

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

**AKSİYEL KALİKSAREN SÜBSTİTÜE**  
**SİLİSYUM FLATOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

**ÖMER GÜNGÖR**  
**DOKTORA TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2016**

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

**AKSİYEL KALİKSAREN SÜBSTİTÜE**  
**SİLİSYUM FLATOSİYANİNLERİN**  
**SENTEZİ**

**ÖMER GÜNGÖR**  
**DOKRORA TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

DANIŞMANI  
PROF. DR. VEFA AHSEN

**GEBZE**  
**2016**

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

**SYNTHESIS OF AXIAL CALIXARENE**  
**SUBSTITUTED**  
**SILICON PHTHALOCYANINES**

**ÖMER GÜNGÖR**

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF**  
**DOCTOR OF PHILOSOPHY**  
**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**THESIS SUPERVISOR**  
**PROF. DR. VEFA AHSEN**

**GEBZE**  
**2016**



## DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/04/2016 tarih ve 2016/28 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/05/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ömer Güngör'ün tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr. Vefa AHSEN

ÜYE

: Prof.Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE

: Prof.Dr. Mustafa BULUT

ÜYE

: Prof.Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR

ÜYE

: Prof.Dr. Mahmut DURMUŞ

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Bu çalışma kapsamında, ilk kez aksiyel kaliksaren süstitüe silisyum (IV) ftalosiyeninler (5 ve 6) sentezlenmiştir. Sentezlenen Silisyum (IV) ftalosiyeninlerin (5 ve 6) yapıları standart spektroskopik yöntemler (FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV/Vis ve Kütle spektroskopisi) ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Şaşırtıcı bir şekilde sentezlenen silisyum (IV) ftalosiyenin bileşikler UV-Vis spektrumlarında farklı Q bandlarına sahip (704 ve 675 nm) iki farklı izomer (5a-b and 6a-b) olarak elde edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda izomerlerin, kaliksarenin ftalosiyenin düzlemine olan duruş pozisyonundan kaynaklandığı görülmüştür. Kaliksarenlerin pozisyonları solventin polaritesine, sıcaklığa ve ışık etkisine bağlı olarak değişmektedir. Bu bileşiklerin fotodinamik terapidaki (PDT) aktivitesini belirlemek amacıyla DMSO içerisinde fotofiziksel (floresans) ve fotokimyasal (singlet oksijen üretimi ve fotobozunma) özellikleri incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Ftalosiyenin, Silisyum Ftalosiyenin, Kaliksaren, Silisyum, Pozisyon İzomeri, Fotoduyarlaştırıcı, Singlet Oksijen, Floresans, Fotobozunma.**

## **SUMMARY**

In this thesis work, the synthesis of novel silicon (IV) phthalocyanines (5 and 6) bearing two calixarene groups as axially ligands were reported for the first time. Silicon (IV) phthalocyanines (5 and 6) were fully characterized by standard spectroscopic methods (FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV/Vis and mass spectroscopies) and elemental analysis as well. Surprisingly, both phthalocyanines were obtained as two positional isomers (5a-b and 6a-b) since they gave different Q band maxima (704 and 675 nm) in the electronic spectra due to the position of the calixarene group according to the phthalocyanine plane. The position of calixarene groups changes depend on the polarity of the used solvent, temperature and light irradiation. On the other hand, these isomers are reversible under the light irradiation because they were converted to each other by light. The photophysical (fluorescence lifetime and quantum yields) and photochemical (singlet oxygen production and photodegradation under light irradiation) properties of two isomers were investigated in dimethylsulphoxide (DMSO).

**Key Words: Phthalocyanine, Silicon Phthalocyanine, Calixarane, Silicon, Photosensitizer, Positional isomer, Fluorescence, Singlet oxygen, Photodegradation**



## TEŞEKKÜR

Başta, doktora eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Prof. Dr. Vefa AHSEN'e,

Tez çalışmam esnasında fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümlerinin yapılması ve değerlendirilmesinde her türlü imkânı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ'a

Teorik hesaplamaların yapılması ve yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Gül ALTINBAŞ ÖZPINAR'a

Tez jürimde yer alan değerli görüşlerini aldığım Sayın Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK ve Prof. Dr. Mustafa BULUT'a

Gerektiği her anda deneyim ve düşüncelerini sunan, büyük yardımlarını gördüğüm değerli hocalarım Prof Dr. Fatma YÜKSEL, Doç. Dr. Devrim ATİLLA, Yrd. Doç. Dr. Fabienne DUMOULİN'e

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan canım annem Hacer GÜNGÖR'e, canım babam Halim GÜNGÖR'e, kardeşlerim Emel KARAHASANOĞLU'na, Rabia HARMANKAYA'ya ve doktora tezimi hazırlarken benden bir an olsun bile manevi desteğini hiç esirgemeyen canımdan çok sevdiğim sevgili eşim Bircan GÜNGÖR ve oğlum Yusuf GÜNGÖR'e teşekkürlerimi sunuyorum.



# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. FTALOSİYANİNLER	2
2.1. Ftalosiyanın Tarihçesi	2
2.2. Ftalosiyanın Adlandırılması	2
2.3. Ftalosiyanın Sentez Teknikleri	3
2.3.1. Metalsiz Ftalosiyanın (H <sub>2</sub> Pc) Sentezi	3
2.3.2. Metalli Ftalosiyanın (MPc) Sentezi	4
2.3.3. Tetra Sübstitüe Ftalosiyanın	5
2.3.4. Okta Sübstitüe Ftalosiyanın	6
2.4. Ftalosiyanın Türleri	6
2.4.1. Subftalosiyanın (SubPc)	6
2.4.2. Süperftalosiyanın (Süper Pc)	7
2.4.3. Asimetrik Ftalosiyanın	7
2.4.4. Polimerik Ftalosiyanın	9
2.5. Ftalosiyanın Özellikleri	10
2.5.1. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri	10
2.5.2. Ftalosiyanın Yapısı ve Fiziksel Özellikleri	11
2.5.3. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri	13
2.5.4. Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri	15
2.6. Ftalosiyanın Bazı Kullanım Alanları	17
2.6.1. Boyar madde ve pigmentler	17
2.6.2. Elektrokromik görüntüleme	18
2.6.3. Sıvı kristaller	18

2.6.4. Fotodinamik terapide fotoduyarlaştırıcı	19
2.6.5. Katalizörler	20
2.6.6. Optik veri depolama	21
3. KALİKSARENLER	22
3.1. Kaliks[n]arenlerin İsimlendirilmesi	22
3.2. Kaliksarenlerin Sentezi	23
3.2.1. Kaliksarenlerin Bazık Ortamda Sentezi	24
3.2.1.2. Bazık Ortamda Kaliksarenlerin Sentez Mekanizması	26
3.2.2. Asit Katalizli Kaliksaren Sentezi	28
3.3. Kaliks[n]arenlerin Oluşum Reaksiyonunu Etkileyen Faktörler	28
3.3.1. Çözücü Etkisi	28
3.3.2. Sıcaklık Etkisi	28
3.3.3. Baz Konsantrasyonu	28
3.3.4. Katyon çapı	29
3.4. Kaliksarenlerin Konformasyonları	30
3.5. Kaliksarenlerin Fiziksel Özellikleri	33
3.5.1. Erime noktası	33
3.5.2. Çözünürlük	34
3.5.3. Kaliks[n]arenlerin Spektral Özellikleri	34
3.6. Kaliksarenlerin Bazı Kullanım Alanları	36
3.6.1. Molekül / İyon Taşıyıcı Olarak Kaliksarenlerin Kullanılması	36
3.6.2. İyon Selektif Elektrot olarak Kaliksarenlerin Kullanımı	39
3.6.3. Membran Çalışmalarında Kaliksarenlerin Kullanılması	39
4. ÇALIŞMANIN LİTERATÜRDEKİ YERİ ve KİMYASAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	41
4.1. Çalışmanın Literatürdeki Yeri	41
4.1.1. Aksiyel Süstitüe Silisyum Ftalosiyanınlar	41
4.1.2. Si-Si Dimer Ftalosiyanınlar	44
4.1.3. Si-O-Si Dimer Ftalosiyanınlar	46
4.1.4. Kaliksaren Süstitüe Ftalosiyanınlar	47
4.1.5. Ftalosiyanınlar ve Kaliksarenlerin Karşılaştırılması	50
4.1. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikler	51
4.1.1. Fotofiziksel Özellikler	52

4.1.1.1. Floresans Spektroskopisi	52
4.1.1.2. Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü ( $\Phi_F$ , $\tau_F$ )	53
4.1.2. Fotokimyasal Özellikler	55
4.1.2.1. Singlet Oksijen Oluşumu ve Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi_\Delta$ )	55
4.2.2.2. Fotobozunma (Photodegradation) Kuantum Verimi ( $\Phi_d$ )	59
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	61
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	61
5.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	63
5.3. Sentezler	64
5.3.1. Silisyum Ftalosiyanın Sentezi	64
5.3.2. Kaliksarenlerin Sentezi	65
5.3.3. Aksiyel Kaliksaren Sübstitüe Silisyum Ftalosiyanın Sentezi	68
5.4. Tartışmalar	72
5.4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	72
5.4.1.1. 1,3 Diiminoisindolin Bileşiğinin Karakterizasyonu	72
5.4.1.2. Diklorosilisyum(IV) Ftalosiyanın Karakterizasyonu	73
5.4.1.3. Kaliksaren Bileşiklerinin Karakterizasyonu	74
5.4.1.4. Aksiyel Dikaliks[4]aren Sübstitüe Silisyum Ftalosiyanın Bileşiklerinin (5a ve 5b) Karakterizasyonu	75
5.4.1.5. Aksiyel Di-p- <i>tert</i> -bütilkaliks[4]aren Sübstitüe Silisyum Ftalosiyanın Bileşiklerinin (6a ve 6b) Karakterizasyonu	81
6. TARTIŞMALAR	85
6.1. Elektronik Absorpsiyon Spektrumu ve Molekül İçi (Pc-Kaliks) $\pi$ - $\pi$ Etkileşimi	85
6.2. Teorik Hesaplamalar	88
6.3. Silisyum Ftalosiyanın Bileşiklerinin Agregasyon Davranışlarının Karşılaştırılması	91
6.4. Floresans Quantum Verimi ve Ömürleri ( $\Phi_F$ ve $\tau_F$ )	94
6.5. Singlet Oksijen Kuantum Verimleri ( $\Phi_\Delta$ )	97
6.6. Fotobozunma Kuantum Verileri ( $\Phi_d$ )	99
7. SONUÇ	100

KAYNAKLAR	102
ÖZGEÇMİŞ	113
EKLER	114



# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

## Simgeler ve Açıklamalar

### Kısaltmalar

$\lambda$	: Dalga Boyu
$\epsilon$	: Molar Absorpsiyon Katsayısı
$\Phi_F$	: Floresans Kuantum Verimi
$\Phi_\Delta$	: Singlet Oksijen Kuantum Verimi
$\Phi_d$	: Fotobozunma Kuantum Verimi
$\tau_F$	: Floresans Ömrü (Lifetime)
DPBF	: 1,3-difenilisobenzofuran
DMSO	: Dimetilsülfoksit
ESI-MS	: Electrospray Ionization-Mass Spectrometry
EtOH	: Etanol
FT-IR	: Flouirer Transform Infrared
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
MeOH	: Metanol
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofuran
UV/Vis	: Ultraviyole/Visible

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
1.1: a) Metalsiz (H <sub>2</sub> Pc) ftalosiyanın, b) metalli (MPc) ftalosiyanın.	1
2.1: Ftalosiyanın süstitüentlerinin numarası ve pozisyonları.	2
2.2: Metalsiz ftalosiyanınların sentez şeması.	3
2.3: Metalli ftalosiyanınların genel sentez metotları.	4
2.4: Tetra periferel ve nonperiferel süstitüe ftalosiyanınların.	5
2.5: 1,4-Tetra süstitüe ftalosiyanınların yapısal izomerleri.	5
2.6: Bir subftalosiyanın örneği.	6
2.7: Süstitüe gruplar içeren süperftalosiyanın.	7
2.8: Ftalonitril karışımının siklotetramerizasyonu ile asimetric ftalosiyanınların sentezi.	8
2.9: Yarı simetric ftalosiyanın sentezi.	9
2.10: İki boyutlu polimeric ftalosiyanın.	9
2.11: Metal atomunun çift fonksiyonlu bir dönör üzerinden oluşturduğu ftalosiyanın.	10
2.12: Periferel süstitüe ftalosiyanınların polimer ile reaksiyonu sonucu elde edilen polimeric ftalosiyanın.	10
2.13: Metallo ftalosiyanınların kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.	12
2.14: Ftalosiyanın molekölünün geometric yapısının şematik gösterimi. a) Kare düzlemsel b) Kare tabanlı piramit c) Tetragonel.	12
2.15: 2,3- ve 1,4-Süstitüe ftalosiyanınların.	13
2.16: a) Benzen halkasının manyetik alan İçerisinde oluşturduğu manyetik akım ve kuvvet çizgilerinin yönü, b) Benzen halkası etrafında oluşan manyetik anizotropinin şematik olarak gösterilmesi.	14
2.17: Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları (B ve Q Bandları).	15
2.18: H <sub>2</sub> Pc'nin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C'de elektronik adsorpsiyon spektrumu.	17
2.19: H <sub>2</sub> Pc'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu (konsantrasyon aralığı (7.74x10 <sup>-6</sup> -4.89x10 <sup>-4</sup> M), okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir).	17

2.20:	LuPc'lerdeki elektrokromizm.	18
3.1:	Kaliks[n]arenler.	22
3.2:	Farklı kaliksarenlerin isimlendirilmesi.	23
3.3:	<i>p-tert</i> -bütikaliks[4]aren.	24
3.4:	<i>p-tert</i> -bütikaliks[6]aren.	25
3.5:	<i>p-tert</i> -bütikaliks[8]aren.	25
3.6:	<i>p-tert</i> - bütikaliks[n]arenlerinin sentezi.	26
3.7:	Oluşan ara ürünler.	27
3.8:	Kaliks[n]aren sentezinde baz konsantrasyonun reaksiyon verimine etkisi.	29
3.9:	<i>p-t</i> -Bütikaliks[4]arenin dört farklı karakteristik konformasyonları ve <sup>1</sup> H NMR spektrumları.	31
3.10:	<i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]aren tetrabenzoatın <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	32
3.11:	<i>p</i> -Allikaliks[4]aren tetrabenzoatın <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	33
3.12:	<i>p-tert</i> -bütikaliks[4]arenin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (koni konformasyonunda).	36
3.13:	Kaliksarenlerin kompleks oluşturması.	36
3.14:	Z. Asfari ve ark.'in sentezlediği kaliksaren türevi.	37
3.15:	Kaliks[4]aren crown bileşiğinin kompleksi.	37
3.16:	Dibenzonitril kaliks[4]arenin Hg ve Cd ile oluşturduğu kompleks.	38
3.17:	Kaliks[8]arenin karboksilik asit türevi ile benzidin arasındaki etkileşim.	38
3.18:	H <sup>+</sup> iyonuna karşı seçimli elektrot olarak kullanılan kaliks[4]aren bileşiği.	39
3.19:	H <sup>+</sup> iyonuna karşı seçimli elektrot olarak kullanılan kaliks[4]aren crown bileşiği.	39
3.20:	Kullanılan sıvı membranın şematik gösterimi a-besleyici faz (sulu çözelti) b-organik faz (membran) c- alıcı faz (sulu çözelti).	40
3.21:	Kaliks[8]aren oktakarboksilik asit (COCA) ile metilen mavisi için önerilen kompleks şekli.	40
4.1:	Silisyum ftalosiyanimler (SiPc(OH) <sub>2</sub> ) de moleküller arası hidrojen bağı (- - -) etkileşimi.	41
4.2:	Aksiyel-fenoksisiklotrifosfozenil süstitüe silisyum ftalosiyanim.	42

4.3:	Pc4 <sup>®</sup> .	42
4.4:	BAM-SiPc'in yapısı.	43
4.5:	Aksiyel konumlarda cis-{Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sup>2+</sup> ünitelerine sahip SiPc'lerin yapısı.	43
4.6:	Diaksiyel fulleren süstitüe silisyum ftalosiyanın.	44
4.7:	Si-Si dimer ftalosiyanın sentezi.	44
4.8:	H <sub>2</sub> Pc, SiPc(OH) <sub>2</sub> , Si <sub>2</sub> Pc <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> UV-Vis spektrumları.	45
4.9:	Dihidroksi SiPc'den Si-O-Si dimer ftalosiyanın sentezi.	46
4.10:	Aksiyel metil süstitüe Si-O-Si dimer ftalosiyanın sentezi.	46
4.11:	Si-O-Si dimer Pc, Si-Si dimer Pc ve SiPc IR spektrumu.	47
4.12:	Özer Bekaroğlu ve çalışma grubu tarafından sentezlenen kaliksaren süstitüe ftalosiyanınlar.	48
4.13:	Kieran Nolan ve Arkadaşları tarafından sentezlenen ftalosiyanınin Ag <sup>+</sup> iyonu ile yaptığı kompleks.	49
4.14:	Kieran Nolan ve Arkadaşları tarafından sentezlenen ftalosiyanın.	49
4.15:	Neil B. McKeown ve Arkadaşları tarafından sentezlenen kaliksaren süstitüe ftalosiyanın.	50
4.16:	a) p- <i>tert</i> -bütil Kaliks[8]arenin dış çapı b) Metalsiz ftalosiyanınin dış çapı.	51
4.17:	Elektromanyetik ışımanın dalga hareketi.	52
4.18:	Joblonski enerji diyagramı.	53
4.19:	Singlet oksijen molekül orbital diyagramı.	56
4.20:	Singlet oksijen oluşumu.	57
4.21:	Singlet oksijen ve DPBF 'in katılma tepkimesi.	58
4.22:	Ftalosiyanın bileşiğinin fotobozunması.	59
5.1:	Silisyum ftalosiyanın sentezi.	64
5.2:	Kaliksarenlerin (3 ve 4) sentezi.	65
5.3:	Aksiyel kaliksaren süstitüe silisyum ftalosiyanınblerin sentezi.	68
5.4:	1,3 Diiminoisoidolin bileşiğinin FT-IR spektrumu.	72
5.5:	Diklorosilisyum(IV) ftalosiyanın bileşiğinin FT-IR spektrumu.	73
5.6:	Diklorosilisyum (IV) ftalosiyanın bileşiğinin UV-Vis spektrumu.	73
5.7:	p- <i>tert</i> -bütil Kaliks[4]aren (3) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	74
5.8:	Kaliks[4]aren (4) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	74



5.9:	Reaksiyon karışımının İTK görünümü 1) 20. dakika, 2) 2. saat, 3) 3 saat, 4) 4. Saat.	76
5.10:	5a Bileşiğinin kütle spektrumu.	76
5.11:	5b Bileşiğinin kütle spektrumu.	77
5.12:	5 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu. Çözücü: DMSO Derişim: $1 \times 10^{-5} \text{M}$ .	78
5.13:	5a Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	78
5.14:	Ftalosiyanın ve kaliksaren arasındaki $\pi$ - $\pi$ etkileşiminin solvent ile kırılarak 5a bileşiğinin 5b bileşiğine dönüşümü ve manyetik anizotropi etkisi.	80
5.15:	a) 5a, b) 5b bileşiklerinin DMSO- $d_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.	80
5.16:	6a Bileşiğinin DMSO içinde alınan kütle spektrumu.	81
5.17:	6b Bileşiğinin DMSO içinde alınan kütle spektrumu.	81
5.18:	6 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu. DMSO $1 \times 10^{-5} \text{M}$ .	82
5.19:	6a Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	82
5.20:	a) 6a, b) 6b Bileşiklerinin DMSO- $d_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.	84
6.1:	5a, 5b, 6a, 6b Bileşiklerinin DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumları.	85
6.2:	5a Bileşiğinin DMSO içinde zamana karşı alınan UV-Vis spektrumu. $1 \times 10^{-5} \text{M}$ .	86
6.3:	5a Bileşiğinin THF içinde zamana karşı alınan UV-Vis spektrumu. $1 \times 10^{-5} \text{M}$ .	87
6.4:	5a Bileşiğinin Toluen içinde sıcaklığa karşı alınan UV-Vis spektrumu. $1 \times 10^{-5} \text{M}$ .	87
6.5:	5a Bileşiğinin Diklormetan-Hekzan (1:4) içinde ışığa karşı alınan UV-Vis spektrumu. $1 \times 10^{-5} \text{M}$ .	88
6.6:	5a, 5b izomerlerinin uygun geometrileri ve B3LYP16-31G(d,p) seviyesi ile sıfır enerjili noktaları.	89
6.7:	5a, 5b Model izomer yapılarında molekül içi $\pi$ - $\pi$ etkileşimleri.	89
6.8:	5a, 5b izomerleri için HOMO-1, HOMO ve LUMO molekül orbital diyagramları.	91
6.9:	5a Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu a) polar solvent b) apolar solvent.	92

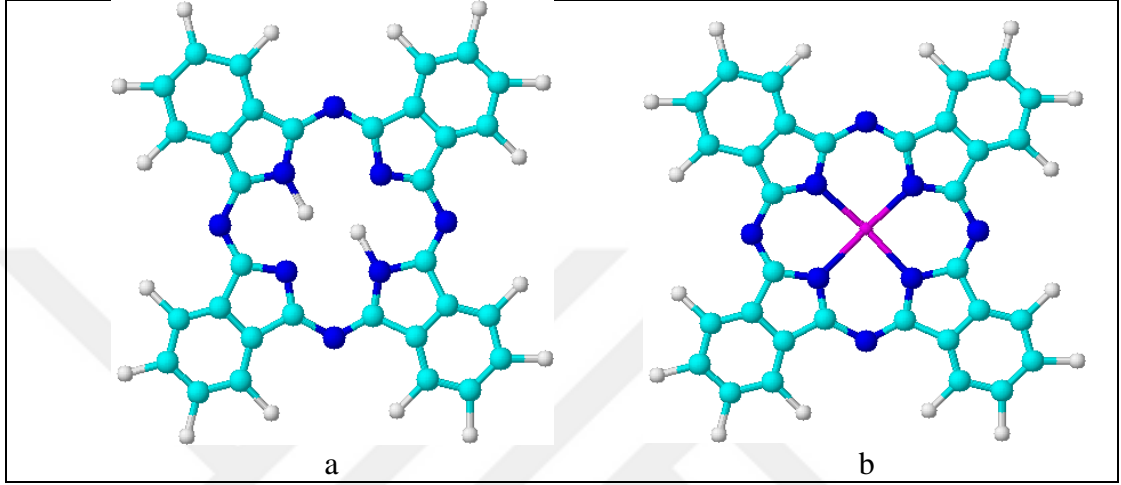
6.10:	6a Bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-Vis Spektrumu.	92
6.11:	5b Bileşiminin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışları.	93
6.12:	6b Bileşiminin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışları.	93
6.13:	Silisyum ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları. a) 5b, b) 6b.	94
6.14:	5b Bileşiminin floresans ömür ( $\tau_F$ ) spektrumları.	96
6.15:	6b Bileşiminin floresans ömür ( $\tau_F$ ) spektrumları.	97
6.16:	Fotokimyasal ölçüm düzeneği.	97
6.17:	Singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında ki UV-Vis spektrumu değişimi. A)5b, b)6b. Derişim: $1 \times 10^{-5} M$ .	98
6.18:	5b Bileşiklerinin fotobozunma verimi ölçümleri sırasındaki UV-Vis. spektrumu değişimi.	99
6.19:	6b Bileşiklerinin fotobozunma verimi ölçümleri sırasındaki UV-Vis. spektrumu değişimi.	100

# TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1: Alkali metal hidroksitlerinin kaliks[6]aren verimi üzerine etkisi.	30
3.2: <i>p-tert</i> -bütil kaliks[4]arenin etil brom asetat ile reaksiyonda baz-zaman sıcaklık ilişkisi.	32
3.3: Bazı kaliksaren bileşiklerinin fiziksel özellikleri.	33
3.4: 280 ve 288 nm dalga boyunda bazı kaliksarenlerin absorpsiyon katsayıları ( $\epsilon_{\max,1/\text{mol.cm}}$ ).	35
4.1: Kaliksarenlerin iç çapları.	51
5.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	61
5.2: Yapı aydınlatma ve sentez çalışmalarında kullanılan cihazlar.	63
6.1: 5a ve 5b izomerleri için DMSO içerisindeki ilk uyarılma enerjisinin TD-B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanan eV ve nm ve titreşim şiddet ( <i>f</i> ) değerleri.	90
6.2: Silisyum ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum verileri.	95
6.3: Silisyum ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içinde elde edilen fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri.	96

# 1. GİRİŞ

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak bilinen ftalosiyaninler, dört iminoisoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelen  $18\pi$  elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1: a) Metallsız (H<sub>2</sub>Pc) Ftalosiyanin, b) Metalli (MPc) Ftalosiyanin Bileşikleri.

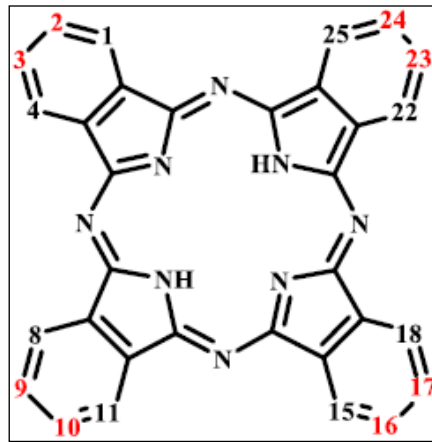
Ftalosiyanin ligandı metallerin hemen hemen hepsiyle koordine edilebilmektedir. Koordinasyon sayısı dört olan metallerle kare düzlem yapısı meydana gelmektedir. Daha fazla koordinasyon sayısına sahip olan metallerle birleşmesiyle kare piramit, tetrahedral veya oktahedral yapılar oluşmaktadır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, hidroksil ya da piridin gibi ligandlarla aksenal olarak koordine olur [1-4].

## 2. FTALOSİYANİNLER

### 2.1. Ftalosiyanın Tarihçesi

Ftalosiyanın, ilk olarak bazı 1,2-disübstitüe benzen türevlerinin reaksiyonları sırasında gözlenmiştir. South Metropolitan Petrol Şirketi'nde (Londra) çalışan Braun ve Tcherniac, 1907 yılında 2-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir madde ile karşılaştılar [4-5]. Fribourg Üniversitesi'nden de Diesbach ve von der Weid, 1927 yılında mavi bir madde tanımlamıştır [6]. Daha sonra bu bileşiklerin metalsiz ve bakır ftalosiyanın olduğunu belirlenmiştir. Ftalosiyanın yapısının aydınlatılmasını sağlayan olaylar zinciri, 1928 yılında İskoç boya firmasının (*Scottish Dyes*) Grangemouth tesislerinde, ftalik anhidritten ftalimid üretimi sırasında başladı [7]. Reaktördeki çatlaktan dış çelik kaplama reaksiyon karışımına temas ederek reaksiyona katılmış ve mavi-yeşil bir madde oluştuğu gözlenmiştir. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın yapısı tam olarak 1934 yılında Linstead tarafından aydınlatılmıştır [8-9]. Bundan sonra periyodik cetvelin hemen hemen tüm metal iyonlarını kullanarak çok sayıda metalli ftalosiyanın hazırlanmıştır. Daha sonraki yıllarda ftalosiyanın fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin araştırılması ile bu maddeler teknolojik alanlarda kullanılmaya başlamıştır.

### 2.2. Ftalosiyanın Adlandırılması



Şekil 2.1: Ftalosiyanın sübstitüentlerinin numarası ve pozisyonları.

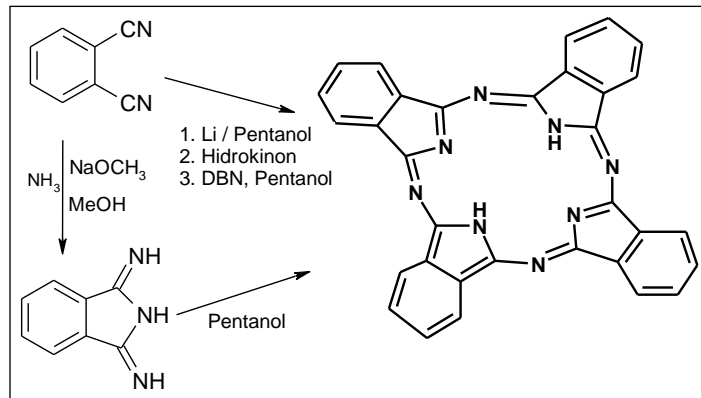
Ftalosiyanimlerin adlandırılmasında 2, 3 pozisyonları periferel, 1, 4 pozisyonları nonperiferel konumları simgelemektedir (Şekil 2.1.).

Periferel konumda tetra süstitüe ftalosiyanimin 2,9(10),16(17),23(24), okta süstitüe ftalosiyanimin 2,3,9,10,16,17,23,24 ile numaralandırılırken nonperiferel 8 konumda tetra süstitüe ftalosiyanimin 1,8(11),15(18),22(25), okta süstitüe ftalosiyanimin 1,4,8,11,15,18,22,25 ile numaralandırılmaktadır (Şekil 2.1.).

## 2.3. Ftalosiyanimlerin Sentez Teknikleri

Ftalosiyanimler genellikle ftalonitril (Pn), iminoisindolin, ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinin kaynama noktası yüksek olan çözücülerin içerisinde (kinolin, toluen, hidrokinon, vb.) veya doğrudan ısıtılmasıyla sentezlenmektedirler. Ftalosiyanimlerin hemen hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilmektedir [10]. Yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (Kinolin vb.) metal tuzu ile metalin ftalosiyanimin türevi sentezlenebilmektedir [11-14].

### 2.3.1. Metalsiz Ftalosiyanimin (H<sub>2</sub>Pc) Sentezi



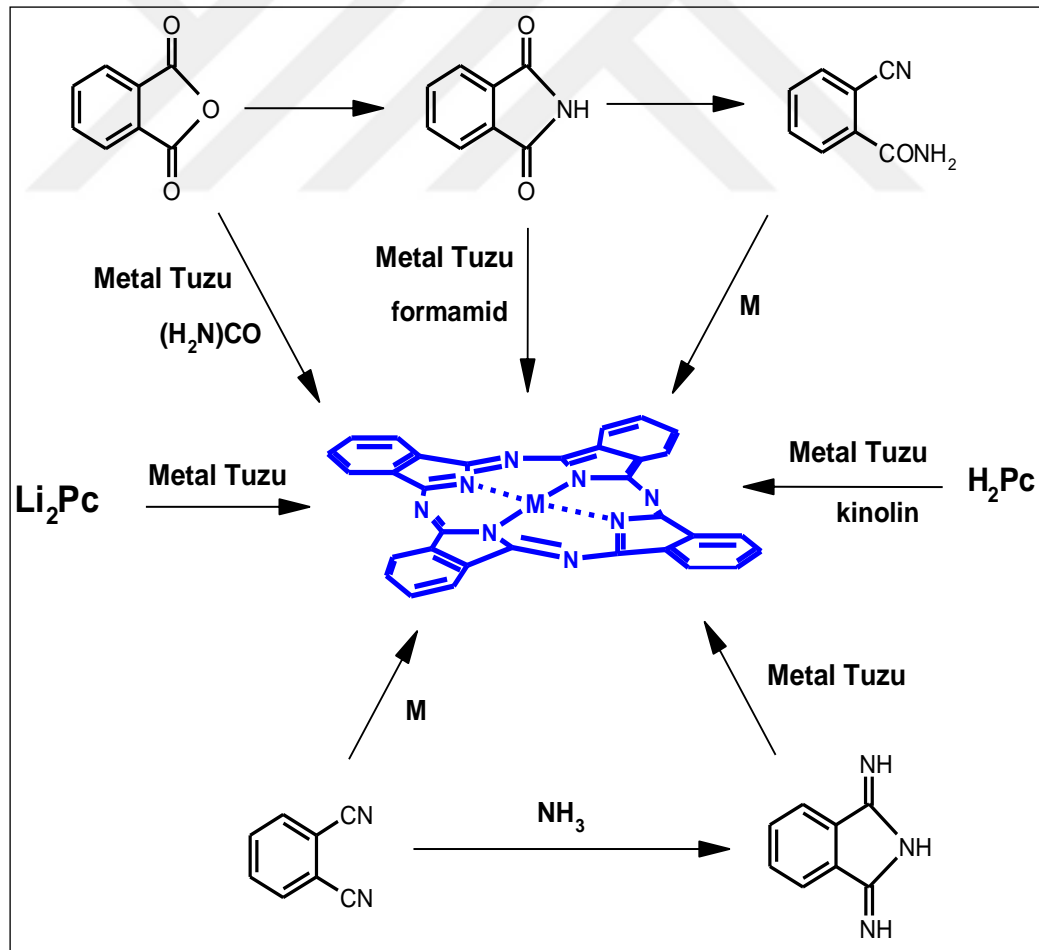
Şekil 2.2: Metalsiz ftalosiyanimlerin sentez şeması.

Metalsiz ftalosiyanimlerin sentezinde, genellikle ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılmaktadır [15]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoisindolinden de PcH<sub>2</sub> elde edilebilmektedir[16-17]. Ftalonitrilin

siklotetramerizasyonunda baz olarak 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) kullanılabilir. (Şekil 2.2.) [18].

### 2.3.2. Metalli Ftalosiyanın (MPc) Sentezi

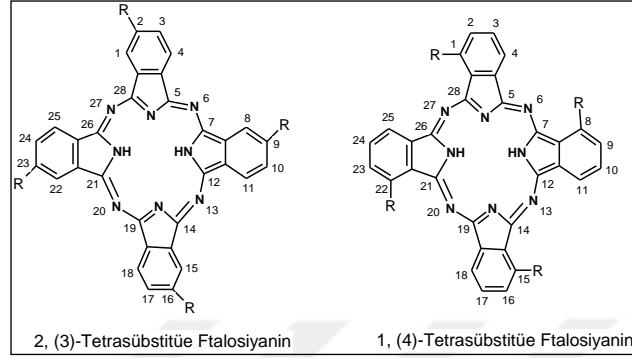
Metalli ftalosiyanın bileşikleri, siklotetramerizasyonda template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitrilden ya da diiminoisindolinden sentezlenmektedirler (Şekil 2.3). MPc, metal tuzu ve bir azot kaynağı ile ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilmektedir. Ayrıca, H<sub>2</sub>Pc ya da Li<sub>2</sub>Pc türevlerinin metal tuzları ile reaksiyonu sonucunda MPc elde edilebilir. Ancak bu yöntem, H<sub>2</sub>Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesinden dolayı kinolin veya kloronaftalen gibi kaynama noktası yüksek aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirmektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Metalli ftalosiyanın genel sentez metotları.

### 2.3.3. Tetra Sübstitüe Ftalosiyanimler

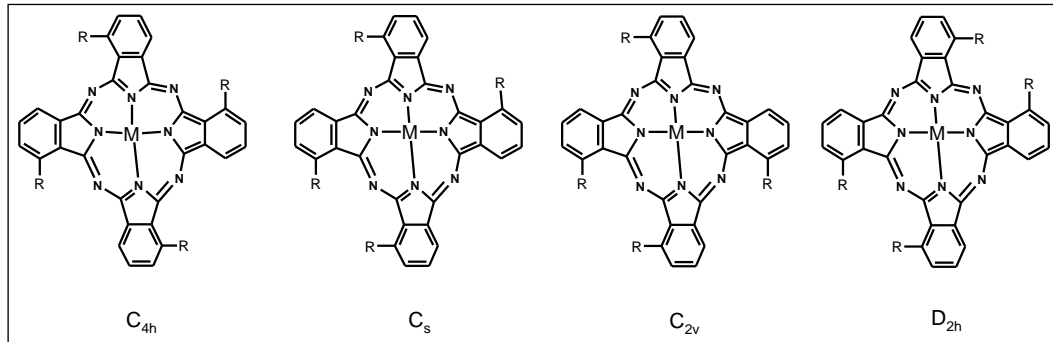
Tetra sübstitüe olan ftalosiyanimler, sübstitüentlerin makrosiklik halkadaki yerlerine göre periferal ve nonperiferal olmak üzere iki gruba ayrılır (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4: Tetra periferal ve nonperiferal sübstitüe ftalosiyanimler.

Tetra sübstitüe ftalosiyanimler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilmektedir (Şekil 2.5.). İzomerlerin oranları sübstitüe grupların türüne ve bu grupların pozisyonuna bağlı olarak değişir. Tetra sübstitüe ftalosiyanimler makrosiklik halkadaki sübstitüentlerin pozisyonlarına göre farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptirler. İzomer karışımlarını ayırmak için iki metot vardır.

Birinci metot karışımın kromatografik olarak ayrılmasıdır [19]. İzomerler HPLC kullanılarak ayrılabilir. İkinci metot ise seçici sentez ile tek izomerin elde edilmesidir [20]. Seçici sentez de; 2,3-tetrasübstitüe ftalosiyanimler için başlangıç maddesi olarak 3-sübstitüe ftalonitriller kullanılırken 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyanimler için başlangıç maddesi olarak 4-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılmaktadır.



Şekil 2.5: 1,4-Tetra sübstitüe ftalosiyanimlerin yapısal izomerleri.



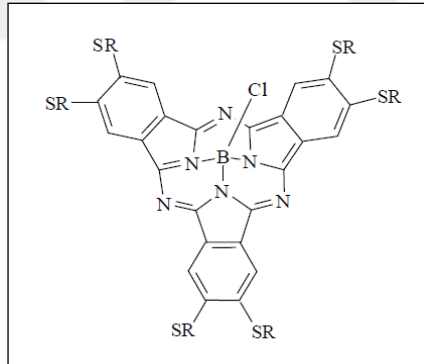
### 2.3.4. Okta Sübstitüe Ftalosiyeninler

Okta sübstitüe ftalosiyeninleri periferel ve nonperiferel sübstitüe olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Okta sübstitüe ftalosiyeninler tek izomer olarak elde edilebilirler. Periferel okta (*op*)-sübstitüe ftalosiyeninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden sentezlenmektedirler. Nonperiferel okta sübstitüe ftalosiyeninler ise 3,6-disübstitüe ftalonitrilden elde edilmektedirler.

## 2.4. Ftalosiyenin Türleri

### 2.4.1. Subftalosiyeninler (SubPc)

Subftalosiyeninler, ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilen yapılarında üç diiminoisoindolinin grubu bulunan ve azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan aromatik makrosikliklerdir (Şekil 2.6.) [21-22].



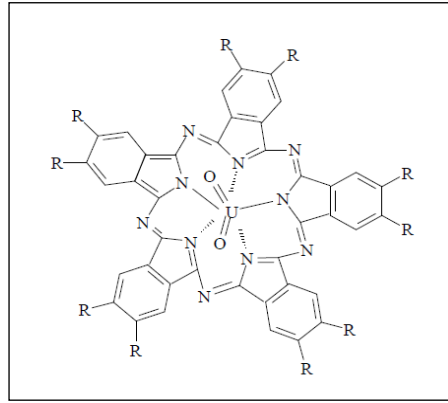
Şekil 2.6: Bir subftalosiyenin örneği.

Subftalosiyeninler diğer ftalosiyeninler gibi optik ve elektriksel özellikler göstermektedirler. Subftalosiyeninler delokalize olmuş 14  $\pi$ -elektronu ( $4n+2$ ) ihtiva ettiklerinden dolayı UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır. Bu pikler ftalosiyeninlerdeki Soret bandı ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Non-lineer optik özellikleri ve oldukça büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları sebebiyle ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça kullanışlıdır. Subftalosiyeninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Kristal yapıları aydınlatılmış olup, kase biçimindedir. Bu

konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kasesinin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır[23-24].

### 2.4.2. Süperftalosiyanimler (Süper Pc)

Süperftalosiyanim, uranyum klorürün (susuz) o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonundan beş siklik birim içeren bir pentakis(diiminoisindolin) kompleksidir. Süperftalosiyanimler, kuru DMF veya kuru kinolin içerisinde süstitüe ftalonitril ile susuz  $UO_2Cl_2$ 'ın siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir (Şekil 2.7). Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür ve ürün izomerlerin karışımı halinde elde edilmektedir. Süperftalosiyanimler 22  $\pi$ -elektronuna ( $4n+2$ ) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu yapı, ftalosiyanim çekirdeğindeki azot atomları ile uranyum iyonunun hegzagonal bipiramit ya da pentagonal bipiramit geometrilerdeki koordinasyonları ile oluşur. Süperftalosiyanimlerin elektronik spektrumunda 420 nm de yine yoğun band, 810 nm'de bir omuz ve 914 nm'de yoğun bir band görülmektedir. Bu bandlar ftalosiyanimlerde gözlenen Soret ve Q-bandlarının analoglarıdır[24].

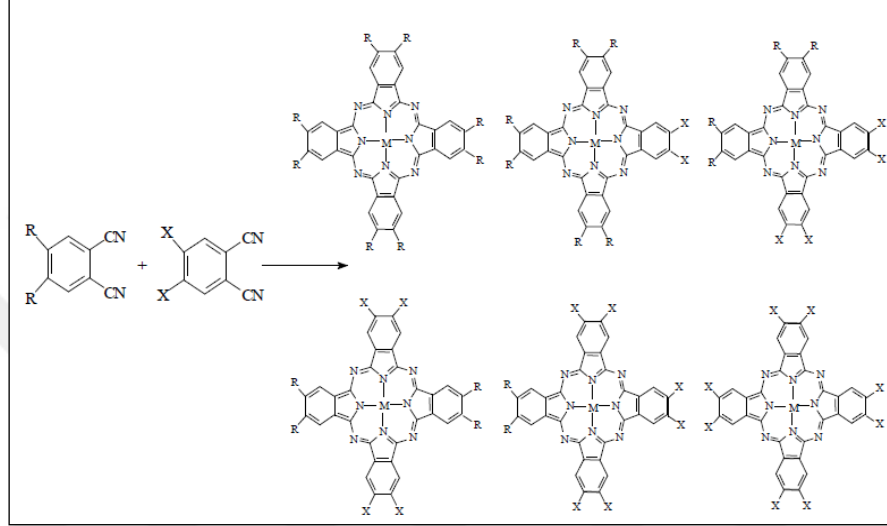


Şekil 2.7: Süstitüe gruplar içeren süperftalosiyanim.

### 2.4.3. Asimetrik Ftalosiyanimler

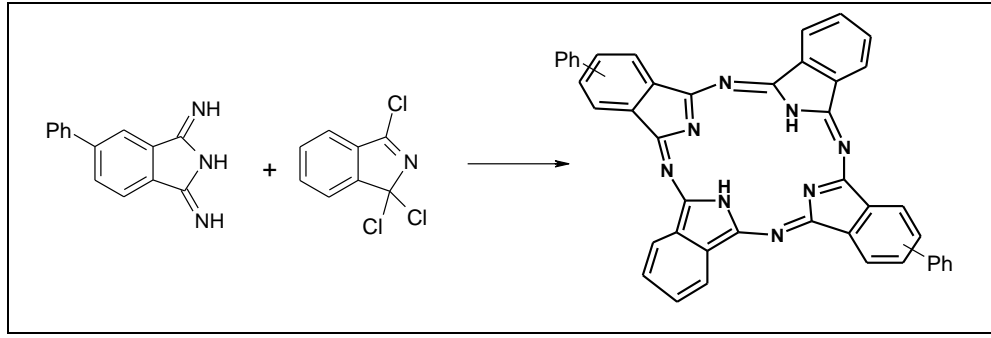
Asimetrik ftalosiyanimlerde periferel pozisyonlardaki süstitüe gruplar farklıdır. Asimetrik ftalosiyanim sentezinde kullanılan en yaygın yol ftalonitril veya diiminoisindolin karışımının siklotetramerizasyonudur [24-26]. Teorik olarak iki farklı ftalonitrilden altı farklı ftalosiyanim oluşur (Şekil 2.8.) [24-26]. Başlangıç

maddelerinin miktarları kontrol edilerek istenen asimetric ftalosiyanın verimi artırılabilir. Bununla birlikte pratikte ftalonitril karışımının reaksiyonu önemli miktarlarda en az iki ftalosiyanın verir. İstenecek ftalosiyanın bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır. Böylece, iki farklı tip süstitüent (X ve R, Şekil 2.8) içeren ftalosiyanınlar arasından farklı kromatografik özellik gösteren çözünür ftalosiyanınların seçilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.8: Ftalonitril karışımının siklotetramerizasyonu ile asimetric ftalosiyanınların sentezi.

Asimetric ftalosiyanın sentez yöntemlerinden diğeri ise, herhangi bir iminoisoindolin ile 1,3,3-trikloroisoindolinin reaksiyonu sonucu yarı simetric ftalosiyanın bileşiklerinin sentezidir. Bunlar karşılıklı benzo birimlerinde benzer grupları içeren asimetric disüstitüe türevleri, trikloroisoindolin ile diiminoisoindolin türevlerinin siklotetramerizasyonundan hazırlanır [27]. 5-fenil-1,3-diiminoisoindolinin, trietilamin varlığında, 1,3,3-trikloroisoindolin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yarı simetric bir ftalosiyanın elde edilir (Şekil 2.9.) [28].



Şekil 2.9: Yarı simetrik ftalosiyanın sentezi.

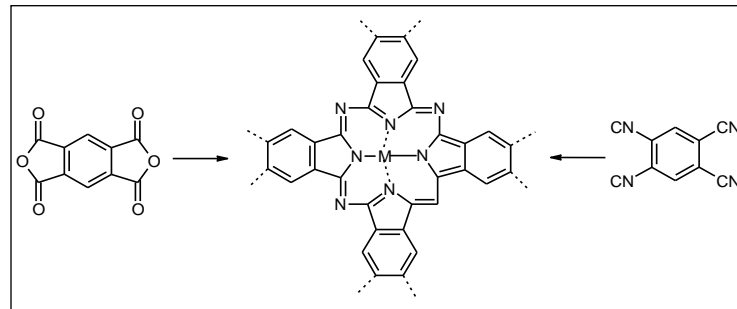
#### 2.4.4. Polimerik Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler yüksek ısı kararlılıkları, yarı iletken özellik göstermesi ve katalitik özellikleri nedeni ile birçok araştırmacı tarafından araştırılmış ve bir çok polimerik ftalosiyanin sentezlenmiştir.. Tekrarlanan azoporfirin halkalarına dayalı yapılara sahip makromoleküler polimerler elde edilmiştir.

