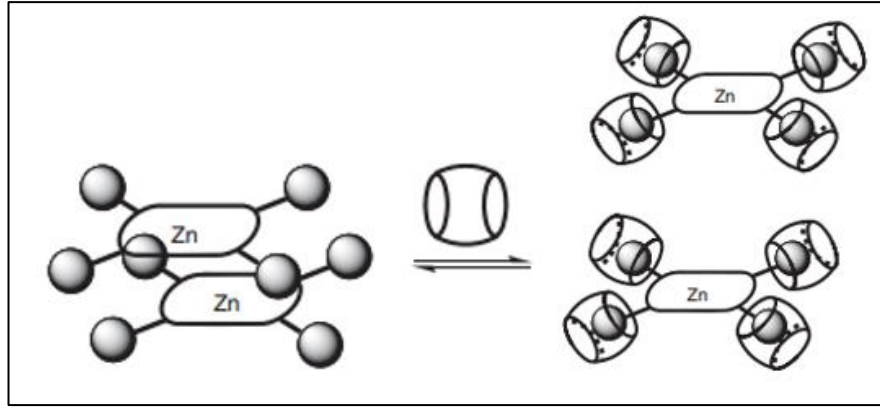


Şekil 1. 1: Çinko ftalosiyanın türevi ve KB[7].



Supramoleküler özellik gösteren yapılar arasında bulunan kükürbituriller (KB) bu sorunun çözümü için en iyi adaylar arasında bulunmaktadır. Kükürbituriller farklı iç boşluk büyüklüklerine sahip türevleri KB[5,6,7,8,10,14] sayesinde, farklı büyüklüklerdeki moleküllerle seçici olarak çok kuvvetli kovalent olmayan etkileşimlerde bulunabilen makrosiklik moleküllerdir. Bu özellikleri sayesinde kükürbiturillere olan ilgi günümüzde giderek artmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, kükürbiturillerin fotoaktif maddelerin sudaki agregasyonlarını ortadan kaldırmak için oldukça etkili olduklarını göstermektedir. Özellikle ftalosiyanimlere bağlı grupların uygun boyuttaki kükürbiturille konuk-konak olarak etkileşimiyle sudaki agregasyonun önlenildiğine dair literatürde tek bir çalışma bulunmaktadır ve elde edilen sonuçlar oldukça umut vericidir [7]. Bununla birlikte halen elde edilen sonuçlar istenilen seviyelerde değildir. Bunun için öncelikle, gerekli ftalosiyanim moleküllerinin sudaki çözünürlüğünün artırılması ve kükürbiturillerle güçlü konuk-konak etkileşime girebilecek gruplara sahip olması gerekmektedir. İstenilen bu özelliklere sahip ftalosiyanimlerin sentezlenmesi uzun ve zorlu bir süreci gerekli kılmaktadır. Bu nedenle doğru bir tasarımın yapılması oldukça önem arz etmektedir. Hatalı bir tasarımdan kaçınarak zaman ve para tasarrufu sağlamak adına, istenilen özelliklere sahip ftalosiyanim tasarımının yapılabilmesi için düşünülen gruplara sahip suda çözünebilen ftalonitrillerin sentezlenerek, uygun kükürbituriller ile güçlü konuk-konak etkileşimlerinin incelenmesinde yarar vardır. Böylelikle elde edilen veriler ileride yapılacak çalışmalar için hem literatüre katkı sağlayabilecek hem de istenilen fotoaktif moleküllerinin tasarımlarının daha hatasız, daha az maliyetli yapılabilmesi kolaylaşabilecektir.

Ayrıca ftalosiyanimlerin sudaki agregasyonlarının ftalosiyanimlere bağlı grupların uygun boyuttaki kükürbiturille konuk-konak olarak etkileşimiyle önlenildiğine dair literatürde sadece bir çalışma bulunmaktadır [2] (Şekil 1.2).



Şekil 1. 2: Ftalosiyanınların KB ile etkileşimi.

Literatürde, sentezlenen ftalosiyanınların sudaki çözünürlüklerinin sınırlı oluşu ve ftalosiyanine bağlı grupların kükürbiturillerle yeterince kuvvetli konuk-konak etkileşimine girememesi nedeniyle agregasyondaki iyileşmenin sınırlı kaldığı belirtilmektedir. Bugüne kadar yapılan literatür incelemesinde, suda çözünebilen ftalonitril türevleri kullanılarak kükürbiturillerle konuk-konak etkileşimine dair bir çalışmaya rastlanamamıştır. Dolayısıyla bu tez kapsamında yapılan bu çalışmanın literatürde bir ilk olacağı söylenebilir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler, 18  $\pi$  elektron düzenine sahip 8 karbon ve 8 azottan oluşan 16 üyeli, renkli makrosiklik bileşiklerdir. 1907 yılında tesadüf eseri sentezlenen bu bileşiğin gelişimi ve önemi yıllar boyu devam etmiştir. En kapsamlı araştırma-1930'lu yıllarda Linstead ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [8, 9]. Ftalosiyanimler (Pc) ve metal kompleksleri, düzlemsel olarak iki boyutlu, görünür bölgenin iki tarafında yaklaşık 700 nm ve 350 nm civarında güçlü absorbandırlar [1].

Ftalosiyanimler yüksek sıcaklıktan etkilenmezler kuvvetli asit ve baza dayanıklı yapılarıdır. Başlangıç maddelerinin içerdikleri süstitüe grup sayılarına göre tetra ve okta, bu grupların farklı veya aynı olmasına göre de asimetrik ve simetrik olarak adlandırılmaktadırlar. Koordinasyon sayısı dört olan kare düzlem yapısına sahip olan ftalosiyanimler yaygın olarak kullanılmaktadır. Kare düzlem yapıdaki tetra süstitüe yapılar daha yüksek oranda çözünürlüğe sahiptirler. Bu durum Ftalosiyanimlerin düzenli yapıda olup olmaması, dipol momentin yüksek olması ile açıklanabilir. Ftalosiyanimler çoğunlukla suda çözünmezler. Fakat eklenen uygun süstitüe gruplara göre suda çözünebilir hale getirilebilirler.

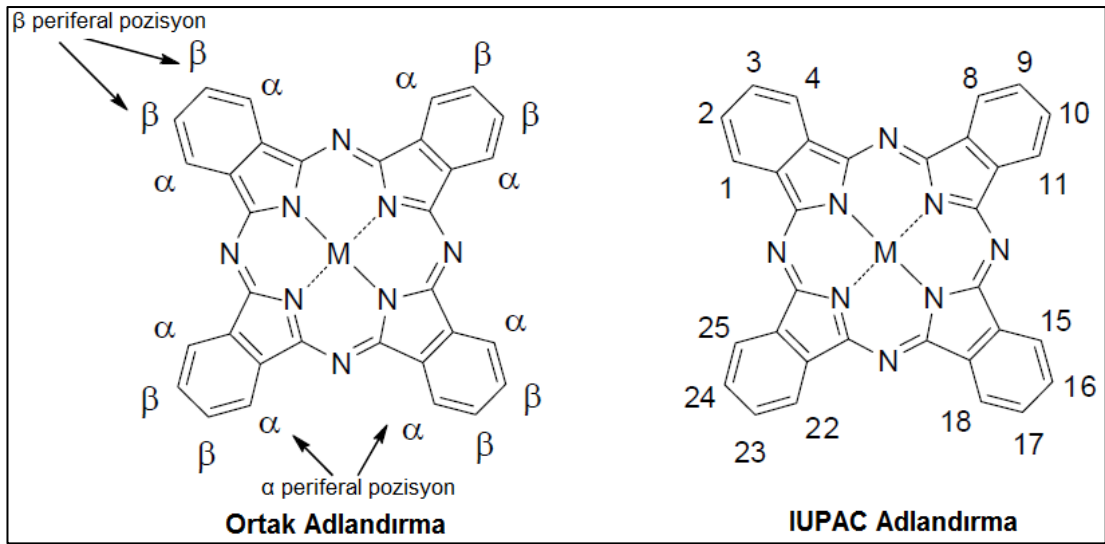
Ftalosiyanimler geçen yüzyılın başlarındaki sentezlerinden bu yana, boyaların ve pigmentlerin önemli bir sınıfı olmuştur. Keşfedildikten sonraki ilk otuz yıl boyunca, kağıt ve tekstil endüstrilerinde mavi ve yeşil ışığa dayanıklı pigmentler ve boyalar olarak yaygın olarak kullanılmıştır. Yüksek termal, kimyasal ve fotokimyasal kararlılıkları ile yakın ilişkide olan bu makrosiklik moleküler malzemeler, tıpta, optik depolama ve fotokatalizasyonda önemli uygulamaları bulunmaktadır [10].

Ftalosiyanimler, doğal olarak oluşan porfirinlerin en önemli sentetik analoglarıdır [1]. Porfirinler(P), uzatılmış bir p sisteminin düzlemsel, elektron zengin makrosiklikleri olup, görünür bölgede yüksek katsayılara sahiptirler.

Ftalosiyanimler ve porfirinler,  $\pi$ -  $\pi$  stacking etkileşimlerine dayanan kendi kendilerine konuk-konak etkileşimleri ile supramoleküler sistemler için temel yapı taşlarıdır [10]. Porfirinler ve ftalosiyanimler biyolojik önemlerinden dolayı kimyagerlerin ilgisini çekmişlerdir. Dolayısıyla, moleküler yapı taşları olarak bu

maddeleri içeren yeni materyallerin tasarlanması için çalışmalar gün geçtikçe ilerleme göstermektedir [11].

Boyalar ve pigmentler gibi geleneksel uygulamalara ilaveten ftalosiyaninler endüstriyel katalitik sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Örneğin, Ftalosiyanin türevleri kanserin tedavisi için fotodinamik terapi amaçlı ışığa duyarlı ajan olarak, elektrofotografide, mürekkep püskürtmeli baskı işlerinde, yarıiletkenlerde, kimyasal sensörlerde ve elektrokromik cihazların yapımında, fonksiyonel polimerler ve sıvı kristaller olarak nanoteknoloji alanında kullanılmaktadırlar [12]. Bu uygulamaların çoğunda benzen halkası üzerinde uygun periferal pozisyonlarda sübtitüe gruplar kullanılarak, özellikleri ayarlanabilen ftalosiyaninlerin eşsiz optik (özellikle düşük enerji Q-bandı) ve redoks özelliklerinden yararlanılmaktadır. Periferal sübtitüsyon, iki temel yaklaşımdan birini kullanarak ftalosiyanin çekirdeğine katılabilir. Birinci yaklaşım, mevcut ftalosiyanin çekirdeğinin, aromatik elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarının yanı sıra sikloalkilleme reaksiyonları kullanılarak yapılan modifikasyonunu içerir. İkinci temel yaklaşım ise önceden ftalosiyanin öncüllerinin tetramerleşmesini içerir. Bu da, hedef ftalosiyanin üzerinde kontrollü sayıda sübtitüentın eklenmesini sağlar [12].



Şekil 2. 1: Ftalosiyanin çekirdeğinin adlandırılması için genel numaralandırma.

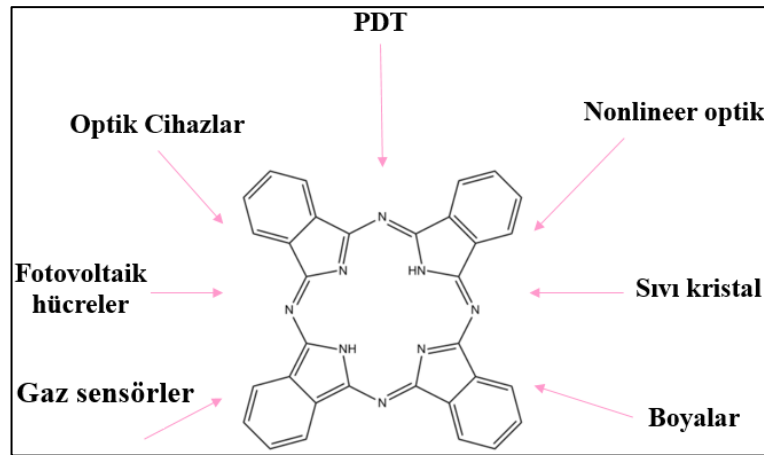
Ftalosiyanin halkasının 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22 ve 25 pozisyonlarında bulunanlar α-pozisyonları, olarak adlandırılırken, 2,3,9, 10, 16, 17, 23 ve 24 β-konumları, olarak adlandırılmıştır (Şekil 2.1). Periferal pozisyonlarda sübtitüe grupların halkaya

eklenmesi ile, hedef ftalosiyenin suda veya ortak organik çözücülerde çözünürlüğü önemli ölçüde artırılabilir. Ayrıca spesifik yüksek teknoloji uygulamaları için tasarlanmış ftalosiyaninlerin optik ve redoks özelliklerini doğru bir şekilde ayarlamak mümkün olabilmektedir [13].

Ftalosiyanın türevlerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak ftalonitriller kullanılır. Ftalonitril, oda sıcaklığında beyaz bir kristal katı olan  $C_6H_4(CN)_2$  formülüne sahip organik bir bileşiktir. Bu bileşik, fluoresan özelliği ve foto sensitizörlerin öncüsü olarak kullanılır [14-15].

## 2.2. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

Metalli ve metallsiz ftalosiyaninler dayanıklı yapıları, optik, kimyasal özellikleri, ve ilgi çekici maddeler olması sebebiyle uygulama alanları oldukça geniştir. Başlıca kullanım alanları; olarak endüstriyel, optik ve biyolojik uygulamalar-sayılabılır [16] (Şekil 2.2). Endüstriyel kullanım alanlarıyla ilgili olarak, petrol endüstrisi, foto iletken ajan olarak fotokopi makinalar, yazıcı mürekkepleri, tekstil boya ve yakıt pillerindeki kullanımı sayılabilir. Optik özellik olarak ise bilimsel nano elektronik cihazlarda, optik disklerde, veri depolamada optik malzeme olarak kullanılırlar. Bunların dışında günümüzde gelişmekte olan güneş pili hücrelerinde [17], ve gaz sensörlerinde kullanılır. En önemlisi de biyolojik çalışmalar grubuna dahil olan kanserin tedavisinde ışığa duyarlı madde olarak kullanıldığı fotodinamik terapidir [18].

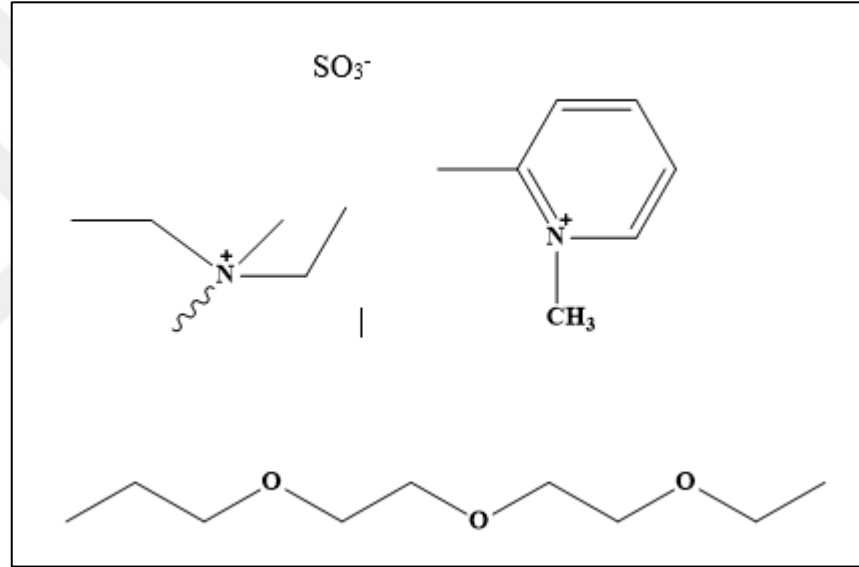


Şekil 2. 2: Ftalosiyaninlerin kullanım alanları.

Özellikle bu çalışmada biyolojik uygulama alanına dahil olan ftalosiyanın sudaki uygulamaları incelenmiştir.

### 2.2.1. Suda Çözünen Ftalosiyaninler ve Uygulamaları

Yukarıda da belirtildiği gibi Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin organik ve sudaki çözünürlükleri süstitüe grupların özelliklerine bağlıdır. Ftalosiyanın halkasına takılan gruplara bağlı olarak organik çözücülerde çözünürlüğü sağlamak mümkündür. Ayrıca suda çözünürlüğü artırıcı uygun gruplar (Şekil 2.3) seçildiğinde ise ftalosiyanın türevlerinin suda çözünürlüğü artmaktadır [18] .



Şekil 2. 3: Suda çözünürlük sağlayıcı süstitüe gruplar.

#### 2.2.1.1. Fotodinamik Terapi (PDT)

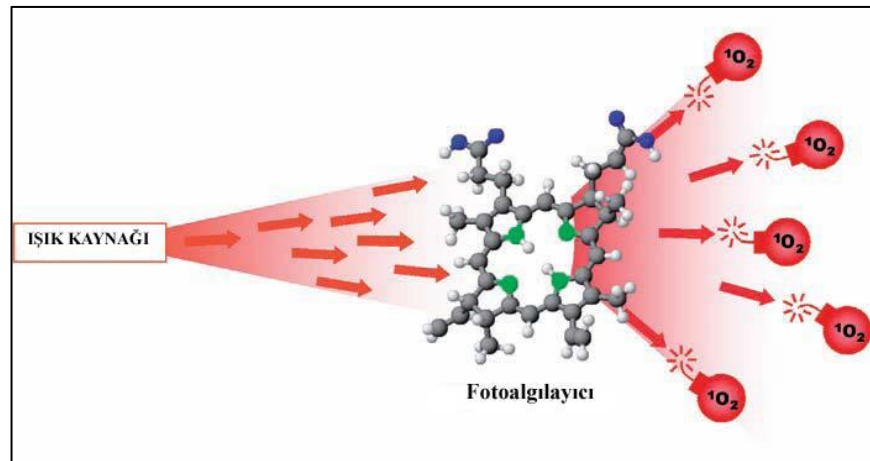
Günümüzde kansere bağlı ölüm oranları oldukça yüksektir ve uzun vadede yüksek kalmaya da devam edecek gibi görünmektedir. Çünkü Bazı anti kanser ilaçlarını kullanırken temel sorun, kanser hücreleri için düşük seçiciliği ve vücut için genellikle yüksek toksisitedir. Bu nedenle, anti kanser tedavisi için yeni yöntemler kapsamlı olarak incelenmekte olup konuyla ilgili en umut verici yöntemlerden biri de fotodinamik terapi (PDT). PDT, bir tedavi çeşididir ve temel ilkesi, fotoduyarlılaştırıcı ilacın, ışığın görünür bölge aralığında uygun bir dalga boyuyla foto

aktifleştirilmesinin ardından, tümör dokularına bu fotosensitizerin seçici olarak yok etmesine dayanır. Fotodinamik terapide biyolojik değişikliği gerçekleştirmek için ışığın, fotosensitizer ilacın (PS) ve oksijenin gücünden yararlanır [20]. Fotodinamik terapide (PDT) önemli bir bileşen olan ışığa duyarlılaştırıcılar, ışık enerjisini hücreyi çevreleyen moleküler oksijene aktarabilen, böylece hastalıklı dokuları veya mikroorganizmaları yok etmek için singlet oksijen gibi yüksek reaktif oksijen türevleri üreten bileşiklerdir [19].

Ftalosiyanimlerin yaklaşık 680 nm civarlarındaki absorpsiyonları ve fotodinamik terapi için singlet oksijen üretiminde güçlü ajan olmaları ftalosiyanim türevlerinin PDT alanında kullanımlarını sağlamıştır. Ftalosiyanimlerin fotodinamik terapide DMSO ile çözeltileri kullanılır. DMSO içerisindeki çözünürlükleri ve absorpsiyonları önemlidir, fakat asıl canlıların metabolizmasında ftalosiyanimlerin kolaylıkla dağılabilmesi için suda çözünür olmaları gerekmektedir [21].

Suda çözünür ftalosiyanim bileşikleri, oksijen ve su varlığında mikroorganizmalara karşı ve fotoaktivasyonun bir sonucu olarak görünür ve / veya kızılötesi ışık ile ışınlama altında özellikle iyi bir etkiye sahiptir. Bu sayede fotodinamik terapi alanında kullanılmaları sağlanabilir.

Yukarıda da belirtildiği gibi fotodinamik terapide ışık, oksijen ve fotosensitizer ihtiyacı vardır. Hastalıklı hücrenin yok edilmesi için üçü birlikte çalışır. Fotosensitizer bileşik ışık enerjisini absorplayıp singlet oksijen üretir (Şekil 2.4). Işık kaynağı etkisiyle oluşturulan singlet oksijen hastalıklı dokuları öldürür [22].



Şekil 2. 4: Singlet oksijen oluşumu.

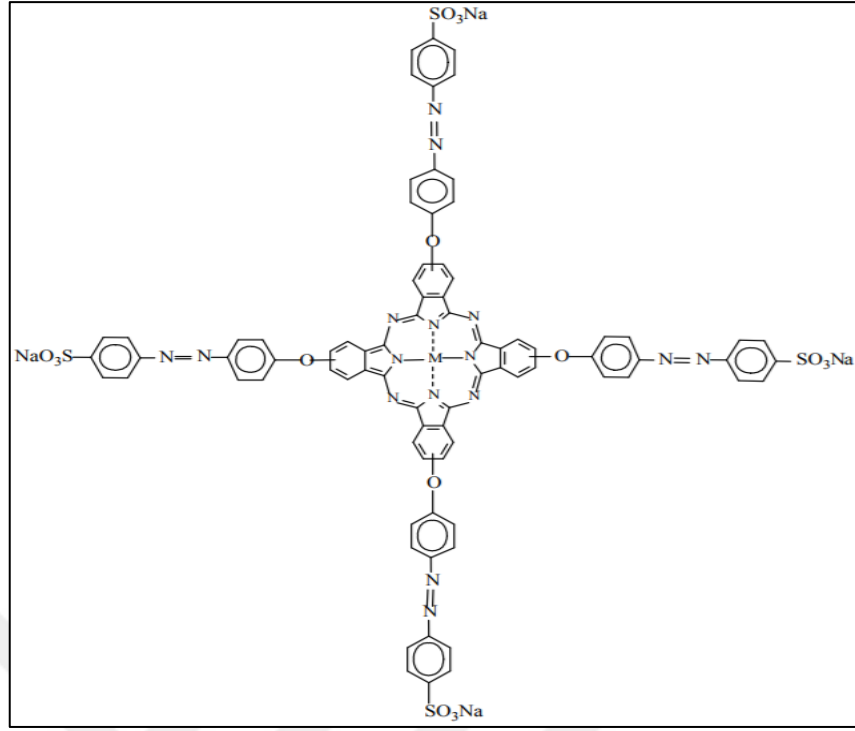
Radyoterapi ve kemoterapinin aksine, fotodinamik terapi (PDT) daha az yan etkiye ve daha yüksek seçiciliğe sahiptir. PDT, fotosensitizer (PS) olarak bilinen spesifik anti-kanser ajanlarını içerir. Ftalosiyanimler de kanser hücreleri için seçiciliklerinden dolayı yüksek potansiyele sahip önemli antikanser ajanlardır. Antikanser etkisi, belli bir ışık dalga boyu ile aktivasyonuna dayanır; bu da, tümör dokularına geri döndürülemez doku hasarına neden olan bir dizi fotokimyasal ve fotobiyolojik süreç ortaya çıkarır.

Dolayısıyla ftalosiyanimler fotofiziksel özelliklerinden dolayı fotosensitizer sınıfının önemli bir ajanı olarak kullanılmaktadır. Görünür bölgede çok yoğun absorpsiyon bantları ve büyük  $\pi$ - konjüge aromatik alanlarından dolayı singlet oksijen kuantum verimleri yüksektir [23].

### **2.2.1.2. Antibakteriyel Etki**

Yapılan araştırmalara göre ftalosiyanimler literatürdeki birkaç bakteri türüne karşı antimikrobiyel etki göstermektedir. Antibakteriyel etki, agregasyonu önleyerek bakterilerin çoğalmasını engeller. Azo bileşikleri, endüstriyel olarak sentezlenen organik bileşiklerin en büyük sınıflarından birini oluşturur. Antibakteriyel ve böcek öldürücü faaliyetler de dahil olmak üzere ilginç biyolojik etkinlikler sergilerler (Şekil 2.5) [24].





Şekil 2. 5: Azo grubu içeren suda çözünebilen çinko ftalosiyanın örneği.

Bu örnekte hem çinko metal iyonu hem de azo bileşiği içeren ftalosiyanın yapısının antibakteriyel özelliği araştırılmıştır. Olası antibakteriyel özellik iyileştirmesine yol açan azo grupları içeren bu suda çözünür çinko ftalosiyanın ışığa duyarlılık özellikleri ve kumaş üzerindeki antibakteriyel eylem üzerine etkileri genel olarak kızılötesi veya görünür ışık altında ışığa maruz bırakılarak incelenmiştir (Şekil 2.4) ve antibakteriyel özelliklerini arttırdığı ortaya çıkmıştır[24].

İdeal bir PS, suda çözünebilir veya zararlı olmayan bir sulu çözücü karışımı içinde çözünebilir olmalı saf olmalı ve kararlı bir kompozisyona ve stabil bir raf ömrüne sahip olmalı, biyolojik ortamlarda gereksiz yere topaklaştırılmamalı yani agregat olmamalıdır. Çünkü agregasyon fotokimyasal etkinliği azaltır [25]. Bununla birlikte, porfirinler ve ftalosiyaninler sulu ortamdaki hidrofobik p-p etkileşimlerine dayanarak, özellikle hücreler veya mikroorganizmalar içindeki alım ve birikim işlemleri ile indüklenen yüksek lokal konsantrasyonlarda agregasyon oluştururlar. Agregasyon, uyarılan durumun şiddetini azaltabilir ve bu da fluoresansı söndürür ve singlet oksijen oluşturma yeteneğini büyük ölçüde azaltır ve bu nedenle fototerapi için etkinliği azalır [26].

Ftalosiyanimler polar solventlerde agregasyon nedeniyle istenilen seviyeye ulaşamamaktadır. Bu nedenle ftalosiyanimlerin özellikle sudaki ve polar solventlerinde çözünürlüklerinin agregasyon probleminin çözülmesi büyük önem taşımaktadır.

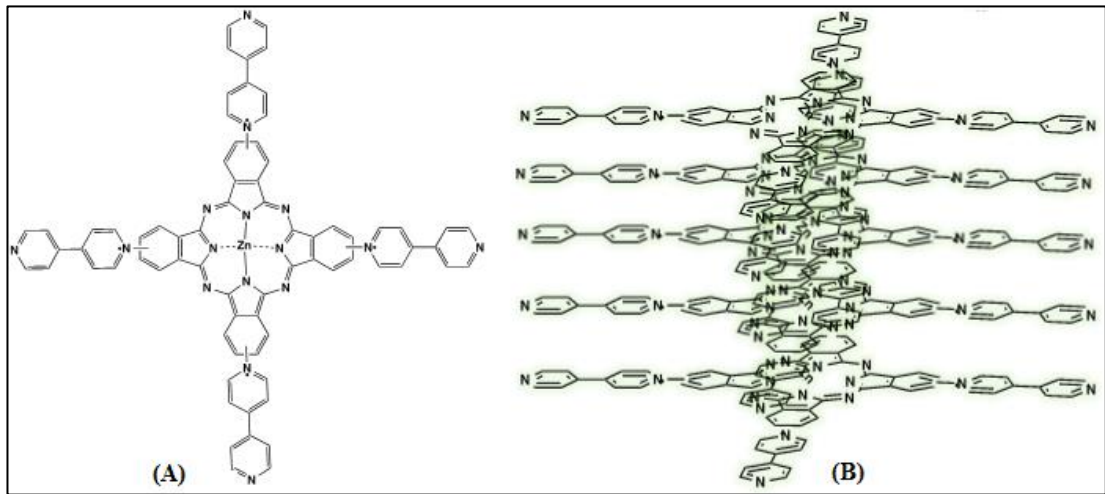
### 2.3. Ftalosiyanimlerde Agregasyon

Agregasyon, optikçe aktif ftalosiyanimlerin polar solventlerde ve suda güçlü  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinden dolayı istiflenerek çözünürlüğün azalmasıdır.



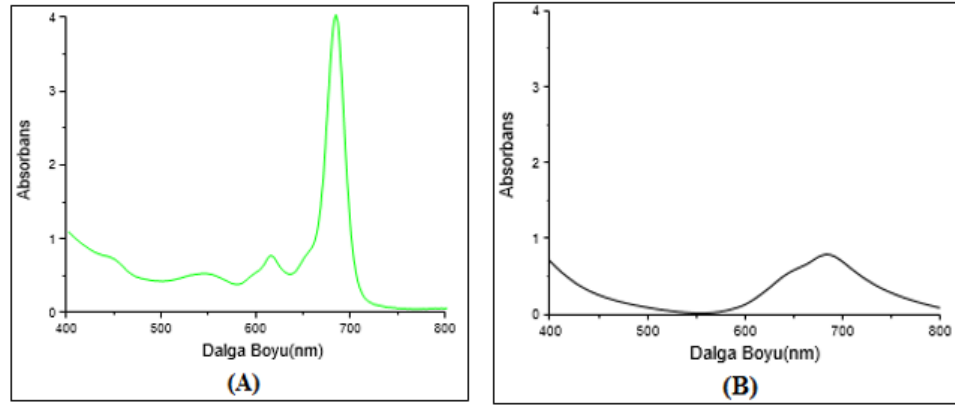
Şekil 2. 6: Ftalosiyanimlerdeki agregasyon tipleri.

Ftalosiyanim halkalarının moleküler arası çekim kuvvetlerinden kaynaklanan istiflenmeler sebebiyle dimer veya poligomerlerin karışımı halinde bulunabilirler. Yüz yüze istiflenme oluştursa H tipi, yan yana istiflenme oluştursa J tipi ftalosiyanim olarak adlandırılır (Şekil 2.6).



Şekil 2. 7: a) Ftalosiyanimin ve b) Agregate ftalosiyanimin.

Yukarıdaki örnekte suda çözünebilen bir ftalosiyanın moleküler arası çekim kuvvetlerinden kaynaklanan istiflenmeler sebebiyle agregasyon oluşumu gösterilmiştir (Şekil 2.7). Şekil 2.8 deki UV-Vis spektrumlarında görüleceği gibi agregasyona uğramış fotoaktif molekülün ışık geçirgenliği azaldığından absorpsiyonunda büyük düşüş meydana getirir. Ve dolayısıyla agregasyona uğrayan molekülün fotoaktif malzeme olarak uygulamala alanlarındaki kullanımını oldukça kısıtlar.



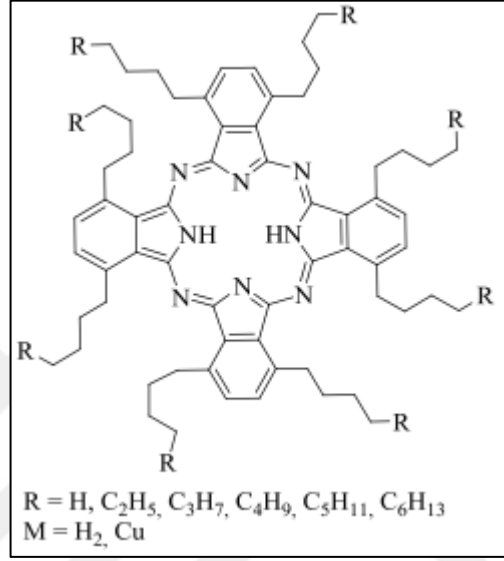
Şekil 2. 8: a) Agregate olmayan ftalosiyanın ve b) Agregate ftalosiyanınların sudaki UV-Vis spektrumları.

