

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ SCHIFF BAZI SÜBSTİTÜE SİLİKON FTALOSİYANİN
SENTEZİ

Seda ÜNLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

Danışman

Doç. Dr. Fikriye TÜNCEL ELMALI

Temmuz, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ SCHIFF BAZI SÜBSTİTÜE SİLİKON FTALOSİYANİN SENTEZİ

Seda ÜNLÜ tarafından hazırlanan tez çalışması 21.07.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Fikriye TÜNCEL ELMALI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Fikriye TÜNCEL ELMALI, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Göknur YAŞA ATMACA, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üye. Elif ÖZDEMİR, Üye
İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Fikriye TÜNCEL ELMALI sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Yeni Schiff Bazı Sübstitüe Silikon Ftalosiyenin Sentezi 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.

Seda ÜNLÜ

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2021-4115 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisini ve tecrübesini esirgemeyen, her konuda desteğini hissettiren, akademik yolculuğumda beni cesaretlendirip bana güven veren, öğrencisi olmaktan büyük gurur ve mutluluk duyduğum çok değerli danışmanım Doç. Dr. Fikriye TÜNCEL ELMALI'ya,

Her zaman bana güvenen ve beni destekleyen sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Seda ÜNLÜ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	1
1.3 Hipotez.....	1
1.4 Schiff Bazları.....	2
1.4.1 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması.....	3
1.4.2 Schiff Bazlarının Sentezi.....	4
1.4.3 Schiff Bazlarının Özellikleri.....	6
1.4.4 Schiff Bazlarının Kullanım Alanları.....	8
1.5 Ftalosiyantinler.....	10
1.5.1 Ftalosiyantinlerin Sentezi.....	14
1.5.2 Ftalosiyantinlerin Özellikleri.....	17
1.5.3 Ftalosiyantinlerin Uygulama Alanları.....	21
1.6 2010 Yılından İtibaren Silikon (IV) Ftalosiyantin ile Yapılmış Çalışmalara Örnekler.....	24
2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	36
2.2 Kullanılan Cihazlar.....	36

2.3	Sentez.....	36
2.3.1	4-[(E)-(piridin-3-ilimino)metil]fenol Sentezi (S1).....	36
2.3.2	4-[(E)-(kinolin-3-ilimino)metil]fenol Sentezi (S2).....	37
2.3.3	4-{(E)-[(piridin-3-ilmetil)imino]metil}fenol Sentezi (S3).....	38
2.3.4	4-[(E)-(1,10-fenantrolin-5-ilimino)metil]fenol Sentezi (S4).....	38
2.3.5	S1 Ligand Sübstitüe Silikon (IV) Ftalosiyanin Sentezi (S1-S).....	39
2.3.6	S2 Ligand Sübstitüe Silikon (IV) Ftalosiyanin Sentezi (S2-S).....	40
2.3.7	S3 Ligand Sübstitüe Silikon (IV) Ftalosiyanin Sentezi (S3-S).....	41
2.3.8	S4 Ligand Sübstitüe Silikon (IV) Ftalosiyanin Sentezi (S4-S).....	42
3	SONUÇ VE ÖNERİLER	44
3.1	Ligandların Karakterizasyonu.....	44
3.1.1	S1 Ligandının Karakterizasyonu.....	44
3.1.2	S2 Ligandının Karakterizasyonu.....	50
3.1.3	S3 Ligandının Karakterizasyonu.....	55
3.1.4	S4 Ligandının Karakterizasyonu.....	60
3.2	Silikon Ftalosiyaninlerin Karakterizasyonu.....	65
3.2.1	S1 Ligand Sübstitüe Silikon (IV) Ftalosiyanin (S1-S)'in Karakterizasyonu.....	65
3.2.2	S2 Ligand Sübstitüe Silikon (IV) Ftalosiyanin (S2-S)'in Karakterizasyonu	69
3.2.3	S3 Ligand Sübstitüe Silikon (IV) Ftalosiyanin (S3-S)'in Karakterizasyonu.....	73
3.2.4	S4 Ligand Sübstitüe Silikon (IV) Ftalosiyanin (S4-S)'in Karakterizasyonu.....	77
	KAYNAKÇA	81
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	88

SİMGE LİSTESİ

°C	Celcius
π	Pi



KISALTMA LİSTESİ

BODIPY	Bor dipirometen
Cu	Bakır
Co	Kobalt
CHCl ₃	Kloroform
DDQ	2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon
DMSO	Dimetil sülfoksit
DBU	1,8-diazobisiklo[5.4.0]undek-7-en
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared
g	Gram
H	Hidrojen
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyanın
IR	İnfrared
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
NaH	Sodyum hidrür
nm	Nanometre
NMR	Nükleer manyetik rezonans
MS	Kütle spektrometresi
Pc	Ftalosiyanın
PDT	Fotodinamik terapi
Si	Silikon
SiPc	Silikon ftalosiyanın
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Schiff bazlarının genel gösterimi.....	2
Şekil 1.2 Monodentat, bidentat ve tridentat Schiff bazlarına örnekler.....	2
Şekil 1.3 Katılma basamağı.....	3
Şekil 1.4 Ayrılma basamağı.....	3
Şekil 1.5 Schiff bazlarının genel sentez yöntemi.....	4
Şekil 1.6 Alkollerden ve aminlerden Schiff bazı sentezi gösterimi.....	4
Şekil 1.7 Aminlerden Schiff bazı sentezi gösterimi.....	5
Şekil 1.8 Schmidt Reaksiyonu ile Schiff bazı sentezleri.....	5
Şekil 1.9 Nitroaren ve benzaldehit ile Schiff bazı sentezi.....	6
Şekil 1.10 Nitrostiren ve primer amin ile Schiff bazı sentezi.....	6
Şekil 1.11 Schiff bazlarının hidrolizi.....	7
Şekil 1.12 N-3,5-dikloro-2-hidroksibenziliden-2-kloro-4-nitroanilin'in kimyasal yapısı.....	8
Şekil 1.13 3,5-DTBQ oluşumu için katalitik döngü.....	9
Şekil 1.14 Porfirin, hemoglobinin yapıtaşı heme ve klorofil a'nın moleküler yapıları.....	10
Şekil 1.15 Ftalosiyaninlerin genel yapısı.....	11
Şekil 1.16 Pc molekülünün IUPAC isimlendirmesine göre konumları.....	12
Şekil 1.17 Tetrasüstitüe Pc molekülü için dört yapısal isomer.....	12
Şekil 1.18 İki farklı süstitüe başlangıç maddesi ile elde edilen altı farklı süstitüe ftalosiyanin.....	13
Şekil 1.19 Temel ftalosiyanin başlangıç maddeleri.....	15
Şekil 1.20 Ftalosiyanin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile uyumsuz moleküler yapılara sahip bileşik örnekleri.....	16
Şekil 1.21 Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemi örnekleri.....	16
Şekil 1.22 Metalli ftalosiyanin sentez yöntemi örnekleri.....	17
Şekil 1.23 Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı.....	18
Şekil 1.24 Metalli ftalosiyaninlerin enerji diyagramı.....	19
Şekil 1.25 Metalli ve metalsiz Pc'lerin UV absorpsiyon pikleri.....	19
Şekil 1.26 H ve J tipi agregatların elektronik absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	20
Şekil 1.27 Mavi, solda, ve yeşil, sağda, renge sahip ftalosiyanin örnekleri.....	21
Şekil 1.28 Porfirin (solda) ve Pc (sağda) komplekslerinin yapıları.....	22

Şekil 1.29	Sütun biçimli sıvı kristaller.....	23
Şekil 1.30	Singlet (solda) ve triplet (sağda) oksijenin moleküler orbital diagramları.....	24
Şekil 1.31	Adamantan-SiPc (IV) bileşiklerinin sentezi.....	25
Şekil 1.32	Aksiyel disüstitüe silikon (IV) ftalosiyaninlerin sentezi.....	26
Şekil 1.33	Aksiyel konumlarına Rodamin B bağlanmış amfifilik silikon (IV) ftalosiyanin yapısı.....	27
Şekil 1.34	3, 5 ve 7 Silikon (IV) ftalosiyanin komplekslerinin sentezi.....	28
Şekil 1.35	Aksiyel naftoksazin disüstitüe silikon ftalosiyaninlerin sentezi.....	29
Şekil 1.36	Aksiyel benzoksazin disüstitüe silikon ftalosiyaninlerin sentezi.....	30
Şekil 1.37	Dimetilamino ve dietilamino grupları süstitüe silikon ftalosiyanin sentezi.....	31
Şekil 1.38	Benzimidazol süzbstitüe Si(IV) Pc sentezi.....	32
Şekil 1.39	Aksiyel süstitüe Es-SiPc ve Es-SubPc sentezi.....	33
Şekil 1.40	İyot içeren ve iyot içermeyen BODIPY grupları bağlı SiPc sentezleri.....	34
Şekil 1.41	2-kinolintiyol ve 8-hidroksikinolin süstitüe SiPc ve kuaternize formları.....	35
Şekil 2.1	4-[(<i>E</i>)-(piridin-3-ilimino)metil]fenol sentezi.....	37
Şekil 2.2	4-[(<i>E</i>)-(kinolin-3-ilimino)metil]fenol sentezi.....	37
Şekil 2.3	4-{(<i>E</i>)-[(piridin-3-ilmetil)imino]metil}fenol sentezi.....	38
Şekil 2.4	4-[(<i>E</i>)-(1,10-fenantrolin-5-ilimino)metil]fenol sentezi.....	39
Şekil 2.5	S1 ligand süstitüe silikon (IV) Ftalosiyanin sentezi.....	40
Şekil 2.6	S2 ligand süstitüe silikon (IV) ftalosiyanin sentezi.....	41
Şekil 2.7	S3 ligand süstitüe silikon (IV) ftalosiyanin sentezi.....	42
Şekil 2.8	S4 ligand süstitüe silikon (IV) ftalosiyanin sentezi.....	43
Şekil 3.1	4-hidroksibenzaldehitin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 3.2	3-aminopiridinin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 3.3	S1 ligandının FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 3.4	S1 ligandının UV-Vis spektrumu.....	47
Şekil 3.5	S1 ligandının kütle spektrumu.....	48
Şekil 3.6	S1 ligandının ¹ H NMR spektrumu.....	49
Şekil 3.7	3-aminokinolinin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 3.8	S2 ligandının FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 3.9	S2 ligandının UV-Vis spektrumu.....	52
Şekil 3.10	S2 ligandının kütle spektrumu.....	53

Şekil 3.11 S2 ligandının ^1H NMR spektrumu.....	54
Şekil 3.12 3-aminometilpiridin FT-IR spektrumu.....	55
Şekil 3.13 S3 ligandının FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 3.14 S3 ligandının UV-Vis spektrumu.....	57
Şekil 3.15 S3 ligandının kütle spektrumu.....	58
Şekil 3.16 S3 ligandının ^1H NMR spektrumu.....	59
Şekil 3.17 5-amino-1,10-fenantrolin FT-IR spektrumu.....	60
Şekil 3.18 S4 ligandının FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 3.19 S4 ligandının UV-Vis spektrumu.....	62
Şekil 3.20 S4 ligandının kütle spektrumu.....	63
Şekil 3.21 S4 ligandının ^1H NMR spektrumu.....	64
Şekil 3.22 S1-S bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 3.23 S1-S bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.....	66
Şekil 3.24 S1-S bileşiğine ait kütle spektrumu.....	67
Şekil 3.25 S1-S bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	68
Şekil 3.26 S2-S bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	69
Şekil 3.27 S2-S bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.....	70
Şekil 3.28 S2-S bileşiğine ait kütle spektrum.....	71
Şekil 3.29 S2-S bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	72
Şekil 3.30 S3-S bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	73
Şekil 3.31 S3-S bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.....	74
Şekil 3.32 S3-S bileşiğine ait kütle spektrumu.....	75
Şekil 3.33 S3-S bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	76
Şekil 3.34 S4-S bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	77
Şekil 3.35 S4-S bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.....	78
Şekil 3.36 S4-S bileşiğine ait kütle spektrumu.....	79
Şekil 3.37 S4-S bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	80

Yeni Schiff Bazı Sübstitüe Silikon Ftalosiyanin Sentezi

Seda ÜNLÜ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Fikriye TÜNCEL ELMALI

Ftalosiyaninler yüksek konjugasyonlu 18 π elektron sistemine sahip, sağlam yapılı, renkli, makrosiklik bileşiklerdir. Pigment, boya, non-lineer optik malzemeler, enzim benzeri katalizörler, likit kristaller, fotokimyasal reaksiyonlarda ya da fotovoltaiik hücrelerde duyarlaştırıcılar ve kanser tedavisinde fotodinamik terapi reaktifi gibi çeşitli alanlarda kullanımları mevcuttur. Ftalosiyaninlerin en büyük dezavantajı agregasyon problemidir. Bu problemin çözüm yollarından biri sübstitüenti aksiyel konumlara yerleştirmektir. Sübstitüe edilmemiş ftalosiyaninler birçok organik çözücünde ve suda çok az çözünürlük gösterirler, bu sebeple çeşitli alanlarda uygulamaları sınırlanır. Silikon ftalosiyaninler aksiyel sübstitüsyon sağlayabildiği için agregasyonu düşürmeye ve organik çözücülerde çözünürlüğü arttırmaya yardımcı olur. Merkez metal atomundan bağlanan, düzlemsel olmayan sübstitüentler sayesinde disübstitüe silikon ftalosiyaninlerde agregasyon düşürülmüş olur. Schiff bazları imin ($C=N-$) grubu içeren, biyolojik ve farmakolojik öneme sahip, tıbbi kimyada yaygın kullanılan malzemelerdir. Schiff bazları bir primer aminin karbonil grubu ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda sentezlenir. Bu çalışmada aksiyel Schiff baz

sübstitüe Silikon (IV) Ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Öncelikle farklı primer aminler ile bir aldehitin tepkimesinden dört farklı Schiff bazı sentezi gerçekleştirilmiştir. Schiff bazlarının sentezinde 4-hidroksibenzaldehit ve primer amin olarak 3-aminopiridin, 3-aminokinolin, 3-aminometilpiridin, 5-amino-1,10-fenantrolin maddeleri kullanılmıştır. Daha sonra sentezlenen bu Schiff bazları toluen çözücüsü kullanılarak Silikon (IV) Ftalosiyaninlere aksiyel konumlarda bağlanmıştır. Sentezlenen ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırıldıktan sonra yapıları elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, MS spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, silikon (IV) ftalosiyanin



Synthesis of Novel Schiff Base Substituted Silicon Phthalocyanine

Seda ÜNLÜ

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fikriye TÜNCEL ELMALI

Phthalocyanines are robust, colored, macrocyclic compounds with highly conjugated 18 π electron system. They are used in various fields such as pigment, dye, non-linear optical materials, enzyme-like catalysts, liquid crystals, sensitizer in photochemical reactions or photovoltaic cells and photodynamic therapy reagent in cancer treatment. The biggest disadvantage of phthalocyanines is the aggregation problem. One of the solutions of this problem is to place the substituents in axial positions. Unsubstituted phthalocyanines show limited solubility in most organic solvents and water, thus their applications in various fields are limited. As silicon phthalocyanines can provide axial substitution, they help to reduce aggregation and increase the solubility in organic solvents. Aggregation is reduced in disubstituted silicon phthalocyanines due to non-planar substituents issued from the center metal atom. Schiff bases are materials that contain an imine ($-C=N-$) group, have biological and pharmacological importance, and are widely used in medicinal chemistry. Schiff bases are synthesized by the condensation reaction of a primary amine with carbonyl group.

In this study, axially Schiff base substituted Silicon (IV) Phthalocyanines were synthesized. Firstly, Schiff bases were synthesized from the reaction of different primary amines and an aldehyde. In the synthesis of Schiff bases 4-hydroxybenzaldehyde and as primary amines 3-aminopyridine, 3-aminoquinoline, 3-aminomethylpyridine, 5-amino-1,10-phenantroline substances were used. Then these Schiff bases were attached to Silicon (IV) Phthalocyanines in axial positions by using toluene solvent. After the synthesized products were purified by column chromatography, their structures were characterized by elemental analysis, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, MS spectroscopic methods.

Keywords: Schiff base, silicon (IV) phthalocyanine



1.1 Literatür Özeti

İmin grubuna sahip bileşikler ilk olarak Alman kimyager Hugo Schiff tarafından literatüre kazandırılmıştır. Biyolojik, farmakolojik ve yapısal önemleri sebebiyle çeşitli tıbbi anorganik kimyada yaygın kullanılan, önemli malzemelerdir. 20. Yüzyılın başlangıcında tesadüfen keşfedilen ftalosiyanınler yapısal olarak porfirin ve hemoglobine benzeyen pirol halkalarından oluşmuş sentetik moleküllerdir. 18 π elektron sistemine sahip düzlemsel yapılardır. Pigment, boya, non-lineer optik malzemeler, enzim benzeri katalizörler, likit kristaller, fotokimyasal reaksiyonlarda ya da fotovoltaiik hücrelerde duyarlaştırmıcılar ve kanser tedavisinde fotodinamik terapi reaktifi gibi çeşitli alanlarda uygulama alanları vardır.

1.2 Tezin Amacı

Schiff bazları ve ftalosiyanınler çeşitli alanlarda büyük öneme sahip bileşiklerdir. Bu çalışmada aksiyel süstitüsyon ile ftalosiyanınlerden kaynaklanan agregasyon problemi minimuma düşürölerek bu iki önemli yapının bir araya getirilmesiyle oluşun yeni silikon (IV) ftalosiyanınlerin sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirerek literatüre katkıda bulunmak amaçlanmıştır.

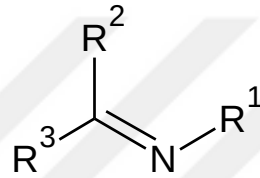
1.3 Hipotez

Ftalosiyanın bileşiklerinde karşılaşılan en büyük sorun ftalosiyanın bileşiklerinin agregasyon oluşturmasıdır. Bu sorunun giderilebilmesi için aksiyel süstitüsyonun etkili olabileceği düşünülmektedir. Bu doğrultuda aksiyel süstitüe yeni Si (IV) ftalosiyanınlerin sentezi hedeflenmiştir.

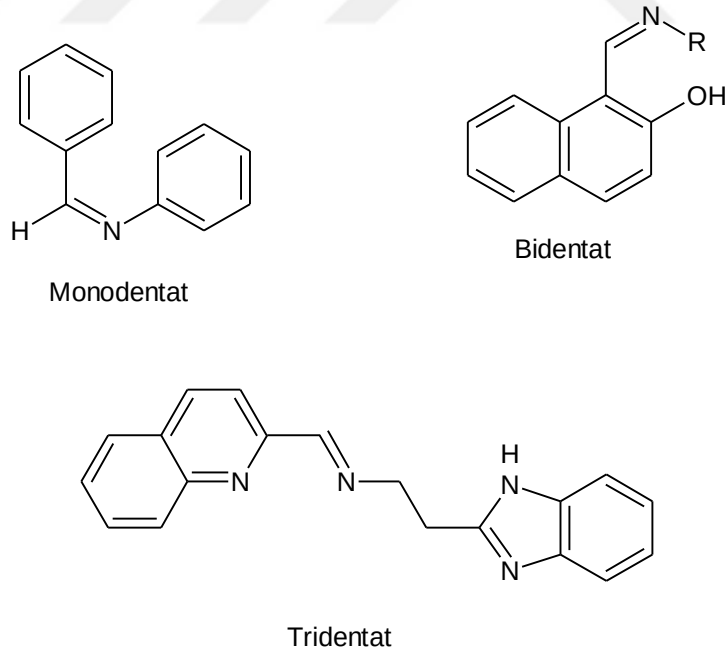
1.4 Schiff Bazları

İmin ya da azometin ($-C=N-$) fonksiyonel grubuna sahip olan bileşikler Schiff bazı olarak tanımlanmaktadır. Schiff bazları ilk olarak bir Alman kimyager olan Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir [1]. Hugo Schiff tarafından sentezlenen ilk Schiff bazları salisilaldehitin süstitüe anilin ve üre ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir [2].

Schiff Bazlarının genel formülü $R^3R^2C=NR^1$ şeklindedir. R^2 ve R^3 süstitüent grupları hidrojen, alkil, aril, heteroaril olabilir. R^1 süstitüent grubu hidrojen, alkil, aril, heteroalkil ya da metal olabilir [3].



Şekil 1.1 Schiff bazlarının genel gösterimi



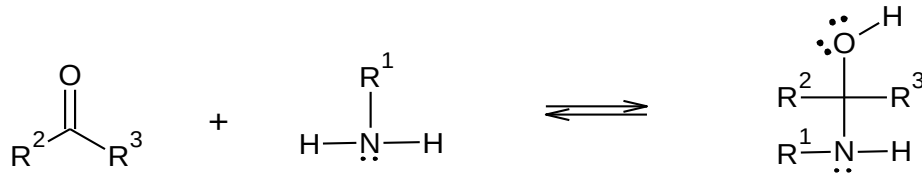
Şekil 1.2 Monodentat, bidentat ve tridentat Schiff bazlarına örnekler

Shiff bazları bir birincil amin ve aktif karbonil grubu (aldehit/keton) arasında kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanabilmektedir [4].

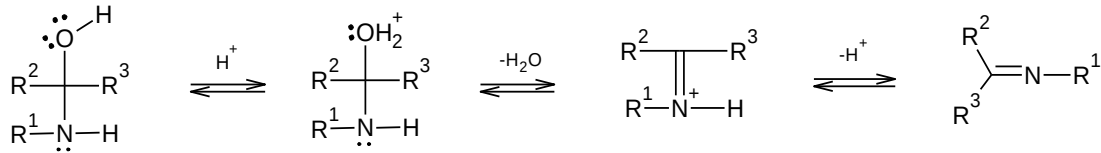
1.4.1 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Schiff Bazlarının oluşumu iki basamakta gerçekleşmektedir. Aldehit ve ketonların primer aminler ile reaksiyonu sonucu imin olarak adlandırılan C=N bağına sahip, bazik karakterde bileşikler oluşur [5].

Birinci basamakta, kısmi pozitif yüklü karbonil karbonuna nükleofilik aminin katılması ile azot atomu bir pozitif yük (proton) kaybeder ve bu kaybedilen proton karbonil grubundaki oksijen atomuna bağlanır. İkinci basamakta ise pozitif yüklenmiş olan hidroksil grubu H₂O olarak ayrılır [6]. Katılma basamağında karbinolamin ara bileşiği, ayrılma basamağında ise Schiff bazı oluşur.



Şekil 1.3 Katılma basamağı

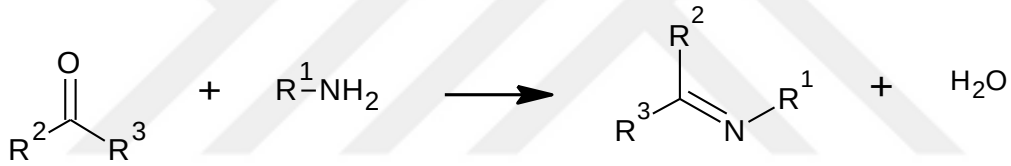


Şekil 1.4 Ayrılma basamağı

1.4.2 Schiff Bazlarının Sentezi

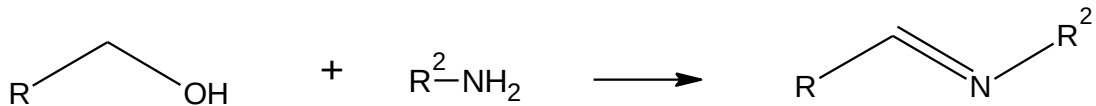
Uygun koşullar altında amonyak ya da bir primer amin imin formunu oluşturmak üzere bir keton ya da bir aldehit ile reaksiyon vermektedir. İminler ketonların ve aldehitlerin karbon-nitrojen çift bağı içeren nitrojen analoglarıdır. İmin oluşumu su molekülü kaybıyla sonuçlanan bir kondenzasyon reaksiyonuna örnektir [7]. Amonyak kullanılarak elde edilen Schiff bazları bekletildiği zaman polimerleşir ve dayanıklılıkları azalır. Primer amin kullanılarak daha kararlı aminler elde edilebilir [8].

Primer aminler ile aldehitlerin kondenzasyon reaksiyonu katılma ve ayrılma basamaklarını içerir; ilk basamakta primer aminin nükleofilik azotu korbanil grubunun karbonuna katılır, ikinci basamakta ise ilk basamakta oluşan ara madde bir mol su kaybederek imin formunu oluşturur [9].



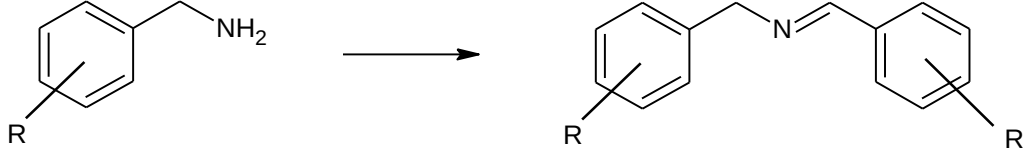
Şekil 1.5 Schiff bazlarının genel sentez yöntemi

Aldehitler ve ketonlar çoğunlukla oksidatif işlemlerle alkollerden elde edildiğinden son yıllarda aminlerden ve alkollerden iminlerin sentezi de basit bir şekilde geliştirilmiştir [10].



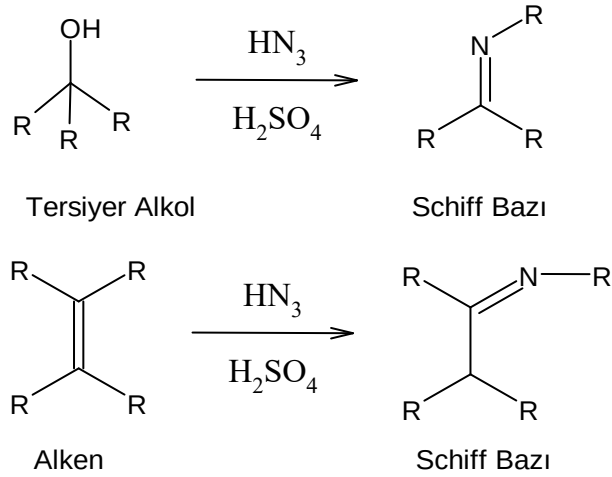
Şekil 1.6 Alkollerden ve aminlerden Schiff bazı sentezi gösterimi

Oda sıcaklığında, oksijen varlığında, katalizör kullanarak, primer ve sekonder aminlerden direkt imin sentezi gerçekleştirilebilmektedir [11].



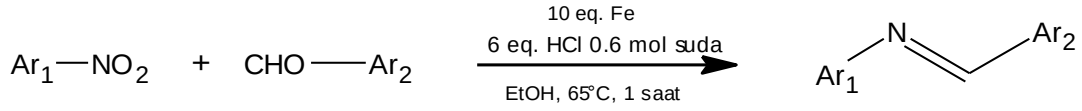
Şekil 1.7 Aminlerden Schiff bazı sentezi gösterimi

Schmidt reaksiyonu, hidrazoik asit veya bir alkil azidinin, genellikle bir Brønsted veya Lewis asidi varlığında bir karbonil bileşiği, alken veya alkol ile reaksiyonudur. Bu reaksiyonlar sonucunda aminler, nitriller, amidler ve Schiff bazları üretilmektedir [12].



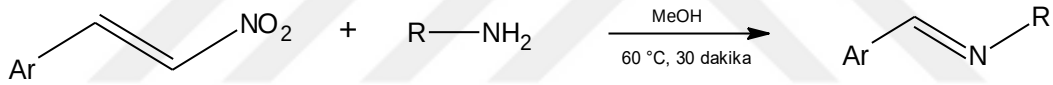
Şekil 1.8 Schmidt reaksiyonu ile Schiff bazı sentezleri

Diariliminler elde etmek için demir tozu ve seyreltik asit varlığında, nitroarenler ve benzaldehitler arasında bir Schiff bazı oluşumu gerçekleştirilebilmektedir [13].



Şekil 1.9 Nitroaren ve benzaldehit ile Schiff bazı sentezi

Nitrostirenlere aminlerin ve hidrazinlerin ilave edilmesiyle, katalitik olmayan koşullar altında N-alkil / aril sübstitüe benzil iminler ve N-metil / fenil sübstitüe hidrazonlar elde edilebilmektedir [14].



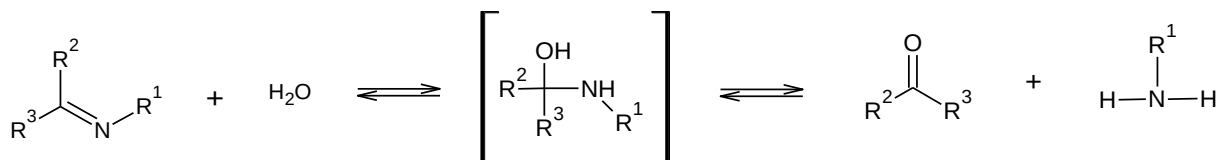
Şekil 1.10 Nitrostiren ve primer amin ile Schiff bazı sentezi

1.4.3 Schiff Bazlarının Özellikleri

Schiff bazları yapılarında karakteristik olarak C=N çifte bağı bulundurmaları sebebiyle imin ya da azometin bileşikleri olarak adlandırılmaktadır, $\text{R}_3\text{R}_2\text{C=NR}_1$ genel formülü ile gösterilmektedirler. R_2 ve R_3 alkil ya da aril sübstitüentlerdir [15].

Hidrolize uğramaları muhtemel olduğu için Schiff bazı sentezlerinde susuz ortamda çalışılması tercih edilmektedir. Reaksiyon sonucunda oluşan su, azeotropik karışım meydana getiren bir çözücü ile uzaklaştırılabilir. Diaril ya da aril-alkil ketonları kullanılarak elde edilen Schiff bazı sentezinde su moleküllerinin uzaklaştırılması

gerekmektedir ancak aldehit ve dialkil ketonlar kullanılarak gerçekleştirilen Schiff bazı sentezlerinde suyun uzaklaştırılmasına gerek yoktur [16].



Şekil 1.11 Schiff bazlarının hidrolizi

İmin oluşumunu kanıtlamak için IR C=O gerilim frekansının kaybolması [17], 3300-3420 cm⁻¹ IR bölgesinde NH₂ gerilim bantlarının olmaması [18] gerekmektedir.

IR spektrumlarında genellikle 1610-1640 cm⁻¹'de C=N bantları görülür. Azometin grubuna metilen bağlı olduğu durumlarda bu pik 1625-1640 cm⁻¹'de, aromatik halka bağlı olduğu durumlarda ise 1600-1640 cm⁻¹'de görülür [19].

IR spektrumlarında Schiff bazı komplekslerinin bazı karakteristik piklerinin kaybolduğu ya da kaydığı gözlemlenmiştir. Azometin grubunun üzerindeki elektron yoğunluğu Schiff bazı-metal komplekslerinde azalır. Bu nedenle C=N çift bağı zayıflar ve C=N titreşimi düşük frekansa kayar [18].

¹H-NMR spektroskopik yöntemi kullanılarak imin protonuna ve bağlı gruplardaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri tespit edilir. İmin protonu 9.35-8.90 ppm aralığında rezonans olmaktadır. ¹³C-NMR analizi ile elde edilen sonuçlarda ise 161.5-156.5 ppm değerleri arasında imin karbonuna ait pik görülmektedir [20].

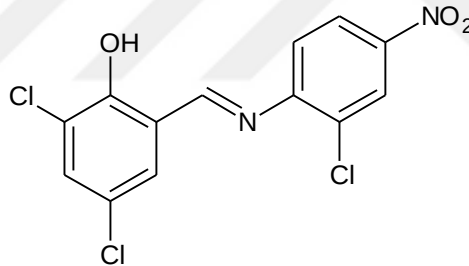
Schiff bazları UV-Vis spektrumunda 210-400 nm arasında iki pik vermektedir. 280-400 nm aralığında n → π* geçişleri, 210-272 nm aralığında ise π → π* geçişleri görülmektedir [21].

1.4.4 Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Biyolojik ve yapısal önemleri sebebiyle çok çalışılan bileşiklerdir [22]. Çeşitli biyolojik, farmakolojik ve antitümör aktivitelere sahip olmalarından dolayı tıbbi anorganik kimyada yaygın olarak kullanılan, önemli malzemelerdir [23].

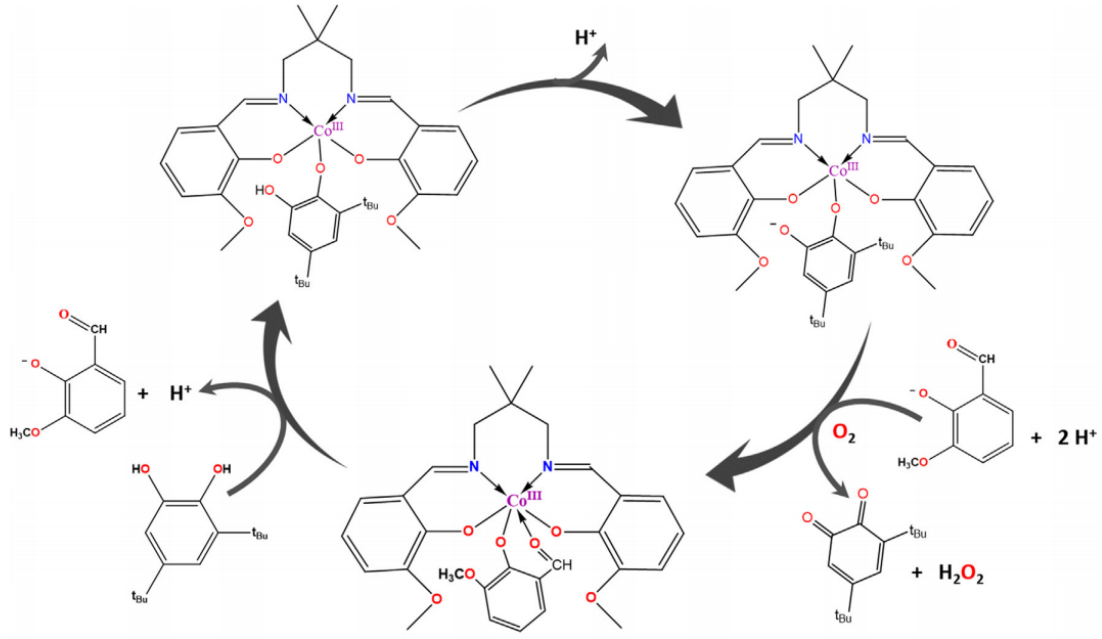
Selüloz bazlı Schiff bazı - Cu (II) komplekslerinin E. coli ve S. aureus'un inhibisyonunda oldukça etkili olduğu görülmüştür. Bu selüloz bazlı Schiff bazı - Cu (II) antibakteriyel materyallerin biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılacağı öngörülmektedir [24].