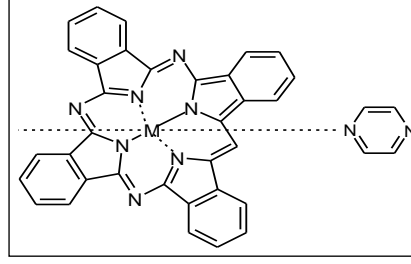
Polimerik ftalosiyaninlerin çeşitli sentez yöntemleri vardır. Bunlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir:

Polimer oluşturabilecek ligandların başlangıç maddesi olması; bu yöntemle elde edilen polimerler 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen veya diğer tetranitril türevlerinden sentezlenen iki boyutlu (boyutlu) polimerik ftalosiyaninlerdir (Şekil 2.10). Çok farklı metaller kullanılarak bu çeşit polimerler sentezlenmiştir [29-33]. Ancak bu tip moleküllerin çözünürlüklerinin iyi olmaması yapı tayinini oldukça zorlaştırmaktadır.

Metal atomunun polimer zincirinin oluşmasında rol alması durumunda Fe(II) veya Co(II) gibi metal ftalosiyaninler pirazin gibi bifonksiyonel dörör atomlarla aksiyel koordine olmuş polimerik ftalosiyaninler verirler (Şekil 2.11.)[33-34].

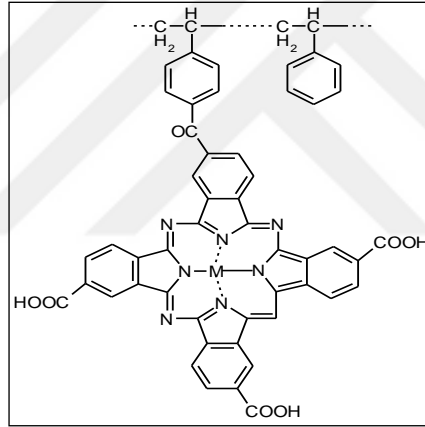


Şekil 2.10: İki boyutlu polimerik ftalosiyanin.



Şekil 2.11: Metal atomunun çift fonksiyonlu bir donör üzerinden oluşturduğu polimerik ftalosiyanın. M: Fe(II), Co(II).

Polimer taşıyıcıya ligand üzerinden kovalent bağla bağlanarak oluşan polimerik ftalosiyanınlar ise, periferel süstitüe ftalosiyanınlar, polimerle reaksiyona tabi tutulmaktadır. Buna örnek olarak  $M(II)Pc(COCl_4)$  molekülünün Friedel-Crafts açılleme ürününün lineer polistiren veya polivinilpiridin-co-stiren ile oluşturduğu polimerik ftalosiyanın verilebilir (Şekil 2.12.) [35].



Şekil 2.12: Periferel süstitüe ftalosiyanınların polimer ile reaksiyonu sonucu elde edilen polimerik ftalosiyanın.

## 2.5. Ftalosiyanınların Özellikleri

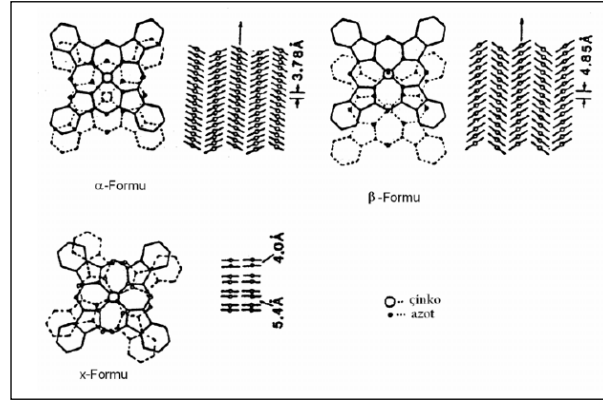
### 2.5.1. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri

Dört iminoisoindolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyanın molekülü oldukça gergin bir yapıdadır. Metalli ftalosiyanınların sentezi sırasında ortamdaki metal iyonunun template etkisi reaksiyonun veriminin artırmaktadır. Bundan dolayı metalli ftalosiyanınlar, metallsiz ftalosiyanınlara göre daha yüksek verimle elde edilebilmektedir. Metal iyonları metallsiz ftalosiyanının merkezinde bulunan

iminoisindoline ait hidrojenler ile yer değiştirerek metalli ftalosiyanine dönüşmektedirler. Ftalosiyanın kimyasal özelliği merkez atomuna ve sübstütientlerine göre değişiklik göstermektedir [11]. Metalli ftalosiyanın kovalent ve elektrovalent olmak üzere iki tipi vardır. Elektrovalent ftalosiyanın organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıklarda süblime olmazlar, metal iyonu seyreltik anorganik asitler ve sulu alkol ile muamele edildiğinde ftalosiyandan ayrılarak metallsiz ftalosiyanlara dönüşürler. *Kovalent* ftalosiyanın kompleksleri kararlıdır. Organik çözücülerde çözünebilirler. Bazı türleri vakumda 200°C'nin üstündeki sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Metal ile ftalosiyanın arasındaki bağ kuvvetli olduğundan anorganik asitlerle muamele edildiğinde (nitrik asit hariç) yapılarında herhangi bir değişim meydana gelmez. Ftalosiyanın kararlılığı ortamdaki oyuk çapıyla (kavite) metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Metallerin çapı Pc halkasının oyuk çapı değerinden önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyandan ayrılabilir. Ftalosiyanın porfirinlere göre daha kolay yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabileceği gibi ftalosiyanın halkasında da tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyanın potasyum permanganat ve nitrik asit gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenirler [4].

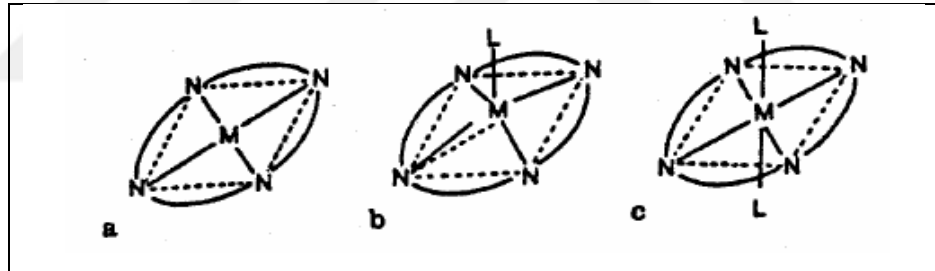
### 2.5.2. Ftalosiyanın Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyanın fiziksel olarak en önemli iki özelliği renk ve yüksek kararlılıktır. Ftalosiyanın rengi maviden yeşile kadar çeşitlilik göstermektedir. Renk farklılığının sebebi ftalosiyanın kimyasal ve kristal yapısındaki farklılıklardır [36]. En önemli kristal yapıları  $\alpha$ -formu ve  $\beta$ -formudur.  $\beta$ -formu  $\alpha$ -formuna göre termodinamik olarak daha kararlıdır.  $\alpha$ -formu 200°C'nin üzerinde ısıtıldığında termodinamik olarak daha kararlı olan  $\beta$ -formuna dönüşmektedir. Metallsiz ve düzlemsel metalloftalosiyanın de görülen diğer bir kristal yapısı da x-formudur.  $\alpha$ -formunun öğütölmesiyle elde edilen H<sub>2</sub>Pc'nin x-formu, optoelektronik uygulamaların fotoduyarlılığını artırdığından ve infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyonu vermesinden dolayı ilginç bulunmuştur [37]. Şekil 2.13'de ftalosiyanın kristal yapıları görülmektedir.



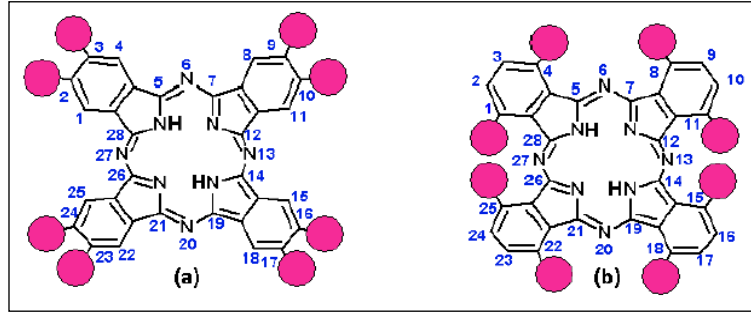
Şekil 2.13: Metallo ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.

Ftalosiyaninler makrosiklik halka çoğunlukla düzlemseldir. Metal atomuna bağlı olarak 4 koordinasyonlu kare düzlem, aksiyel olarak metale bir molekülün bağlanmasıyla 5 koordinasyonlu kare düzlemsel piramit ve aksiyel olarak iki molekülün bağlanmasıyla 6 koordinasyonlu tetragonal simetri oluşmaktadır (Şekil 2.14) [38].



Şekil 2.14: Ftalosiyaninlerin geometrik yapısının şematik gösterimi.  
a) Kare Düzlemsel, b) Kare Piramit, c) Tetragonal.

Ftalosiyaninler bileşiklerinin uygulamadaki en büyük problemi çözünürlüğünün az olmasıdır. Organik çözücülerdeki çözünürlüğünü artırmak için, makro halkanın periferal pozisyonda hacimli gruplar veya uzun alkil zincirli moleküller veya merkez atomuna aksiyel ligandlar süstitüe edilmektedir [39]. Süstitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 pozisyonlarına yerleşmeleri sonucu oluşan ftalosiyanin bileşiklerine 2,3-(*periferal*) ve 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden oluşanlara ise 1,4-(*nonperiferal*) şeklinde isim verilmektedir (Şekil 2.15.) [40].



Şekil 2.15: 2,3- ve 1,4-Sübstitüe ftalosiyanimler.

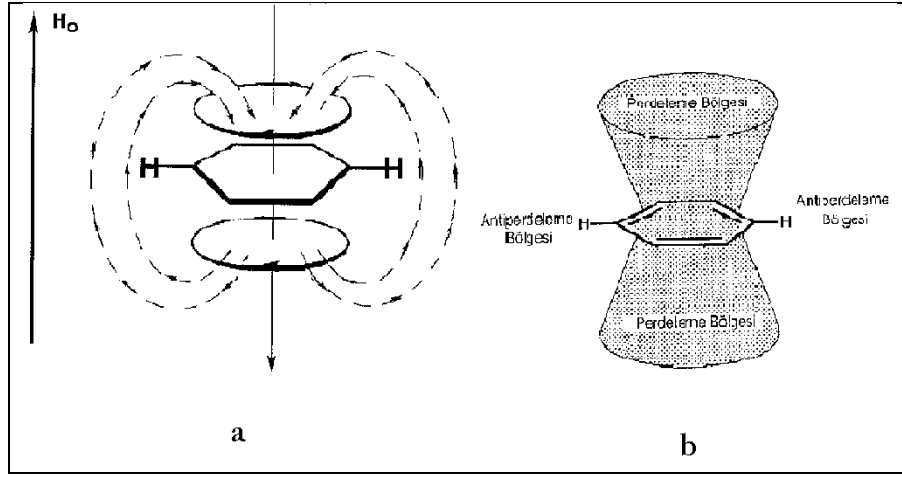
Sübstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki uzaklığı arttırarak molekül içi (Pc-Pc) etkileşmeleri azaltmaktadırlar. Molekül içi etkileşimlerin azalması katı halde düzensizliğe sebep olduğundan ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü arttırmaktadır. Genelde tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin okta sübstitüe analoglarına göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmektedir. Bunun sebebi, tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin simetrik okta sübstitüe ftalosiyanimlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Bu yapı izomerleri karışımının, ayrılması mümkündür [41].

### 2.5.3. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyanim bileşiklerinin infrared spektrumları oldukça önemlidir. Metalsiz ftalosiyanimlerin infrared spektrumları incelendiğinde  $3300\text{ cm}^{-1}$ 'lerde N-H gerilmesi, yaklaşık  $1540\text{ cm}^{-1}$  N-H eğilmesi ve  $1650\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde C-C ve C-N titreşimleri görülmektedir [42]. Sübstitüe olmuş ftalosiyanimlerde ise, sübstitüentlere özgü bandlar karakterizasyonda önem kazanmaktadır.

Organik çözücülerdeki çözünürlükleri az olduğundan dolayı sübstitüe edilmemiş metali ve metalsiz ftalosiyanimlerin karakterizasyonunda NMR spektroskopisinden faydalanılamamaktadır. Sübstitüe edilerek çözünürlük kazandırılmış olan ftalosiyanim bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında NMR spektroskopisi kullanılabilir. Çözünürlüğü iyi bile olsa paramanyetik metal içeren (Bakır vb.) ftalosiyanimlerin NMR spektrumları alınamamaktadır.





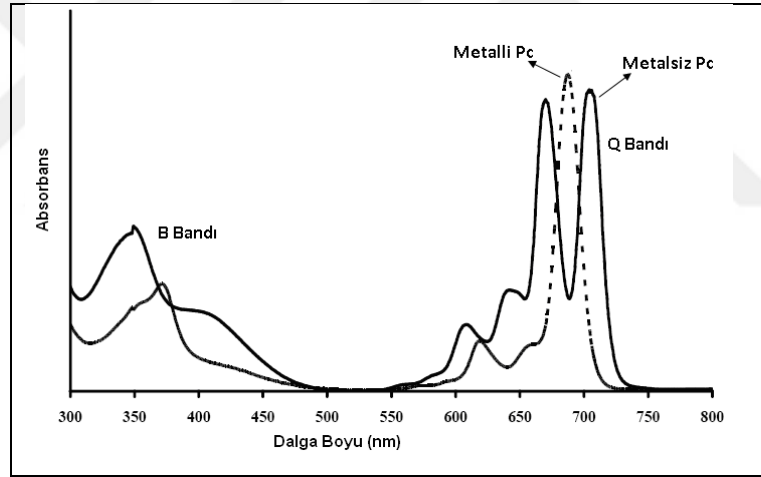
Şekil 2.16. Benzende halka akımlarının diamanyetik anizotropik perdelemesi  
a) Manyetik akım ve kuvvet çizgilerinin yönü, b) Perdeleme ve antiperdeleme bölgeleri.

Aromatik halkalı bileşikler manyetik alan içerisine  $\pi$ -elektronlarının ve dış manyetik alanın etkisi sonucunda halka akımı meydana getirmektedirler. Oluşan bu halka akımına *diyamanyetik halka akımı* denir (Şekil 2.16 a). Diyamanyetik halka akımı aromatik halka çevresinde sekonder manyetik alan oluşturur. Sekonder manyetik alanın yönü, halka dışında paralel, halka içinde, üstünde ve altında ise dış manyetik alan ile zıt yöndedir. Bunun sonucu olarak halka içerisinde ve üstünde (ve altında) toplam manyetik alan şiddeti azalırken halka dışında toplam manyetik alan şiddeti artmaktadır. Böylece aromatik halka çevresinde *manyetik anizotropi* oluşur. Aromatik halkanın dışındaki protonlar daha şiddetli bir manyetik alana maruz kaldıklarından dolayı anti-perdelemeye uğradığından dolayı rezonansı aşağı alana kaymaktadır. Aromatik halkanın içinde ve üstünde (ve altında) olan protonlar ise daha şiddetli perdelemeye uğradığı için rezonansları yukarı alana kaymaktadır (Şekil 2.16 b) [43].

Ftalosiyanınların  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları incelendiğinde geniş diyamanyetik halka akımı kaymaları görülmektedir. Bunun sebebi makrosiklik  $\pi$ -sisteminden dolayı meydana gelen manyetik anizotropidir. Metalsiz ftalosiyanınlerde merkezde bulunan NH protonlarının pikleri TMS'den daha kuvvetli alanda görülmektedir. Manyetik anizotropiden dolayı ftalosiyanınlere aksiyel olarak bağlı ligandların protonları yüksek alana kaymaktadır. Protonların makrosiklik halkaya uzaklığı arttıkça perdeleme azaldığından yüksek alana kayma azalmaktadır. Ftalosiyanınların

aromatik protonlarının sinyalleri ise artan manyetik alandan dolayı beklenenden daha düşük alanda gözlenmektedir.

Ftalosiyanimler  $18\pi$  elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır. Elektronca zengin olmalarından dolayı ultraviyole ve görünür bölgede  $\pi \rightarrow \pi^*$  veya  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri sonucunda görülen karakteristik absorpsiyon pikleri vermektedirler. Ftalosiyanimler Q bandı ve Soret bandı (B bandı) olmak üzere karakteristik iki bant içermektedirler. Ftalosiyanimleri UV-Vis spektrumlarına bakılarak metalli veya metalsiz olduklarına karar verilebilir. UV-Vis spektrumunda 650-750 nm civarında görülen ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen Q bantları, eşit çift bant ise metalsiz ftalosiyanimin tek ve daha şiddetli bir bant verirse metalli ftalosiyanimini göstermektedir. Soret (B bandı  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelmekte ve 300 nm civarında görülmektedir. (Şekil 2.17). Q bantları 720-600 nm, B veya soret bantları 420-320 nm, N bantları 330-285 nm ve bantları 270-230 nm'de görülmektedir.

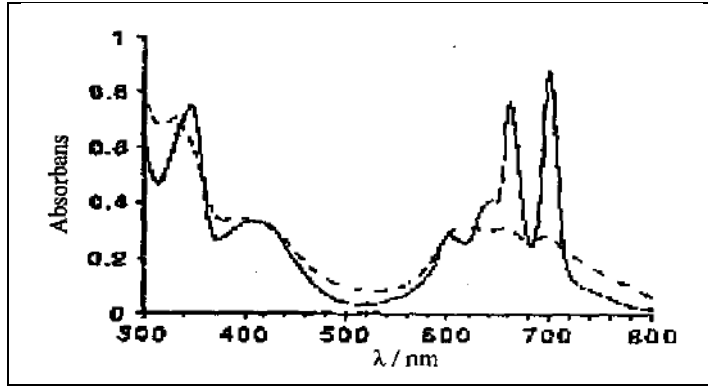


Şekil 2.17. Metalli ve metalsiz ftalosiyanimlerin UV-Vis spektrumları ( B ve Q Bandları).

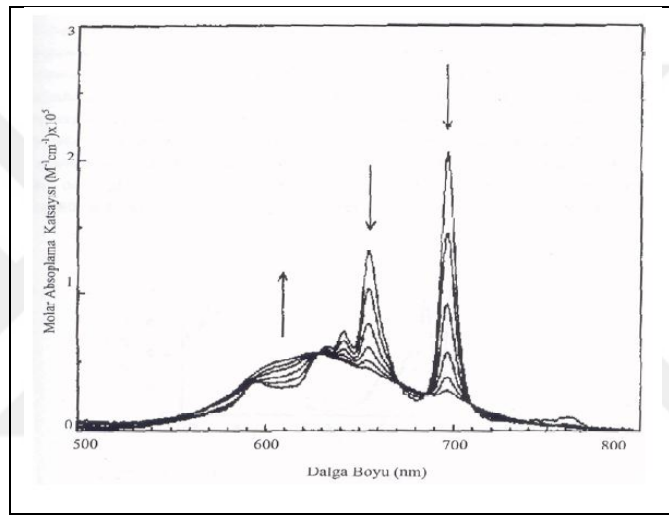
#### 2.5.4. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyanimler dimer veya oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. İki veya daha fazla ftalosiyanim halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri ile istiflenmesine agregasyon adı verilir. Ftalosiyanimlerin en çarpıcı çözelti özelliği olan agregasyon, absorpsiyon spektrumunda belirgin değişikliklere yol açmaktadır. Agregasyonun varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha düşük dalga boyuna kayması (hipokromizm) ve absorpsiyon şiddetinin

azalması ile gözlenir [44]. Agregasyon sıcaklığa, çözücünün türüne, merkez metal atomuna, süstitüent sayısına ve süstitüentlerin pozisyonuna bağlıdır[45]. Ftalosiyanın agregasyonuna etki eden faktörler: çözücü etkisi, derişim etkisi (Şekil 2.19.), faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez atomu, sıcaklık (Şekil 2.18.) ve merkez iyonunun aksiyel konumlarına ligandların bağlanmasıdır. Ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumlarındaki karakteristik B bandı (Soret band) ve Q bandı görülmektedir. Karakteristik piklerin konumları ve şekilleri agregasyon derecesine göre değişmektedir. Metalsiz ftalosiyanınlerde Q bantları iki pik olarak görülmekte olup Qx ve Qy olarak isimlendirilmektedir. Qx ve Qy bantlarının overton pikleri yaklaşık olarak 610 nm ve 640 nm’de görülmektedir. Agregasyon durumunda overton piklerinin şiddeti artarken Q bantların şiddetinin azaldığı görülmektedir [46]. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bantların pik yüksekliği artarken, monomer yapıdan dimer yapıya geçildiğinde yaklaşık 30-50 nm’lik kayma söz konusudur. Bunun yanında soğurma şiddetlerinde azalma ve bantların keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşma da agregasyon sonucundadır. Metaloftalosiyanınler  $D_{4h}$  simetrisine sahiptirler. Metaloftalosiyanınlerin elektronik absorpsiyon spektrumunda 680 nm civarında şiddetli bir bant ve 640 nm civarında zayıf geniş bir pik görülmektedir. Bu metaloftalosiyanınlerin metalsiz ftalosiyanınlere göre daha çok agregasyona eğilimli olduklarını göstermektedir [47]. Ftalosiyanınlerin agregasyonuna çözücünün etkisi oldukça fazladır [38, 48]. Benzen, karbontetraklorür gibi apolar çözücülerde metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin UV-Vis spektrumu alındığında 720 nm ve 670 nm’de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir. Bu spektrum çözeltide monomer yapıdaki ftalosiyanın moleküllerinin bulunduğunu gösterir. Fakat metanol gibi polar bir çözücüde 630 nm’de geniş bir pik görülür. Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) büyüdükçe agregasyon artar [49].



Şekil 2.18. H<sub>2</sub>Pc'nin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 °C ve (—) 50 °C'de elektronik absorpsiyon spektrumu.



Şekil 2.19. H<sub>2</sub>Pc'nin dodekan çözeltilisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu (konsantrasyon aralığı(7.74x10<sup>-6</sup> - 4.89x10<sup>-4</sup>M), okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir).

## 2.6. Ftalosiyanın Bazı Kullanım Alanları

### 2.6.1. Boyar madde ve pigmentler

Metal içeren ftalosiyanınlar maviden yeşile değişen canlı ve parlak renklere sahiptirler. İlk bulunuş yıllarında ftalosiyanınin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varılmıştır. Monastal Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle bakır ftalosiyanınin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle  $\alpha$ -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanınin pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha

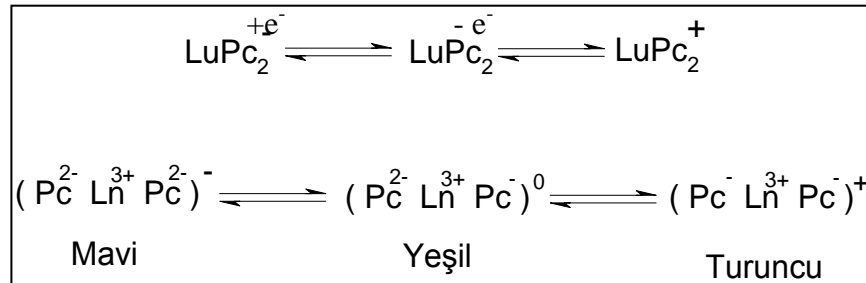
mat  $\beta$ -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanimler kullanılmıştır. Kısa süre sonra ftalosiyanimlerin çeşitli gruplarla süstitüe edilerek tekstil kullanımları için suda çözünür boyalar bulunmuştur [50].

Günümüzde ftalosiyanimler dolma kalem mürekkeplerinde, inkjet, metal, kâğıt ve plastik gibi birçok endüstrisinde kullanılmaktadır. Endüstrinin isteklerini karşılayabilmek için mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanim üretilmektedir [11].

## 2.6.2. Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromik malzemeler pencerelerden gecen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadırlar.

Ftalosiyanimlerin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler akıllı malzeme yapımında ve görüntü panolarında kullanılmaktadırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanimler lantanit bisftalosiyanim ( $\text{LnPc}_2$ ) bileşikleridir.  $\text{LnPc}_2$  molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir [51].



Şekil 2.20. LuPc'lerdeki elektrokromizm.

## 2.6.3. Sıvı kristaller

1888 yılında Avusturyalı bir botanik bilimcisi olan Friedrich Reinitzer, kolesteril benzoat isimli bir madde üzerinde çalışırken maddenin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu tespit etmiştir. Kolesterik benzoat'ın sıcaklık arttıkça önce bulanık bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça bulanık sıvının berrak bir hale dönüştüğünü keşfetmiştir. Bilim adamı bu bulanık faza sıvı kristal faz adını vermiştir. Ancak uzun yıllar bu konu ile ilgili bir çalışma yapılmamıştır. Keşfinden

80 yıl sonra, 1960'lı yıllarda bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Bu keşif sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına neden olmuştur. Bu maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Ancak diğer sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır, çünkü sıvı kristal molekülleri uzun ve incedir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, bilgisayar ekranları üretiminde, havacılık sanayinde, otomotiv sektöründe ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadır [15, 51].

Ftalosiyanın metal kompleksleri diskotik metallomesogenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir. 4,4',4'',4'''-tetrakarboksilik asit ftalosiyanın sodyum tuzunun liyotropik mesomorfizminin 1979 yılında rapor edilmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiği Simon tarafından 1982 yılında sentezlenmiştir [52-53].

#### **2.6.4. Fotodinamik terapide fotoduyarlaştırıcılar**

Işığın, tek başına veya kimyasal bir madde ile birlikte olan faydalı terapi etkisi uzun yıllardır bilinmektedir. Hindistan'da furokomarin adlı kimyasal maddeyi içeren bitkiler güneş ışığı altında vitiligo denilen bir cilt hastalığının tedavisinde kullanılmıştır. Fotodinamik etki ilk olarak Raab tarafından 1900 yılında keşfedilmiştir. 1913 yılında Meyer Betz, fotodinamik etkiyi insan vücudunda gözleyebilmek için kendine 200 mg hematoporfirin enjekte edip güneş ışığına çıktığında yüzünde ve ellerinde birtakım zararların oluştuğunu gözlemiştir. 1976 yılında ilk klinik uygulamalara başlanmıştır. 1993 yılından beri fotoporfirin Kanada, Amerika, Japonya ve bazı Avrupa ülkelerinde, çeşitli kanser türlerinin tedavisi için kullanılmaktadır. Günümüzde daha etkili fotoduyarlaştırıcıların keşfi için çalışmalar devam etmektedir [54-55].

Tıp alanında bir devrim niteliğinde olan fotodinamik terapi (PDT), kanserin minimum zarar ile cerrahi müdahaleye gerek kalmadan yavaşlatılabileceği hatta durdurulabileceği alternatif bir tedavidir. PDT'de belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir fotoduyarlaştırıcılar kullanılmaktadır. Bu fotoduyarlaştırıcıların toksik özellik göstermemeli, toksik olmayan çözücülerde hatta su da çözünmeli,

kanserli hücelere karşı seçici olmalı, normal hücelerden çabuk uzaklaşmalı ve kırmızı ışık ile singlet oksijen üretmelidirler.

Porfirin ve ftalosiyanınların absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotoduyarlaştırıcı maddenin vücutta yayılmasını önlemek için isotiyosiyanat grupları bulunduran yeni foto duyarlaştırıcı maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücresine uygun olarak seçilen antikoron amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotoduyarlaştırıcı antikora adreslenmektedir. Foto duyarlaştırıcı bağlanmış antikora vücuda verildiğinde bütün vücuda yayılmadan tümör hücrelerinde toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hüceleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış olsa bile diğer hücelerde bir hasar oluşmaz [50].

### **2.6.5. Katalizörler**

Katalizörler hem endüstriyel önemi hem de kimya bilimine katkıları nedeni ile kimyada önemli araştırma alanlarından biridir. Kimya ve petrol rafineri işlemlerinin yaklaşık %90'ında çeşitli katalizörler kullanılır. Canlı organizmalardaki reaksiyonların yürümesini sağlayan enzimler de birer katalizördür.

Katalizörler genel olarak homojen ve heterojen olarak sınıflandırılabilir. Heterojen katalizörler homojen katalizörlere göre daha az etkin olmalarına karşılık dönüşüm işlemi sonunda kolaylıkla ortamdan alınabildiklerinden endüstriyel işlemlerde daha sık kullanılır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotları yerine metalli ftalosiyanın ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [56].

Ftalosiyanın bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanın oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanınler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak

bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanın bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanınlar özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler [57].

Kobalt ftalosiyanınli elektrotlar üzerinde karbondioksitin önce karbonmonoksite daha sonra da karbonmonoksidin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanın ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-*t*-SO<sub>3</sub>H kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [55, 56].

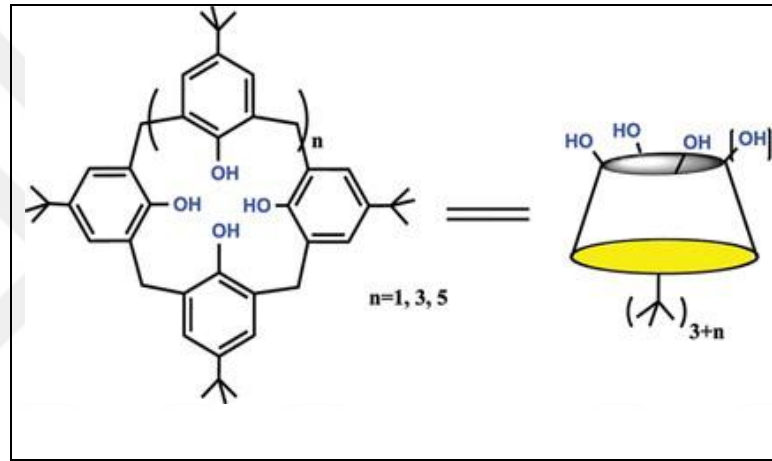
### **2.6.6. Optik veri depolama**

Geçen otuz yılda, kompakt diskler(CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diyot lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır [57]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyot lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler(WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. Ftalosiyanınlar malzeme üzerine ince film halinde uygulanır ve noktasal lazer ısıtma yöntemi ile noktasal olarak süblimleştirme sağlanır. Süblimleşen noktalarda oluşan delikler optik olarak fark edilebilir ve böylece yazma veya okuma işi gerçekleştirilebilir [58].



### 3. KALİKSARENLER

Kaliksarenler (Şekil 3.1.) makrosiklik oligomerlerdir. *p*-süstitüe fenolün formaldehit ile bazik ortamda kondenzasyonundan sentezlenebilirler [59]. Kaliksarenler, halkalı yapıya sahip olmaları, türevlendirilebilmelerinin kolay olması ve farklı büyüklükte molekül boşluğuna sahip olabilmeleri sebebiyle anyon, katyon ve aynı zamanda organik moleküller için iyi birer reseptördürler (taşıyıcı) [60]. Bu özellikleri nedeniyle özellikle son 35 yıldır üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [61].

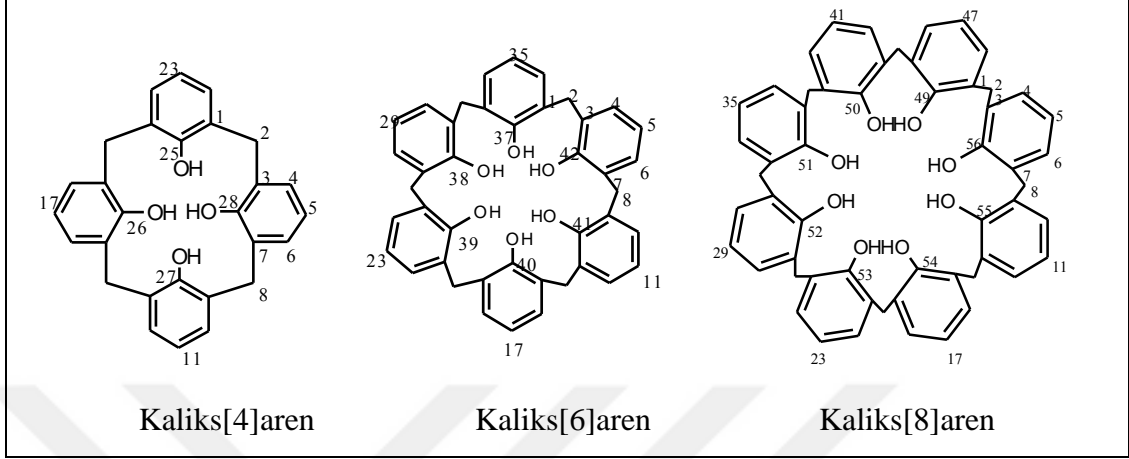


Şekil 3.1: Kaliks[n]arenler.

#### 3.1. Kaliks[n]arenlerin İsimlendirilmesi

Kaliksarenler, aralarında metilen gruplarının bağlı olduğu halkalı yapıdaki oligomerlerdir. Kaliksarenlerin IUPAC sistemine göre isimlendirilmesi çok uzun olduğundan (örneğin; halkalı tetramerin isimlendirilmesi: “Pentasiklo[19.3.1.<sup>3,7</sup>1.<sup>9,13</sup>1.<sup>15,19</sup>1] oktakosa-1-(25),3,5,7-(28),9,11,13-(27),15,17,19-(26),21,23-dodekaen-25,26,27,28-tetrol” şeklindedir) Gutsche bu bileşikleri daha kısa ve kolay ifade edilebilen “kaliksaren / kaliks[n]aren” şeklinde isimlendirmiştir [62]. Kaliks[n]aren terimi; “*kaliks*” yunanca taç, “*aren*” organik kimyada aromatik halka, köşeli parantez içerisindeki “*n*” ise fenolik birimlerin sayısını ifade etmektedir [63].

Süstitüe kaliksarenlerin isimlendirilmesinde numaralandırma sistemi uygulanır. Süstitüe gruplar (-alkil) aynı ise kısaca *p*-alkil-kaliks[n]aren şeklinde de isimlendirilmektedir. (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2: Farklı kaliksarenlerin isimlendirilmesi.

### 3.2. Kaliks[n]arenlerin Sentezi

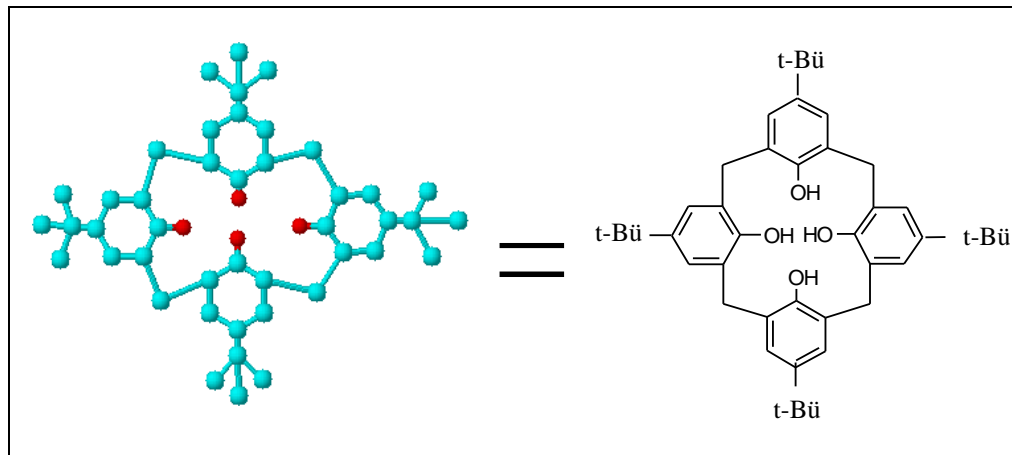
Kaliks[n]arenler konuk (host) moleküller olup, konuk-konak (host-guest) kimyasının önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Literatürde daha çok halkalı tetramer, heksamer ve oktamer şeklindeki kaliks[n]aren ve türevleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır, çünkü bu tür kaliksarenler kolay ve yüksek verimle sentezlenebilmektedirler. Kaliksarenlerin sentezinde reaksiyon şartları üzerine çalışmalar uzun yıllar sürmüştür. İlk olarak Avusturya Graz Üniversitesi'nde profesör olan Alois Zinke ve çalışma arkadaşı Erich Ziegler tarafından 1942 yılında bulunan ve daha sonra ise Gutsche tarafından geliştirilen metot günümüzde de kullanılmaktadır [61, 62].

Gutsche'nin *tert*-bütilkaliksarenlerin dört, altı ve sekiz tekrar eden birimlerin tek basamaklı sentetik prosedürlerine ilişkin çalışması yeni kaliksaren türevlerinin sentezlerinin hızla çoğalmasına neden olmuştur. Bu prosedürlerin en önemli sonuçlarından birisi ana ürünlerin mükemmel verimleridir. Reaksiyon şartlarının uygun biçimde seçilmesiyle, başlangıç bileşiğinin siklik tetramer (dört), siklik heksamer (altı) ya da siklik oktamer (sekiz) her biri aynı süstitüenti *para*-pozisyonunda taşıyacak biçimde dönüştürülebileceği gösterilmiştir. Başlangıç

maddelerinin kolaylıkla bulunabilmesiyle 1980'lerden bu yana kaliksarenlerin sentezi ile ilgili çok büyük ilerlemeler kaydedilmiştir [64].

### 3.2.1. Kaliks[n]arenlerin Bazik Ortamda Sentezi

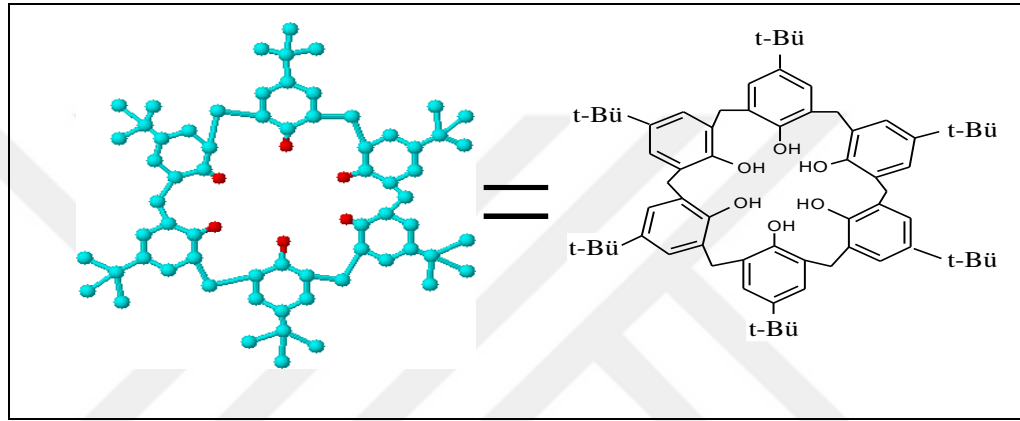
*p-tert*-bütilfenol ve formaldehitin kondenzasyonunu sonucu oluşan ürünü birkaç faktör kontrol altında tutmaktadır. Bu faktörlerden en önemlileri katalizör olarak kullanılan bazın türü, miktarı ve reaksiyonun gerçekleştirildiği sıcaklıktır (*template etki*). Kaliksarenlerin bazik ortamda sentezi birkaç farklı prosedüre göre gerçekleştirilebilir. Bunlardan standart *Petrolite* prosedürüne göre 1 ekivalan *p-tert*-bütilfenol, 1.5 ekivalan paraformaldehit ve 0.03 ekivalan NaOH ksilene (k.n. 145°C) eklenir ve karışım 4 saat refluks edilir. Soğutulan reaksiyon karışımından elde edilen çökelek büyük ölçüde siklik oktameri ve çok az miktarda siklik heksameri içerir. Yapılan bir yeniden kristallendirme işlemiyle % 65 civarında bir verimle saf *p-tert*-bütilkaliks[8]aren elde edilir. Değiştirilmiş *Petrolite* prosedürüne göre, 1 ekivalan *p-tert*-bütilfenol, 1.5 ekivalan paraformaldehit ve 0.34 ekivalan (standart *Petrolite* prosedüründe kullanılan baz miktarınının 10 katı kadar) KOH ksilene ilave edilir ve karışım yaklaşık 4 saat refluks edilir. Soğutulan reaksiyon karışımından elde edilen çökelek büyük ölçüde siklik heksameri içerir. Kristallendirme ile yapılan saflaştırma işlemi ile % 85 verimle saf *p-tert*-bütilkaliks[6]aren elde edilir.



Şekil 3.3: *p-tert*-bütilkaliks[4]aren.

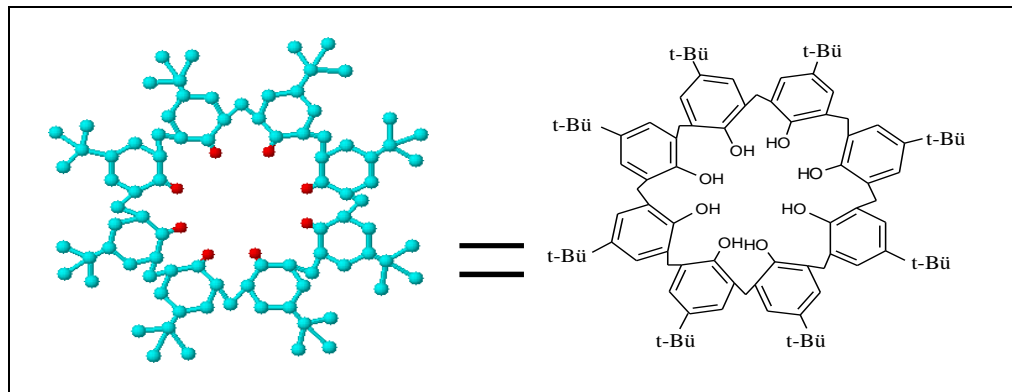
Kaliks[6]arenlerin (Şekil 3.4.) oluşumunda ise bu bileşikler birden fazla yolla oluşabildiğinden çeşitli soru işaretleri bulunmaktadır. Az miktarda baz varlığında *p-*

*tert*-bütilkaliks[8]aren'in siklik tetramere, çok miktarda baz varlığında ise siklik heksamerin de oluştuğunu göstermiştir. Kullanılan fazla baz miktarının halkalaşma prosesini nasıl etkilediği hala belirsizliğini korumaktadır. Bu durum crown eter kimyasında oldukça iyi biçimde açıklanan “*template etki*” nin sonucunda olabilir. Siklik heksamer baz olarak RbOH kullanıldığında CsOH, KOH ya da NaOH kullanıldığı durumlardakinden çok daha yüksek verimle elde edilirken, LiOH ise etkisizdir. “*Template etki*” kaliksarenlerin oksijen atomları arasındaki mesafe ile açıklanmaktadır.

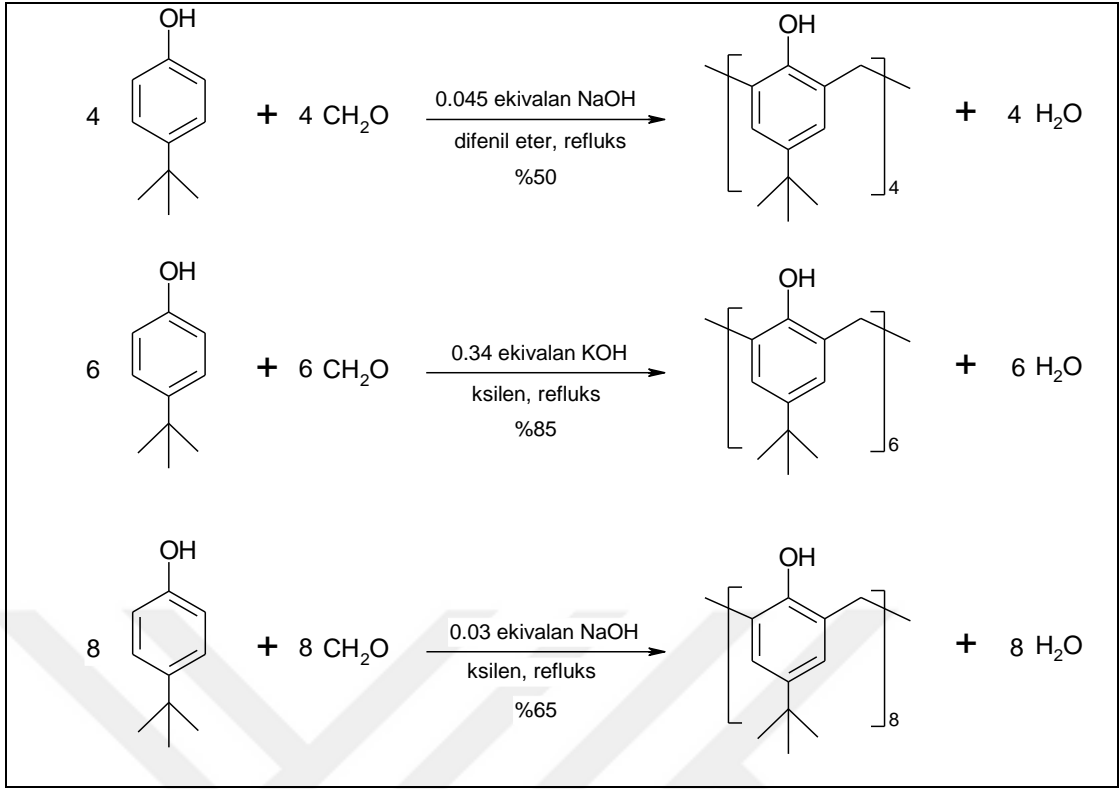


Şekil 3.4: *p-tert*-bütilkaliks[6]aren.

*p-t*-Bütilkaliks[8]arenin (Şekil 3.5.) sentezi: *p-t*-Bütilfenol, paraformaldehit ve fenole göre 0.03 eşdeğer oranındaki NaOH karışımı az miktardaki ksilen içerisinde 4 saat karıştırılarak kaynatılır. Daha sonra soğutulan reaksiyon karışımı süzülür, kloroformdan kristallendirilerek %60-65 verimle saf ürün elde edilir. Beyaz toz halindeki maddenin erime noktası 411-412°C dur.



Şekil 3.5: *p-tert*-bütilkaliks[8]aren.

