

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**FOTOKATALİZÖR OLARAK KULLANILABİLECEK
BİR GRUP FTALOSİYANİN TÜREVİNİN
SENTEZLENMESİ VE FOTOKATALİTİK
İŞLEMLERDE KULLANILMALARI**

Özlem SEVEN

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Enerji Bilim Dalı 625.05.04

Sunuş Tarihi : 12 Aralık 2007

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Bircan DİNDAR

Bornova-İzmir

III

Özlem SEVEN tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak sunulan **“Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir Grup Ftalosiyanin Türevinin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik İşlemlerde Kullanılmaları”** başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 12/12/2007 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Yrd.Doç.Dr.Bircan DİNDAR

Raportör Üye : Prof. Dr. Sıddık İÇLİ

Üye : Prof. Dr. Levent ARTOK

Üye : Prof. Dr. Serap ALP

Üye : Prof. Dr. Sevil İRİŞLİ

ÖZET**FOTOKATALİZÖR OLARAK KULLANILABİLECEK BİR
GRUP FTALOSİYANİN TÜREVİNİN SENTEZLENMESİ VE
FOTOKATALİTİK İŞLEMLERDE KULLANILMALARI****SEVEN, Özlem****Doktora Tezi, Güneş Enerjisi Enstitüsü****Tez Yöneticisi: Yrd.Doç.Dr. Bircan DİNDAR****Aralık, 2007, 127 sayfa**

Metalsiz 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyanın, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyanın ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyanın türevleri mikrodalga yöntemi ve klasik yöntemle sentezlendi ve yapı tayinleri yapılarak, sonuçlar ve verimleri karşılaştırıldı. Mikrodalga yöntemi ile yapılan sentezlerde, 10 dak. gibi çok kısa sürede, klasik yöntemle 24 saatte elde edilen verimlerle yarışacak düzeydeki ürünler elde edildi. Simetrik Zn(II)- ve Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyanın, Zn(II)- ve Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyanın, Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyanın ve asimetrik Zn(II)-9(10),16(17),23(24)-tris[3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil]-2(3)-[4-karboksifenoksi]ftalosiyanın türevleri sentezlenerek, spektroskopik yöntemlerle yapıları tanımlandı, elementel analizleri yapıldı.

VI

Bu tezde ayrıca, iki adet Zn(II)-ftalosiyenin türevi (**ZnPc1** ve **ZnPc3**) ün fotodinamik aktiviteleri, gram negatif bakteri *E.coli* ve gram pozitif bakteri *S.aureus*’a karşı test edildi. ZnPc1 ve ZnPc3 bileşiklerinin singlet oksijen üretme kapasitelerinin varlığı, 1,3-difenil-iso-benzofuran (DPBF) ile ilişkili olarak saptandı.

Önemli bir başka sonuç, elde ettiğimiz ftalosiyenin türevlerinin, termal olarak 500 °C ye kadar, çözelti ortamlarında, ışığa karşı da oldukça dayanıklı bileşikler oldukları tespit edilmiştir. Bu özellik, bu tür bileşiklerin uygulama alanlarının daha geniş düşünülmesini sağlamaktadır.

Anahtar sözcükler: metallsiz ftalosiyenin, Zn ve Cu ftalosiyenin, asimetrik Zn ftalosiyenin, mikrodalga enerjisi, fotodinamik inaktivasyon, *E.coli*, *S.aureus*, ksenon lambası.

ABSTRACT

**THE SYNTHESIS OF A GROUP OF PHTHALOCYANINES
DERIVATIVES USED AS PHOTOCATALYST AND USE IN
PHOTOCATALYTIC TREATMENT**

SEVEN, Ozlem

PhD Thesis, Solar Energy Institute

Supervisor: Assistant.Prof.Dr.Bircan DINDAR

December, 2007, 127 pages

Synthesis of metal-free 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimethylphenoxy)phthalocyanine, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-buthylphenoxy)phthalocyanine and 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)phthalocyanine have been carried out by microwave irradiation and with conventional heating, and results was compared. Symmetrical Zn(II)- and Cu(II)- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimethylphenoxy)phthalocyanine, Zn(II)- and Cu(II)- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-buthylphenoxy)phthalocyanine and Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)phthalocyanine, and unsymmetrical Zn(II)-9(10),16(17),23(24)-tris[3,5-di-*tert*-buthyl-4-hydroxyphenyl]-2(3)-[4-carboxyphenoxy] derivatives were synthesized.

In this thesis, also the photodynamic activity of Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimethylphenoxy)phthalocyanine and Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)

VIII

phthalocyanine were tested against a gram negative bacteria *E.coli* and a gram positive bacteria *S.aureus*. Also, singlet oxygen generation capacities of ZnPc1 and ZnPc3 were studied. 1,3-diphenyl-iso-benzofuran was used as selective singlet oxygen trap.

Another important result of this thesis, the synthesized Pc derivatives are quite thermally stable until 500 °C. Also, ZnPc derivatives are photostable in solution.

Key words; *metal-free phthalocyanines, Zn and Cu phthalocyanines, unsymmetrical Zn phthalocyanine, microwave irradiation. Photodynamic inactivation, E.coli, S.aureus, xenon lamp.*

IX

TEŞEKKÜR

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi olarak yanımda olan annem Salihe SEVEN, babam Halis SEVEN, ağabeylerim Akın SEVEN ve Özkan SEVEN'e sonsuz teşekkür ederim.

Altı yıldır beraber çalıştığım tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Bircan DİNDAR'a, desteğini her zaman hissettiğim Sayın Prof.Dr.Siddık İÇLİ'ye, Tıp fakültesindeki çalışmalarım sırasında gerekli koşulların sağlanmasında kolaylık sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Feriha ÇİLLİ'ye, Sayın Doç. Dr. Şöhret AYDEMİR'e, ve Tıp Fakültesi, Mikrobiyoloji Laboratuvarı çalışanlarına, MALDI-TOF-MS analizlerinde yardımını esirgemeyen Sayın Dr. Teodor Silviu BALABAN'a ve Elementel analizlerde maddi destek sağlayan Sayın Prof. Dr. Sevil İRİŞLİ'ye, TGA analizlerinde yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Mehmet BALCAN'a ve Sayın Prof.Dr. Jale YANIK'a çok teşekkür ederim.

Tanıştığımız günden buyana yakın ilgi ve dostluklarını benden hiç esirgemeyen Dr. Gülşah TÜRKMEN'e, Dr. Hanife TOGAY'a, Dr.Özgül BİREL'e, Mine İNCE'ye ve ayrıca analizler sırasında desteğini gördüğüm Burak Gültekin, Çiğdem Şahin ve Mustafa Can'a ve diğer tüm arkadaşlarıma, Fotokimya grubu üyelerine ve Güneş Enerjisi Enstitüsü çalışanlarına teşekkür ederim.

Doktora çalışmam süresince maddi olarak destek veren TUBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VII
TEŞEKKÜR.....	IX
ÇİZELGELER DİZİNİ	XV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XVI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XXII
1. . GİRİŞ	1
1.1. Ftalosiyeninler.....	2
1.2. Ftalosiyeninlerin Keşfi	7
1.3. Adlandırma.....	8
1.4. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	9
1.5. Ftalosiyeninlerin Özellikleri.....	11
1.5.1. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri	12
1.5.2. Ftalosiyeninlerin Floresans Özellikleri	13
1.5.3. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri.....	13
1.5.4. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri	15
1.6. Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	15
1.6.1. Metal ve Metalsiz Simetrik ftalosiyeninlerin Sentezi	15
1.6.2. Asimetrik Süstitüe Ftalosiyeninlerin Seçici Sentezi	18
1.6.3. Mikrodalga Yöntemi ile Sentez.....	26
1.7. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri	27
1.8. Ftalosiyeninlerin Sentezinde Regioseçicilik	29
1.9. Fotodinamik Terapi (PDT).....	31
1.9.1. Moleküler oksijenin fotosensitize reaksiyonları.....	32

XII

1.9.2. Sensörler	36
1.9.3. Photoantimikrobial Terapi	40
1.9.4. Hedef Mikroorganizmaların Yapısı	43
2. KULLANILAN KİMYASAL VE CİHAZLAR.....	46
2.1. Kullanılan Kimyasallar	46
2.2. Kullanılan Cihazlar	46
3. DENEYSEL BÖLÜM.....	48
3.1. Ftalonitril Türevlerinin Sentezi.....	48
3.1.1. 4-Nitroftalonitril.....	48
3.1.2. 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril	50
3.1.3. 4-(4-tert-butilfenoksi)ftalonitril	51
3.1.4. 4-(3,5-di- <i>t</i> -butil-4-hidroksifenil)ftalonitril	51
3.1.5. 4-(karboksifenoksi)ftalonitril	52
3.2. Metalsiz Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi	54
3.2.1. Mikrodalga Yöntemi (a).....	55
3.2.2. Klasik Yöntem (b).....	57
3.3. Metalftalosiyanın Türevlerinin Sentezi	59
3.3.1. Simetrik Zn(II) Ftalosyaninlerin Sentezi.....	59
3.3.2. Simetrik Cu(II) Ftalosiyanınların Sentezi	62
3.3.3. Asimetrik Zn(II) Ftalosiyanın Sentezi	64
3.4. Fotodinamik İnaktivasyon Çalışması.....	65
3.4.1. Mikroorganizma Kültürleri.....	65
3.4.2. Ftalosiyanın Çözeltilerinin Hazırlanması.....	65
3.4.3. Fotokatalitik Reaksiyon Prosedürü	65
3.4.5. Singlet Oksijen Belirlenmesi.....	66
4. SONUÇLAR.....	68

XIII

4.1. Ftalonitril Türevlerine Ait Spektrumlar	68
4.1.1. 4-Nitroftalonitril	68
4.1.2. 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril.....	69
4.1.3. 4-(4- <i>tert</i> -butilfenoksi)ftalonitril	71
4.1.4. 4-(3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-hidroksifenil)ftalonitril.....	73
4.1.5. 4-(karboksifenoksi)ftalonitril	75
4.2. Metalsiz Ftalosiyenin Türevlerine Ait Spektrumlar.....	77
4.2.1. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5- dimetilfenoksi)ftalosiyenin (H ₂ Pc1)	77
4.2.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4- <i>tert</i> -butilfenoksi) ftalosiyenin (H ₂ Pc2).....	79
4.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di- <i>tert</i> -butil-4- hidroksifenil) ftalosiyenin (H ₂ Pc3).....	80
4.2.4. Metalsiz Ftalosiyeninlere Ait Sonuçlar	82
4.3. Metalftalosiyenin Türevlerine Ait Spektrumlar	86
4.3.1. Simetrik-Zn(II) ftalosiyenin Türevlerine Ait Spektrumlar	86
4.3.2. Simetrik-Cu(II) ftalosiyenin Türevlerine Ait Spektrumlar	92
4.3.3. Asimetrik-Zn(II) ftalosiyenin Türevlerine Ait Spektrumlar	94
4.3.4. Metalftalosiyeninlere Ait Sonuçlar	95
4.4. Fotoinaktivasyon Çalışması	99
4.4.1. Spektroskopik Çalışmalar	99
4.4.2. Mikrobiyolojik Çalışmalar.....	102
5. GENEL SONUÇLAR	109

XIV

KAYNAKLAR DİZİNİ.....	113
ÖZGEÇMİŞ.....	123

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa No</u>
4.1. Mikrodalga ve Klasik yöntemle metalsiz ftalosiyaninlerin sentezinin karşılaştırılması	83
4.2. Ftalosiyaninlerin elektronik spektrumları (1×10^{-6} M, CHCl_3).	85
4.3. Metalftalosiyanin Bileşiklerinin Elektronik Spektrumları (1×10^{-6} M CHCl_3)	98
4.4. Zn(II)ftalosiyanin Bileşiklerinin Elektronik Spektrumları (1×10^{-6} M, DMSO).	100
4.5. Fotoinaktivasyon denemelerinin özeti.	108

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa No</u>
1.1. Metalftalosiyenin ve metalsiz ftalosiyenin moleküler yapısı	3
1.2. Genel ftalosiyenin yapısı, benzenoid halkası üzerinde periferel ve periferel olmayan kısımlar	8
1.3. Ftalosiyenin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri	16
1.4. Endüstriyel olarak ftalik anhidritten ftalosiyenin sentezi	18
1.5. Endüstriyel olarak Ftalimidden ftalosiyenin sentezi.....	18
1.6. Asimetrik ftalosiyenin.....	20
1.7. Subftalosiyenin bileşiğinden halka genişletme reaksiyonu ile ftalosiyenin sentezi	22
1.8. Subftalosiyenin den ftalosiyenin sentezi sırasında olası ürün kombinasyonları.....	23
1.9. Polimer destekli seçici asimetrik ftalosiyenin sentezi	25
1.10. Tetra sübstitüe ftalosiyeninleri izomerleri	29
1.11. Jablonki Diagramı	33
1.12. Singlet oksijen üretim şeması	34
1.13. I. Tip ve II. Tip reaksiyonları	34
1.14. Çözelti içinde Oksijenin elektronik düzeyleri arasında ki geçişler	35
1.15. Porfirin Tipi Sensörlerin Temel Yapıları.....	40
1.16. Antimikrobial Fotodinamik Terapi Şeması	42
4.1. 4-Nitroftalonitril'e ait ¹ H NMR Spektrumu.....	68
4.2. 4-Nitroftalonitril'e ait ¹ H NMR Spektrumu (genişletilmiş).	69
4.3. 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril'e ait IR Spektrumu	70
4.4. 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril'e ait ¹ H NMR Spektrumu.....	70

XVII

4.5. 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril'e ait ¹ H NMR Spektrumu (genişletilmiş).....	71
4.6. 4-(4- <i>tert</i> -butilfenoksi)ftalonitril'e ait IR Spektrumu.....	72
4.7. 4-(4- <i>tert</i> -butilfenoksi)ftalonitril'e ait ¹ H NMR Spektrumu	72
4.8. 4-(4- <i>tert</i> -butilfenoksi)ftalonitril'e ait ¹ H NMR Spektrumu (genişletilmiş).....	73
4.9. 4-(3,5-di- <i>t</i> -butil-4-hidroksifenil)ftalonitril ait IR spektrumu	74
4.10. 4-(3,5-di- <i>t</i> -butil-4-hidroksifenil)ftalonitril ait ¹ H NMR Spektrumu	74
4.11. 4-(3,5-di- <i>t</i> -butil-4-hidroksifenil)ftalonitril ait ¹ H NMR Spektrumu (genişletilmiş).....	75
4.12. 4-(karboksifenoksi)ftalonitril bileşiğine ait IR Spektrumu	76
4.13. 4-(karboksifenoksi)ftalonitril bileşiğine ait ¹ H NMR Spektrumu..	76
4.14. 4-(karboksifenoksi)ftalonitril bileşiğine ait ¹ H NMR Spektrumu (genişletilmiş).....	77
4.15. Metalsiz 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi) ftalosiyanın bileşiğinin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu	77
4.16. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyanın bileşiğine ait IR spektrumu	78
4.17. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyanın'e ait MALDI-TOF-MS spektrumu.....	78
4.18. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4- <i>tert</i> -butilfenoksi) ftalosiyanın bileşiğinin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu.....	79
4.19. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4- <i>tert</i> -butilfenoksi) ftalosiyanın'e ait IR spektrumu.....	79

XVIII

4.20. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4- <i>tert</i> -butilfenoksi) ftalosiyenin ait MALDI-TOF-MS spektrumu	80
4.21. Metallsiz 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-hidroksifenil) ftalosiyenin bileşğinin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu	80
4.22. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-hidroksifenil) ftalosiyenin'e ait IR spektrumu.....	81
4.23. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-hidroksifenil) ftalosiyenin'e ait MALDI-TOF-MS spektrumu	81
4.24. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4- <i>tert</i> -butilfenoksi) ftalosiyenin (H ₂ Pc ₂) bileşğinin TGA eğrisi.....	85
4.25. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin bileşğinin kloroform içerisindeki absorpsiyon spektrumu	86
4.26. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi) ftalosiyenin'e IR spektrumu.....	86
4.27. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin bileşğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu.....	87
4.28. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi) ftalosiyenin'e ait TGA eğrisi.	87
4.29. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4- <i>tert</i> -butilfenoksi) ftalosiyenin bileşğinin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu.	88
4.30. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4- <i>tert</i> -butilfenoksi) ftalosiyenin bileşğine ait IR spektrumu	88

XIX

4.31. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin bileşğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu.....	89
4.32. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4- <i>tert</i> -butilfenoksi)ftalosiyenin bileşğine ait TGA eğrisi.	89
4.33. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin bileşğinin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu.....	90
4.34. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin bileşğine ait IR spektrumu.....	90
4.35. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin bileşğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu.....	91
4.36. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin bileşğine ait TGA eğrisi.	91
4.37. Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin bileşğinin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu.....	92
4.38. Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin'e ait IR spektrumu.....	92
4.39. Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4- <i>tert</i> -butilfenoksi)ftalosiyenin bileşğinin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu.	93
4.40. Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4- <i>tert</i> -butilfenoksi)ftalosiyenin'e ait IR spektrumu.	93

4.41. Zn(II)-9(10),16(17),23(24)-tris[3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-hidroksifenil]-2(3)-[4-karboksifenoksi]ftalosiyenin bileşiminin kloroform içerisindeki absorpsiyon spektrumu.....	94
4.42. Zn(II)-9(10),16(17),23(24)-tris[3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-hidroksifenil]-2(3)-[4-karboksifenoksi]ftalosiyenin bileşiminin IR spektrumu.	94
4.43. Zn(II)-9(10),16(17),23(24)-tris[3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-hidroksifenil]-2(3)-[4-karboksifenoksi]ftalosiyenin bileşiminin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	95
4.44. Zn (II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi) ftalosiyenin (ZnPc1) bileşiminin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumu.....	99
4.45. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin (ZnPc3) bileşiminin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumu.	100
4.46. Zn (II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi) ftalosiyenin (ZnPc1)'in ksenon lambası ile DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrum değişimi ($\Delta t = 4$ saat).....	101
4.47. Zn(II)- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin (ZnPc3)'in ksenon lambası ile DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrum değişimi ($\Delta t = 4$ saat).	101
4.48. Işık altında, <i>E.coli</i> üzerinde DMSO miktarının inaktivasyon etkisi. Başlangıç Bakteri konsantrasyonu 1×10^6 cfu/mL.....	103
4.49. Işık altında, <i>S. aureus</i> üzerinde DMSO miktarının inaktivasyon etkisi. Başlangıç bakteri konsantrasyonu 1×10^6 cfu/mL.....	103

4.50. 1,3-difenilisobenzofuran'ın ZnPc1 ve ZnPc2 varlığında ve ftalosyanin olmadan, Xe lambası altında DMSO içerisindeki absorbans (416 nm de) değişimi.....	104
4.51. 1,3-difenilisobenzofuran'ın ZnPc1 and ZnPc2 varlığında DMSO içerisindeki absorbans (416 nm de) değişimi; ilk 30 dakika karanlıkta, son 30 dakika ışık altında.....	105
4.52. Zn(II)- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di- <i>tert</i> -butil-4- hidroksifenil) ftalosiyenin (ZnPc3)'ün <i>E.coli</i> üzerindeki etkisi. Başlangıç bakteri konsantrasyonu 1×10^6 cfu/mL.....	106
4.53. Zn(II)- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di- <i>tert</i> -butil-4- hidroksifenil) ftalosiyenin (ZnPc3)'ün <i>S. aureus</i> üzerindeki etkisi. Başlangıç bakteri konsantrasyonu 1×10^6 cfu/mL.....	107

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Pc	Ftalosiyenin
MPc	Metaloftalosiyenin
ZnPc	Çinko ftalosiyenin
CuPc	Bakır ftalosiyenin
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyenin
AZnPc	Asimetrik çinko ftalosiyenin
SubPc	Subftalosiyenin
PDT	Fotodinamik Terapi (Photodynamic therapy)
UV-vis	Ultraviyole-görünür
¹ O ₂	Singlet oksijen
S	Sensor
HOMO	En yüksek seviyedeki dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük seviyedeki boş moleküler orbital
O ₂ ⁻	Süpeoksit
MALDI-TOF-MS	Matriks destekli lazer desorpsiyon iyonlaşmalı kütle spektrometresi
IR	İnfrared- Kırmızıötesi
¹ H NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
TGA	Termogravimetrik analiz
MW	Mikrodalga
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-1-ene

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
mL	Millilitre
Nm	Nanometre
µL	Mikrolitre
cfu/mL	Bakteri sayısı (colony forming unit)
G	Gram
Å	Angstrom

1. GİRİŞ

Son yıllarda mikrodalga yöntemi ile ftalosiyanin sentezi üzerine ilgi artmıştır ve bu konuda birçok çalışma bulunmaktadır. Mikrodalga yöntemi ile daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar gerçekleştirmek mümkündür. Bu nedenle bu tezde, metal içermeyen 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyanin, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyanin ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyanin türevleri mikrodalga yöntemi ve klasik yöntem ile sentezlenmiştir ve bu iki yöntemle elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan reaksiyon süresi bakımından mikrodalga yönteminin avantajlı olduğu, çünkü çok kısa sürede benzer verimler elde edildiği görülmüştür.

Ayrıca, simetrik Zn(II)- ve Cu(II)- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi) ftalosiyanin, Zn(II)- ve Cu(II)- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyanin, Zn(II)- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyanin ve asimetrik Zn(II)-9(10),16(17),23(24)-tris[3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil]-2(3)-[4-karboksifenoksi]ftalosiyanin türevleri klasik yöntemle sentezlenmiştir.

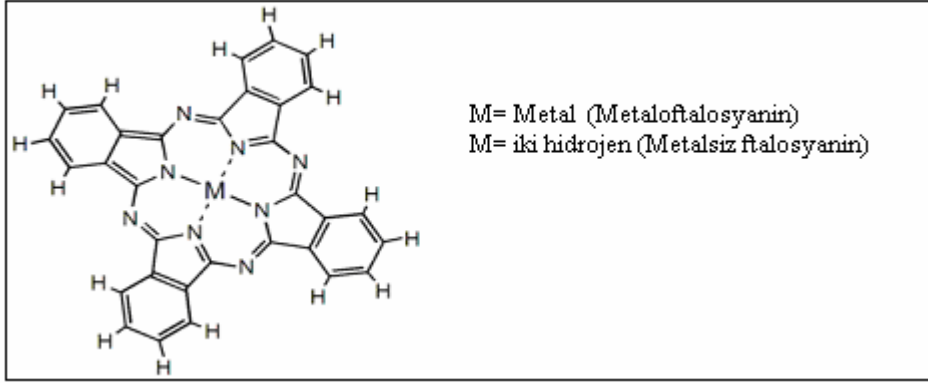
Bu tezin bir amacı da, fotodinamik terapide (PDT) kullanılabilecek ftalosiyanin bileşiklerini sentezlemek ve bunlardan bir kaçının fotodinamik aktivitelerini incelemektir. Fotodinamik terapide genellikle

Zn ve Al ftalosiyenin türevleri kullanılmaktadır. Bu nedenle sentez çalışmalarında Zn türevleri hedef olarak seçilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerden Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin ve Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin türevlerinin gram negatif bakteri *E.coli* ve gram pozitif bakteri *S.aureus*'a karşı fotodinamik aktivitesi, güneş ışığını temsil eden ksenon lambası altında test edilmiştir.

1.1.Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler dört isoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik, düzlemsel, makrohalkalı bileşiklerdir ve tetraazaporfirinlerin en iyi bilinen türevleridir. Genellikle kimyasal ve yüksek termal kararlılığa sahiptirler. Ftalosiyanin bileşiğinin genel formülü Şekil 1.1. de gösterilmektedir. Birçok element ftalosiyanin halkası oluşturabileceğinden çeşitli ftalosiyanin kompleksleri bulunmaktadır (de la Torre et al., 2000; Kobayashi et al., 1990; Kalkan et al., 2004). Molekülün sahip olduğu elektronik delokalizasyon, bileşiğe farklı özellikler kazandırır, böylece bu bileşiklerin, teknolojinin değişik alanlarında kullanımlarını arttırır.



Şekil 1.1. Metalftalosiyenin ve metalsiz ftalosiyenin moleküler yapısı

Merkez metal iyonu ve periferik süstitüentler gibi, iki farklı değişken sözkonusudur. Ftalosiyenin merkezine çok sayıda farklı metal iyonları yerleştirildiğinde, limitsiz sayıda ve türde yeni ürün elde etmek mümkündür (Gürek and Bekaroğlu, 1994).

Metalsiz ftalosiyenin, doğal porfirin halkasının sentetik analogu gibi düşünülebilir. Ftalosiyeninler, yapı olarak yeşil yaprakların pigmenti olan klorofil ya da kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır. Kuvvetli renk ve kararlılıkları doğal porfirin türevleri ile sentetik ftalosiyeninlerin arasındaki çarpıcı ortak noktalarıdır.

Literatürde ftalosiyeninler ile ilgili çok sayıda ve çeşitli uygulama alanları üzerine çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmektedir.

Basit monofonksiyonel süstitüentlerden başlayarak, taç eterler, tetraaza, diazadioksa, tetraaza- taç eter çift tabaka ve tetratiya makrohalkalar gibi çok kompleks yapılar, dış çevreden substitüe

ftalosiyanin (Pc) yapıları ortaya çıkmıştır. Taç eterlerin yanında, sübstitüent olarak uzun alkil ya da alkoksi grupları, ftalosiyanine sıvı kristal özelliği verir. Büyük hacimli sübstitüentler (uzun alkil zincirleri gibi), genel organik çözenlerde Pc lerin çözünürlüğünü artırır.

Çözünür taç eter (15-crown-5) substitüe- Cu(II)-ftalosiyaninler sentezlenip, karakterizasyonları spektroskopik yöntemlerle yapılmış ve periferel taç eter gruplarının, Pc lerin UV-görünür bölge absorpsiyonlarında önemli bir farklanma yaratmadığı ortaya konmuştur (Koray et al., 1986). IV-A Grubu metallerin (Pb gibi) tuzları ile veya metalsiz olarak taç eter içeren ftalosiyaninlerin sentezi yapılmış, daha sonra aksiyel pozisyonlardaki halojen (Cl- gibi) ligantları, hidroliz ile OH-ligantları ile yer değiştirmiştir. Sentezlenen bu hidroksi ftalosiyaninlerle de polimerik yapılar oluşturulmuştur. Ayrıca çalışmada elde edilen IV-A grubu metal ftalosiyaninlerin termal kararlılıkları, ilgili geçiş metal ftalosiyaninlerle karşılaştırılmıştır ve 290-440°C arasında değişen sıcaklıklara kadar dayanıklı oldukları tespit edilmiştir (Ahsen et al., 1988).

T. Kudo ve arkadaşları, 2,9,16,23-tetra(2,6-dimetilfenoksi)metal ftalosiyanin (M: Cu,Co,Ni) türevlerini sentezleyerek, bu bileşiklerin gaz sensörü özelliklerini incelemişlerdir (1999).

Bir diğer çalışmada, oktakis(alkoksimetil)kobalt ftalosiyanin (Alkoksi: C:1-8) türevleri sentezlenip, bu bileşiklerin indirgenme-yükseltgenme özelliklerini araştırılmıştır. Kobalt ftalosiyaninlerin elektron transfer özelliklerinin, sübstitüentlerin türüne, sayısına ve ftalosiyanin halkasının, merkez metal atomu ile etkileşimine bağlıdır,

teoremini ispatlamışlardır. Merkez metal atomunun, porfirazin halkasının konjuge π -elektron sistemi ile etkileştiğini ortaya koymuşlardır (Sakamoto et al. 1999).

K. Kasuga ve grubu, araştırmalarında, değişik metal- Pc leri katalizör olarak kullanarak fotodegradasyon çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Tetra-*t*-butilftalosiyinin, Zn(II), Mg(II), Al(III), Co(II), kompleksleri kullanılarak, triklorofenol (TCP)'nin fotodegradasyonu incelenmiştir. Denemeler sonucunda Co(II) lı kompleksinin etkili olmadığı görülmüş. Literatüre de bağlı olarak, bunun sebebinin, kobaltlı kompleksinin, fotoinaktif olması gösterilmiştir (2000).

Fotodinamik terapide (PDT) fotosensör olarak ftalosiyaninlerin uygulanması için, Q bandının kırmızıya kayması istenir. PDT sırasında yaygın olarak inanılan, fotosensör triplet halde uyarılır ve sonra temel halde triplet oksijene (O_2) enerji transferi olur ve uyarılmış hal singlet oksijen elde edilir. Singlet oksijen $O_2 (^1\Delta_g)$ türlerinin PDT de en önemli ajan olduğuna inanılır. Böylece, Pc molekülünün singlet oksijen üretebilirliği, Pc ye olan ilgiyi arttırmıştır (Ogunsipe et al., 2004).

Metal ftalosiyanin kompleksleri (MPcs), güneş spektrumunda görünür bölgenin daha uzun dalga boylarında şiddetli absorpsiyon bandı verir. Fotodinamik terapi ve suyun fotoindirgenmesi için güçlü sensörler olduğunu belirtmişlerdir (Kasuga et al., 2003).

Kassab ve arkadaşları, 680 nm de absorpsiyon yapan, Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24) -tetrakis(4-oksi-*N*-metilpiperidinil)ftalosiyanin

bileşimini sentezlemiş ve bu bileşiği fotodinamik terapi ajanı olarak incelemişlerdir. Model biyolojik maddelere (N-asetil-L-triptofan amid) karşı güçlü fotosensör aktivitesi gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Ftalosiyeninler, hedef tümör için iyi seçiciliğe sahiptirler. Yüksek fotosensör aktivitesi ve absorbans şiddetlerinin kırmızı bölgede çıkmalarından dolayı, fototerapik ajanlar olarak çoğunlukla tercih edilirler. Zn(II)- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-oksi-N-metil piperidinil)ftalosiyenin bileşiğinin, aromatik tetraazaizindol makrohalka varlığından dolayı yüksek derecede hidrofobik olduğunu, sulu ortamda çözünmediğini, fakat organik çözenlerde etkili bir biçimde çözündüğünü kanıtlamışlardır (2001).

Lacey ve Philips, anyonik fotosensör alüminyum ftalosiyenin disülfonat türevinin (AlPcS₂) *E-coli* üzerindeki öldürücü etkisini, laser ve LED ışığı kullanarak araştırmışlardır ve bu bileşiğin *E-coli* üzerinde öldürücü etkisi olduğunu saptamışlardır (2001).

Cosimelli ve grubu, çeşitli asimetrik [Zn- 2,6(7),10(11),14(15) – tetrakis[4-(hidroksimetil)fenoksi]ftalosiyenin, Zn(II)-1,5(8), 9(12),13(16)– tetrakis[4-(hidroksimetil) fenoksi]ftalosiyenin, Zn(II)-1-[4-(hidroksimetil) fenoksi]ftalosiyenin türevlerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin, aynı zamanda, antimikrobial özellikleri incelemiş ve sonuçta Zn(II)-1-[4-(hidroksimetil) fenoksi]ftalosiyenin bileşiğinin % 70 hücre inaktivasyonuna sebep olduğu tespit etmişlerdir (2003).

Scalise ve Durantini, katyonik Zn(II)- N-metilpridiloksi ftalosiyenin ve yüksüz Zn(II)-pridiloksiftalosiyenin bileşiklerinin, *E-coli* üzerindeki aktivitesini incelemiş ve karşılaştırmışlardır. Katyonik

türevin, yüksüz türeve göre yüksek inaktivasyon etkisi gösterdiğini rapor etmişlerdir (2005).

Bir başka çalışmada ise, 1,3-bis(dimetilamino)-2-propoksi grup taşıyan mono süstitüe Zn(II)-ftalosiyenin türevi sentezlenmiş ve bu bileşiğin, laboratuvar koşullarında (*in vitro*) HT29 insan kanser hücresine karşı yüksek fotodinamik etkisi olduğu saptanmıştır (Lo et al., 2007).

1.2.Ftalosiyaninlerin Keşfi

Renk kimyasındaki en iyi keşif olmayı elinde bulunduran ftalosiyaninler, ilk olarak 1907'de Londra'da South Metropolitan Gas Company'de araştırmacı olan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından, ftalimid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta *o*-siyanobenzamid ürettikleri bir anda çözünür olmayan mavi bir madde olarak tesadüfen elde edilmiştir (Gregory, 2000).

1927'de Londra'da, H. de Diesbach ve E. Von der Wied, *o*-dibromobenzenle bakırsiyanür'ü tepkimeye sokup, benzenin nitrillerini yapmaya çalıştıkları bir anda mavi bir ürün elde ederler. 1928'de Scottish Dyes şirketinin tesislerinde, ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretildiği bir sırada tepkime ortamında mavi-yeşil bir maddenin ortaya çıktığı görülür. Anlaşılmıştır ki bu madde, reaktörün cam astarında bulunan çatlaktan sızan ftalimidin, reaktörün demir gövdesiyle girdiği tepkime sonucu oluşmuştur (Gregory, 2000).

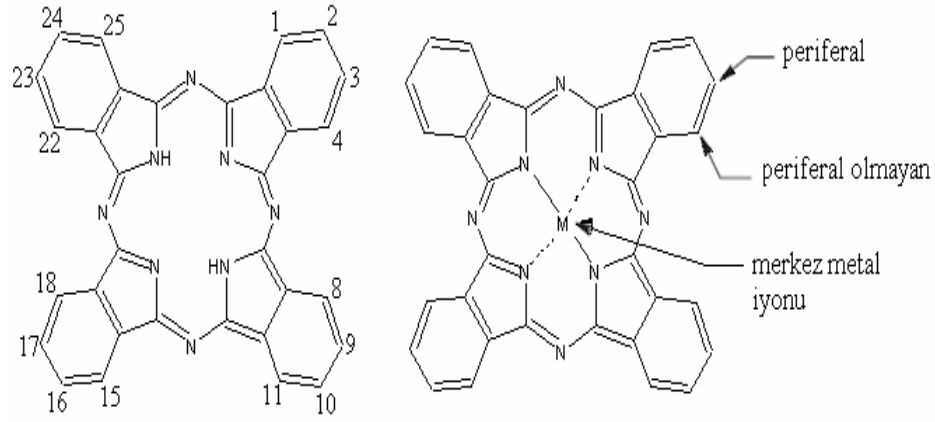
Bütünüyle rastlantısal olarak ortaya çıkan bu madde sonradan "ftalosiyanin" olarak adlandırılır. Linstead'ın incelemeleri ve Robertson'un x-ışını çalışmaları sonucu ftalosiyaninlerin yapısı

aydınlatılmıştır. 1934 yılından itibaren ticarî üretimine başlanmıştır (Sarig l, 1990; Gregory, 2000; Yılmaz, 2006; Ince, 2006).

1.3.Adlandırma

Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin”, “di-hidrojen ftalosiyanin” (H_2Pc) ya da yalnız “ftalosiyanin” (Pc) olarak adlandırılırlar.

Metal ftalosiyaninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır ($ZnPc$ gibi). Ftalosiyanin halkasındaki kabul edilmiş numaralama sistemi şekil 1.2’de gösterilmektedir. Dört benzo  nitesi üzerinden makrohalkalı sübstitüsyon için 16 konum bulunur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları, çevresel “p” (peripheral) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np”(non-peripheral) konumlar olarak adlandırılır.



şekil 1.2. Genel ftalosiyanin yapısı, benzenoid halkası üzerinde periferal ve periferal olmayan kısımlar (Sayın, 1992; Cammidge et al., 2005).

1.4.Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Suprasüpermoleküller sınıfından sayılan bu maddeler çok koyu yeşil ve mavi renkleri ve her türlü kimyasal ve fiziksel dış etkenlere karşı sağlamlığı ile pigment ve boyar madde olarak kullanılmaları yanı sıra yüksek teknolojide tıptan elektronik sanayine kadar çok geniş bir alanda kullanım imkanı oluşturmaktadır.

Ftalosiyeninler geleneksel olarak boya ve pigment olarak kullanılırlar (Kalkan et al., 2004). Ftalosiyenin türevlerinin gösterdiği fotofiziksel özellikler, elektron transfer yeteneği ve yükseltgenme-indirgenme yetenekleri nedeniyle, optik veri kaydedici sistemlerde elektronik araçlarda, fotovoltaiik hücrelerde, yakıt hücrelerinde, elektrokromik göstergelerde ve elektrofotografi uygulamalarında kullanılır. Ayrıca, non-lineer optik ve optik limiting aletlerde uygulamalar için umut verici materyallerdir (de la Torre et al., 2000, Kobayashi, 1990). Bu fotofiziksel özellikleri, ligant üzerindeki süstitüentlerin özelliği (elektron verici ya da elektron çekici) ve ligandın merkezindeki metal iyonu özelliği etkiler.

