

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KANSERİN FOTODİNAMİK TERAPİSİNDE
KULLANILAN METALO-FTALOSİYANİNLERİN
KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLERLE
FİZİKOKİMYASAL VE FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Elif TÜRKER ACAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

GEBZE

2008

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KANSERİN FOTODİNAMİK TERAPİSİNDE KULLANILAN
METALO-FTALOSİYANİNLERİN KUANTUM KİMYASAL
YÖNTEMLERLE FİZİKOKİMYASAL VE FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Elif TÜRKER ACAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Yrd.Doç.Dr. HATİCE CAN

GEBZE

2008



GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JÜRİ ONAY FORMU

JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) : Yrd.Doç.Dr. Hatice CAN

ÜYE : Doç.Dr. Sait Eren SAN

ÜYE : Yrd.Doç.Dr. Devrim ATILLA

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/06/2008 tarih ve 2008/22 sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen 06/08/2008 tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi Elif TÜRKER ACAR' ın çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve/..../..... sayılı kararıylaAnabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: KANSERİN FOTODİNAMİK TERAPİSİNDE KULLANILAN METALO-FTALOSİYANİNLERİN KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLERLE FİZİKOKİMYASAL VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YAZAR ADI: Elif TÜRKER ACAR

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri modern fotokimyada önemli bir role sahiptirler. Ftalosiyanimlerin metal iyonları ile kompleksleşmesi, onların fotofiziksel özelliklerini etkilemektedir. Ftalosiyanim komplekslerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri fotodinamik terapi (PDT) uygulamalarında oldukça kullanışlıdır. Ftalosiyanimlerin kanserin fotodinamik terapisinde fotosensitizör olarak uygulamaları mevcuttur. Özellikle Al ve Zn ftalosiyanim türevleri fotosensitizör olarak uygun bulunmuştur.

Bu çalışma kapsamında, okta ve tetra süstitüe çinko ftalosiyanimlerin elektronik yapıları ve optik özellikleri TD-DFT metoduyla hesaplanmıştır. Uyarılmış hal özelliklerini inceleyebilmek için, moleküllerin Mulliken yükleri, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, HOMO-LUMO enerjileri, elektronegativitesi, kimyasal sertliği, dipol moment ve toplam enerjisi DFT ve PM3 metotlarıyla hesaplanmıştır. Moleküllerin çeşitli bölümleri arasındaki etkileşimlere ışık tutmak için, NBO (Natural Bond Orbital) analizleri yapılmıştır. Çinko ftalosiyanimlerin fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri üzerindeki süstitüent etkisi incelenmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: THE INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF THE METALLO-PHTHALOCYANINES WHICH ARE THE USED IN PHOTODYNAMIC THERAPY OF CANCER, USING QUANTUM CHEMICAL METHODS.

AUTHOR: Elif TÜRKER ACAR

Phthalocyanines and their metal complexes play a major role in modern photochemistry. Complexation of phthalocyanines with metal ions has an influence on their photophysical properties. Photophysical and photochemical properties of phthalocyanine complexes are very useful for photodynamic therapy applications. Phthalocyanines have found application as photosensitizers in photodynamic therapy of cancer(PDT). Aluminium and zinc phthalocyanine derivatives have, in particular, found use as photosensitizers for PDT.

In this study, electronic structures and optical properties of the tetra- and octa-substituted zinc(II) phthalocyanines were calculated using TD-DFT method. Mulliken charges, ionization potential, electron affinity, HOMO and LUMO energies, electronegativity, chemical hardness, dipole moment, total energy of the molecules were calculated using DFT and PM3 methods to analyse the excited stated properties. Natural Bond Orbital (NBO) analysis was carried out to shed light in the interactions between various parts of molecule. The effects of the substituents on the photophysical and photochemical parameters of the zinc phthalocyanines were also reported.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım esnasında, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, gerekli olan her türlü imkanı sağlayan, tez danışmanım, değerli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Hatice CAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi dekanı Prof. Dr. Vefa AHSEN'e, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr.Adem KILIÇ'a ve Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümündeki, gerektiği her an deneyim ve düşüncelerini sunan tüm değerli hocalarım Yrd.Doç.Dr. Devrim ATILLA, Yrd.Doç.Dr. Mahmut DURMUŞ ve Yrd.Doç.Dr. Fatma YÜKSEL'e teşekkür ederim.

Benden her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen anneme, babama, kardeşlerime ve eşim Adem ACAR'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	SAYFA
ÖZET	IV
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
TABLolar DİZİNİ	XVI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Fotokimya	3
2.1.1. Fotokimyanın Yasaları	4
2.1.2. Fotokimyasal Bir Tepkimenin Mekanizması	4
2.1.3. Fotokimyasal Olaylar	5
2.1.4. Absorpsiyon ile Uyarılma	6
2.1.4.1. Lambert-Beer Kanunu	7
2.1.4.2. Elektronik Spektrumlar	8
2.1.4.3. Elektronik Geçişler	9
2.1.4.4. Franck-Condon İlkesi	9
2.1.4.5. Elektronik Geçiş Türleri	10
2.1.5. Uyarılmış Haller	11
2.1.5.1. Singlet-Triplet Uyarılmış Haller	11
2.1.5.2. Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Sonlanması	12
2.1.5.2.1. Floresans	13
2.1.5.2.2. Fosforesans	13
2.1.5.3. Jablonski Diyagramı	14

2.1.5.4. Kuantum Verimi	15
2.2. Fotodinamik Terapi	17
2.2.1. Kanser	17
2.2.2. Fotodinamik Terapi'nin Tanımı	17
2.2.3. PDT ile Tedavi	19
2.2.4. Fotodinamik Terapide Fotokimyasal Olaylar	21
2.2.5. Fotosensitizörler	22
2.2.5.1. Birinci Nesil Fotosensitizörler	22
2.2.5.1.1. Avantajları	23
2.2.5.1.2. Dezavantajları	24
2.2.5.2. İkinci Nesil Fotosensitizörler	24
2.2.5.3. Diğer Fotosensitizörler	24
2.2.5.4. Fotosensitizörlerin Seçiciliği	25
2.2.6. Kabul Görmüş PDT İlaçları	25
2.2.7. Singlet Oksijen	26
2.2.7.1. Singlet Oksijenin Elektronik Yapısı ve Ömrü	26
2.2.7.2. Singlet Oksijen Oluşumu	27
2.2.8. PDT'de Hücre Ölümü	28
2.2.8.1. Apoptozis	29
2.2.8.2. Nekrozis	30
2.3. Ftalosiyanimler	31
2.3.1. Ftalosiyanimlerin Tanımı ve Tarihçesi	31
2.3.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	35
2.3.3. Ftalosiyanim Türleri	35
2.3.3.1. Benzo Substitüe Ftalosiyanimler	35

2.3.3.2. Tetra Substitüe Ftalosiyeninler	36
2.3.3.3. Okta Substitüe Ftalosiyeninler	37
2.3.3.4. Eksenel Substitüe Ftalosiyeninler	38
2.3.3.5. Sandviç Ftalosiyeninler	39
2.3.3.6. Diğer Ftalosiyeninler	40
2.3.4. Ftalosiyeninlerin Özellikleri	41
2.3.4.1. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri	41
2.3.4.2. Ftalosiyeninlerin Yapısı ve Fiziksel Özellikleri	41
2.3.4.3. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri	44
2.4. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri	45
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	54
4. YÖNTEM	60
4.1. Moleküler Mekanik	60
4.2. Quantum Mekanik	61
4.2.1. Semi-Empirik Yöntemler	61
4.2.2. Ab-İnitio Moleküler Orbital Teorisi	63
4.2.2.1. Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) Metodu ve Temel Kümeler	63
4.2.2.1.1. Minimum Temel Küme	64
4.2.2.1.2. Bölünmüş Valans (Split-Valance) Temel Kümesi	64
4.2.2.1.3. Polarizasyon Fonksiyonları	65
4.2.2.1.4. Difüzyon Fonksiyonları	65
4.2.2.2. Hartree-Fock Ötesi Yöntemler ve Elektron Korelasyonu	66
4.2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	66
4.2.3.1. Saf DFT Yöntemleri	67
4.2.3.2. Hibrit Fonksiyoneller	67
4.3. Hibrit Yöntemler (QM/MM)	69

4.4. Diğer Hesaplama Yöntemleri	70
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	72
5.1. Moleküler Geometri Analizleri	72
5.2. Fizikokimyasal Özellikler	79
5.3. Moleküler Orbital Analizleri	82
5.4. Mulliken Yük ve NBO Analizleri	96
5.5. Uyarılmış Hal Hesaplamaları	101
5.5.1. DFT Yöntemi ile Yapılan Hesaplamalar	101
5.5.2. Semi-Empirical Yöntemi ile Yapılan Hesaplamalar	105
5.6. Sonuç	108
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	116

SİMGELER ve KISALTMALAR

Laser	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
Φ	Kuantum Verimi
PDT	Fotodinamik Terapi
UV-Vis	Morötesi/Görünür
ROS	Reaktif Oksijen Türleri
H _p D	Hematoporfirin Türevleri
H _p	Hematoporfirin
ALA	Aminolaevulinik asit
¹ O ₂	Singlet Oksijen
³ Σ _g ⁻	Triplet Temel Hal
¹ Δ _g	Birinci Uyarılmış Singlet Hal
¹ Σ _g ⁺	İkinci Uyarılmış Singlet Hal
S	Sensitizör
PS	Fotosensitizör
Pc	Ftalosiyenin
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	Metalli Ftalosiyenin
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
DFT	Density Functional Theory
QM/MM	Kuantum Mekanik / Moleküler Mekanik
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbital
PMO	Perturbation of Molecular Orbital
AM1	Austin Model 1
PM3	Parametric Method 3
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
MINDO	Modified INDO

MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
HF	Hartree-Fock
HF-SCF	Hartree-Fock Self Consistent Field
STO	Slater Tipi Orbital
MO	Moleküler Orbital
MP	Moller-Pleset
ADF	Amsterdam Density Functional
TDDFT	Time-Dependent Density Functional Theory
MRCI	Multi-Reference Configuration Interaction
TZP	Triple- ζ Polarisation
EA	Elektron İlgisi
IP	İyonizasyon Potansiyeli
XC	Exchange Correlation
SAOP	Statistical Average of Orbital Potentials
LDA	Local Density Approximation
NBO	Natural Bond Orbital

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
1.1. Çinko Ftalosiyanın'ın Yapısı	2
2.1. Elektronik Uyarılmanın Birkaç Yolu	7
2.2. Lambert-Beer absorpsiyon diyagramı	8
2.3. Franck-Condon İlkesi enerji diyagramı	10
2.4. Singlet-Triplet Uyarılmış haller	12
2.5. Fotoluminesans bir sistem için kısmi enerji diyagramı	14
2.6. Işık varlığında uygulanan tedaviler	18
2.7. PDT Yöntemiyle Tedavinin Şematik Diyagramı	20
2.8. PDT'de olaylar Dizini	21
2.9. Hematoporfirin'in yapısı	23
2.10. Moleküler oksijenin farklı enerji durumları	27
2.11. Tip I ve Tip II Reaksiyonları	27
2.12. Tip II Prosesi	28
2.13. PDT'nin şematik gösterimi	29
2.14. Porfirin, Porfirazin, Tetrabenzoporfirin ve Ftalosiyanın Arasındaki Yapısal İlişkiler	31
2.15. Berezin tarafından önerilen , π -elektronların (noktalar) dağılımının gösterildiği ftalosiyanın yapısı	33
2.16. a) Metalsiz Ftalosiyanın (PcH_2), b) Metalli Ftalosiyanın (PcM)	34
2.17. Ftalosiyanınların Adlandırılması	35
2.18. Pc'nin Süstitüsyon Yapılabilen Karbonlarının Numaralandırılması	36
2.19. Tetra Süstitüe Ftalosiyanınlar	36
2.20. Tetra Süstitüe Ftalosiyanınların Yapısal İzomerleri	37
2.21. Periferel ve non-periferel <i>okta</i> -süstitüe ftalosiyanınlar	38
2.22. Eksenel Süstitüe SiPc Ftalosiyanın	39
2.23. Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı	39
2.24. Subftalosiyanın ve Süperftalosiyanın	40