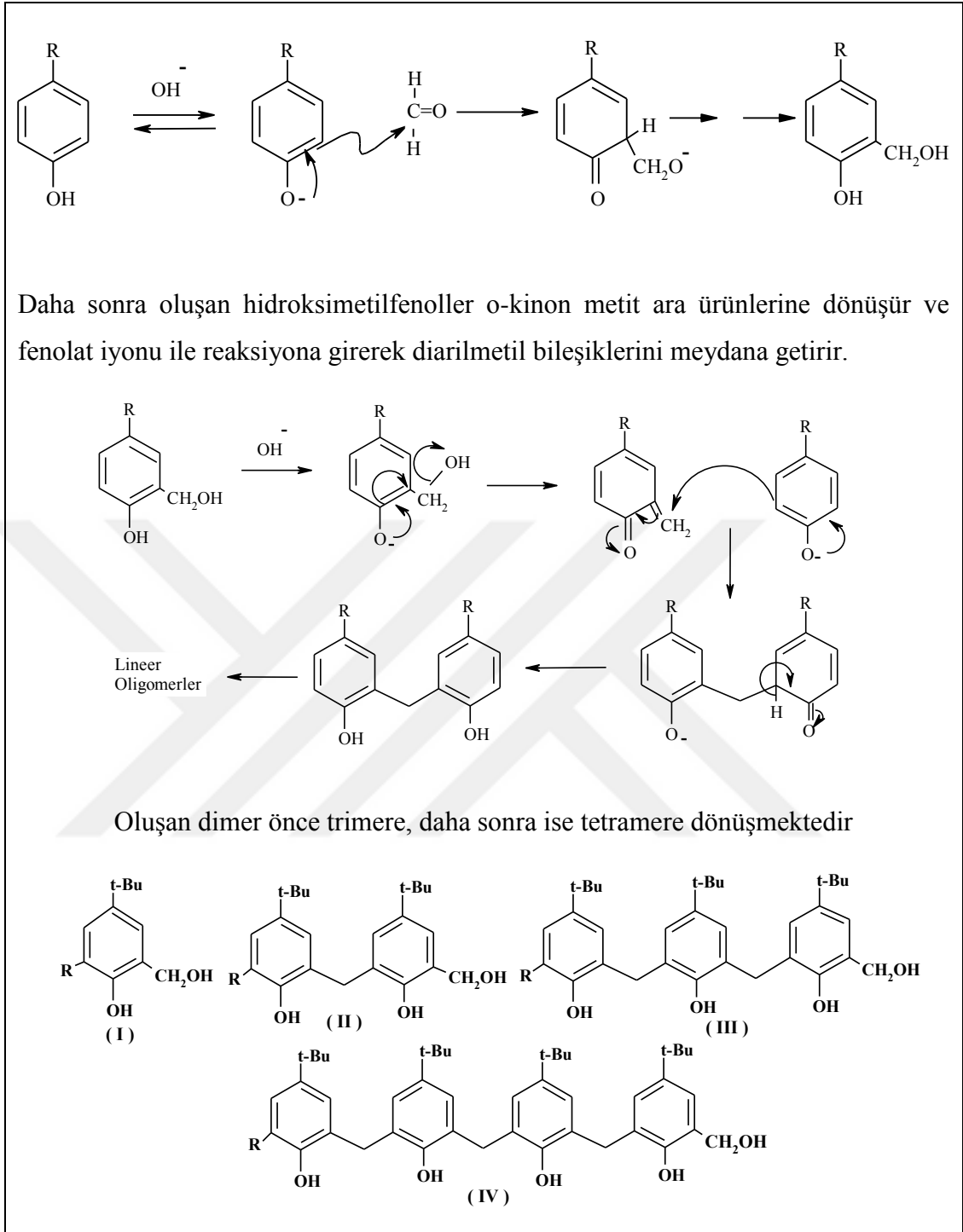


Şekil 3.6: *p-tert*-bütilkaliks[n]arenlerinin sentez özeti.

### 3.2.1.1. Bazık Ortamda Kaliksarenlerin Sentez Mekanizması

Fenol- formaldehit oligomeri olan kaliksarenlerin reaksiyon mekanizması şu şekildedir: İlk aşama bazın etkisiyle nükleofilik olarak rol oynayan fenoksit iyonunun oluşmasıdır. Etkin hale gelen bu nükleofil formaldehitin karbonil karbonu ile reaksiyona girmektedir.

Kaliksarenlerin oluşum mekanizmasında, reaksiyon kinon metit ara ürün üzerinden yürür. Ara ürün olan kinon metit'e fenolün etkimesiyle önce diarilmetil bileşikleri, reaksiyonun devam etmesiyle önce trimer daha sonra tetramer yapı meydana gelir. Gutsche bu tetramer yapıların bir araya gelerek oktamere dönüştüklerini ve daha sonra yüksek sıcaklıkta uygun baz ve çözücü ortamında parçalanarak tetramer yapıya yani kaliks[4]aren'e dönüştüğünü ileri sürmüştür [65].



Şekil 3.7: Kaliksaren oluşumu sırasında meydana gelen ara ürünler ve reaksiyon mekanizması.

### 3.2.2. Asit Katalizli Kaliksaren Sentezi

*p*-Alkilfenol ile formaldehitin asit katalizörlü kondenzasyonu sonucunda kaliksarenler değil lineer oligomerler oluşmaktadır. Bununla beraber *p-t*-bütilfenol ile *s*-trioksan, kloroformda içerisinde *p*-toluen sülfonik asit varlığında oldukça yüksek verimli kaliksarenler sentezlenebilmektedir [64].

## 3.3. Kaliks[n]arenlerin Oluşum Reaksiyonunu Etkileyen Faktörler

### 3.3.1. Çözücü Etkisi

Apolar çözücüler (ksilen, difenileter, tetralin) kaliks[n]aren sentezi için daha uygundur. Polar çözücüler (kinolin) ise kaliks[n]aren oluşumunu inhibe eder.

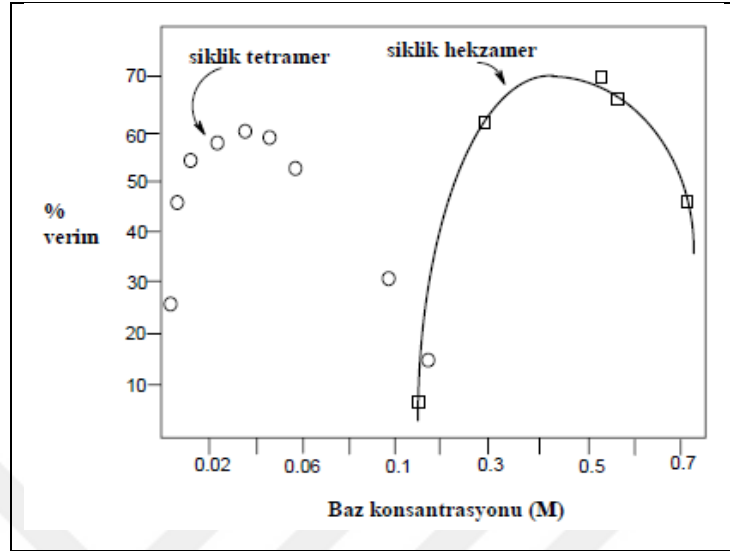
### 3.3.2. Sıcaklık Etkisi

Siklik hegzamer ile siklik oktamerin sentezinde düşük sıcaklık tercih edilmektedir (Ksilen, Kn: 137-143°C). Siklik tetramer de ise yüksek sıcaklık gerekmektedir (Difenileter, Kn: 256°C). Bu template etkinin bir sonucudur. Yüksek sıcaklıklarda daha küçük halkalar meydana gelirken düşük sıcaklıklarda daha büyük halkalar oluşmaktadır. Eğer *p-tert*-kaliks[4]arenin sentezi esnasında su tam olarak uzaklaştırılmazsa son aşamadaki kaynatma sırasında difenil eterin kaynama noktası olan 256°C ye ulaşamaz ve safsızlık olarak *p-tert*-kaliks[6]aren ve *p-tert*-kaliks[8]aren oluşur.

### 3.3.3. Baz Konsantrasyonu

Kaliks[4]aren için bazın optimum miktarının kullanılması gerekir. Baz konsantrasyonu kullanılan *p-tert*-bütilfenol'e göre 0,03-0,04 eşdeğer miktarda kullanıldığında verimin en yüksek olduğu görülmektedir. Bazın miktarının daha fazla veya az kullanılması sonucunda, verimde azalma olmaktadır. Baz miktarı arttıkça siklik tetramerin yerine siklik hegzamer oluşmaya başlar. Siklik oktamer ve

tetramer de katalitik miktarda baz kullanırken siklik hekzamer de stokiyometrik oranda baz kullanılmalıdır [65, 66].



Şekil 3.8: Kaliks[n]aren sentezinde baz konsantrasyonunun reaksiyon verimine etkisi.

### 3.3.4. Katyon çapı

Kaliks[4]aren ve kaliks[8]aren bileşiklerinin sentezinde LiOH, NaOH gibi küçük çaplı katyonlar tercih edilmektedir. Kaliks[6]aren sentezinde ise KOH, RbOH, CsOH gibi daha büyük çaplı katyonlar kullanılır. Bunun sebebi kaliksarenler üzerinde bulunan oksijen atomları arasındaki mesafedir. Bu mesafe kaliks[4]aren  $0,8^{\circ}\text{A}$ , kaliks[6]aren de  $2,0-2,9^{\circ}\text{A}$  ve kaliks[8]arende ise  $4,5^{\circ}\text{A}$  kadardır.

Kaliksarenlerin oluşum mekanizmaları incelenmiş ve özellikle kaliks[6]arenin sentez mekanizmasının diğer iki kaliksarenlerden farklı şekilde olduğu yorumu yapılmıştır. Tablo 3.1.'e bakılacak olursa RbOH kullanıldığında hekzamer veriminin en yüksek değerde olması kullanılan bazın katyon çapının kaliks[6]arenin boşluk çapına yakın olmasından kaynaklanmaktadır.



Tablo 3.1: Alkali metal hidroksitlerinin kaliks[6]aren verimi üzerine etkisi.

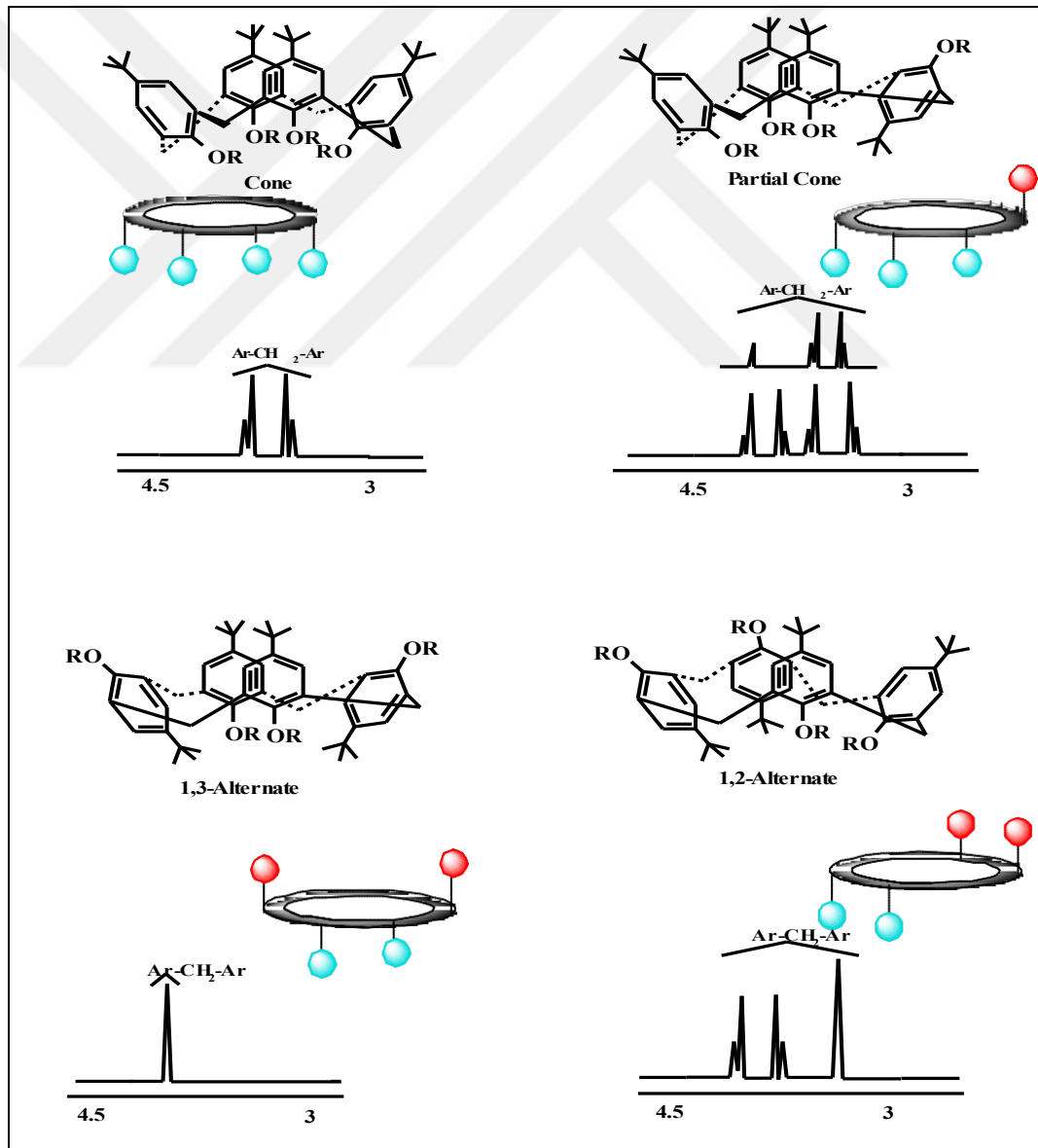
Alkali hidroksit	Katyon çapı (Å)	Hekzamer(%)
LiOH	1.36	-
NaOH	1.94	-
KOH	2.66	56
RbOH	2.94	70
CsOH	3.34	40

### 3.4. Kaliks[n]arenlerin Konformasyonları

Süstitüe edilmemiş kaliksarenler çözelti içerisinde ve oda sıcaklığında değişken bir konformasyona sahiptirler. Konformasyon aril halkalarının yukarı ve aşağı yönlendirmelerinden kaynaklanmaktadır. Kaliks[4]arenin 4 konformasyonu bulunmaktadır. Bu konformasyonlar *kısmi koni*, *koni*, *1-3 karşılıklı* ve *1-2 karşılıklı* olarak adlandırılmaktadır. Kaliks[4]arenin konformasyonu köprü Ar-CH<sub>2</sub>-Ar protonlarının <sup>1</sup>H-NMR spektrumdaki yerlerinde belirlenebilir (Şekil 3.9.).

Kaliksarenlerde konformasyon kullanılan baz, çözücü ve ortamın sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Konformasyonel hareketliliğin azaltılması için fenolik oksijenden veya aromatik halkanın *para* konumundan hacimli gruplar süstitüe etmek, ya da aromatik halkaya molekül içi köprüler kurmak gerekir. Konformasyonlar arasındaki dönüşüm hızını süstitüentlerin yanı sıra, kullanılan çözücü de önemli ölçüde etkilemektedir. Bromobenzen, karbon tetraklorür, toluen gibi çözücüler kaliksarenlerle kompleks oluşturduğundan dolayı konformasyon dönüşüm hızını azaltmaktadırlar. Aseton, asetonitril, piridin gibi polar çözücüler ise molekül içi H bağlarını bozarak konformasyon dönüşüm hızını artırır. Konformasyonel dönüşüm sıcaklığa da bağlıdır. Örneğin; *p-t*-bütilkaliks[4]arenin koni konformasyonunda köprü metilenlerine ait protonlar 10°C de bir çift dublet verirken, 60°C de singlet vermektedirler [67]. Sıcaklığın konformasyon üzerindeki etkisine başka bir örnek ise oda sıcaklığında *p-ter*-bütilkaliks[4]aren tetrabenzoatın <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna (Şekil 3.10.) baktığımızda metilen protonlarının bir çift dublet verdiğini görürüz. Bu spektrum *p-ter*-bütilkaliks[4]aren tetrabenzoatın koni konformasyonunda olduğunu gösterir. *p*-Allilkaliks[4]aren tetrabenzoat bileşiğinde

ise metilen protonlarının bir singlet vermesi onun 1,3-karşılıklı konformasyonda olduğunu ifade eder (Şekil 3.11.). Ayrıca kullanılan bazın cinsi konformasyonda etkilidir. Eğer baz olarak NaH veya Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılırsa koni, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılırsa 1,3-karşılıklı konformasyonunda kaliksaren elde edilir (Tablo 3.2.). Kaliksarenlerin kompleksleşme özelliklerinin açıklanabilmesi için konformasyonlarının bilinmesi önemlidir. Örneğin; dietoksi-tetra-*t*-bütilkaliks[4]aren-crown-5 'in potasyuma karşı seçiciliği: kısmi koni > 1,3-karşılıklı > koni şeklindedir [68]. Daha sonra alkil gruplarının giderilmesiyle elde edilen kalixcrown-5 bileşiğinin potasyum ile 1,3-karşılıklı konformasyonunda optimum değerde kompleks oluşturduğu tespit edilmiştir.

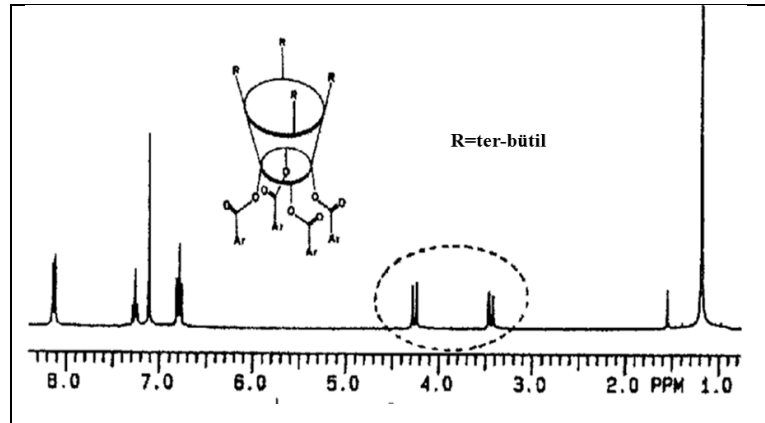


Şekil 3.9: *p-t*-Bütilkaliks[4]arenin konformasyonları ve <sup>1</sup>H NMR spektrumları.

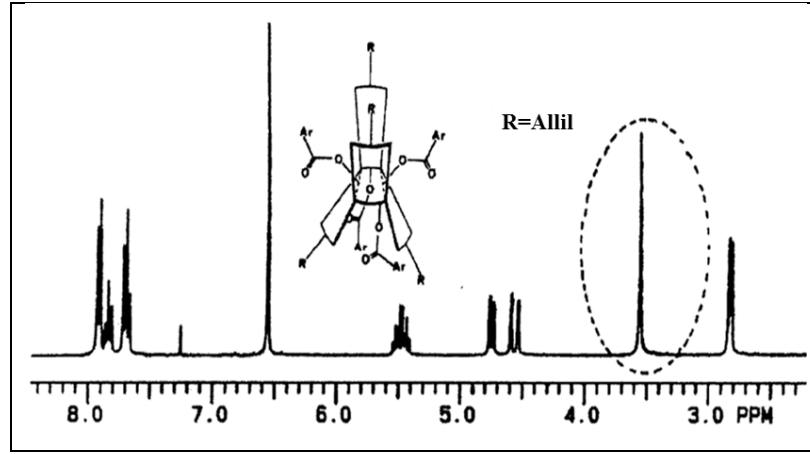
Tablo 3.2: *p-tert*-bütil kaliks[4]arenin etil brom asetat ile reaksiyonda baz-zaman sıcaklık ilişkisi.

Baz	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Ürün % si	Konformasyon Oranları	
					Koni	Kısmi koni
NaH	THF	67	1	96	100	0
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	70	45	22	100	0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	70	6	100	88	12
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	70	8	100	84	16
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	70	3	100	27	73
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aseton	56	45	0	0	0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aseton	56	2	59	100	0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aseton	56	22	99	96	3
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aseton	56	1	100	0	100

Konformasyonu sabit (kararlı) hale getirmek için, Cs<sup>+</sup> gibi büyük atom çapına sahip atomlar seyreltik ortamda daha etkili iken; Li<sup>+</sup> gibi küçük çaplı atomlar derişik ortamlarda daha etkin olduğunu göstermişlerdir. Fenolik-O üzerinden kaliksarenlerin boşluğuna giren bu alkali metal katyonları buraya sıkı bağlanır. Bu bağlanma sırasında sıvı sistemde elektrostatik metal-oksi anyon bağı ile *koni* konformasyon kararlılığında kritik bir rol oynamaktadır [59].



Şekil 3.10: *p-tert*-Bütilkaliks[4]aren tetrabenzoatın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 3.11: *p*-Allilkaliks[4]aren tetrabenzoatın <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

### 3.5. Kaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri

#### 3.5.1. Erime noktası

Kaliksarenler, oda sıcaklığında katı halde ve kristal yapıdadırlar. Erime noktaları 300°C'nin üzerindedir. Kaliksarenlerin erime noktasını, yapısındaki hidrojen bağları belirlemektedir. Bunun için kaliksaren türevleri taşıdıkları fonksiyonel gruplara göre erime noktaları değişmektedir. Molekül içerisinde hidrojen bağlarının varlığına göre de, erime noktaları değişebilmektedir. *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin erime noktası 342-344°C'de, *p-tert*-bütilkaliks[6]arenin 380-381°C'de ve *p-tert*-bütilkaliks[8]arenin ise 411-412°C'dir [69].

Tablo 3.3. Bazı kaliksaren bileşiklerinin fiziksel özellikleri.

Bileşik	E.N. (°C)	IR (OH, cm <sup>-1</sup> )	δ <sub>OH</sub>
<i>p-tert</i> -bütil-Kaliks[4]aren	342-344	3179	10.46
<i>p</i> -sülfo-Kaliks[4]aren		3232, 3411	8.36
<i>p-tert</i> -bütil-Kaliks[6]aren	372-374	3120	10.53
<i>p</i> -sülfo-Kaliks[6]aren	249	3393	5.13
<i>p-tert</i> -bütil-Kaliks[7]aren	bozunma>290		10.34
<i>p-tert</i> -bütil-Kaliks[8]aren	418-420	3190	9.40
<i>p</i> -sülfo-Kaliks[8]aren		3242, 3429	4.78

### 3.5.2. Çözünürlük

Kaliksarenlerin kullanım alanını kısıtlayan en büyük sorun çözünürlüklerinin sınırlı olmasıdır. Kaliksarenlerin çözünürlüklerini artırmak için fenolik oksijen üzerinden veya para pozisyonlarından fonksiyonlandırılabilir. Örneğin ester, sülfonat ve amino gibi gruplarla süstitüe edilmiş kaliksarenlerin sudaki çözünürlüğü artmaktadır. Fenolün para pozisyonundan uzun zincirli gruplarla süstitüe edilmesi kaliksarenin organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır. Bu sebeple kaliksarenlerin sıcaklığa bağlı <sup>1</sup>H-NMR çalışmalarında p-oktil bileşikleri p-*tert*-bütil bileşiklerinden daha fazla kullanmıştır [59].

Kaliksarenler fonksiyonlandırılmamış halde iken suda çözünmezler. Bu durum onları sulu çözültide meydana gelen substrat-bağlanma çalışmaları için uygunsuz kılmaktadır. Bu nedenle suda çözünen kaliksaren türevlerinin sentezi, kullanım alanlarını genişletmek için gereklidir. p-ter-bütilkaliks[4]arenin tetrakarboksilik asit türevi, 1984'te Ungaro ve arkadaşları tarafından ilk sentezlenen suda çözünen kaliksaren örneği olmuştur [70]. Bu çalışmada lower rim (fenolik-O) pozisyonunda dört karboksil grubu bulunduran kaliksaren bileşiğinin sulu çözültideki özellikleri incelenmiştir. Aynı yıl Shinkai de yine suda çözünen bir kaliksaren olan p-sülfonato kaliks[6]arenin sentezini gerçekleştirmiştir [71]. Sülfonatlı tetramer ve oktamerin [72], sentezinin ardından nitro [73], fosfonik asit [74], ve karboksil [75] uçlu başka anyonik suda çözünen türevler de ortaya çıkmıştır [76].

### 3.5.3. Kaliks[n]arenlerin Spektral Özellikleri

Kaliks[n]arenlerin özelliklerinden biri de IR spektrumlarındaki gerilimleridir. Fenolik OH gruplarının titreşim piki 3150-3300 cm<sup>-1</sup> olduğu görülür. Buradaki spektrumların yayvan (broad) olmasını nedeni ise; molekül içi hidrojen bağlarının varlığıdır. Bütün kaliksarenelerin 900-1500 cm<sup>-1</sup> bölgesi, yani parmak izi bölgesi birbirinin aynısıdır. Kaliksarenler tek başına incelendiğinde 762 cm<sup>-1</sup>'de siklik hekzamere, 600-500 cm<sup>-1</sup>'de siklik oktamer ait bantlar gözlenir. Kaliks[4]aren alkil eterleri 850 cm<sup>-1</sup>'de ve kaliks[6]arenin alkil eterleri 810 cm<sup>-1</sup>'de kuvvetli titreşim bandına sahiptir.

Halkalı ve doğrusal fenol-formaldehit oligomerleri, UV bölgede 280-288 nm’de maksimum absorpsiyon dalga boyuna sahiptirler. Absorlanma kapasitesi halka sayısına bağlıdır (Tablo 3.4.) [59].

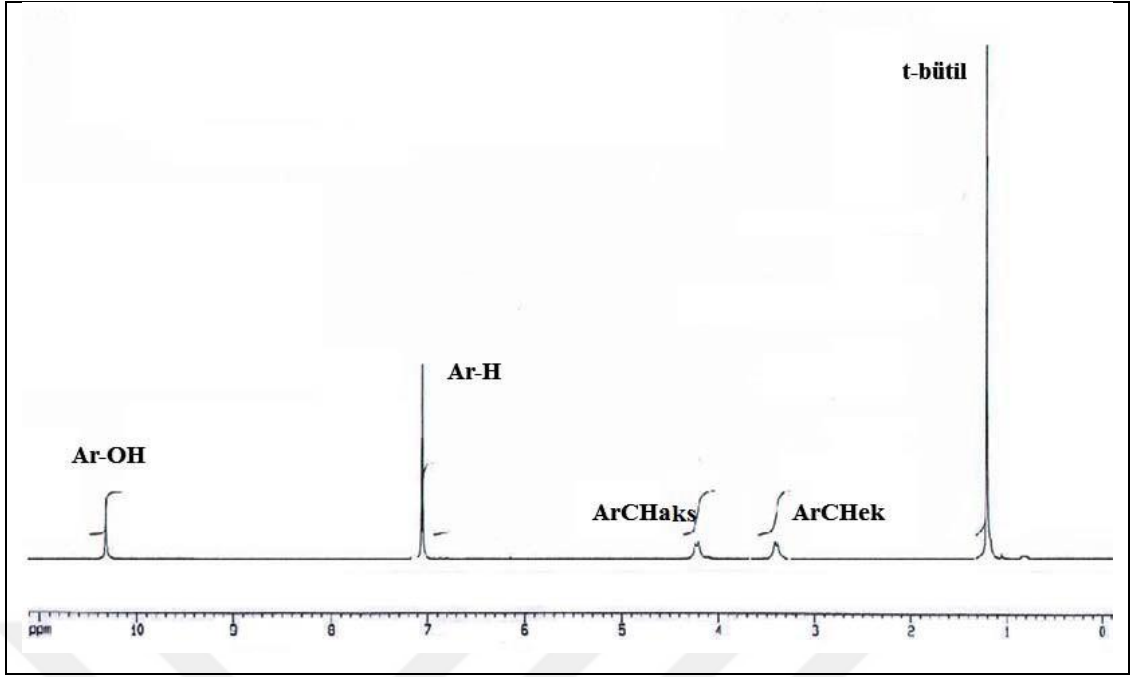
Tablo 3.4: 280 ve 288 nm dalga boyunda bazı kaliksarenlerin absorpsiyon katsayıları ( $\epsilon_{\max}$ , 1/mol.cm).

R ( Grup )	Halka Sayısı	280 nm	288 nm	Çözücü
<i>tert</i> -Bütil	4	9800	7700	CHCl <sub>3</sub>
Metil	4	10500	8300	Dioksan
Metil- <i>tert</i> -Bütil	5	14030	14380	Dioksan
<i>tert</i> -Bütil	6	15500	17040	CHCl <sub>3</sub>
<i>tert</i> -Bütil	8	23100	3200	CHCl <sub>3</sub>

Kaliksarenlerin yapı tayinlerinde en çok kullanılan spektroskopik metot <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR’dir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında dikkat çeken önemli husus fenolik -OH gruplarının vermiş olduğu piklerdir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında fenolik OH piklerinin 10 ppm civarında vermesi beklenirken kaliksarenlerin molekül içi hidrojen bağlarından dolayı bu pikler yukarı alana doğru kaymıştır ve bir singlet olarak kendini gösterir.

<sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, *p-tert*-bütilkaliks[4]arenlerin simetrik olarak *p*-köşesinde taşıdıkları *p-tert* grupları singlet pik verir. Aromatik halkalar arasındaki metilen protonları yüksek sıcaklıkta singlet, düşük sıcaklıkta ise bir çift dublet vermektedirler. Bu kaliks[4]arenin türevlerinde sıcaklık değişiminin konformasyon değişimine neden olduğunu göstermektedir [59].

Kaliksarenlerin molekül kütlelerinin ölçümleri, bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında önemli rol oynar. Molekül kütleleri, kütle spektrofotometresi (MS) ile belirlenir. Siklik tetramerik yapı için m/e oranı 648 olarak sinyal verir. Fakat bu bileşiğin oktatrimerik yapı için m/e oranı 1872’de bir sinyal, sonrada ikinci olarak m/e 936’da sinyal vermesi bu bileşiğin iki eşit iyonu parçalandığını göstermektedir [77].

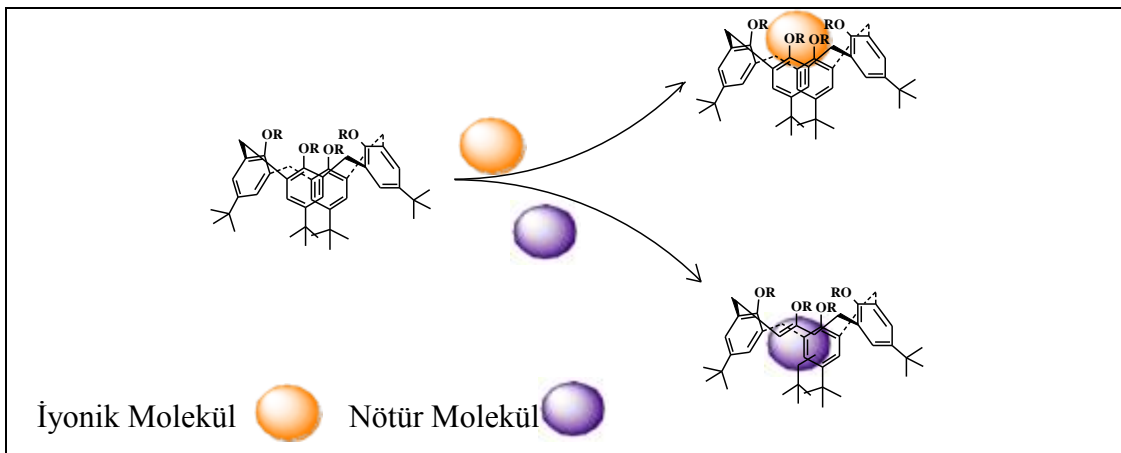


Şekil 3.12: *p*-*tert*-bütilkaliks[4]arenin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (koni konformasyonunda).

### 3.6. Kaliksarenlerin Bazı Kullanım Alanları

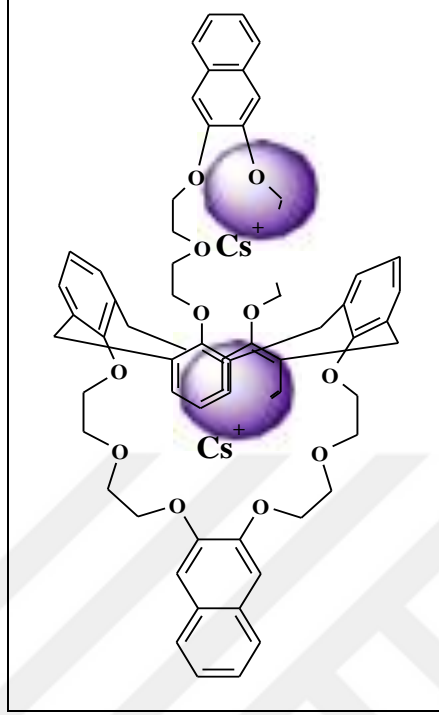
#### 3.6.1. Molekül / İyon Taşıyıcı Olarak Kaliksarenlerin Kullanılması

Kaliksarenler, halkalı yapıya sahip olduklarından halka içerisindeki boşluğa uygun molekül veya iyonlar yerleşerek kompleks oluşturabilmektedir. Kompleksleşme Şekil 2.13. 'de görüldüğü gibi endo- veya ekzo- tipinde olmaktadır.



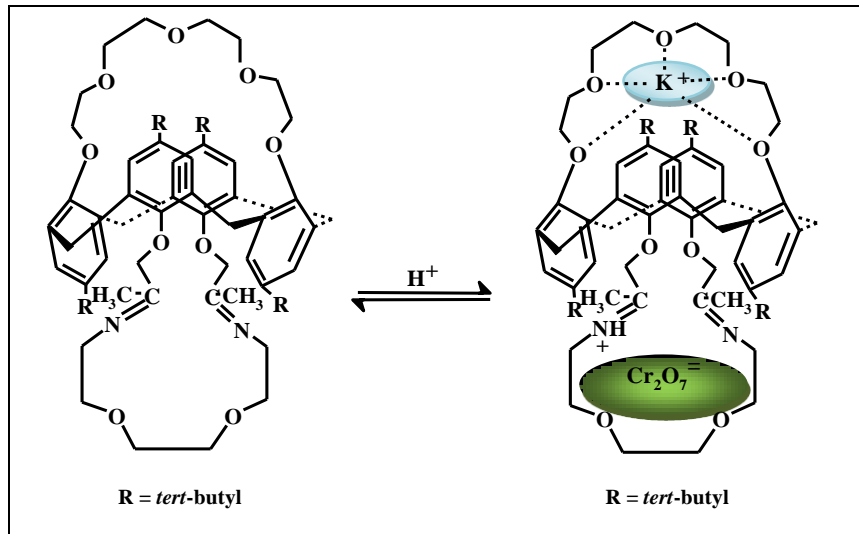
Şekil 3.13: Kaliksarenlerin kompleks oluşturması.

Asfari ve arkadaşları kaliks[4]aren crown bileşiği sentezleyerek iki fonksiyonlu iyon taşıyıcı kaliksaren türevini sentezlemişlerdir (Şekil 3.14) [78].



Şekil 3.14: Z. Asfari ve ark.'in sentezlediği kaliksaren türevi.

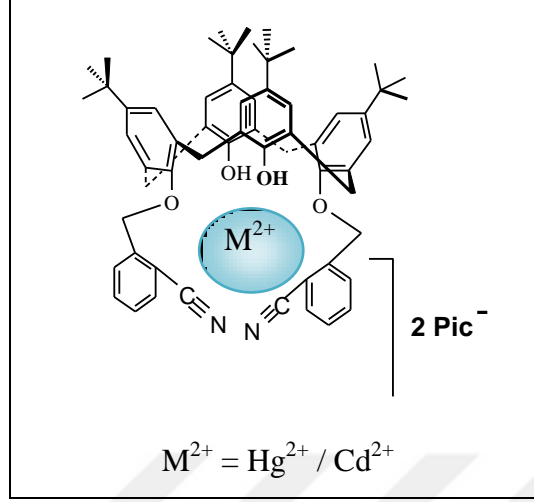
Yılmaz ve arkadaşları kaliks[4]aren crown türevini sentezleyerek katyon ve anyon taşıyıcı özelliğini incelemişlerdir (Şekil 3.15) [79].



Şekil 3.15: Kalik[4]aren crown bileşiğinin kompleksi.

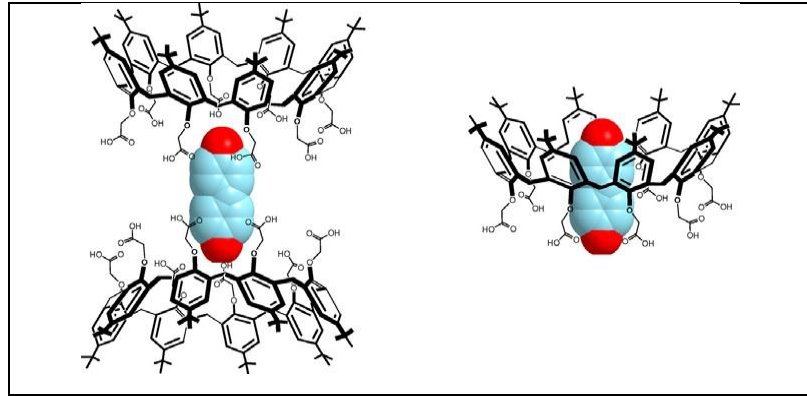


Güngör ve arkadaşları kaliks[4]aren dibenzonitril türevini sentezlemişler,  $Hg^{++}$  ve  $Cd^{++}$  iyonlarına karşı seçimli olduğunu tespit etmişlerdir [80].



Şekil 3.16: Dibenzonitril kaliks[4]arenin Hg ve Cd ile oluşturduğu kompleks.

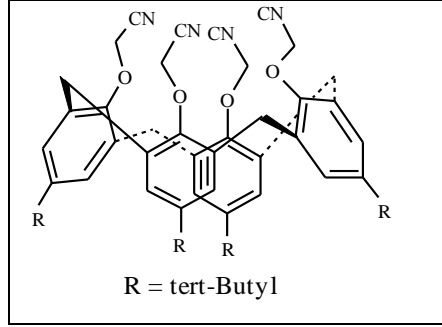
Erdemir ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sorbent olarak kaliks[6]aren ve kaliks[8]aren'in ester ve asit türevlerini sentezleyerek bazı kanserojenik aromatik aminlerin sulardan giderilmesindeki etkilerini HPLC ile incelemişlerdir. Sorbentler arasında kaliks[8]aren'in okta karboksilik asit türevinin etkili bir taşıma gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 3.17.) [81].



Şekil 3.17: Kaliks[8]arenin karboksilik asit türeviyle benzidin arasındaki etkileşim.

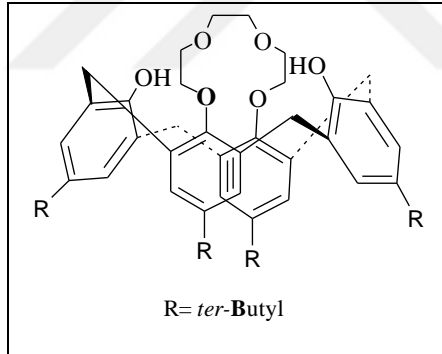
### 3.6.2. İyon Selektif Elektrot olarak Kaliksarenlerin Kullanımı

Yılmaz ve arkadaşları (2003) kaliks[4]aren tetranitril türevini sentezleyerek  $H^+$  iyonuna karşı seçimli olan elektrot özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 3.18) [82].



Şekil 3.18:  $H^+$  iyonuna karşı seçimli elektrot olarak kullanılan kaliks[4]aren bileşiği.

Yılmaz ve arkadaşları kaliksarenin crown eter türevini kullanarak  $H^+$  iyonuna karşı seçimli elektrot yapmışlardır (Şekil 3.19.) [82].

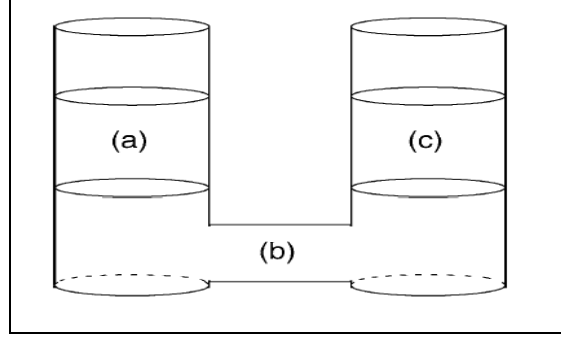


Şekil 3.19:  $H^+$  iyonuna karşı seçimli elektrot olarak kullanılan kaliks[4]aren crown bileşiği.

### 3.6.3. Membran Çalışmalarında Kaliksarenlerin Kullanılması

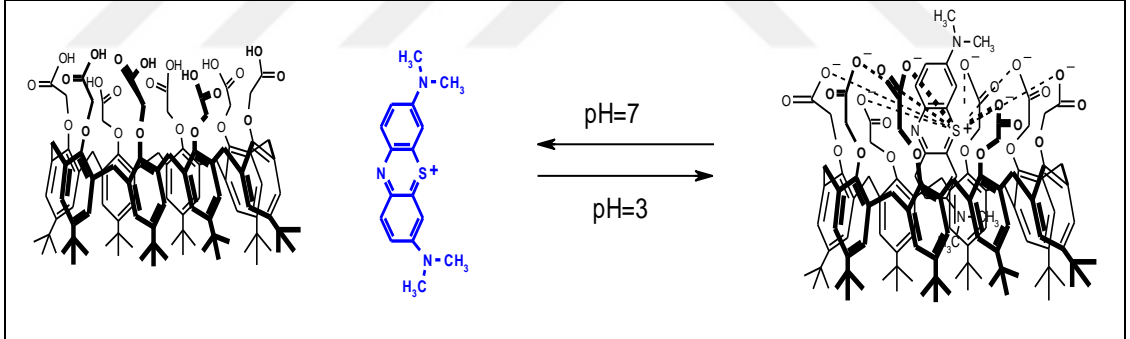
Tatsuya Oshima ve ark. kaliksarenin *p-oktil*-kaliks[4]aren tetrakarboksilik asit, *p-oktil*-kaliks[6]aren hekzakaroksilik asit ve *p-oktil*-kaliks[8]aren oktakaroksilik asit türevlerini sentezlemiş ve kiral yapıdaki amino asit esterlerinin sıvı membranda ayrılmasında kullanmışlardır. Sonuç olarak halka boşluğu kiral amino asitlere en uygun olan *p-oktil*-kaliks[6]aren hekzakaroksilik asit türevinin en iyi ayırmayı

gerçekleştirdiğini bulmuştur. Karboksilli asit gruplarının yüksek taşıma etkisine elektrostatik etki ile katkıda bulunduğunu ifade etmiştir [83].



Şekil 3.20: Kullanılan sıvı membranın şematik gösterimi a) besleyici faz (sulu çözelti) b) organik faz (membran) c) alıcı faz (sulu çözelti).

İ. Hilal Gubbuk ve Ömer Güngör kaliks[8]aren octakarboksilik asit (COCA) kullanarak sıvı membranda metilen mavisinin taşınımını gerçekleştirmişlerdir. Taşınımında, karıştırma hızı, NaCl miktarının ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir [84].



Şekil. 3.21: Kaliks[8]aren oktakarboksilik asit (COCA) ile metilen mavisinin için önerilen kompleks şekli.

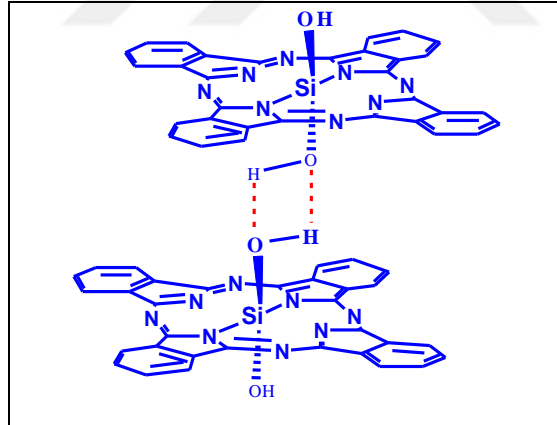
## 4. ÇALIŞMANIN LİTERATÜRDEKİ YERİ ve KİMYASAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

### 4.1. Çalışmanın Literatürdeki Yeri

#### 4.1.1. Aksiyel Sübstitüe Silisyum Ftalosiyanimler

Silisyum ftalosiyanimler aksiyel olarak sübstitüe edilebilmektedirler. Silisyum ftalosiyanimlerin aksiyel olarak sübstitüe edilmeleri ile agregasyon özelliklerinin azaldığı, çözünürlüklerinin arttığı ve PDT için daha uygun fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahip olduklarından, eksenel sübstitüe silisyum ftalosiyanimler PDT için aday moleküller olarak görülmektedirler [85].

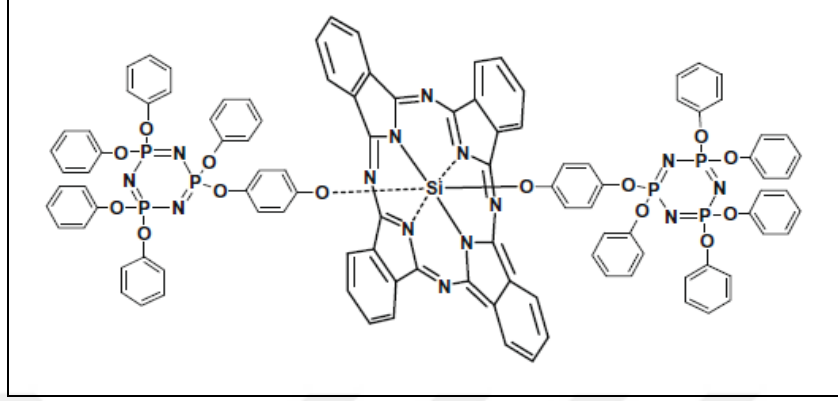
Sübstitüe olmayan SiPc'nin çözünürlüğü moleküller arası hidrojen bağında dolayı çok düşüktür (Şekil 4.1.). Zhiyong Li ve Marya Lieberman SiPc(OH)<sub>2</sub> deki aksiyel -OH gruplarını trialkilsilan grupları ile değiştirerek iyi çözünür sililoksi SiPc'leri sentezlemişlerdir [86].



Şekil 4.1: Silisyum ftalosiyanimler (SiPc(OH)<sub>2</sub>) de moleküller arası hidrojen bağı (- - -) etkileşimi.

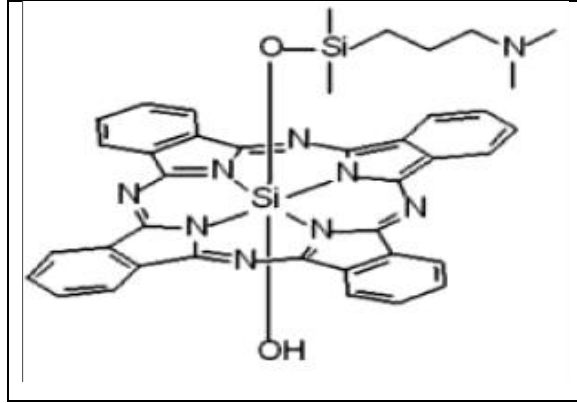
Vefa Ahsen ve çalışma grubu diaksiyel-fenoksisiklotrifosfozenil sübstitüe silisyum ftalosiyanim bileşimini sentezleyerek yapısını aydınlatmışlardır (Şekil 4.2.). Ayrıca sentezlenen silisyum ftalosiyanimin fotofiziksel (floresans) ve fotokimyasal (singlet oksijen verimi ve fotodegregasyon) özelliklerini incelenmişlerdir. Floresans kuantum verimi ve singlet oksijen kuantum veriminin standart olarak kullanılan

çinko ftalosiyanine göre daha düşük olduğu rapor edilmiştir. Fotodegregasyon çalışması sonucunda, sentezlenen silisyum ftalosiyanınin standart çinko ftalosiyanine göre ışığa karşı daha az kararlı olduğu rapor edilmiştir [87].



