

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-ASETİL-7-HİDROKSİBENZOFURAN İÇEREN  
FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ

Görkem ÖZÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

Danışman

Doç. Dr. Semih GÖRDÜK

Haziran, 2024

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2-ASETİL-7-HİDROKSİBENZOFURAN İÇEREN  
FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

Görkem ÖZÇELİK tarafından hazırlanan tez çalışması 12.06.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Semih GÖRDÜK  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Danışman

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Semih GÖRDÜK, Danışman  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gülnur KESER KARAOĞLAN, Üye  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA, Üye  
İstanbul Esenyurt Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Semih GÖRDÜK sorumluluğunda tarafımca hazırlanan 2-asetil-7-hidroksibenzofuran içeren ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve özelliklerinin incelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Görkem ÖZÇELİK

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2022-4826 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## TEŞEKKÜR

---

Bu Tez çalışması Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın başlangıcından itibaren bana her türlü desteği sağlayan ve çalışmalarında değerli önerileriyle yol gösteren saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Semih GÖRDÜK'e;

Çalışmalarım sırasında değerli önerileriyle bana yol gösteren, deneyimlerini ve bilgisini benimle paylaşan, bilimsel olarak gelişmemi sağlayan değerli arkadaşım Yunus PENLİK'e ve Gorduk Research Team ekibine çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında bana desteklerini esirgemeyen sevgili annem, babam ve kardeşime teşekkürlerimi sunarım.

Görkem ÖZÇELİK

# İÇİNDEKİLER

|                                                             |       |
|-------------------------------------------------------------|-------|
| TEŞEKKÜR                                                    | v     |
| SİMGE LİSTESİ                                               | ix    |
| KISALTMA LİSTESİ                                            | xi    |
| ŞEKİL LİSTESİ                                               | xii   |
| TABLO LİSTESİ                                               | xv    |
| ÖZET                                                        | xvi   |
| ABSTRACT                                                    | xviii |
| 1 GİRİŞ                                                     | 1     |
| 1.1 Koordinasyon Kimyası .....                              | 1     |
| 1.2 Makrosiklik Bileşikler.....                             | 1     |
| 1.3 Literatür Özeti ve Tezin Amacı .....                    | 3     |
| 2 FTALOSİYANİNLER                                           | 5     |
| 2.1 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Tarihçesi .....             | 5     |
| 2.2 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Yapısı.....                 | 6     |
| 2.3 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Adlandırılması .....        | 7     |
| 2.4 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Özellikleri .....           | 8     |
| 2.4.1 Fiziksel Özellikleri.....                             | 8     |
| 2.4.2 Kimyasal Özellikleri .....                            | 9     |
| 2.4.3 Spektral Özellikleri .....                            | 10    |
| 2.5 Agregasyon .....                                        | 12    |
| 2.6 Ftalosiyaninlerin Çözünürlüğü.....                      | 14    |
| 2.7 Ftalosiyanin Türleri.....                               | 14    |
| 2.7.1 Süper Ftalosiyaninler .....                           | 14    |
| 2.7.2 Subftalosiyaninler .....                              | 15    |
| 2.7.3 Sandviç Tipi Ftalosiyaninler (MPc <sub>2</sub> )..... | 16    |
| 2.7.4 Naftalosiyaninler .....                               | 17    |
| 2.7.5 Polimerik Ftalosiyaninler .....                       | 17    |
| 2.7.6 Asimetrik Ftalosiyaninler .....                       | 18    |
| 2.7.7 Simetrik Ftalosiyaninler .....                        | 19    |
| 2.7.8 Çözünür Ftalosiyaninler .....                         | 19    |
| 2.8 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Saflaştırma İşlemleri.....  | 19    |
| 2.9 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi .....               | 20    |
| 2.9.1 Metalsiz Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi.....     | 20    |

|                                                                                                                                                                                     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.9.2 Metalli Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi .....                                                                                                                             | 21        |
| 2.9.3 Başlangıç Bileşiklerine göre Ftalosiyanin Sentezi .....                                                                                                                       | 21        |
| 2.9.4 Tetra-Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi .....                                                                                                                                | 24        |
| 2.9.5 Okta-Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi .....                                                                                                                                 | 25        |
| 2.9.6 Mikrodalga Yöntemi ile Ftalosiyanin Sentezi.....                                                                                                                              | 25        |
| 2.10 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Kullanım Alanları .....                                                                                                                            | 25        |
| 2.10.1 Pigment ve Boya .....                                                                                                                                                        | 26        |
| 2.10.2 Fotodinamik Terapi (PDT).....                                                                                                                                                | 27        |
| 2.10.3 Katalizör .....                                                                                                                                                              | 28        |
| 2.10.4 Optik Veri Depolama .....                                                                                                                                                    | 29        |
| 2.10.5 Sensör Çalışmaları .....                                                                                                                                                     | 29        |
| <b>3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>                                                                                                                                                        | <b>30</b> |
| 3.1 Kullanılan Malzemeler, Kimyasallar ve Cihazlar .....                                                                                                                            | 30        |
| 3.2 4-[(2-Asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] Ftalonitril Bileşiğinin Sentezi.....                                                                                                       | 31        |
| 3.3 4-[(2-Asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] Tetra-Süstitüe Çinko(II)<br>Ftalosiyaninato Bileşiğinin Sentezi.....                                                                       | 32        |
| 3.4 4-[(2-Asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] Tetra-Süstitüe Magnezyum(II)<br>Ftalosiyaninato Bileşiğinin Sentezi.....                                                                   | 34        |
| 3.5 Agregasyon Çalışmaları .....                                                                                                                                                    | 35        |
| 3.6 Fotofiziksel Çalışmalar .....                                                                                                                                                   | 39        |
| 3.7 Fotokimyasal Çalışmalar.....                                                                                                                                                    | 39        |
| 3.7.1 Singlet Oksijen Verimi Ölçümleri .....                                                                                                                                        | 39        |
| 3.7.2 Fotodegradasyon Kuantum Verimi Ölçümleri.....                                                                                                                                 | 40        |
| <b>4 BULGULAR ve VERİLER</b>                                                                                                                                                        | <b>42</b> |
| 4.1 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] Ftalonitril Bileşiğinin Yapısının<br>Aydınlatılması.....                                                                                   | 42        |
| 4.2 4-[(2-Asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] Tetra-Süstitüe Çinko(II)<br>Ftalosiyaninato Bileşiğinin Karakterizasyonu, Agregasyon, Fotokimyasal<br>ve Fotofiziksel Çalışmaları .....    | 46        |
| 4.2.1 Karakterizasyon Çalışmaları .....                                                                                                                                             | 46        |
| 4.2.2 Agregasyon Çalışmaları .....                                                                                                                                                  | 50        |
| 4.2.3 Fotokimyasal Çalışmalar.....                                                                                                                                                  | 52        |
| 4.2.4 Fotofiziksel Çalışmalar .....                                                                                                                                                 | 56        |
| 4.3 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] Tetra-Süstitüe Magnezyum(II)<br>Ftalosiyaninato Bileşiğinin Karakterizasyon, Agregasyon, Fotokimyasal ve<br>Fotofiziksel Çalışmaları ..... | 58        |
| 4.3.1 Karakterizasyon Çalışmaları .....                                                                                                                                             | 58        |

|                                     |           |
|-------------------------------------|-----------|
| 4.3.2 Agregasyon Çalışmaları.....   | 62        |
| 4.3.3 Fotokimyasal Çalışmalar.....  | 63        |
| 4.3.4 Fotofiziksel Çalışmalar ..... | 67        |
| <b>5 SONUÇ</b>                      | <b>70</b> |
| <b>KAYNAKÇA</b>                     | <b>72</b> |
| <b>TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR</b>    | <b>84</b> |



## SİMGE LİSTESİ

|                 |                                                               |
|-----------------|---------------------------------------------------------------|
| $\alpha$        | Alfa                                                          |
| 1A              | Alkali metaller                                               |
| Å               | Angstrom                                                      |
| $N_A$           | Avogadro sabiti                                               |
| $\beta$         | Beta                                                          |
| R               | DPBF bileşiğinin ftalosiyanin varlığında absorbands değişimi  |
| $R^{std}$       | DPBF bileşiğinin standart varlığında absorbands değişimi      |
| S               | Işınlama için kullanılan UV küvetinin alanı                   |
| t               | Işınlama süresi                                               |
| $I_{abs}$       | Kullanılan ışığın gücü                                        |
| m/z             | Kütle/Yük                                                     |
| mL              | Mililitre                                                     |
| mmol            | Milimol                                                       |
| $\epsilon$      | Molar absorptivite katsayısı                                  |
| $M_A$           | Moleküler ağırlık                                             |
| $[M(PC)]^+$     | Moleküler iyon piki                                           |
| nm              | Nanometre                                                     |
| A               | Numunenin absorbandsı                                         |
| $I_{abs}$       | Numunenin absorbladığı ışık miktarı                           |
| $\eta$          | Numunenin çözündüğü çözücünün refraktif indeksi               |
| F               | Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan          |
| $\Phi_d$        | Numunenin fotobozunma kuantum verimi                          |
| $C_t$           | Numunenin ışık uygulandıktan sonraki konsantrasyonu           |
| $C_0$           | Numunenin ışık uygulanmadan önceki konsantrasyonu             |
| V               | Ölçümlerde kullanılan numunenin hacmi                         |
| $\Phi_F$        | Örneğin floresans kuantum verimi                              |
| $\Phi_\Delta$   | Örneğin singlet oksijen kuantum verimi                        |
| $\pi$           | Pi bağı                                                       |
| °C              | Santigrat derece                                              |
| $\eta_{std}$    | Standart bileşiğin çözündüğü çözücünün refraktif indeksi      |
| $F_{std}$       | Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan |
| $I_{abs}^{std}$ | Standart maddenin absorbladığı ışık miktarı                   |

|                       |                                                                                             |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Phi_F^{std}$        | Standart süstitüe olmamış çinko(II) ftalosiyanin bileşığının floresans kuantum verimi       |
| $\Phi_{\Delta}^{std}$ | Standart süstitüe olmamış çinko(II) ftalosiyanin bileşığının singlet oksijen kuantum verimi |
| 2A                    | Toprak Alkali Metaller                                                                      |
| V                     | Volt                                                                                        |



## KISALTMA LİSTESİ

---

|                                |                                                |
|--------------------------------|------------------------------------------------|
| CHCl <sub>3</sub>              | Kloroform                                      |
| <sup>13</sup> C-NMR            | Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans            |
| DBN                            | 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene               |
| DBU                            | 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene             |
| DCM                            | Diklorometan                                   |
| DMF                            | N,N'-dimetilformamid                           |
| DMSO                           | Dimetilsülfoksit                               |
| DMSO-d <sub>6</sub>            | Dötero-dimetilsülfoksit                        |
| DPBF                           | 1,3-difenilizobenzofuran                       |
| EtOH                           | Etanol                                         |
| FT-IR                          | Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi                  |
| <sup>1</sup> H NMR             | Proton Nükleer Manyetik Rezonans               |
| H <sub>2</sub> Pc              | Metalsiz Ftalosiyanin                          |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Sülfürik Asit                                  |
| HOMO                           | En yüksek dolu moleküler orbital               |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Potasyum karbonat                              |
| LUMO                           | En düşük boş moleküler orbital                 |
| MALDI-TOF                      | Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu |
| MeOH                           | Metanol                                        |
| MPc                            | Metalli Ftalosiyanin                           |
| MPc <sub>2</sub>               | Sandviç Ftalosiyanin                           |
| MS                             | Kütle Spektroskopisi                           |
| NH <sub>3</sub>                | Amonyak                                        |
| NIR                            | Yakın Kızıl Ötesi                              |
| Pc                             | Ftalosiyanin                                   |
| PDT                            | Fotodinamik Terapi                             |
| THF                            | Tetrahidrofuran                                |
| TLC                            | İnce Tabaka Kromatografisi                     |
| TMS                            | Tetrametilsilan                                |
| UV-Vis                         | Ultraviyole-Görünür Bölge                      |

## ŞEKİL LİSTESİ

|            |                                                                                                                                         |    |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1  | Metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin yapısı .....                                                                                          | 2  |
| Şekil 2.1  | Ftalosiyanin ve porfirin komplekslerinin yapısı .....                                                                                   | 7  |
| Şekil 2.2  | Ftalosiyanin bileşiklerinin adlandırılması .....                                                                                        | 7  |
| Şekil 2.3  | Metalli ftalosiyanin bileşiklerinin kare düzlem, kare piramit ve oktahedral geometrik gösterimleri .....                                | 9  |
| Şekil 2.4  | Metalsiz (H <sub>2</sub> Pc) ve metalli ftalosiyanin (MPc) bileşiklerine ait UV-Vis spektrumları .....                                  | 11 |
| Şekil 2.5  | Ftalosiyanin bileşiğinin agregasyonu .....                                                                                              | 13 |
| Şekil 2.6  | Ftalosiyanin bileşiklerine ait H ve J agregasyon türleri .....                                                                          | 13 |
| Şekil 2.7  | Süper ftalosiyanin bileşiğinin yapısı .....                                                                                             | 15 |
| Şekil 2.8  | Subftalosiyanin yapısı .....                                                                                                            | 16 |
| Şekil 2.9  | Lutesyum(III) ftalosiyanin .....                                                                                                        | 16 |
| Şekil 2.10 | Naftalosiyanin yapısı .....                                                                                                             | 17 |
| Şekil 2.11 | Polimer çinko(II) ftalosiyanin örneği [69] .....                                                                                        | 17 |
| Şekil 2.12 | Farklı gruplara sahip ftalonitril türevli bileşiklerin reaksiyonu sonucunda elde edilen ftalosiyanin çeşitleri .....                    | 18 |
| Şekil 2.13 | Ftalosiyanin bileşiklerinin sentezinde kullanılan başlangıç bileşikleri .....                                                           | 22 |
| Şekil 2.14 | Tetra-sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin izomer yapıları .....                                                                       | 25 |
| Şekil 2.15 | Pigment boya olarak ftalosiyanin bileşikleri .....                                                                                      | 26 |
| Şekil 2.16 | PDT çalışma mekanizması [110] .....                                                                                                     | 27 |
| Şekil 2.17 | PDT tekniğinde singlet oksijen üretim mekanizması [110] .....                                                                           | 28 |
| Şekil 3.1  | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril bileşiğinin sentez mekanizması .....                                                   | 32 |
| Şekil 3.2  | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ve magnezyum(II) ftalosiyaninato bileşiklerinin sentez mekanizması ..... | 34 |
| Şekil 4.1  | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril ligandının FT-IR spektrumu .....                                                       | 43 |
| Şekil 4.2  | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril ligandının <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....                                          | 44 |
| Şekil 4.3  | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril ligandının <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....                                         | 45 |
| Şekil 4.4  | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril ligandının kütle spektrumu .....                                                       | 46 |
| Şekil 4.5  | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyaninato bileşiğinin FT-IR spektrumu .....                        | 47 |

|                   |                                                                                                                                                       |    |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.6</b>  | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF ve DMSO çözücülerinde UV-Vis spektrumu .....           | 48 |
| <b>Şekil 4.7</b>  | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu.....                                | 49 |
| <b>Şekil 4.8</b>  | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....                         | 50 |
| <b>Şekil 4.9</b>  | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsüne ait agregasyon çalışması .                  | 51 |
| <b>Şekil 4.10</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsüne ait agregasyon çalışması .....             | 52 |
| <b>Şekil 4.11</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsündeki singlet oksijen üretim kapasitesi .....  | 53 |
| <b>Şekil 4.12</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsündeki singlet oksijen üretim kapasitesi ..... | 54 |
| <b>Şekil 4.13</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsündeki fotodegradasyon çalışması .....          | 55 |
| <b>Şekil 4.14</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsündeki fotodegradasyon çalışması .....         | 56 |
| <b>Şekil 4.15</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsündeki fotofiziksel özellik çalışması .....     | 57 |
| <b>Şekil 4.16</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsündeki fotofiziksel özellik çalışması .....    | 57 |
| <b>Şekil 4.17</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin FT-IR spektrumu .....                                  | 59 |
| <b>Şekil 4.18</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF ve DMSO çözücülerinde UV-Vis spektrumu .....       | 60 |
| <b>Şekil 4.19</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin MALDI-TOF MS analizi .....                             | 61 |
| <b>Şekil 4.20</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR analizi .....                       | 61 |
| <b>Şekil 4.21</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsüne ait agregasyon çalışması .....          | 62 |

|                   |                                                                                                                                                          |    |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.22</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsüne ait agregasyon çalışması .....             | 63 |
| <b>Şekil 4.23</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsündeki singlet oksijen üretim kapasitesi .....  | 64 |
| <b>Şekil 4.24</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsündeki singlet oksijen üretim kapasitesi ..... | 65 |
| <b>Şekil 4.25</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsündeki fotodegradasyon çalışması .....          | 66 |
| <b>Şekil 4.26</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsündeki fotodegradasyon çalışması .....         | 67 |
| <b>Şekil 4.27</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsündeki fotofiziksel özellik çalışması .....     | 68 |
| <b>Şekil 4.28</b> | 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsündeki fotofiziksel özellik çalışması .....    | 68 |

## TABLO LİSTESİ

|                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 3.1</b> 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsü içerisindeki agregasyon çalışması.....      | 36 |
| <b>Tablo 3.2</b> 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki agregasyon çalışması.....     | 36 |
| <b>Tablo 3.3</b> 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsü içerisindeki agregasyon çalışması.....  | 37 |
| <b>Tablo 3.4</b> 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki agregasyon çalışması..... | 38 |
| <b>Tablo 4.1</b> 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin spektral değerleri .....                                 | 58 |
| <b>Tablo 4.2</b> 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin spektral değerleri .....                             | 69 |
| <b>Tablo 5.1</b> Ftalosiyanimato bileşiklerinin DMF ve DMSO çözücülerinde fotokimyasal ve fotofiziksel analiz verileri .....                                         | 71 |

## **2-Asetil-7-hidroksibenzofuran İçeren Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi**

Görkem ÖZÇELİK

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Tezli Yüksek Lisans Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Semih GÖRDÜK

Görünür bölgede yaptığı güçlü absorpsiyon sayesinde ayırt edici koyu mavi-yeşil tonlarında renklere sahip olan ftalosiyanin kompleksleri makrosiklik bileşikler grubunda yer almaktadır. Makro halkalı yapıda 18 delokalize  $\pi$  elektronu içeren ftalosiyaninler aromatik ve kararlı yapıda bileşiklerdir. Benzersiz özellikleri ile birçok farklı teknolojide kullanılan bu bileşiklerin en büyük dezavantajı zayıf çözünürlüğüdür. Literatürde yapılan çalışmaların temelinde makro halkaya çeşitli sübstitüe grupların bağlanması ile çözünürlüğünün artırılması amaçlanmaktadır. Yaygın araştırma konularından biri olarak fotodinamik terapi (PDT) tekniğinde kullanılan ışığa duyarlı bileşikler özelinde çalışılan ftalosiyaninlerin çözünürlük ve singlet oksijen verim özelliklerinin artırılması hedeflenmektedir.

Literatürle uyumlu olarak, bu çalışmada daha önceden ftalosiyanin sentezi için kullanılmayan 2-Asetil-7-hidroksibenzofuran bileşiği kullanılarak öncelikle ftalonitril türevli ligand sentezinin gerçekleştirilmesi sonra bu ligand ile çinko(II) ve magnezyum(II) metal tuzlarının reaksiyonu ile tetra-sübstitüe metalli

ftalosiyenin bileşiklerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen ftalonitril türevli ligandın karakterizasyonu FT-IR, MS,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektral teknikleriyle gerçekleştirilerek yapı aydınlatılmıştır. Yapısı aydınlatılan furan türevli ftalonitril bileşiği kullanılarak elde edilen metalli ftalosiyeninler ise FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve  $^1\text{H}$  NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edilmiş ve PDT tekniği için bu metalli ftalosiyeninlerin çalışabilirliği incelenmiştir. Bunun için ftalosiyeninlerin DMF ve DMSO çözücülerinde agregasyon özellikleri incelenerek çözünürlükleri yorumlanmış ve daha sonra karanlık ortamda ışıkla etkileşimi sonucunda singlet oksijen verimi, fotodegradasyon kuantum verimi ve fotofiziksel özellikleri çalışılarak yapının PDT tekniğinde fotosensitizer bileşik olarak kullanılabilirliği yorumlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** 2-Asetil-7-hidroksibenzofuran, ftalosiyenin, PDT, singlet oksijen, fotodegradasyon

# **Synthesis, Characterization, and Investigation of Properties of Phthalocyanine Compounds Containing 2- Acetyl-7-hydroxybenzofuran**

Görkem ÖZÇELİK

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Semih GÖRDÜK

Phthalocyanine complexes, which have distinctive dark blue-green colors thanks to their strong absorption in the visible region, are in the group of macrocyclic compounds. Phthalocyanines containing 18 delocalized  $\pi$  electrons in the macro ring structure are aromatic and stable compounds. The biggest disadvantage of these compounds, which are used in many different technologies with their unique properties, is their poor solubility. The main aim of the studies in the literature is to increase their solubility by attaching various substituted groups to the macro ring. As one of the common research topics, it is aimed to increase the solubility and singlet oxygen efficiency properties of the phthalocyanines studied in the light sensitive compounds used in photodynamic therapy (PDT) technique.

According to the literature, the aim of this study was to synthesize a phthalonitrile derivative ligand using 2-Acetyl-7-hydroxybenzofuran compound, which was not previously used for phthalocyanine synthesis, and then to obtain tetra-substituted metallic phthalocyanine compounds by the reaction of zinc(II) and magnesium(II) metal salts with this ligand. The structure of the obtained phthalonitrile derivative ligand was elucidated by characterization of FT-IR, MS,  $^1\text{H}$ -NMR, and  $^{13}\text{C}$ -NMR

spectral techniques. The metallic phthalocyanines obtained by using the elucidated furan-derived phthalonitrile compound were characterized using FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopic techniques and the feasibility of these metallic phthalocyanines for PDT technique was investigated. For this purpose, the aggregation properties of phthalocyanines in DMF and DMSO solvents were examined and their solubility was interpreted and then the singlet oxygen yield, photodegradation quantum yield and photophysical properties were studied as a result of interaction with light in the dark environment and the usability of the structure as a photosensitizer compound in PDT technique was investigated.

**Keywords:** 2-Acetyl-7-hydroxybenzofuran, phthalocyanine, PDT, singlet oxygen, photodegradation



### 1.1 Koordinasyon Kimyası

Koordinasyon bileşiklerinin temelinde merkezi konumda yer alan bir metal iyonu veya atomu ile ligand olarak bilinen anyonik veya nötral grupların birbirleri ile koordine kovalent bağ aracılığıyla bağlanması yer almaktadır [1]. Koordine kovalent bağın oluşumu incelendiğinde, elektron donörü görevinde olan ligand grupları sahip oldukları elektron çiftini metal atomu ile paylaşarak, kompleks yapıyı oluşturmaktadır. Bağ yapmadan sorumlu elektronlar kovalent bağların aksine sadece ligand grupları tarafından sağlandığı için kompleks bileşiklerin oluşumları Lewis asit-baz reaksiyonları olarak da bilinmektedir [2].

Koordinasyon bileşikleri, ilk kez Alfred Werner tarafından yapısı tanımlandıktan sonra günümüze kadar ulaşmış ve birçok farklı endüstriyel sektörde sıkça kullanılmıştır. Werner, kobalt(III) klorür tuzu ve amonyak üzerine yaptığı çalışmalarda farklı renkte ürünler elde etmesi sonucunda günümüzde kullanılan 2 farklı yapıdaki değerlik elektronu teorisini ortaya koymuştur. Bu teori koordinasyon bileşiklerinde, esas (birincil) değerlik elektronlarının bağ oluşturmaktan sorumlu olduğunu, yardımcı (ikincil) değerlik elektronlarının ise bağlanacak grupların miktarını belirlediğini yani koordinasyon bileşiğinin koordinasyon sayısını gösterdiğini ortaya koymuştur [3].

Koordinasyon bileşiklerinin birçok üyesi bulunmaktadır ve bu gruba üye bileşikler doğal olarak temel hayati fonksiyonların yerine getirilmesini sağlayan enzim, vitamin gibi bileşenlerde de yer alabilmektedir [4]. Doğal bileşiklerin içeriğinde bulunmalarının yanı sıra başlıca boyar bileşen olarak kullanılmaları için her yıl tonlarca koordinasyon bileşiği üretilmektedir [5].

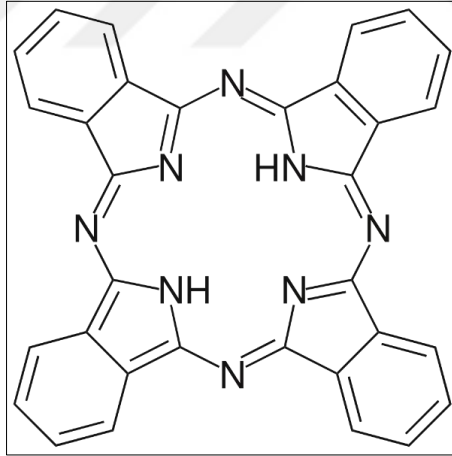
### 1.2 Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik yapılar, büyük halkalı bileşenler anlamına gelmektedir. Bu tanımdan yola çıkarak büyük ve halkalı tüm yapıların makrosiklik bileşik olabileceği düşünülse de bileşiklerin makrosiklik olarak tanımlanabilmesi için yapısında en az 9 atom bulundurması ve bu 9 ve fazla sayıdaki atomlardan en az üç tanesinin donör

yapıda olması gerekmektedir. Büyük halkalı bileşiklerde donör atomlar genellikle azot, oksijen ve sülfür olarak yer almaktadır [6].

Doğal yollarla elde edilemeyen makrosiklik bileşikler 2 temel grupta sınıflandırılabilir. Bu gruplardan ilki taç eter yapısında sadece oksijen donör atomu içeren ve geçiş metalleri ile sınırlı etkileşimi olan ligandlar iken, diğer grup bileşikler ise yapısında oksijen dışında donör atomu içeren ve metallerle daha kuvvetli kompleks yapıda bileşik oluşturan ligandlardır [7]. Çok dişli olan makrosiklik ligandların yapısında 1'den fazla donör atom bulunmaktadır. Bu tür ligandlar, elektron çiftlerini metal bileşenlere vererek şelat denilen kompleks yapıyı oluşturmaktadır [8].

Sentetik olarak elde edilen ve endüstriyel olarak en çok kullanılan makrosiklik ligandların başında ftalosiyanın bileşikleridir. Şekil 1.1'de görülen ftalosiyanın bileşiğinin merkezinde yer alan 4 adet azot donör atomu sayesinde metal iyonları 4 nokta üzerinden halkaya bağlanabilmektedir. Metalsiz yapısında ( $H_2Pc$ ) merkezinde 2 hidrojen atomu barındıran bu makrosiklik ligand metallerle kuvvetli şelat bileşikleridir oluşturmaktadır [9].



**Şekil 1.1** Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin yapısı

Sahip olduğu renklilik özelliği sayesinde keşfedilen ftalosiyanın bileşikleridir görünür bölgede koyu mavi-yeşil tonlarında bulunmaktadır. Görünür bölgede bulunan dalga boylarındaki ışıkla yüksek verimde etkileşim gerçekleştirirken, yapısını da bozunmadan koruyabilmesi bu bileşiklerin boya sektöründe kullanılması üzerine yoğun çalışmalar yapılmasını sağlamıştır [10].

### 1.3 Literatür Özeti ve Tezin Amacı

Literatürde yapılan araştırmalar incelendiğinde, ftalosiyanın özelliklerinin geliştirilmesi için birçok farklı başlangıç bileşiği ve metal tuzları kullanılarak sentez gerçekleştirildiği ve sentezlenen bu komplekslerin farklı uygulama alanlarında kullanılması için çeşitli özellikleri üzerine çalışmalar yapıldığı görülmüştür. Yaygın olarak fotodinamik terapi (PDT), boya ve katalizör uygulama alanlarında çalışmaları gerçekleştirilen ftalosiyanın bileşiklerinin sentezinde, elde edilecek bileşiğin çözünürlük ve absorpsiyon özelliklerini geliştirebilmek için furan türevli ligandlar da makro halkaya süstitüe olarak bağlanabilmektedir [11]. Furan bileşikleri sahip oldukları biyolojik aktivite ve farmakolojik özellikleri sayesinde genellikle endüstriyel olarak ilaç üretim aşamalarında kullanılmaktadır. Doğada kolayca bulunabilen benzofuran bileşikleri, antihiperglisemik, antiparazitik, antimikrobiyal ve antitümör aktiviteler olmak üzere güçlü biyolojik etkiler göstererek araştırmacıların ilgisini çekmektedir. İlaç sektörü dışında, benzofurana bağlı farklı süstitüe grupların olduğu bileşikler ise kimyasal üretim ve tarım gibi farklı alanlarda kullanılabilmektedir [12]. Bu biyolojik aktif furan türevli bileşiklerin sahip olduğu özelliklerinin ftalosiyanın bileşiklerine süstitüe edildiğinde nasıl bir katkı sağlayacağına dair literatürde çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Yaraşır ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 6-(3,4-disiyanofeniltiyo)-heksil-2-benzofuranat ligandı ve mangan(III), bakır(II) ve kobalt(II) metalleri ile literatürde yeni olan furan süstitüe metalli ftalosiyanınlar elde edilmiş ve bu ftalosiyanınların fotofiziksel özellikleri çalışılarak metallerin fotofiziksel özelliğe etkisi yorumlanmıştır [13].

Güzel ve arkadaşları tarafından yapılan literatür çalışmasında furan-2-ilmetoksi süstitüe çinko(II) ve kloroindiyum(III) metalli ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyondan sonra elde edilen metalli ftalosiyanınların agregasyon, singlet oksijen üretim kapasitesi ve furan etkisini görebilmek için farklı tür bakteriler üzerinde antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir [11].

Shoukat Ali ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada 1,3,4-oksadiazol köprülü furan süstitüe kobalt(II), nikel(II) ve bakır(II) ftalosiyanın bileşikleri

sentezlenmiştir. Elde edilen bileşikler düşük çözünürlüğe sahip olduğu için katı halde karakterize edildikten sonra iletkenlik özellikleri çalışılmış ve bu bileşiklerin çalışma sonunda elektriksel özellikleri incelenerek, yük depolama/taşımada kullanılabileceği yorumu yapılmıştır [14].