Sentez sonrası saflaştırma aşamalarında ve ayrıca değişik özelliklerinin araştırılmasında, ftalosiyeninlerin çözünlülüğü çok önemlidir. Makarohalkanın periferik pozisyonundaki dallanmış ya da uzun zincirli gruplarla uygun süstitüsyonla bu bileşikleri genel organik çözenlerde çözümlü yapılabilir. Böylece uygun kullanım alanları artar (Kalkan et al., 2004).

Yukarıda sayılan özellikleri yanında katalizör olarak, fotoiletken materyaller, gaz sensörler (Kudo et al., 1999), fotodinamik kanser tedavisinde sensör, sıvı kristal (Snow et al., 2000), Langmiur Blodgett filmlerde (Liu et al., 1998), ince filmler de (ya da güneş pilleri) (Nazeeruddin et al., 1999), optik kayıt araçlarında, elektroluminesans materyal olarak, potansiyel optik boyalar gibi kullanım alanları da mevcuttur.

Metal ftalosiyanimler bağlanan metale göre değişik özellikler göstermektedirler.

Al ve Zn ftalosiyanimler enerji transferi ile triplet oksijeni singlet oksijene dönüştürmekte çok etkili fotosensörlerdir. Metal ftalosiyanim sülfonatları, petrol içerisindeki merkaptan ve diğer kükürtlü bileşiklerin havada yükseltgenme reaksiyonlarında, atık sulardaki kükürtlü bileşiklerin tasviyesinde katalizör olarak kullanılır.

Demir, bakır, nikel, kobalt, palladyum ftalosiyanimler, hidrokarbonların yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak, kobalt, demir ve vanadyum ftalosiyanimler yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılır.

Metalsiz, sodyum, demir, kobalt, nikel, platin ftalosiyanimler hidrojenleme katalizörü olarak, bakır ftalosiyanim ise diklorotitanyum ftalosiyanim polimerizasyon katalizörü olarak kullanılır.

Ftalosiyanimler renk verici özellikleri nedeniyle alüminyum renklendirilmesinde, pigment olarak ise PVC, epoksi reçine, PET, plastik

ve yanmaz plastik malzemesinin renklendirilmesinde, matbaa mürekkebi yapımında, tekstil boyalarında kağıt, sabun, deterjan, çimento renklendirilmesinde ve indikatör yapımında kullanılırlar.

Ftalosiyaninler 648-313 °C (1200-600 °F) arasında sıcaklıklarda çok iyi kayganlaştırıcı özelliklere sahip olduğundan, otomobil jeneratörleri ile mıknatıslar arasında yağ olarak kullanılırlar. Silikon ve metalsiz ftalosiyanin karışımı maddeler yağlayıcı olarak kullanılırlar. Penta eritrol esterleri ve bakır ftalosiyanin karışımı ile hazırlanan gres yağlarının yüksek sıcaklık ve neme karşı dirençli oldukları ve iyi bir mekanik kararlılık gösterdikleri kanıtlanmıştır.

Ftalosiyaninler tıp alanındaki uygulamaları da önemlidir. Ftalosiyanin sodyum sülfonatları, kanser hücrelerini boyayarak işaretlemeye kullanılır. Bakır ftalosiyaninler, askorbik asit ile birlikte kullanılarak sterilizasyonun tamamlandığını gösteren bir indikatör hazırlanır (Sarıgül, 1990).

1.5.Ftalosiyaninlerin Özellikleri

Ftalosiyanin makrohalkası 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrohalkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır. İki değerlikli metal ftalosiyaninler, Zn, Cu, Ni, Pt vb. düzlemsel yapıdadırlar. Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanin kompleksleri metal iyonunun eksenel süstitüsyonları nedeniyle düzlemsel olmayıp metal iyonunun koordinasyon durumuna göre farklı geometrik yapılar oluştururlar (Yılmaz, 2006).

Kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metal içeren ftalosiyanın kararlılığı ise ancak metal iyonu çapının, ftalosiyanın boşluk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanın molekülünün boşluk çapı olan $1.35 \text{ \AA}$ dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılabilir (Yılmaz, 2006).

Kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Havada $400-500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ den önce bozunmazlar. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat, seryum tuzları ve HNO_3) etkisiyle ftalik asit ve ftalimide parçalanarak makrohalka bozunmasına uğrarlar (Yılmaz, 2006).

1.5.1. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri

Ftalosiyanın π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis bölgede farklı absorpsiyon bandları verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV-Vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri $600-750 \text{ nm}$ aralığında görülmektedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ftalosiyanın metal veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyanın eşit çift bant verirken, metal ftalosiyanın tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Bunun nedeni, metal ftalosiyanın metalsiz ftalosiyana geçişte simetrisinin azalması (D_{4h} dan D_{2h} geçişi söz konusu) ve LUMO da dejenerasyonun oluşması ile açıklanabilir. Metal ftalosiyanın Q bandı $650-750 \text{ nm}$ de tek bir bant olarak gözlenir ve bu da HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişine tekabül eder. Q bandındaki

pikler metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilirler (Yılmaz, 2006).

Ftalosiyeninler UV-Vis spektrumlarında 300-400 nm civarında karakteristik Soret bandları (B Bandı) yine $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

1.5.2. Ftalosiyeninlerin Floresans Özellikleri

Merkez metal iyonunun türü porfirazin türevlerinin fotofiziksel özelliklerini etkilemektedir (Freyer et al., 2004). Paramanyetik metal iyonu içeren ftalosiyeninler çok hızlı ışımasız deaktivasyon ve sistemler arası geçiş gösterir ve bu bileşikler floresans göstermezler (Freyer et.al., 2004), diamanyetik metal iyonu içeren ftalosiyeninler ise gösterirler. Bununla birlikte, floresans özelliği, halka büyüklüğünden de çok etkilenmektedir, merkez metal iyonu diamanyetik özellikte olan süstitüe palladyum ftalosiyeninler de çok kısa floresans ömrü görülmüştür.

Bir çok çalışmada, ftalosiyeninlerde violet emisyon gözleendiği belirtilmektedir. Bunun için değişik ftalosiyenin türevleri (ZnTSPc ve α -H₂Pc(OBu)₈) üzerinde çalışma yapılmış ve yalnızca Q bandın uzun dalga boyunda uyarıldığı zaman floresans gözlenmediğini fakat B bandında uyarıldığında görünür bölgede emisyon verdiği belirtilmiştir (Tokumaru, 2001).

1.5.3. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri

Süstitüe grup içermeyen ftalosiyeninlerin genel organik çözenlerde çözünürlükleri azdır. Ftalosiyeninlerin organik

çözgenlerdeki çözünürlüğü, makrohalkanın çevresel pozisyonlarına uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplar sübstitüe edilerek veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenerek arttırılabilir (Yılmaz, 2006). Bu sübstitüentler makrohalkalı yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve onların çözünmelerini sağlar.

Sübstitüe olmamış metal ftalosiyeninler genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki çeşittirler. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metalleri (Na, Li, K, Ca, Ba) içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Buna rağmen, kovalent türde olanlar (alkali ve toprak alkali metallerin dışındaki metal atomlarını içerenler) bazı organik çözücülerde (kloronaftalen ve kinolin gibi) çözünürler (Sarıgül, 1990, Yılmaz, 2006).

Genelde tetra ve okta sübstitüe ftalosiyeninler araştırıldığında tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin okta sübstitüe benzerlerine göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür (Yılmaz, 2006). Bu davranışın başlıca nedeni tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri ve simetrik okta sübstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrikli izomerler makrohalkanın periferik sübstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Genel olarak, çözünürlükleri yüksek olan ftalosiyeninlerin endüstriyel alanda kullanılabilirlikleri daha kolay ve ekonomik olduğundan, çözünür ftalosiyeninlerin ticarî değerleri daha fazladır.

1.5.4.Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyeninler kendi yapısal özelliklerinden, çözündükleri çözünenin özelliğinden ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. Bu olay agregasyon olarak tanımlanır. Ftalosiyeninlerin agregasyonuna bir çok faktör etki eder, örneğin; metal ftalosiyeninler metalsiz ftalosiyeninlerden daha çok agregasyon eğilimine sahiptirler. Bazı metallerin agregasyon sıralaması $Cu > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$ şeklindedir.

Agregasyonda çözünenin etkisi oldukça fazladır. Kullanılan çözünenin polar karakteri arttıkça agregasyon artar. Polar çözünenler kullanılarak alınan UV-Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyeninlerin 675 nm deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm deki piklerin şiddeti ve yayvanlığı artar. Apolar çözünenler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir (Yılmaz, 2006).

1.6.Ftalosiyeninlerin Sentezi

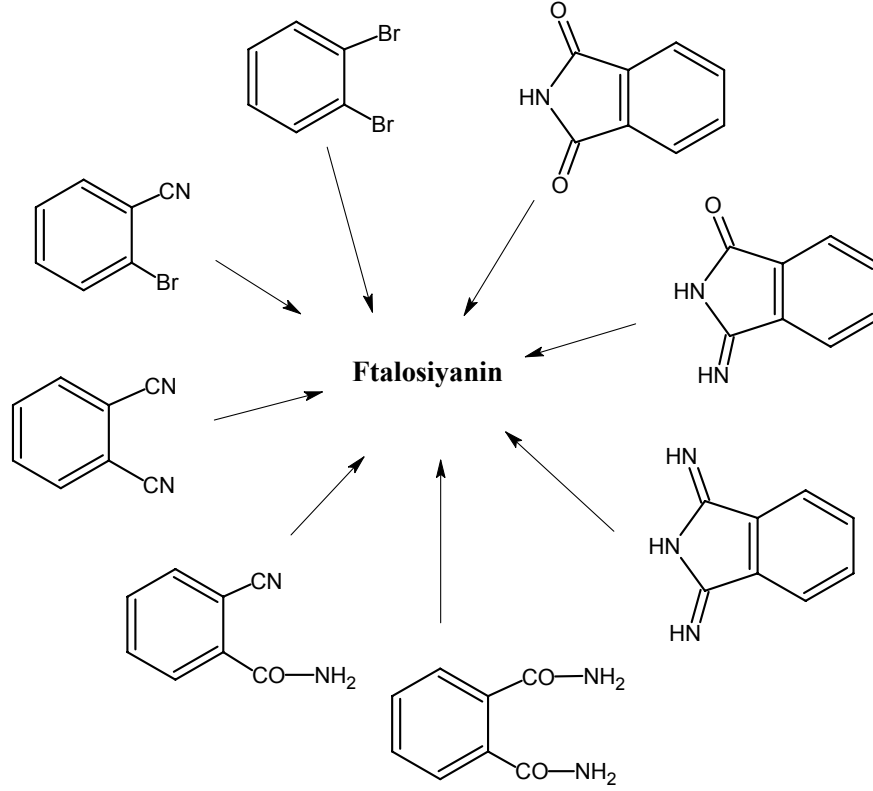
1.6.1.Metal ve Metalsiz Simetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi

Metal ftalosiyeninlerin başlıca sentez metotları aşağıda belirtilmiştir (Sarıgül, 1990)

- 1) Ftalonitrilin bir metal veya metal tuzu ile reaksiyonundan,
- 2) Ftalik anhidrit, ftalik asit ya da ftalimid'in üre, metal tuzları ve bir bakır katalizör ile reaksiyonundan,
- 3) *o*-siyano benzamid'in bir metal ile reaksiyonundan,

4)1,3-diiminoizoidindolin'in hidrofilik çözücü içerisinde, bir metal tuzu ile olan reaksiyonundan elde edilir.

Ayrıca ftalosiyanın sentezinde kullanılan diğer başlangıç maddeleri şekilde gösterilmektedir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Ftalosiyanınların sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri

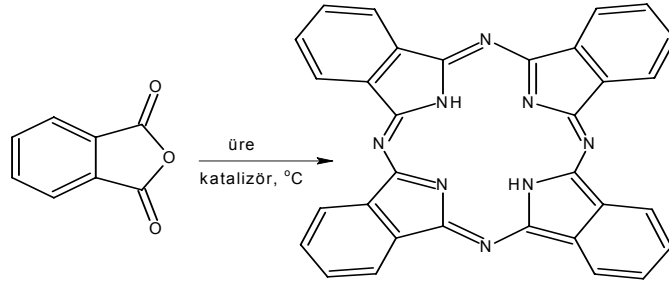
Metalsiz ftalosiyanınları elde etmek için genel bir metot, sodyum ya da lityum alkoksit ile ftalonitrilin muamele edilmesiyle olur. Uygun alkali metaller, bir mineral asit ile sonradan çıkarılarak metalsiz ftalosiyanın elde edilebilir (Torres, 2000).

Ftalosiyaniler için sentetik metotlar oldukça iyi yerleşmiştir. Bazı tipik prosedürler, DBU ya da lityum metali ile alkol içinde muamele edilmesini (asidik işlem takip eder) ve amonyak atmosferi altında *N,N*-dimetiletanol amin içinde reaksiyonunu içermektedir (Lee and Ng, 2000). Bazik olmayan koşullar altında metalsiz ftalosiyanin hazırlanması son derece nadirdir. Lee ve Ng, yükseltgeyici ajan olarak bir seryum (III) tuzu kullanılarak, bu sınıf makro halkalı bileşenlere yeni ve genel bir yaklaşım getirmişlerdir (2000). Metalsiz ftalosiyaninler, çeşitli metalftalosiyaninler için başlangıç maddesi olarak kullanılabilirler.

Endüstriyel olarak ftalosiyaninler iki yoldan sentezlenirler; (Gregory, 2000)

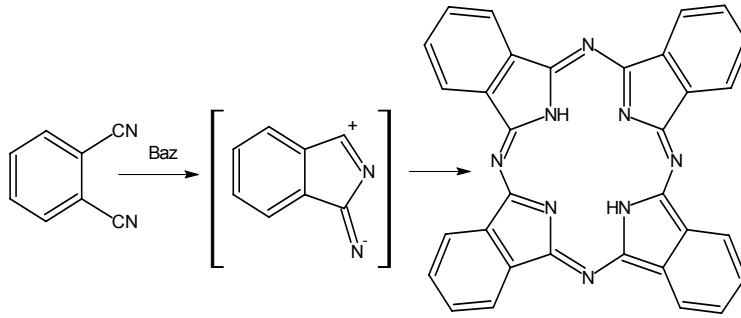
- i) ftalik anhidrit/üre (Şekil 1.4.)
- ii) ftalonitril (Şekil 1.5.)

Birinci yolda, ftalik anhidrit, üre (azot kaynağı olarak) metal tuzu veya metal tuzu koyulmadan ve bir katalizör (amonyum molibdat) ile ısıtılır ve metalsiz ya da metal Pc oluşur. Bu metot pahalı olmayan materyaller için kullanılır ve böylece yüksek hacimde, düşük maliyetli uygulamalarda (arabalar için mavi ve yeşil pigmentler, kağıt ve tekstil için mavi/siyan boyalar gibi) bu ftalosiyanin prosedürü kullanılır.



Şekil 1.4. Endüstriyel olarak ftalik anhidritten ftalosiyanin sentezi

İkincisi ise, daha pahalı yoldur. Ftalonitril, bir baz ile işleme sokularak ftalosiyanin oluşturulur. Bu yol, yüksek kalitede, yüksek saflıkta ftalosiyanin gerektiği zaman kullanılır (elektrofotografi materyalleri gibi) (Gregory, 2000)



Şekil 1.5. Endüstriyel olarak ftalimidden ftalosiyanin sentezi.

1.6.2. Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Seçici Sentezi

Birkaç yıldır, ftalosiyanin alanında çalışan araştırmacılar asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi için seçici metotlar geliştirmeye çabalamışlardır, temelde bunlar iki farklı isoindolin alt üniteleri (A ve B

gibi) içerirler. A_3B ya da A_2B_2 ürünlerden birinin elde edilmesi beklenir. Spesifik yaklaşımlar, istenilen bileşiğin hazırlanması için uygulanabilir (de la Torre et al., 2000). Aşağıda asimetrik süstitüe A_3B ftalosiyeninlerin sentezlenmesi için geliştirilen seçici sentez yöntemleri açıklanmaktadır.

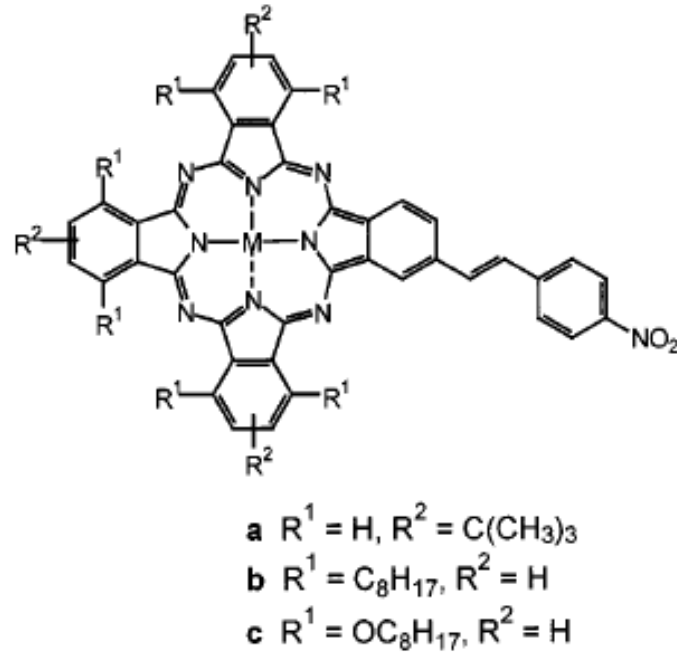
1.6.2.1. A_3B Ftalosiyeninlerin Sentezi

1.6.2.1.1 İstatistik Kondenzasyon

Simetrik süstitüe ftalosiyeninler göz önünde tutulduğunda, ftalonitrillerin ya da 1,3-diiminoisindollerin halkalı tetramerizasyon reaksiyonları ile sentezlenirler. Farklı süstitüentler bağlı ftalosiyeninlerin hazırlanmasında çok basit yaklaşım; iki farklı süstitüent içeren başlangıç maddelerinin karışık kondenzasyonudur. Prensipite altı bileşik karışımına götüren seçici olmayan bir metottur. Böylece istenen makrohalkaların izole edilmesi için, daha hassas kromatografik tekniklerin kullanımını gerektirir. Dahası, Pc moleküllerinin agregasyona eğilimi nedeniyle böyle ürün karışımlarının ayrılmasının güç olduğu rapor edilmiştir (de la Torre et al., 2000).

Bu metot kullanılarak seçicilik başarılamamasına rağmen, bazı yaklaşımlar gerekli bileşiklerin verimini artırmak için geliştirilmiştir. İstatistik kondenzasyon, biri farklı ve 3 belirli isindol alt ünitesinden oluşan (A_3B) ftalosiyeninlerin hazırlanması için genellikle kullanılır.

Özellikle, makrohalkanın A kısmı elektron verici ve B kısmı elektron çekici gruplar taşıyan ya da tersi ftalosiyeninleri hazırlamak için denenmiştir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Asimetrik ftalosiyanın.

Bununla birlikte, A_2B_2 türevlerinin sentezi için farklı stratejiler kullanılmalıdır. Bunlar iki izomer karışımından oluşurlar, yakın “adjacent”(AABB) ve karşı “opposite”(ABAB) bileşiklerdir. Reaksiyon karışımından bu bileşiklerin ayrılması kolon kromatografisi ile mümkündür (de la Torre et al., 2000)

A_3B türevini oluşumunu desteklemek için A ve B reaktiflerinin ikisinin uygun stokiometrik oranları çalışılmalıdır. İstatistik düşüncede önceden bilinmelidir ki 3:1 oranında aynı reaktivitedeki 2 farklı ftalil türevinin reaksiyonu aşağıdaki yüzdelerde ürün karışımı verecektir, A_4 : (%33), A_3B (%44) ve diğer çapraz kondenzasyon ürünleri (%23). Genelde 3:1 molar oran ile çalışılmaktadır ve bu yöntemle istenen

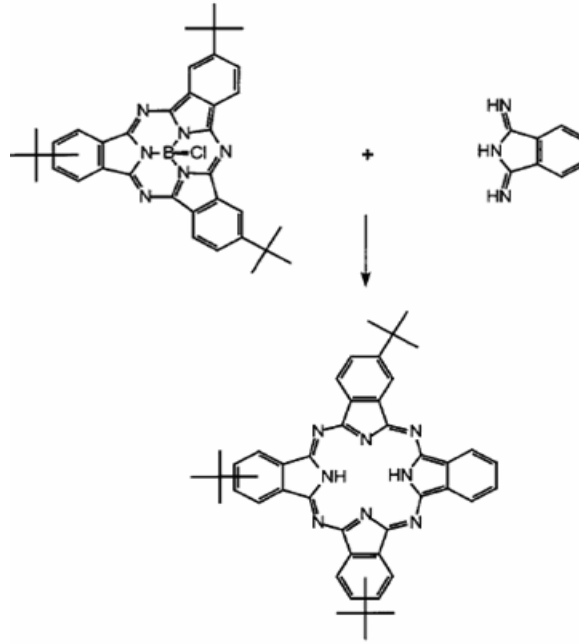
bileşikler %10-20 aralığında verimle elde edilmektedir. Her zaman farklı çözünürlük karakteristiğine sahip ftalonitriller tercih edilir ki bu istatistik ürün karışımında bulunan bileşiklerin farklı çözünürlüklerinin avantajıyla asimetrik Pc lerin ayrılmasına yardımcı olur. Böylece başlangıç bileşiklerini (genellikle birisi fazla kullanılır) birinin 3,6-pozisyonunda hidrokarbon zinciri ya da *tert*-butil gruplarının bağlanması A₃B ürününün izolasyonunu kolaylaştırılır. Bu sübstitüentler, Pc nin çözünmesine ve makrohalkanın kümelenerek topaklanmasını engeller.

McKeown, değişik alkil ve oligo(oksietilen) substitüsyon derecelerine sahip Pc kompleks karışımlarını (bu iki tip yan zincirin farklı polariteleri nedeniyle) kromatografik ayırma ile başarılabileceğini göstermiştir (Clarkson, 1995; de la Torre et al.'den, 2000). Dendritik sübstitüentler varlığının A₃B ftalosiyanın ayrılmasına yardım ettiği ayrıca saptanmıştır (Brewis, 1998-a; de la Torre et al.'den, 2000).

Cook ve çalışma arkadaşları, genellikle diğer ftalonitrile göre (B), 3,6-disubstitüe ftalonitrilden (A dan) 9:1 oranında kullanmaktadırlar. Bu oranın, A₄ miktarında artışa götürmesine ve A₃B oranı düşürmesine rağmen, diğer çapraz kondenzasyon ürünleri oluşmamakta ve istenilen ürün A₃B bu basit karışımdan kolaylıkla ayrılabilir (Cook, 1988; de la Torre et al.'den, 2000). Bu 9:1 stokiyometrik oran, kullanılan B reaktifi, A dan çok daha reaktif olduğu zaman yararlıdır çünkü; B alt ünitesi 1 den fazla olduğu zaman ürünlerin verimini düşürür.

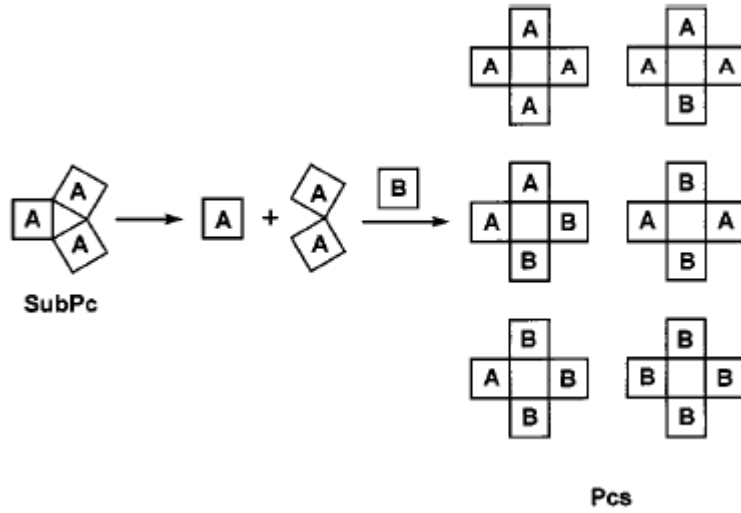
1.6.2.1.2. Subftalosiyanin (SubPc) Yaklaşımı

A₃B asimetrik substitüe ftalosiyaninlerin seçici sentezi için orijinal bir metot Kobayashi ve arkadaşları (Kobayashi, 1990, de la Torre et al.'den, 2000) tarafından 1980 lerin sonunda geliştirilmiştir. Bu metot, bir subftalosiyanin (SubPc) ile bunun bir süksinimid ya da diiminoisoindol türevi (Şekil 1.7.) ile halka genişlemesini içerir. Böylece, geometrik olarak, doğal olmayan SubPc merkezi, diiminoisoindol varlığında kolayca açılır, yapıyı iskelet içine dahil ederek A₃B tip ftalosiyanin türevi oluşur. Bu reaksiyonun bazı durumlarda çok seçici ve etkili olduğu kanıtlanmıştır ve bu yöntem daha önce elde edilmemiş Pc lerin sentezine izin verir (de la Torre et al., 2000).



Şekil 1.7. Subftalosiyanin bileşiğinden halka genişletme reaksiyonu ile ftalosiyanin sentezi

Yapılan çalışmalardan, bu sentetik metodun sonuçlarının reaksiyon koşullarına ve başlangıç maddelerinin karakteristik özelliklerine bağlı olduğu çok açıktır. Tipik bir halka büyütme, DMSO/1-kloronaftalen ya da diklorobenzen (1:4 ya da 4:1) ya da (dimetilamino)etanol içindeki subftalosiyenin çözeltisi içine diiminoisoindolin türevinin aşırısının ilâvesi ve reaksiyon karışımı 80-100 °C’de 5-12 saat karıştırılmasıyla başarılmaktadır. Bu yöntemle istenen asimetrik substitüe Pc ler %3-90 arasında verimle elde edilmektedir. 1995 de Torres ve çalışma grubu, halka genişleme reaksiyonu sonucunda olası bütün ürün kombinasyonlarının oluştuğunu belirtmişlerdir (Sastre, 1995; de la Torre et al.’den, 2000) (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Subftalosiyaninden ftalosiyenin sentezi sırasında olası ürün kombinasyonları.

Wöhrle ve çalışma arkadaşları tarafından gösterilmiştir ki, reaksiyon karışımına metal template in ilâvesiyle istenen A_3B asimetrik sübstitüentli Pc ve diğer ürünlerin ikisinin de veriminde artış olmuştur. Ayrıca gösterilmiştir ki, SubPc'ler kuvvetli baz olarak DBU varlığında daha az reaktif ftalonitril türevleri ile reaksiyon verebilir, sonuçta A_3B ftalosiyanın iyi verimde elde edilir (Wöhrle, 1985, de la Torre et al.,'den 2000)

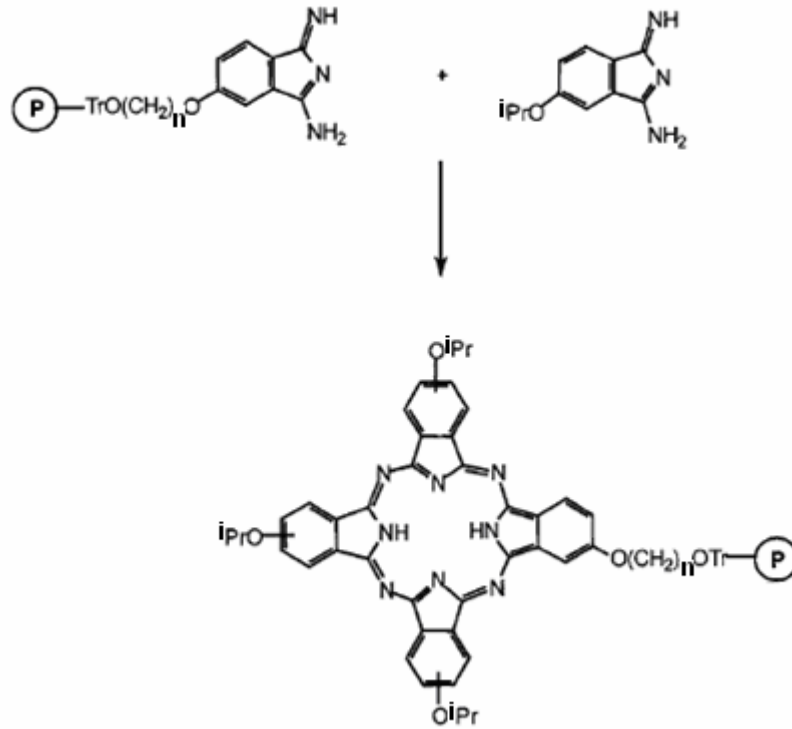
SubPc halka genişletme ve istatıksel kondenzasyonla elde edilen A_3B asimetrik sübstitüe Pc lerin verimleri karşılaştırıldığında ilk metot (SubPc) daha etkili olmasına rağmen, iki metot içinde verim oldukça düşüktür (<%15).

En iyi verim ve seçicilik, daha az reaktif SubPc (sübstitüent olmaksızın ya da elektron çekici grup bağlı olanlar) ve elektron verici grup bağlı diiminoisindol türevleri arasında halka genişlemesinde elde edilmiştir (de la Torre et al., 2000).

1.6.2.1.3. Polimerik Yaklaşım

A_3B Pc lerin seçici hazırlanması için diğer bir yaklaşım ise Leznoff tarafından geliştirilen, katı faz sentezidir. Bu metot, uygun substitute-ftalonitrilin (B) bir polimerik destek üzerine bağlanmasını içerir. Bu çözünmeyen polimer bağlı başlangıç maddeleri, daha sonra farklı sübstitüent bağlı ftalonitril (A) ile muamele edilir. Polimere bağlı A_3B ftalosiyanın oluşur. Bu A_4 halkalı simetrik Pc den yıkanarak kolaylıkla ayrılabilir. İstenen A_3B ftalosiyanın sonradan polimer destekten ayrılır. Leznoff ve arkadaşları pendant alkol gruplu polimerler kullanmışlardır

(Şekil 1.9) ve bunları 4-nitroftalonitril ile muamele etmişlerdir (Leznoff, 1982; de la Torre et al'den, 2000). Asimetrik ftalosiyanin bağlı olduğu pendant zincirdeki bölünmeyle %20-25 civarında verim elde etmişlerdir. Modifiye silikajeller, bu tip katı faz reaksiyonları için destek olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (de la Torre et al., 2000)



Şekil 1.9. Polimer destekli seçici asimetrik ftalosiyanin sentezi

Bu yaklaşım fonksiyonel grup bağlı ftalonitrillerin kullanılması için sınırlandırılır, bunun nedeni türevin polimere bağlanması ve daha sonra destekten ayrılması istenir. Bununla birlikte katı-faz teknolojisinin günümüzde genişlemesi ve ticarî olarak mevcut katı fazların geniş

çeşitliliği düşünüldüğünde bu yöntem, A₃B asimetrik substitüe Pc lerin seçici sentezi için çok umut verici bir yöntemdir (de la Torre et al., 2000)

1.6.3. Mikrodalga Yöntemi ile Sentez

Son yıllarda ftalosiyanin bileşiklerinin bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amaçlanmaktadır. Geliştirilen bu yöntemlerin başında mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelmektedir. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaya başlanmıştır (Yılmaz, 2006). Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli olmaktadır. Ayrıca bu reaksiyonlar genellikle çözücüsüz ortamda gerçekleştirildiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler (Yılmaz, 2006; Csokai et al., 2005; Liu et al., 2004-a; Burczyk et al., 2005). Çekirdeksiz kaynama prosesleri nedeniyle, çözgenin kaynama noktasının yükselmesi ile reaksiyon zamanının şiddetli bir şekilde düşmesi ve reaksiyon veriminin artması olasıdır (Davies et al., 2001).

Ftalosiyanin türevlerinin mikrodalga destekli sentezi son zamanlarda araştırılmaktadır. Kinolin içinde diiminoisindoline ve silikon tetraklorür den (ftalosiyaninato)-bis(kloro)silikon(IV) bileşiğinin mikrodalga sentezi, Davies ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir (2001).

Ayrıca, mikrodalga ışıması altında, çözünür ve floresans ftalosiyanın-perilen tetrakarboksilik komplekslerinin (Pc-Pe kompleksleri) sentezi rapor edilmiştir (Liu et al., 2004-a). Çözünür bir ftalosiyanın-porfirin kompleksi, mikrodalga irradyasyonu altında bir luteum porfirin ve bir metalsiz ftalosiyanın (H_2TBPC) den hızlı bir şekilde sentezlenmiştir (Liu and Hu, 2004-b).

Burczyk ve çalışma arkadaşları (2005) çözgensiz koşullarda ftalosiyanınların sentezi için mikrodalga ışıması kullanmışlardır, benzer koşullarda klasik ısıtma yöntemi ile de reaksiyon yaparak, iki yöntemi, reaksiyon süresi, seçicilik ve veri yönünden karşılaştırmışlardır.

Shaabani ve arkadaşları, mikrodalga yöntemini kullanarak ftalonitril, ftalimid ve ftalik anhidrit ile hekzametilsilazanı etkileşime sokarak metal- ve metalsiz ftalosiyanınların olası sentezlerini rapor etmişlerdir (2007)

Başka bir çalışmada ise, Bıyıklıoğlu ve arkadaşları, mikrodalga enerjisi kullanarak, tetraaza makrohalkalı metalsiz ftalosiyanınların sentezlerini araştırmışlardır (2007).

1.7. Ftalosiyanınların Saflaştırma Yöntemleri

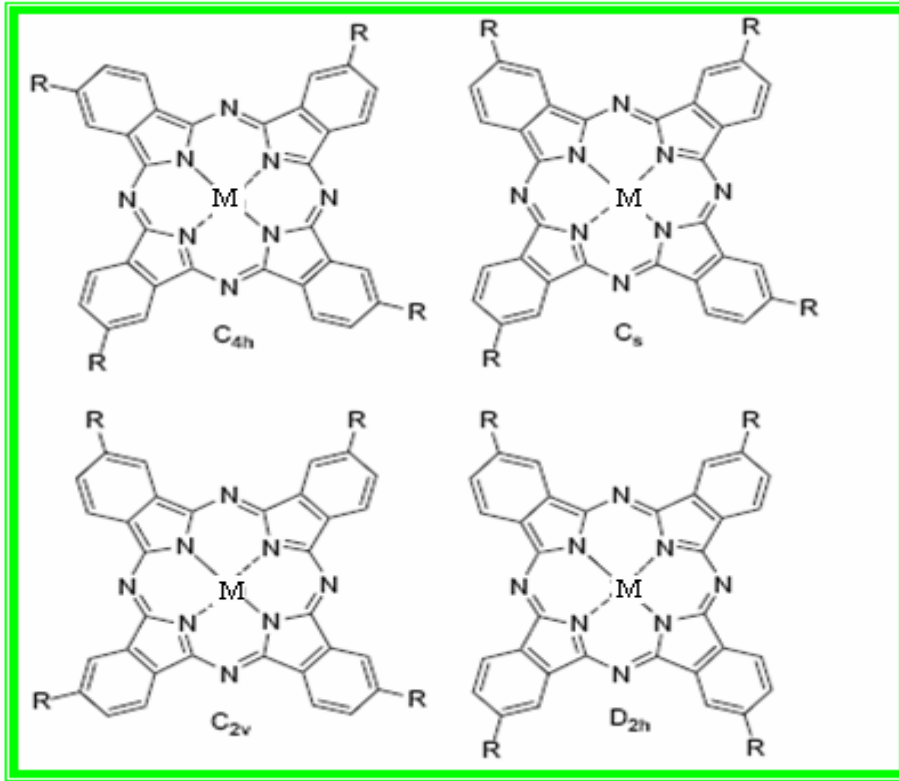
Ftalosiyanınların saf olarak eldesi oldukça büyük bir problem teşkil etmektedir. Piyasada satılan, süstitüe grup içermeyen, ticarî metal ftalosiyanınlar çoğu zaman metalsiz ftalosiyanın de ihtiva etmektedirler. Herhangi bir süstitüent içermeyen metal- ve metalsiz ftalosiyanın organik çözücülerde çözünmediklerinden ya derişik sülfat asidinde

çözüp, buzlu suya damlatmak suretiyle, ya da ısıya karşı dayanıklı olmaları nedeniye, süblimleştirme ile saflaştırılabilmektedirler (Ağırtaş, 1999).