2.25. Naftaloftalosiyanin (Nc), Fenantroftalosiyanin (Phc) ve Antrasenftalosiyanin (Anc)	40
2.26. Metallo Ftalosiyaninlerin Kristal Yapılarının Şematik Olarak Gösterimi	42
2.27. Ftalosiyanin Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi	43
2.28. 1,4- ve 2,3-Süstitüe Ftalosiyaninler	43
2.29. Cu, Ni, Co-ftalosiyaninler	45
2.30. Porfirin ve benzeri moleküller	46
2.31. Nikel tetrapirrol serileri	46
2.32. Nikel okta metil süstitüe porfirazinato kompleksi	47
2.33. Nikel merkezli ftalosiyanin	48
2.34. Nikel merkezli naftalosiyanin	48
2.35. Mg-Zn metalli tetrabenzoporfirinler ve ftalosiyaninler	50
2.36. Tetrakis(thiadiazole) porfirazin molekülleri	51
2.37. Periferal substitue ve unsubstitue gruplu metalli ftalosiyaninler	51
2.38. Bazı ftalosiyanin bileşikleri	52
2.39. Çinko ftalosiyanin	53
3.1. <i>Oktakis</i> (4,7,10-trioksoundekan-1-sulfonil) Ftalosiyaninato Çinko (II)	57
3.2. <i>Tetrakis</i> (4,7,10-trioksoundekan-1-sulfonil) Ftalosiyaninato Çinko (II)	58
3.3. <i>Tetrakis</i> { 2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2- etoksietoksi) etoksimetil] etilsulfonil} Ftalosiyaninato Çinko (II)	59
4.1. Valens orbitallerinin fonksiyonlarına ayrılması	64
4.2. p ve d orbitallerinin oluşturduğu hibrit orbital	65
4.3. s ve p orbitallerinin oluşturduğu hibrit orbital	65
4.4. Büyük Moleküllerde QM/MM Seviyelerinin Ayrımı	69
5.1. Metalli ftalosiyanin atomlarının numaralanışı	73
5.2. Çinko Ftalosiyanin	82
5.3. a) 1 nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi b) 1 nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi	87
5.4. a) 2-C _{4h} nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi b) 2-C _{4h} nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi	88

5.5. a) 2-D_{2h} nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi b) 2-D_{2h} nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi	89
5.6. a) 2-C_{2v} nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi b) 2-C_{2v} nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi	90
5.7. a) 2-C_s nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi b) 2-C_s nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi	91
5.8. a) 3-C_{4h} nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi b) 3-C_{4h} nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi	92
5.9. a) 3-D_{2h} nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi b) 3-D_{2h} nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi	93
5.10. a) 3-C_{2v} nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi b) 3-C_{2v} nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi	94
5.11. a) 3-C_s nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi b) 3-C_s nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi	95
5.12. Çinko ftalosiyanın bileşiğinin merkezindeki atomların genel gösterimi.	96

TABLOLAR DİZİNİ

TABLO	SAYFA
2.1. Fotokimyasal bir tepkimenin olası mekanizması	4
2.2. Bazı fotokimyasal olaylar	5
2.3. Onkolojide kabul görmüş PDT ilaçları	25
4.1. Bazı yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri	62
5.1. 1'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	74
5.2. 2-C _{4h} 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	74
5.3. 2-D _{2h} 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.	75
5.4. 2-C _{2v} 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.	75
5.5. 2-C _s 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.	76
5.6. 3-C _{4h} 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	76
5.7. 3-D _{2h} 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	77
5.8. 3-C _{2v} 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	77
5.9. 3-C _s 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.	78
5.10. Bileşiklere ait fizikokimyasal özellikler	81
5.11. 1 ve 2 nolu bileşikler için moleküler orbital analizleri	83
5.12. 3 nolu bileşik için moleküler orbital analizi	84
5.13. 1 ve 2 nolu bileşiklerin temel ve uyarılmış haldeyken bazı atomlarına ait Mulliken yükleri.	97
5.14. 3 bileşiğinin temel ve uyarılmış haldeyken bazı atomlarına ait Mulliken yükleri.	97
5.15. Toplam NBO değerleri	100

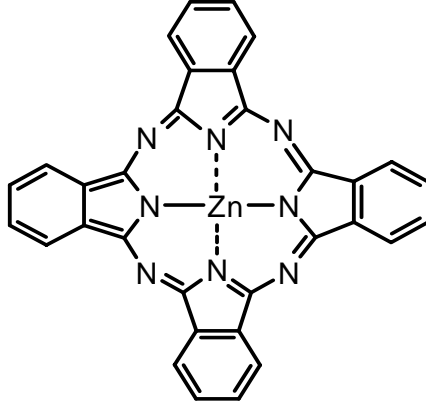
5.16. 1 ve 2 bileşiklerinin DFT hesaplamaları	103
5.17. 3 nolu bileşiğin DFT hesaplamaları	103
5.18. 1, 2 ve 3 nolu bileşiklerin triplet eksitasyon enerjileri	104
5.19. 1 ve 2 bileşiklerinin Semi-Empirical yöntemiyle yapılan hesaplamaları	106
5.20. 3 nolu bileşiğin Semi-Empirical yöntemiyle yapılan hesaplamaları	106

1. GİRİŞ

Fotodinamik Terapi (PDT), tümör tedavisinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde başlangıçta Hematoporfirin türevleri (HpD) ve Photofrin kullanılmasına rağmen, daha etkili fotosensitizörlerin kullanımına ihtiyaç duyulmuştur. Işık daha uzun dalga boylu bir absorpsiyon bandıyla kullanıldığı zaman, dokuya daha derin bir şekilde nüfuz eder. Ftalosiyanimler (Pc), uzun dalga boylarında absorpsiyonlarından dolayı fotodinamik terapi için uygun moleküllerdir [1]. Ftalosiyanimlerin, ikinci nesil fotosensitizörler olarak PDT’de kullanılmak üzere geliştirilmesi oldukça yenidir. Pc’lerde absorpsiyon spektrumu daha uzun dalga boyuna kaymaktadır (genellikle 680 nm civarı). Bunun nedeni, benzen halkaları ile konjuge haldeki pirol gruplarının aza nitrojenlerle birbirine bağlanmış olmasıdır. Bu sebeple Pc’leri uyarmak için dokuda derinlere nüfuz edebilen uzun dalga boyları kullanılır [2]. Ayrıca Pc’ler uzun dalga boylarında yüksek molar absorpsiyon katsayısına ($>10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sahiptirler [3].

Metalli ftalosiyanimler genellikle, 650-700 nm civarında maksimum absorpsiyon yapmakta ve Ga, Al [4-6], Zn [3] ftalosiyanimler PDT’de fotosensitizör olarak kullanılmaktadır. PDT’de Ftalosiyanimlerin farklı yan gruplara sahip çeşitli türevleri kullanılmaktadır. Örneğin; suda çözünebilen çinko tetrasülfoftalosiyanim, maksimum absorpsiyon bandını 670 nm civarında gösterir. Dalga boyundan dolayı dokuya daha derin nüfuz edebilir ve bu nedenle PDT için porfirinden daha uygun bir fotosensitizördür [1].

Metalli ftalosiyanimlerden çinko ftalosiyanim (Şekil 1.1) bazı nedenlerden dolayı PDT için en uygun fotosensitizörlerden biridir. Bu nedenler;



Şekil 1.1. Çinko Ftalosiyenin'in Yapısı

- 1) Çinko ftalosiyeninler suda çözünebilirler ve buda vücuda enjeksiyon için çok önemlidir.
 - 2) Zorunlu hücrel hasarda gerekli olan singlet oksijen gibi önemli türlerin oluşumu için triplet ömrü yeterince uzundur(100 μ s).
 - 3) Maksimum absorpsiyon bandı uzun dalgaboyu bölgesindedir (670nm)
- [1].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Fotokimya

Görünür ışınların karışımına *ışık* denilmektedir. Dalga boyu ışığa yakın olan morötesi ışınlardan bir kısmı ile dalga boyu 200-1000 nm arasında yer alan ışığın sebep olduğu kimyasal olayların incelendiği bilim dalına *fotokimya* (*ışık kimyası*), daha yüksek enerjili ışınların sebep olduğu kimyasal olayların incelendiği bilim dalına ise *radyasyon kimyası* (*ışın kimyası*) denilmektedir. Fotokimya ile radyasyon kimyasını kesin sınırlarla ayırmak mümkün değildir. Fotokimyada, daha çok uyarılmış moleküller, radyasyon kimyasında ise daha çok iyonlar etkin olup, radikaller her iki durumda da etkin olabilmektedir[7].

Işımayı oluşturduğu ve ışık hızı ile hareket ettiği varsayılan parçacıklara *foton* denir. Fotonlar kuantlaşmış enerji taşıyan parçacıklardır. Her fotonun enerjisi $E = hv$ bağıntısıyla gösterilir. Bu bağıntı Einstein-Planck bağıntısı olarak bilinir [8].

Işınlar, elektromagnetik dalgalar ve partikül demetleri olarak iki gruba ayrılır. Elektromagnetik dalgalar; kızılötesi, görünür, morötesi, X ve γ ışınlarıdır. Partikül demetleri ise; α ışınları, β ışınları ve katot ışınlarının yanısıra, siklatron adı verilen protonlar, döteryumlar ve benzeri parçacıklardır.

Uyarılarak, en yüksek elektronik enerji düzeyine getirilen moleküllerin en düşük enerji düzeylerine dönmesi esnasında meydana gelen ışınların güçlendirilmesiyle *Laser* ışınları elde edilmektedir. Laser ışınları ile, moleküller ve elektromagnetik dalgalar arasında enerji alışverişi en iyi şekilde sağlanmaktadır.

Işın absorpsiyonu sırasında absorblanan ışının enerjisine bağlı olarak moleküllerin dönme, titreşim ve elektronik enerji düzeylerinin uyarılması yanında radikal oluşumu ve iyonlaşma gözlenmektedir. Bu durum yeni fiziksel ve kimyasal olaylara yol açmaktadır [8].

2.1.1. Fotokimyanın Yasaları

1817 ve 1843 yıllarında yalnızca absorplanan ışığın fotokimyasal değişmeye yol açtığı Grotthus ve Draper tarafından belirlenmiştir. *Fotokimyasal aktivasyon kuralı* ve *Grotthus-Draper yasası* olarak bilinen bu durum *fotokimyanın birinci yasası* olarak kabul edilmiştir. Atom ya da moleküllerde absorplanan ışık çoğu hallerde geri salındığından dolayı, absorplanan ışığın her zaman bir kimyasal tepkimeye neden olmadığı bilinmektedir. Kimyasal tepkime olmaksızın, yalnızca moleküllerinin enerji düzeylerinin değişmesi ile sonuçlanan bu türden ışık alışverişlerine *fotofiziksel* olay denir.

Her molekülün yalnızca bir ışık kuantumu olarak uyarıldığını, 1908-1912 yılları arasında, Stark ve Einstein göstermişlerdir. *Stark-Einstein fotokimyasal eşdeğerlik kuralı* olarak da bilinen bu durum *fotokimyanın ikinci yasası* olarak kabul edilmiştir. Bu yasaya göre, bir mol fotonun toplam enerjisi, bir mol molekülü uyarmaktadır.

Bir fotokimyasal tepkimenin birinci basamağı olan $A + hv \rightarrow A^*$ ya da $A + hv \rightarrow \text{radikaller}$, şeklindeki birincil fotokimyasal olayın hızı, Stark-Einstein kuralına göre birim hacimde birim sürede absorplanan foton sayısı olarak tanımlanan ve I_a şeklinde gösterilen ışık şiddetine eşittir [7].

2.1.2. Fotokimyasal Bir Tepkimenin Mekanizması

Klor ve hidrojen arasında Hidrojen Klorür vermek üzere gerçekleşen fotokimyasal tepkimenin olası mekanizması Tablo 2.1 de verilmiştir. Başlama ve sonlanma basamakları çok az sayıda molekül ile yürüdüğünden dolayı, toplam tepkime bulunurken gözönüne alınmaz ve yalnızca zincir gelişimi basamakları toplanır. *Birincil fotokimyasal olay* adı verilen birinci basamakta, klor molekülü bir foton absorplayarak enerji düzeyini yükseltir. Zincir gelişiminin olduğu ikinci ve üçüncü basamaklardaki olaylara *ikincil fotokimyasal olaylar* denir. Absorplanan fotonun enerjisi, ortalama termal enerjiden çok büyük ($hv \gg k_B T$) olduğundan dolayı birincil fotokimyasal olay

sıcaklıktan bağımsızdır. İkinci fotokimyasal olayların hızı ise sıcaklık yükseldikçe yükselmektedir. Tepkimeye giren maddelerin molariteleri yanında, absorplanan ışığın şiddeti de fotokimyasal tepkimenin hızını etkiler. Belli bir süre sonra çarpışacak klor ve hidrojen molekülü bulamayan az sayıdaki uyarılmış klor molekülleri, ya bir başka M molekülüne çarparak ya da kendiliğinden $h\nu$ kuantumunu salarak ortadan kalkmaktadır [7].

Tablo 2.1. Fotokimyasal bir tepkimenin olası mekanizması

$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl_2^*$	Başlama (Birincil fotokimyasal olay)
$Cl_2^* + H_2 \rightarrow HCl + HCl^*$	Zincir gelişimi
$HCl^* + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl_2^*$	(İkincil fotokimyasal olaylar)
$Cl_2^* \rightarrow Cl_2 + h\nu$	Sonlanma
$Cl_2^* + M \rightarrow Cl_2 + M$	(Radikallerin ortadan kalkması)
$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$	Toplam tepkime

2.1.3. Fotokimyasal Olaylar

Bir sistemde gerçekleşebilen fotokimyasal olaylar Tablo 2.2’de görülmektedir.