5-Aminolevulinik asit (ALA), günümüzde çeşitli kanserlerin fotodinamik teşhisinde ve fotodinamik terapisinde genişçe kullanılmaktadır. Schiff Bazı türevi olan N-3,5-dikloro-2-hidroksibenziliden-2-kloro-4-nitroanilin'in ALA ile birlikte önemli ölçüde ALA-PDT etkinliğini arttırdığı bulunmuştur [25].



Şekil 1.12 N-3,5-dikloro-2-hidroksibenziliden-2-kloro-4-nitroanilin'in kimyasal yapısı

Farklı nükleerliğe sahip Co (III) ve Co (II) Schiff bazlarının endüstriyel olarak önemli reaksiyonlarda ve oksidasyon reaksiyonlarında kataliz alanında kullanıldığı bildirilmiştir [26-28]. Yapılan bir çalışmada oktahedral bir Co (III) bileşiğinin (Şekil 1.13) 3,5-di-terciyerbütilkatekol bileşiğinin (3,5-DTBC) 3,5-di-terciyerbütilkinoon (3,5-DTBQ) yapısına oksitlenmesinde katalitik etkinlik gösterdiği bulunmuştur [29].



Şekil 1.13 3,5-DTBQ oluşumu için katalitik döngü

Schiff bazı türevleri metal iyonlarının optik algılanması için ilgi çekici bir araçtır. Schiff bazlarının ve komplekslerinin floresan malzemeler olarak sentezi de büyük ilgi görmektedir. Metoksi grubu içeren Schiff bazları genel Schiff bazlarına göre daha güçlü bir konjüge sisteme ve daha yüksek molekül içi elektron transfer etkinliğine sahiptir. Bu sebeple floresan materyaller alanındaki potansiyel uygulamaları genişletmeleri beklenmektedir [30].

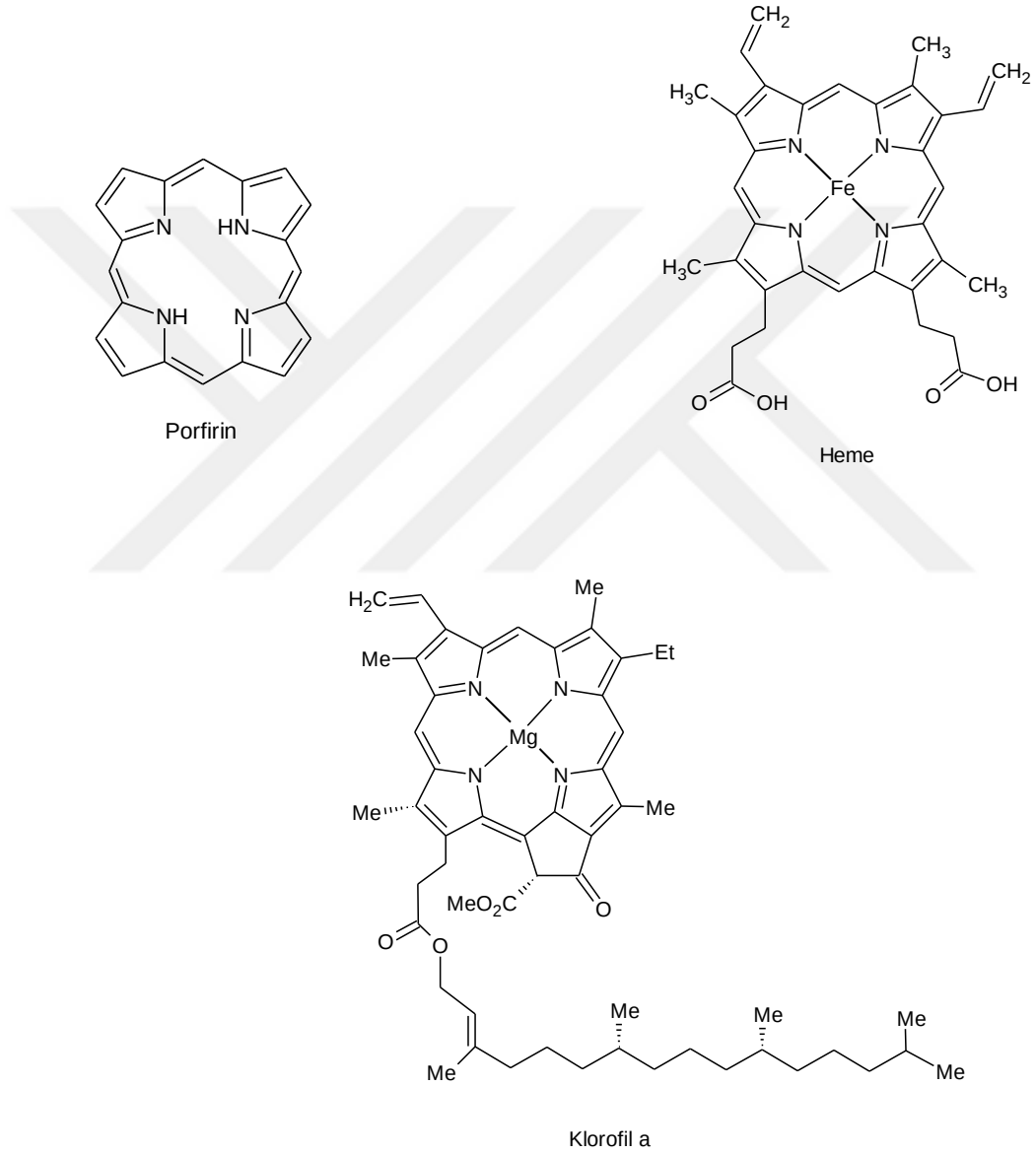
Tetradentat Schiff bazı ligandları ile geçiş metali komplekslerinin, çok sayıda organik redoks reaksiyonu ve elektrokimyasal indirgeme prosesleri için katalizör olarak kullanılabileceği ortaya koyulmuştur [31].

Ni^{2+} seçici PVC membran elektrot üretimi için mevcut diğer elektrotlara göre daha uygun, seçici, taşınabilir yeni bir Schiff bazı sentezlenmiştir [32].

İminokinolin ve 1,3,5-triisopropilbenzen ligandları bağlı olan bir Ru (II) - Aren Schiff bazı kompleksi, RAS-1T, benzersiz bir etki moduna sahip, umut verici sitotoksik bir bileşik olarak tanımlanmıştır [33].

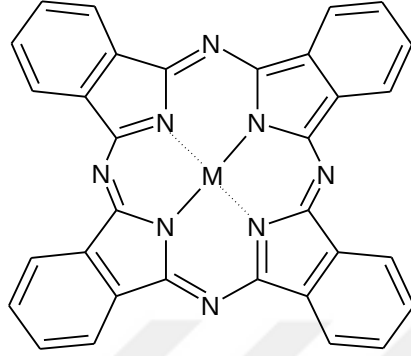
1.5 Ftalosiyaninler

Doğadaki tetrapirelik makrosiklik bileşiklerin önemi büyüktür. Hemoglobinin yapıtaşı heme ve klorofil gibi bileşikler, oksijenin vücuttaki hücrelere taşınmasında ve ışığın bitkilerde enerjiye dönüştürülmesinden sorumlu biyolojik sistemlerde hayati rol oynarlar [34].



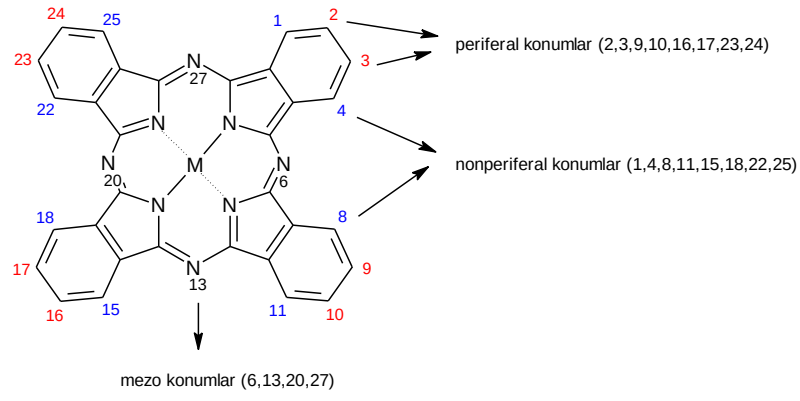
Şekil 1.14 Porfirin, hemoglobinin yapıtaşı heme ve klorofil a'nın moleküler yapıları

Ftalosiyeninler yapısal olarak porfirin ve hemoglobine benzeyen pirol halkalarından oluşmuş sentetik moleküllerdir [35].

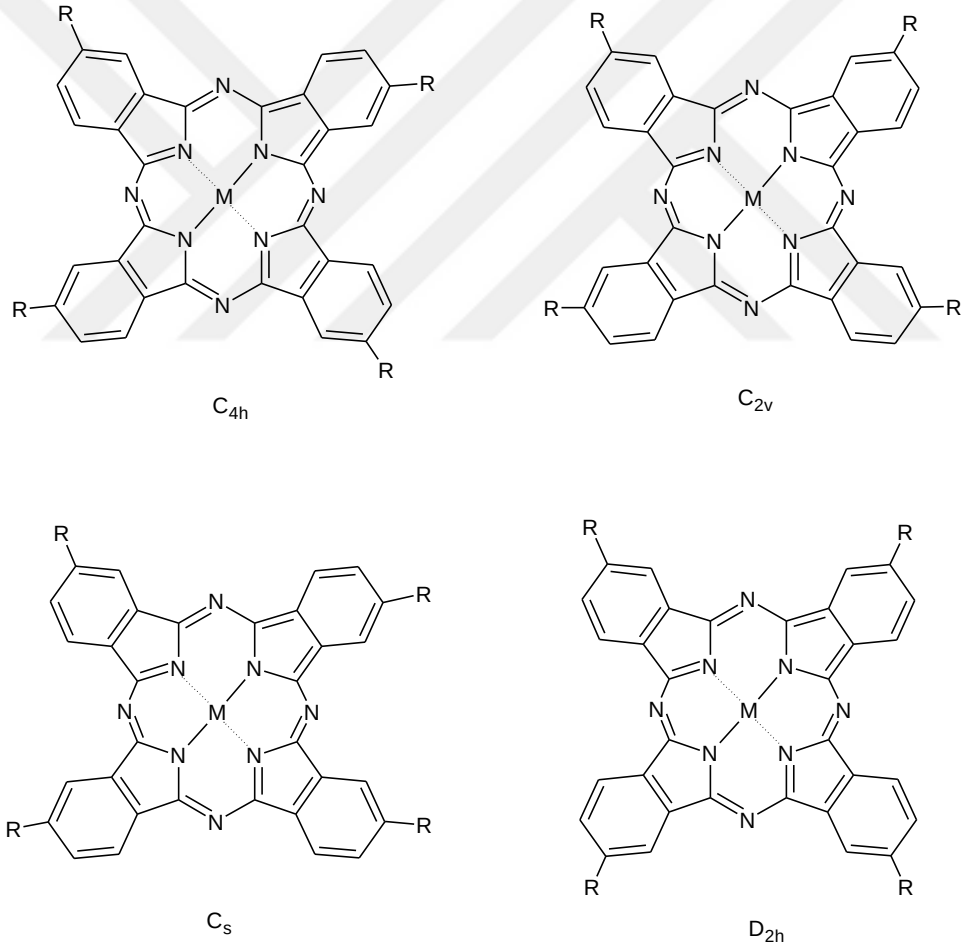


Şekil 1.15 Ftalosiyeninlerin genel yapısı

Ftalosiyeninler (Pcs) 20. yüzyılın başlangıcında ftalimid ve asetik anhidrit kullanılarak o-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen keşfedilmiştir [36]. Düzlemsel, 18 π elektron sistemine sahip, birbirine nitrojen atomlarıyla bağlı 4 izoindol alt ünitesinden oluşan sentetik porfirin analoglarıdır. Sübstitüentler ftalosiyenin halkasının 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22 ve 25 konumlarında α -sübstitüentler olarak; 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23 ve 24 konumlarında ise β -sübstitüentler olarak bulunurlar. Sübstitüentlerin sayısı ve bağlı oldukları konumlar bilindiğinde asimetrik olarak yerleşmiş başlangıç maddeleri için yapısal izomerler meydana gelir [37-40].

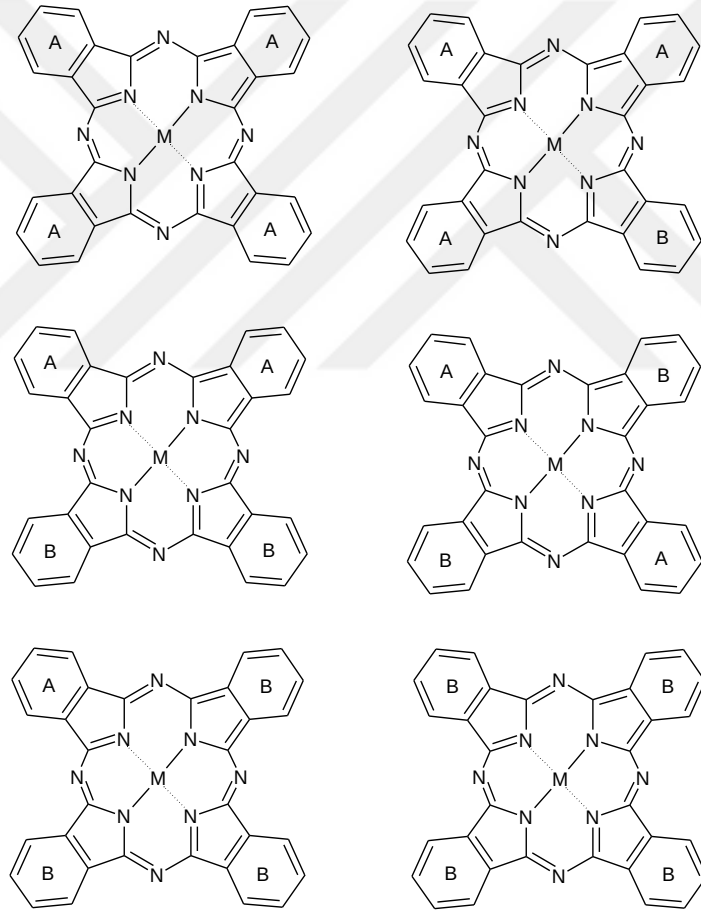


Şekil 1.16 Pc molekülünün IUPAC isimlendirmesine göre konumları



Şekil 1.17 Tetrasübstitüe Pc molekülü için dört yapısal izomer

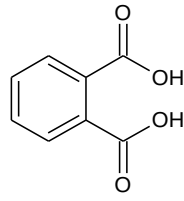
Ftalosiyanin sentezini daha da karmaşık hale getiren, farklı gruplarla süstitüe edilmiş ftalosiyaninler elde edilmek istendiğinde bunlar karışık kondenzasyon reaksiyonlarıdır. LangmuirBlodgett filmleri trasfer edilen filmlerin benzer yönelimlere sahip olmasını sağlamak için farklı süstitüentler gerektirir. Ek olarak, hem hidrofobik hem de hidrofilik kısımlar taşıyan amfililik ftalosiyaninlerin fotodinamik terapi için daha güçlü fotosensitizörler olduğu gösterilmiştir. Asimetrik süstitüe ftalosiyaninler genel olarak başlangıç maddelerinin kondenzasyon reaksiyonu ve ardından istenilen ürünlerin kromatografik olarak ayrılması ile sentezlenir. Bu yöntem yapısal izomerleri içermeyen altı farklı, süstitüe ftalosiyanin sentezine yol açar [41].



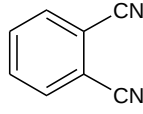
Şekil 1.18 İki farklı süstitüe başlangıç maddesi ile elde edilen altı farklı süstitüe ftalosiyanin. A ve B farklı süstitüe izoindolin birimlerini göstermektedir.

1.5.1 Ftalosiyanın Sentezi

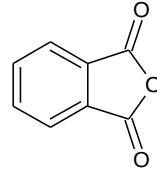
Ftalosiyanınler ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoizoindol ve o-siyanobenzamidleri içeren aromatik o-dikarboksilik asit türevlerinden hazırlanabilir. Orto-süstitüsyon kesin bir ön koşuldur. Karboksilik asit veya ilgili fonksiyonel grup, aromatik sistemden doymuş bir atom veya genişletilmiş doymamışlık ile ayrılmayabilir. Ayrıca, bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında bir çift bağ olmalı ya da kondenzasyon reaksiyonu sırasında böyle bir çift bağ oluşturma olasılığı olmalıdır. Bu nedenle izoftalik asit, tereftalonitril, 1,2-bis(siyanometil)benzen, 2-karboksifenilasetonitril ve 1,2-disiyanosikloheksan gibi bileşikler kompleks oluşumunu sağlayamaz. Öte yandan, sikloheks-1-en-1,2-dikarboksilik anhidrit gibi 300-320 °C'de süblimasyon ile dehidre edilebilen, kükürt ile ısıtılabilen, kloronaftalende palladyum ile kaynatılabilen ya da DDQ ile muamele edilebilen bileşikler tetrasikloheksentetraazaporfirinler verir. Bahsedilen ftalik asit türevlerine ek olarak, o-halobenzonitril ve o-dihalobenzenlerden ftalonitril üretimi yoluyla, bakır siyanür varlığında ısıtıldığında ftalosiyanın verirler. Ftalosiyanın benzeri bileşikler, aromatik sistemler ve 2,3-naftalendikarbonitriller de dahil olmak üzere bir çok başlangıç maddeleri ile sentezlenebilir. Ancak aynı kurallar kondenzasyon reaksiyonu koşulları altında 1,8-naftalendikarbonitrillere uygulandığında Pc makrosiklik bileşiğini verememektedir [42]. Ftalimid bazlı bir dizi özel olarak tasarlanmış başlangıç maddeleri hazırlanmıştır. İminotiyoamidler, ditiyoimidler, ve 1,3,3-trisikloizoindolinler siklotetramerizasyon reaksiyonunun geometrisini değiştirerek siklotetramerizasyon reaksiyonunu kontrol etmeye çalışırlar [43-47].



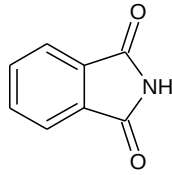
Ftalik asit



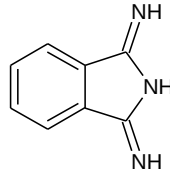
Ftalonitril



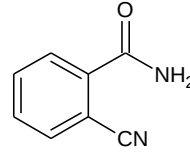
Ftalik anhidrit



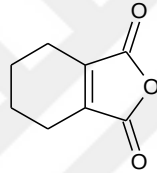
Ftalimid



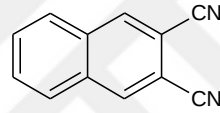
Diiminoizoindolin



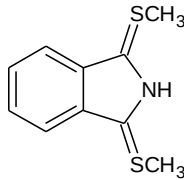
o-siyanobenzamid



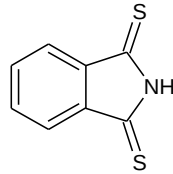
Sikloheks-1-en-1,2-dikarboksilik anhidrit



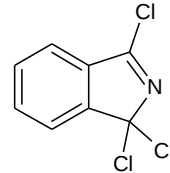
2,3-naftalendikarbonitril



Iminotiyoamid

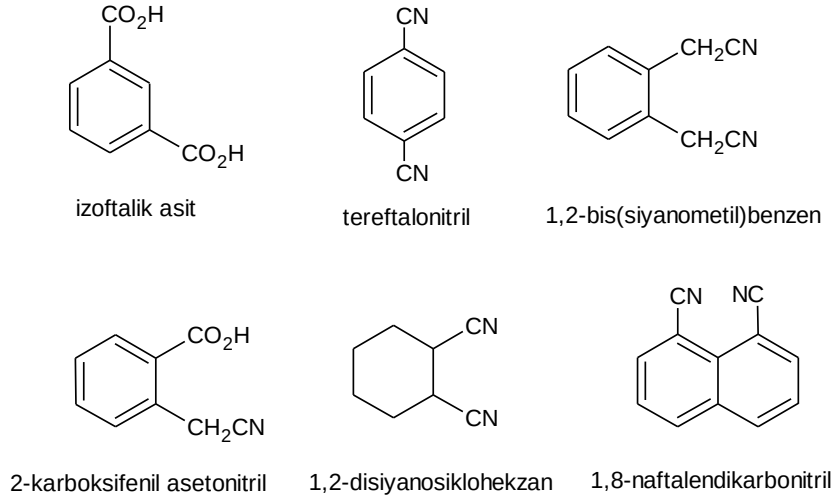


Ditiyoimid



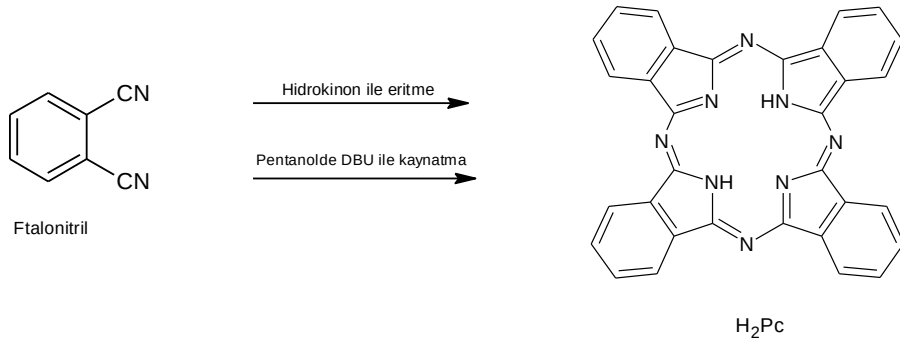
1,3,3-trikloroizoindolin

Şekil 1.19 Temel ftalosiyanın başlangıç maddeleri



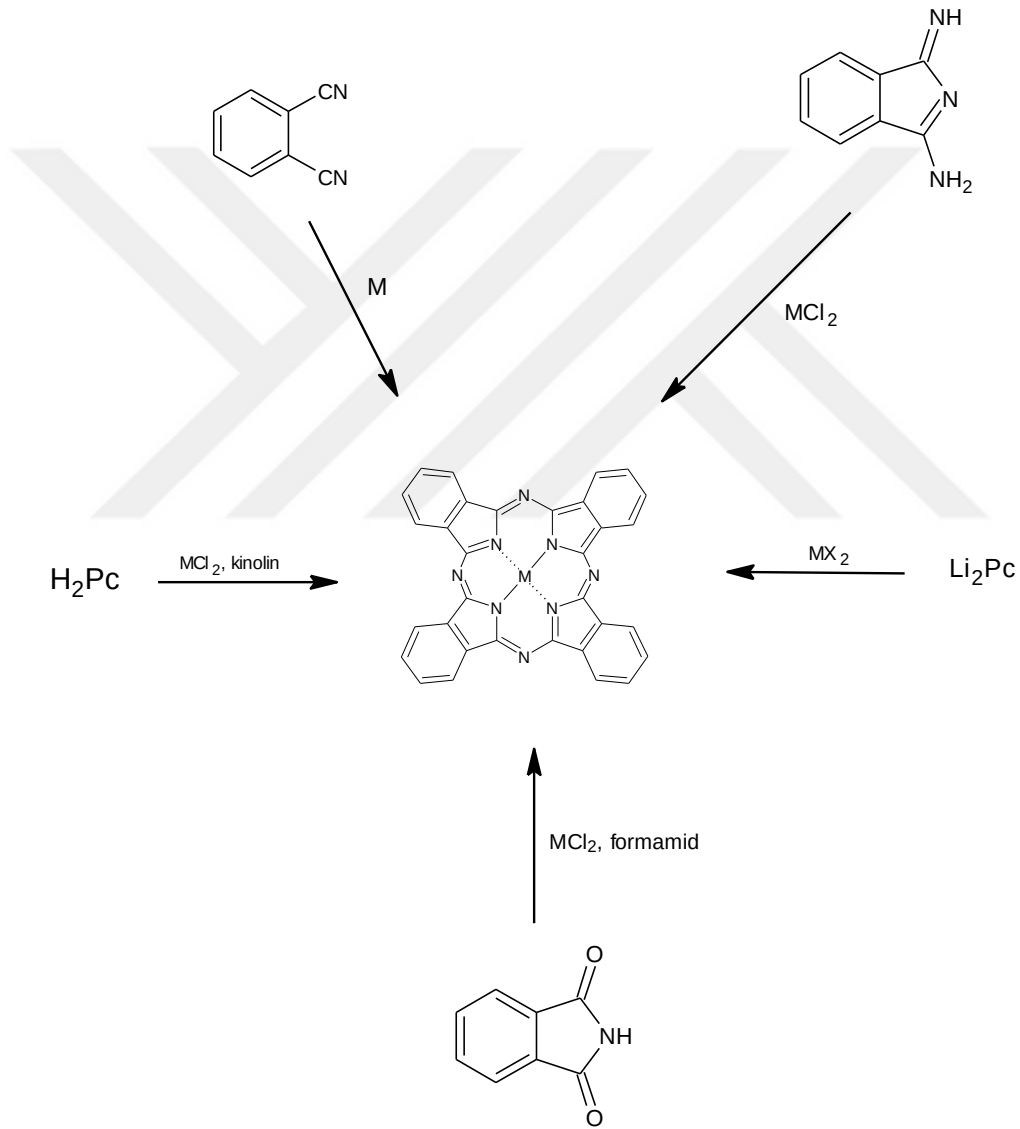
Şekil 1.20 Ftalosiyanın siklotetramerizasyon reaksiyonu ile uyumsuz moleküler yapılara sahip bileşik örnekleri

Ftalosiyanın sentezi için en çok kullanılan başlangıç maddeleri ftalonitrildir. Hidrokinonun erime noktasında siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu ftalonitrilden metallsiz ftalosiyanın (H_2Pc) elde edilebilir. 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) varlığında, pentanolde siklotetramerizasyon reaksiyonu ile de H_2Pc elde edilebilir [48].



Şekil 1.21 Metallsiz ftalosiyanın sentez yöntemi örnekleri

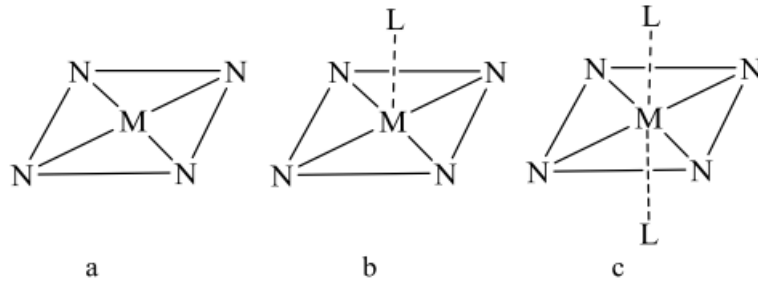
Metale sahip ftalosiyeninler, ftalonitrillerin veya diiminoizindolinlerin türevlerinin metal tuzu kullanarak kaynama noktası yüksek çözücüler içinde ısıtılması ile elde edilebilir [49], [50]. H_2Pc ve Li_2Pc bileşikleri ile metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da metalli ftalosiyenin elde edilebilir.



Şekil 1.22 Metalli ftalosiyenin sentez yöntemi örnekleri

1.5.2 Ftalosiyeninlerin Özellikleri

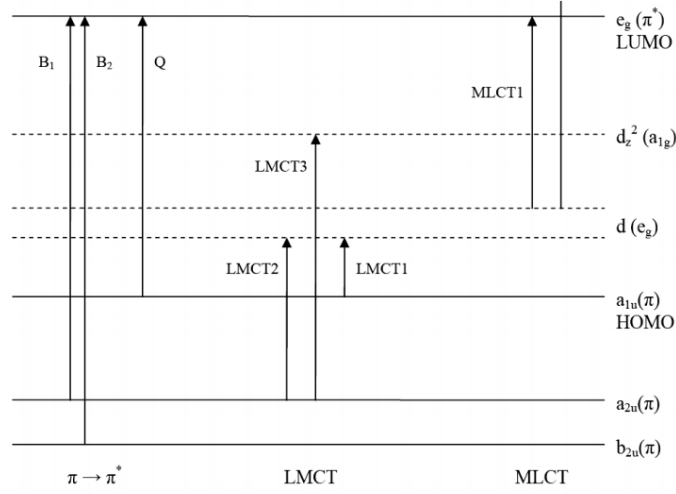
Metalli ftalosiyeninler D_{4h} simetrisinde, kare düzlemsel (a) yapıdadırlar. Aksiyel pozisyonlara ligand bağlanmasıyla kare piramit yapı (b) ya da oktahedral yapılar oluşur [51], [52].



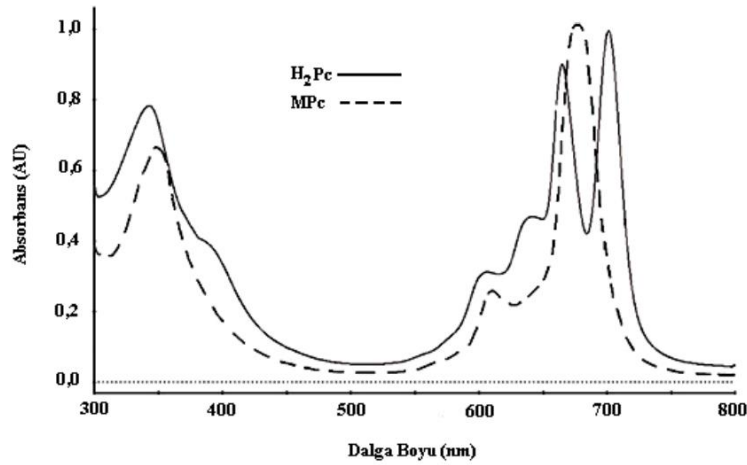
Şekil 1.23 Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısı

Ftalosiyenin molekülleri için IR spektrumunda fazla sayıda bant bulunması sebebiyle Pc moleküllerini karakterize etmek güçtür. Metalsiz ftalosiyeninlerin merkezinde yer alan, 3200 cm^{-1} 'de görülen N-H titreşimleri metalli ve metalsiz ftalosiyeninler arasındaki farktır [53].

Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında 650-720 nm arasında Q bandı olarak adlandırılan şiddetli pik, 300-400 nm arasında daha düşük şiddetli, B (SORET) bandı olarak adlandırılan pik görülür [54]. Q bandı temel hal (HOMO) ile uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişi sebebiyle, B (SORET) bandı ise a_{2u} veya b_{2u} orbitaliyle e_g orbitali arasındaki geçiş sebebiyle oluşur. Spektrumda yer alan diğer pikler Metal-Ligand (MLCT), Ligand-Metal (LMCT) yük transfer geçişleri ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimler nedeniyle olabilir [55].



Şekil 1.24 Metalli ftalosiyaninlerin enerji diyagramı



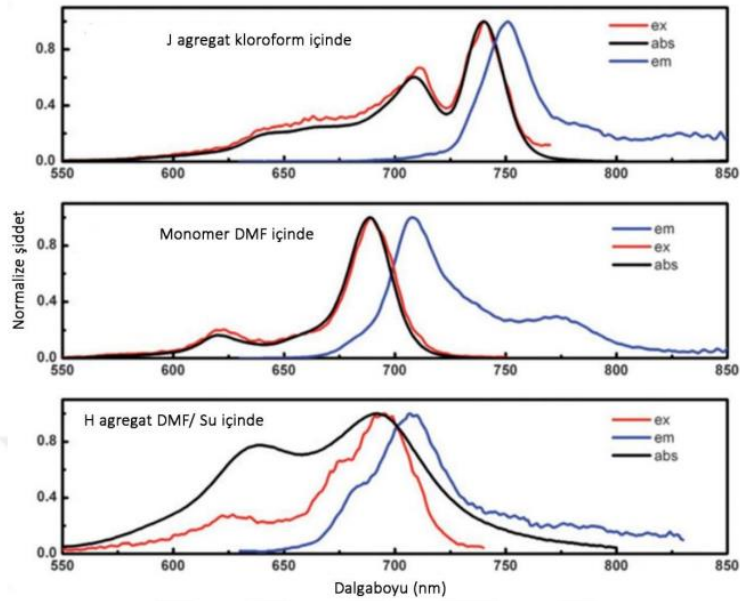
Şekil 1.25 Metalli ve metallsiz Pc'lerin UV absorpsiyon pikleri

18- π elektron sistemine sahip, makrohalkalı yapıları nedeniyle ftalosiyaninler büyük diyamanyetik halkalı yapıların ¹H-NMR spektrumunda kaymalara sahiptir [56]. Aksiyel konumlara sübstitüe olan ligandların protonlarında yüksek alana doğru protonların pozisyonuna ve mesafesine göre kayma gözlenir [57].

Ftalosiyeninlerin birçoğu organik çözücülerde çözünmemektedir ancak farklı gruplar eklenerek çözünürlükleri artırılabilir. Periferik konumlara polar ya da iyonik grup eklenmesiyle ftalosiyeninlerin suda ve polar çözücülerde çözünürlüğü artar. Bu grupların uzun zincirleri ya da alkoksi zincirleri, büyük süstitüentler veya taç eterler gibi makrosiklik yapıların bağlanmasıyla apolar organik çözücülerde çözünürlükleri artar [58].

Moleküller arası çekim kuvvetiyle iki veya daha fazla Pc molekülünün üst üste istiflenmesine agregasyon denir. Agregasyon çoğunlukla aksel konumlarda süstitüe olmamış sistemlerde görülür, aksel süstitüsyonlar birikimi engellemektedir [59].

Pc moleküllerinin üst üste birikmesiyle oluşan agregasyon absorpsiyon spektrumunun Q bandında, H tipi agregasyon, maviye kayma (hipsokromik kayma) olarak görülür. Ayrıca bant yarılr ve genişler [60]. Kırmızıya kayma (batokromik kayma) J tipi agregasyonlarda görülür [61].