Karaca tarafından yapılan bir diğer literatür çalışmasında ise kalkon grubu taşıyan kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğine furan grubu süstitüe edilerek katalizör görevi görecek olan yeni bileşik sentezlenmiştir. Bu sentezin sonunda elde edilen bu bileşiğin 2-merkaptetanölün katalitik oksidasyonu için kullanıldığı görülmüştür [15].

Bu çalışma kapsamında, literatürde daha önceden çalışması gerçekleştirilmemiş olan bir benzofuran türevli ligand kullanılarak ftalonitril türevli ligand sentezlenmesi ve bu yeni liganttan yola çıkarak metalli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Bu çalışmada benzofuran türevli bileşiklerden elde edilen ftalosiyanın PDT tekniğinde fotosensitizer bileşik olarak kullanılabirliği incelenerek ve furan halkasının çalışmalara etkisi yorumlanacaktır. Bunun için benzofuran türevli bileşik olarak 2-Asetil-7-hidroksibenzofuran bileşiği seçilmiş ve 4-nitroftalonitril bileşiği ile yer değıştirme reaksiyonu sonucunda literatürde yeni olacak furan türevli ftalonitril ligandının sentezlenmesi amaçlanmıştır. Daha sonra bu yeni ftalonitril türevli liganttan yola çıkarak, klasik sentez yöntemi kullanılarak çinko(II) ve magnezyum(II) ftalosiyanın bileşiklerinin sentezinin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu yeni furan süstitüe metal ftalosiyanınlerin agregasyon, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenerek PDT tekniğinde fotosensitizer bileşik olarak kullanılabirliği araştırılmış ve literatürde yapılan çalışmalara bu çalışmada elde edilen veriler kıyaslanarak bileşiklerin fotosensitizer özellikleri yorumlanmıştır.

## 2 FTALOSİYANİNLER

### 2.1 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Tarihçesi

Ftalosiyanin bileşikleri tarihte ilk olarak o-siyanobenzamidin üretimi sırasında asetik anhidrit ve ftalimid reaktiflerinin kullanıldığı reaksiyonda yan ürün olarak elde edilmiştir. Braun ve Tcherniac tarafından gerçekleştirilen bu işlemde o zaman tanımlanamayan mavi renkli çözünmeyen yan ürünün daha sonradan metalsiz ftalosiyanin olduğu anlaşılmıştır [16]. İlk metalli ftalosiyanin yapısı ise 1927’de ftalonitril elde etmek için Diesbach ve Weid tarafından piridin çözücüsünde reaktif olarak o-dibromobenzen ve bakır(I) siyanürün kullanılması sonucunda elde edilmiştir [17]. Kimyasal kararlılığı ile dikkat çeken mavi renkli yan ürün o zamanlar tam olarak tanımlanamamış fakat sonradan bu bileşik için yapılan çalışmalarla literatürdeki ilk metalli ftalosiyanin olan bakır ftalosiyanin bileşiğinin oluştuğu tespit edilmiştir [18].

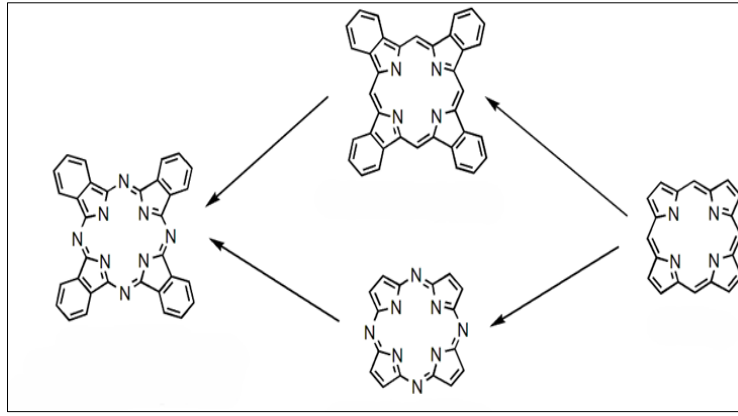
1928 senesinde ftalik anhidrit ve amonyak reaktifleri ile ftalimid üreten Scottish Dye firması bu işlem sırasında demir reaksiyon kabı içerisinde yeşil çözünmeyen ve başta asitler olmak üzere kimyasallara karşı dirençli olan yeni bir bileşik fark etmiştir. Tesadüfen fark edilen bu bileşiğin demir kaplardan sızan ftalimid ürününün demirle oluşturduğu demir ftalosiyanin kompleksi olduğu kanıtlanmıştır [19]. Demir ftalosiyanin bileşiğinin potansiyelini keşfeden firma başka metallerle ftalosiyanin sentezlemeye başlamış ve pigment çalışmaları yapmıştır [20]. Pigment üretiminin büyük çoğunluğunu kapsayan bakır ftalosiyanin bileşiği de ilk patenti alınan ftalosiyanin bileşiği olarak tarihte kendine yer bulmuştur [21].

1930’lu yılların başında Linstead ve ekibi tarafından yapılan çalışmalar sonucunda metalsiz olarak bulunan makro halka yapının içeriği aydınlatılmış ve Linstead tarafından nafta (Yunanca mineral yağı anlamına gelmektedir.) ve cyanine (koyu mavi anlamına gelmektedir.) kelimelerinin bir araya getirilmesi ile ftalosiyanin sözcüğü ortaya çıkarılmıştır. Makro halkalı bileşiğin kristal yapısı ise 1933 yılında Robertson tarafından X-ışığı kırınımı tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir [22].

## 2.2 Ftalosiyenin Bileşiklerinin Yapısı

Organik ve aromatik yapıda olan makro halkalı ftalosiyenin bileşikleri yapısında 3'ten fazla sayıda donör atom barındırdığı için makrosiklik bileşikler grubuna aittir. Makro halka yapının düzlemselliği Robertson tarafından gerçekleştirilen X-ışını kırınımı tekniği ile doğrulanmıştır ve 1930-1950 yılları arasında ftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumları, manyetik özellikleri gibi birçok özelliği üzerine çalışmalar yapılmıştır [23]. Düzlemsel halkanın ayırt edici renklilik özelliğini sağlayan delokalize 18  $\pi$ -elektronu aynı zamanda bileşiklerin daha kararlı olmasını da sağlamaktadır [24]. Üretimi sırasında metallerin halkalaştırmayı teşvik etmesi ve bu sayede üretimde elde edilen daha yüksek verimden dolayı genellikle metalli kompleksler halinde sentezlenen bu bileşiklerin metalsiz yapısında merkezde 2 hidrojen yer almaktadır [25]. Tetradental ligandın metalsiz yapı halinin kapalı formülü  $(C_8H_4N_2)_4H_2$  olarak bilinmektedir. Bu makro halkanın merkezinde yer alan boş hacim periyodik cetvelde yer alan hemen hemen tüm metallerle uyumlu olduğu için literatürde çok çeşitli metalli ftalosiyeninlerin çalışmaları yapılmıştır [26].

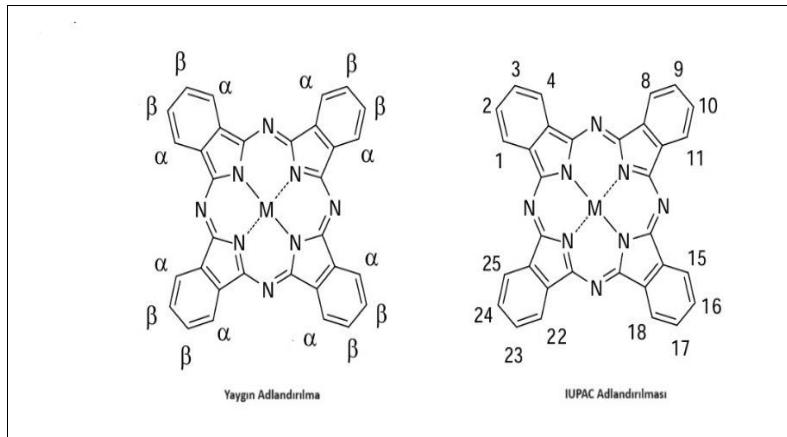
Doğal olarak elde edilebilen porfirin bileşiklerinin yapısına benzeyen ftalosiyenin ligandı azotun köprü görevi gördüğü ve 4 adet izoindol grubunun birbirine bağlandığı halka yapısı olarak da bilinmektedir. Her ne kadar ftalosiyenin bileşikleri klorofil A ve hemoglobin gibi doğal kaynaklı porfirin bileşiklerine yapı olarak benzese de bu bileşikleri birbirinden ayıran en önemli özellik ftalosiyenin bileşiklerinin doğal kaynaklardan elde edilemeyip sentetik yapıda olmasıdır [27]. Ftalosiyenin bileşikleri Şekil 2.1'de görüldüğü üzere porfirin bileşiklerine izoindol gruplarını oluşturmak için 4 tane mezo konumunda azot atomu ve benzo gruplarının eklenmiş halidir. Bundan dolayı ftalosiyenin bileşikleri tetrabenzotetraazaporfirin olarak da tanımlanabilmektedir [28].



**Şekil 2.1** Ftalosiyanin ve porfirin komplekslerinin yapısı

### 2.3 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Adlandırılması

Ftalosiyanin bileşiklerinin adlandırılması koordinasyon bileşiklerine benzer şekilde yapıda metal olup olmamasına göre değişmektedir. Metal olmadan sentezlenen ftalosiyaninlere (Pc) metalsiz ftalosiyanin denildiği gibi yapıda merkezi boşlukta 2 hidrojen olduğundan dolayı dihidrojen ftalosiyanin ( $H_2Pc$ ) olarak da adlandırılabilir. Ftalosiyanin bileşiklerinin merkezi, metal ile koordine edilmeden önce “-2” yüklü ligand olarak davranmaktadır. Metal ile koordine ftalosiyaninler diğer koordinasyon bileşikleri gibi önce metalin adı sonra ligandın adı olacak şekilde adlandırılır. Burada yük dağılımı da gözetilerek metalin adının önüne ek getirilebilir veya sonuna çeşitli halojen tuzları eklenebilir [29].



**Şekil 2.2** Ftalosiyanin bileşiklerinin adlandırılması

Makro halka ligandına bağlanan süstitüe grupların isimlendirmesi ise bağlanma konumlarına göre Şekil 2.2’de görüldüğü gibi yapılmaktadır. Bu şekle göre yaygın kullanılan isimlendirmede çözünürlük arttırıcı gruplar 1,4,8,11,15,18,22 ve 25.

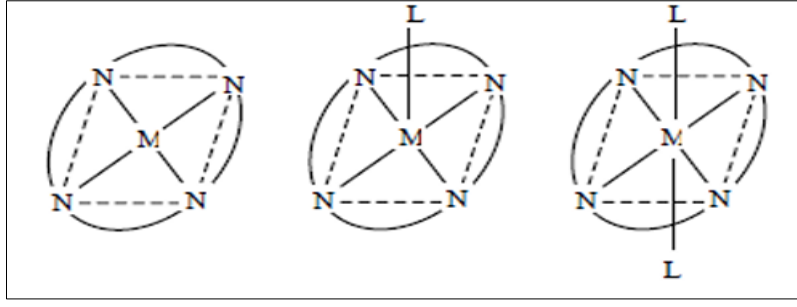
konumlardan birine gelirse halkadaki nitril grubunun ilk komşusu olan karbona bağlandığı için alfa veya non-periferal; 2,3,9,10,16,17,23 ve 24. konumda olup nitril gruplarının ikinci komşusu olan karbona bağlanan gruplar ise beta veya periferal gruplar olarak adlandırılmaktadır [30]. Sentezlenecek ftalosiyanın bileşiği için alfa ve beta veya non-periferal veya periferal karbonlara bağlanacak grupların büyüklüğü sterik etki durumundan dolayı dikkat edilmesi gereken bir husustur. Non-periferal karbon üzerindeki grupların yönelimi birbirini etkileyebilecek seviyede olduğu için büyük yapıdaki süstitüe grupların halkaya bağlanması zorlaşabilmektedir [31].

## **2.4 Ftalosiyanın Bileşiklerinin Özellikleri**

### **2.4.1 Fiziksel Özellikleri**

Ftalosiyanınların en temel fiziksel özelliği sahip olduğu koyu mavi-yeşil tonlarında olan renkliliğidir. Elde edilen bileşiğin rengi çözünürlük arttırmak için kullanılan süstitüe gruplardan, metallere bağlı ligandlardan ve makro halkanın kristal yapısından etkilenmektedir [32]. Metale bağlanan grupların içerdiği elektronegatif atom miktarına göre elde edilen ftalosiyanın bileşiğinin rengi spektrumda yeşil tonlarına kayabilmektedir [33].

X-ışını analizleri ile kristal yapısı aydınlatılan metalli ftalosiyanın komplekslerinin metalsiz yapılardan farklı olarak  $D_{4h}$  simetrisinde bulunduğu görülmüştür. Bu farklı kristal yapıları, elde edilen bileşiklerin renk ve fiziksel açıdan farklılık göstermesine sebebiyet vermiştir [34]. Farklı grupların makro halkaya süstitüe olmadığı ftalosiyanınlar temelde 2 kristal yapıda bulunmaktadır. Bu kristal yapılardan olan beta ( $\beta$ ) yapısı diğer tür olan alfa ( $\alpha$ ) yapısındaki ftalosiyanınlere göre daha kararlı halde bulunmaktadır ve bunlar arasında kararlılık, renk ve çözünürlük konularında farklılıklar bulunmaktadır [35]. Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların simetrik yapıları incelendiğinde sırasıyla  $D_{2h}$  ve  $D_{4h}$  yapılarında olduğu görülmüştür.  $D_{4h}$  yapısında olan metalli ftalosiyanınlar, Şekil 2.3'teki görselde olduğu gibi ligandların metale bağlanmadığı kare düzlem yapıda bulunurken, merkezde yer alan metale koordineli olarak eksenel konumdan ligandların bağlanması ile kare piramit yapı veya oktahedral yapı oluşabilmektedir [36].



**Şekil 2.3** Metalli ftalosiyanin bileşiklerinin kare düzlem, kare piramit ve oktahedral geometrik gösterimleri

Ftalosiyaninlerin bir diğer fiziksel özelliği ise çok yüksek derecede erime noktasına sahip olmasıdır. Birçok ftalosiyanin erimeden yüksek vakum altında, çok yüksek sıcaklıktan dolayı direkt olarak süblimleşebilmektedir. Yüksek sıcaklığının yanı sıra ftalosiyanin bileşikleri yapısını kuvvetli asit ve bazlarla olan etkileşimlerinde dahi koruyabilmektedir [32].

#### 2.4.2 Kimyasal Özellikleri

Metallerle oluşturulan koordine ftalosiyanin bileşiklerinin kimyasal özellikleri metalle makro halkada yer alan merkezi boşluğun uyumuna bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Metalin bu boşluğun boyutundan ( $1.35\text{\AA}$ ) daha büyük veya küçük olması oluşan bileşiğin kararlılığını düşürür ve düşük kararlılıktaki ftalosiyaninlerde merkezde yer alan metal basit bir şekilde halkadan uzaklaştırılabilir [37].

Kovalent ve elektrovalent adında 2 türde sınıflandırılan metal ftalosiyaninler kararlılık özellikleri ile birbirlerinden ayrılmaktadır. Daha düşük kararlılığa sahip olan ve seyreltilmiş haldeki anorganik asitlerle, su ve sulu alkollerle etkileşimleri sonucunda metalli yapısını koruyamayıp metalsiz hale dönüşen elektrovalent ftalosiyaninler periyodik cetveldeki 1A ve 2A grubundaki metallerle etkileşim sonucunda oluşurlar. Metallerle makro halka arasındaki uyumun daha yüksek olduğu kovalent ftalosiyaninler ise yapısını asidik çözeltilere karşı korurken organik çözücülerde çözünme eğilimine sahiptir [38].

Ftalosiyaninler halka yapısını güçlü kimyasallar olan asit ve bazlara karşı koruma eğilimindedirler. Halka yapısı ancak güçlü yükseltgen bileşenler olan potasyum permanganat, dikromat ve nitrik asit ile ftalosiyaninlerin etkileşimi sonucunda bozulabilir. Halkanın dayanımını arttırmak için flor grupları barındıran bileşenler,

siyano grupları, nitro bileşikleri gibi elektron ilgisi olan gruplar süstitüe olarak ftalosiyanin halkasına eklenebilmektedir [39].

### **2.4.3 Spektral Özellikleri**

Ftalosiyanin bileşiklerinin ışııkla etkileşiminden faydalanılarak karakterizasyon ve kimliklendirme işlemleri gerçekleştirilebilmektedir. Pc bileşiklerini karakterize etmek için yaygın olarak FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve  $^1\text{H}$  NMR teknikleri kullanılmaktadır.

#### **2.4.3.1 FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi) Spektroskopisi**

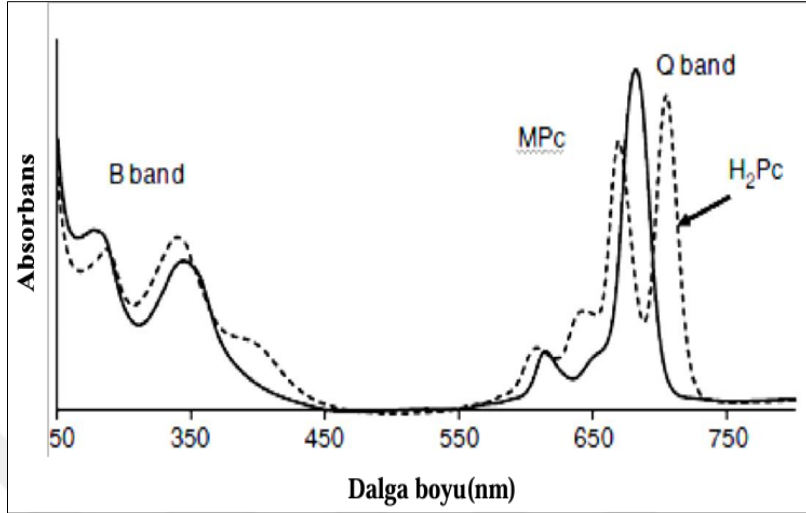
Ftalosiyanin bileşiklerinin karakterizasyonunda bu teknik reaksiyonun tamamlanma, istenilen grupların halkaya bağlanma veya merkeze metal atomlarının koordine olma durumlarını gözlemlmek amacı ile kullanılmaktadır. Kompleks olan ftalosiyanin bileşiklerinde elde edilen FT-IR spektrumları yaygın olarak çok fazla titreşim piki içermektedir. Bu durum elde edilen bileşiğın yapısının tamamen aydınlatma yolunda bilgi verse de başka tekniklerin de elde edilen verileri desteklemesini mecbur kılmaktadır [40].

Ftalosiyanin bileşiğının karakterizasyonunda FT-IR halkaya süstitüe edilen grubun ve metalin halkaya bağlanma durumunu gösterebilmektedir. FT-IR spektrumunda metalsiz ftalosiyaninler merkezde yer alan 2 adet -NH grubu için yaklaşık  $3200\text{ cm}^{-1}$  civarında sivri bir şekilde 2 adet -NH titreşimi içerirken metalli ftalosiyanin bileşiklerinde bu pik yapıda görülmemektedir.

#### **2.4.3.2 UV-Vis (Ultraviyole-Görünür Bölge) Spektroskopisi**

Ftalosiyanin bileşikleri delokalize halde çokça sayıda elektron içerdği için görünür ve UV bölgedeki ışııktan kuvvetli şekilde etkilenmektedir. Bu kuvvetli etkileşim sayesinde de ftalosiyanin bileşiklerinin koyu mavi-yeşil tonlarında ayırt edici renkleri oluşmaktadır. Renklilik özelliğinin yanı sıra bu kuvvetli etkileşimden faydalanılarak ftalosiyanin bileşiklerinin karakterizasyonu da gerçekleştirilmektedir. UV-Vis spektroskopisinde ftalosiyanin bileşiklerine ait yapının karakterizasyonunu sağlayan temel 2 band bulunmaktadır. Bunlardan ilki yaklaşık 650-720 nm civarında gelen ve daha yüksek absorbansa sahip olan Q bandıdır. Şekil 2.4'te de görüldüğü üzere Q bandının tek pik olması yapıya metal bağlandığını iki eşit pik olarak yarılmış halde gözlemlenilmesi ise metalsiz ftalosiyanin bileşiğının elde edildiğini göstermektedir. Ftalosiyaninleri karakterize

eden bir diğer pik ise Soret bandı olarak da bilinen ve yaklaşık 300-400 nm arasında meydana gelen B bandıdır [41]. Kullanılan süstitüe ligandlara ve metale göre değişkenlik gösterse de Q bandının absorbansı daha yüksektir ve yanında yaklaşık 550-600 nm arası gelen bir omuz olarak da adlandırılan pik taşımaktadır [42].



**Şekil 2.4** Metalsiz (H<sub>2</sub>Pc) ve metalli ftalosiyanın (MPc) bileşiklerine ait UV-Vis spektrumları

Bu bandların oluşumunda  $\pi-\pi^*$  geçişleri etkili olmaktadır. Genellikle daha keskin yapıda olan Q bandları geçişlerin HOMO  $\rightarrow$  LUMO orbitalleri arasında olup daha yüksek enerji taşımamasından kaynaklanırken, B bandı geçişleri daha düşük enerji seviyesindeki  $a_{2u}$  veya  $b_{2u}$  orbitalinden LUMO orbitaline geçişten dolayı kaynaklanmaktadır [43].

UV-Vis tekniği ile gerçekleştirilen analizler sonucunda ftalosiyanın bileşiği hakkında karakteristik bandların oluşma durumu ve Q bandının yapısına göre metal bağlanma durumları yorumlanabilmektedir. UV-Vis analizleri sonucu elde edilen veriler de yapının karakterizasyonu sırasında güçlü kanıtlar sağlamaktadır.

#### 2.4.3.3 Kütle Spektrometresi (MALDI-TOF MS)

Ftalosiyanın bileşiklerinin karakterizasyonunda kullanılan tekniklerden biri de kütle spektrometresidir. Hassas bir analitik teknik olan MS tekniği ile iyonize edilen yapılar kütle/yük oranlarına ( $m/z$ ) göre ayrılabilir. Ftalosiyanın bileşiklerinin makro halkasına bağlanan süstitüe gruplar ve merkezdeki metal atomundan kaynaklı artan kütlelerini yeteri kadar iyonize edebilmek için güçlü cihazlar gerekmektedir. Bundan dolayı genellikle ftalosiyanınların analizinde daha

güçlü iyonlaştırıcı olan MALDI-TOF MS tekniği kullanılmaktadır [44]. Metal ile ftalosiyanın ligandının tam uyumlu olduğu bileşiklerde iyonlaşma genellikle  $[M(Pc)]^+$  ve  $[M(Pc)]^{2+}$  iyonları ile gözlemlenmektedir [32]. Yapının saf ve temiz olarak analiz edilmesi kuvvetli iyonlaştırıcı ortamında farklı grupların deiyonize olmasını engelleyecek ve yalnızca malzeme hakkında veriler elde edilecektir [45].

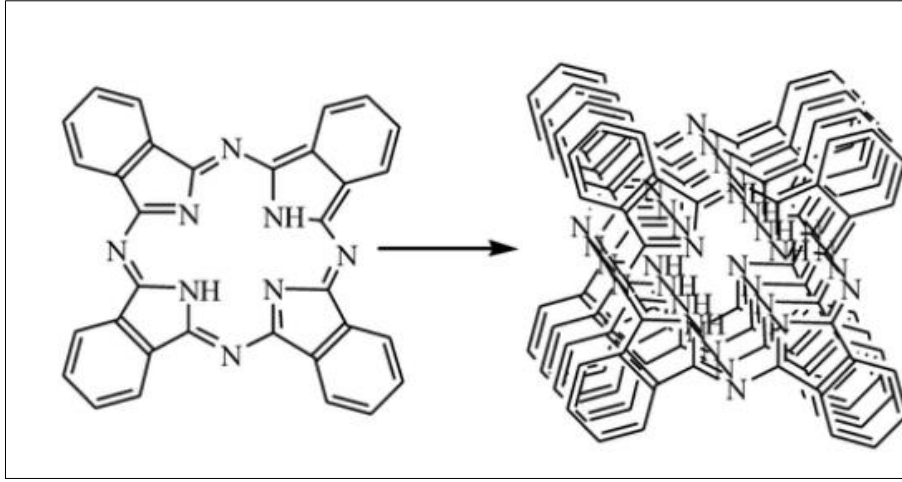
#### 2.4.3.4 $^1H$ NMR Spektroskopisi

Ftalosiyaninler makrosiklik bileşik oldukları için  $^1H$  NMR spektrumlarında geniş diyamanyetik halka kaymaları oluşmaktadır. Makro halkada bulunan aromatik protonlar daha düşük alanda sinyal verirken, aksiyel konumdan bağlı grupların protonları daha yüksek alanda sinyal vermektedir [46]. Ftalosiyanın bileşiğine bağlanacak süstitüe grupların elektronegatifliği kimyasal kaymaların konumunu etkilemektedir. Buna göre elektron verici gruplar düşük rezonans alanına, elektron alıcı gruplar ise yüksek rezonans alanına doğru kaydırma yaparlar [47]. Ayrıca, ftalosiyanın bileşiğinin çözünürlük ve agregasyon durumuna göre pikler genişleyerek spektrumda yayvan görüntü oluşturabilmektedir [48].

Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinde yer alan 2 adet N-H pikinin yapıda yer alan 18  $\pi$ -elektronu dolayısı ile  $^1H$  NMR spektrumunda TMS değerinden daha yüksek bölgeye kaydığı görülmüştür [46].

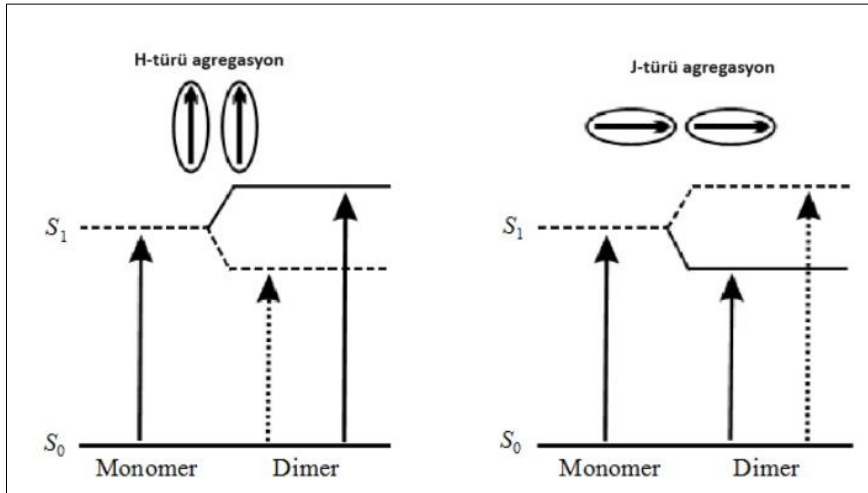
## 2.5 Agregasyon

Agregasyon, aynı türde bulunan moleküllerin birbirlerine karşı uyguladıkları çekme kuvvetinden ötürü oluşan yığılmadır. Bu yığılma sonucunda malzemenin çözünürlüğü düşmekte ve elde edilen malzemenin karakterizasyonu ve uygulama alanları da kısıtlanmaktadır [25]. Agregasyon genellikle büyük yapıli moleküller arasında olduğu için ftalosiyanın bileşikleri de agregasyona uğrayabilmektedir. Şekil 2.5'te agregasyona uğrayan metalsiz ftalosiyanın bileşiği örneğinde görüldüğü gibi birçok ftalosiyanın bileşiği üst üste yığılarak agreste olmuştur.



**Şekil 2.5** Ftalosiyanin bileşiğinin agregasyonu

Ftalosiyanin bileşiklerinin agregasyonunu etkileyen faktörlerin başında çözücü, konsantrasyon, metal ve süstitüe gruplar gelmektedir [49]. Bu parametrelere bağlı olarak gerçekleşen agregasyon; ftalosiyanin molekülleri birbiri ile uyumlu olacak şekilde alt alta kümeleniyorsa H türü agregasyon, moleküller birbiri ile tam olarak üst üste gelmeden biraz daha karışık şekilde yığılıyorsa J türü agregasyon gerçekleşir [50]. Şekil 2.6’da enerji diyagramları görülen bu 2 agregasyon türünde J türü daha düşük enerjili orbitale geçişe izin vererek kırmızı bölgeye doğru kayarken, H türü daha yüksek bölgedeki orbitale geçer ve mavi bölgeye doğru kaymaktadır [51].



**Şekil 2.6** Ftalosiyanin bileşiklerine ait H ve J agregasyon türleri

Agregasyon görülme olasılığı ftalosiyanin bileşiğinin koordinasyon sayısına göre değişebilmektedir. Oktahedral olan ftalosiyaninler ligandların aksiyel konumdan

yarattığı sterik engelinden dolayı agrege olmama eğilimindedir fakat kare düzlem yapılar metalin de etkisi ile daha yoğun şekilde agregasyona uğramaktadır [52]. Buna ek olarak MPc bileşikler de kendi içerisinde moleküler ağırlık arttıkça agregasyona daha kolay uğrayabilmektedir [53].

Agregasyonu engelleyip çözünürlüğü arttırmak için makro halkaya çeşitli büyük sübstitüe gruplar bağlanabilmekte veya merkez metal atomu ile koordinasyon yapabilecek ligandlar eklenebilmektedir [54].

## **2.6 Ftalosiyaninlerin Çözünürlüğü**

Temel haldeki ftalosiyanin bileşiklerinin büyük yapıda olmasından kaynaklı olarak agregasyona uğrayabilmesi çözünürlüklerini düşürmektedir. Halkaya bağlı herhangi bir grup olmadığı zaman yaygın kullanılan çözücüler içerisinde ftalosiyanin bileşiklerinin çözünürlükleri düşmektedir [55]. Düşük çözünürlük bir bileşiğin kullanım alanını sınırlandıran en büyük dezavantajdır. Bu dezavantajı aşmak için ftalosiyanin bileşikler üzerine yapılan çalışmalarda çeşitli sübstitüe gruplar periferik ve non-periferik kısımlar üzerinden makro halkaya eklenmeye çalışılmaktadır [56]. Eklenen sübstitüe grupların büyük olması sayesinde moleküller arası etkileşimde sterik engel oluşacak ve yığılma gerçekleşmeyecektir. Bu kapsamda yapılan literatür çalışmalarında, uzun alkil gruplarının bağlandığı sübstitüe Pc yapılarına, organik çözücüler içerisinde çözünürlük kazandırılabilmiştir [57].