Agregasyon problemi UV-Vis spektrumunda absorpsiyon pikinin kısa dalga boyuna kayıp genişlemesine yol açar. Agregasyona sebep olan birçok neden vardır. Bunlardan biri de ftalosiyanın merkezinde olan kobalt, çinko gibi metal iyonlarının çözücülerle etkileşerek dimerleşmeye olanak sağlamalarıdır. Çözücülerin polar karakterleri arttıkça agregasyon artar. Çözeltilerin konsantrasyonu da arttıkça moleküller birbirlerine daha da yaklaşırlar. Böylelikle agregasyon da artar. Ayrıca düşük sıcaklıklarda agregasyon artar [27].

### 2.3.1. Ftalosiyaninlerde Agregasyonu Engelleyici Yöntemler

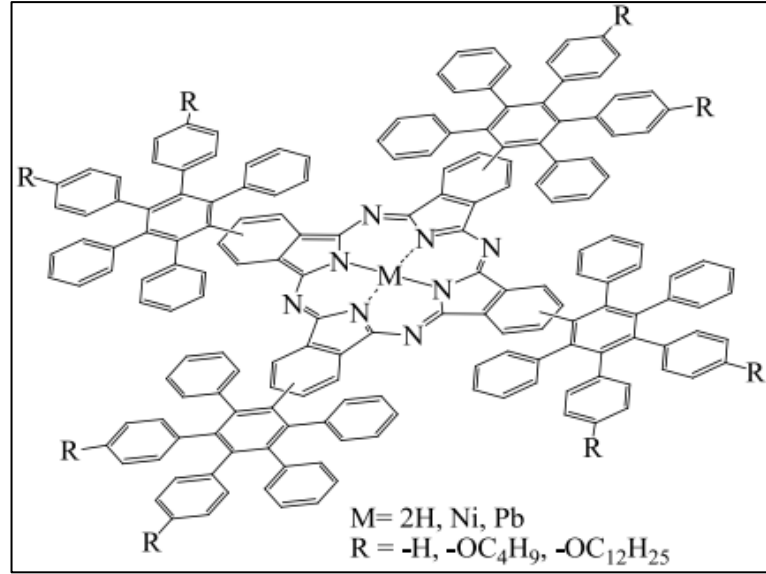
Ftalosiyaninlerin suda ve polar solventlerde oluşan agregasyonunu kırmak ve çözünürlüklerini arttırmak için çeşitli yöntemler vardır. Yüksek konsantrasyonlarda çalışmak ve sıcaklığın azalması durumlarında da agregasyon arttığı bilindiğinden, basit olarak apolar solventlerde ve yüksek sıcaklıklarda çalışmak bir çözüm olabilir [28].

Fakat bu yöntem birçok kullanım alanında bu fotoaktif malzemelerin kullanımını kısıtlayacaktır. Bu nedenle fotoaktif malzemelerin polar çözücülerdeki agregasyonlarının engellenmesi büyük öneme sahiptir. Öncelikle polar solventlerde agregasyonu kırmak için ftalosiyanindeki periferik konumlarına uzun zincirli veya hacimli gruplar süstitüe edilerek ftalosiyaninlerin birbirine yaklaşmaları fiziksel olarak engellenmiş olur (Şekil 2.9)



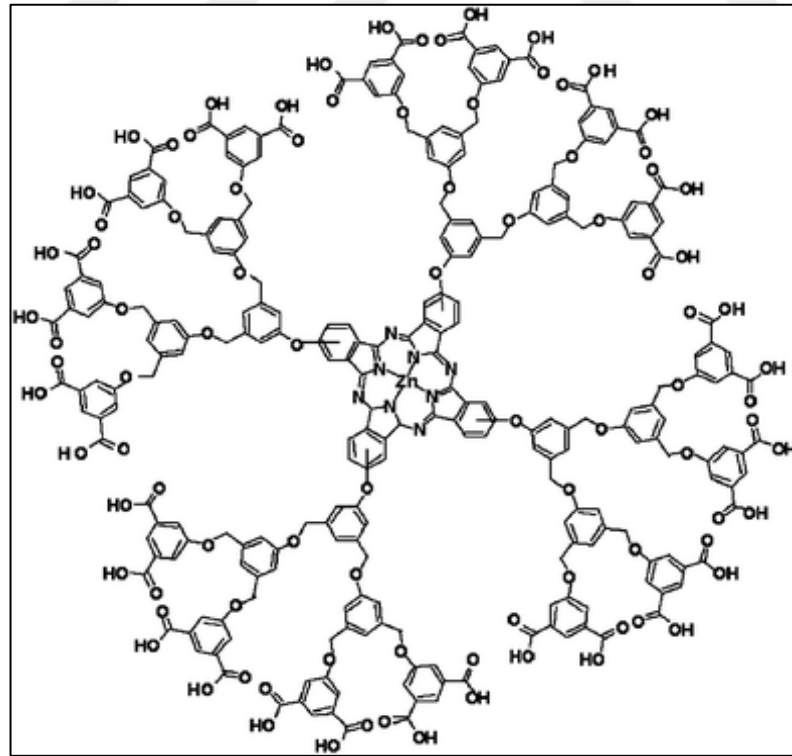
Şekil 2. 9: Uzun zincirli non periferik-okta süstitüe ftalosiyanin örneği.

Polar çözücülerde pentafenil gibi sterik engele sahip süstitüentlerin periferik konumda takılması agregasyonu kırma yöntemlerinden biri olarak kullanılabilir (Şekil 2.10) [29].



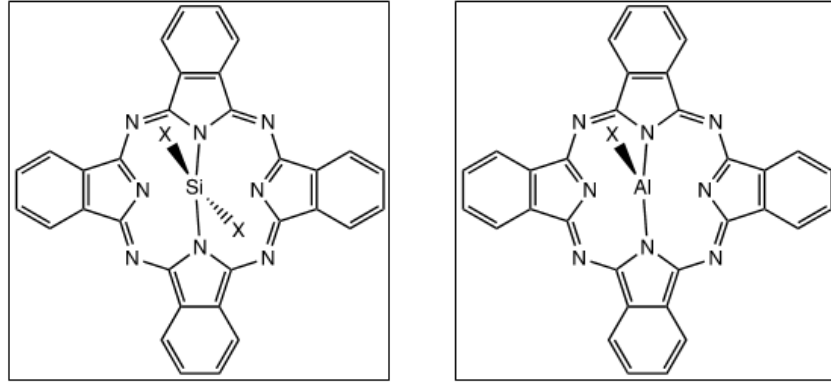
Şekil 2. 10: Pentafenil benzen ftalosiyanin örneği.

Periferal olarak dendrimerik grupların yerleştirilmesi yani kalabalık, esnek süstituentlerin olması da polar solventlerde agregasyonu azaltacaktır (Şekil 2.11) [30].



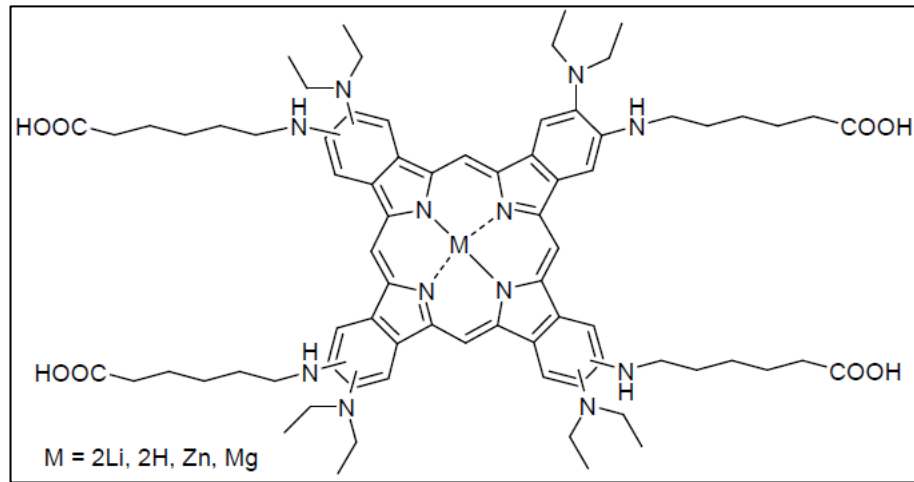
Şekil 2. 11: Dendrimerik ftalosiyanin örneği

Ftalosiyanimlerde suda oluşan agregasyonu kırıp çözünürlüğü arttırmak için ise literatürdeki yöntemler üç ana gruba ayrılabilir. **Birincisi**, ftalosiyanın iç kavitelerine metal olarak aksiyal süstitüentler ilave edilebilecek Si(IV) veya Al(III) eklenmesiyle moleküller arası mesafe fiziksel olarak artırıldığından moleküler arası çekim kuvvetlerinden kaynaklanan istiflenmeler engellenmiş olacaktır (Şekil 2.12).



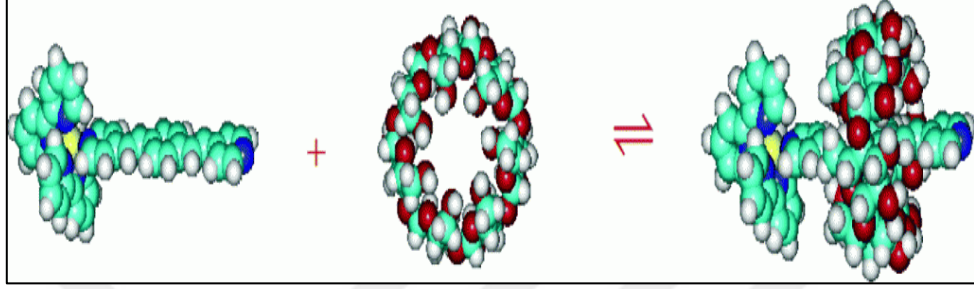
Şekil 2. 12: Periferel konumlardaki Al ve Si Pc.

**İkinci** yöntemde ise hacimli grupların periferel veya non-periferel konumlara süstitüe olması sağlanır. Böylelikle hacimli gruplar sayesinde istiflenme bozulacaktır ve agregasyon engellenecektir. Bu çalışmada agregasyon kırınımı için periferel konumlara uzun zincirli ve hacimli süstitüe gruplar takılmıştır (Şekil 2.13) [31].



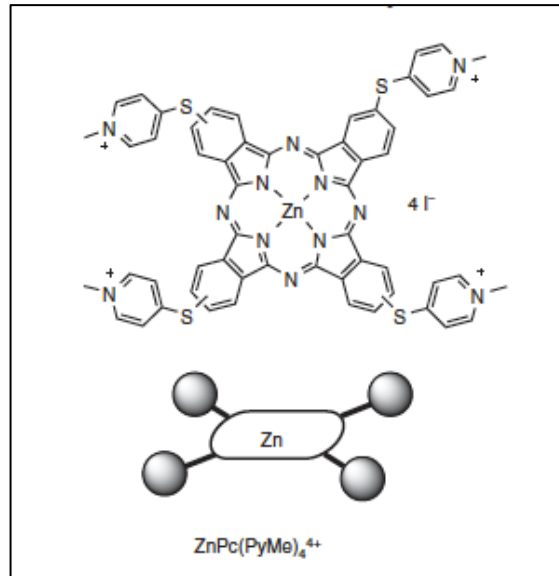
Şekil 2. 13: Hacimli grup içeren ftalosiyanim.

Yukarıda bahsedilen Tüm bu çalışmalara rağmen günümüzde ftalosiyanıninlerin suda oluşan agregasyonu istenilen seviyede engellenememektedir. Ftalosiyanıninlerin sudaki çözünme özelliğini arttırmak ve agregasyonu kırmak için son zamanlarda ortaya çıkan ve litaraturde çok az örneği bulunan üçüncü yöntem ise supramoleküler metottur [6].



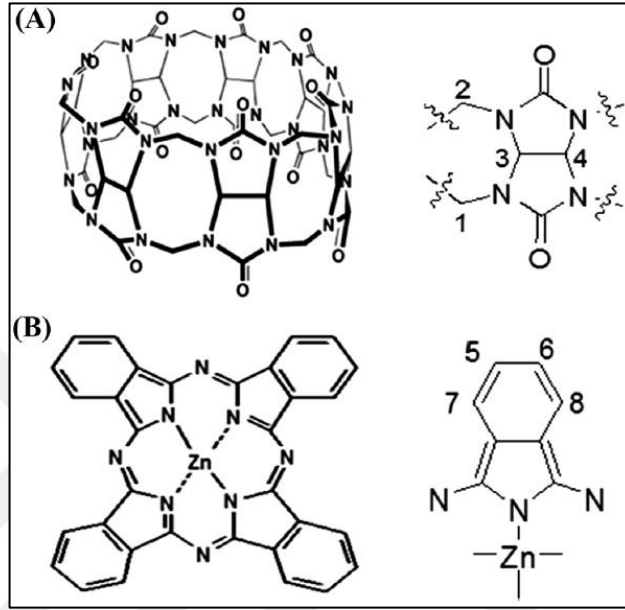
Şekil 2. 14: Konuk-konak etkileşimi.

Supramoleküler metot, konuk-konak olarak adlandırılan iki molekül arasındaki kovalent olmayan etkileşime dayanır (Şekil 2.14). Moleküller arasındaki ve molekül içindeki etkileşimleri, kovalent olmayan bağlarla inceler. Supramoleküller farklı özelliklere sahip olan iki veya daha fazla molekül, iyon veya koordinasyon bileşiklerinin molekül içi etkileşimler ile birleşmesi sonucu oluşan komplekslerdir [32].



Şekil 2. 15: Ftalosiyanıninlerin KB ile etkileşimi.

Literatürde ftalosiyeninlerindeki sudaki agregasyonlarını önlemek adına konak olarak kükürbitürlü makrosiklik bileşikler kullanılmıştır. Ayrıştırılan ftalosiyenler kükürbitürlü ile kuvvetli etkileşime girebilecek gruplara sahip olduklarından, kükürbitürillerle kuvvetli konuk konak etkileşimlerine girerek istiflenmeden kurtarılmışlardır (Şekil 2.15) [6].



Şekil 2. 16: (A) Kükürbit[7]üril ve (B) Çinko-ftalosiyenin kimyasal yapıları.

Özellikle ftalosiyenlere bağlı grupların uygun boyuttaki kükürbitürille konuk-konak olarak bağlanmasıyla sudaki agregasyonun önlenebildiğine dair literatürde çok az çalışma vardır. Bununla birlikte, çalışmalardan elde edilen sonuçlar oldukça ümit vericidir [33]. Dolayısıyla günümüzde bu araştırmaların supramoleküler çalışmaların giderek artmasını sağlayacağı söylenebilir.

## 2.4. Supramoleküler Kimya

Yukarıda da değinildiği gibi biyolojik çalışmaların yapılmasında ftalosiyenlerin suda çözünebilir olması büyük önem taşır. Fakat ftalosiyenler suda çok büyük agregasyona uğramaktadırlar. Ftalosiyenlerin suda oluşan agregasyonu ise halen istenilen seviyede engellenememektedir. Bu sorunun çözümüne yönelik son



zamanlarda yeni bir metot olarak supramoleküler kimyanın kullanımı gündeme gelmiştir[6].

Daha önce de belirtildiği gibi supramoleküller, farklı özelliklere sahip olan iki veya daha fazla molekül, iyon veya koordinasyon bileşiklerinin molekül içi etkileşimler ile birleşmesi sonucu oluşan komplekslerdir. Supramoleküler kimya ise moleküller arasındaki ve molekül içindeki etkileşimleri zayıf kovalent veya kovalent olmayan bağlarla inceleyen bilim dalıdır [3]. Supramoleküler kimya, doğal sistemlerde (enzimatik reaksiyonlar, çoklu protein kompleksleri toplanması ve kovalent olmayan etkileşimler tarafından diğer tanıma reaksiyonları gibi) reaksiyonları referans olarak görür. Hedefi, moleküler seviyeden supramoleküler seviyelere kadar tekrarlanabilir, kendiliğinden gerçekleşecek şekilde tepkimelerin meydana gelmesidir [34-35].

Supramoleküler kimya, kovalent olmayan etkileşimlere dayalı moleküler tanıma ve selforganizasyon moleküler yapısında incelenmektedir. Küçük bir organik molekül, biyomakromolekül bileşiği, metal iyonları veya hatta hidrofobik nanopartiküller için hidrofilik boşluklu büyük bir moleküler reseptörün moleküler tanıma yoluyla oluşturulan konuk-konak sistemleri yoğun bir şekilde incelenmiştir [36]. Hidrojen bağı, polar konumlar, Van der Waals kuvvetleri ve hidrofilik / hidrofobik etkileşimler gibi kovalent olmayan etkileşimlerin anlaşılmasıyla, doğanın hassas ve kesin tasarımının biyolojik olarak temsil edildiğini anlamının ve kısmen yeniden önermenin yolunu açmıştır. Örneğin, küçük moleküllerin geri dönüşümlü kapsülasyonu, hidrojene bağlı, kendinden tamamlayıcı dimerler; olağandışı termodinamik parametreler tarafından yönetilen kapsülleme işlemi gibi.

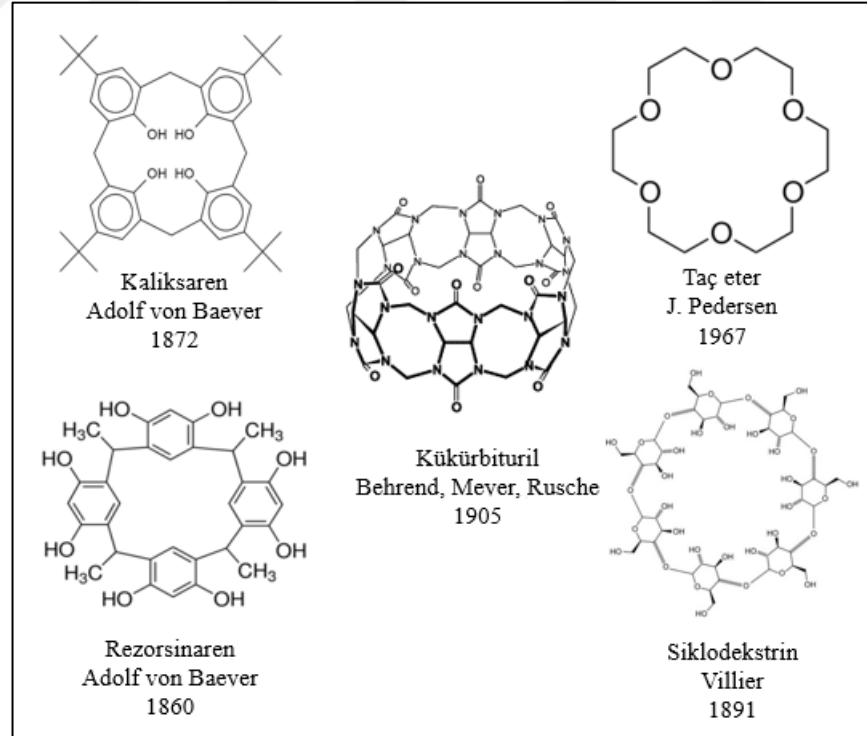
Supramoleküler sistemler sıklıkla yapısal dönüşüm sergiler; yani, sıcaklık, konsantrasyon, basınç, çözücü ve benzeri gibi belirli dış değişkenler altında farklı yapılar oluşur. Çözücü, konsantrasyon, sıcaklık, kapsama alanı, moleküler oranlar, elektrik stimülasyonu, ve konuk değişimi gibi farklı parametreler etkindir [37]. Geri döndürülebilir şekilde oluşturulmuş, kendi kendine toplanan kapsüller, yeni moleküler tanıma biçimleri sağlayan sistemler yakın zamanda geliştirilmiş sistemlerdir [38].

Moleküler makinelerin araştırmasında, moleküler bileşenlerin kristalin materyal çerçevesine dahil edilmesine yönelik çalışmalar özellikle önemlidir. Polimer hazırlama, kendi kendine montaj, metal iyonunun kapsülasyonu, yüzey elektron transferinin düzenlenmesi ve elektrotların elektroaktif filmlerle modifikasyonu, nano elektronikler, elektroanaliz ve korozyon önleme ile ilgilidir.

Özetle Supramoleküler yapılar, kimyasal sensörler, enzim analizleri, depolama ve katalizleme alanlarındaki geniş uygulama yelpazesi nedeniyle son birkaç yılda kapsamlı olarak incelenmiştir. Dolayısıyla bu araştırmalar ileri teknolojilerde kullanım için supramoleküllerin dizayn edilmesine olanak sağlamıştır. Elektronik, kimyasal algılama ve kataliz uygulamalarında moleküler makinaların tasarımı oldukça önemlidir [35].

### 2.4.1. Supramoleküler Makrosiklik Yapılar

Makrosiklik bileşikler en az dokuz üyeden oluşan, en az üç heteroatom içeren halkalı bileşiklerdir. 1987 yılında taç eterlerle ilgili çalışmasıyla Nobel Kimya ödülü alan C. J. Pedersen makrosiklik bileşiklerde büyük bir gelişme sağlamıştır. Siklodekstrin, kükürbituril gibi makrosiklik bileşikler (Şekil 2.17) ilginç özellikleri, reseptörler gibi davranabilme yetenekleri nedeniyle [39]. Bilim adamlarının ilgisini çekmektedir. Konuyla ilgili çalışmalar da yoğun bir şekilde gelişmeye devam etmektedir.



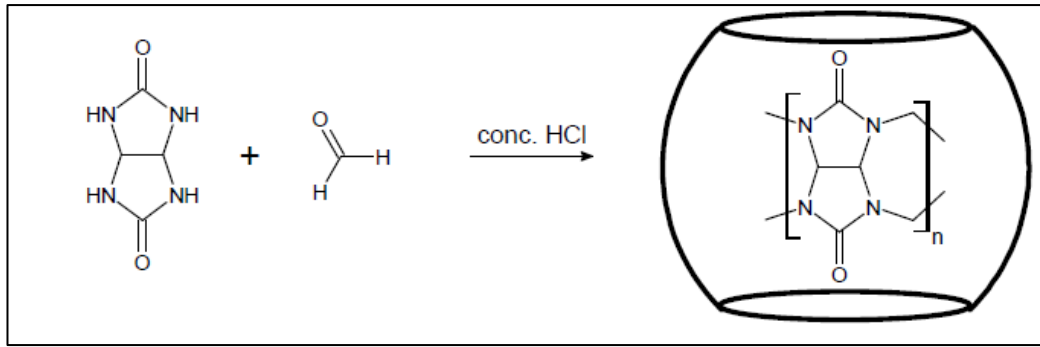
Şekil 2. 17: Makrosiklik bileşikler.

### 2.4.1.1. Kükürbituriller

Behrend ve arkadaşları glikoüril ve diğer süstitüe edilmiş ürelerin kimyasını incelerken 1905 yılında kükürbiturili (KB) keşfetmişlerdir. Kükürbituriller, kısmen negatif yüklü karbonil grupları ve bir hidrofilik boşluk ile süslenmiş iki özdeş hidrofilik portaldan oluşan katı bir simetrik yapıya sahip makrosiklik yapıdır [40].

### 2.4.1.2. Kükürbiturillerin Sentezi

Kükürbituriller, asit ortamında glikoürilin formaldehit fazlasıyla reaksiyonundan elde edilen amorf bir yapıdır. Behrend (1905), tarafından ampirik formülü  $C_{10}H_{11}N_7O_4$  olarak belirlemiştir. Buna rağmen Behrend, o zamanlardaki diğer analitik yöntemlerin eksikliği nedeniyle sentezlenen maddenin yapısını tam olarak çözememiş ve bu sistemin daha ileri araştırmalarına devam etmemiştir. Behrend'en 76 yıl sonra Mock ve arkadaşları, kükürbit[6]uril (KB[6])  $^1H$ -NMR spektroskopisi ve X-ışını kristalografik yöntemleriyle analiz etmiştir. Yapı, aksenal simetrik bir makrosiklik oluşturmak üzere on iki metilen köprüsü ile birbirine bağlanan altı glikoluril biriminden meydana gelmektedir (Şekil 2.18).

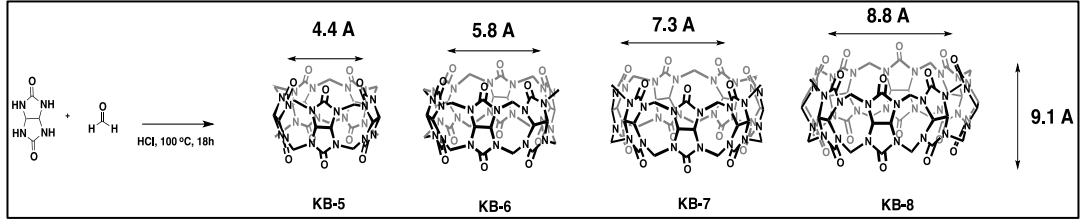


Şekil 2. 18: Kükürbit[n]uril (n, glikoluril ünitelerinin sayısına işaret eder) sentezi.

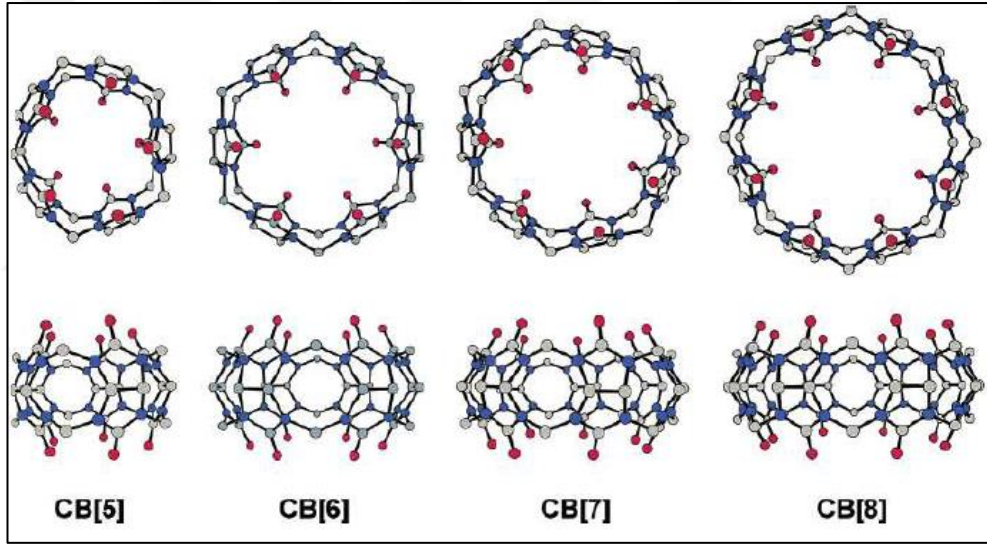
Keşfedilen bileşik için IUPAC adı kullanışlı olmadığından, Mock, en ünlü (Cucurbitaceae familyasına- kabak benzer şekilde adı verilen bölüme benzemesinden ötürü) kükürbituril adını önermiştir [4]. Stoddart ve arkadaşları ilk sentezledikleri makrosiklik yapıyı oluşturan altı glikoluril birimi içeren kükürbiturilin

adını, kükürbit[6]uril olarak belirlemiştir. Bu adlandırma standardı günümüze kadar devam etmiştir [41].

Diğer homologlar için kükürbituril ailesini genişletmek 20 yıl sürmüştür. 2000 yılında Kim ve arkadaşları KB[5], KB[6], KB[7] ve KB[8] sentezlerini yayınlamışlardır (Şekil 2.19 ve 2.20) [42].



Şekil 2. 19: Kükürbituril türevleri.

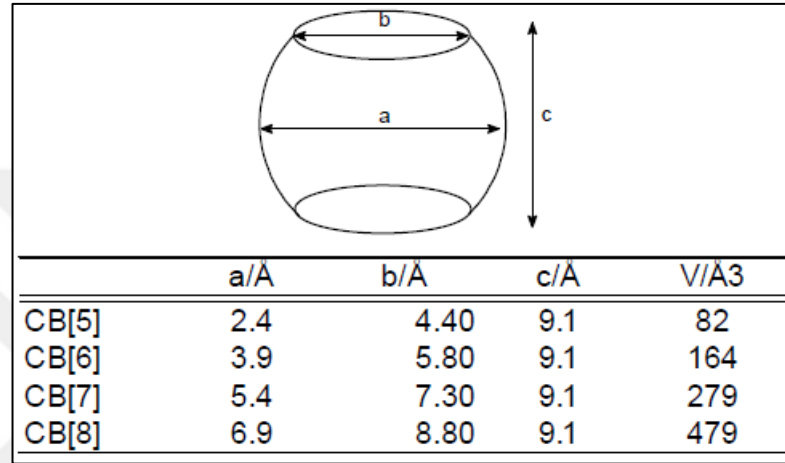


Şekil 2. 20: Temel KB [n] homologlarının kristal yapıları.

Değiştirilen sıcaklık ile oluşan homologların karışımı, daha sonra, belirli bir KB[n] 'nin, su ve aseton karışımı içinde farklı çözünürlüğü nedeniyle Day ve arkadaşlarının bir yıl sonra yaptıkları inceleme belirli homologların sentezini optimize etmek ve makrosiklik oluşum mekanizmasına ilişkin içgörü kazandırmak için geniş bir reaksiyon koşulları yelpazesi sunmaktadır [43]. Buna göre Bileşenler veya asit konsantrasyonları daha yüksek olduğunda, daha kararlı homolog olarak KB[6] daha uzun tepki süresi veya daha yüksek reaksiyon sıcaklığı tercih edilir. Day ve çalışma arkadaşları, alkali metal kationlarının KB[n] karbonil portal ile olan etkileşimini

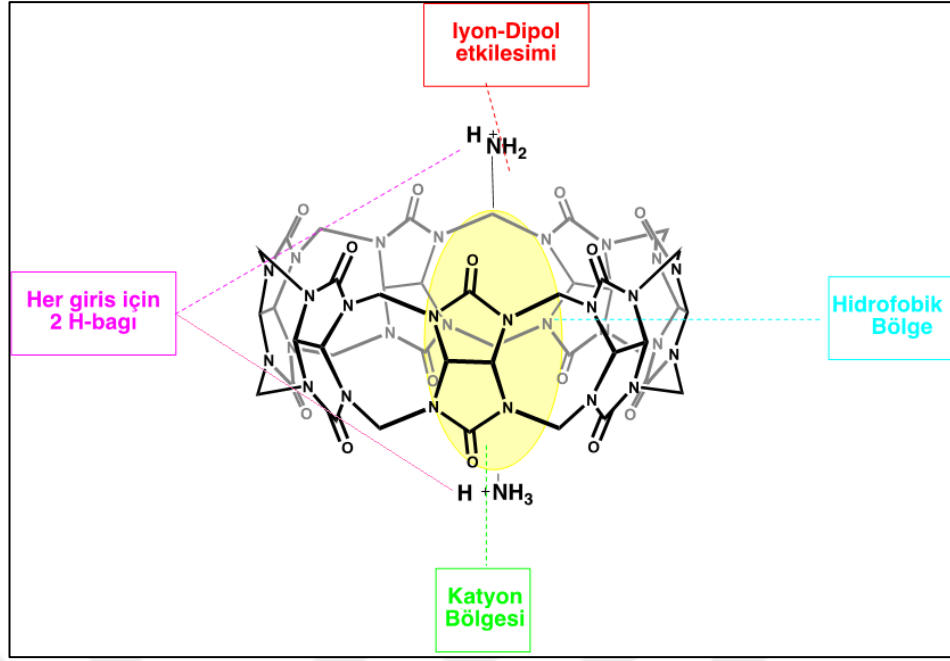
kullanarak, potasyum katyonlarının varlığının KB oluşumu için uygun koşullar yarattığını ve diğer taraftan, sezyum katyonları, yüksek homologların lehine KB oluşumunu baskıladığını ileri sürmüşlerdir [43].

Genellikle, daha yüksek homologlar, daha hafif reaksiyon koşullarında tercihen oluşturulur. Portal çapı, eklenen her bir glikoluril birimi için yaklaşık bir Å ve boşluk çapı yaklaşık iki Å değişir (Şekil 2.21). Ayrıca, boşluğun hacmi, değişen çapa bağlı olarak artar [6].