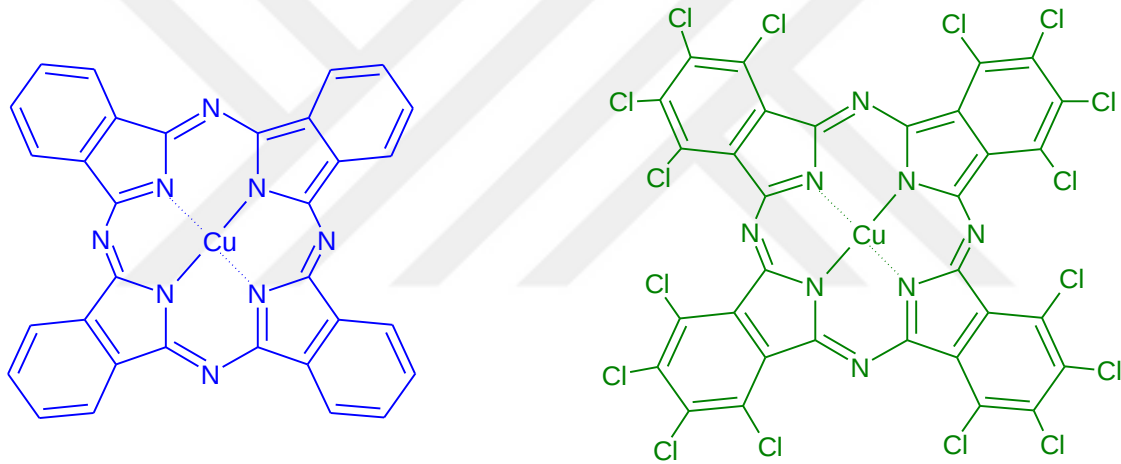


Şekil 1.26 H ve J tipi agregatların elektronik absorpsiyon ve emisyon spektrumları [62]

1.5.3 Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

Metalli ftalosiyenin molekülleri pigment, boya, non-lineer optik malzemeler, enzim benzeri katalizörler, likit kristaller, fotokimyasal reaksiyonlarda ya da fotovoltaiik hücrelerde duyarlaştırıcılar ve kanser tedavisinde fotodinamik terapi reaktifi olarak kullanılabilirler [63].

Ftalosiyeninler mavi-yeşil renkte, büyük ticari öneme sahip boya ve pigmentlerdir. Parlak mavi renge sahip bakır ftalosiyenin mükemmel kalıcılıkta ve yüksek boyama özelliğinde; mürekkep, boya, cila, kauçuk, duvar kağıdı vb. üretiminde kullanılır. Klorlanmış bakır ftalosiyenin molekülü parlak yeşil renge sahip olup, aynı amaçlarda kullanılır [64].

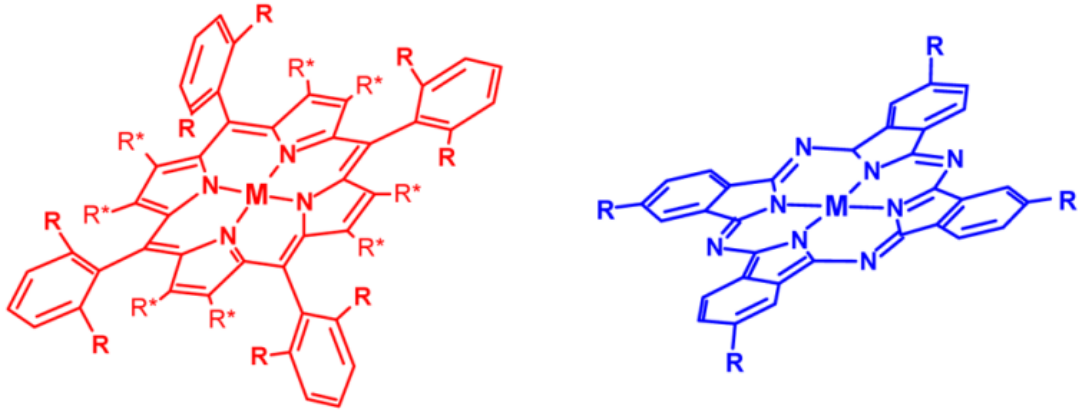


Şekil 1.27 Mavi, solda, ve yeşil, sağda, renge sahip ftalosiyenin örnekleri

Non-lineer (doğrusal olmayan) optik malzemeler üzerine çalışmalar fotoelektronik ve fotonik alanlarında umut verici bir alan gelişmektedir. Non-lineer optik malzemeler telekomünikasyonda ve diğer optik sinyal uygulamalarında optik malzemeleri manipüle etmek için kullanılabilir. NLO aktivitesi ilk olarak LiNbO_3 gibi likit kristallerde bulunmuştur. Çoğu düşük NLO yanıtına ya da ince filmlere uygulamada dezavantajlara sahiptir. 1980'lerin ortalarında nonlineer ve optik cihazlara kolay uygulanabilir olmaları

sebebiyle önemli organik malzemeler olduğu bulunmuştur. Organik moleküllerde güçlü nonlinearlık genellikle yüksek oranda delokalize π -elektron sistemlerinden kaynaklanır. Ftalosiyanın geniş iki boyutlu 18 π -elektron sistemleriyle bu gereklilikleri karşılamaktadır ve NLO malzemeler olarak kullanılmaktadır [65].

Ftaloisyanin-Metal kompleksleri yapısal olarak katalitik aerobik oksidasyonlardan, dioksijenin indirgenmesi ve taşınmasından ve peroksitlerin tahribinden sorumlu enzimlerin aktif bölgelerinde doğada yaygın olarak kullanılan porfirin kompleksleriyle ilişkilendirilirler [66]. Sentetik metaloporfirin kompleksleri büyük ölçüde çeşitli katalitik dönüşümler için kullanılmıştır [67]. Metalli ftalosiyanın sadece porfirin komplekslerine yapısal olarak benzemeleri nedeniyle değil, aynı zamanda maliyet açısından erişilebilir, kimyasal ve termal olarak kararlı ve kolay hazırlanabilme sebeplerinden dolayı ilgi çekicidir [68].



Şekil 1.28 Porfirin (solda) ve Pc (sağda) komplekslerinin yapıları [63]

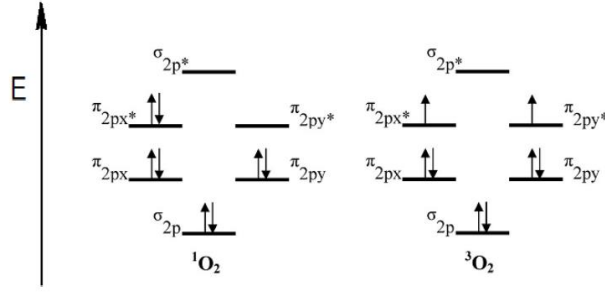
Sıvı kristaller sıvı ve katı kristaller arasında özelliklere sahip maddelerdir. 1982 yılında ilk kez sütun biçimli, sıvı kristal mezofaza sahip Pc molekülü bildirilmiştir [69]. O zamandan beri disk şeklinde, periferik olarak süstitüe edilmiş, sıvı kristal mezofazlarda kendi kendini organize eden çok sayıda Pc örneği bildirilmiştir. [70, 71]. Bu tür fonksiyonel malzemeler fotovoltaik uygulamalar için çeşitli nedenlerle oldukça

kullanışlıdır; sıvı kristalli ftalosiyaninlerin homeotropik hizalanma ile tek alanlı ince filmleri kendiliğinden oluşturma eğilimleri vardır, ftalosiyaninler UV-Vis spektrumun kırmızı bölgesini yoğun olarak absorplar, foto-indirgenmiş elektron transferi süreçlerinde nispeten düşük oksidasyon potansiyelleri onları iyi elektron donörleri yapar [72].



Şekil 1.29 Sütun biçimli sıvı kristaller

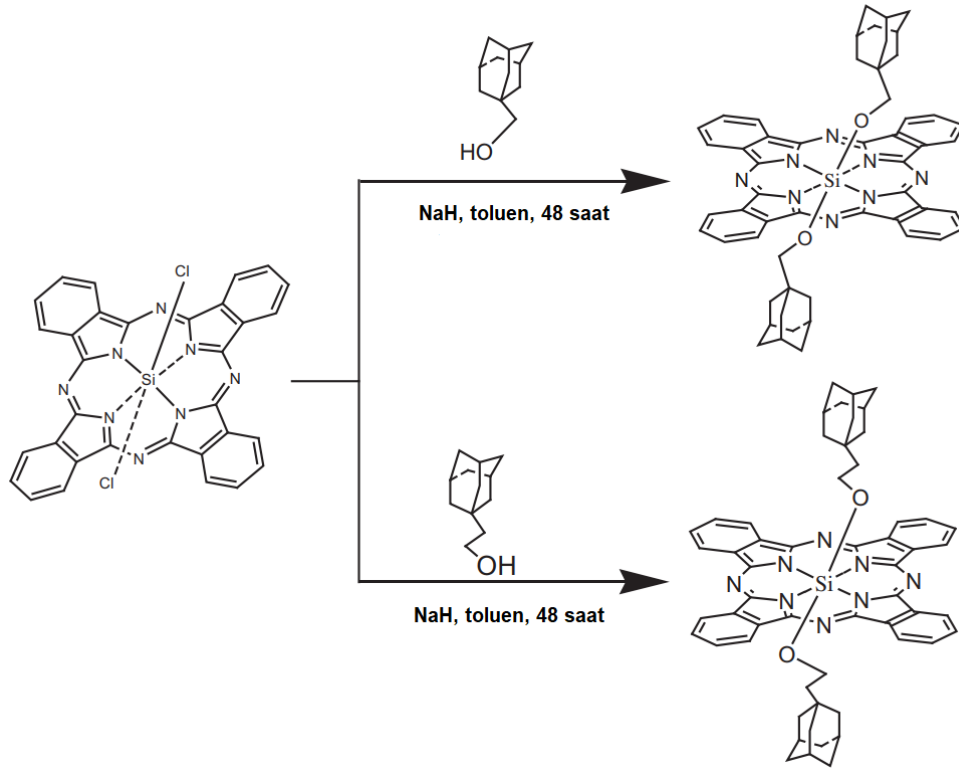
Fotodinamik terapi (PDT) ışık ve ışığa duyarlı madde arasındaki etkileşimden yararlanan, kanser hücrelerinin apoptozunu (hücre ölümünü) başlatan bir kanser tedavisidir. Fotodinamik terapide ışığa duyarlı ajan ışık ile aktive olur ancak direkt olarak hücreler ve dokularla reaksiyona girmez. Bunun yerine hücrelerde sitotoksik reaksiyonlara sebep olan singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) formunu oluşturmak için triplet hal enerjisini yakınındaki oksijen moleküllerine aktarır. Bu tedavi yönteminde dokular sadece ışık ve ışığa duyarlı ajan varlığında sitotoksik reaksiyonlara maruz kalır. Bu nedenle sadece hastalıklı dokular yok edilir ve çevresindeki sağlıklı hücreler zarar görmez [73, 74]. Ftalosiyaninler, 600-700 nm’de yüksek absorbansa sahip, yüksek reaktif oksijen (ROS) üretim verimliliğinde ve ayrıca kimyasal ve fotokimyasal bozunmaya karşı dayanıklı olmaları sebepleriyle PDT uygulamalarında ışığa duyarlı ajan olarak kullanılabilmektedirler [75, 76].



Şekil 1.30 Singlet (solda) ve triplet (sağda) oksijenin moleküler orbital diyagramları

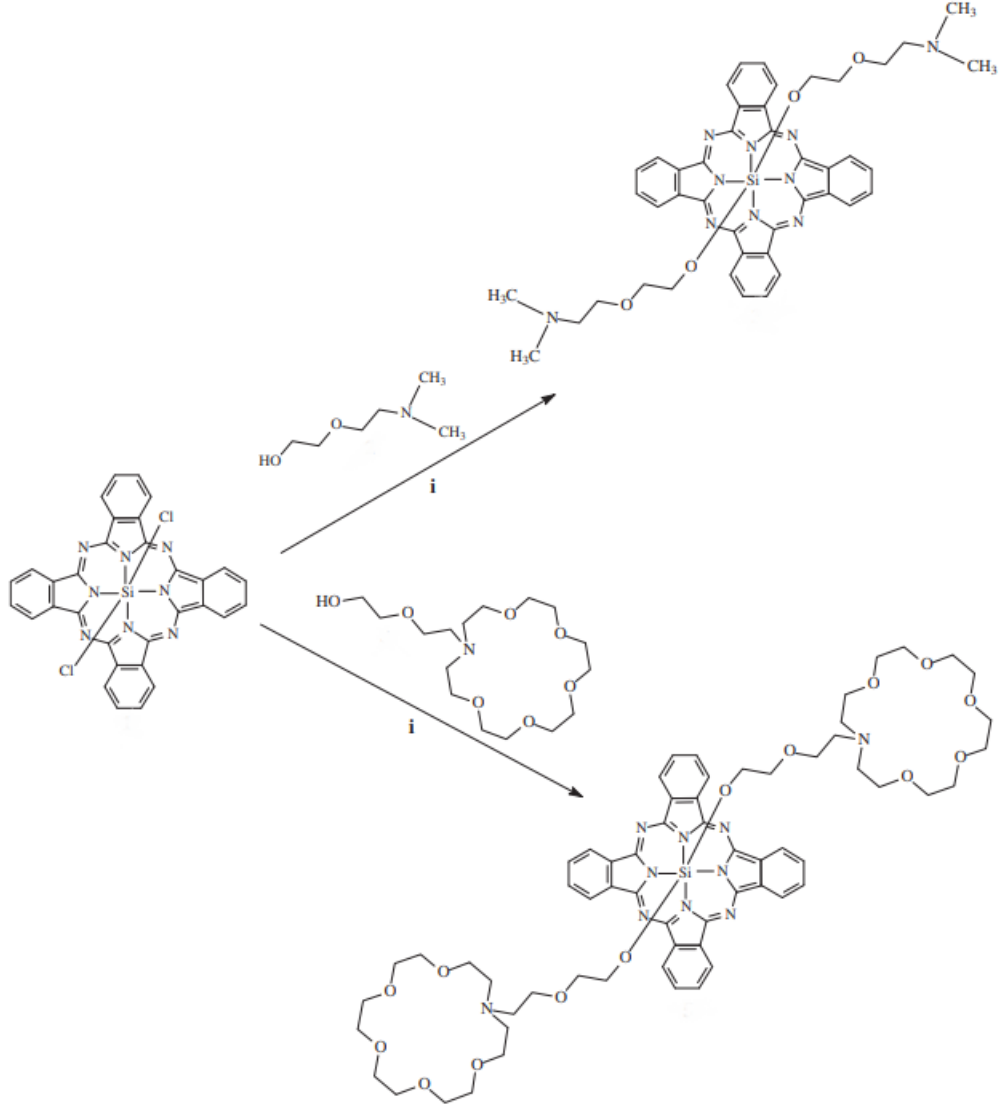
1.6 2010 Yılından İtibaren Silikon (IV) Ftalosiyanin ile Yapılmış Çalışmalara Örnekler

2010 yılında yapılan bir çalışmada 1-adamantanmetanol ve 1-adamantanetanol sırayla silikon ftalosiyanin diklorür ile reaksiyona sokularak iki yeni aksiyel disüstitüe silikon (IV) ftalosiyanin molekülü sentezlenmiştir. Her iki bileşiğin de 0.40-0.43 kuantum verimi ile güçlü singlet-oksijen üreticisi olduğu saptanmıştır. Aksiyel konumlarda iki hacimli, sabit biçimli adamantan kısımları ile bu ftalosiyaninler yaygın çözücülerde istiflenme yapmamalarının yanında yüksek fotostabilite de göstermişlerdir. Bu iki bileşiğin biyoyumlulukları, etkileşimleri ve konjugasyonları sığır serum albümini ile araştırılmıştır [77].



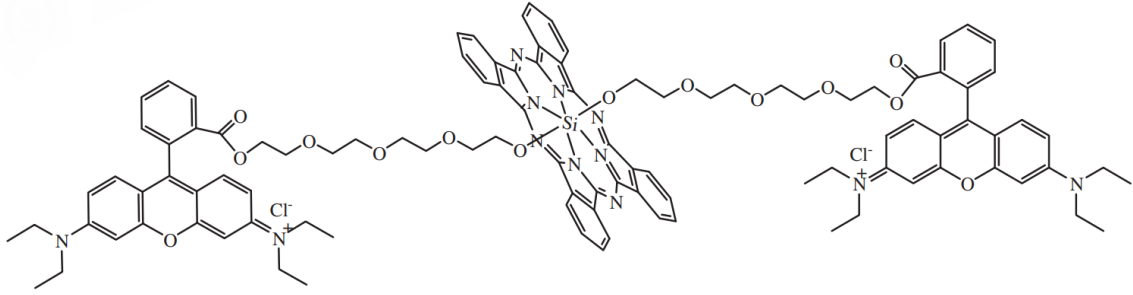
Şekil 1.31 Adamantan-SiPc (IV) bileşiklerinin sentezi

2012 yılında yapılan bir çalışmada 2-[2-(dimetilamino)etoksi] ve 2-[2-(1,4,7,10,13-pentaoksa-16-azasiklooktadekan-16-il)etoksi] grupları sırayla disüstitüe olarak silikon (IV) ftalosiyanın moleküllerine aksiyel konumlardan bağlanıp sentez ve karakterizasyonları yapılmıştır. Yeni silikon (IV) ftalosiyanınlar CHCl_3 , CH_2Cl_2 , aseton, DMF, DMSO, THF, EtOAc gibi organik solventlerde mükemmel çözünürlük göstermişlerdir. Bu bileşiklerin agregasyon davranışı DMSO’da farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir [78].



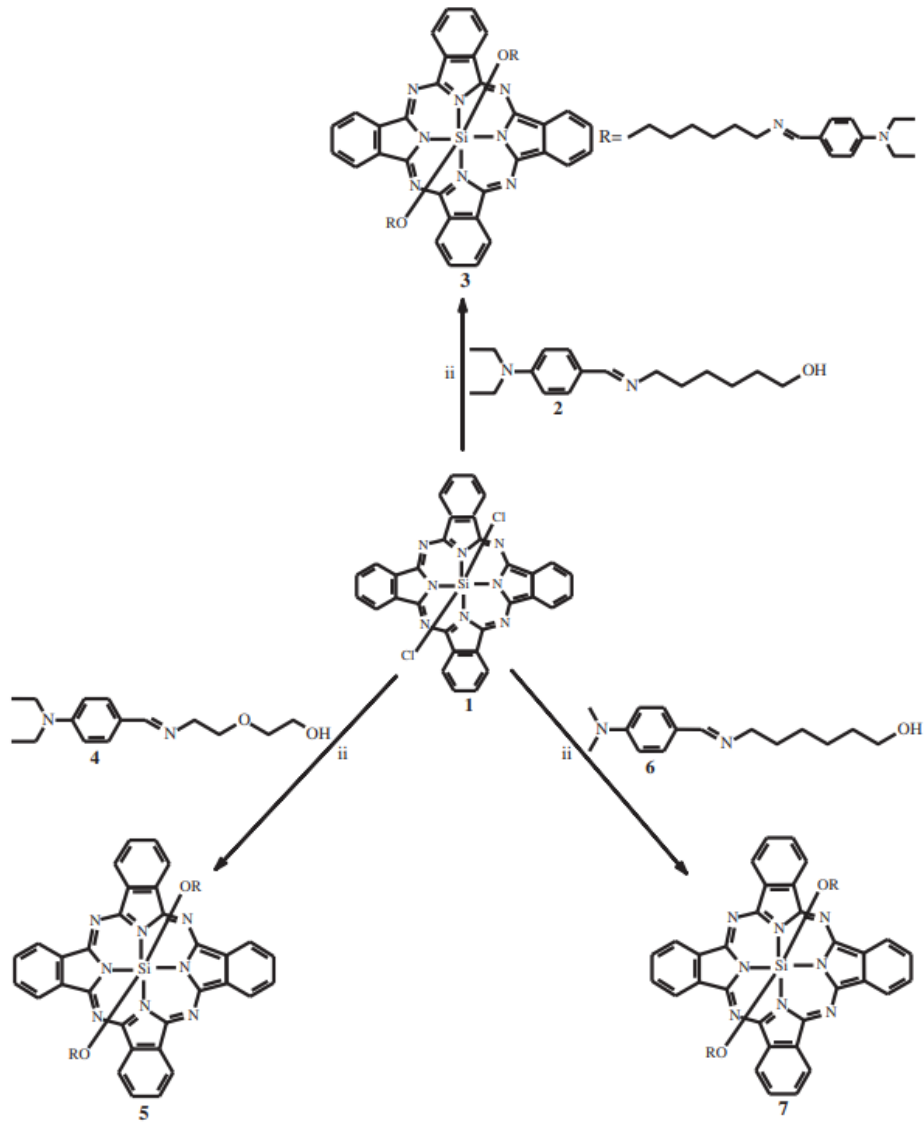
Şekil 1.32 Aksiyel disüstitüe silikon (IV) ftalosiyanınların sentezi. (i) Toluen, NaH, geri soğutucu sisteminde.

2013 yılında yapılan bir çalışmada, aksiyel konumlara Rodamin B bağlanmış bir amfifilik silikon (IV) ftalosiyanınin deneysel ortamda hücresel sitotoksik aktivitesi ve ayrıca in vivo Hep3B hepatoma hücre modeli kullanılarak antitümör potansiyeli üzerine çalışılmıştır. Hep3B hepatoma hücrelerine yüklendikten sonra hücresel sitotoksiste ve hücre döngüsünün durduğu tespit edilmiştir [79].



Şekil 1.33 Aksiyel konumlarına Rodamin B bağlanmış amfilik silikon (IV) ftalosiyanın yapısı

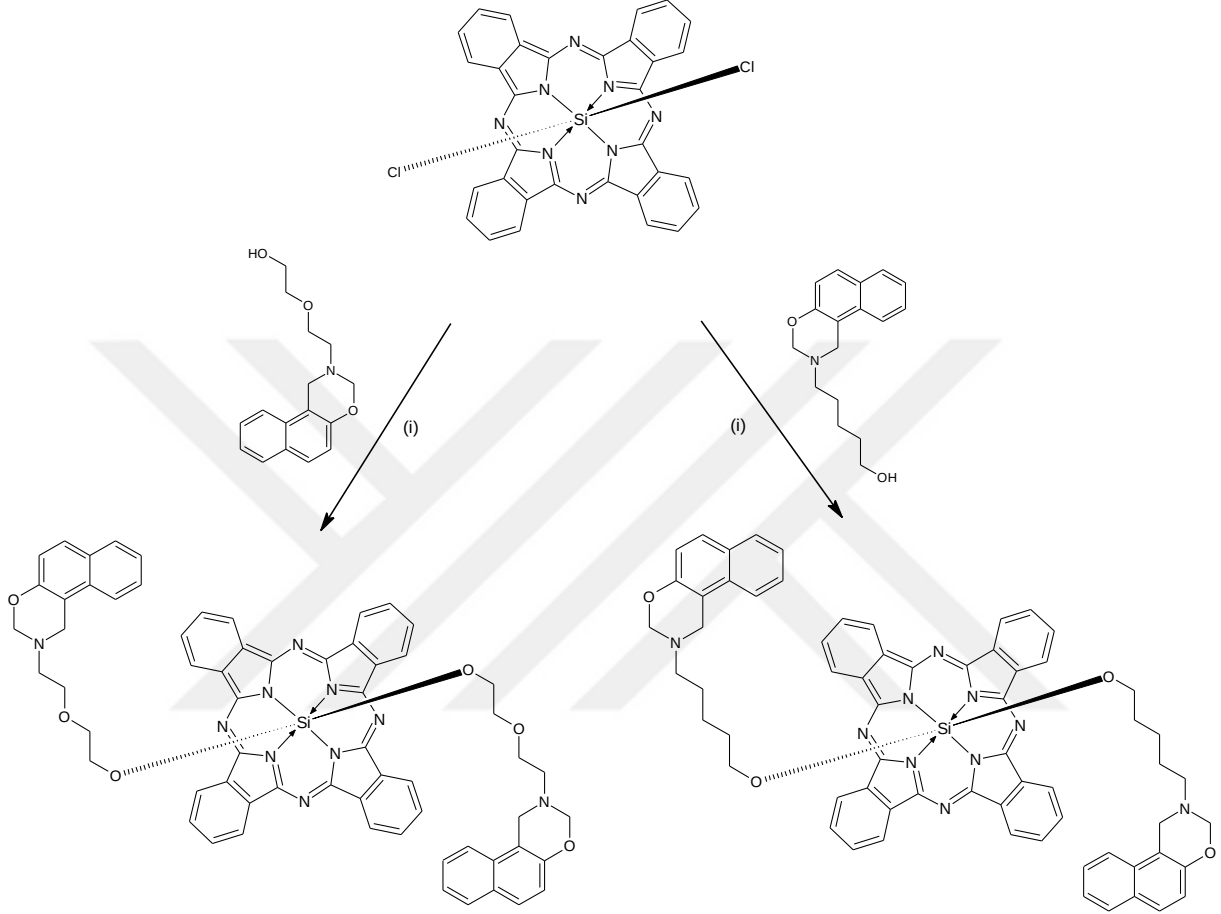
2014 yılında yapılan bir çalışmada aksiyel ligand olarak sırasıyla 6-({(1E)-[4-(diethylamino)fenil]metilen}amino)hekzan, 2-[2-({(1E)-[4-(diethylamino)fenil]metilen}amino)etoksi] ve 6-({(1E)-[4-(diethylamino)fenil]metilen}amino)hekza moleküllerinin bağlandığı silikon ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu, agregasyon ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Çalışılan organik solventlerde silikon ftalosiyanın kompleksleri agregasyon göstermemiştir. Şekil 1.34'te gösterilen 3, 5 ve 7 numaralı silikon ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal davranışları döngüsel ve kare dalga voltametrik yöntemleri ile belirlenmiştir. Voltametrik çalışmalara göre 3 numaralı kompleks iki indirgenme ve iki yükseltgenme çifti, 5 numaralı kompleks üç indirgenme ve bir yükseltgenme çifti, 7 numaralı kompleks ise iki indirgenme ve bir yükseltgenme çifti göstermiştir [80].



Şekil 1.34 3, 5 ve 7 silikon (IV) ftalosiyanın komplekslerinin sentezi. (ii) Toluen, NaH, geri soğutucu altında

2015 yılında yapılan bir çalışmada 2-[2-(1H-nafto[1,2-e][1,3]oksazin-2(3H)-yl)etoksi]etanol ve 6-(1H-nafto[1,2-e][1,3]oksazin-2(3H)-il)hekzan-1-ol maddeleri sentezlenmiş ve bu gruplar Si(IV) ftalosiyanın moleküllerine süstitüe edilerek karakterizasyonları yapılmıştır. Bu sentezlerin farklı çözücü ve derişimlerde agregasyon davranışları incelenmiş ve çalışılan çözücülerde maddelerin agregasyona uğramadıkları saptanmıştır. Aksiyel disüstitüe Si (IV) ftalosiyanınların indirgenme ve yükseltgenme

davranışları döngüsel ve kare dalga voltametrisi ile incelenmiştir. Aksiyel naftoksazin sübstitüe silikon ftalosiyaninlerin ftalosiyanin halkası bazlı redoks işlemlerini gösterdiği gözlenmiştir [81].

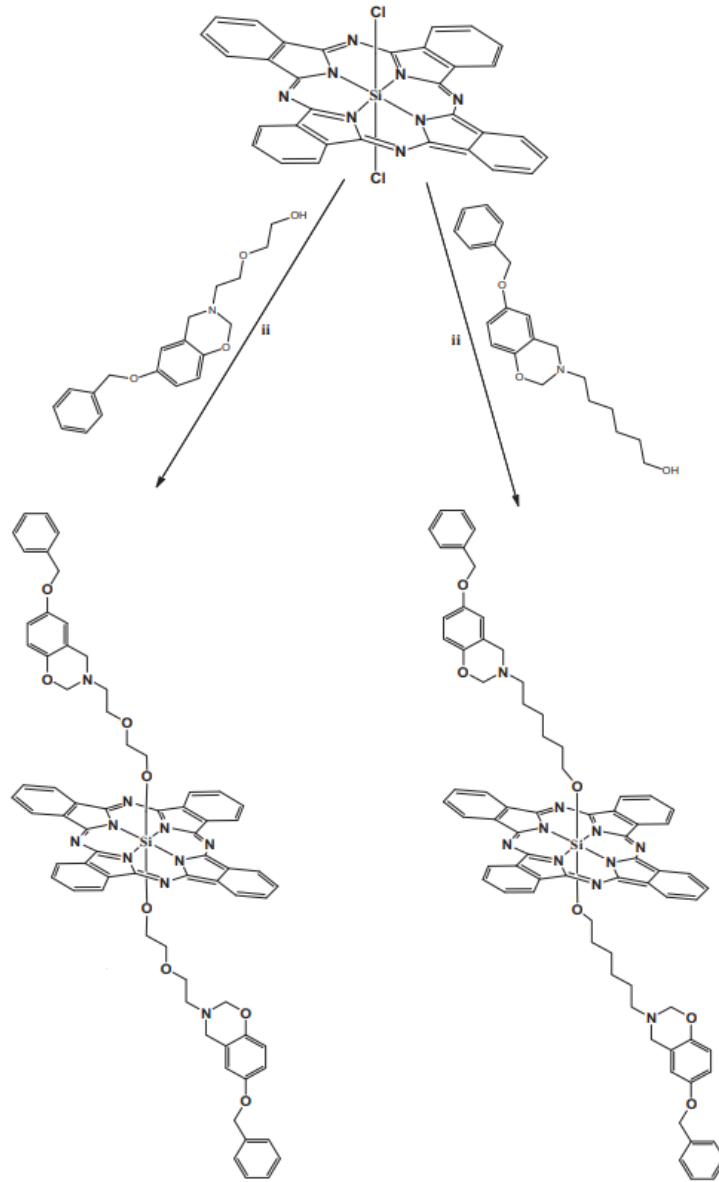


Şekil 1.35 Aksiyel naftoksazin disübstitüe silikon ftalosiyaninlerin sentezi

(i) Toluen, NaH, 120 °C

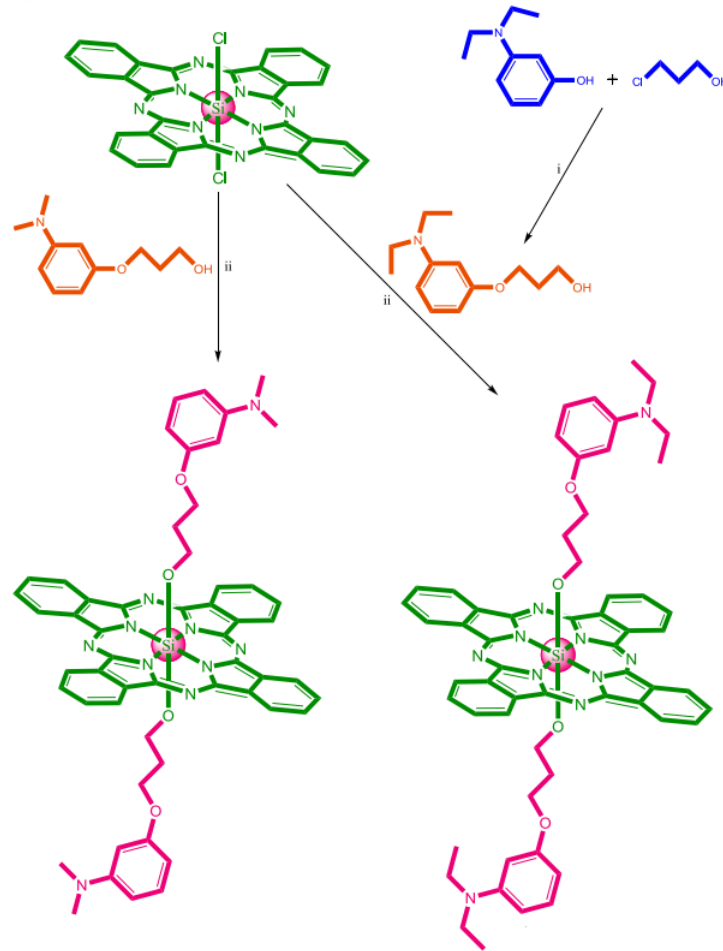
2015 yılında yapılan bir çalışmada benzoksazin sübstitüentleri bağlanmış aksiyel disübstitüe iki yeni silikon (IV) ftalosiyanin sentezlenmiştir. Sentezlenen silikon ftalosiyaninler CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, EtOAc, DMF, DMSO organik çözücülerinde agregasyon göstermemiştir. Sentezlenen ürünlerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri ve kare dalga voltametrisi ile incelenmiştir. Voltametrik çalışmaların

sonuçlarına göre sentezlenen ürünlerin teknolojik kullanımda gerekli olan geri dönüşümlü / yarı geri dönüşümlü / geri dönüşümsüz redoks işlemlerini gösterdiği ortaya konmuştur [82].



Şekil 1.36 Aksiyel benzoksazin disüstitüe silikon ftalosiyeninlerin sentezi
(ii) Toluen, NaH, 120 °C

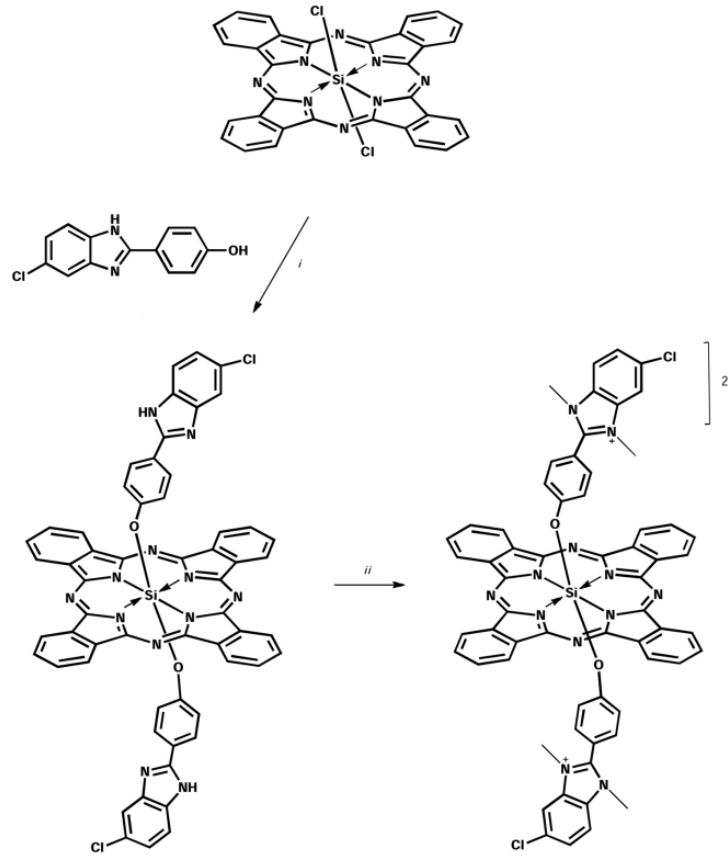
2016 yılında yapılan bir çalışmada iyonik ve iyonik olmayan aksiyel disüstitüe silikon ftalosiyanınlar sentezlenmiştir. Silikon ftalosiyanınların elektropolimerizasyon ve elektrokimyasal davranışları kare dalga voltametrisi ve döngüsel voltametre ile incelenmiştir. Polimerlenebilir dimetilamino ve dietilamino gruplarına bağlı silikon ftalosiyanınların elektrokimyası ortaya konulmuştur. Sentezlenen ürünler katodik potansiyel taramalar sonucunda ftalosiyanın halkası tabanlı indirgenme redoks işlemlerini göstermişlerdir. Bununla birlikte, anodik potansiyel taramaları boyunca dimetilamino ve dietilamino gruplarının oksidatif elektropolimerizasyonu sayesinde silikon ftalosiyanın kompleksleri çalışma elektrodunun üzerinde birikmiştir [83].