Sübstitüent içeren ftalosiyanınlar bazen süblimleştirme sırasında bozunabilmektedir. Bu tür çözünebilen ftalosiyanınlar için saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmaktadır (Gürsoy, 1999; Ağırtaş, 1999).

1. Kolon kromatografisi ile saflaştırma,
2. Gel permeasyon kromatografisi (GPC) ile temizleme,
3. Derişik sülfat asidinde çözdükten ve süzdükten sonra, buzlu suya dökerek çöktürme,
4. Amin grubu içeren ftalosiyanınleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme,
5. Çözünürlüğü olmayan ftalosiyanınleri, farklı çözücülerde yıkayarak, çözünebilen safsızlıkları uzaklaştırmak, çözünürlüğü iyi olan ftalosiyanınleri ise farklı organik çözgenlerle muamele ederek, çözünmeyen safsızlıkları süzerek uzaklaştırma,
6. Süblimleştirme yöntemi ile,
7. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve preparatif kromatografisi ile saflaştırma (PLC).

1.8. Ftalosiyenin Sentezinde Regioseçicilik



Şekil 1.10. Tetra süstitüe ftalosiyeninleri izomerleri (Ma et al., 2007).

Simetrik olmayan başlangıç maddelerinden süstitüe ftalosiyeninlerin hazırlanmasında, regioseçici proses nadirdir ve mümkün olan bütün regioizomerlerin karışımını verir, bu durum özellikle tetra süstitüe ftalosiyeninlerde meydana gelir (Şekil 10). 3- ve 4-süstitüe ftalonitrillerden ya da diğer ftalil türevlerinden sentezlenen bileşikler, sırasıyla D_{2h}, C_{4h}, C_{2v} ve C_s simetrlili 4 yapısal izomer karışımını içerir (Şekil 1.10). Elektronik ve sterik etkilerin varlığı ihmal edilerek, bu

izomerlerin istatistiksel karışımı %12,5 D_{2h} izomeri, %12,5 C_{4h} izomeri, %25 C_{2v} izomer ve %50 C_s izomer şeklindedir. Bu gerçek, 1,2-naftaftalosiyenin sentez çalışmaları sırasında 1936'da Linstead (de la Torre et al.'den, 2000) tarafından tanımlanmıştır. Bu durum, organik kimyacıları, her bir izomeri ayırmaya ve karakterize etmeye ve sonra yeni seçici sentetik yollar dizayn etmeye götürmüştür. Farklı izomerlerin varlığı olmasına rağmen bu karışım saf olarak kabul edilir. Pc lerin agregasyon oluşturmaya eğilimi ve düşük çözünürlüğünün sonucu olarak izomerleri ayırmak ve karakterize etmek zor bir süreçtir. Belirlenen yeni çözünürlüğü artırıcı ve kümelenmeyi engelleyici sübstituentlerin bağlanmasıyla ¹H NMR spektroskopisi ile izomerlerin ilk tanımlanmasına izin vermiştir ve bu izomerler özel dizayn edilmiş fazlar üzerinde HPLC de ayrılmıştır. Ftalosiyenin yapı izomerlerinin var oluşunu ilk olarak ¹H NMR spektroskopide gözleyen 1985 de Wöhrle ve çalışma arkadaşları (Wöhrle et al., 1985; de la Torre et al.'den, 2000; Torres'den, 2000) olmuştur.

Böylece 4-süstitüe ftalil türevlerin olduğu durumda, reaksiyon koşulları ne olursa olsun, ne sübstituentlerin sterik etkileri ne elektrik etkileri, regioselektif halka kapanması için yönlendirici bir kuvvet olarak rol oynayabilir (Torres, 2000).

Bununla birlikte ftalosiyenlerde peripheral olmayan konumdaki ki (orto-süstitüe) sübstituentlerin sterik ve elektronik etkileri bu bileşiklerin oluşumunu (3-süstitüe-ftalonitrilerden ortaya çıkar) ve izomer oranını güçlü olarak etkileyebilir.

Hanack'ın grubu tetrasubstitüe ftalosiyeninlerin izomer dağılımına, merkez metallerin, reaksiyon koşullarının, süstitüentlerin (tip ve pozisyon) etkisi üzerinde derin bir şekilde çalışmışlardır (Rager et al., 1999; Torres'den, 2000).

Diğer bir yaklaşım ise saf substitüe izomerlerde artışı sağlamak için uygun köprülü gruplar ile bağlı bisftalonitrillerin kullanımıdır. Köprülü gruplar, monoçekerdeki Pc halkalaşmasına izin verir ve izomer karışımının oluşmasının önüne geçer. 3,4- ya da 3,5- substitüe ftalonitrillerden çıkılarak Pc lerin seçici sentezi hakkında çok az bilgi rapor edilmiştir. Bu tip bileşikler yapısal izomer karışımı olarak oluşur, bunların izolasyonu MPLC teknikleri ile preparatif ölçekte başarılmıştır (Torres, 2000).

1.9.Fotodinamik Terapi (PDT)

Moleküler oksijenin fotosensitize reaksiyonları, biyoloji ve tıpta ileri araştırmalar olarak ortaya çıkmıştır. Kompleks biyolojik çevredeki bu reaksiyonların tamamen anlaşılması fotofizik, fotokimya ve biyolojiden, fototıp uygulamalarına kadar, disiplinler arası bir probleme konu olmuştur (Lang et al., 2004; MacDonald and Dougherty, 2001).

Fotodinamik etkiler olarak isimlendirilen, fotodinamik terapi, sensörlü reaksiyonlar ile oluşturulan, oksijenin reaktif formları ile biyolojik materyallerin oksidatif parçalanmasına dayanır. Fotodinamik olarak uyarılan aktif türler sensörden oksijen molekülüne enerji transferi ile singlet oksijen ($^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$) oluşur. Elektron transferi ile de daha az miktarda süperoksit (O_2^-) elde edilir (Lang et al., 2004). Bu fotodinamik

etki, kanser ya da damar hastalıklarının (atherosclerosis) fotodinamik tedavisinde (PDT), bazı bakteri, virüs ve böceklerin inaktivasyonunda kullanılmaktadır. En güçlü çalışma alanı tümörlerin fotodinamik terapisi. Bu yöntemde genellikle, sensör, damardan enjekte edilir ve bir süre tümör üzerine tutunması için zaman verilir ve görünür ışıkla tümörlü hücrelerin parçalanması sağlanır.

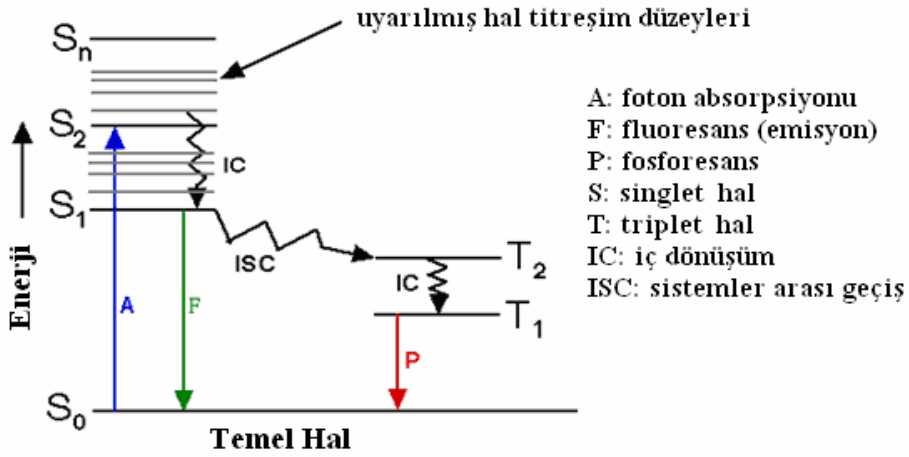
Bu yolla singlet oksijen ve diğer reaktif partiküller tümör üzerinde direkt oluşur ve içerden onu parçalar. Çeşitli sensörlerin singlet oksijen oluşturmaya rağmen, bu alanda çalışılan hemen hemen bütün sensörler porfirin tipi ligandlar grubu ve bu bileşiklerin metal komplekslerine aittir. Ortak porfirin tipi terimi, 4 ya da daha fazla pirol halkalı porfirin ve yapı olarak benzer makro halkalı bileşikler belirtir.

1.9.1. Moleküler oksijenin fotosensitize reaksiyonları

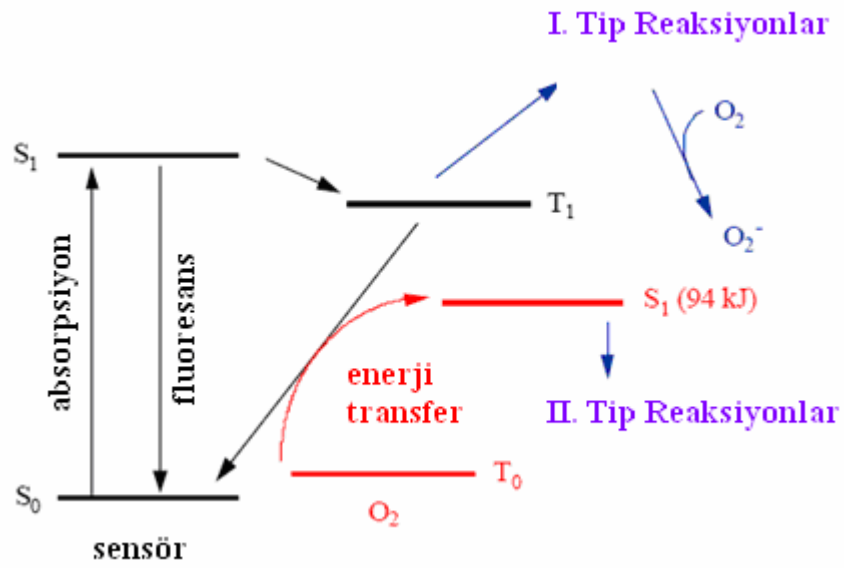
1.9.1.1. Enerji ve Elektron Transferi

Oksijen molekülü, UV, görünür ve infrared bölgede bir seri absorpsiyon bandları gösterir. Moleküler oksijenin ya da oksijen-organik molekül yük transfer komplekslerinin direkt foto uyarılarak singlet oksijen oluşturmaya mümkün olmasına rağmen, bu yöntem $^1\text{O}_2$ 'in düşük verimi nedeniyle preparatif uygulamalar için ilgi çekici değildir (Lang et al, 2004). Diğer bir yol ise oksijen varlığında fotosensörlü reaksiyonlardır. Şekil 1.11'de Jablonski diyagramı gösterilmektedir. Jablonski diyagramı; sensörün foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, gecikmiş floresans ve

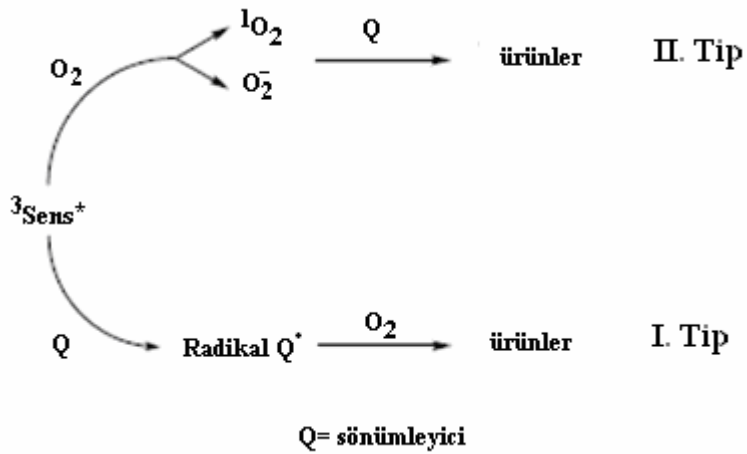
triplet-triplet geçişleri gibi fiziksel prosesleri açıklayabilmek için mümkün olan en basit yoldur. Şekil 1.12’de ise Jablonki diyagramı yardımıyla, temel haldeki moleküler oksijenden, fotokimyasal reaksiyon ile singlet oksijen üretimi gösterilmiştir. Fotosensitize oksijen reaksiyonları, sönmüleyicinin doğasına göre I. Tip ve II. Tip olarak sınıflandırılır (Şekil 1.13.). Moleküler oksijen tarafından uyarılan sensörün sönmülmesi (II. Tip reaksiyonlar) enerji transfer ürünü olarak $^1\text{O}_2$ verir. Sensörün uyarılmış triplet halinden, oksijenin temel haline (triplet) enerji transferi spin iznli prosesdir, oksijenin ters spini ile birleşmesiyle, iki singlet oksijen $^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$ ve $^1\text{O}_2(^1\Sigma_g)$ oluşturur. Zıt spinli elektronlar aynı orbitalde ise delta formu ($^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$), farklı orbitallerde ise sigma formu oluşur ($^1\text{O}_2(^1\Sigma_g)$) (Şekil 1.14).



Şekil 1.11. Jablonski Diagramı (Akkaya, 2005)



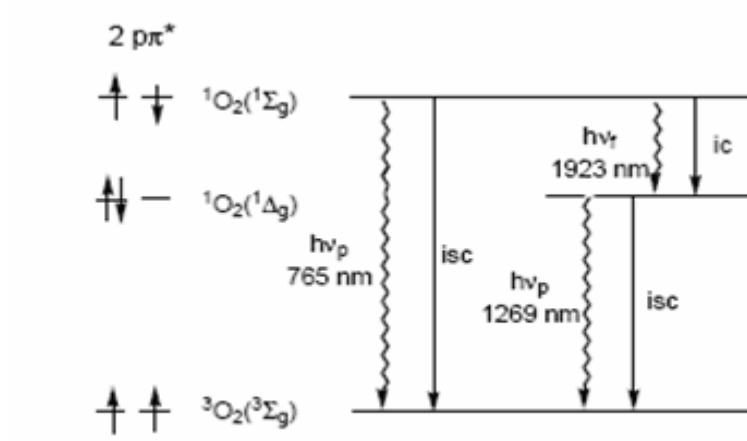
Şekil 1.12. Singlet oksijen üretimi şeması (Akkaya, 2005)



Şekil 1.13. I. Tip ve II. Tip reaksiyonları (Lang et al. 2004).

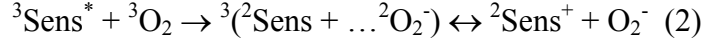
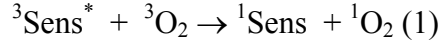
Çoğu sensörün uyarılmış singlet hali (S_1) de singlet oksijen ($^1O_2$) üretebilir. Bununla birlikte, singlet oksijen $^1O_2(^1\Delta_g)$, sensörün enerji

farkını $\Delta E(S_1-T_1)$ 94,1 kJ mol⁻¹ aşarak üretilebilir. Singlet oksijen genellikle fotodinamik olayda kararlı türler olarak kabul edilir. Spektroskopik yöntemlerle, $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma$ ve $^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma$ geçişleri 1270 ve 762 nm de gözlenerek, singlet oksijenin triplet oksijene göre 22 ve 37 kcal/mol daha yüksek enerjili olduğu saptanmıştır (Balcı, 1981). Bu durumda singlet oksijenin $^1\Delta_g$ formu $^1\Sigma_g$ formuna göre daha düşük enerjilidir yani daha karardır.



Şekil 1.14. Çözelti ortamında oksijenin elektronik düzeyleri arasındaki geçişler (Lang et al. 2004).

Oksijenin, temel halde ve uyarılmış haldeki $2p\pi^*$ dolu en yüksek antibağ orbitalleri Şekil 1.14. de gösterilmektedir.



Oksijene elektron transferi ile iki partikül oluşur, bunlardan biri sensör katyon radikali ve diğeri süper oksit'dir. Madde ya da çözgen molekülü tarafından sönmelenmesi uygun radikaller verir (I. Tip reaksiyonu). Birinci adımda (Denklem 2) O_2^- oluşturan reaksiyonlar II. Tip oksijen reaksiyonlarıdır, buna rağmen bunlar orjinal olarak I. Tip radikal reaksiyonları olarak tanımlanır (Şekil 1.13) (Lang et al., 2004).

1.9.2. Sensörler

Birçok sensör singlet oksijen üretir ve PDT için uygun olabilir. Buna rağmen bu alanda araştırılan sensörlerin çoğunluğu porfirin tipi bileşiklerdir (Lang et al., 2004; MacDonald and Dougherty, 2001). Bu tercihin sebebi bu bileşiklerin doğada sık sık karşılaşılan doğal porfirinlere benzerliği ile bu bileşiklerin kimyasının kapsamlı olarak bilinmesidir. Porphirin tipi olmayan sensörler ise; eosine, akridin, rose bengal, metilen mavisi, perilen, kinon, triarilmetan boyaları vb. dir.

Sensörün yapısıyla intermoleküler kovalent olmayan etkileşimler arasında bağlantı kurmak için çok iyi belirlenmiş özel sensörleri katagorize etme gerekliliği ortaya koyulur. Türevlerin karışımı sübstitüentlerin sayısındaki tür farklılığı hatta farklı regioizomerler, dokudaki biyomoleküller ile farklı etkileşimlere, çoğunlukla yapı-aktivite ilişkisi üzerinde yanlış sonuçlara götürür. PDT için uygun sensörler, spesifik gereklilikleri karşılamak zorundadır (Lang et al., 2004).

1-) Maksimum absorpsiyonu 600-800 nm bölgesinde olmalıdır.

2-) Minimum absorpsiyon 400-600 nm bölgesinde gerçekleşmelidir. Bu bölgede cildin ışık duyarlılığı artar, bu nedenle, bu bölgede maksimum absorpsiyon yapan (hematoporfirin gibi) sensörler dezavantajlıdır, çünkü cildin duyarlılığı arttığı için, fotodinamik işlemde karışık yan etkiler görülür.

3-) Yüksek $^1\text{O}_2$ (singlet oksijen) kuantum verimi:

Çoğu sensör için kuantum verimi (ϕ_Δ) 0,3-0,8 aralığında değişir. singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) miktarı çok değişik faktörlere bağlıdır, yani çevredeki biyopolimerler ile sensörün etkileşimi, sensörün kümelenmesi, oksijen tüketimi ve yan reaksiyonlar gibi faktörlerden sözedilebilir.

4-) Fotokararlılık:

Bir sensör, fotodegradasyona karşı, $^1\text{O}_2$ ve ortamda oluşan diğer reaktif oksijen türleri tarafından oksidayona karşı kararlı olmalıdır. Biyolojik sistemlerde sensörlerin degradasyonu kompleks prosestir, oksijene bağlı değildir. Fotodegradasyon, fotoişlemin seçiciliği ve deri duyarlılığının azalmasında önemli bir rol oynar.

5-) Zehirsizlik:

Sensörlerin, karanlık ortamda zehirsiz olmaları istenir, bunun nedeni ise karanlıkta sensörün, organizma üzerinde istenmeyen etkisinden kaçınmak içindir.

6-) Sağlıksız doku üzerinde tutunma:

Sağlıksız dokuda sensörün spesifik tutunması, sağlıksız (zararlı) ve sağlıklı dokudan taşınan sensörün farklı kinetikleri sonucudur. Sağlıklı dokudan taşınma hızlıdır. Sağlıklı dokudan sensörün hızla uzaklaşması, sensörün fotodinamik zararının önüne geçer.

7-) Saf madde kullanımı:

Çok iyi tanımlanmış madde, sensör biyopolimer etkileşiminin güvenli değerlendirilmesi için gereklidir.

8-) Floresans:

Sensörün floresansı, canlı organizmada (*in vivo*) yayılmış sensörün tespitini olanaklı kılar.

9-) Çözünürlük:

Sulu ortamda sensörün yeterli çözünürlüğü direkt damar uygulamaları ve planlanan hedef yere taşınması için önemlidir. Hidrofobik çözünmeyen sensörler, suda çözünür taşıyıcılar tarafından taşınabilirler.

Bu konuda, kullanılan sensörlerin ana iskelet yapıları Şekil 1.16 da gösterilmektedir. **1-4** yapıları orjinal olarak doğal ürünlerdir, bunlar sentetik analogları için örnek olarak kullanılır. Sentetik porfirin **1**, meso-pozisyonda sübstitüentlidir. Klorin **2** ve bakterioklorin **3** kısmen

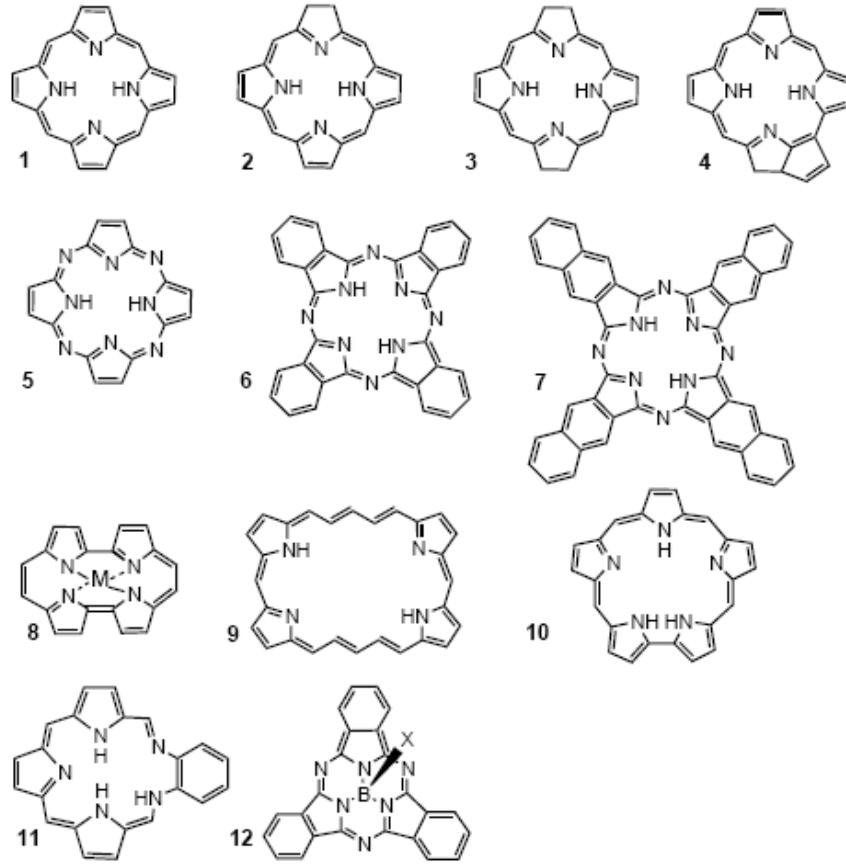
hidrojenli porfirinlerdir. Hidrojen bağları, absorpsiyon bandını daha avantajlı olan bölgeye, 600 nm üzerine kaydırır. Purpurins **4**, klorofil'in degradasyon ürünüdür. **5-12** bileşikleri tamamen sentetiktir ve doğada tam benzerleri yoktur. Porfirazin ya da tetraazaporfirin **5**, kapsamlı olarak kullanılan ftalosiyanin **6** ve naftaftalosiyanin **7**'lerin ana iskeletidir. Porphirin tipi bileşiklerinin yeni türleri **8-12** yeni sensörlerdir, bunların bazıları PDT için umut vericidir.

Porfisenler **8** pirol-pirol köprülerinin farklı uzunluğu ile isomerik porfirinlerdir. Genişlemiş porfirinler **9**, pirol halkalarını ayıran atomların sayısı artmasıyla karakterize edilir. En önemli geniş porfirinler, safirin **10** ve teksafirin **11** lerdir.

3-diiminoizindoline halkası ile bağlı bir merkez bor atomu içeren subftalosiyanin **12** halkasının, halka genişleme eğilimi vardır.

Genellikle porfirin tipi sensörlerin serbest ligand ya da metal kompleksleri Al, Zn, Mg, Si, Ge, Sn ya da lantanitler merkez metal iyonları halindedir (Lang et al., 2004).

Meso-süstitüe porfirinler, klorinler ve bazı geniş porfirinler genellikle metalsiz serbest ligandlar olarak uygulanır. Diğer yandan ftalosiyaninler her zaman metalli olarak kullanılırlar. Metalsizleri daha kararsızdır ve kısa triplet ömürleri nedeniyle zayıf sensörlerdir.



Şekil 1.15. Porfirin Tipi Sensörlerin Temel Yapıları (Lang et al., 2004).

1.9.3. Fotoantimikrobiyal Terapi

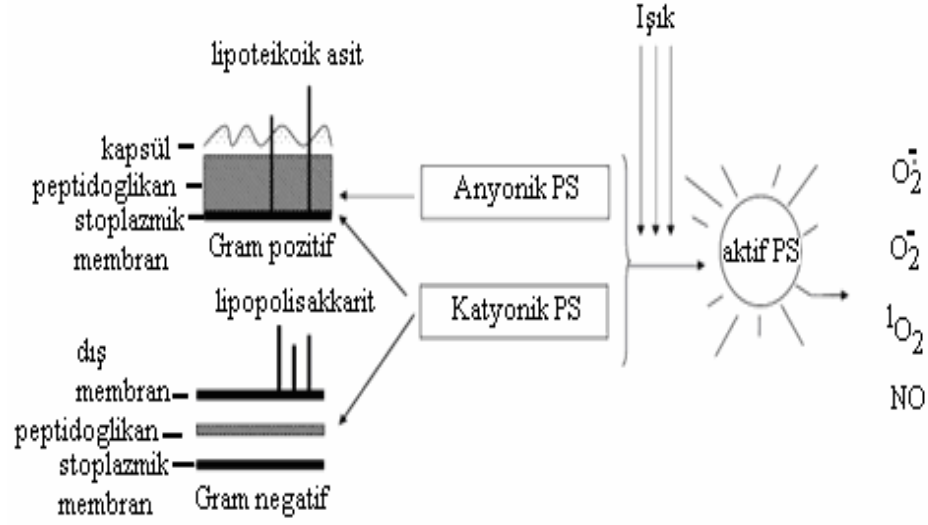
Antimikrobiyal terapinin, geniş bir araştırma alanı olduğu bir gerçektir. Penisilin, streptomisin ve tetrasiklinlerin olağanüstü başarısı, bütün antimikrobiyal terapiler için altın bir standart olarak saptanmıştır ki, bununla yarışmak zordur. Kültürlerin bu bileşiklere karşı dirençleri ortaya çıktığı kanıtlanınca, dirençli ajanlarla savaşmak için yeni ilaç ya da teknolojik gelişmelere ihtiyaç duyulmuştur (O’Riordan et al., 2005).

Günümüzde, fotodinamik terapi, antimikrobiale tedavi olarak da düşünöldüğü için ilgi görmektedir. Bu işlem hızlı mikrobial inaktivasyon için iyi bir yöntem olabilir ve belki standart antibiotiklere karşı dirençli olan lokal infeksiyonlara karşı bile etkili olabilir.

Değişik gruplardan çeşitli fotosensörlerin çoğu (porfirinler, klorofil türevleri, ftalosiyaninler ve azinler gibi) gram pozitif ve gram negatif bakterial patojenlere ek olarak parazit, fungi ve virüslere karşı fotoöldürücü etkisi vardır.

Bu fotodinamik terapinin antimikrobiale tedavi olarak kullanıldığını gösteren sonuçlar genellikle, laboratuvar (*in vitro*) çalışmalarından elde edilen bulgulara dayanır (O'Riordan et al., 2005).

Geçmişteki araştırmalar göstermiştir ki, ftalosiyanin türevleri çeşitli mikrobial patojenin inaktivasyonunu fotosensitize edebilir (Scalise and Durantini, 2005; Minnock et al., 1996; Minnock et al., 2000). Gram pozitif bakteriler çeşitli fotosensörler tarafından etkili bir şekilde inaktive edilir (Scalise and Durantini, 2005; Lacey and Phillips, 2001; Dupouy et al., 2004). Bununla birlikte, gram negatif bakteriler dirençlidirler. Fotosensörün yapısında pozitif yüklü fonksiyonel gruplar varsa bu gram-pozitif ve gram-negatif bakteri hücreleri için büyük fotoinaktivasyon etkisine sahiptir. Fotosensör üzerindeki pozitif yük, bakteri hücresinin dış yüzeyindeki negatif yükler ile sıkı elektrostatik etkileşim oluşturur. Bu etkileşim fotoinaktivasyon proseslerinin etkinliğini artırır (Scalise and Durantini, 2005; Minnock et al., 1996; Minnock et al., 2000).



Şekil 1.16. Antimikrobiyal Fotodinamik Terapi Şeması (PS: fotosensör) (O’Riordan et al., 2005).

Son yıllarda, ftalosiyanin türevlerinin fotodinamik terapide kullanılmasında dikkate değer bir gelişme olmaktadır (Matlaba and Nyokong, 2002; Lukyanets, 1999). Bu azaporfirin türevleri, porfirinlerden daha uzun dalga boyunda kuvvetli absorpsiyon verirler. Ayrıca ftalosiyaninler fotodinamik terapi için uygun fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Ek olarak, halkanın periferel pozisyonlarına süstitüent takılması ya da aksiyal pozisyonda ligant takılmasıyla bu özellikler değiştirilebilir ve bu durum onları ilgi çekici fotosensör ajanlar yapar. Monomerik Pc ler yaklaşık 350 nm civarında kuvvetli karakteristik Soret Bant verirler, 600 nm civarında küçük bir pik ve görünür bölgenin yakın IR bölgesinde, dar ve çok kuvvetli absorpsiyon bandı verirler. Bu bölgede dokunun ışık geçirgenliği vardır. Ek olarak, ftalosiyanin Q band absorpsiyon maksimumunun kırmızıya kayması, ftalosiyaninlerin ışık absorplama kapasitesini artırır (Allen et al., 2001). Zn(II)-ftalosiyanin kompleksleri PDT için iyi sensörlerdir

(Matlaba and Nyokong, 2002). Sülfonat ve karboksi kompleksleri suda çözünürler, fakat çözeltide kümelenirler, agregasyon metal ftalosiyanınlerin fotosensör özelliklerini azaltır (Matlaba and Nyokong, 2002; Boyle and Dolphin, 1996; Abrameczyk and Szymczyk, 2004).

1.9.4. Hedef Mikroorganizmaların Yapısı

Kapalı alanlarda ve sularda bulunan genel mikroorganizmalar çok çeşitlidir. Bu nedenle mikrobiyal morfolojinin anlaşılması özel dezenfeksiyon uygulamaları için çok daha etkili fotokatalitik teknolojilerin geliştirilmesine yardımcı olacaktır.

1.9.4.1 Bakteri

Prokaryot hücrelerin sitoplazmik yapısının ökaryotik hücrelerden daha basit olduğu elektron mikroskobu ile görülmüştür (Ustaçelebi,1999). Prokaryotik hücrelerde sadece nükleoid, ribozomlar, mezozomlar ve enerji kaynağı granüller bulunur.

İç yapının tersine stoplazmayı çevreleyen sitoplazmik mebran ve sağlam bir hücre duvarından meydana gelen hücre zarfı prokaryot hücrelerde, ökaryotlara göre çok daha komplekstir. Gram negatif bakterilerinin hücre duvarı ince, gram pozitif bakterilerinin hücre duvarı kalındır.

Gram negatif ve gram pozitif bakterilerin hücre duvarı yapısında peptidoglikan tabaka bulunmasının yanında gram negatif bakteriler, gram pozitif bakterilerden farklı olarak peptidoglikan tabaka üzerinde dış membran ve periplazmik aralık içerirler. Farklılaşmış bir bakteri grubu olan mikoplazmalarda hücre duvarı bulunmaz.

Hücreyi çevreleyen sitoplazmik mebran ve hücre duvarından oluşan zarfın dışında bakteriler türüne bağlı olarak kapsül, glikokaliks, flajella, fimbria gibi yapılar içerebilirler.

Bakterilerin çoğu 1 μm 'ye yakın çapta olup ışık mikroskobu ile ancak şekilleri ayırt edilmekte fakat hücre içi yapıları ayırt edilememektedir.

Bakteriler yuvarlak, çomakçık ve sarmal biçimli olmak üzere üç şekilde görülürler.

Bakteri hücre duvarındaki temel yapı peptidoglikan (müreïn, mukopeptid) denen büyük bir polimerdir. Peptidoglikan mikoplazmalar ve arkebakteriler dışında tüm prokaryotik hücrelerde bulunmaktadır. Gram pozitif bakterilerde peptidoglikanın birbiri ile bağlantılı 40'a yakın katmanı vardır ve hücre duvarının %50'sinden fazlasını kaplar. Peptidoglikan tabakanın dışında teikoik asit ve yüzey proteinleri yer alır.

Gram negatif bakterilerin peptidoglikan tabakası gram pozitif bakterilerden daha ince olup hücre duvarının iç kısmında yer alır ve yalnızca bir ya da iki katmanlı olup hücre duvarının %5-10'unu

oluşturur. İnce peptidoglikan tabakanın üzerinde lipoprotein, dış membran ve lipopolisakkaritten oluşan kompleks bir yapı içermekte olup gram pozitif bakterilerden farklı olarak teikoik asit bulundurmazlar (Ustaçelebi vd.,1999).

Gram negatif bakterilere *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* gram pozitif bakterilere ise *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis* rnek verilebilir.

2. KULLANILAN KİMYASAL VE CİHAZLAR

2.1.Kullanılan Kimyasallar

Ftalonitril, ftalimid, sülfürik asit, N,N Dimetilformamid, n-hekzan MERCK' ten, Dimetilsülfoksit, Diklorometan, Toluen, Riedel-de Haën'den, Metanol Panreac'dan, Nitrik asit Birpa'dan, 4-nitroftalonitril, 4-*tert*-butilfenol, 4-hidroksibenzoik asit Fluka'dan, 3,5-dimetilfenol, 2,6-di-*t*-butilfenol, 1,3-difenil-iso-benzofuran Aldrich'den, n-pentanol, Li, Tiyonil klorür, hidroklorik asit Merck'den, Bakır(II)klorür, susuz potasyum karbonat Riedel deHaen'den, Çinko(II)asetat ((CH₃COO)₂Zn.2H₂O) Horasan'dan satın alınmıştır. Silikajel, bileşiklerin ayrılması ve saflaştırılması (kolon (Merck:1.07734) ve preparatif (Merck:1.07747) kromatografisi) için kullanılmıştır.