Tablo 2.2. Bazı fotokimyasal olaylar

Birincil ışık absorpsiyonu	İyonlaşma
$S + h\nu \rightarrow S^*$	$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^-$ (etkiyle iyonlaşma)
Fotofiziksel olaylar	$A^* + B - C' \rightarrow A - B^+ + C + e^-$ (ayrışma ile iyonlaşma)
$S^* \rightarrow S + h\nu$ (floresans)	$A^* + B \rightarrow A^* + B + e^-$ (çarpışma ile iyonlaşma)
$S^* + M \rightarrow S + M + h\nu$ (çarpışma ışıması)	$A^* + B \rightarrow AB^* + e^-$ (birleşme ile iyonlaşma)
$S^* + h\nu \rightarrow S + 2h\nu$ (güçlendirilmiş ışıma)	Fotokimyasal olaylar
$S^* \rightarrow T^*$ (sistemlerarası geçiş)	$A - B^* \rightarrow A + B$ (ayrışma)
$T^* \rightarrow S + h\nu$ (fosforesans)	$A^* + B \rightarrow AB$ (bağlanma)
$S^* \rightarrow S^{*1}$ (sistemiçi geçiş)	$A^* + B \rightarrow C' + D$ (dönüşme)
$S^* + S \rightarrow S + S^*$ (singlet enerji geçişi)	$A \rightarrow A'$ (izomerleşme)
$S^* + S^* \rightarrow S^{**} + S$ (enerji birikimi)	$A^* + C - D \rightarrow A + C^* + D$ (ayrışma ile uyarma)
$T^* + S \rightarrow S + T^*$ (triplet-singlet geçişi)	$A^* + B \rightarrow C + D$ (fotosensitizasyon)
$T^* + h\nu \rightarrow T^{**}$ (triplet-triplet absorpsiyonu)	$D^* + E \rightarrow \text{ürünler}$

Işıma enerjisini doğrudan alamayıp, A* molekülünden aldığı enerji ile aktifleşen bir B molekülünün tepkimeye girmesi olayına *fotosensitizasyon* denir.

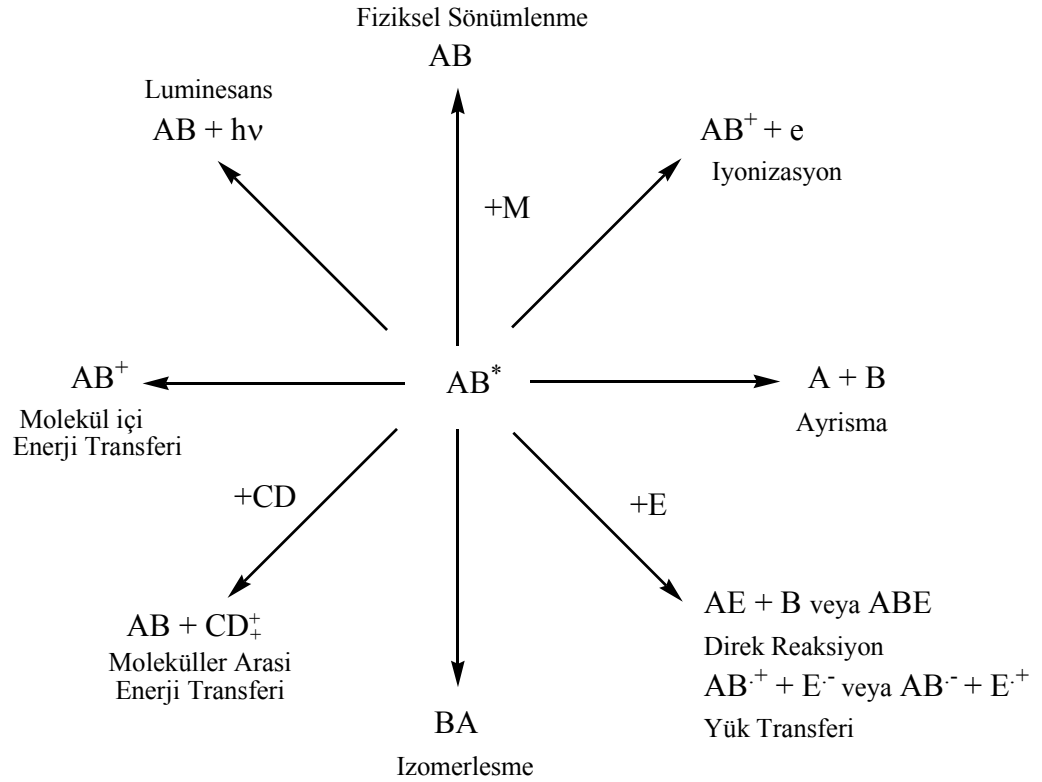
A* molekülü, çarpışma esnasında bir B molekülüne enerji aktararak ilk temel elektronik haline dönerken, $A - B^* \rightarrow A + B$, B molekülünün de ötelenme, dönme ve titreşim enerjileri artmaktadır. Işın yayınlanmadığından dolayı, bu olaya *ışınmasız deaktivasyon* denir.

Relaksasyon esnasında, A* molekülü ışınmasız olarak $A^* \rightarrow A^{*1}$ şeklinde farklı bir elektronik hale uyarılır. Enerjinin korunumu ilkesine göre, her iki halin enerjileri toplamı eşit olacağından dolayı, genelde elektronik enerjisi artan A^{*1} molekülünün titreşim enerjisi azalmaktadır.

$A^* \rightarrow A^{*1}$ gibi, iki singlet veya triplet hal arasındaki ışınmasız geçişlere *iç geçiş* denir. Eğer biri singlet ve diğeri triplet elektronik hal ise bu geçişlere *sitemlerarası geçiş* adı verilir [7].

2.1.4. Absorpsiyon ile Uyarılma

Absorpsiyon yönteminde bir molekül ışını absorpladığı zaman *uyarılmış* haldedir. Fotokimyasal ilginin olduğu dalgaboyu bölgesinde ki absorpsiyon, absorplayıcı molekülün elektronik uyarılmasına neden olur. Daha uzun dalga boylarındaki absorpsiyonlar genellikle, temel haldeki bir molekülün dönme ve titreşimsel uyarılmalarına neden olur [9].

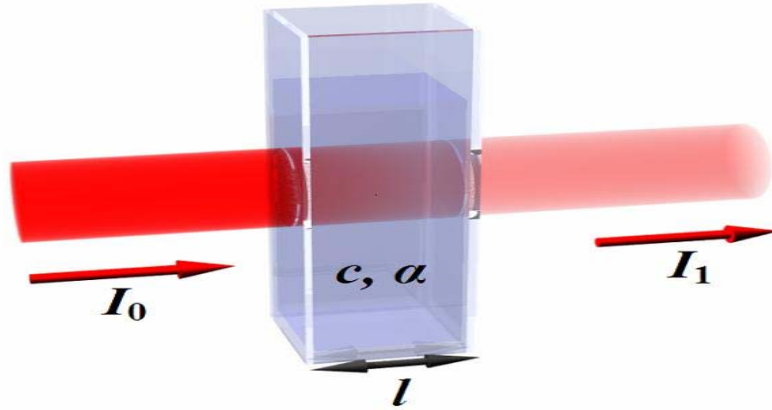


Şekil 2.1. Elektronik Uyarılmanın Birkaç Yolu [9]

2.1.4.1. Lambert-Beer Kanunu

Alman matematikçi Johann Heinrich Lambert ve Alman astronom Wilhelm Beer, madde içerisinde absorplanan ve maddeyi geçebilen ışık şiddetlerinin belirlenmesine ilişkin ilk çalışmaları yapmışlar ve bazı olgular ortaya koymuşlardır [7].

Lambert Yasası'na göre; Gelen ışımının, homojen absorplayıcı madde tarafından absorplanan miktarı, ışımının şiddetinden bağımsızdır. Absorplanan miktar, absorplayıcı ortamın çözelti olması durumunda, çözeltinin derişimine ve ışıma yolunda çözeltinin kalınlığına bağlıdır. Beer Yasası'na göre; Gelen ışımının, homojen absorplayıcı madde tarafından absorplanan miktarı, absorplayıcı maddenin miktarı ile doğru orantılıdır.



Şekil 2.2. Lambert-Beer absorpsiyon diyagramı

Beer ve Lambert yasaları birleştirilerek, ışımının absorplanan miktarı, çözeltinin derişimine ve çözeltideki ışımaya yolunun uzunluğuna bağlı olarak řu şekilde ifade edilebilir [8].

$$\log I_0/I_1 = \epsilon cl = A$$

I_0 = Çözeltiye gelen ışımının şiddeti

I_1 = Çözeltiden çıkan ışımının şiddeti

A = Sođurganlık (Absorbans)

c = Çözeltinin molar derişimi

l = Çözeltinin bulunduğu hücrenin kalınlığı

ϵ = Molar sođurganlık

(Molar soğurganlık herbir bileşik için belirli bir dalga boyunda sabittir.)

2.1.4.2. Elektronik Spektrumlar

Enerjinin korunumu ilkesine göre, herbir kütle için bir enerji karşılığı vardır. Maddedeki enerji; dönme, titreşim ve yerdeğiştirme hareketleri nedeniyle kinetik enerjiden ve kütle içinde kendisini oluşturan tanecikler arasındaki çekme ve itme kuvvetlerinin oluşturduğu potansiyel enerjiden kaynaklanır. Madde ile çevre arasında enerji alışverişı olur. Bu alışverişı, ışık veya elektromanyetik dalga ile olabilir.

Elektromanyetik dalganın sürekli spektrumu bütün frekanslarda fotonlar içerir. Bu fotonlar taşıdıkları enerji miktarına göre maddeyi farklı yönlerden etkileyebilirler. Enerji artış sırasına göre; Mikrodalga, taneciklerin dönme hareketini, kırmızıötesi ışınları titreşim hareketini, görünür bölge ve morötesi ışınları özellikle değerlik elektronlarının enerjilerini, X ışınları da iç elektronların enerjilerini etkilemektedir.

Enerjisi, değerlik orbitalleri arasındaki elektron geçişlerinin enerjileri düzeyinde bulunan görünür bölge ve morötesindeki fotonların soğurulması ile elektronik enerji düzeyleri arasında geçiş olur ve madde uyarılır. Bu nedenle maddenin bu bölgedeki spektrumlarına elektronik spektrum denilmektedir. Maddedeki elektronların en düşük enerjili dizilişine *temel hal* denir. Maddenin bir elektronu, elektromanyetik dalganın uygun enerjili fotonunu absorplayarak daha yüksek enerjili bir düzeye çıkabilir. Daha yüksek enerjideki elektron dizilişine uyarılmış hal denir [10].

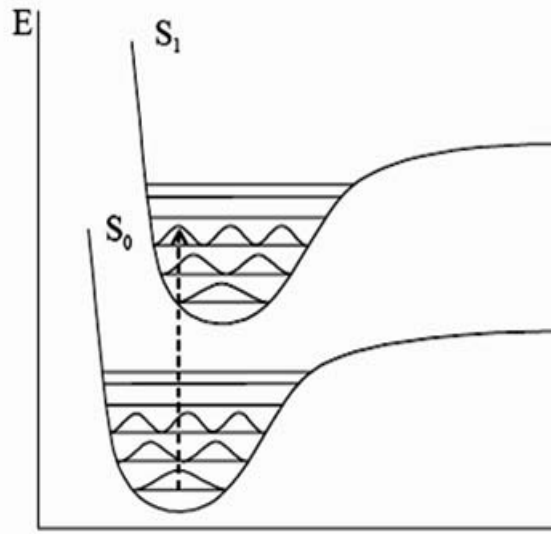
2.1.4.3. Elektronik Geçişler

Bir moleküldeki elektronik bir geçiş sonrasında çekirdekler, farklı kuvvetlere maruz kalabilir ve tepki olarak titreşebilir. Elektronik geçişlerin titreşimsel yapısı *Franck-Condon* ilkesi ile açıklanabilir [10].

2.1.4.3.1. Franck-Condon İlkesi

Franck-Condon ilkesine göre; elektronlar çekirdeklerden çok daha hafif oldukları için, elektronik geçişler çekirdeklerin tepki veremeyecekleri kadar hızlı meydana gelebilir. Elektronik geçişin sonrasında, elektron yoğunluğu molekülün bazı bölgelerinde hızlı bir şekilde artarken, bazı bölgelerinde azalır ve başlangıçta durgun olan çekirdekler, yeni bir kuvvet alanına maruz kalmış olur. Bu durumdaki çekirdekler titreşmeye başlayarak yeni kuvvete tepki verirler ve başlangıçta elektronik uyarılmalara karşı korunan çekirdekler arası mesafe ileri-geri hareketlerle periyodik olarak değişir.