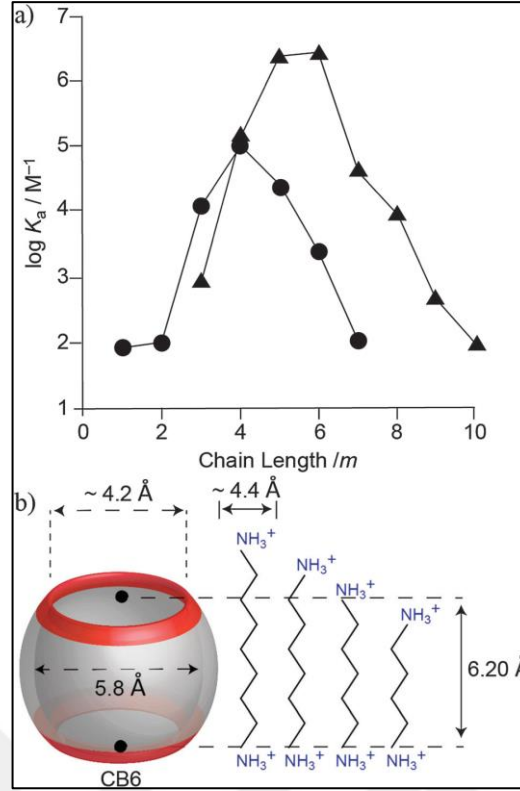
Şekil 2. 21: KB[n] çapları.

Her bir KB [n] durumunda, boşluk girişinin çapı boşluğun iç çapından neredeyse 2 Å farklıdır. Bu özellik, moleküllerin boşluğa girmesini önleyen belirli bir enerji bariyerinin varlığına ve öte yandan konuk-konak etkileşiminde daha sıkı bir uyum sağlanmasına yol açar. Kükürbituriller kimyasal yapıları sonucu iyon-dipol, hidrojen bağı ve hidrofik etki gibi etkileşimleri bünyesinde bulundurduğundan, çok çeşitli konaklarla çok kuvvetli bağ yapabilmektedir. Bu bağlanmada ise konağın boşluk çapı çok önemli rol oynamaktadır (Şekil 2.22).



Şekil 2. 22: Kükürbiturillerdeki supramoleküler etkileşimler.

Konuk boyutuna göre bağlanma katsayısı değişmektedir. Konuk- konak etkileşimini sağlamak için iyon dipol ve hidrojen bağı yapıyor olması gerekir. Eğer konak molekül birbirini takip eden 6 karbon atomu içeren bir yapıda olursa kükürbiturillerdeki karbonillerle istenilen iyon dipol ve hidrojen bağı yapabilir. Bu nedenle bu çalışmalar için viyolojen kullanımları tercih edilir. Viyolojen, bipyridinyum türeviden oluşan ve biyolojik araştırmalarda redoks indikatörü olarak kullanılan nitrillerdir [44]. Kükürbiturillerin boyutu hiçbir zaman değişmez. Fakat çapları değişkendir. Kükürbituril-5,6,7,8'e doğru gittikçe çapı büyümektedir. Bu da konukları etkilemektedir. KB[8]'de büyük hacimli gruplar hatta iki bileşik konuk olabilir. Bu etkileşimler iyon-dipol etkileşmesiyle gerçekleşmektedir. Konuk boyutuna göre bağlanma katsayısı da değişmektedir. Kükürbituril bileşiği konuk olarak iki viyolene sahip olamaz. Tek bir pozitif yük barındırabilmektedir. Bu nedenle bağlanma katsayısı oranı iyi olacak ve uzunluğu da değişmeyeceğinden kükürbiturile uygun viyolejen tercih edilmelidir (Şekil 2.23).



Şekil 2. 23: Konuk boyutuna göre bağlama katsayısı değişimi.

Genel olarak, siklodekstrinler ve kaliksarenler gibi diğer konaklara kıyasla, KB[n] 'nin konuklarıyla olan bağlanma sabiti, özellikle katyonik türler, iyon-dipol etkileşimleri, hidrojen bağları ve hidrofobik etkinin bir kombinasyonu tarafından yönlendirilir. Genel olarak, siklodekstrinler ve kaliksarenler gibi diğer konaklara kıyasla, KB[n]'nin konuklarıyla olan bağlanma sabiti, özellikle iyon-dipol etkileşimleri, hidrojen bağı ve hidrofobik kombinasyonun yol açtığı katyonik türler için etkisi daha büyüktür [45]. Kükürbiturillerin uygulama potansiyeli, örneğin, farmakolojik uygulamalarda biyolojik bağlamlarda, moleküler anahtarların veya sensörlerin bileşenleri olarak kullanımı ve supramoleküler katalizörler olarak uygulamalarla gösterilmiştir.

Kükürbiturillerin belirgin bir fotofiziksel uygulaması, makrosiklon içinde kapsülleme yoluyla floresan boya dengenmesi ve deagregasyonudur. Kükürbit[7]uril makrosiklik kükürbituril ailesinin üçüncü üyesidir. Kükürbit[7]uriller alifatik zincirli, gaz moleküller gibi konuklarla enkapsülasyon yapabilecek kadar büyüktür. 3 boyutlu moleküller de bu grupta dahil olmuştur. Kısmen suda çözünebilmektedirler. Enerji transfer ve katalizör uygulamalarında kullanılmaktadırlar [45].

Kükürbituriller kimyasal yapıları sonucu iyon-dipol, hidrojen bağı ve hidrofilik etki gibi etkileşimleri bünyesinde bulundurduğundan, çok çeşitli konaklarla çok kuvvetli bağ yapabilmektedir. Bu bağlanmada konağın uzunluğu çok önemli rol oynamaktadır. Kükürbiturillerin enkapsulasyonlarındaki en kuvvetli etkilerden birisi de hidrofobik etkidir. Bu etki sayesinde su içerisinde seçimli olarak konak enkapsule edilebilmektedirler.

Nanopartiküller, nanokompozitler, vesiküller ve çubuklar da dahil olmak üzere bir dizi farklı nanoyapılı materyal, KB homologlarının değişen boşluk boyutlarından, kaviteleredeki birden fazla konağı barındırma kabiliyetlerinden, katı simetrik yapılarından dolayı KB[7] nin suda çözünürlüğü en iyisidir. Bu nanoyapılar, nanotıp, plazmonikler ve nanokatalizasyonlar alanlarında geniş bir uygulama potansiyeli bulabilir [40].

Makrosiklik konukçu moleküller, biyolojik olarak kendiliğinden gerçekleşen tepkimelerle konuklara sahip olabilirler. Bu bileşikler ilaç taşıyıcıları, ilaç çözünürlük artırıcıları, ilaç dengeleyicileri ve ilacın etkisini artırıcılar olarak görev yapabilirler [46]. KB[n] 'nin geliştirilmiş sentezleri ve özellikle KB[7]'nin sulu ortamda üstün çözünürlüğü, KB[n]'nin konak olarak davranışı, suda bulunan konuk moleküller olarak davranan çeşitli aromatik ve metal kompleks ile biyoaktif olarak etkileşimleri incelemeyi mümkün kılmıştır.

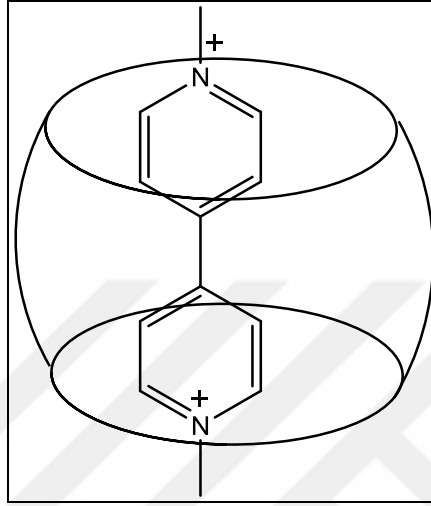
## 2.5. Tezin Amacı ve Molekül Tasarımı

Kükürbituril ile konak-konuk (host-guest) etkileşimi yapan Zn(II) ftalosiyanınların sentezlenmesi amacıyla yapılan bu tez çalışmasında ftalosiyanınlere katyonik grupların eklenmesiyle ftalosiyanınlerin kükürbiturillerle kuvvetli supramoleküler bağ yapması sağlanmıştır.

Kükürbiturillerin tercih edilmesinin sebebi ise bilinen en kuvvetli supramoleküler etkileşimlerin birçoğunu aynı anda yapabmesidir. İç yapısının hidrofobik olması ve yapısında bulunan kimyasallar sayesinde iyon-dipol etkileşimine girebilmesidir. Sentezlenen ftalosiyanınların ise suda çözünür olması ve sahip olduğu süstitüe grupların kükürbiturillerle kuvvetli etkileşime girmesi gerekir. Literatüre göre, ftalosiyanınler SO<sub>3</sub>, COOH gibi gruplarla süstitüe edildiğinde suda çözünür hale getirilebilir veya katyonik gruplar içerirlerse suda çözünebilirler. Kükürbituriller ise

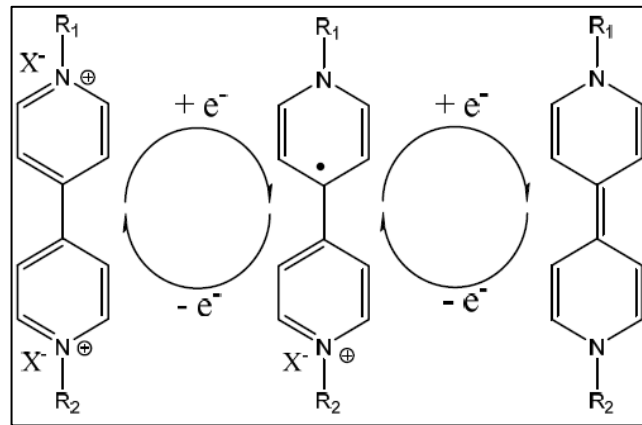


sadece katyonik yapılarla etkileşime girebildiği (Şekil 2.24) için katyonik bir ftalosiyanın türevini sentezlemek amaçlanmıştır. Hem ftalosiyaninlere suda çözünürlük sağlaması hemde literatürde kükürbitürillerle kuvvetli supramoleküler etkileşime girebildiği bilinen viyolojen grupları bu çalışmamız için en uygun sübstüent olarak seçilmiştir [47].



Şekil 2. 24: Dipiridin ve kükürbitüril etkileşimi.

Kükürbitürillerle kuvvetli etkileşime girebilmelerinin yanında viyolojenler kimyasal veya fiziksel uyarılmayla üç farklı elektrokimyasal viyolojen formuna sahiptirler. Şekil 2.25 te dikatyon, radikal ve nötral formları gösterilmektedir [48].

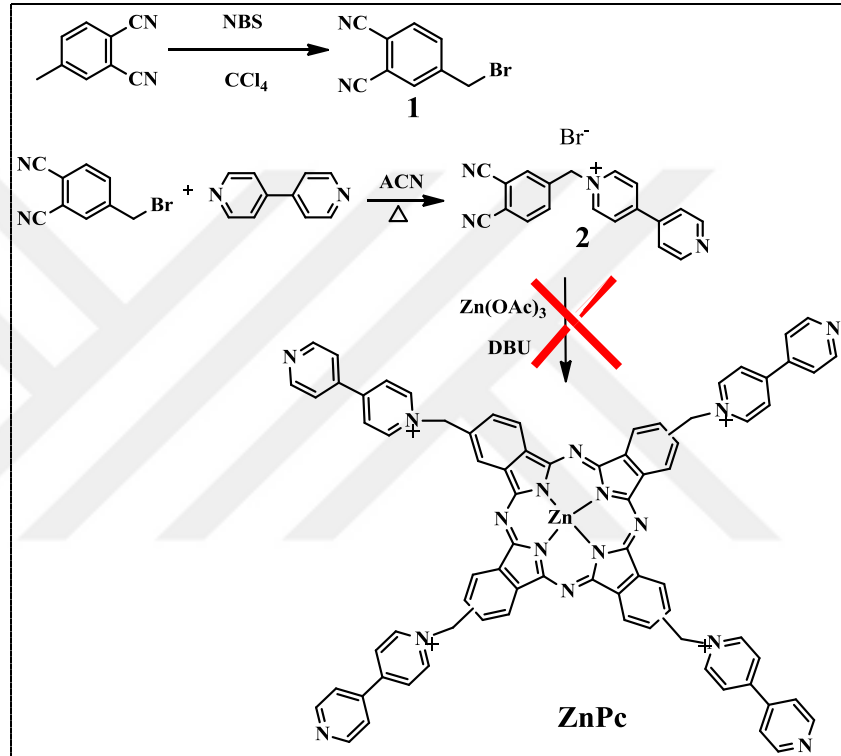


Şekil 2. 25: Viyolojenlerin 3 farklı formu.

Literatüre göre dipiridin sahip olduğu katyonik yapı en kararlı ve suda çözünebilir yapıdır. Ayrıca sahip olduğu 6 karbonlu yapıdan dolayı kükürbitüril ile tam etkileşime girecek, ideal uzunluğa sahip olduğu için tercih edilir.

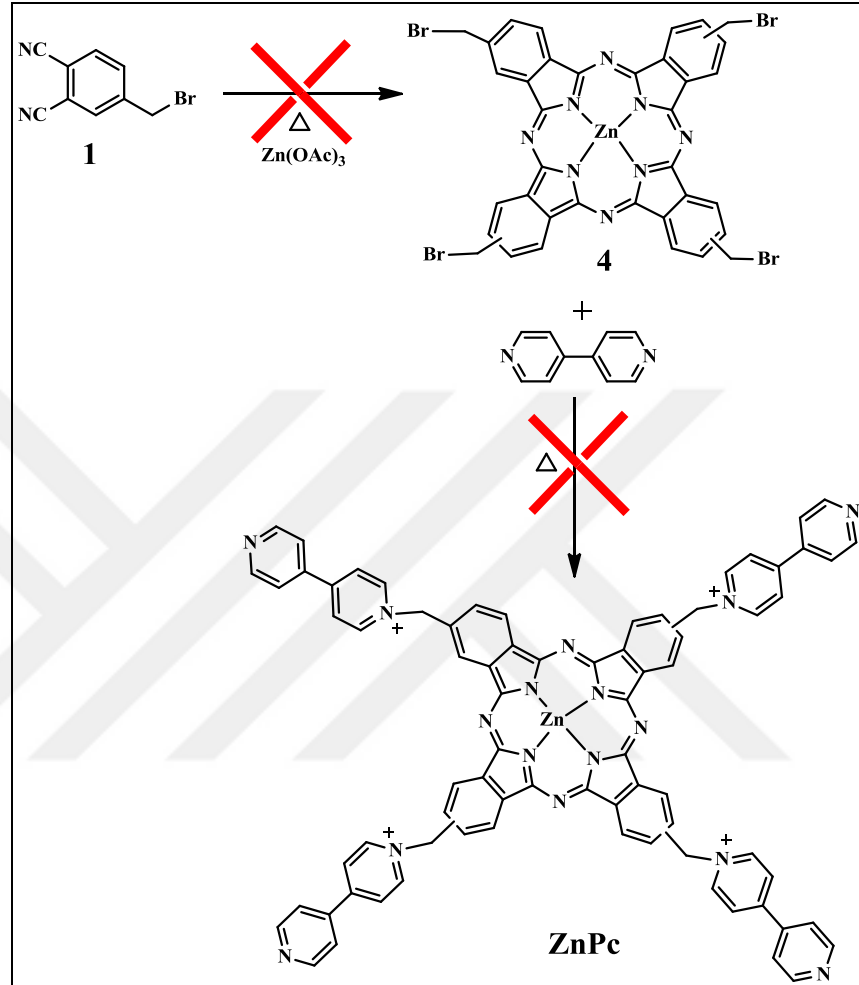
Bu tezde ftalosiyenin sentezi ve tasarımı için üç metot kullanıldı. İlk iki metotta istenilen sonuç elde edilemedi. 3 Üçüncü metotta ise istenilen ürün elde edildi ve tezde uygulandı.

•Metot: İlk metotta viyolojen bağlı ftalonitril (**2**) bromlu ftalonitrilin (**1**) asetonitril (ACN) ile ısıtılmasıyla elde edildi. Fakat bu dinitril türevinden istenilen ftalosiyenin türevine (**3**) ulaşamadı.



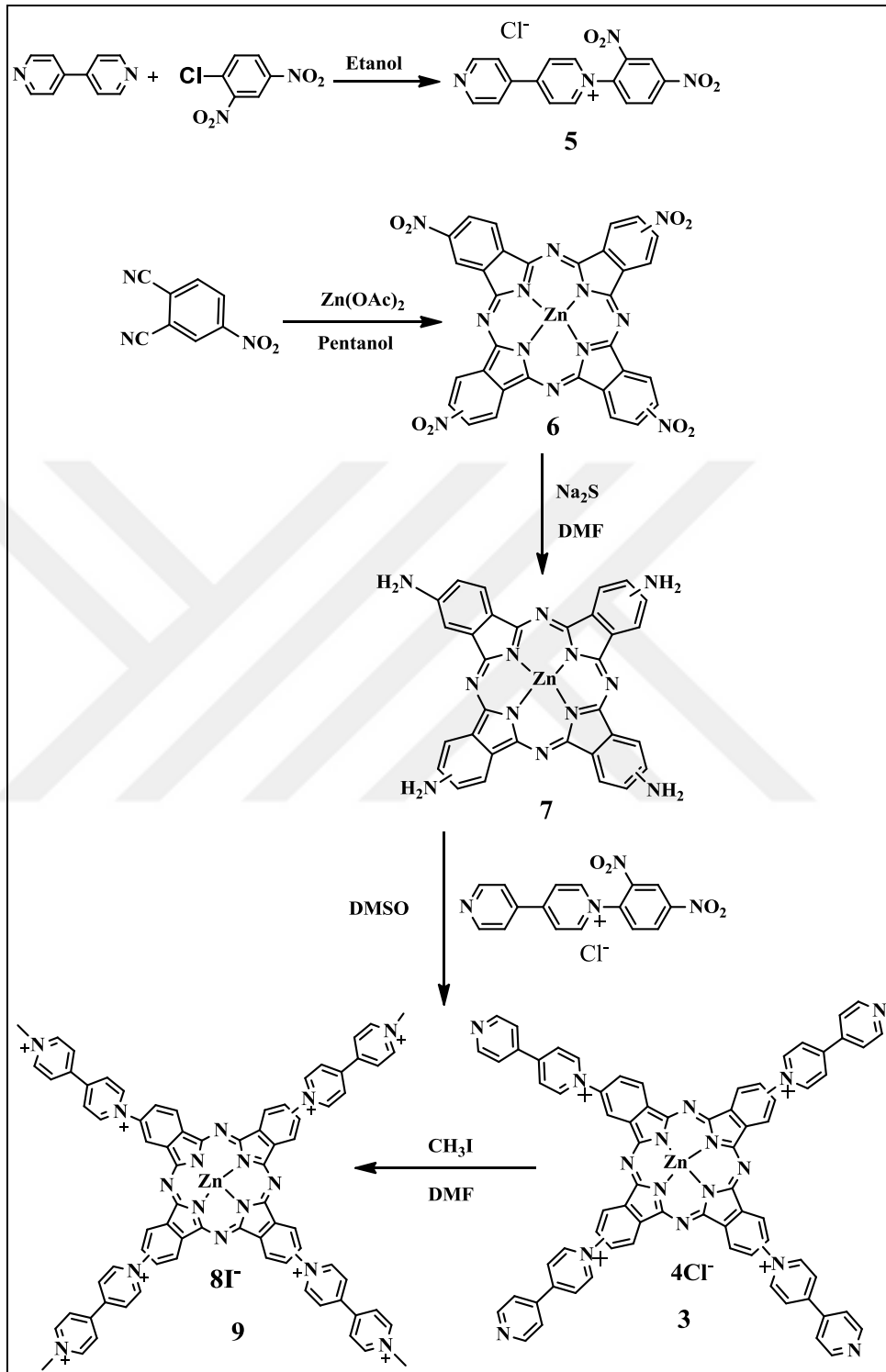
Şekil 2.26: Birinci reaksiyon şeması

• Metot: Bu metod da ise, bromlu Pc (4) ile viyolenjenin sentezi sonucunda hedef ftalosiyenin türevine (3) bileşiğin sentezi hedeflenmiştir. Fakat bromlu Pc (4) elde edilemediği için bu metottan vaz geçilmiştir.



Şekil 2.27: İkinci reaksiyon şeması

•Metot



Şekil 2.28: Üçüncü reaksiyon şeması

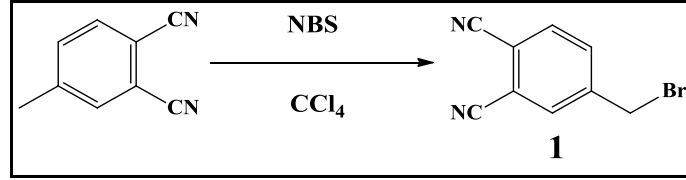
Yapılan bu tezin amacı yeni sentezlenen çinko ftalosiyanın bileşikleriyle suda çözünürlüğü sağlamak ve oluşan agregasyon problemini ortadan kaldırmaktır. Suda çözünmeyi korumak için uygun kükürbiturillerle yeni tip ftalosiyanınlerin konuk-konak etkileşimi yapması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda ftalosiyanınlerin sentezi, saflaştırma işlemleri ve karakterizasyonlarının yapıp kükürbituril ile etkileşimlerinin incelenmesi bu tezin kapsamını oluşturmaktadır.



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

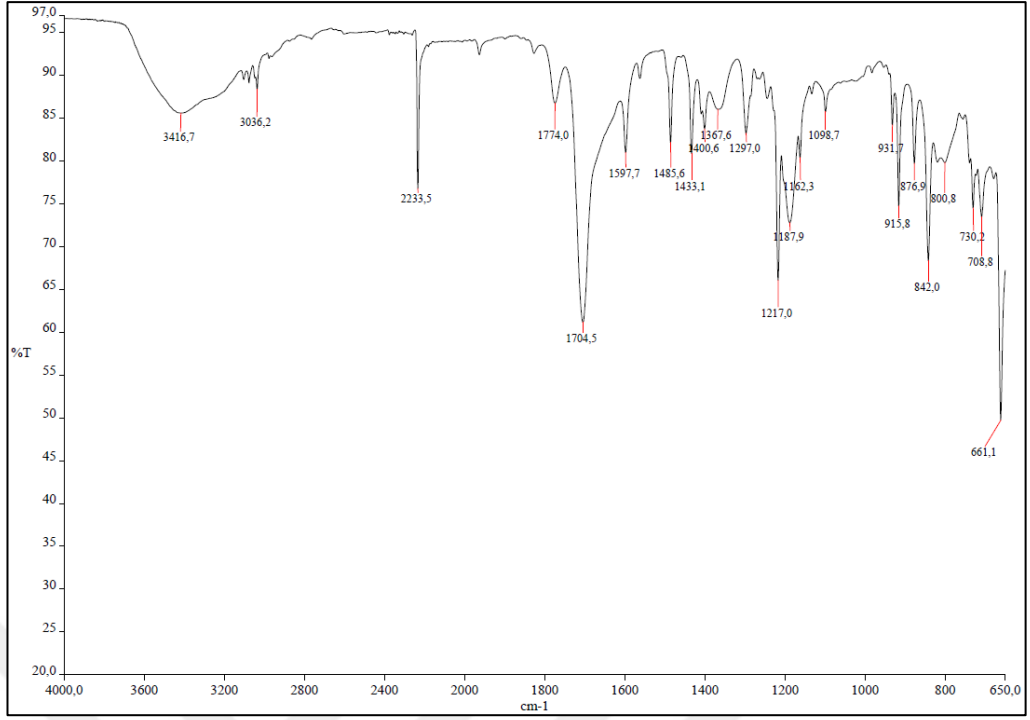
#### 3.1. Tez Kapsamında Sentezlenen Yeni Bileşikler

##### 3.1.1. 4-(bromometil)ftalonitril (1) Sentezi

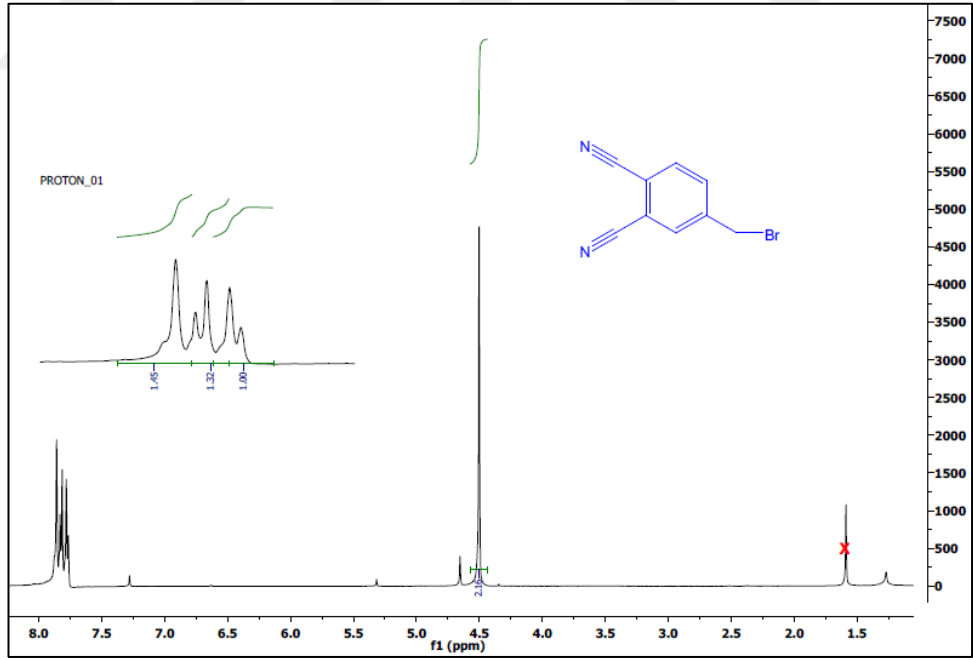


Şekil 3. 1: 1 numaralı maddenin sentez şeması.

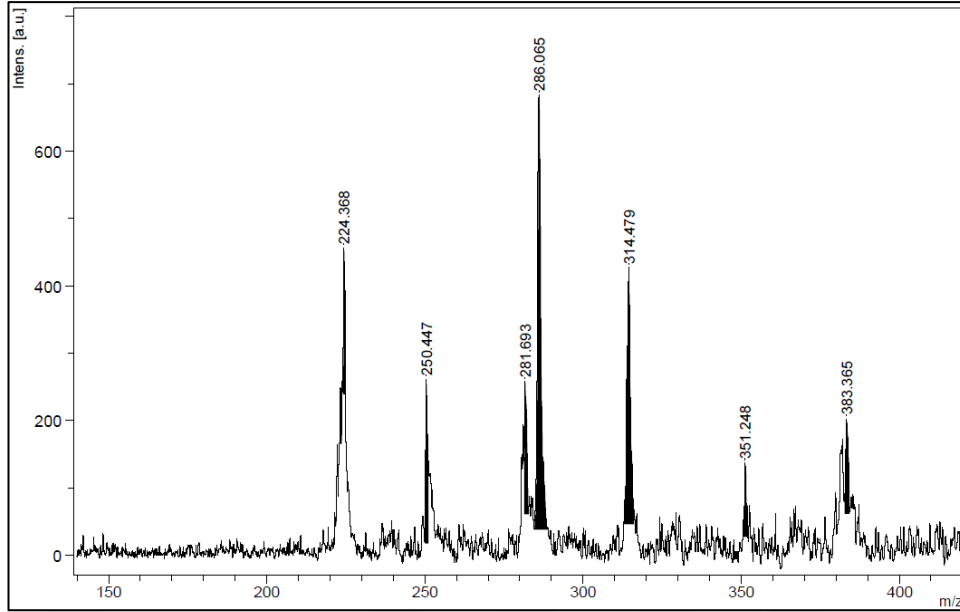
100 mL'lik reaksiyon balonunda argon atmosferinde 4-metilftalonitril (250 mg, 1.76 mmol), NBS (280 mg, 1.57 mmol), benzoilperoksit (20 mg, 0.082mmol) ve 30 mL CCl<sub>4</sub>, 80 °C'de 200 W bir ışık kaynağı ile geri soğutucu altında 5 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup CCl<sub>4</sub> döner buharlaştırıcıda distillendi. Ham ürün diklorometan ile çözülüp su eklenerek ekstraksiyon yapılması sonucunda maddedeki kirlilikler uzaklaştırıldı. Bu ürün 1:1 diklorometan ve hekzan çözücü sisteminde silikajel kolon yapılarak saf olarak elde edildi. Elde edilen verim %70 tir. Maddenin kapalı formülü C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>BrN<sub>2</sub> ve molekül kütlesi ise 221.05 g/mol'dür (Şekil 3.1).



Şekil 3. 2: 1 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.



Şekil 3. 3: 1 numaralı maddeye ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (çözücü CDCl<sub>3</sub>).



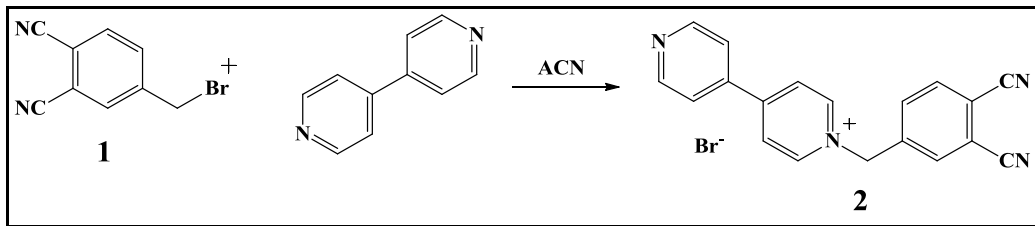
Şekil 3. 4: **1** numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.

FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ), Spektrumda  $3036 \text{ cm}^{-1}$  (aromatik ve alifatik C-H),  $2233 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ),  $1604$  (aromatik C=C) ve  $661 \text{ cm}^{-1}$  de C-Br gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3. 2).

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3-d_1$ ,  $\delta$  ppm), 7.69(ArH), 4,5( $\text{CH}_3$ ) (Şekil 3. 3).

Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde  $224.368 [\text{M}+3\text{H}]^+$  piki yapıyı desteklemektedir (Şekil 3. 4).

### 3.1.2. 1-(3,4-disiyanobenzil)-[4,4'-bipiridin]-1-ium (2) Sentezi

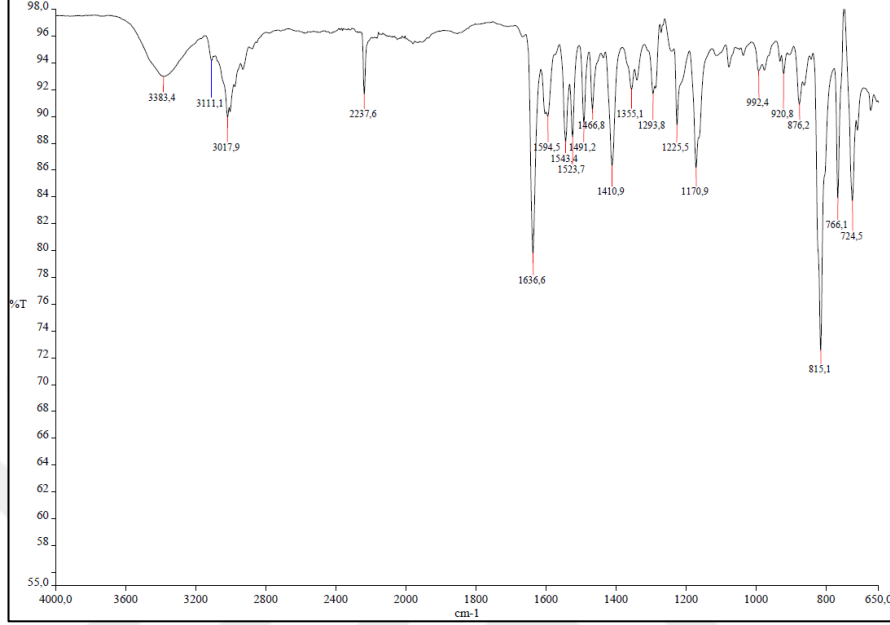


Şekil 3. 5: **2** numaralı maddeye ait sentez şeması.