2.2.Kullanılan Cihazlar

¹H NMR spektrumları Varian AS 400 Mercury cihazında, IR spektrumları Perkin-Elmer Fourier transform infrared spectrometer cihazında (KBr disk) ölçülmüştür. Elemental analizler TUBITAK, ATAL da yaptırılmıştır. MALDI-TOF-MS spektrumları Applied Biosystems Voyager Instrument cihazında matriks olarak 1,8,9-anthracene triol kullanılarak analiz yapılmıştır. Mikrodalga çalışmaları MARS5 CEM mikrodalga fırınında, XP-1500 reaksiyon kapları içinde gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyanin bileşiklerinin UV-görünür spektrumları Specord 600 UV-Vis spektrofotometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Floresan emisyon özellikleri PTI-QM1 Floresans spektrofometresi ile

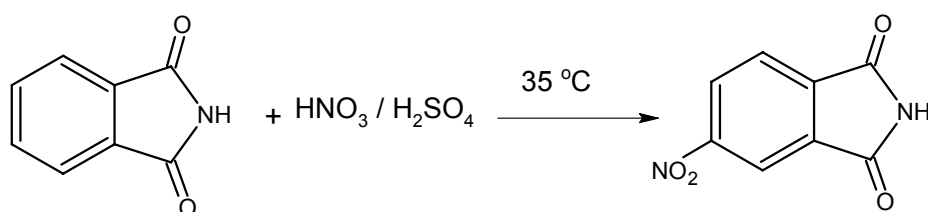
incelendi (Metalsiz ftalosiyeninler için CHCl_3 , simetrik Zn(II) -ftalosiyeninler için CHCl_3 ve DMSO kullanıldı). Termogravimetrik analizler, Perkin Elmer Pyris 6 TGA ve Perkin Elmer Diamond TGA/DTA ECHNOLOGY BY S II cihazlarında, azot atmosferinde, dakika da 20 °C lik sıcaklık artışıyla gerçekleştirilmiştir. Erime noktası tayini, Electrothermal erime noktası tayin cihazı ile yapılmıştır. Mikrobiyolojik çalışmalar için 750 W'lık ksenon lambası (uzaklık 10 cm), singlet oksijen tayini ve bileşiklerin ışık kararlılığı testleri için 1000W'lık ksenon lambası (uzaklık 55 cm) kullanıldı. Işık şiddeti Kipp&Zonen CM11 Piranometre kullanılarak ölçüldü.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1.Ftalonitril Türevlerinin Sentezi

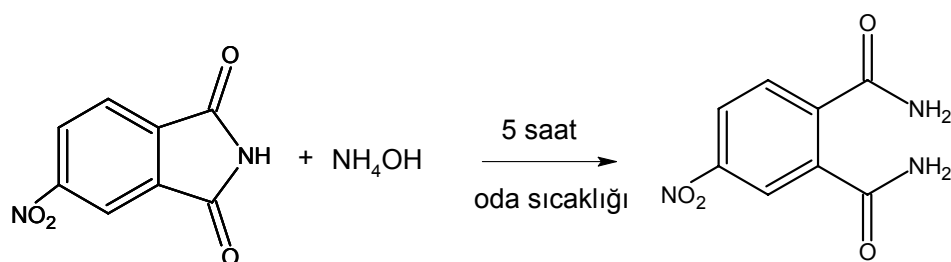
3.1.1.4-Nitroftalonitril

a-) 4-nitroftalimid



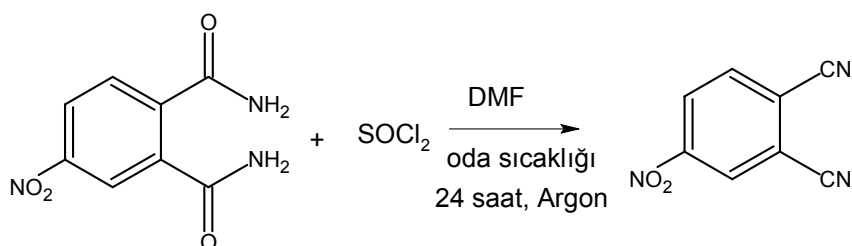
Buz banyosunda, 100 mL'lik balon içine 30 mL H_2SO_4 konur ve 7,5 mL HNO_3 yavaş yavaş ilâve edilir. İlave işlemi bittikten sonra 20 dakika karıştırılır ve sonra buz banyosu uzaklaştırılır. Karışım sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklenir. 1,5 g ftalimid ilâve edilir ve su banyosunda $35\text{ }^\circ\text{C}$ de 4 saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda, su banyosu uzaklaştırılır. Buz banyosunda, reaksiyon karışımına 150 mL buzlu su ilâve edilir. Çökelek oluşuktan sonra süzülür ve kurutulur. Ürün etanol ile kristallendirilir. Sarımsı renkli ürün, Verim. %35 **IR (KBr) ν , cm^{-1} :** 3326, 3105, 3051, 1789, 1707, 1619, 1546, 1347, 1305, 1108, 1073, 718. **^1H NMR (DMSO- d_6) δ :** 8.05 (1H), 8.41 (1H), 8.60 (1H), 11.79 (1H).

b) 4-nitroftalamid



300 mg ftalamid 50 mL'lik balon içine konur ve üzerine 3 mL NH_4OH ilâve edilir. Oda sıcaklığında 5 saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda ürün vakum filtresi ile süzülür ve buzlu su ile yıkanır. Oda koşullarında kurutulur (ürün üzerinde işlem yapılmadan bir sonraki aşamaya geçildi). Beyaz renkli ürün, Verim: %60 **IR(KBr) v, cm^{-1} :** 3437, 3310, 3202, 3078, 1663, 1610, 1520, 1388, 1349, 799

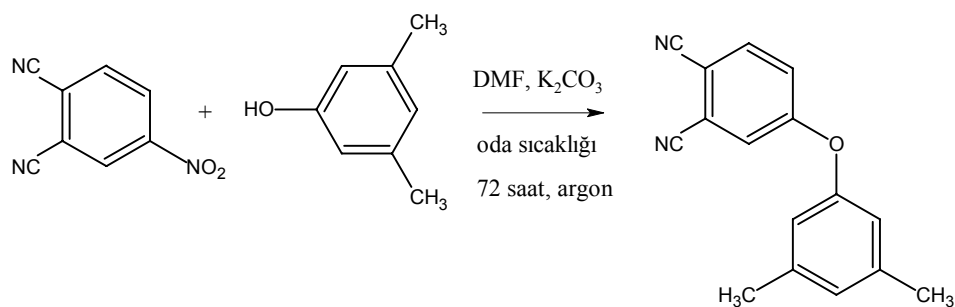
c-) 4-nitroftalonitril



Argon atmosferinde, buz banyosunda 2 boyunlu 50 mL'lik balon içine 1,5 mL DMF konur ve 0,42 mL SOCl_2 yavaş yavaş ilâve edilir ve 30 dakika karıştırılır. 300 mg ftalamid ilâve edilir ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda, reaksiyon kabına 10,5 mL buzlu su ilâve edilir. Çökelek oluşuktan sonra vakumda süzülür. Oda koşullarında

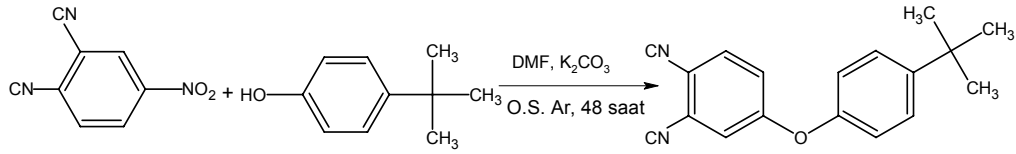
kurutulur. Etanolde kristallendirilerek, açık sarımsı renkli kristal elde edilir. Verim: %35 **IR(KBr) ν , cm^{-1}** : 3089, 3040, 2240, 1610, 1534, 1350, 1586, 800. **^1H NMR (DMSO- d_6) δ** : 8,42 (1 H), 8.66 (1H), 9.01 (1H)

3.1.2.4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril



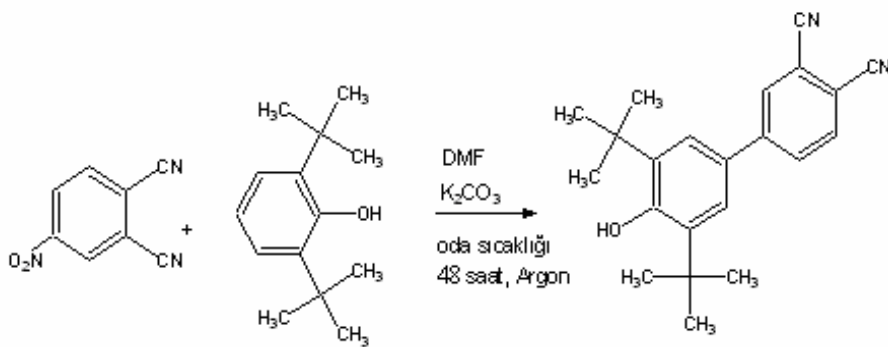
Argon atmosferinde, iki boyunlu balon içerisine, 1.49 g (11.5mmol) 3,5-dimetilfenol ve 1 g (5.75 mmol) 4-nitroftalonitril konur ve 10 mL kuru *N,N*-dimetilformamid (DMF) ilâve edilir. 1.59 g (11.5 mmol) kuru K_2CO_3 , kısımlar halinde reaksiyon karışımına ilâve edilir. Karışım oda koşullarında 72 saat karıştırılır. İçinde bulunan çözünmeyen tuzlardan ayırmak için karışım süzülür ve filtrata 200 mL soğuk su ilâve edilir ve hızlıca karıştırılır ve oluşan çökelek vakumda süzülür ve su ile yıkanır. Ham ürün etanol ile iki defa kristallendirilerek saflandırılır. Beyaz kristal oluşur. Verim: %52. e.n.119-121 °C. **IR(KBr) ν , cm^{-1}** : 3077, 2921, 2229, 1617, 1600, 1584, 1494, 1313, 1248, 1198, 1166, 1131, 1086, 1022, 999, 960, 850, 837, **^1H NMR (CDCl_3): δ** 6,6-7,8(Ar-H, 6H), 2,5 (s,6H), $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ **M_A** :248,28 g/mol

3.1.3. 4-(4-*tert*-butilfenoksi)ftalonitril



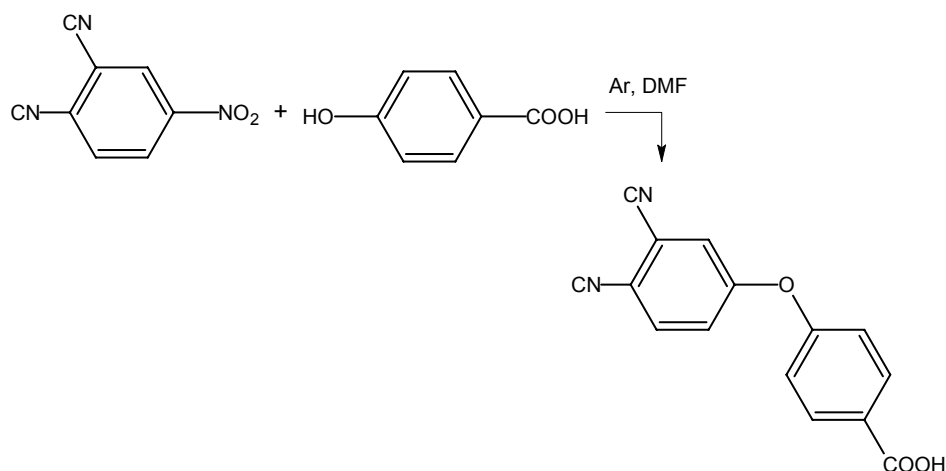
Argon atmosferinde, iki boyunlu balon içerisine, 1.72 g (11.48 mmol) 4-*tert*-butilfenol ve 1 g (5.74 mmol) 4-nitroftalonitril konur ve 10 mL kuru *N,N*-dimetilformamid (DMF) ilâve edilir. 1.59 g (11.48 mmol) kuru K_2CO_3 , kısımlar halinde ilâve edilir. Karışım oda koşullarında 48 saat karıştırılır. İçinde bulunan çözünmeyen tuzlardan ayırmak için karışım süzülür ve filtrata 200 mL soğuk su ilâve edilir ve hızlıca karıştırılır ve oluşan çökelek vakumda süzülür ve su ile yıkanır. Ham ürün etanol ile kristallendirilerek saflandırılır. Beyaz kristal oluşur. Verim: %47. e.n.:114-116 °C. **IR(KBr) ν, cm^{-1} :** 3080, 3059, 2959, 2229, 1587, 1500, 1480, 1313, 1279, 241, 109, 1179, 1109, 1088, 1019, 949, 840 **^1H NMR** ($CDCl_3$): δ 6,97-7,71 (Ar-H, 7H), 1,35 (s, 9H), $C_{18}H_{16}N_2O$ **M_A :**276,34 g/mol

3.1.4.4-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril



Argon atmosferinde, iki boyunlu balon içerisine, 2.86 g (13.8 mmol) 2,6-di-*tert*-butilfenol ve 1 g (5.75 mmol) 4-nitroftalonitril konur ve 10 mL kuru DMF ilâve edilir. 1.7 g (12.3 mmol) kuru K₂CO₃, kısımlar halinde ilâve edilir. Karışım oda koşullarında 48 saat karıştırılır. İçinde bulunan çözünmeyen tuzlardan ayırmak için karışım süzülür ve filtrata 200 mL soğuk su ilâve edilir ve hızlıca karıştırılır ve oluşan çökelek vakumda süzülür ve su ile yıkanır. Ham ürün etanol ile iki defa kristallendirilerek saflandırılır. Açık sarı prizmatik kristal oluşur. Verim: %51. e.n. 221-222 °C. **IR(KBr) ν , cm⁻¹:** 3623, 3072, 2952, 2229, 1594, 1431, 1365, 1314, 1234, 1150, 1119, 889, 849 **¹H NMR (CDCl₃): δ** 7,8-7,93 (Ar, 3H), 7,37 (Ar, 2H), 5,51 (s, 1H), 1,5 (s, 18H). C₂₂H₂₄N₂O **M_A**:332,44 g/mol

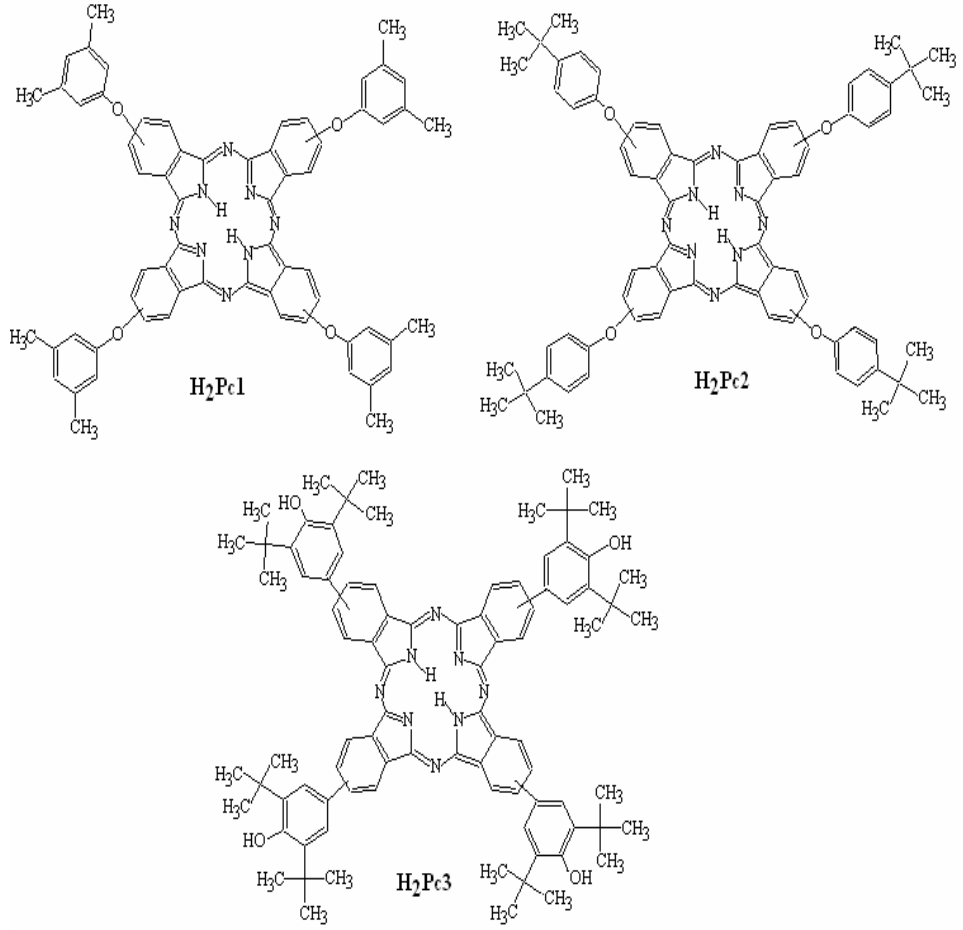
3.1.5. 4-(karboksifenoksi)ftalonitril



Argon atmosferinde, oda koşullarında, iki boyunlu balon içerisine, 243 mg (1.4 mmol) 4-nitroftalonitril ve 198 mg (1.4 mmol) 4-hidroksibenzoik asit konur ve 5 mL kuru DMF ilâve edilir.

582 mg (4.2 mmol) kuru K_2CO_3 , reaksiyon karışımı, ilk gün 64 mg kısımlar halinde 1 saat aralıklarla ilâve edilir. Reaksiyon 7 gün sürdürülür ve geriye kalan 6 gün içinde her gün bir kez K_2CO_3 karışımı ilâve edilir. Reaksiyon bitiminde karışımı 50 mL su ilâve edilir ve seyreltik HCl ile pH=2 ye ayarlanır. Oluşan çökelek süzülür ve pH=6 oluncaya kadar saf su ile yıkanır. Oda koşullarında kurutulur. Metanol/su karışımında kristallendirilir. Açık kahve renkli kristaller oluşur. Verim: %85. e.n.:192-194 °C. **IR(KBr) ν , cm^{-1} :** 3087, 3039, 2231, 1677, 1590, 1490, 1296, 1211, 1089, 1014, 952. **^1H NMR (DMSO- d_6): δ** 12,98 (COOH, 1H), 7,22-8,13 (Ar-H, 7H), $C_{15}H_8N_2O_3$, **M_A :** 264,239 g/mol.

3.2.Metalsız Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi



3.2.1. Mikrodalga Yöntemi (a)

3.2.1.1. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin (H₂Pc1-a)

4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril (200 mg, 0.805 mmol) ve 40 mg Li mikrodalga kabına konur ve n-pentanol ilâve edilir. Reaksiyon karışımı, mikrodalga reaksiyon fırınında 440W da 10 dakika ışımaya maruz bırakılır. 10 dakika sonra, reaksiyon karışımı soğutulur ve asetik asit ilâve edilir. Çözgen düşük basınçta uçurulur ve kolon kromatografisi ile ürünün safsızlıklarının bir kısmı uzaklaştırılır (silikajel, kloroform/metanol:4.9/0.1) ve ürün sıcak metanol ile defalarca yıkanarak saf ürün elde edilir. Renk: Koyu mavi. Verim: %21 C₆₄H₅₀N₈O₄, **M_A**: 995,15 g/mol, e.n.>350 °C. **IR(KBr) ν, cm⁻¹**: 3417, 3290, 3036, 2946, 2857, 1612, 1592, 1466, 1425, 1295, 1251, 1225, 1208, 1135, 1092, 1010, 953, 917, 829. **UV-Vis** (CHCl₃) λ: 348 nm, 609 nm, 644 nm, 668 nm, 704 nm, **MALDI-TOF-MS**: m/z=993,87, Çözünürlük: 3 mg/mL (Kloroform).

3.2.1.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin (H₂Pc2-a)

4-(4-*tert*-butilfenoksi)ftalonitril (200 mg, 0.724 mmol) ve 40 mg Li mikrodalga kabına konur ve n-pentanol (4 mL) ilâve edilir. Reaksiyon karışımı, mikrodalga reaksiyon fırınında 440W da 10 dakika ışımaya maruz bırakılır. 10 dakika sonra, reaksiyon karışımı soğutulur ve asetik asit ilâve edilir. Çözgen düşük basınçta uçurulur ve kalıntı kolon

kromatografisi ile ayrılır (silikajel, kloroform/metanol: 4.9/0.1). Ürün sıcak metanol ile defalarca yıkanır ve saf ürün elde edilir. Renk: Koyu mavi. Verim: %16 $C_{72}H_{66}N_8O_4$, M_A : 1107,36g/mol, e.n.>350 °C. **IR(KBr) ν , cm^{-1}** : 3422, 3291, 3037, 2959, 2866, 1602, 1307, 1475, 1423, 1394, 1321, 1234, 1173, 1108, 1092, 1011, 929, 827. **UV-Vis** ($CHCl_3$) λ : 347 nm, 610 nm, 642 nm, 669 nm, 704 nm. **MALDI-TOF-MS**: $m/z=1106,50$, Çözünürlük: 2,2 mg/ mL (Kloroform).

3.2.1.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyanın (H_2Pc3-a)

4-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril (200 mg, 0.601 mmol) ve 33 mg Li mikrodalga kabına konur ve n-pentanol ilâve edilir. Reaksiyon karışımı, mikrodalga reaksiyon fırınında 440W da 10 dakika ışımaya maruz bırakılır. 10 dakika sonra, reaksiyon karışımı soğutulur ve asetik asit ilâve edilir (0.75 mL). Çözgen düşük basınçta uçurulur ve kalıntı kolon kromatografisi ile safsızlıklarının bir kısmından ayrılır (silikajel, kloroform/metanol:4.9/0.1 ve daha sonra kloroform/toluen/hekzan:2/2/1) ve sonra preparatif kromatografi ile saflaştırıldı (yürütücü faz: metanol). Renk: Yeşil, Verim: %6,5. $C_{88}H_{98}N_8O_4$, M_A : 1331,79 g/mol e.n.>350 °C. **IR(KBr) ν , cm^{-1}** : 3630, 3428, 3288, 2955, 2918, 1615, 1430, 1310, 1232, 1156, 1105, 1009, 881, 829. **UV-Vis** ($CHCl_3$) λ : 349 nm, 627 nm, 656 nm, 686 nm, 718 nm. **MALDI-TOF-MS**: $m/z=1329,91$, Çözünürlük: 6,5 mg/mL (Kloroform).

3.2.2. Klasik Yöntem (b)

3.2.2.1. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin (H_2Pc1-b)

Argon atmosferinde, 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril (200 mg, 0.805 mmol) kuru n-pentanol (4 mL) içinde çözünür ve lityum ilâve edilir. Çözelti kaynama sıcaklığına getirilir. 24 saat sonra, reaksiyon karışımı soğutulur ve asetik asit ilâve edilir. Çözgen düşük basınçta uçurulur ve ham ürün yukarıda bahsedildiği gibi saflandırılır. Renk: Koyu mavi. Verim: %14 M_A : 995, 15 g/mol, m.p.>350 °C. **IR(KBr) ν , cm^{-1}** : 3411, 3290, 3014, 2916, 2857, 1612, 1592, 1500, 1467, 1423, 1296, 1251, 1226, 1209, 1135, 1092, 1010, 953, 918. **UV-Vis** ($CHCl_3$) λ : 348 nm, 609 nm, 644 nm, 668 nm, 704 nm

3.2.2.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin (H_2Pc2-b)

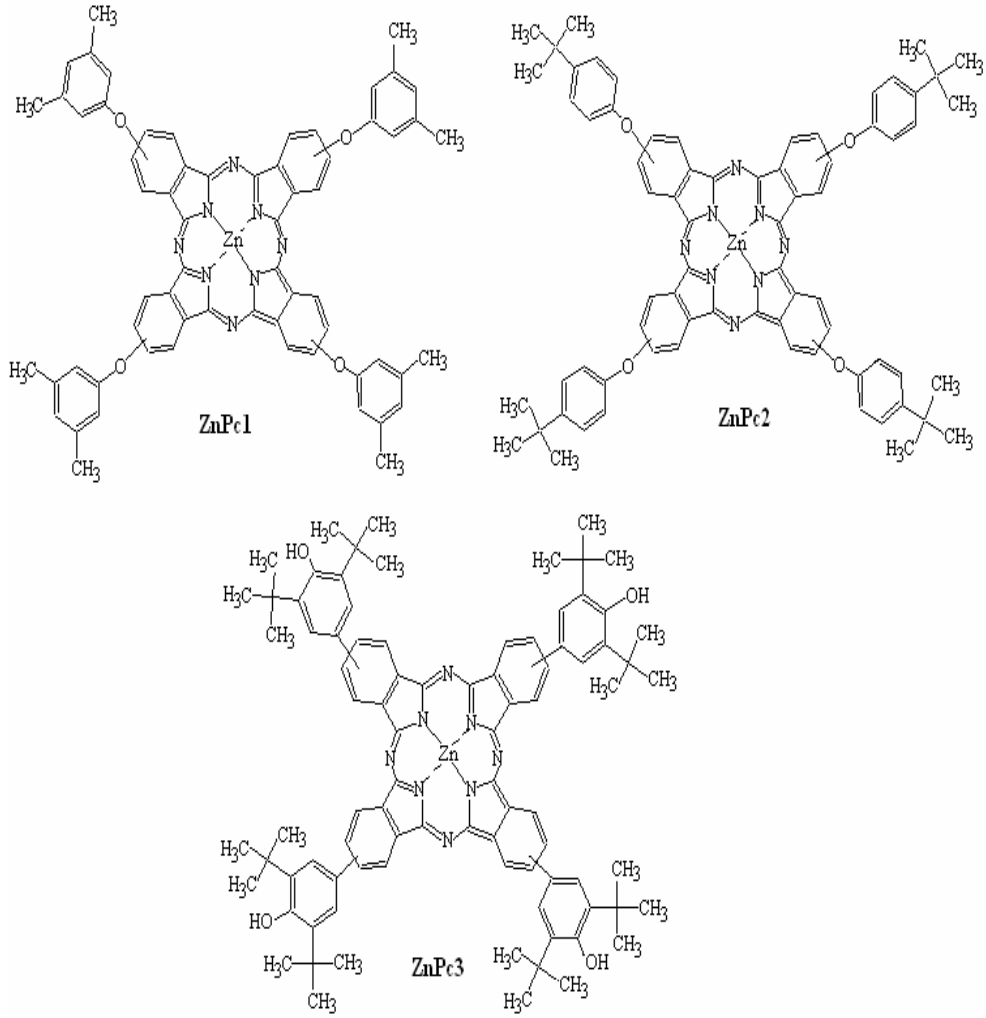
Argon atmosferinde, 4-(4-*tert*-butilfenoksi)ftalonitril (200 mg, 0.724 mmol) kuru n-pentanol içinde çözünür ve lityum ilâve edilir. Çözelti kaynama sıcaklığına getirilir. 24 saat sonra, reaksiyon karışımı soğutulur ve asetik asit ilâve edilir. Çözgen düşük basınçta uçurulur ve ham ürün yukarıda bahsedildiği gibi saflandırılır. Renk: Koyu mavi. Verim: %18.4 M_A : 1107,36g/mol e.n.>350 °C. **IR(KBr) ν , cm^{-1}** : 3431, 3291, 3037, 2959, 2903, 2866, 1602, 1508, 1475, 1425, 1394, 1321, 1235, 1173, 1108, 1092, 1011, 928, 827. **UV-Vis** ($CHCl_3$) λ : 347 nm, 610 nm, 642 nm, 669 nm, 704 nm.

3.2.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin (H₂Pc3-b)

Argon atmosferinde, 4-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril (200 mg, 0.601 mmol) kuru n-pentanol (4 mL) içinde çözünür ve lityum (33 mg) ilâve edilir. Çözelti kaynama sıcaklığına getirilir. 24 saat sonra, reaksiyon karışımı soğutulur ve asetik asit ilâve edilir. Çözgen düşük basınçta uçurulur ve ham ürün yukarıda bahsedildiği gibi saflandırılır. Renk: Yeşil, Verim: %6,7. **M_A**: 1331,79 g/mol. e.n.>350 °C. **IR (KBr) ν, cm⁻¹**: 3631, 3417, 3293, 3058, 2956, 2862, 1609, 1431, 1310, 1232, 1157, 1105, 1010, 925, 882, 830. **UV-Vis (CHCl₃) λ**: 349 nm, 627 nm, 656 nm, 686 nm, 718 nm.

3.3.Metalftalosiyanin Türevlerinin Sentezi

3.3.1.Simetrik Zn(II)-Ftalosiyaninlerin Sentezi



3.3.1.1. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin (ZnPc1)

Argon atmosferinde, iki boyunlu balon içersine, 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril (250 mg, 1mmol) ve çinko(II)asetat (222 mg, 1.011 mmol) konur ve kuru DMF (15mL) ilâve edilir. Reaksiyon karışımı 145 °C de 24 saat karıştırılır. Sonra, reaksiyon karışımı soğutulur ve soğuk su ilâve edilir. Mavi-yeşil renkli çökelek, saf su ve metanol ile defalarca yıkanır ve çökelek kurutulur. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır [silikajel, diklorometan/metanol: 4.9/0.1]. Renk: Koyu mavi-yeşil, Verim: %17 $C_{64}H_{48}N_8O_4Zn$ M_A : 1057.24 g/mol e.n.>300 °C, **IR (KBr) ν , cm^{-1}** : 3014, 2900, 1611, 1590, 1468, 1296, 1220, 1136, 1090, 1047, 955. **UV-Vis** ($CHCl_3$) λ : 352 nm, 613 nm, 682 nm. CHN hesaplanan: C: 72.62, H: 4.57, N:10.58, CHN bulunan: C: 69.75, H: 4.036, N:10.45, **MALDI-TOF-MS**: $m/z=1055.33$ Çözünürlük: 3,5 mg/mL (Kloroform).

3.3.1.2. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-tert-butilfenoksi)ftalosiyenin (ZnPc2)

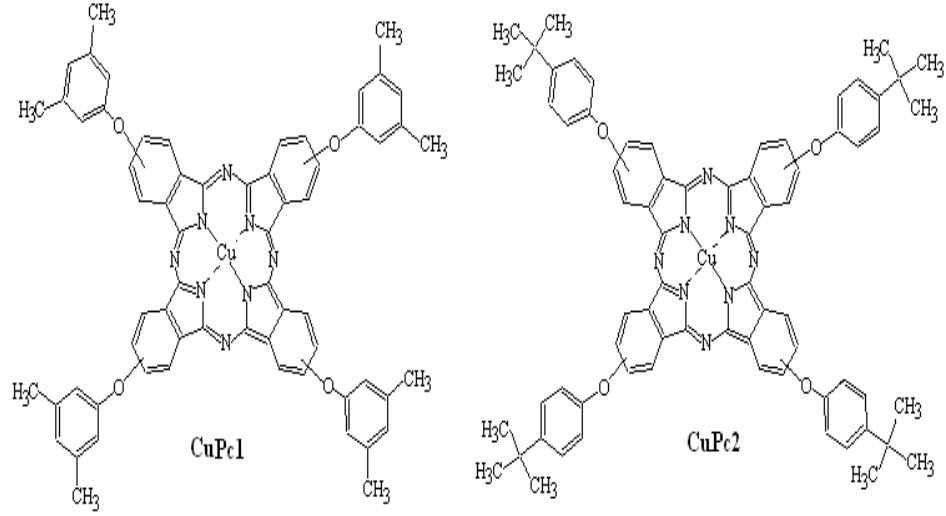
Argon atmosferinde, iki boyunlu balon içersinde 4-(4-tert-butilfenoksi)ftalonitril türevi (250 mg, 0,90 mmol) ve çinko(II)asetat (198 mg, 0,90 mmol) konur ve kuru DMF (10 mL) ilâve edilir. Reaksiyon karışımı, 145 °C de, 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda ham ürün saf su ile çöktürülür. Oluşan mavi-yeşil renkli çökelek su ve metanol ile iyice yıkanır. Kolon kromatografisi ile saflaştırılır [silikajel; kloroform/metanol 4,9/0,1]. Renk: Koyu mavi-yeşil, Verim: %11,5

$C_{72}H_{64}N_8O_4Zn$ M_A : 1170,74 g/mol e.n.>350 °C, **IR(KBr) v, cm^{-1}** : 3036, 2957, 2868, 1603, 1508, 1473, 1395, 1364, 1336, 1235, 1173, 1091, 1045, 946, 891, 828. **UV-Vis** ($CHCl_3$) λ : 348 nm, 616 nm, 684 nm
Elementel analiz: $C_{72}H_{64}N_8O_4Zn$, Hesaplanan: C:73,86, H: 5,50, N:9,57 %, Bulunan: C:71,63, H: 5,07, N:8,94 %, **MALDI-TOF-MS**: m/z = 1168,44 Çözünürlük: 3,2 mg/mL (Kloroform).

3.3.1.3. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin (ZnPc3)

Argon atmosferinde, iki boyunlu balon içerisine, 4-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril (324 mg, 0.243 mmol) and çinko(II)asetat (223 mg, 1.015 mmol) konur ve kuru DMF ilâve edilir. Reaksiyon karışımı, 145 °C de bir gün boyunca karıştırılır. 24 saat sonra, reaksiyon karışımı soğutulur ve soğuk su ilâve edilir. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek saf su ile iyice yıkanır ve kurutulur. Ürün kolon kromatografisi ile ardışık iki defada saflandırılır (silikajel, diklorometan/metanol: 4.9/0.1 ve sonra diklorometan/hekzan/metanol: 3/2/0.2) Renk: Koyu yeşil, Verim: %16
 $C_{88}H_{96}N_8O_4Zn$ M_A : 1395.16 g/mol e.n.>300 °C **IR (KBr) v, cm^{-1}** : 3631, 3417, 3293, 3058, 2956, 2862, 1609, 1431, 1310, 1232, 1157, 1105, 1010, 925, 882, 830. **UV-Vis** ($CHCl_3$) λ : 359 nm, 626 nm, 696 nm.
MALDI-TOF-MS: m/z = 1395.37, Çözünürlük: 3,8 mg/mL (Kloroform).

3.3.2. Simetrik Cu(II)-Ftalosiyeninlerin Sentezi



3.3.2.1. Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin (CuPc1)

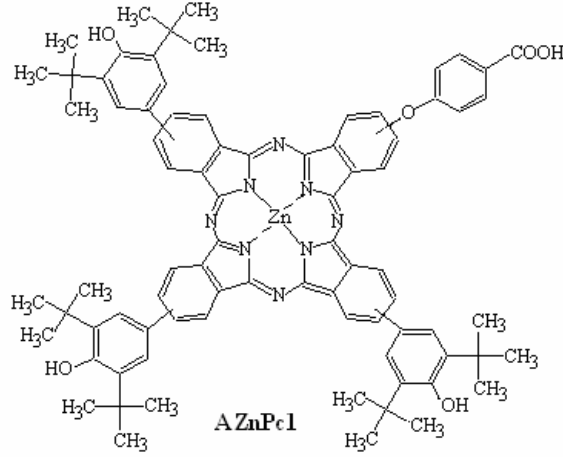
Argon atmosferinde, iki boyunlu balon içersine 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril türevi (250 mg, 1 mmol) ve CuCl_2 (134 mg, 1 mmol) konur ve kuru DMF (10 mL) ilâve edilir. 145 °C de, 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda ham ürün saf su ile çöktürülür. Oluşan koyu mavi renkli çökelek su, metanol ve seyreltik HCl çözeltisi ile yıkanır. Daha sonra tekrar saf su ile iyice yıkanır. Kolon kromatografisi ile saflandırılır [silikajel; kloroform/metanol 4,9/0,1]. Renk: Koyu mavi, Verim: %11 $\text{C}_{64}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}$, M_A : 1056,68 g/mol. e.n.>350 °C **IR(KBr) ν , cm^{-1}** : 3014, 2916, 2862, 1611, 1589, 1502, 1468, 1402, 1339, 1296, 1225, 1136, 1092, 1053, 956, 823, 745. **UV-Vis** (CHCl_3) λ : 344 nm, 613

nm, 682 nm, **Elementel analiz:** C₆₄H₄₈N₈O₄Cu, Hesaplanan: C:72,74, H: 4,57, N:10,56 % Bulunan: C:67,14, H: 3,49, N: 9,86 %

3.3.2.2. Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin (CuPc2)

Argon atmosferinde, iki boyunlu balon içersine 4-(4-*tert*-butilfenoksi)ftalonitril türevi (250 mg, 0,90 mmol) ve CuCl₂ (121 mg, 0.90 mmol) koyulur ve kuru DMF (10 mL) ilâve edilir. 145 °C de, 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda ham ürün saf su ile çöktürülür. Oluşan koyu mavi renkli çökelek su, metanol ve seyreltik HCl çözeltisi ile yıkanır. Daha sonra tekrar saf su ile iyice yıkanır. Kolon kromatografisi ile saflandırılır [silikajel; kloroform/metanol 4,9/0,1]. Renk: Koyu mavi, Verim: %12 C₇₂H₆₄N₈O₄Cu, M_A: 1168,89 g/mol, e.n.>350 °C **IR(KBr) v, cm⁻¹:** 3030, 2950, 2868, 1603, 1507, 1472, 1401, 1341, 1231, 1173, 1093, 1051, 1012, 950, 892, 828, 746. **UV-Vis** (CHCl₃) λ: 345 nm, 613 nm, 682 nm. **Elementel analiz:** C₇₂H₆₄N₈O₄Cu, Hesaplanan: C:73,98, H: 5,51, N:9,58 % Bulunan: C:69,12, H: 4,76, N: 7,79 %

3.3.3. Asimetrik Zn(II)-Ftalosiyenin Sentezi



3.3.3.1. Zn(II)-9(10),16(17),23(24)-tris[3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil]-2(3)-[4-karboksifenoksi]ftalosiyenin (AZnPc1)

Argon atmosferinde, iki boyunlu balon içerisinde, 4-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril [**A**] (300 mg, 0,903 mmol), 4-(karboksifenoksi)ftalonitril [**B**] (26 mg, 0,100 mmol) ve çinko(II)asetat (198 mg, 0,903 mmol) konur ve kuru DMF ilâve edilir. Reaksiyon karışımı 145 °C de 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı soğutulur ve soğuk su ilâve edilir ve ortam asitlendirilir. Koyu yeşil renkli çökelek saf su ile defalarca yıkanır ve kurutulur. Kolon kromatografisi ile oluşan ürün karışımları ayrılır [silikajel; kloroform/metanol 4,9/0,5]. Bu çözgen sistemi ile ilk gelen fraksiyon simetrik ZnPc [**A**₄] türevidir. İkinci gelen fraksiyon ise beklediğimiz [**A**₃**B**] türevidir. Asimetrik ftalosiyenin [**A**₃**B**], ikinci defa kolon dolgu maddesi silikajel ile kolon yapılır

[metanol/diklorometan/etilasetat/: 4,5/0,3/02] ve sonra kolon dolgu maddesi olarak Sefadeks kullanılarak (yürütücü faz: metanol) saflandırılır. Koyu yeşil, Verim: %5 $C_{81}H_{80}N_8O_6Zn$, M_A : 1326,954 g/mol, e.n.>350 °C **IR(KBr) v, cm^{-1}** : 3624, 2955, 1727, 1664, 1615, 1432, 1233, 1158, 1094. **UV-Vis** ($CHCl_3$) λ : 342 nm, 646 nm, 694 nm. **MALDI-TOF-MS**: m/z=1324,01.