Molekül, absorpsiyondan önce en düşük elektronik halinin en düşük titreşim halinde bulunur ve çekirdeklerin en olası yeri denge konumudur. Çekirdek bu konuma sahip iken elektronik geçiş olasılığı en yüksektir. Geçişler meydana geldiğinde moleküller Şekil 2.3. de üst eğri olarak gösterilen hale uyarılırlar. Franck-Condon ilkesine göre, bu uyarılmalar esnasında çekirdek sabit kalmaktadır [10].



Şekil 2.3. Franck-Condon İlkesi enerji diyagramı

2.1.4.3.2. Elektronik Geçiş Türleri

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bu geçiş, bir molekülün σ bağ orbitalinde yer alan bir elektronun, karşı gelen antibağ (σ^*) orbitaline ışık absorplayarak uyarılmasıyla meydana gelir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri, diğer elektronik geçişlere göre çok yüksek enerji gerektiren geçişlerdir ve bunu sağlayacak ışının frekansı vakum ultraviyole bölgeye denk gelir [11].

$n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bu tür geçişleri, ortaklanmamış elektron çiftleri içeren doymuş bileşikler gösterebilir. Bu geçişler genelde $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir

ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alan ışınla sağlanabilir. Su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon maksimumları daha düşük dalga boyuna kayma eğilimindedir [11].

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

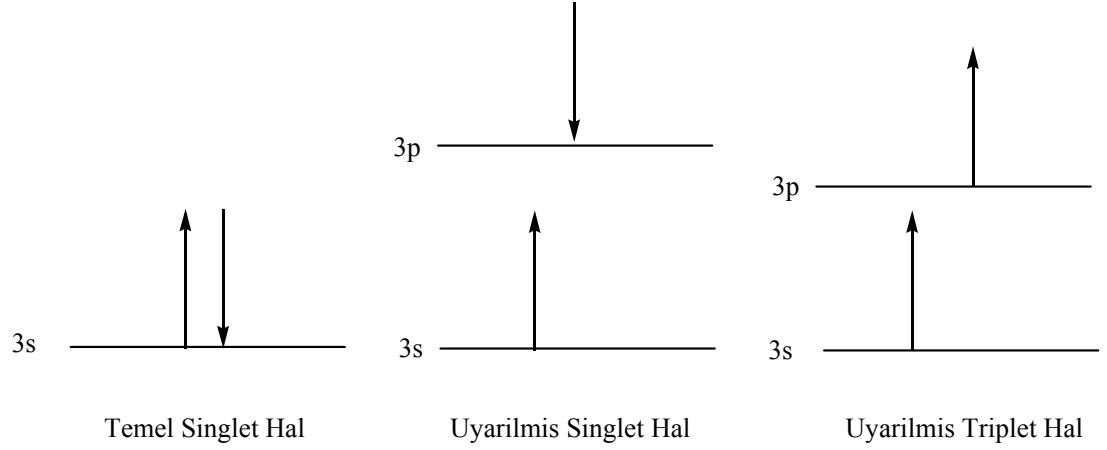
Organik bileşiklere, absorpsiyon spektroskopisi uygulamalarının çoğu, n veya π elektronlarının uyarılmış π^* düzeyine geçişine dayanmaktadır. Bunun sebebi, bu işlemler için gereken enerjilerin absorpsiyon piklerini deneysel olarak elverişli bölgeye (200-700 nm) getirmesidir. Bu her iki geçişde, π orbitallerini sağlamak üzere doymamış fonksiyonel gruplara gereksinme duyarlar [11].

2.1.5. Uyarılmış Haller

2.1.5.1. Singlet-Triplet Uyarılmış Haller

Singlet hal, bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler elektronik hal olarak tanımlanır ve bir manyetik alana maruz bırakılan molekülün elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarıma meydana gelmez. Bir serbest radikal de ise, temel hal bir *dublet* halidir. Çünkü, bir manyetik alan içindeki tek elektronun, sisteme farklı enerjilerde çok az katkı yapan iki yönlenmeye sahip olduğu kabul edilebilir.

Bir molekülün, bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet ya da bir triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılan elektronun spini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumda, triplet halde ise, iki elektronun spinleri eşleşmemiş ve paralel durumdadırlar. Bu durum Şekil 2.4. de açık bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Singlet-Triplet Uyarılmış haller

Uyarılmış singlet ve triplet haldeki moleküllerin özellikleri birbirinden önemli derecede farklıdır. Örneğin, bir molekül singlet halde diamanyetik iken, triplet halde paramanyetikdir. Ayrıca, elektronun halindeki bir değişmeyi de kapsayan, singlet-triplet geçişi, karşı gelen, singlet-singlet geçişine göre çok daha az mümkündür. Bunun sonucu olarak uyarılmış singlet halin ortalama ömrü ise 10^{-5} - 10^{-8} s iken, uyarılmış triplet halin ortalama ömrü 10^{-4} s den birkaç saniyeye kadar uzayabilir. Bazı moleküllerin, bir uyarılmış singlet halinden, bir uyarılmış triplet "hale geçebilmesiyle fosforesans oluşur. Singlet, dublet ve triplet isimlendirmesi, spektroskopik çokluk (multiplisite) düşüncesinden doğar [11].

2.1.5.2. Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Sonlanması

Uyarılmış türlerin sonlanması, *ışıklı bozunma* ve *ışısız bozunma* olmak üzere 2 şekilde olabilmektedir. Işıklı bozunma sürecinde molekül, uyarma enerjisini, bir foton olarak çevresine verir. Daha genel bir sonlanma tipi olan ışısız bozunma da, fazla enerji etraftaki moleküllerin titreşim, dönme ve ötelenmesine aktarılır. Bu termal bozunma, uyarma enerjisini ısıya dönüştürür [10].

2.1.5.2.1. Floresans

Uyarılmış bir atom ya da molekülün, toplam elektronik spini değişmemek üzere temel haline dönerken, $A^* \rightarrow A + hv$ şeklinde yaptığı ışımaya floresans denir[7]. Floresans adını bu olayın sıklıkla gözlemlendiği, kalsiyum floridden oluşan "florid" adlı mineralden almıştır.

Molekül uyarıldığında, ışık absorplama yeteneği çekirdek etrafında elektronların yerleşimine bağlıdır. Böylece molekül tarafından bir foton absorplandığında, elektron daha yüksek enerji seviyeli bir orbitale geçer. Foton absorplamış molekül, uyarılmış durumdadır ve genellikle artık kararlı değildir. Uyarılmış molekülde daha yüksek enerjili orbitallere geçen elektronlar, genellikle kendi düşük enerjili orbitallerine geri dönerler. Uyarılmış molekülün eski durumuna dönmesiyle salınan ışık floresans'dır. Floresans ışımaya, daima absorplanan dalga boyundan daha uzun dalga boylu, yani daha düşük enerjilidir ve uyarıcı ışın kesildiği anda kendiliğinden ışımaya olayı hemen durur [10].

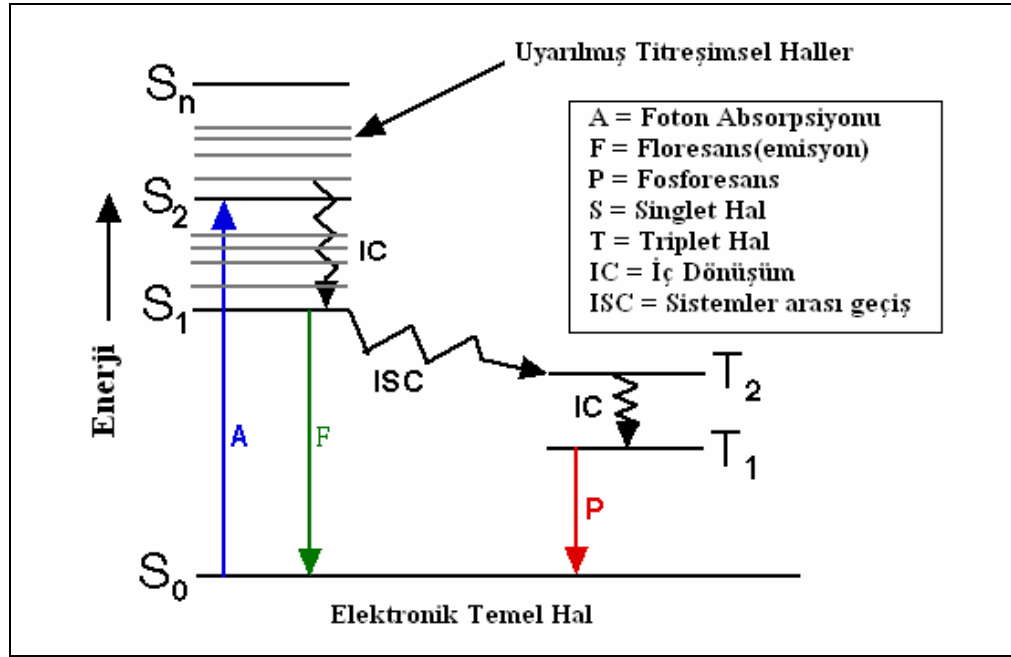
2.1.5.2.2. Fosforesans

Uyarılmış triplet halindeki A^* molekülü, moleküllerarası çarpışmalar sırasında fazla elektronik enerjisini ya ışımaya ile kaybederek ya da titreşim enerjisine dönüştürerek temel elektronik haline döner. Toplam spinler arasındaki fark $\Delta S \neq 0$ olacak şekilde

$A^* \rightarrow A + hv$ ışımaya *fosforesans* denir [7]. Floresanstan farklı olarak, fosforesans maddeler soğurdukları enerjiyi hızlıca geri vermezler. Kendiliğinden ışımaya uzun zaman alabilir. Floresans ve fosforesans arasındaki bu fark, floresansda absorplanan ışının anında yeni bir ışımaya dönüştüğünü, fosforesansda ise enerjinin önce bir şekilde depolanıp sonra yavaş yavaş ışımaya halinde harcandığını gösterir [10]. Fosforesans olayı $\Delta S=0$ seçim kuralına uymadığından çok düşük olasılıkla ortaya çıkar. Çarpışmalar olmadığı zaman en düşük uyarılmış triplet halin yaşam süresi 10^{-3} ile 1s arasında değişmektedir. Fosfor bileşiklerinde rastlandığından dolayı bu tür ışımaya fosforesans adı verilmiştir

Triplet durumdaki elektronlar, normal yörünge düzenindeki elektronların yanına ilk buldukları dönüş yönünü kazandıktan sonra dönebilirler. Bu arada elektronu çok daha yüksek bir yörüngeye göndermede kullanılan enerji, ışık enerjisi olarak geri verilir.

2.1.5.3. Jablonski Diyagramı



Şekil 2.5. Fotolüminesans bir sistem için kısmi enerji diyagramı

Şekil 2.5. de, tipik bir fotolüminesans molekülünün kısmi bir enerji seviyesi diyagramı verilmiştir. En altta S_0 ile gösterilen koyu yatay çizgi, singlet haldeki molekülün temel hal enerji seviyesini göstermektedir. Bir çözelti içerisindeki moleküllerin hemen hemen tamamı, oda sıcaklığında bu enerji seviyesinde bulunurlar.

S_1 - S_2 - T_1 , uyarılmış elektronik enerji seviyelerini göstermektedir. Bu enerji seviyeleri temel titreşim halleri içindir. S_1 ve S_2 elektronik singlet hallerini gösterir. T_1 birinci elektronik triplet halin enerjisini gösterir. Normal olarak, birinci uyarılmış triplet halin enerjisi, karşı gelen singlet halin enerjisinden daha düşüktür.

Daha ince yatay çizgilerle gösterilen çok sayıdaki titreşim enerji seviyesi, dört elektronik halin her biri ile ilişkilidir. Bu molekülün uyarılması, biri uzun dalga boyunda ($S_0 \rightarrow S_1$) ve ikincisi de daha kısa dalga boyu ($S_0 \rightarrow S_2$) civarında merkezlenmiş iki ışın bandının absorpsiyonu ile meydana gelebilir ve molekülün çok sayıda uyarılmış titreşim halinden herhangi birine dönüşü ile uyarılma işlemi sonuçlanır. Triplet hale doğrudan uyarılmanın gösterilmeme sebebi, bu işlemin spin çeşitliliğinde bir değişmeyi gerektirmesidir ve bu geçişin olma olasılığı düşüktür. Bu tip düşük olasılığı olan bir geçişe *yasaklanmış* denir [11].

2.1.5.4. Kuantum Verimi

Absorplanan ışık kimyasal olayların yanısıra, floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylara, moleküllerarası enerji aktarımına ve benzeri çok sayıda olaya neden olmaktadır [7]. Floresans veya fosforesans için kuantum verimi, basit olarak lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır [11]. Bu oran genellikle 1'den küçüktür. Önemli derecede floresans yapmayan kimyasal türler, sıfıra yakın kuantum verimine sahiptir. Fakat Floresein gibi oldukça floresans bir molekül için bazı şartlar altındaki kuantum verimi bire yaklaşır.