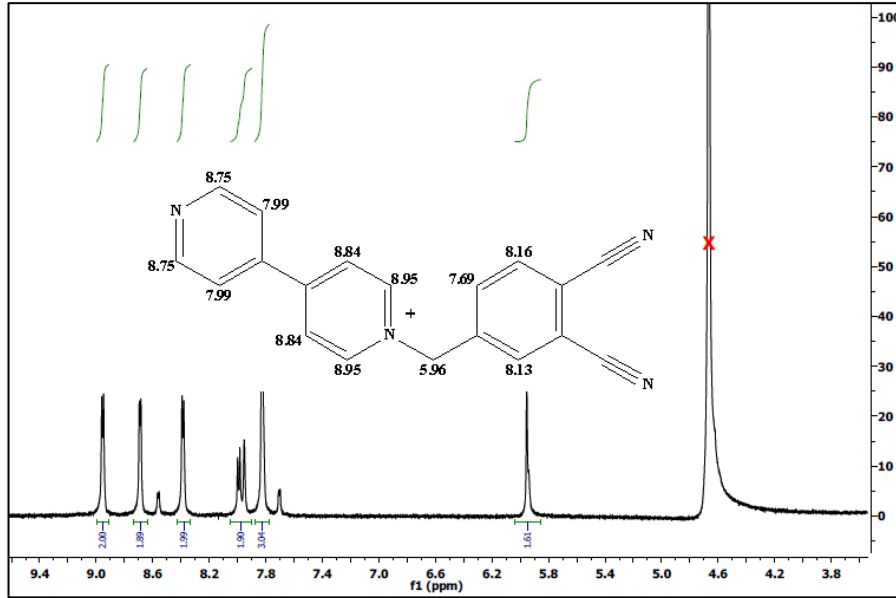
250 mL'lik reaksiyon balonuna 40 mL asetonitril eklendi. Argon atmosferinde 4,4-bipiridin (2.75 g, 0.018mmol) ilave edildi. Reaksiyon  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de geri soğutucu altında karıştırıldı. 4-Bromometilftalonitril (**1**) (500 mg, 2.26 mmol), 40 mL asetonitril ile çözüldü ve kaynayan reaksiyon karışımına yavaş yavaş eklendi ve 24 saat ısıtılarak



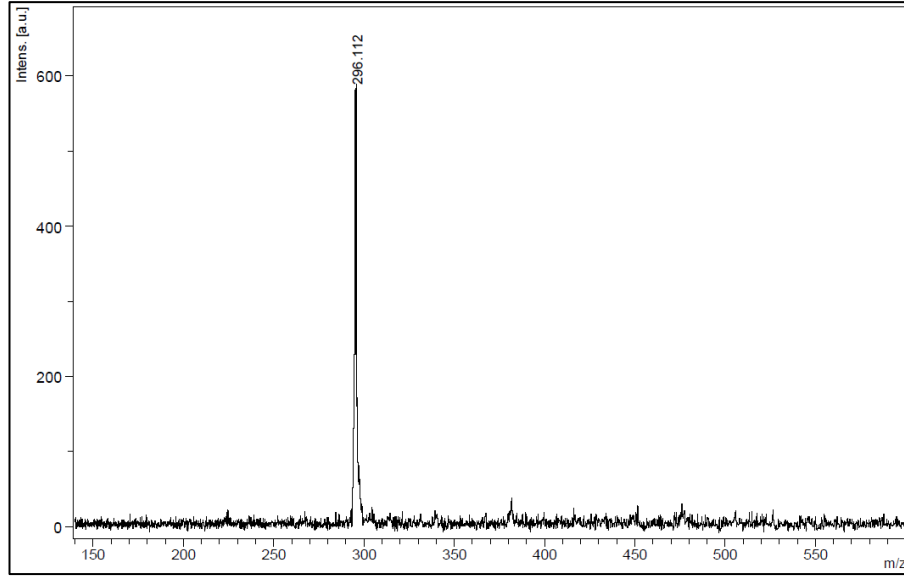
karıştırıldı. Oda sıcaklığında 1 gün bekletilip oluşan çökelti süzülür ve DCM ile yıkandı. Elde edilen maddenin verimi %88 dir. Maddenin kapalı formülü  $C_{19}H_{13}N_4Br$  ve molekül kütlesi 377 g/mol'dür. (Şekil 3.5).



Şekil 3. 6: 2 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.



Şekil 3. 7: 2 numaralı maddeye ait  $^1H$ -NMR spektrumu (çözücü  $d_6$ -DMSO).



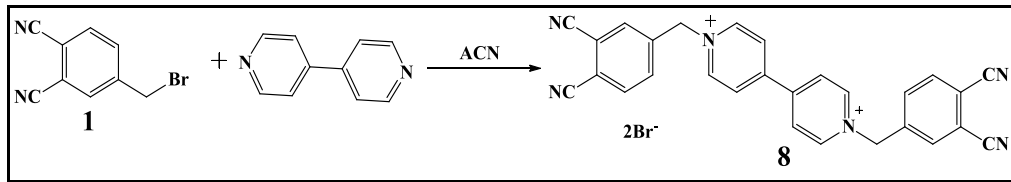
Şekil 3. 8: **2** numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.

FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ), Spektrumda  $3017 \text{ cm}^{-1}$  (aromatik ve alifatik C-H),  $2237 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ),  $1636 \text{ cm}^{-1}$  gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3. 6).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$  ppm), 5.96( $\text{CH}_2$ ), 7.69-8.95(ArH) (Şekil 3. 7).

Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde 296.112' gözlenen  $[\text{M-Br}]$  piki yapıyı desteklemektedir (Şekil 3. 8).

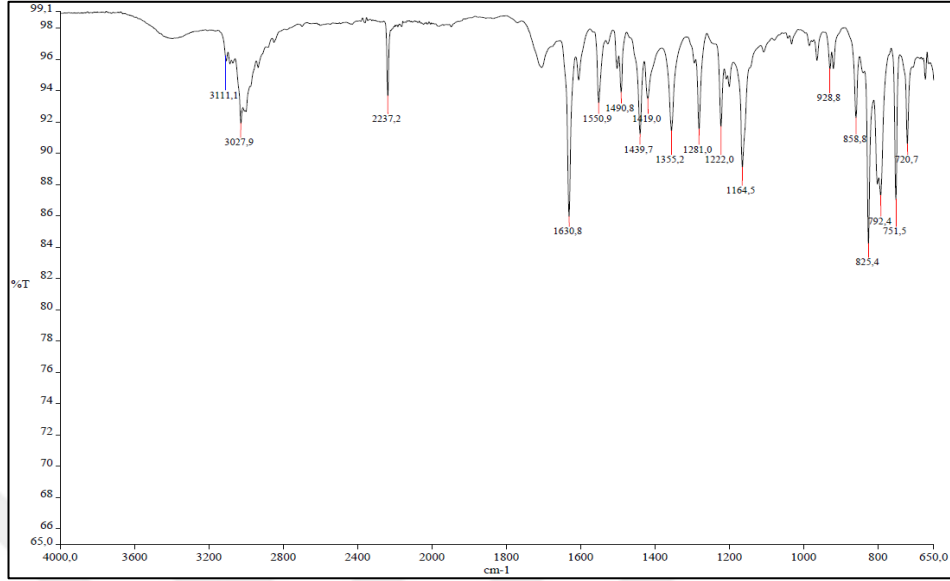
### 3.1.3. 1,1'bis(3,4-disiyanobenzil)-[4,4'-bipiridin]-1,1'diium (**8**) Sentezi



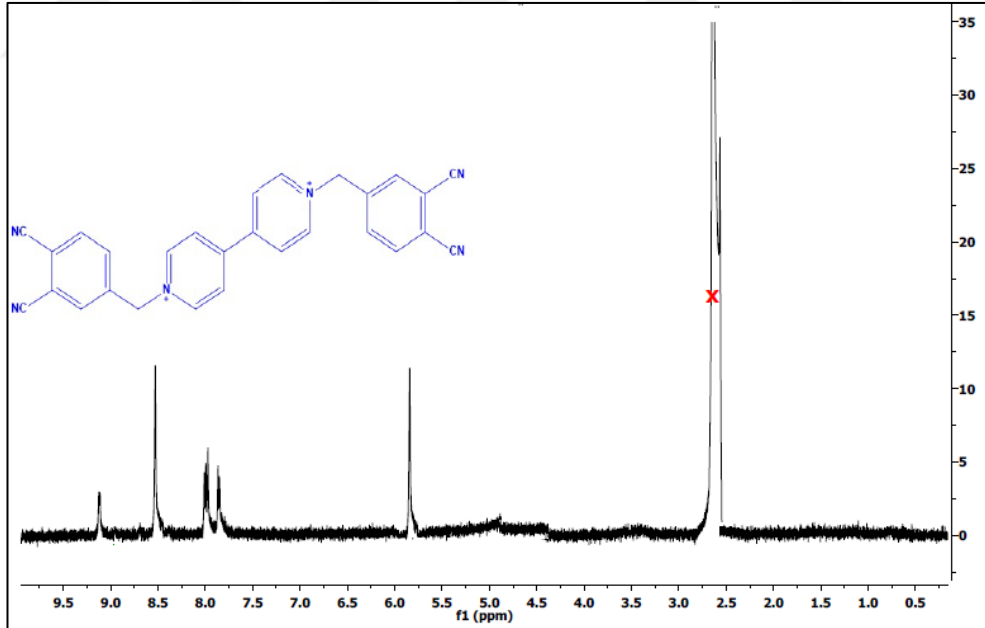
Şekil 3. 9: **8** numaralı maddenin sentez şeması.

100 mL'lik reaksiyon balonuna 10 mL asetonitril eklendi. Argon atmosferinde 4,4-bipiridin (100 mg, 0.64mmol) ilave edildi ve  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de geri soğutucu altında karıştırıldı. 4-bromometilftalonitril (**1**) (707 mg, 3.2mmol) 40 mL asetonitril ile çözüldü ve kaynayan reaksiyon karışımına yavaş yavaş damlatıldı. Karışım 24 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. ACN döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı,

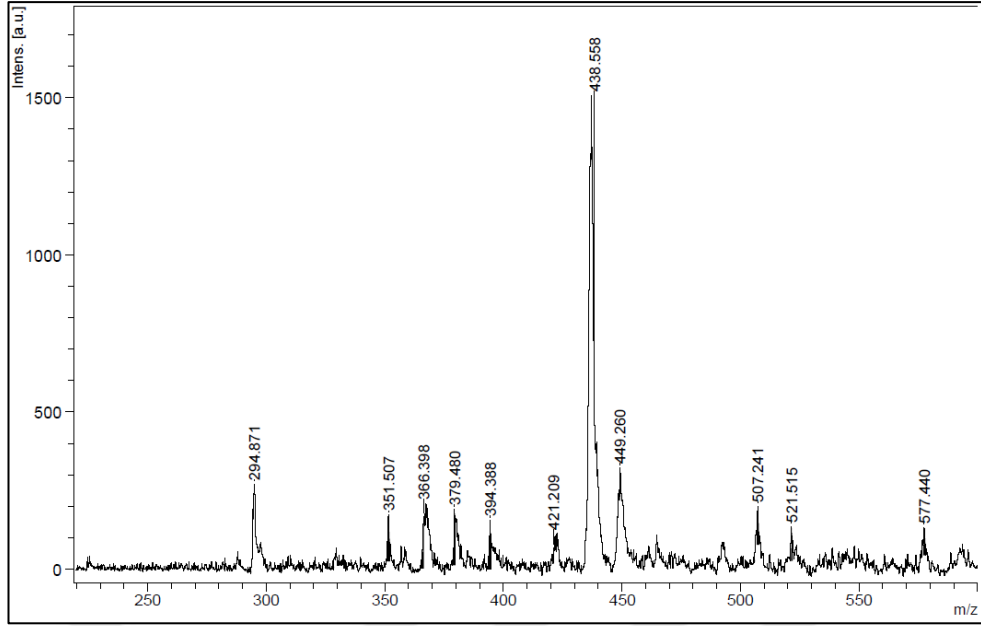
elde edilen katı DCM ile yıkandı ve süzöldü. Verimi %60 tır. Maddenin kapalı formülü  $C_{28}H_{18}N_6Br_2$  ve moleköl kütlesi 598 g/mol'dür (Şekil 3.9).



Şekil 3. 10: 8 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.



Şekil 3. 11: 8 numaralı maddeye ait  $^1H$ -NMR spektrumu.



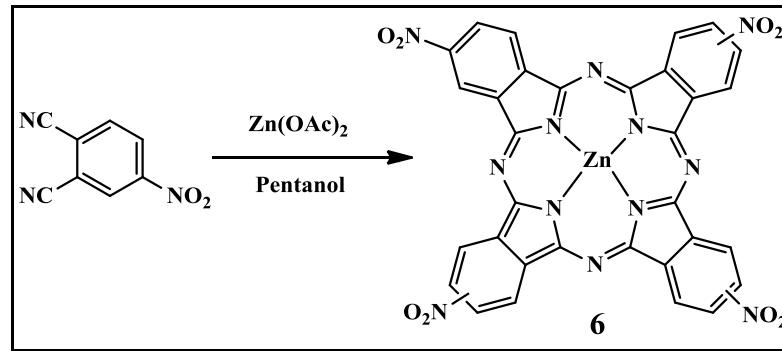
Şekil 3. 12: **8** numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.

FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ), Spektrumda  $3027 \text{ cm}^{-1}$  (aromatik ve alifatik C-H),  $2237 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ),  $1630 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3. 10).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$  ppm), 5.90( $\text{CH}_2$ ), 8-9.2(ArH) (Şekil 3. 11).

Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde 438'de gözlenen  $[\text{M}-2\text{Br}]^+$  piki yapıyı desteklemektedir (Şekil 3. 12).

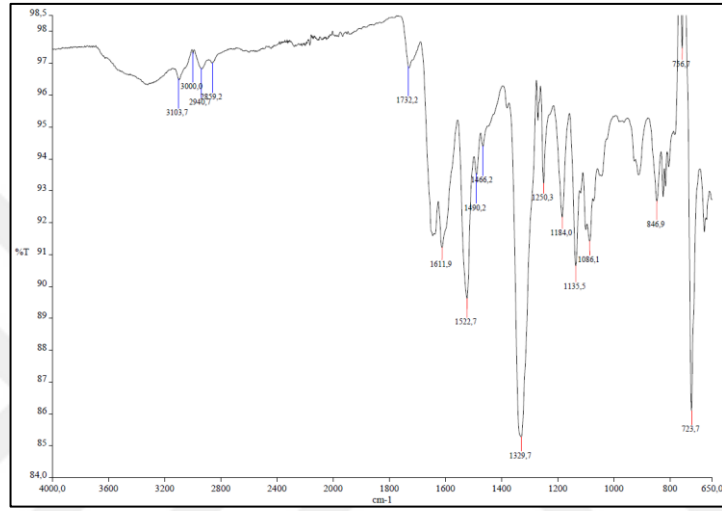
### 3.1.4. Tetranitro-Zn(II)ftalosiyanin (**6**) Sentezi



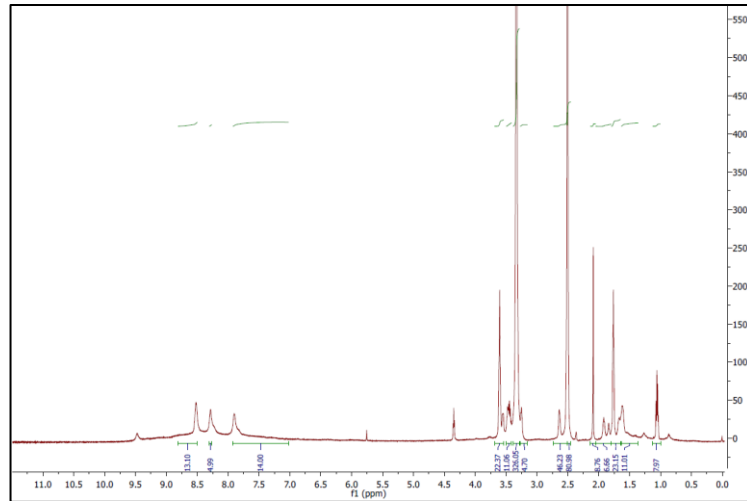
Şekil 3. 13: **6** numaralı maddenin sentez şeması.

10 mL'lik reaksiyon balonuna konulan 4-nitroftalonitril (900 mg, 5.2 mmol),  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (239.6 mg, 1.3mmol) ve 1,5 mL kuru dimetilformamid argon atmosferinde

ısıtılarak karıştırıldı. Maddeler iyice çözüldükten sonra 1-2 damla DBU damlatıldı. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 178°C’de 24 saat karıştırılmaya devam edildi. 24 saat sonra oda sıcaklığında soğutulup *n*-hekzana dökülüp oluşan ftalosiyanın türevi çöktürüldü ve çözücü dekante edilerek katılardan kısmen ayrıldı. Yeşil renkli ürün birçok kez EtOH ilave edilip kaynatıldı ve santrifüj edilerek saflaştırıldı. Verimi %60. Kapalı formülü C<sub>32</sub>H<sub>12</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>Zn olan simetrik ftalosiyanınin molekül kütlesi 757.89 g/mol’dür. (Şekil 3.13).



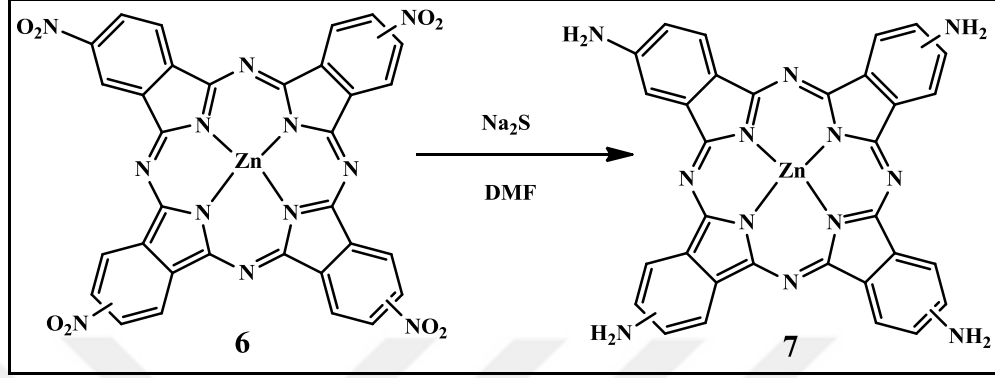
Şekil 3. 14: **6** numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.



Şekil 3.15: **6** numaralı maddeye ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (çözücü *d*<sub>6</sub>-DMSO).

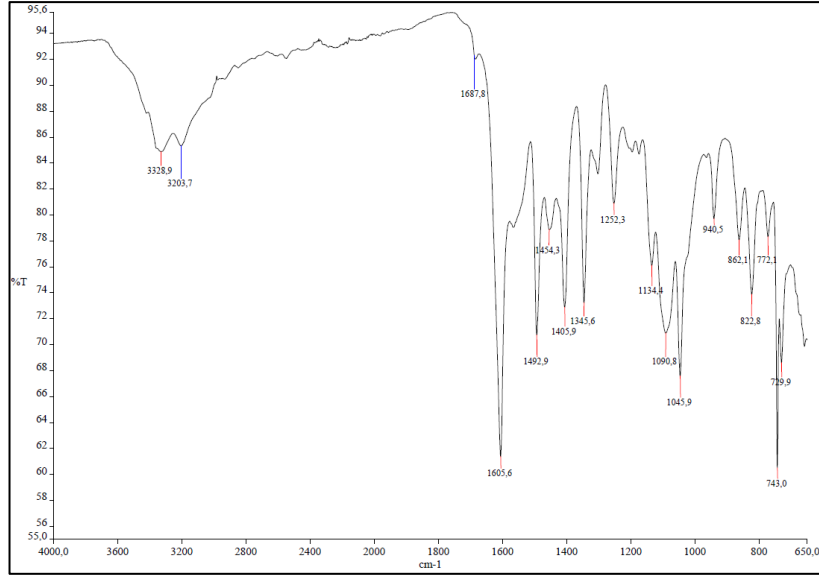
FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ), Spektrumda  $3103 \text{ cm}^{-1}$  Ar C-H ait,  $1611 \text{ (C=C)}$ ,  $1522 \text{ (N-H)}$ ,  $1086 \text{ (C-N)}$  piklerinin gözlenmesi ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3. 14).

### 3.1.5. Tetraamino-Zn(II)ftalosiyanın (7) Sentezi

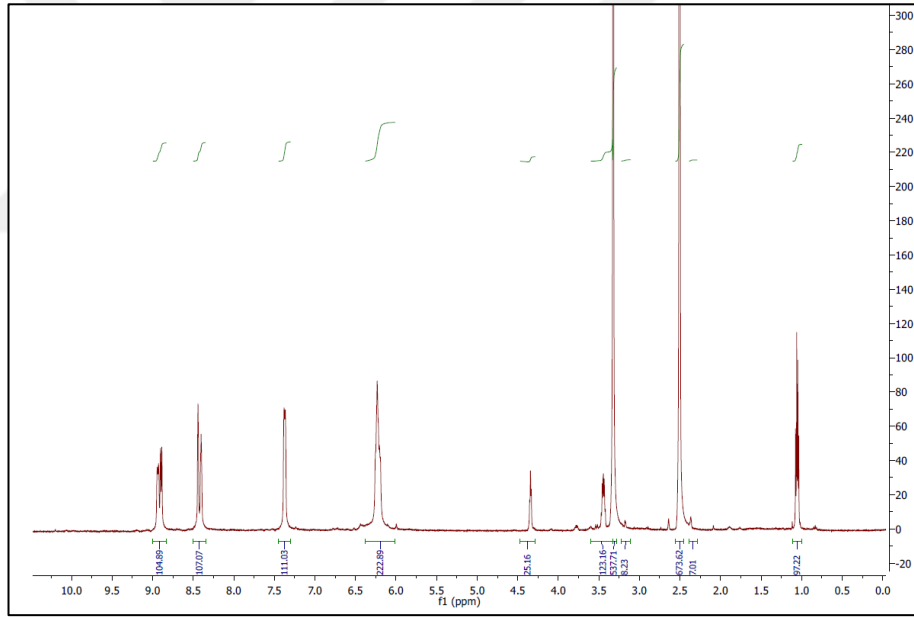


Şekil 3.16: 7 numaralı maddenin sentez şeması.

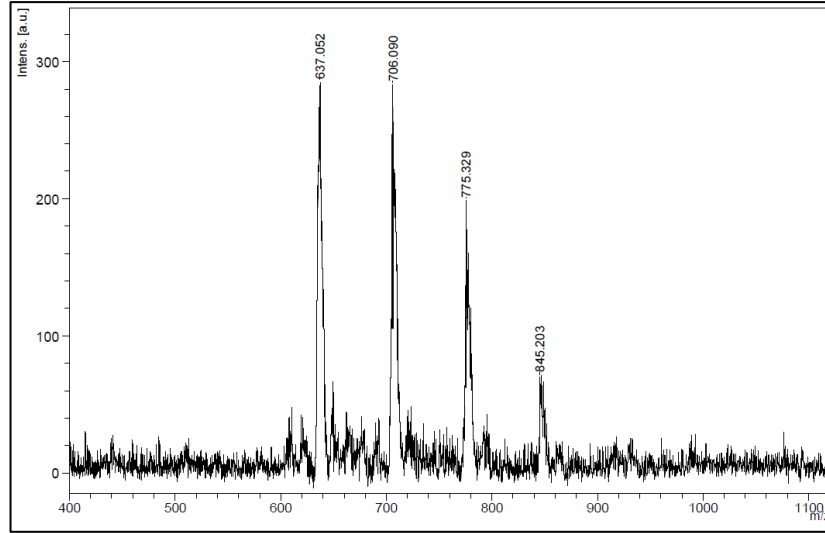
50 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde tetranitro-Zn(II) ftalosiyanın (6) (700 mg, 0.92 mmol), Na<sub>2</sub>S (5 g, 0.06 mol) ve 15 mL DMF eklendi. Reaksiyon 60 °C'de 24 saat karıştırıldı. Bu sürede reaksiyon, TLC ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı 200 mL buzlu suya dökülerek madde çöktürüldü. Suda oluşan çökeltiler santrüjle ayrıldı. Birkaç defa bu işlem tekrarlandı. Ardından 9:1 oranında MeOH/ dietileter karışımıyla santrifüj yapıldı. Son olarak etilasetat ile yıkamıp santrifüj yapıp katılar alındı. Maddenin saflığı TLC ile kontrol edildi (silikajel/ 5:1 DCM / EtOH). Koyu yeşil renkli katı maddenin verimi: %51. Elde edilen simetrik ftalosiyanınin kapalı formülü C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>12</sub>Zn ve molekül kütlesi 637.96 g/mol'dür (Şekil 3.16).



Şekil 3. 17: 7 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.



Şekil 3.18: 7 numaralı maddeye ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (çözücü  $\text{CDCl}_3$ ).



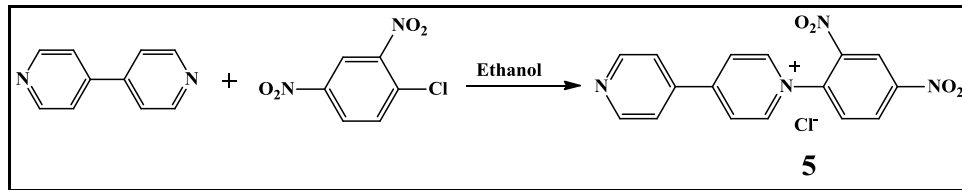
Şekil 3. 19: **7** numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.

FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ), Spektrumda  $3300 \text{ cm}^{-1}$  (N-H),  $1620$ ,  $1345 \text{ cm}^{-1}$  piklerinin gözlenmesi ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3. 17).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  8.93(4H), 8.42 (4H), 7.38 (4H), 6.26 (8NH) (Şekil 3. 18).

Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği (matriks=DHB) kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde  $637.052$  de gözlenen  $[\text{M}]^+$  piki maddenin yapısını desteklemektedir (Şekil 3. 19).

### 3.1.6. N-(2,4-Dinitrofenil)-4,4-bipiridinyumklorit (**5**) Sentezi

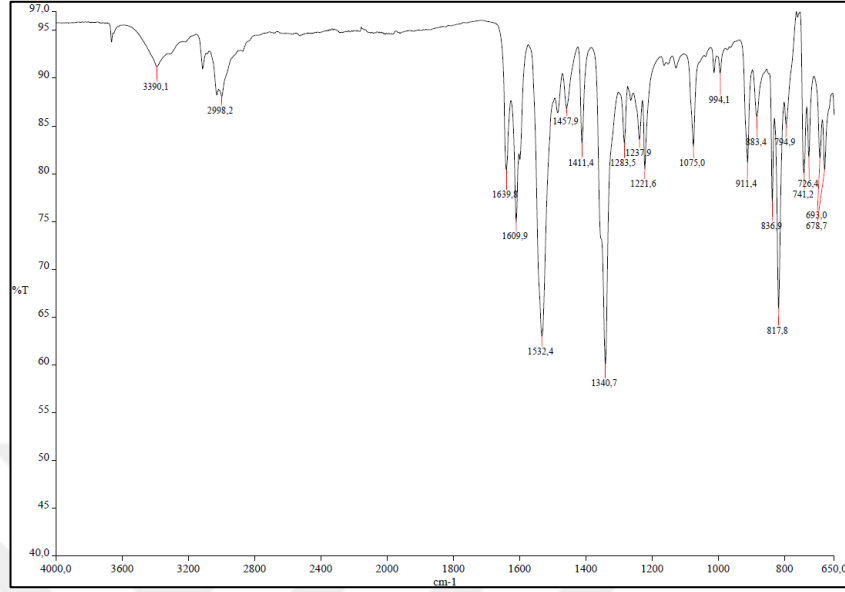


Şekil 3. 20: **5** numaralı maddenin sentez şeması.

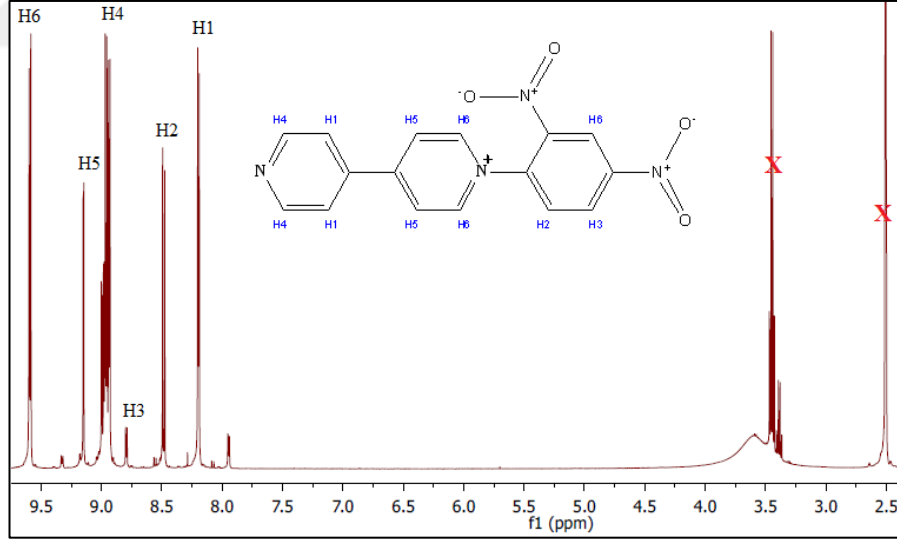
50 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde 4,4-bipiridin (2g, 0.013mmol), 2,4-dinitrofenilklorit (2.6 g, 0.013mmol) ve 25 mL kuru etanol eklendi. 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Ardından oda sıcaklığında soğutuldu. 200-250 mL dietiler eklenip oda sıcaklığında karıştırıldı. Altın renginde çökeltiler elde edilip süzülde ve tekrar dietiler ile yıkandı. Elde edilen maddenin



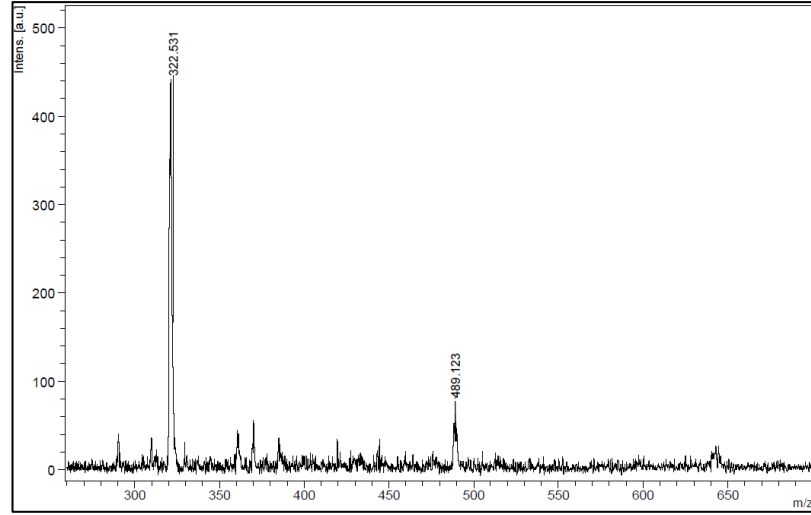
verimi %70 dir. Kapalı formülü  $C_{16}H_{11}N_4O_4Cl$  ve molekül kütlesi 358.5 g/mol'dür (Şekil 3.20).



Şekil 3. 21: 5 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.



Şekil 3. 22: 5 numaralı maddeye ait  $^1H$ -NMR spektrumu (çözücü  $d_6$ -DMSO).