3.4. Fotodinamik İnaktivasyon Çalışması

3.4.1. Mikroorganizma Kültürleri

1- *Escherichia coli* ATCC 35218

2- *Staphylococcus aureus* ATCC 25923

3.4.2. Ftalosiyenin Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu çalışmada, $Zn(II)$ -2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin ($ZnPc1$) ve $Zn(II)$ -2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin ($ZnPc3$) türevleri kullanılmıştır. Ftalosiyenin çözeltileri, DMSO içerisinde 0,1 mg/0,1 mL, 0,2 mg/0,1 mL ve 0,5 mg/0,1 mL konsantrasyonlarda hazırlandı. Bu çözeltiler, PBS (Buffer Fosfat Tampon 1/1000 mL saf su) ile 10 mL ye seyreltilerek çalışma çözeltisi hazırlandı (Çalışma çözeltisi %1 DMSO içermektedir).

3.4.3. Fotokatalitik Reaksiyon Prosedürü

Fotoinaktivasyon çalışmalarında *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* kullanıldı. Deney için steril PBS ile 10^6 cfu/mL

E.coli ve *S.aureus* süspansiyonları hazırlandı. Bakteri süspansiyonundan, içlerinde ZnPc1 ve ZnPc3 fotosensörlerinin 0,1 mg/0,1 mL DMSO, 0,2 mg/ 0,1 mL DMSO ve 0,5 mg/0,1 mL DMSO çözeltileri bulunan 15×100 cam deney tüplerinin içerisine toplam miktar 10 mL olacak şekilde ilâve edildi. Işık kaynağı olarak 750 W'lık Ksenon lambası kullanıldı. Ksenon lambasına ~10 cm uzaklıkta, karıştırıcılı ve soğutmalı deney düzeneğindeki numuneler ışımaya maruz bırakıldı. Işık şiddeti 1033 W/m² olarak ölçüldü. 4 saatlik deneme yapıldı. 30'ar dakikalık aralıklarla kantitatif kültürler yapılarak, 24 saat, 35 °C de inkübe edildi. İnkübasyon süresi sonunda kantitatif kültürler değerlendirilerek koloni sayımları yapıldı. Ayrıca, sensörlerin, karanlıkta bakteriler üzerindeki etkisi olup olmadığı da incelendi. Sensör kullanılmadan ışıpta ve karanlıkta, DMSO miktarının bakteriler üzerindeki etkisi incelendi.

3.4.5 Singlet Oksijen Belirlenmesi

Fotoinaktivasyon çalışmasında kullanılan ftalosiyanınların singlet oksijen üretme kapasiteleri DMSO içinde belirlendi. Deneyler, ksenon lambası ve ftalosiyanın bileşikleri (ZnPc1 ve ZnPc3) kullanılarak yapıldı. Singlet oksijen tayini çalışmasında ışık kaynağı olarak 1000 W'lık ksenon lambası kullanıldı, denemeler lambaya 55 cm uzaklıkta gerçekleştirildi. Işık şiddeti 110 W/m² olarak ölçüldü. Singlet oksijen tayini için tuzak madde olarak 1,3-difenil-iso-benzofuran kullanıldı. DMSO içerisinde 5.10⁻⁵ M 1,3-difenil-iso-benzofuran çözeltisi ve ayrıca 1.10⁻⁵ M ZnPc1 ve ZnPc3 çözeltileri hazırlandı. UV küvetine 2,3 mL 1,3-difenil-iso-benzofuran çözeltisi kondu ve 0,05 mL ftalosiyanınların (Pc absorbans değeri:0,2) ilâve edildi. Işımaya maruz bırakmadan önce 5

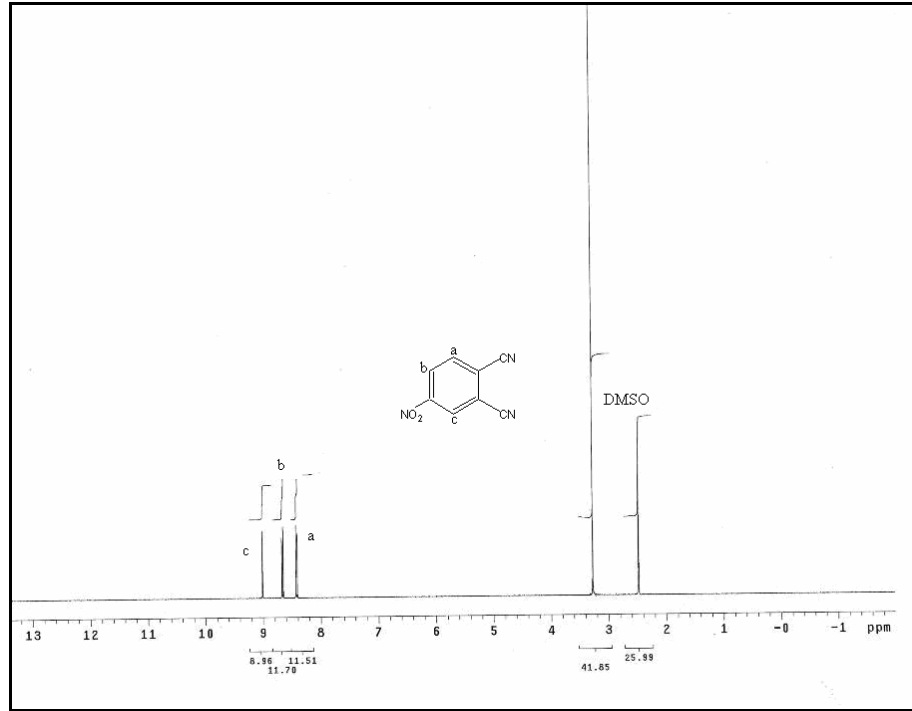
dakika hava geçirildi. Işımayla birlikte, singlet oksijen tuzak maddesi olan 1,3-difenil-iso-benzofuran bileşişinin absorbansındaki değişme 5 dakika aralıklarla izlendi. Ayrıca, ftalosiyanin bileşikleri olmadan sadece 1,3-difenil-iso-benzofuran çözeltilisinin ışık ile absorbans değişimi gözlemlendi. Bir diğer çalışmada ise, ftalosiyanin varlığında 1,3-difenil-iso-benzofuran'ın karanlıkta 30 dakika süreyle kör deneme gerçekteştirilerek, absorbans değerleri ölçüldü. Kör denemenin arkasından 30 dakika boyunca ışıkla muamele edilerek, 1,3-difenil-iso-benzofuran'ın absorbansındaki değişim saptandı.

4. SONUÇLAR

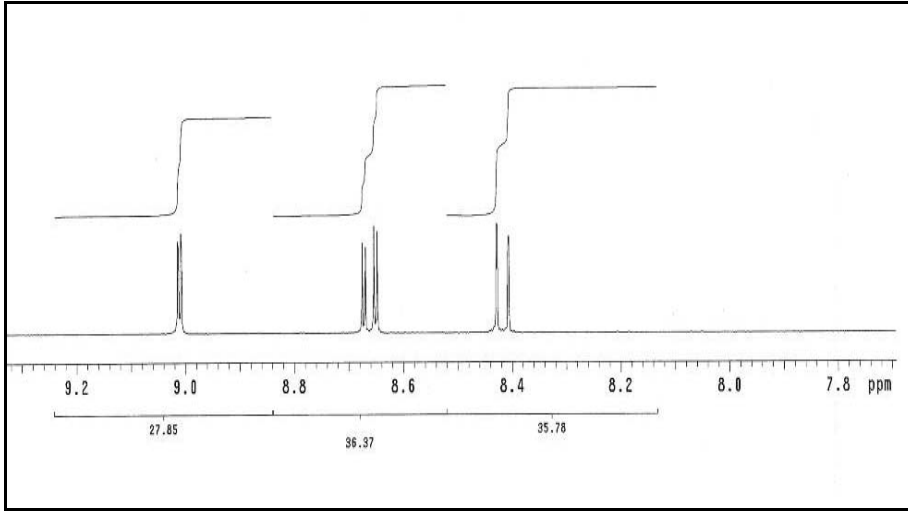
4.1. Ftalonitril Türevlerine Ait Spektrumlar

4.1.1 4-Nitroftalonitril

4-nitroftalonitril sentezi 3 basamakta gerçekleştirilmektedir. Öncelikle ftalimid $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ortamında nitrolanmış, 4-nitroftalimid elde edilmiştir. 4-nitroftalimid NH_4OH varlığında 4-nitroftalamid'e dönüştürülür. Elde edilen 4-nitroftalamid'den SOCl_2/DMF varlığında 4-nitroftalonitril elde edilmiştir. 4-nitroftalonitrile ait ^1H NMR spektrumunda (Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.) bileşiğin oluştuğu görülmektedir.



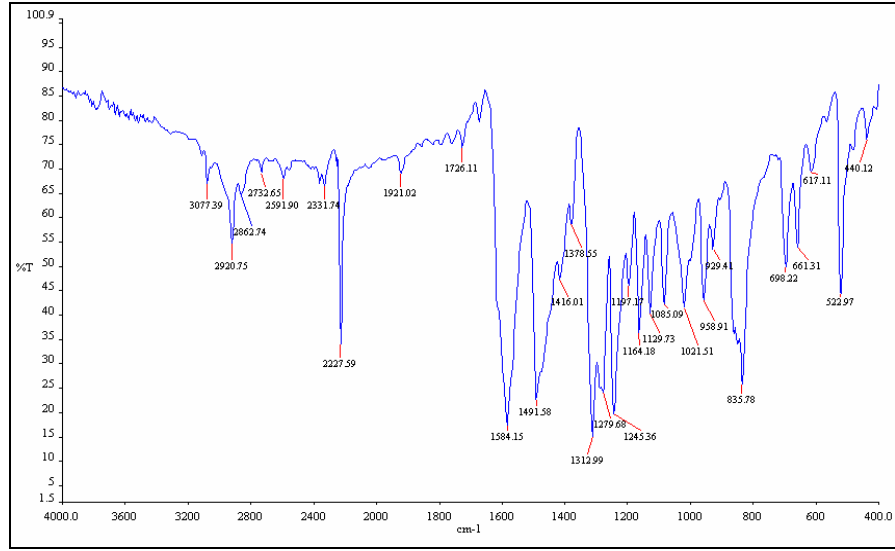
Şekil 4.1. 4-Nitroftalonitril'e ait ^1H NMR Spektrumu



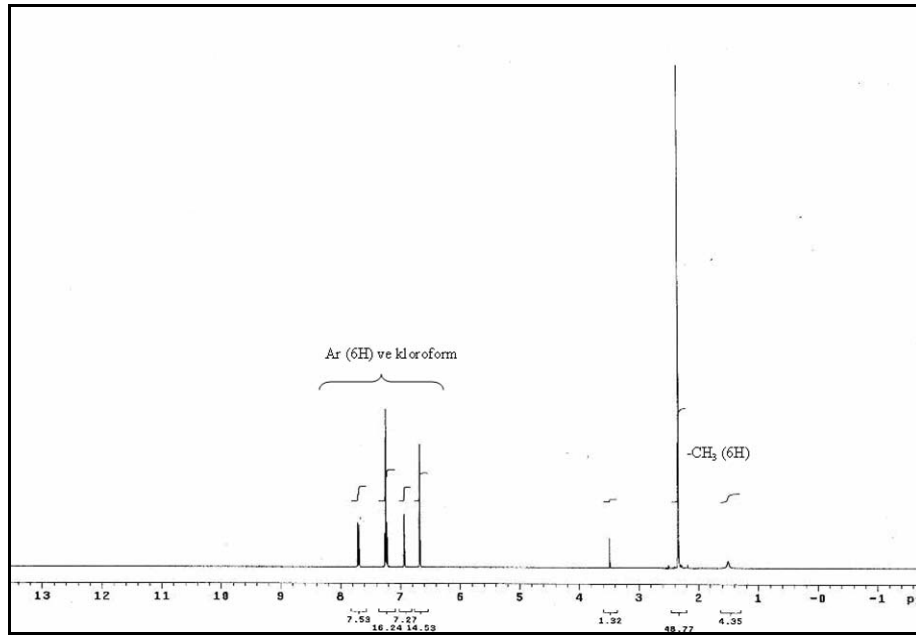
Şekil 4.2. 4-Nitroftalonitril'e ait ^1H NMR Spektrumu (genişletilmiş).

4.1.2. 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril

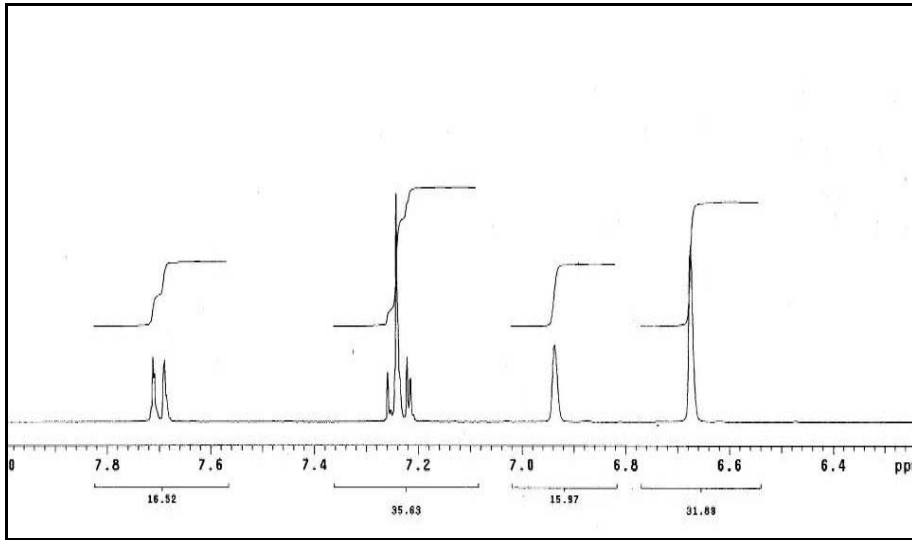
4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril bileşiğine ait IR spktrumunda (Şekil 4.3.) 3077 cm^{-1} 'de aromatik C-H piki, 2920 cm^{-1} 'de alifatik C-H piki gözlenmektedir. 2227 cm^{-1} 'de konjuge olmuş $\text{-C}\equiv\text{N}$ piki, 1584 cm^{-1} , 1491 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi, $1300\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C bandları görülmektedir. ^1H NMR spektrumunda ise (Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.) 2,5 ppm de Ar-CH_3 grubuna ait 6H, 6,6-7,8 aralığında Ar-H grubuna ait 6H gözlenmiştir.



Şekil 4.3.4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril'e ait IR Spektrumu



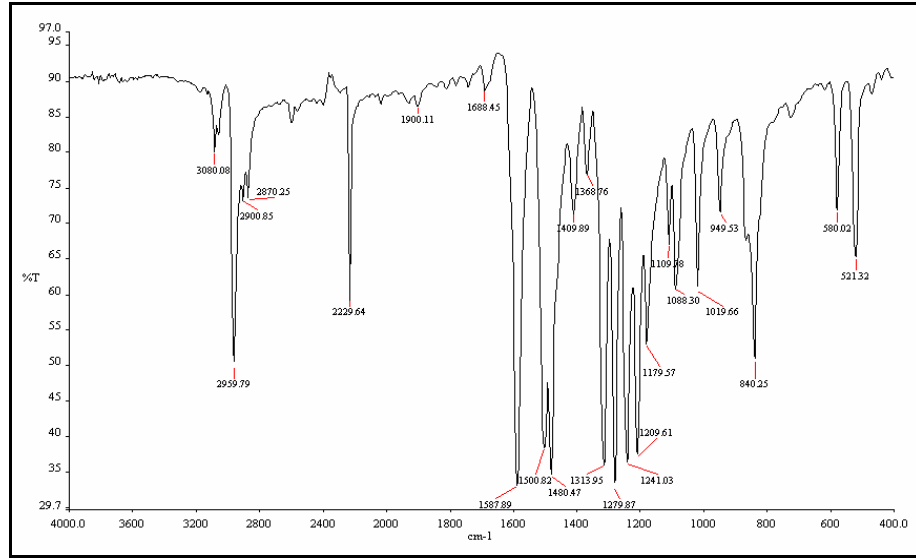
Şekil 4.4. 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril'e ait ¹H NMR Spektrumu



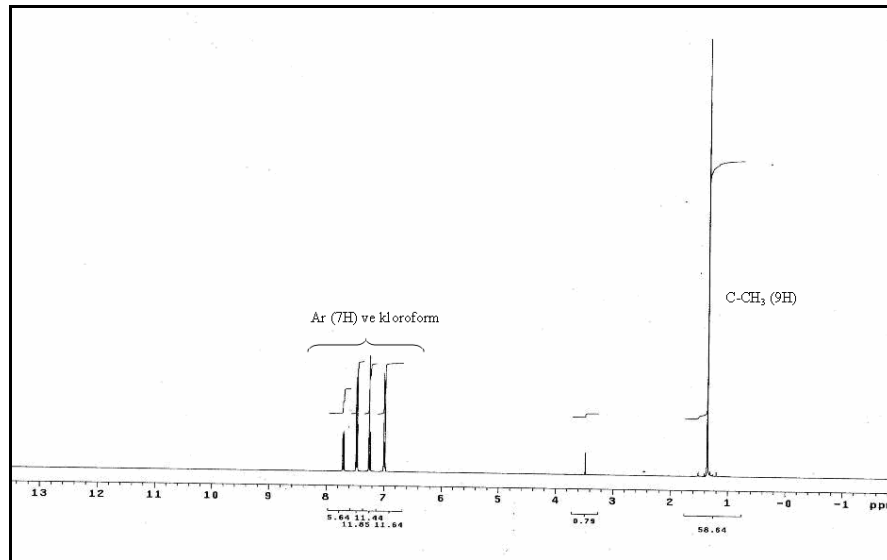
Şekil 4.5. 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril'e ait ^1H NMR Spektrumu (genişletilmiş).

4.1.3. 4-(4-*tert*-butilfenoksi)ftalonitril

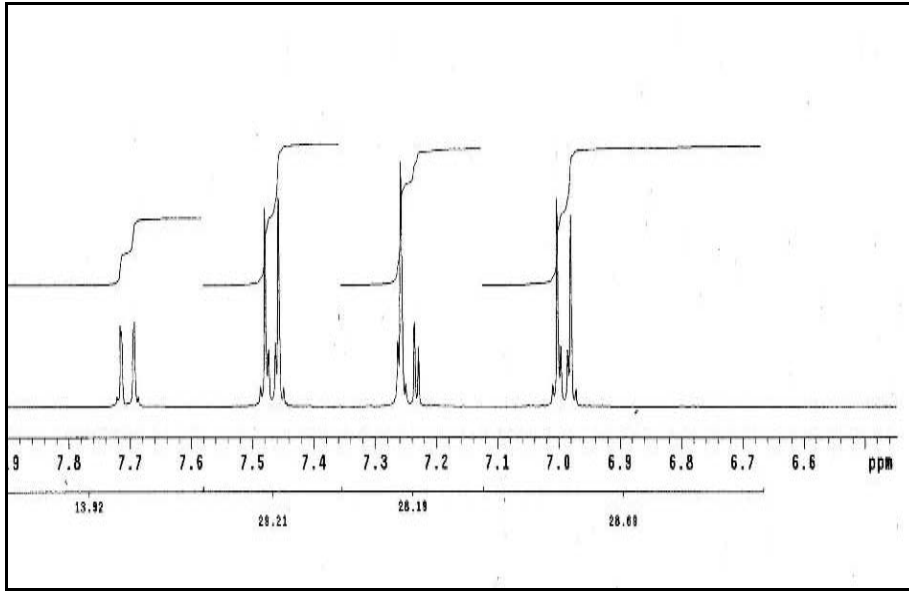
4-(4-*tert*-butilfenoksi)ftalonitril bileşiğine ait IR spktrumunda (Şekil 4.6.) 3080 cm^{-1} 'de aromatik C-H piki, 2959 cm^{-1} 'de alifatik C-H piki gözlenmektedir. 2229 cm^{-1} 'de konjuge olmuş $\text{-C}\equiv\text{N}$ piki, $1587\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi, $1300\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C bandları görülmektedir. ^1H NMR spektrumunda ise (Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.) $1,35\text{ ppm}$ de $\text{C-(CH}_3)_3$ grubuna ait 9H, $6,97\text{-}7,71$ aralığında Ar-H grubuna ait 7H gözlenmiştir.



Şekil 4.6. 4-(4-*tert*-butilfenoksi)ftalonitril'e ait IR Spektrumu



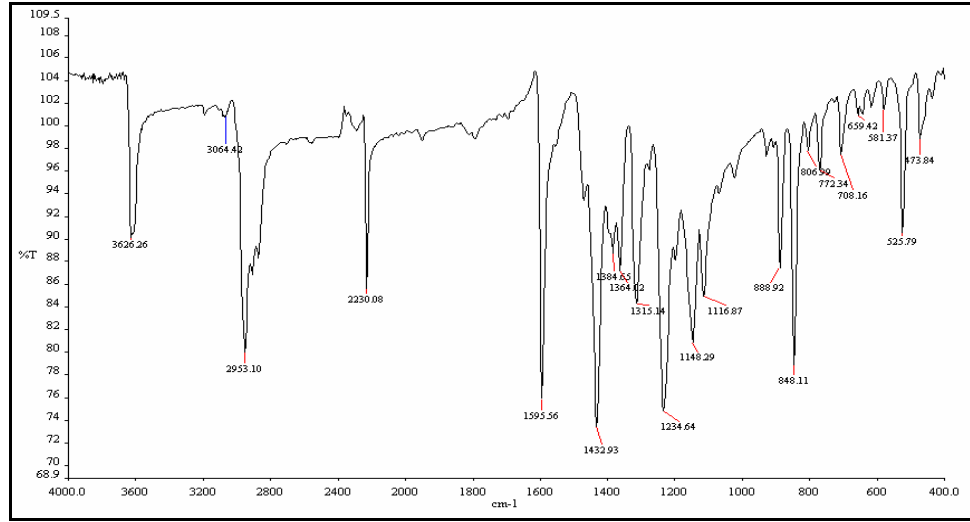
Şekil 4.7. 4-(4-*tert*-butilfenoksi)ftalonitril'e ait ¹H NMR Spektrumu



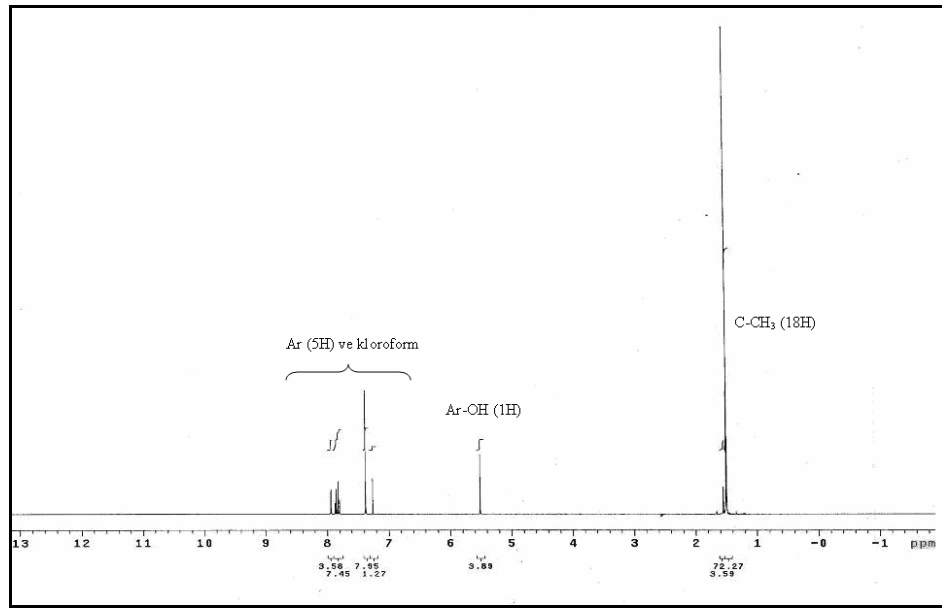
Şekil 4.8. 4-(4-*tert*-butilfenoksi)ftalonitril'e ait ^1H NMR Spektrumu (genişletilmiş).

4.1.4. 4-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril

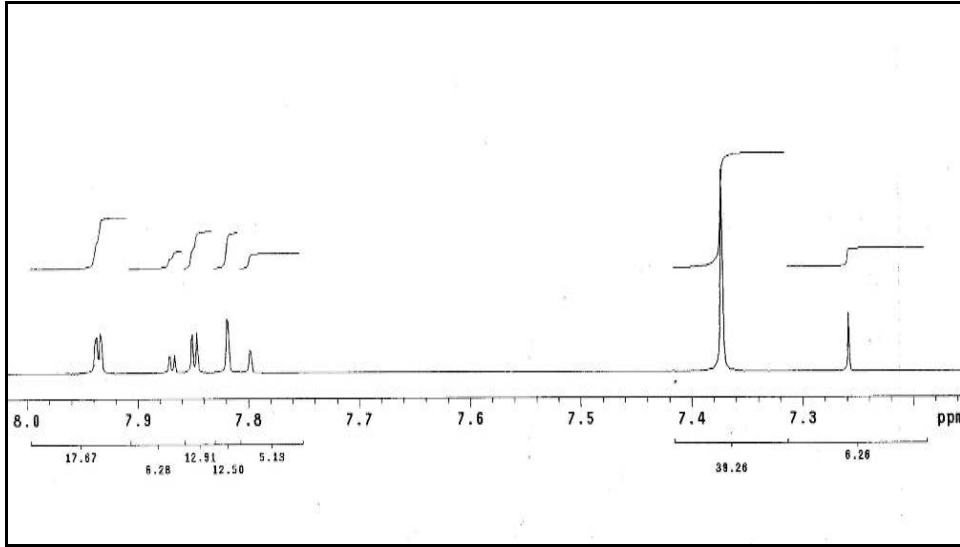
4-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril bileşiğine ait IR spktrumunda (Şekil 4.9.) 3626 cm^{-1} 'de serbest $-\text{OH}$ piki, 3064 cm^{-1} 'de aromatik C-H piki, 2953 cm^{-1} 'de alifatik C-H piki gözlenmektedir. 2230 cm^{-1} 'de konjuge olmuş $-\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1595 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi bandı görülmektedir. ^1H NMR spektrumunda ise (Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.) 1,5 ppm de $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait 18H, 5,51 ppm de $-\text{OH}$ grubuna ait 1H, 7,93-7,37 aralığında Ar-H grubuna ait 5H gözlenmiştir.



Şekil 4.9. 4-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril ait IR spektrumu



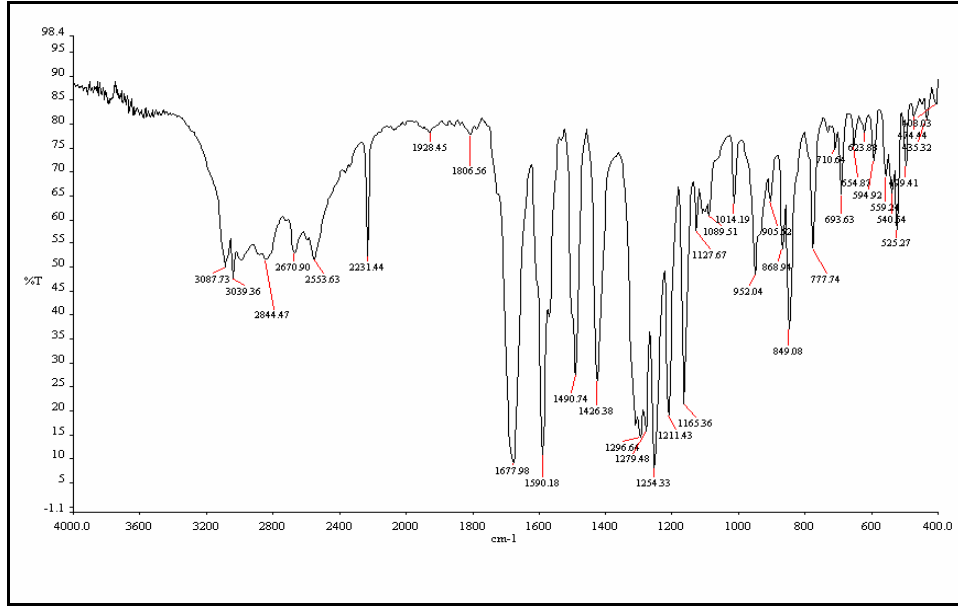
Şekil 4.10. 4-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril ait ^1H NMR Spektrumu



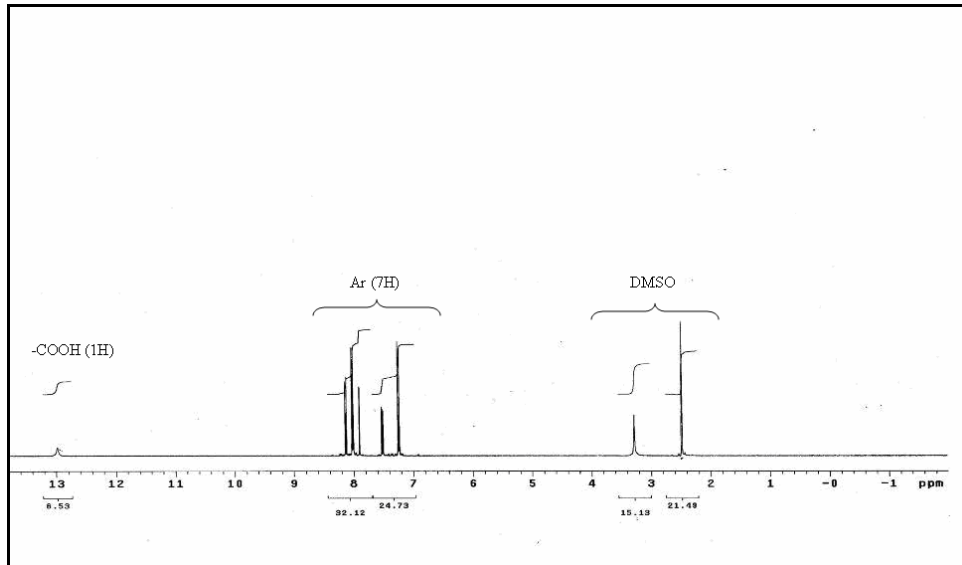
Şekil 4.11. 4-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril ait ^1H NMR Spektrumu (genişletilmiş)

4.1.5. 4-(karboksifenoksi)ftalonitril

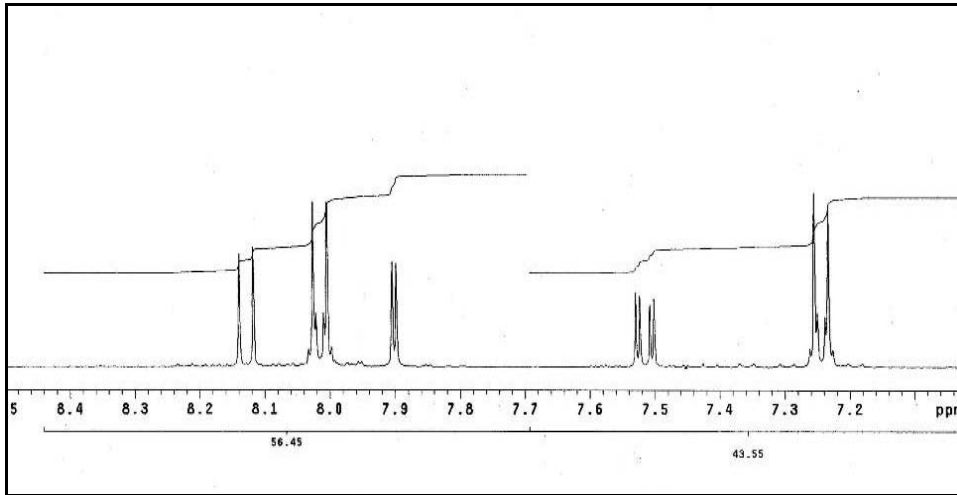
4-(karboksifenoksi)ftalonitril bileşiğine ait IR spketrumunda (Şekil 4.12.) $3100\text{-}2553\text{ cm}^{-1}$ -OH piki (-COOH), $3087\text{-}3039\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H pikleri, 2231 cm^{-1} 'de konjuge olmuş $\text{-C}\equiv\text{N}$ piki, 1677 cm^{-1} 'de -C=O piki, $1590\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilmesi, $1300\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C bandları görülmektedir. ^1H NMR spektrumunda ise (Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.) $7,22\text{-}8,13\text{ ppm}$ aralığında Ar-H grubuna ait 7H, $12,98\text{ ppm}$ de -COOH grubuna ait 1H gözlenmiştir.



Şekil 4.12. 4-(karboksifenoksi)ftalonitril bileşiğine ait IR Spektrumu



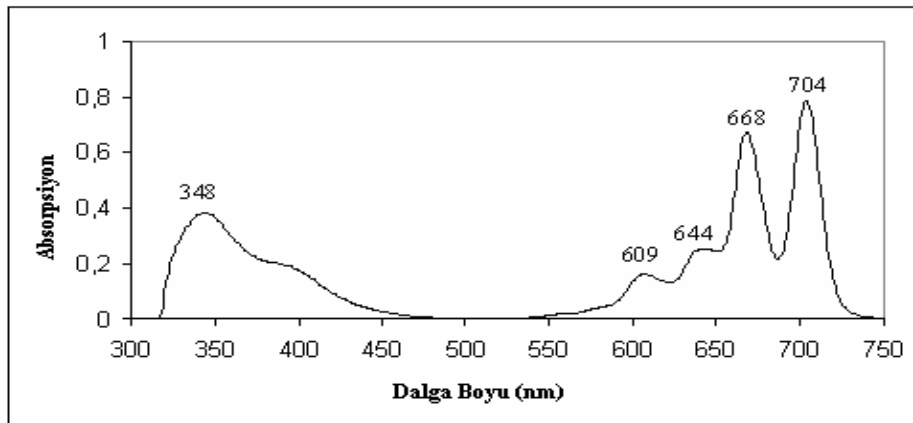
Şekil 4.13. 4-(karboksifenoksi)ftalonitril bileşiğine ait ¹H NMR Spektrumu



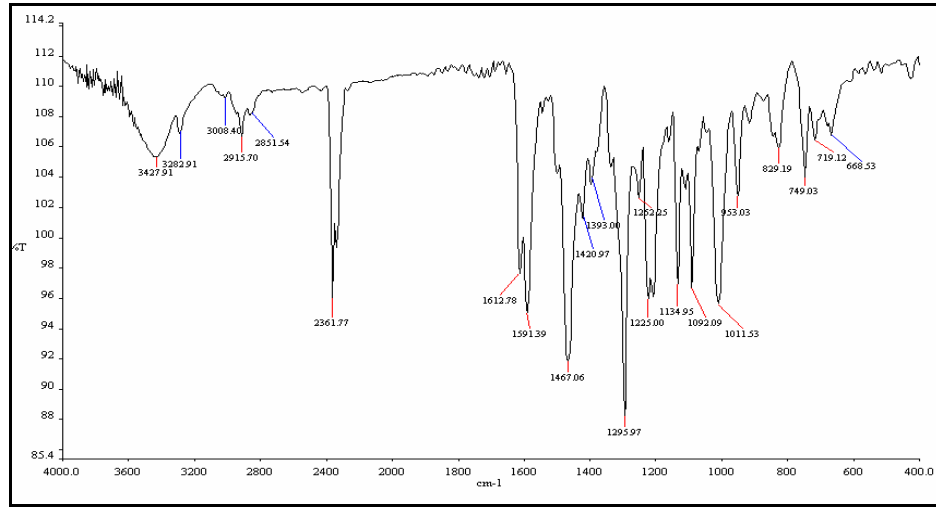
Şekil 4.14. 4-(karboksifenoksi)ftalonitril bileşiğine ait ^1H NMR Spektrumu (genişletilmiş).