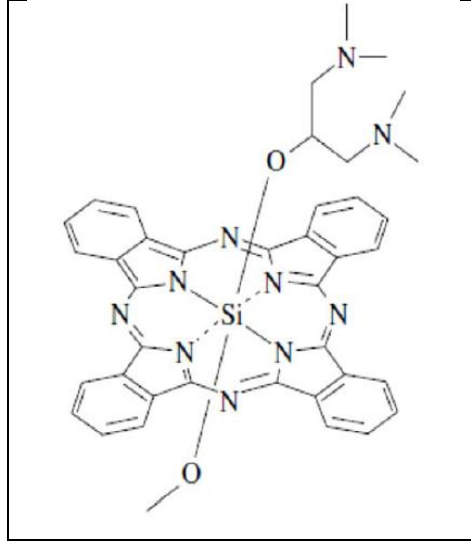
Şekil 4.2: Aksiyel-fenoksisiklotrifosfozenil süstitüe silisyum ftalosiyanınin.

İkinci nesil ışığa duyarlı maddelerin en iyi temsilcilerinden ve ticari ismi Pc4<sup>®</sup> olan PDT’de ilaç olarak kullanılmak üzere Faz II çalışmaları yapılan SiPc Kenney ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [88] (Şekil 4.3).



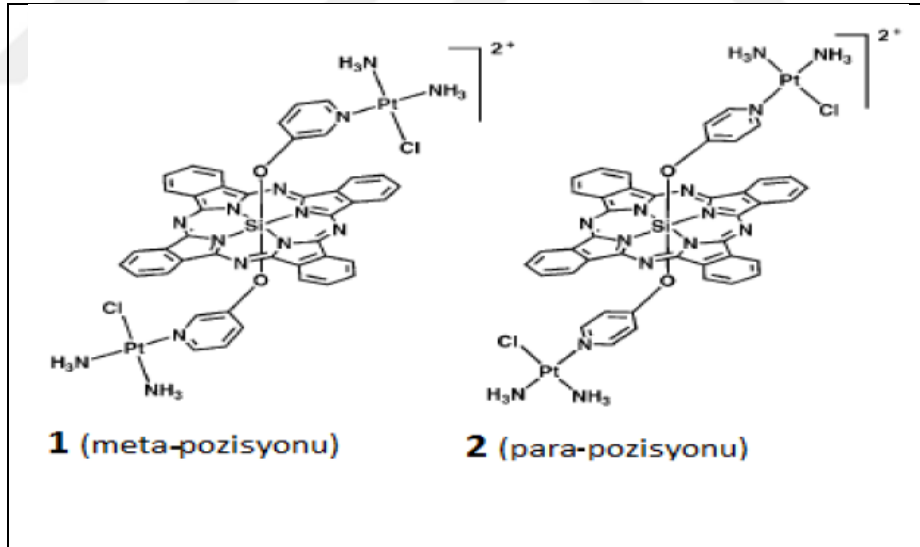
Şekil 4.3: Pc4<sup>®</sup> bileşiğinin yapısı.

Dennis K.P.Ng ve arkadaşları asimetrik bisamino silisyum(IV) ftalosiyanınin (BAM-SiPc) bileşiğini (Şekil 4.4) sentezlemişler ve Fotoporfirin ’den daha iyi singlet oksijen kuantum verimine, daha yüksek absorpsiyona sahip olduğu ve in vitro çalışmalarıyla mitokondride apoptoza neden olduğunu gözlenmişlerdir [85].



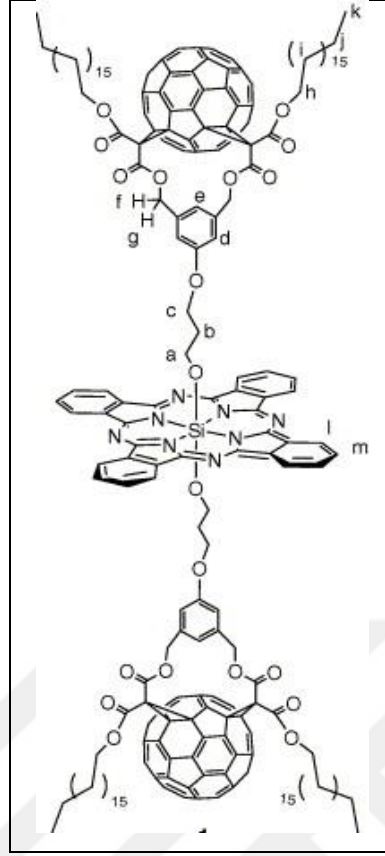
Şekil 4.4: BAM-SiPc'in yapısı.

Mao ve arkadaşları fotodinamik tedavi aracı olarak SiPc ve cis-platinin aksel konumlardaki sentezleri ile (Şekil 4.5) anti kanserojen ilaç olarak kullanımını detaylı olarak incelemiştir [89].



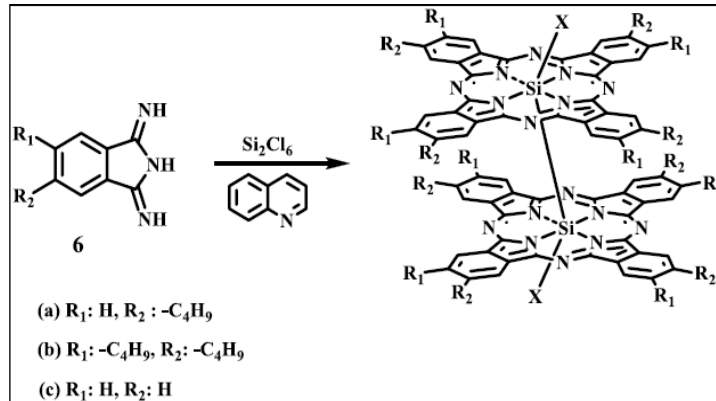
Şekil 4.5: Aksiyel konumlarda cis- $\{Pt(NH_3)_2\}^{2+}$  ünitelerine sahip SiPc'lerin yapısı.

Kwang-Yol Kay ve arkadaşları diaksiyel fulleren süstitüe silisyum ftalosiyanın (Şekil 3.6.) bileşimini sentezleyip yapısını aydınlatarak absorpsiyon ve film özelliklerini incelemiştir [90].



Şekil 4.6: Diaksiyel fulleren süstitüe silisyum ftalosiyanın bileşiği.

#### 4.1.2. Si-Si Dimer Ftalosiyanınlar



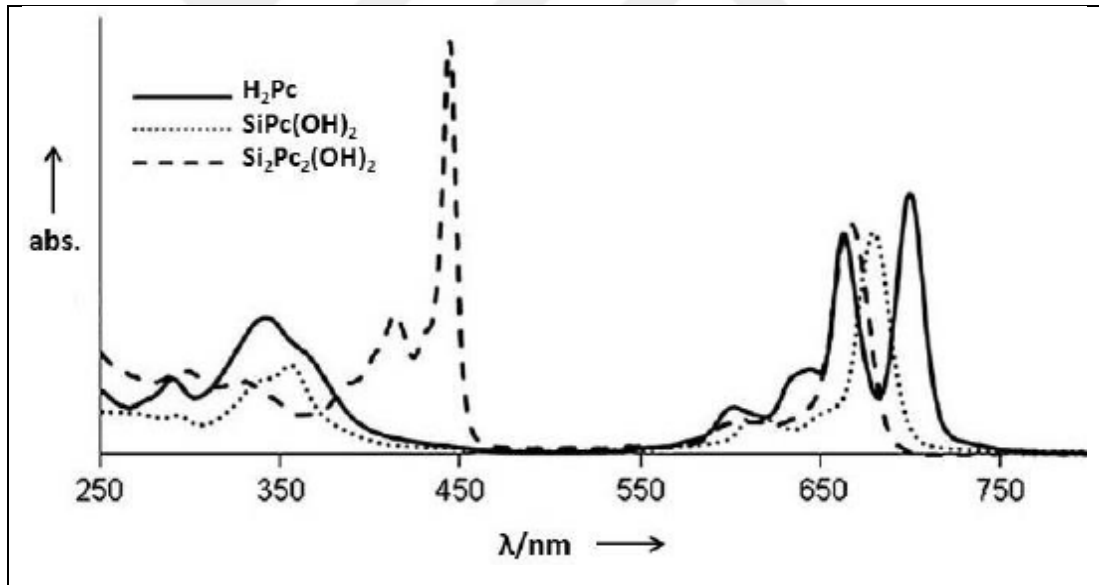
Şekil 4.7: Si-Si dimer ftalosiyanın sentezi.

Diiminoisoindolinin,  $Si_2Cl_6$  ve kinolin içerisinde  $180-190^\circ C$ 'de azot gazı atmosferinde reaksiyonu sonunda, aksiyel Cl atomuna sahip Si-Si dimer ftalosiyanınlar elde edilmektedirler (Şekil 4.7.) [91]. Bu reaksiyon karışımının

kaynatılması sonrasında Si-Si bağı kırılarak monomerler de sentezlenmiştir. Bu reaksiyonun daha yüksek sıcaklıklarda azot gazı atmosferinde yapılmaması sonucunda ise ortamdaki O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O, Si-Si bağı kırarak Si-O-Si bağı oluşturmaktadır [92-93]. Dimer ftalosiyanimler seçici olarak TBA (Tribütülin) bazının reaksiyon ortamına tek seferde eklenmesi ile de elde edilebilmektedirler. Yavaş olmakla birlikte monomerlerin kondensasyonu ile de dimer oluşumu gerçekleşebilmektedir [94].

Dimerizasyon, Soret bantlarının pozisyonunu büyük ölçüde etkilemektedir. Gözlenen kırmızıya kayma ve süstitüent pozisyonlarından bağımsız olarak Si-Si dimer ftalosiyanimler için karakteristik bir özelliktir [94].

Şekil 4.8.'de metallsiz ftalosiyanim (H<sub>2</sub>Pc), dihidroksi silisyum ftalosiyanim SiPc(OH)<sub>2</sub>, Si-Si dimer ftalosiyanim Si<sub>2</sub>Pc<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>'in UV-Vis spektrumları verilmiştir. Si<sub>2</sub>Pc<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 450 nm civarındaki karakteristik bandı ile metallsiz Pc ve SiPc'den kolaylıkla ayırt edilebilmektedir [95].

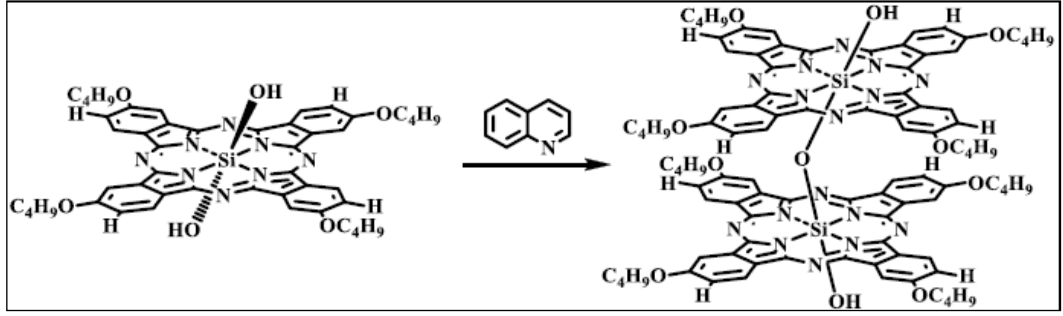


Şekil 4.8: H<sub>2</sub>Pc, SiPc(OH)<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>Pc<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> bileşiklerinin UV-Vis spektrumları.

Si-Si bağının zayıf olması nedeniyle bu bağ kolaylıkla oksitlenip Si-O-Si'ye dönüşebilmektedir. Si-Si bağının zayıflığı nedeni ile Si<sub>2</sub>Pc<sub>2</sub> dimerlerin moleküler iyon pikinin tespiti de kolay değildir [91, 94].

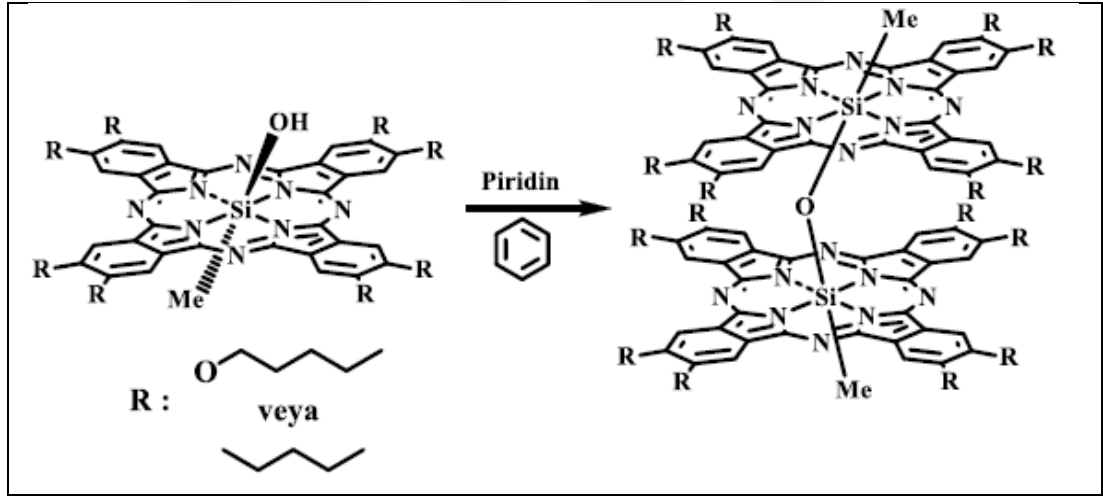


### 4.1.3. Si-O-Si Dimer Ftalosiyeninler



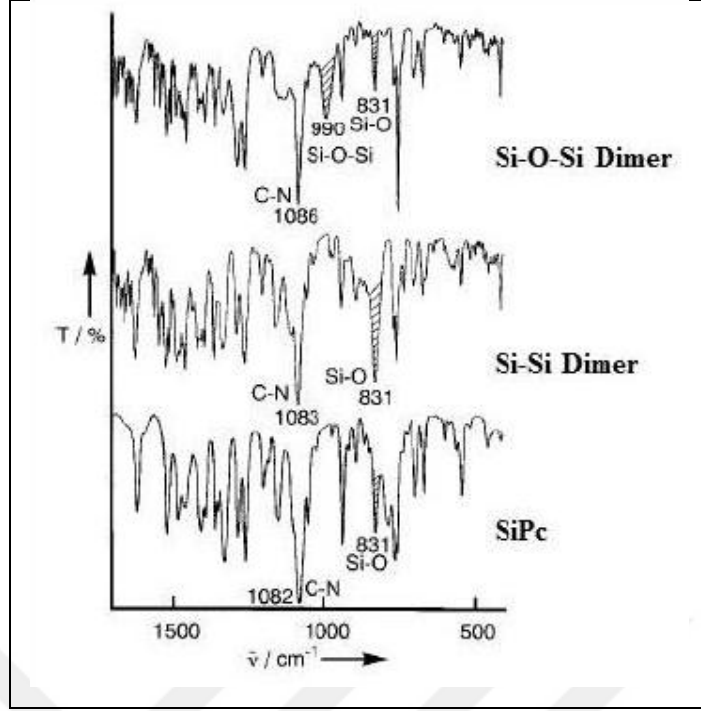
Şekil 4.9: Dihidroksi SiPc'den Si-O-Si dimer ftalosiyenin türevinin sentezi.

SiPc(OH)<sub>2</sub> monomeri, kinolin içerisinde 80°C'de azot gazı atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılmış ve oda sıcaklığına soğutularak reaksiyon ortamına metanol ve su eklenmesi sonucunda Si-O-Si dimer ftalosiyeninler elde edilmiştir (Şekil 4.9.) [91, 96].



Şekil 4.10: Aksiyel metil süstitüe Si-O-Si dimer ftalosiyenin sentezi.

SiPc(Me)(OH) karışımı benzende çözülmüş ve birkaç damla piridin ilave edilerek 150°C'de yapılan reaksiyon sonucunda aksiyel metil süstitüe Si-O-Si dimer ftalosiyeninler elde edilmiştir (Şekil 4.10.). Metil ligantları kararlı olduklarından dimer oluşumunu istemsiz trimer ve oligomer oluşumunu engelleyerek seçici hale getirmektedirler. Aksiyel metil grupları monomerler ile aynı şekilde OH gruplarına dönüştürülerek bis(hidroksi)dimerler elde edilebilmektedir [86].

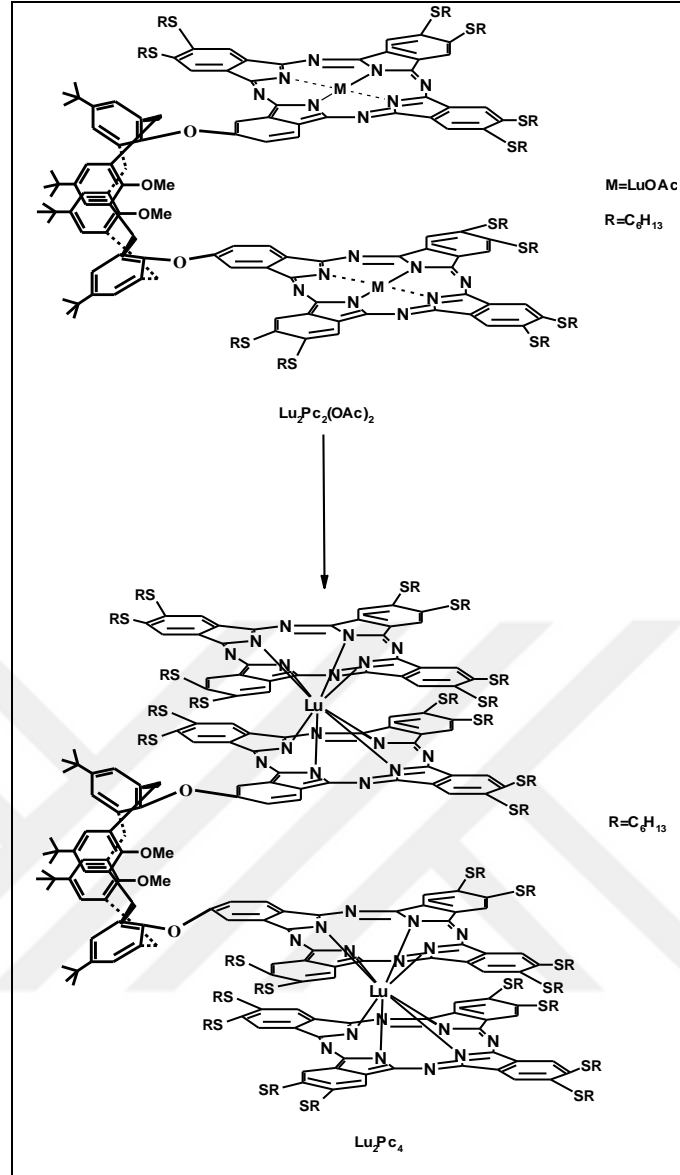


Şekil 4.11: Si-O-Si dimer Pc, Si-Si dimer Pc ve SiPc bileşiklerinin IR spektrumu.

Daha öncede anlatıldığı gibi Si-Si bağının zayıf olması nedeniyle bu bağ kolaylıkla oksitlenip Si-O-Si'ye dönüşebilmektedir. Oluşan Si-O-Si bağı IR spektrumunda  $990\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş pik ile kolaylıkla belirlenebilmektedir (Şekil 4.11) [91].

#### 4.1.4. Kaliksaren Süstitüe Ftalosiyanınlar

Özer Bekaroğlu ve çalışma grubu t-bütikaliks[4]aren köprülü dimerik lutesyum(III)ftalosiyanın ( $\text{Lu}_2\text{Pc}_2(\text{OAc})_2$ ) ve t-bütikaliks[4]aren köprülü-katlı lutesyum(III)ftalosiyanın ( $\text{Lu}_2\text{Pc}_4$ ) bileşiklerini sentezlemişlerdir (Şekil 4.12.). Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri döngülü voltametri yöntemiyle ölçülmüş ve iki bileşik karşılaştırılmıştır.  $\text{Lu}_2\text{Pc}_2(\text{OAc})_2$  ve  $\text{Lu}_2\text{Pc}_4$  un voltametrik davranışlarının farklı olduğu görülmüştür. Bu sonuç moleküler yapıları ile uyumludur. Elektrokimyasal ölçümler  $\text{Lu}_2\text{Pc}_2(\text{OAc})_2$  deki ftalosiyanın halkaları arasındaki  $\pi$  orbital etkileşiminin zayıf olduğunu göstermektedir.  $\text{Lu}_2\text{Pc}_4$  de her bir sandviçteki ftalosiyanın halkaları arasında güçlü HOMO-HOMO orbital etkileşimi vardır. Sensör çalışmaları,  $\text{Lu}_2\text{Pc}_4$  bileşiğinin aseton gibi yüksek dipol momente sahip solventler için yüksek hassasiyete sahip olduğunu göstermektedir [97-99].

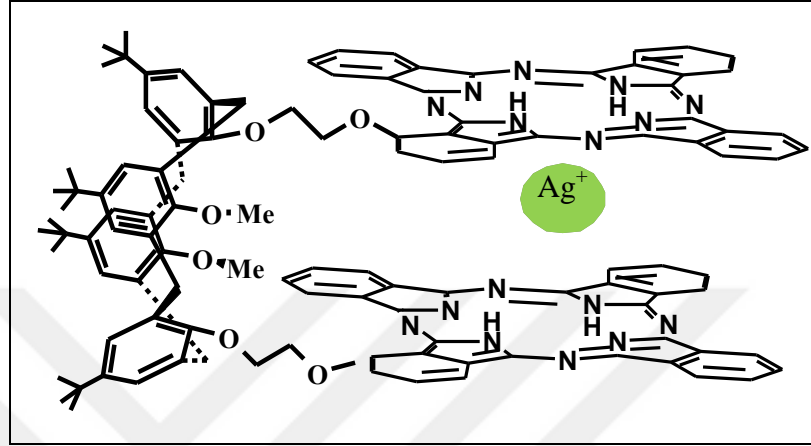


Şekil 4.12: Özer Bekaroğlu ve çalışma grubu tarafından sentezlenen kaliksaren sübtitüe ftalosiyanınlar.

Özer Bekaroğlu ve çalışma grubu diğer bir çalışmalarında  $\text{Lu}_2\text{Pc}_2(\text{OAc})_2$  ve  $\text{Lu}_2\text{Pc}_4$  bileşiklerinin elektrokromik özelliklerini de incelemişlerdir.  $\text{Lu}_2\text{Pc}_4$ 'ün elektrokromik özelliği  $\text{Lu}_2\text{Pc}_2(\text{OAc})_2$  ye göre daha iyi olduğu rapor edilmiştir. Bu özellik iyon hareketi için uygun olan katlı ftalosiyanın yapısından kaynaklanmaktadır. Yeşil-mavi ve mavi-mor elektrokromik geçişlerde tatmin edici sonuçlar alınmıştır. Bu bileşiklerin filmlerinin, tersinir ve fiziksel dayanıklılığı diğer film teknolojileri ile geliştirilebileceği rapor edilmiştir [100]

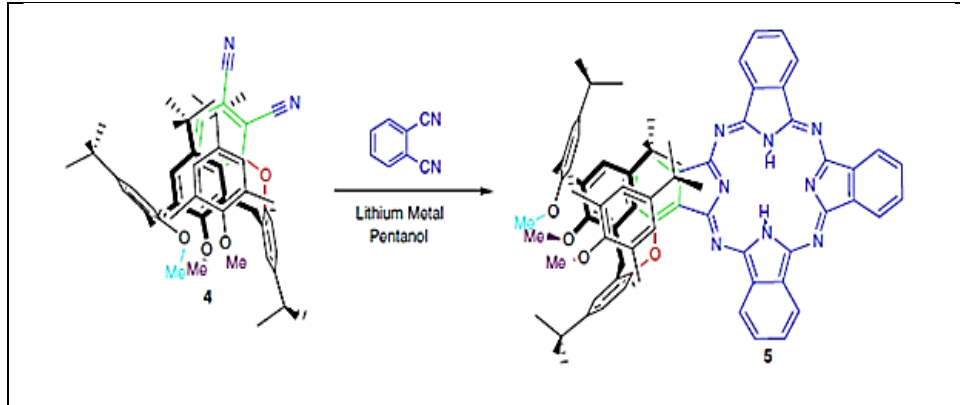
Kieran Nolan ve arkadaşları *tert*-bütil-kaliks[4]aren köprülü metalsiz binükleer ftalosiyanın bileşimini sentezleyerek sensör özelliğini incelemişlerdir. Metalsiz

binükleer ftalosiyeninlerin elektronca zengin olmaları gümüş, civa gibi metallere karşı sensör özelliğini artırmaktadır. Bu çalışmada iki ftalosiyenin halkası ile  $Ag^+$  arasında sandviç şeklinde etkileşim olduğu belirtilmiştir (Şekil 4.13.). Florometrik deneylerde ortama  $Ag^+$  iyonu eklendiğinde ftalosiyeninlerin floresans özelliğinin azaldığı görülmüştür [101].



Şekil 4.13: Kieran Nolan ve arkadaşları tarafından sentezlenen ftalosiyenin  $Ag^+$  iyonu ile yaptığı kompleks.

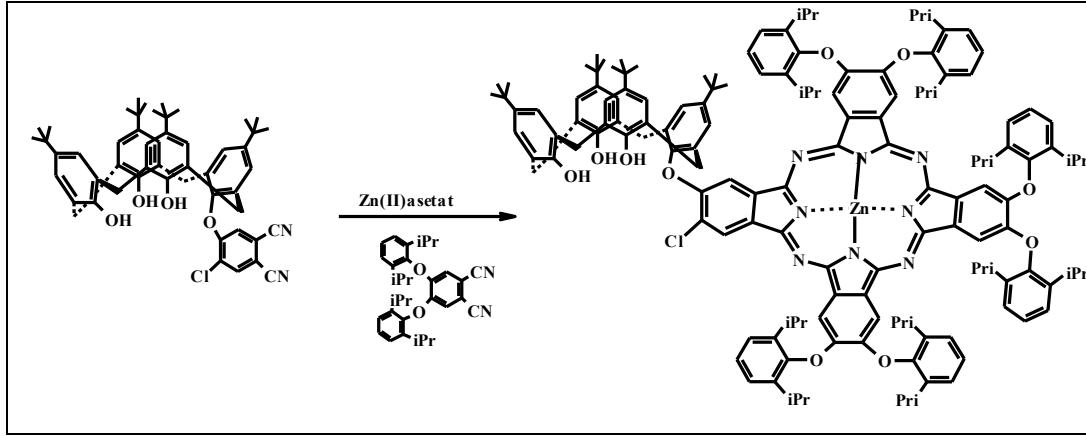
Kieran Nolan ve arkadaşları kısmi koni konformasyonuna sahip kaliksaren süstitüe ftalosiyenin bileşimini sentezlemişlerdir. UV çalışmaları ftalosiyenin bileşiminin de agregasyon olmadığını göstermiştir. [102].



Şekil 4.14: Kieran Nolan ve arkadaşları tarafından sentezlenen ftalosiyenin.

Neil B. McKeown ve arkadaşları periferik konumda bir tane t-bütilkaliks[4]aren içeren okta süstitüe çinko ftalosiyenin sentezleyerek kristal yapısını incelemişlerdir (Şekil 4.15.). Kristal yapı kaliksarenin koni konformasyonda

olduğu bulunmuştur. Moleküllerin kaliksarenlere bağlanılabileceğinden dolayı moleküler sensör olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir [103]



Şekil 4.15: Neil B. McKeown ve arkadaşları tarafından sentezlenen kaliksaren sübtitüe ftalosiyanın.

#### 4.1.5. Ftalosiyanimler ve Kaliksarenlerin Karşılaştırılması

Ftalosiyanimler ve kaliksarenler makrosiklik bileşikler grubunun üyeleridir. Ftalosiyanimler düzlemsel yapıya sahiptirler. Ftalosiyanimler koordinasyon sayısı dört olan metallerle kare düzlem, beş koordinasyona sahip metallerle kare pramit ve altı koordinasyona sahip metallerle tetrahedral yapıya sahip kompleksler oluştururlar. Kaliksarenler düzlemsel yapıda değildirler. Kaliksarenler taç şeklindedirler. Zaten yunanca calix kelimesi taç anlamına gelmektedir.

Ftalosiyanimler periferel, nonperiferel ve aksiyel konumlarından fonksiyonlandırılarak farklı özellikler kazandırılabilir. Kaliksarenler ise lower rim (Fenolün oksijeni üzerinden) ve upper rim (Fenolün para pozisyonundan) fonksiyonlandırılabilirler.

Kaliksaren ve ftalosiyanimlerin çözünürlükleri yüksek değildir. Her iki bileşikte de sübtitüe gruplar ile çözünürlük artırılabilir.

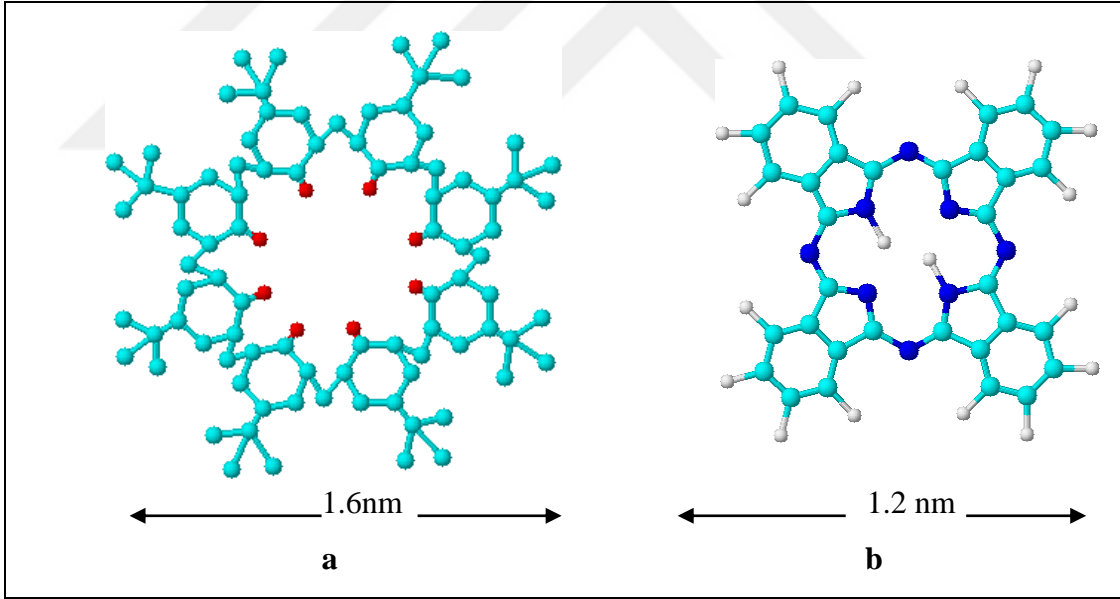
Hem kaliksarenler hem de ftalosiyanimler UV dalgalarını absorplayabilirler. Fakat ftalosiyanimlerin absorpsiyon kabiliyetleri çok daha fazladır.

Kaliksarenlerin halka boşlukları fenolik birim sayısına bağlı olarak artar. Literatürde 4 ila 20 arasında fenolik birime sahip kaliksarenler mevcuttur. En çok çalışılan kaliksarenler 4, 6 ve 8 fenolik birime sahip olanlardır. Ftalosiyanimler 4 iminoisindolin biriminden meydana gelmektedir [104].

Ftalosiyanimler molekül içinde çeşitli metallerle kompleks oluşturabilir. Kaliksarenler iyonik ve nötral bileşiklerle, endo-kompleks (iç) ve ekzo-kompleks (dış) kompleksler oluşturabilir. Kompleks oluşturacak konuk (guest) molekül ile kaliksarenin kavitesinin boşluğu uyumlu olmalıdır (Tablo 4.1.). Bu yüzden farklı fenolik birimlere sahip kaliksarenler sentezlenerek kompleksler gerçekleştirilmektedir. Metaller ile olan komplekslerde kaliks[4]arenler, amino asitlerle olan kompleksler de kaliks[6]arenler ve azo boyarmaddeler ile olan komplekslerde kaliks[8]arenler en iyi performansı sergilemişlerdir.

Tablo 4.1: Kaliksarenlerin iç çapları.

	Boşluk iç çapı (Å°)
p-tert-bütil kaliks[4]aren	3.0
p-tert-bütil kaliks[6]aren	7.6
p-tert-bütil kaliks[8]aren	11.7

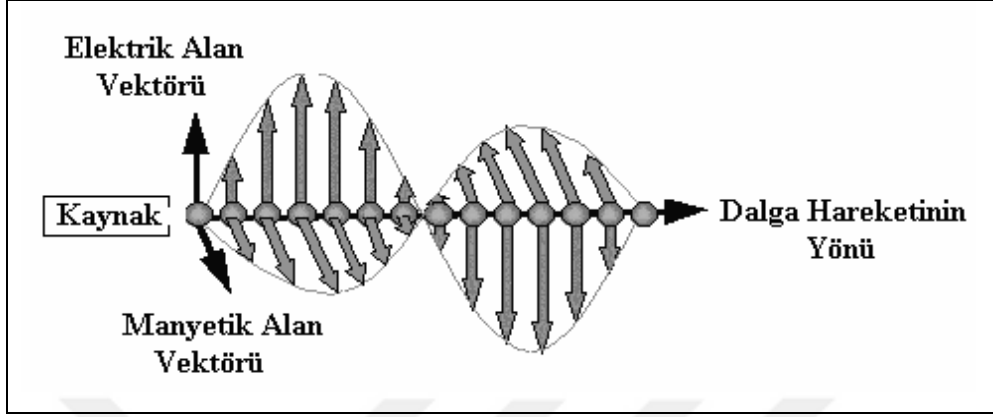


Şekil 4.16: a) p-tert-bütil Kaliks[8]arenin dış çapı b) Metalsiz ftalosiyanimin dış çapı.

## 4.2. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikler

Fotofiziksel ve fotokimyasal olayların temelini ışık ile maddenin etkileşimi oluşturmaktadır. Bu nedenle ışığın yapısının bilinmesi önemlidir. Işık, hem dalga

hem de tanecik özelliğine sahip elektromanyetik radyasyondur. Elektromanyetik radyasyon, birbirine dik elektrik alan ve manyetik alan vektörlerinden oluşmaktadır (Şekil 4.17.).



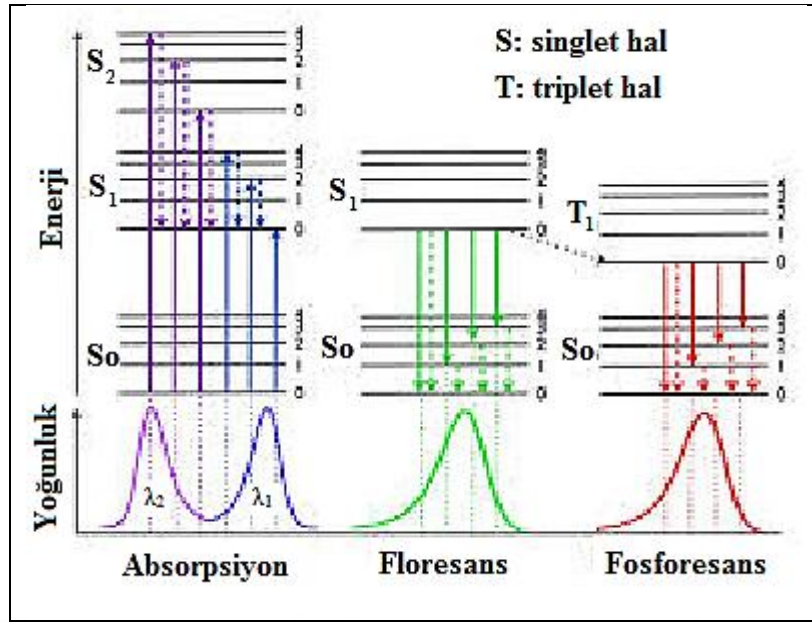
Şekil 4.17: Elektromanyetik ışımının dalga hareketi.

Fotofiziksel ve fotokimyasal olayların gerçekleşebilmesi için, elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörü ile molekülün dipol momentinin etkileşmesi ve elektromanyetik radyasyonun molekül tarafından absorplanması gerekir. Absorpsiyonun gerçekleşebilmesi için gözlenebilecek olaylar Şekil 4.18.'de Jablonksi enerji diyagramı üzerinde açıklanmaktadır.

## 4.2.1. Fotofiziksel Özellikler

### 4.2.1.1. Floresans Spektroskopisi

Moleküllerin ışığı soğurması elektronlarının çekirdek etrafındaki dağılımına bağlıdır. Molekülün fotonu soğurması ile bir elektronu daha yüksek enerjili olan orbitale geçer. Molekül bu şekliyle uyarılmış ve kararsız durumdadır. Kararlı hale dönmek için yüksek enerjili orbitale geçen elektron aldığı enerjiyi vererek tekrar düşük enerjili orbitale döner. Moleküllerin ışıkla etkileşmeleri sonucunda uyarılmaları ve bu uyarılmanın nasıl sonlandığı Jablonski diyagramı kullanılarak açıklanabilmektedir.



Şekil 4.18: Jablonski enerji diyagramı.

Elektronik enerji düzeyleri, S<sub>0</sub> temel enerji düzeyi, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> uyarılmış singlet ve T<sub>1</sub> uyarılmış triplettir. Jablonski enerji diyagramdan anlaşılacağı gibi, molekülün uyarılması, S<sub>0</sub> dan S<sub>1</sub>'e λ<sub>1</sub>; S<sub>0</sub> dan S<sub>2</sub> ye λ<sub>2</sub> (Absorpsiyon) dalga boyu ışınlarının soğurulmasıyla sağlanmaktadır. Elektronik uyarılmalarla birlikte titreşim uyarılmaları da görülmektedir. Ancak temel halden direk triplet hale (S<sub>0</sub> dan T<sub>1</sub>'e) uyarılma yasaklı geçiştir ve gözlenmez. Foton soğurulmasıyla uyarılma süreci çok hızlıdır (10<sup>-14</sup>–10<sup>-15</sup>s). Uyarılmış elektron farklı yollar kullanarak temel hale dönmektedir. Bu geçişler fosforesans, floresans gibi foton yayımı (düz ve kesikli gösterilmiştir), ve titreşim geçişleri, iç dönüşüm, dış dönüşüm, sistemler arası geçiş, ön ayrışma gibi ışısız ısı veya kinetik geçişlerdir.

#### 4.2.1.2. Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü ( $\Phi_F$ , $\tau_F$ )

Floresans kuantum verimi veya kuantum verimi oranı, floresans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Önemli derecede floresans yapan moleküllerde (Floresin gibi) kuantum verimi bire yaklaşırken önemli bir floresans yapmayan kimyasal türler de sıfıra yakın verimler görülmektedir.

Kuantum verimi birçok farklı yolla hesaplanabilmektedir. Kuantum verimi bilinen bir referans madde kullanılarak hesaplanabilir. Bu yöntemde kuantum verimi iki yöntemle hesaplanmaktadır. Birinci yöntemde referans ve numunenin, aynı



uyarılma dalgaboyunda yapılan ölçümlerle hesaplamalar yapılır. Diğer yöntemde ise numune ve referansın belirli derişim aralığındaki kalibrasyon grafiklerinin eğimlerinin oranından da hesaplanmaktadır [104-105]. Standart olarak en çok kullanılan çinko ftalosiyanınin (ZnPc) DMSO içerisindeki floresans kuantum verimi 0.20'dir [106].

Aşağıdaki formül kullanılarak (4.1) istenilen bileşğin floresans kuantum verimi hesaplanabilir.

$$\phi_F = \phi_{F(Std)} \frac{F}{F_{Std}} \cdot \frac{A_{Std}}{A} \cdot \frac{\eta^2}{\eta_{Std}^2} \quad (4.1)$$

- $\Phi_F$  : Numunenin floresans kuantum verimi.
- $\Phi_{F(Std)}$  : Standart bileşğin floresans kuantum verimi
- $F$  : Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.
- $F_{Std}$  : Standart bileşğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.
- $A$  : Numunenin absorbansı.
- $A_{Std}$  : Standart bileşğin absorbansı.
- $\eta$  : Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi
- $\eta_{Std}$  : Standart bileşğin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi

Floresansta 250 nm'den daha küçük dalga boylarındaki ultraviyole ışınlar, ön ayrışma ve ayrışma ile uyarılmış halin sönümüne sebep olmaya yetecek kadar enerjili olduklarından dolayı floresans nadiren görülmektedir. 200 nm'lik bir ışın yaklaşık 140 kcal/mol'e karşılık gelmektedir; organik moleküllerin birçoğu bu enerji ile kopabilecek bağlara sahiptirler. Sonuç olarak,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi sebebiyle olan floresans nadiren gözlenmektedir; bunun yerine emisyon, daha az enerjili  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri ile sınırlıdır [107].

Floresans kuantum verimi yüksek derişimlerde kendi kendine sönüm ve kendi kendine absorpsiyon nedeniyle negatif sapma gösterdiğinden ölçümler düşük derişimlerde gerçekleştirilmelidir.

Uyarılmış bir molekölün floresans ömrü (lifetime,  $\tau$ ) başlangıç konsantrasyonunun 1/e değerine düşmesi için geçen zaman olarak tanımlanır [108].

Floresans ömürleri (lifetimes), aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilmektedir (4.2).

$$\phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \quad (4.2)$$

- $\Phi_F$  : Numunenin floresans kuantum verimi.
- $T_F$  : Floresans ömürleri (lifetime)
- $\tau_0$  : Numunenin doğal radiatif ömürleri.

Artık günümüzde floresans ömürlerini hesaplama da en etkili yöntem zaman-korelasyonlu tek (single) foton sayma (TCSPC) tekniğidir. Bu çalışmada Horiba Floresans Spektroskopisi (FluoroLOG-3) kullanılarak lifetime değerleri tespit edilmiştir.

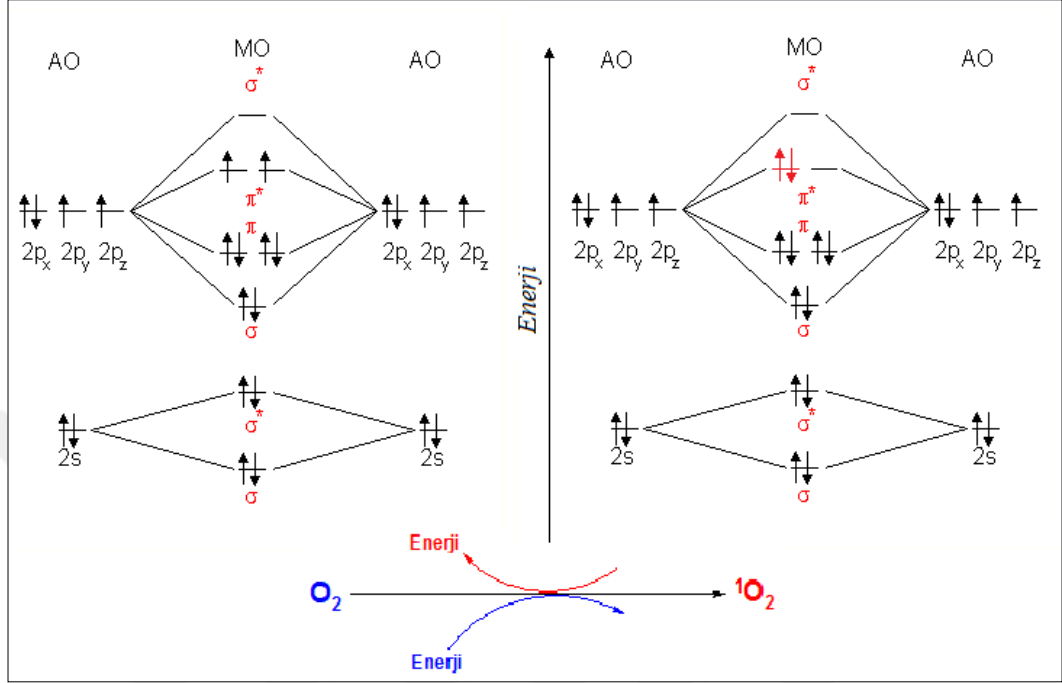
## 4.2.2. Fotokimyasal Özellikler

### 4.2.2.1. Singlet Oksijen Oluşumu ve Singlet Oksijen Kuantum Verimi ( $\Phi_\Delta$ )

Moleküler oksijenin dış orbitalinde eşleşmemiş (ortaklanmamış) iki adet elektron bulunur. Dış yörüngedeki bu elektronlar farklı orbitallerde ve spinleri aynı yönde en düşük enerji seviyesindedirler. Eşleşmemiş elektrona sahip olan atom, atom grubu veya moleküller serbest radikal olarak tanımlanmaktadır. Bu tanıma göre oksijen biradikal (diradikal) olarak değerlendirilir. Biradikal oksijen atomuna enerji verildiğinde, elektronlarından birinin bu enerjiyi alarak kendi spinini ters yönünde olan başka bir orbitale geçmesiyle singlet oksijen oluşur. Singlet oksijen eşleşmemiş elektronu olmadığından dolayı radikal olmayan reaktif oksijen molekülüdür (Şekil 4.19.). Uyarılan elektron aldığı enerjiyi dalga enerjisi şeklinde tekrar vererek ilk spin yönünde kendi orbitaline döner.

Molekülün uyarılmış seviyeden floresans veya ısı oluşumu ile temel hale dönmesi nanosaniyeler içerisinde olmaktadır. Bir fotoduyarlayıcı absorbe ettiği enerjiyi daha uzun bir süre (mikro ya da milisaniye) korumalıdır. Böyle bir molekülde uyarılmış elektron, dönüş yönünü (spin) değiştirir. Elektronun dönüş yönünü değiştirmesi sistemler arası geçiş (intersystem crossing) olarak adlandırılır.