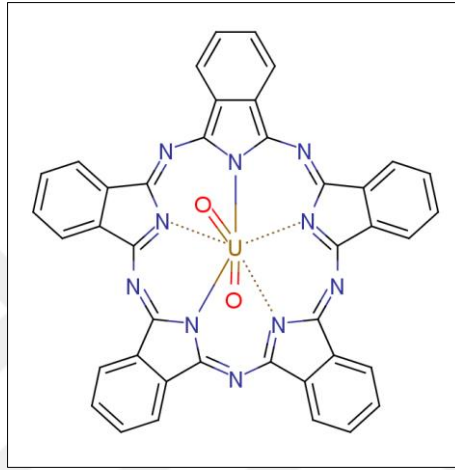
Ftalosiyanin bileşiklerinin PDT tekniği gibi çözücünün su olduğu alanlarda kullanılabilmesi içinse su içerisinde çözünmesi gerekmektedir. “Benzer benzeri çözer” ilkesinden yola çıkarak yapılan çalışmalarda suda ftalosiyanin bileşiklerinin çözünebilir halde olması için iyonik (anyonik, katyonik ve her ikisi de olabilen zwitter) grupların sübstitüe grup olarak kullanılması gerekmektedir [58].

## **2.7 Ftalosiyanin Türleri**

### **2.7.1 Süper Ftalosiyaninler**

Yaygın olarak sentezlenen 4 adet imidazol gruplu ftalosiyaninlerin aksine 5 adet diiminoizindol grubunun merkezde yer alan uranyuma bağlanarak oluşturduğu yapılardır. Makro halkaya eklenen gruplarla delokalize haldeki elektronların sayısı

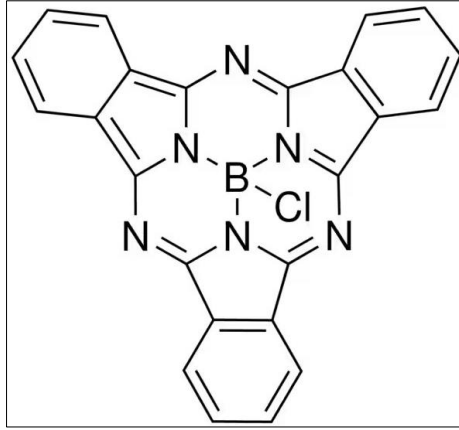
22'ye ulaşmış ve yapının düzlemselliği bozulmuştur [59]. Uranyum klorürün susuz yapıdaki reaktifi ile ftalonitril ligandının reaksiyonu sonucunda Şekil 2.7'de yapısı görülen süper ftalosiyanin bileşikler oluşmaktadır. Süper ftalosiyanin bileşikler, standart ftalosiyanin bileşiklerinden farklı olarak 900 nm civarında gelen Q bandına sahiptir, bu dalga boyu da yakın kızıl ötesi (NIR) bölgeye denk gelmektedir. NIR bölgesinde yaptığı absorpsiyon özellikleri sayesinde süper ftalosiyaninlerin güneş pilleri ve PDT uygulamalarında kullanılması için çalışmalar gerçekleştirilmektedir [60].



Şekil 2.7 Süper ftalosiyanin bileşiğinin yapısı

### 2.7.2 Subftalosiyaninler

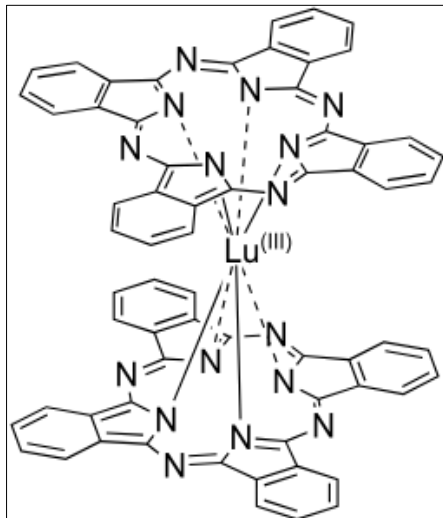
Ftalosiyaninlerin farklı elementlerle etkileşimlerini inceleyen Meller ve Osko, bor ile ftalosiyanin ligandının etkileşimi sonucunda standart renklerden farklı olarak mor renkte ürün elde etmişlerdir. Bu mor renkli ürünün yapısı incelendiğinde Şekil 2.8'de de görüldüğü üzere merkez atom olarak borun 3 adet diiminoizoinol grubu ile koordinasyon bileşiği oluşturduğu bir yapının elde edildiği görülmüştür. Diiminoizoinol birimlerinin sayısının düşmesinden dolayı delokalize haldeki elektron sayısı 14 olmuştur [61]. Borlu ftalosiyaninlerin, optik özelliklerinden faydalanarak genellikle fotosensör cihazlarında kullanılması üzerine çalışmalar yapılmıştır [62].



**Şekil 2.8** Subftalosiyanin yapısı

### 2.7.3 Sandviç Tipi Ftalosiyaninler (MP<sub>C2</sub>)

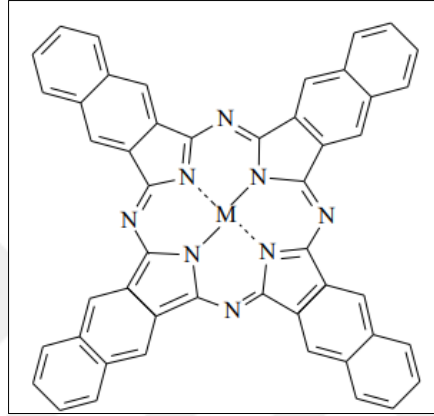
Ftalosiyanin merkezinde yer alan hacimden daha büyük yarıçaplı olan ve yüksek koordinasyon sayısına sahip lantanit ve aktinitlerin oluşturacağı komplekslerde tek makro halka yerine 2 makro halkanın metal etrafında bir araya gelmesi ile sandviç tipi ftalosiyanin bileşikler oluşmaktadır [63]. Bu komplekslerin eldesi için yüksek sıcaklıklarda çözücü kullanılmadan ftalonitril ligandları ile metal tuzlarının eritilmesi gerekmektedir. Bu reaksiyon sonucunda sandviç ftalosiyanin, metalsiz ftalosiyanin (H<sub>2</sub>Pc) veya üç adet makro halka içeren ftalosiyanin bileşikler oluşabilmektedir [64]. Şekil 2.9’da sandviç ftalosiyanin bileşiklerinden biri olan Lutesyum(III) ftalosiyanin örneği gösterilmektedir.



**Şekil 2.9** Lutesyum(III) ftalosiyanin

#### 2.7.4 Naftalosiyeninler

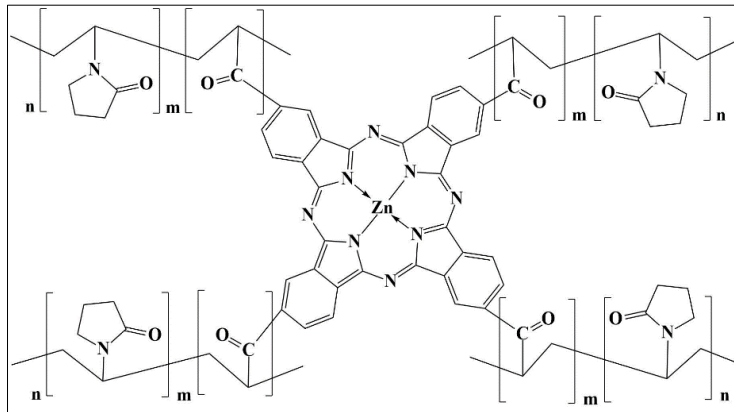
Temel ftalosiyenin bileşiklerini oluşturan izoindol gruplarına süstitüe olarak bağlanan benzo grupları ile oluşan yeni tür ftalosiyenin bileşikleri naftalosiyeninler olarak bilinmektedir [65]. Yapıya katılan benzo grupları ile hareketli haldeki pi elektronlarının sayısı artan bu ftalosiyeninlerin Q bandı keskin bir absorpsiyon piki vermektedir [66]. Şekil 2.10’da yapısı görülen bu kararlı yapı için kristallendirme tekniği kullanılır ve kristallendirme sonrası yeşil tonlarında kristal yapıda naftalosiyeninler elde edilmektedir [67].



Şekil 2.10 Naftalosiyenin yapısı

#### 2.7.5 Polimerik Ftalosiyeninler

Şekil 2.11’de yer alan örnek bir polimer ftalosiyenin yapısı incelendiğinde diğer ftalosiyeninlere kıyasla daha yüksek moleküler ağırlığa sahip yapılar elde edildiği görülmektedir. Bu yapılar yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdır ve diğer ftalosiyeninlere göre daha yüksek iletkenlik özelliği göstererek iletken polimer üretiminde kullanılabilmektedirler [68].

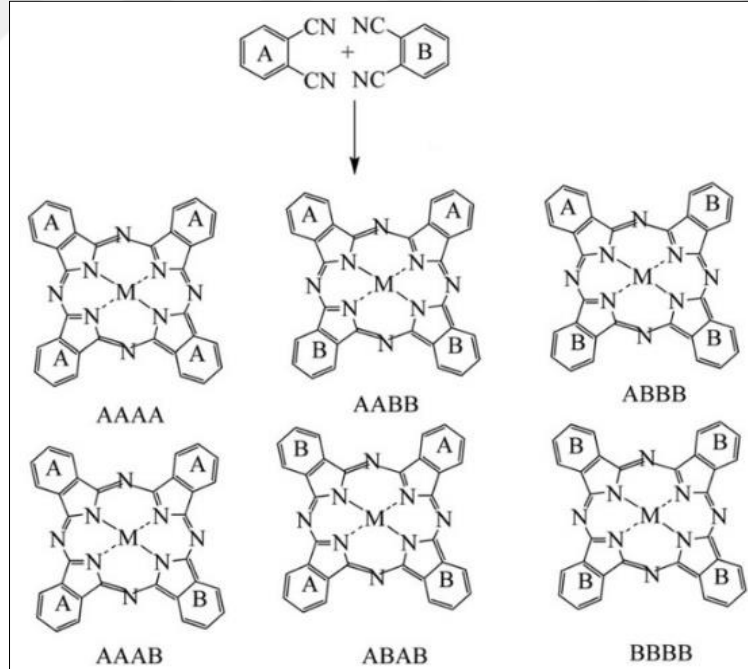


Şekil 2.11 Polimer çinko(II) ftalosiyenin örneği [69]

Polimer ftalosiyaninlerin sentezinde oluşan yan ürün ve kullanılan monomerleri uzaklaştırmak için Soxhlet sistemi kullanılır. Polimer yapıdaki ftalosiyaninler organik yapıdaki çözücülerle çözünmediği için yapıya katılmayan safsızlıklar organik çözücü aracılığı ile üründen uzaklaştırılır [70].

### 2.7.6 Asimetrik Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin ligandına süstitüe olan gruplar farklı yapıda ise asimetrik ftalosiyanin bileşiği sentezlenmektedir. Asimetrik yapılar halka polaritesini değiştirebileceği için çözünürlük özelliğini arttırmak amacı ile kullanılmaktadır. Bunun dışında simetrik yapıdaki ftalosiyaninlere kıyasla sahip oldukları fotokimyasal özelliklerden dolayı literatürde PDT tekniğinde ve malzeme biliminde kullanımları daha yaygındır [71]. Şekil 2.12 incelendiğinde A ve B olmak üzere farklı gruplara sahip ftalonitril ligandlarının reaksiyonu sonucunda 2 adet simetrik, 4 adet asimetrik yapı olmak üzere ftalosiyanin bileşikleri elde edilebilmektedir. Siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucunda oluşabilecek bütün ftalosiyanin bileşiklerinden, elde edilmek istenen bileşiği ayırmak simetrik reaksiyonlara göre ürün çeşitliliğin fazla olmasından dolayı daha zor olmaktadır [72].



**Şekil 2.12** Farklı gruplara sahip ftalonitril türevli bileşiklerin reaksiyonu sonucunda elde edilen ftalosiyanin çeşitleri

### 2.7.7 Simetrik Ftalosiyeninler

Literatürde çalışmaları yapılan ftalosiyenin bileşiklerinin büyük bir çoğunluğu simetrik yapılıdır. Simetrik ftalosiyeninler genelde bir ligand olarak ftalonitril bileşiklerinin siklotetramerizasyonu sonucunda elde edilirler ve reaksiyon sonunda makro halkadaki süstitüe gruplar tek tiptir [73].

### 2.7.8 Çözünür Ftalosiyeninler

Ftalosiyenin bileşiklerinin kullanım alanlarını kısıtlayan en temel sorun, yaygın kullanılan solventler içerisinde olan düşük çözünürlüğüdür. Literatürde bu sorunları aşmak için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların temelinde çeşitli çözünür grupların makro halkaya süstitüe grup olarak bağlanması yer almaktadır [74]. Yaygın olarak tetra ve okta süstitüe yapıda sentezlenen ftalosiyeninlerin, tetra süstitüe yapıları izomerlerinin karışımı halinde elde edildiği için okta süstitüe bileşiklere göre daha yüksek çözünürlük özelliği göstermektedir [75].

## 2.8 Ftalosiyenin Bileşiklerinin Saflaştırma İşlemleri

Çözünürlük arttırıcı süstitüe gruplara sahip olmayan hem metalsiz hem de metalli ftalosiyenin bileşiklerinin saflaştırma işlemleri, saflaştırmada yaygın olarak kullanılan kolon kromatografi ve kristallendirme işlemlerinin kullanılmasını zorlaştırmaktadır [76]. Bu kararlı ve çözünürlüğü düşük olan yapılar için genellikle kuvvetli konsantre sülfürik asit ile bileşiği çözüp soğuk su veya buz içerisinde çöktürme yöntemi saflaştırmada kullanılmaktadır. Bu işlemin sonunda oluşan çökelti halindeki ftalosiyeninlerin kararlı yapıda olması sayesinde yüksek sıcaklıklarda katı malzeme süblimleştirilerek saf bir ftalosiyenin elde edilebilmektedir [77]. Bu saflaştırma işlemi makro halkaya bağlanan grupların sülfürik asit ile etkileşimi sonucunda parçalanma ihtimali olduğu için süstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin saflaştırılmasında çok sık tercih edilen bir yöntem değildir [78].

Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyenin bileşiklerinde hangi saflaştırma tekniğinin kullanılacağına belirlenmesi için yaygın olarak ince tabaka kromatografisi (TLC) tekniği kullanılmaktadır. TLC tekniğinde malzemenin saflaştırılabilmesi için çözünür olması gerekmektedir. Bu teknikte, sentezi gerçekleştirilen malzeme ile reaksiyona giren başlangıç bileşiklerinin hangi uygun çözücüde en verimli şekilde

ayrılabilceği tespit edilebilmektedir. Buna göre malzemeyi çözen ve safsızlıklardan ayrımını sağlayan mobil faz belirlenerek uygun durağan faz (silika jel veya alümina)  zerinde polaritesine göre ayrımı sağlanarak, saf ftalosiyanin bileğiği elde edilebilmektedir. Gerçekleştirilen ayrım sonrasında mobil faz çözücüsü ortamdan uygun teknik kullanılarak uzaklaştırılan saf katı ftalosiyanin bileşikleri elde edilebilmektedir [79].

Düşük   z n rl k gösteren ftalosiyanin bileşikleri içinse ortamdaki safsızlıkların yıkama sonucunda uzaklaştırılabilmesi ile saflaştırma işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Yıkama süresince safsızlıklar çözücü ile ftalosiyanin bileşiklerinden uzaklaştırılırken, malzemenin yapısını çözünmeden koruması gerekmektedir. Sentezlenen   z n r ftalosiyaninlerin de yıkama işlemi ile ilk aşamada safsızlıkları uzaklaştırılabilir. Yıkama sonucunda ortamda çözücülerle uzaklaştırılamayan safsızlıklar kalabilmektedir [80]. Bu durumda ftalosiyanin bileğiğini çözebilecek solventler kullanılmadığı için bu işlemden sonra genellikle kolon kromatografisi tekniği de kullanılarak saf ürünler elde edilmeye çalışılmaktadır bu da saf malzeme elde edilebilmesi için yıkamanın genellikle bir ön işlem olarak kullanıldığını göstermektedir.

Ftalosiyanin bileşiklerinde meydana gelebilecek agregasyon, kolon kromatografisi işlemi sırasında malzeme ile safsızlık içeren fazların karışarak kolonda oluşan fazların ayrılmasına engel olabilmektedir.   z n r olan ftalosiyanin bileşikleri, kolon kromatografisinin yanı sıra ekstraksiyon veya yeniden kristallendirme ile saf olarak elde edilebilmektedir [81].

## **2.9 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi**

### **2.9.1 Metallsiz Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi**

 lk olarak etanol çözücüsünde bulunan o-siyanobenzamidin reaksiyonu sonucunda metallsiz ftalosiyanin bileşikleri sentezlenerek literatürde yerini almıştır [82].

Metalli ftalosiyanin bileşikleri için gerçekleştirilen siklotetramerizasyon sonucunda daha fazla ürün elde edilebilmektedir. Bu sebepten ötürü, metallsiz ftalosiyaninler 1A ve 2A grubundaki metallerle oluşturduğu metalli ftalosiyanin bileşiklerinin asitlerle etkileşimi sonucunda merkezi boşluktan metalin çıkarılıp, yerine asit kaynaklı protonların gelmesi ile elde edilebilmektedir [83]. Bu teknikte yaygın

olarak 1A grubundan asitlere karşı daha dirençsiz olan lityum metalinin oluşturduğu metalli ftalosiyanın asit kaynağı olarak asetik asit ile etkileşime girmesi sağlanmaktadır [84].

Metalsiz ftalosiyanın bileşikleri, ftalosiyanın sentezinde yaygın olarak kullanılan ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid ve 1,3-diiminoizoindolin gibi reaktiflerin yüksek sıcaklıklara varan kaynama noktasında bulunan n-pentanol gibi çözücüler içerisinde bazik katalizör varlığında siklotetramerizasyonu ile elde edilebilmektedir [85].

Metalsiz ftalosiyanınlar ayrıca, çözücü ortamı olmadan da yüksek sıcaklıkta eritilen ftalonitril bileşiğinin indirgeyici hidrokinon ortamında halka kapanma reaksiyonu ile elde edilebilmektedir [86].

### **2.9.2 Metalli Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi**

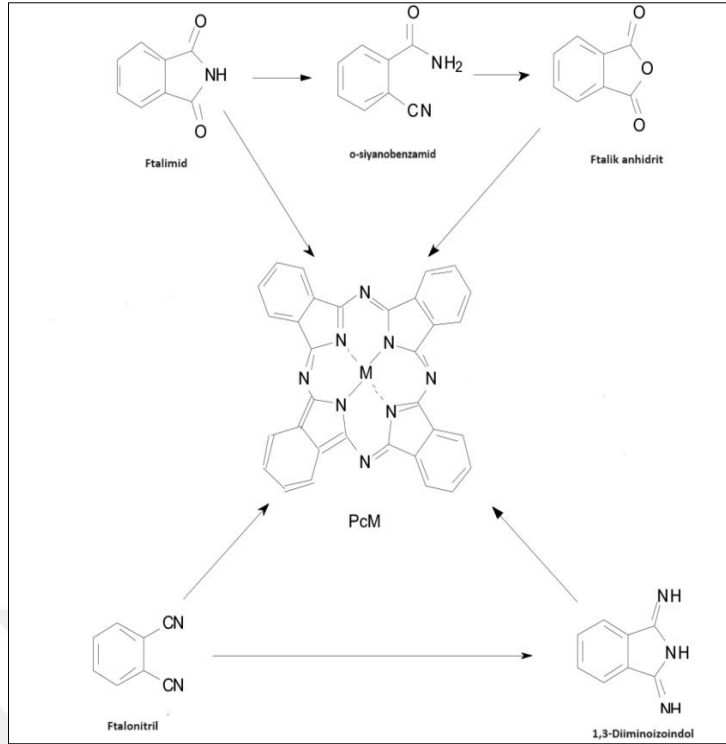
Yüksek verim eldesinden dolayı literatürde en çok uygulaması gerçekleştirilen ftalosiyanın bileşikleri metal tuzları ile kompleks oluşturmuş metalli ftalosiyanın bileşikleridir. Metallerin halkalaşmayı teşvik eden “template etkisi” ile metal tuzlarının, kaynama noktası yüksek sıcaklıklara varan çözücülerin içerisinde ftalonitril, ftalimid gibi reaktiflerle halkalaşma reaksiyonu sonucunda metalli ftalosiyanın bileşikleri oluşmaktadır [87].

Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerine metal eklenmesi sonucunda veya lityum ftalosiyanın gibi makro halkaya zayıf bağlı metallerle sentezlenmiş ftalosiyanınların, geçiş metalleri ile yer değiştirmesi sonucu istenen türde metalli ftalosiyanın bileşikleri elde edilebilmektedir [88].

Metal siyanür tuzlarının o-dihalojen barındıran aromatik yapıdaki bileşikler ile reaksiyonu sonucunda metalli ftalosiyanın bileşikleri sentezlenebilmektedir [89].

### **2.9.3 Başlangıç Bileşiklerine göre Ftalosiyanın Sentezi**

Literatürde yapılan çalışmalarda genellikle Şekil 2.13'te yer alan başlangıç bileşikleri kullanılarak ftalosiyanın bileşikleri elde edilmektedir.



**Şekil 2.13** Ftalosiyanın bileşiklerinin sentezinde kullanılan başlangıç bileşikleri

### 2.9.3.1 Ftalonitril Ligandı

En sık çalışması gerçekleştirilen bileşiklerin başında gelen ftalonitriller, kaynama noktası yüksek sıcaklıklara varan çözücüler içerisinde veya reaksiyona giren bileşenleri eriyik hale getirebilecek yüksek sıcaklıklarda, metal tuzlarıyla birlikte reaksiyona girerek ftalosiyanın bileşiklerinin sentezinde reaktif olarak kullanılmaktadır [90].

Yüksek verimde metalsiz ftalosiyanın üretebilmenin yollarından biri de 2-N,N-dimetilaminoetanol çözücüsünde gaz fazındaki amonyakla ftalonitril türevli ligandın etkileşime girmesidir. Bu reaksiyonda %90'lara varan verim sağlanabilmektedir [78].

Ftalonitril bileşiklerinden yola çıkarak, ön ısıtıcı olarak UV ışık kaynağının ve katalizör görevi görmesi için 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) veya 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) bazık yapıların kullanılması ile yüksek verimlerde metalsiz ftalosiyanınlar sentezlenebilmektedir [91].

Bunlar dışında çeşitli süstitüe ftalosiyanınların sentezlenmesi için literatürde ftalonitriller ile hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4'-dihidroksibifenil bileşenlerinin birlikte kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır [92].

### 2.9.3.2 Ftalik Anhidrit Ligandı

Ftalik anhidrit bileşikleri kullanılarak ftalosiyanin bileşikleri direkt olarak sentezlenemediği için sentez mekanizması reaksiyon sırasında ftalik anhidritin ftalonitril veya ftalimid ligandlarına dönüşümü sayesinde gerçekleştirilebilmektedir [79].

170 °C'nin üstündeki sıcaklıkta ftalik anhidrit türevli ligandlar, metal tuzları ile metalli ftalosiyanin sentezleyebilmek için reaksiyon ortamının sıcaklığına karşı dayanaklı olan 1-kloronaftelen, triklorobenzen veya etilen glikol gibi çözücüler içerisinde üre ve katalizör varlığında reaksiyona sokularak istenen metalli ftalosiyanin bileşiğinin eldesi sağlanabilmektedir [93].

Halojen süstitüe edilmiş ftalikanhidrit bileşiklerinin 263 °C'e varan yüksek sıcaklıklarda üre ve 1-kloronaftelen veya nitrobenzen ve amonyum molibdatla gerçekleştirilen reaksiyonlarında kobalt ve çinko tuzlarının kullanılmasına rağmen hegzadeka halojen süstitüe edilmiş metalsiz ftalosiyaninlerin sentezlendiği görülmüştür. Literatürde bu reaksiyon süstitüent yönlendirmeli metalsiz ftalosiyanin sentezi olarak bilinmektedir [94].

### 2.9.3.3 O-Siyanobenzamid Ligandı

Keşfedilen ilk ftalosiyanin bileşiği o-siyanobenzamid kullanılarak sentezlenmiştir [16]. Metal tuzlarının (magnezyum ve antimon) 230 °C'den yüksek sıcaklıklarda o-siyanobenzamidle birlikte etkileşimleri sonucunda metalli ftalosiyanin bileşiklerinin elde edilmesinden sonra Linstead ve ekibi metalli yapıyı soğuk konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile reaksiyona sokarak metali yapıdan uzaklaştırmış ve %40'a varan verimde H<sub>2</sub>Pc sentezleyebilmiştir [95].

### 2.9.3.4 Ftalimid Ligandı

Ftalimidin yapısında yer alan oksijenden kaynaklı olarak sıcaklığın yüksek olduğu reaksiyon koşullarında metal ile istenmeyen oksijen ve metal bağları oluşabildiği için ftalimid türevli ligandlar ftalosiyanin elde etmek için çok sık kullanılmamaktadır [92].

Reaksiyonu katalizlemek için kullanılan amonyum molibdat varlığında metal halojenür tuzunun, üre ile karışım halinde bulunan ftalimidin nitrobenzen

içerisindeki çözeltisinin reaksiyonu sonucunda metalli ftalosiyanin bileşikleri elde edilmiştir [96].

#### **2.9.3.5 1,3-Diiminoizoindolin Ligandı**

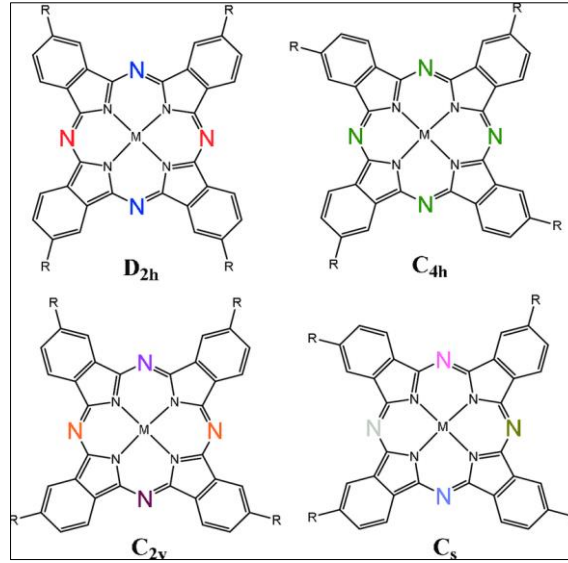
Metil alkol içerisindeki ftalonitrilden sodyum metoksit ile birlikte gaz halindeki  $\text{NH}_3$ 'ın yüksek sıcaklıktaki reaksiyon ortamından geçirilmesi sonucunda 1,3-diiminoizoindolin ligandı sentezlenebilmektedir [97].

Literatürde yapılan çalışmalarda, hidrojen donörü süksinonitril gibi reaktiflerle ısıtıldığında 1,3-diiminoizoindolin ligandından metalsiz ftalosiyanin bileşikleri sentezlenebilmiştir. Bunlar dışında 2-N,N-dimetilaminoetanol çözücü ortamında yalnızca 1,3-diiminoizoindolin kullanılması ile yüksek verimde metalsiz ftalosiyanin bileşiği elde edilen çalışmalar literatürde yer almaktadır [98].

#### **2.9.4 Tetra-Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi**

Tetra-süstitüe ftalosiyaninler ligandların makro halkaya bağlanma konumlarına göre periferel veya non-periferel olmak üzere 2 kısımda incelenebilmektedir [41]. Bu bileşiklerin sentezi literatürden incelendiğinde periferel bileşikler elde etmek için yaygın olarak 4-nitroftalonitril, non-periferel bileşikler için ise 3-nitroftalonitril reaktiflerinin kullanıldığı görülmüştür [99].

Bu ftalonitril türevli reaktifler yüksek sıcaklıklarda bulunan reaksiyon ortamında DBU, DBN gibi katalizörlerin kullanılması ile çeşitli tetra-süstitüe bileşikleri sentezleyebilmektedir [100]. Şekil 2.14'te görülen izomerik ftalosiyanin yapıları incelendiğinde tetra-süstitüe bileşiklerin sentezi sırasında birbirleri arasında saflaştırılması zor olan 4 farklı yapının oluştuğu görülmektedir [101].



**Şekil 2.14** Tetra-sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin izomer yapıları

### 2.9.5 Okta-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Okta-sübstitüe ftalosiyaninler, makro halkaya sübstütent olarak 8 grubun bağlanması ile oluşmaktadır. Tetra-sübstitüe bileşiklerinde olduğu gibi ftalonitril türevli bileşikler bu türün elde edilmesi için en yaygın kullanılan reaktiflerdir. Burada kullanılan reaktifler iki adet fonksiyonel grubu 3,6 ve 4,5 konumlarında barındıran disübstitüe ftalonitrillerdir [102].

### 2.9.6 Mikrodalga Yöntemi ile Ftalosiyanin Sentezi

Ftalosiyanin bileşiklerinin geleneksel sentez yollarında verim düşüklüğü, yüksek sıcaklık, maliyet ve zaman problemleri ile karşılaşılabilir. Bu yüzden yeni yaklaşımlarla bu dezavantajların aşılması ve araştırmacıların daha yüksek verimli ftalosiyanin sentezlemeleri için çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar kapsamında, mikrodalga enerjisi aracılığı ile çözücü kullanmadan gerçekleştirilen reaksiyonlarda ftalosiyanin bileşikleri elde edilmiştir [103]. Geleneksel yöntemlere kıyasla daha kolay saflaştırılan bu bileşiklerle daha az kimyasal ve enerji kullanılması bu sentez yönteminin “Yeşil Kimya” grubuna girmesini sağlamaktadır [104].