4.2 Metallsiz Ftalosiyenin Türevlerine Ait Spektrumlar

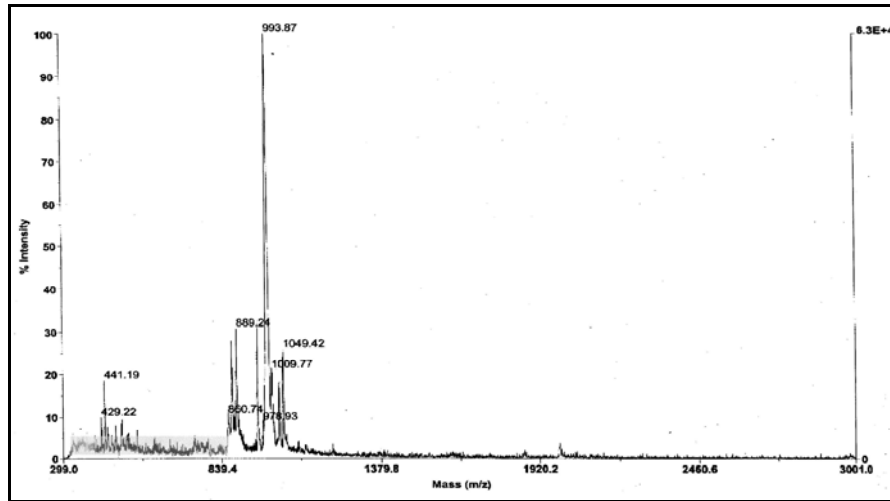
4.2.1. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin ($\text{H}_2\text{Pc1}$)



Şekil 4.15. Metallsiz 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi) ftalosiyenin bileşiğinin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu

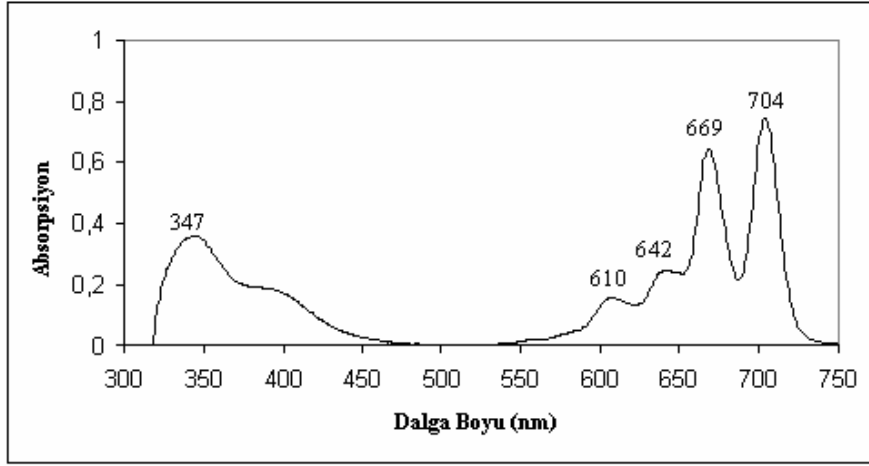


Şekil 4.16. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin bileşiğine ait IR spektrumu

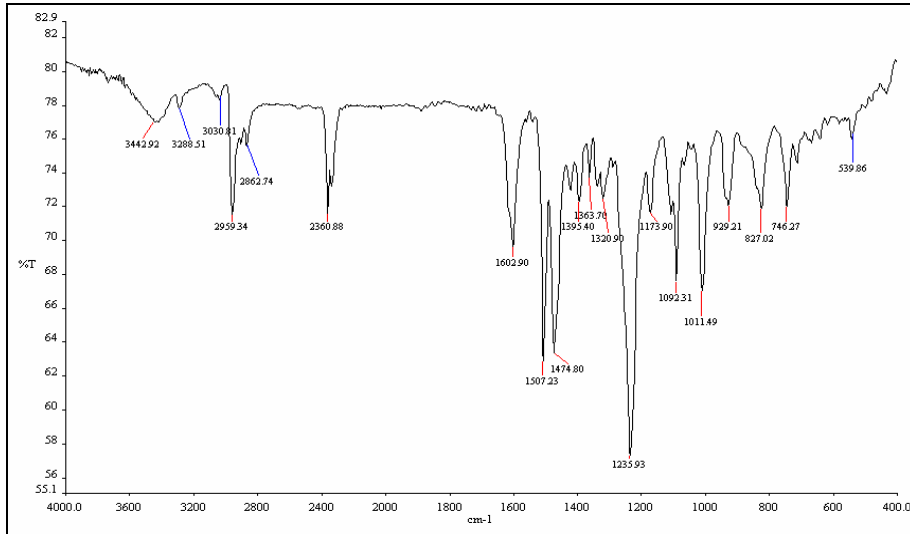


Şekil 4.17. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin'e ait MALDI-TOF-MS spektrumu (M_A : 995,15 g/mol)

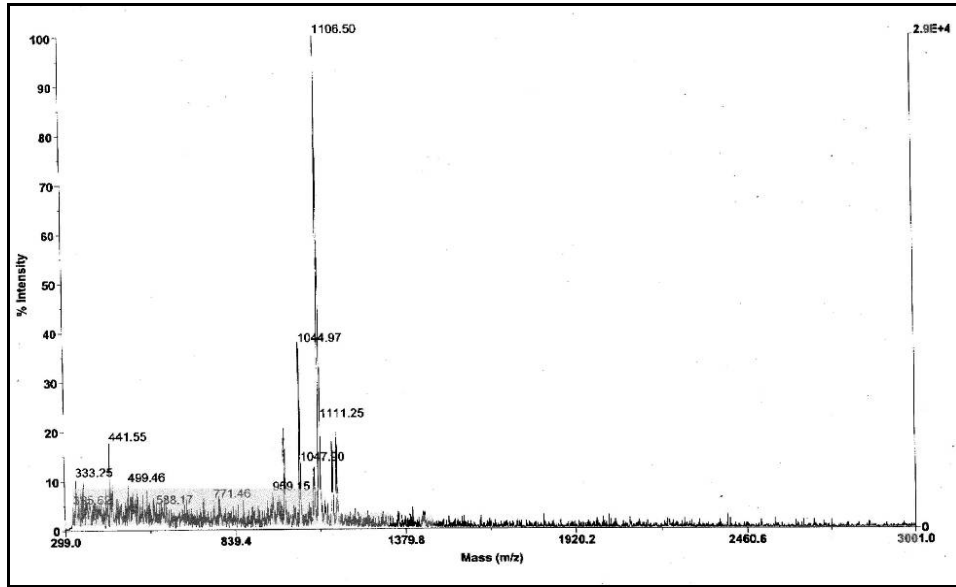
4.2.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin (H₂Pc2)



Şekil 4.18. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin bileşiğinin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu

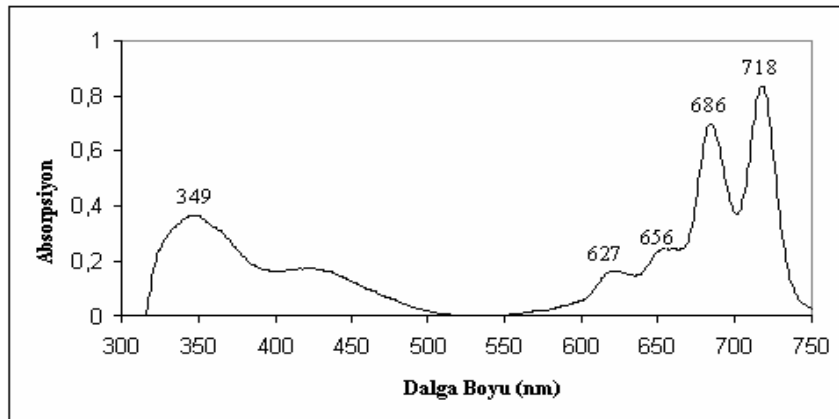


Şekil 4.19. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin'e ait IR spektrumu

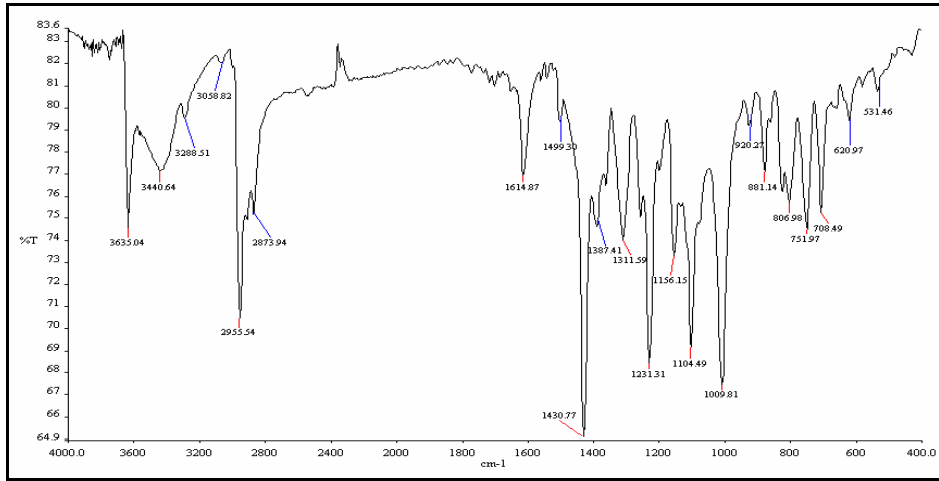


Şekil 4.20. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin ait MALDI-TOF-MS spektrumu (M_A : 1107,50 g/mol)

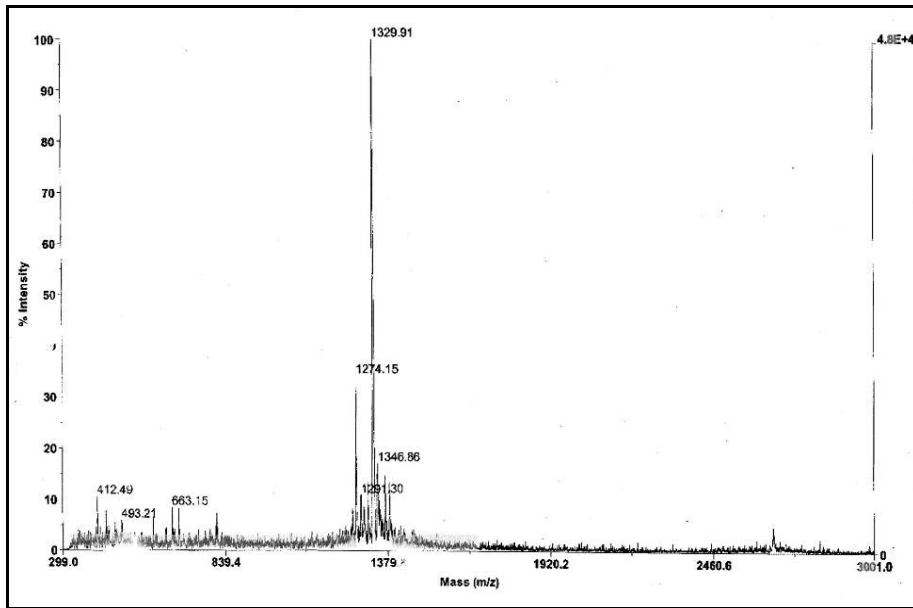
4.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin (H_2Pc3)



Şekil 4.21. Metalsız 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin bileşığının kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.22. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil) ftalosiyenin'e ait IR spektrumu



Şekil 4.23. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil) ftalosiyenin'e ait MALDI-TOF-MS spektrumu (M_A : 1331,79 g/mol)

4.2.4. Metalsiz Ftalosiyanimlere Ait Sonuçlar

Son yıllarda mikrodalga yöntemi ile sentezlere, verim ve zaman avantajı nedeniyle ilgi artmaktadır. Bu nedenle, mikrodalga yöntemi ile metalsiz ftalosiyanimleri (**H₂Pc1-a**, **H₂Pc2-a** ve **H₂Pc3-a**) sentezlemeye karar verildi, bu yöntem daha etkili, hızlı ve enerji tasarrufludur. Ek olarak, mikrodalga yöntemi sonuçları, klasik ısıtma yöntemi ile sentezlenen ftalosiyanimler ile (**H₂Pc1-b**, **H₂Pc2-b** ve **H₂Pc3-b**) karşılaştırıldı. Gerçekçi karşılaştırma için, çözgen ve baz katalizör gibi benzer parametre ve koşullarda çalışıldı.

Mikrodalga çalışmaları XP-1500 mikrodalga reaksiyon kabı içeren MARS5 CEM (toplam güç: 1200 W) cihazı ile gerçekleştirildi. Güç kontrolü 440 W da irradyasyon gücü, sıcaklık 138 °C yükseltildi ve reaksiyon 10 dakikada tamamlandı. Mikrodalga altında metalsiz ftalosiyanim sentezlerini, daha önce literatürde yayınlanan sentez yöntemindeki bazı parametrelerde değişiklikler yapılarak gerçekleştirildi. (Liu and Hu, 2004-b). Literatürde, çözgen olarak propilen glikol metil eter asetat (PGMEA) ve baz katalizör olarak da 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undec-7-ene (DBU) kullanmışlardır (Liu and Hu, 2004-b).

Klasik ısıtma yöntemi ve mikrodalga yöntemi karşılaştırıldığında çok belirgin reaksiyon süresi farkı ile çok benzer sonuçlar bulundu, bazen de mikrodalga yönteminin daha verimli olduğu görüldü (Çizelge 4.1). **H₂Pc1** bileşiği, mikrodalga yöntemi ile %21.0, klasik yöntemle ise %14.0 verimle elde edildi. Mikrodalga irradyasyon ürünü **H₂Pc1-a**, diğer mikrodalga ürünlerinden de yüksek verimle elde edildi. **H₂Pc2** bileşiği

ise, klasik yöntem ile %18.4, mikrodalga yöntemi ile 16.0 % verimle elde edildi.

Çizelge 4.1. Mikrodalga ve Klasik yöntemle metallsiz ftalosiyanınların sentezinin karşılaştırılması

	Bileşikler	Koşullar	Zaman	Sıc. (°C)	Verim (%)	CHN hesap.	CHN bulunan
1	H₂Pc1-a	MW	10 dak	138	21,0	C: 77,24 H: 5,06 N: 11,25	C: 77,29 H: 4,63 N: 11,31
2	H₂Pc1-b	Δ	24 sa	138	14,0	C: 77,24 H: 5,06 N: 11,25	C: 73,76 H: 4,40 N: 10,86
3	H₂Pc2-a	MW	10 dak	138	16,0	C: 78,09 H: 6,00 N: 10,11	C: 76,86 H: 6,48 N: 9,89
4	H₂Pc2-b	Δ	24 sa	138	18,4	C: 78,09 H: 6,00 N: 10,11	C: 77,56 H: 6,58 N: 9,92
5	H₂Pc3-a	MW	10 dak	138	6,5	C: 79,36 H: 7,41 N: 8,41	C: 78,91 H: 8,42 N: 8,15
6	H₂Pc3-b	Δ	24 sa	138	6,7	C: 79,36 H: 7,41 N: 8,41	C: 78,50 H: 8,17 N: 8,03

H₂Pc3 bileşiğinin saflaştırılma işlemleri çok zor oldu. Bu bileşik daha önce McKeown ve çalışma arkadaşları tarafından klasik yöntemle %12 verimle sentezlenmiş ve yayınlanmıştır (Brewis et al., 1998-b). Bu çalışmada, klasik yöntemle % 6,7 ve mikrodalga yöntemi ile % 6,5 verim elde edildi. Safsızlıklar nedeniyle ve tekrarlı saflaştırma aşamasından dolayı düşük verim elde edildi.

Bileşiklerin belirlenmesinde spektroskopik analiz (UV-Vis, IR) ve özellikle mikrodalga ürünler için MALDI-TOF-MS spektroskopisi kullanıldı. Ayrıca, bileşiklerin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1 de verilmektedir

Monosubstitüe ftalonitrillerin halkalı tetramerizasyonu genellikle 4 regioizomerin oluşumuyla sonuçlanır. Bu dört isomer C_{4h} , C_s , C_{2v} ve D_{2h} moleküler simetriye sahiptir (Brewis et al, 1998-b; de la Torre et al., 2000). Daha önce, Hanack ve çalışma arkadaşları HPLC ile, iki farklı tetrasubstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin dört izomerini ayırmayı başarmışlardır (Somerauer et al., 1996; Albert and Hanack, 2001).

Metalsiz ftalosiyenler **H₂Pc1**, **H₂Pc2** ve **H₂Pc3** kloroform içindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları, metalsiz ftalosiyenler için karakteristik Q band yarılması gösterir (Şekil 1-3) (Brewis et al., 1998-b; de la Torre et al., 2000; Ma et al., 2007; Matlaba and Nyokong, 2002; Snow and Jarvis., 1984; Young and Onyebuagu, 1990). Ftalosiyenin **H₂Pc1**, **H₂Pc2** ve **H₂Pc3** bileşiklerinin kloroform içindeki elektronik spektrumları Çizelge 4.2 de gösterilmektedir. Ftalosiyenler görünür bölgede (609-718 nm) karakteristik Q bandı verirler, bunu da ftalosiyenin halkasının HOMO'sundan LUMO suna $\pi-\pi^*$ geçişine bağlanır ve UV bölgede (300-400) B band verir, bu da daha düşük düzeyinden LUMO ya geçişe bağlanır (Ağırtaş, 2007).

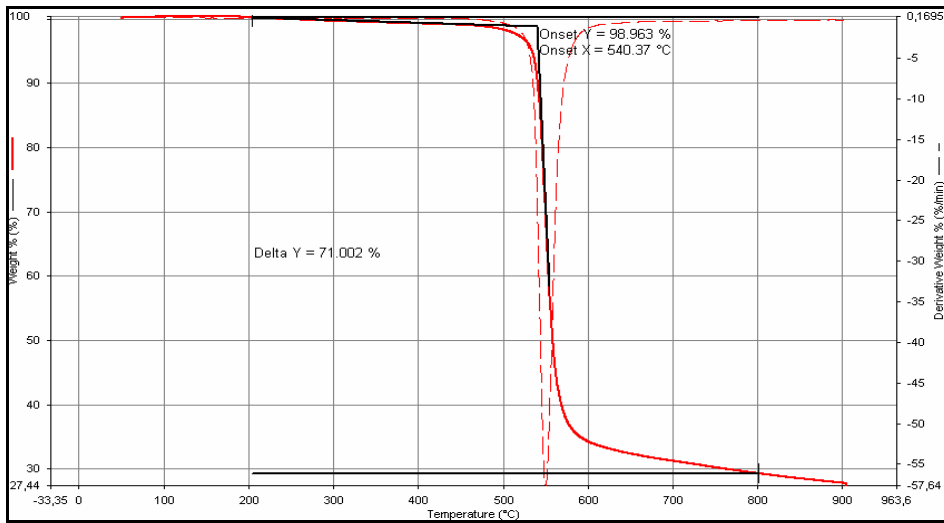
H₂Pc1, **H₂Pc2** ve **H₂Pc3** bileşikleri diklorometan, kloroform, DMF içinde iyi çözünmektedirler. Ayrıca, **H₂Pc3** bileşiği metanolde çözünmektedir.

Çizelge 4.2. Ftalosiyanın elektronik spektrumları (1×10^{-6} M, CHCl_3).

Bileşikler	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\log \epsilon (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}))$
H₂Pc1	348(5.77), 609(5.40), 644(5.60), 668(6.01), 704 (6.06)
H₂Pc2	347(5.78), 610(5.41), 642(5.60), 669(5.99), 704(6.05)
H₂Pc3	349(5.72), 627(5.35), 656(5.55), 686(5.99), 718(6.06)

H₂Pc2 bileşiğinin termal kararlılığı TGA ile kontrol edildi (Şekil 4). Bu bileşiğin başlangıç kütle kaybı ve maksimum kütle kaybı sırasıyla 540 ve 549 °C (orta nokta) dir. **H₂Pc1** bileşiği için sırasıyla 483 ve 520 °C, ve **H₂Pc3** bileşiği için 267 ve 400 °C dir.

H₂Pc1, **H₂Pc2** ve **H₂Pc3** bileşikler, 400 °C den daha yüksek sıcaklıklarda hızlı kütle kaybı gözlenir. Bu sıcaklığa kadar termal olarak kararlı oldukları görülmektedir.

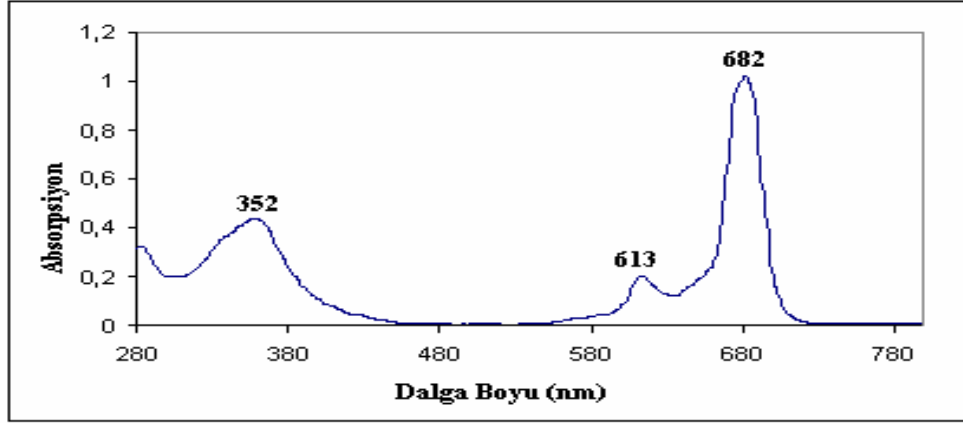


Şekil 4.24. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyanın (**H₂Pc2**) bileşiğinin TGA eğrisi

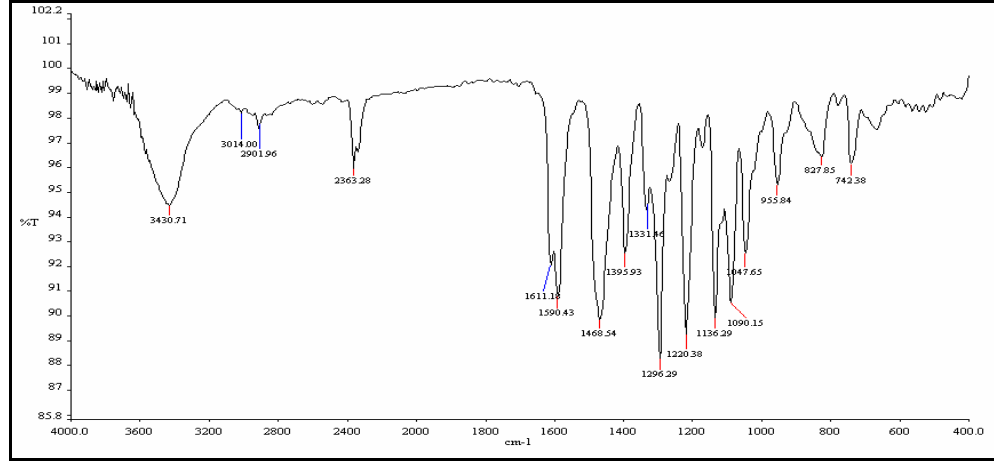
4.3 Metalftalosiyenin Türevlerine Ait Spektrumlar

4.3.1 Simetrik Zn(II)-Ftalosiyenin Türevlerine Ait Spektrumlar

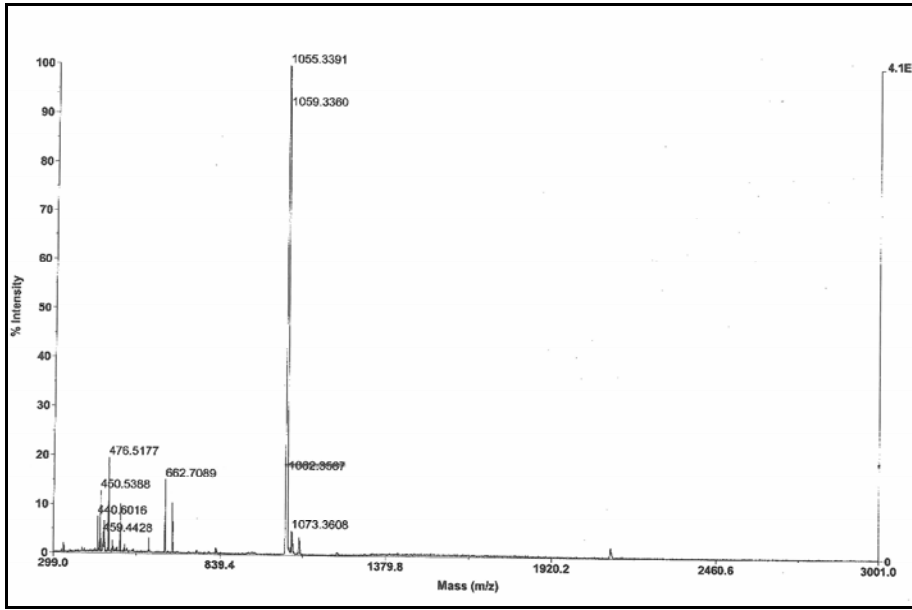
4.3.1.1. Zn (II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin (ZnPc1)



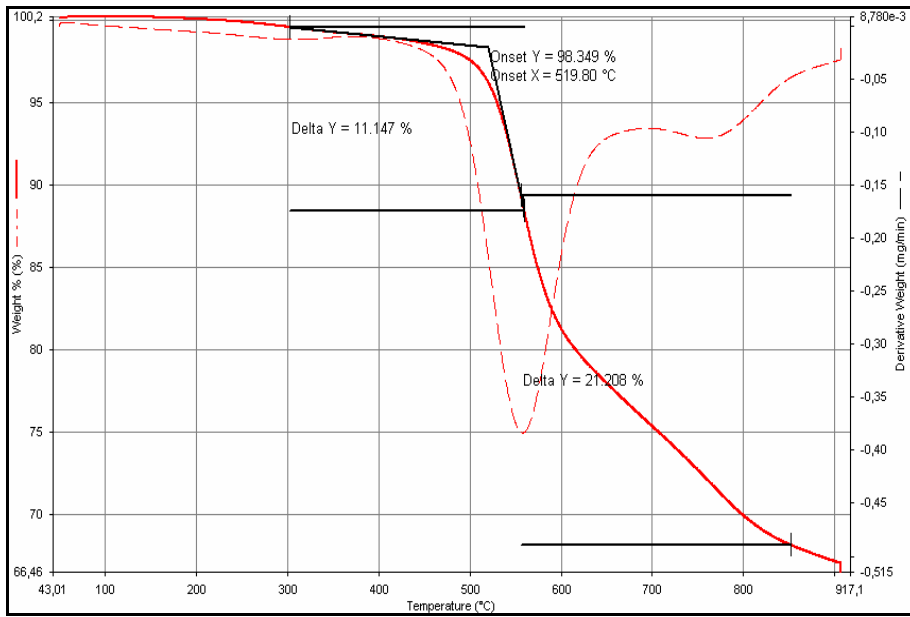
Şekil 4.25. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin bileşiğinin kloroform içerisindeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.26. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin IR spektrumu.

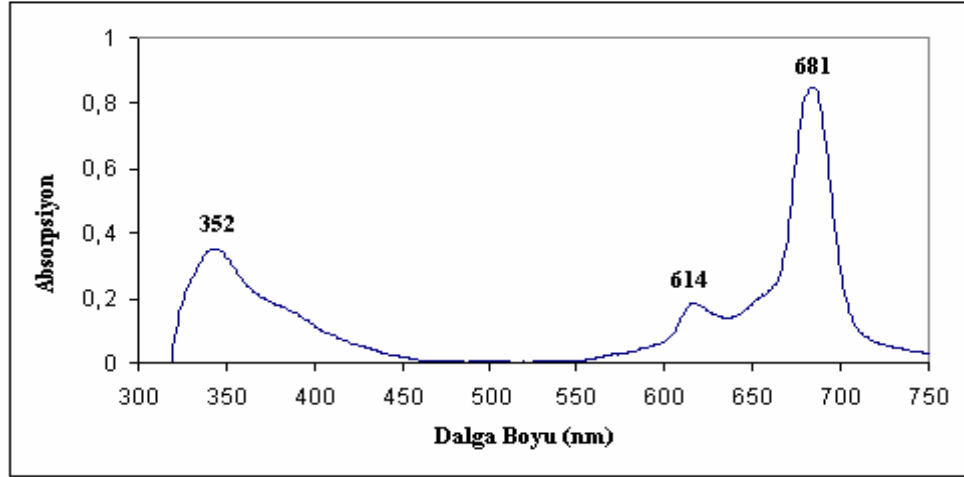


Şekil 4.27. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin bileşiğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu. (M_A : 1157,24 g/mol).

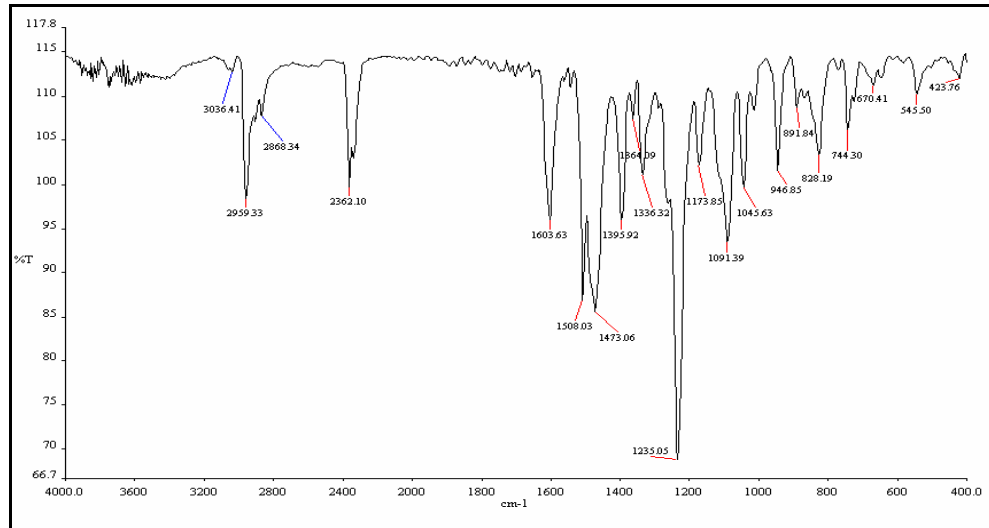


Şekil 4.28. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin'e ait TGA eğrisi.

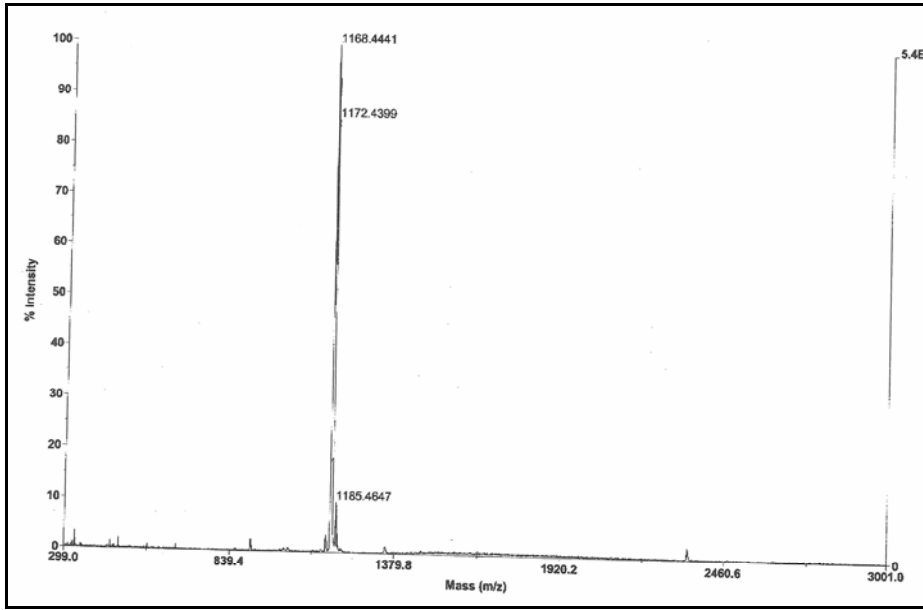
4.3.1.2. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin (ZnPc2)



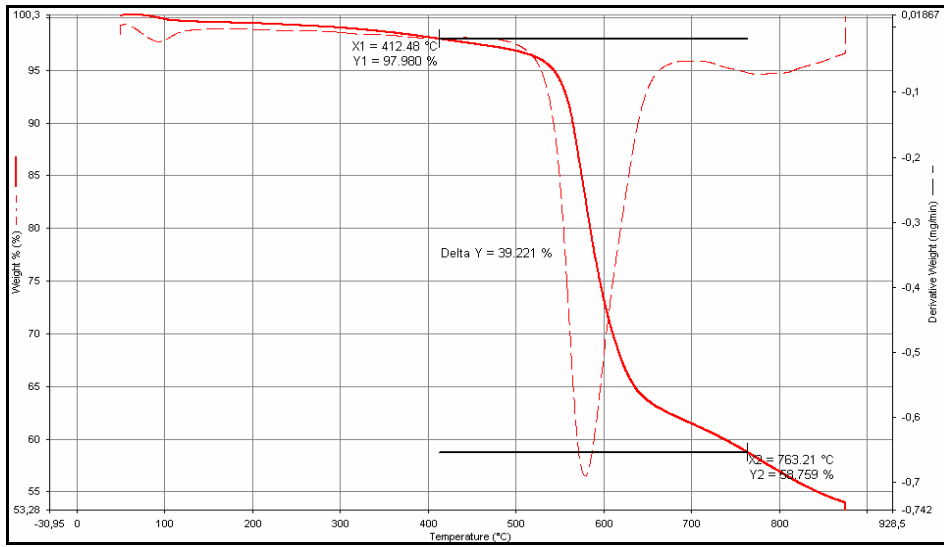
Şekil 4.29. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin bileşiğinin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.30. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin bileşiğine ait IR spektrumu

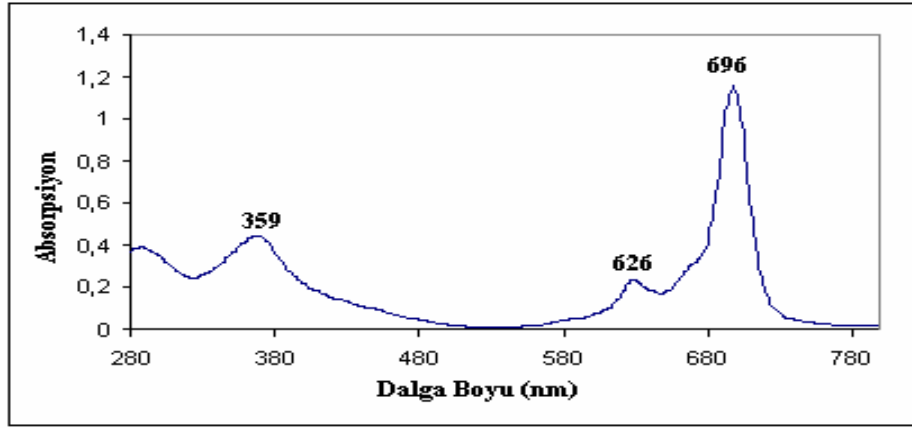


Şekil 4.31. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin bileşiğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu. (M_A : 1170,74 g/mol).