Şekil 1.37 Dimetilamino ve dietilamino grupları süstitüe silikon ftalosiyanın sentezi

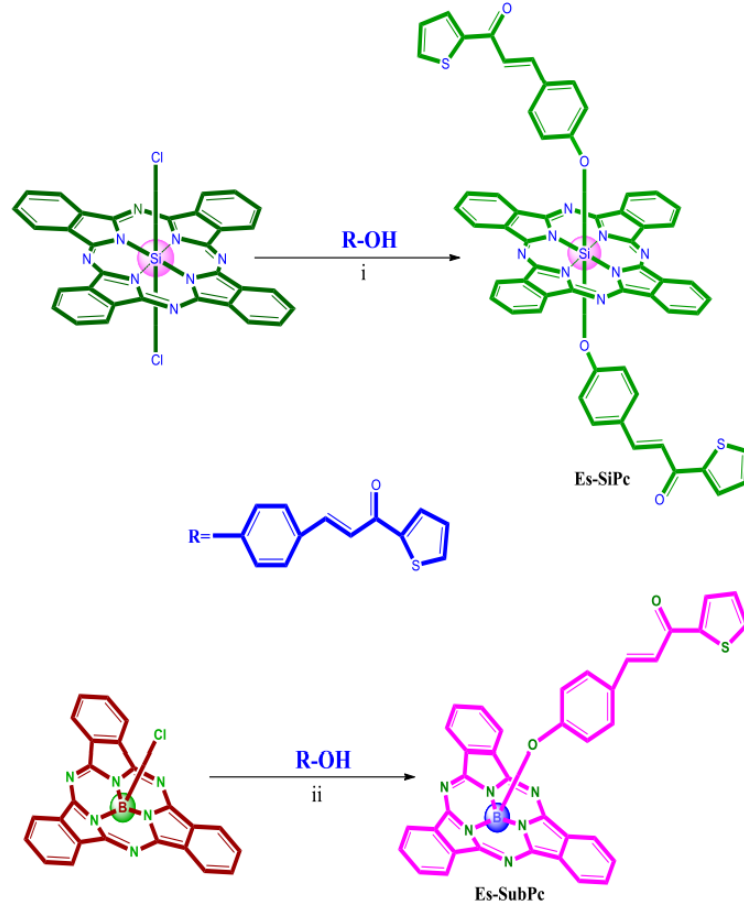
(i) NaOH, EtOH, 80 °C. (ii) Toluene, NaH, 120 °C

2019 yılında yapılan bir çalışmada benzimidazol grupları ile disüstitüe edilmiş silikon (IV) ftalosiyanin ve aynı maddenin kuaternize türevi sentezlenerek karakterize edilmiştir. İki sentez ürününün de absorpsiyon, floresans, singlet oksijen kuantum verimi, triplet hal kuantum verimi ve uyarılmış hal ömrü gibi fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu yeni silikon ftalosiyaninler düşük floresans özellik göstermiştir ancak DMSO’da yüksek singlet oksijen kuantum verimi üretmişlerdir. Kuaternize formdaki ürün sulu ortamda da yüksek singlet oksijen verimi göstermiştir. Kuaternize formdaki ürün triplet hal quantum verimini 0.61’den 0.83’e, singlet oksijen kuantum verimini de 0.42’den 0.69’a yükseltmiştir. Sentezlenen ışığa duyarlı silikon (IV) ftalosiyaninlerin fotodinamik antimikrobiyal kemoterapi aktiviteleri *Staphylococcus aureus*’a karşı incelenmiştir [84].



Şekil 1. 38 Benzimidazol süstitüe Si (IV) Pc sentezi. (i) NaH, toluen, 2 gün
(ii) CH₃I, DMSO, oda sıcaklığında, 24 saat

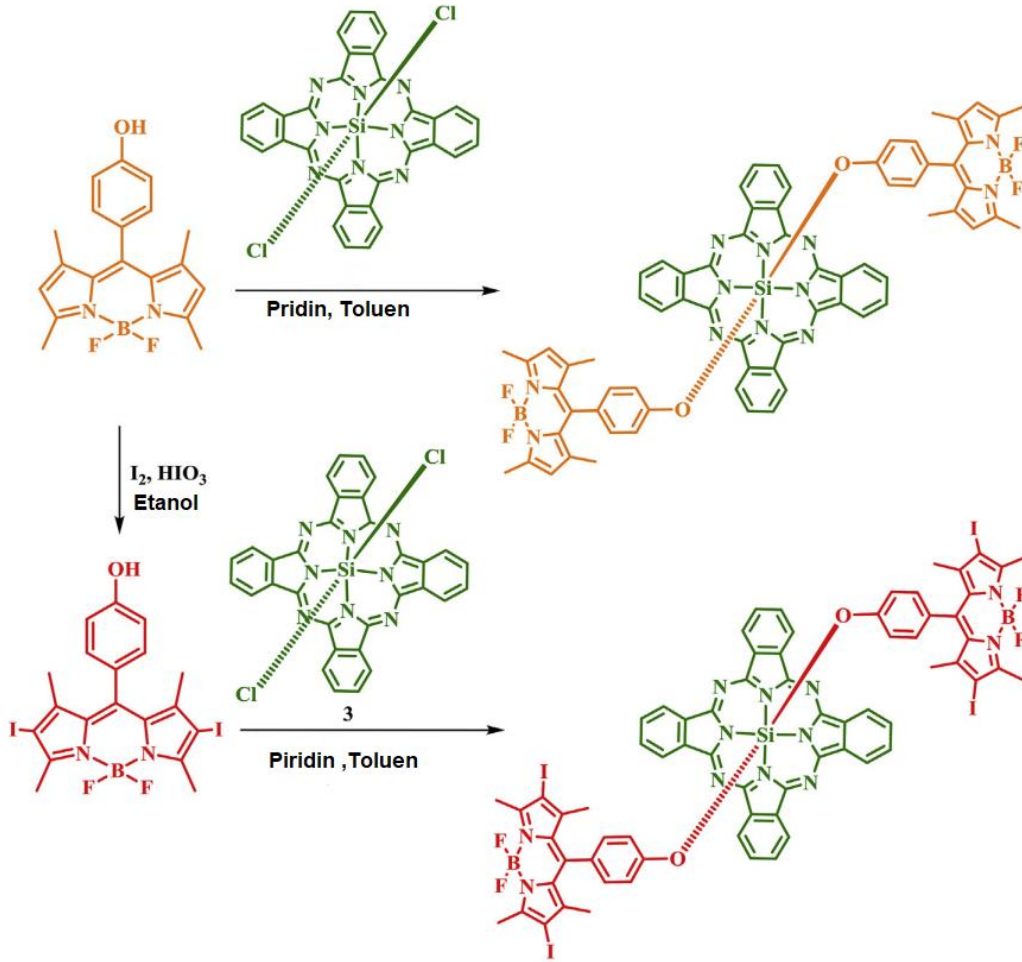
2019 yılında yapılan bir çalışmada antimikrobiyal fotodinamik terapi etkilerini ölçmek için aksiyel konumda {4-[(1E)-3-okso-3-(2-tienil) prop-1-en-1-il] fenoksi} grubu süstitüe silikon ftalosiyanın (Es-SiPc) ve subftalosiyanın (Es-SubPc) ürünleri sentezlenmiştir. Es-SiPc ve Es-SubPc maddeleri standart spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiş ve Gram-pozitif (*Staphylococcus aureus*) ve Gram-negatif (*Escherichia coli*) türlerine karşı antimikrobiyal fotodinamik terapi etkileri incelenmiştir. Aynı zamanda singlet oksijen üretimi de incelenmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre yeni sentezlenmiş Es-SiPc ve Es-SubPc maddeleri varlığında antimikrobiyal fotodinamik terapinin Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteriler üzerinde umut verici antibakteriyel etkiye sahip olduğu belirtilmiştir [85].



Şekil 1.39 Aksiyel süstitüe Es-SiPc ve Es-SubPc sentezi

(i) Toluen, NaH, 110 °C (ii) Toluen, 110 °C

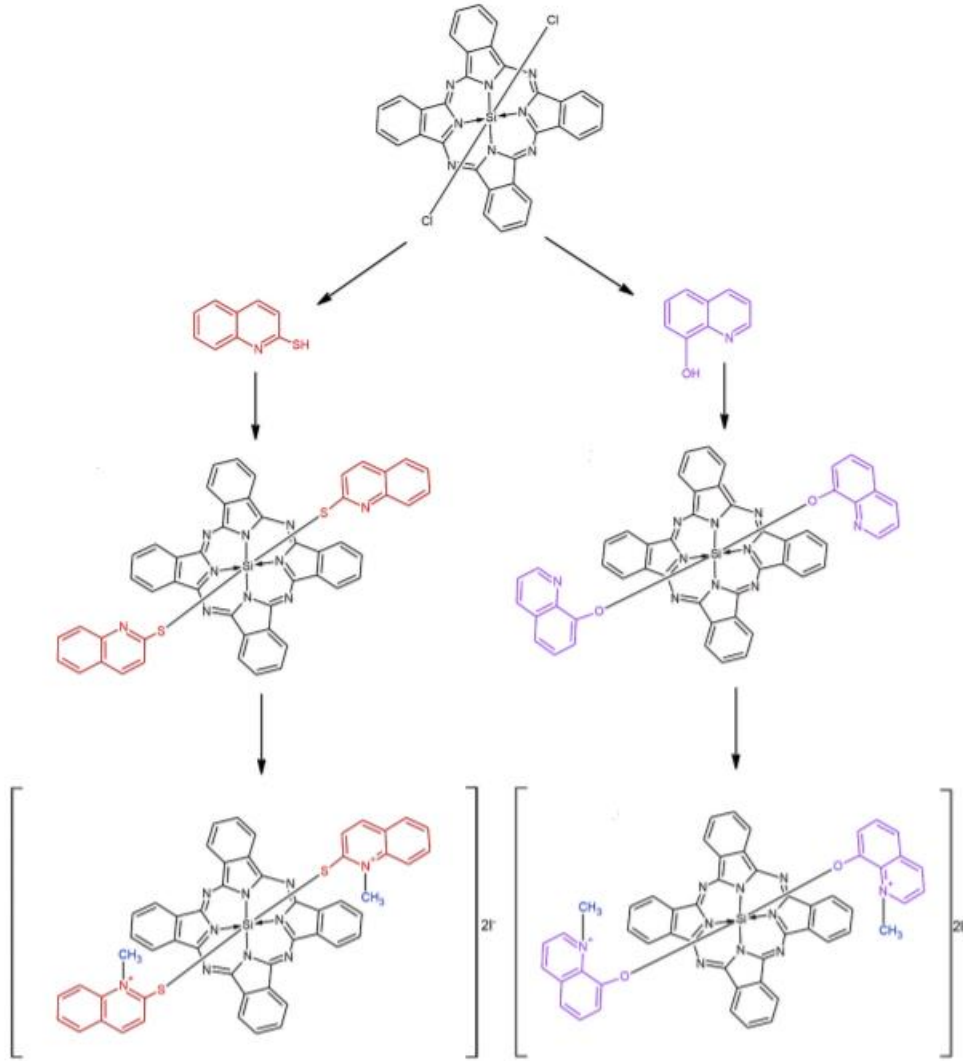
2020 yılında yapılan bir çalışmada iyot içeren BODIPY grubu bağlı, mor renkte yeni bir silikon (IV) ftalosiyanın sentezi yapılmıştır. Fotodinamik terapi potansiyelini belirlemek amacıyla bu ürünün fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu ftalosiyanın ($\Phi\Delta$: 0.46) iyot bağlı olmayan BODIPY grubu ile süstitüe edilmiş silikon (IV) ftalosiyanine ($\Phi\Delta$: 0.04) göre yaklaşık olarak 12 kat daha fazla singlet oksijen üretebildiği bulunmuştur [86].



Şekil 1.40 İyot içeren ve iyot içermeyen BODIPY grupları bağlı SiPc sentezleri

2021 yılında yapılan bir çalışmada aksiyel di-süstitüe silikon (IV) ftalosiyanınların PC3 prostat kanser hücrelerindeki in vitro sonofotodinamik terapi aktiviteleri ve foto-

fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Oksijen ve sülfür bağlayıcı heteroatomlarını içeren, suda çözünür yeni duyarlaştırmalar sentezlenmiştir. Bu maddelerin PC3 hücreleri kullanılarak prostat kanseri üzerindeki sonodinamik, fotodinamik ve sonofotodinamik etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak sonofotodinamik terapinin terapötik etkiyi arttıran bir kombinasyon olduğu ortaya konulmuştur [87].



Şekil 1.41 2-kinolintiyol ve 8-hidroksikinolin süstitüe SiPc ve kuaternize formları

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

3-aminopiridin, 3-aminokinolin, 3-aminometilpiridin, 4-hidroksibenzaldehit, silikon (IV) ftalosiyanın diklorür ve potasyum karbonat Sigma Aldrich'den satın alınmıştır. 5-amino-1,10-fenantrolin literatüre göre sentezlenmiştir [88-90]. Etil alkol, metil alkol, toluen, kloroform ve silika jel 60 Merck'den satın alınmıştır.

2.2 Kullanılan Cihazlar

FT-IR spektrofotometresi, Perkin Elmer Spectrum One Bv 5.0; Uv-Vis spektrofotometresi, Agilent 8453 spektrofotometer; kütle spektrometresi, Bruker microflex LT MALDI-TOF MS; ¹H NMR spektrometresi, Varian INOVA 500 MHz.

2.3 Sentez

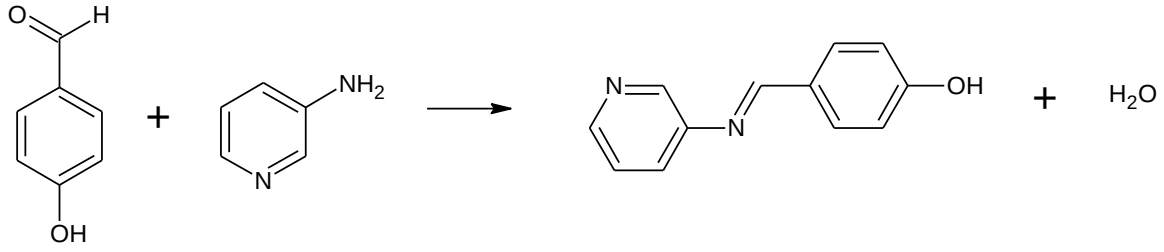
2.3.1 4-[(*E*)-(piridin-3-ilimino)metil]fenol Sentezi (S1)

0.5 g (4.1×10^{-3} mol) 4-hidroksibenzaldehit ve 0.39 g (4.1×10^{-3} mol) 3-aminopiridin 50 ml etil alkol içinde çözülerek geri soğutucu altında, 5-6 saat inert argon gazı atmosferinde karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandığında ürün oda sıcaklığına kadar soğutulup çözücüsü rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen açık kahve renkli ürün eter ile yıkandı. Metil alkolde kristallendirildi. Ürünün verimi % 92'dir.

Formül: C₁₂H₁₀N₂O ; 198 g/mol

Elementel Analiz Sonuçları: Hesaplanan ; C % 72.73, H % 5.05, N % 14.14

Bulunan ; C % 72.14, H % 5.30, N % 14.46



Şekil 2.1 4-[(*E*)-(piridin-3-ilimino)metil]fenol sentezi

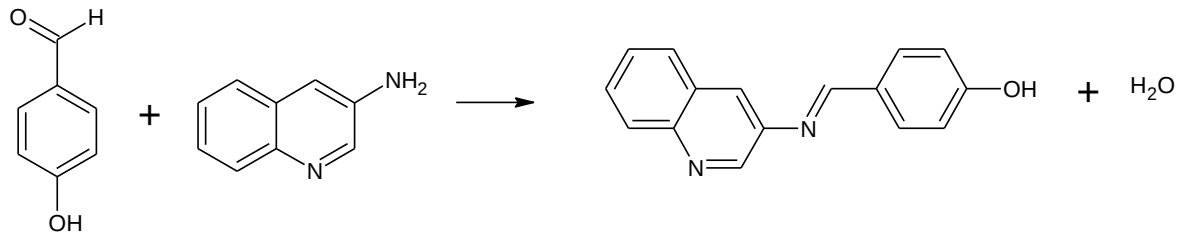
2.3.2 4-[(*E*)-(kinolin-3-ilimino)metil]fenol Sentezi (S2)

0.5 g (4.1×10^{-3} mol) 4-hidroksibenzaldehit ve 0.6 g (4.1×10^{-3} mol) 3-aminokinolin 50 ml etil alkol içinde çözülerek geri soğutucu altında, 5-6 saat inert argon gazı atmosferinde karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandığında ürün oda sıcaklığına kadar soğutulup çözücüsü rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı renkli ürün eter ile yıkandı. Metil alkolde kristallendirildi. Ürünün verimi % 83'tür.

Formül: $C_{16}H_{12}N_2O$; 248 g/mol

Elementel Analiz Sonuçları: Hesaplanan ; C % 77.42, H % 4.84, N % 11.30

Bulunan ; C % 76.91, H % 5.07, N % 11.87



Şekil 2.2 4-[(*E*)-(kinolin-3-ilimino)metil]fenol sentezi

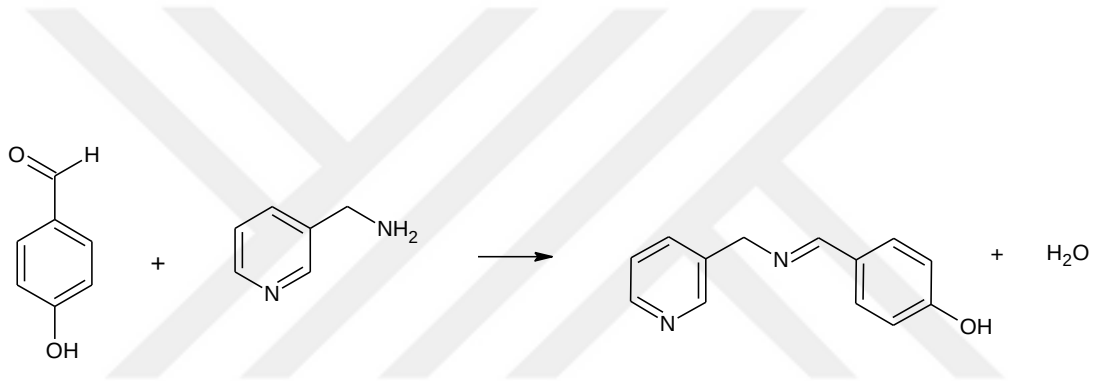
2.3.3 4- $\{(E)-[(\text{piridin-3-ilmetil})\text{imino}]\text{metil}\}$ fenol Sentezi (S3) [91]

0.5 g (4.1×10^{-3} mol) 4-hidroksibenzaldehit ve 0.417 ml (4.1×10^{-3} mol) 3-aminometilpiridin 50 ml etil alkol içinde çözülerek geri soğutucu altında, 5-6 saat inert argon gazı atmosferinde karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandığında ürün oda sıcaklığına kadar soğutulup çözücüsü rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı renkli ürün eter ile yıkandı. Metil alkolde kristallendirildi. Ürünün verimi % 80'dir.

Formül: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$; 212 g/mol

Elementel Analiz Sonuçları: Hesaplanan ; C % 73.58, H % 5.66, N % 13.21

Bulunan ; C % 72.84, H % 5.72, N % 13.02



Şekil 2.3 4- $\{(E)-[(\text{piridin-3-ilmetil})\text{imino}]\text{metil}\}$ fenol sentezi

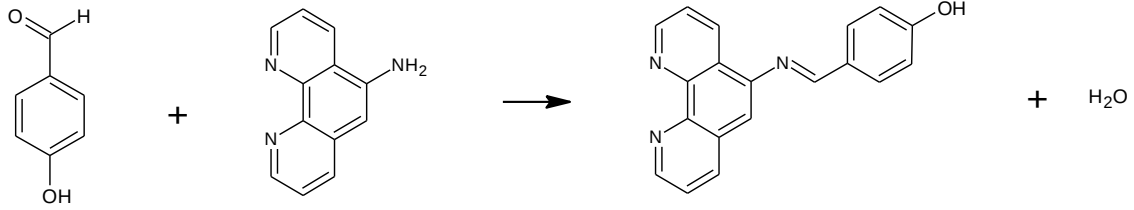
2.3.4 4- $\{(E)-(1,10\text{-fenantrolin-5-ilimino})\text{metil}\}$ fenol Sentezi (S4) [92]

0.5 g (4.1×10^{-3} mol) 4-hidroksibenzaldehit ve 0.8 g (4.1×10^{-3} mol) 5-amino-1,10-fenantrolin 50 ml etil alkol içinde çözülerek geri soğutucu altında, 5-6 saat inert argon gazı atmosferinde karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandığında ürün oda sıcaklığına kadar soğutulup çözücüsü rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı renkli ürün eter ile yıkandı. Ürünün verimi % 81'dir.

Formül: $C_{19}H_{13}N_3O$; 299 g/mol

Elementel Analiz Sonuçları: Hesaplanan ; C % 76.25, H % 4.35, N % 14.05

Bulunan ; C % 75.73, H % 4.14, N % 14.24



Şekil 2.4 4-[(*E*)-(1,10-fenantrolin-5-ilimino)metil]fenol sentezi

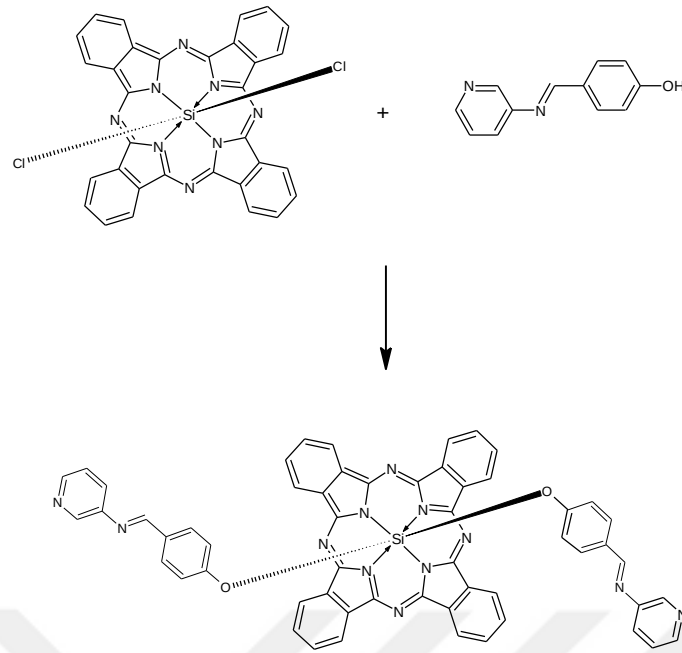
2.3.5 S1 Ligand Sübstitüe Silikon (IV) Ftalosiyanın Sentezi (S1-S)

0.13 g (6.54×10^{-4} mol) S1 ligandı, 0.2 g (3.27×10^{-4} mol) $SiPcCl_2$ ve 0.18 g (13.08×10^{-4} mol) K_2CO_3 25 ml toluen içerisinde, argon gazı atmosferinde, geri soğutucu altında ısıtılarak 110 °C sıcaklıkta 36 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandığında karışım oda sıcaklığına soğutulup çözücüsü rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Çözücü sistemi olarak $CHCl_3:CH_3OH$ (100:5) kullanıldı. Bileşiğin verimi % 35'tir.

Formül: $[C_{56}H_{34}N_{12}O_2Si]$; 935 g/mol

Elementel Analiz Sonuçları: Hesaplanan ; C % 71.87, H % 3.64, N % 17.97

Bulunan ; C % 71.02, H % 4.05, N % 17.39



Şekil 2.5 S1 ligand süstitüe silikon (IV) ftalosiyanin sentezi

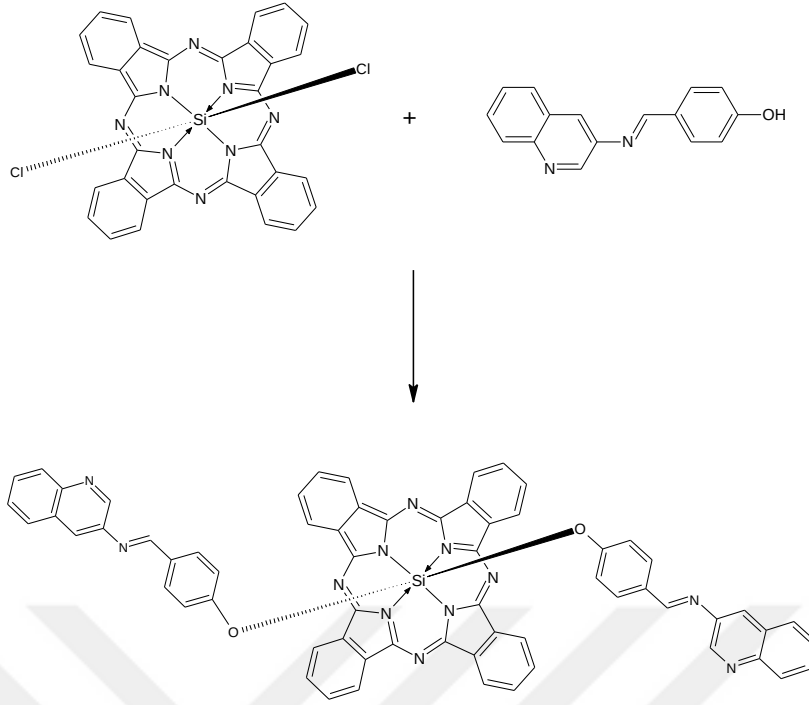
2.3.6 S2 Ligand Süstitüe Silikon (IV) Ftalosiyanin Sentezi (S2-S)

0.16 g (6.54×10^{-4} mol) S2 ligandı, 0.2 g (3.27×10^{-4} mol) SiPcCl_2 ve 0.18 g (13.08×10^{-4} mol) K_2CO_3 25 ml toluen içerisinde, argon gazı atmosferinde, geri soğutucu altında ısıtılarak 110°C sıcaklıkta 36 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandığında karışım oda sıcaklığına soğutulup çözücüsü rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Çözücü sistemi olarak $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (100:5) kullanıldı. Bileşiğin verimi % 37'dir.

Formül: $[\text{C}_{64}\text{H}_{38}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Si}]$; 1035 g/mol

Elementel Analiz Sonuçları: Hesaplanan ; C % 74.19, H % 3.67, N % 16.23

Bulunan ; C % 73.35, H % 3.85, N % 16.98



Şekil 2.6 S2 ligand sübstitüe silikon (IV) ftalosiyanın sentezi

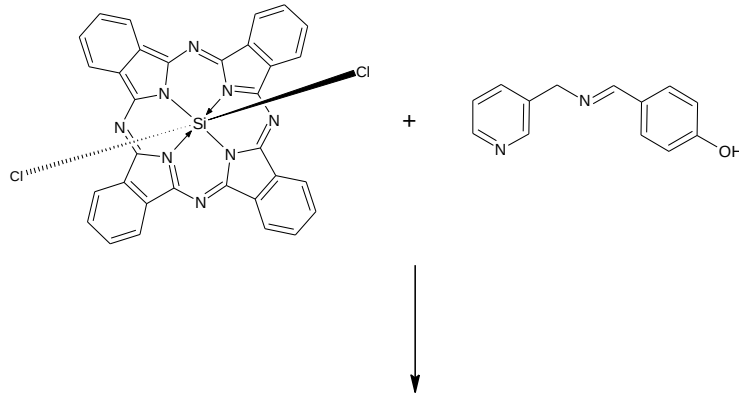
2.3.7 S3 Ligand Sübstitüe Silikon (IV) Ftalosiyanın Sentezi (S3-S)

0.14 g (6.54×10^{-4} mol) S3 ligandı, 0.2 g (3.27×10^{-4} mol) SiPcCl_2 ve 0.18 g (13.08×10^{-4} mol) K_2CO_3 25 ml tolüen içerisinde, argon gazı atmosferinde, geri soğutucu altında ısıtılarak 110°C sıcaklıkta 36 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandığında karışım oda sıcaklığına soğutulup çözücüsü rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Çözücü sistemi olarak $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (100:5) kullanıldı. Bileşiğin verimi % 33'tür.

Formül: $[\text{C}_{58}\text{H}_{38}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Si}]$; 963 g/mol

Elementel Analiz Sonuçları: Hesaplanan ; C % 72.27, H % 3.95, N % 17.44

Bulunan ; C % 71.50, H % 3.17, N % 18.13



Şekil 2.7 S3 ligand süstitüe silikon (IV) ftalosiyenin sentezi

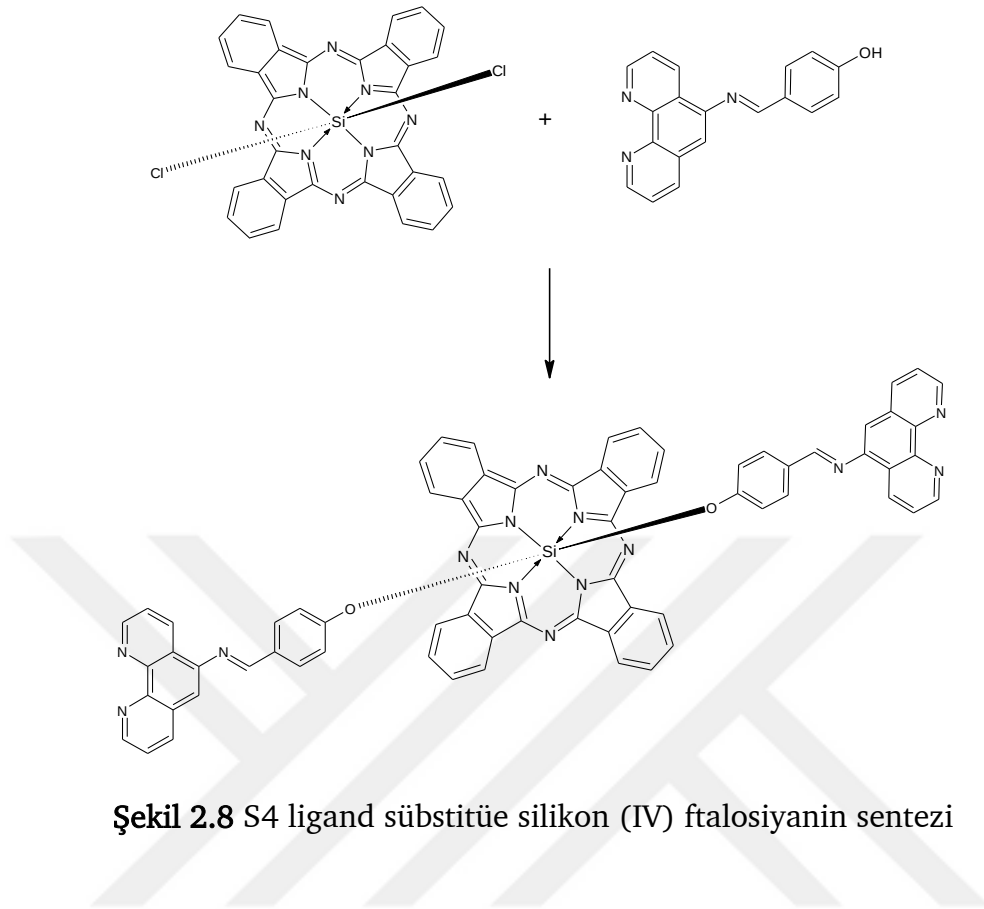
2.3.8 S4 Ligand Süstitüe Silikon (IV) Ftalosiyenin Sentezi (S4-S)

0.196 g (6.54×10^{-4} mol) S4 ligandı, 0.2 g (3.27×10^{-4} mol) SiPcCl_2 ve 0.18 g (13.08×10^{-4} mol) K_2CO_3 25 ml toluen içerisinde, argon gazı atmosferinde, geri soğutucu altında ısıtılarak 110°C sıcaklıkta 36 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandığında karışım oda sıcaklığına soğutulup çözücüsü rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Çözücü sistemi olarak $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (100:5) kullanıldı. Bileşiğin verimi % 34'tür.