Birincil fotokimyasal tepkimelerin verimi en çok 1 olabildiği halde, radikallerin neden olduğu fotokimyasal zincir tepkimelerinin verimi 1'den çok büyük olabilir [7].

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{id} + k_{\ddot{o}a} + k_a}$$

k_f = floresans

k_s = sistemler arası geçiş

k_{dd} = dış dönüşüm

k_{id} = iç dönüşüm

$k_{\ddot{o}a}$ = ön ayrışma

k_a = ayrışma bağıl hız sabitleridir.

Uyarılmış singlet molekülün enerjisi ile temel haldeki molekülün enerji farkı ne kadar fazla ise, iç dönüşüm olayının olasılığı o kadar azalır ve dolayısıyla floresans verimi artar. Benzer biçimde, bir molekülün uyarılmış singlet ve uyarılmış triplet hallerinin enerji farkı ne kadar fazla ise, sistemlerarası geçiş olasılığı o kadar azalır ve floresans verimi artar. Uyarılmış singlet ve uyarılmış triplet hallerinin enerjileri birbirine yaklaşırsa , sistemlerarası geçiş kolaylaşır ve dolayısıyla floresans verimi azalır. Moleküllerde dönmenin engellenmiş olması, düzlemsellik, halka sayısının artması ve konjugasyon genellikle floresans verimini arttırır. Halkalı bir organik molekülde halkanın elektron yoğunluğunu arttıran substitüentlerde molekülün floresans veriminin artmasını sağlar. Molekülün çözündüğü çözücüde veya molekül bünyesinde bulunan bir ağır atom (I veya Br gibi) molekülün floresans verimini azaltır, triplet oluşumu verimini arttırır ve bu nedenle genellikle fosforesans verimi artar [12].

2.2. Fotodinamik Terapi

2.2.1. Kanser

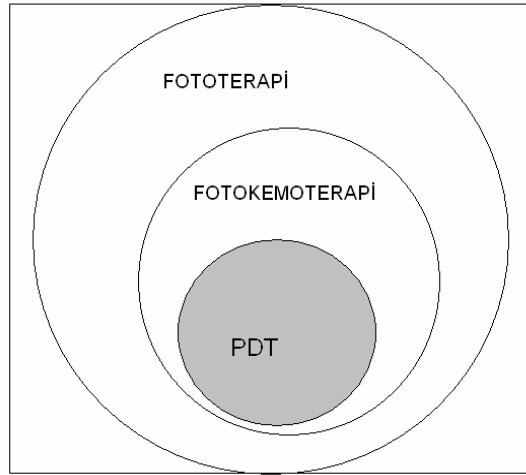
Sağlıklı vücut hücreleri (kas ve sinir hücreleri hariç) bölünebilme yeteneğine sahiptirler. Ölen hücrelerin yenilenmesi ve yaralanan dokuların (vücut içi ve dışındaki) onarılması amacıyla bu yeteneklerini kullanırlar. Fakat bu yetenekleri de sınırlıdır. Sonsuz bölünemezler. Her hücrenin hayatı boyunca belli bir bölünebilme sayısı vardır. Sağlıklı bir hücre gerektiği yerde ve gerektiği kadar bölüneceğini bilir.

Buna karşın kanser hücreleri, bu bilinci kaybeder, kontrolsüz bölünmeye başlar ve çoğalırlar. Kanser hücreleri birikerek tümörleri (kitleleri) oluştururlar, tümörler normal dokuları sıkıştırabilirler, içine sızabilirler ya da tahrip edebilirler. Eğer kanser hücreleri oluştukları tümörden ayrılırsa, kan ya da lenf dolaşımı aracılığı ile vücudun diğer bölgelerine gidebilirler. Gittikleri yerlerde tümör kolonileri oluşturur ve büyümeye devam ederler. Kanserin bu şekilde vücudun diğer bölgelerine yayılması olayına *metastaz* adı verilir [13].

Kanser yüzyılın en önemli ölüm sebeplerinden bir tanesidir. Nedeni bilinen ölümler arasında 1970'li yıllarda dördüncü sırada yer alırken, günümüzde kalp-damar hastalıklarından sonra ikinci sıraya yükselmiştir. Her on ölümden birine neden kanserdir [14]. Kanseri gelişimindeki en önemli faktörler; sigara, radyasyon, diyet, mesleki etkenler ve genetik sebeplerdir [15].

2.2.2. Fotodinamik Terapi'nin Tanımı

Görünür bölge, ultraviyole (UV) veya yakın infrared (IR) bölgesindeki ışığın tedavi amaçlı kullanıldığı tüm uygulamalar *fototerapi* olarak adlandırılmaktadır. Yine bu bölgelerdeki ışığın ışığa duyarlı bir kemoterapötik ajan ile birlikte kullanıldığı uygulamalar *fotokemoterapi* adını alır. PDT ise fotokemoterapinin bir alt dalı olarak bilinmektedir [16].



Şekil 2.6. Işık varlığında uygulanan tedaviler

Onkolojide başlıca amaç, normal dokulara herhangi bir zarar vermeden hastalıklı dokuları seçmek ve yok etmektir. Kanserli tümörler günümüzde radyoterapi (radyasyon terapisi), kemoterapi ve cerrahi müdahale gibi yöntemlerle tedavi edilmektedir. Bu yöntemler önemli olduğu gibi olumsuz yönde bazı yan etkilere de sahiptir. Radyoterapi, tümörün yüksek şiddetteki X ışınları ile ışınlanmasını ve radyoaktif ilaçların vücuda enjekte edilmesini içermektedir. Fakat bu radyasyon türleri hem sağlıklı dokuyu öldürür hem de normal DNA ya zarar verir. Kemoterapide, sağlıklı hücrelerden ziyade kanserli hücelere zarar veren daha etkili ilaçlar vücuda enjekte edilir. Kemoterapinin etkisi dozajın arttırılmasına bağlıdır ki, tümörlü hücreler tamamen ölsün ve hasta hayatta kalabilsin. Cerrahi müdahale ise maliyetlidir, uzun nekahet dönemleri gerektirir ve başarı oranları değişiktir.

Fotodinamik terapi (PDT) kanser tedavisi için alternatif bir yöntemdir. Seçici olarak, tümörlü dokuyu yok eden ve fotosensitizör olarak adlandırılan bir ilaç ile lazer ışığının kombinasyonunu kullanır. İdeal bir fotosensitizör, tümör dokusunun etrafına yerleşir ve normal dokulara karşı toksik değildir. Işıkla aktive edildiği zaman hem tümöre hem de tümör içeren dokulara yoğun bir şekilde nüfuz eder ve sitotoksik ajan üretiminde fotokimyasal olarak etkindir. Ne ışık ne de fotosensitizör tek başına bir sitotoksik tür oluşturmayacağından dolayı, hem hastalıklı hem de normal doku birlikte aynı ışık dozuna maruz kalabilir [17]. PDT nin en önemli faydaları; tedavi

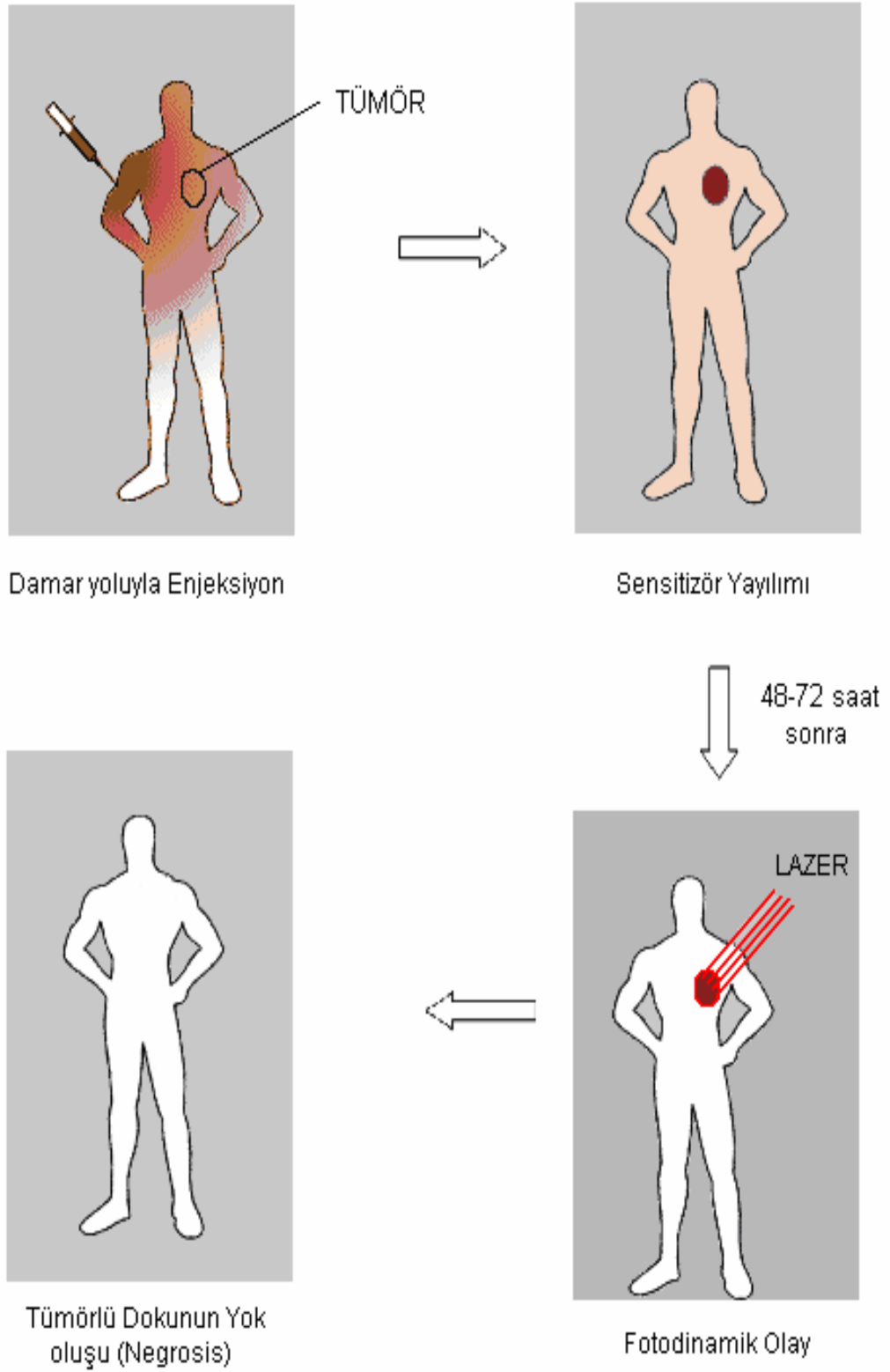
sonrasında, tedaviden etkilenmiş olan bölgeler normal dokuların yenilenmesiyle iyileşebilir. Eğer gerekli olursa geleneksel kanser terapileriyle birleştirilerek de kullanılabilir.

Pratikte doğru tümör seçiciliği ve nekrozis'i başarabilmek çok zordur. Sitotoksikite ve tümörün yerini belirleme ile birleştirilmiş biyolojik ve fiziksel mekanizmaların bilgisini gerektirir [18]. Son yıllarda PDT ile ilgili araştırmalarda büyük oranda artış görülmektedir.

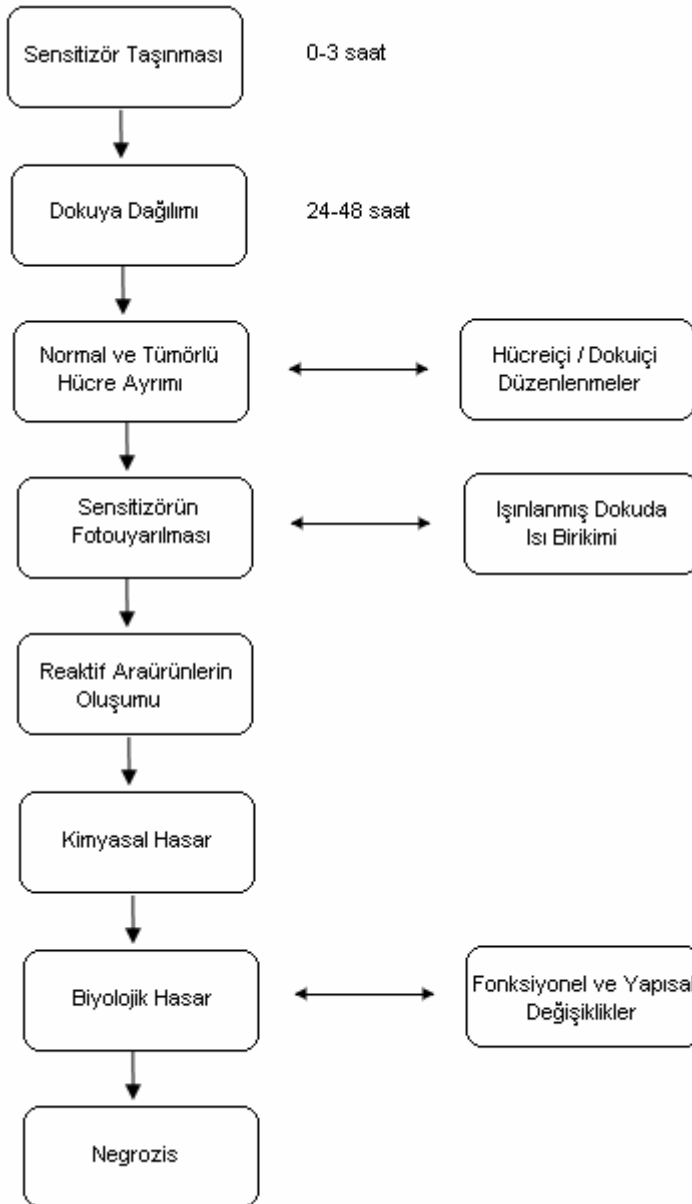
Fotodinamik terapi uygulamaları kanda ve çeşitli kan bileşenlerindeki gram negatif bakteri ve virüslerin (HIV gibi) çeşitli fotosensitizörler kullanılarak inaktivasyonu ile genişletilmiştir [17].