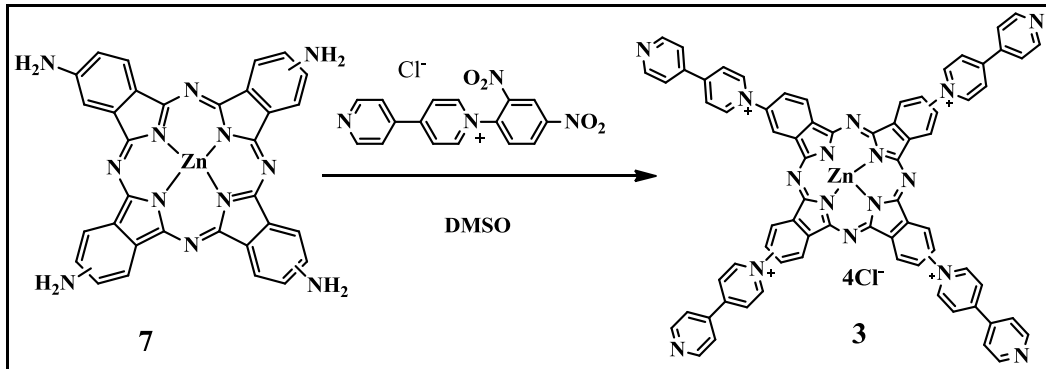


Şekil 3. 23: **5** numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.

FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ), Spektrumda  $1532$  ve  $1340$   $\text{cm}^{-1}$  (N-O),  $1639$  (C=C) gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3. 21).

Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde  $322.531$  de gözlenen  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  pikinin varlığı yapıyı desteklemektedir (Şekil 3. 23).

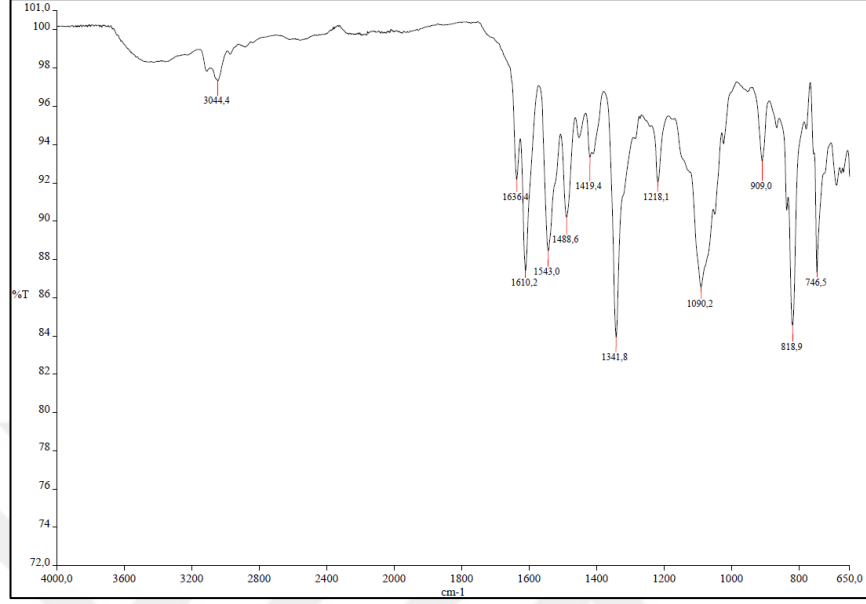
### 3.1.7. 4,4-Bipiridin-süstitüe tetra Zn(II)Pc (**3**) Sentezi



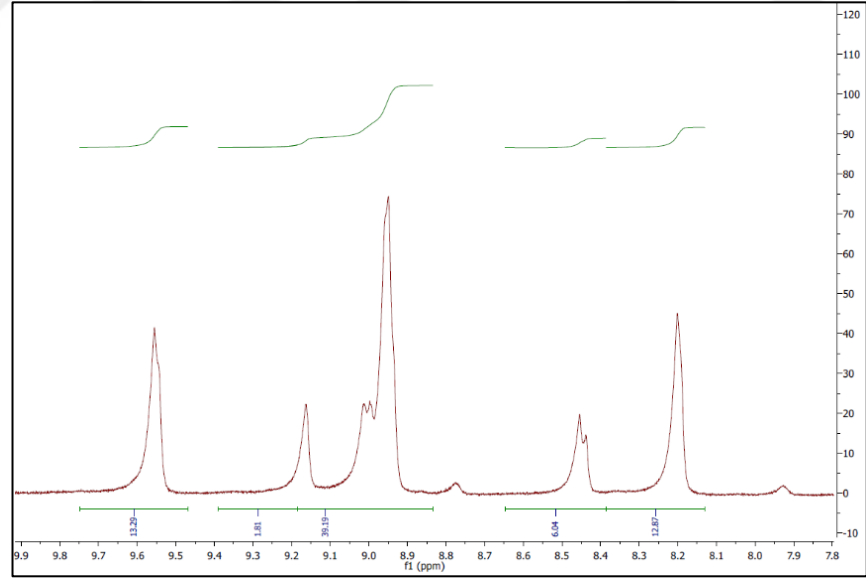
Şekil 3. 24: **3** numaralı maddenin sentez şeması.

10 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde tetraamino-Zn(II) ftalosiyanın (**7**) (50 mg, 0.078mmol), N-(2,4-Dinitrofenil)-4,4-bipiridinyumklorür (**5**) (280 mg, 0.78mmol) ve 2 mL DMSO eklendi. Reaksiyon  $60$   $^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı *n*-hekzana (5 mL) dökülerek çöktürüldü. Çöktüler DCM'da santrifüjlenerek ayrıldı. Bu ürün sırasıyla DCM aseton ve etanol ile yıkanarak santrifüj

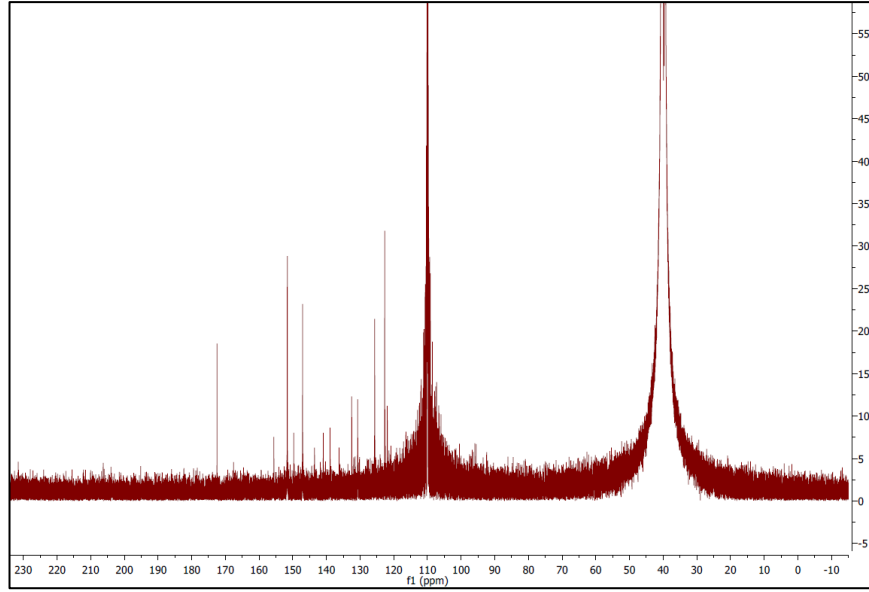
ile ayrıldı. Verim %55 dir. Elde edilen simetrik ftalosiyanınin kapalı formülü  $C_{72}H_{44}N_{16}ZnCl_4$  ve molekül kütlesi 1340.6 g/mol'dür (Şekil 3.24).



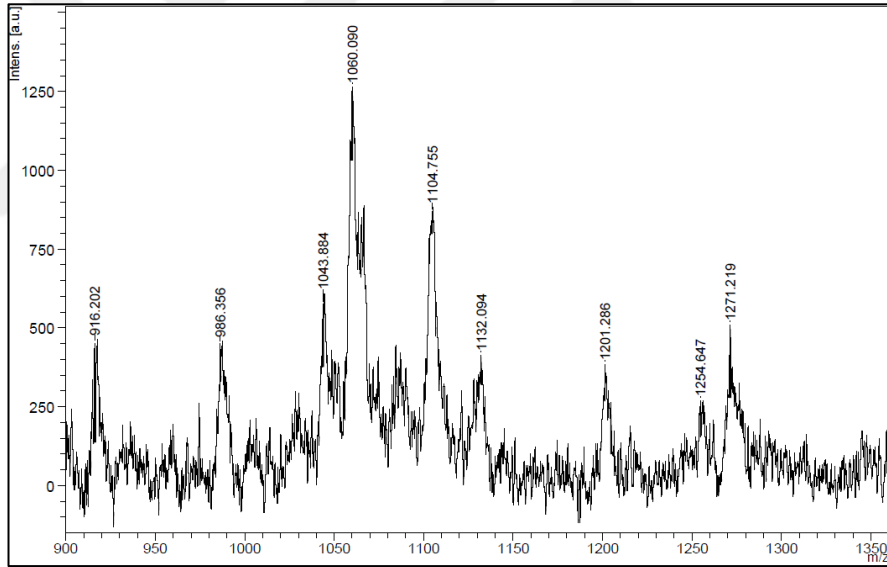
Şekil 3. 25: 3 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.



Şekil 3. 26: 3 numaralı maddeye ait  $^1H$ -NMR spektrumu (çözücü DMSO- $d_6$ ).



Şekil 3. 27: **3** numaralı maddeye ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (çözücü  $\text{DMSO-}d_6$ ).



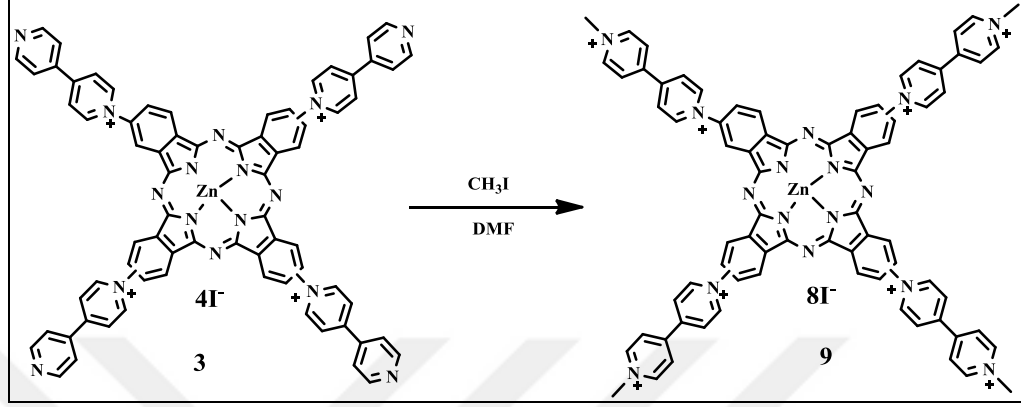
Şekil 3. 28: **3** numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.

FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ), Spektrumda  $1610 \text{ cm}^{-1}$  civarlarında gözlenen pik ( $\text{C}=\text{N}$ ) gerilmelerini,  $1543 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) piklerinin gözlenmesi ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3. 25).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$  ppm), 13.28 (br s, OH) 7.92 (d, 2H, ArH), 7.59 (d, 2H, ArH), 4.41 (s, 1H,  $\text{C}\equiv\text{C-H}$ ) (Şekil 3. 26).

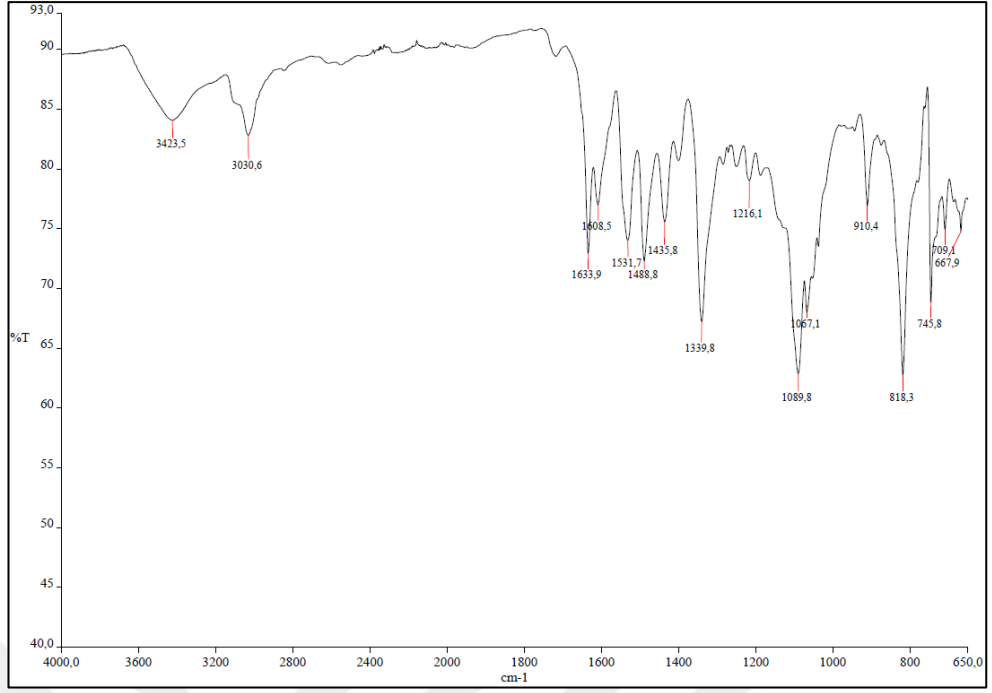
Kütle Spektromu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde  $[M-4Cl]^+$  piki maddenin yapısını desteklemektedir (Şekil 3. 28).

### 3.1.8. 4,4-bipiridinsübstitüetetrametil(Zn)Pc (9) Sentezi

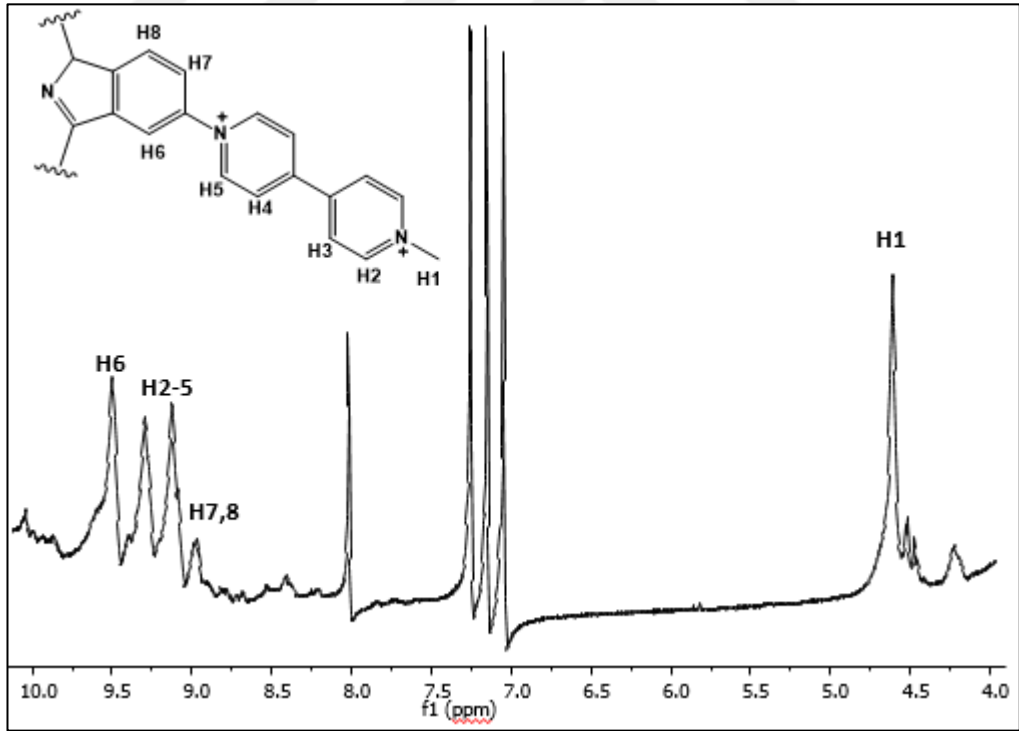


Şekil 3. 29: 9 numaralı maddenin sentez şeması.

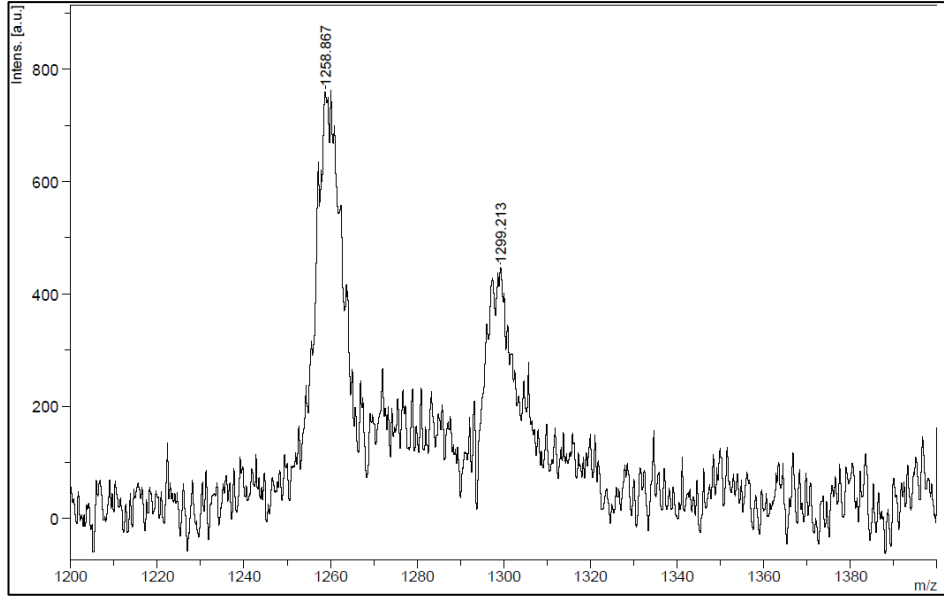
10 mL'lik reaksiyon balonunda argon atmosferinde 3 numaralı Pc (50 mg, 0.042mmol) ve 0.5 mL CH<sub>3</sub>I, 5 mL DMF içinde, oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Ardından madde bir 30 mL heksana dökülüp çöktürüldü. Sırasıyla DCM, aseton ve etanol ile yıkanarak santrifüj yapıldı. Verimi %40 tır. Yeşil katılar elde edildi. Elde edilen maddenin kapalı formülü C<sub>75</sub>H<sub>68</sub>N<sub>16</sub>ZnI<sub>8</sub> ve molekül kütlesi 2273.2 g/mol'dür (Şekil 3.29).



Şekil 3. 30: 9 numaralı maddeye ait FT-IR spektrumu.



Şekil 3. 31: 9 numaralı maddeye ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (çözücü  $\text{DMSO-}d_6$ ).



Şekil 3. 32: **9** numaralı maddeye ait MALDI-MS kütle spektrumu.

FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ), spektrumda  $3030 \text{ cm}^{-1}$  (aromatik C-H),  $1608 \text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $\text{cm}^{-1}$ 'de piklerin gözlenmesi ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3. 30).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm), 4.5(CH<sub>3</sub>), 9-9.5(ArH) (Şekil 3. 31).

Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde 1258 de gözlenen  $[\text{M}-8\text{I}]^+$  piki maddenin yapısını desteklemektedir (Şekil 3. 32).

## 4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

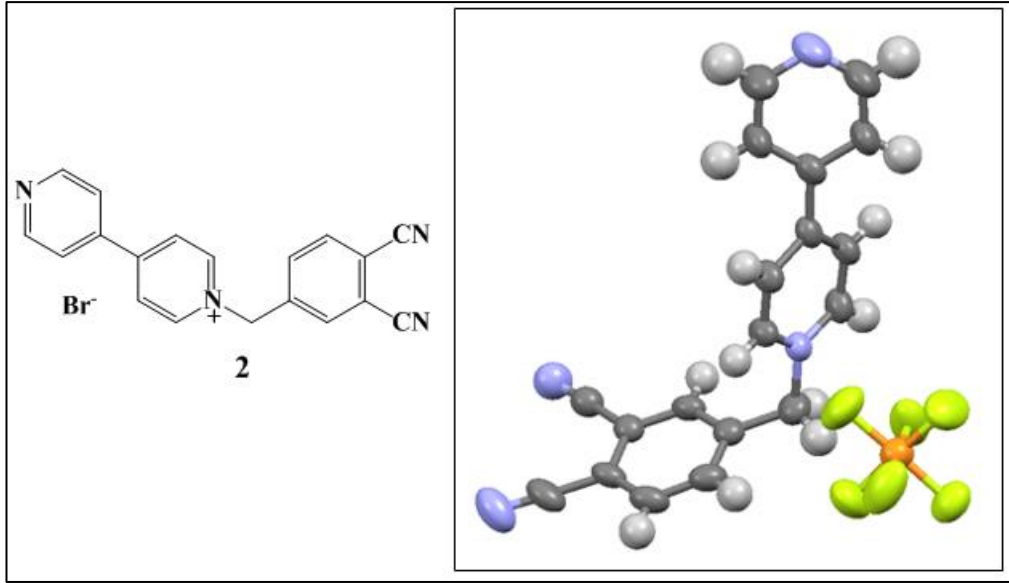
Bu çalışmada Ftalosiyanınler sudaki çözürlükleri katyonik viyolojenler ile sağlandı. Karakterizasyon çalışmaları IR, NMR, UV-Vis, Kütle MALDI-MS gibi spektroskopik yöntemlerle yapıldı. MALDI-MS çalışmasında DHB (2,5-dihidroksibenzoik asit, Mw=154 g/mol) CHCA ( $\alpha$ -siyano-4-hidroksisinnamik asit, Mw= 189 g/mol), DIT (Dithranol, Mw= 226 g/mol) matriksleri kullanılarak ve bazı bileşiklerde ise matriks kullanılmadan kütle spektrumları alındı.

Bu bağlamdan hareketle viyolojen bağlı ftalonitrillerin KB ile etkileşimleri X-Ray çalışmaları; Ftalosiyanınler KB ile etkileşimleri ile IR, NMR çalışmaları yapıldı. En son olarak da UV-Vis yöntemiyle ftalosiyanınler sudaki agregasyonlarının KB ile kırınımı ve ESR ile ftalosiyanınlerin manyetik davranışı incelendi.

### 4.1.Ftalonitrillerin KB ile Etkileşimlerinin Katı Hal Metoduyla İncelenmesi

Viyolojen gruplarının KB ile etkileşimlerini detaylı olarak incelemek için ftalonitril türevlerinin tek kristalleri elde edildi. Öncelikle iyonik karakterli **2** ve **8** nolu ftalonitril türevlerinin çözeltilerinden yavaş buharlaşma yöntemi ile elde edilen beyaz renkli ve iğne formda elde edilen kristallerinden uygun bir tek kristal seçildi ve Bruker APEX II QUAZAR difraktometrede Molibden ( $\lambda= 0.71073 \text{ \AA}$ ) X-ışını kaynağı kullanılarak 120(2) K'de dataları toplandı (Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Tablo 4.1 ve Tablo 4.2).

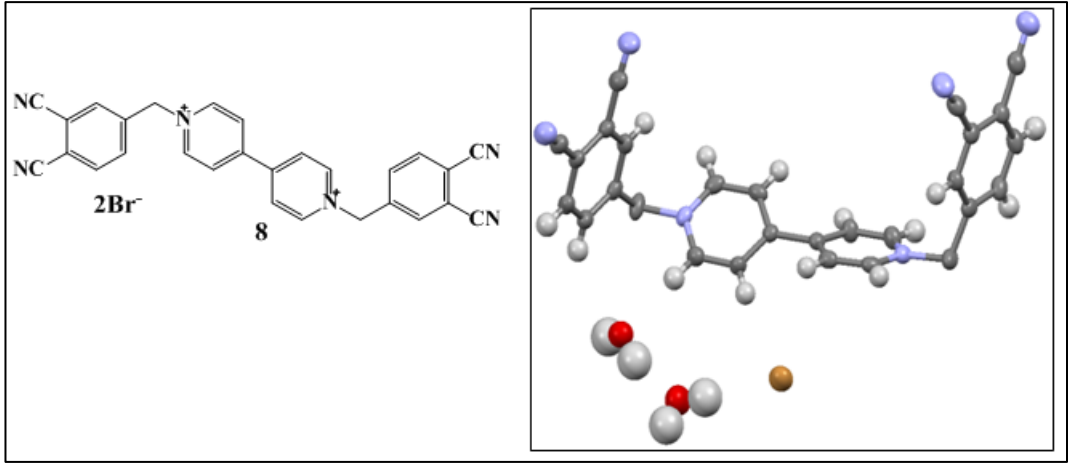




Şekil 4. 1: 2 numaralı ftalonitril bileşiğin moleküler yapısının görüntüsü (gri, mor, sarı, turuncu, beyaz renkli atomlar sırasıyla ( C, N, F, P, H))

Tablo 4. 1: 2 numaralı ftalonitril bileşiminin kristal verileri.

<b>Bileşik</b>	<b>2</b>
<b>Kapalı Formül</b>	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> P
<b>Molekül Ağırlığı (g. mol<sup>-1</sup>)</b>	442.30
<b>Sıcaklık (K)</b>	296(2)
<b>Dalga Numarası (Å)</b>	0.71073
<b>Kristal Sistem</b>	Monoclinic
<b>Uzay Grup</b>	Cc
<b>a (Å)</b>	9.6888(10)
<b>b (Å)</b>	23.608(3)
<b>c (Å)</b>	8.3629(9)
<b>α(°)</b>	90
<b>β(°)</b>	93.931(7)
<b>γ(°)</b>	90
<b>Kristal Boyu (mm)</b>	0.11 x 0.18 x 0.43
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1908.4(4)
<b>Z</b>	4
<b>ρ<sub>calcd</sub> (g. cm<sup>-3</sup>)</b>	1.539
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.215
<b>F(000)</b>	896
<b>θ (°)</b>	2.99 - 24.99
<b>h/k/l</b>	-11<=h<=11, -28<=k<=28, -9<=l<=9
<b>Toplanan Yansımalar</b>	14340
<b>Bağımsız Yansımalar</b>	3346 [R(int) = 0.0975]
<b>Data / parametreler</b>	3346 / 2 / 271
<b>F<sup>2</sup></b>	1.067
<b>Final R [I &gt; 2σ(I)]</b>	R1 = 0.0579, wR2 = 0.1470
<b>R (bütün datalar)</b>	R1 = 0.0825, wR2 = 0.1598
<b>En büyük dif. pik ve derinlik (e. Å<sup>-3</sup>)</b>	0.351 -0.272



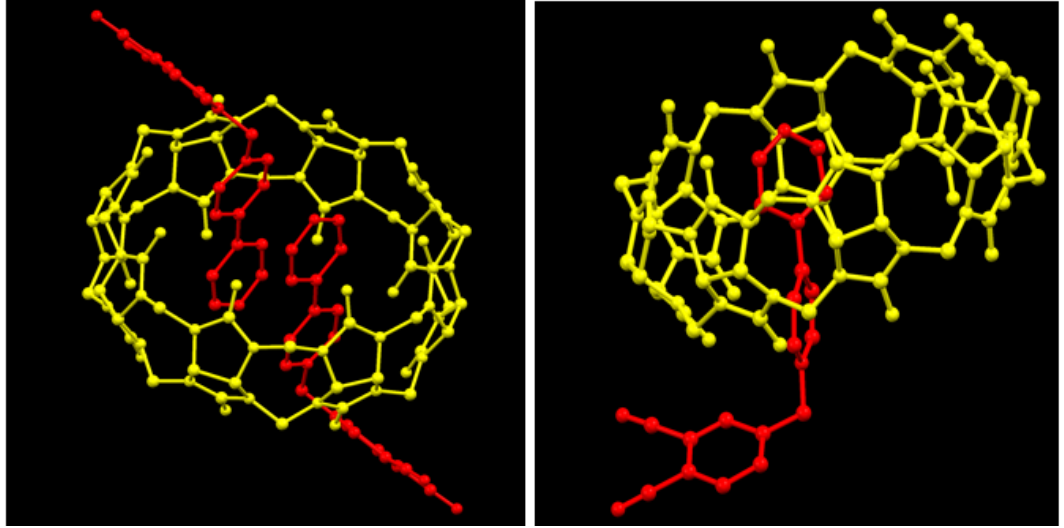
Şekil 4. 2: **8** numaralı ftalonitril bileşiğinin moleküler yapısının görüntüsü (gri, mor, sarı, turuncu, kırmızı, beyaz renkli atomlar sırasıyla, C, N, Br, O, H)



Tablo 4. 2: 8 numaralı ftalonitril bileşiminin kristal verileri.

<b>Bileşik</b>	<b>8</b>
<b>Kapalı Formül</b>	$C_{28}H_{20}Br_2N_6O_3$
<b>Molekül Ağırlığı (g. mol<sup>-1</sup>)</b>	648.32
<b>Sıcaklık (K)</b>	296(2)
<b>Dalga Numarası (Å)</b>	0.71073
<b>Kristal Sistem</b>	Monoclinic
<b>Uzay Grup</b>	$C_2/c$
<b>a (Å)</b>	20.0978(13)
<b>b (Å)</b>	14.0965(9)
<b>c (Å)</b>	11.4956(7)
<b>α(°)</b>	90
<b>β(°)</b>	122.713(3)
<b>γ(°)</b>	90
<b>Kristal Boyu (mm)</b>	0.18 x 0.21 x 0.51
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2740.2(3)
<b>Z</b>	4
<b>ρ<sub>calcd</sub> (g. cm<sup>-3</sup>)</b>	1.571
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	3.000
<b>F(000)</b>	1296
<b>θ (°)</b>	3.27 - 25.00
<b>h/k/l</b>	-23 ≤ h ≤ 23, -16 ≤ k ≤ 16, -13 ≤ l ≤ 13
<b>Toplanan Yansımalar</b>	11579
<b>Bağımsız Yansımalar</b>	2403 [R(int) = 0.0591]
<b>Data / parametreler</b>	2403 / 3 / 186
<b>F<sup>2</sup></b>	1.044
<b>Final R [I &gt; 2σ(I)]</b>	R1 = 0.0537, wR2 = 0.1543
<b>R (bütün datalar)</b>	R1 = 0.0715, wR2 = 0.1625
<b>En büyük dif. pik ve derinlik (e. Å<sup>-3</sup>)</b>	0.746 -0.750

Ftalonitril (2) ve KB ile etkileşimlerini belirleyebilmek için ftalonitril suda çözüldü ve kükürbituril (KB[8]) eklendi. Zaman içinde suyun buharlaşmasıyla kristaller elde edildi. KB[8] büyük hacmi nedeniyle iki tane bileşik alabilecek kapasiteye sahiptir. İyon-dipol etkileşimi sayesinde pozitif gruplar bulunduran ftalonitril türevlerinin vivotojenleri KB[8] içine tek veya iki tane girebilmektedir. Yapılar incelendiğinde ftalonitrile ait katyonik piridinin kükürbiturilin karbonil grubu ile iyon-dipol etkileşimine girdiği ve vivotojenin hidrofobik gövdesinin yine hidrofobik olan kükürbiturilin iç boşluğunda bulunduğu görülmektedir. Ayrıca her bir kükürbituril girişi sadece bir tane katyonik grup alabildiğinden dolayı ikinci katyonik grup ilk ftalonitril ters yönünden kükürbituril ile etkileşime girmiştir (Şekil 4.3).

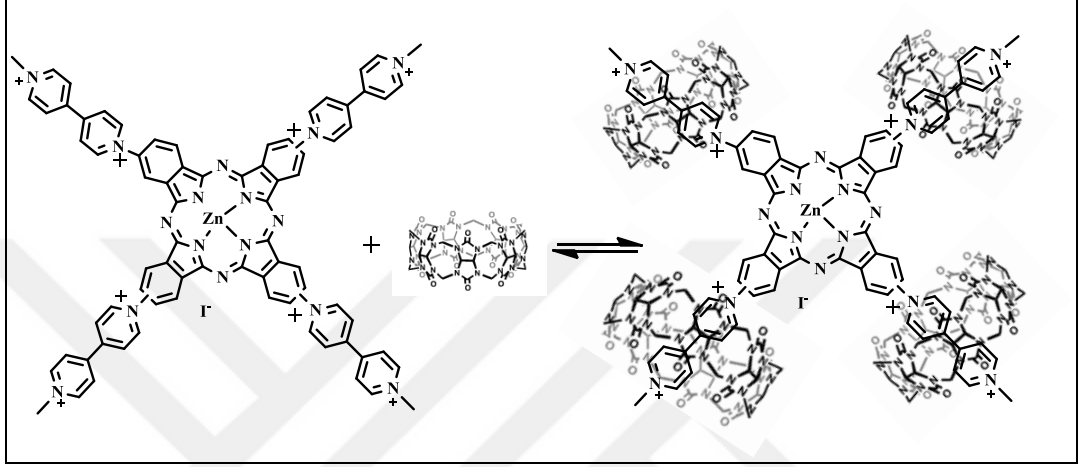


Şekil 4. 3: a) KB[8] in ikili olarak b) tekli ftalonitril (2) ile etkileşimleri.