## 2.10 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Ftalosiyanin bileşikleri, tarihsel keşfinden günümüze kadar yaygın olarak pigment ve boya üretiminde kullanılmıştır. Günümüzde ayrıca gelişen teknoloji ve artan

alışmalarla sağlıktan enerjiye birçok alanda ftalosiyanin bileşiklerinin kullanılabilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

### 2.10.1 Pigment ve Boya

Boylar; birçok alanda malzemeleri koruyup, şık bir görünüm kazandırmak için kullanılan değerli kimyasal bileşenlerdir. Bu kimyasalların yapısını dış etkenlere karşı koruyup renklilik özelliğini kaybetmemesi gerekmektedir [105].

İlk boyar madde olarak Imperial Chemical Industries retici firması tarafından keşfedilen ftalosiyanin bileşiği endüstriyel kapsamda 1930'larda mavi pigment olarak piyasaya sürülmüştür [106]. İlk üretilen pigment ftalosiyanin olan bakır ftalosiyanin bileşiğinin daha parlak olması için sülfürik asitle muamele edilmiştir [82]. Makro halkada sülfonik asit grubunu barındıran ve su içerisinde çözünürlüğü olan ftalosiyaninler başta tekstil alanında olmak üzere reaktif boya olarak kullanılabilir [84].

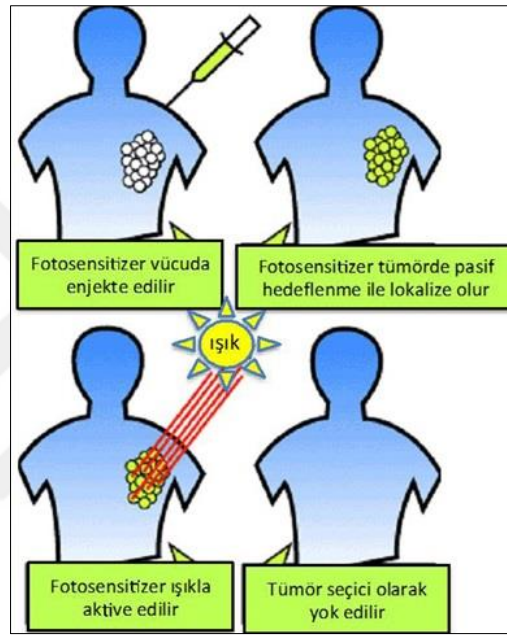
Ftalosiyanin bileşiklerinin keşfinden günümüze kadar geçen süreçte en yaygın kullanım alanları boya üretiminde olmuştur. Bunun başlıca sebebi ftalosiyaninlerin kendine has koyu mavi (şekil 2.15) ve yeşil renkleri olsa da yapısını ışığa ve kimyasallara karşı koruyabilmesi de ftalosiyanin bileşiklerinin boya olarak kullanılmasını arttıran nedenlerden olmuştur. Mavi renk skalasındaki boyar maddeler için hiçbir malzeme ftalosiyanin bileşiklerinin maliyet, renk gücü ve parlaklığı ile mücadele edememektedir [107].



**şekil 2.15** Pigment boya olarak ftalosiyanin bileşikleri

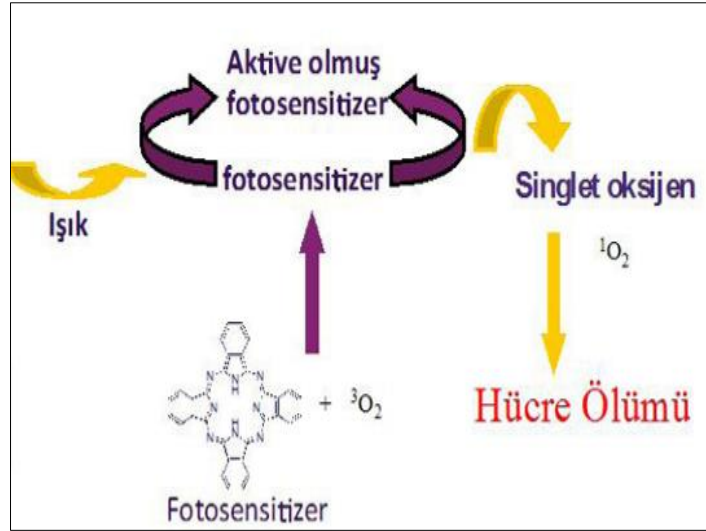
### 2.10.2 Fotodinamik Terapi (PDT)

Ftalosiyanin bileşikleri üzerine literatürde en yoğun çalışma alanlarının başında fotodinamik terapi (PDT) tekniği gelmektedir. PDT, kanser hastalığının tedavisinde kullanılan ve var olan diğer metotlara göre insan sağlığı üzerinde daha hafif etkileri bulunan bir tıp tedavi tekniğidir [108]. PDT tekniğinin çalışma prensibinde, Şekil 2.16’da görülen ışık hassasiyeti (fotosensitizer) bulunan bileşik ile tedaviye uygun dalga boyundaki ışığın kanserli doku etrafında etkileşimi sonucu kanserli hücrelerin öldürülmesi yer almaktadır [109].



**Şekil 2.16** PDT çalışma mekanizması [110]

PDT tekniğinde, fotoduyarlı olan bileşik kanserli hücreye ulaştırıldıktan sonra belirli dalga boyu aralığında bulunan ışık ile birlikte enerji seviyesinin yükseltilmesi yani temel yapısından, uyarılmış aktif singlet haline gelmesi sağlanmaktadır [111]. Bu uyarılmış hal sonucunda Şekil 2.17’de görülen mekanizmaya göre kanser bölgesindeki dokularda bulunan oksijenlerin, radikal ve tümörlü bileşenlere karşı saldırgan olan singlet oksijene dönüşmesi ile kanserli hücre etkisiz hale getirilmektedir [87].



**Şekil 2.17** PDT tekniğinde singlet oksijen üretim mekanizması [110]

PDT tekniğinin hastalığı tedavi edebilmesinde singlet oksijeni üreten, ışıkla etkileşen fotoduyarlı bileşiğin kalitesi önemli bir konudur. Bu bileşiğin insan vücudu içerisinde kullanılabilmesi için insan sağlığı üzerinde toksikolojik bir vaka oluşturmaması, seçili dalga boyundaki ışığa karşı yapısını koruması, vücut içerisinde tedavi edilmesi gereken hedef bölgeye ulaşabilmesi (su ve yağ ortamında çözünür olması) ve tedavi sırasında ışık etkileşimi sonucunda yüksek verimde singlet oksijen üretebilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda aranan bileşiklere bakıldığında porfirin türevli bileşikler ile ftalosiyanin bileşiklerinin PDT yönteminde kullanılabilirliği üzerine yapılan çalışmalar literatürde yaygın olarak gözlemlenmiştir [112].

Ftalosiyanin bileşikleri, ışıkla olan etkileşimleri sonucunda yapısını koruyup bozunmadan kullanılabilmesi, yüksek oranda kanserli hücreyi öldürebilecek singlet oksijen verimine sahip olması, tümörlü bölge üzerindeki seçiciliği ve kuvvetli absorptans özellikleri sayesinde yaygın olarak fotosensitizer bileşen olarak kullanılabilmektedir [113]. Bu güçlü özelliklerin aksine yenilikçi tıp yaklaşımı olan PDT alanında bu bileşiklerin kullanımını sınırlayan en önemli etken ftalosiyaninlerin düşük çözünürlüğü ve agrege olma eğilimidir [114].

### 2.10.3 Katalizör

Ftalosiyaninlerin merkezinde bulunan metallerin indirgenme-yükseltgenme aktif bileşeni olması ile birçok reaksiyonda aktivasyon enerjisini düşürmek için ftalosiyanin bileşikleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyanin bileşiklerinin

çözelti ile aynı fazda olduğu homojen katalizör veya katı olarak kullanıldığı heterojen katalizör olmak üzere 2 türü bulunmaktadır. Burada heterojen katalizörlerin çözültiden alınması homojen türe göre daha kolay şekilde gerçekleştirilebilmektedir [115].

Başta demir ve kobalt ftalosiyeninler olmak üzere metal ftalosiyeninler çevresel uygulamalarda, petrokimya endüstrisinde ve yenilenebilir enerji üretimi gibi birçok alanda katalizör olarak kullanılabilmektedir [116].

#### **2.10.4 Optik Veri Depolama**

Optik uygulamalarda bilginin saklanması ve tekrardan kullanılabilmesi için uygun şekilde depolanması gerekmektedir. Veriler manyetik bir ortam içerisinde farklı türlerde bantlar veya diskler ile saklanabilmektedir [117].

Bir kez veriler yazıldığında çok kez kullanılabilen diskler için, yüksek kararlılığı ve yarı iletken lazer türleri ile uyumlu olmasından ötürü ftalosiyenin bileşikleri kullanılabilmektedir [118]. Bir verinin saklanıp kullanılabilmesi, ince film yapısına dönüştürülen ftalosiyenin bileşiklerinin noktasal lazer ısıtma yoluyla gaz faza geçirilirken meydana gelen delikler üzerinden gerçekleştirilir [119].

#### **2.10.5 Sensör Çalışmaları**

Ftalosiyenin bileşiklerinin kimyasal, elektronik ve optik özelliklerinin değiştirilebilmesi ile farklı uygulama alanlarında sensör malzemesi olarak kullanılabilmesi sağlanabilmektedir. Ftalosiyeninlerin literatürde sensör alanında kullanımlarının başında, indirgen veya yükseltgen gazların bulunduğu ortamda iletkenlik özelliklerinde değişim meydana getirebilen kimyasallara karşı yüksek dayanım özelliği gösteren türleri gelmektedir. Bu uygulamaların ftalosiyeninlerle birlikte oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi benzersiz avantajlar sağlamaktadır [120]. Yüksek sıcaklık ve konsantre kimyasallara gösterdikleri dayanım özellikleri, ince filmlerle birlikte Langmuir-Blodgett filmlerinin oluşturulmasını sağlaması da sensör çalışmalarında ftalosiyenin bileşiklerinin tercih edilmesini sağlamaktadır [121].

# 3

## DENEYSEL ÇALIŞMALAR

---

### 3.1 Kullanılan Malzemeler, Kimyasallar ve Cihazlar

N,N'-dimetilformamid (DMF), Dimetilsülfoksit (DMSO), Diklorometan (DCM), Kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), Tetrahidrofuran (THF), Metil alkol (MeOH), Etil alkol (EtOH), n-pentanol, n-hekzan, aseton, izopropilalkol, etil asetat, asetonitril ve dietil eter çözücülerini ile moleküler sieve, silikajel 60 (kolon kromatografisi için) ve silikajel tabaka (İnce tabaka kromatografisi için) MERCK firmasından temin edilmiştir. 4-nitroftalonitril, 2-Asetil-7-hidroksibenzofuran, potasyum karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), çinko(II) asetat dihidrat, magnezyum(II) asetat tetrahidrat maddeleri Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Tüm kimyasallar yüksek saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

Deneysel çalışma sırasında kullanılan cihazlar:

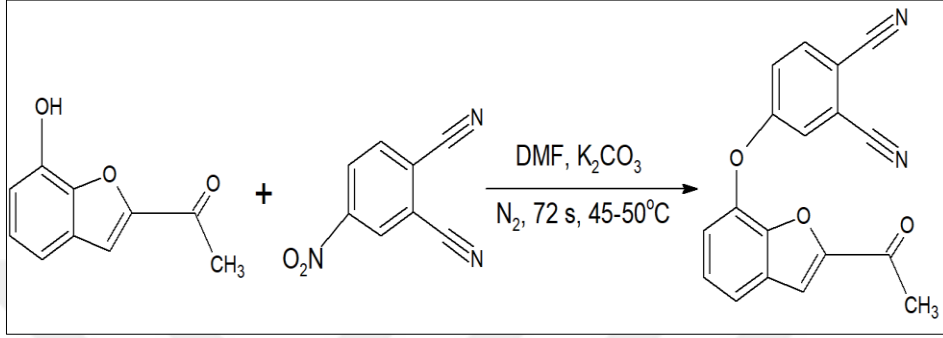
- FT-IR spektroskopisi için Perkin Elmer Spektrum One Spektrofotometre
- Ultraviyole-Visible (UV-Vis) spektroskopisi için Shimadzu 2001 Mor ötesi (UV) Spektrofotometre
- $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisi için Varian UNITY INOVA 500 MHz Spektrometre
- GC-MS Kütle spektroskopisi 6890N GC sistemi ve 5973 kütle seçici detektör içeren Agilent Teknolojileri Spektrometresi
- MALDI-TOF MS spektroskopisi Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS Spektrometre
- Heidolph Rotary Evaporatör
- Bandelin Su Banyosu
- Heraeus-Thermo Vakum Etüvü
- ISOLAB Vorteks Cihazı
- Weight Lab Instruments Santrifüj Cihazı

### 3.2 4-[(2-Asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] Ftalonitril Bileşiğinin Sentezi

Şekil 3.1’de görülen reaksiyon mekanizmasına göre; öncelikle reaksiyonda katalizör görevi görecek olan potasyum karbonat bileşiğinden 4,78 gram (34,65 mmol) tartım alındı ve yapısındaki nemi uzaklaştırmak için etüve konuldu. Daha sonra sırası ile 1,0 gram 4-nitroftalonitril bileşiği (5,776 mmol) ile 1,018 gram 2-Asetil-7-hidroksibenzofuran (5,776 mmol) bileşiği tartılarak yaklaşık 30 mL DMF çözücüsü ile 2 boyunlu balon içerisinde çözüldü. Çözeltinin homojen olması için manyetik karıştırıcı üzerinde manyetik balık ile karıştırılırken, reaksiyon sıcaklığı çözünürlüğü arttırmak için yükseltildi. Homojen hale gelen karışıma 3 parça halinde 30 dakika aralıklarla etüvden alınan potasyum karbonat eklendi ve reaksiyon ortamını inert hale getirmek için her bir potasyum karbonat eklenmesi sırasında azot gazı ile degaz işlemi yapıldı. İnert ortamda sıcaklığı 45 °C’ye kadar yükseltilen çözeltide potasyum karbonatın eklenmesi ile renk değişimi meydana geldiği gözlemlendi. İlk başta turuncu olan reaksiyon ortamının siyah renge döndüğü gözlemlendi. Renk dönüşümü gözlemlendikten sonra reaksiyon sabit sıcaklıkta 3 gün boyunca karıştırılmaya bırakıldı. 3 günün sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve soğuk saf su içerisine dökülerek çöktürüldü. Elde edilen malzeme soğuk su içerisinde dispersiyon halinde olduğu için santrifüj tekniği kullanılarak çöktürüldü ve elde edilen katı çökelti süzüntüsünden uzaklaştırıldı. Daha sonra katı malzeme yine santrifüj edilerek sırası ile bolca saf su ve n-hekzan ile yıkandı ve malzemeden safsızlıklar uzaklaştırıldı. Kurutulan katı malzemenin saflaştırılması için kristallendirme işlemi yapıldı. Kristallendirme için sıcak etanol ile elde edilen katı ligand çözüldü ve çözelti homojen olana kadar ısıtıldı. Isıtıldıktan sonra karışımda kalan küçük katı partiküller için filtrasyon işlemi yapıldı ve homojen süzüntü toplandı. Süzüntü soğuması için oda koşullarında 1 hafta bekletildi. 1 hafta sonunda çökelti oluşumu gözlemlendi ve katı kristaller dekantasyon tekniği ile toplandı. Toplanan katı malzeme vakum etüvü ile düşük basınç altında kurutuldu. Kurutulan bordo renkteki katı madde karakterize edilmek için FT-IR, MS, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR ile analiz edildi.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M<sub>A</sub>: 302,2836 g/mol. Verim: 70%, FT-IR (ATR)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3064,33 (aromatik -CH), 2950-2850 (alifatik -CH<sub>3</sub>), 2230,05 (C≡N), 1684,03 (C=O), 1604,48 (C=C), 1258,33 (Ar-O-R). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$  7,25 (d, 1H),

7,17 (s, 1H), 7,08 (d, 1H), 6,93 (d, 1H), 6,58 (ddd, 3H), 1,64 (d, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO)  $\delta$  187,97 (s), 160,47 (s), 152,97 (s), 146,03 (s), 138,53 (s), 136,61 (s), 130,39 (s), 125,54 (s), 122,65 (s), 121,97 (s), 121,66 (s), 119,99 (s), 117,06 (s), 116,06 (s), 115,56 (s), 115,04 (s), 109,19 (s), 26,72 (s). MS (m/z): Hesaplanan: 302,2836 g/mol, Bulunan: 410,97  $[\text{M}+3\text{H}+3\text{Cl}]^+$ ; 326,97  $[\text{M}+\text{Na}+2\text{H}]^+$ .



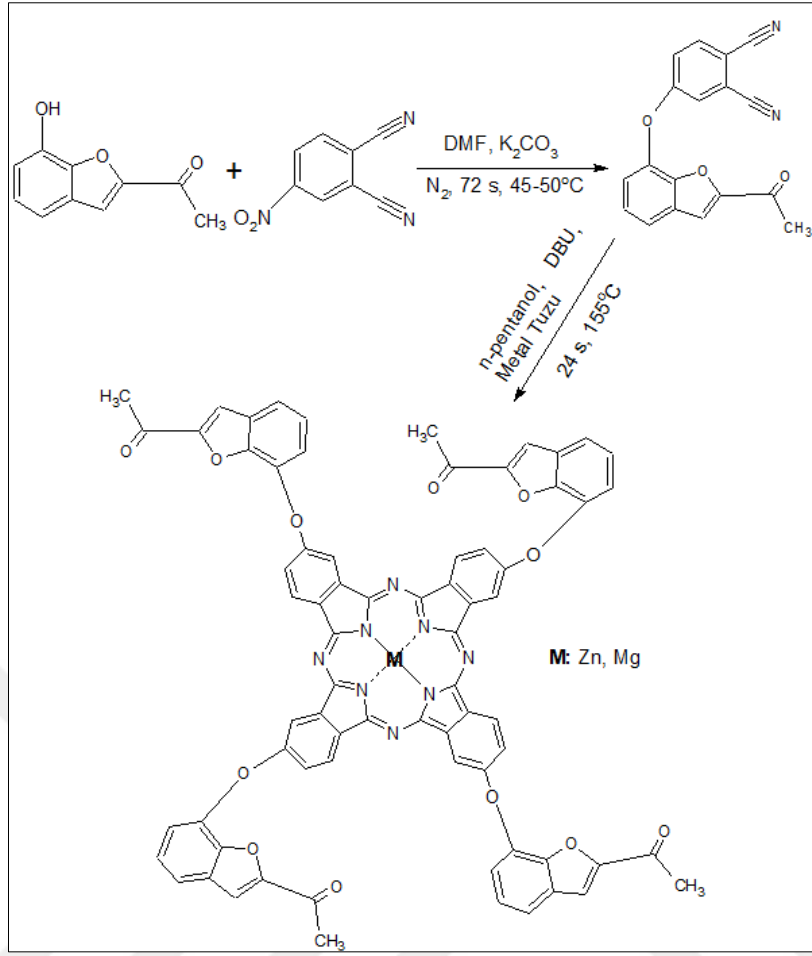
**Şekil 3.1** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril bileşiğinin sentez mekanizması

### 3.3 4-[(2-Asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] Tetra-Sübstitüe Çinko(II) Ftalosiyaninato Bileşiğinin Sentezi

Şekil 3.2’de yer alan mekanizmaya göre sentezi gerçekleştirilen 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyaninato bileşiği için bir önceki adımda elde edilen 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril ligandından 0,1 gram (0,33 mmol) alınarak deney tüpü içerisine konuldu ve 3 mL n-pentanol ile ligand çözelti haline getirildi. Çözeltinin homojen olması için sırası ile manyetik karıştırıcı ve ultrasonik banyo kullanıldı. Bu sırada çinko(II) asetat dihidrat bileşiğinden 0,0825 mmol olacak şekilde tartım alınarak etüve konuldu ve hidrat yapıdan uzaklaştırıldı. Homojen olan ligand çözeltisine etüvden alınan çinko(II) asetat tuzu eklendi ve reaksiyon ortamı azot gazı ile degaz edildi. Sıcaklığı 75 °C’ye arttırılan reaksiyona 10 damla bazik katalizör DBU eklendi ve reaksiyon tekrardan degaz edildi. Daha sonra reaksiyon sıcaklığı 155 °C’ye çıkarıldı ve reaksiyonda renk değişimi meydana geldi. Başta kahverengi tonlarında olan karışımın yüksek sıcaklıkta koyu yeşil tonlarında olduğu gözlemlendi. 24 saat boyunca karıştırılan reaksiyon ertesi gün soğuk n-hekzan içerisinde çöktürüldü ve vakum filtrasyonunda por 4 Gooch krozesi kullanılarak süzüldü. Süzme işlemi

sonunda katı malzeme sırası ile n-hekzan, etanol, metanol, aseton, etil asetat, diklorometan, asetonitril, kloroform, THF, dietil eter, sıcak etanol, sıcak etil asetat ve 10:1 MeOH:DCM ile şeffaf renkte süzüntü gelene kadar yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Kuruyan katıdan örnek alınarak TLC denemesi yapıldı ve mobil fazlar sırası ile 10:1 CHCl<sub>3</sub>:MeOH ile DMF çözücüleri olarak belirlendi. Bu mobil fazlar kullanılarak kolon kromatografisinde faz ayrımı gerçekleştirildi ve saf halde ayrılmış çözelti fazları toplandı. Toplanan fazların çözücüsü rotary evaporatör kullanılarak uzaklaştırıldı ve kuruması için vakum etüve konuldu. Kuruyan katı bileşik FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve <sup>1</sup>H NMR teknikleri ile karakterize edildi.

C<sub>72</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>Zn, M<sub>A</sub>:1274,543 g/mol, Verim: 18,51% (19,5 mg). UV-Vis (DMF, 1,2x10<sup>-5</sup> M): λ<sub>max</sub>/nm (log ε): 679 (4,29), 613 (3,68), 343 (4,25). UV-Vis (DMSO, 1,2x10<sup>-5</sup> M): λ<sub>max</sub>/nm (log ε): 681 (4,23), 615 (3,77), 342 (4,32). MALDI-TOF MS (m/z): Hesaplanan: 1274,721, Bulunan: 1276,566 [M+2H]<sup>+</sup>. FT-IR (ATR) ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>: 3050 (aromatik -CH), 2924,69 (alifatik -CH<sub>3</sub>), 1770,03 (C=O), 1604,48 (C=C), 1257,84 (Ar-O-R). 7,77-7,14 ppm Pc-Ar-H, 7,00-6,5 ppm Sub-Ar-H, 1,68 ppm alifatik -CH<sub>3</sub>.



**Şekil 3.2** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ve magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiklerinin sentez mekanizması

### 3.4 4-[(2-Asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] Tetra-Sübstitüe Magnezyum(II) Ftalosiyanimato Bileşiğinin Sentezi

Şekil 3.2’te yer alan reaksiyon mekanizmasına göre 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin sentezi için çinko(II) ftalosiyanimato ile benzer yol izlendi. 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril ligandından 0,1 gram (0,33 mmol) alınarak reaksiyon tüpü içerisine konuldu ve 3 mL n-pentanol ile çözüldü. Çözeltinin homojen olması için sırası ile manyetik karıştırıcı ve ultrasonik banyo kullanılarak karıştırma yapıldı. Bu sırada magnezyum(II) asetat tetrahidrat bileşiğinden 0,0825 mmol olacak şekilde tartım alınarak etüve konuldu ve kurutuldu. Homojen olan ligand çözeltisine etüvden alınan magnezyum(II) asetat tuzu eklendi ve reaksiyon ortamı azot gazı ile degaz edildi. Sıcaklığı 75 °C’ye arttırılan reaksiyona 10 damla bazik katalizör DBU

eklendi ve tekrardan degaz edildi. Daha sonra reaksiyon sıcaklığı 155 °C'ye çıkarıldı ve 24 saat boyunca reaksiyon karışmaya bırakıldı. Bu süreçte çinko(II) ftalosiyanın sentezinde olduğu gibi rengin koyu yeşile döndüğü gözlemlendi. 24 saatin sonunda reaksiyon soğuk n-hekzan içerisine çöktürüldü ve vakum filtrasyonu yolu ile süzüldü. Süzme işlemi sonunda katı malzeme sırası ile n-hekzan, etanol, metanol, aseton, etil asetat, diklorometan, asetonitril, kloroform, THF, dietil eter, sıcak etanol, sıcak etil asetat ve 10:1 MeOH:DCM ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Kuruyan katıdan örnek alınarak TLC denemesi yapıldı ve mobil fazlar sırası ile 10:1 CHCl<sub>3</sub>:MeOH ile DMF çözücüleri olarak belirlendi. Bu mobil fazlar kullanılarak kolon kromatografisinde faz ayrımı gerçekleştirildi ve saf halde ayrılmış çözelti fazları toplandı. Toplanan fazların çözücüsü rotary evaporatör kullanılarak uzaklaştırıldı ve kuruması için vakum etüve konuldu. Kuruyan katı bileşik FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve <sup>1</sup>H NMR teknikleri ile karakterize edildi.

C<sub>72</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>Mg, M<sub>A</sub>:1233,4394 g/mol, Verim: %15,6 (15,92 mg). UV-Vis (DMF, 1,2x10<sup>-5</sup> M): λ<sub>max</sub>/nm (log ε): 678 (4.30), 611 (3.58), 354 (4.24). UV-Vis (DMSO, 1,2x10<sup>-5</sup> M): λ<sub>max</sub>/nm (log ε): 682 (4.26), 614 (3.62), 353 (4.23). MALDI-TOF MS (m/z): Hesaplanan:1233,4394, Bulunan: 1242,051 [M+9H]<sup>+</sup>. FT-IR (ATR) ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>: 2923,55 (aromatik -CH); 2849,792 (alifatik -CH<sub>3</sub>); 1771,30 (C=O); 1258,81 (C-O-C). 7,84-7,13 ppm Pc-Ar-H, 7,01-6,58 ppm Sub-Ar-H, 1,66 ppm alifatik -CH<sub>3</sub>.

### 3.5 Agregasyon Çalışmaları

Sentezi gerçekleştirilen 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ve magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiklerinin, agregasyon özelliklerinin incelenmesi için bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Farklı ve artan konsantrasyonlarda (2x10<sup>-6</sup> M – 1,2x10<sup>-5</sup> M) DMF ve DMSO çözücüleri içerisinde hazırlanan ftalosiyanın bileşiklerinin Lambert-Beer yasasına uygunluğu incelenmiştir.

Öncelikle, sentezi gerçekleştirilen 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinden hassas terazi kullanılarak 1,79 mg tartım alındı ve bu katı malzeme 10 mL balon joje içerisine eklendi. Daha sonra balon joje içerisine DMF eklenerek çözelti toplam hacmine tamamlandı ve homojen

hale gelmesi için ultrasonik banyo kullanılarak karıştırıldı. Homojen hale gelen çözelti ana stok olarak kabul edildi ve sırası ile  $2,0 \times 10^{-6}$  ile  $1,2 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonlarında çözeltiler Tablo 3.1'e göre hazırlanıp UV-Vis ölçümleri alındı ve her konsantrasyondaki spektrumlar incelendi.

**Tablo 3.1** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsü içerisindeki agregasyon çalışması

| Konsantrasyon (mol/L) | Stok Çözelti (mL) | DMF (mL) |
|-----------------------|-------------------|----------|
| $2 \times 10^{-6}$    | 0,02844           | 1,97156  |
| $4 \times 10^{-6}$    | 0,05687           | 1,94313  |
| $6 \times 10^{-6}$    | 0,08531           | 1,91469  |
| $8 \times 10^{-6}$    | 0,11374           | 1,88626  |
| $1 \times 10^{-5}$    | 0,14218           | 1,85782  |
| $1,2 \times 10^{-5}$  | 0,17062           | 1,82938  |

Benzer şekilde, 1,71 mg 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiği 10 mL balon joje içerisine alınarak DMSO içerisinde de çözeltisi hazırlandı. DMSO içerisindeki ftalosiyanimatinin tam çözünmesi için ultrasonik banyo kullanıldı ve homojen olan ana stok çözeltisinden Tablo 3.2'ye göre  $2,0 \times 10^{-6}$  ile  $1,2 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonları arasında çözeltiler hazırlanarak UV-Vis ölçümleri yapıldı ve elde edilen UV-Vis spektrumları incelendi.

**Tablo 3.2** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki agregasyon çalışması

| Konsantrasyon (mol/L) | Stok Çözelti (mL) | DMSO (mL) |
|-----------------------|-------------------|-----------|
| $2 \times 10^{-6}$    | 0,02984           | 1,97016   |

**Tablo 3.2** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki agregasyon çalışması (devamı)

|                      |         |         |
|----------------------|---------|---------|
| $4 \times 10^{-6}$   | 0,05967 | 1,94033 |
| $6 \times 10^{-6}$   | 0,08951 | 1,91049 |
| $8 \times 10^{-6}$   | 0,11934 | 1,88066 |
| $1 \times 10^{-5}$   | 0,14918 | 1,85082 |
| $1,2 \times 10^{-5}$ | 0,17902 | 1,82098 |

4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin agregasyon özellikleri de DMF ve DMSO çözücülerinde çalışılmıştır. İlk önce 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinden hassas terazi kullanılarak 1,712 mg tartım alındı. Alınan bu katı 10 mL balon joje içerisine eklendi ve DMF ile hacmine tamamlandı. Balon joje içerisindeki çözeltinin homojen olması için ultrasonik banyo kullanıldı ve homojen ana stok çözeltisi elde edildi. Hazırlanan stok çözeltiden Tablo 3.3'te yer alan miktarlar alınarak  $2,0 \times 10^{-6}$  ile  $1,2 \times 10^{-5}$  M arasında çözeltiler hazırlandı ve UV-Vis ölçümleri alınarak elde edilen UV-Vis spektrumları yorumlandı.