2.2.3. PDT ile Tedavi

Son 20 yıldır kullanılan tedavi de ilk olarak ışığa duyarlı fotosensitizör damar yoluyla vücuda enjekte edilir ve fotosensitizör hızlı bir şekilde tüm dokulara yayılır. Enjeksiyondan 48-72 saat sonra, fotosensitizör konsantrasyonu normal dokulara nazaran tümörlü dokularda daha fazla artmaktadır. Bu esnada fiber optik veya endoskopi tarafından yoğun lazer ışığı gönderilir ve fotokimyasal reaksiyon başlar. Fotokimyasal reaksiyon sonucu sitotoksik türler meydana gelir ve buda tümörlü dokunun nekrozis yoluyla ölümüne neden olur [17].



Şekil 2.7. PDT Yöntemiyle Tedavinin Şematik Diagramı [17,19].



Şekil 2.8. PDT’de olaylar dizini [17].

2.2.4. Fotodinamik Terapide Fotokimyasal Olaylar

PDT, toksik olmayan üç ajanın kombinasyonuna dayanmaktadır. Bunlar; fotosensitizer (ışık absorplayıcı molekül), ışık ve oksijendir. PDT nin temeli uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan fotosensitizer tarafından başlatılan bazı fotokimyasal reaksiyonlardır.

Bir molekül elektronik olarak uyarıldığı zaman (uygun dalga boyundaki bir fotonu soğurduğunda), temel hale dönüşü için birden fazla olasılık söz konusudur. Bunlardan biri fotonun geri verilmesi yani emisyon prosesidir. Floresans da denilen bu proses de, ışık yüksek enerjili düzeyden daha düşük enerjili düzeye geçmektedir

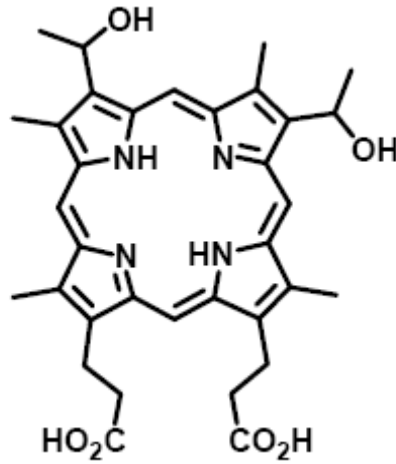
[20]. Molekülün ısı veya floresans ile temel hale dönmesi nanosaniyelerle ifade edilebilecek kadar hızlı bir prosedir. Bir molekülün potansiyel bir fotosensitizör olabilmesi için, absorpladığı enerjiyi en azından mikro veya milisaniye düzeyinde depolayabilmesi gerekir. Bu da ancak uyarılmış olan elektronun spinini değiştirmesiyle mümkündür. Elektronun dönüş yönünü değiştirmesi sistemlerarası geçiş (intersystem crossing) olarak adlandırılır. Uyarılmış haldeki fotosensitizör ise triplet haldedir denir. Triplet haldeki fotosensitizör depoladığı enerjisini bir substrat molekülüne transfer edip, yeniden temel haline dönebilir ve yeni bir foton absorplamak için hazır bulunabilir. Kuantum mekaniği kurallarına göre; direkt olarak fotonlar tarafından uyarılamayacak olan substrat molekülü (genellikle oksijen), fotosensitizör tarafından aktarılan enerjiyle uyarılmış hale geçer. Böylece fotosensitizör, ışık enerjisini oksijen molekülüne transfer eden ve reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumuna sebep olan bir katalizör görevi görmektedir. İşlem sonunda fotosensitizörler, ROS tarafından değiştirilebilir veya yıkıma uğrayabilir.

2.2.5. Fotosensitizörler

Fotosensitizörlerin fiziko-kimyasal özellikleri PDT'nin etkinliği konusunda oldukça önemlidir. İdeal bir fotosensitizör, olabildiğince suda çözünür ve kimyasal bileşimi tanımlanmış olmalıdır [17]. Seçici olarak neoplastik dokuda yoğunlaşmalı ve kimyasal olarak saf olmalıdır. Optimal doku geçirgenliği sağlayan dalga boyunda aktif olmalıdır. Tümörlü dokuda kısa süre içerisinde en yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmeli, normal dokudan kısa sürede uzaklaşabilmelidir. Singlet oksijen oluşumu için yüksek kuantum verimine sahip olmalıdır. Karanlıkta toksik etki göstermemelidir [21].

2.2.5.1. Birinci Nesil Fotosensitizörler

PDT de ilk olarak kullanılan fotosensitizör Hematoporfirin türevleri (HpD), 1961 yılında Lipson tarafından tanımlanmıştır ve birinci nesil fotosensitizörler olarak bilinmektedir [22]. 1960 lardan 1980 lerin başlarına kadar Hematoporfirin (Hp) ve türevleri PDT araştırmalarında fotosensitizör olarak kullanılmıştır [23].



Şekil 2.9. Hematoporfirin'in yapısı

Fotofrin Amerika, Kanada, Japonya ve Avrupa da özofagal, akciğer, mesane, mide ve servikal kanserlerin tedavisinde kullanımı onaylanmasına rağmen [24], PDT için uygun ilaç olmadığına farkına varılmıştır. Çünkü dimer ve oligomer kompleks karışımından oluşmaktadır ve kesin bileşimi ise henüz belirlenmemiştir [25-27,6]. Böylece HpD nin kimyasal heterojenliğinden dolayı, PDT için ideal aday olmadığı düşünülmektedir [28]. Ayrıca elektronik spektrumunda PDT için uygun değildir.

2.2.5.1.1. Avantajları

- Madde, var olan başlangıç maddelerinden tek aşamada sentezlenebilmektedir.
- Klinik aktivitesi kanıtlanmıştır ve böylece literatür kayıtlarında geniş klinik uygulamaları mevcuttur.
- PDT de kanıtlanmış ilk etkili maddedir.
- Bu alanda kabul gören ilk maddedir (Kanada,1993) ve şu anda başka birkaç ülkede daha kabul görmektedir. Yerine farklı maddeler kullanılabilse de onun önemi açıktır [16].

2.2.5.1.2. Dezavantajları

- İzomer, stereoizomer, oligomer bileşimleri ve porfirinlerin çok kompleks bir karışımıdır ve aynı özellikteki tekrarlarının sentezlemesi çok zordur.
- HpD, kanserin fotodinamik terapisinde aktif olmasına rağmen, aktivitesi yeterli değildir.
- Seçici olarak tümörde konsantre olma eğilimi oldukça düşüktür.
- En yüksek absorpsiyonun olduğu 630 nm de molar absorpsiyon katsayısının düşük olması, HpD'nin yüksek konsantrasyonlarda kullanılmasını gerektirir. Bununla birlikte, 630 nm dalga boyundaki ışık, doku içerisinde ancak birkaç mm derinliğe kadar etki edebilir. Vücuttan uzaklaşması en az 4-6 hafta alabilir. Başka bir deyişle bu süre zarfında fototoksiktir [29,3].

2.2.5.2. İkinci Nesil Fotosensitizörler

HpD lerin dezavantajları ikinci nesil fotosensitizörlerin sentezlenmesine neden olmuştur. İkinci nesil fotosensitizörler genellikle tek maddelerdir.

1. Hematoporfirin türevleri ve diğer porfirin fotosensitizörleri
2. Klorin ve bakterioklorin türevleri (doğal kaynaklardan)
3. Sentetik klorin
4. Ftalosiyanimler (Pc)
5. Benzoporfirin türevi
6. Aminolaevulinik asit (ALA)

2.2.5.3. Diğer Fotosensitizörler

1. Siyanin Boyaları
 - 1.1 Merosiyanim 540
 - 1.2 İndosiyanim yeşili
2. Hiperisin

3. Fenotiyazin
4. Porfisen
5. Sguarin
6. Teksafirinler
7. Ksanten
8. Konjuge Fotosensitizörler [16].

2.2.5.4. Fotosensitizörlerin Seçiciliği

Bazı fotosensitizörlerin seçici olarak tümör dokusunda birikmesi, tümör dokusu ile normal doku arasındaki bazı fizyolojik farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Bu farklılıklar, 1) Tümör dokusunun normal dokudan daha büyük bir dokusal hacme sahip olması; 2) Normal dokulardan daha fazla oranda makrofaj içermesi (Hidrofobik fotosensitizörlerin bu bölgede toplanmasını kolaylaştırır.); 3) Tümör dokusundaki mikrodamarlarda çatlakların bulunması; 4)Düşük lenfotik drenaja sahip olmaları; 5) Hücre dışı pH'nın normal dokulara göre daha düşük olması (düşük pH da fotosensitizörün hücre içine alınmasını kolaylaştırır); 6) Tümörün büyük miktarlarda kollojen içermesi (porfirinler kollojene bağlanır); 7)Tümörlü dokulardaki hücrelerin normal hücrelerden daha fazla sayıda lipoprotein reseptörlerine sahip olmasıdır [30].

2.2.6. Kabul Görmüş PDT İlaçları

Tablo 2.3. Onkolojide kabul görmüş PDT ilaçları [31].

Kimyasal Adı	Ürün Adı	Kabul Tarihi	Kabul gördüğü Ülkeler	Kullanıldığı Hastalıklar
Polihematoporfirin	Porfimer Sodyum	1995	40 dan fazla ülke	Akciğer, Mide ve Mesane Kanseri
Metil-tetrahidroksifenilklorin	Temoporfin	2001	Avrupa Birliği Norveç İzlanda	Baş ve Boyun Kanseri
5-aminolevulinik asit	Aminolevulinik asit	1999	Amerika	Actinik Keratozis
Metil 5-aminoluvinilat	Metil aminoluvinilat	2001	Avrupa Ülkeleri	Actinik Keratozis Hücre Karsinoması

2.2.7. Singlet Oksijen

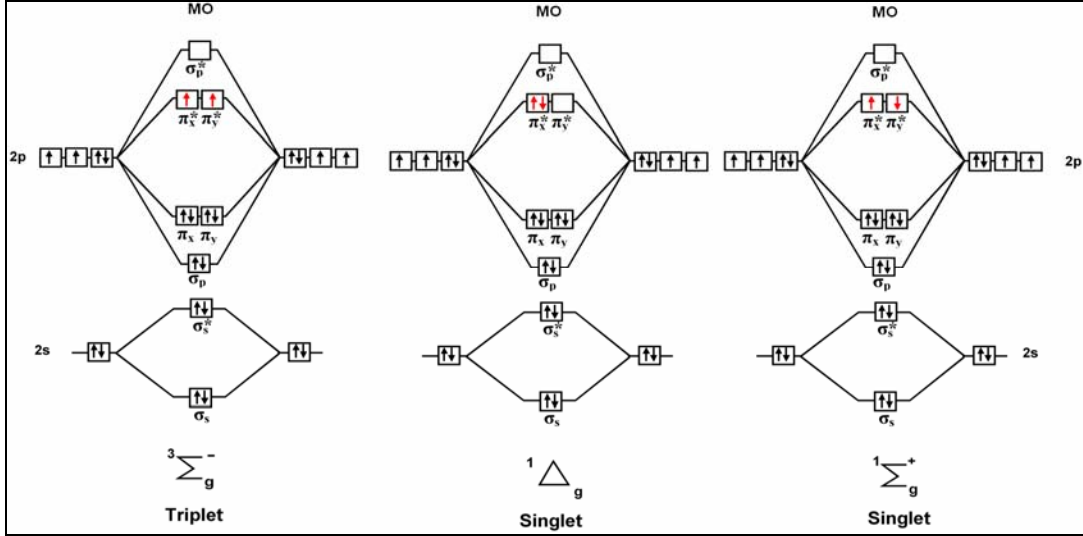
PDT de, fotosensitizör ışıqla aktive edildiği zaman hücre ölümlerine sebep olan bir sitotoksik ajan üretir. Sitotoksik ajanlardan biride singlet oksijendir. Singlet Oksijen (1O_2), ilk olarak 1924 yılında bulunmuş [32] ve oksijenin daha reaktif bir formu olarak nitelendirilmiştir [33] 1O_2 üretiminde ana method fotosensitizasyon reaksiyonlarıdır [34]. İlk olarak 1931 yılında, Kautsky 1O_2 nin sensitize olmuş bir boyanın ara ürünü olabileceği yönünde bir teori ileri sürdü [35]. Bu öneriden sonraki yıllarda, singlet oksijenin biyomoleküllerin oksidatif negrosis'e uğraması esnasında oluşan kısa ömürlü bir ara ürün olduğu birçok araştırma sonrasında görüldü. Singlet oksijen DNA, protein ve lipitler gibi birçok biyolojik molekül ile etkileşime girebilmektedir [36]. Singlet oksijen her ortamda oluşabilmekte ve elektronik olarak uyarılmış halleri etkili bir şekilde yok etmektedir. 1O_2 pekçok durumda ışın tedavisinden sonra oluşmuştur ve birkaç hastalık prosesine ilaveten çeşitli kimyasal ve biyolojik proseslerde kullanılmıştır [33].