Özet olarak tasarlanan ftalonitril türevlerinin kükürbiturillerle istenilen supramoleküler etkileşimlere girebildiği X-Işını Kırınımı metoduyla anlaşılmıştır.

## 4.2.Ftalosiyeninlerin Kükürbitürillerle Supramoleküler Etkileşimleri

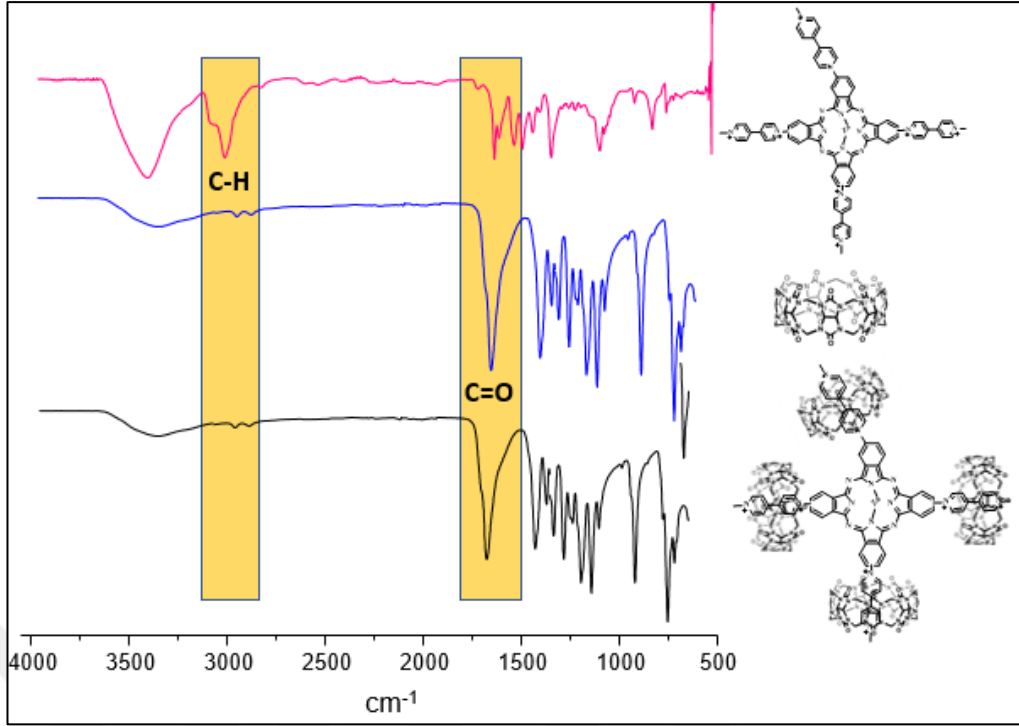
Ftalosiyeninlerin kükürbitürillerle etkileşimleri IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve UV-Vis ve ESR çalışmalarıyla da incelenmiştir.



Şekil 4. 4: Metilli Pc ve KB[7] etkileşimi.

### 4.2.1.Ftalosiyeninlerin Kükürbitürillerle Supramoleküler Etkileşimlerinin IR Yöntemi ile İncelenmesi

Ftalosiyenin **9** ve KB[7] suda çözüldü ve birbirleriyle etkileşime girmeleri sağlandı. Daha sonra bu karışıma  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ilave edilerek ftalosiyenin üzerindeki  $-\text{Cl}^-$  anyon grupları  $-\text{PF}_6^-$  ile değiştirildi. Böylelikle ftalosiyenin ve dolayısıyla Pc-KB[7] nin sudaki çözünürlükleri ortadan kaldırılmış oldu, oluşan çökeltiler santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra ftalosiyenlerle etkileşime girmemiş olan KB[7] nin fazlasını uzaklaştırmak için katı çökelti su ile 3 defa yıkandı. Pc-KB[7] kurutulduktan sonra IR spektrumu alındı. 3 maddenin IR spektrumları birlikte incelendiğinde kükürbitüril ilavesiyle C=O karbonil pikleri ve ftalosiyindeki metillerden kaynaklanan C-H alifatik pikleri gözlemlendi (Şekil 4.5). Metilli Pc'de karbonil piklerinin olmayıp karışımda bu piklerin meydana gelmesi KB[7] ile metilli ftalosiyenin etkileşime girdiğinin göstergesidir.

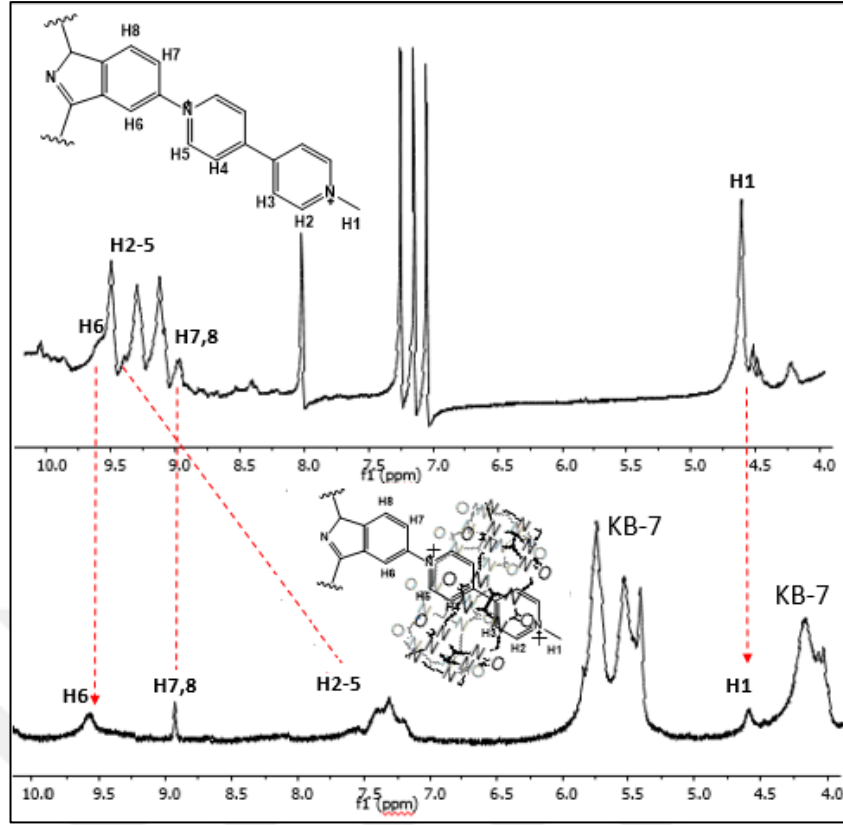


Şekil 4. 5: Metilli Pc (9) ve Metilli Pc (9) + KB[7] IR spektrumu.

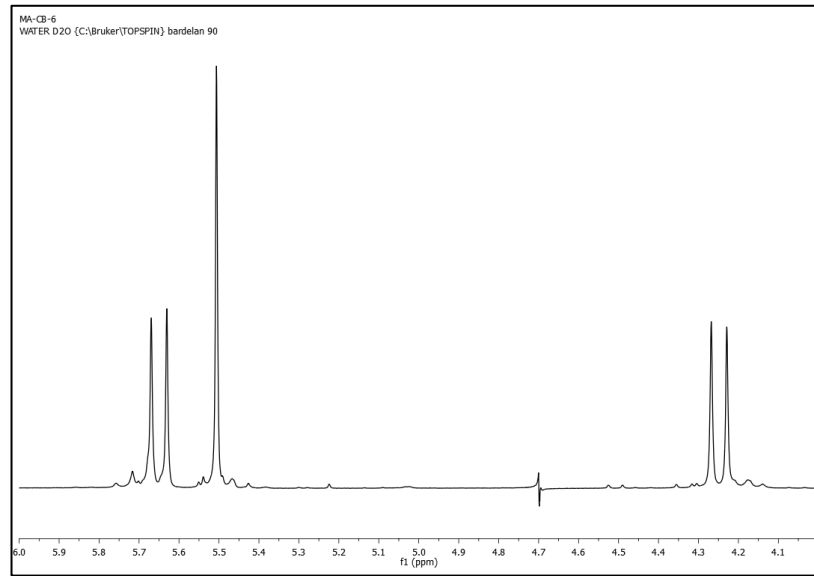
#### 4.2.2. Ftalosiyanın Kükürbitürillerle Supramoleküler Etkileşimlerinin NMR Yöntemi ile İncelenmesi

Ftalosiyanın kükürbitüriller ile etkileşimi  $^1\text{H-NMR}$  metoduyla kolaylıkla takip edilebilir. Yapılan bütün denemelere rağmen hem tetra süstitüe ftalosiyanın izomer karışımı olması ayrıca yapılarındaki kationik gruplardan ötürü  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları istenilen kalitede elde edilememiştir. Buna rağmen eldeki veriler ftalosiyanın kükürbitürillerle etkileşime girdiğini göstermek için yeterlidir.

$^1\text{H-NMR}$  analizleri iki farklı çözücü içerisinde yapılmıştır. İlk analiz  $d_6\text{-DMSO}$  içerisinde yapılmıştır. Metilli Pc (9) nin  $^1\text{H-NMR}$  analizi beklendiği ftalosiyanine ait aromatik ve alifatik protonlara ait pikleri göstermektedir.



Şekil 4. 6: Metilli Pc (9) ve Metilli Pc (9) + KB[7]  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (çözücü  $d_6$ -DMSO).

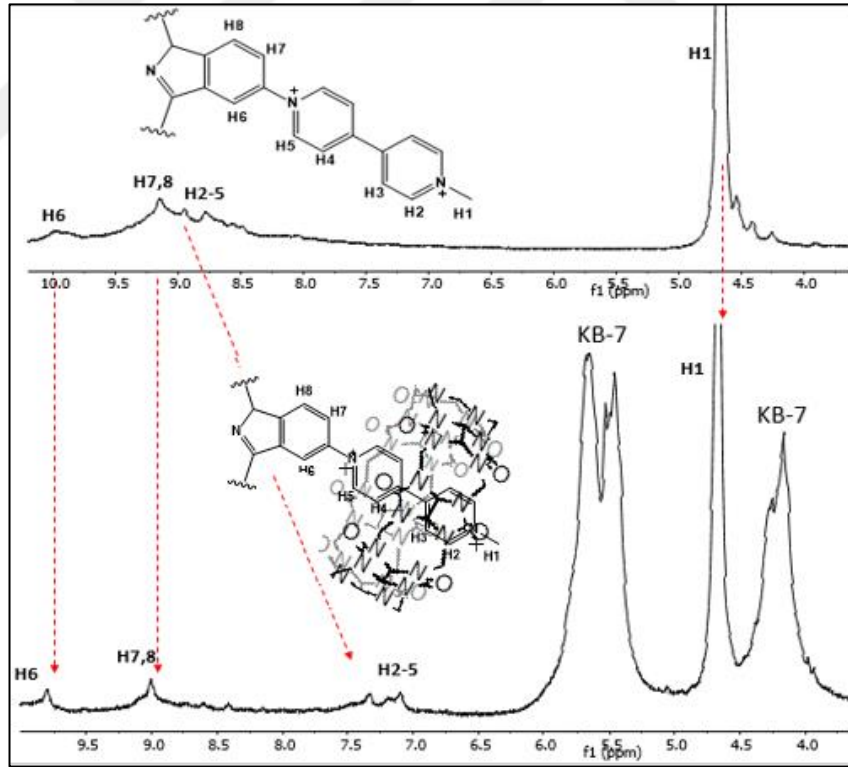


Şekil 4. 7: KB[7] nin sudaki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

Daha sonra ise Metilli Pc (9) ve KB[7] nin etkileşimini gösterebilmek için sadece suda çözünebilir KB[7] nin DMSO da çözünebilir hale getirilmesi gerekmektedir. Bu



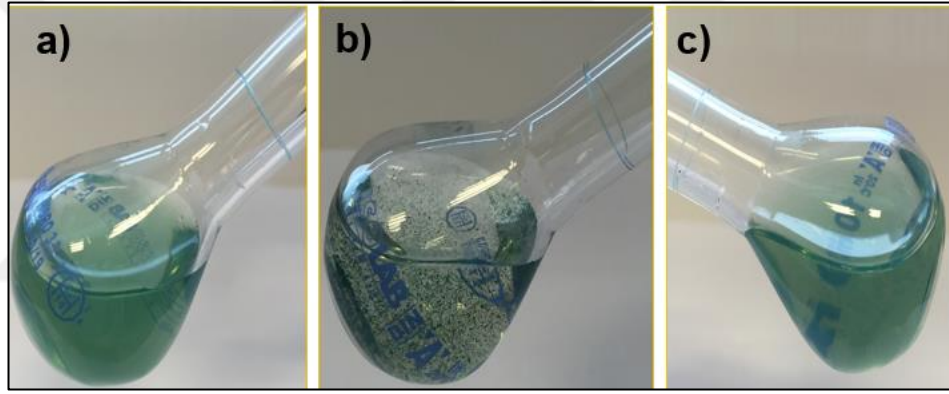
da daha önce IR spektrumu alırken kullanmış olduğumuz anyon değişimiyle sağlanmıştır. Pc-KB[7] etkileştirildikten sonra  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ilave edilerek ftalosiyanın üzerindeki  $-\text{Cl}^-$  anyon grupları  $-\text{PF}_6^-$  ile değiştirildi.  $-\text{PF}_6^-$  anyonu sudaki çözünürlüğü ortadan kaldırırken organik solventlerki çözünürlüğü artırmaktadır. Bu örnekte KB[7] ftalosiyanın ile etkileşime girdiği için organik solventte çözünür hale getirilmiştir. Aksi halde KB[7] tek başına hiçbir organik solventte çözünemez. Elde edilen Pc-KB[7] katı ürünü kurutulduktan sonra  $\text{DMSO}-d_6$  içerisinde  $^1\text{H}$ -NMR analizi yapılmıştır.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ile Pc ve KB nin etkileşimi iki şekilde ispatlanmıştır. Öncelikle KB protonlarına ait piklerin  $\text{DMSO}-d_6$  içerisinde alınmış bir spektrumda görülüyor olması KB nin Metilli Pc (9) ile etkileşime girerek organik bir çözücünde çözünebildiğinin göstergesidir. İkinci olarak ise, KB ile etkileşime giren viyolojen grubuna ait aromatik piklerindeki kayma, bu grubun supramoleküler etkileşime girdiğinin en açık bir ispatı olarak kabul edilebilir. Daha sonra aynı analiz bu sefer  $\text{D}_2\text{O}$  içerisinde tekrarlanmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4. 8: Metilli Pc (9) ve Metilli Pc (9) + KB[7]  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (çözücü  $\text{D}_2\text{O}$ ).

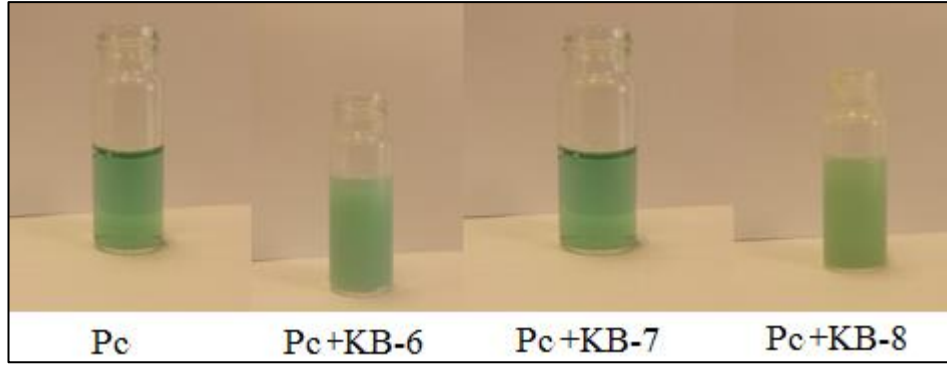
### 4.3. UV-Vis Çalışmaları

Ftalosiyanimlerin kükürbitüriller olan etkileşimleri ve sudaki agregasyon kırılım testleri UV-Vis çalışmalarlarıyla da belirlendi. Çözücü olarak su ve DMSO kullanılarak UV-Vis spektrumlarındaki değişimler incelendi. 3 Numaralı Pc suda çözünmemektedir. Fakat zaman geçtikçe ftalosiyanim molekülleri arasında oluşan agregasyona bağlı olarak bir süre sonra (1 gün) su içinde ftalosiyanimlerin çöktüğü gözle görülebilmektedir. 3 ün sudaki çözeltisine KB[7] ilave edildiğinde 1 gün sonra bile çözünürlüğün devam ettiği belirlenmiştir. Bu da KB[7] yaratmış olduğu supramoleküler etkileşim sayesinde ftalosiyanim molekülleri arasındaki agregasyonlar kırılır ve suda çözünürlük sağlanır (Şekil 4.9).



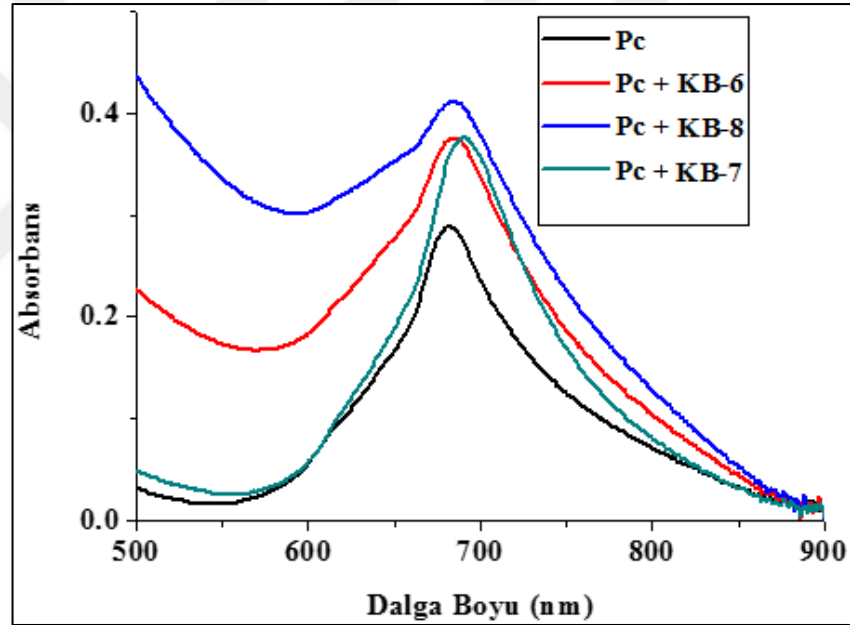
Şekil 4. 9: 3 numaralı Pc'nin KB[7] etkileşimine bağlı suda çözünürlük değişimi  
Suda b)1 gün sonra c) KB[7] eklenmiş

UV-Vis çalışmalarına başlamadan önce bizim elde ettiğimiz ftalosiyanimlerle en iyi etkileşime girebilen kükürbitürilin seçilmesi gerekmektedir. Bilinen en yaygın kükürbitüriller olan KB[5], KB[6], KB[7] ve KB[8] arasından viyolojen grubu ile etkileşebilecek kadar büyük iç boşluğa sahip olanlar KB[6], KB[7] ve KB[8] dir. Bunlar arasında ise sadece KB[7] nin suda 2mM a kadar çözünürlüğe sahiptir. Hem KB[6] hemde KB[8] nin suda çözünürlüğü yoktur ve anca suda çözünabilen ftalosiyanimlerle etkileşime girerek suda çözünürlük kazanabilirler. Şekil 4.10 incelendiğinde Pc-KB[6] ve Pc-KB[8] in sulu çözeltilerinin saydam olmadığı ve sağlıklı bir UV-Vis çalışması yapılamıyacağı görülmektedir.



Şekil 4. 10: 3 numaralı Pc'nin kükürbiturillerle etkileşimi.

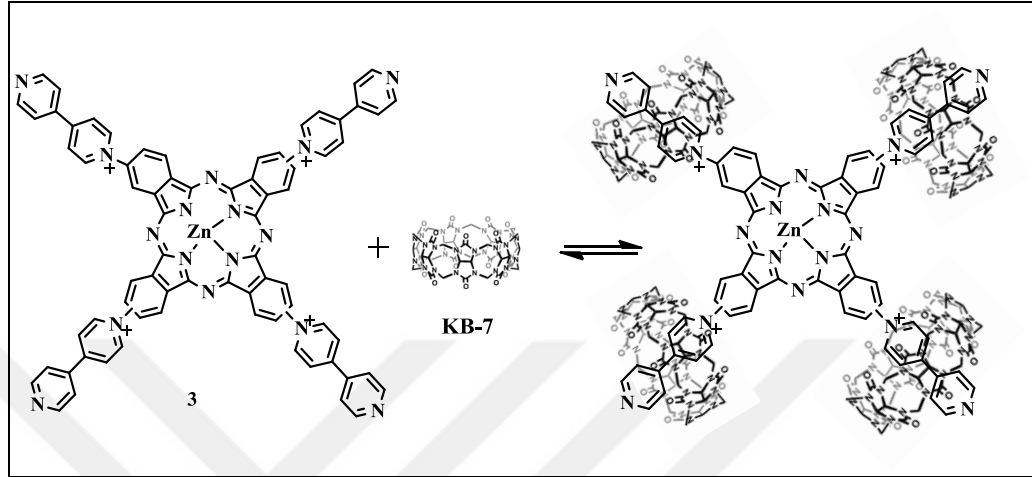
UV-Vis çalışmalarında da benzer durumlar gözlenmiş ve bu çalışmaya en uygun olan kükürbiturilin KB[7] olduğu verilerden anlaşılmaktadır (Şekil 4.11).



Şekil 4. 11: 3 numaralı Pc ve KB[6], KB[7], KB[8] bileşikleri ile etkileşimlerine ait UV-Vis spektrumu ( $1 \times 10^{-5}$  M).

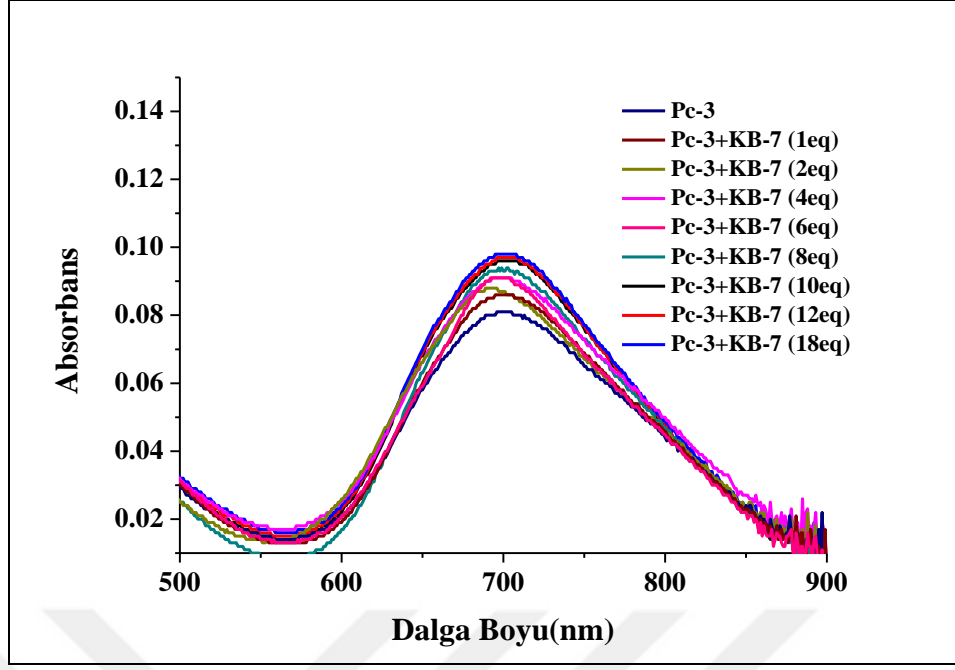
### 4.3.1. 3 Numaralı Pc UV-Vis Çalışmaları

3 Numaralı ftalosiyenin türevinin KB[7] ile etkileşimi şematik olarak Şekil 4.12 de verilmiştir.

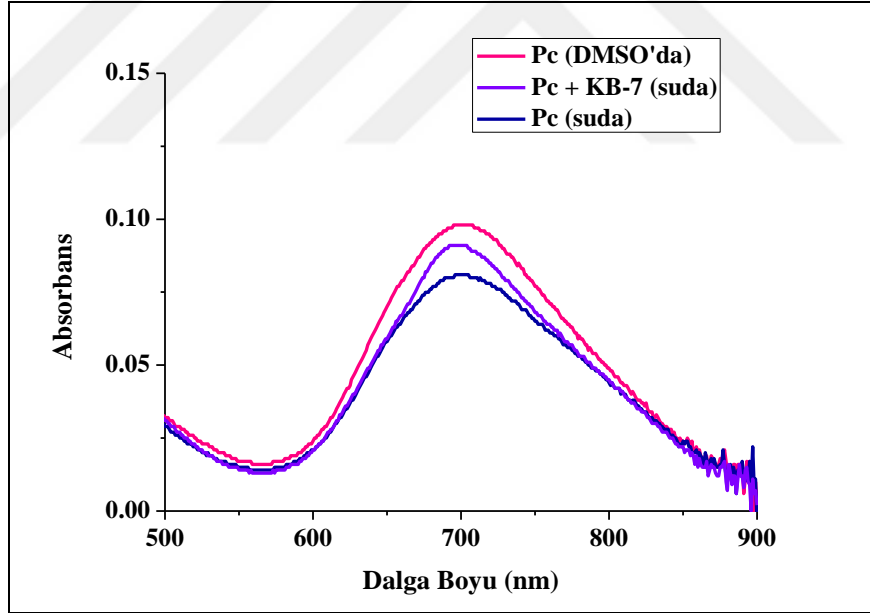


Şekil 4. 12: 3 numaralı Pc ve KB[7] ile etkileşimi

KB[7]'nin ftalosiyenin 3 ün sudaki agregasyonuna olan etkisi, sabit konsantrasyonda ftalosiyenin çözeltisine artan miktarlarda KB[7] ilavesiyle, UV-Vis spektrumları alınarak incelenmiştir (Şekil 4.13). KB[7]'nin artan miktarına bağlı olarak absorpsiyon artmakta bu da agregasyonun kırılıp çökmenin engellendiğini göstermektedir.



Şekil 4. 13: 3 numaralı Pc ve KB[7] suda etkileşim UV-Vis spektrumu ( $1 \times 10^{-5}$  M).



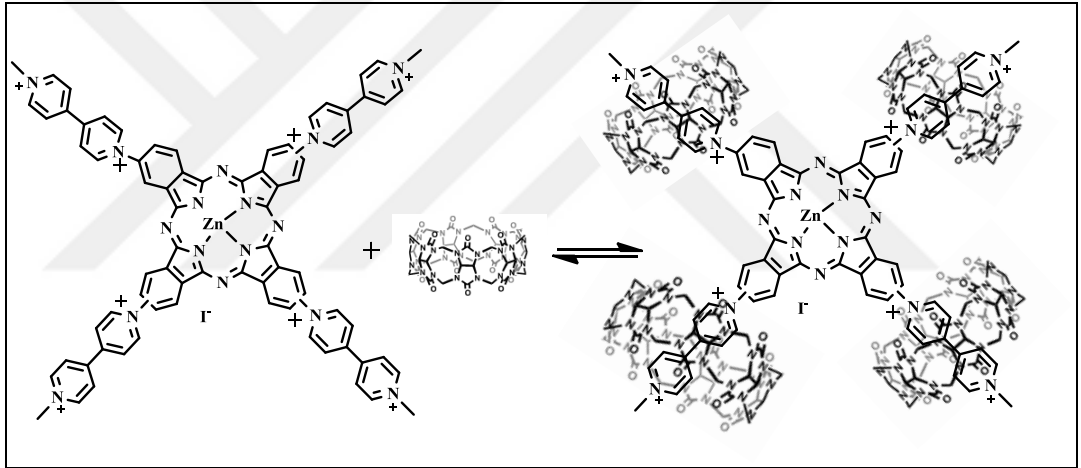
Şekil 4. 14: 3 numaralı Pc su ve DMSO'da UV-Vis spektrumu ( $1 \times 10^{-5}$  M).

Şekil 4.14 yer alan UV-Vis spektrumlarından, KB[7] eklenmesinin sudaki agregasyonu azalmakta olduğu, fakat ftalosiyanın türevinin sadece DMSO'da çözüldüğünde daha az agregasyona uğradığı anlaşılmaktadır. Bu da ftalosiyanın türevi 3'ün moleküler yapısında sadece bir viyolojen katyonu olduğundan, KB[7] ile su ortamında iyon-dipol etkileşimine girdiğinde, istenilen kadar kuvvetli etkileşim

yapamamasından kanaklanmakta olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle yapısında iki iyon yükü olan metilli ftalosiyanın (9) türevinin KB[7] ile olan etkileşim incelemesinin daha iyi olacağı düşünülerek denemeler yapılmıştır.

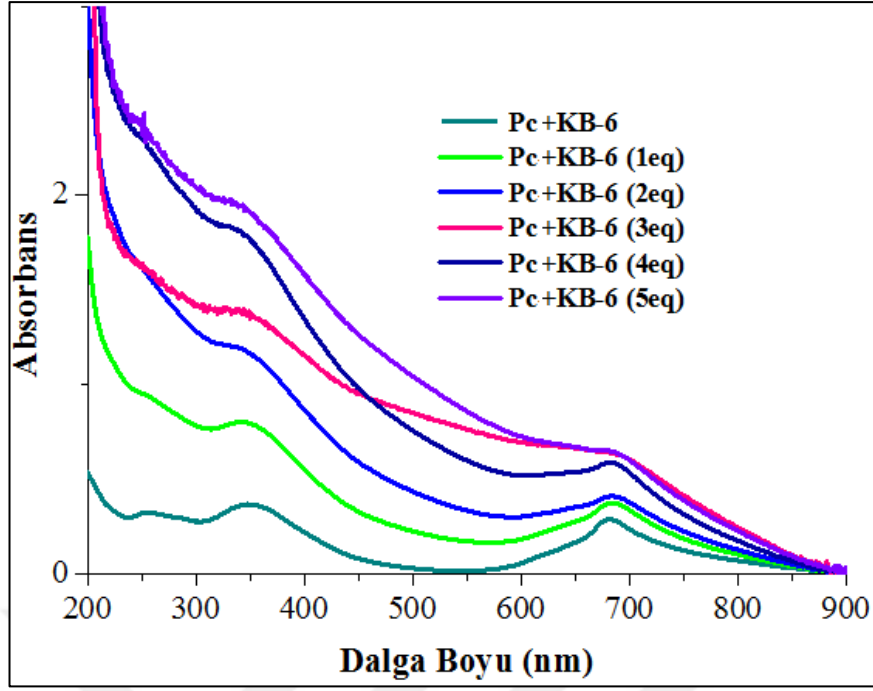
### 4.3.2. Pc-9 UV-Vis Spektroskopisi Çalışmaları

3 numaralı Pc'nin sudaki çözünürlüğünü arttırmak ve kükürbiturille daha iyi bir etkileşim sağlayarak agregasyonu kırmak için bu bileşiğin piridin uç gruplarına dört tane metil grubu takarak 9 numaralı Pc bileşiği sentezlenmiştir. 9 numaralı Pc de suda çözünür bir ftalosiyandır, fakat zamanla agregasyona uğramakta ve suda çökmektedir. Suda bu agregasyon KB ile 9'un etkileşimleri ile kırılabilir (Şekil 4.15).