Formül: $[\text{C}_{70}\text{H}_{40}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Si}]$; 1137 g/mol

Elementel Analiz Sonuçları: Hesaplanan ; C % 73.86, H % 3.52, N % 17.23

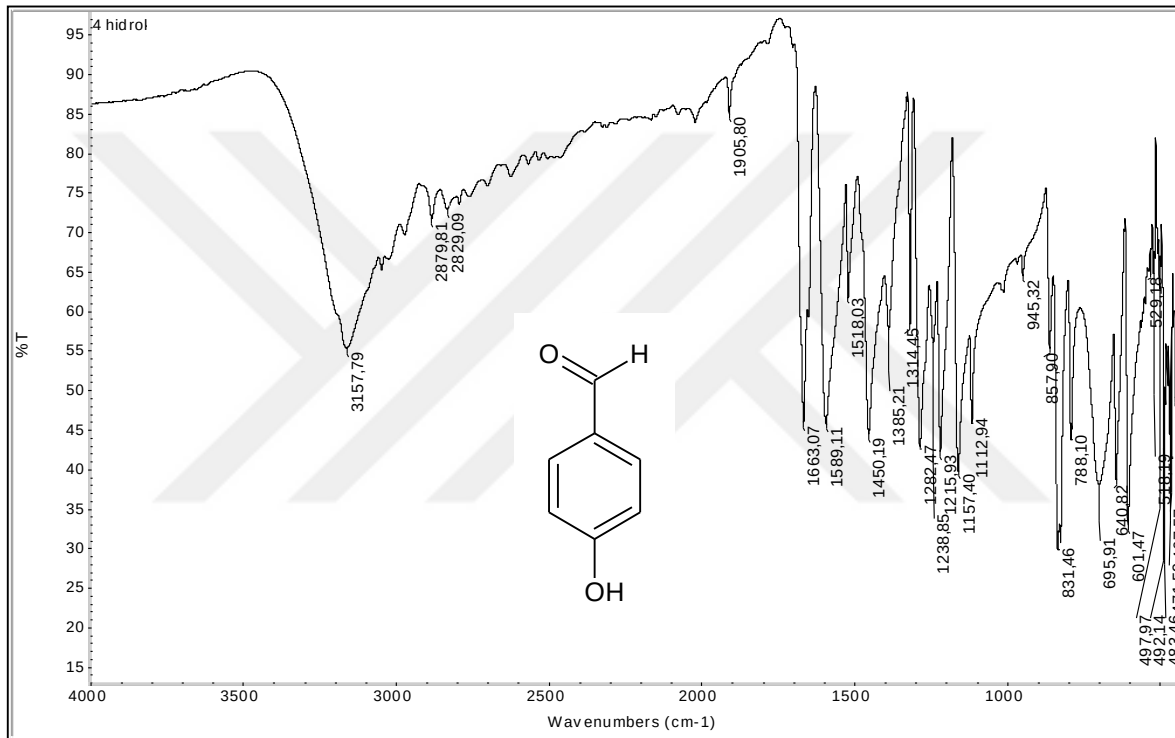
Bulunan ; C % 73.06, H % 4.01, N % 17.47



Şekil 2.8 S4 ligand süstitüe silikon (IV) ftalosiyanın sentezi

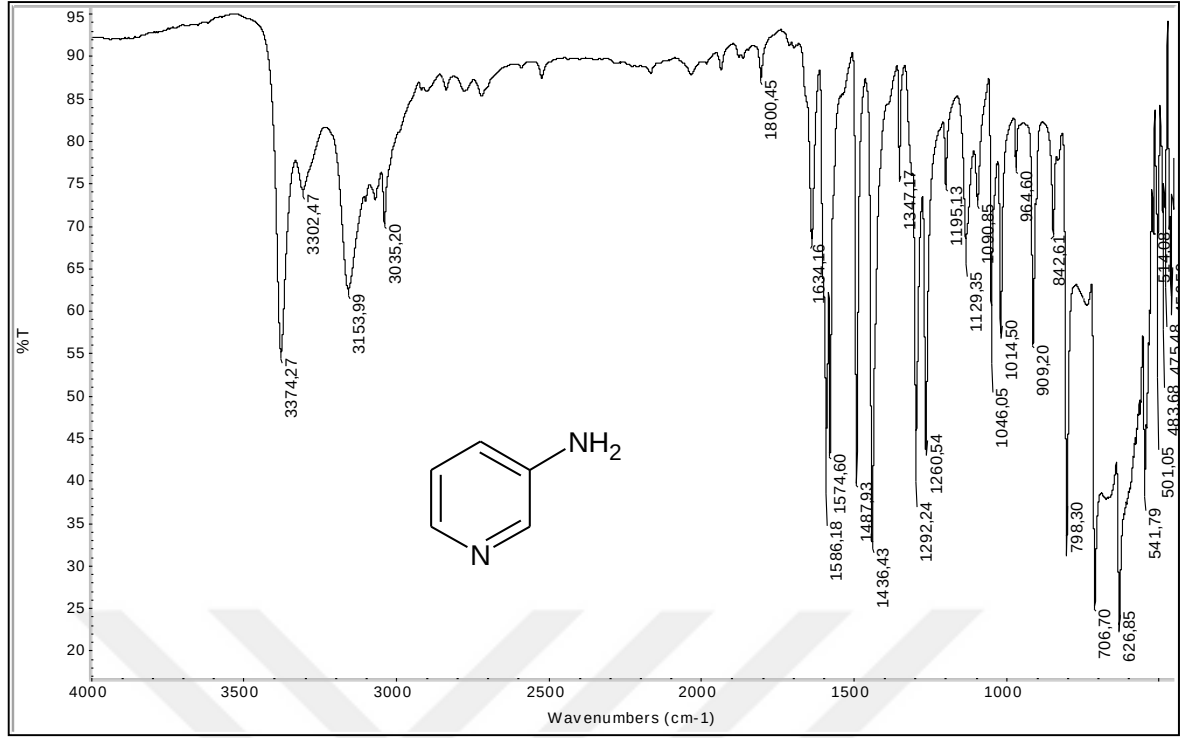
3.1 Ligandların Karakterizasyonu

3.1.1 S1 Ligandının Karakterizasyonu



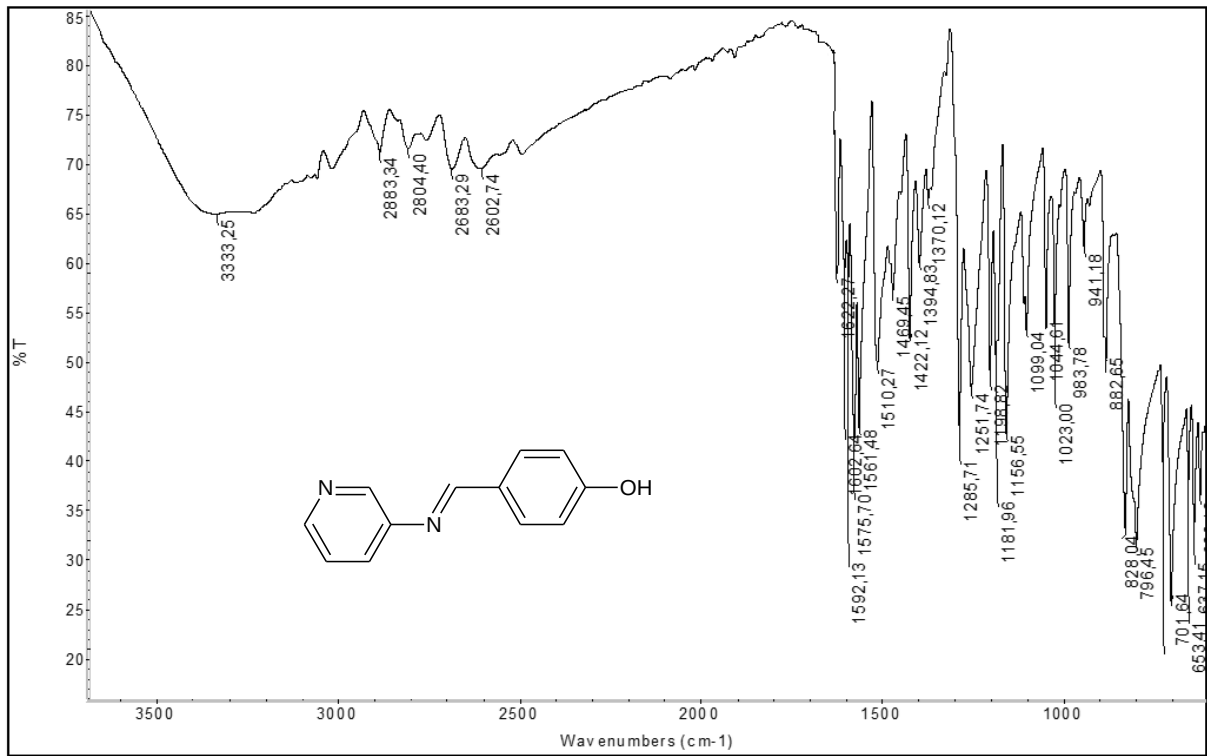
Şekil 3.1 4-hidroksibenzaldehitin FT-IR spektrumu

Schiff bazları için başlangıç maddesi olan 4-hidroksibenzaldehitin FT-IR spektrumunda görülen 3157 cm^{-1} 'deki pik O-H grubunun gerilme titreşim pikidir. 1663 cm^{-1} 'deki pik karbonil (C=O) grubunun, 1589 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C fonksiyonel grubunun gerilme titreşimlerine aittir.



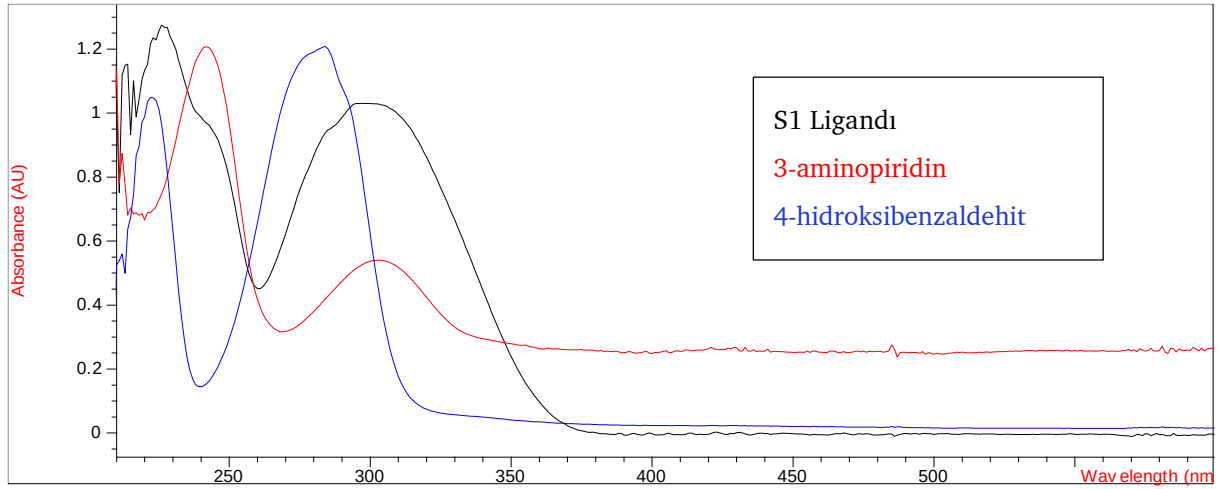
Şekil 3.2 3-aminopiridin FT-IR spektrumu

S1 ligandının sentezi için kullanılan 3-aminopiridin FT-IR spektrumunda görülen 3374, 3302 ve 3153 cm⁻¹'deki pikler primer amin (-NH₂) grubunun gerilme titreşimlerine aittir. 3035 cm⁻¹'deki pik aromatik C-H grubunun, 1634 cm⁻¹ 'deki pik aromatik halkadaki C=N grubunun, 1586 ve 1574 cm⁻¹'deki pikler aromatik halkadaki C=C grubunun gerilme titreşimlerine aittir.



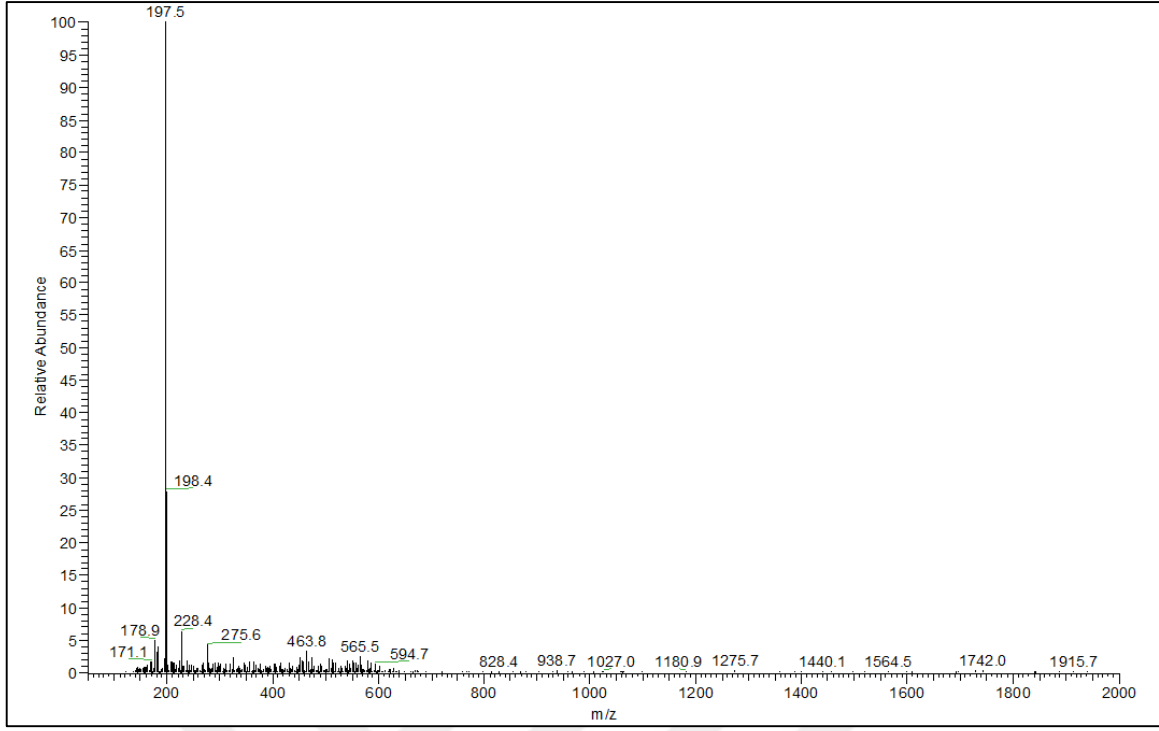
Şekil 3.3 S1 ligandının FT-IR spektrumu

S1 ligandının FT-IR spektrumunda 3333 cm^{-1} 'de yer alan geniş pik O-H, 1622 cm^{-1} 'deki pik C=N (imin) ve 1592 ve 1575 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C=C fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-hidroksibenzaldehite ait 1663 cm^{-1} 'deki C=O (karbonil) pikinin ve 3-aminopridine ait 3374 , 3302 ve 3153 cm^{-1} 'deki primer amin varlığını gösteren piklerin S1 ligandına ait spektrumda görülmemesi S1 ligandının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



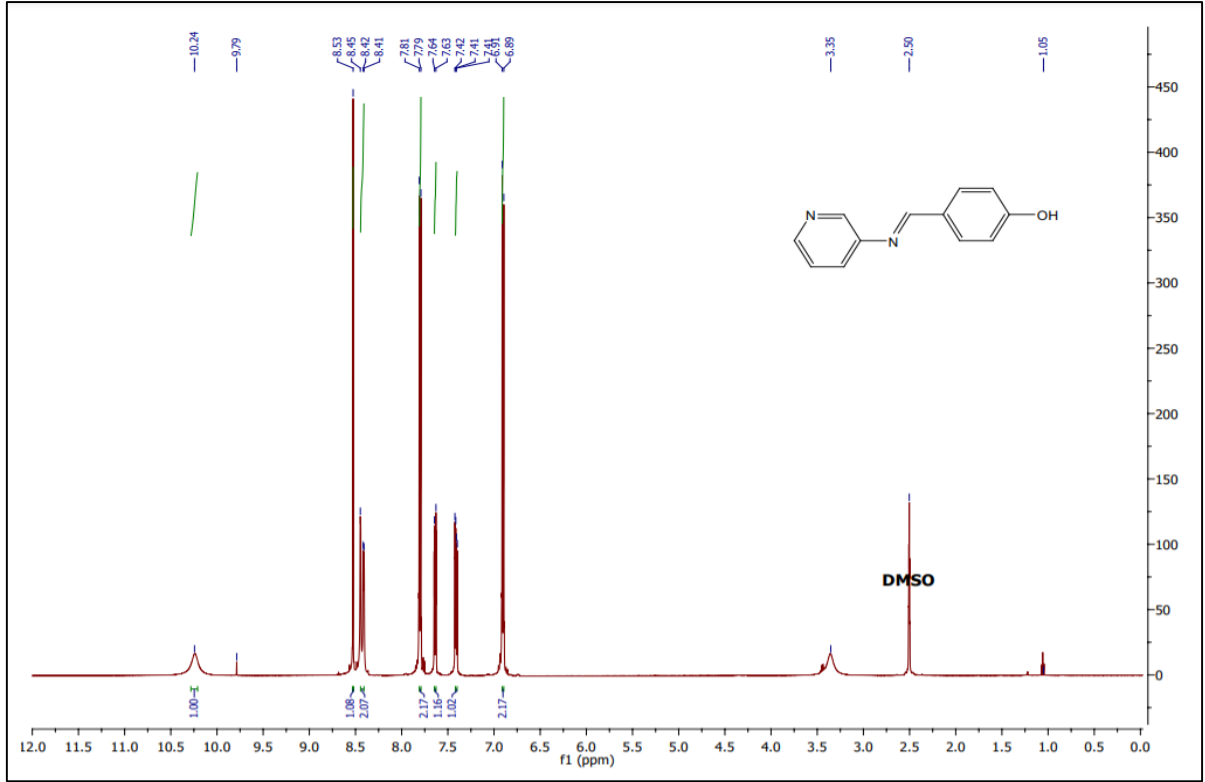
Şekil 3.4 S1 ligandının UV-Vis spektrumu

S1 ligandının ile başlangıç maddeleri olan 4-hidroksibenzaldehitin ve 3-aminopiridin UV-Vis spektrumları metanol çözücüsü kullanılarak alınmıştır. 4-hidroksibenzaldehit 222 nm ve 284 nm’de, 3-aminopiridin 242 nm ve 303 nm’de absorbans göstermiştir. S1 ligandı 226 nm’de ve 297 nm’de absorbans göstermiştir. S1 ligandının başlangıç maddelerinden farklı dalga boylarında absorbans göstermesi sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.5 S1 ligandının kütle spektrumu

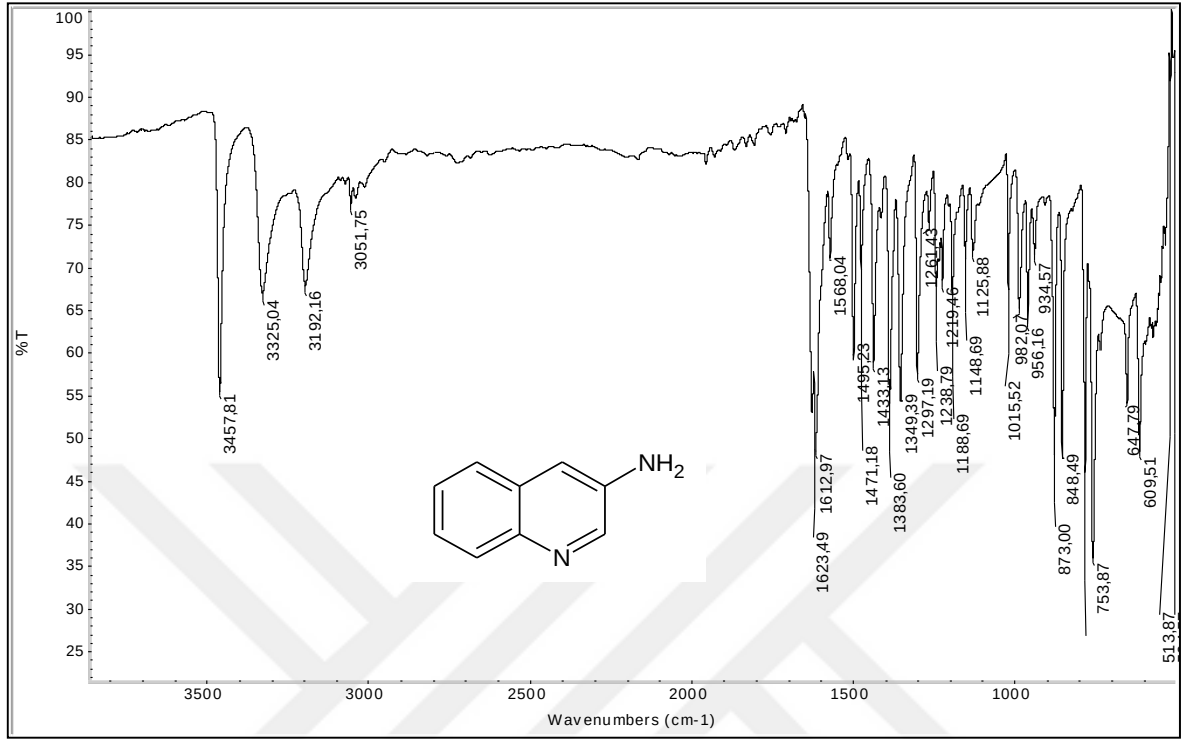
S1 ligandının teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığı ile kütle spektrumundaki moleküler iyon piki uygunluk göstermektedir. S1 ligandının kütle spektrumundaki 197.5'teki pik $[M-1]^+$ pikine, 198.4'teki pik $[M]^+$ pikine aittir. Bu sonuç istenilen ürünün elde edildiğini desteklemektedir.



Şekil 3.6 S1 ligandının ^1H NMR spektrumu

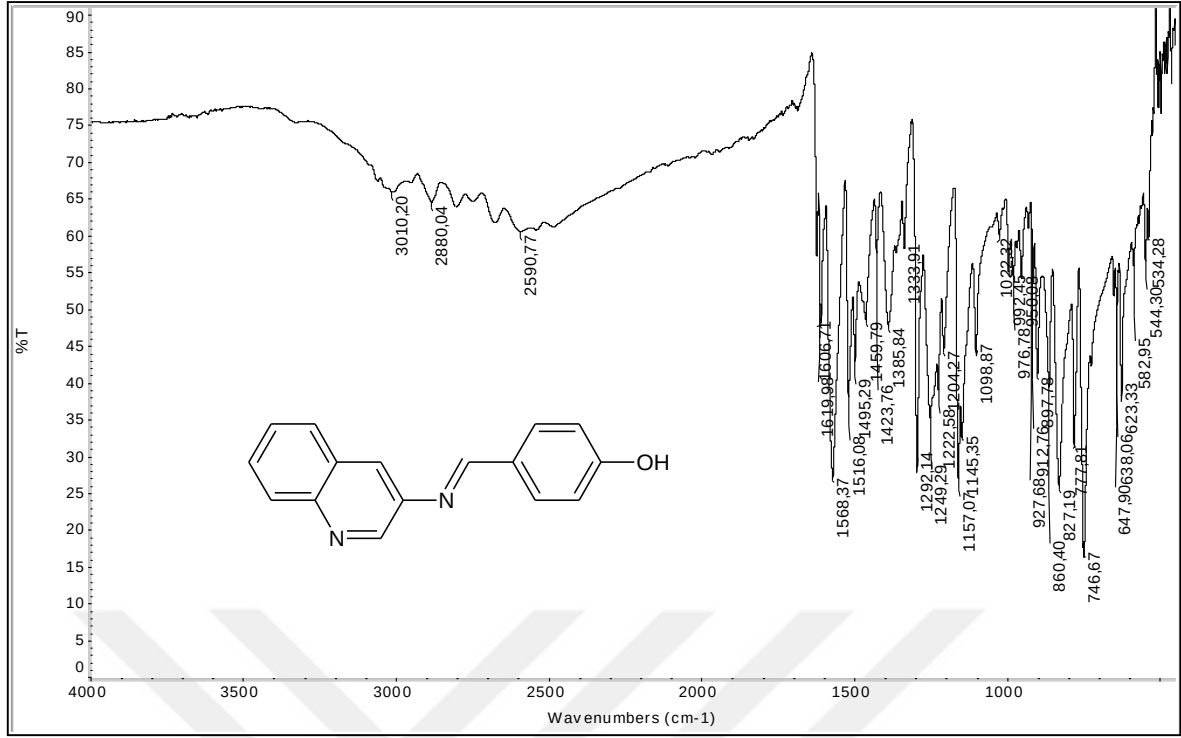
S1 ligandının ^1H NMR spektrumunda 10.24 ppm'de görülen singlet pik O-H protonuna, 8.53 ppm'deki singlet pik imin (N=C-H) protonuna, 8.45-6.89 ppm değerleri arasındaki pikler aromatik protonlara ait olup, integral değerleri moleküler yapı ile uyum içindedir. DMSO-d₆'ya ait çözücü piki 2.50 ve 3.35 ppm'de görülmektedir.

3.1.2 S2 Ligandının Karakterizasyonu



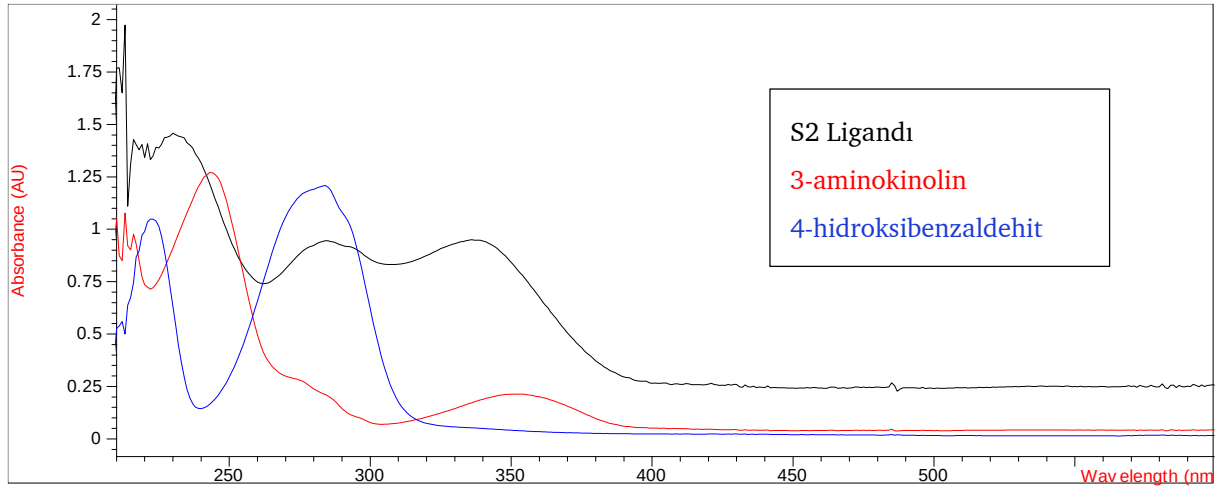
Şekil 3.7 3-aminokinolinin FT-IR spektrumu

S2 ligandının sentezi için kullanılan 3-aminokinolinin FT-IR spektrumunda görülen 3457, 3325 ve 3192 cm⁻¹'deki pikler primer amin (-NH) grubunun, 3051 cm⁻¹'deki pik aromatik C-H grubunun gerilme titreşimlerine aittir. 1623 ve 1612 cm⁻¹ 'deki pikler aromatik halkadaki C=N grubunun, 1568 cm⁻¹'deki pik aromatik halkadaki C=C grubunun gerilme titreşimlerine aittir.



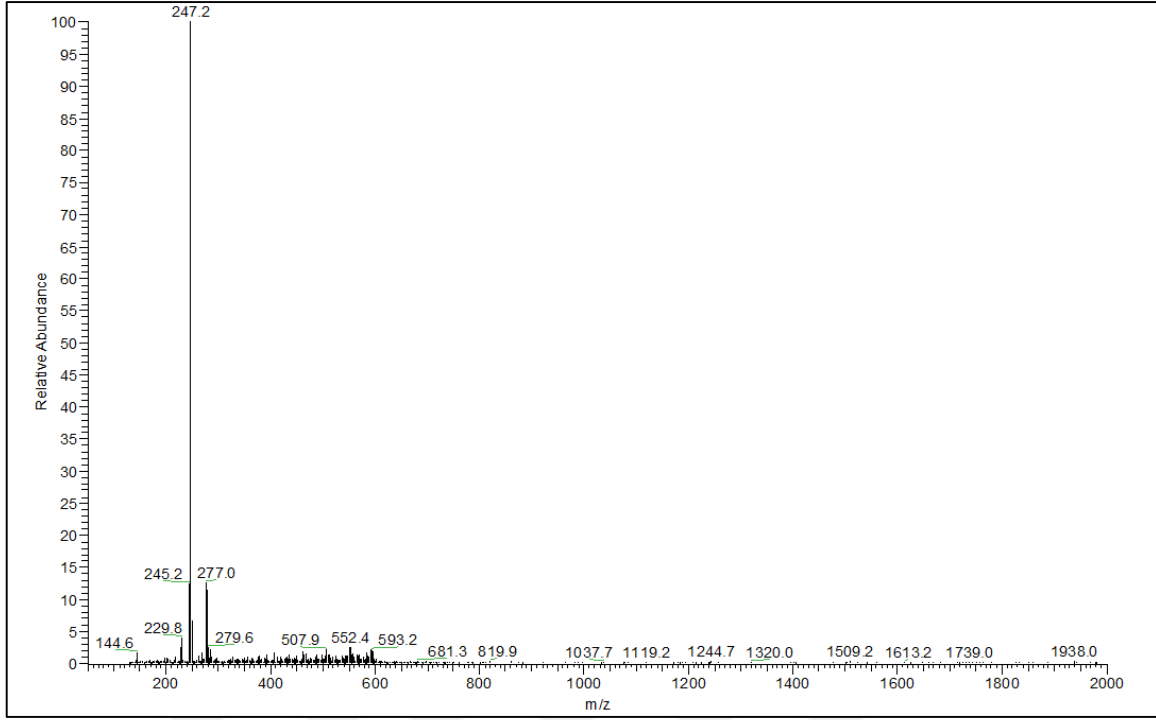
Şekil 3.8 S2 ligandının FT-IR spektrumu

S2 ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3010 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 1619 ve 1606 cm^{-1} 'deki pikler C=N (imin), 1568 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-hidroksibenzaldehite ait 1663 cm^{-1} 'deki C=O pikinin ve 3-aminokinoline ait 3457 , 3325 ve 3192 cm^{-1} 'deki primer amin varlığını gösteren N-H piklerinin S2 ligandının spektrumunda görülmemesi S2 ligandının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



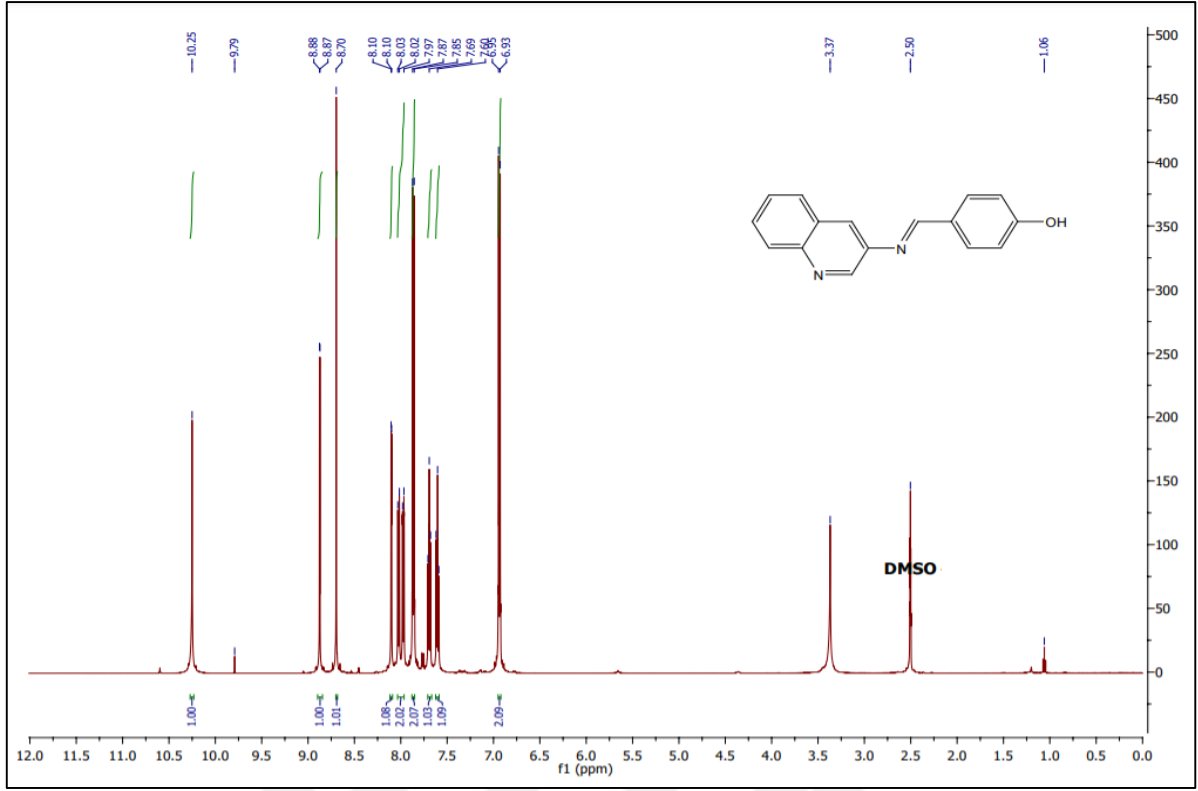
Şekil 3.9 S2 ligandının UV-Vis spektrumu

S2 ligandı ile başlangıç maddeleri olan 4-hidroksibenzaldehitin ve 3-aminokinolinin UV-Vis spektrumları metanol çözücüsü kullanılarak alınmıştır. 4-hidroksibenzaldehit 222 nm ve 284 nm’de, 3-aminokinolin 243 nm ve 353 nm’de absorbans göstermiştir. S2 ligandı 228 nm’de, 293 nm’de ve 335 nm’de absorbans göstermiştir. S2 ligandının başlangıç maddelerinden farklı dalga boylarında absorbans göstermesi sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.10 S2 ligandının kütle spektrumu

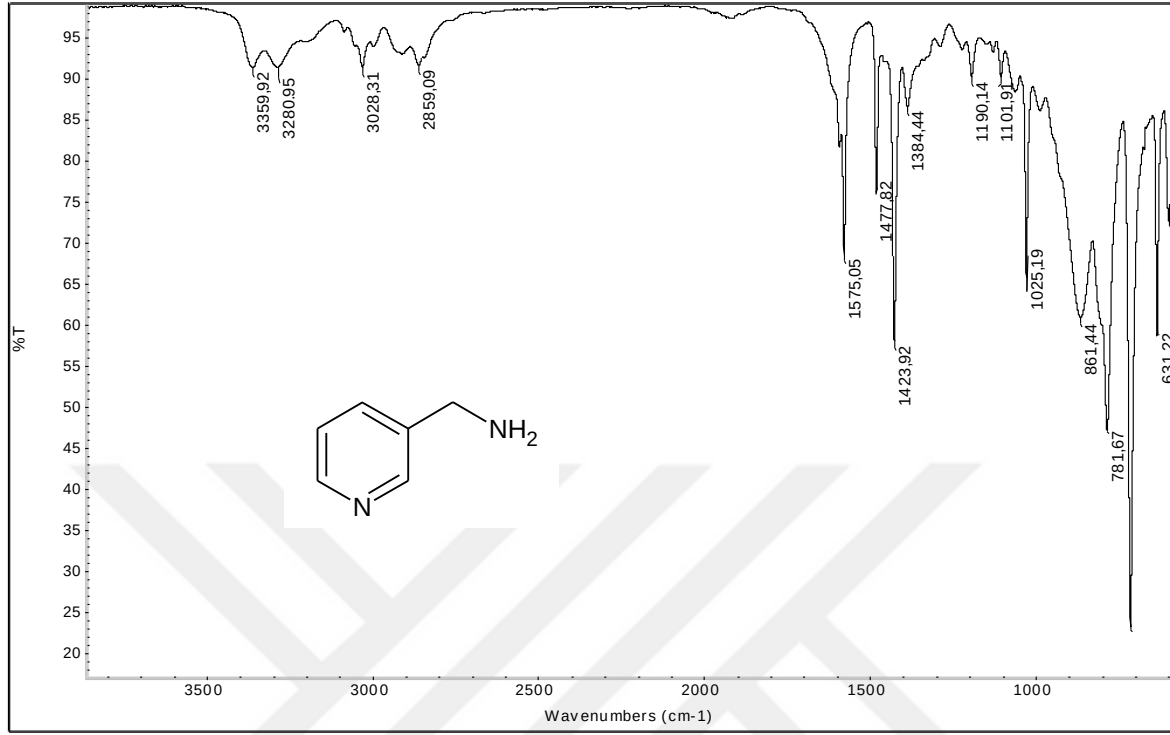
S2 ligandının teorik olarak hesaplanan moleköl ağırlığı ile kütle spektrumundaki moleküler iyon piki uygunluk göstermektedir. S2 ligandının kütle spektrumundaki 247.2'deki pik $[M-1]^+$ pikine aittir. Bu sonuç istenilen ürünün elde edildiğini desteklemektedir.