Genellikle PDT'nin etkinliği, tümörlü dokuda üretilen singlet oksijenin miktarına bağlıdır [37-39]. Bu yüzden onun fiziksel ve kimyasal doğasını anlayabilmek çok önemlidir.

2.2.7.1. Singlet Oksijenin Elektronik Yapısı ve Ömrü

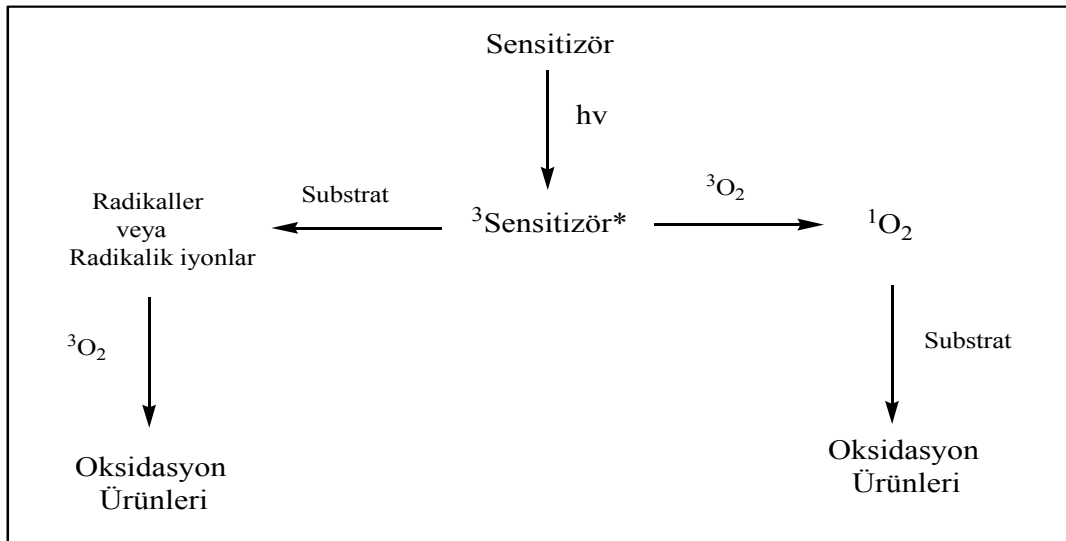
Moleküler oksijenin elektronik yapısı, Moleküler Orbital Teorisi ile açıklanmaktadır. Oksijenin en düşük elektronik hali, en yüksek dolu orbitallerindeki çiftleşmemiş iki elektrona sahip olan triplet temel halidir ($^3\Sigma_g^-$) [40]. İki tane çiftleşmemiş elektronun yeniden düzenlenmesiyle olası iki tane singlet hal de oluşabilir. $^1\Delta_g$ (Birinci uyarılmış Singlet hal), temel halden 23 kcal kadar daha yüksek enerjilidir ve her iki elektronda bir orbitalde çiftleşmiştir. Diğeri ise boştur. Bu hal iki elektronla reaksiyon vermesi beklenir. Daha yüksek enerjili olan singlet hal ($^1\Sigma_g^+$) (İkinci uyarılmış Singlet hal) farklı orbitallerdeki aynı spinli elektronlar olduğundan dolayı, bir elektronlu serbest radikal reaksiyonu vermesi beklenir. Çünkü çiftleşmemiş elektronları yoktur ve

ne $^1\Delta_g$ ne de $^1\Sigma_g^+$ radikal değildir. 1O_2 nin heriki formu da spin sınırlandırması kaldırılmıştır ve böylece oksitleyici özelliği büyük ölçüde arttırılmıştır [33]. Singlet Oksijenin $^1\Sigma_g^+$ formu, $^1\Delta_g$ den daha reaktif olduğundan dolayı çok daha kısa ömre sahiptir. $^1\Sigma_g^+$ kimyasal reaksiyon meydana gelmeden önce $^1\Delta_g$ ye dönüşür. 1O_2 nin ömrü solventin doğasına bağlıdır.



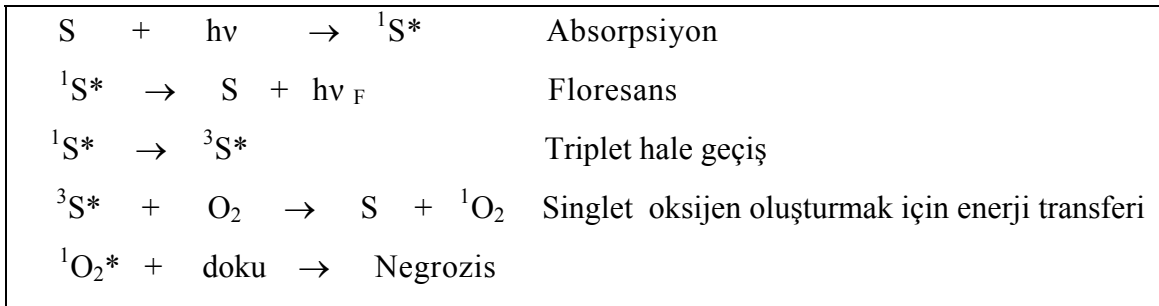
Şekil 2.10. Moleküler oksijenin farklı enerji durumları

2.2.7.2. Singlet Oksijen Oluşumu



Şekil 2.11. Tip I ve Tip II Reaksiyonları [41].

Singlet oksijen oluşumu, elektron transfer reaksiyonları (Tip I) ve enerji transfer reaksiyonları (Tip II) olarak iki şekilde meydana gelebilir. Tip I reaksiyonlarında, sonunda reaktif hidrojenperoksit ve hidrojen radikallerinin üretilmesine sebebiyet veren radikaller üretilir. PDT de kullanılan çoğu fotosensitizör ise bir reaktif oksijen türü (ROS) olan singlet oksijen (1O_2) vasıtasıyla, Tip II mekanizması üzerinden işlem yapmaktadır [42]. Bu mekanizma şekil 2.12. de detaylı olarak gösterilmiştir. Tip II prosesinde Sensitizör (S) ışık enerjisini absorplayarak uyarılmış triplet hale yükselir. Daha sonra uyarılma enerjisini yakınındaki O_2 ye transfer ederek onun singlet hale geçmesini sağlar. En sonunda sensitizör temel hale geri döner [43].

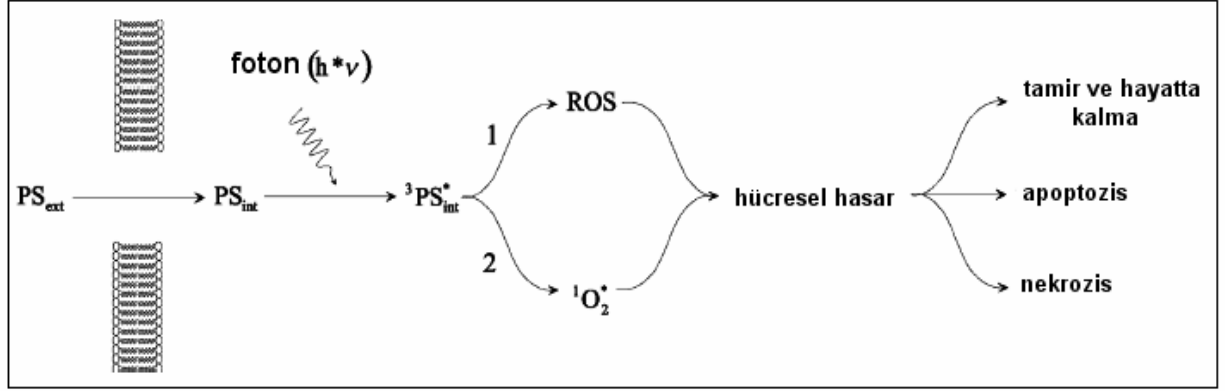


Şekil 2.12. Tip II Prosesi

2.2.8. PDT’de Hücre Ölümü

PDT nin anti-tümör etkisi, spesifik olmayan bağışıklık sisteminin aktivasyonu, damar yapısının hasara uğraması ve doğrudan hücre ölümünden kaynaklanmaktadır. Fotosensitizörün tümörlü dokuya yerleşebilme kabiliyeti ve dokuya verilmesiyle ışınlanma arasındaki zaman farkı, tümör dokusunun özellikleri, tümör yıkımının hangi yolla gerçekleşeceğini belirler [44]. PDT’ye hücresel düzeyde verilecek olan yanıt, bazı parametrelere bağlıdır [45]. Bunlar, ışık dozu, inkübasyon koşulları ve fotosensitizör konsantrasyonu gibi dış parametreler ile dokudaki oksijen düzeyi, hücrenin genotipi, hücrenin metabolik özellikleri ve hücre döngüsü fazı gibi iç parametrelerdir. PDT’nin etki mekanizması, fotosensitizörün hücre içi lokalizasyonu ile doğrudan alakalıdır [46]. Bunun sebebi, PDT’de en etkili foto-ürün olan 1O_2 ömrünün $0.05\mu s$ ’den daha kısa olmasıdır. Yüksek reaktif özellikteki 1O_2 , ortaya çıktığı bölgeden

sadece 0.02 μm kadarlık kısma difüz edebilir. Bu sebeple, hücre içi lokalizasyon hangi organelin öncelikli olarak hasar göreceğini belirler [44]. PDT’de hücre ölümü, apoptozis, negrozis veya bu ikisinin kombinasyonu şeklinde meydana gelebilir [45].



Şekil 2.13. PDT'nin şematik gösterimi. (1: Tip I fotokimyasal reaksiyonu, 2: Tip II fotokimyasal reaksiyonu) [46].

2.2.8.1. Apoptozis

Apoptozis, diğer bir deyişle programlı hücre ölümü, hücre intiharı olarak da bilinir ve fizyolojik bir olaydır. Embriyolojik gelişim ve erişkin dokunun gelişiminin sürdürülmesinde anahtar rol oynar [47]. Apoptozis, patolojik ya da çevreden gelen fizyolojik uyaranlara karşı hücresel bir cevap olarak ortaya çıkar. Embriyonik gelişim sürecinde hücrelerin lokal olarak ortadan kaldırılmasından sorumlu olduğu ve normal hücre döngüsünde fizyolojik bir olay olduğu bilinmektedir. Apoptozis dokuda tek tek hücrelerin azalmasıyla gözlenen bir hücre ölümüdür [48]. Oluştığı bölgede diğer hücresel yapılara zarar vermez ve herhangi bir iltihaplanmaya neden olmaz.

PDT apoptozu mitokondri ya da hücre ölüm reseptörleri aracılığı ile tetikleyebilir. Bazı proteinlerin karbonilasyonunun da, bahsedilen mekanizmaların tetiklenmesinde öncü rol oynadığı düşünülmektedir [49].