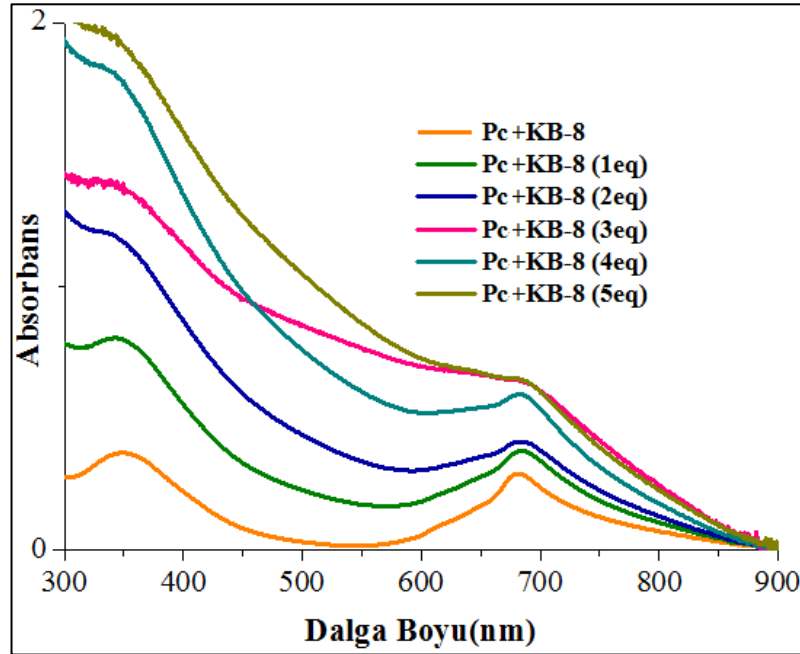
Şekil 4. 15. 9 numaralı Pc ve KB[7] ile etkileşimi

9'un sudaki agregasyonu kırmak adına farklı büyüklükteki KB türevleri ile çalışmalar yapıldı. Daha önceki örnekte yapıldığı gibi ftalosiyanine en uygun kükürbiturilin seçimi için denemeler yapılmıştır. Öncelikle KB[6] ile 9'un etkileşimi incelendi. Şekil 4.16'deki UV-Vis spektrumlarından KB[6]'nın artan miktarlarına göre alınan spektrumlarında agregasyonun kırılabilirdiği fakat fazla eklenen KB[6]'nın suda çözünmemesi nedeniyle oluşan çökelti nedeniyle istenilen bir spektrum elde edilememiştir.



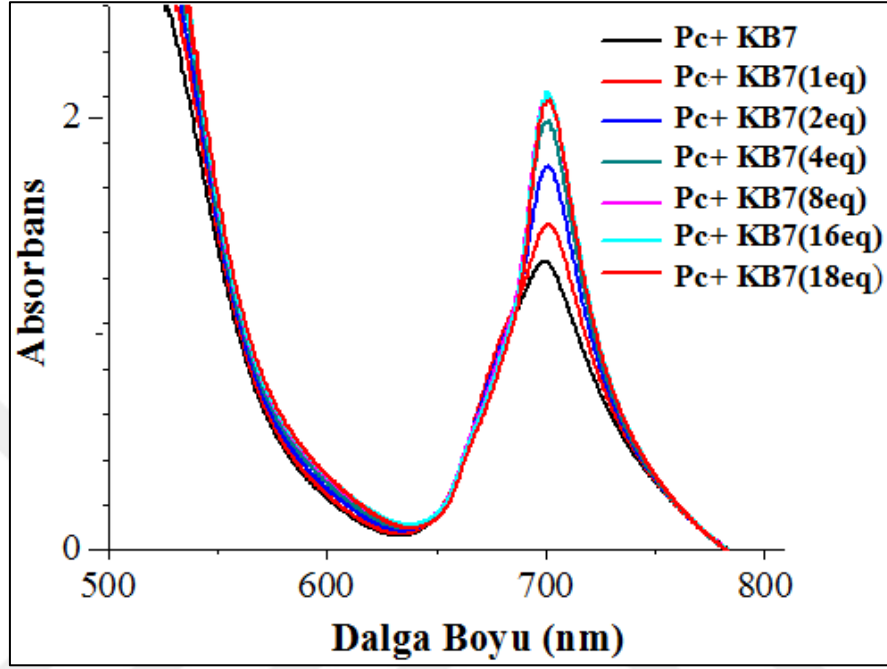
Şekil 4. 16: 9 numaralı Pc ve KB[6] nın suda etkileşim UV-Vis spektrumları ( $c=1 \times 10^{-5}$  M).

9 numaralı Pc'nin KB[8] ile etkileşimi incelendiğinde ise yine benzer bir sorunun varlığı gözlenmektedir (Şekil 4.17).



Şekil 4. 17: 9 numaralı Pc ve KB[8] suda etkileşim UV-Vis spektrumları ( $1 \times 10^{-5}$  M).

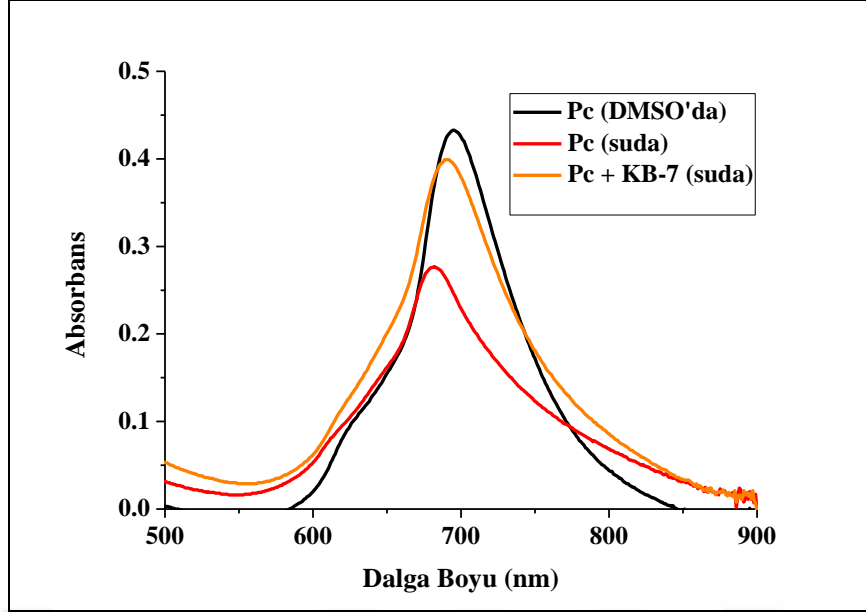
9 Numaralı Pc de en iyi etkileşimi KB[7] nin yaptığı gözlemlendi. Herhangi bir çökme oluşmadı ve aksine suda oluşan agregasyonlar KB[7] sayesinde engellendi. UV-Vis spektrumlarında görüleceği gibi Pc ve KB[7] arasındaki süpramoleküler etkileşim en etkin şekilde gerçekleşmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4. 18: 9 numaralı Pc ve KB[7] suda UV-Vis spektrumu ( $1 \times 10^{-5}$  M).

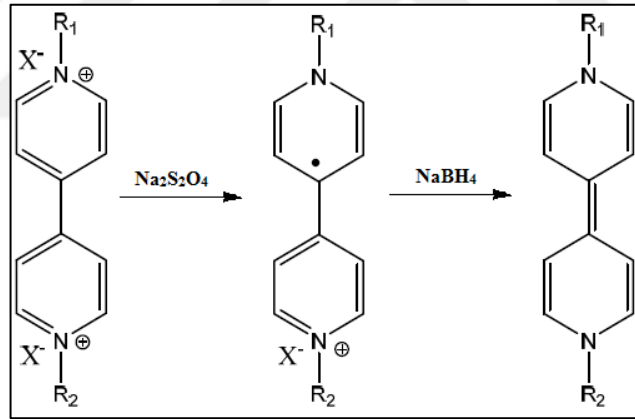
Şekil 4.19 yer alan UV-Vis spektrumlarından, KB[7] eklenmesinin sudaki agregasyonu azalmakta olduğu ve ftalosiyanın türevinin sadece DMSO'da alışımsız absorbans değerine oldukça yakın bir absorbans değerine ulaşıldığı görülmektedir. Bu da tasarlanmış olduğumuz ftalosiyainlerin kükürbitürillerle oldukça kuvvetli etkileşimler yapabildiğini göstermektedir.





Şekil 4. 19: Metilli Pc (9) su ve DMSO'da UV-Vis spektrumu ( $1 \times 10^{-5}$  M).

#### 4.3.3. Viyolojenin İndirgenme ve Yükseltgenme Çalışmaları

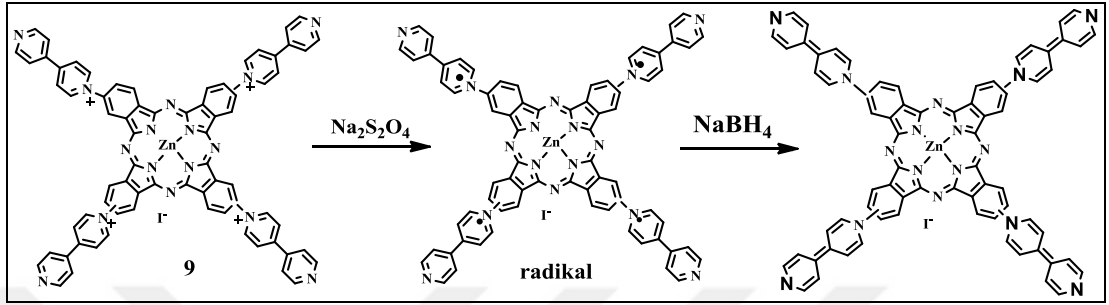


Şekil 4. 20: Viyolojende indirgenme-yükseltgenmesi.

Viyolojenler supramoleküler kimyada uygun konuk olarak kullanımının yanında sahip olduğu indirgenme-yükseltgenme özellikleri sayesinde başta electrokimyasal olmak üzere farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Viyolojenin radikal oluşumu kimyasal olarak NaOH veya  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ilavesiyle kolaylıkla sağlanabilir. Nötral form ise  $\text{NaBH}_4$  ile gerçekleştirilir. Viyolojenlerin bu indirgenme-yükseltgenme formları Uv-Vis ve ESR teknikleriyle kolaylıkla takip edilebilir.

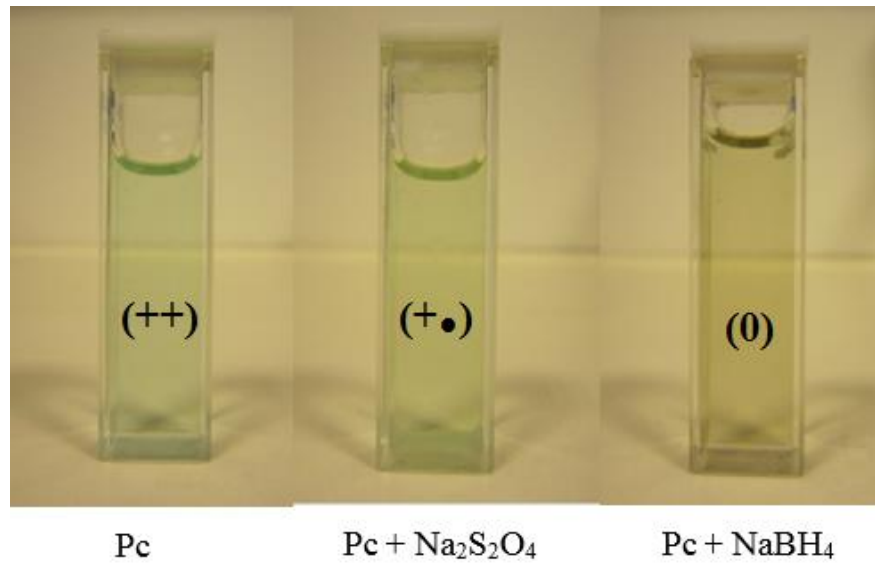
Su ve DMSO'da KB[7] ve KB[8]'in UV-Vis çalışmalarında gerçekleşen durumları gözlemlemek mümkündür (Şekil 4. 20).

#### 4.3.3.1. 3 Numaralı Pc Radikal Çalışması

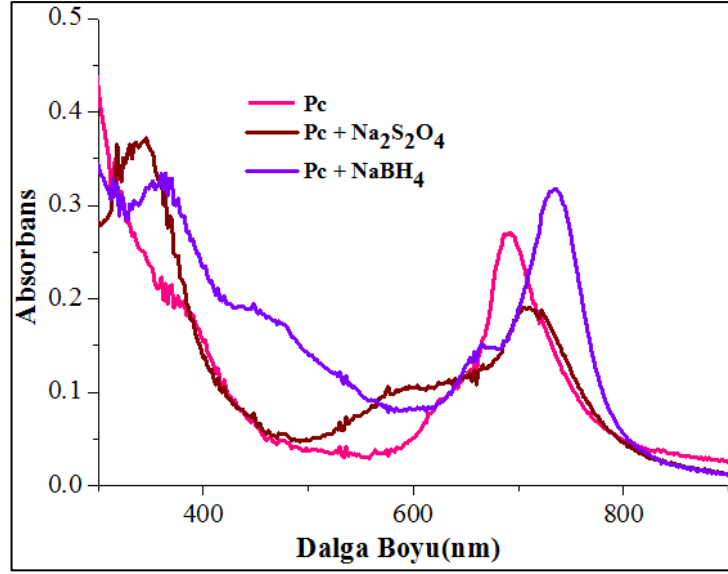


Şekil 4.21: 3 numaralı Pc indirgenme-yükseltgenme aşamaları.

Ftalosiyanınin 3 şekilde de görüldüğü gibi  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  eklendiğinde radikal oluşumu ve  $\text{NaBH}_4$  eklenmesiyle nötral formun oluşumu renk değişikliğine neden olmaktadır (Şekil 4.21). Sisteme eklenen herbir electron ile katyonik form ortadan kalktığından delokalizasyon artışı gerçekleşmektedir. Aynı gözlem UV-Vis spektrumlarındada görülmüştür.

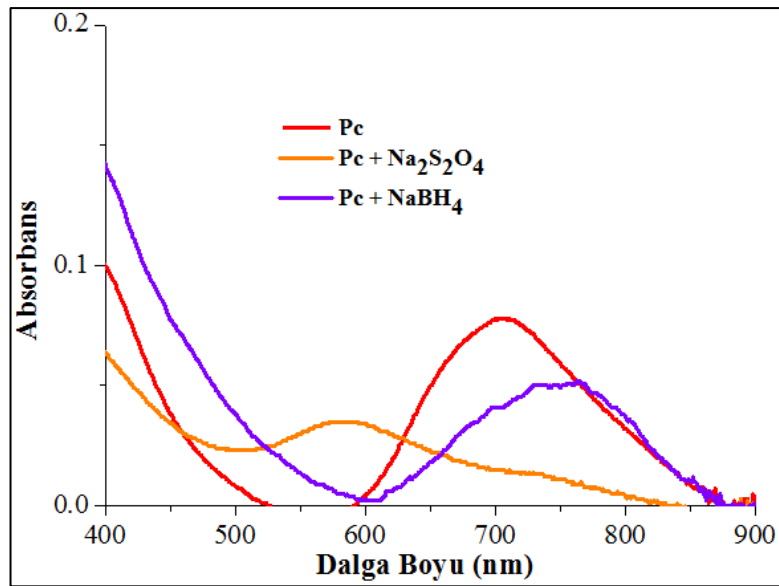


Şekil 4. 22: 3 numaralı Pc ile radikal çalışması(DMSO).



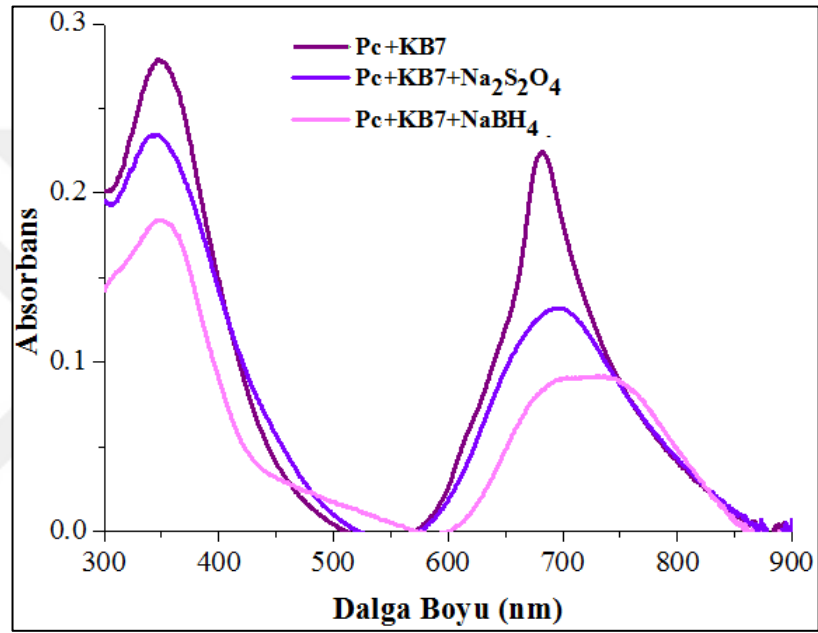
Şekil 4. 23: **3** numaralı Pc DMSO'da radikal çalışmaları ( $1 \times 10^{-5}$  M).

**3** numaralı Pc önce radikal form sonrada nötral dönüşümü birer elektron eklenmesiyle sağlanmıştır. Her bir elektron ilavesi Şekil 4.23 de görüldüğü gibi dalga boyunun kırmızıya kaymasına neden olmaktadır. Bu da sistemdeki elektron delokalizasyonun artması ile açıklanabilir. Ayrıca katyonik formdaki Pc nin radikal forma dönüşmesiyle radikal-radikal istiflenmesi meydana gelmekte bu da radikal forma ait absorbansta bir düşüş olarak gözlemlenmiştir.



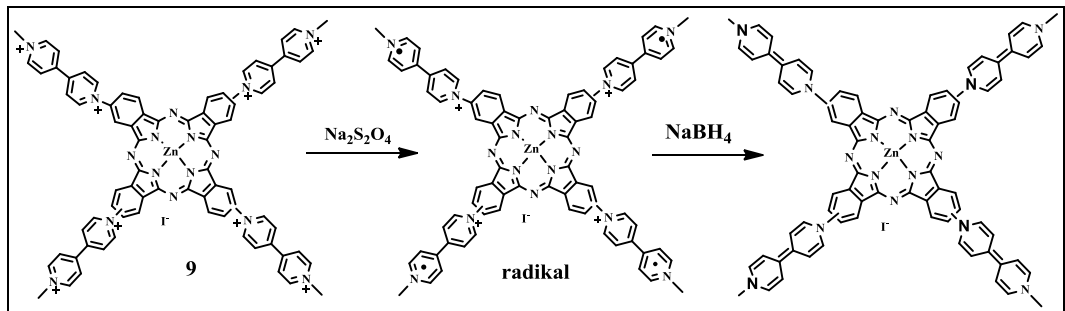
Şekil 4.24: **3** numaralı Pc suda radikal çalışmaları ( $1 \times 10^{-5}$  M).

Suda yapılan indirgenme yükseltgenme çalışmalarında ise daha farklı sonuçlar elde edilmiştir. Hem radikal hemde nötral forma ait absorbanlarda düşüşler görülmüştür. Bu da katyonik Pc nin radikal ve nötral forma dönüşümüyle sudaki çözünürlüğünün azalması veya ortadan kalkması nedeniyle olmuştur. Daha sonra sudaki çalışmalar KB[7] ilave edilerek devam ettirilmiştir. Kükürbitürl eklenmesiyle radikal ve nötral formların sudaki çözünürlük arttırılmış olsa bile yinede absorbanlarında azalma gözlemlendi (Şekil 4.25).



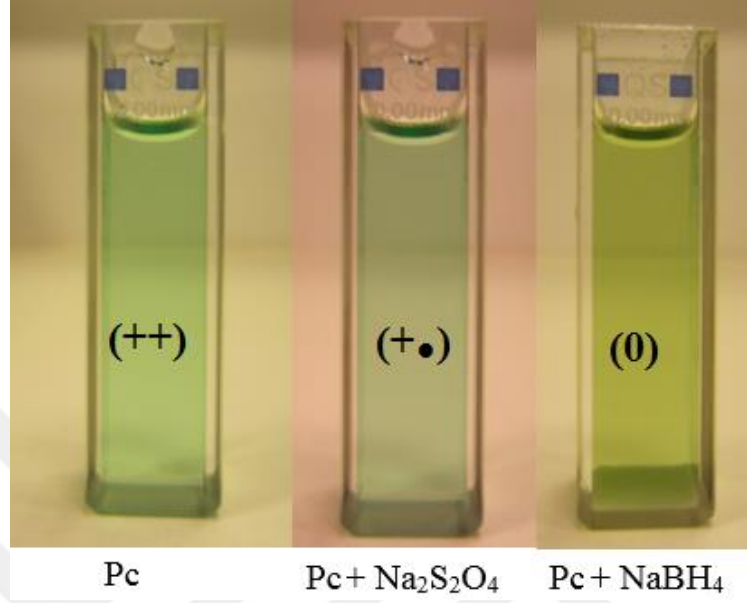
Şekil 4. 25: 3 numaralı Pc ve KB[7] suda radikal çalışmaları ( $1 \times 10^{-5}$  M).

#### 4.3.3.2. 9 Numaralı Pc Radikal Çalışması

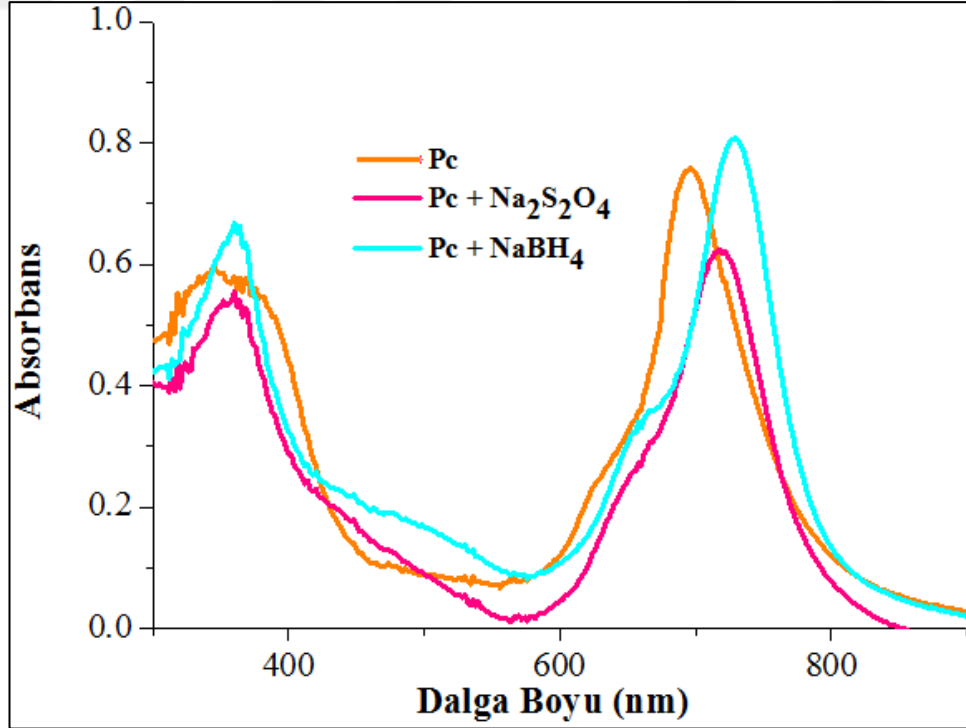


Şekil 4. 26: Metilli Pc (9) indirgenme-yükseltgenmesi.

Metilli ftalosiyenin (9) indirgenme ve yükseltgenme formları daha önceki Pc(3) olduğu farklı renklere sahiptirler (Şekil 4.26).

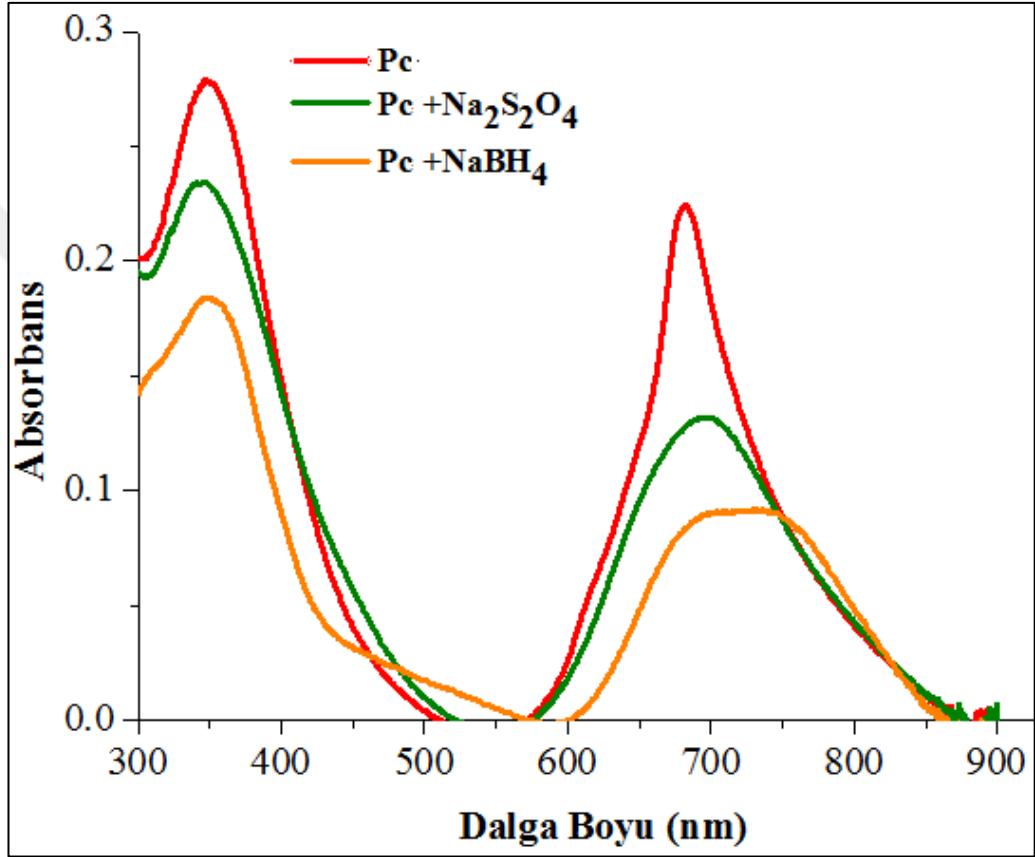


Şekil 4. 27: 9 numaralı Pc ile radikal çalışması.



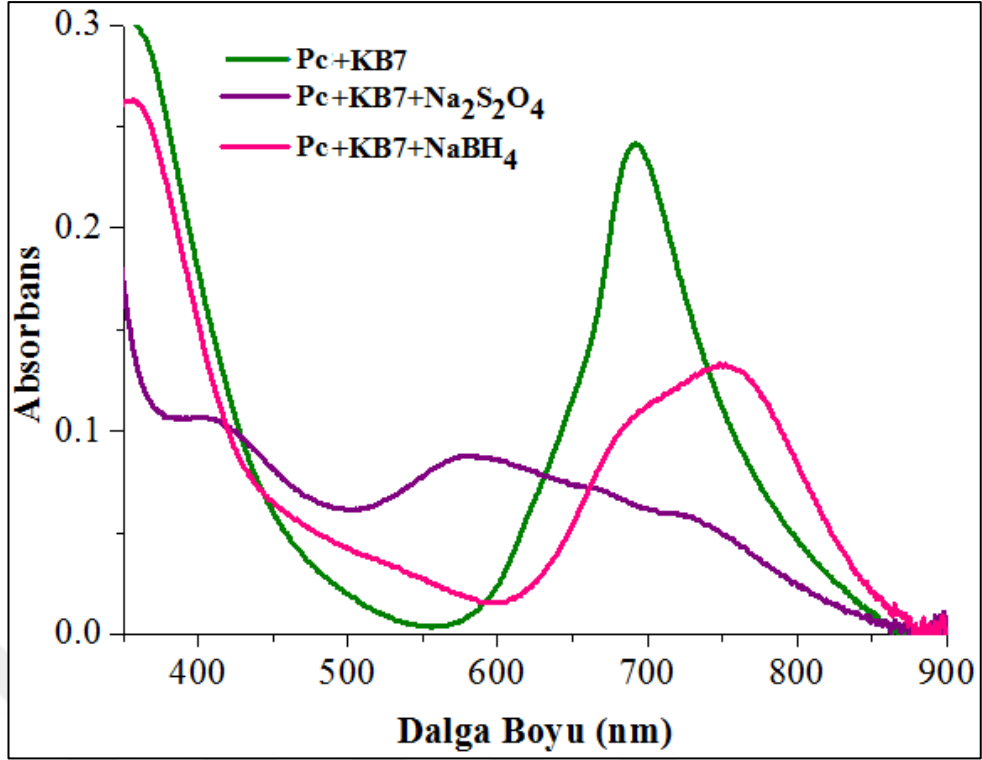
Şekil 4. 28: 9 numaralı Pc radikal çalışmaları DMSO'da ( $1 \times 10^{-5}$  M).

9 numaralı Pc önce radikal form sonrada nötral dönüşümü birer elektron eklenmesiyle sağlanmıştır. Her bir elektron ilavesi Şekil 4.28 de görüldüğü gibi dalga boyunun kırmızıya kaymasına neden olmaktadır. Bu da sistemdeki elektron delokalizasyonun artması ile açıklanabilir. Ayrıca katyonik formdaki Pc nin radikal forma dönüşmesiyle radikal-radikal istiflenmesi meydana gelmekte bu da radikal forma ait absorbansta bir düşüş olarak gözlemlenmiştir. (Şekil 4.28).



Şekil 4. 29: 9 numaralı Pc radikal çalışmaları suda ( $1 \times 10^{-5}$  M).

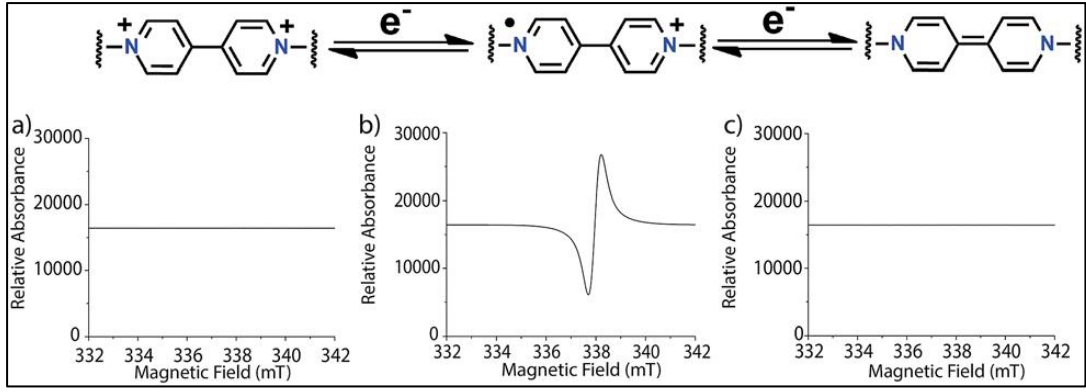
Suda yapılan indirgenme yükseltgenme çalışmalarında, radikal form ait absorbansta radikal-radikal istiflenmesiyle ve nötral forma ait absorbansta ise sudaki çözünürlüğünün ortadan kalkmasıyla düşüş gözlenmiştir. KB[7] ilavesi ise ftalosiyanine korumaya aldığından sudaki çözünürlüğü sağlayıp agregasyon oluşumunu engellemektedir. Bu nedenle radikal için maddeler ilave edilse de en yüksek absorbsiyon ilk durum olacaktır (Şekil 4.29 ve 4.30).