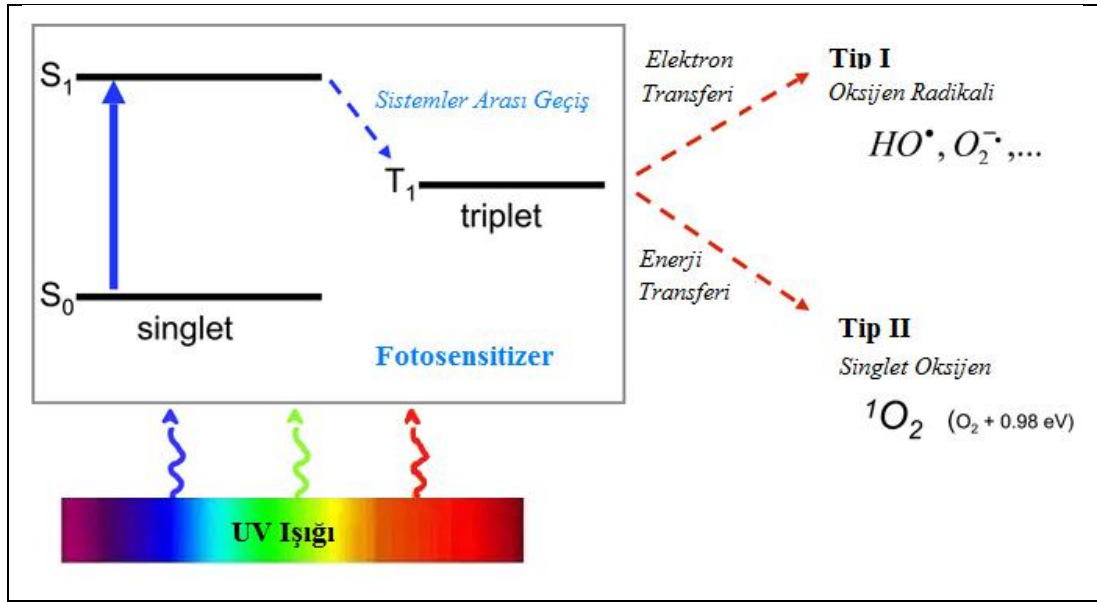
Uyarılmış haldeki fotoduyarlatıcı için ise üçlü durum (triplet state) halindedir denir. Üçlü durumdaki fotoduyarlatıcı, enerjisini bir substrat moleküle transfer edebilir ve böylelikle temel hale dönebilir [109].



Şekil 4.19: Singlet oksijen molekül orbital diyagramı.

Doğrudan ışık enerjisiyle uyarılamayacak olan substrat molekülü (oksijen vb.), fotoduyarlatıcı tarafından aktarılan enerji ile elektronik olarak uyarılmış hale gelmektedir (Şekil 4.20). Yani fotoduyarlatıcı, ışık enerjisini oksijene transfer ederek protein ve yağ gibi hücre içi yapılara hasar veren singlet oksijen oluşumunu sağlayan bir katalizör gibi çalışır.

Singlet oksijen, elektron transferi reaksiyonları (Tip I) ya da enerji transfer reaksiyonları (Tip II) ile gerçekleşebilir (Şekil 4.20.). Tip I reaksiyonlarında, uyarılmış haldeki fotoduyarlatıcının sahip olduğu hidrojen atomunu, moleküle aktarmasıyla ortaya çıkan radikaller (hidroksil ve hidrojen peroksit gibi) moleküler oksijenle reaksiyona girerek oksijenlenmiş ürünler oluşturmaktadır.



Şekil 4.20: Singlet oksijen oluşumu.

Fotoduyarlaştırıcının çoğu singlet oksijen ( $^1O_2$ ) üzerinden, Tip II reaksiyonları ile etkisini göstermektedir. Tip II reaksiyonlarında uyarılmış haldeki fotoduyarlaştırıcı enerjisini doğrudan moleküler oksijene ( $O_2$ ) verir ve singlet oksijen ( $^1O_2$ ) oluşmasına neden olur. Oluşan singlet oksijen biyomolekülleri oksitleyerek hücrel hasara neden olmaktadır [110].

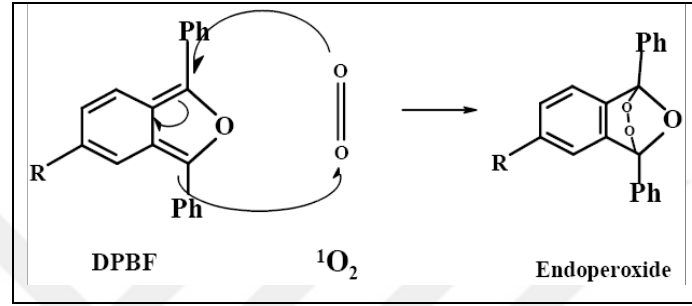
Singlet oksijen, moleküller etkileştiğinde kazanmış olduğu enerjiyi transfer etmekte veya kovalent bağlarla tepkimeye girmektedir [110-111]. Ayrıca doymamış yağ asitleri ile tepkimeye girerek peroksi radikalini oluşturarak lipid peroksidasyonunu başlatabilir. Singlet oksijen bu özelliklerinden dolayı son zamanlarda, hava ve su kirlenmesine neden olan kimyasal maddelerin fotobozunmasında [112-113] ve PDT uygulamalarında [114-115] geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Singlet oksijen kuantum verimi, teorik olarak oluşan singlet oksijenin mol sayısının absorplanan fotonun mol sayısına oranından hesaplanabilir. Pratikte ise 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF) gibi uygun bir söndürücü kullanılarak singlet oksijen tarafından bozulan söndürücünün değişimi incelenerek hesaplanmaktadır. Singlet oksijen iki yolla tüketilir:

- Oksijenin fiziksel bir söndürücü tarafından söndürülmesi.
- Oksijenin kimyasal bir söndürücü ile söndürülmesi.

Kimyasal söndürücü olarak 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF), tetrasodyum antrasen-9,10-bismetilmalonat (ADMA), tiyol, keroten, askorbat ve histidin kullanılmaktadır [116-117].

DPBF molekülünün singlet oksijen ile etkileşimi Şekil 4.21.'de görülmektedir. Singlet oksijen DPBF molekülü ile etkileşerek endoperoksit oluşturmaktadır. Oluşan endoperoksit molekülünün ışık ile söndürülmesi sırasında meydana gelen değişim UV spektroskopisinde rahatlıkla izlenebilmektedir.



Şekil 4.21: Singlet oksijen ve DPBF 'in katılma tepkimesi.

Singlet oksijen kuantum verimi, referans madde ile söndürücünün karşılaştırılmasıyla hesaplanabilir. Referans ve söndürücü için belirli derişimlerde çizilmiş olan kalibrasyon grafiğinin eğimleri oranı kullanılır. Örneğin süstitüe olmamış Zn(II) ftalosiyaninin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi DMSO ( $\Phi_{\Delta}$ ) = 0.67'dir [118-120]. Aşağıdaki formül kullanılarak (4.3) istenilen bileşimin singlet oksijen kuantum verimi hesaplanabilir.

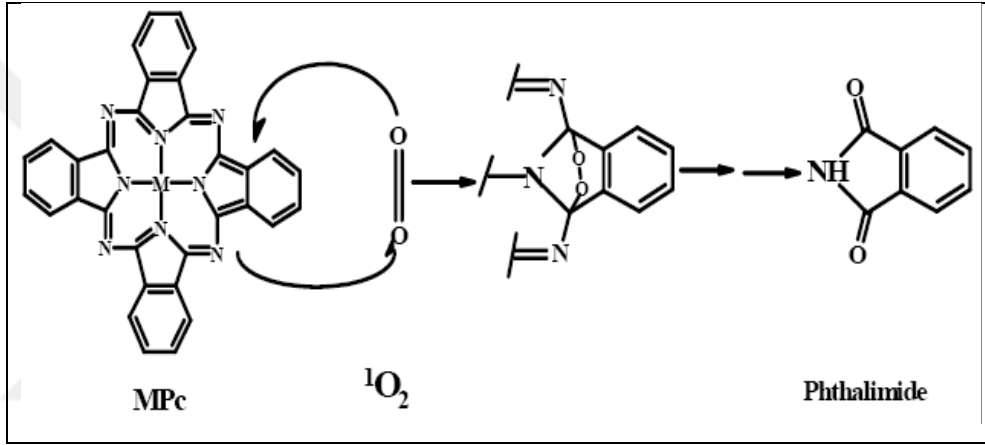
$$\phi_{\Delta} = \phi_{\Delta}^{Std} \frac{R \cdot I_{abs}^{Std}}{R^{Std} \cdot I_{abs}} \quad (4.3)$$

- $\Phi_{\Delta}$  : Numunenin singlet oksijen kuantum verimi.
- $\Phi_{\Delta}^{std}$  : Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi
- R : DPBF bileşiminin numune varlığında absorbans değışimi.
- $R^{Std}$  : DPBF bileşiminin standart varlığında absorbans değışimi.
- $I_{abs}$  : Numunenin absorpladığı ışık miktarı.
- $I_{abs}^{Std}$  : Standart maddenin absorpladığı ışık miktarı.

#### 4.2.2.2. Fotobozunma (Photodegradation) ve Fotobozunma Kuantum Verimi ( $\Phi_d$ )

Fotobozunma; absorbe edilen enerjinin, moleküller arasında ayrılma reaksiyonlarına (dehidrojenasyon, depolimerizasyon) neden olduğu fotokimyasal bir olaydır. Ftalosiyanın fotobozunmaları sırasında, singlet oksijen ftalosiyanın halkasına katılarak depolimerizasyon reaksiyonunu gerçekleştirir (Şekil 4.22.).

Fotobozunma kuantum verimi ( $\Phi_d$ ), molekülün ışık karşısında gösterdiği dayanıklılıktır. Bir kuantum enerji biriminin (bir kuantumun enerjisi  $h\nu$  çarpımına eşittir) depolimerizasyona uğrattığı molekül sayısı olarak da ifade edilir.



Şekil 4.22: Pc bileşiğinin fotobozunması (Photodegradation).

Ftalosiyaninlerde fotobozunma, belirli bir konsantrasyondaki çözeltinin belli bir dalgaboyuna ve enerjiye sahip olan ışığa maruz bırakılarak Q bandlarında meydana gelen azalma ile gözlenmektedir. Belirli zaman aralıklarında Q bandının azalması ile çizilen kalibrasyon grafiklerinin eğimleri kullanılarak kuantum verimleri hesaplanır.

Fotobozunma kuantum verimleri aşağıda verilen formül (4.4) yardımı ile hesaplanabilir [117-121].

$$\Phi_d = \frac{\Delta_A}{\Delta_t} \cdot \frac{V}{\varepsilon} \cdot \frac{I}{I_{abs}} \quad (4.4)$$

- $\Delta_A$  : fotobozunma süresince absorbansta meydana gelen değışimi,
- $\Delta t$  : zamanda meydana gelen değışimi,
- $V$  : kullanılan çözeltili hacmini,
- $\epsilon$  : fotobozunmaya uğrayan bileşimin molar absorptivite katsayısını göstermektedir.

Formülde yer alan  $I_{\text{abs}}$  değeri ise aşağıda verilen formül (4.5) kullanılarak hesaplanabilir

$$I_{\text{abs}} = \frac{\alpha \cdot S \cdot I}{N_A} \quad (4.5)$$

- $\alpha$  : zamana karşı çizilen kalibrasyon grafiğinin eğimi,
- $S$  : kullanılan hücre hacmi ( $\text{cm}^3$ ),
- $N_A$  : avogadro sayısı ( $\text{mol}^{-1}$ ),
- $I$  : kullanılan ışık şiddetidir.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışması süresince kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar, sentez yöntemleri ve karakterizasyon için elde edilen spektrumların yorumları bu bölümde ele alınmıştır.

### 5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tablo 5.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katolog No	Özelliği
Ftalonitril	Sigma-Aldrich	171719	Sentez
NaOCH <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	164992	Sentez
Metanol	Merck	106009	Sentez
	-	-	Teknik
NH <sub>3</sub>	Gaz	Gaz	Sentez
Saf Su	-	-	Teknik
Etanol	Merck	100983	Saf
	-	-	Teknik
Dietileter	SIGMA-ALDRICH	24004	Saf
SiCl <sub>4</sub>	Merck	807706	Sentez
Kinolin	Merck	8.02407	Sentez
Aseton	SIGMA-ALDRICH	24201	Kuru
	-	-	Teknik
p- <i>tert</i> -bütil fenol	Merck	8.20250	Sentez
NaOH	Merck	1.06498	Sentez
%37 formaldehit	Merck	1.04002	Sentez
Difenileter	Merck	8.20978	Sentez
Etil asetat	-	-	Teknik
Toluen	SIGMA-ALDRICH	244511	Sentez
N <sub>2</sub>	Gaz	Gaz	Sentez



Tablo 5.1: Devam

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
MgSO <sub>4</sub>	Merck	106067	Susuz
AlCl <sub>3</sub>	Merck	8.01081	Sentez
Fenol	SIGMA- ALDRICH	16017	Analiz
NaH	Merck	8.14552	Sentez
Piridin	SIGMA- ALDRICH	244511	Sentez
Silika jel 60 (kolon)	Merck	1.07734	Kolon için, 0.063-0.200mm
n-Hekzan	-	-	Teknik
Sodyum	-	-	Teknik
Tetrahidrofüran (THF)	Merck	1.08114	Ekstra saf
Dimetil sülfoksit (DMSO)	Merck	8.02912	Sentez
N,N-Dimetilformamid (DMF)	Merck	1.03034	Kuru
Kloroform	Merck	1.02431	Sentez
Diklorometan	Merck	1.06044	Kromotografi

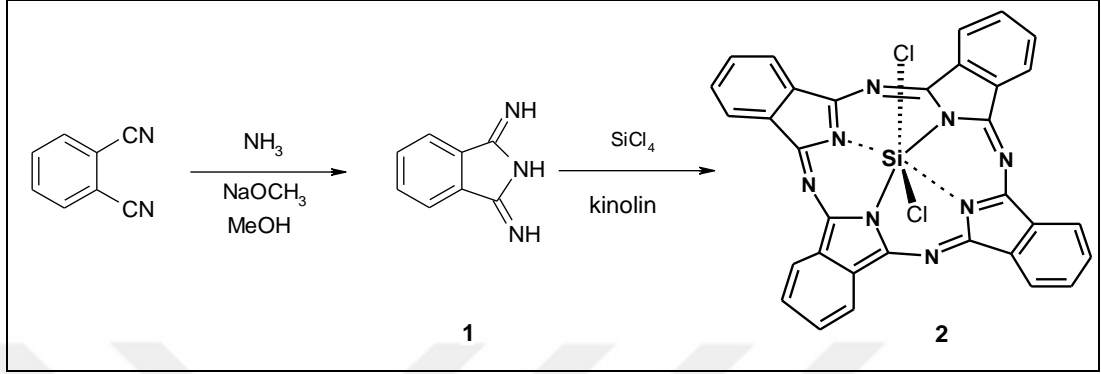
## 5.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Tablo 5.2: Yapı aydınlatma ve sentez çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Teknik Üniversitesi
FT-Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spektrum 100	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF ESI-TOF	Gebze Teknik Üniversitesi
UV/Vis Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	Gebze Teknik Üniversitesi
Fluorescence Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse	Gebze Teknik Üniversitesi
Zaman Çözümlmeli Floresans Spektrofotometresi	FluroLOG-3	Gebze Teknik Üniversitesi

## 5.3. Sentezler

### 5.3.1. Silisyum Ftalosiyanın Sentezi



Şekil 5.1: Silisyum ftalosiyanın sentezi.

#### 5.3.1.1. 1,3 Diiminoisindolin Sentezi

Ftalonitril (20g, 0.15mol) 250mL üç boyunlu balonda argon atmosferinde 150mL kuru metanolde çözülür. İçerisine NaOCH<sub>3</sub> (4.06 g, 0.075 mol) ilave edilir. Çözünme tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı açık sarı renkte olur. Daha sonra içerisine yaklaşık 65 °C’de 5 saat amonyak gazı geçirilerek reflux edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulurken amonyak ilavesi durdurulur ve karıştırılmaya devam edilir. Solvent süzülerek uzaklaştırılır ve katı kısım bol su, etanol, dietiler ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur. Sarı renkli ürün 20.5g elde edilir [122].

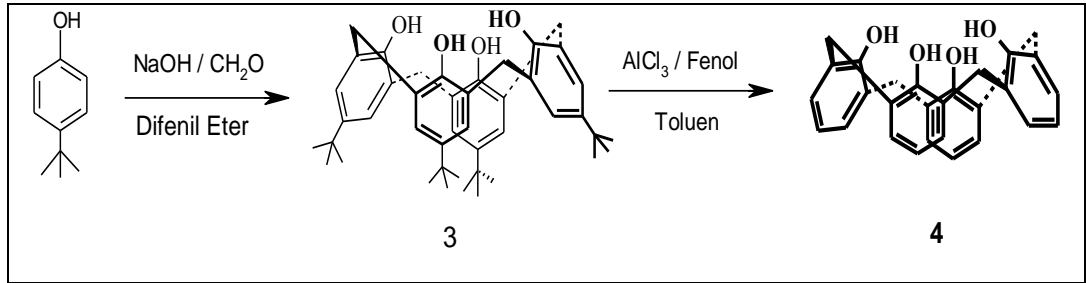
- Kapalı Formülü: C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>
- Molekül Ağırlığı: 145.16g/mol
- Verim: %90
- Erime Noktası: 194 °C Literatür: 193-195 °C
- IR (ATR)(cm<sup>-1</sup>): 3281, 3255 (NH), 3100-2800, 1602 (C=C), 1529 (C=N) cm<sup>-1</sup>

### 5.3.1.2. Diklorosilikon(IV) Ftalosiyenin Sentezi

Diiminoisindolin (8g, 0.037 mol) 20mL kinolin içerisinde hafifçe ısıtılarak çözünür. Çözünme tamamlandıktan sonra balon buz banyosunun içerisine alınarak  $\text{SiCl}_4$  (9.8mL, 0.08 mol) hızlı bir şekilde ilave edilir. İlave işleminden sonra karışım 1 saat refluks ( $219^\circ\text{C}$ ) edilir. Daha sonra  $180^\circ\text{C}$  de 2 saat tutulur. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve katı kısım metanol daha sonra da aseton ile yıkanır. Elde edilen lacivert renkli katı madde  $110^\circ\text{C}$  de kurutulur [122].

- Kapalı Formülü:  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Si}$
- Molekül Ağırlığı: 611.53 g/mol
- Verim: %90
- Erime Noktası:  $430^\circ\text{C}$  Literatür :  $430^\circ\text{C}$
- IR (ATR)( $\text{cm}^{-1}$ ): 2914-2849 (Ar-CH), 1609 (C=C), 1532 (C=N), 1473, 1429, 1334, 1290, 1163, 1119, 1079, 1060, 913, 784, 726, 693  $\text{cm}^{-1}$

### 5.3.2. Kaliksarenlerin Sentezi



Şekil 5.2: Kaliksarenlerin (3 ve 4) sentezi.

#### 5.3.2.1. 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren Sentezi

1 L'lik bir reaksiyon balonuna, p-*tert*-bütilfenol (100g, 0.665 mol), %37'lik formaldehit (62.3mL, 0.83 mol) ve NaOH (1.2g, 0.03 mol) ilave edilir. Reaksiyon karışımı  $110-120^\circ\text{C}$  deki yağ banyosunda ksilol aparatı ile içerisinden  $\text{N}_2$  gazı geçirilerek 1,5-2 saat ısıtılır. Reaksiyon karışımı önce viskoz bir haldedir. Karışım formaldehitten gelen ve reaksiyon sonucu çıkan suyu kaybederek önce turuncu renge

daha sonra ise katı sarı bir kütleye dönüşür. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutularak içerisine 800-1000mL difenil eter ilave edilerek oda sıcaklığında katı kısım çözünene kadar (yaklaşık bir saat) karıştırılır. Çözünme tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı ısıtılır ve içerisinde kalan su tamamen uzaklaştırılır. Su çıkışı tamamlandıktan sonra (karışımın berraklaşması ve sıcaklığın artması ile anlaşılabilir) ksilol cihazı çıkarılarak geri soğutucu altında 1,5-2 saat kaynatılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının 1 L etil asetat ilave edilerek oluşan *p-tert*-bütil-kaliks[4]arenin çökmesi sağlanır. Çökelti süzülerek 100mL etil asetat, 200mL asetik asit ve su ile nötürleşinceye kadar yıkanır. Ham ürün ( yaklaşık 66.5g) toluen de kristallendirilerek 61.6g parlak beyaz kristal madde elde edilir [123].

- Molekül Ağırlığı: C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>
- Molekül Ağırlığı: 698,91g/mol
- Verim: %62
- Erime Noktası: 344°C Literatür: 344-346°C
- <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.20 (s, 36H, Bu<sup>t</sup>), 3.45 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.25 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 7.05 (s, 8H, ArH), 10.35 (s, 4H, OH).
- Anal. Hesaplanan: C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>: C, 81.44; H, 8.70%; Bulunan: C, 81.75; H, 8.51%.
- MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 698,80 (Matrix olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) kullanılmıştır.)

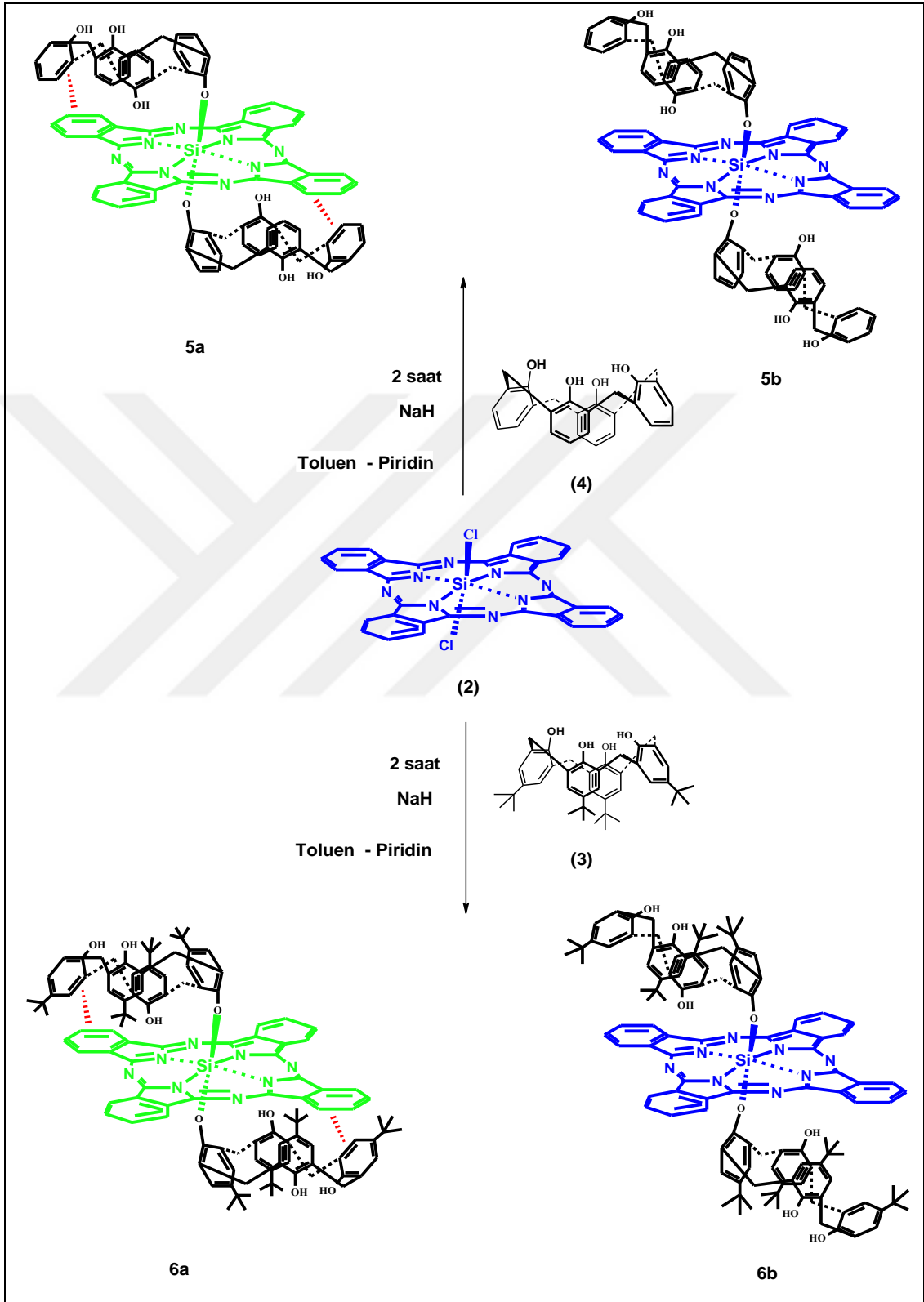
### 5.3.2.2. 25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren Sentezi

*p-tert*-bütilkaliks[4]aren (52.4g, 70.71 mmol) (3), 650mL kuru toluende çözülerek üzerine fenol (32g, 340 mmol) ilave edilir. Üç parça halinde 10 dakika ara ile AlCl<sub>3</sub> (76g, 570 mmol) ilave edilir. AlCl<sub>3</sub> ilavesi tamamlandıktan sonra 4 saat oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı buz banyosunun içerisine alınarak soğutulur ve 0.2 N HCl ilave edilir. Organik faz sulu fazdan ayrılarak nötralleştirilir. Organik faz susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutularak çözeltinin bir kısmı distile edilerek alınır. Oluşan kaliks[4]arenin 500mL metanol ilave edilerek çöktürülür. Elde edilen ürün kloroform–metanol sisteminde kristallendirilerek %78 verimle beyaz renkli kristaller elde edilir [124].

- Kapalı Formülü:  $C_{28}H_{24}O_4$
- Molekül Ağırlığı: 424,49g/mol
- Verim: %62
- Erime Noktası: 313°C Literatür : 314°C
- $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) :  $\delta$  4.23 (b, 4H, Ar- $CH_2$ -Ar) , 4.23 (b, 4H, Ar- $CH_2$ -Ar) , 6.67 (t, 4H, J=7.44, Ar-H ) 7.45 (d, 8H, J=7.56 Hz, Ar-H ), 10.16 ( s, 4H, OH )
- Anal. Hesaplanan:  $C_{28}H_{24}O_4$ : C, 79.22; H, 5.70; O, 15.08 % Bulunan: C, 79.28; H, 5.67; O, 15.05 % .
- MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 425,30 (Matrix olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) kullanılmıştır.)



### 5.3.3. Aksiyel Kaliksaren Sübstitüe Silisyum Ftalosiyanın Sentezi



Şekil 5.3: Aksiyel kaliksaren sübstitüe silisyum ftalosiyanın sentezi.

### 5.3.3.1. Aksiyel Dikaliks[4]aren Sübstitüe Silisyum Ftalosiyenin (5a ve 5b) Sentezi

Calix[4]aren (0.70g, 1.63mmol) ve NaH (0.125g, 1.63mmol) 20mL kuru toluen-piridin (4:1) karışımında çözülür. Daha sonra SiPcCl<sub>2</sub> (0.2g, 0.33 mmol) ilave edilerek 2 saat refluks edilir. Çözücü kuruluğa kadar çekilir. Reaksiyon karışımı TLC de iki nokta (5a ve 5b) olarak görülür. Katı kısım kolon kromatografisi (Silikajel; Aseton/Hekzan (1/4)) ile saflaştırılır.

- 5a : Koyu yeşil renkli katı
  - R<sub>f</sub>: 0.8 Aseton/Hekzan (1/5)
  - Verim: 120 mg (26%).
  - Erime Noktası: >400
  - IR (ATR)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3303 (Ar-OH), 3054 (Ar-H), 2920–2850 (Aliph. C–H), 1610 (C=N), 1520, 1464, 1429, 1334, 1291, 1243, 1163 (C-O-C), 1121, 1079, 950, 913, 750, 758.
  - <sup>1</sup>H NMR. (DMSO-d<sub>6</sub>), ( $\delta$ : ppm): 9.62 (m, Pc-H <sub>$\alpha$</sub> , 8H), 8.48 (m, Pc-H <sub>$\beta$</sub> , 8H), 7.74 (s, Ar-OH, 2H), 6.57 (d, J=12 Hz, Ar-H, 4H), 6.47 (d, J=13 Hz, Ar-H, 4H), 6.25 (t, J=13 Hz, Ar-H, 2H), 6.07 (d, J=12 Hz, Ar-H, 4H), 5.95 (t, J=13 Hz, Ar-H, 4H), 5.70 (t, J=13 Hz, Ar-H, 2H), 5.56 (d, J=12 Hz, Ar-H, 4H), 5.40 (s, Ar-OH, 4H), 3.15 (d, J=20 Hz, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar, 4H), 2.95 (d, J=19 Hz, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar, 4H), 2.47 (s, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar, 8H).
  - UV–Vis (DMSO):  $\lambda_{\max}$ , nm (log  $\epsilon$ ): 695 (5.36), 664 (4.80), 623 (4.78), 347 (5.12).
  - Anal. Hesaplanan: C<sub>88</sub>H<sub>62</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Si C, 76.17%; H, 4.50%; N, 8.08%; Bulunan: C, 76.25%; H, 4.89%; N, 8.37%.
  - MS (ES<sup>+</sup>), (m/z): Hesaplanan: C<sub>88</sub>H<sub>62</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Si, 1386; Bulunan: 1386 [M]<sup>+</sup>, 964 [M-calix[4]arene]<sup>+</sup>.

- 5b: Koyu mavi renkli katı
  - R<sub>f</sub>: 0.4 Aseton/Heksan (1/5)
  - Verim: 120 mg (26%).
  - Erime Noktası: >400



- IR (ATR)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3303 (Ar-OH), 3056 (Ar-H), 2921–2850 (Aliph. C–H), 1631 (C=N), 1520, 1464, 1428, 1335, 1291, 1244, 1163 (C-O-C), 1122, 1079, 952, 912, 750, 758.
- $^1\text{H}$  NMR. (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ : ppm): 9.61 (m, Pc-H $\alpha$ , 8H), 8.47 (m, , Pc-H $\beta$ , 8H), 7.71 (s, A-OH, 2H), 7.01 (d, J=12 Hz, Ar-H, 2H), 6.57 (d, J=12 Hz, Ar-H, 4H), 6.52 (t, J=11 Hz, Ar-H, 2H), 6.46 (d, J=12 Hz, Ar-H, 4H), 6.25 (t, J=12 Hz, Ar-H, 2H), 6.08 (d, J=12 Hz, Ar-H, 2H), 5.95 (t, J=12 Hz, Ar-H, 2H), 5.70 (t, J=11 Hz, Ar-H, 2H), 5.56 (d, J=13 Hz, Ar-H, 4H), 5.38 (s, Ar-OH, 4H), 3.89 (b, Ar-CH $_2$ -Ar, 4H), 2.94 (d, J=21 Hz, Ar-CH $_2$ -Ar, 4H), 2.47 (s, Ar-CH $_2$ -Ar, 8H).
- UV–Vis (DMSO):  $\lambda_{\max}$ , nm (log  $\epsilon$ ): 673 (5.68), 636 (4.86), 601 (4.86), 352 (5.20).
- Anal. Hesaplanan: C $_{88}$ H $_{62}$ N $_8$ O $_8$ Si C, 76.17%; H, 4.50%; N, 8.08%; Bulunan: C, 76.31%; H, 4.83%; N, 8.25%.
- MS (ES $^+$ ), (m/z): Hesaplanan C $_{88}$ H $_{62}$ N $_8$ O $_8$ Si, 1386; Bulunan: 1386 [M] $^+$ , 964 [M-calix[4]arene] $^+$ .

### 5.3.3.2. Aksiyel Di *p*-*tert*-bütil kaliks[4]aren Süstitüe Silisyum Ftalosiyenin (6a ve 6b) Sentezi

*p*-*tert*-Bütil calix[4]aren (1.02gr, 1.64mmol) ve NaH (0.125gr, 1.64mmol) 20mL kuru toluen piridin karışımında (4:1) çözülür. Daha sonra SiPcCl $_2$  (0.2gr, 0.33 mmol) ilave edilerek 2 saat refluks edilir. Çözücü kuruluğa kadar çekilir. Reaksiyon karışımı TLC de iki nokta (**6a** ve **6b**) olarak görülür. Katı kısım kolon kromatografisi (Silikajel; Aseton/Hekzan (1/4) ile saflaştırılır.

- 6a: Koyu yeşil renkli katı.
- R $_f$ : 0.8 Aseton/Heksan (1/5)
- Verim: 180 mg (30%).
- Erime Noktası: >400
- IR (ATR)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3182 (Ar-OH), 3056 (Ar-H), 2954–2865 (Aliph. C–H), 1604 (C=N), 1520, 1483, 1429, 1334, 1291, 1200 (C-O-C), 1123, 1081, 913, 762, 753.

- $^1\text{H}$  NMR. (DMSO- $d_6$ ): 9.62 (m, Pc- $\text{H}_\alpha$ , 8H), 8.48 (m, Pc- $\text{H}_\beta$ , 8H), 7.74 (s, Ar-OH, 2H), 6.57 (s, Ar-H, 4H), 6.47 (s, Ar-H, 4H), 6.09 (s, Ar-H, 4H), 5.57 (s, Ar-H, 4H), 5.40 (s, Ar-OH, 4H), 3.16 (d,  $J=17$  Hz Ar- $\text{CH}_2$ -Ar, 4H), 2.94 (d,  $J=15$  Hz, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar, 4H), 2.45 (s, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar, 8H), 1.37-1.12 (m,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 36H), 0.81 (d,  $J=22$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 18H), -1.05 (d,  $J=20$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 18H).
- UV-Vis (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ): 700 (5.61), 668 (4.89), 628 (4.86), 345 (5.15).
- Anal. Hesaplanan:  $\text{C}_{120}\text{H}_{126}\text{N}_8\text{O}_8\text{Si}$  C, 78.48%; H, 6.92%; N, 6.10%; Bulunan: C, 78.56%; H, 6.99%; N, 6.22%.
- MS ( $\text{ES}^+$ ), ( $m/z$ ): Hesaplanan  $\text{C}_{120}\text{H}_{126}\text{N}_8\text{O}_8\text{Si}$ , 1836; Bulunan: 1859  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1187  $[\text{M-p-tert-Bu-calix[4]arene}]^+$ .

- 6b: Koyu mavi renkli kati

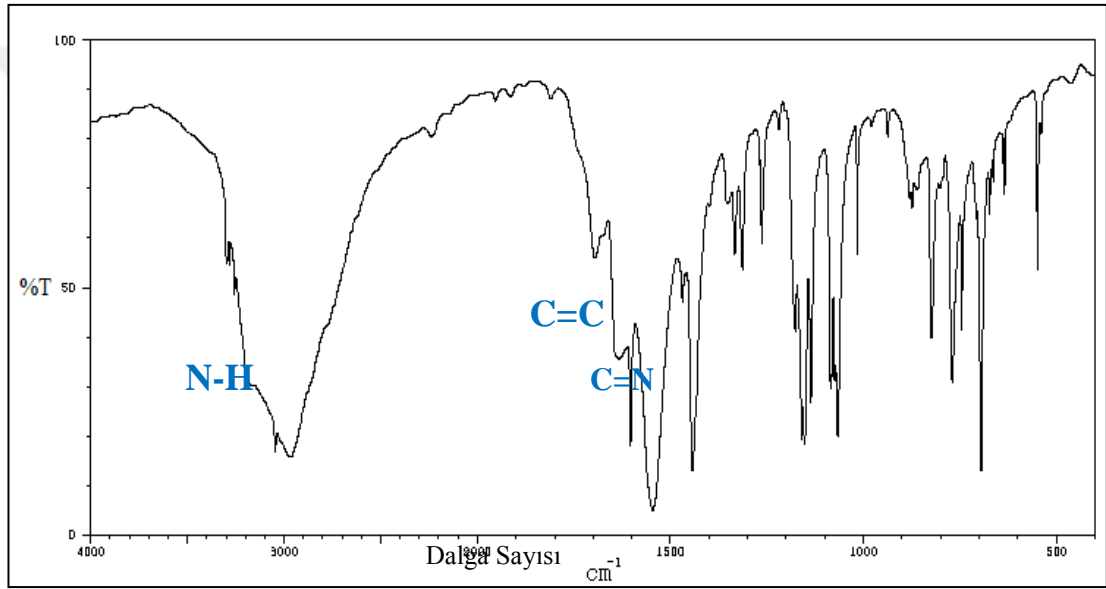
- $R_f$ : 0.3 Aseton/Heksan (1/5)
- Verim: 180 mg (30%).
- Erime Noktası:  $>400$
- IR (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3182 (Ar-OH), 3056 (Ar-H), 2932–2865 (Aliph. C-H), 1631 (C=N), 1529, 1473, 1427, 1334, 1291, 1196 (C-O-C), 1120, 1079, 911, 759, 753.
- $^1\text{H}$  NMR. (DMSO- $d_6$ ): 9.62 (m, Pc- $\text{H}_\alpha$ , 8H), 8.49 (m, Pc- $\text{H}_\beta$ , 8H), 7.73 (s, Ar-OH, 2H), 7.00 (s, Ar-H, 2H), 6.58 (s, Ar-H, 4H), 6.47 (s, Ar-H, 4H), 6.09 (s, Ar-H, 2H), 5.56 (s, Ar-H, 4H), 5.40 (s, Ar-OH, 4H), 3.76 (br, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar, 4H), 2.94 (d,  $J=15$  Hz, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar, 4H), 2.45 (s, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar, 8H), 1.37-1.12 (m,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 36H), 0.81 (d,  $J=22$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 36H).
- UV-Vis (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ): 673 (5.70), 638 (4.85), 601 (4.90), 351 (5.21).
- Anal. Hesaplanan:  $\text{C}_{120}\text{H}_{126}\text{N}_8\text{O}_8\text{Si}$  C, 78.48%; H, 6.92%; N, 6.10%; Bulunan: C, 78.59%; H, 6.96%; N, 6.18%.
- MS ( $\text{ES}^+$ ), ( $m/z$ ): Hesaplanan  $\text{C}_{120}\text{H}_{126}\text{N}_8\text{O}_8\text{Si}$ , 1836; Bulunan: 1859  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1188  $[\text{M-p-tert-Bu-calix[4]arene}]^+$ .

## 5.4. Tartışmalar

Tez çalışması süresince sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi,  $^1\text{H-NMR}$  spektrometresi ve Elementel Analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

### 5.4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

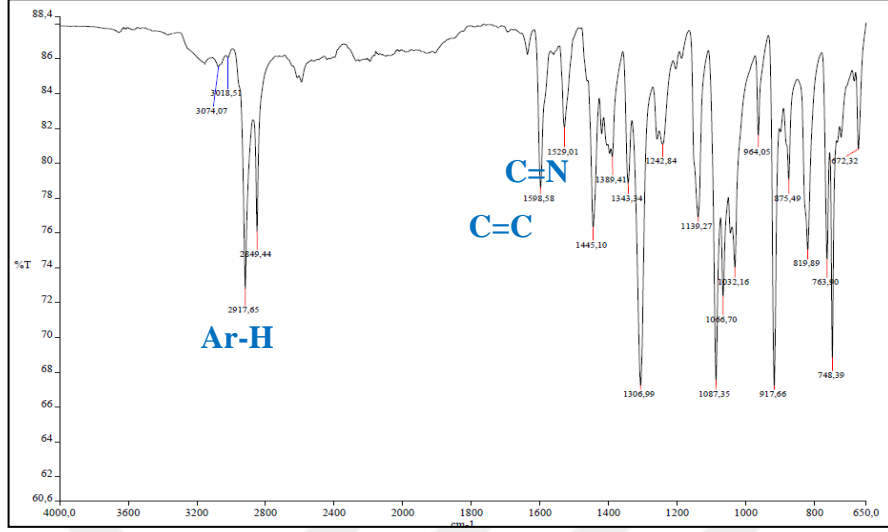
#### 5.4.1.1. 1,3 Diiminoisindolin Karakterizasyonu



Şekil 5.4: 1,3 Diiminoisindolin bileşiğinin FT-IR spektrumu.

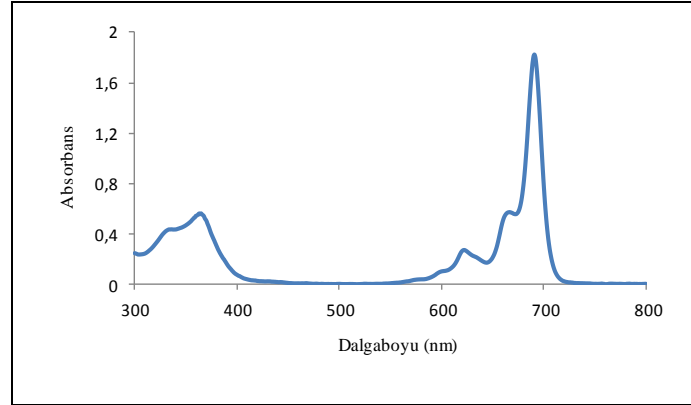
IR spektrumunda R-C=N-H gerilmesi  $3281\text{cm}^{-1}$  ve  $3255\text{cm}^{-1}$ , aromatik -CH gerilmesi  $3182\text{cm}^{-1}$ , aromatik -C=C- gerilmesi  $1602\text{cm}^{-1}$  ve -NH eğilmesi  $1529\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Spektrumda  $\sim 2200\text{cm}^{-1}$  de -C $\equiv$ N gerilmesine ait pikin gözlemlenmemesi, ürünün yapısını desteklemektedir. Erime noktası literatürdeki ile aynıdır [122].

### 5.4.1.2. Diklorosilisyum(IV) Ftalosiyanın'ın Karakterizasyonu



Şekil 5.5: Diklorosilikon(IV) ftalosiyanın bileşiğinin FT-IR spektrumu.

IR spektrumunda aromatik  $-C=N-$  gerilmesi  $1532\text{ cm}^{-1}$ , aromatik  $-C=C-$  gerilmesi  $1609\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Spektrumda  $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 'lerdeki  $-NH$  gerilmesine ait pikin gözlenmemesi, diiminoisindolinin metalli ftalosiyanine dönüştüğü anlamına gelmektedir.

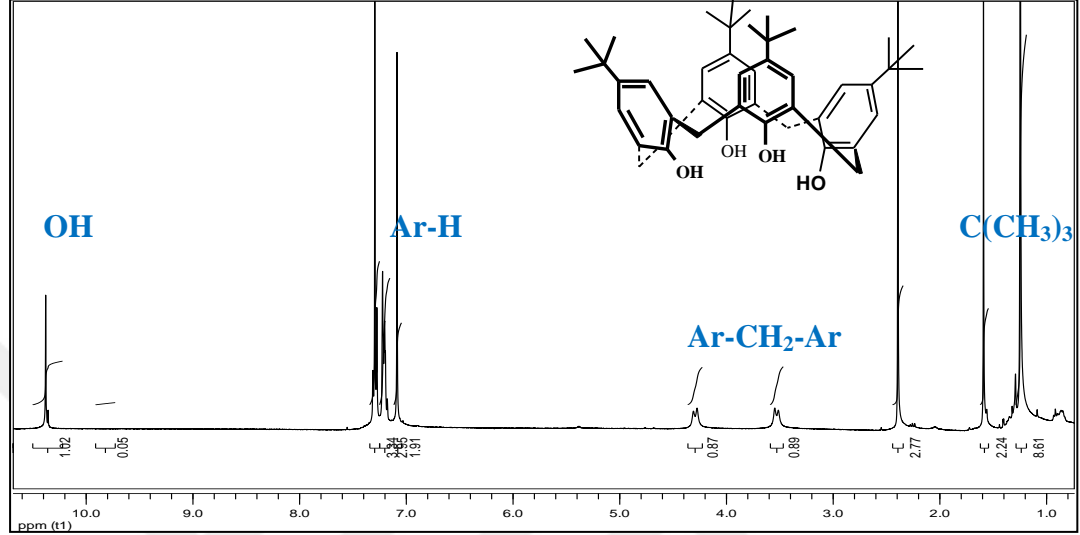


Şekil 5.6: Diklorosilisyum(IV) ftalosiyanın bileşiğinin UV-Vis spektrumu ( $1.2 \times 10^{-5}\text{ M}$ , THF).

UV-Vis Spektrumunda ftalosiyanınla özgü olan  $690\text{ nm}$  de Q bandı,  $360\text{ nm}$  de Soret bandının gözlenmesi ftalosiyanın bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

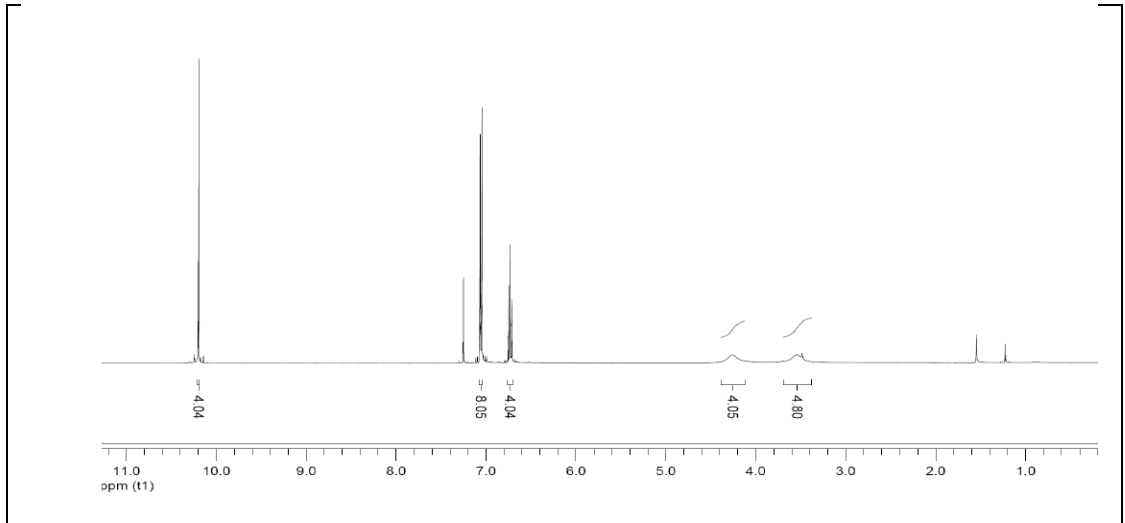
### 5.4.1.3. Kaliksaren Bileşiklerinin Karakterizasyonu

Başlangıç maddesi olan *p-tert*-bütilkaliks[4]aren (3) literatüre göre sentezlenmiştir [123].