Şekil 3.11 S2 ligandının ^1H NMR spektrumu

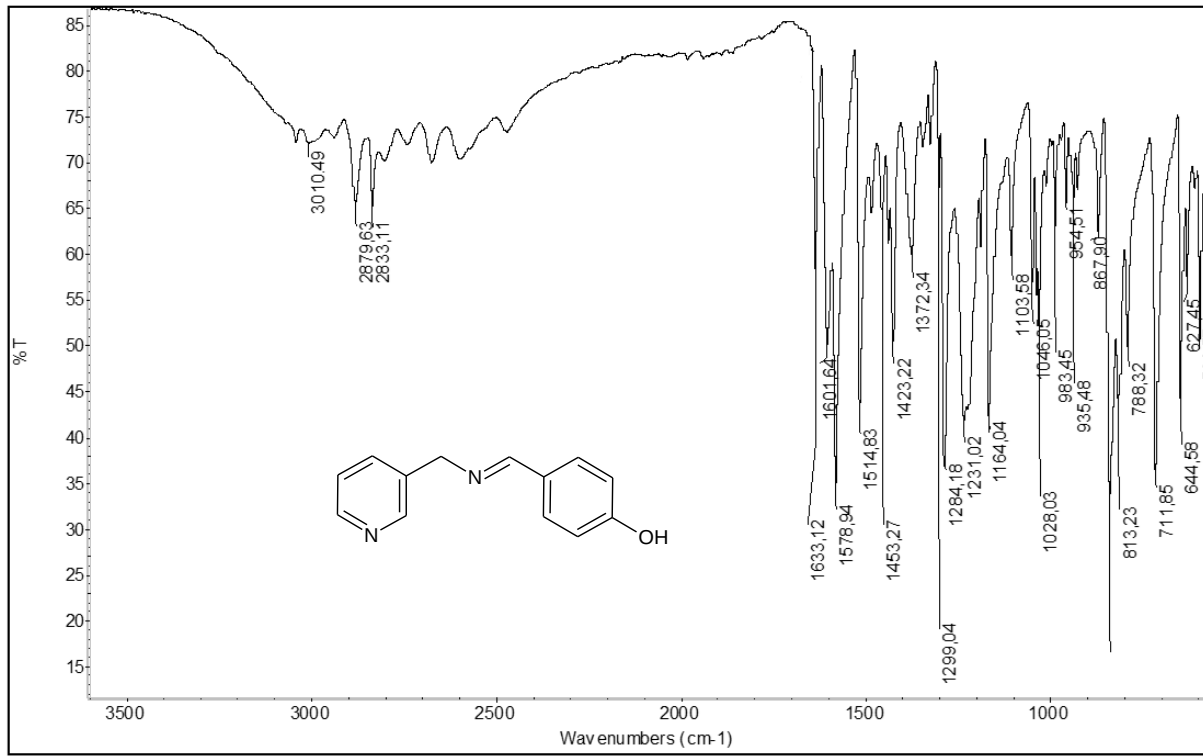
S2 ligandının ^1H NMR spektrumunda 10.25 ppm'de görülen singlet pik O-H protonuna, 8.70 ppm'deki singlet pik imin (N=C-H) protonuna, 8.88-8.87 ve 8.10-6.93 ppm değerleri arasındaki pikler aromatik protonlara ait olup, integral değerleri moleküler yapı ile uyum içindedir. DMSO- d_6 'ya ait çözücü piki 2.51 ve 3.37 ppm'de görülmektedir.

3.1.3 S3 Ligandının Karakterizasyonu



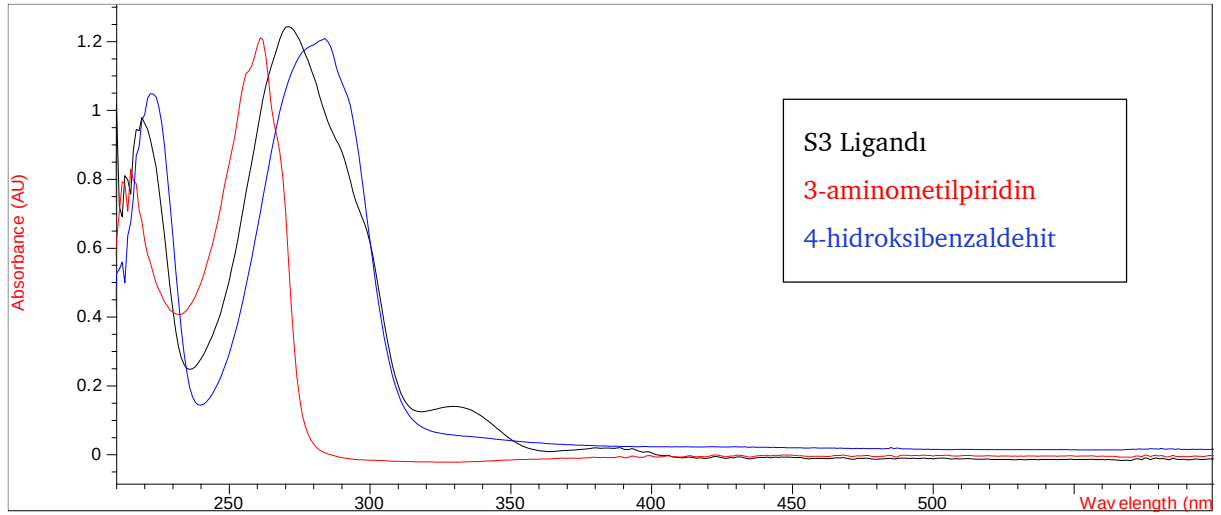
Şekil 3.12 3-aminometilpiridinin FT-IR spektrumu

S3 ligandının sentezi için kullanılan 3-aminometilpiridinin FT-IR spektrumunda görülen 3359, 3280 ve 3194 cm⁻¹'deki pikler primer amin (-NH₂) grubunun, 3028 cm⁻¹'deki pik aromatik C-H grubunun, 2932 ve 2859 cm⁻¹'deki pikler alifatik C-H grubunun, 1575 cm⁻¹'deki pik aromatik halkadaki C=C grubunun gerilme titreşimlerine aittir.



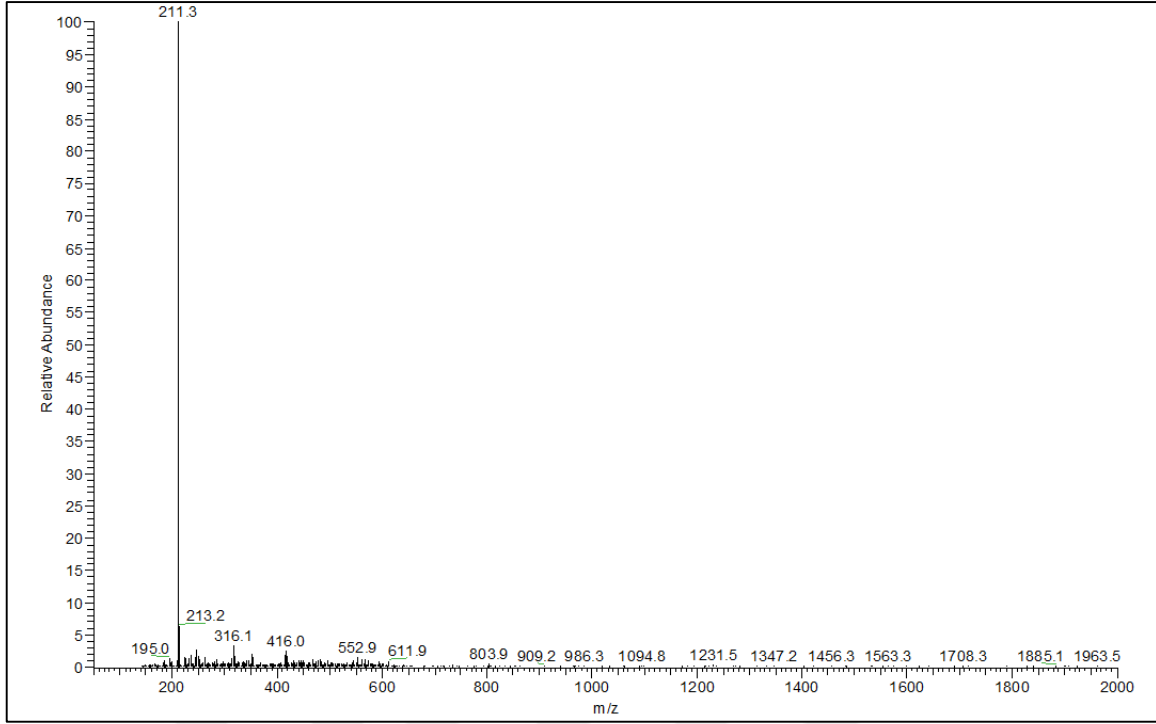
Şekil 3.13 S3 ligandının FT-IR spektrumu

S3 ligandının FT-IR spektrumunda yer alan 3010 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 1633 cm^{-1} 'deki pik C=N (imin), 1578 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-hidroksibenzaldehite ait 1663 cm^{-1} 'deki C=O pikinin ve 3-aminometil piridine ait 3359 , 3280 ve 3194 cm^{-1} 'deki primer amin varlığını gösteren N-H piklerinin S3 ligandının spektrumunda görülmemesi S3 ligandının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



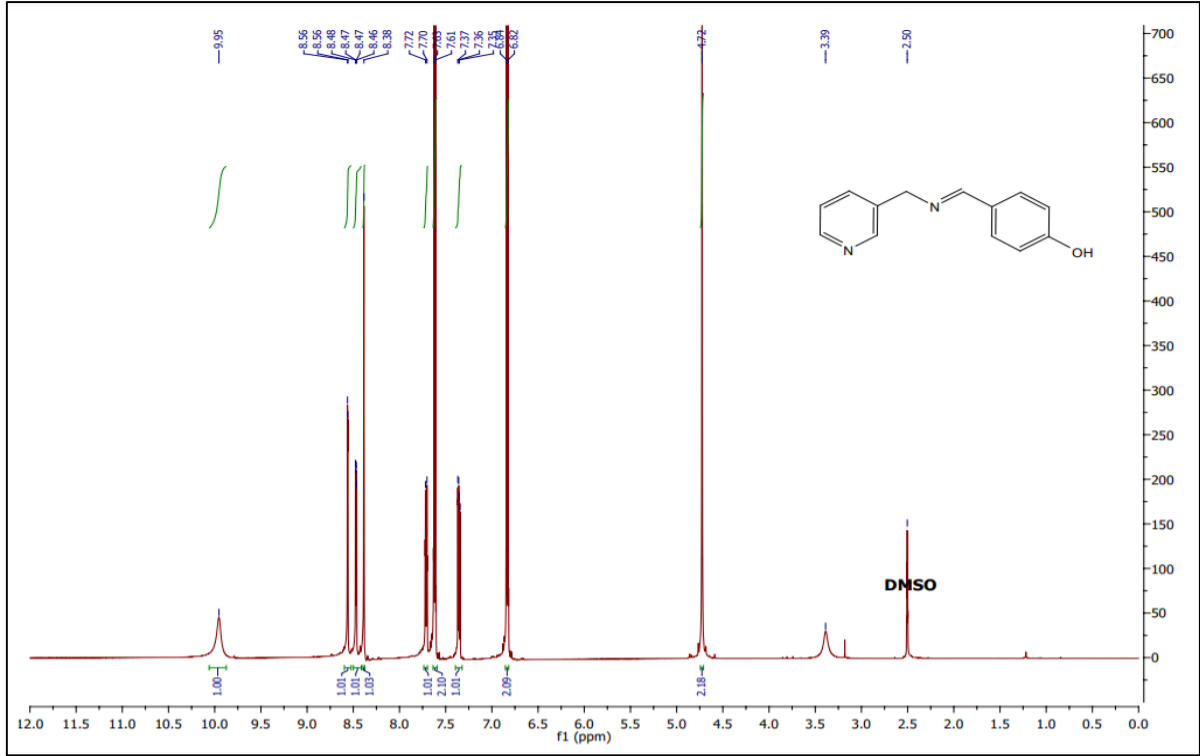
Şekil 3.14 S3 ligandının UV-Vis spektrumu

S3 ligandı ile başlangıç maddeleri olan 4-hidroksibenzaldehitin ve 3-aminometilpiridin UV-Vis spektrumları methanol çözücüsü kullanılarak alınmıştır. 4-hidroksibenzaldehit 222 nm ve 284 nm’de, 3-aminometilpiridin 261 nm’de absorbans göstermiştir. S3 ligandı 219 nm’de, 271 nm’de ve 329 nm’de absorbans göstermiştir. S3 ligandının başlangıç maddelerinden farklı dalga boylarında absorbans göstermesi sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.15 S3 ligandının kütle spektrumu

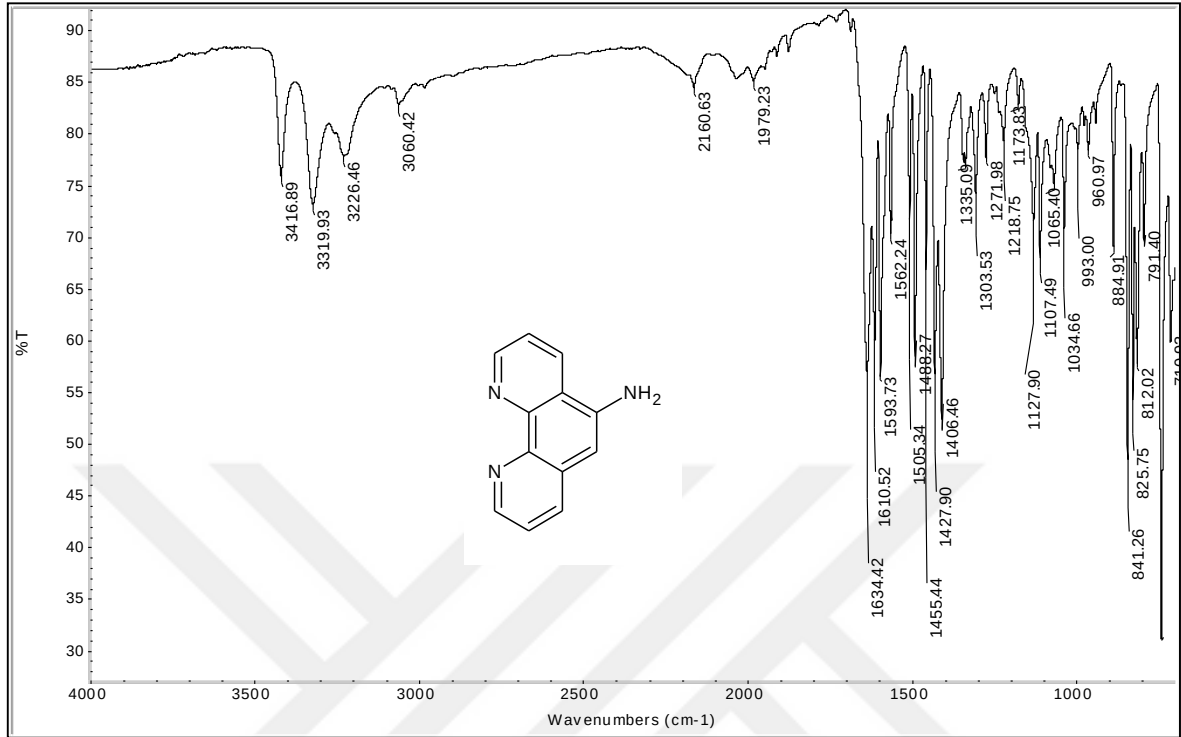
S3 ligandının teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığı ile kütle spektrumundaki moleküler iyon piki uygunluk göstermektedir. S3 ligandının kütle spektrumundaki 211.3'teki $[M-1]^+$ pikidir. Bu sonuç istenilen ürünün elde edildiğini desteklemektedir.



Şekil 3.16 S3 ligandının ^1H NMR spektrumu

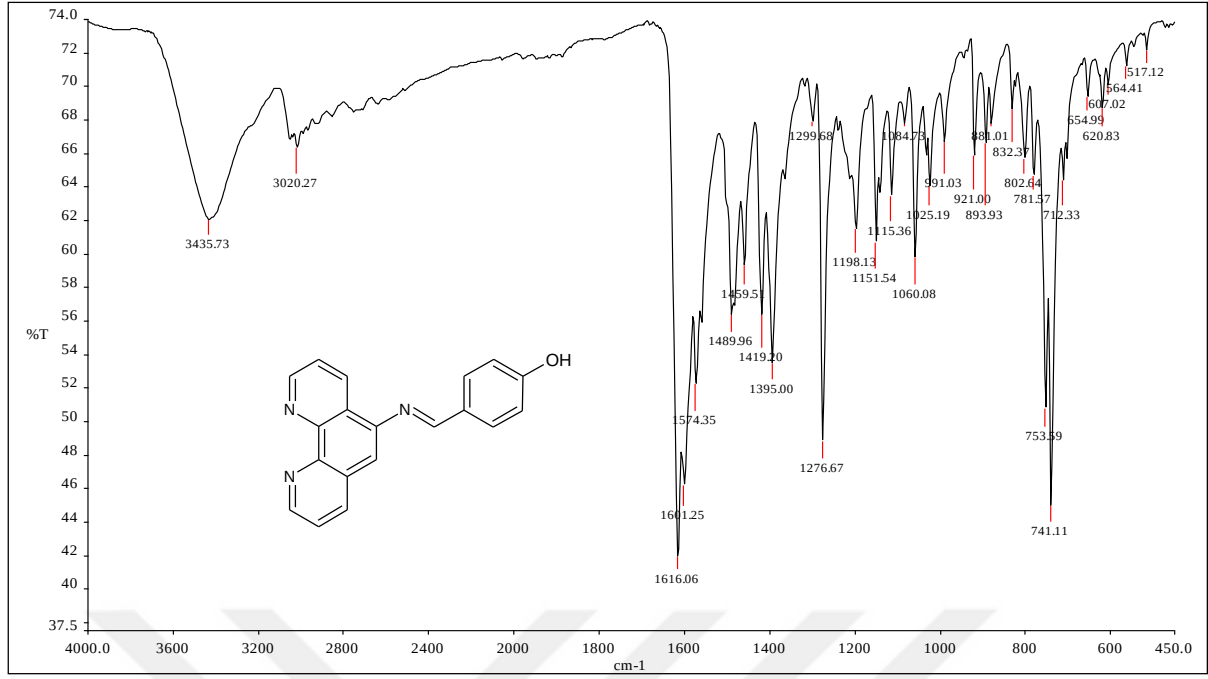
S3 ligandının ^1H NMR spektrumunda 9.95 ppm'de görülen singlet pik O-H protonuna, 8.38 ppm'deki singlet pik imin (N=C-H) protonuna, 8.56-8.46 ve 7.72-7.61 ppm değerleri arasındaki pikler aromatik protonlara, 4.72 ppm'deki pik Ar-CH₂ protonlarına ait olup, integral değerleri uyum içindedir. DMSO-d₆'ya ait çözücü piki 2.51 ve 3.39 ppm'de görülmektedir.

3.1.4 S4 Ligandının Karakterizasyonu



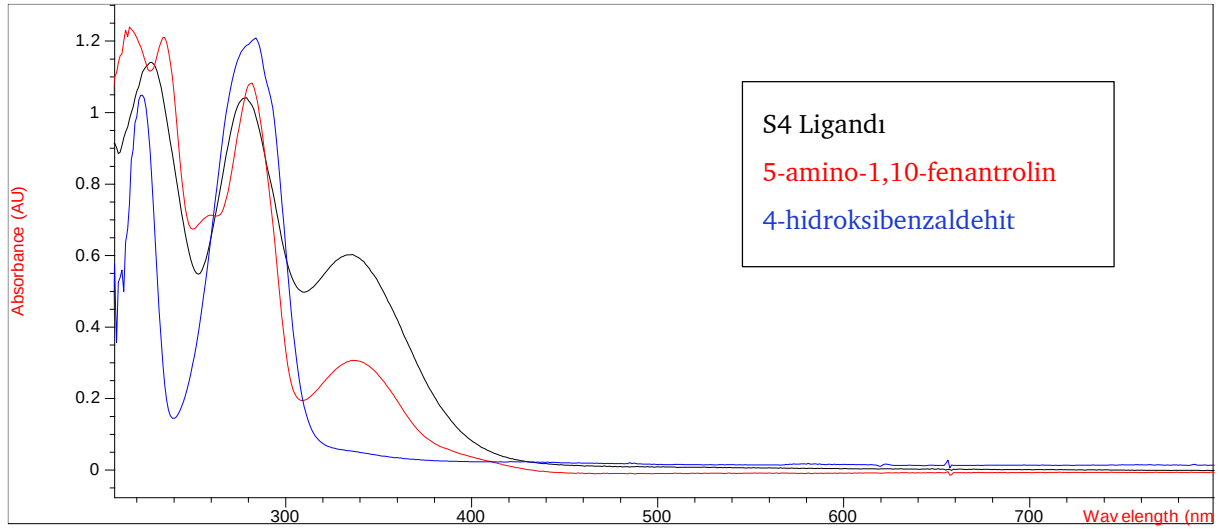
Şekil 3.17 5-amino-1,10-fenantrolinin FT-IR spektrumu

S4 ligandının sentezi için kullanılan 5-amino-1,10-fenantrolinin FT-IR spektrumunda görülen 3416, 3319 ve 3226 cm^{-1} 'deki pikler primer amin grubunun ($-\text{NH}_2$), 3060 cm^{-1} 'deki pik aromatik halkadaki C-H grubunun, 1634 ve 1610 cm^{-1} 'deki pikler aromatik halkadaki C=N grubunun ve 1593 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C grubunun gerilme titreşimlerine aittir.



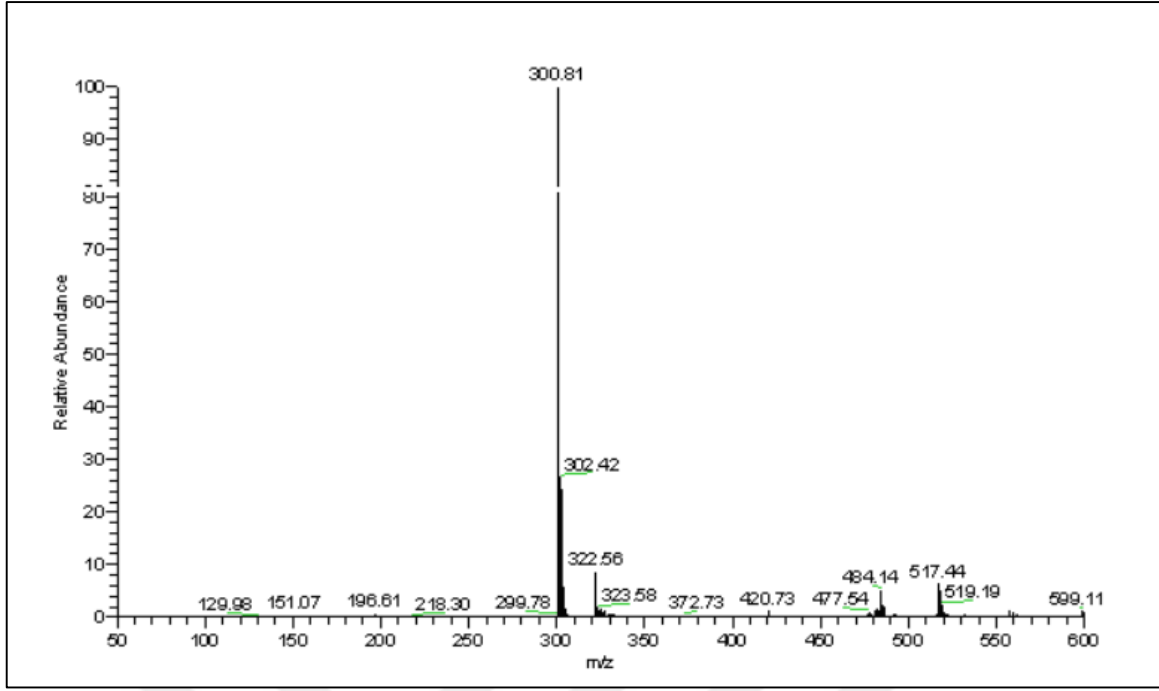
Şekil 3.18 S4 ligandının FT-IR spektrumu

S4 ligandının FT-IR spektrumunda 3435 cm^{-1} 'de yer alan geniş pik O-H, 1616 ve 1601 cm^{-1} 'deki pikler C=N (imin) ve 1574 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-hidroksibenzaldehite ait 1663 cm^{-1} 'deki C=O (karbonil) pikinin ve 5-amino-1,10-fenantroline ait 3416 , 3319 ve 3226 cm^{-1} 'deki primer amin varlığını gösteren piklerin S4 ligandına ait spektrumda görülmemesi S4 ligandının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



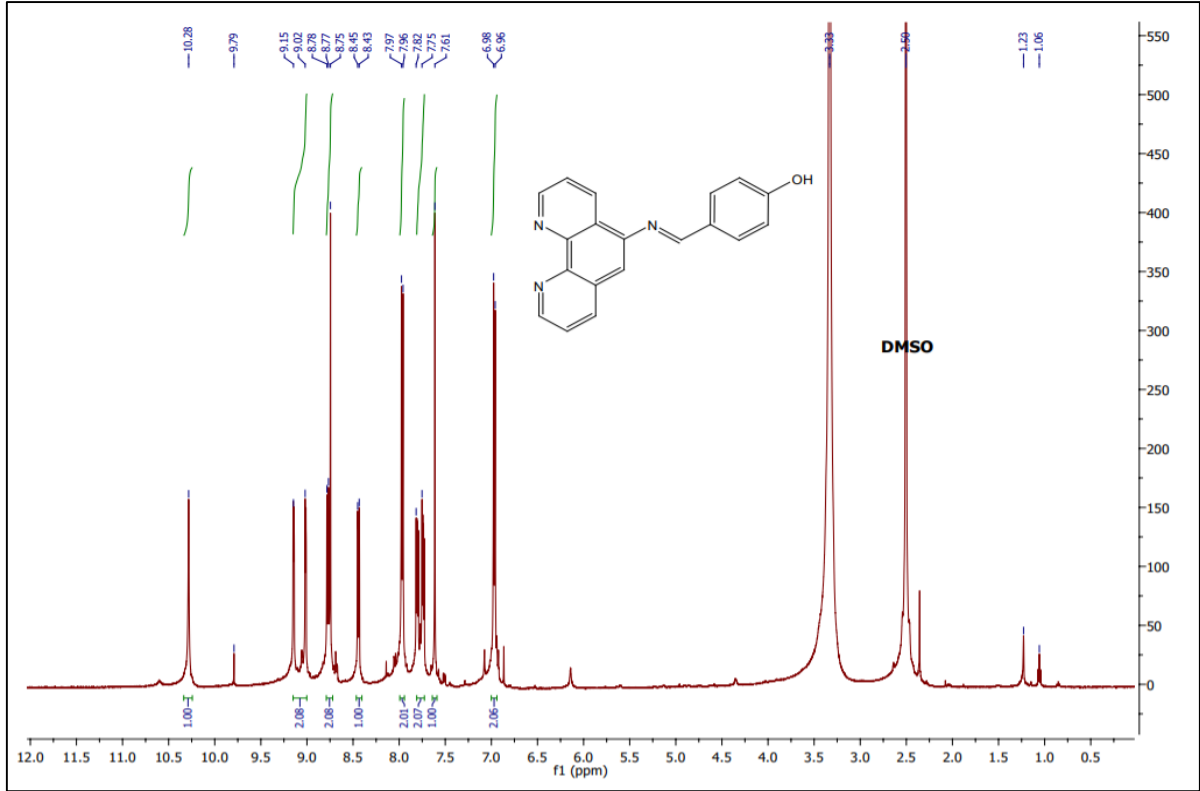
Şekil 3.19 S4 ligandının UV-Vis spektrumu

S4 ligandı ile başlangıç maddeleri olan 4-hidroksibenzaldehitin ve 5-amino-1,10-fenantrolinin UV-Vis spektrumları metanol çözücüsü kullanılarak alınmıştır. 4-hidroksibenzaldehit 222 nm ve 284 nm’de, 5-amino-1,10-fenantrolin 216 nm, 234 nm, 282 nm ve 337 nm’de absorbans göstermiştir. S4 ligandı 228 nm, 279 nm ve 334 nm’de absorbans göstermiştir. S4 ligandının başlangıç maddelerinden farklı dalga boylarında absorbans göstermesi sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.20 S4 ligandının kütle spektrumu

S4 ligandının teorik olarak hesaplanan moleköl ağırlığı ile kütle spektrumundaki moleküler iyon piki uygunluk göstermektedir. S4 ligandının kütle spektrumundaki 300.8'deki pik $[M+1]^+$ pikine aittir. Bu sonuç istenilen ürünün elde edildiğini desteklemektedir.

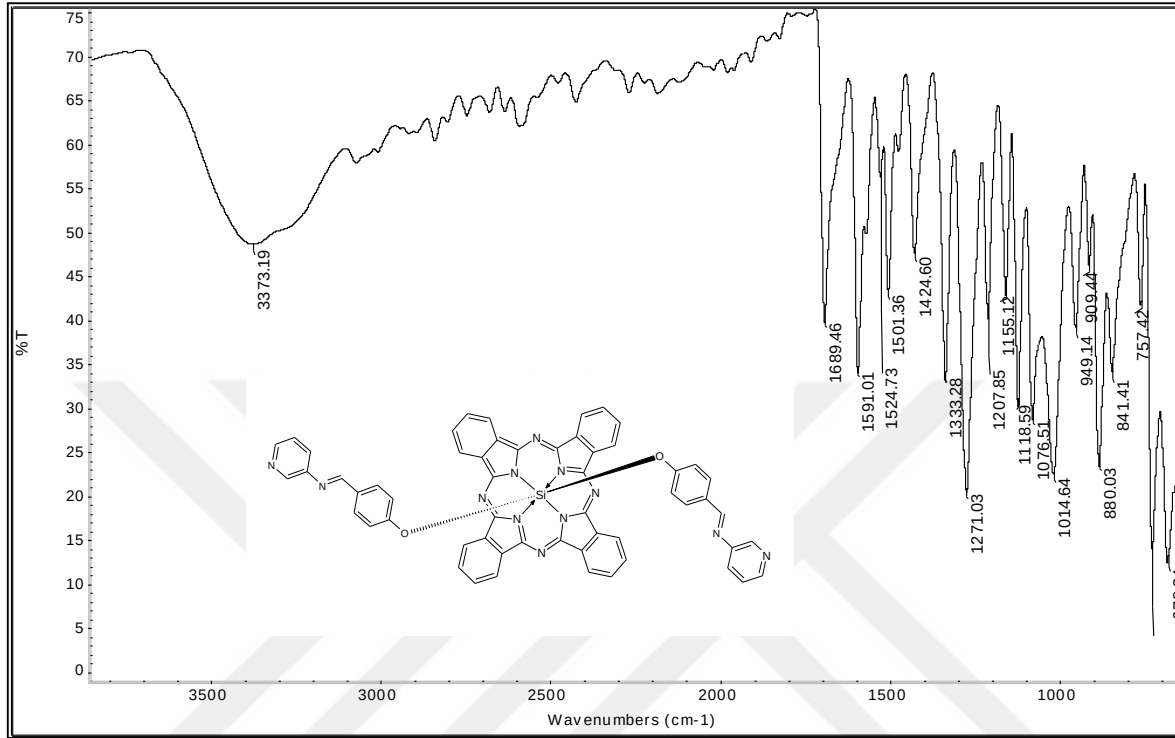


Şekil 3.21 S4 ligandının ^1H NMR spektrumu

S4 ligandının ^1H NMR spektrumunda 10.28 ppm'de görülen singlet pik O-H protonuna, 7.61 ppm'deki singlet pik imin ($\text{N}=\text{C}-\text{H}$) protonuna, 9.15-7.75 ve 6.98-6.96 ppm değerleri arasındaki pikler aromatik protonlara ait olup, integral değerleri uyum içindedir. DMSO- d_6 'ya ait çözücü piki 2.50 ve 3.33 ppm'de görülmektedir.