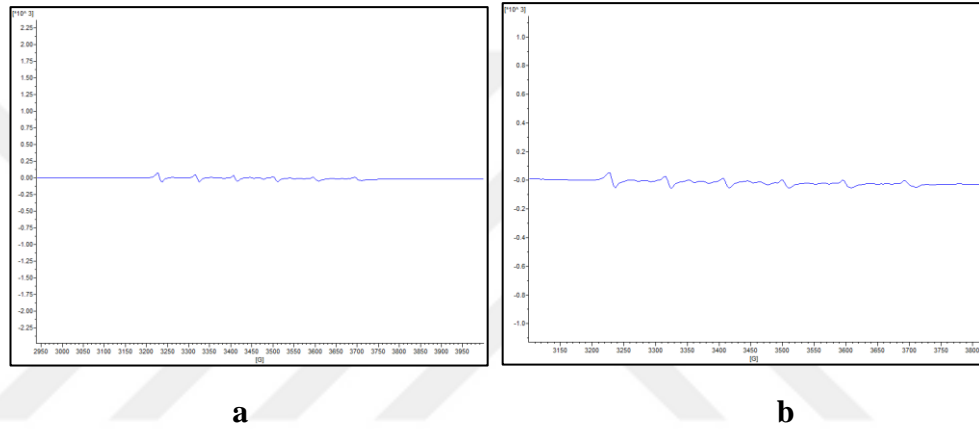
Şekil 4.30: 9 numaralı Pc ve KB[7] radikal çalışmaları suda ( $1 \times 10^{-5}$  M).

#### 4.4. ESR Çalışmaları

Elektron spin rezonans maddelerin radikalik özelliklerini incelemek için kullanılan spektroskopik yöntemlerden biridir (Şekil 4.31). Bu tezde metil süstitüe ftalosiyanınin  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ve  $\text{NaBH}_4$  ilavesiyle oluşan indirgeme-yükseltgeme özelliklerini incelemek adına karışımın sudaki elektron spin rezonans spektrumları (ESR) alınarak magnetik özellikleri incelendi. İlk çalışmada sadece Metilli Pc ESR spektrumu incelendi. Bu spektrumda sadece Zn'den kaynaklanan pikler görünmektedir (Şekil 4.32).

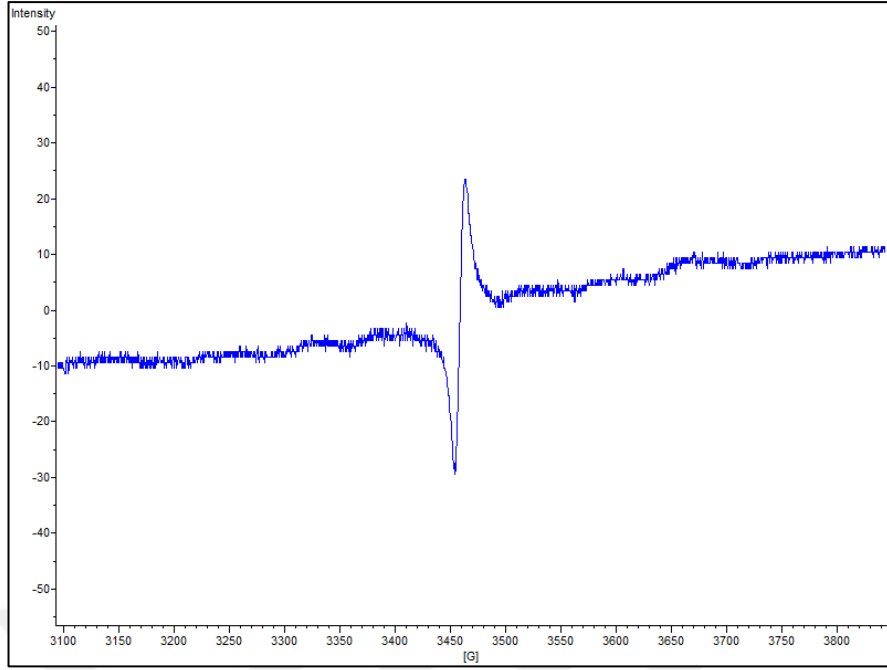


Şekil 4. 31: 4,4-Bipiridin ESR spektrumları

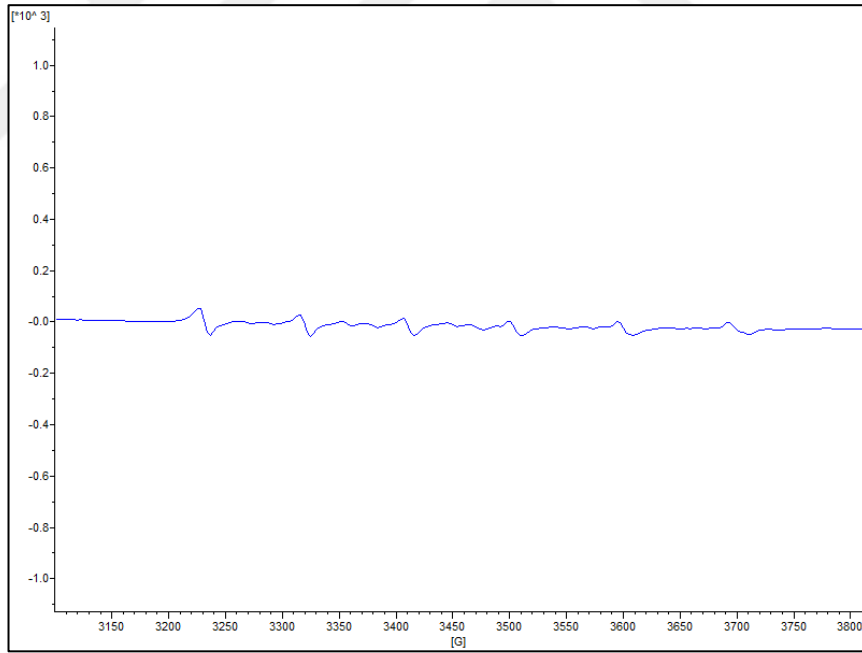


Şekil 4.32: 9 numaralı ftalosiyanın ESR spektrumu a) Tetramino Zn-Pc b) Pc-3



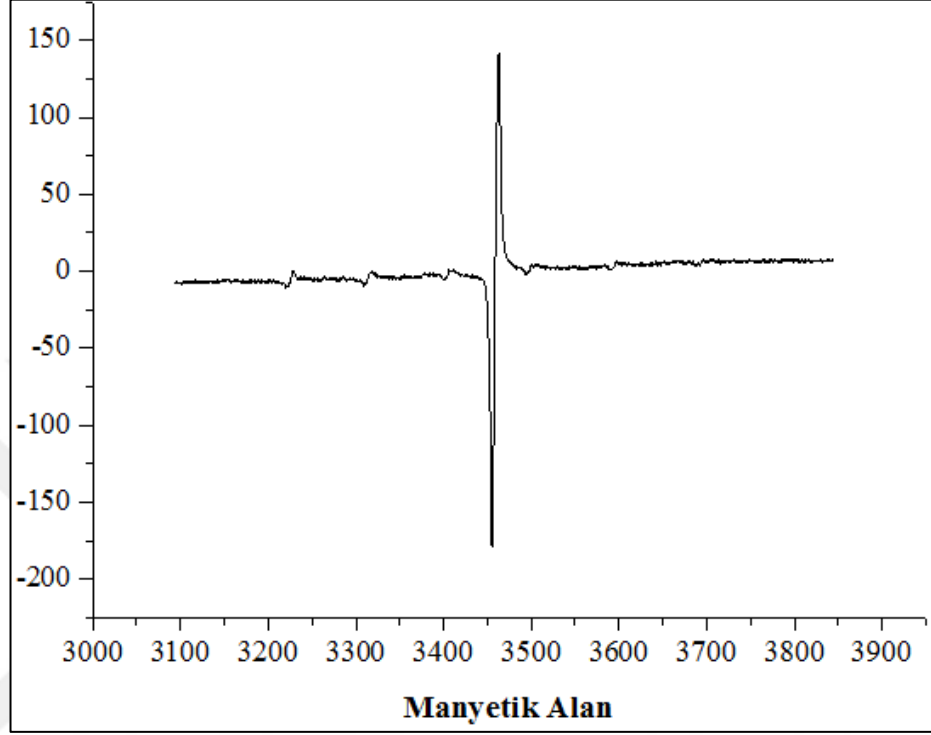


Şekil 4. 33: Pc -3 radikal ve  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  karışımının ESR spektrumu.



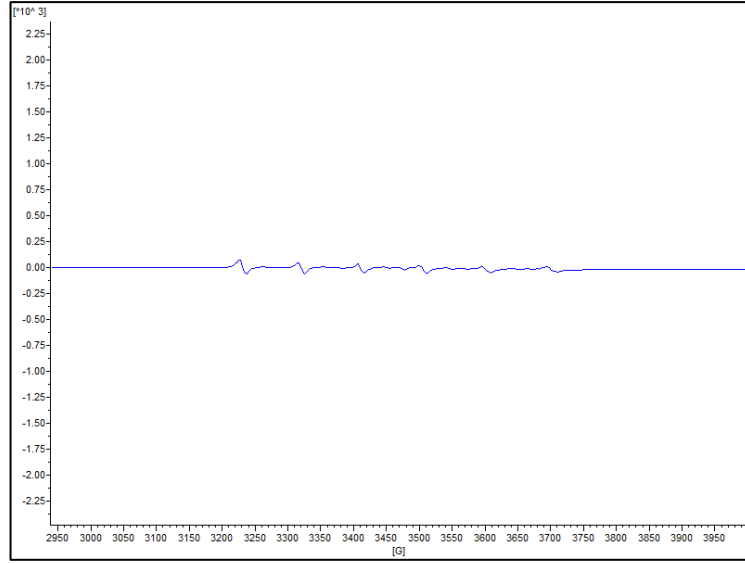
Şekil 4. 34: Pc-3 nötral ve  $\text{NaBH}_4$  ESR spektrumu.

Metilli Pc(9) bileşigine  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ilave edildi. ESR spektrumu alındığında tek bir pik oluştuğu gözlendi. Bu tek pik oluşumu radikalden kaynaklanan piktir. Elde edilen bu spektrum metilli Pc(9)'nin radikalleştiğinin göstergesidir (şekil 4.35).



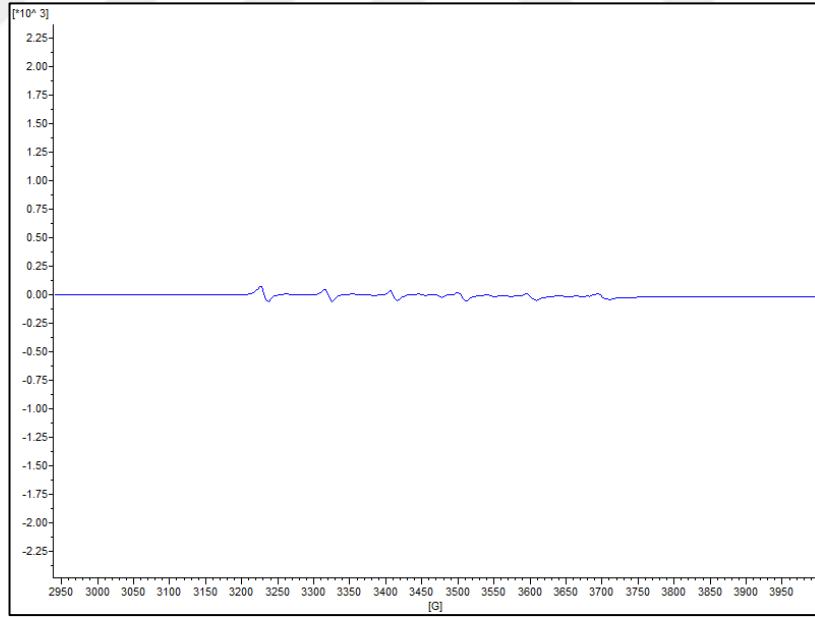
şekil 4. 35: 9 numaralı ftalosiyanın suda radikal ESR spektrumu.

şekil 4.35'de oluşan bileşiğe  $\text{NaBH}_4$  ilave edilmesiyle maddenin radikalleřmesi sona erdi ve tekrar başlangıç durumuna geri döndü (şekil 4.36).



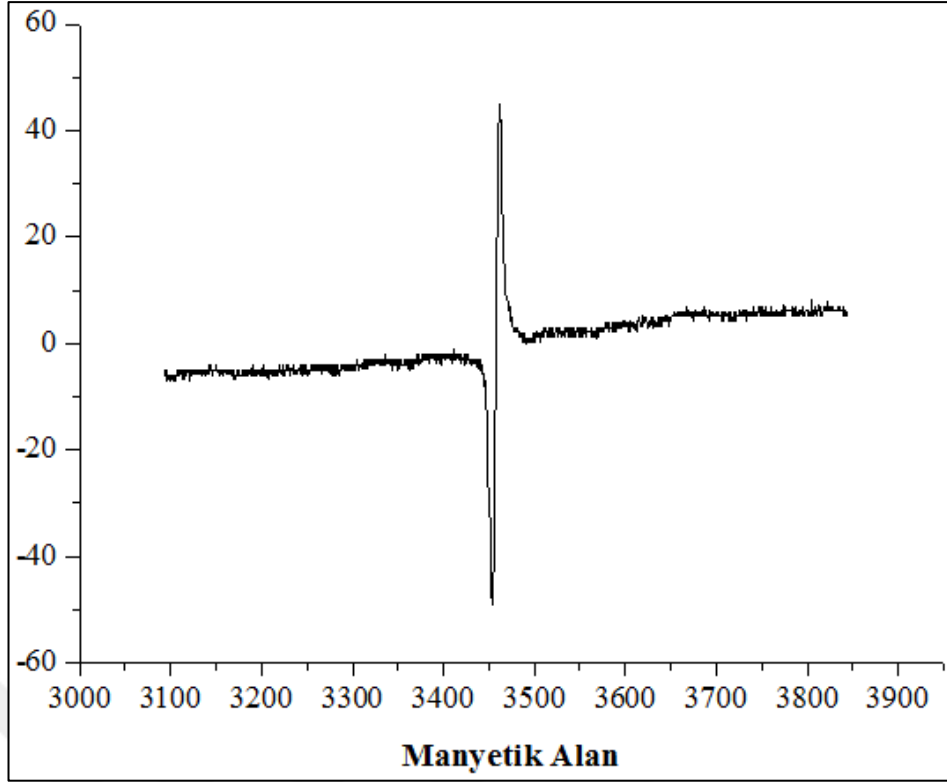
Şekil 4. 36: 9 numaralı ftalosiyanın  $\text{NaBH}_4$  ilave edilen ESR spektrumu.

Metilli Pc(9) bileşiğine KB[7] ilave edilmesiyle ESR spektrumu alındı. Bu spektrumda Zn'den kaynaklanan pikler gözlemlendi (Şekil 4.37).



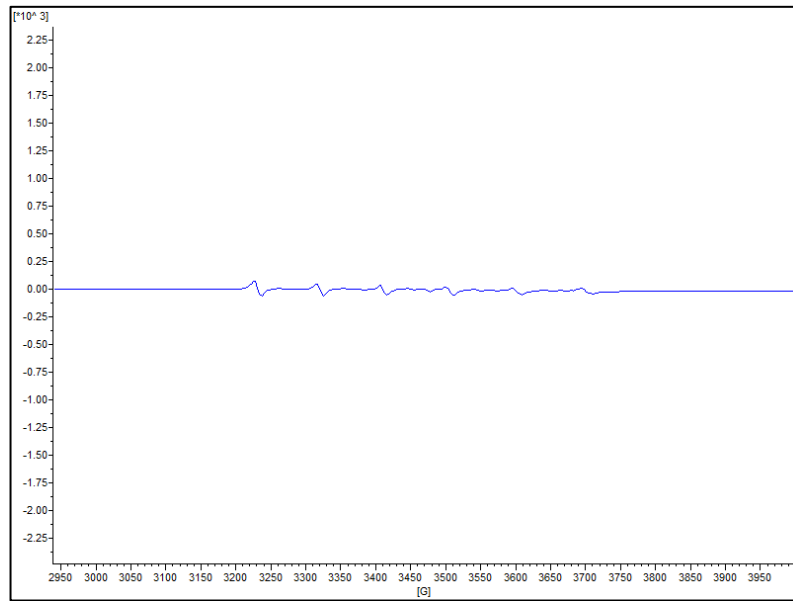
Şekil 4. 37: 9 numaralı ftalosiyanın ve KB[7] suda ESR spektrumu.

Şekil 4.37'de oluşan bileşiğe  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  eklenmesiyle Metilli Pc (9)'daki nitriller radikalleşmeye uğradı ve ESR spektrumunda tek bir pik gözlenmesiyle bu durum kanıtlandı (Şekil 4.38).



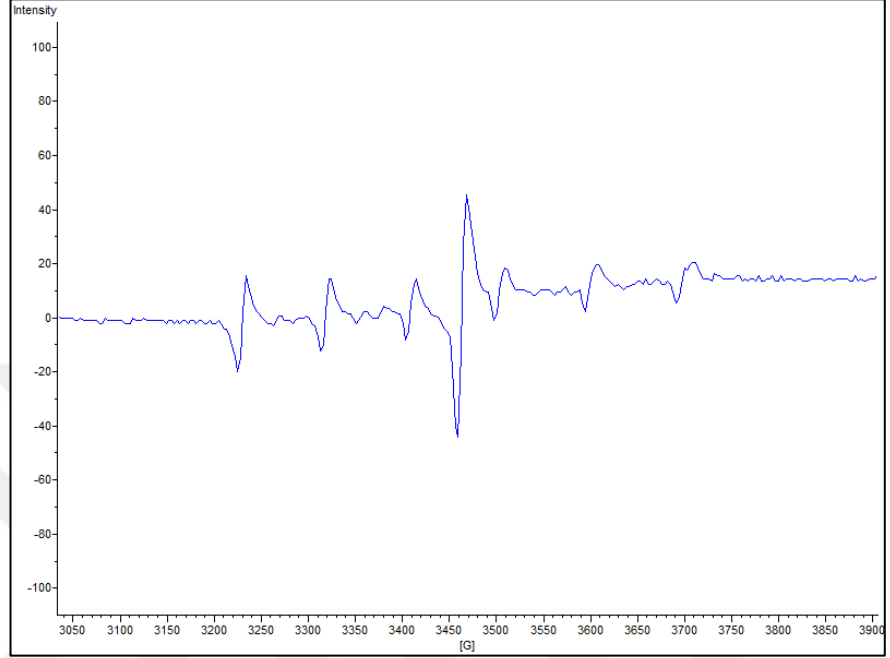
Şekil 4. 38: **9** numaralı ftalosiyanın ve KB[7] suda  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  radikal ESR spektrumu.

Metilli Pc (9) KB[7] karışımına  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ilavesinden sonra  $\text{NaBH}_4$  eklendi.  $\text{NaBH}_4$  ile radikalleşme bozulmaya uğradı ve madde ilk konuma geri göndü. Bu spektrumda oluşan pikler Zn'den kaynaklanan piklerdir (Şekil 4.39).



Şekil 4. 39: **Metilli Pc (9)**  $\text{NaBH}_4$  ilave edildiğindeki ESR spektrumu.

Metilli Pc(9) KB[7] karışımına  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ilavesinden sonra 2 hafta bekletildi. Bu süre geçtikten sonra tekrar ESR spektrumu alındığında maddenin bozunmaya uğradığı gözlemlendi (Şekil 4.40).



Şekil 4. 40: 9 numaralı ftalosiyanın suda radikal ESR spektrumu.

## KAYNAKLAR

- [1] C. C. Leznoff, A. B. P. L., (1993), "Phthalocyanines Properties Applications", VCH Publishers, 3
- [2] X. Zhang, *Angewandte Chemie*, 126 (49), 13538-13538.
- [3] Song LX, (2009), *Coord Chem Rev*, 253 1276-1212.
- [4] Freeman, W. A., Mock, W. L. Shih, N. Y., (1981), "Cucurbituril", *Journal of the American Chemical Society*, 103 (24), 7367-7368.
- [5] Yaku, H., Fujimoto, T., Murashima, T., Miyoshi, D. and Sugimoto, N., (2012), "Phthalocyanines: a new class of G-quadruplex-ligands with many potential applications", *Chemical Communications*, 48 (50), 6203-6216.
- [6] Pais, V. F., Carvalho, E. F. A., Tomé, J. P. C. Pischel, U., (2014), "Supramolecular control of phthalocyanine dye aggregation", *Supramolecular Chemistry*, 26 (9), 642-647.
- [7] Toma, O., Mercier, N., Allain, M., Kassiba, A. A., Bellat, J.-P., Weber, G. Bezverkhyy, I., (2015), "Photo- and Thermochromic and Adsorption Properties of Porous Coordination Polymers Based on Bipyridinium Carboxylate Ligands", *Inorganic Chemistry*, 54 (18), 8923-8930.
- [8] Linstead, R. P. J. C. S., Dent, C. E.; Linstead, R. P.; Lowe, A. R., (1934), *J Chem Soc*, 1033.
- [9] Robertson, J. M. L., R. P. Dent, C., (1935), *Nature*, 135 506.
- [10] Erk, P. H., H., (2003), In *The Porphyrin Handbook*, 19 105 – 149.
- [11] Mongin, O. P. I., C. Hoyler, N. Gossauer, A., (1998), *J Org Chem*, 63 5568-5580.
- [12] McKeown, N. B. and Budd, P. M., (2006), "Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage", *Chemical Society Reviews*, 35 (8), 675-683.
- [13] Kimura, M. S., H., (2003), *The Porphyrin Handbook*, 19 151 – 177.
- [14] Sugiura, H., Takahira, Y. Yamaguchi, M., (2005), "Functionalized [3 + 3]Cycloalkynes: Substituent Effect on Self-Aggregation by Nonplanar  $\pi-\pi$  Interactions", *The Journal of Organic Chemistry*, 70 (14), 5698-5708.
- [15] K. Tashiro, T. A., (2007), *Chem Soc Rev*, 36 189 –197.

- [16] Zhang, Y., Ma, P., Zhu, P., Zhang, X., Gao, Y., Qi, D., Bian, Y. et al. , (2011), "2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(hexylsulfonyl)phthalocyanines with good n-type semiconducting properties. Synthesis, spectroscopic, and electrochemical characteristics", *Journal of Materials Chemistry*, 21 (18), 6515-6524.
- [17] Ma, X., Chen, H., Shi, M., Wu, G., Wang, M. Huang, J., (2005), "High gas-sensitivity and selectivity of fluorinated zinc phthalocyanine film to some non-oxidizing gases at room temperature", *Thin Solid Films*, 489 (1), 257-261.
- [18] Altindal, A., Öztürk, Z. Z., Dabak, S. Bekaroğlu, Ö., (2001), "Halogen sensing using thin films of crosswise-substituted phthalocyanines", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77 (1), 389-394.
- [19] Lovell, J. F., Liu, T. W. B., Chen, J. and Zheng, G., (2010), "Activatable Photosensitizers for Imaging and Therapy", *Chemical Reviews*, 110 (5), 2839-2857.
- [20] M., (2008), *Photodynamic therapy in dermatology*, 27, 52-62.
- [21] Wintgens, V. Amiel, C., (2005), "Erratum to "New 4-amino-N-alkylphthalimides as fluorescence probes for  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes and hydrophobic microdomains of amphiphilic systems" [*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 168 (2004) 217–226]", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173 (2), 228.
- [22] Moeno, S., Krause, R. W. M., Ermilov, E. A., Kuzyniak, W. and Hopfner, M., (2014), "Synthesis and characterization of novel zinc phthalocyanines as potential photosensitizers for photodynamic therapy of cancers", *Photochemical & Photobiological Sciences*, 13 (6), 963-970.
- [23] Zhao, L., Qu, R., Li, A., Ma, R. Shi, L., (2016), "Cooperative self-assembly of porphyrins with polymers possessing bioactive functions", *Chemical Communications*, 52 (93), 13543-13555.
- [24] Hamid H. M., Z. N. M., Istabraq M. A., (2011), *Journal Of Kerbala University*, 9(3) 75 -83.
- [25] Castano, A. P., Demidova, T. N. Hamblin, M. R., (2004), "Mechanisms in photodynamic therapy: part one—photosensitizers, photochemistry cellular localization", *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 1 (4), 279-293.
- [26] Gomez-Casado, A., Jonkheijm, P. Huskens, J., (2011), "Recognition Properties of Cucurbit[7]uril Self-Assembled Monolayers Studied with Force Spectroscopy", *Langmuir*, 27 (18), 11508-11513.
- [27] Van der Pol, J. F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J. C., Zwikker, J. W., Nolte, R. J. M. Drenth, W., (1990), "A polymer with the mesomorphic order of liquid crystalline phthalocyanines", *Macromolecules*, 23 (1), 155-162.

- [28] Selçukoğlu, M. Hamuryudan, E., (2007), "Novel phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy-substituents", *Dyes and Pigments*, 74 (1), 17-20.
- [29] Walsh, C. J.Mandal, B. K., (2000), "A Novel Method for the Peripheral Modification of Phthalocyanines. Synthesis Third-Order Nonlinear Optical Absorption of  $\beta$ -Tetrakis(2,3,4,5,6-pentaphenylbenzene)phthalocyanine", *Chemistry of Materials*, 12 (2), 287-289.
- [30] Brewis, M., Clarkson, G. J., Helliwell, M., Holder, A. M. and McKeown, N. B., (2000), "The Synthesis and Glass-Forming Properties of Phthalocyanine-Containing Poly(aryl ether) Dendrimers", *Chemistry – A European Journal*, 6 (24), 4630-4636.
- [31] Öztürk, R., Güner, S., Aktaş, B. Gül, A., (2005), "Synthesis, Characterization and EPR Studies of Supramolecular Porphyrazines", *Supramolecular Chemistry*, 17 (3), 233-241.
- [32] Subramaniam, P., Mohamad, S. Alias, Y., (2010), "Synthesis and Characterization of the Inclusion Complex of Dicationic Ionic Liquid and  $\beta$ -Cyclodextrin", *International Journal of Molecular Sciences*, 11 (10), 3675.
- [33] Lützen, A., Starnes, S. D., Rudkevich, D. M. Rebek, J., (2000), "A self-assembled phthalocyanine dimer", *Tetrahedron Letters*, 41 (20), 3777-3780.
- [34] Lehn, J.-M., (1988), "Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture)", *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27 (1), 89-112.
- [35] Niu, Z., Slebodnick, C., Huang, F., Azurmendi, H. Gibson, H. W., (2011), "An acid–base adjustable pseudocryptand-type [2]pseudorotaxane based on a bis(meta-phenylene)-32-crown-10 derivative and paraquat", *Tetrahedron Letters*, 52 (48), 6379-6382.
- [36] Chopra, N. Sherman, J. C., (1997), "A Bis(carceplex) from a Cyclic Tetramer of Cavitands", *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36 (16), 1727-1729.
- [37] Liu, J., Lin, T., Shi, Z., Xia, F., Dong, L., Liu, P. N. Lin, N., (2011), "Structural Transformation of Two-Dimensional Metal–Organic Coordination Networks Driven by Intrinsic In-Plane Compression", *Journal of the American Chemical Society*, 133 (46), 18760-18766.
- [38] Von Rein, F. W. Richey, H. G., (1971), "The stereochemistry of additions of grignard reagents to alkynols", *Tetrahedron Letters*, 12 (41), 3777-3780.
- [39] Nowakowski, M. Ejchart, A., (2014), "Complex formation of fenchone with  $\alpha$ -cyclodextrin: NMR titrations", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 79 (3), 337-342.



- [40] Gurbuz, S., Idris, M. Tuncel, D., (2015), "Cucurbituril-based supramolecular engineered nanostructured materials", *Organic & Biomolecular Chemistry*, 13 (2), 330-347.
- [41] Fathalla, M., Strutt, N. L., Sampath, S., Katsiev, K., Hartlieb, K. J., Bakr, O. M. Fraser Stoddart, J., (2015), "Porphyrinic supramolecular daisy chains incorporating pillar[5]arene-viologen host-guest interactions", *Chemical Communications*, 51 (52), 10455-10458.
- [42] Hase, Y., Mitsutsuji, Y., Ishikawa, M., Maeda, K., Okoshi, K. Yashima, E., (2007), "Cover Picture: Unexpected Thermally Stable, Cholesteric Liquid-Crystalline Helical Polyisocyanides with Memory of Macromolecular Helicity (Chem. Asian J. 6/2007)", *Chemistry – An Asian Journal*, 2 (6), 683-683.
- [43] Kim, J., Jung, I.-S., Kim, S.-Y., Lee, E., Kang, J.-K., Sakamoto, S., Yamaguchi, K. et al. , (2000), "New Cucurbituril Homologues: Syntheses, Isolation, Characterization, and X-ray Crystal Structures of Cucurbit[n]uril (n = 5, 7, and 8)", *Journal of the American Chemical Society*, 122 (3), 540-541.
- [44] Ross, J. H. Krieger, R. I., (1980), "Synthesis and properties of paraquat (methyl viologen) and other herbicidal alkyl homologs", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28 (5), 1026-1031.
- [45] Liu, K., Liu, Y., Yao, Y., Yuan, H., Wang, S., Wang, Z. Zhang, X., (2013), "Supramolecular Photosensitizers with Enhanced Antibacterial Efficiency", *Angewandte Chemie*, 125 (32), 8443-8447.
- [46] Uzunova, V. D., Cullinane, C., Brix, K., Nau, W. M. Day, A. I., (2010), "Toxicity of cucurbit[7]uril and cucurbit[8]uril: an exploratory in vitro and in vivo study", *Organic & Biomolecular Chemistry*, 8 (9), 2037-2042.
- [47] Marrocchi, A., Facchetti, A., Lanari, D., Santoro, S. Vaccaro, L., (2016), "Click-chemistry approaches to [small pi]-conjugated polymers for organic electronics applications", *Chemical Science*, 7 (10), 6298-6308.
- [48] Berciaud, S., Deshpande, V. V., Caldwell, R., Miyauchi, Y., Voisin, C., Kim, P., Hone, J. et al. , (2012), "Front Cover: All-optical structure assignment of individual single-walled carbon nanotubes from Rayleigh and Raman scattering measurements (Phys. Status Solidi B 12/2012)", *physica status solidi (b)*, 249 (12), n/a-n/a.

## ÖZGEÇMİŞ

Özge Dilara ATEŞ 1991 yılında İstanbul'da doğdu. Koç İlköğretim okulundan birincilikle mezun olup İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Kimya Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Yüksek lisans öğrenimi devam ederken Tübitak tarafından desteklenen 114M488 numaralı, 'Fotovoltaik Teknolojiler için Asimetrik Ftalosiyanınların Sentezi ve Uygulamaları' başlıklı COST projesinde proje asistanı olarak görev yaptı. Şu an Anadolu ISUZU şirketinde Ar-Ge Proje Yönetimi grubunda çalışmaktadır.



## EKLER

### Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Ateş D.Ö., Ayhan M.M., Gürek G.A., (2016), GTÜ Kimya Bilim Kongresi, “Supramoleküler Kimyada Kükürbituriller”.

Ateş D.Ö., Tunç G., Ayhan M.M., Gürek G.A., (2016), Mersin Üniversitesi 28. Ulusal Kimya Kongresi, “Synthesis 4,5-Diiodophthalonitrile And 3,4-Diiodophthalonitrile: Towards To Synthesis New Type Phthalocyanines”.

Ateş D.Ö., Zorlu Y., Ayhan M.M., Gürek G.A., (2017), Gebze Teknik Üniversitesi 2. İnovaktif Kimya Bilim Öğrenci Kongresi, “Ftalosiyanimlerin Sudaki Agregasyonlarının Supramoleküler Metot İle Önlenmesi”.

Ateş D.Ö., Zorlu Y., Ayhan M.M., Gürek G.A., (2017), VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, “Katyonik Ftalonitril Türevlerinin Kükürbitürillerle Supramoleküler Etkileşimleri”.

Ayhan M.M., Ateş D.Ö., (2017), VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, “Fotoaktif Boyar Maddelerin Sudaki Agregasyonlarının Supramoleküler Yöntemle Kontrolü”.