Şekil 5.7: *p-tert*-Bütil kaliks[4]aren (3) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

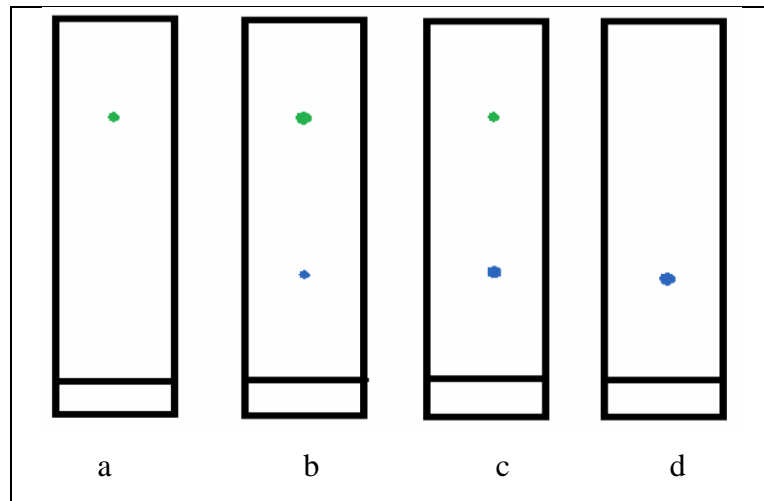
Sentezlenen 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren bileşiği toluen ortamında AlCl<sub>3</sub>/Fenol ile etkileştirilerek dealkilasyon işlemi yapıldı. Böylece *tert*-bütil grupları çıkarılarak kaliks[4]aren bileşiği elde edildi. Dealkilasyon işlemi <sup>1</sup>H NMR da 1.20 ppm deki C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> gruplarına ait sinyalin kaybolması ile doğrulandı.



Şekil 4.8: Kaliks[4]aren (4) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

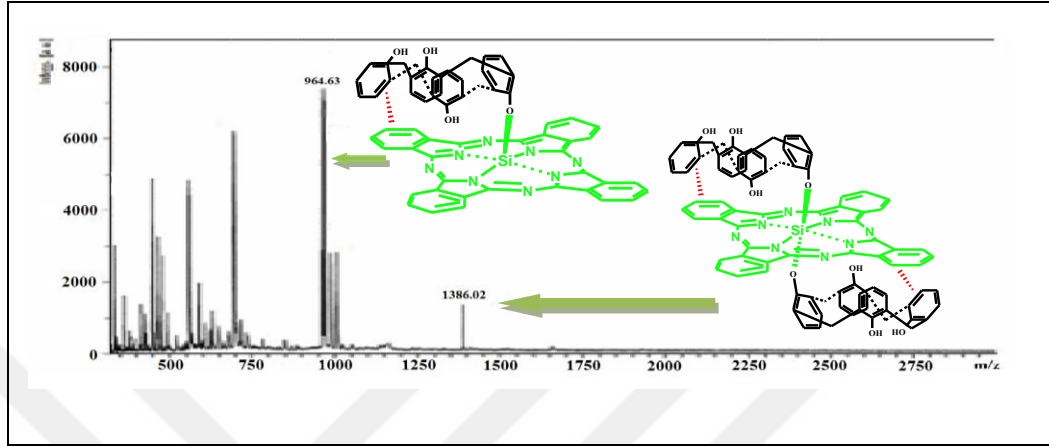
#### 5.4.1.4. Aksiyel di kaliks[4]aren Sübstitüe Silisyum Ftalosiyenin Bileşiklerinin (5a ve 5b) Karakterizasyonu

Literatürlere göre sentezlenen silisyum(IV) ftalosiyenin ve kaliks[4]aren bileşikleri kuru toluen-piridin çözücü ortamında NaH varlığında reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda TLC de iki nokta görülmüştür ( $R_f$ :0.8 ve  $R_f$ : 0.4). Reaksiyon karışımı kolon kromatografisi (Silikajel; Aseton/Hekzan (1/4) ile saflaştırılarak iki madde birbirinden ayrılmıştır. İlk olarak bu iki maddeden birinin, silisyum(IV) ftalosiyanine aksiyel olarak iki kaliksaren bağlandığı diğer maddenin ise, tek kaliksarenin bağlandığı düşünülmüştür. Fakat yapılan analizler iki bileşimde di sübstitüe olduğunu ortaya koymuştur. Bu farklılığın sebebinin ftalosiyaninin aromatik halkası ile kaliksarenin aromatik halkası arasında gerçekleşen  $\pi$ - $\pi$  etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Reaksiyon esnasında ilk olarak  $\pi$ - $\pi$  etkileşimine sahip koyu yeşil renkli 5a bileşiği oluşmaktadır. Daha sonra reaksiyon esnasında sıcaklık ve çözücü etkisiyle  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi kırılarak kaliksaren molekülü ftalosiyanin den uzaklaşmaktadır (Şekil 5.3.). Böylece 5a bileşiği koyu mavi renkli olan 5b bileşiğine dönüşmektedir. Reaksiyon TLC ile zamana karşı takip edildiğinde, ilk önce koyu yeşil renkli olan 5a'nın oluştuğu gözlemlenmiştir. Zamanla 5a ile birlikte 5b bileşiğinin görülmeye başlamıştır. Reaksiyon süresince 5a'nın zamanla azaldığı 5b'nin arttığı görülmektedir. Reaksiyon süresi 4 saat olduğunda 5a'nın tamamen kaybolduğu ve reaksiyon ortamında sadece 5b'nin olduğu gözlemlenmiştir. İlk izomerin oluşması için en ideal reaksiyon zamanı 2 saat olarak belirlenmiştir.

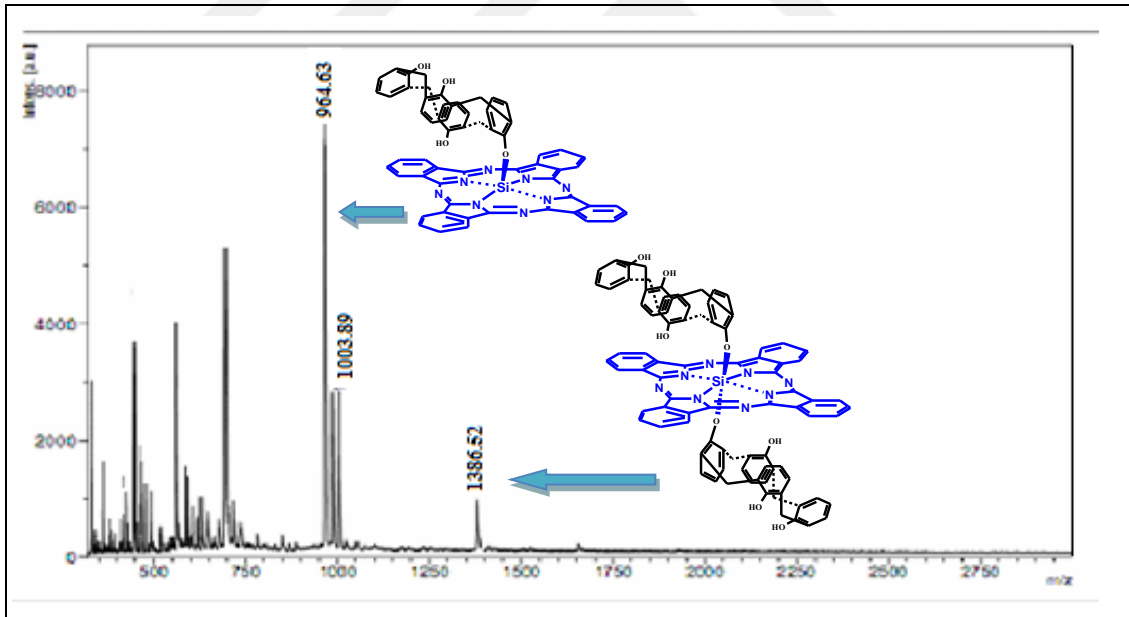


Şekil 5.9: Reaksiyon karışımının TLC görünümü: a) 20. dakika, b) 2. saat, c) 3. saat, d) 4. Saat.

5a Bileşiğinin kütle spektrumuna bakıldığında 1386 da maddenin  $[M]^+$  piki ve 964 de  $[M^+-\text{Kaliks}[4]\text{aren}]^+$  piki gözlenmektedir. 5b Bileşiğinin kütle spektrumunda ise 1386 da maddenin  $[M]^+$  piki ve 964 de  $[M^+-\text{Kaliks}[4]\text{aren}]^+$  piki gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiklerin di süstitüe olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.10: 5a Bileşiğinin kütle spektrumu.

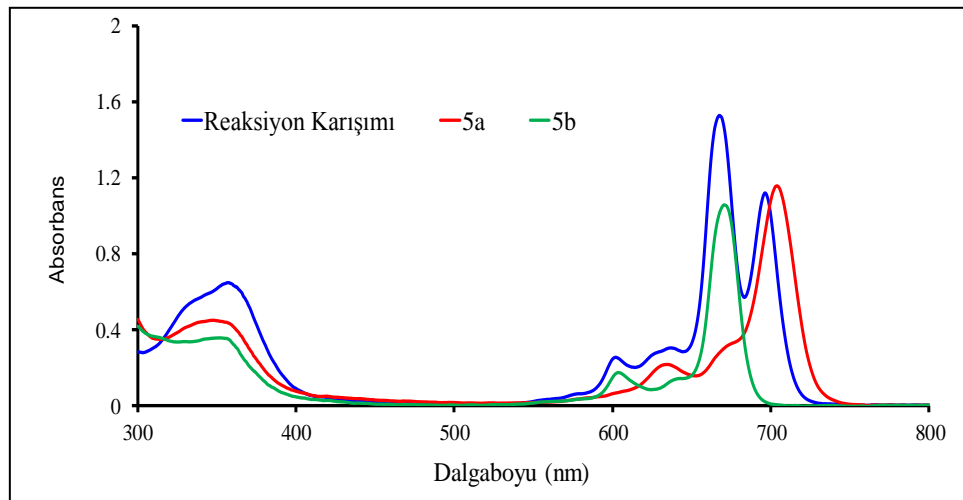


Şekil 5.11: 5b Bileşiğinin kütle spektrumu.

KÜTLE Spektrumu (ES/MS) m/z (%):  $[M^+-\text{Calix}[4]\text{aren}=964]^+$ ,  $[M^+]=1386$

SiPc bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumları incelendiğinde diğer Pc türevleri gibi SiPc bileşiklerine ait iki karakteristik şiddetli band görülmüştür. (Soret

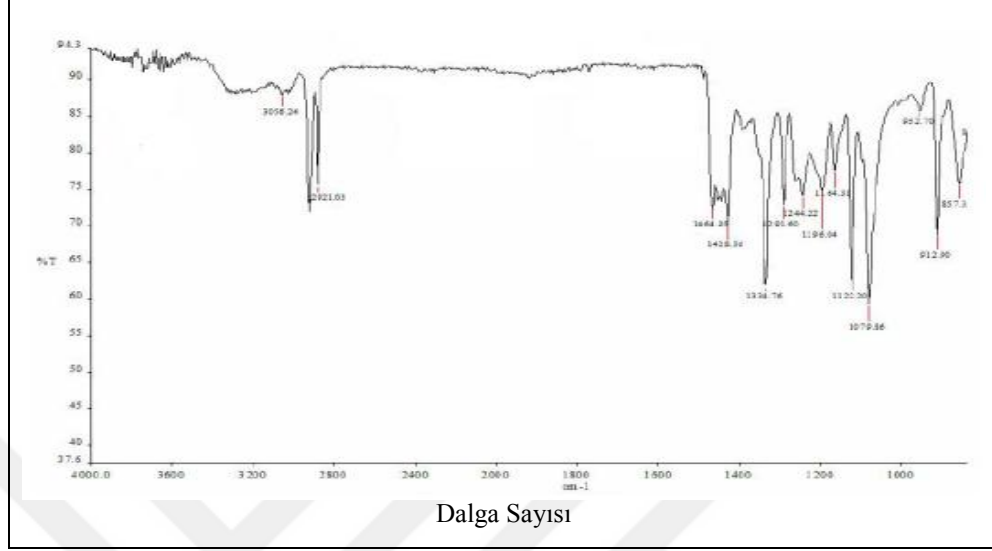
bandı-B bandı ve Q bandı). Q band absorpsiyonu,  $a_{1u}$  simetrisindeki en yüksek dolu molekül orbitalden (HOMO),  $eg$  simetrisindeki en düşük boş molekül orbitaline (LUMO) olan  $\pi-\pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyanimler, ftalosiyanın halkası üzerindeki metal ile bağ yapan dört azot atomu da birbirine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyanın bileşikleri  $D_{4h}$  simetrisine sahiptirler ve tek Q absorpsiyon bandı verirler. Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinde ise ftalosiyanın halkası içerisindeki azot atomlarının iki tanesi NH olduklarından molekül simetrisinde değişme meydana gelmektedir. Bundan dolayı molekül simetrisi  $D_{2h}$  olmaktadır. Metalsiz ftalosiyanimlerde gerçekleşen bu simetri değişimi, LUMO orbitalinin ikiye yarılmasına ve dolayısıyla  $\pi-\pi^*$  geçişine karşılık gelen Q absorpsiyon bandının ikiye yarılmasına sebep olmaktadır[38]. 5a ve 5b bileşiklerinin Q bandının tek olması bu ftalosiyanimlerin metalli olduklarının bir kanıtıdır (Şekil 4.12.). 5a bileşiğinde Q bandı 695 nm Soret bandı ise 346nm de gözlenmektedir. 5b bileşiğinde ise Q bandı 673 nm Soret bandı ise 349nm de gözlenmektedir. 5a bileşiği 5b bileşiğine göre daha yüksek dalga boyunda Q bandını göstermektedir. Bunun sebebi 5a bileşiğindeki  $\pi-\pi$  etkileşimidir. Ftalosiyanim ile kaliksaren arasında  $\pi-\pi$  etkileşimi olduğunda ftalosiyanim halkası üzerindeki enerjinin bir kısmı kaliksarene geçmektedir. Ftalosiyanimin enerjisinin düşmesinden dolayı ftalosiyanimlere özgü olan Q bandı daha yüksek dalga boyunda görülmektedir. 5b bileşiğinde  $\pi-\pi$  etkileşimi kırıldığından ftalosiyanim üzerindeki enerji artmakta ve Q bandı daha düşük dalga boyuna kaymaktadır.



Şekil 5.12: 5 Bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu.  $1 \times 10^{-5} M$ .



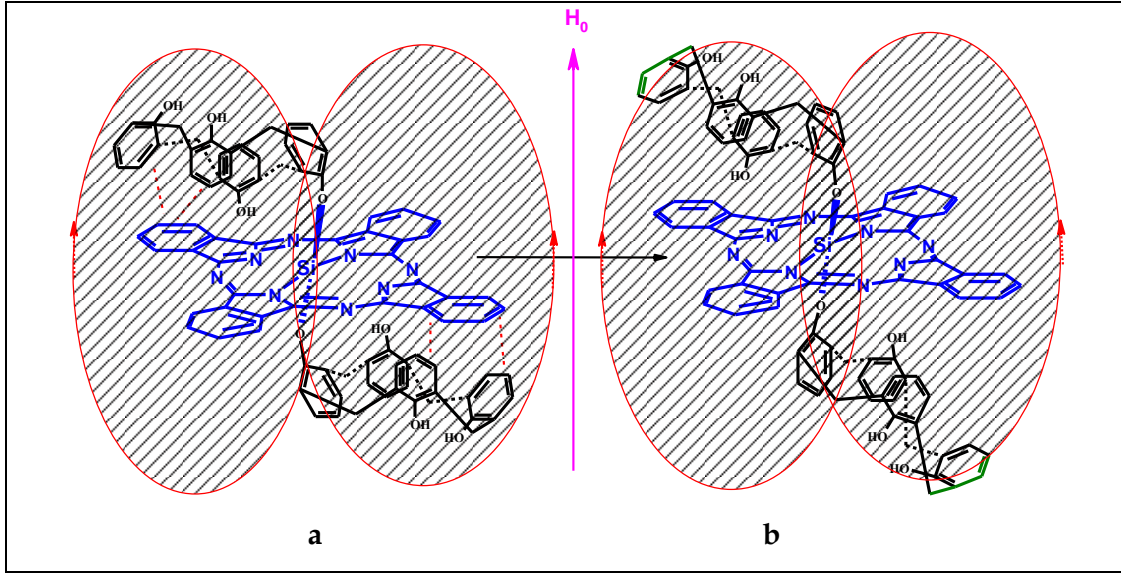
Bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde;  $3303\text{cm}^{-1}$  de kaliksarenden gelen Ar-OH,  $3050\text{cm}^{-1}$  de Ar-H ve  $2920\text{-}2850\text{cm}^{-1}$  de alifatik CH gerilmeleri görülmektedir.



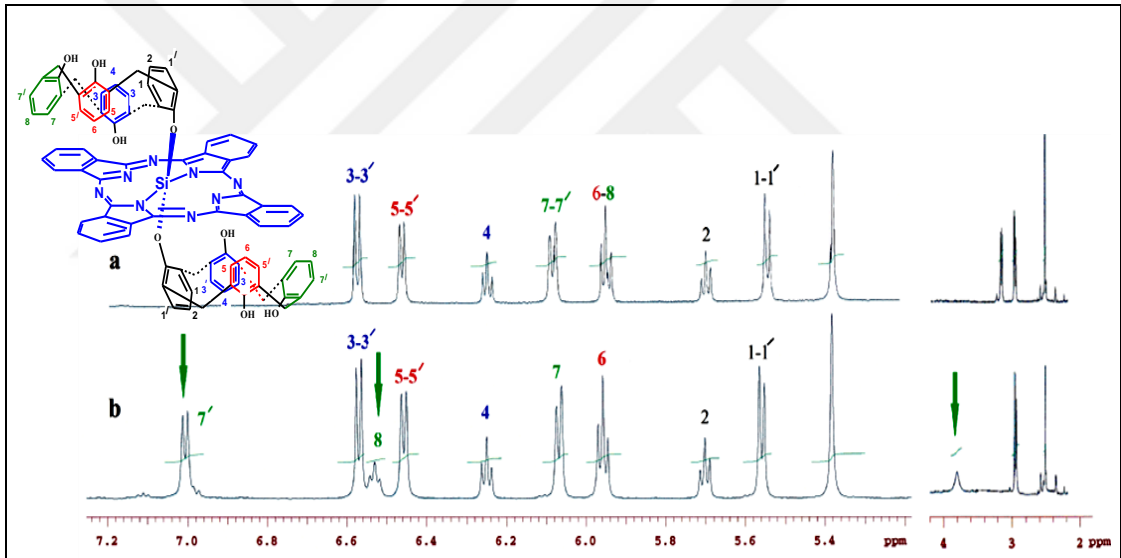
Şekil 5.13. 5a Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Ftalosiyenin bileşikleri 18  $\pi$ -elektronuna sahip aromatik halkalardır. Aromatik halka bir manyetik alan içerisinde, halkadaki  $\pi$  elektronları, dış manyetik alanın etkisiyle halka akımı (Diyamanyetik halka akımı) oluşturmaktadır. Oluşan halka akımı, elektronların çekirdek etrafında sirkülasyonunda olduğu gibi, sekonder bir manyetik alan oluşturmaktadır. Bu sekonder manyetik alanın yönü, halka dışında paralel halkanın içinde, üstünde ve altında manyetik alan ile zıt yöndedir. Bundan dolayı ftalosiyenin halkasının dışında kalan bölgede dış manyetik alanın şiddeti artmaktadır. Ftalosiyenin halkasının içinde ve üstünde (aynı zamanda altında) kalan bölgede ise dış manyetik alanın şiddeti azalmaktadır. Oluşan manyetik anizotropinin etkisiyle halka dışında kalan protonlar anti-perdelemeye uğrayarak rezonans aşağı alana doğru kayar. Buna karşın, halka içerisinde, üstünde ve altındaki protonlar, kuvvetli perdelemeye uğradıklarından dolayı rezonansları yukarı alana doğru kaymaktadır [43]. Ftalosiyenin halkasına aksiyel bağlı olan kaliksarenler manyetik anizotropinin içinde kalmaktadırlar. Bu sebepten kaliksarendeki hidrojenler farklı yerlerde rezonans olmaktadır. 5b Bileşiğinde ftalosiyenin ile kaliksaren arasında ki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi kırıldığından kaliksaren molekülü ftalosiyenin düzleminden biraz uzaklaşır. Bu da kaliksarenin manyetik anizotropiden biraz uzaklaşması anlamına

gelir (Şekil 4.2.). Böylece 5b bileşiğindeki bazı pikler 5a bileşiğine göre daha yukarı alanda rezonans vermektedirler (Şekil 4.15.). Bölüm 2 de bahsedildiği gibi kaliks[4]arenin konformasyonu köprü Ar-CH<sub>2</sub>-Ar protonlarının <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ile belirlenebilmektedir. 5a bileşiğinin metilen köprüleri 3.15ppm de dublet, 2.95ppm de dublet ve 2.47ppm de bir singlet pik vermektedir. Bu pikler bize kaliksarenlerin 1,2 karşılıklı konformasyonda olduğunu göstermektedir. Ftalosiyanine ait toplam 16 aromatik proton 9.62 ve 8.48ppm de gözlenmektedir. Kaliksarene ait 24 aromatik proton 6.57-5.56ppm de gözlenmiştir. Kaliksarene ait 6 OH protonu 7.74ppm ve 5.40ppm de gözlenmiştir. OH protonlarının farklı yerlerde çıkmasının sebebi manyetik anizotropiden farklı olarak etkilenmeleridir. 5b bileşiğinin metilen köprüleri 3.89ppm de yayvan, 2.94ppm de dublet ve 2.47ppm de bir singlet pik vermektedir. Bu pikler bize 5b bileşiğinin de 5a gibi 1,2 karşılıklı konformasyonda olduğunu göstermektedir. Ftalosiyanine ait toplam 16 aromatik proton 9.61 ve 8.47ppm de gözlenmektedir. Kaliksarene ait 24 aromatik proton 7.01-5.56ppm de gözlenmiştir. Kaliksarene ait 6 OH protonu 7.71ppm ve 5.38ppm de gözlenmiştir. 5b bileşiği 5a'ya göre ftalosiyaninin manyetik anizotropisinden uzaklaştığı için kaliksarenin, silisyuma bağlanan benzen halkasının karşısındaki benzenin para ve meta pozisyonunda bulunan protonların ve bu halkaya bağlı köprü protonlarının rezonans yerleri değişmektedir. Benzenin para pozisyonundaki protonunun rezonansı 5.95ppm den 6.52ppm'e meta pozisyonundaki protonlardan biri rezonansı ise 6.07ppm den 7.01ppm'e kaymaktadır. Ayrıca köprü protonlarının rezonansları 3.15ppm'den 3.89ppm'e kaymaktadır.



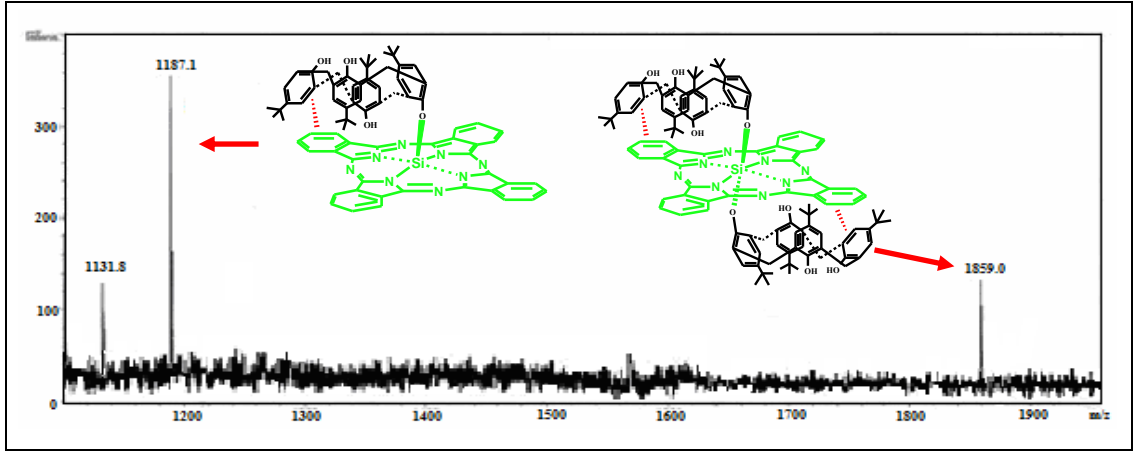
Şekil 5.14: Ftalosiyanın ve kaliksaren arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşiminin kırılarak 5a bileşiğinin 5b bileşiğine dönüşümü ve manyetik anizotropi etkisi. a) 5a, b) 5b.



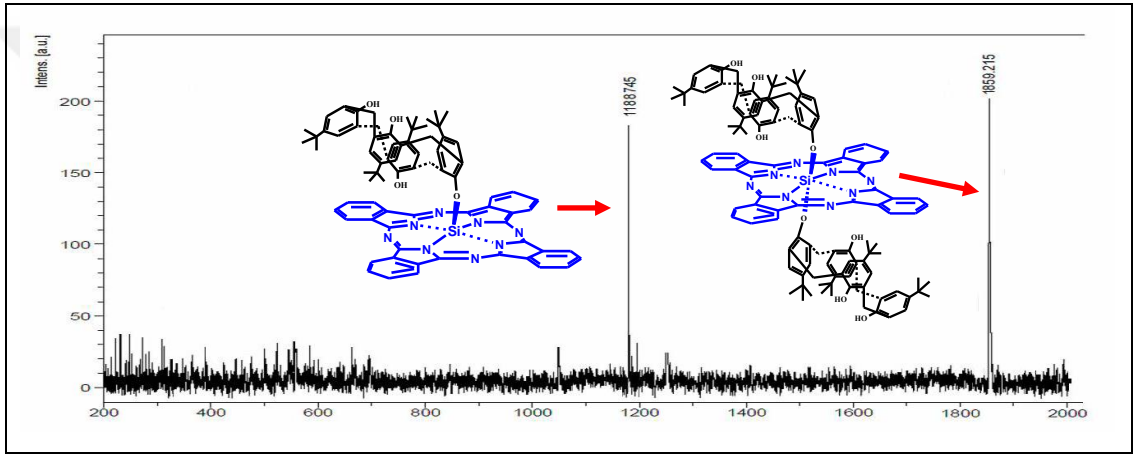
Şekil 5.15: a) 5a ve b) 5b Bileşiklerinin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları.

#### 5.4.1.5. Aksiyel di *p-tert*-bütilkaliks[4]aren Sübstitüe Silisyum Ftalosiyanın Bileşiklerinin (6a ve 6b) Karakterizasyonu

6a Bileşiğinin kütle spektrumuna bakıldığında 1859 da maddenin  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  piki ve 1187 de  $\text{M}^+$ -*p-tert*-bütilkaliks[4]aren piki gözlenmektedir. 6b Bileşiğinin kütle spektrumunda ise 1859 da maddenin  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  piki ve 1188 de  $\text{M}^+$ -*p-tert*-bütilkaliks[4]aren piki gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiklerin di sübstitüe olduğunu göstermektedir.

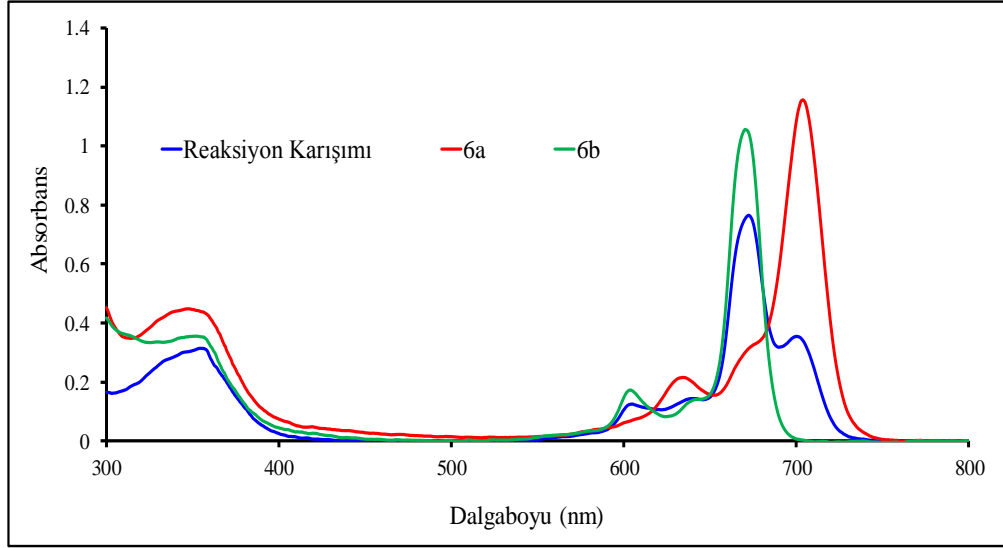


Şekil 5.16: 6a Bileşiğinin DMSO içinde alınan kütle spektrumu.



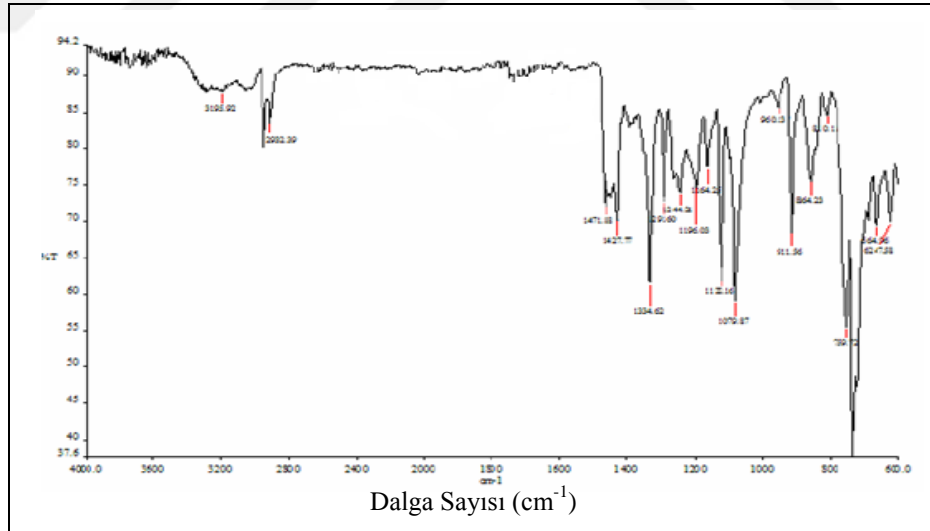
Şekil 5.17: 6b Bileşiğinin DMSO içinde alınan kütle spektrumu.

6a ve 6b bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarında ftalosiyanın bileşiklerine ait iki karakteristik şiddetli band görülmektedir (Soret bandı-B bandı ve Q bandı). 6a bileşiğinde Q bandı 700 nm Soret bandı ise 345 nm de gözlenmektedir. 6b bileşiğinde ise Q bandı 673 nm Soret bandı ise 351 nm de gözlenmektedir. 6a bileşiği 6b bileşiğine göre daha yüksek dalga boyunda Q bandı göstermektedir. Bunun sebebi aynı 5a ile 5b bileşiklerinde olduğu gibi  $\pi$ - $\pi$  etkileşimidir.  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi kırıldığından ftalosiyanın üzerindeki enerji artmakta ve Q bandı daha düşük dalga boyuna kaymaktadır (Şekil 5.14.).



Şekil 5.18: 6 Bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu.  $1 \times 10^{-5} M$ .

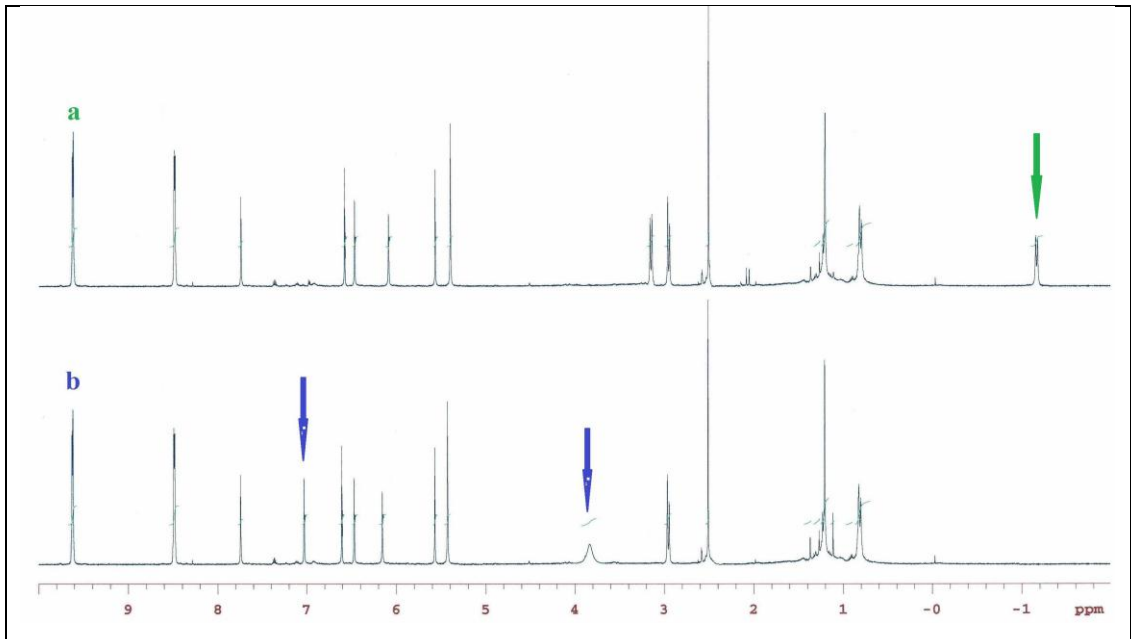
Bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde;  $3182 \text{ cm}^{-1}$  de kaliksarenden gelen Ar-OH,  $3056 \text{ cm}^{-1}$  de Ar-H ve  $2954\text{-}2865 \text{ cm}^{-1}$  de alifatik CH gerilmelerine ait pikler görülmektedir.



Şekil 5.19: 6a Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

6a bileşiğinin metilen köprüleri 3.16 ppm de dublet, 2.94 ppm de dublet ve 2.45 ppm de bir singlet pik vermektedir. Bu pikler kaliksarenlerin 1,2 karşılıklı konformasyonda olduğunu göstermektedir (Bakınız Bölüm 2.5.). Ftalosiyanine ait toplam 16 aromatik proton 9.62 ve 8.48 ppm de gözlenmektedir. Kaliksarene ait 24

aromatik proton 6.57-5.57ppm de gözlenmiştir. Kaliksarene ait 6 OH protonu 7.74 ppm ve 5.40 ppm de gözlenmiştir. Kaliksarenlerdeki tersiyerbütül gruplarına ait alifatik protonlar 1.37-1.12 ppm de multipler 36 proton, 0.81 ppm de 18 proton ve -1.05 ppm de 18 proton olarak gözlemlenmiştir. OH protonlarının ve tersiyerbütile ait alifatik protonların farklı yerlerde çıkmasının sebebi bu protonların manyetik anizotropiden farklı olarak etkilenmeleridir. 6b bileşiğinin metilen köprüleri 3.76ppm de yayvan, 2.94ppm de dublet ve 2.45ppm de bir singlet pik vermektedir. Bu pikler 6b bileşiğinin de 6a gibi 1,2 karşılıklı konformasyonda olduğunu göstermektedir. Ftalosiyanine ait toplam 16 aromatik proton 9.62 ve 8.49 ppm de gözlenmektedir. Kaliksarene ait 24 aromatik proton 7.00-5.56 ppm aralığında gözlenmiştir. Kaliksarene ait 6 OH protonu 7.73 ppm ve 5.40 ppm gözlenmiştir. 6b bileşiği 6a'ya göre ftalosiyanini manyetik anizotropisinden uzaklaştığı için kaliksarenin, silisyuma bağlanan benzen halkasının karşısındaki benzenin para pozisyonunda bulunan alifatik protonlar, benzenin meta pozisyonunda olan aromatik protonlar ve bu halkaya bağlı köprü protonlarının rezonans yerleri değişmektedir. Benzenin para pozisyonundaki alifatik protonların rezonansı -1.05 ppm den 0.81 ppm'e kaymaktadır. Ayrıca meta pozisyonundaki aromatik protonun rezonansı 6.09 ppm den 7.00 ppm'e kaymaktadır. Ayrıca köprü protonları rezonansları 3.16 ppm'den 3.76ppm'e kaymaktadır.

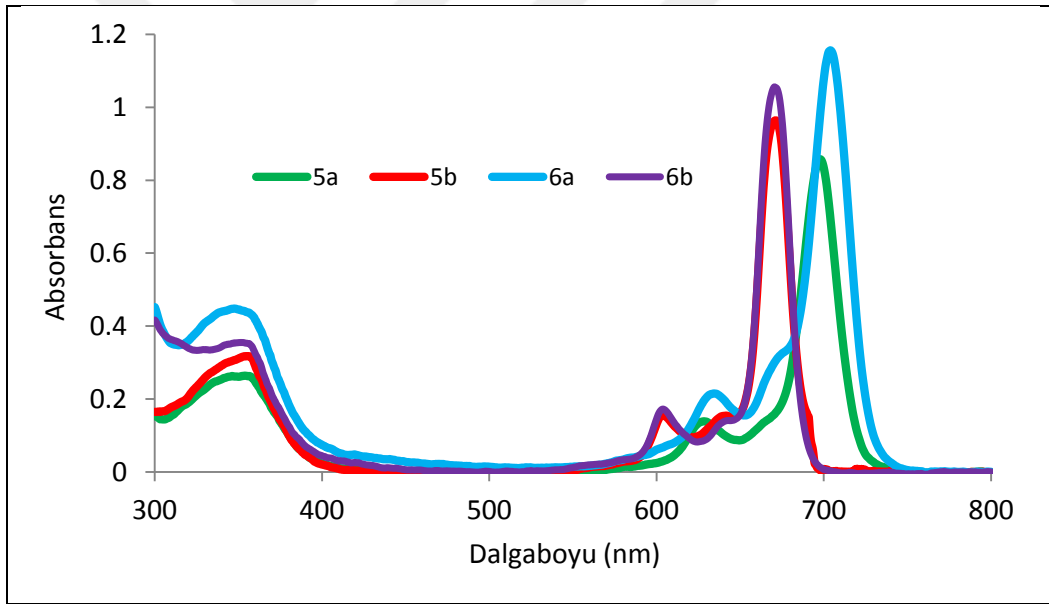


Şekil 5.20: a) 6a, b) 6b Bileşiklerinin DMSO-d<sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumları.

## 6. TARTIŞMALAR

### 6.1. Elektronik Absorpsiyon Spektrumu ve Molekül İçi ( $\pi$ - $\pi$ ) Etkileşimi

Aksiye kaliksaren süstitüe silisyum ftalosiyanın bileşiklerinde, kaliksarenin aromatik halkası ile ftalosiyanınin aromatik halkası arasında  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi meydana gelmektedir (Şema III). 5a ve 6a bileşiklerinde  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi görülürken 5b ve 6b bileşiklerinde görülmemektedir. Bu etkileşimin varlığında  $^1\text{H-NMR}$  ve UV-Vis spektrumlarında açıkça görülmektedir. Bu bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları daha önce anlatılmıştı (Bölüm 4). UV spektrumları incelendiğinde, tüm bileşiklerin tek Q bandı (5a: 695nm, 5b: 673nm, 6a: 700nm ve 6b: 673nm) verdiği görülmektedir (Şekil 6.1.).



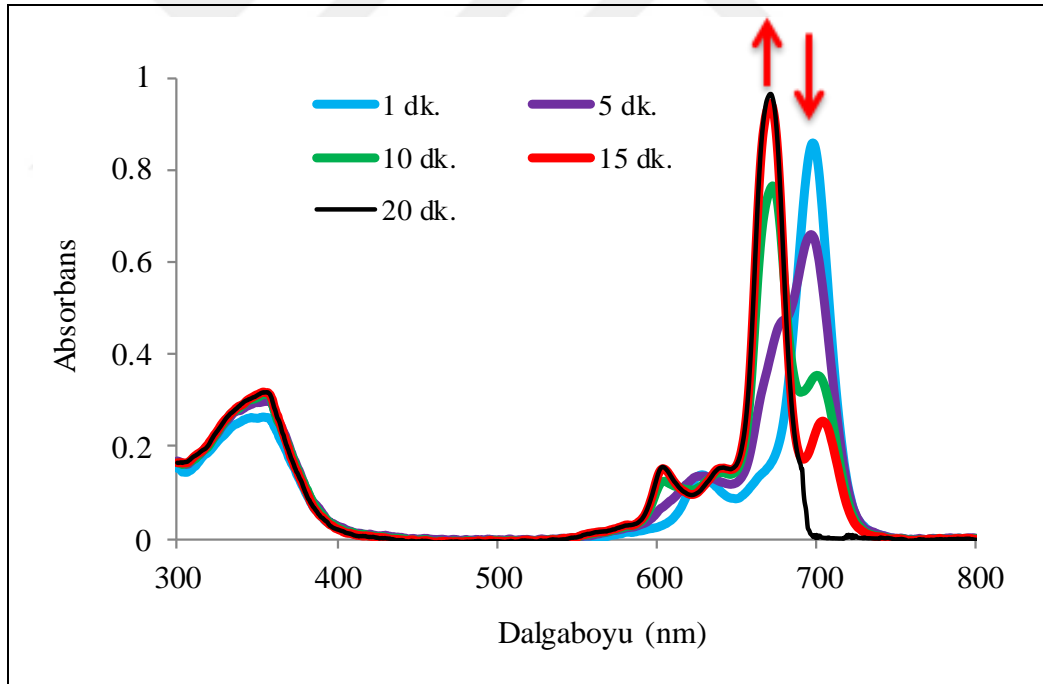
Şekil 6.1: 5a, 5b, 6a, 6b Bileşiklerinin DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumları.

5a ve 6a bileşiklerinde,  $\pi$ - $\pi$  etkileşiminden dolayı ftalosiyanın üzerindeki enerjinin bir kısmı kaliksarene geçmektedir. Dolayısıyla Q bandı daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) görülmektedir. 5b ve 6b izomerlerinde ise Q bandı,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi olmadığından dolayı enerji ftalosiyanın üzerinde kalmakta ve daha düşük dalga boyunda (maviye kayma) gözlenmektedir (Denklem 6.1).

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad (6.1)$$

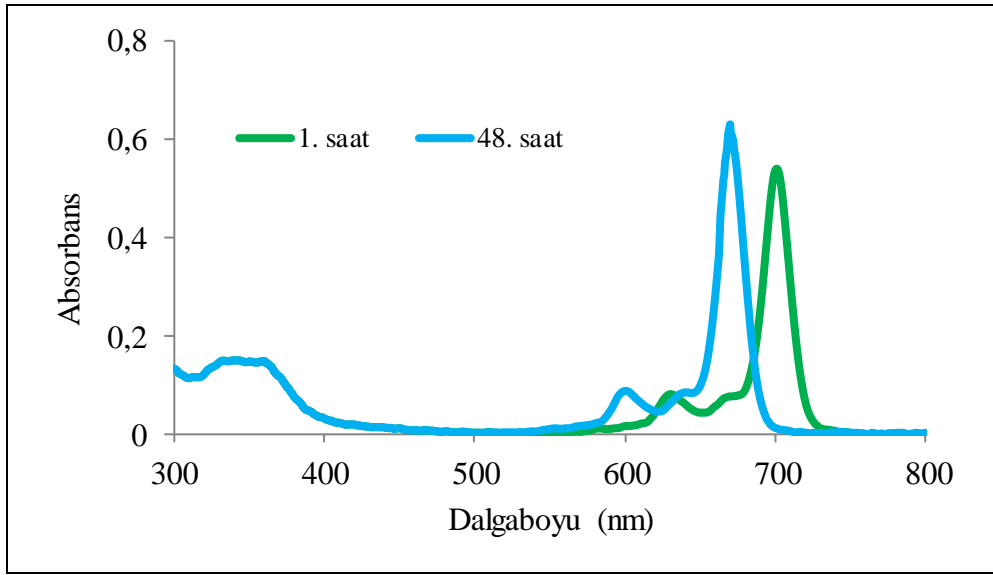
- E: Absorplanan enerji (erg)
- h: planck sabiti ( $6.6 \times 10^{-27}$  erg/sn)
- $\lambda$ : Dalga boyu (cm).

Ölçümler esnasında 5a ve 6a bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarındaki Q bandının zamanla azaldığı ve yerine 5b ve 6b bileşiklerine ait 673 nm deki Q bandının oluştuğu görülmüştür. Bunun sebebi 5a ve 6a bileşiklerin deki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi sıcaklık, çözücü ve ışık etkisi ile kırılarak, 5b ve 6b izomerlerine dönüşmeleridir.  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi çözücünün polaritesi arttıkça daha hızlı kırılmaktadır. Apolar çözücülerde ise izomer değişimi gözlenmemektedir. Dolayısıyla izomer dönüşümü çözücünün polaritesi arttıkça daha hızlı olmaktadır (Şekil 6.2. ve 6.3.).



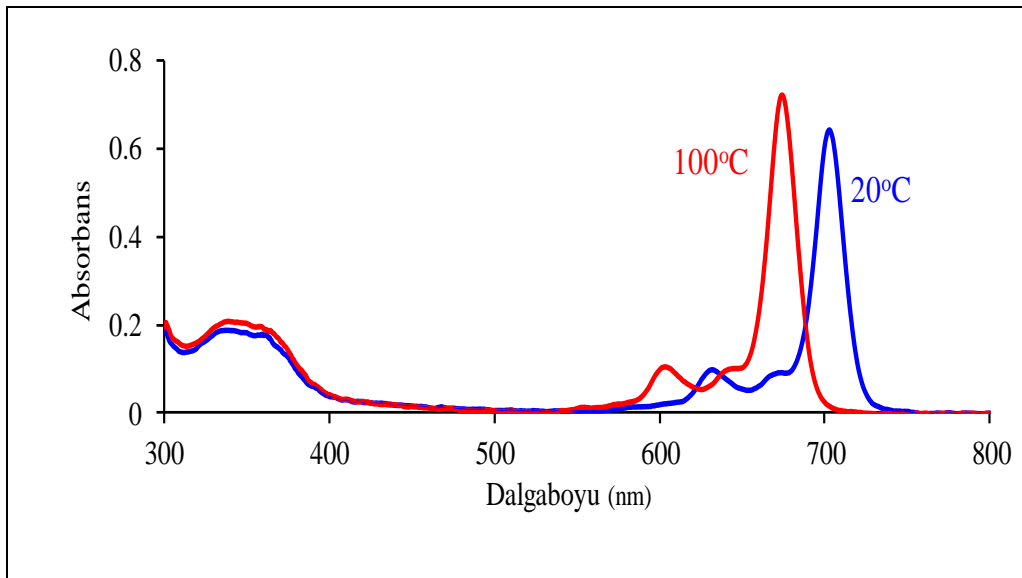
Şekil 6.2: 5a Bileşiğinin DMSO içinde zamana karşı alınan UV-Vis spektrumu.  $1 \times 10^{-5}$ M.