**Tablo 3.3** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsü içerisindeki agregasyon çalışması

| Konsantrasyon (mol/L) | Stok Çözeltisi (mL) | DMF (mL) |
|-----------------------|---------------------|----------|
| $2 \times 10^{-6}$    | 0,02887             | 1,97113  |
| $4 \times 10^{-6}$    | 0,05773             | 1,94227  |
| $6 \times 10^{-6}$    | 0,08660             | 1,91340  |

**Tablo 3.3** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşğinin DMF çözücüsü içerisindeki agregasyon çalışması  
(devamı)

|                      |         |         |
|----------------------|---------|---------|
| $8 \times 10^{-6}$   | 0,11546 | 1,88454 |
| $1 \times 10^{-5}$   | 0,14433 | 1,85567 |
| $1,2 \times 10^{-5}$ | 0,17319 | 1,82681 |

4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşğinin DMSO çözücüsü içerisindeki agregasyonun incelenebilmesi için hassas terazi kullanılarak 1,73 mg 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşği alındı ve 10 mL balon jodede hacmine DMSO ile tamamlandı. Çözeltinin homojen olması için ultrasonik banyo kullanıldı ve homojen hale gelen çözeltiden Tablo 3.4'te yer alan hesaplamalara göre çözeltiler hazırlandı. Çözeltilerin artan konsantrasyonda sıra ile UV-Vis ölçümleri alınarak agregasyon özelliği yorumlandı.

**Tablo 3.4** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşğinin DMSO çözücüsü içerisindeki agregasyon çalışması

| Konsantrasyon (mol/L) | Stok Çözeltisi (mL) | DMSO (mL) |
|-----------------------|---------------------|-----------|
| $2 \times 10^{-6}$    | 0,02857             | 1,97143   |
| $4 \times 10^{-6}$    | 0,05713             | 1,94287   |
| $6 \times 10^{-6}$    | 0,08570             | 1,91430   |
| $8 \times 10^{-6}$    | 0,11426             | 1,88574   |
| $1 \times 10^{-5}$    | 0,14283             | 1,85717   |
| $1,2 \times 10^{-5}$  | 0,17139             | 1,82861   |

### 3.6 Fotofiziksel Çalışmalar

PDT tekniğinde kullanılan ışığa duyarlı bileşiğin tedavi sırasında absorpladığı ışık enerjisi ile geçtiği uyarılmış halinden, temel haline geri dönüş sırasında yaydığı ışıklara floresans denir. Fotofiziksel çalışmayı oluşturan floresans kuantum verimi ( $\Phi_F$ ) aşağıda yer alan formülde standart süstitüe olmayan çinko(II) ftalosiyanine (standart ZnPc) göre bağıl ölçüm alınarak hesaplanmaktadır [122].  $\Phi_F$  hesaplama formülü (3.1):

$$\Phi_F = \Phi_{F(\text{std})} \frac{F \cdot A_{\text{std}} \cdot \eta^2}{F_{\text{std}} \cdot A \cdot \eta_{\text{std}}^2} \quad (3.1)$$

$\Phi_F$ : Örneğin floresans kuantum verimi

$\Phi_{F(\text{std})}$ : Standart süstitüe olmamış çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin floresans kuantum verimi

F: Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan

$F_{\text{std}}$ : Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan

A: Numunenin absorbansı

$A_{\text{std}}$ : Standart bileşiğin absorbansı

$\eta^2$ : Numunenin çözündüğü çözücünün refraktif indeksi

$\eta_{\text{std}}^2$ : Standart bileşiğin çözündüğü çözücünün refraktif indeksi

Elde edilen ftalosiyanınların DMF ve DMSO çözücülerinde absorbansı 0,4 değerine ayarlandıktan sonra ışıkla etkileşime girmeleri sağlanarak emisyon ve eksitasyon spektrumları alındı ve bantlar incelenerek spektrumda meydana gelen kayma özellikleri yorumlandı.

### 3.7 Fotokimyasal Çalışmalar

#### 3.7.1 Singlet Oksijen Verimi Ölçümleri

Triplet enerji seviyesindeki ftalosiyanınların temel halde bulunan oksijene transfer ettiği enerji radikal singlet oksijen üretilmesini sağlamaktadır. Singlet oksijen üretim kapasitesi süstitüe olmayan standart çinko(II) ftalosiyanın bileşiğine göre

bağıl ölçüm alınarak aşağıda yer alan formüle göre hesaplanmaktadır [123]. Bu formül:

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{\text{Std}} \frac{R \cdot I_{\text{abs}}^{\text{Std}}}{R^{\text{Std}} \cdot I_{\text{abs}}} \quad (3.2)$$

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

$\Phi_{\Delta}^{\text{Std}}$ : Standart süstitüe olmamış çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi

R: DPBF bileşiğinin ftalosiyanin varlığında absorbans değişimi

$R^{\text{Std}}$ : DPBF bileşiğinin standart varlığında absorbans değişimi

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

$I_{\text{abs}}^{\text{Std}}$ : Standart maddenin absorbladığı ışık miktarı

Bu çalışmada, sentezi gerçekleştirilen 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] çinko(II) ve magnezyum(II) ftalosiyaninato bileşiğinin singlet oksijen üretim kapasitesinin hesaplanabilmesi için öncelikle DMF ve DMSO çözücülerinde DPBF bileşiği (1,3-difenilizobenzofuran) kullanılarak stok çözelti karanlık ortamda hazırlandı. Ftalosiyanin bileşiğinin hem DMF hem de DMSO çözücülerinde içerisindeki ana stok çözeltileri agregasyon çalışmaları sırasında hazırlanan Tablo 3.1-3.4'e göre hesaplanarak her bir ftalosiyanin bileşiklerinden belirli konsantrasyonda olacak şekilde stok çözeltiler hazırlandı. Daha sonra ftalosiyanin stok çözeltisi ve DPBF stok çözeltisinden belirli hacimler alınarak amber şişe içerisinde karanlık ortamda karışım hazırlandı. Karışım haline getirilen çözeltiler, uygun dalga boyundaki filtreden geçirilerek ışık kaynağına sahip düzenek vasıtası ile 10 saniye aralıklarla sabit voltajdaki ışıqla etkileşime sokuldu ve UV-Vis ölçümlerinde DPBF'in karakteristik bandında meydana gelen pik azalması incelendi. Eşitlik (3.2)'de yer alan formülde değerlerin uygun şekilde belirlenmesi ile elde edilen bileşiklerin DMF ve DMSO içerisinde singlet oksijen üretim kapasiteleri hesaplandı.

### 3.7.2 Fotodegradasyon Kuantum Verimi Ölçümleri

Elde edilen ftalosiyaninlerin ışıqla olan etkileşimleri sonucunda yapısının koruyup korumadığını gösteren parametre fotodegradasyon özelliğinin incelenmesi ile

ortaya çıkmaktadır. Fotodegradasyon kuantum verimi ( $\Phi_d$ ) aşağıda yer alan formül (3.3)'e göre hesaplanmaktadır:

$$\Phi_d = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V \cdot N_A}{I_{abs} \cdot S \cdot t} \quad (3.3)$$

$\Phi_d$ : Numunenin fotobozunma kuantum verimi

$C_0$ : Numunenin ışık uygulanmadan önceki konsantrasyonu

$C_t$ : Numunenin ışık uygulandıktan sonraki konsantrasyonu

$V$ : Ölçümlerde kullanılan numunenin hacmi

$N_A$ : Avagadro sabiti

$t$ : Işınlama süresi

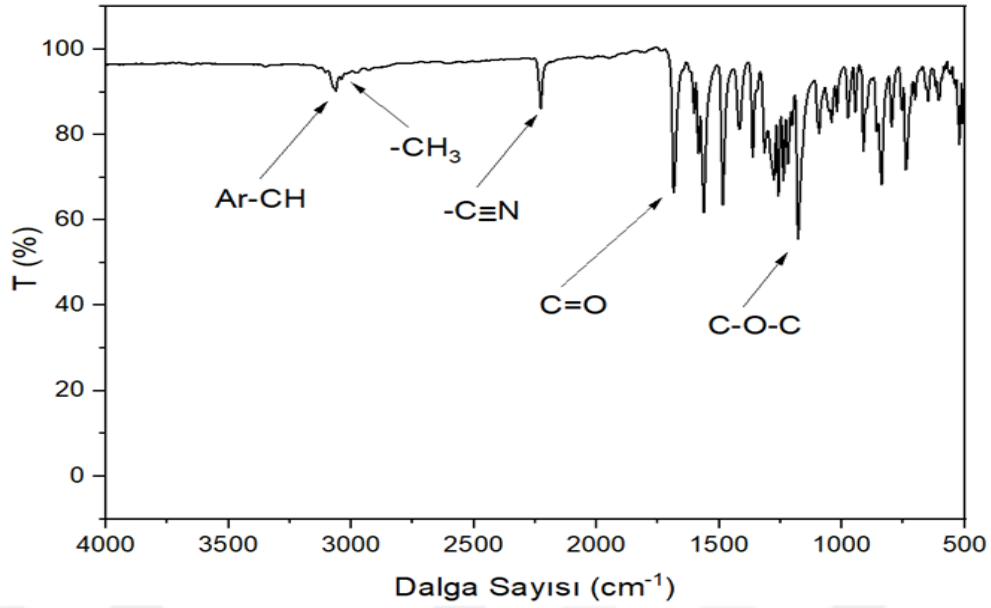
$S$ : Işınlama için kullanılan UV küvetinin alanı

$I_{abs}$ : Kullanılan ışığın gücü

Magnezyum(II) ve çinko(II) tetra-süstitüe 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalosiyanimato bileşiklerinin ışığa karşı yapılarını koruma özelliklerinin incelenmesi DMF ve DMSO çözücüsü içerisinde gerçekleştirildi. Agregasyon çalışmaları sırasında yapılan hesaplamalara (Tablo 3.1-3.4) göre belirlenen konsantrasyonda çözeltiler karanlık ortamda hazırlandı ve her bir çözelti uygun dalga boyundaki filtreden geçirilen ışıkla 5 dakika aralıklarla etkileşime sokuldu. Her 5 dakikada bir UV-Vis ölçümleri alınan çözeltilerin spektrumları Q bandında meydana gelen değişim kapsamında incelendi ve eşitlik (3.3) üzerinden fotodegradasyon kuantum verimi hesaplandı.

#### 4.1 4-[(2-Asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] Ftalonitril Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması

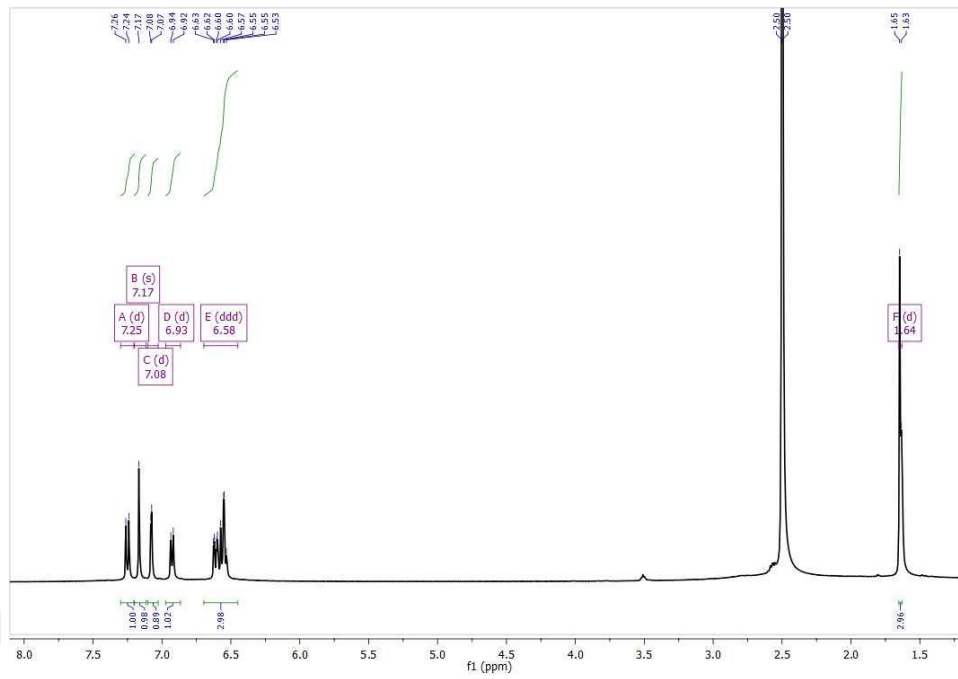
2-Asetil-7-hidroksibenzofuran ile 4-nitroftalonitril bileşiklerinin yer değiştirme reaksiyonu sonucunda elde edilen 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril ligandının yapısı Şekil 3.1’de görülmektedir. Bu yer değiştirme reaksiyonu sonucunda ftalosiyanın bileşiğinin makro halkasını oluşturacak ligand incelendiğinde yapıda nitril ( $C\equiv N$ ) grubunun olduğu gözlemlenmiş ve bu Şekil 4.1’de yer alan FT-IR spektrumu incelendiğinde yaklaşık  $2230,05\text{ cm}^{-1}$ ’de gelen pik ile doğrulanmıştır. Yer değiştirme reaksiyonu sırasında başlangıç bileşiklerinde bulunan ve FT-IR spektrumunda yaklaşık  $3400-3300\text{ cm}^{-1}$  arası yayvan şekilde gelen hidroksi ( $-OH$ ) piki ile yaklaşık  $1350\text{ cm}^{-1}$  civarında gelen nitro ( $-NO_2$ ) piki Şekil 4.1 incelendiğinde gözlemlenmemiş ve bu da reaksiyonun tamamlandığını kanıtlayan güçlü bir parametre olmuştur. 2-Asetil-7-hidroksibenzofuran bileşiğinde yer alan karbonil ( $C=O$ ) bağının yapıda oluşturduğu pik ise  $1684,03\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlemlenmiştir. Bu piklerin yanı sıra yapıda bulunan aromatik ve alifatik gerilimler de sırası ile  $3064,33$ ,  $2950-2850\text{ cm}^{-1}$  civarlarında görülmüş ve yine yer değiştirmeden kaynaklı oluşan eter ( $C-O-C$ ) titreşimlerinin ise  $1258,33\text{ cm}^{-1}$  civarında geldiği gözlemlenmiştir. Bu veriler eşliğinde, FT-IR spektrumunun hedeflenen bileşiğin yapısı ile uyumlu olduğu görülmüştür ve FT-IR spektrumu yapının oluşumunu desteklemektedir.



**Şekil 4.1** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril ligandının FT-IR spektrumu

Teorik olarak çizilen ligandın yapısında 10 adet proton olduğu tespit edilmiş ve Şekil 4.2’de görülen  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde toplam proton sayısının yapı ile uyumlu olduğu görülmüştür.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 7,25 ppm’de gelen proton pikinin aromatik yapıdaki bulunan ve nitril pikine komşu olan proton olduğu yorumu yapılmıştır. 1,64 ppm’de gelen pikin ise asetil grubuna bağlı olan metil grubundaki protonlardan geldiği düşünülmüştür. 6,58 ile 7,17 ppm arasında görülen piklerin ise yapının aromatik olmasından kaynaklı oluşan pikler olduğu tespit edilmiştir. Bu piklerin yapı ile uyumlu olduğu görülüp, yapının oluşumu desteklenmiştir.

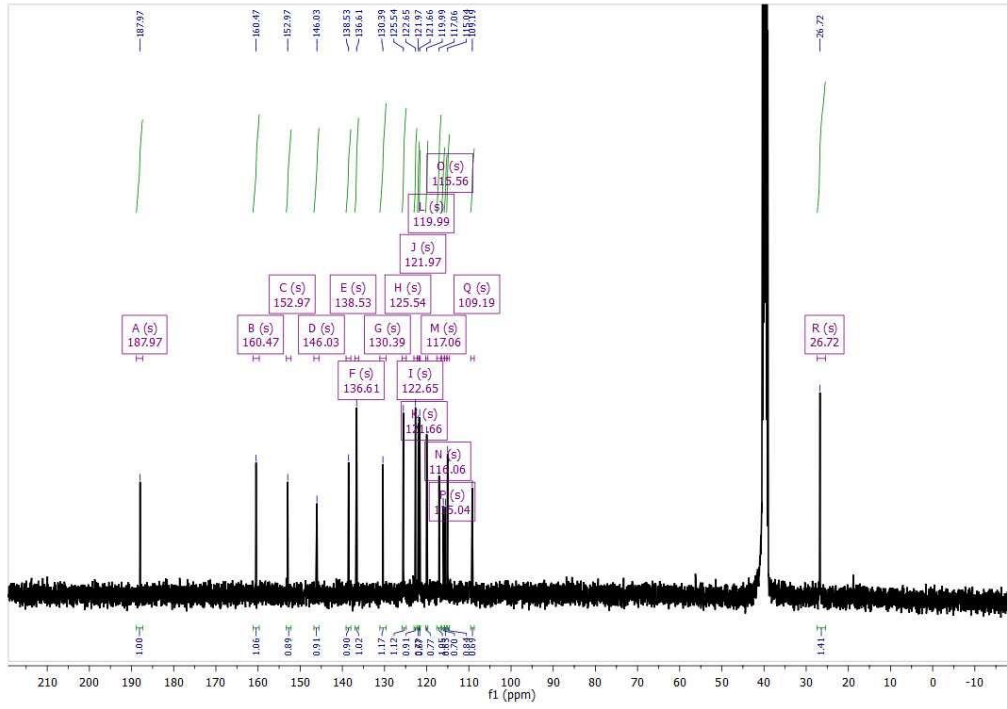
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7,25 (d, 1H), 7,17 (s, 1H), 7,08 (d, 1H), 6,93 (d, 1H), 6,58 (ddd, 3H), 1,64 (d, 3H).



**Şekil 4.2** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril ligandının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

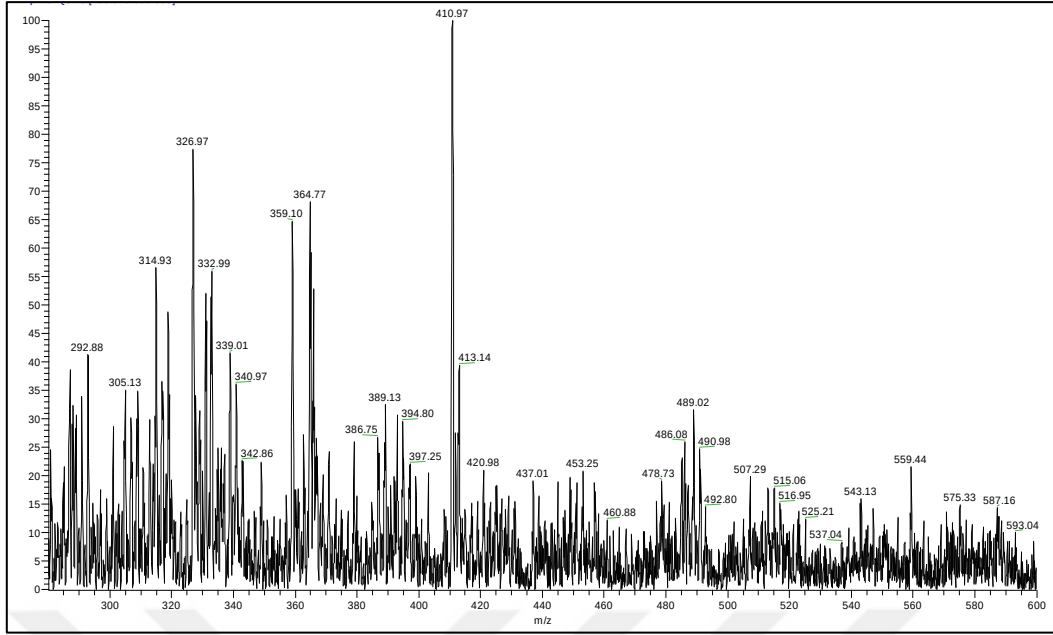
Şekil 4.3'te yer alan  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumundaki karbon pikleri incelendiğinde yapıda 18 adet karbon piki olduğu tespit edilip, teorik olarak çizilen yapı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Yapıda bulunan karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) pikinin 187,97 ppm'de geldiği görülmüştür. Ftalonitril ligandının yapısında bulunan nitril ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) gruplarına ait karbon pikleri sırası ile 115,56 ve 115,04 ppm civarında gelmiştir. Yapıda bulunan eter gruplarına ait ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) karbon pikinin ise 160,47 ppm'de geldiği görülmüştür ve aromatik halkadaki bulunan karbon piklerinin ise 109,19 ile 152,97 ppm civarında geldiği görülmüştür. Metil ( $-\text{CH}_3$ ) grubunun ise 26,72 ppm civarında gelmesi de ftalonitril ligandının oluştuğunu kanıtlamaktadır.

$^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  187.97 (s), 160.47 (s), 152.97 (s), 146.03 (s), 138.53 (s), 136.61 (s), 130.39 (s), 125.54 (s), 122.65 (s), 121.97 (s), 121.66 (s), 119.99 (s), 117.06 (s), 116.06 (s), 115.56 (s), 115.04 (s), 109.19 (s), 26.72 (s).



**Şekil 4.3** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril ligandının  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril ligandının teorik yapısına göre hesaplanan moleküler ağırlığı 302,2836 g/mol'dur. Şekil 4.4'teki kütle spektrumuna bakıldığında en büyük pik olan moleküler iyon pikinin 410,97 olarak bulunduğu görülmüştür. Bu pikin yapıya, ortamda bulunup iyonlaştırma sırasında liganda 3 H ile 3 Cl grubunun bağlanmasından kaynaklı oluştuğu düşünülmüştür. Moleküler iyon pikinin yanında gelen piklere bakıldığında ise bulunan 326,97 pikinin ise ftalonitril ligandına yine matriksten kaynaklı bağlanan Na ile 2 H ile oluştuğu düşünülmüştür. Hesaplanan: 302,2836 g/mol, Bulunan: 410,7  $[\text{M}+3\text{H}+3\text{Cl}]^+$ ; 326,97  $[\text{M}+\text{Na}+2\text{H}]^+$ .



**Şekil 4.4** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril ligandının kütle spektrumu

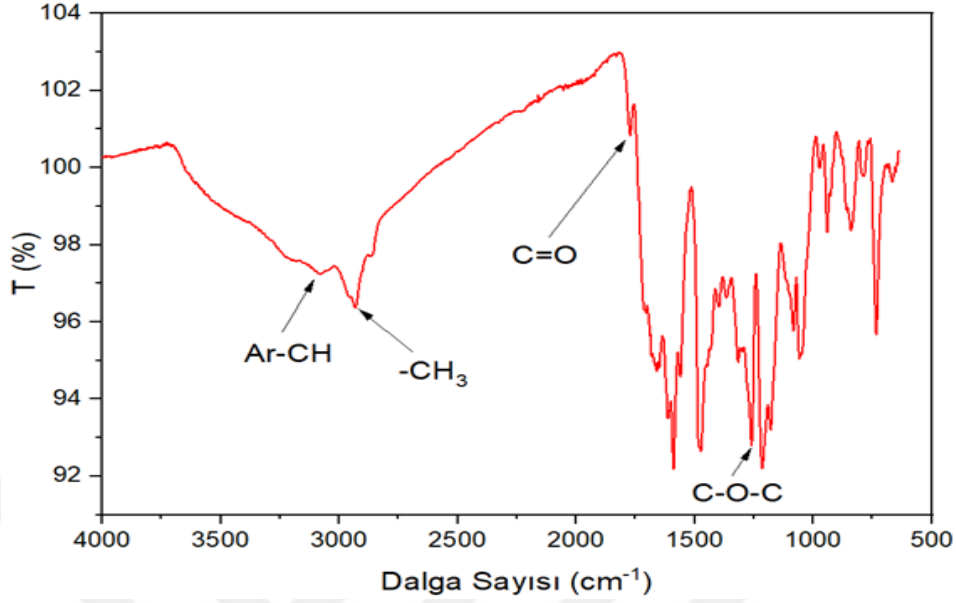
FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve Kütle spektrumları incelendiğinde 2-Asetil-7-hidroksibenzofuran ile 4-nitroftalonitril bileşiklerinin potasyum karbonat katalizörlüğünde meydana gelen reaksiyonlarının tamamlandığı ve 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] ftalonitril ligandının başarılı bir şekilde sentezlenip, saflaştırıldığı görülmüştür.

## 4.2 4-[(2-Asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] Tetra-Sübstitüe Çinko(II) Ftalosiyaninato Bileşiğinin Karakterizasyonu, Agregasyon, Fotokimyasal ve Fotofiziksel Çalışmaları

### 4.2.1 Karakterizasyon Çalışmaları

Şekil 4.5'teki FT-IR spektrumu ilk olarak, ftalonitril türevli ligandın yapısında yer alan fakat ftalosiyanın oluşumu sırasında meydana gelen siklotetramerizasyon reaksiyonu sırasında yapıda bulunmaması gereken nitril piklerinin ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) varlığı açısından incelenmiştir. 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyaninato bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında  $2230\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlemlenen nitril piki gözlemlenmediği için halkalaşma reaksiyonun tamamlandığı görülmüştür. Yapıda bulunan bulunan karbonil grubuna ait pik ( $\text{C}=\text{O}$ )  $1770\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlemlenmiştir. Makro halkada bulunan eter ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )

bağı ise  $1257,84\text{ cm}^{-1}$  civarında görülmüştür. Bunun yanı sıra alifatik ve aromatik C-H gruplarına ait pikler de sırası ile  $3050$  ve  $2924,69\text{ cm}^{-1}$  civarında gelmiştir.

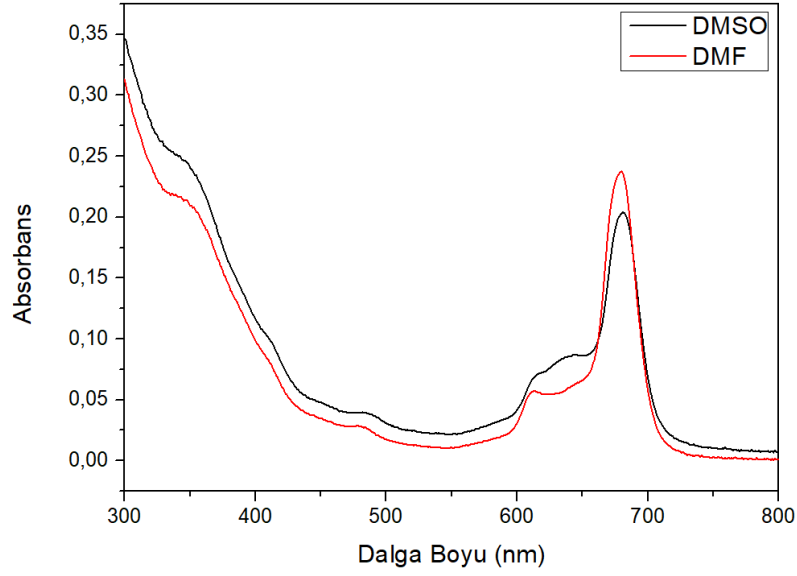


**Şekil 4.5** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin FT-IR spektrumu

Bir ftalosiyanimato bileşiğinin oluşumu hakkındaki ilk yorum UV-Vis spektrumu incelenerek yapılmaktadır. Burada ftalosiyanimato bileşiklerine ait olan spesifik Q ve B bandlarının varlığı takip edilmektedir. Şekil 4.6’da görülen UV-Vis spektrumları DMF ve DMSO çözücüsü içerisinde alınmıştır. Bu spektrumlar incelendiğinde ftalosiyanimato bileşiklerine ait olan spesifik Q ve B bandı ile omuz pikleri görülmüştür.  $679$  ve  $681\text{ nm}$ ’de gelen Q bandının tek pik halinde olması yapıya metal bağlandığını göstermektedir. Ek olarak,  $343$  ve  $342\text{ nm}$ ’de B bandının varlığı tespit edilmiştir. UV-Vis spektrumu yapının oluştuğunu kanıtlayan ve yapıya metal bağlandığını gösteren en önemli kanıtlardan biri olmuştur.

UV-Vis (DMF,  $1,2 \times 10^{-5}\text{ M}$ ):  $\lambda_{\text{max/nm}}$  ( $\log \epsilon$ ):  $679$  (4,29),  $613$  (3,68),  $343$  (4,25).

UV-Vis (DMSO,  $1,2 \times 10^{-5}\text{ M}$ ):  $\lambda_{\text{max/nm}}$  ( $\log \epsilon$ ):  $681$  (4,23),  $615$  (3,77),  $342$  (4,32).

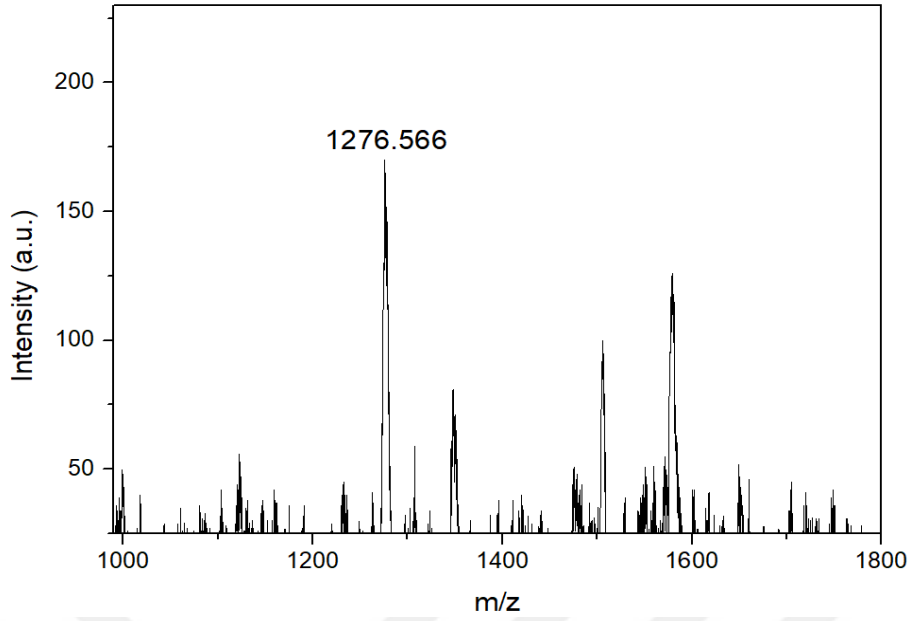


**Şekil 4.6** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe çinko(II)

ftalosiyanimato bileşiğinin DMF ve DMSO çözücülerinde UV-Vis spektrumu

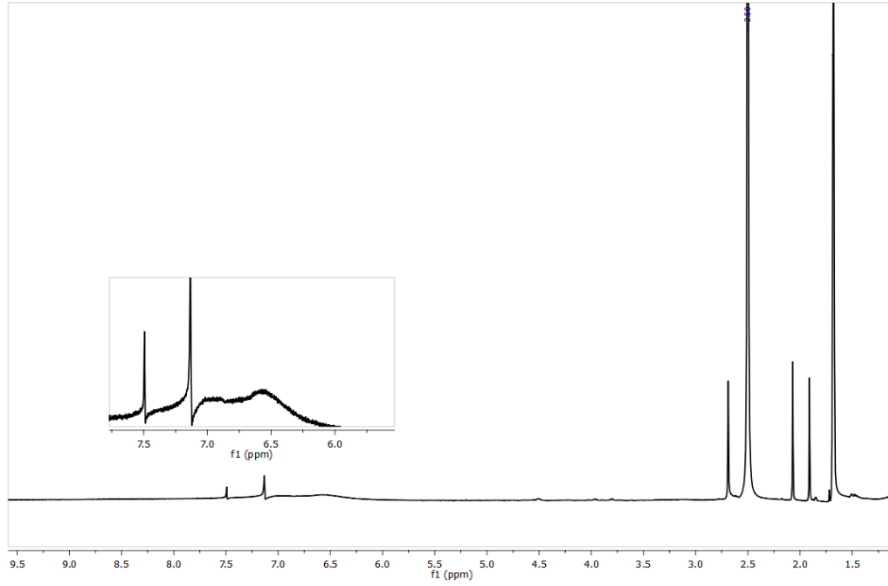
4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin teorik olarak çizilen yapısına göre hesaplanan moleküler ağırlığı 1274,721 g/mol olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.7’de yer alan MALDI-TOF MS spektrumu incelendiğinde moleküler iyon pikinin 1276,566 olarak geldiği görülmüştür. Bu pikin yapıya matriksten gelen 2 protonun güçlü iyonize ediciler vasıtası ile bağlanması sonucu oluştuğu yorumu yapılmıştır.