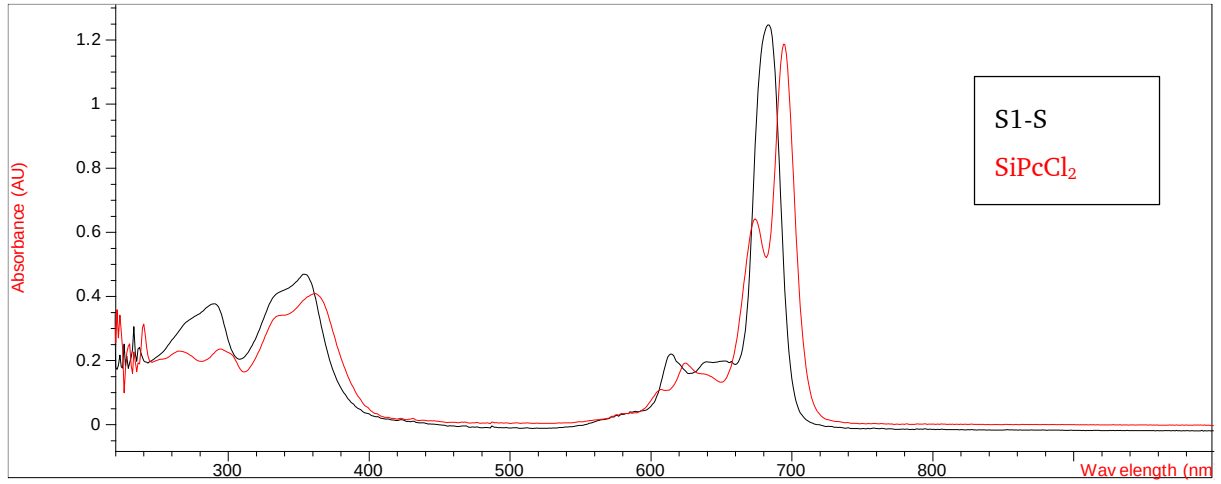
3.2 Silikon Ftalosiyeninlerin Karakterizasyonu

3.2.1 S1 Ligand Süstitüe Silikon (IV) Ftalosiyenin (S1-S)'in Karakterizasyonu



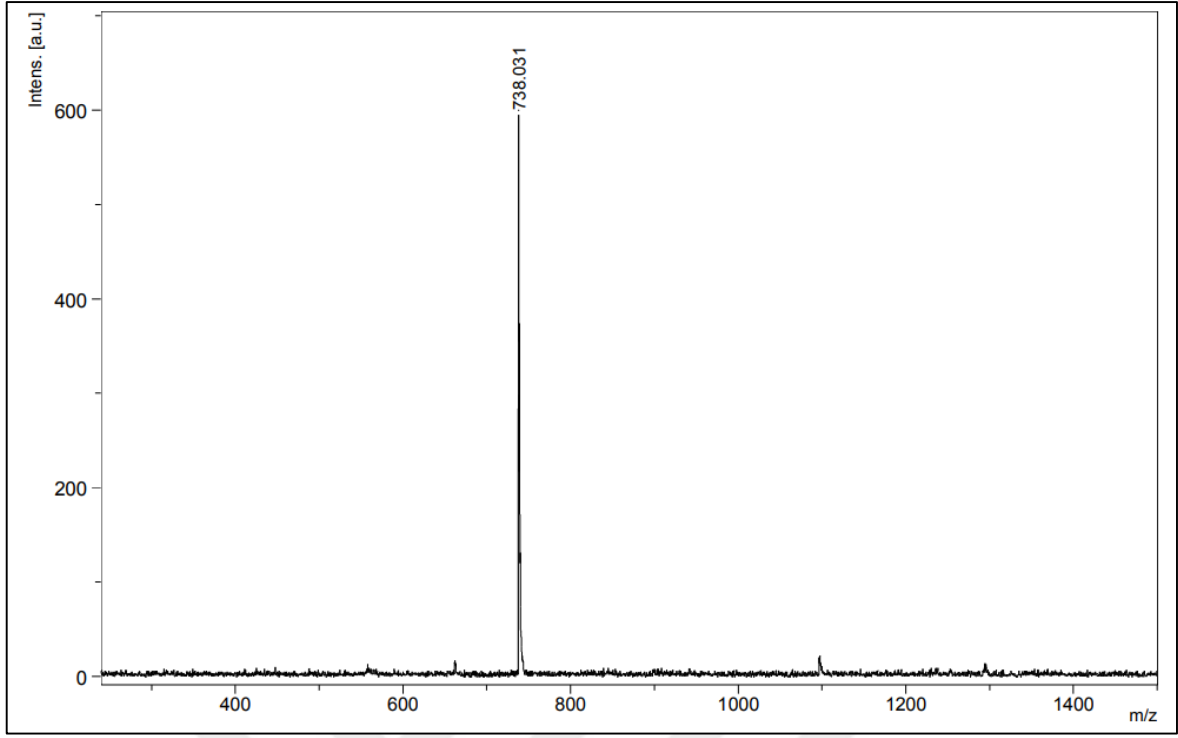
Şekil 3.22 S1-S bileşiğine ait FT-IR spektrumu

S1-S bileşiğinin FT-IR spektrumundaki 1689 cm⁻¹ değerinde olan pik imin (C=N) grubuna, 1591 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C grubuna aittir. 1118,1076 ve 1014 cm⁻¹'deki pikler Si-O-C gerilme titreşimlerine aittir. Spektrumda görülen pikler beklenen yapı ile uyumludur.



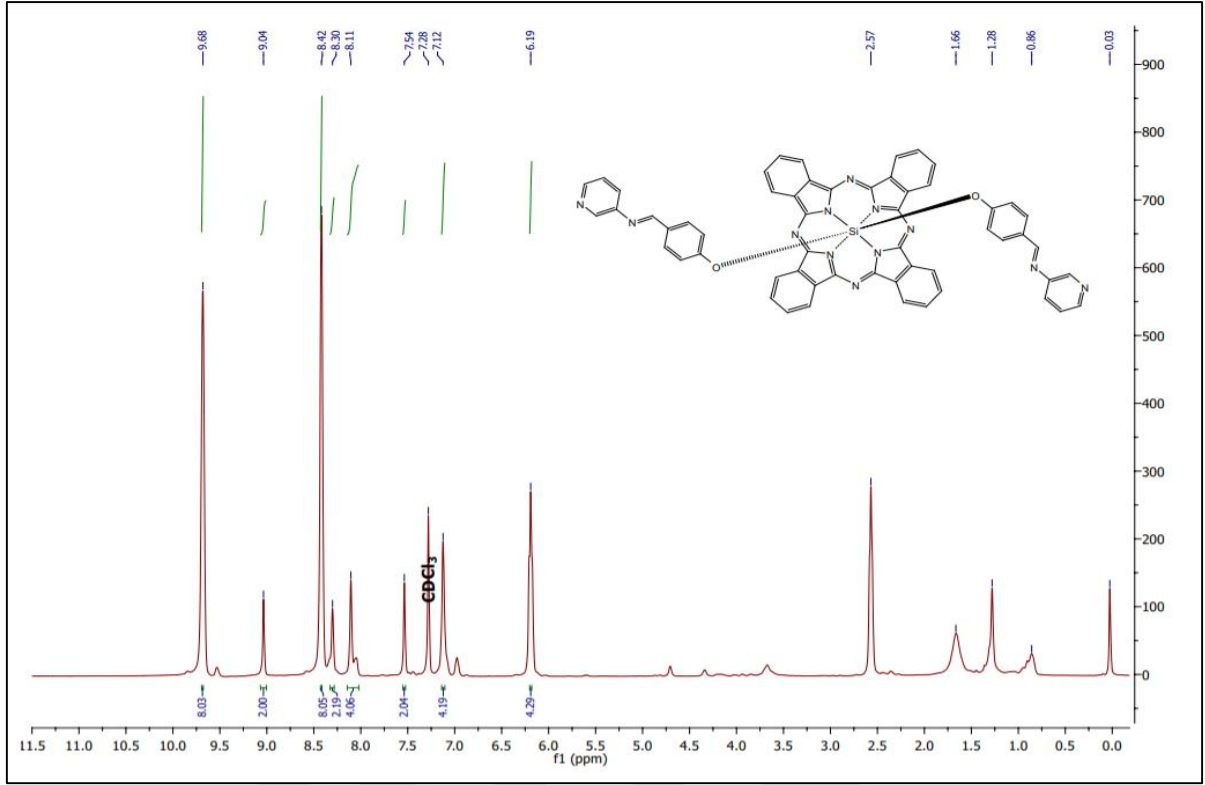
Şekil 3.23 S1-S bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

S1-S bileşiğinin ve SiPcCl₂'nin UV-Vis spektrumları kloroform çözücüsü kullanılarak alınmıştır. Başlangıç maddesi olan SiPcCl₂'nin UV-Vis spektrumunun B bandında 361 nm'de bir pik, Q bandında ise 674 nm ve 694 nm'de yarılmış pikler görülmüştür. S1-S bileşiğinin UV-Vis spektrumunun B bandında 292 nm ve 354 nm'de, Q bandında ise 685 nm'de pikler görülmüştür. Ürün ile başlangıç maddesinin UV-Vis spektrumlarının Q bantları karşılaştırıldığında ürünün hipsokromik (maviye) kaymaya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.24 S1-S bileşiğine ait kütle spektrumu

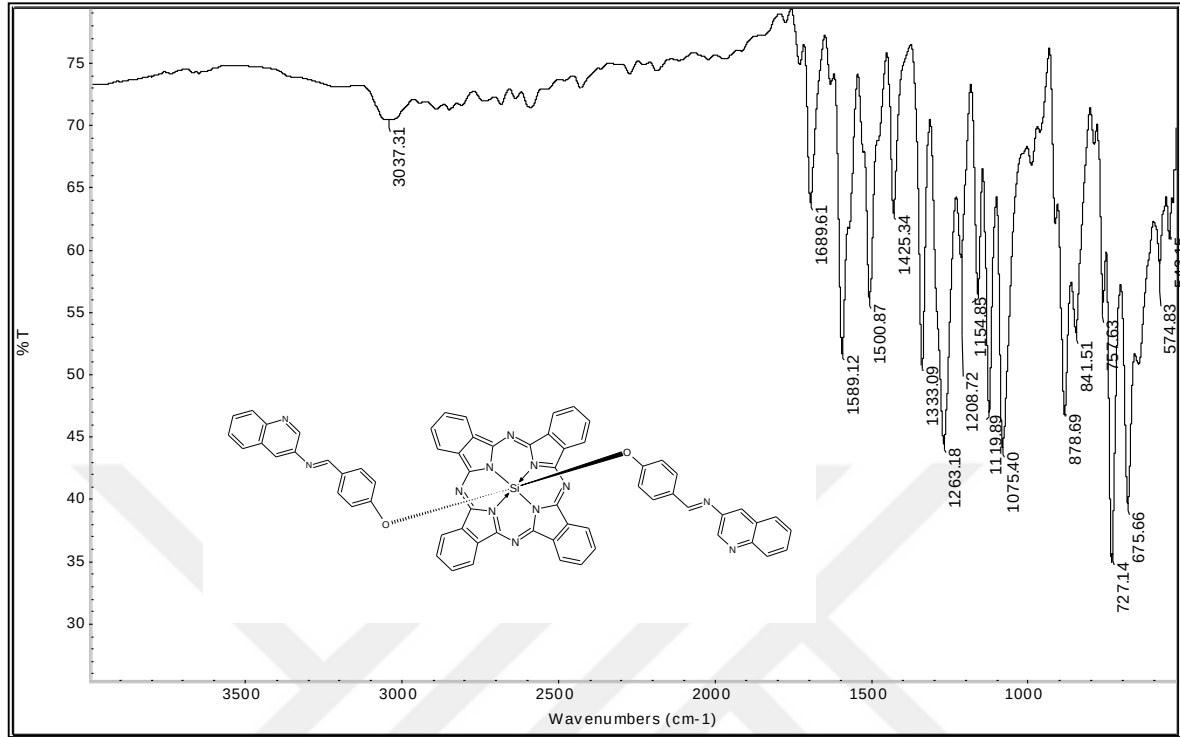
S1-S bileşiğinin kütle spektrumu matriks olarak ditranol (DIT) varlığında MALDI-TOF-MS tekniği kullanılarak alınmıştır. $C_{56}H_{34}N_{12}O_2Si$ için hesaplanan 935, bulunan 738 $[M-C_{12}H_9N_2O]^+$. 738 değeri analiz tekniğinden kaynaklı gerçekleşen, kompleksten bir Schiff bazının ayrılmasıyla oluşmuş yapıya aittir.



Şekil 3.25 S1-S bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

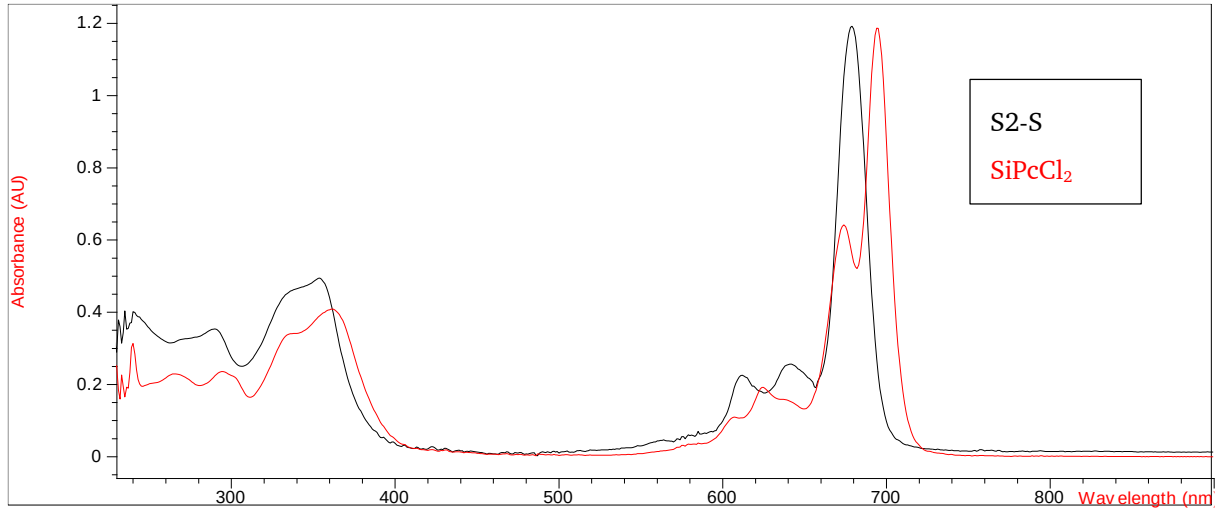
S1-S bileşiğinin dötero kloroformda alınan ^1H NMR spektrumunda 9.04 ppm'de görülen singlet pik imin ($\text{H}-\text{C}=\text{N}$) protonlarına (2H), 9.68 ppm ve 8.42 ppm'de görülen pikler ftalosiyanın halkasındaki protanlarına (16 H), 8.30 ppm, 8.11 ppm, 7.54 ppm, 7.12 ppm ve 6.19 ppm'de görülen pikler ise ligandlarda bulunan aromatik protonlara (16 H) aittir. S1 ligandının ^1H NMR spektrumunda 10.24 ppm'de görülen OH protonunun bileşiğin ^1H NMR spektrumunda görülmemesi de bileşiğin başarılı şekilde sentezlendiğine dair kanıt oluşturmaktadır.

3.2.2 S2 Ligand Süstitüe Silikon (IV) Ftalosiyenin (S2-S)'in Karakterizasyonu



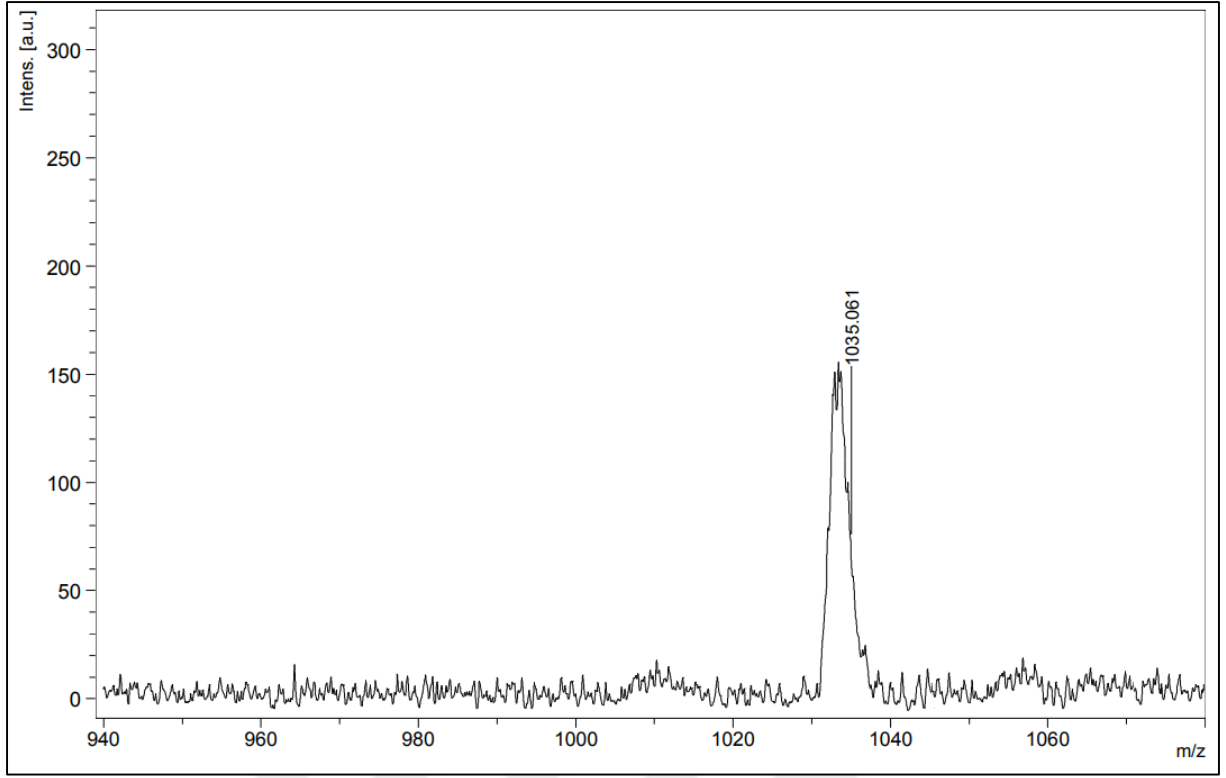
Şekil 3.26 S2-S bileşiğine ait FT-IR spektrumu

S2-S bileşiğinin FT-IR spektrumundaki 3037 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H grubuna, 1689 cm^{-1} değerinde olan pik imin (C=N) grubuna, 1589 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C aittir. 1154, 1119 ve 1075 cm^{-1} 'deki pikler Si-O-C gerilme titreşimlerine aittir. Spektrumda görülen pikler beklenen yapı ile uyumludur.



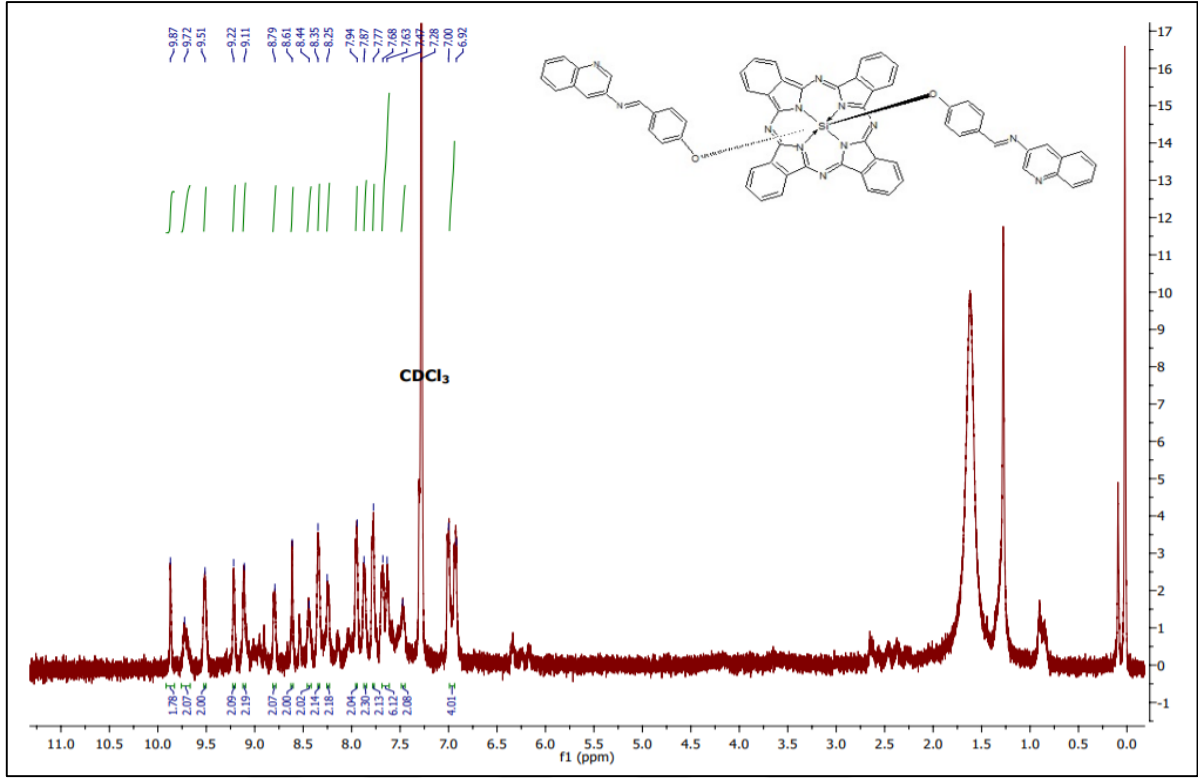
Şekil 3.27 S2-S bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

S2-S bileşiğinin ve SiPcCl₂'nin UV-Vis spektrumları kloroform çözücüsü kullanılarak alınmıştır. Başlangıç maddesi olan SiPcCl₂'nin UV-Vis spektrumunun B bandında 361 nm'de bir pik, Q bandında ise 674 nm ve 694 nm'de yarılmış pikler görülmüştür. S2-S bileşiğinin UV-Vis spektrumunun B bandında 355 nm'de, Q bandında ise 679 nm'de pikler görülmüştür. Ürün ile başlangıç maddesinin UV-Vis spektrumlarının Q bantları karşılaştırıldığında ürünün hipsokromik (maviye) kaymaya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.28 S2-S bileşiğine ait kütle spektrumu

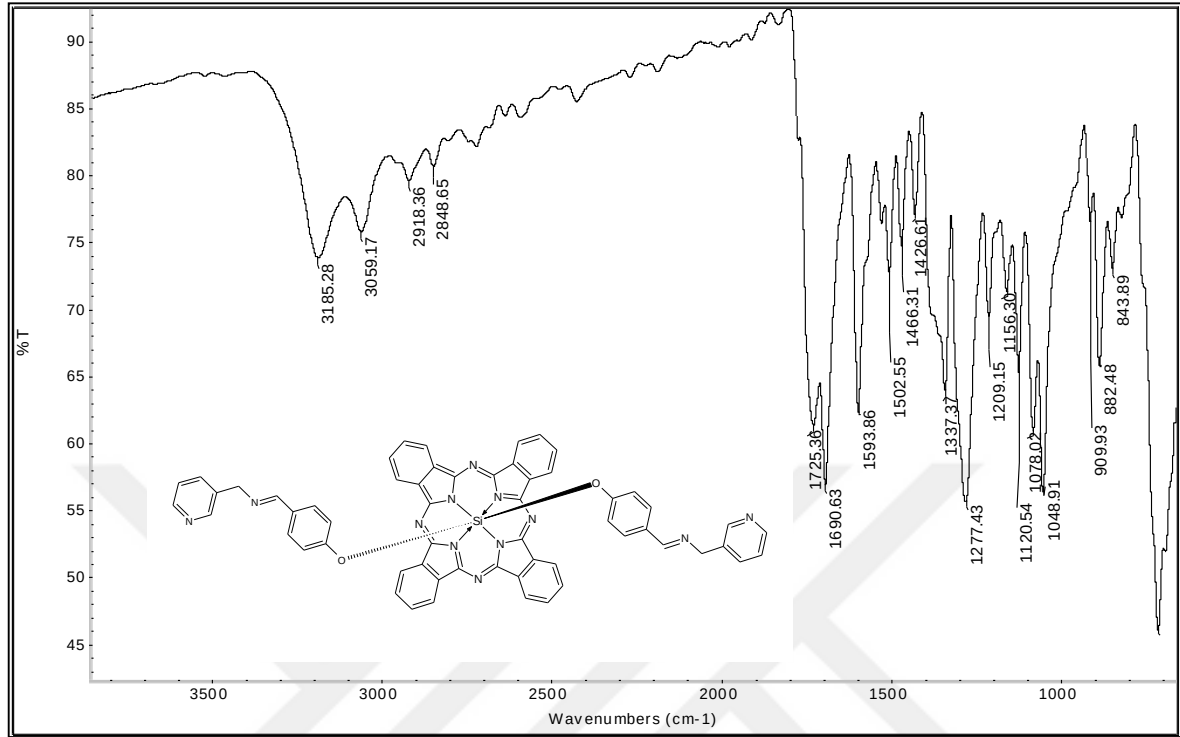
S2-S bileşiğinin kütle spektrumu matriks olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) varlığında MALDI-TOF-MS tekniği kullanılarak alınmıştır. $C_{64}H_{38}N_{12}O_2Si$ için hesaplanan 1035, bulunan 1035 $[M]^+$.



Şekil 3.29 S2-S bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

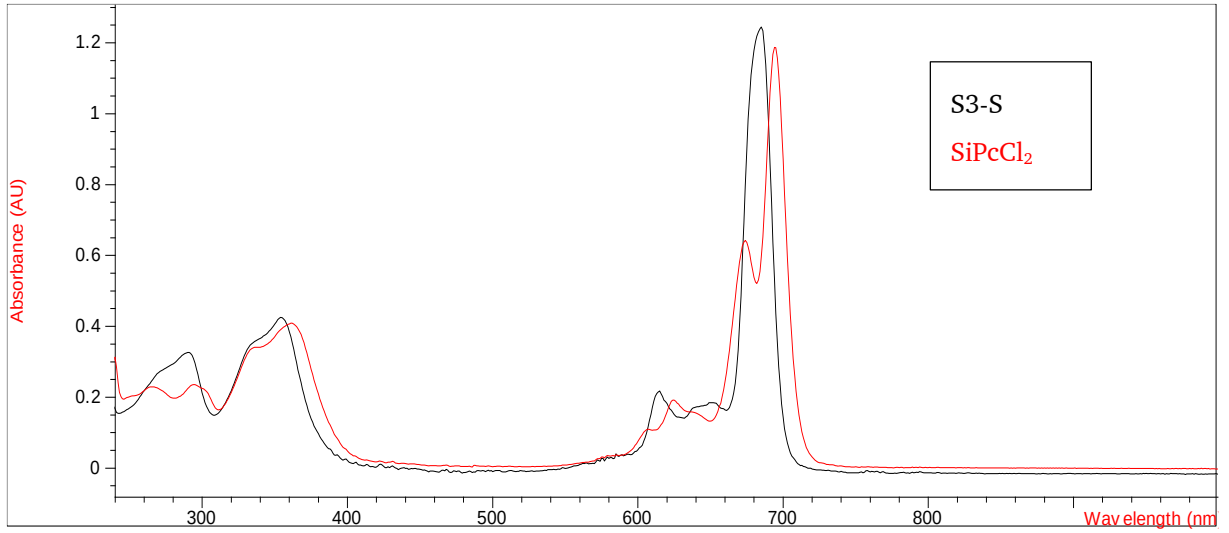
S2-S bileşiğinin dötero kloroformda alınan ^1H NMR spektrumunda 8.61 ppm’de görülen singlet pik imin ($\text{H}-\text{C}=\text{N}$) protonlarına (2H), 9.87 ppm ile 6.92 ppm arasındaki pikler ftalosiyanın halkasındaki ve ligandlardaki aromatik protonlara (36H) aittir. S2 ligandının ^1H NMR spektrumunda 10.25 ppm’de görülen OH protonunun bileşiğin ^1H NMR spektrumunda görülmemesi de bileşiğin başarılı şekilde sentezlendiğine dair kanıt oluşturmaktadır.

3.2.3 S3 Ligand Süstitüe Silikon (IV) Ftalosiyanin (S3-S)'in Karakterizasyonu



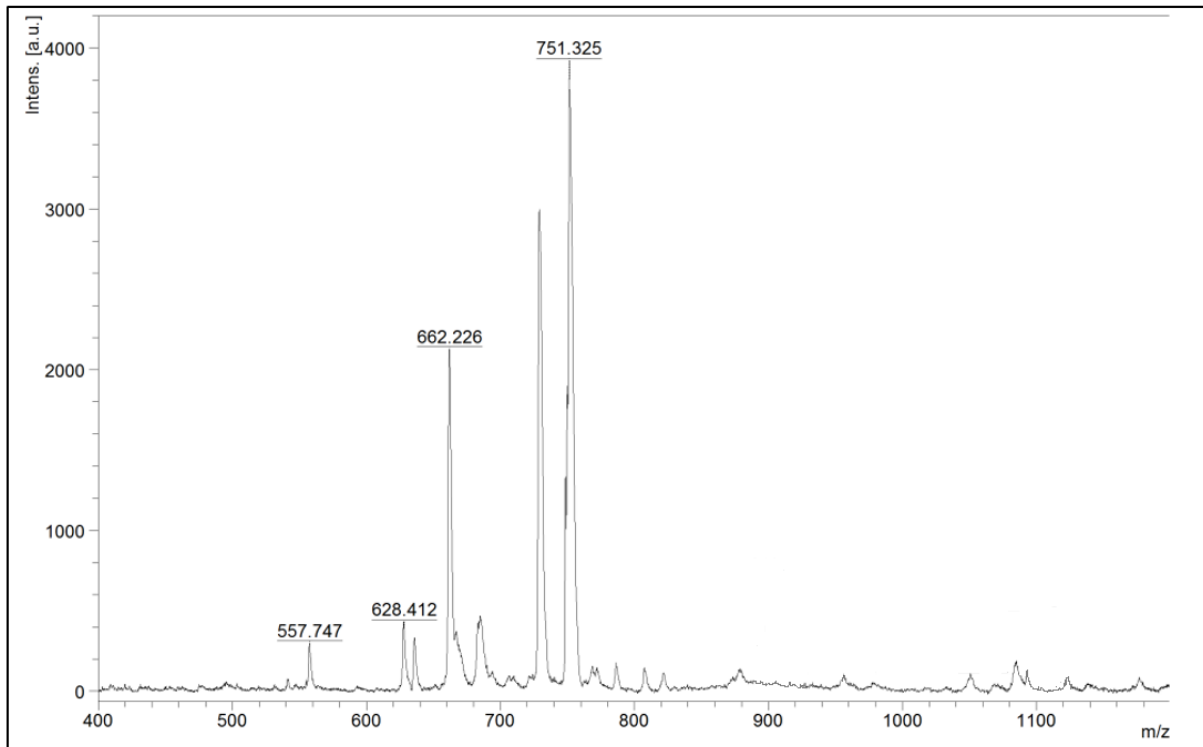
Şekil 3.30 S3-S bileşiğine ait FT-IR spektrumu

S3-S bileşiğinin FT-IR spektrumundaki 1725 ve 1690 cm⁻¹ değerindeki pikler imin (C=N) grubuna, 1593 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C grubuna aittir. 1120, 1078 ve 1048 cm⁻¹'deki pikler Si-O-C gerilme titreşimlerine aittir. Spektrumda görülen pikler beklenen yapı ile uyumludur.



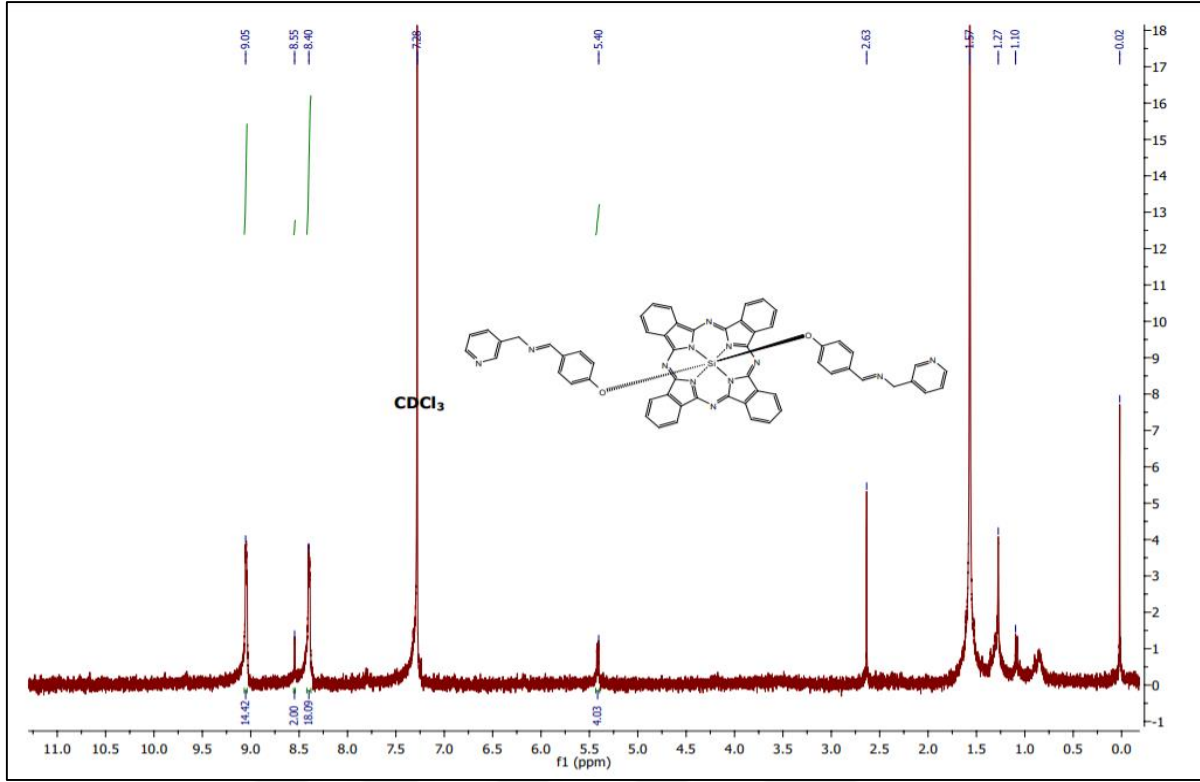
Şekil 3.31 S3-S bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

S3-S bileşiğinin ve SiPcCl₂'nin UV-Vis spektrumları kloroform çözücüsü kullanılarak alınmıştır. Başlangıç maddesi olan SiPcCl₂'nin UV-Vis spektrumunun B bandında 361 nm'de bir pik, Q bandında ise 674 nm ve 694 nm değerlerini içeren yarılmış pikler görülmüştür. S3-S bileşiğinin UV-Vis spektrumunun B bandında 291 nm ve 354 nm'de, Q bandında ise 684 nm'de pikler görülmüştür. Ürün ile başlangıç maddesinin UV-Vis spektrumlarının Q bantları karşılaştırıldığında ürünün hipsokromik (maviye) kaymaya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.32 S3-S bileşiğine ait kütle spektrumu

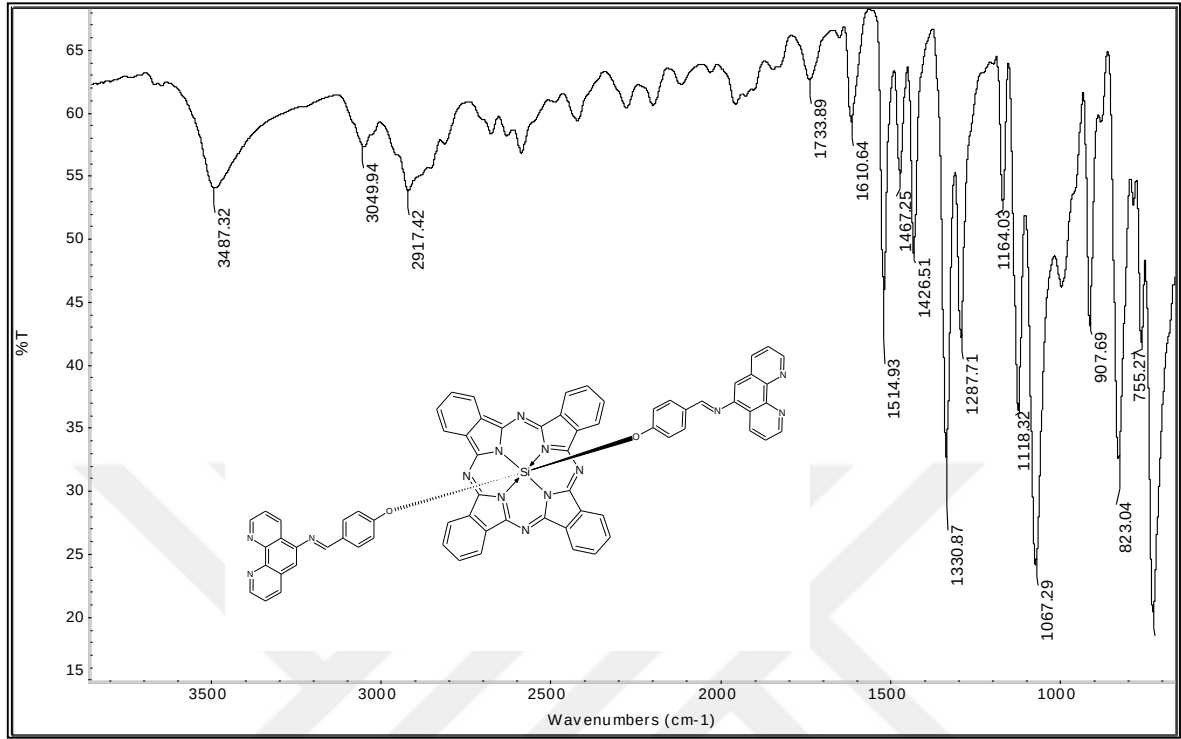
S3-S bileşiğinin kütle spektrumu trans-2-[3-(4-ter-butylfenil)-2-metil-2-profeniliden] malononitril (DCTB) matriksi varlığında MALDI-TOF-MS yöntemi kullanılarak alınmıştır. $C_{58}H_{38}N_{12}O_2Si$ için hesaplanan 963, bulunan 751 $[M-C_{13}H_{11}N_2O]^+$. 751 değeri analiz tekniğinden kaynaklı gerçekleşen, kompleksten bir Schiff bazının ayrılmasıyla oluşmuş yapıya aittir.