Şekil 6.3: 5a Bileşiğinin THF içinde zamana karşı alınan UV-Vis spektrumları.  $1 \times 10^{-5} M$ .

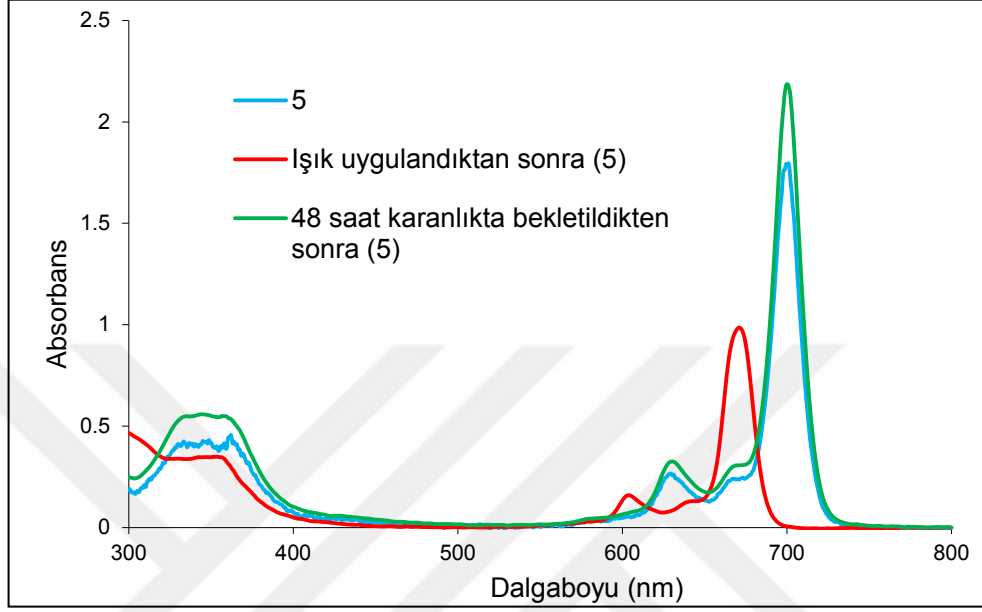
Sıcaklığın artması  $\pi$ - $\pi$  etkileşimini kırdığından dolayı izomer dönüşümünü hızlandırmaktadır. Toluendeki izomer dönüşümü, polaritesi düşük olduğundan dolayı yavaş olmaktadır. İzomer dönüşümünü  $20^{\circ}C$  de 48 saate tamamlanırken  $100^{\circ}C$  de birkaç dakika içinde tamamlanmaktadır (Şekil 6.4.).



Şekil 6.4. 5a Bileşiğinin Toluene içinde  $20^{\circ}C$  ve  $100^{\circ}C$  de alınan UV-Vis spektrumları.  $1 \times 10^{-5} M$ .

$\pi$ - $\pi$  etkileşimini etkileyen diğer bir faktör ışıktır. 5a bileşiğine apolar çözücü olan diklormetan-hekzan (1:4) karışımını içerisinde ışık (30V) uygulandığında

izomer dönüşümü meydana gelmektedir. Fakat çözücü ve sıcaklık etkisinden farklı olarak, çözelti ışık uygulaması kesilip karanlık bir ortamda bekletildiğinde  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi tekrar oluşmaktadır. Dolayısıyla Q bandı tekrar daha yüksek dalga boyuna kaymaktadır.

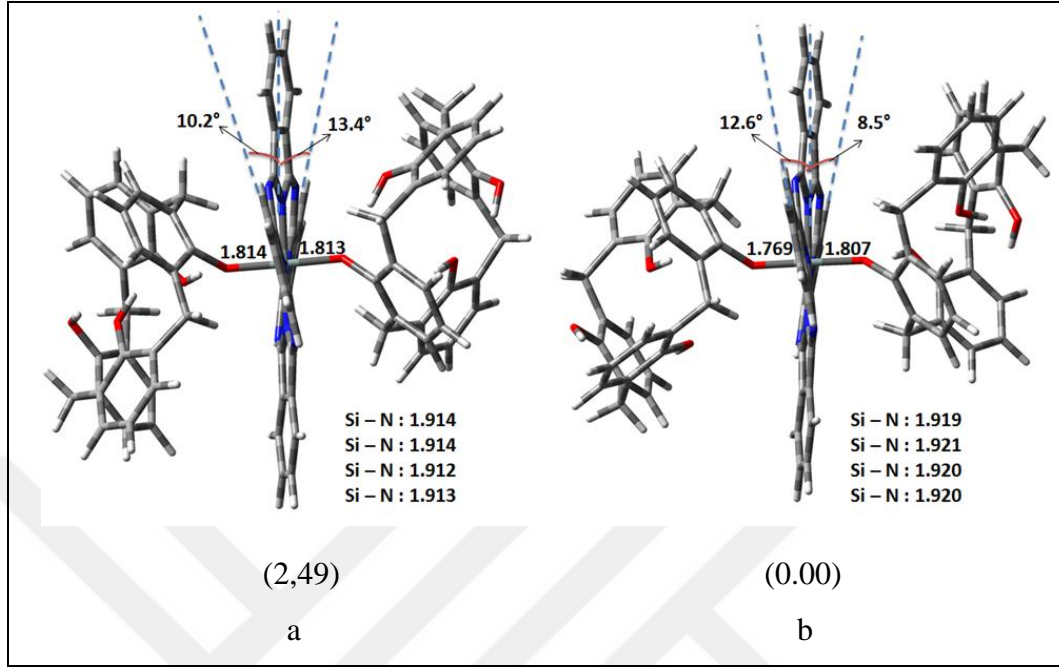


Şekil 6.5: 5a Bileşiğinin Diklormetan-Hekzan (1:4) içinde ışığa karşı alınan UV-Vis spektrumları.  $1 \times 10^{-5} M$ .

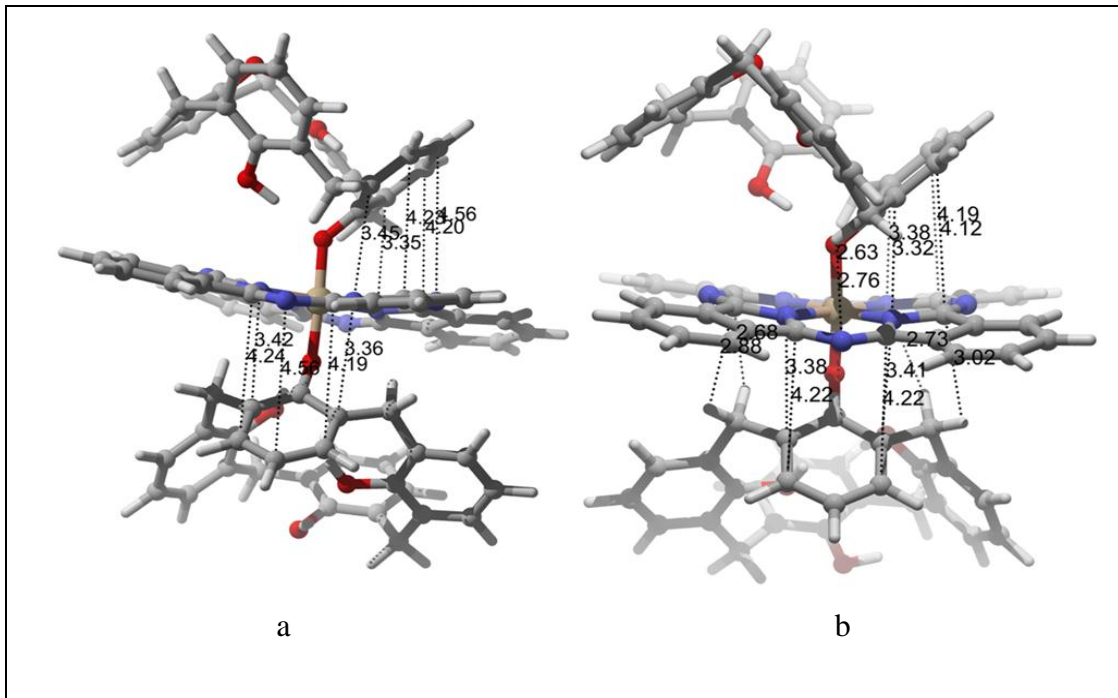
## 6.2. Teorik Hesaplamalar

Sentezlenen bileşikler kristal halde elde edilemediğinden X-ray ölçümleri yapılamamıştır. İzomerlerin yapıları geometrileri hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için, UV-Vis da farklı Q band vermeleri ve B3LYP/6-31G (d,p) düzeyi ile optimize edilmiştir. Şekil 6.6. de 5a ve 5b bileşiklerinin optimize edilmiş geometrileri verilmiştir. İzomerlerin geometri farklılıkları kaliksarene ait fenillerin ftalosiyanın halkasına olan yönelimlerinden kaynaklanmaktadır. Her iki izomerin geometrileri arasındaki enerji farkı sadece 2.49 kcal/mol'dür. Bu da izomerin metilen köprüleri etrafında dönerek birbirlerine dönüştüğünü desteklemektedir. Her iki izomer geometrisinde ftalosiyanın halka düzlemi  $8-13^\circ$  arasında büzülmektedir. Bu da ftalosiyanın ile kaliksarenin aromatik halkaları arasında  $\pi$ - $\pi$  etkileşiminin olduğunu desteklemektedir (Şekil 6.6.). Si-N bağının daha uzun olması ve Si-O

bağının daha kısa olması 5b izomerinin 5a izomerine göre daha kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.6: 5a, 5b İzomerlerinin uygun geometrileri ve B3LYP/6-31G(d,p) seviyesi ile sıfır enerjili noktaları. a) 5a, b)5b.



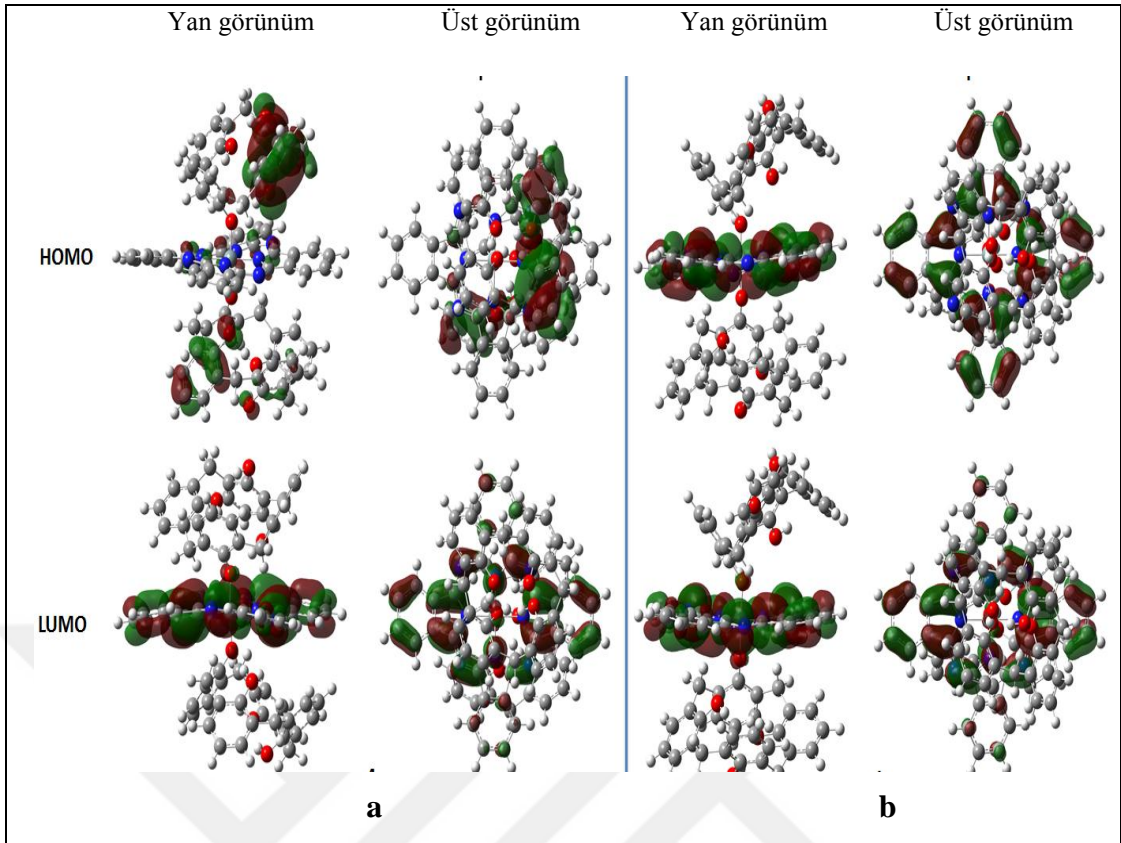
Şekil 6.7: 5a, 5b Model izomer yapılarında molekül içi  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri. a)5a, b)5b.

İzomerlerin UV-Vis spektrumlarında Q bandlarının farklı oldukları gözlenmiştir. İzomerlerin Q bandları arasında yaklaşık olarak 22 nm lik bir kayma olmaktadır. Bu nedenle TD-DFT hesaplama modeli ile izomerdeki bu değişim açıklanmıştır. UV-Vis da en şiddetli pik ( $\lambda_{\max}$ ) dikey uyarılma enerjisine karşılık gelmektedir [123]. Tablo 6.1 de 5a ve 5b izomerlerine ait karakteristik uyarılmalar verilmiştir.

Tablo 6.1: 5a ve 5b İzomerleri için DMSO içerisindeki ilk uyarılma enerjisinin TD-B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanan eV ve nm ve titreşim şiddet ( $f$ ) değerleri.

	E (eV)	$\lambda$ (nm)	$f$	Katkısı
<b>5a</b>	1.8259	679.03	0.1609	HOMO-2→LUMO (14%) HOMO-1→LUMO (28%) HOMO→LUMO (56%)
<b>5b</b>	1.8900	656.00	0.3545	HOMO→LUMO (77%) HOMO→L+1 (18%)

Seçilen molekül orbital diyagramları (HOMO-1, HOMO ve LUMO) Şekil 6.8. de verilmiştir. 5a izomeri için Q bandı 679.03 nm olarak hesaplanmıştır. Q bandına en büyük katkı HOMO dan LUMO ya olan uyarılmadır. Buda kaliksarenin fenil halkasındaki  $\pi$  orbitalinden ftalosiyanın halkasındaki  $\pi$  orbitaline geçişe karşılık gelmektedir. İkinci katkı HOMO-1 den LUMO ya olan uyarılmadır. Bu da diğer kaliksarenin fenil halkasındaki  $\pi$  orbitalinden ftalosiyanın halkasının  $\pi$  orbitaline geçişe karşılık gelmektedir. 5b izomerinde ise Q bandı en büyük katkı HOMO-LUMO uyarılmasından gelmektedir. Bu uyarılma ftalosiyanın halkasındaki orbitallerden kaynaklanmaktadır. Yani kaliksaren ile ftalosiyanın halkası arasında  $\pi$ - $\pi$  etkileşiminin kalmadığını göstermektedir. Teorik hesaplama sonucunda izomerlerin uyarılma enerjisi arasında 23.03 nm lik fark bulunmuştur. Bu da deneysel olarak bulunan 22 nm lik fark ile uyumludur. Merkez atomu olan silisyumun uyarılma enerjilerinde herhangi bir katkısının olmaması ilginçtir. Genellikle aksiyel süstitüe ftalosiyanınlerde metaller üzerinden etkileşimler gözlenmektedir.

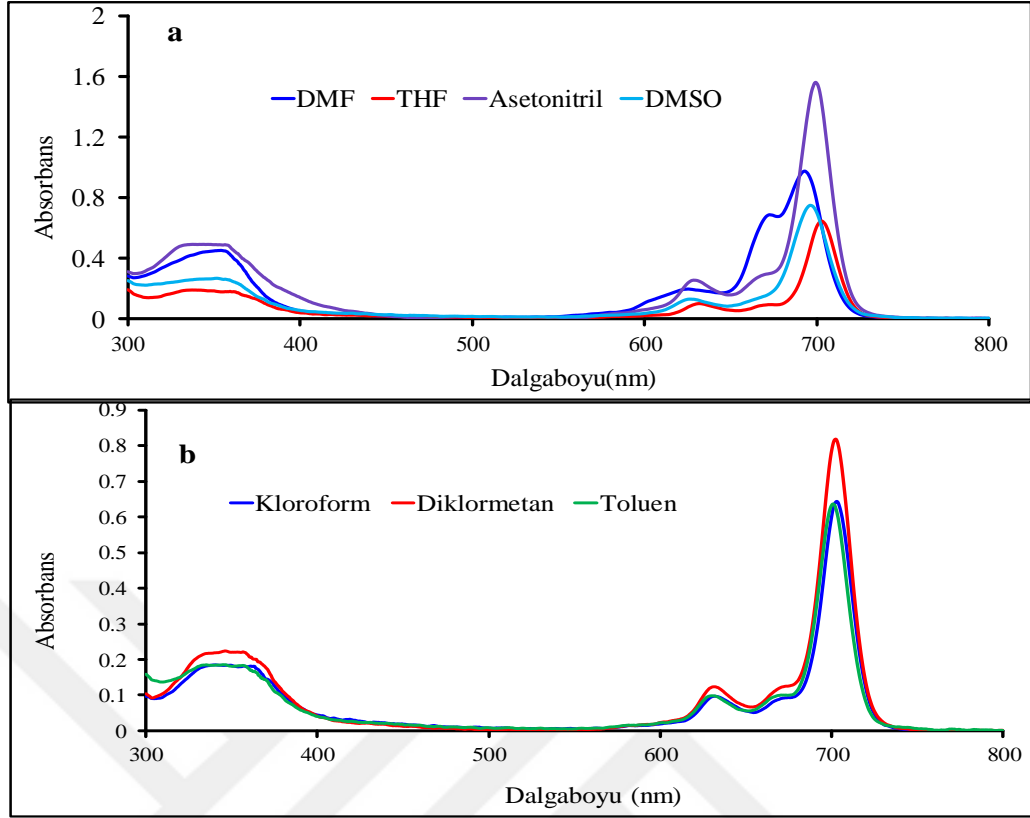


Şekil 6.8: 5a, 5b izomerleri için HOMO-1, HOMO ve LUMO molekül orbital diyagramları. a) 5a, b) 5b.

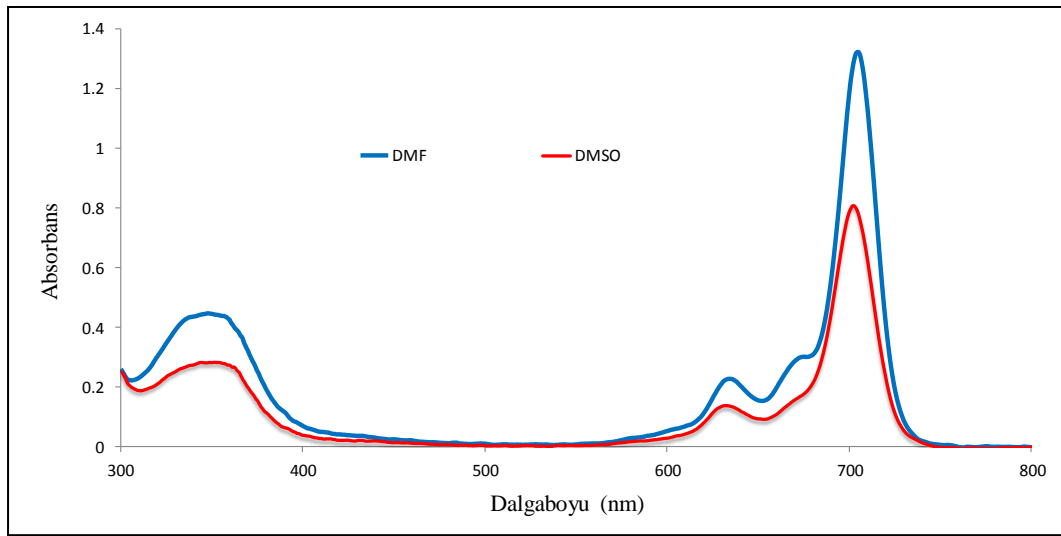
### 6.3. Silisyum Ftalosiyanın Bileşiklerinin Agregasyon Davranışlarının Karşılaştırılması

Agregasyon varlığı spektroskopik olarak absorpsiyon pikinin daha düşük dalga boyuna kayması (hipokromizm) ve absorpsiyon şiddetinin azalması ile gözlenir[44]. Agregasyon durumları sıcaklığa, çözücüye, merkez metal atomuna, süstitüent sayısına ve süstitüentlerin pozisyonuna bağlıdır[45].

Aksiyel kaliksaren süstitüe silisyum ftalosiyanın bileşikleri birçok organik çözücüde (DMF, DMSO, THF, Toluene, Kloroform, Aseton, Asetonitril, Diklorometan, Pridin) çözünmektedirler. Bu tez çalışmasında fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelemeye en uygun çözücü seçmek için, elde edilen bileşiklerin farklı çözücülerde UV-Vis spektrumları alındı (Şekil 6.9. ve 6.10.). Ftalosiyanın bileşiklerinin tek Q bandı vermesi monomerik davrandıklarını yani agregasyonun olmadığını göstermektedir. Bu çalışmada fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümler için, agregasyonun olmaması ve biyolojik uygulamalarda kullanılabilirdiğinden dolayı DMSO seçilmiştir.



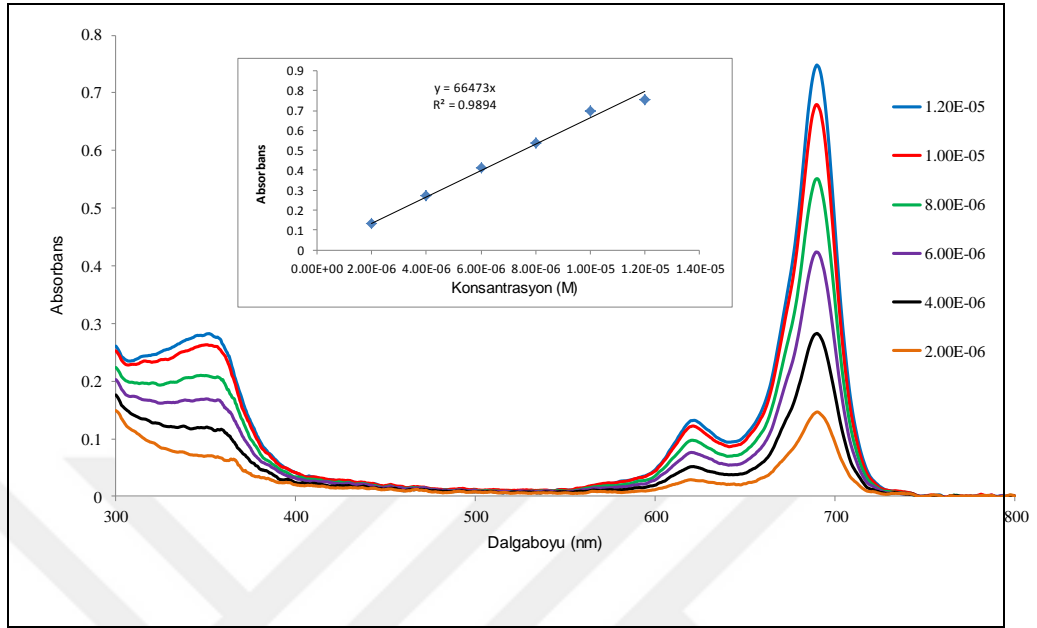
Şekil 6.9: 5a Bileşiğinin UV-Vis spektrumları a) polar solvent b) apolar solvent.



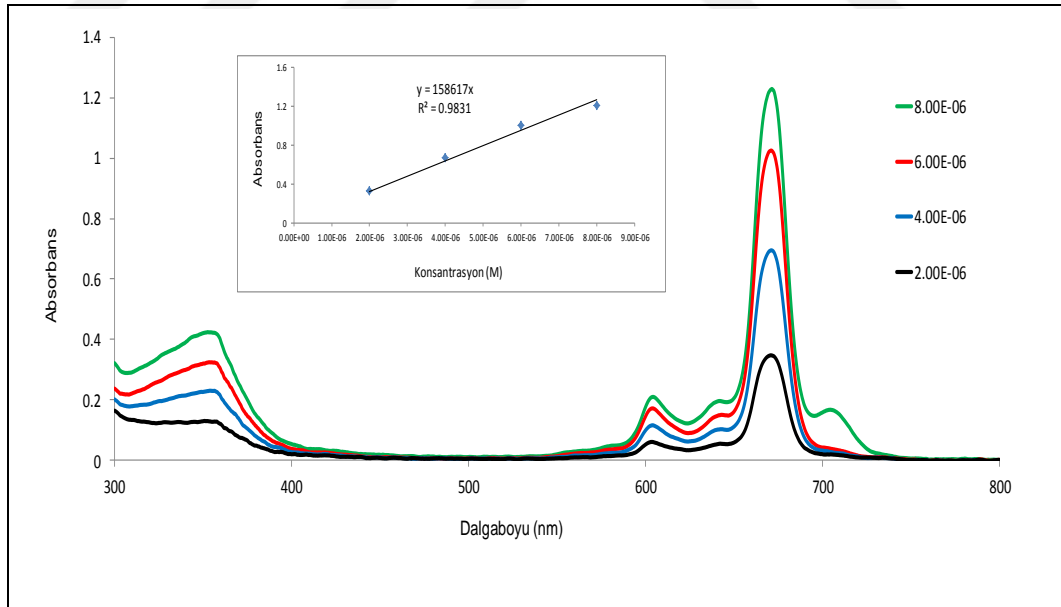
Şekil 6.10: 6a Bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

Sentezlenen silisyum ftalosiyanın bileşiklerinin,  $1.2 \times 10^{-5} \text{M}$  ile  $2.0 \times 10^{-6} \text{M}$  arasında farklı konsantrasyonlarda, DMSO içerisinde UV-Vis spektrumları alındığında Beer-Lambert kanununa göre uygun olarak Q bandında değişim olduğu

gözlendi. (Şekil 6.11. ve 6.12.). Bu sonuç silisyum ftalosiyanın bileşiklerinde çalışılan konsantrasyon aralıklarında agregasyonun olmadığı göstermektedir.



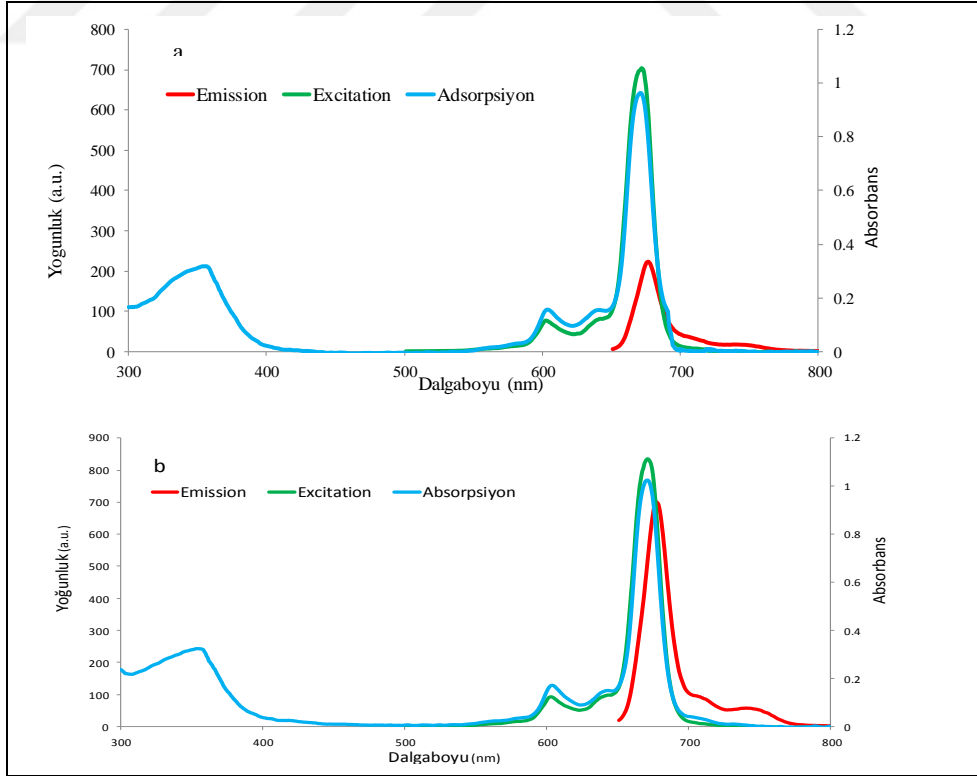
Şekil 6.11: 5b Bileşiğinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları.



Şekil 6.12: 6b Bileşiğinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları.

## 6.4. Floresans Quantum Verimi ve Ömürleri ( $\Phi_F$ ve $\tau_F$ )

Sentezlenen silisyum ftalosiyanın bileşiklerinin floresans emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon ölçümleri DMSO içerisinde yapılmıştır. Standart olarak süstitüe olmamış Çinko(II)ftalosiyanın bileşiği kullanılmıştır. Şekil 6.13’da bileşiklerin absorpsiyon, floresans emisyon ve eksitasyon spektrumları yer almaktadır. 5b ve 6b bileşiklerinin eksitasyon spektrumlarının şekli absorpsiyon spektrumlarının şekline benzemektedir. Bu uyarılan ftalosiyanın bileşiklerinde (5b ve 6b), temel halin nükleer konfigürasyonun eksitasyon sırasında etkilenmediğini göstermektedir. 5a ve 6a bileşiklerinde eksitasyon şekli absorpsiyon spektrumlarındakinden farklıdır. Bu durum eksitasyon sırasında uyarılan ftalosiyanın molekülün de simetri kaybı olmasından kaynaklanmaktadır. 5a ve 6a bileşiklerinde ki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimin ışık ile etkilenerek kırıldığı daha önce belirtilmişti. Bu bileşiklerde  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi kırıldığında kaliksarenler ftalosiyanın düzleminden uzaklaşmaktadır buda molekülde simetri kaybına sebep olmaktadır. Tablo 6.2. de floresans emisyon pik dataları yer almaktadır.



Şekil 6.13: Silisyum ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları. (a) 5b ve (b) 6b.



Tablo 6.2. Silisyum ftalosiyenin bileşiklerinin DMSO içindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum verileri.

Bileşik	Q band $\lambda_{\max}$ , (nm)	$\log \varepsilon$	Eksitasyon $\lambda_{\text{Ex}}$ , (nm)	Emisyon $\lambda_{\text{Em}}$ , (nm)	Stokes Kayması $\Delta_{\text{Stokes}}$ ,(nm)
<b>5a</b>	695	5.57	673	693	20
<b>5b</b>	673	5.68	673	678	5
<b>6a</b>	700	5.61	673	675	2
<b>6b</b>	673	5.70	673	675	2
<b>ZnPc<sup>a</sup></b>	672	5.14	672	682	10

<sup>a</sup> Kaynak [126].

Elde edilen bileşiklerin floresans kuantum verileri ( $\Phi_F$ ) Tablo 6.3.'de verilmiştir. Silisyum ftalosiyenin bileşiklerinin  $\Phi_F$  değerleri standart Çinko(II)ftalosiyanine göre daha düşüktür. 5a ve 6a bileşiklerinin  $\Phi_F$  değerleri 5b ve 6b bileşiklerine göre çok daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi 5a ve 6a bileşiklerinde alınan enerjinin bir kısmı  $\pi$ - $\pi$  etkileşimini kırarak izomer dönüşümün de kullanılmasıdır.

Floresans ömrü ( $\tau_F$ ), bir molekülün temel hale dönmeden önce uyarılmış haldeki kalma süresini tanımlamaktadır. Bu değer  $\Phi_F$  değeri ile ilgilidir. Bir molekülün floresans ömrü ne kadar uzun ise, floresans kuantum verimi o kadar yüksek değer olur. Floresans ömrünü kısaltan herhangi bir faktör, floresans kuantum verimini de düşürmektedir. Bu faktör iç dönüşüm ve sistemler arası geçişlerdir. Elde edilen floresans life time ( $\tau_F$ ) değerleri Horiba FluoroLOG-3 model zaman çözümümlü floresans cihazı ile tespit edilmiştir. Şekil 6.14. ve 6.15.'de bileşiklere ait floresans ömrü ( $\tau_F$ ) ölçümleri sırasında elde edilen spektrumları görülmektedir.

Tablo 6.3. Silisyum ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içinde elde edilen fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri

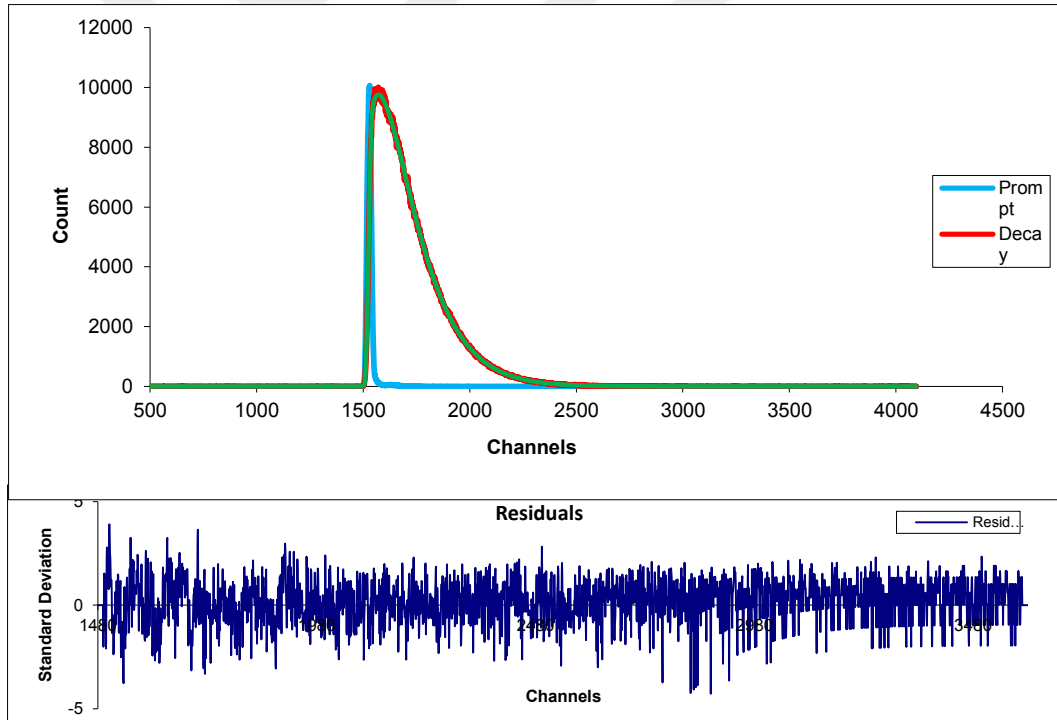
Bileşik	$\Phi_F$	$\tau_F$ (ns)	$k_F^a$ ( $s^{-1}$ ) ( $\times 10^8$ )	$\Phi_d$ ( $\times 10^{-4}$ )	$\Phi_A$
<b>5a</b>	0.02	4.69	0.01	112 <sup>c</sup>	0.10
<b>5b</b>	0.12	6.86	0.02	0.51	0.65
<b>6a</b>	0.02	4.57	0.01	53 <sup>e</sup>	0.10
<b>6b</b>	0.16	7.38	0.02	0.48	0.64
<b>ZnPc</b>	0.20 <sup>b</sup>	1.22 <sup>c</sup>	1.47 <sup>c</sup>	0.26	0.67 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> $k_F$  Floresans oran sabiti,  $k_F = \Phi_F / \tau_F$  formülü ile hesaplanmıştır.

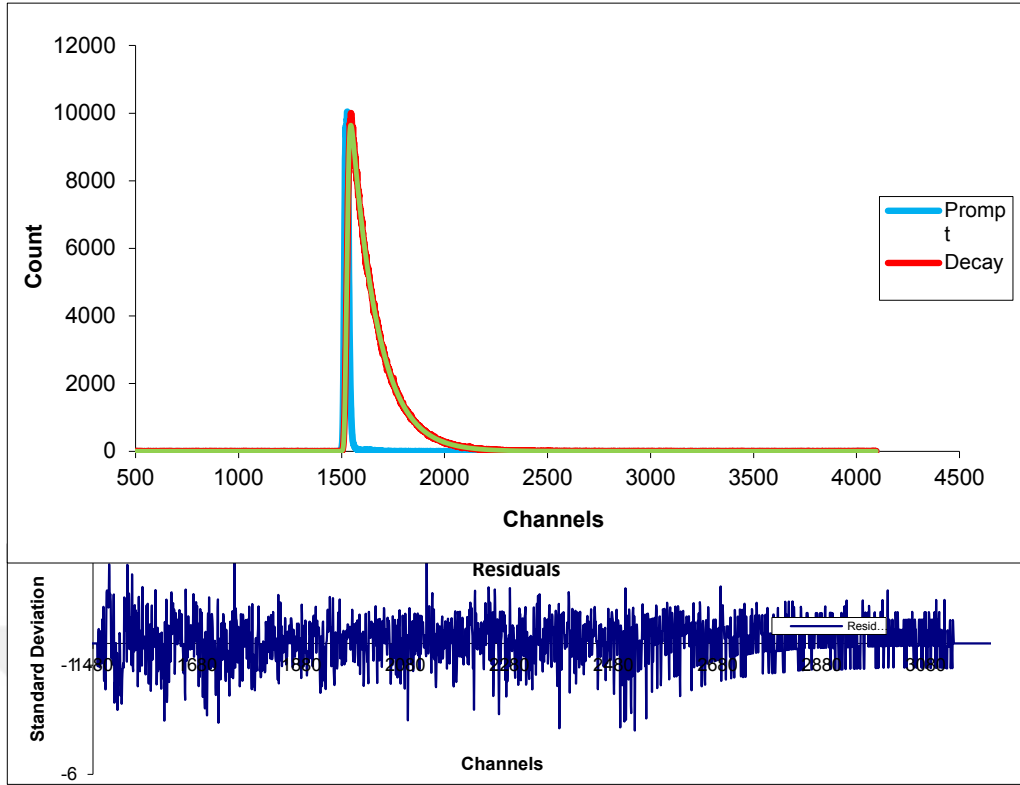
<sup>b</sup>Kaynak [126].

<sup>c</sup>Kaynak [127].

<sup>e</sup>Fotobozunma ve izomer değişimi



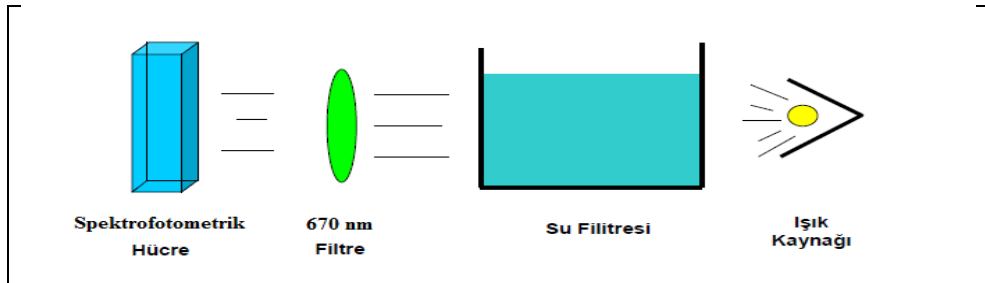
Şekil 6.14: 5b Bileşiğinin floresans ömür ( $\tau_F$ ) spektrumu.



Şekil 6.15: 6b Bileşiğinin floresans ömür ( $\tau_F$ ) spektrumu.

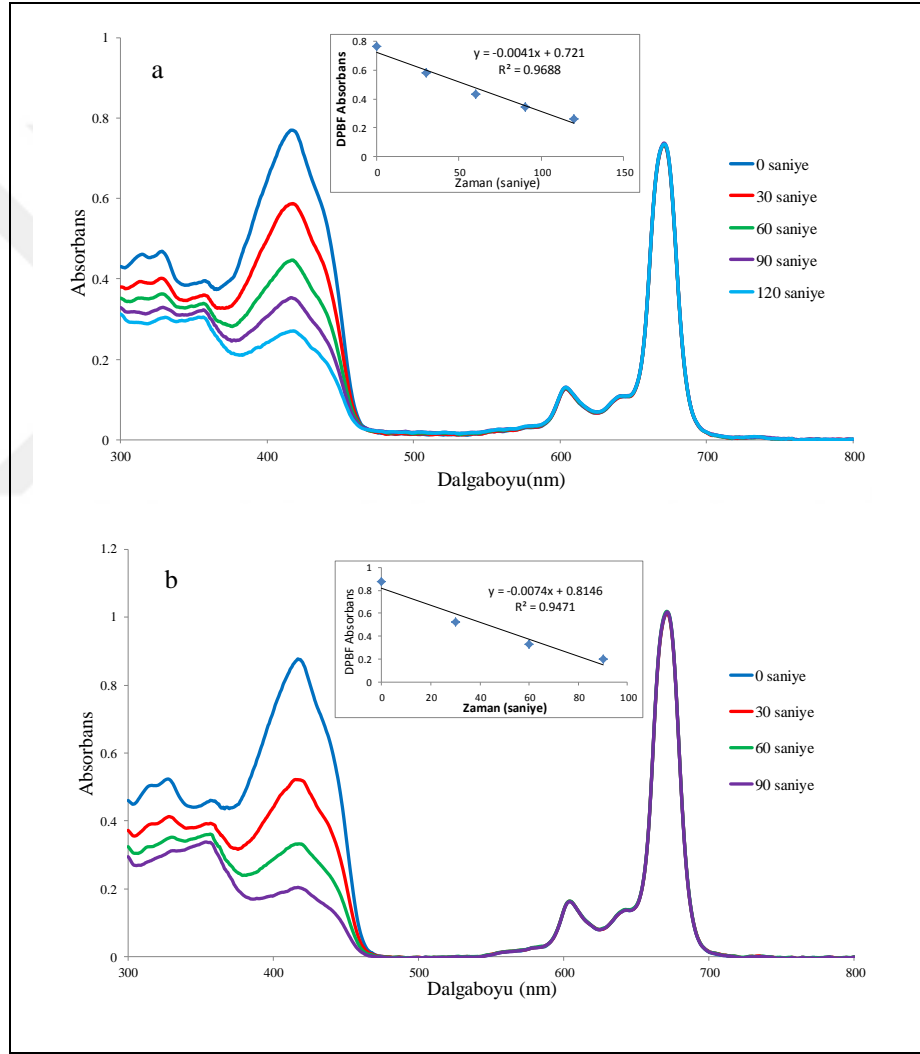
## 6.5.Singlet Oksijen Kuantum Verimleri ( $\Phi_\Delta$ )

Singlet oksijen kuantum ve fotobozunma kuantum verilerini belirlemek amacı ile Şekil 6.16.'de ki düzenek kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak 300 Watt'lık General Elektrik Quartz lamba, Ultraviyole ve infrared radyasyonları filtrelemek için su filtresi kullanılan ftalosiyanın bileşiğine uygun dalga boyunda ışık elde etmek amacıyla 670 nm'lik filtre kullanılmıştır.



Şekil 6.16. Fotokimyasal ölçüm düzeneği.

Singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri için; sentezlenen Silisyum ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisinde  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  çözeltisi hazırlandıktan sonra içerisine singlet oksijen söndürücü (quencher) olarak 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF) ilave edildi. DPBF bileşiğinin konsantrasyonu  $3 \times 10^{-5} \text{M}$  olarak ayarlandı. DPBF bileşiği ışığa karşı çok hassas olduğu için çözeltisi karanlık ortamda hazırlandı. Daha sonra bu karışımı ışığa maruz bırakılarak UV-Vis spektrumları alındı. DPBF bileşiğine ait 417nm'deki absorpsiyon değişimleri incelendi (Şekil 6.17.).



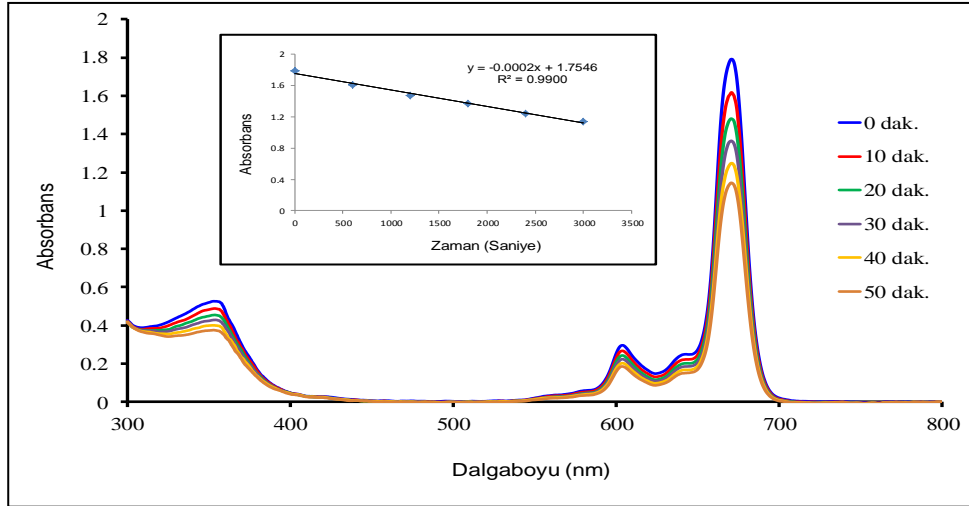
Şekil 6.17: Singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında ki UV-Vis spektrumu değişimi. a) 5b, b) 6b. Konsantrasyon  $1 \times 10^{-5} \text{M}$ . Çözücü: DMSO.