MALDI-TOF MS (m/z): Hesaplanan: 1274,721 g/mol, Bulunan: 1276,566  $[M+2H]^+$ .



**Şekil 4.7** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyaninato bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

Şekil 4.8’de görülen  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyaninato bileşiğine ait Pc-aromatik protonların 7,77-7,14 ppm arasında geldiği gözlemlenmiştir. Makro halkada bulunan 7,00-6,5 ppm arasında Sub-Ar protonların geldiği görülmüştür. 1,68 ppm’de halkaya bağlı sübstitüent alifatik  $-\text{CH}_3$  gruplarının bulunduğu 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyaninato bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda görülmektedir. Elde edilen bu değerler hedeflenen yapı ile uyumludur.  $^1\text{H}$  NMR spektrumu yapının oluştuğunu kanıtlamaktadır.

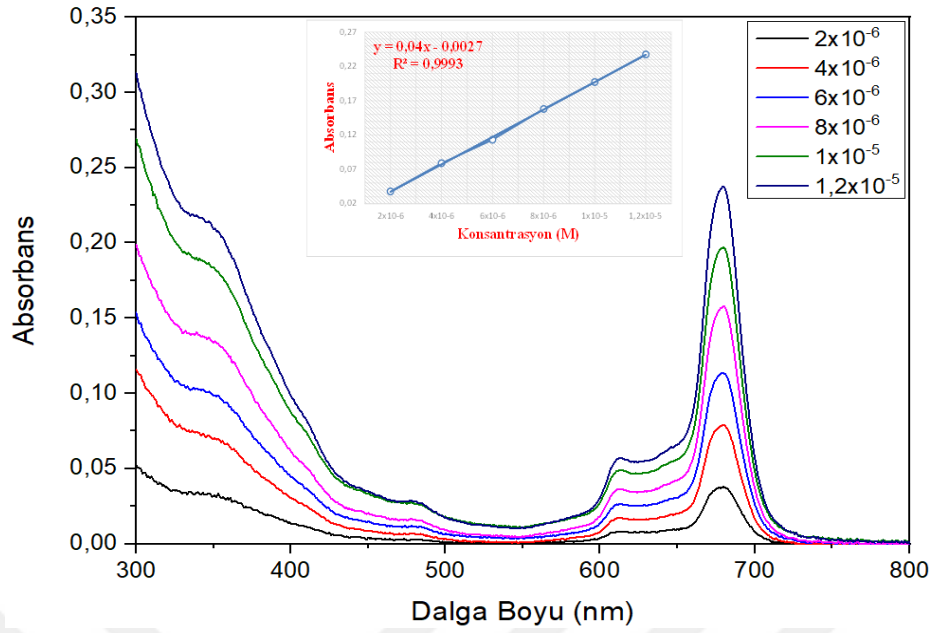


**Şekil 4.8** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

#### 4.2.2 Agregasyon Çalışmaları

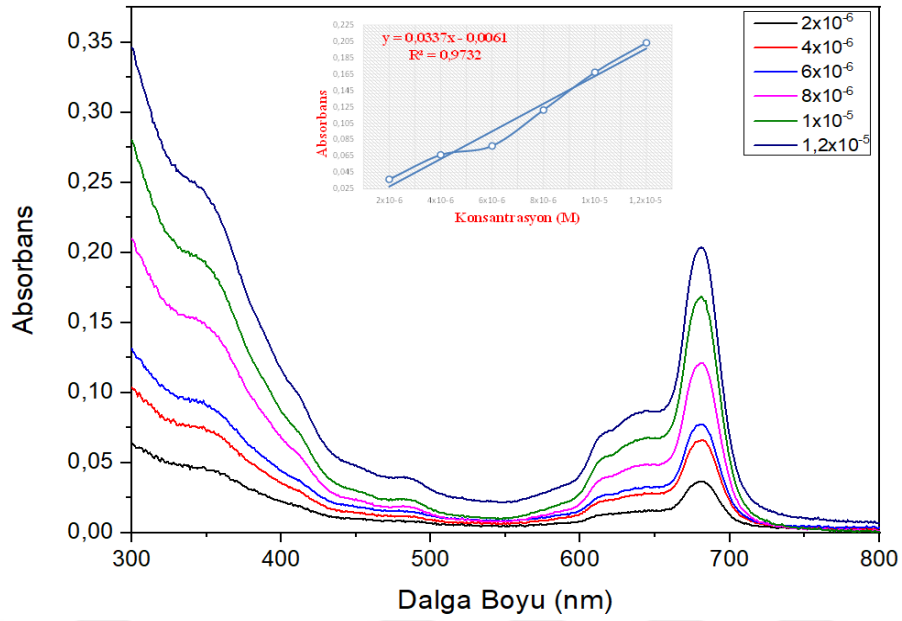
Elde edilen ftalosiyanimato bileşiğinin PDT tekniğinde incelenebilirliğinin araştırılması için öncelikle DMF ve DMSO çözücülerinde agregasyon özellikleri incelenmiştir. Tablo 3.1 ve 3.2’de görülen hesaplamalara göre hazırlanan çözeltilerin sırayla UV-Vis ölçümleri alınmış ve agregasyon özellikleri yorumlanmıştır.

Şekil 4.9 incelendiğinde DMF çözücüsünde elde edilen bileşiğin agregasyona uğramadığı tespit edilmiştir. Çözeltilerin artan konsantrasyonu ile 679 nm’de oluşan Q bandının absorbansının arttığı görülüp konsantrasyona göre çizilen doğrusal grafikte elde edilen R<sup>2</sup> değerinin 1’e yakın olduğu görülmüştür. Lambert-Beer yasasına uygun olduğu görülen 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsünde agregasyona uğramadığı yorumu yapılmıştır.



**Şekil 4.9** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsüne ait agregasyon çalışması

DMSO çözücüsü içerisinde elde edilen 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin agregasyona özelliği DMF ile benzer şekilde yorumlanmıştır. Şekil 4.10 incelendiğinde artan konsantrasyonla 681 nm’de oluşan Q bandında absorbansın da yükseldiği görülürken, elde edilen absorbans verilerine göre çizilen doğrusal grafikte  $R^2$  değerinin 1’e yakın olduğu görülmüştür. Spektrum ve kalibrasyon grafiği incelendiğinde  $6 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonundaki bileşiğin lineerlikten sapma yaptığı görülse de 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsünde Lambert-Beer yasasına uygun olduğu yorumu yapıp agregasyona uğramadığı tespit edilmiştir.

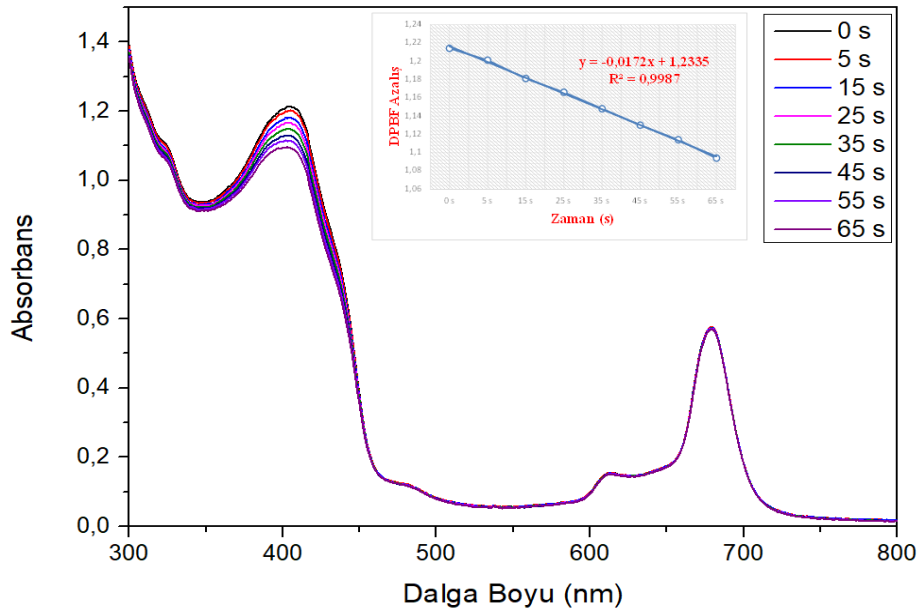


**Şekil 4.10** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsüne ait agregasyon çalışması

## 4.2.3 Fotokimyasal Çalışmalar

### 4.2.3.1 Singlet Oksijen Üretim Çalışmaları

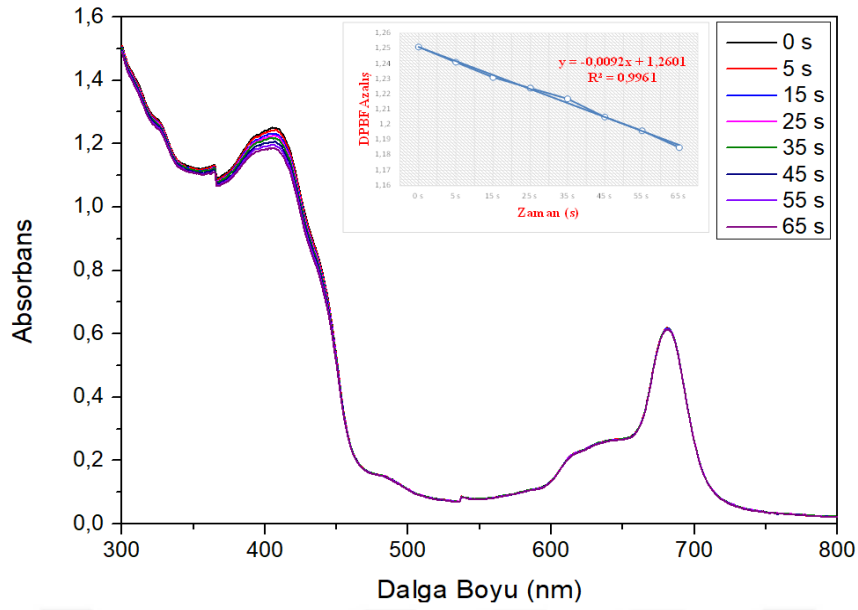
DMF çözücüsü içerisinde hazırlanan 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] çinko(II) ftalosiyanimato çözeltisi ile stok DPBF çözeltisinden hazırlanan karışımın 65 saniye boyunca 10'ar saniye aralıklarla ışıkla etkileşimi incelenmiştir. Şekil 4.11'de yer alan UV-Vis spektrumu incelendiğinde her 10 saniyede UV-Vis ölçümü alınan ftalosiyanimato çözeltisine ait yaklaşık olarak 414 nm'de DPBF pikinden dolayı meydana gelen yüksek absorbanslı pikin azalışı gözlemlenmiştir. Bu azalış elde edilen bileşiğin DMF çözücüsü içerisinde singlet oksijen ürettiğini gösteren güçlü bir parametredir. 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin singlet oksijen üretim kapasitesi 0,52 olarak hesaplanmış ve bu değerin literatürde PDT tekniği için çalışılan ftalosiyanimatlarla uyumlu olduğu görülmüştür [124].



**Şekil 4.11** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II)

ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsündeki singlet oksijen üretim kapasitesi

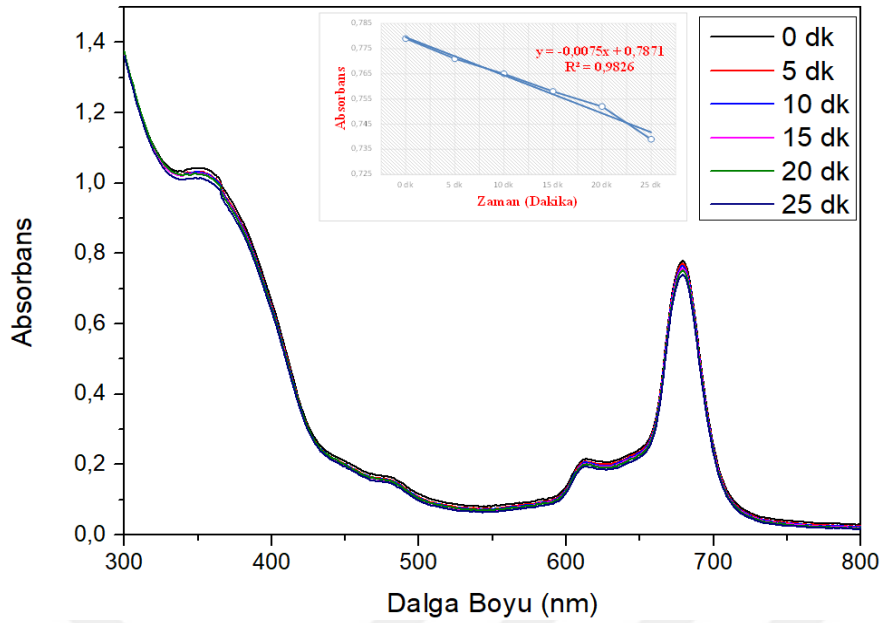
DMF ile benzer şekilde DMSO çözücüsünde DPBF ve stok ftalosiyanimato bileşiğinin singlet oksijen üretim kapasitesi özelliği incelenmiştir. Karanlık ortamda hazırlanan karışım 65 saniye boyunca her 10 saniyede ışıqla etkileşime sokulduktan sonra UV-Vis ölçümü alınmıştır. Şekil 4.12 incelendiğinde DPBF kullanımından kaynaklı yaklaşık 414 nm’de oluşan yüksek absorbansa sahip bandın ışıqla etkileşim süresince azaldığı görülmüştür. Bu da ftalosiyanimato yapısının DMSO içerisinde singlet oksijen ürettiği ve DPBF miktarının da ortamdaki singlet oksijen varlığından dolayı düştüğünü göstermektedir. Elde edilen 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi 0,56 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin literatürle uyumlu olduğu tespit edilip 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO içerisinde singlet oksijen üretebildiği gösterilmiştir [125].



**Şekil 4.12** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsündeki singlet oksijen üretim kapasitesi

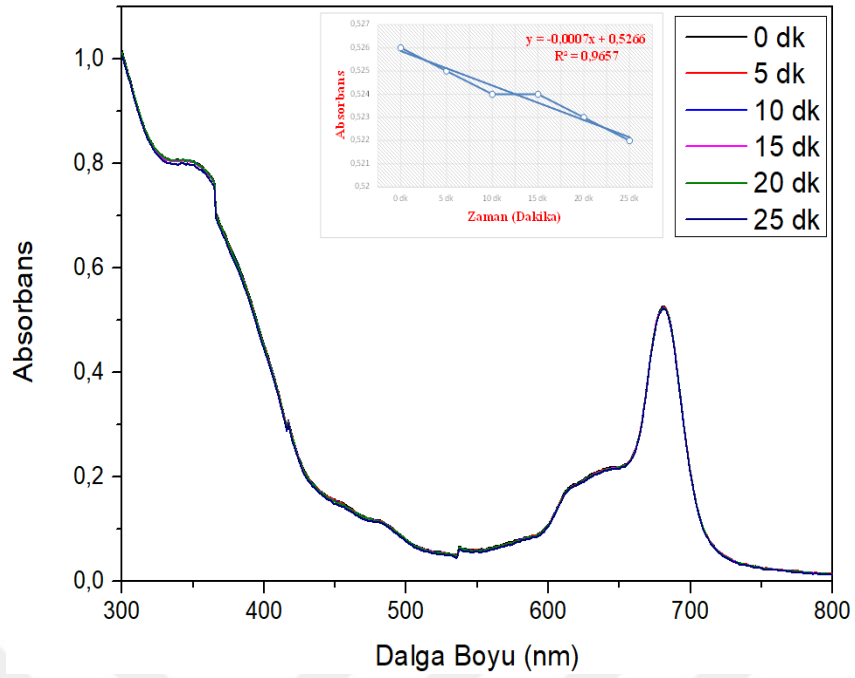
#### 4.2.3.2 Fotodegradasyon Çalışmaları

Elde edilen bileşiğe ait bir diğer fotokimyasal özellik olan fotodegradasyon kuantum veriminin çalışması ise DMF ve DMSO çözücüsünde hazırlanan 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin 25 dakika boyunca 5'er dakika aralıklarla sabit voltajda ışıkla etkileştirilmesi sonucunda gerçekleştirilmiştir. Işıkla olan etkileşimlerinden sonra 5'er dakika aralıklar ile UV-Vis ölçümleri alınan ftalosiyanimato bileşiğine ait UV-Vis spektrumu Şekil 4.13'te gözlemlenmektedir. Spektrumda görüldüğü üzere ftalosiyanimato bileşiğine ait olan 679 nm'de oluşan Q bandındaki azalışın düşük olduğu ve makro halkanın ışıkla olan etkileşiminde yapısını koruduğu yorumu yapılmıştır. Elde edilen verilere göre hesaplanan fotodegradasyon kuantum verimi  $2,15 \times 10^{-5}$  bulunmuş bu da 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde fotodegradasyona uğramadığını ve fotodegradasyon kuantum veriminin literatürde çalışılan ftalosiyanimatlarla benzer sonuçta geldiğini göstermiştir [126].



**Şekil 4.13** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsündeki fotodegradasyon çalışması

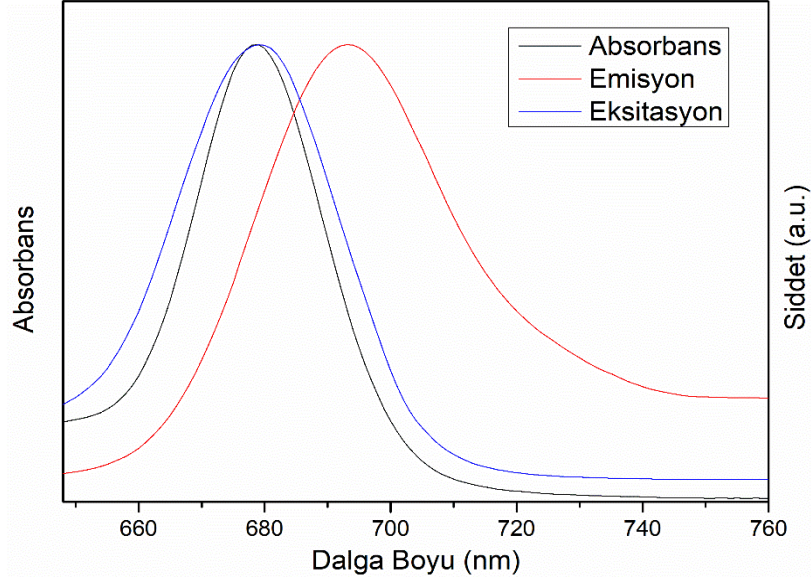
Şekil 4.14'te yer alan spektrum incelendiğinde elde edilen çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO içerisinde ışıkla olan etkileşimi sırasında yapısını koruduğu gözlemlenmiştir. 25 dakika boyunca 5'er dakika aralıklarla ışıkla etkileştirildikten sonra spektrumu alınan bu bileşiğin sonuçları 681 nm'de gelen Q bandındaki azalışla yorumlanmıştır. Yapılan hesaplama göre DMSO içerisinde 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin fotodegradasyon kuantum verimi  $4,7 \times 10^{-5}$  bulunmuş ve bu değerin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [126].



**Şekil 4.14** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsündeki fotodegradasyon çalışması

#### 4.2.4 Fotofiziksel Çalışmalar

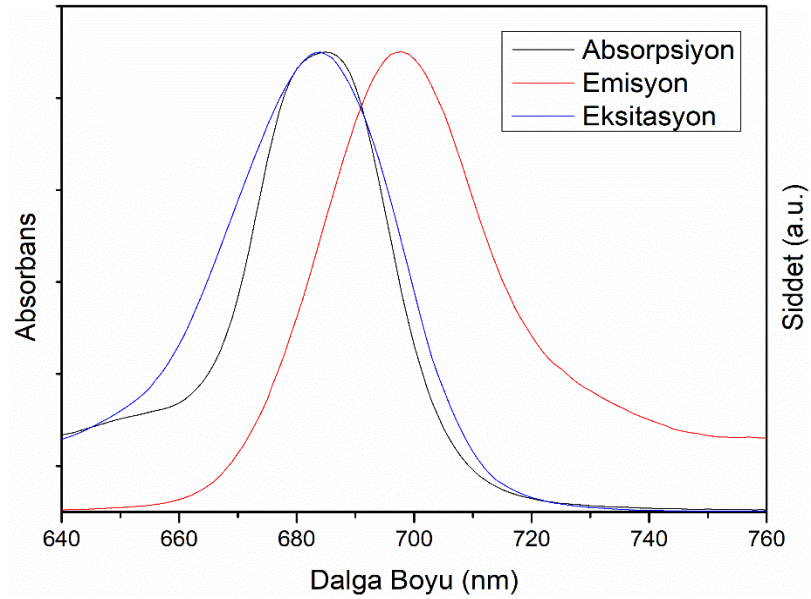
4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin eksitasyon, absorpsiyon ve emisyon bandları fotofiziksel çalışma kapsamında ölçülmüştür. 0,4 absorbans değerine ayarlanan çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin ışıkla uyarıldıktan sonra absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.15'te DMF çözücüsünde verilen fotofiziksel ölçümlere ait absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları görülmektedir. Floresans kuantum verimi burada elde edilen verilere göre 0,21 olarak hesaplanmış ve bu değer literatürde yapılan diğer çalışmalarla benzer sonuçta olduğu görülmüştür [127].



**Şekil 4.15** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II)

ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsündeki fotofiziksel özellik çalışması

Benzer şekilde DMSO çözeltisi içerisinde 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğine ait eksitasyon, absorpsiyon ve emisyon bandları fotofiziksel çalışma kapsamında ölçülmüştür. Şekil 4.16'te DMSO çözücüsünde elde edilen spektrumlar görülmektedir. Floresans kuantum verimi formülde uygun verilerin yerleştirilmesiyle 0,19 olarak hesaplanmış ve bu değerin literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiştir [128].



**Şekil 4.16** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II)

ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsündeki fotofiziksel özellik çalışması

DMF ve DMSO çözücülerinde 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin fotofiziksel analizleri sırasında Q bandının absorbansında meydana gelen değişim Tablo 4.1’de görülmektedir. Tabloda Q bandı yani absorpsiyon ile eksitasyon durumuna ait dalga boylarının aynı değerde olduğu görülmektedir. Buna göre elde edilen bileşikler ışıkla uyarıldıktan sonra Q bandı değeri kaymadan yapısını korumaktadır. Ayrıca fotofiziksel özellik çalışmasında emisyon bandının absorbans değerinin Q bandına göre farkı Stokes kayması olarak tabloda hesaplanmıştır. Bu değerlerin literatürle uyumlu olduğu görülmüş ve PDT tekniği için uygun olduğu yorumu yapılmıştır [129].

**Tablo 4.1** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe çinko(II) ftalosiyanimato bileşiğinin spektral değerleri

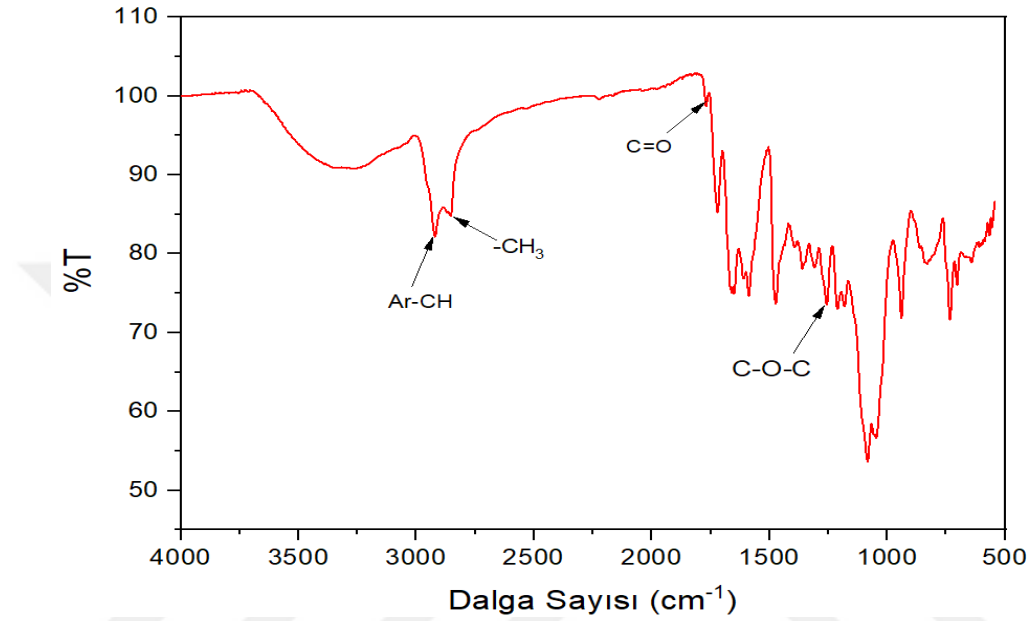
| Ftalosiyanimato Bileşiği | Q bandı<br>$\lambda_{\max}$ (nm) |      | Eksitasyon<br>$\lambda_{\text{Ex}}$ (nm) |      | Emisyon<br>$\lambda_{\text{Em}}$ (nm) |      | Stokes kayması<br>$\Delta_{\text{Stokes}}$ (nm) |      |
|--------------------------|----------------------------------|------|------------------------------------------|------|---------------------------------------|------|-------------------------------------------------|------|
|                          | DMF                              | DMSO | DMF                                      | DMSO | DMF                                   | DMSO | DMF                                             | DMSO |
| <b>Zn(II) Pc</b>         | 679                              | 681  | 679                                      | 681  | 692                                   | 697  | 13                                              | 16   |

### 4.3 4-[(2-Asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] Tetra-Sübstitüe Magnezyum(II) Ftalosiyanimato Bileşiğinin Karakterizasyon, Agregasyon, Fotokimyasal ve Fotofiziksel Çalışmaları

#### 4.3.1 Karakterizasyon Çalışmaları

4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde ftalosiyanimato sentezinin başlangıç ligandında yer alan ancak siklotetramerizasyon reaksiyonu sırasında ortamda bulunmaması gereken  $2200\text{ cm}^{-1}$  civarında gelen nitril pikine ait gerilimin görülmemesi ortamda ligandın bulunmadığını ve reaksiyonun tamamlandığını göstermektedir. Şekil 4.17’de yer alan ftalosiyanimato bileşiğine ait FT-IR spektrumunda  $1771,30\text{ cm}^{-1}$  civarında gelen pikin makro halkada yer alan C=O yani

karbonil grubu olduğu yorumu yapılmıştır. Makro halkada bulunan aromatik C-H ve makro halkaya bağlı alifatik C-H piklerinin ise sırası ile 3010,23, 2923,55 ve 2849,792  $\text{cm}^{-1}$  civarlarında geldiği görülmüş ve ayrıca yapıda bulunan eter (C-O-C) bağının ise 1258,81  $\text{cm}^{-1}$  civarında geldiği görülmüş ve ftalosiyanin yapısının fonksiyonel gruplarının elde edilen FT-IR spektrumu ile uyumlu olduğu görülmüştür.

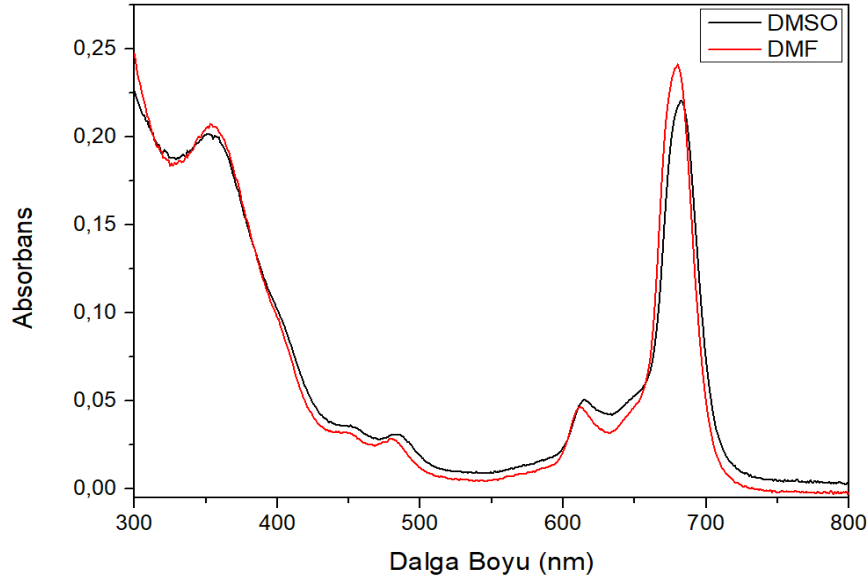


**Şekil 4.17** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyaninato bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.18’de yer alan UV-Vis spektrumu incelendiğinde ftalosiyanin bileşiklerine ait karakteristik bantlar olan Q ve B bandı piklerinin geldiği görülmüştür. DMF çözücüsü içerisinde UV-Vis ölçümü alınan 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyaninato bileşiğinin 678 ve 682 nm’de gelen tekli Q bandının olması hem yapının oluştuğunu hem de yapıya metal bağlandığını göstermektedir. 611 ve 614 nm ve 354 ve 353 nm’de ise DMF ve DMSO çözücülerinde sırası ile yine ftalosiyanin bileşiklerine özgü omuz ve B bantları görülmektedir.