Şekil 3.33 S3-S bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

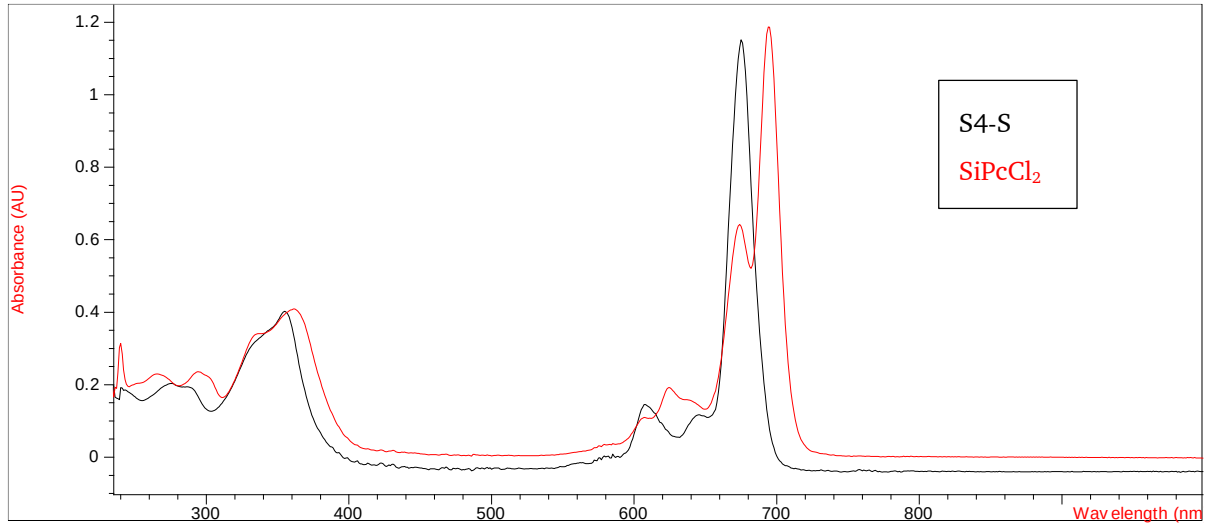
S3-S bileşiğinin dötero kloroformda alınan ^1H NMR spektrumunda 8.55 ppm'de görülen singlet pik imin ($\text{H}-\text{C}=\text{N}$) protonlarına (2H), 9.05 ppm ve 8.40 ppm'deki pikler ftalosiyanın halkasındaki ve ligandlardaki aromatik protonlara (32H), 5.40 ppm'deki pik ise ligandlarda yer alan alifatik protonlara (4H) aittir. S3 ligandının ^1H NMR spektrumunda 9.95 ppm'de görülen OH protonunun bileşiğin ^1H NMR spektrumunda görülmemesi de bileşiğin başarılı şekilde sentezlendiğine dair kanıt oluşturmaktadır.

3.2.4 S4 Ligand Süstitüe Silikon (IV) Ftalosiyenin (S4-S)'in Karakterizasyonu



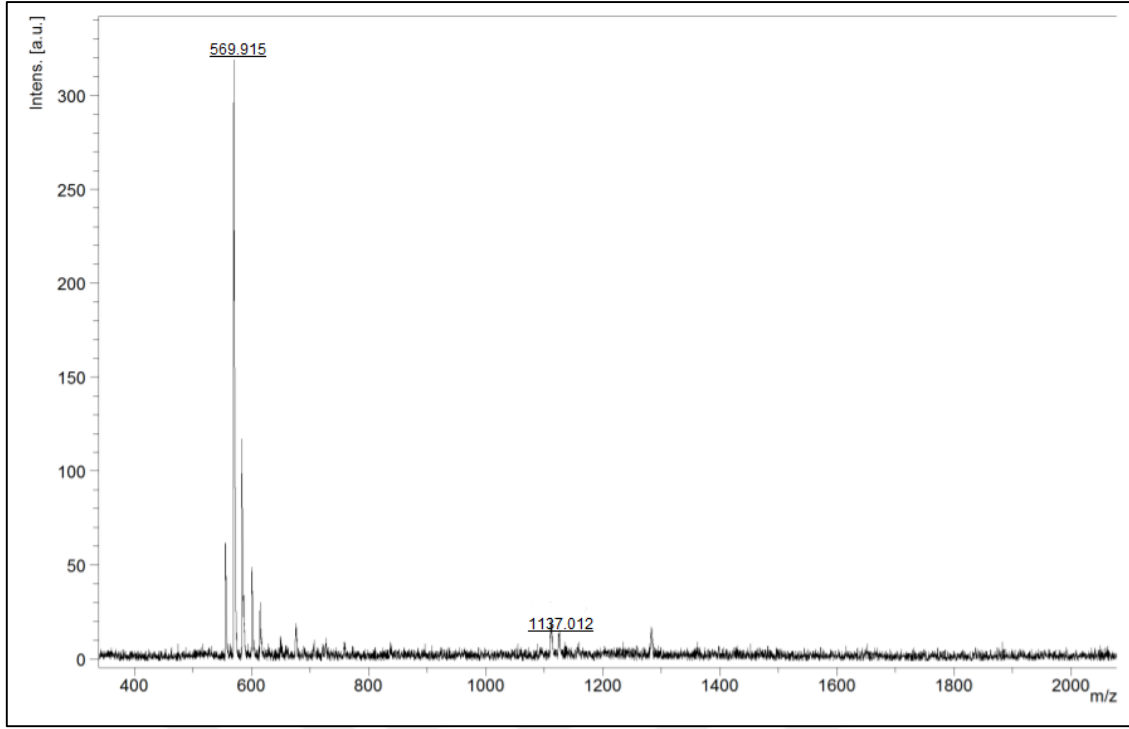
Şekil 3.34 S4-S bileşiğine ait FT-IR spektrumu

S4-S bileşiğinin FT-IR spektrumundaki 3049 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H grubuna, 1610 cm^{-1} değerindeki pik imin (C=N) grubuna, 1514 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C grubuna aittir. 1164 , 1118 ve 1067 cm^{-1} 'deki pikler Si-O-C gerilme titreşimlerine aittir. Spektrumda görülen pikler beklenen yapı ile uyumludur.



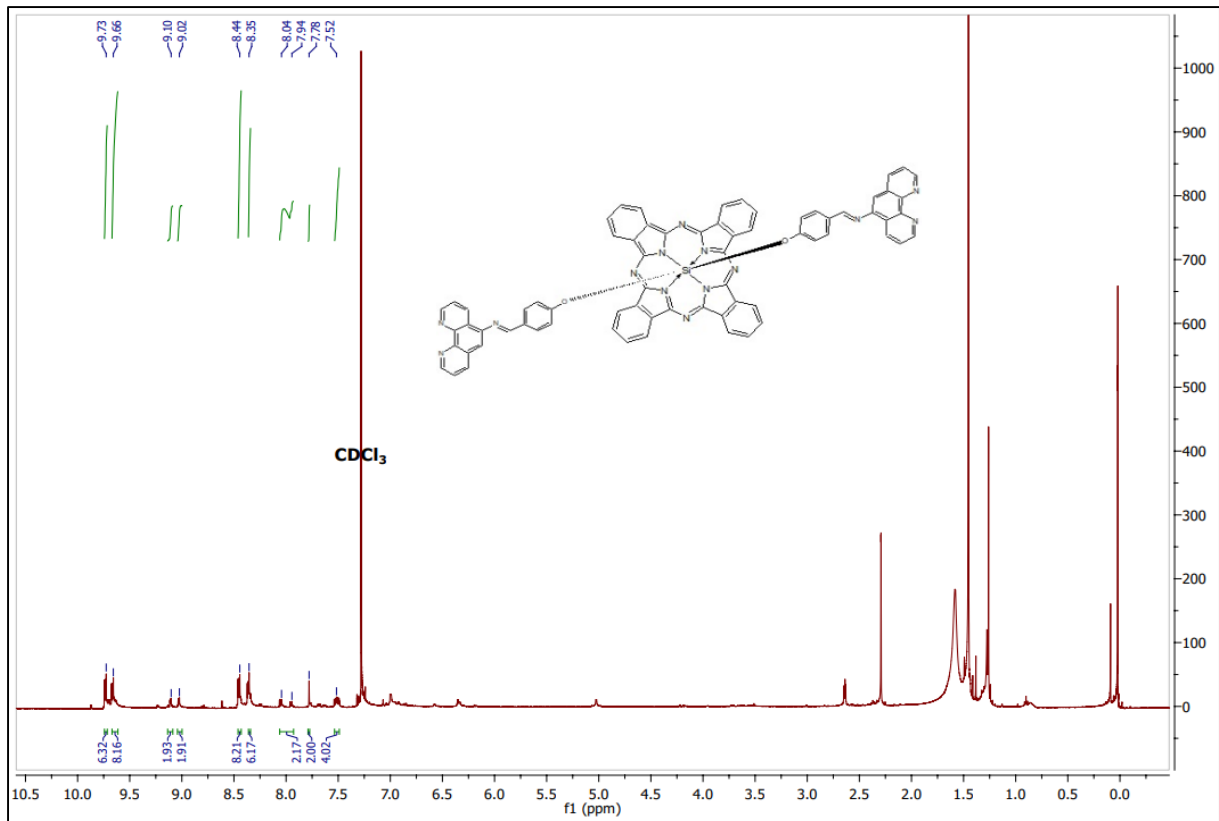
Şekil 3.35 S4-S bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

S4-S bileşiğinin ve SiPcCl₂'nin UV-Vis spektrumları kloroform çözücüsü kullanılarak alınmıştır. Başlangıç maddesi olan SiPcCl₂'nin UV-Vis spektrumunun B bandında 361 nm'de bir pik, Q bandında ise 674 nm ve 694 nm'de yarılmış pikler görülmüştür. S4-S bileşiğinin UV-Vis spektrumunun B bandında 277 nm ve 354 nm'de, Q bandında ise 677 nm'de pikler görülmüştür. Ürün ile başlangıç maddesinin UV-Vis spektrumlarının Q bantları karşılaştırıldığında ürünün hipsokromik (maviye) kaymaya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.36 S4-S bileşiğine ait kütle spektrumu

S4-S bileşiğinin kütle spektrumu matriks olarak ditranol (DIT) varlığında MALDI-TOF-MS tekniği kullanılarak alınmıştır. $C_{70}H_{40}N_{14}O_2Si$ için hesaplanan 1137, bulunan 1137 $[M]^+$.



Şekil 3.37 S4-S bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

S4-S bileşiğinin kloroformda alınan ^1H NMR spektrumunda 7.78 ppm'de görülen singlet pik imin ($\text{H}-\text{C}=\text{N}$) protonlarına (2H), 8.44 ppm'de ve 9.66 ppm'deki pikler ftalosiyanın halkasındaki protonlara (16H), 9.73, 9.10, 9.02, 8.35, 8.04, 7.94 ve 7.52 ppm'deki diğer pikler ise ligandlardaki aromatik protonlara (22H) aittir. S4 ligandının ^1H NMR spektrumunda 10.28 ppm'de görülen OH protonunun bileşiğin ^1H NMR spektrumunda görülmemesi de bileşiğin başarılı şekilde sentezlendiğine dair kanıt oluşturmaktadır.

Sonuç olarak bu tez kapsamında dört farklı Schiff bazı sentezlenerek silikon (IV) ftalosiyanine bağlanmış ve yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda literatürde yer almayan bu dört farklı silikon (IV) ftalosiyaninin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenecektir.

- [1] Devdutt Chaturvedi and Monika Kamboj (2016). Role of Schiff Base in Drug Discovery Research. *Chemical Sciences Journal*. 7:2
- [2] Schiff, H. (1869). Ueber condensirte Harnstoffe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 151(2), 186-213.
- [3] Wenling Qin, Sha Long, Mauro Panunzio and Stefano Biondi (2013). Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules*, 18, 12264-12289.
- [4] Yuanyuan Zhang, Xiang Cao, Liangliang Zhen, Xuesong Wang (2021). A mesoporous silica-based fluorescent chemosensor bearing bis-Schiff base for the sensitive detection of Cu^{2+} ions. *Journal of Solid State Chemistry*. 297, 122093.
- [5] Wade, L. G. (1999). *Organic Chemistry*. 818-819.
- [6] Fessenden, J. S., Logue, M. W., Fessenden, R. J. and Uyar, T. Ç. (2007). *Organik Kimya*. Güneş Kitapevi, 563-564.
- [7] L.G. Wade, Jr. *Organic Chemistry*. Pearson 8th ed., 850.
- [8] Mahmoud, M. R. and El-Haty, M. T. (1980). Cobalt (II), nickel (II), copper (II), thorium (IV) and uranium (VI) complexes of some heterocyclic Schiff bases derived from hydroxy aromatic aldehydes and 2-aminopyridine. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 42 (3), 349-353.
- [9] Varma, R. S., Dahiya, R., & Kumar, S. (1997). Clay catalyzed synthesis of imines and enamines under solvent-free conditions using microwave irradiation. *Tetrahedron Letters*, 38(12), 2039-2042.
- [10] Shiraishi Y., Ikeda M., Tsukamoto D., Tanaka S., Hirai T., (2011). One-pot synthesis of imines from alcohols and amines with TiO_2 loading Pt nanoparticles under UV irradiation. *Chem. Commun.* 47, 4811–4813.
- [11] Huang B., Tian H., Lin S., Xie M., Yu X., Xu Q., (2013). Cu(I)/TEMPO-catalyzed aerobic oxidative synthesis of imines directly from primary and secondary amines under ambient and neat conditions. *Tetrahedron Lett.* 54, 2861–2864.
- [12] Wroblewski, A.; Coombs, T. C.; Huh, C. W.; Li, S.-W.; Aubé, J. *Org. React.* 2011, 78.
- [13] Korich, A. L., & Hughes, T. S. (2007). A facile, one-pot procedure for forming diarylimines from nitroarenes and benzaldehydes. *Synlett*, 2007(16), 2602-2604.
- [14] Kallitsakis, M. G., Tancini, P. D., Dixit, M., Mpourmpakis, G., & Lykakis, I. N.
- [15] Park, S., Mathur, V. and Planalp, R. P. (1998). Syntheses, solubilities and oxygen absorption properties of new cobalt (II) Schiff-base complexes. *Polyhedron*. 17 (2-3). 325-330.
- [16] Pratt, E. F. and Kamlet, M. J., (1961). Reaction rates by distillation. IX. The condensation of anilines with benzaldehydes. *The Journal of Organic Chemistry*. 26 (10). 4029-4031.

- [17] Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H., & Wheatley, R. A. (2005). Cd (II) and Cu (II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity. *Inorganica Chimica Acta*, 358(6), 1785-1797.
- [18] Karahan, A., Yordan, A., Yahşi, Y., Kara, H., & Kurtaran, R. (2013). N2O2 Tipi Schiff Bazı Ligandı ile Sentezlenen Cu (II) Kompleksinin X-Işını Yapısı ve Termal Özelliği. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 8(2), 163-174.
- [19] Naeimi, H., Safari, J., & Heidarneshad, A. (2007). Synthesis of Schiff base ligands derived from condensation of salicylaldehyde derivatives and synthetic diamine. *Dyes and Pigments*, 73(2), 251-253.
- [20] Issa, Y. M., Hassib, H. B., & Abdelaal, H. E. (2009). ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spectral studies of some Schiff bases derived from 3-amino-1, 2, 4-triazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74(4), 902-910.
- [21] Aksu, M. (2001). Çinko (II), kadmiyum (II) ve çinko (II) iyonları ile Schiff bazları arasında mono-, di-ve trinükleer komplekslerin hazırlanması ve analitik amaçla kullanılabilirliklerinin araştırılması. Doktora Tezi, AÜ Kimya Bölümü Ankara
- [22] Metzler, C. M., Cahill, A. and Metzler, D. E. (1980). Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases. *Journal of the American Chemical Society*. 102 (19), 6075-6082.
- [23] Nath, M. and Saini, P. K. (2011). Chemistry and applications of organotin (IV) complexes of Schiff bases. *Dalton Transactions*. 40 (27), 7077-7121.
- [24] Yongjian Xu, Yun Shi, Feng Lei, Lei Dai (2020). A novel and green cellulose-based Schiff base-Cu (II) complex and its excellent antibacterial activity. *Carbohydrate Polymers*, 230.
- [25] Yusei Shinoharaa, Yoshio Endo, Chiaki Abe, Ikkyu Shiba, Masahiro Ishizuka, Tohru Tanaka, Yutaka Yonemura, Shun-Ichiro Ogura, Masahide Tominaga, Hisatsugu Yamada, Yoshihiro Uto, (2017). Development of a novel Schiff base derivative for enhancing the anticancer potential of 5-aminolevulinic acid-based photodynamic therapy. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. 20, 182-188.
- [26] E. Vinck, E. Carter, D.M. Murphy, S. Van Doorslaer (2012). *Inorg. Chem.* 51, 8014.
- [27] T. Kurahashi, H. Fujii (2013). *Inorg. Chem.* 52, 3908.
- [28] T. Honda, T. Kojima, S. Fukuzimi (2012). *J. Am. Chem. Soc.* 134, 4196.
- [29] Nithya Mohan, S.S. Sreejith, M.R. Prathapachandra Kurup (2019). Investigation on catecholase activity of salen Co (III) octahedral complexes. *Polyhedron*, 173.
- [30] Gökhan Ceyhan, Mehmet Tümer, Muhammet Köse, Vickie McKee, Seyhan Akar (2012). Structural characterization, luminescence and electrochemical properties of the Schiff base ligands. *Journal of Luminescence*. 132, 2917-2928.
- [31] Hacı Baykara, Salih İlhan, Abdulkadir Levent, M. Salih Seyitoglu, Sadin Özdemir, Veysi Okumuş, Abdussamet Öztomsuk, Mauricio Cornejo (2014).

Synthesis, characterization and experimental, theoretical, electrochemical, antioxidant and antibacterial study of a new Schiff base and its complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 130, 270-279.

- [32] Praveen Kumar Tomar, Sulekh Chandra, Amrita Malik, Ankit Kumar (2013). Nickel analysis in real samples by Ni²⁺ selective PVC membrane electrode based on a new Schiff base. *Materials Science and Engineering C.*, 33, 4978-4984.
- [33] Chow, M. J.; Licon, C.; Wong, D. Y. Q.; Pastorin, G.; Gaidon, C.; Ang, W. H. Discovery and Investigation of Anticancer Ruthenium–Arene Schiff-Base Complexes via Water-Promoted Combinatorial Three-Component Assembly. *J. Med. Chem.* 2014, 57, 6043–6059.
- [34] Karl M. Kadish, Kevin M. Smith, Roger Guilard (2003). *The Porphyrin Handbook*, Phthalocyanines: Synthesis, 97-Synthesis of Phthalocyanine Precursors, pg. 1-4.
- [35] García-Sánchez, M.A., Rojas-González, F., Menchaca-Campos, E.C., Tello-Solís, S.R., Quiroz-Segoviano, R.I., Diaz-Alejo, L.A., Salas-Bañales E. ve Campero, A., (2013). Crossed and Linked Histories of Tetrapyrrolic Macrocycles and Their Use for Engineering Pores Within Sol-Gel Matrices, *Molecules*, 18(1), 588-653.
- [36] Braun A., Tcherniac J., (1907), “Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phatamid”, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40, 2709-2714.
- [37] Hanack, M.; Meng, D.; Beck, A.; Sommerauer, M.; Subramaniam (1993). *L. R. J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 58.
- [38] Hanack, M.; Schmid, G.; Sommerauer, M. *Angew (1193). Chem. Int. Ed.*, 32, 1442.
- [39] Sommerauer, M.; Rager, C.; Hanack, M. (1996). *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 10085.
- [40] Schmid, G.; Sommerauer, M.; Geyer, M.; Hanack, M. (1996). In *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., Eds.; VCH: Weinheim, 4, 1-18.
- [41] Allen, C. M.; Sharman, W. M.; van Lier, J. E. (2001) *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 5, 1.
- [42] Kaplan, M. L.; Lovinger, A. J.; Reents, W. D. Jr.; Schmidt, P. H. (1984). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 112, 345.
- [43] Leznoff, C. C.; Greenberg, S.; Khouw, B.; Lever, A. B. P. (1987). *Can. J. Chem.*, 65, 1705.
- [44] Greenberg, S.; Lever, A. B. P.; Leznoff, C. C. (1988). *Can. J. Chem.*, 66, 1059.
- [45] Young, J. G.; Onyebuagu, W. (1990). *J. Org. Chem.*, 55, 2155.
- [46] Stihler, P.; Hauschel, B.; Hanack, M. (1997). *Chem. Ber.*, 130, 801.
- [47] Hanack, M.; Stihler, P. (2000). *Eur. J. Org. Chem.*, 303.
- [48] Moser, F.H. and Thomas, A.L., 1983. *The Phthalocyanines*, Volume 1: Properties, Boca Raton, CRC Press, Florida.

- [49] Köksoy, B., Durmuş, M., Bulut, M., (2015). "Tetra- and Octa-[4-(2-hydroxyethyl)phenoxy Bearing Novel Metal-Free and Zinc(II) Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Investigation of Photophysicochemical Properties", *Journal of Luminescence*, 161, 95-102.
- [50] Çamur, M., Ahsen, V. ve Durmuş, M., (2011). "The First Comparison of Photophysical and Photochemical Properties of Non-Ionic, Ionic and Zwitterionic Gallium (III) and Indium (III) Phthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 219(2-3), 217-227.
- [51] Templeton, D.H., Fischer, M.S., Zalkin, A. and Calvin, M., 1971. Structure and Chemistry of the Porphyrins. The Crystal and Molecular Structure of the Monohydrated Dipyrindinated Magnesium Phthalocyanine Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 93(11), 2622-2628.
- [52] Mooney, J.R., Choy, C.K., Knox, K. and Kenney, M., 1975. Determination of the SiPc-O-SiMe Bond Angle Common to the Shift Reagent Compounds (CH₃)₃SiO(PcSiO)_xSi(CH₃)₃ (X = 1-5) by an Induced Shift Technique and Determination of the Structure of PcSi[OSi(CH₃)₃]₂ by X-Ray Crystallography, *J. Am. Chem. Soc.*, 97(11), 3033-3038.
- [53] Merey, Ş. ve Bekaroğlu, Ö., (1999). Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with for tridentate NNS substituents and four chloro groups, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1-8.
- [54] Stillman, M.J., Nyokong, T., in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, eds. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, 1989, VCH Publishers, New York, Vol.1.
- [55] Huang, T.H., Reickhoff K.E. and Voight, E.M., (1982). Shpol'skii Effect and Vibronic Spectra of the Phthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, 77, 3424.
- [56] Maskasky, J. E., Money, J. R. ve Kenney, M. E., (1972). Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines; *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 2132-2133.
- [57] Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R. ve Leznoff, C.C., (1996). Synthesis of 2, 3,9, 10, 16, 17, 23, 24-Octaalkynylphthalocyanines and The Effects of Concentration and Temperature on Their ¹H-NMR Spectra, *J. Org. Chem.*, 61, 3034-3040.
- [58] Ağırtaş M.S., (2008). Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butyl substituents, *Dyes and Pigments*, 79, 247-251.
- [59] Matsuzawa, Y., Seki, T. ve Ichimura, K., (1997). "Spontaneous Aggregation of Octaalkoxyphthalocyanine Metal Complexes at An Air-Water Interface", *Thin Solid Films*, 301(1-2), 162-168.
- [60] Arslanoğlu, Y., Hayran, E., & Hamuryudan, E. (2013). Synthesis, electrochemical and photophysical studies of axially substituted quaternizable titanyl phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 97, 340-346.
- [61] Dominguez, D.D., Snow, A.W., Shirk, J.S. ve Pong, R.G.S., (2001). "Polyethyleneoxide-Capped Phthalocyanines: Limiting Phthalocyanine Aggregation to Dimer Formation", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5(7), 582-592.

- [62] Yaşa Atmaca, G., Fotodinamik Terapi amaçlı yeni tip silisyum ftalosiyanınların sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2018.
- [63] J.Kröger, N.Néel, R.Berndt, Y.F.Wang, T.G.Gopakumar, (2018). Exploring the Organic–Inorganic Interface With a Scanning Tunneling Microscope. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, 81-98.
- [64] Miles A. Dahlen, (1939). The Phthalocyanines A New Class of Synthetic Pigments and Dyes. *Industrial & Engineering Chemistry*, 31(7), 839-847.
- [65] Gema de la Torre, Purificación Vázquez, F. Agulló-López, and Tomás Torres, (2004). Role of Structural Factors in the Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds. *Chemical Reviews*, 104 (9), 3723-3750.
- [66] Ortiz de Montellano, P. R. Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry, 3rd ed.; KluwerAcademic/Plenum: New York, 2004.
- [67] Meunier, B., (1992). *Chem. Rev.*, 92, 1411.
- [68] Alexander B. Sorokin, (2013). Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis. *Chemical Reviews*, 113 (10), 8152-8191.
- [69] Piechocki, C.; Simon, J. J., (1982). *Am. Chem. Soc.*, 104, 5245-5247.
- [70] Hanack, M.; Lang, M. *Adv. Mater.* 1994, 5, 819-833.
- [71] Van Nostrum, C. F.; Nolte, R. J. M. *Chem. Commun.* 1996, 2385-2392.
- [72] Julien Tant, Yves Henri Geerts, Matthias Lehmann, Vinciane De Cupere, Gaël Zucchi, Bo Wegge Laursen, Thomas Bjørnholm, Vincent Lemaure, Valérie Marcq, Anick Burquel, Emmanuelle Hennebicq, Fabrice Gardebien, Pascal Viville, David Beljonne, Roberto Lazzaroni, and Jérôme Cornil, (2005). Liquid Crystalline Metal-Free Phthalocyanines Designed for Charge and Exciton Transport. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (43), 20315-20323.
- [73] Anna C. S. Samia, Xiaobo Chen, and Clemens Burda, (2003). Semiconductor Quantum Dots for Photodynamic Therapy. *Journal of the American Chemical Society*, 125 (51), 15736-15737.
- [74] Allen, C. M.; Sharman, W. M.; Van Lier, J. E. J. (2001). Porphyrins Phthalocyanines 5, 161.
- [75] Huang, Z. , Huang, L. , Huang, Y.; He, Y. , Sun, X. , Fu, X. , Xu, X. , Wei, G. , Chen, D. , Zhao, C. , (2017). Phthalocyanine-based coordination polymer nanoparticles for enhanced photodynamic therapy. *Nanoscale*, 9, 15883-15894.
- [76] Jiyoung Kim, Sanghee Lee, and Kun Na, (2021). Glycyrrhetic Acid-Modified Silicon Phthalocyanine for Liver Cancer-Targeted Photodynamic Therapy. *Biomacromolecules*, 22 (2), 811-822.
- [77] Xiao-Min Shen, Xiong-Jie Jiang, Chang-Chang Huang, Han-Hui Zhang, Jian-Dong Huang, (2010). Highly photostable silicon(IV) phthalocyanines containing adamantane moieties: synthesis, structure, and properties. *Tetrahedron*, 66, 9041-9048.
- [78] Zekeriya Biyiklioglu, Dilek Çakır, (2012). Novel axially disubstituted non-aggregated silicon phthalocyanines. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 98, 178-182.

- [79] Zhinxin Zhao, Roberto Gambari , Kenneth Ka-Ho Lee, Stanton Hon-Lung Kok, Raymond Siu-Ming Wong , Fung-Yi Lau, Johnny Cheuk-On Tang, Kim-Hung Lam, Chor-Hing Cheng , Desmond Kwok Po Hau, Chung-Hin Chui, Wai-Yeung Wong , Wai-Kwok Wong, (2013). In vivo antitumour activity of amphiphilic silicon(IV) phthalocyanine with axially ligated rhodamine B. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 23, 2373-2376.
- [80] Ayşe Aktas , Zekeriya Biyiklioglu, (2014). Synthesis and electrochemistry of non-aggregated silicon phthalocyanines bearing unsaturated functional groups. *Journal of Organometallic Chemistry*, 749, 364-369.
- [81] Hüseyin Baş, Zekeriya Biyiklioglu, (2015). Non-aggregated axially naphthoxazin group substituted silicon phthalocyanines: Synthesis and electrochemistry. *Journal of Organometallic Chemistry*, 791, 238-243.
- [82] Zekeriya Biyiklioglu, Hüseyin Baş, (2015). Synthesis and electrochemistry of non-aggregated axially disubstituted silicon phthalocyanines bearing benzoxazin substituents. *Inorganica Chimica Acta*, 427, 293-298.
- [83] Zekeriya Biyiklioglu, Hakan Alp, (2016). Synthesis, characterization, electropolymerization and aggregation properties of axially diethyl-dimethylaminophenoxypropanoxy substituted silicon phthalocyanines and their water soluble derivatives. *Dyes and Pigments*, 132, 213-222.
- [84] Pinar Sen, Azole Sindelo, Donovan M. Mafukidze, Tebello Nyokong, (2019). Synthesis and photophysicochemical properties of novel axially disubstituted silicon (IV) phthalocyanines and their photodynamic antimicrobial chemotherapy (PACT) activity against *Staphylococcus aureus*. *Synthetic Metals*, 258, 116203.
- [85] Zekeriya Biyiklioglu, Ismail Ozturk, Tayfun Arslan, Ayça Tunçel, Kasim Ocakoglu, Mine Hosgor-Limoncu , Fatma Yurt, (2019). Synthesis and antimicrobial photodynamic activities of axially {4-[(1E)-3-oxo-3-(2-thienyl)prop-1-en-1-yl]phenoxy} groups substituted silicon phthalocyanine, subphthalocyanine on Gram-positive and Gram-negative bacteria. *Dyes and Pigments*, 166, 149-158.
- [86] Esra Nur Kaya, Baybars Köksoy, Serkan Yeşilot, Mahmut Durmuş, (2020). Purple silicon(IV) phthalocyanine axially substituted with BODIPY groups. *Dyes and Pigments*, 172, 107867.
- [87] Göknur Yaşa Atmaca, Mehran Aksel, Bahadır Keskin, Mehmet Dinçer Bilgin, Ali Erdoğan, (2021). The photo-physicochemical properties and in vitro sonophotodynamic therapy activity of Di-axially substituted silicon phthalocyanines on PC3 prostate cancer cell line. *Dyes and Pigments*, 184, 108760.
- [88] J. Bolger, A. Gourdon, E. Ishow, P.-J. Launay, (1996). Mononuclear and Binuclear Tetrapyrrodo[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3''''-j]phenazine (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes, *Inorg. Chem.*, 35, 2937-2944.
- [89] H. Camren, M.-Y. Chang, L. Zeng, M.E. Mc Guire, (1996). Synthesis of Novel Substituted 1,10-Phenanthrolines. *Synth. Commun.*, 26, 1247-1252.

- [90] P.G. Sammes, G. Yahioğlu, (1994). 1,10-Phenanthroline: a versatile ligand. *Chem. Soc. Rev.*, 23, 327–334
- [91] Y. Mohini, R. B. N. Prasad, M. S. L. Karuna, C. Ganesh Kumar, M. Poornima, P. Sujitha, (2013). Synthesis of fatty acid Schiff base esters as potential antimicrobial and chemotherapeutic agents. *Medicinal Chemistry Research*, 22, 4360-4366.
- [92] Fikriye Tuncel Elmali, (2022). Synthesis, characterization and DNA binding properties of Schiff base derivatives and Ru(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1261, 132900.



TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Seda ÜNLÜ, Fikriye TÜNCEL ELMALI, Synthesis and Characterization of Novel Axially Substituted Silicon (IV) Phthalocyanines, International Conference on Engineering, Natural and Applied Science, November 24-26 2021 Osmaniye-TURKEY.

Projeler

1. Yeni Schiff Bazı Sübstitüe Silikon Ftalosiyenin Sentezi, Fikriye TÜNCEL ELMALI, Yıldız Teknik Üniversitesi BAP, Proje No: FYL-2021-4115, 02.03.2021-02.03.2023, Araştırmacı Öğrenci.