Bu çalışma esnasında standart olarak süstitüe olmamış Çinko(II)ftalosiyanın bileşiği kullanılmıştır. Bütün ölçümler DMSO içerisinde yapılmıştır. Singlet oksijen kuantum verimleri ( $\Phi_{\Delta}$ ) Denklem 4.3. deki gibi hesaplanmış ve elde edilen değerler

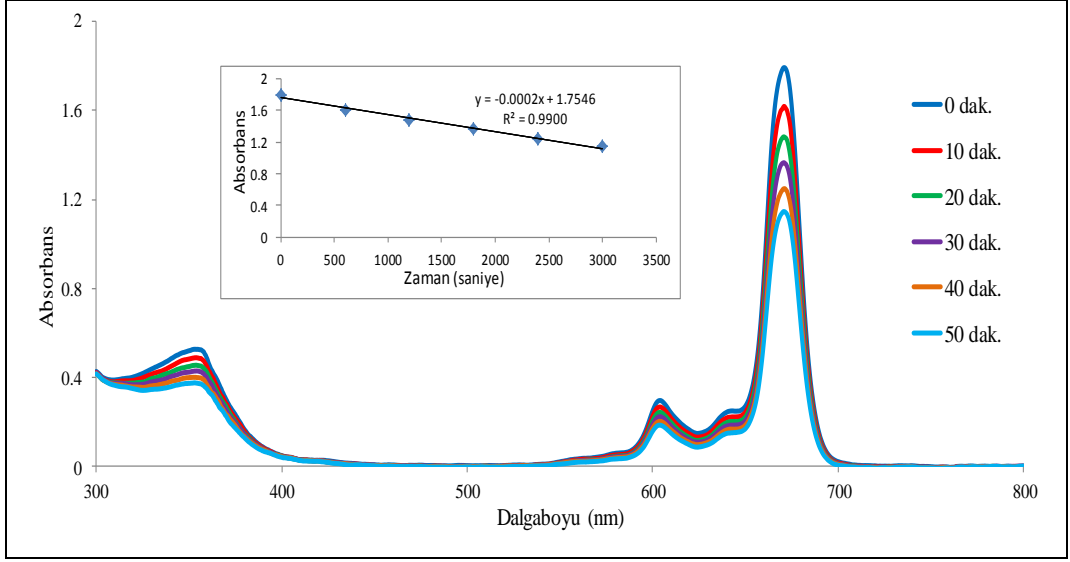
Tablo 6.3.'da verilmiştir. Tüm silisyum ftalosiyenin bileşiklerinin  $\Phi_{\Delta}$  değerleri standart Çinko(II)ftalosiyanine göre düşük bulunmuştur. Molekül içi  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi yapan silisyum ftalosiyeninler de (5a ve 6a)  $\Phi_{\Delta}$  değerleri çok daha düşüktür. Bunun nedeni enerjinin bir kısmının  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinin kırılmasında kullanılmasıdır.

## 6.6. Fotobozunma Kuantum Verileri ( $\Phi_d$ )

Fotobozunma ölçümleri (Photodegradation) ölçümleri için Şekil 6.16.'deki düzenek kullanılmıştır. Sentezlenen silisyum ftalosiyenin bileşiklerinin DMSO içerisinde  $1 \times 10^{-5}$ M çözeltisi hazırlandıktan sonra 100 voltluk ışığa maruz bırakılmış ve UV-Vis. spektrumları alınarak Q bandlarındaki değişim incelenmiştir (Şekil 6.18 ve 6.19). Bu çalışma ile sentezlenen bileşiklerin ışığa karşı duyarlılıkları ölçülmüştür. Fotobozunma kuantum verimleri ( $\Phi_d$ ) denklem 4.4. deki gibi hesaplanmıştır. Fotobozunma kuantum verileri ( $\Phi_d$ ) Tablo 6.3.'da verilmiştir. Bütün silisyum ftalosiyenin bileşiklerinin  $\Phi_d$  değeri standart olarak kullanılan süstitüe olmamış Çinko(II)ftalosiyanine göre yüksek bulunmuştur. Bu değerler yeni silisyum(IV)ftalosiyenin bileşiklerinin standart Çinko(II)ftalosiyanine göre ışığa karşı daha az dayanıklı olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.18: 5b Bileşiğinin fotobozunma verimi ölçümleri sırasında UV-Vis. spektrumu değişimi.



Şekil 6.19: 6b Bileşiğinin fotobozunma verimi ölçümleri sırasındaki UV-Vis. spektrumu değişimi.

## 7. SONUÇLAR

Bu çalışma sonunda literatürde yer almayan aksiyel pozisyonlarında kaliksaren grubu süstitüe edilmiş silisyum ftalosiyanın bileşikleri (5 ve 6) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis, Kütle Spektrumu ve Elementel Analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bu bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenerek standart olarak kullanılan süstitüe edilmemiş çinko(II)ftalosiyanın ile karşılaştırılmıştır. Literatürde kaliksaren süstitüe ftalosiyanınların bulunmasına karşın aksiyel kaliksaren süstitüe silisyum ftalosiyanın bulunmamaktadır. Ftalosiyanınların en büyük dezavantajı çözünürlüklerinin düşük olmasıdır. Kaliksarenler çözünürlüğü düşük olan kimyasalların çözünürlüklerini artırmakta kullanıldığı bilinmektedir. Özellikle toksik etkisinin olmaması kaliksarenlerin ilaçların çözünürlüklerinin artırılmasında kullanılmasını sağlamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı kaliksarenler silisyum ftalosiyanınlere aksiyel olarak süstitüe edilmiştir. Elde edilen bileşikler birçok organik çözücüde (DMSO, DMF, Kloroform, Diklormetan, Piridin, Toluen, Aseton vb.) çözünmektedir. Sentez sonucunda şaşırtıcı bir şekilde yeşil ve mavi renkli iki farklı izomer elde edilmiştir. Yeşil renkli izomerlerde kaliksarenin fenil halkası ile ftalosiyanınin halkası arasında  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi sonucunda oluştuğu tespit edilmiştir. Molekül için bu etkileşim ftalosiyanınin elektronik yapısını etkilemektedir. Molekül içi etkileşim ( $\pi$ - $\pi$  etkileşimi) 5a ve 6a izomerleri; ısı, çözücü ve ışık etkisi ile  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi kırılarak 5b ve 6b izomerlerine dönüşmektedir. Çözücünün polaritesinin artması ile izomerler arası dönüşüm hızı artmaktadır.  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi görülen izomerlerin (5a ve 6a) Q bandı yaklaşık olarak 695 nm de çıkarken  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi olmayan izomerlerde (5b ve 6b) Q bandı yaklaşık 22 nm blue-shift yaparak 673 nm de görülmektedir. 5a ve 6a izomerlerinin fotoaktiviteleri 5b ve 6b izomerlerine göre daha düşük olduğu bulunmuştur. Bunun sebebi 5a ve 6a bileşiklerinin ölçümleri sırasında absorplanan enerjinin bir kısmının  $\pi$ - $\pi$  etkileşimini kırmak için harcanmasıdır. 5b ve 6b izomerlerinin PDT için iyi birer fotoduyarlaştırıcı olabilecekleri düşünülmektedir. 5a ve 6a izomerleri kanserli dokuya uygulandığında düşük miktarda floresans özellik göstereceği için oluşturacağı singlet oksijen miktarında düşük olacaktır. Ancak kanserli dokuya ışık uygulandığı zaman 5a ve 6a izomerleri 5b ve 6b izomerlerine dönüşerek daha yüksek oranda singlet oksijen

üreteceklerdir. Bu da ışığın uygulanmadığı bölgedeki sağlıklı hücrelerin etkilenmemesini sağlayacaktır. Bu fotoduyarlıcıların kanser hücrelerine karşı *in vitro* aktivite testlerinin ileride yapılması planlanmaktadır.





## KAYNAKLAR

- [1] Turek P., Petit P., Andre J., Simon J., Even R., Boudjema B., Gillaud G., Maitrot M., (1987), "A new series of molecular semiconductors - phthalocyanine radicals", *Journal of The American Chemical Society*, 109 (17), 5119-5122.
- [2] Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D., Pecaut J., (2001), "Synthesis, structure, spectroscopic properties, and magnetic properties of an octakis(alkylthio)-substituted lutetium(III) bisphthalocyanine" *Inorganic Chemistry*, 40(18), 4793-4797.
- [3] Andre J.J., Holczer K., Petit P., Riou M.T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M., Simon J., (1985), "Electrical and magnetic-properties of thin-films and single-crystals of bis(Pc)lutetium" *The Journal of the Physical Chemistry Letters*, 115(4-5), 463-466.
- [4] Tuncel S., (2012), "Mesomorfik Alkoksi ve Alkiltiyo Sübstitüe Kurşun Ftalosiyanimler", *Doktoza Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*.
- [5] Braun A., Tcherniac, J., (1907), "Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40 (2), 2709-2714.
- [6] De Diesbach H., von der Weid E., (1927), "Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine", *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886-888.
- [7] Gregory P., (2000), "Industrial applications of phthalocyanines", *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, 4 (4), 432-437.
- [8] Linstead R. P., Lowe A. R., (1934), "Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine", *Journal of Chemical Society*, 1031-1033.
- [9] Linstead, R.P., (1934), "Phthalocyanines Part I: A new type of synthetic colouring matter", *Journal of Chemical Society*, 1016-1017.
- [10] Lever A. B. P., (1965), "The Phthalocyanines", *Advance Inorganic & Radio Chemistry*, 7 (27) 114.
- [11] Leznoff C.C., Lever A.B.P., (1989), "Phthalocyanines: Properties and Applications" 1st Edition, ISBN: 0-89573-753-1, VHC Publishers.
- [12] Leznoff C.C., Lever A.B.P., (1993), "Phthalocyanines: Properties and Applications" 2st Edition, ISBN: 1-56081-544-2, VHC Publishers.
- [13] Leznoff C.C., Lever A.B.P., (1993), "Phthalocyanines: Properties and Applications" 3st Edition, ISBN: 1-56081-638-4, VHC Publishers.

- [14] Leznoff C.C., Lever A.B.P., (1996), "Phthalocyanines: Properties and Applications" 4th Edition, ISBN: 1-56081-916-2, VHC Publishers.
- [15] Moser, F.H., Thomas, A.L., (1983), "The Phthalocyanines, Manufacture and Applications", 2st Edition, ISBN: 1-353-72, CRC Press.
- [16] Leznoff C.C., Hall T.W., (1982), "The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support", Tetrahedron Letter, 23 (30), 3023-3026.
- [17] McKeown N. B., Chambrier I., Cook, M. J., (1990), "Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines", Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 1. (4), 1169-1177.
- [18] Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K., ve, Yamada, A., (1993), "A simple synthesis of 4,5-disubstituted benzenes and octasubstituted phthalocyanines", Synthesis, 10 (2), 194-196.
- [19] Hanack M., Renz G., Strahle J., Schmid S., (1988), "(1,2-Naphthalocyaninato)iron(II) compounds with isocyanides as axial ligands. Crystal structure of an isomer of bis(cyclohexylisocyanide) (naphthalocyaninato)iron(II)", Chemische Berichte, 121 (8), 1479-1486.
- [20] Hanack M., Meng D., Beck A., Sommerauer M., Subramanian L. R., (1993), "Separation of structural isomers of tetra-tert-butylphthalocyaninatonicel(II)", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (1), 58-60.
- [21] Claessens C.G., Gonzalez-Rodriguez D., Torres, T., (2002), "Subphthalocyanines: singular nonlinear aromatic compounds-synthesis, reactivity, and physical properties", Chemical Review, 102 (3), 835-853.
- [22] Rauschnabel J., Hanack M., (1995), "New derivatives and homologues of subphthalocyanine", Tetrahedron Letter, 36 (10), 1629-1632.
- [23] Claessens C.G., Torres T., (2002), "Synthesis, separation and characterization of the topoisomers of fused bicyclic subphthalocyanine dimers", Angewandte Chemie International Edition, 41 (14), 2561-2565.
- [24] Elif Ç. K., (2010), "Yeni Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapide, İnce film Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- [25] Cammidge A.N., Cook M.J., Harrison K.J. Mc Keown N.B., (1991), "Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa(alkoxymethyl)phthalocyanines; a new series of discotic liquid crystals", Journal of Chemical Society, Perkin Transaction, (1), 3053-3058.

- [26] Sirlin C., Bosio L., Simon J., Ahsen V., Yılmaz E., Bekaroğlu Ö., (1987), "Annelide 25. ion channel containing mesophases-structural characteristics of condensed phases of crown-ether-substituted phthalocyanines", *Chemical Physical Letters*, (139), 362-364.
- [27] Young J.G., Onyebuagu W., (1990), "Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines", *Journal of Organic Chemistry*, 55 (7), 2155-2159.
- [28] Idelson E.M., (1967), "Thermostatic begulatob fob incubators", U.S.Patent, 961654.
- [29] Wöhrle D., (1983), "Polymer square-planar metal-chelates for science and industry - synthesis, properties and applications", *Advance Polymer Science*, 50 (21), 45-134.
- [30] Wöhrle D., Hundorf U., (1985), "Polymeric phthalocyanines and their precursors .6. synthesis and analytical characterization of some octasubstituted phthalocyanines", *Die Makromolekulare Chemie*, 186, 2177-2187.
- [31] Wöhrle D., (1972), "Polymer from nitriles", *Advance Polymer Science*, 10, 35-107.
- [32] Berlin A., Sherie A.I., (1971), "Synthesis and properties of polymeric phthalocyanines and their metal derivates", *Inorganic Macromol Review*, 1, 235-271.
- [33] Sarıışık, S., (2007), "Lineer Ftalosiyenin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi.
- [34] Gavrilov V.I., Tomilova L.G., Shelepin I.V., (1979), "Electrochromism of organic-compounds oxidation of cobalt and zinc phthalocyanine at solid electrodes", *Electrochemistry*, 15, 914-917.
- [35] Abououf A.A., Taha A.M., Saidhom M.B., (1973), "Spectrophotometric analysis of primary aliphatic-amines with dichlone", *Journal Pharmaceutical Sciences*, 62 (10) 1700-1702.
- [36] Robertson J. M., (1935), "An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds", *Journal of the Chemical Society*, 615-621.
- [37] Sharp J. H., Lardon M., (1968), Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine", *The Journal of Physical Chemistry*, 72 (9), 3230-3235.
- [38] McKeown N. B., (1998), "Phthalocyanines Materials: Synthesis, Structure and Function", ISBN: 0-521-49623-3, Cambridge University Press.

- [39] Kalz W., Homborg H., Küppers H., Kennedy B.J., Murray M.S., Naturforsch., Teil B, (1984), "Preparation and characterization of biscyanophthalocyaninatoferrates (III)", Naturforsch. B Chemical Science, 39, 1478-1485.
- [40] Keppeler U., Hanack M., (1986), "Monomere und überbrückte (Phthalocyaninato)eisen(II)-und -ruthenium(II)-Komplexe mit 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanbenzol (Me<sub>4</sub>dib) und 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-diisocyanbenzol (Cl<sub>4</sub>dib) als axiale Liganden", Chemische Berichte, 119 (11), 3363-3381.
- [41] Sommerauer M., Rager C., Hannack M., (1996), "Separation of 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-tetrasubstituted phthalocyanines with newly developed HPLC phases" Journal of American Chemical Society, 118 (42), 10085-10093.
- [42] Cook M. J., (1993), "Spectroscopy of New Materials", ISBN: 0 471 97423 4, John Wiley&Sons., England.
- [43] Balcı M., (2000), "Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi", ISBN: 975-7064-23-8, ODTÜ Yayıncılık.
- [44] Ulmann S., (1992) "Encyclopedia of Industrial Chemistry", Journal of Porphirin and Phthalocyanines, 5, 213.
- [45] Dominguez D. D., Snow A. W., Shirk J. S., Pong R. G. S., (2001) "Polyethyleneoxide-capped phthalocyanines: limiting phthalocyanine aggregation to dimer formation", Journal Porphyrins Phthalocyanines, 5, 582-592.
- [46] Dodsworth E. S., Lever A. B. P., Seymour P. Leznoff C. C., (1985) "Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines", Journal of Physical Chemistry, 89 (26), 5698-5705.
- [47] Koray A.R., Ahsen V., Bekaroğlu Ö., (1986) "Preparation of a novel, soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 24 (12), 932-933.
- [48] Monahan A.R., Brado J.A., De Luca A.F., (1972), "The Dimerization of a Copper(II) Phthalocyanine Dye in Carbon Tetrachloride and Benzene", The Journal of Physical Chemistry, 76 (3), 446-449.
- [49] Algın F., (2009), "Süstitüe Grup İçeren Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- [50] Thomas A.L., (1990)., "Phthalocyanine Research and Applications", ISBN: 0-8493-4624-2, CRC Press.
- [51] Durmuş M., (2004), "Yeni tip periferel ve non-periferel alkoksi süstitüe ftalosiyenin türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması" Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

- [52] Chen Y., Li R., Wang R., Ma P., Dong S., Gao Y., Li X., Jiang J., (2007), "Effect of Peripheral Hydrophobic Alkoxy Substitution on the Organic Field Effect Transistor Performance of Amphiphilic Tris(phthalocyaninato) Europium Triple-Decker Complexes, *Langmuir*", 23 (25), 12549-12554.
- [53] Guillon D., Weber, P., Skoulios, A., Piechocki, C., Simon J., (1985), "Columnar mesophases from metal and metal-free derivatives of phthalocyanine", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 130 (3-4) 223-229.
- [54] Henderson B.W., Dougherty T.J., (1984), "Porphyrin Localisation and Treatment of Tumours", Doiron D.R and Gomer C.J. eds., Liss A.L. (Inc.), New York.
- [55] Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A., (1965), "The exciton modal in molecular spectroscopy", *Pure and Applied Chemistry*, 11 (3-4), 371-392.
- [56] Emmelius M., Pawlowski G., Vollmann H.W., (1989), "Materials for optical data storage", *Angewante Chemie International Edition in English*, 28 (11), 1445-1471.
- [57] Gavrilov V.I., Tomilova L.G., Shelepin I.V., Luk'Yanets E.A., (1988), "Electrochromism of organic-compounds oxidation of cobalt and zinc phthalocyanine at solid electrodes", *Inorganic Chemistry*, 27 (7), 1287-1291.
- [58] Gupta H., Bedi R.K., Mahajan A., (2007), "Characterization of hot Wall grown silver phthalocyanine films", *Journal of Applied Physics*, 102 (7), 073502/1-073502/4.
- [59] Gutsche C.D., (1989), "Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes"; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.
- [60] Bohmer V., Vogt W., Harris S.J., Leonard R.G., Collins E.M., Deasy M., Anthony M., Owens M., (1990), "Selective Monohydrolysis of a Calix[4]arene Tetraethyl Ester with Trifluoroacetic Acid and its Inhibition by Na<sup>+</sup> Ion: Evidence for Hydronium Ion Complexat ion", *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 1, 2*, 431-432.
- [61] Asfari Z., Böhmer V., Harrowfield M. McB., Vicens J., (2001), "Calixarenes 2001", ISBN: 978-0-7923-6960-8 (Print) 978-0-306-47522-1 (Online), Kluwer, Academic Publishers.
- [62] Zinke A., Ziegler E., (1944), "Zur Kenntnis des Hartungs-prozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 77 (3-4), 264-272.
- [63] Gutsche C.D., Mukhkrishnan R., (1978), "Calixarenes.1. Analysis of the Product Mixtures Produce by the Base-Catalyzed Condensation of Formaldehyde with *p*-Substitued Phenols", *Journal of Organic Chemistry*, 43 (25), 4905-4906.

- [64] Gutsche C. D., Iqbal M., (1990), "p-tert-Butylcalix[4]arene", *Organic Synthesis*, 68, 234-237.
- [65] Dhawan B., Chen S.I., Gutsche C. D., (1987), "Calixarenes .19. Studies of The Formation of Calixarenes via Condensation of para-Alkylphenols and Formaldehyde", *Makromolekular Chemistry*, 188 (5), 921-950.
- [66] Gutsche C. D., Dhawan B., No K. H., Muthukrishnan R., (1981), "Calixarenes. 4. The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from p-tert-Butylphenol", *Journal of The American Chemical Society*, 103 (13), 3782-3792.
- [67] Gutsche C.D., Pagoria P.F., (1985), "Calixarenes. 16. Functionalized Calixarenes: Direct Substitution Route", *The Journal of Organic Chemistry*, 50 (26), 5795-5802.
- [68] Ghidini E., Ugozzoli F., Ungaro R., Harkema S., El-Fadl A.A., Reinhoudt D.N., (1990), "Complexation of alkali metal cations by conformationally rigid, stereoisomeric calix [4] arene crown ethers: A quantitative evaluation of preorganization", *Journal of the American Chemical Society*, 112 (19), 6979-6985.
- [69] Gutsche C.D. (1998), "Calixarenes Revisited", The Royal Society of Chemistry Cambridge. Texas Christian University, ISBN: 0-8-5404-502-3, USA.
- [70] Ungaro R., Pochini A., Andreotti G.D., (1984), *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2,189.
- [71] Shinkai S., Mori S., Tsubaki T., Sone T., Manabe O., (1984), "New Water-Soluble Host Molecules Derived From Calix[6]arene", *Tetrahedron Letters*, 25 (46), 5315-5318.
- [72] Shinkai S., Araki K., Tsubaki T., Arimura T., Manabe O., (1987), "New Syntheses of Calixarene-Para-Sulfonates and Para-Nitrocalixarenes", *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 1*, 2297-2299.
- [73] Shinkai S., Tsubaki T., Sone T., Manabe O., (1985), "A New Synthesis of Para-Nitrocalix[6]arene", *Tetrahedron Letters*, 26 (28), 3343-3344.
- [74] Almi M., Arduini A., Casnat A., Pochini A., Ungaro R., 1989, "Choloromethylation of Calixarenes and Synthesis of New Water Soluble Macrocyclic Hosts", *Tetrahedron*, 45 (7), 2177-2182.
- [75] Gutsche C. D., Alam I., (1988), "Calixarenes. 23. The Complexation and Catalytic Properties of Water Soluble Calixarenes", *Tetrahedron*, 44 (15), 4689-4694.

- [76] Tabakçı M., (2006),. “Toksik Anyon Ve Katyonların Kaliksarenler Kullanılarak Nanofiltrasyon ve Adsorpsiyon Teknikleriyle Giderilmesi”, Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi.
- [77] Erdemir S., 2011. “Bazı Kiral ve Akiral Kaliks[4,6]aren Bazlı Polimerlerin Sentezi ve Kolon Dolgu Maddesi Olarak Kullanılması”, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- [78] Asfari Z., Böhmer V., Harrowfield M.McB., Vicens J., (2001), “Calixarenes”, ISBN: 978-0-7923-6960-8 (Print) 978-0-306-47522-1 (Online), Kluwer, Academic Publishers.
- [79] Yılmaz A., Memon S., Yılmaz M., (2002) “Synthesis and study of allosteric effect on extraction behavior of novel calixarene-based dichrome anion receptors”, Tetrahedron, 58 (38), 7735-7740.
- [80] Gungor O., Shahabuddin M., Yılmaz M., (2005), “Synthesis of alkyl nitrile and alkyl benzonitrile derivatives of calix[4]arene and their polymer supported analogues: A comparative study in two-phase extraction systems”, Reactive and Functional Polymers, 63 (1), 1-9.
- [81] Erdemir S., Bahadır M., Yılmaz M., (2009) “Extraction of carcinogenic aromatic amines from aqueous solution using calix[n]arene derivatives as carrier”, Journal of Hazardous Materials, 168 (2-3), 1170-1176.
- [82] Demirel A., Doğan A., Canel E., Memon S., Yılmaz M., Kilic E., (2004), “Hydrogen ion-selective poly(vinyl chloride) membrane electrode based on a *p-tert*-butylcalix[4]arene-oxacrown-4”, Talanta, 62 (1), 123-129.
- [83] Oshima T., Inove K., Furusaki S., Goto M., (2003), “Liquid membrane of amino acids by calix[6]arene carboksilik acid derivativer”, Journal of Membrane Science, 217 (1-2), 87-97.
- [84] Gubbuk İ.H., Gungor O., (2014), “Transport of metylene blue through bulk liquid membrane containg calix[8]arene derivative”, Desalination and water treatment, 52 (28-30), 5575-5582.
- [85] Ng D. K. P., Dphila, Pui-Chi L., Stanley C. H., Leungb, Elaine Y .M., Chanb, Wing-Ping F., Wing-Hung K., “Photodynamic effects of a novel series of silicon(IV) phthalocyanines against human colon adenocarcinoma cells” Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, 4 (2007) 117—123.
- [86] Li Z., Lieberman M., (2001), “Axial Reactivity of Soluble Silicon (IV) Phthalocyanines”, Inorganic Chemistry, 40 (5), 932-939.
- [87] Çoşut, B., Yeşilot S., Durmuş D., Kılıç A., Ahsen V., (2010), “Synthesis and properties of axially-phenoxycyclotriphosphazanyl substituted silicon phthalocyanine”, Polyhedron, 29 (2), 675-682.

- [88] Miller J. D., Baron E.D., Scull H., Hsia A., Berlin J. C., McCormick T., Colussi V., Kenney M. E., Cooper K. D., Oleinick N. L. (2007), "Photodynamic therapy with the phthalocyanine photosensitizer Pc4: The case experience with preclinical mechanistic and early clinical–translational studies", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 224 (3), 290-299.
- [89] Mao J., Zhang Y., Zhu, J., Zhang C., Guo Z. (2008), "Molecular combo of photodynamic therapeutic agent silicon(IV) phthalocyanine and anticancer drug cisplatin", *Chemical Communications*, 908-910.
- [90] Kim K.N., Choi C.S., Kay K. (2005), "A novel phthalocyanine with two axial fullerene substituents", *Tetrahedron letters*, 46 (40), 6791-6795.
- [91] Kobayashi N., Furuya F., Yug G.C., Wakita H., Yokomizo M., Ishikawa N., (2002), "Synthesis and Characterization of Phthalocyanines with Direct Si-Si Linkages", *Chemistry - A European Journal*, 8 (6), 1474-1484.
- [92] Kleinwachter J., Hanack M., (1997), "Rotational Isomers in Stacked Macrocycles: Synthesis and Spectroscopic Properties of Peripherally Substituted ( $\mu$ -Oxo)bis(phthalocyaninatosilicon) Compounds", *Journal of the American Chemical Society*, 119 (44), 10684-10695.
- [93] Naumann K., Zon G., Mislw K., (1969), "The Use of Hexachlorodisilane as a Reducing Agent. Stereospecific Deoxygenation of Acyclic Phosphine Oxides", *Journal of the American Chemical Society*, 91 (25), 7012-7023.
- [94] Ranta J., Viljanen R., Lemmetyinen H., Efimov A., (2009), "A novel, one-pot method for the synthesis of dimeric and monomeric phthalocyanine silicon complexes from free-base phthalocyanines", *Dyes and Pigments*. 83 (3), 317–323.
- [95] Büyükekeşi S.I., (2014), "Işığa Duyarlı Yeni Silisyum Ftalosiyanınların Sentezi", *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*.
- [96] Ciliberto E., Doris K. A., Pietro W. J., Reisner G. M., Ellis D. E., Fragala I., Herbstein F. H., Ratner M. A., Marks T. J., (1984), "The pi-pi interactions and bandwidths in molecular metals. A chemical, structural, photoelectron spectroscopic, and Hartree-Fock-Slater study of monomeric and cofacially joined dimeric silicon phthalocyanines", *Journal of the American Chemical Society*, 106 (25), 7748-7761.
- [97] Ceyhan, T., Altındal A., Özkaya, A.R., Salih, B., Erbil M.K., Bekaroğlu. Ö., (2007), "Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of a novel ball-type hexanuclear metallophthalocyanine, bridged by calix[4]arenes substituted with four hexyl-thiometallophthalocyanines through nitro coupling", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 11 (9), 625-624.



- [98] Ceyhan T., Altındal A., Özkaya A.R., Erbil M.K., Bekaroğlu Ö., (2007), "Synthesis, characterization, and electrochemical, electrical and gas sensing properties of a novel *tert*-butylcalix[4]arene bridged bis double-decker lutetium(III) phthalocyanine", *Polyhedron*, 26 (1), 73-84.
- [99] Ceyhan, T., Altındal, A., Özkaya, A.R., Çelikkıçak, Ö., Salih, B., Erbil M.K., Bekaroğlu Ö. (2007), "Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc(II) phthalocyanines of ball and clamshell types", *Polyhedron*, 26 (15), 4239-4249.
- [100] Koca A., Ceyhan T., Erbil M.K., Özkaya A. R., Bekaroğlu Ö., (2007), "Electrochemistry and spectroelectrochemistry of *tert*-butylcalix[4]arene bridged bis double-decker lutetium(III)phthalocyanine, Lu<sub>2</sub>Pc<sub>4</sub> and dimeric lutetium(III)phthalocyanine, Lu<sub>2</sub>Pc<sub>4</sub>(OAC)<sub>2</sub>" *Chemical Physics*. 340 (1-3), 283-292.
- [101] O'Malley S., Schazmann B., Diamond D., Nolan K., (2007), "Preparation and sensor evaluation of a Pacman phthalocyanine", *Tetrahedron Letters*, 48 (51), 9003-9007.
- [102] O'Malley S., Alhashimy N., O'Mahony J., Kieran A., Pryce M., Nolan K., (2007), "The selective preparation of partial cone O-aryl calix[4]arene ethers from 1,3-dimethoxycalix[4]arene: a new platform for the preparation of non-aggregated dyes", *Tetrahedron Letters*, 48 (4), 681-684.
- [103] Bezzua C.G., Helliwell M., Kariukia B.M., Neil B., (2011), "Synthesis and crystal structure of a novel phthalocyanine- calixarene conjugate", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 15 (7-8), 686-690.
- [104] Bonnett R. (2000), "Chemical Aspects of Photodynamic Therapy" ISBN: 0854044744, Gordon and Breach Science Publishing.
- [105] Dolmans E. J. G. J., Fukumura, D., Jain, R. K., (2003), "Photodynamic therapy for cancer" *Nature Reviews Cancer*, 3 (5), 380-387.
- [106] Patrice T., (2003), "Photodynamic Therapy", *Comprehensive series in Photochemistry and Photobiology*, Volum 2. ISBN:978-1-78262-215-4, The Royal Society Chemistry.
- [107] Zorlu Y., (2010), "Solketal ve Gliserol Süstitüe Ftalosiyeninler" Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [108] Moor A.C.E., Ortel B., Hasan T., (2003), "Mechanism of Photodynamic Therapy", Sun Fung Offset Binding Co. Ltd., Hong Kong.
- [109] Wilson B., (2003), "Photodynamic Therapy: Technologies and Biophysical Techniques for PDT. ISBN: 978-0-85404-306-4, Published by The Royal Society of Chemistry.
- [110] Web 1, (2016) <http://www.dermatology.org/laser/eyesafety.html>.

- [111] Boyle R. W., Dolphin D., (1996), "Structure and Biodistribution Relationships of Photodynamic Sensitizers" *Photochemical and Photobiology*, 64 (3), 469-485.
- [112] Moan J., Peng, Q., (2003) "Sensitizers in Photodynamic Therapy, ISBN: 0-85404-306-3, Published by The Royal Society of Chemistry.
- [113] Chan W., Zuk M., Ben-Hur E., (1998), "Phthalocyanines, in photodynamic tumor therapy, 2nd and 3rd generation photosensitizers", ISBN: 90-56699-139-6, Harward Academic Publishers.
- [114] Ali H., van Lier J. E., (1999), "Metal complexes as photo-and radiosensitizers", *Chemical Review*, 99, 2379-2450.
- [115] Katrin K., Nihal A., Tracy C., David B., Hasan M., (2000), "Up-regulation of clusterin during phthalocyanine 4 photodynamic therapy-mediated apoptosis of tumor cells and ablation of mouse skin tumors", *Cancer Research*, 60, 5984-5987.
- [116] Phillips, D., (1995), "The photochemistry of sensitizers for photodynamic therapy", *Pure and Applied Chemistry*, 67 (1), 117-126.
- [117] Bonnett R., (1995), "Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy" *Chemical Society Reviews*, 24 (1), 19-33.
- [118] Allen C. M., Sharman W. M., van Lier J. E., (2001), "Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer", *Journal Porphyrins Phthalocyanines*, 5 (2), 161-169.
- [119] Atilla D., Saydan N., Durmuş M., Gürek A. G., Khan T., Rück A., Walt H., Nyokong T., Ahsen V., (2007), "Synthesis and photodynamic potential of tetra- and octa-triethyleneoxysulfonyl substituted zinc phthalocyanines", *Journal Photochemical and Photobiology A: Chemistry*, 186 (2-3), 298-307.
- [120] Ogunsipe A., Nyokong T., (2005), "Photophysical and photochemical studies of sulphonated non-transition metal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media", *Journal Photochemical and Photobiology A: Chemistry*, 173 (2), 211-220.
- [121] Kahl S. B., Li J., (1996), "Synthesis and characterization of a boronated metallophthalocyanine for boron neutron capture therapy", *Inorganic Chemistry*, 35 (13), 3878-3880.
- [122] Lowery M. K., Starshak A.J., John S.J., Esposito N., Krueger P. C., Kenney M. E., (1964), "Dicloro(phthalocyanino)silicon", *Inorganic Chemistry*, 4 (1), 128.
- [123] Gutche C. D., Iqbal M., Stewart D., (1986), "Calixarenes. 19. Synthesis Procedures for p-tert-Butylcalix[4]arene", *The Journal of Organic Chemistry*, 51 (5), 742-745.

- [124] Gutche C. D., Nam K. C., (1998), "Calixarenes. 22. Synthesis, Properties, and Metal Complexation of Aminocalixarenes. Journal of the American Chemical Society, 110 (18), 6153-6162.
- [125] Li Y., (2006), "Modeling Solvent Effects On Excitation Energies For Polyenes", Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi.
- [126] Gürol I., Durmuş M., Ahsen V., Nyokong T., (2007), "Synthesis, photophysical and photochemical properties of substituted zinc phthalocyanines". Dalton Transactions, 34, 3782-3791.
- [127] Ogunsipe A., Chen J. Y., Nyokong T. (2004), "Photophysical and photochemical studies of zinc(II) phthalocyanine derivatives effects of substituents and solvents", New Journal of Chemistry, 28 (7), 822-827.



## ÖZGEÇMİŞ

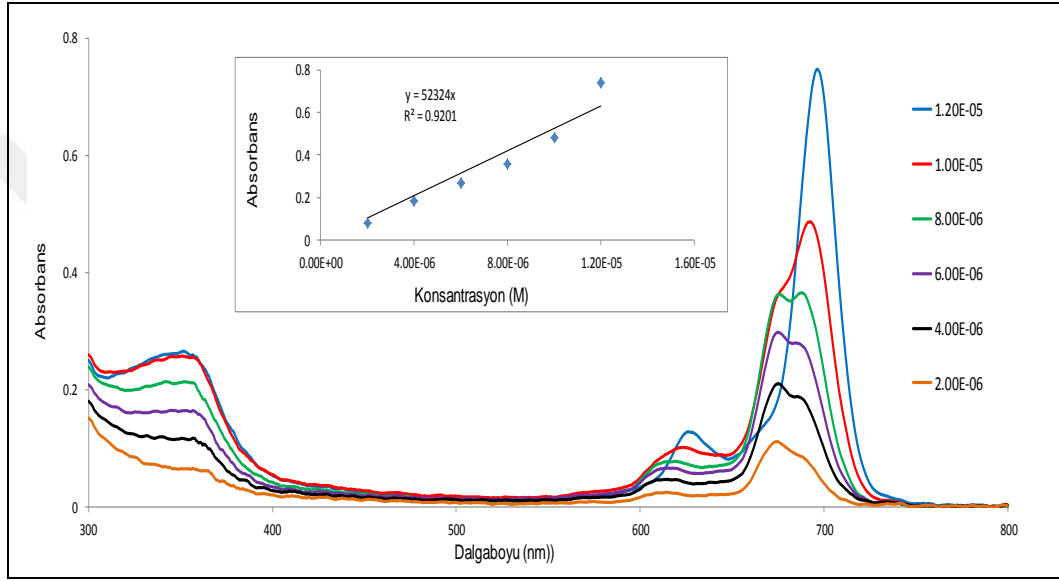
1978 yılında Ankara'da doğan Ömer GÜNGÖR, ilk, orta ve lise eğitimini Ankara'da tamamlamıştır. 2002 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. 2005 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalından yüksek lisans eğitimini tamamlamıştır. 2005 yılından itibaren Kocaeli Üniversitesi Hereke Ömer İsmet Uzunyol Meslek Yüksek Okulu Kimya ve Kimyasal İşleme Teknikleri Bölümünde öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır. 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora eğitimini tamamlamıştır. Ömer GÜNGÖR evli ve bir çocuk babasıdır.

## EKLER

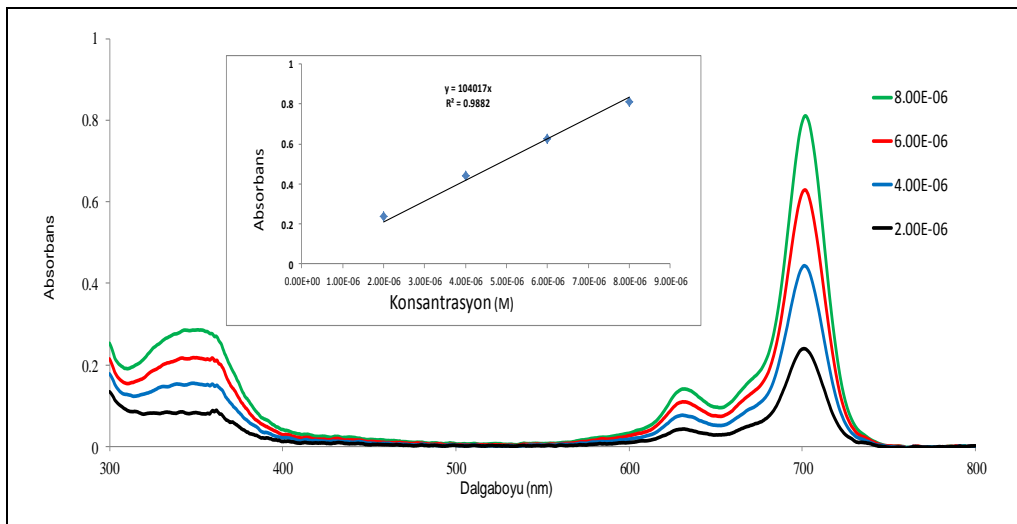
### Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Gungor O., Özpınar G.A., Durmuş M., Ahsen V., (2016), “Effect of “On/Off” molecular switching on the photophysical and photochemical properties of axially calixarene substituted activatable silicon(IV)phthalocyanine photosensitizers”, Dalton Transactions, 45, 7634-7641

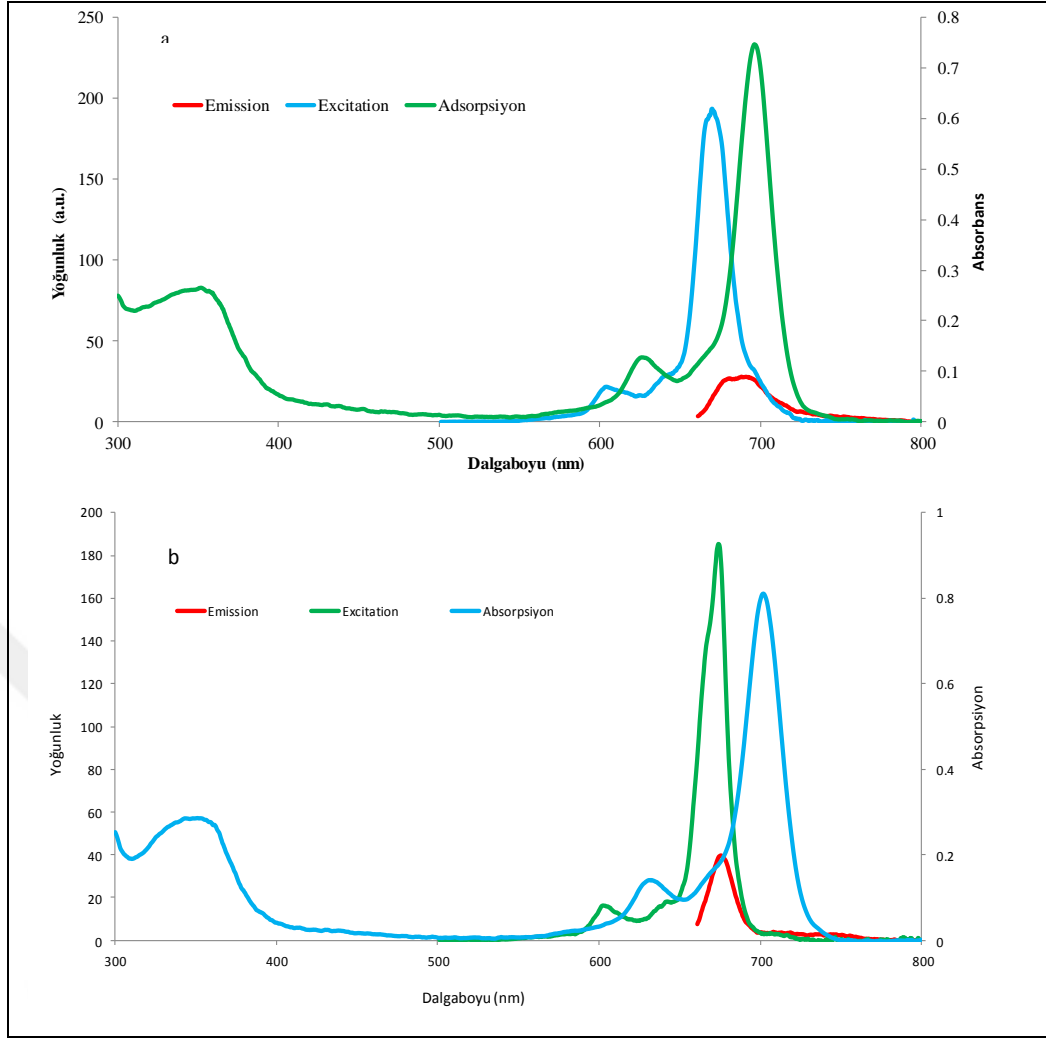
### Ek B: Spektrumlar



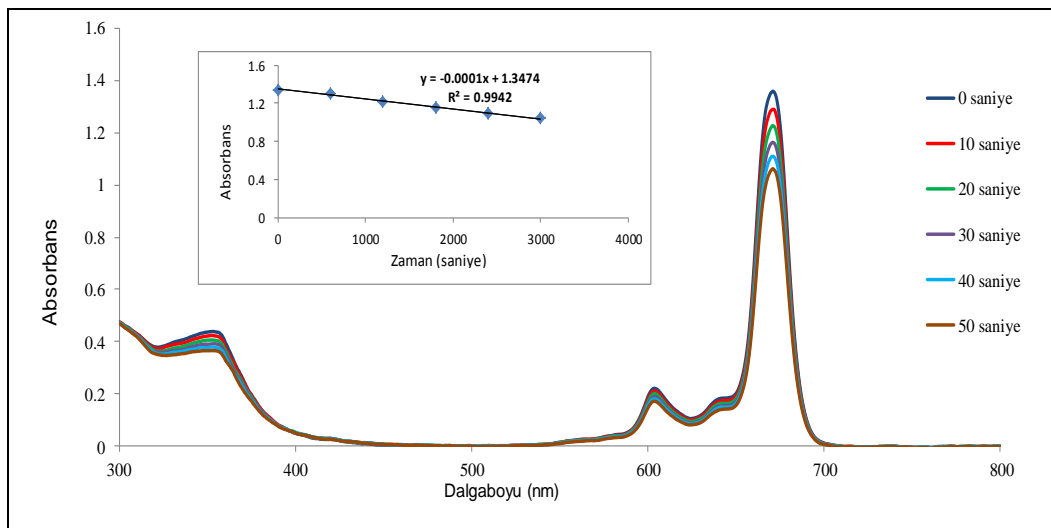
Şekil B1.1: 5a Bileşiğinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları.



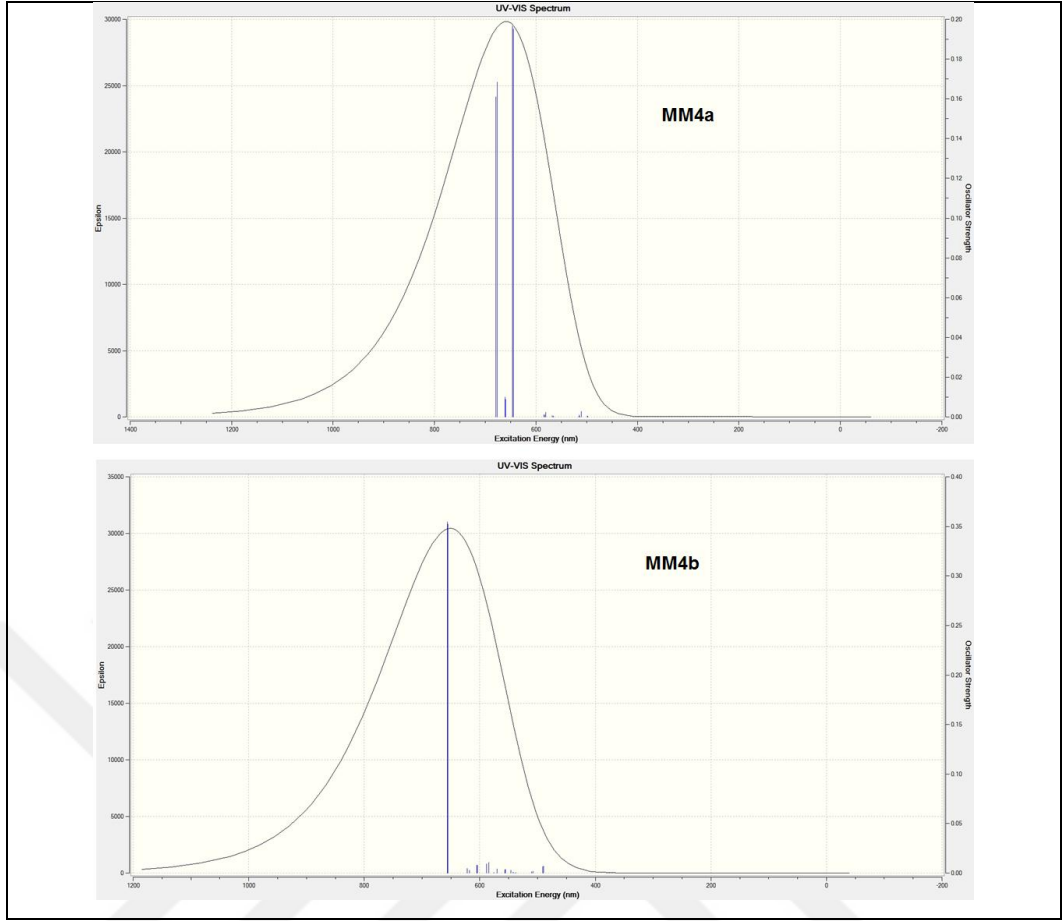
Şekil B1.2: 6a Bileşiğinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları.



Şekil B1.3: Silisyum ftalosiyenin bileşiklerinin DMSO içindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları. a) 5a ve b) 6a.



Şekil B1.4: 5a Bileşiğinin fotobozunma verimi ölçümleri sırasındaki UV-Vis. spektrumu değişimi.



Şekil B1.5: B3LYP/6-31G(d,p)// B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanan simüle elektronik absorpsiyon spektrumu.