UV-Vis (DMF,  $1,2 \times 10^{-5}$  M):  $\lambda_{\text{max/nm}}$  (log  $\epsilon$ ): 678 (4.30), 611 (3.58), 354 (4.24).

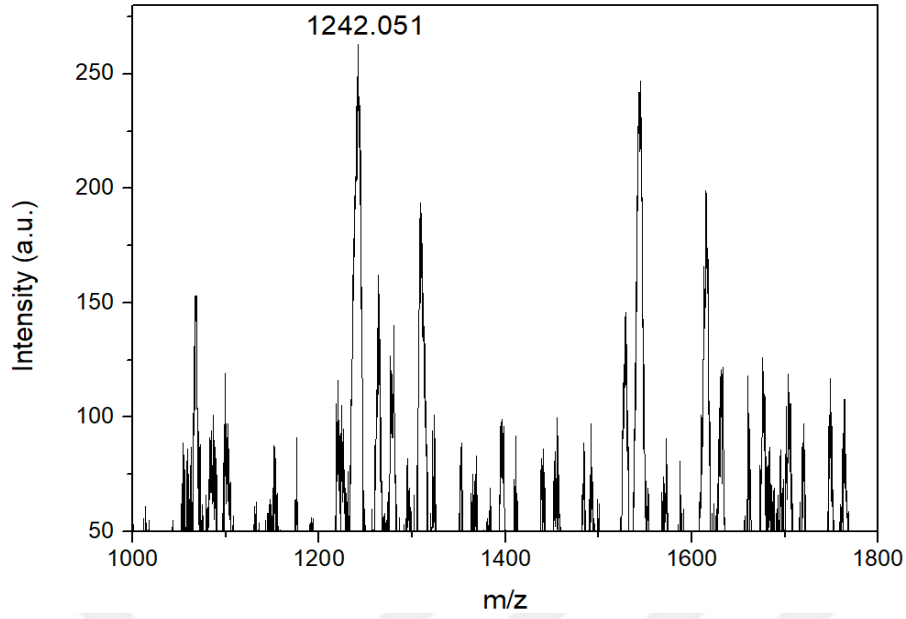
UV-Vis (DMSO,  $1,2 \times 10^{-5}$  M):  $\lambda_{\text{max/nm}}$  (log  $\epsilon$ ): 682 (4.26), 614 (3.62), 353 (4.23).



**Şekil 4.18** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF ve DMSO çözücülerinde UV-Vis spektrumu

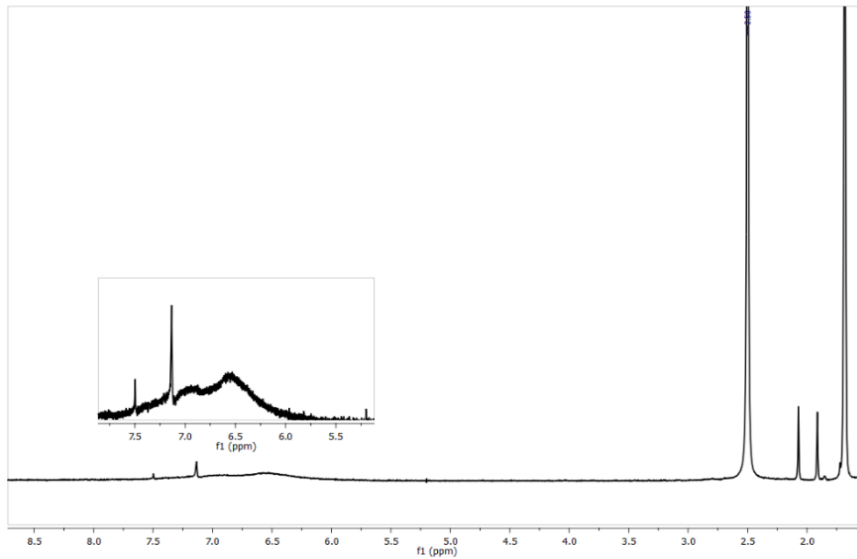
4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin Şekil 4.19’da yer alan MALDI-TOF MS spektrumu incelendiğinde yapının teorik olarak hesaplanan ve analiz sonucu bulunan moleküler iyon pikleri ile uyumlu olduğu görülüp yapının oluştuğu kanıtlanmıştır. Teorik olarak hesaplanan moleküler ağırlık 1233,4394 g/mol olarak bulunurken, Şekil 4.19’daki spektrumda moleküler iyon piki 1242,051 olarak bulunmuştur. Bu da yapıya güçlü iyonize edici olan MALDI-TOF MS analizi sırasında matriks içerisinde bulunan 9 adet H bağlandığı yorumu yapılarak açıklanmıştır.

MALDI-TOF MS (m/z): Hesaplanan:1233,4394, Bulunan: 1242,051 [M+9H]<sup>+</sup>.



**Şekil 4.19** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin MALDI-TOF MS analizi

Şekil 4.20'deki NMR spektrumu incelendiğinde 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğine ait aromatik piklerden kaynaklı oluşan 7,84-7,13 ppm arası Pc-Ar protonların geldiği tespit edilmiştir. Şekil 4.20'deki spektrumda Sub-Ar protonların ise 7,01-6,58 ppm arasında geldiği gözlemlenmiştir. 1,66 ppm'de oluşan pikin alifatik -CH<sub>3</sub> olduğu yorumlanmıştır. Bu değerlerin yapı ile uyumlu olduğu görülmüştür.

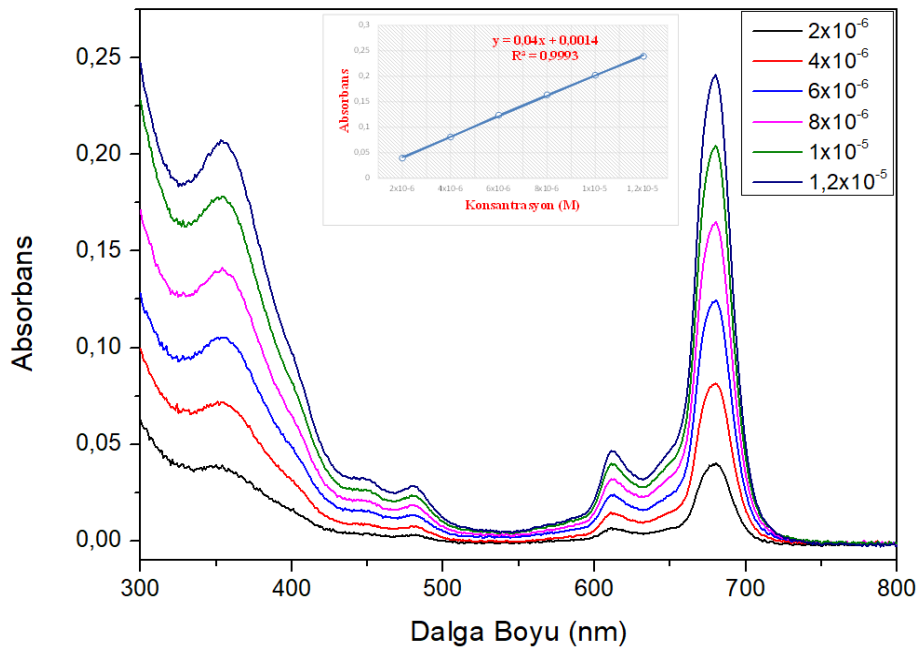


**Şekil 4.20** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR analizi

#### 4.3.2 Agregasyon Çalışmaları

Tablo 3.3 ve 3.4'te yer alan hesaplamalara göre artan konsantrasyonlarda 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyaninato bileşiğinin DMF ve DMSO çözücülerinde çözeltileri hazırlanmış ve UV-Vis ölçümleri alınarak agregasyon özellikleri yorumlanmıştır.

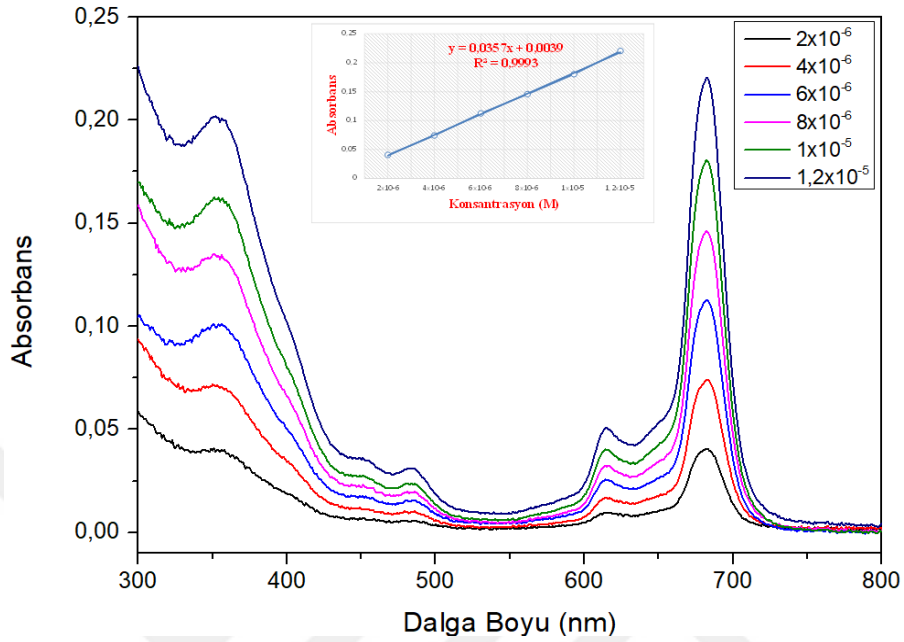
Şekil 4.21'de yer alan UV-Vis spektrumu incelendiğinde, ftalosiyanin bileşiğinin Q bandının absorbans değerinin, konsantrasyon ile doğru orantılı şekilde arttığı görülmüştür. Tüm çözeltilerin 678 nm'deki Q bandının absorbansına göre çizilen doğrusal grafik incelendiğinde  $R^2$  değerinin 1'e yakın olduğu görülmüştür. Bu da elde edilen 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyaninato bileşiğinin Lambert-Beer yasası ile uyumlu olduğunu ve DMF içerisinde elde edilen bileşiğin agregasyona uğramadığını göstermektedir.



**Şekil 4.21** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyaninato bileşiğinin DMF çözücüsüne ait agregasyon çalışması

Benzer şekilde DMSO çözücüsünde çalışması gerçekleştirilen 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyaninato bileşiğine ait spektrum Şekil 4.22'de yer almaktadır. 682 nm'de gelen Q bandının artan konsantrasyonla beraber daha yüksek absorbans değerine ulaştığı görülmüş ve Lambert-Beer yasasına uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Absorbansa göre konsantrasyon doğrusal grafiğinde  $R^2$  değerinin 1'e yakın olduğu hesaplanmıştır.

Bu veriler birlikte yorumlandığında 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO içerisinde agregasyona uğramadığı yorumu yapılmıştır.



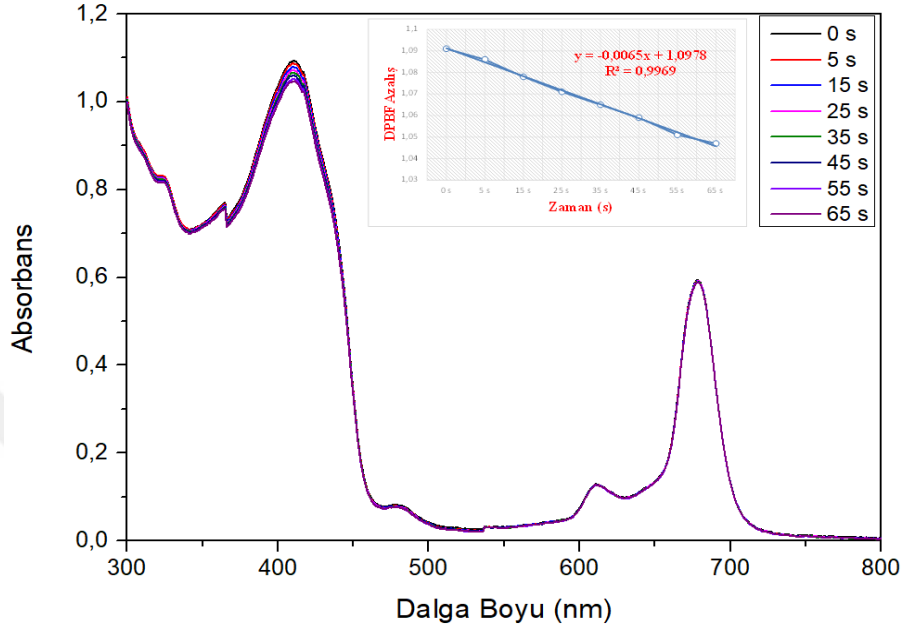
**Şekil 4.22** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsüne ait agregasyon çalışması

### 4.3.3 Fotokimyasal Çalışmalar

#### 4.3.3.1 Singlet oksijen üretim çalışmaları

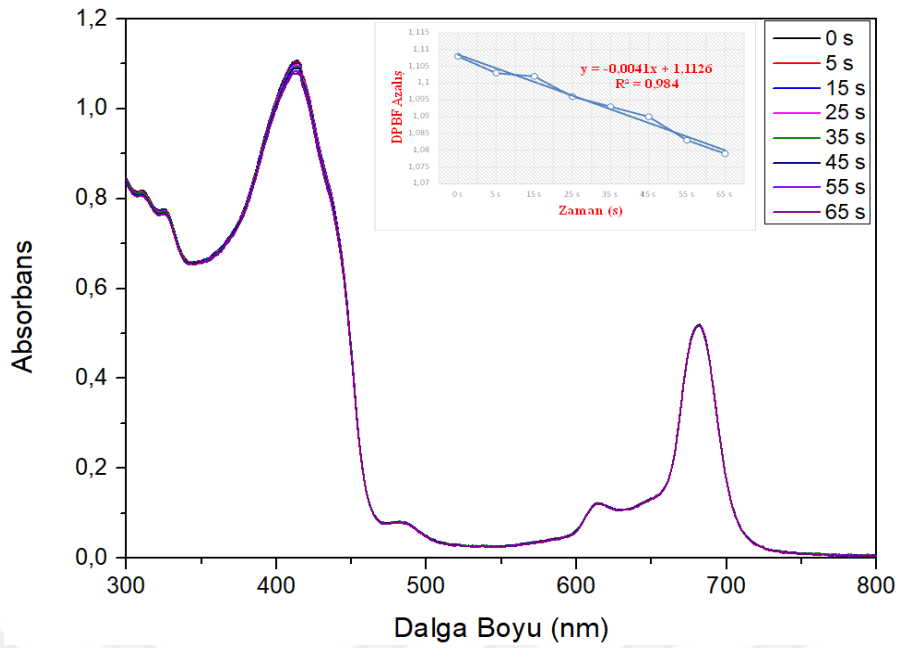
4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin PDT yönteminde fotosensitizer olarak kullanılabilirliği fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin araştırılması ile incelenmiştir. Öncelikle singlet oksijen üretme kapasitesi DMF çözücüsü içerisinde stok olarak hazırlanan 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiği ile DPBF çözeltileri kullanılarak tespit edilmiştir. Karanlık ortamda hazırlanan DPBF ve ftalosiyanimato stok çözeltilerinden hazırlanan karışım 65 saniye boyunca her 10 saniyede bir uygun filtreden geçen ışıqla etkileşime girdikten sonra UV-Vis ölçümleri alınmıştır. Bu analizler sonucunda oluşan UV-Vis spektrumları Şekil 4.23'te görülmektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde DPBF kaynaklı meydana gelen yaklaşık 414 nm'deki pikin ışıqla etkileşimi sonucu absorbans değerinin azaldığı görülmüş ve elde edilen 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin bileşiğinin DMF içerisinde singlet

oksijen ürettiği yorumu yapılmıştır. Formülde uygun değerler yerine konularak yapılan hesaplamalarda singlet oksijen üretim kapasitesi 0,40 olarak bulunmuştur. Bu değerin literatürde çalışılan diğer ftalosiyaninlerle uyumlu olduğu tespit edilmiştir [124].



**Şekil 4.23** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyaninato bileşiğinin DMF çözücüsündeki singlet oksijen üretim kapasitesi

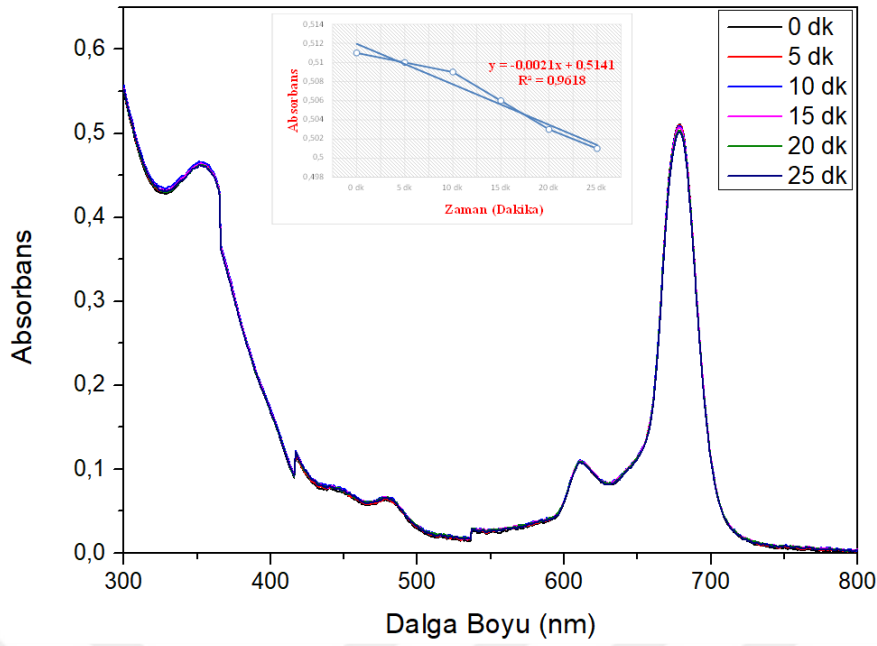
4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyaninato bileşiğinin DMSO çözücüsünde DMF ile benzer şekilde singlet oksijen üretim kapasitesi incelenmiştir. DMSO içerisinde hazırlanan stok ftalosiyanin çözeltisi ve DPBF çözeltileri karanlık ortamda karıştırıldıktan sonra Q bandına göre seçilen uygun dalga boyundaki filtreden geçirilen ışıkla 65 saniye boyunca etkileşime sokulmuştur. Bu etkileşimde her 10 saniyede bir UV-Vis ölçümleri alınmış ve Şekil 4.24'te yer alan spektrum elde edilmiştir. Bu spektrumda DPBF kullanımı kaynaklı oluşan yaklaşık 414 nm'deki absorbansın ışıkla etkileşimle düştüğü gözlemlenmiş ve ftalosiyanin yapısının DMSO içerisinde singlet oksijen ürettiği yorumlanmıştır. Formülde verilerin uygun şekilde kullanılması ile 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyaninato bileşiğinin DMSO çözücüsünde singlet oksijen üretim kapasite değeri 0,43 olarak hesaplanmıştır ve bu değerin literatürde yapılan diğer çalışmalarla benzer sonuçta olduğu görülmüştür [130].



**Şekil 4.24** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsündeki singlet oksijen üretim kapasitesi

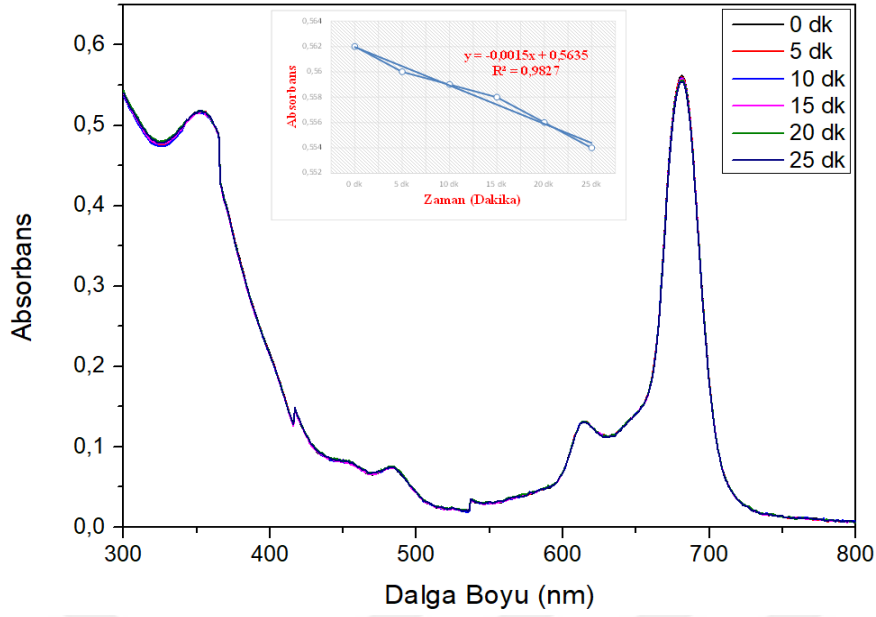
#### 4.3.3.2 Fotodegradasyon Çalışmaları

Ftalosiyanın bileşiğinin ışıqla olan etkileşimde yapısını koruması PDT tekniği için çok önemlidir. Bu çalışmada, karanlık ortamda DMF içerisinde hazırlanan stok ftalosiyanın çözeltisinin Q bandının dalga boyuna uygun yüksek voltajdaki ışıqla 25 dakika boyunca 5 dakika aralıklarla etkileşime girmesi sağlanmış ve her 5 dakikada UV-Vis ölçümü alınmıştır. Bu etkileşim sonunda 678 nm’de gelen Q bandında gözlemlenen azalma Şekil 4.25’te görülen spektrumla yorumlanmış ve Q bandının absorbans değerindeki azalışın düşük olduğu görülmüştür. 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin yapısını ışıqla karşı koruduğu görülmüş ve elde edilen verilerin formülde uygun şekilde kullanılmaları ile fotodegradasyon kuantum verimi  $3,58 \times 10^{-5}$  olarak literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu bir değerde bulunmuştur [131].



**Şekil 4.25** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsündeki fotodegradasyon çalışması

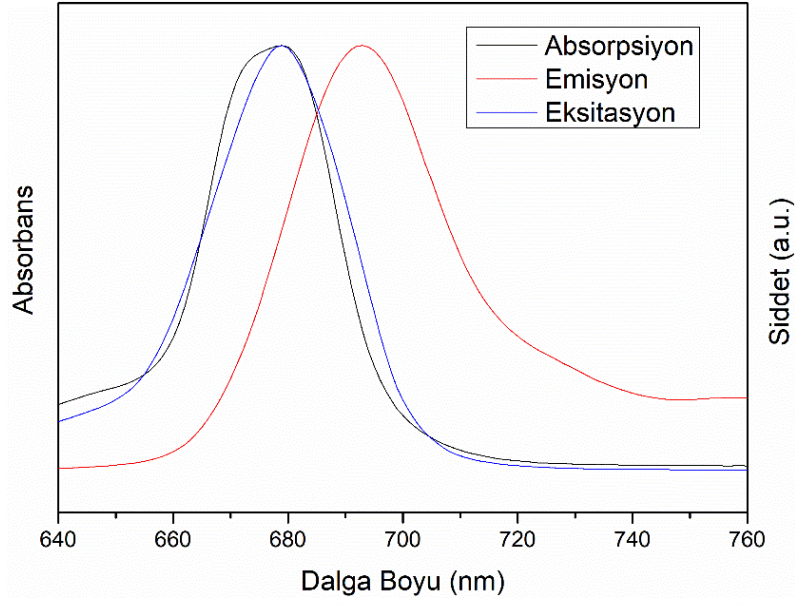
Benzer şekilde DMSO içerisinde fotodegradasyon özelliği incelenen 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğine ait spektrum Şekil 4.26'da görülmektedir. Bu şekil incelendiğinde ftalosiyanimato bileşiğine ait 682 nm'de meydana gelen pikte Q bandının absorban değerlerinde azalışın az olduğu görülmüş ve ışığa karşı DMSO içerisindeki 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin yapısının koruduğu yorumu yapılmıştır. Yapılan hesaplama göre fotodegradasyon kuantum verimi  $4,15 \times 10^{-5}$  olarak bulunmuş ve bu değer literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiştir [132].



**Şekil 4.26** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsündeki fotodegradasyon çalışması

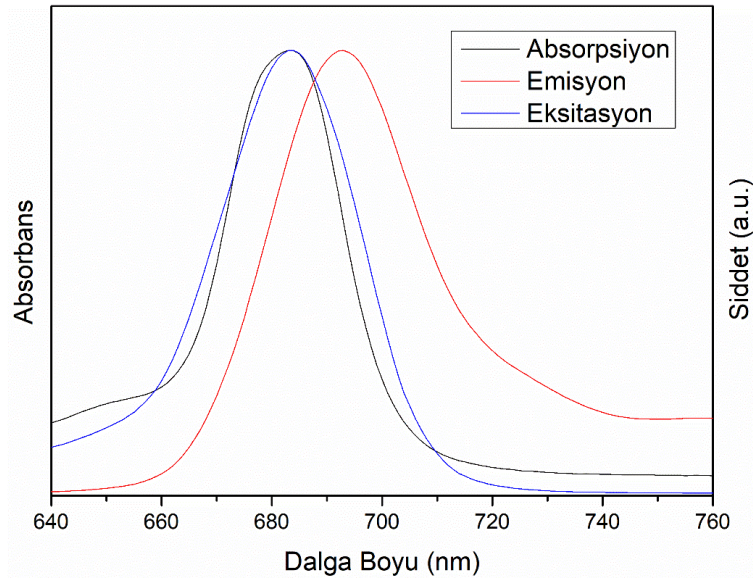
#### 4.3.4 Fotofiziksel Çalışmalar

4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsünde eksitasyon, absorpsiyon ve emisyon bandlarına ait fotofiziksel çalışmaları Şekil 4.27’de görülmektedir. Absorbans değeri 0,4’e ayarlanan DMF çözücüsündeki ftalosiyanın bileşiğinin ışıqla uyarılması sonucunda elde edilen emisyon ve eksitasyon spektrumları spektrumda incelenmiştir. Floresans kuantum verimi burada elde edilen verilere göre 0,25 olarak hesaplanmış ve bu değerin yapılan literatür çalışmaları ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [133].



**Şekil 4.27** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMF çözücüsündeki fotofiziksel çalışması

Benzer şekilde DMSO çözücüsünde de çalışılan ftalosiyanimato bileşiğine ait fotofiziksel çalışmaların spektrumları Şekil 4.28’de görülmektedir. Buradan elde edilen verilere göre yapılan hesaplama sonucunda 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsündeki floresans kuantum verimi 0,23 olarak hesaplanmıştır. Bu değer bu bileşiğin fotofiziksel özelliğinin literatürle uyumlu olduğunu göstermiştir [125].



**Şekil 4.28** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin DMSO çözücüsündeki fotofiziksel çalışması

Şekil 4.27 ve 4.28'deki spektrumlara göre elde edilen değerler Tablo 4.2'de yer almaktadır. Buna göre 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiği ışıqla uyarıldıktan sonra başlangıçtaki absorpsiyon spektrumu ile aynı dalga boyunda Q bandı değerine ulaşmaktadır. Yapının Q bandında ışıqla etkileştikten sonra uyarılmış hale geçmesine rağmen herhangi bir kayma gerçekleşmemiş ve ışıqla karşı ftalosiyanın yapısı korunmuştur. Işıqlı absorpladıktan sonra ftalosiyanın bileşiğinin temel halindeki absorpsiyon bandından, emisyon bandının çıkarılması ile Stokes kayması değeri tespit edilebilmiştir. Bu Q bandında meydana gelen kayma değerin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [132].

**Tablo 4.2** 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ftalosiyanimato bileşiğinin spektral değerleri

| Ftalosiyanın<br>Bileşiği | Q bandı<br>$\lambda_{\max}$ (nm) |      | Eksitasyon<br>$\lambda_{\text{Ex}}$ (nm) |      | Emisyon<br>$\lambda_{\text{Em}}$ (nm) |      | Stokes<br>kayması<br>$\Delta_{\text{Stokes}}$ (nm) |      |
|--------------------------|----------------------------------|------|------------------------------------------|------|---------------------------------------|------|----------------------------------------------------|------|
|                          | DMF                              | DMSO | DMF                                      | DMSO | DMF                                   | DMSO | DMF                                                | DMSO |
| <b>Mg(II) Pc</b>         | 678                              | 682  | 678                                      | 682  | 690                                   | 693  | 12                                                 | 11   |

Bu çalışmada, PDT tekniğinde kullanılabilecek yeni fotosensitizer ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiştir. Ftalosiyenin bileşiğinin çözünürlük özelliği ile fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin geliştirebilmek için literatürde daha önceden çalışması yapılmamış furan türevli ligand makro halkaya süstitüe grup olarak bağlanmıştır. Daha önceden literatürde ftalosiyenin sentezi için kullanılmayan bir bileşik olan 2-Asetil-7-hidroksibenzofuran ile 4-nitroftalonitril kullanılarak ftalosiyenin sentezlemek için kullanılacak yeni ftalonitril türevli ligand sentezlenmiştir. Bu ligandın yapısı FT-IR, MS,  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektral teknikleri ile aydınlatılmıştır. Karakterize edilen yeni furan türevli ftalonitril bileşiği magnezyum(II) ve çinko(II) metal tuzları ile klasik sentez yöntemi kullanılarak yeni metal ftalosiyenin bileşikleri elde edilmiştir. 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ve çinko(II) ftalosiyaninato bileşiklerinin yapısı FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve  $^1\text{H}$  NMR teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Karakterizasyon işlemlerinin ardından 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ve çinko(II) ftalosiyaninato bileşiklerinin çözünürlük özellikleri agregasyon çalışmalarında DMF ve DMSO çözücüleri içerisinde yorumlanmıştır. Agregasyon çalışmalarında elde edilen değerlerin Lambert-Beer yasasına uyumlu olduğu ve konsantrasyon artışı ile absorbans değerlerinin doğru orantılı şekilde arttığı görülmüştür.