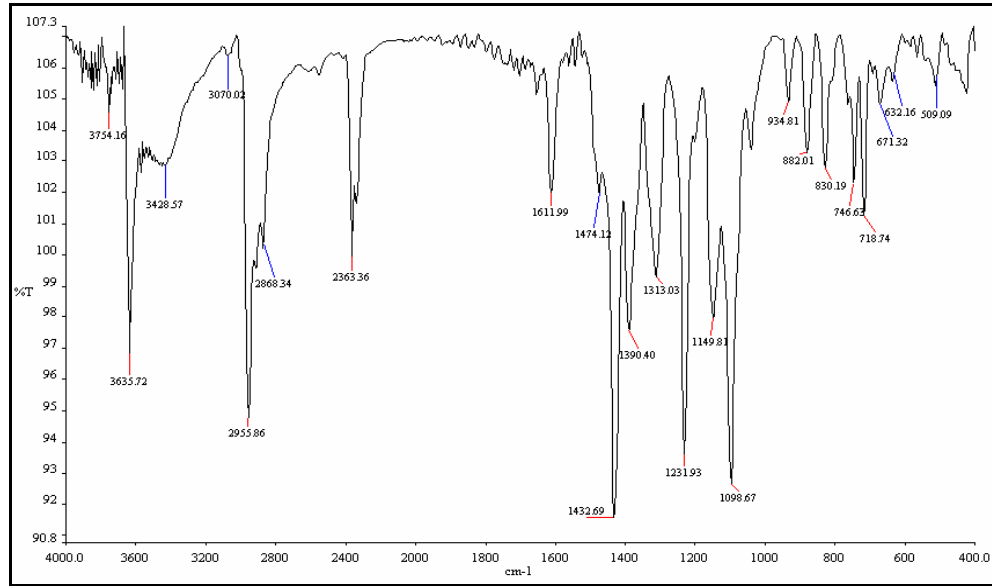


Şekil 4.32. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin bileşiğine ait TGA eğrisi.

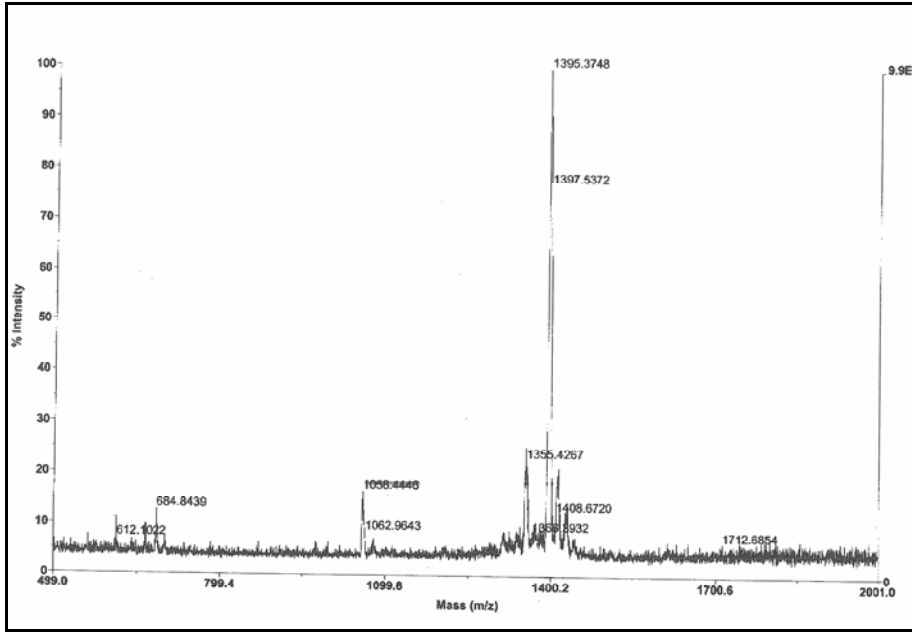
4.3.1.3. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin (ZnPc3)



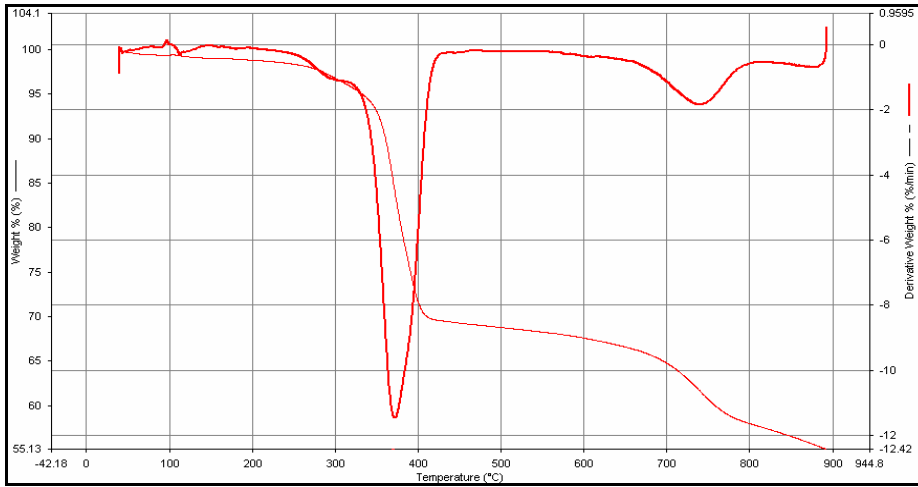
Şekil 4.33. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin bileşiğinin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.34. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin bileşiğine ait IR spektrumu.



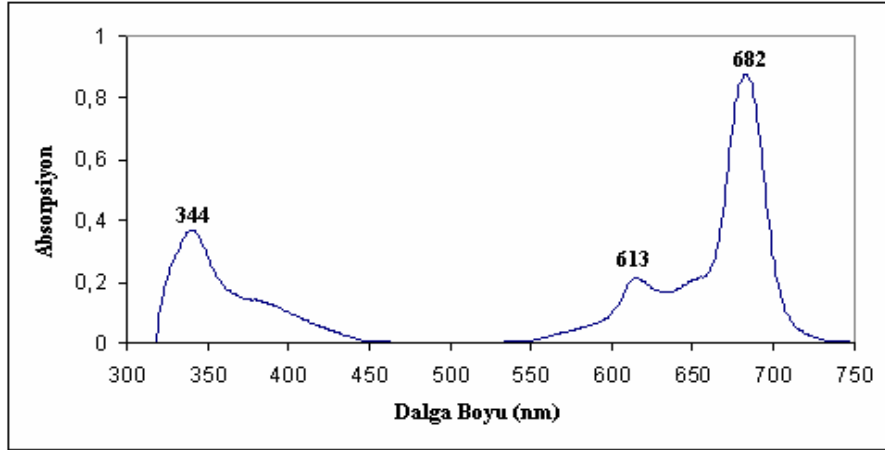
Şekil 4.35. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil) ftalosiyani bileşiğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu. (M_A :1395,16 g/mol).



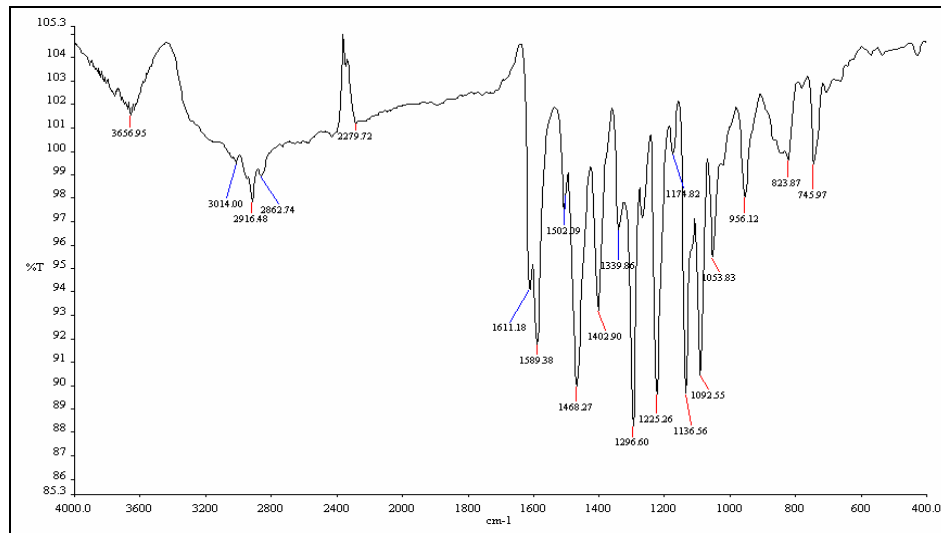
Şekil 4.36. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil) ftalosiyani bileşiğine ait TGA eğrisi.

4.3.2 Simetrik Cu(II)-Ftalosiyenin Türevlerine Ait Spektrumlar

4.3.2.1 Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin (CuPc1)

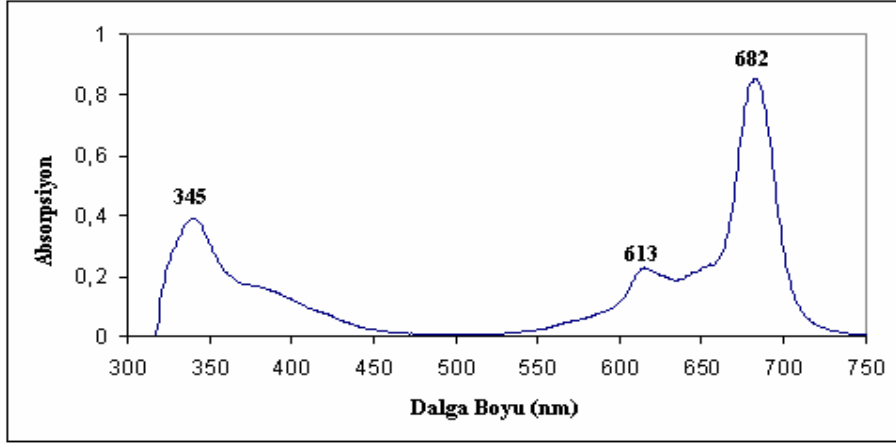


Şekil 4.37. Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin bileşiğinin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu.

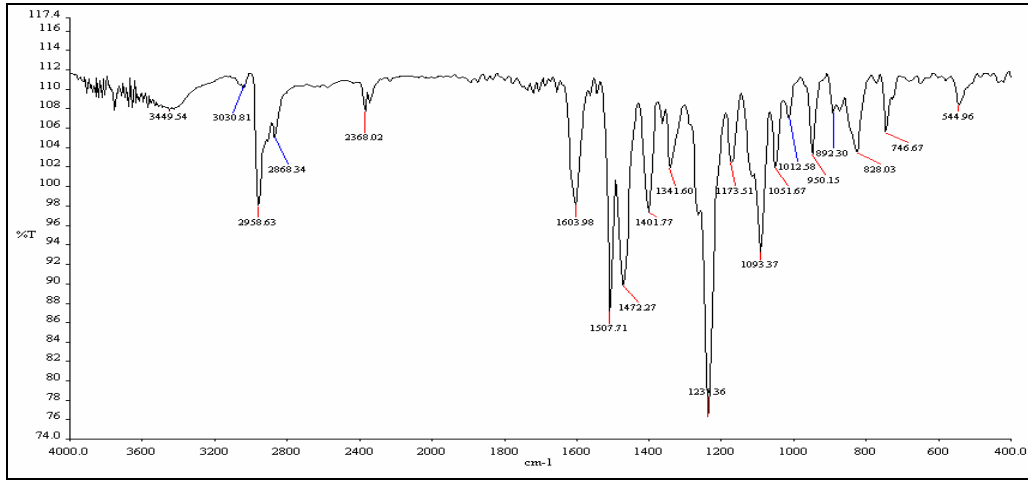


Şekil 4.38. Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin'e ait IR spektrumu

4.3.2.2 Cu (II)-2(3),9(10),16(17),23)24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin (CuPc2)



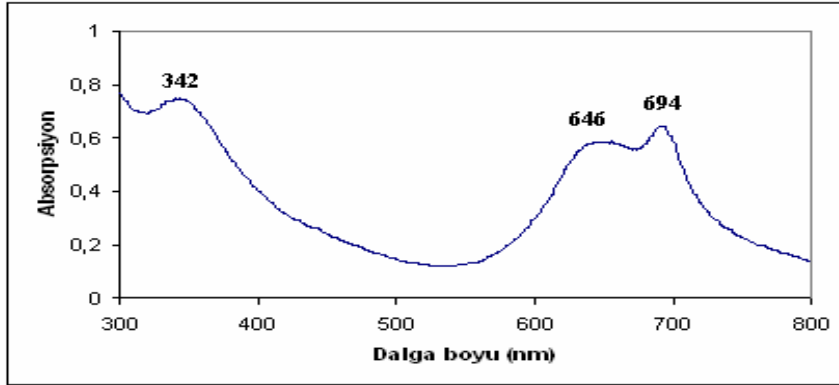
Şekil 4.39. Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23)24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin bileşiğinin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu.



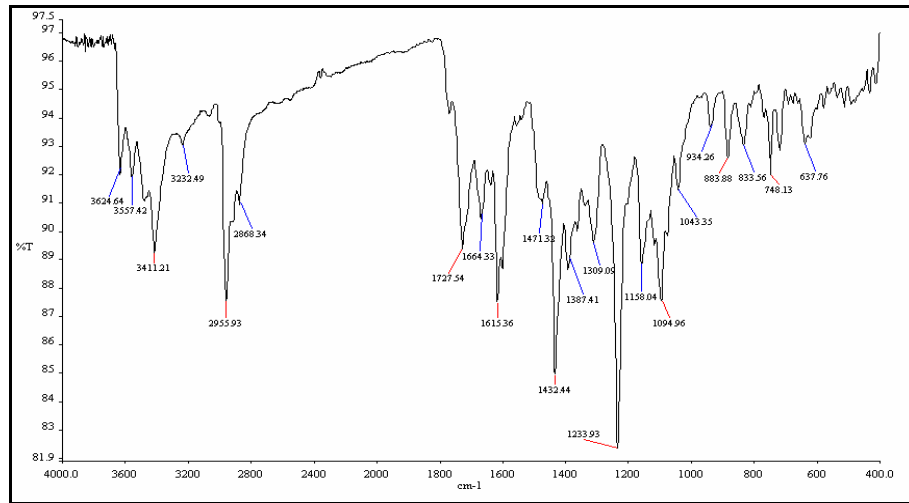
Şekil 4.40. Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23)24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin'e ait IR spektrumu.

4.3.3 Asimetrik Zn(II)-Ftalosiyenin Türevine Ait Spektrumlar

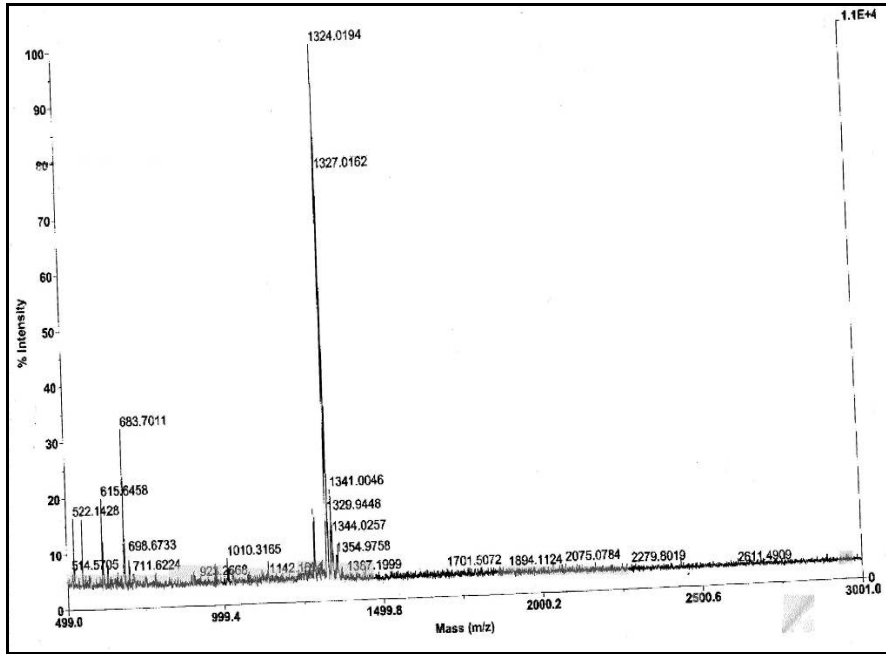
4.3.3.1 Zn(II)-9(10),16(17),23(24)-tris[3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil]-2(3)-[4-karboksifenoksi]ftalosiyenin (AZnPc1)



Şekil 4.41. Zn(II)-9(10),16(17),23(24)-tris[3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil]-2(3)-[4-karboksifenoksi]ftalosiyenin bileşiğinin kloroform içerisindeki absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.42. Zn(II)-9(10),16(17),23(24)-tris[3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil]-2(3)-[4-karboksifenoksi]ftalosiyenin bileşiğinin IR spektrumu.



Şekil 4.43. Zn(II)-9(10),16(17),23(24)-tris[3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil]-2(3)-[4-karboksifenoksi]ftalosiyenin bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu. (M_A : 1326,954 g/mol).

4.3.4 Metalftalosiyaninlere Ait Sonuçlar

Öncelikle, simetrik Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin (**ZnPc1**), Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin (**ZnPc2**), Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin (**ZnPc3**), Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin (**CuPc1**), Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin (**CuPc2**) ve asimetrik Zn(II)-9(10),16(17),23(24)-tris[3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil]-2(3)-[4-karboksifenoksi]ftalosiyenin (**AZnPc1**) türevleri klasik ısıtma yöntemiyle sentezlenmiştir.

Simetrik Zn(II) ve Cu(II) ftalosiyenin türevleri, metal tuzları (çinko(II)asetat ya da CuCl₂) ve ftalonitril türevlerinin DMF içerisinde 145 °C de 24 saat karıştırılarak sentezleri gerçekleştirilmiştir. Genel olarak reaksiyon verimleri düşüktür. Saflaştırma işlemleri **ZnPc1**, **ZnPc2**, **CuPc1** ve **CuPc2** bileşikleri için çok zor değildir, kolon kromatografisi ile ve çözügenlerle yıkayarak bileşikler saflaştırılmıştır. Buna rağmen **ZnPc3** bileşiğinin reaksiyon verimin diğerlerine göre çok daha düşük olması yanında, saflaştırma işlemleri de çok daha zordur. Bu nedenle elde edilen saf ürün miktarı çok düşüktür.

Asimetrik ftalosiyenin türevlerinin sentezi ise başlangıç maddesi olarak (A ve B olmak üzere) 9:1 oranında iki farklı ftalonitril türevi kullanılarak gerçekleştirildi. 9:1 oranı kullanmamızın nedeni literatürde (Torres, 2000) bu oranın, ürün karışımında daha çok oranda A₄ (simetrik türev) ve sentezlemek istediğimiz A₃B oluşmasını sağlamasıdır ve diğer kombinasyonların genelde oluşmadığı bildirilmektedir, fakat bu sentez yönteminde A₄ türevi daha fazla miktarda oluşmaktadır ve A₃B türevi daha düşük verimle elde edilmektedir. **AZnPc1** türevinin veriminin çok düşük olması yanında, saflaştırma problemleri bulunmaktadır.

Sentezlenen bileşiklerin tayininde spektroskopik analiz (UV-Vis, IR) ve çinkolu bileşikler için ayrıca MALDI-TOF-MS spektroskopisi kullanılmıştır. Ayrıca, bileşiklerin elementel analizleri yapılmıştır. Çalışmalarda sadece iki bakırlı türev sentezlenmiştir, fakat bu türevler üzerinde ayrıntılı çalışma yapılmamıştır, çünkü bakırlı ftalosiyenin bileşiklerinin PDT de kullanımı bulunmamaktadır. Bu nedenle daha çok çinkolu ftalosiyenin türevlerine ağırlık verilmiştir.

ZnPc1, ZnPc2, ZnPc3, CuPc1, CuPc2, AZnPc1 bileşikleri diklorometan, kloroform, DMF ve DMSO içerisinde çözünürler. Bununla birlikte **ZnPc3** ve **AZnPc1** bileşikleri metanol içerisinde çözünürler, diğer türevler ise çözünmezler.

Bileşiklerin UV-Vis analizleri kloroform içerisinde gerçekleştirilmiştir, UV-Vis spektrumlarında metalftalosiyanimlere ait karakteristik pikler görülmektedir. 340-360 nm arasında karatersik Soret (B) bandı, ve 600-700 nm aralığında ise karakteristik Q band görülmektedir. Asimetrik **AZnPc1** ftalosiyanın bileşiğine ait Soret Bandın ve Q bandın 646 nm deki bandının daha şiddetli ve yayvan çıkması agregasyon nedeniyledir. Agregasyon olmayan bileşiklerde 600 nm civarındaki pikler daha küçük omuz şeklinde olur. Bunun dışında diğer bileşiklerdeki için agregasyon daha düşük miktardadır.

ZnPc1, ZnPc2 ve ZnPc3 bileşiklerinin floresans emisyon analizleri kloroform ve DMSO içerisinde gerçekleştirilmiştir, fakat ölçümler sonucunda Soret bandlarda ve Q bandın kısa dalga boyunda (ZnPc1 için 613 nm, ZnPc2 için 614 nm ve ZnPc3 için 626 nm) uyarma yapıldığında herhangi bir emisyon gözlenmemiştir. Bu bileşiklerin floresans emisyon özelliklerinin bulunmadığı görülmüştür.

Sentezlenen metalftalosiyanimlerin elektronik spektrumları Çizelge 4.3 de verilmektedir.

ZnPc1, ZnPc2, ZnPc3 ve AZnPc1 bileşiklerinin MALDI-TOF kütle analizlerinden beklediğimiz ürünlerin oluştuğu belirlenmiştir. **AZnPc1** bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumundan ortamda bir miktar metalsiz türev bulunduğu anlaşılmaktadır. Yapılan kromatografik

çalışmalar sırasında bunların ayrılmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca bu bileşiğin IR spektrumundan da bu durum anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.3. Metalftalosiyenin Bileşiklerinin Elektronik Spektrumları (1×10^{-6} M, CHCl_3)

Bileşikler	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\log \epsilon (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}))$		
ZnPc1	352(4.86)	613(4.47)	682(5.19)
ZnPc2	352(4.91)	614(4.57)	681(5.26)
ZnPc3	359(4.80)	626(4.43)	696(5.20)
CuPc1	344(5.53)	613(5.26)	682(5.87)
CuPc2	345(5.59)	613(5.38)	682(5.95)
AZnPc1	342(5.87)	646(5.76)	694(5.80)

Bileşiklerin IR spektrumlarında, ftalonitril türevlerinde bulunan 2234 cm^{-1} deki $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait pikler görülmemekte fakat 2370 cm^{-1} de başka bir pik gözükmemektedir. Bu pik analiz sırasındaki hatadan gelebilecek CO_2 den kaynaklanmaktadır.

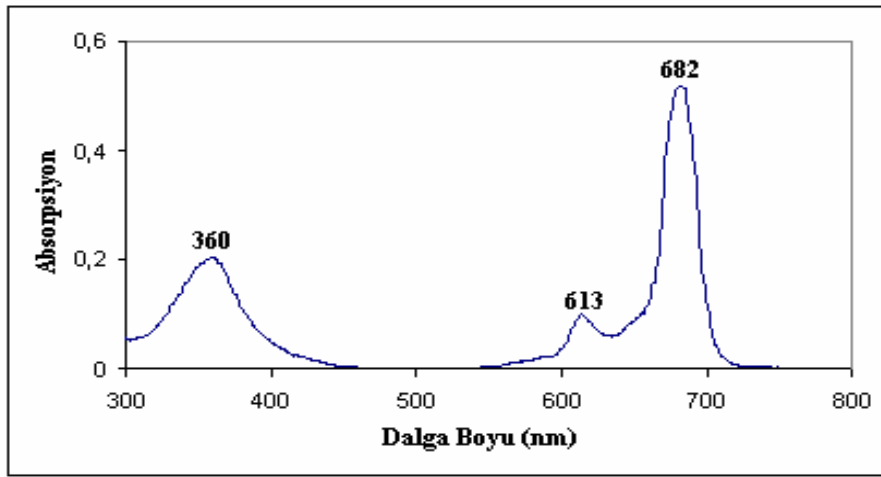
ZnPc1, **ZnPc2**, **ZnPc3** bileşiklerinin termal kararlılıkları TGA ile kontrol edilmiştir. **ZnPc1** bileşiği için maksimum kütle kaybı 550°C (orta nokta) dir. **ZnPc2** bileşiği için sırasıyla 575°C , ve **ZnPc3** bileşiği için 373°C dir.

ZnPc1 ve **ZnPc2** 500°C den, **ZnPc3** için 350°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda hızlı kütle kaybı gözlenir. Bu sıcaklığa kadar termal olarak kararlı olduğu görülmüştür.

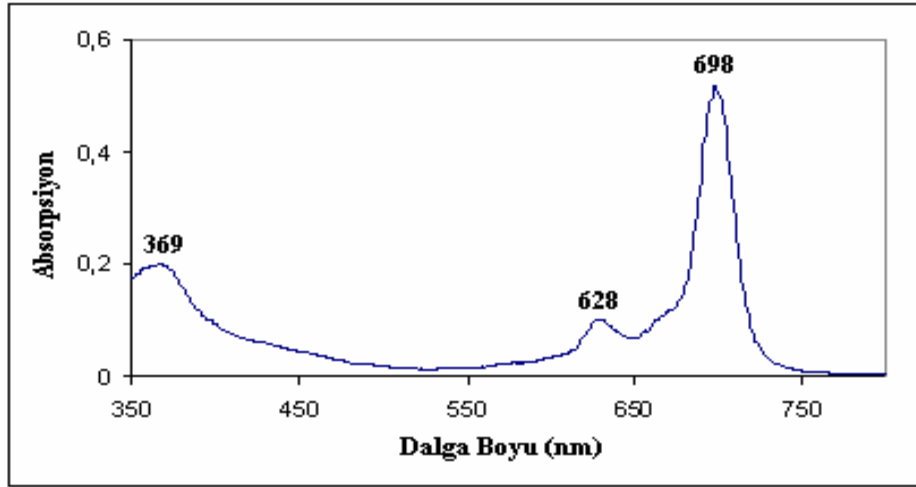
4.4 Fotoinaktivasyon Çalışması

4.4.1 Spektroskopik Çalışmalar

ZnPc1 ve **ZnPc3** bileşiklerinin DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.44. ve Şekil 4.45. de sırasıyla gösterilmektedir. Spektrumlar Zn(II) ftalosiyeninler için tipik Soret ve Q band göstermektedir (Scalise and Durantini, 2005; Ogunsipe et al., 2003).



Şekil 4.44. Zn (II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi) ftalosiyenin (ZnPc1) bileşiğinin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.45. Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil) ftalosiyenin (ZnPc3) bileşiğinin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumu.

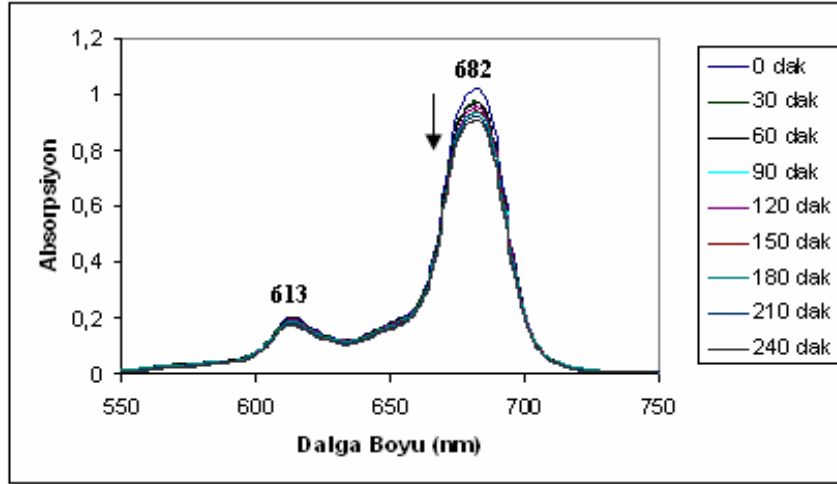
DMSO içerisinde **ZnPc1** ve **ZnPc3** bileşiklerinin molar absorpsiyon (ϵ) sabitleri verilmiştir.

Çizelge 4.4. Zn(II)-Ftalosiyenin Bileşiklerinin Elektronik Spektrumları (1×10^{-6} M, DMSO).

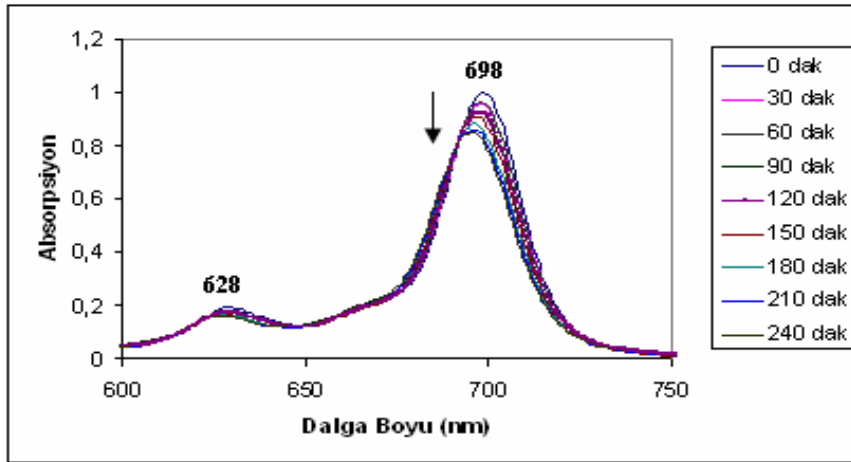
Bileşikler	$\lambda_{\max}/\text{nm}(\log \epsilon (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}))$		
ZnPc1	360(4.98)	613(4.64)	682(5.39)
ZnPc3	368(5.09)	628(4.81)	698(5.57)

Işıktaki kararlılıklarını test etmek için, **ZnPc1** ve **ZnPc3** bileşiklerinin DMSO içerisindeki çözeltileri, ksenon lambası altında 4 saat süreyle ışığa maruz bırakıldı ve her 30 dakika da bir numune alınarak absorbans değerindeki değişim izlendi. **ZnPc1** ve **ZnPc3**

bileşiklerinin DMSO içerisindeki degradasyonu Şekil 4.46. ve Şekil 4.47.'de sırasıyla gösterilmektedir.



Şekil 4.46. Zn (II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi) ftalosiyanın (**ZnPc1**)'in ksenon lambası ile DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrum değişimi ($\Delta t = 4$ saat)

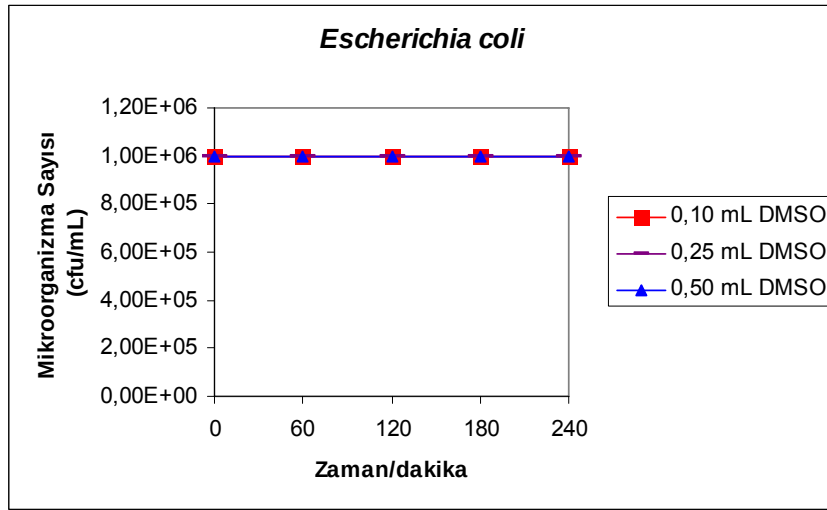


Şekil 4.47. Zn(II)- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil) ftalosiyanın (**ZnPc3**)'in ksenon lambası ile DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrum değişimi ($\Delta t = 4$ saat).

DMSO içerisinde **ZnPc1** ve **ZnPc3** bileşiklerinin oldukça kararlı oldukları görüldü. Bununla birlikte, ftalosiyanınin fotodegradasyon mekanizması, biyolojik ortamda farklı ve daha kompleks olabilir (Ochsner, 1997; Scalise and Durantini, 2005).

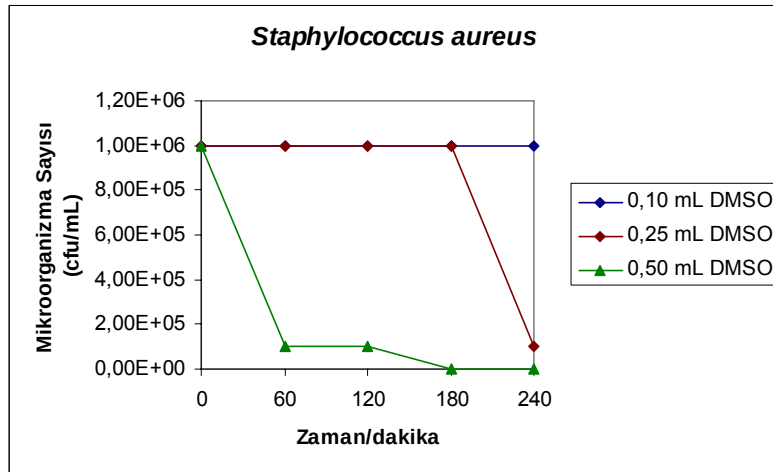
4.4.2. Mikrobiyolojik Çalışmalar

Bu çalışmada öncelikle, ftalosiyanın bileşiklerini çözmek için kullanılan DMSO miktarının, bakteriler üzerinde, tek başına etkili olup olmadığı incelendi. Bu nedenle değişik oranlarda DMSO miktarı kullanıldı (0,1 mL, 0,25 mL ve 0,5 mL). Bu miktarların 4 saat süreyle *E.coli* ve *S.aureus* üzerindeki etkisi karanlıkta ve ışık altında ayrı ayrı çalışıldı. Böylece uygun çalışma ortamı için optimum olan DMSO miktarını ve şartlarını belirlemek için, ksenon lambası altında 0,1 mL, 0,25 mL ve 0,5 mL DMSO/ PBS (toplam bakteri çözeltisi 10 mL) miktarlarının *E.coli* üzerinde inaktivasyon etkisi gözlenmedi (Şekil 4.48.). Ayrıca karanlıkta da bir etkisi olmadığı görüldü. Halbuki, ışık altında, *S.aureus* 'un, DMSO nun daha yüksek derişimlerinde etkilendiği gözlemlendi, yani, 0,25 mL ve 0,5 mL DMSO kullanıldığında *S.aureus*un tamamen inaktive olduğu, bununla birlikte karanlıkta bu iki yüksek derişimli DMSO nun, *S.aureus* üzerinde inaktivasyon etkisi olmadığı gözlemlendi. Böylece, iki bakteri için de, 0,1 mL DMSO kullanıldığı zaman, karanlıkta ve ışık altında, 4 saat süreyle hiç bir inaktivasyon etkisi gözlenmedi. Bu nedenle, çalışmamızda 0,1 mL DMSO kullanmaya karar verdik (Şekil 4.49.).



Şekil 4.48. Işıktaki *E.coli* üzerinde DMSO miktarının inaktivasyon etkisi.

Başlangıç Bakteri konsantrasyonu 1×10^6 cfu/mL.