Son olarak elde edilen bileşiklerin fotosensitizer bileşik olarak kullanılabilirliği karanlık ortamda ışıkla etkileşime giren 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-süstitüe magnezyum(II) ve çinko(II) ftalosiyaninato bileşiklerinin fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi ile yorumlanmıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen değerler Tablo 5.1’de görülmektedir. Elde edilen değerlere göre 2-Asetil-7-hidroksibenzofuran bileşiğinin süstitüent olarak kullanılması agregasyon, fotokimyasal ve fotofiziksel özellikler açısından bu alana katkı sağlamıştır. Bu değerlerin literatürde çalışması gerçekleştirilen diğer

fotosensitizer ftalosiyenin bileşikleri ile uyumlu olduğu görülmüş ve elde edilen bileşiklerin yapısını ışığa karşı korurken, singlet oksijen ürettiği tespit edilmiştir.

**Tablo 5.1** Ftalosiyenin bileşiklerinin DMF ve DMSO çözücülerinde fotokimyasal ve fotofiziksel analiz verileri

| <b>Ftalosiyenin</b>                | <b>Çözücü</b> | <b><math>\Phi_F</math></b> | <b><math>\Phi_\Delta</math></b> | <b><math>\Phi_d</math></b> |
|------------------------------------|---------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| <b>Zn(II) Pc</b>                   | DMF           | 0,21                       | 0,52                            | $2,15 \times 10^{-5}$      |
|                                    | DMSO          | 0,19                       | 0,56                            | $4,7 \times 10^{-5}$       |
| <b>Mg(II) Pc</b>                   | DMF           | 0,25                       | 0,40                            | $3,58 \times 10^{-5}$      |
|                                    | DMSO          | 0,23                       | 0,43                            | $4,15 \times 10^{-5}$      |
| <b>Sübstitüe olmayan Zn(II) Pc</b> | DMSO          | 0,30                       | 0,41                            | $0,9 \times 10^{-5}$       |

Çalışma boyunca elde edilen tüm veriler bir arada incelendiğinde sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen yeni furan sübstitüe ftalonitril ligandı ve çinko(II) ve magnezyum(II) ftalosiyenin bileşikleri literatüre kazandırılmıştır. Bu yeni bileşiklerin PDT tekniğinde fotosensitizer ajan olarak kullanılabilirliği fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümler dahilinde incelenmiştir. Burada elde edilen verilerin literatürde PDT tekniği için çalışılan diğer ftalosiyeninlerle benzer sonuçlar sergilediği görülüp, 4-[(2-asetil-1-benzofuran-7-il)oksi] tetra-sübstitüe magnezyum(II) ve çinko(II) ftalosiyeninato bileşiklerinin PDT tekniğinde fotosensitizer bileşen olarak umut vaad eden bileşikler olduğu yorumlanmıştır.

## KAYNAKÇA

- [1] G. A. Lawrance, Introduction to Coordination Chemistry, John Wiley & Sons, 2010.
- [2] W. B. Jensen, “The Lewis acid-base definitions: a status report”, Chemical Reviews, vol. 78, no. 1, pp. 1-22, 1978.
- [3] D. W. Smith, “Valence, Covalence, Hypervalence, Oxidation State, and Coordination Number”, Journal of Chemical Education, vol. 82, no. 8, p. 1202, 2005.
- [4] C. İlgün, “Yeni Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Okta-Karboksilik Asid Süstitüe Ftalosiyanınların Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 2021.
- [5] G. B. Kauffman and J. Halpern, “Coordination compound | definition, examples, & facts,” Encyclopædia Britannica. 2019. Online: <https://www.britannica.com/science/coordination-compound>.
- [6] J. J. Christensen, D. J. Eatough and R. M. Izatt, “The Synthesis and Ion Bindings of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds”, Chemical Reviews, vol. 74, no. 3, pp. 351-384, 1974.
- [7] L. F. Lindoy, “Transition metal complexes of synthetic macrocyclic ligands”, Chemical Society reviews, vol. 4, no. 3, p. 421, 1975.
- [8] W. W. Brandt, F. P. Dwyer and E. D. Gyrfas, “Chelate Complexes of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds”, Chemical Reviews, vol. 54, no. 6, pp. 959-1017, 1954.
- [9] Phthalocyanine, “Wikipedia”, 19 Ekim 2021. <https://en.wikipedia.org/wiki/Phthalocyanine>.
- [10] V. N. Nemykin and E. A. Lukyanets, “Synthesis of substituted phthalocyanines”, Arkivoc, vol. 2010, no. 1, p. 136–208, 2010.
- [11] E. Güzel, N. Şaki, M. Akın, M. Nebioğlu, İ. Şişman, A. Erdoğan and M. B. Koçak, “Zinc and chloroindium complexes of furan-2-ylmethoxy substituted phthalocyanines: Preparation and investigation of aggregation, singlet oxygen generation, antioxidant and antimicrobial properties”, Synthetic Metals, vol. 245, pp. 127-134, 2018.
- [12] H. Khanam and Shamsuzzaman, “Bioactive Benzofuran derivatives: A review” European Journal of Medicinal Chemistry, vol. 97, no. 5, pp. 483-504, 2015.

- [13] M. N. Yaraşır, M. Kandaz, O. Güney and B. Salih, “Synthesis and photophysical properties of metallophthalocyanines substituted with a benzofuran based fluoroprobe” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 93, pp. 379-383, 2012.
- [14] R. A. Shoukat Ali, J. Keshavayya, A. S. Jagadisha , S. D. Umesha, K. N. Gujjar, S. A. Narasimha, D. G. Prasanna and E. Nagaraja, “DC electrical conductivity studies of tetra 2-(furan-2-yl)-1,3,4-oxadiazole substituted metal (II) phthalocyanines”, *Materials Today: Proceedings*, vol. 49, pp. 644-649, 2022.
- [15] H. Karaca, “Catalytic Oxidation of 2-Mercaptoethanol by Cobalt(II)phthalocyanines Bearing Chalcone with Furan and Thiophene”, *Sakarya University Journal of Science*, vol. 22, no. 6, pp. 1699-1703, 2018.
- [16] A. Braun and J. Tcherniac, “Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid”, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 40, no. 2, p. 2709–2714, 1907.
- [17] H. d. Diesbach and E. v. d. Weid, “Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine”, *Helvetica Chimica Acta*, vol. 10, no. 1, pp. 886-888, 1927.
- [18] S. Q. Lomax, “Phthalocyanine and quinacridone pigments: their history, properties and use”, *Studies in Conservation*, vol. 50, no. 1, pp. 19-29, 2005.
- [19] P. Gregory, “Industrial applications of phthalocyanines”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 4, no. 4, pp. 432-437, 2000.
- [20] Ö. Koyun, “Asetilen Grubu İçeren Yeni Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*, 2013.
- [21] C. Defeyt, P. Vandenabeele, B. Gilbert, J. V. Pevenage, R. Cloots and D. Strivay, “Contribution to the identification of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\epsilon$ -copper phthalocyanine blue pigments in modern artists' paints by X-ray powder diffraction, attenuated total reflectance micro-fourier transform infrared spectroscopy and micro-Raman spectroscopy”, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, no. 11, pp. 1772-1780, 2012.
- [22] J. M. Robertson, “An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds”, pp. 615-621, 1935.
- [23] G. Löbber, “Phthalocyanines”, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.

- [24] S. Demir, “Yeni Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninler”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2020.
- [25] S. Gökçe, “Metalli ve Metalsiz Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt(II) Ftalosiyenin Siklohegzen Oksidasyonu Üzerine Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
- [26] D. Dini and M. Hanack, “Physical Properties of Phthalocyanine-Based Materials”, The Porphyrin Handbook, vol. 17, no. 107, pp. 1-36, 2003.
- [27] H. Lu and N. Kobayashi, “Optically Active Porphyrin and Phthalocyanine Systems”, Chemical Reviews, vol. 116, no. 10, pp. 6184-6261, 2016.
- [28] M. A. Dahlen, “The Phthalocyanines A New Class of Synthetic Pigments and Dyes”, Industrial & Engineering Chemistry, vol. 31, no. 7, p. 839–847, 1939.
- [29] F. H. Moser and A. L. Thomas, “Phthalocyanine compounds”, Journal of chemical education, vol. 41, no. 5, p. 245, 1964.
- [30] A. K. Altunbaş, “Periferal konumda oksa-aza grubu taşıyan metalli ftalosiyenin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 2012.
- [31] J. M. Gottfried, “Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines”, vol. 70, no. 3, pp. 259-379, 2015.
- [32] D. G. Solğun, “Yeni Ftalosiyenin Komplekslerinin Sentezi ve Boyaya Duyarlı Güneş Pilleri İçin Uygunluğunun İncelenmesi”, Doktora Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2020.
- [33] H. Yalçınkaya, “Tiyofen grupları içeren ftalosiyeninlerin sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [34] T. Nyokong, “Electronic Spectral and Electrochemical Behavior of Near Infrared Absorbing Metallophthalocyanines”, Functional Phthalocyanine Molecular Materials, vol. 135, pp. 45-87, 2009.
- [35] Z. Ö. Yılmaz, “4-(tertbutil)fenoksi gruplu ftalosiyeninlerin sentezleri ve fotofiziksel/fotokimyasal özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2019.
- [36] D. Kulaç, “4-nitrokatekol’den çıkarak yeni tip metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin sentez ve özelliklerinin tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.

- [37] E. Hamuryudan, “Diaza-dioxa substitue ftalosiyenin, oksim ve kompleksleri”, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
- [38] K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guillard, The porphyrin handbook. Vol. 17:Phthalocyanines : properties and materials., 2003.
- [39] D. Wöhrle, G. Meyer, and B. Wahl, “Polymere phthalocyanine und ihre vorstufen, 1. Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1,2,4,5-tetracyanbenzol”, Die makromolekulare Chemie, vol. 181, no. 10, p. 2127–2135, 1980.
- [40] Ö. Yavuz, “Unprecented octahedral crystal structure of one dimensional coordination polymer crown fused zinc-phthalocyanine and its trace amount Be<sup>2+</sup> detection by double channel sensor”, Master Science Thesis, Istanbul Technical University, Graduate School of Science Engineering and Technology, İstanbul, 2018.
- [41] A. B. Ergün, “Ftalosiyeninlerin fotokatalitik uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2019.
- [42] E. T. Saka, S. Uzun, and Y. Çağlar “Synthesis, structural characterization, catalytic activity on aerobic oxidation of novel Co(II) and Fe(II) phthalocyanines and computational studies of 4-[2-(2,3-dichlorophenoxy)ethoxy]phthalonitrile”, Journal of Organometallic Chemistry, vol. 810, pp. 25-32, 2016.
- [43] C. Çiçek, “2-hidroksi-4-metoksibenzofenon grubu içeren metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Samsun, 2020.
- [44] R. B. Freas and J. E. Campana, “Fast atom bombardment mass spectrometry of phthalocyanines”, Inorganic Chemistry, vol. 23, no. 26, pp. 4654-4658, 1984.
- [45] A. Cankardaş, “Klik reaksiyonu ile bağlanmış morfolin grupları taşıyan suda çözünebilir çinko ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 2022.
- [46] S. Sağlam, “Yeni tip triazol içeren ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2020.
- [47] L. E. Sutton and M. E. Kenney, “Infrared and nuclear magnetic resonance studies of some tin phthalocyanines and hemiporphyrazines”, Inorganic Chemistry, vol. 6, no. 10, pp. 1869-1872, 1967.

- [48] J. Ranta, T. Kumpulainen, H. Lemmetyinen and A. Efimov, "Synthesis and Characterization of Monoisomeric 1,8,15,22-Substituted (A3B and A2B2) Phthalocyanines and Phthalocyanine–Fullerene Dyads," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 75, no. 15, pp. 5178-5194, 2010.
- [49] N.Özgür, "Alkil Zincirleri ile Süstitüe Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
- [50] W. Chidawanyika, "Photophysiochemical Studies of D10 Metallophthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles", Doctoral thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2010.
- [51] H. T. Akçay, "Trifenil imidazol grubu taşıyan yeni periferel tip ftalosiyaninlerin sentezi karakterizasyonu ve spektroskopik incelenmesi", Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.
- [52] F. Dumoulin, M. Durmuş , V. Ahsen and T. Nyokong, "Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs", *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, no. 23-24, p. 2792–2847, 2010.
- [53] O.E. Sielcken, V. Tilborg, M.F.M. Roks, R. Hendriks, W. Drenth, and Roeland, "Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits", vol. 109, no. 14, pp. 4261-4265, 1987.
- [54] G. Sarkı, "Metalsiz ve Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt (II) Ftalosiyaninin Benzil Alkol Oksidasyonu Üzerine Katalitik Etkilerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2014.
- [55] F. Ghani, J. Kristen, and H. Riegler, "Solubility Properties of Unsubstituted Metal Phthalocyanines in Different Types of Solvents", *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 57, no. 2, pp. 439-449, 2012.
- [56] Z. Bıyıklıoğlu, H. Kantekin and İ. Acar, "The synthesis and characterization of new organosoluble long chain-substituted metal-free and metallophthalocyanines by microwave irradiation", *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 11, no. 12, pp. 1448-1451, 2008.
- [57] G. Ö. Artuç, A. Altındal, B. Bilgin Eran and M. Bulut, "Synthesis, characterization and ethanol sensing properties of peripheral and non-peripheral tetrakis-(3,6-dihexyl-7-oxy-4-methylcoumarin)substituted zinc(II), cobalt(II), and copper(II) phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, vol. 171, 2019.

- [58] B. Hikmetumut, “Suda çözünür kuaterner amin türevli tetra süstitüe metalli ftalosiyeninlerin sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017.
- [59] B. Koyuncu, “2-bromo-4,5-dimetoksibenziloksi süstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırklareli, 2018.
- [60] T. Furuyama, Y. Ogura, K. Yoza and N. Kobayashi, “Superazaporphyrins: Meso-Pentaazapentaphyrins and One of Their Low-Symmetry Derivatives,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 44, pp. 11110-11114, 2012.
- [61] C. G. Claessens, D. Gonzalez-Rodriguez, and T. Torres, “Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds Synthesis, Reactivity, and Physical Properties”, *Chemical Reviews*, vol. 102, no. 3, pp. 835-854, 2002.
- [62] A. Y. Tolbin and L. G. Tomilova, “Subphthalocyanines and their analogues: methods for the synthesis and structure modification”, *Russian chemical reviews*, vol. 80, no. 6, pp. 531-551, 2011.
- [63] C. Huang, K. Wang, J. Sun ve J. Jiang, “Planar Binuclear Phthalocyanine-Containing Sandwich-Type Rare-Earth Complexes: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and NLO Properties”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2014, no. 9, pp. 1546-1551, 2014.
- [64] A. D. Cian, M. Moussavi, J. Fischer and R. Weiss, “Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of lutetium(III) phthalocyanine derivatives:  $\text{LuPc}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $[\text{LuPc}(\text{Oac})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ”, *Inorganic chemistry*, vol. 24, no. 20, pp. 3162-3167, 1985.
- [65] S. Saruhan, “Sülfonik asit türevli suda çözünür yeni ftalosiyeninler”, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çanakkale, 2023
- [66] E. T. Saka, “Periferal tetra süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi, karakterizasyonu ve kobalt ftalosiyeninlerin siklohegzen oksidasyonu üzerine katalitik etkinlerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.
- [67] A. Yıldırım, “Sitozin Türevi İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2023.
- [68] D. Wöhrle, R. Benders, O. Suvorova, G. Schnurpfeil, N. Trombach and T. Bogdahn-Rai, “Syntheses of structurally uniform polymeric

- phthalocyanines”, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, vol. 4, no. 5, pp. 491-497, 2000.
- [69] T. Potlog, I. Lungu, P. Tiuleanu and S. Robu, “Photophysical Properties of Linked Zinc Phthalocyanine to Acryloyl Chloride:N-vinylpyrrolidone Copolymer,” Polymers”, Polymers, vol. 13, no. 24, p. 4428, 2021.
- [70] Y. Mercan, “Sikloheksen halkası içeren metalli ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonları”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2017.
- [71] A. Wang, L. Long, and C. Zhang, “Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: a brief overview”, Tetrahedron, vol. 68, no. 11, pp. 2433-2451, 2012.
- [72] N. Aslan, “Simetrik Olmayan Oksotitanyum Ftalosiyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotovoltaik Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 2022.
- [73] C. Durmuş, “4-(4-(2-Fenilpropan-2-il)Fenoksi) Substituentli Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2017.
- [74] M. S. Ağırtaş, “Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butyl substituents”, Dyes and Pigments, vol. 79, no. 3, pp. 247-251, 2008.
- [75] S. Gördük, “Yeni Ftalosiyanin Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
- [76] F.H. Moser and A.L. Thomas, The Phthalocyanines: Properties, Florida: CRC Press, 1983.
- [77] D. Villemin, M. Hammadi, M. Hachemi, and N. Bar, “Applications of Microwave in Organic Synthesis: An Improved One-step Synthesis of Metallophthalocyanines and a New Modified Microwave Oven for Dry Reactions”, Molecules, vol. 6, no. 10, pp. 831-844, 2001.
- [78] E. Özkan Garip, “Azo grupları ile modifiye edilmiş ftalosiyaninlerin sentezi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2020.
- [79] M. B. Kılıçaslan, “Karışık donörlü makrosiklik substitue grup içeren yeni ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
- [80] E. Korkmaz, “Simetrik ve push pull tipi asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi ve nonlinear optik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2019.

- [81] S. Gördük, “Yeni ftalosiyanın-TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik uygulamaları”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017.
- [82] N. B. McKeown, Phthalocyanine materials : synthesis, structure, and function, Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [83] N. B. McKeown, I. Chambrier and M. J. Cook, “Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines”, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, vol. 4, pp. 1169-1177, 1990.
- [84] M. Brewis, G. J. Clarkson, P. Humberstone, Saad Makhseed and N. B. McKeown, “The Synthesis of Some Phthalocyanines and Naphthalocyanines Derived from Sterically Hindered Phenols”, Chemistry–A European Journal, vol. 4, no. 9, pp. 1633-1640, 1998.
- [85] S. Chauhan, S. Agarwal, and P. Kumari, “Synthesis of Metal-Free Phthalocyanines in Functionalized Ammonium Ionic Liquids”, Synthetic communications, vol. 37, no. 17, pp. 2917-2925, 2007.
- [86] J. D. Thompson, K. Murata, D.C. Miller, J.L. Stanton, W.E. Broderick, B.M. Hoffman and J.A. Ibers, “Synthesis of high-purity phthalocyanines (pc): high intrinsic conductivities in the molecular conductors H<sub>2</sub>(pc)I and Ni(pc)I”, Inorganic Chemistry, vol. 32, no. 16, pp. 3546-3553, 1993.
- [87] N. Kocağa, “Yeni Tip Metalli Ftalosiyanınların Sentezi, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2020.
- [88] T. Fukuda, T. Ishiguro and N. Kobayashi, “Non-planar phthalocyanines with Q-bands beyond 800 nm”, Tetrahedron letters, vol. 46, no. 16, pp. 2907-2909, 2005.
- [89] B. B. Topuz, G. Gündüz, B. Mavis and Ü. Çolak, “Synthesis and characterization of copper phthalocyanine and tetracarboxamide copper phthalocyanine deposited mica-titania pigments”, Dyes and Pigments, vol. 96, no. 1, pp. 31-37, 2013.
- [90] C. E. Dent and R. P. Linstead, “215. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines”, Journal of the Chemical Society (Resumed), p. 1027, 1934.
- [91] B. I. Kharisov, U. Ortiz Méndez, J. L. Almaraz Garza and J. R. Almaguer Rodríguez, “Synthesis of non-substituted phthalocyanines by standard and non-standard techniques. Influence of solvent nature in phthalocyanine

- preparation at low temperature by UV-treatment of the reaction system'', New Journal of Chemistry, vol. 29, no. 5, pp. 686-692, 2005.
- [92] Burcu Bağdır, "Yeni Ftalosiyanin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [93] Ç. Yağcı, "Monomerik ve polimerik birimler içeren yeni ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu", Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2017.
- [94] D. P. Bonderman, E. D. Cater and W. E. Bennett "Vapor pressures, mass spectra, magnetic susceptibilities, and thermodynamics of some phthalocyanine compounds", Journal of chemical & engineering data, vol. 15, no. 3, pp. 396-400, 1970.
- [95] G. T. Byrne, R. P. Linstead and A. R. Lowe, "213. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide", Journal of the Chemical Society (Resumed), p. 1017, 1934.
- [96] A. Kempa and J. Dobrowolski, "Palladium phthalocyanine and its polymorphic forms", Canadian journal of chemistry, vol. 66, no. 10, pp. 2553-2555, 1988.
- [97] C. C. Leznoff, S. M. Marcuccio, S. D. Greenberg, A. Lever and K. B. Tomer, "Metallophthalocyanine dimers incorporating five-atom covalent bridges", Canadian Journal of Chemistry, vol. 63, no. 3, pp. 623-631, 1985.
- [98] M. Nakşi, "8-Kinolinoksi Sübstitüentli Ftalosiyaninlerin Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004.
- [99] A. A. Esenpınar, M. Durmuş and M. Bulut, "Tetra-3-[(2-diethylamino)ethyl]-7-oxo-4-methylcoumarin-substituted zinc phthalocyanines: Synthesis, characterization and aggregation effects on photophysical/photochemical properties", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, cilt 213, no. 2-3, pp. 171-179, 2010.
- [100] K. S. Lokesh and A. Adriaens, "Synthesis and characterization of tetra-substituted palladium phthalocyanine complexes", Dyes and pigments, vol. 96, no. 1, pp. 269-277, 2013.
- [101] C. Rager, G. Schmid, and M. Hanack, "Influence of Substituents, Reaction Conditions and Central Metals on the Isomer Distributions of 1(4)-Tetrasubstituted Phthalocyanines", Chemistry – A European Journal, vol. 5, no. 1, pp. 280-288, 1999.

- [102] P. Buyuk, “A3B Tipi Yeni Asimetrik Ftalosiyanimler”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2016.
- [103] M. Özil and M. Canpolat, “Solvent-free synthesis of novel phthalocyanines containing triazole derivatives under microwave irradiation”, *Polyhedron*, vol. 51, pp. 82-89, 2013.
- [104] R. S. Varma, “Solvent-free organic syntheses on mineral supports using microwave irradiation,” *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 1, no. 2, pp. 132-147, 1999.
- [105] D. Nabiev and K. Turaev “Study of Synthesis and Pigment Characteristics of the Composition of Copper Phthalocyanine with Terephthalic Acid”, *International Journal of Engineering Trends and Technology*, vol. 70, no. 8, pp. 1-9, 2022.
- [106] T. L. Dawson, “It must be green: meeting society’s environmental concerns”, *Coloration Technology*, vol. 124, no. 2, pp. 67-78, 2008.
- [107] R. R. Mather, “The Effect of Crystal Properties on the Manufacture and Application Performance of Copper Phthalocyanine Pigments”, *Journal of porphyrins and phthalocyanines*, vol. 3, no. 7, pp. 643-646, 1999.
- [108] Z. Huang, “A Review of Progress in Clinical Photodynamic Therapy”, *Technology in Cancer Research & Treatment*, vol. 4, no. 3, pp. 283-293, 2005.
- [109] J. H. Correia, J. A. Rodrigues, S. Pimenta, T. Dong, and Z. Yang, “Photodynamic Therapy Review: Principles, Photosensitizers, Applications, and Future Directions”, *Pharmaceutics*, vol. 13, no. 9, p. 1332, 2021.
- [110] S. S. Erdem, V. A. Obeidin, R. E. Parlar ve U. Şahin, “Over Kanserine Yönelik Fotodinamik Terapi Temelli Kombinasyon Terapi Uygulaması”, *Zeynep Kamil Tıp Bülteni*, cilt 49, no. 1, pp. 36-43, 2018.
- [111] C. S. Foote, “Mechanisms of Photosensitized Oxidation”, *Science*, vol. 162, no. 3857, pp. 963-970, 1968.
- [112] R. Bonnett, “Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy”, *Chemical Society Reviews*, vol. 24, no. 1, pp. 19-33, 1995.
- [113] E. Ç. Kaya, “Yeni ftalosiyanim bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve fotodinamik terapi, ince film özelliklerinin incelenmesi”, *Doktora Tezi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.

- [114] K. Tabata, K. Fukushima, K. Oda and I. Okura, “Selective aggregation of zinc phthalocyanines in the skin”, *Journal of porphyrins and phthalocyanines*, vol. 4, no. 3, pp. 278-284, 2000.
- [115] S. Eken Korkut, “Yeni tip ftalosiyeninlerin sentezi”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
- [116] Ö. İpsiz, “Simetrik ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014.
- [117] F. Kalkan, “İmidazol türevi alfa substitüe yeni tip ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2021.
- [118] M. Emmelius, G. Pawlowski and H. W. Vollmann, “Materials for Optical Data Storage”, *Angewandte Chemie*, vol. 28, no. 11, pp. 1445-1471, 1989.
- [119] M. Moussavi, A. De Cian, J. Fischer and R. Weiss, “Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine”, *Inorganic chemistry*, vol. 27, no. 7, pp. 1287-1291, 1988.
- [120] H. Pekbelgin Karaoğlu, “Dietilaminofenoksi Grupları İçeren Oktasüstitüe Ftalosiyeninler”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
- [121] S. Mukhopadhyay and C. A. Hogarth, “Gas sensing properties of phthalocyanine langmuir-blodgett films”, *Advanced Materials*, vol. 6, no. 2, pp. 162-164, 1994.
- [122] M. D. Maree, T. Nyokong, K. Suhling and D. Phillips, “Effects of axial ligands on the photophysical properties of silicon octaphenoxyphtalocyanine”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 6, no. 6, pp. 373-376, 2002.
- [123] E. Güzel, A. Günsel, B. Tüzün, G. Yaşa Atmaca, A. Bilgiçli, A. Turgut, A. Erdoğan and M. N. Yaraşır. “Synthesis of tetra-substituted metallophthalocyanines: Spectral, structural, computational studies and investigation of their photophysical and photochemical properties”, *Polyhedron*, vol. 158, pp. 316-324, 2019.
- [124] S. Gördük, “Octa-substituted metallophthalocyanines bearing (2,3-dihydrobenzo-1,4-benzodioxin-2-yl)methoxy and chloro groups: Synthesis, characterization and photophysicochemical studies”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 24, no. 4, pp. 548-562, 2020.

- [125] S. Gördük, “Highly soluble HOPEMP-functionalized phthalocyanines for photodynamic activity: Photophysical, photochemical and aggregation properties”, *Journal of Molecular Structure*, vol.1217, no. 128478, 2020.
- [126] S. Gördük, “Ferulic Acid Substituted Zn(II) Phthalocyanine: Synthesis, Characterization and Investigation of Photophysical and Photochemical Properties”, *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, vol. 5, no. 2, pp. 903-918, 2018.
- [127] M. Çamur , M. Durmuş and M. Bulut, “Synthesis, characterization and comparative studies on the photophysical and photochemical properties of metal-free and zinc(II) phthalocyanines with phenyloxyacetic acid functionalities”, *Polyhedron*, vol. 30, no. 12, pp. 1935-1944, 2011.
- [128] M. Göksel, M. Durmuş ve D. Atilla, “A comparative study on photophysical and photochemical properties of zinc phthalocyanines with different molecular symmetries”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 16, no. 07n08, pp. 895-906, 2012.
- [129] Z. Iqbal, N.Masilela, T. Nyokong, A. Lyubimtsev, M. Hanack and T. Ziegler, “Spectral, photophysical and photochemical properties of tetra- and octaglycosylated zinc phthalocyanines”, *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 11, 679-686, 2012.
- [130] H. Yalazan, M. Köç, S. Fandaklı, A. Nas, M. Durmuş and H. Kantekin, “Synthesis, characterization, and photochemical properties of novel peripherally and non-peripherally tetra substituted zinc(II) and magnesium(II) phthalocyanines containing 4-(1,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-3-yl)phenol units”, *Polyhedron*, cilt 170, no. 15, pp. 576-583, 2019.
- [131] Ö. Tayfuroğlu, F. Aytan Kılıçarslan, G. Yaşa Atmaca and A. Erdoğan, “Synthesis, characterization of new phthalocyanines and investigation of photophysical, photochemical properties and theoretical studies”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 22, no. 01n03, pp. 250-265, 2018.
- [132] M. Canlıca and T. Nyokong , “Synthesis and photophysical properties of metal free, titanium, magnesium and zinc phthalocyanines substituted with a single carboxyl and hexylthio groups”, *Polyhedron*, vol. 30, no. 12, pp. 1975-1981, 2011.
- [133] M. Pişkin , Ö. F. Öztürk and Z. Odabaş, “Synthesis, spectroscopy, and photophysical properties of newly magnesium (II) phthalocyanine”, *MANAS Journal of Engineering*, vol. 9, pp. 58-64, 2021.

## TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

---

### Konferans Bildirileri

1. G.Özçelik and S.Gördük, “Synthesis, Characterization and Investigation of Photochemical and Photophysical Properties of Zinc(II) Phthalocyanine”, 10<sup>th</sup> International Congress on Fundamental and Applied Sciences-ICFAS 2023, Istanbul, 2023.
2. G.Özçelik, Y.Penlik ve S.Gördük, “Magnezyum(II) Ftalosiyanın Bileşiğinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokimyasal ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, IX. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Ankara, 2024.

### Projeler

1. G.Özçelik ve S.Gördük, “Yeni Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü, Proje No: FYL-2022-4826.