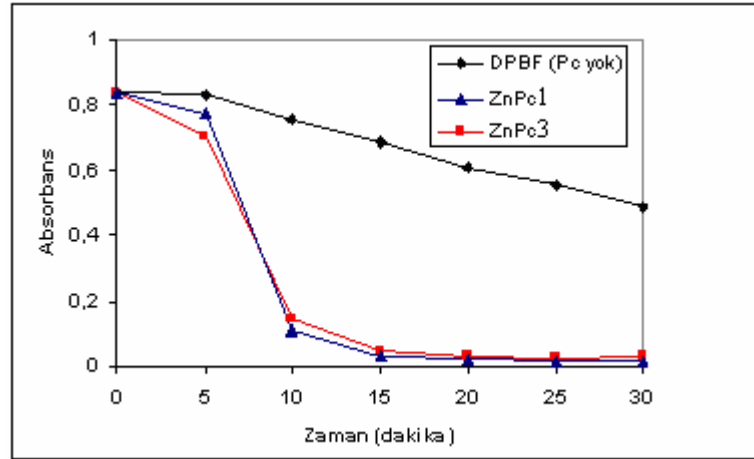


Şekil 4.49. Işıktaki *S. aureus* üzerinde DMSO derişimlerinin inaktivasyon etkisi.

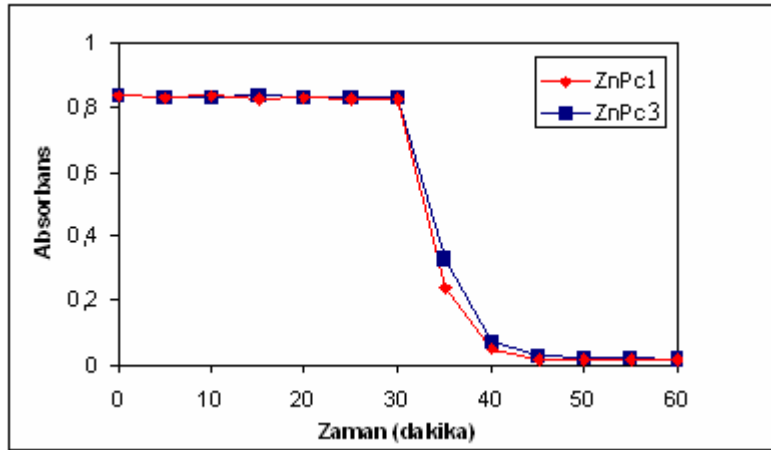
Başlangıç bakteri konsantrasyonu 1×10^6 cfu/mL.

Mikrobiyoloji çalışmaları için kullanılan ZnPc1 ve ZnPc3 bileşiklerinin singlet oksijen üretme kapasiteleri, singlet oksijen için tuzak madde olarak kullanılan 1,3-difenil-iso-benzofuran'ın absorbans

değerinin değişimi ile saptandı (Yukruk et al., 2005). Deneyler sonucunda, ftalosiyanin bileşiği olmadan sadece 1,3-difenil-iso-benzofuran (DPBF)'in DMSO içerisinde ışık altında absorbansında (λ_{maks} : 416 nm de) çok yavaş bir değişim olduğu belirlendi. Bununla birlikte, ZnPc1 ve ZnPc3 varlığında ise, 1,3-difenil-iso-benzofuran'ın absorbansında şiddetli bir değişim olduğu görüldü (Şekil 4.50.). Karanlık ortamda aksine, ZnPc1 ve ZnPc3 varlığında 1,3-difenil-iso-benzofuran'ın absorbans maksimumunda herhangi bir değişim olmadığı, fakat karanlık işlemiden sonra ışık ile muamele edildiğinde, 1,3-difenil-iso-benzofuran (DPBF)'nin absorbansının oldukça şiddetli kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 4.51.). Bu denemeler sonucunda ZnPc1 ve ZnPc3'nin ışık altında singlet oksijen oluşturduğu tespit edildi.



Şekil.4.50. 1,3-difenil-iso-benzofuran'ın, ayrı ayrı ZnPc1 ve ZnPc3 varlığında ve ftalosiyanin olmaksızın, ksenon lambası altında DMSO içerisindeki absorbans (416 nm de) değişimi.



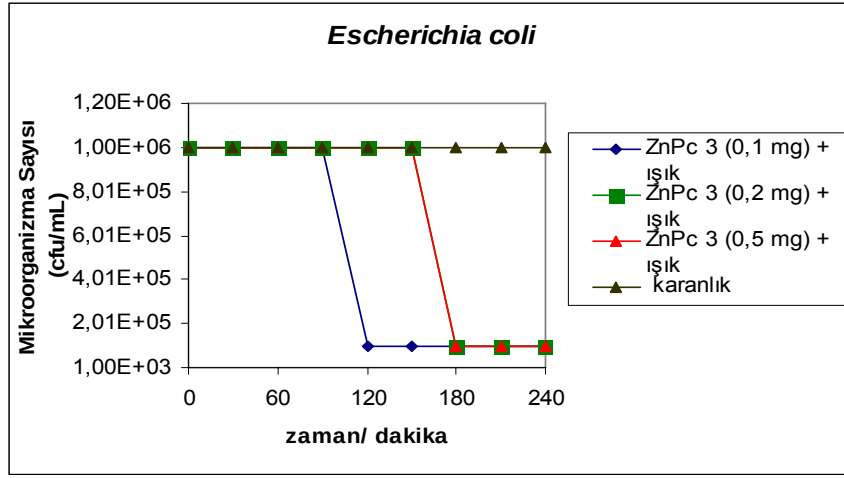
Şekil 4.51. 1,3-difenil-iso-benzofuran'ın ZnPc1 and ZnPc3 varlığında DMSO içindeki absorpsiyon (416 nm de) değişimi; ilk 30 dakika karanlıkta, ikinci 30 dakika ışık altında.

Bu çalışmada, **ZnPc1** ve **ZnPc3** bileşiklerinin ksenon lambası altında gram negatif bakteri *E.coli* ve gram pozitif bakteri *S.aureus* üzerindeki fotoinaktivasyon etkisi incelendi. **ZnPc1** ve **ZnPc3** olmadan sadece ışık altında ve sensörler varlığında karanlıkta mikrobial inaktivasyon gözlenmedi. **ZnPc3**'ün mikrobial inaktivasyon etkisi *E.coli* ve *S.aureus* üzerinde gözlemlendi, fakat tamamen bakterilerin ölümüne neden olmadı. Bununla birlikte **ZnPc1** kullanıldığında, seçilen bakterilerin 4 saat irradyasyon sonunda yaşamlarına devam ettikleri görüldü, inaktivasyon etkisi gözlenmedi.

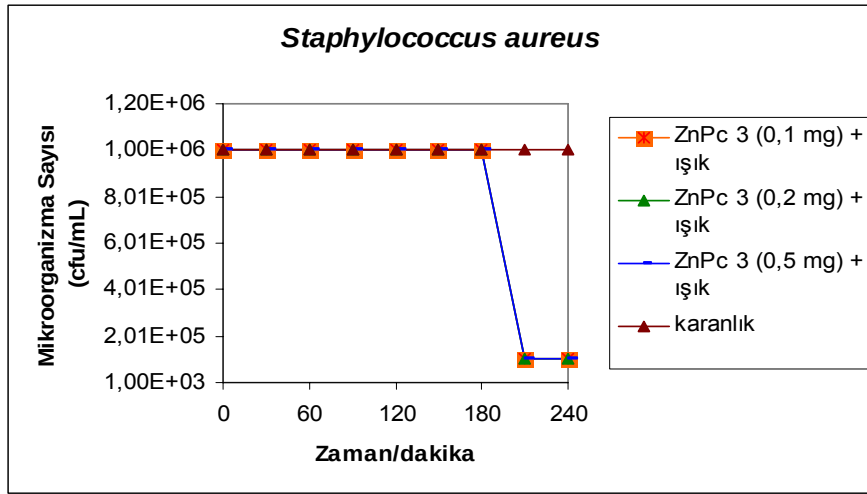
Bu çalışmada, sadece seçimli olarak kırmızı ışığı geçiren filtre kullanılıyorsa, belki bu sensörlerin aktivasyonu daha iyi olup, seçilen kültürlerle karşı, tamamen inaktivasyonu gözlenebilirdi. Biz

çalışmamızda, güneş ışığını oldukça iyi taklit etmesinden dolayı, ksenon lambası ışımasını kullandık.

ZnPc3 bileşiğinin *E.coli* ve *S.aureus*'a karşı fotoinhibitor aktivitesi Şekil 4.52. ve Şekil 4.53.'de sırasıyla gösterilmektedir. Bunun yanında, yapılan çalışma Çizelge 4.5. de özetlenmektedir.



Şekil 4.52. Zn(II)- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin (**ZnPc3**)'ün *E.coli* üzerindeki etkisi. Başlangıç bakteri konsantrasyonu 1×10^6 cfu/mL.



Şekil 4.53. Zn(II)- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyanın (**ZnPc3**)’ün *S. aureus* üzerindeki etkisi. Başlangıç bakteri konsantrasyonu 1×10^6 cfu/mL.

Çizelge 4.5. Fotoinaktivasyon çalışmasının özeti (%1 DMSO/ PBS ortamında, 240 dakika, 750 W ksenon lambası)

Şartlar	<i>E.coli</i> gram (-)	<i>S.aureus</i> gram (+)	Açıklama
Işık etkisi (ZnPc olmadan)	Etki yok	Etki yok	Kullanılan ışık kaynağının, karanlık ortamda ZnPc1 ve ZnPc3 bileşiklerinin seçilen bakteriler üzerinde etkisi olmadığı, ayrıca ZnPc1 bileşiğinin ışık altında da bir etkisinin olmadığı tespit edildi. Buna rağmen, ZnPc3 bileşiğinin seçilen her iki bakteri üzerinde de inaktivasyon etkisinin olduğu, bunun sebebinin ise, sterik engel yaratan daha hacimli gruplarla bir polar sübstitüentin bulunmasından, kaynaklandığı düşünülmektedir.
ZnPc1 + ışık	Etki yok	Etki yok	
ZnPc3+ ışık	Kısmi İnaktivasyon gözlendi	Kısmi İnaktivasyon gözlendi	
Karanlık ortamda + ZnPc	Etki yok	Etki yok	

5 GENEL SONUÇLAR

4-nitro ftalonitrilin, fenol türevleri ile baz katalizli nükleofilik nitro yer değiştirmesi ile fenoksi süstitüe ftalonitrilleri verir (Brewis et al, 1998-b, Snow et al., 2000). DMF içinde, oda sıcaklığında, her bir fenol anyonu nitroftalonitrilin nitro grubu ile yer değiştirir. Bununla birlikte, McKeown ve çalışma arkadaşları, 2,6-di-*tert*-butilfenol'ün anyonunun 4-nitroftalonitril ile karbon nükleofil olarak etkili bir şekilde reaksiyon girerek 4-(3,5-di-*t*-butil-4-fenoksi) ftalonitril'i oluşturduğunu bulmuşlardır (Brewis et al., 1998-b; Clarkson et al., 1997). Bu tezde, 4-(3,5-dimetilfenoksi) ftalonitril, 4-(4-*tert*-butilfenoksi)ftalonitril (Snow and Jarvis, 1984; Ma et al., 2007; Young and Onyebuagu, 1990; Matlaba and Nyokong, 2002), 4-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril ve 4-(karboksifenoksi)ftalonitril türevlerini, ftalosiyenin türevlerinin sentezi için, başlangıç maddeleri olarak sentezlendi. 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril, 4-(4-*tert*-butilfenoksi) ftalonitril, 4-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril bileşiklerini orta verimde elde edildi (sırasıyla %52, %,47 ve %51), fakat 4-(karboksifenoksi)ftalonitril diğerlerine kıyasla daha yüksek verimle elde edildi (%85). Tez çalışmalarının başlangıcında, 4-nitroftalonitril sentezi gerçekleştirilmiştir, fakat reaksiyonun üç basamakta yürümesi ve son basamakta reaksiyon veriminin düşük olması (3. basamakta 4-nitroftalonitril %35 verimle elde edildi) nedeniyle sonraki çalışmalarımızda bu bileşik satın alınarak kullanılmıştır.

Sentezlenen 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril, 4-(4-*tert*-butilfenoksi)ftalonitril, 4-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril türevlerinden metalsiz ftalosiyenin türevleri benzer koşullarda (çözgen, baz katalizör, sıcaklık) mikrodalga yöntemi ve klasik yöntem ile sentezlendi. Elde edilen sonuçlardan, klasik yöntemle 24 saatte gerçekleştirilen ftalosiyenin sentezi, mikrodalga yöntemi ile 10 dakika gibi çok kısa sürede ve etkin verimle gerçekleştirildi.

Ayrıca, 4-(3,5-dimetilfenoksi)ftalonitril, 4-(4-*tert*-butilfenoksi)ftalonitril, 4-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalonitril ve 4-(karboksifenoksi)ftalonitril türevlerinden çeşitli simetrik ve asimetrik metalftalosiyenin (Zn(II) ve Cu(II)) türevleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen metalftalosiyenin türevleri: Simetrik Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin (**ZnPc1**), Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin (**ZnPc2**), Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyenin (**ZnPc3**), Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyenin (**CuPc1**), Cu(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(4-*tert*-butilfenoksi)ftalosiyenin (**CuPc2**) ve asimetrik Zn(II)-9(10),16(17),23(24)-tris[3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil]-2(3)-[4-karboksifenoksi]ftalosiyenin (**AZnPc1**) dir. Sentezlenen türevlerin, spektroskopik yöntemlerle yapıları tanımlandı, MALDI-TOF MS ve elementel analizleri alındı. Ayrıca, sentezlenen bileşiklerin fluoresans emisyon özelliklerinin olup olmadığı araştırıldı, metalsiz ftalosiyenin bileşiklerinin fluoresans emisyon ölçümleri kloroform içerisinde, simetrik Zn(II)-ftalosiyenin bileşiklerinin ise hem

kloroform hem de DMSO içerisinde gerçekleştirildi. Denemeler sonucunda, sentezlenen metalsiz ve Zn(II)-ftalosiyanin bileşiklerinin fluoerans özelliklerinin bulunmadığı belirlendi.

Elde edilen türevlerden, Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyanin (**ZnPc1**) ve Zn(II)- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyanin (**ZnPc3**) bileşiklerinin ksenon lambası altında gram negatif bakteri *E.coli* ve gram pozitif bakteri *S.aureus* üzerindeki fotoinaktivasyon etkisi incelendi. Toplam reaksiyon süresi 4 saat olarak belirlendi. Deneyler sonucunda, Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-dimetilfenoksi)ftalosiyanin (**ZnPc1**) türevinin ksenon lambası altında seçilen bakteriler üzerinde bir fotoinaktivasyon etkisinin olmadığı, halbuki, Zn(II)-2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil)ftalosiyanin (**ZnPc3**) türevinin ise bir miktar inaktivasyon etkisi olduğu görüldü. Bu mikrobiyolojik çalışmada, güneş ışığını simüle etmesi nedeniyle ksenon ışığının etkisini de incelemek istedik. Elde edilen sonuçlardan, kısmî inaktivasyonu etkileyen faktörlerden biri olarak ksenon ışık kaynağı düşünülebilir. Diğer önemli faktör ise çalışma koşulunda ftalosiyanin bileşiklerinin kümeleşmesidir. Bunun sonucunda, bileşiğin fotosensör özelliğinde bir azalma oluşabilmektedir (Matlaba and Nyokong, 2002; Boyle and Dolphin, 1996; Abramczyk and Szymczyk, 2004). Diğer önemli olabilecek faktör ise, farklı polaritede süstitüent içeren ftalosiyanin türevlerinin, inaktivasyon işleminin verimini arttırabileceği görülmüştür. Daha sonraki çalışmalar için, daha geniş dalgaboyunu soğurmak amacıyla, karanlıkta bakterileri etkilemeyen, ikili fotokatalizörler kullanılarak, daha başarılı sonuçlara gidilebilir. Bütün

bu değerlendirmeler ve gözlemler, gelecek çalışmalarımızı planlamak için, bize ışık tutmaktadır.

nemli bir başka sonuç ta, elde ettiğimiz ftalosiyanin türevlerinin, termal olduğu kadar (bazı bileşikler 370  C, bazılarında ise 500 C de bozunmadan kalabildiğinin görüldüğü gibi), 4 saat ksenon lambası altında ve organik çözelti ortamında, ışığa karşı da oldukça dayanıklı bileşikler oldukları, deneysel çalışma sırasında tespit edilmiştir. Bu durum da, bu tür bileşiklerin uygulama alanlarının daha geniş düşünülebileceğini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abramczyk, H., Szymczyk, I.**, “Aggregation of phthalocyanine derivatives in liquid solutions and human blood” *Journal of molecular Liquids* 110 (2004) 51-56.
- Ahsen V., Yilmazer E., Gürek A., Gül A., Bekaroğlu Ö.** *Helv. Chim. Acta*, **1988**, 71, 1616.
- Ağırtas, M.S.** Doktora tezi, 1999.
- Ağırtas M.S.**, Non-aggregated phthalocyanines with bulky 2,4-di-tert-butylphenoxy- substituents, *Dyes and Pigments* 2007, 74, 490-493.
- Akkaya, E.U.** 2005, Güneş Enerjisi Enstitüsü-Seminer.
- Albert K., Hanack M.**, Synthesis and separation of structural isomers of 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrasubstituted phthalocyanines, *Chem .Eur. J.* 2001, 7, 2459-2465.
- Balcı, M.**, Singlet Oksijen, *Doğa Bilimleri Derisi*, 1981.
- Biyiklioglu Z., Kantekin H., Ozil M.**, Microwave-assisted synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines containing 14-membered tetraaza macrocycles, *J. Organometallic Chem.* 2007, 692, 2436-2440.

KAYNAKLAR (devam)

Brewis, M., Clarkson, G.J., Holder, A.M., McKeown, N.B. *Chem.*

Commun. 1998, 197921980 (a)

Brewis M, Clarkson G.J, Humberstone P, Makhseed S, McKeown N.B., The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols, *Chem. Eur.J.* **1998**, 4(9), 1633-1639. (b)

Burczyk A., Loupy A., Bogdal D., Petit A., Improvement in the synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation, *Tetrahedron*, 2005, 61, 179-188.

Cammidge, A.N., Berber, G., Chambrier, I., Hough, P.W. and Cook, M.J. *Tetrahedron* 61 (2005) 4067–4074

Clarkson, G. J., McKeown, N. B., Treacher, K. E., *J. Chem.Soc., Perkin Trans. I* **1995**, 181721823. 2

Clarkson G.J., Humberstone P., Mckeown N.B., Synthesis of a phthalocyanine derivative containing easily oxidised sterically-hindered phenolic substituents, *Chem. Commun*, 1997, 1979-1980.

Cosimelli B., Roncucci G., Dei D., Fantetti L., Ferroni F., Ricci M., Spinelli D., Synthesis and antimycotic activity of new unsymmetrical substituted zinc phthalocyanines, *Tetrahedron*, 2003, 59, 10025-10030.

KAYNAKLAR (devam)

- Csokai V., Parlagh G., Grofcsik A., Kubinyi M., Bitter I.**, Microwave-assisted synthesis of phthalonitriles and phthalocyanines, *Synthetic Communications*, 2003, 33 (10) 1615-1621.
- Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D., Thomson, A. J., Harrison, K. J.** *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 2453.
- Davies D.A., Schnik C., Silver J., Sosa-Sanchez J.L., Riby P.G., A** high-yield microwave heating method for the preparation of (phthalocyaninato)bis(chloro) silicon(IV), *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2001, 5, 376-380.
- De la Torre, G., Claessens C.G., Torres, T.**, Phthalocyanines: The need for Selective Synthetic Approaches, *J. Eur. J. Org. Chem.* 2000, 2821-2830.
- Dupouy, E.A., Lazeri, D., Durantini, E.N.** "Photodynamic activity of cationic and non-charged Zn(II) tetrapyrroline derivatives. Biological consequences in human erythrocytes and *Escherichia coli*" *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2004, 3, 992-998.
- Freyer, W., Mueller, S., Teuchner, K.**, "Photophysical properties of benzoannelated metal-free phthalocyanines" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 231-240.
- Gregory, P.**, Industrial applications of phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, 4, 432-437.

KAYNAKLAR (devam)

- Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö.,** *J.Chem. Soc. DALTON TRANS* (1994) 1419-1423.
- Gürsoy, S.,** “Yeni Süstitüe Ftalosiyanın Sentezi ve Özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, 1999.
- İnce, M.,** “Sulu Ortamda Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir Ftalosiyanın Türevinin Sentezlenmesi ve Uygulanması” Yüksek Lisans Tez, 2006.
- Kalkan A, Koca A, Bayır Z.A,** Unsymmetrical phthalocyanines with alkynyl substituents, *Polyhedron*, 2004, 23, 3155-3162.
- Kassab, K., Fabris, C., Defilippis, M.P., Dei, D., Fantetti, L., Roncucci, G., Reddi, E., Jori, G.,** *J.Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 2000, 55, 128-137.
- Kasuga, K., Fujita, A., Miyazako, T., Handa, M., Sugimori, T.,** *Inorganic Chemistry Communications*, 2000, 3, 634–636.
- Kasuga, K., Fukuyama, T., Sugimori, T., Handa, M.,** *Inorganic Chemistry Communications*, 2003, 6, 623–625.
- Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S.-I., Osa, T.,** *J. Am. Chem.Soc.* 1990, 112, 64029641.
- Kobayashi, N. Ishizaki, T. Ishii, K. Konami ,H.** *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 909629110.

KAYNAKLAR (devam)

Koray A.R, Ahsen V., Bekaroğlu Ö. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 932

Kudo T., Kimura M., Hanabusa K., Shirai H., Sakaguchi T.,
Fabrication of gas sensors based on soluble phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, 3, 65-69.

Lacey, J.A., Phillips D., “ The photosensitization of Escherichia coli using disulphonated aluminium phthalocyanines” *J.Photochem.Photobiol. A: Chem.* 2001, 142, 145-150.

Lang, K., Mosinger, J., Wagnerová, D.M., Photophysical properties of porphyrinoid sensitizers non-covalently bound to host molecules; models for photodynamic therapy, *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004)321-350

Lee C.-H., Ng D.K.P., Cerium-promoted formation of metal-free phthalocyanines, *Tetrahedron Letters*, 2002,43,4211-4213.

Leznoff, C. C. Hall, T. W. *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 302323026. 2

Liu M.O., Tai C.-H., Hu A.T., The fluorescent and photoelectric conversion properties of phthalocyanine-perylenetetracarboxylic complexes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 165, 193-200.(a)

KAYNAKLAR (devam)

Liu M.O., Hu A.T., Microwave-assisted synthesis of phthalocyanine-porphyrin complex and its photoelectric conversion properties, *J. Organometallic Chem.* 2004, 689, 2450-2455.

(b)

Liu S.-G., Liu Y.-Q., Xu Y., Zhu D.-B., Yu A.-C., Zhao X.-S., Synthesis, Langmuir-Blodgett film, and second-order nonlinear optical property of a novel asymmetrically substituted metal-free phthalocyanine, *Langmuir*, 1998, 14, 690-695.

Lukyanets, E.A. “ Phthalocyanines as Photosensitizers in the Photodynamic Therapy of Cancer” *J.Porphyrins Phthalocyanines* 3, 424-432 (1999).

Lo, P.-C., Zhao, B., Duan, W., Fong, W.-P., Ko, W.-H., Ng., D.K.P., “Synthesis and in vitro photodynamic activity of mono-substituted amphiphilic zinc(II) phthalocyanines” *Bioorganic&Medicinal Chem. Letters*, 17 (2007) 1073-1077.

Ma C., Du G., Cao Y., Yu S., Cheng C., Jiang W., Chang Y., Wang X., Cong F., Yu H., Synthesis and electrochemistry of a substituted phthalocyaninatozinc, *Dyes and Pigments*, 2007, 72, 267.

KAYNAKLAR (devam)

- Macdonald, I.J. and Dougherty, T.J.**, Basic principles of photodynamic therapy, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2001; 5: 105–129
- Matlaba P., Nyokong T.**, Synthesis, electrochemical and photochemical properties of unsymmetrically substituted zinc phthalocyanine complexes, *Polyhedron*, 2002, 21, 2463-2472.
- Minnock, A. Vernon, D. I., Schofield, J., Griffiths, J., Parish, J.H., Brown S.B.** “Photoinactivation of bacteria, Use of a cationic water-soluble zinc phthalocyanines to photoinactivate both Gram-negative and Gram-positive bacteria” *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 32 (1996) 159-164.
- Minnock, A., Vernon, D. I., Schofield, J., Griffiths, J., Parish, J.H., Brown S.B.** “Mechanism of uptake of a cationic water-soluble pyridinium zinc phthalocyanine across the outer membrane of *Escherichia coli*” *Antimicrob. Agents Chemother.* 44, 2000, 522-527.
- Nazeeruddin MD.K., Humphry-Baker R., Grätzel M., Schnurpfeil G., Schneider G., Hirth A., Trombach N.**, Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by zinc and aluminium phthalocyanines *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, 3, 230-237.

KAYNAKLAR (devam)

- Ochsner, M.** Photophysical and photobiological processes in photodynamic therapy of tumours. *J.Photochem.Photobiol. B:Biol.* 1997, 39, 1-18.
- Ogunsipe, A., Maree, D., Nykong, T.,** Solvent effect on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives. *J.Mol.Struct.*2003,650,131-140.
- Ogunsipe,. A., Nykong, T.,** *Journal of Molecular Structure*, 2004, 689, 89–97.
- O’Riordan, K., Akilov,O.E., Hasan, T.** “The potential for photodynamic therapy in the treatment of localized infections” *Photodiagnosis and photodynamic therapy* (2005), 2, 247-262.
- Rager C, Schmid G, Hanack M.** *Chem. Eur. J.* 1999; 5: 280.and references cited therein.
- Sakamoto, K., Ohno-Okumura, E.,** *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, 3, 634-642.
- Sarıgül, S.** Doktora tezi, “Yeni ftalosiyanin sentezleri ve özelliklerinin incelenmesi” İstanbul Teknik Üniversitesi, 1990.
- Sastre, A., Torres,T., Hanack, M.,** *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 850128504.
- Sayın, Z.N.,** Yüksek Lisans Tez, 1992.

KAYNAKLAR (devam)

- Scalise, I., Durantini, E.N.** “synthesis, properties, and photodynamic inactivation of Escherichia coli using a cationic and a noncharged Zn(II) pyridyloxyphthalocyanine derivatives” *Bioorganic&Medicinal Chemistry* 13 (2005) 3037-3045.
- Shaabani A., Maleki-Moghaddam R., Maleki A., Rezayan A.H.,** Microwave assisted synthesis of metal-free phthalocyanine and metallophthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 2007, 74, 279-282.
- Snow A.W., Jarvis N.L.,** Molecular association and monolayer formation of solution phthalocyanine compounds, *J.Am.Chem. Soc.* 1984, 106, 4706.
- Snow A.W., Shirk J.S., Pong R.G.S.,** Oligooxyethylene liquid phthalocyanine, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, 4, 518-524.
- Tokumar, K.,** “Photochemical and photophysical behaviour of porphyrins and phthalocyanines irradiated with violet or ultraviolet light” *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2001, 5, 77-86.
- Torres, T.,** *Journal of Phthalocyanines and Porphyrins* 4, 325-330 (2000)

KAYNAKLAR (devam)

- Ustaelebi, U., Mutlu, G., İmir, T., Cengiz., Tümbay, E., Mete, .,**
1999, Güneş Yayınları.
- Weitemeyer, A., Kliesch, H., Wöhrle, D.,** *J. Org. Chem.* 1996, 60,
490024904
- Wöhrle, D., Gitzel, J., Okura, I., Aono, S.,** *J. Chem. Soc., Perkin*
Trans. II (1985) 1171.
- Yılmaz, .,** Yüksek Lisans Tezi, 2006, “Yeni tip okso-Titanyum(IV)
ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu”
- Young J.G., Onyebuagu W.,** Synthesis and characterization of di-
disubstituted phthalocyanines, *J. Org. Chem.* 1990, 55,
2155-2159.
- Yukruk, F., Doğan, A.L., Canpınar, H., Guc, D., Akkaya, E.U.,**
Water-soluble Green Peryleneendiimide (PDI) Dyes as
Potential Sensitizers for Photodynamic Therapy, *Organic*
Letters, 2005, 7(14), 2885-2887.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Özlem SEVEN
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.03.1981/Ağrı
Uyruk : T.C.
E-mail : ozlemseven90@yahoo.com

Eğitim Durumu:

B.Sc., Dokuz Eylül Üniversitesi, Buca Eğitim Fakültesi (1997-2001).

M.Sc., Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, (2001-2003).

Ph.D., Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, (2003-2007).

Tezler;

M Sc., “Sulu ortamda ışık ile organik ve mikrobiyolojik materyallerin fotooksidasyonu”.

Ph.D., “Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir Grup Ftalosiyanın Türevinin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik İşlemlerde Kullanılmaları”

Araştırma: 10/2004-01/2005 (3 ay), Priv.Doç.Dr. Teodor Silviu Balaban
Forschungszentrum Karlsruhe,
Institut für Nanotechnologie,
Almanya

Burs: TUBITAK (Doktora Bursu).

Yayın Listesi:

1- Seven, O., Dindar, B., Aydemir, S., Metin, D., Ozinel, M. A., Icli, E. S.; “Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi

aqueous suspensions with TiO₂, ZnO and sahara desert dust”; *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 165 (2004) 103-211;107.

Ulusal Toplantılar (Sözlü ve Poster):

1- Seven, Ö., Dindar, B., Icli, S., “Fenolden Salisilik asit sentezinin sulu heterojen fazda Gerçekleştirilmesi”, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya – Türkiye, 10 – 13 Eylül 2002. Poster.

2- Seven,Ö., Dindar, B., Icli, S., Koyunoglu, S., “2,4-D amin tuzunun fotodegradasyonu”, XVII. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul – Türkiye, 10 – 13 Eylül 2003. Poster.

3- Seven, Ö., Aydemir, Ş., Metin, D., Dindar, B., Özinel, M.A., İcli, S., “Bazı mikroorganizmaların fotodezenfeksiyonu”,AR-GE Proje Pazarı, 2003,EBILTEM, İzmir.

4- Icli, S., Avcibasi, N., Dindar, B., **Seven, Ö.**, Kus, M., “Yoğunlaştırılmış Güneş Işınimleri Altında Fotoorganik Sentez ve Fotodegradasyon Çalışmaları”, Proje Sergisi, 2003, EBILTEM, İzmir.

5- Seven, Ö., Dindar, B., Aydemir, S., Metin, D., Ozinel, M. A., Icli, S., “Seçilen Bir Grup Bakteri ve Mantar Türlerinin Katalitik Fotodegradasyonu”, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kars, 2004, sözlü sunum.

6- Seven, Ö., Isık, N.O., Dindar, B., Icli, S. "Deri Sanayi Atık Sularında Fenol Bileşiklerinin Fotodegradasyonu”, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, 2005, Kuşadası. Poster.

7- Ince, M., **Seven, Ö.**, Dindar, B., Icli S., “Asimetrik Ftalosiyenin Sentezinde Kullanılabilecek Bazı Substitüe-Subftalosiyeninlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, 2005, Kuşadası. Poster.

8- **Seven, Ö.**, Dindar B., Icli, S. "Bazı Zn-Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin Belirlenmesi" XX. Ulusal Kimya Kongresi, 2006, Kayseri, Poster.

9- **Seven, Ö.**, Dindar B.,Gultekin, Icli, S. "Bazı Metalsiz Ftalosiyeninlerin mikrodalga Yöntemi ile Sentezi ” XXI. Ulusal Kimya Kongresi, 2007, Malatya, Poster.

Uluslararası Toplantılar:

2- “Organic Solar Cells Symposium”, 2003, İzmir, Türkiye.

Araştırma Projeleri:

1- Yrd. Doç. Dr. Bircan Dindar, “Fenolden Salisilik Asit Sentezinin Sulu Heterojen Fotokatalitik Sistemlerde Gerçekleştirilmesi”, 2001-2003, 18 Ay, 01/GEE/008, E.Ü. Araştırma Projesi, Araştırmacı: **Özlem Seven...**

2- Prof. Dr. Siddik Icli, “Konsantre Güneş Işığı altında Fotoorganik Sentez ve Fotodegradasyon Çalışmaları”, 2002- 2004, 24 Ay, TUBITAK Projesi, Araştırmacılar: **Özlem Seven...**

3- Yrd. Doç. Dr. Bircan Dindar, “Sulu Ortamda Fotokatalizör ile 2,4-D ve 2,4-D Amin Herbisitlerinin Fotodegradasyonu.”, 2003-2004, 12 Ay, 2003/GEE/008, E.Ü. Araştırma Projesi, Araştırmacılar: **Özlem Seven, Selma Koyunoğlu.**

4- Prof. Dr. Siddik Icli, “Organik Güneş Pilleri, Rüzgar Enerjisi Ve Fotovoltaik Sistemlerden Elektrik Üretimi, Güneş Enerjisi Destekli

Biyogaz Üretimi Ve Vakumlu Termal Güneş Kolektörleri Üretimleri, Güneş Evi, Yoğunlaştırılmış Güneş Işınımı Fotosentez, Güneş Enerjisi Destekli Jeotermal Isı Pompaları”, 2003, 03/DPT/006 – DPT Projesi, Araştırmacılar: **Özlem Seven...**

5- Yrd. Doç. Dr. Bircan Dindar, “Zeytin Karasuyundaki Fenolik Antioksidantların Fotokatalizör Varlığında Fotodegradasyonu”, 2003-2004, 12 Ay, 2003/GEE /006, E.Ü. Araştırma Projesi, Araştırmacılar: Hakan Gündoğdu, **Özlem Seven**, Pınar Baskın.

6- Yrd. Doç. Dr. Bircan Dindar, “Yoğunlaştırılmış Güneş Işığı kullanılarak Fotosentetik Mikroorganizmalar ile Hidrojen Gazı Üretimi”, 2004-2006, 24 Ay, 04/GEE/007, E.Ü. Araştırma Projesi, Araştırmacılar: Selma Koyunoğlu, **Özlem Seven**, Mine İnce, Pınar Baskın.

7- Yrd. Doç. Dr. Bircan Dindar, “Bor-ftalosiyenin Türevinin Sentezlenmesi ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi”, 2005-2006, 12 Ay, 05/GEE/003, E.Ü. Araştırma Projesi, Araştırmacılar: Mine İnce, **Özlem Seven**.

8- Yrd. Doç. Dr. Bircan Dindar, “Bazı Metalftalosiyeninlerin Sentezlenmesi Ve Fotokimyasal Ve Fotofiziksel Özelliklerinin Tanımlanması”, 2006-2007, 12 Ay, 06/GEE/001, E.Ü. Araştırma Projesi, Araştırmacılar: **Özlem Seven**, Mine İnce.

9- Prof. Dr. Siddik İcli, “Fotoelektronik Teknolojilerin Üretimi: OLED, OFET.” 2007, 07/DPT/002, DPT Projesi, Araştırmacılar: **Özlem Seven...**

10- Yrd. Doç. Dr. Bircan Dindar “Fotokatalitik Roller Olan, Bor-ftalosiyenin (Subftalosiyenin) ile Bazı Metalftalosiyeninlerin Türevlerinin Sentezlenmesi, Fotokimyasal ve Fotofiziksel Özelliklerinin

Araştırılması ve Tanımlanması”, 2006- 2007, 12 Ay, 106T738, TUBITAK Projesi, Araştırmacılar: **Özlem Seven**, Mine İnce, Burak Gültekin.

11- Yrd. Doç.Dr. Bircan DİNDAR, Bazı Tiyoeterli Ftalosiyeninlerin Sentezleri ve Fotofiziksel, Fotokimyasal ve Elektrokimyasal Özelliklerinin Tanımlanması” 2007- 2008, 12 Ay, 06/GEE/007, E.Ü. Araştırma Projesi, Araştırmacılar: Burak Gültekin, **Özlem Seven**, Mine İnce.

İlgi Alanları:

Profesyonel: Fotokimya, Organik kimya, Fotodegradasyon, Fotodezenfeksiyon, Fotodinamik Terapi (PDT)

İngilizce: TOMER (2 yıl)

Özel:

1- Geleneksel Türk Tiyatrosu Eğitimi (Özel İzmir Tiyatro)

2- Ebru Sanatı (Ebru Sanatçısı Nuri Pınar Yıldırım’dan) ve Minyatür sanatı (Minyatür Sanatçısı Arya Kemali’den) (Geleneksel Türk Sanatları).

3- Halk oyunları (3 yıl) (TURKHOY Halkoyunları ve Spor Kulübü (2 yıl).