2.2.8.2. Nekrozis

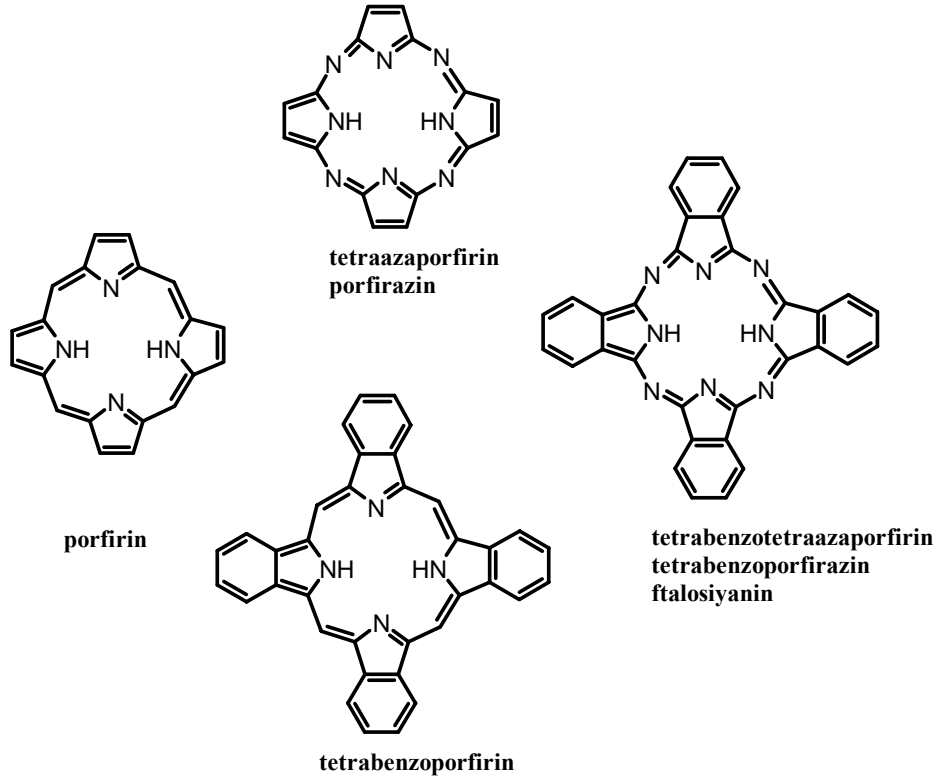
Canlı dokuda nekrozis, patolojik hücre ölümüdür ve fiziksel hasar, yüksek sıcaklık, hipoksi, yüksek basınç gibi aşırı çevresel koşullar ve UV gibi hücre dışı uyaranlar sonucu ortaya çıkabilir. Nekrozisde ilerleyen yapısal ve metabolik değişiklikler görülür; hücre şişer ve ardından hücre membranının yıkılması sonucunda sitoplazmik sıvı doku aralığına salınır. Hücrenin nekrotik atıkları, enflamatuar hücreleri dokuya çekerek dokunun parçalanmasına ve enflamasyona (iltihaplanma) sebep olur.

Nekroz dönüşü olmayan bir olaydır. Nekrozda enerji ve madde metabolizmasında düzensizlik vardır. Ayrıca, metabolik değişikliklere yapısal değişiklikler eşlik eder [46,50,51]. PDT’de yüksek enerjili ışık, yüksek konsantrasyonda fotosensitizör veya mitokondri dışına yerleşme eğiliminde olan fotosensitizörler kullanıldığında ve glukoz yetersiz ise hücre ölümü genellikle nekrozis şeklinde olmaktadır [52].

2.3. Ftalosiyanimler

2.3.1. Ftalosiyanimlerin Tanımı ve Tarihçesi

Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyanimlerin(**Pc**) orijinal adı Yunanca'daki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyanimler dört iminoizoidolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler ve 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşurlar Yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Porfirin, Porfirazin, Tetrabenzoporfirin ve Ftalosiyanim Arasındaki Yapısal İlişkiler.

Ftalosiyanimler ilk olarak 1907'de, bazı 1,2-disübstitüe benzenlerin reaksiyonları sırasında gözlenmiştir. Braun ve Tcherniac, South Metropolitan Gaz Company (Londra)'da asetik asit ve ftalimit'den orto-siyanobenzamid

sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün elde etmişlerdir [53].

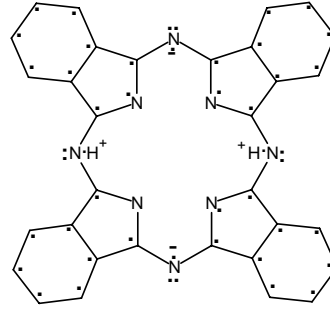
Benzer şekilde 1927'de *Diesbach ve von der Weid* Fribourg üniversitesinde *orto*-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisinde reaksiyonu sırasında mavi renkli bir ürün olarak ftalosiyanın elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [54].

1928 yılında *Scottish Dyes Ltd.* şirketinin *Grangemouth* tesislerinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-yeşil bir safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucu, bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonra demir ftalosiyanın (FePc) olarak belirlenmiştir [55].

Ftalosiyanın'ın ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra, *Imperial Chemical Industries* tarafından desteklenen *Linstead* ve grubunun 1929-1933 yılları arasında yapmış olduğu çalışmalar sonucunda, metalli ve metalsiz ftalosiyanınların yapıları aydınlatılmıştır. *Linstead*'in ftalosiyanınlar üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapıları doğrulanmıştır [56]. X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir.

Fakat ilk olarak *Linstead*'in önerdiği ftalosiyanınların yapısal formülü, makrohalkadaki C-N bağlarının eşit uzaklığını ve C-C bağlarının benzen çekirdeği ile bağlanmasını, oksidasyon ürünlerinin homojenliğini ve metal türevlerinin izomerik formlarının varlığını açıklamakta yetersiz kalmaktadır.

Ftalosiyanınin daha yeterli yapısı Şekil 2.15 gösterildiği şekilde *Berezin* tarafından önerilmiştir [57]. Noktalar makrohalkanın 16 π -elektronlarını ve benzen halkasının 24 π -elektronlarını göstermektedir. H_2Pc 'nin iki imino hidrojen atomunun iç iyonizasyonu ile delokalize olmuş iki elektronu vardır. Bu nedenle ftalosiyanın kompleksi iyoniktir ve çoğu organik çözücülerde çözünmez.

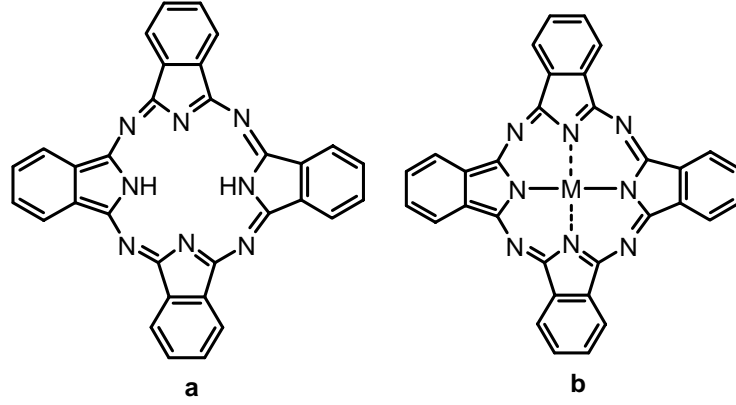


Şekil 2.15. Berezin tarafından önerilen , π -elektronların (noktalar) dağılımının gösterildiği ftalosiyanın yapısı

Porfirinlerin aksine tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninler, yazıcı mürekkebi, boya, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmalarını yanı sıra, malzeme bilimine de uygulamaları mevcuttur [58]. Ftalosiyaninlerin birçok kullanım alanında ilgi görmesinin sebebi, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerdir. Özellikle ftalosiyanin halkasının doğasından kaynaklanan delokalize elektron sistemi bu uygulamalar için oldukça önemlidir. Örneğin, moleküler yarı iletken olarak [59], yakıt hücrelerinde [60], non-lineer optik malzeme olarak [61], elektrofotografide [62], sıvı kristal olarak [63], elektrokromik madde olarak [64], optik veri depolamada [65], fotoelektrokimyasal hücrelerde [66], fotovoltajik hücrelerde [67], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [68] ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak [69] kullanılmaktadır.

Ftalosiyaninler, endüstriyel uygulamalarının çoğunda çözeltileri halinde kullanıldıkları için çözücü etkisi oldukça önemlidir. Mesela fotodinamik terapi için kullanılacak ftalosiyanin bileşiklerinin çözücü içinde agregasyon yapmaması istenir [70].

Ftalosiyaninler, birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinin koordinasyonundan oluşmuşlardır ve yapı X-ışını kırınım tekniği ile de doğrulanmıştır (Şekil 2.16).

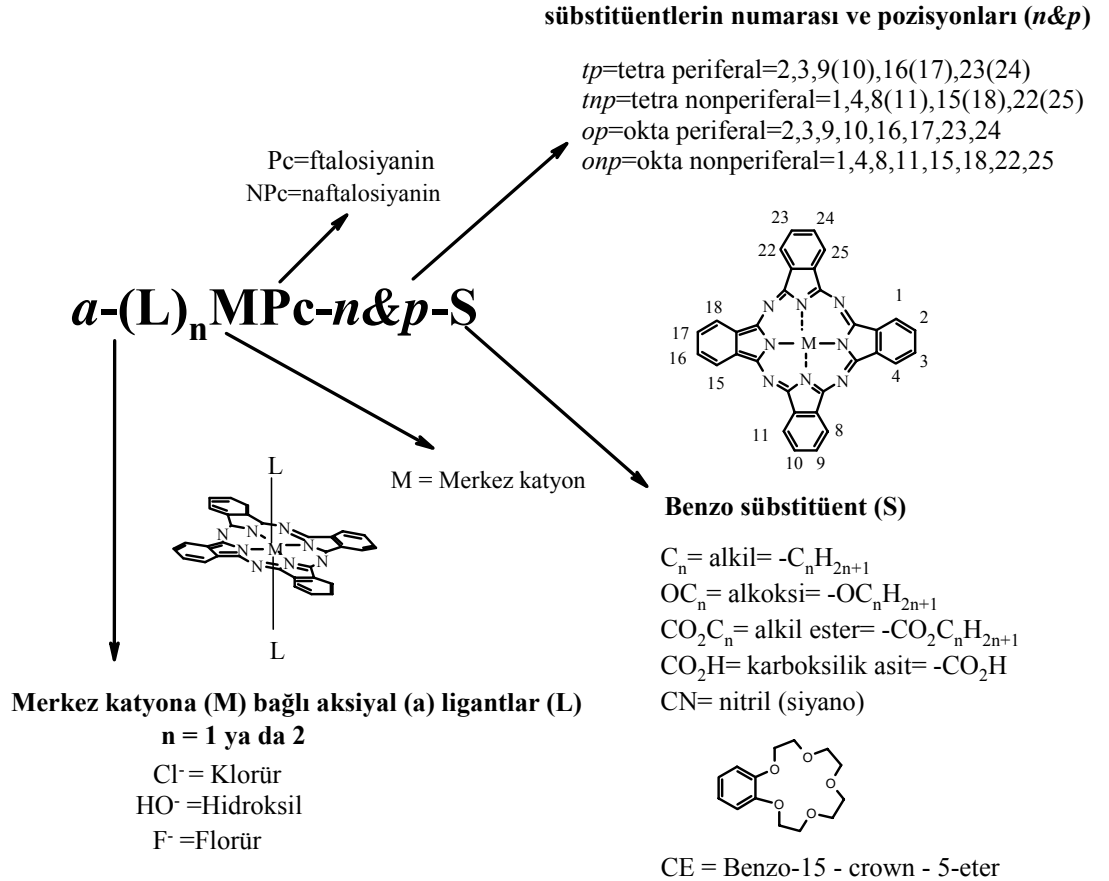


Şekil 2.16. a) Metalsiz Ftalosiyenin (PcH₂), **b)** Metalli Ftalosiyenin (PcM)

Ftalosiyenin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir [71]. olduğundan dolayı, bugüne kadar ftalosiyeninlerde merkez atom olarak farklı 70'den fazla element kullanılmıştır. Kare düzlem ftalosiyenin halkasının koordinasyon sayısı dördtür. Ftalosiyeninlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla aksenel olarak koordine olur.

2.3.2. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyenin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması Şekil 2.17'de verilmiştir.



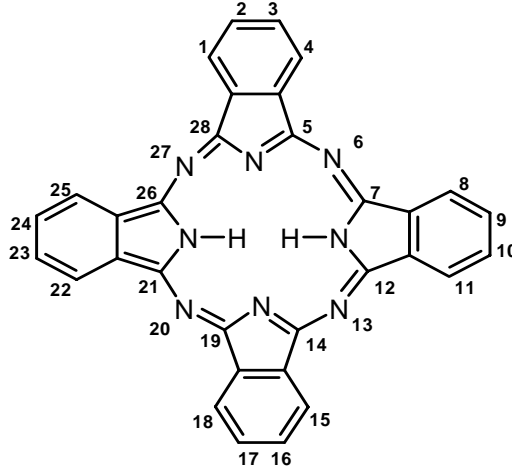
Şekil 2.17. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

2.3.3. Ftalosiyenin Türleri

2.3.3.1. Benzo Sübtitüe Ftalosiyeninler

Bazı Li_2Pc , $MgPc$ ve aksiyal olarak sübtitüe olmuş ftalosiyeninler hariç, benzen üzerinde sübtitüenti olmayan çoğu H_2Pc ve MPc pek çok organik çözücünde çözünmezler. Bunlar sadece 1-kloronaftelen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücünde ısıtılarak veya konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş

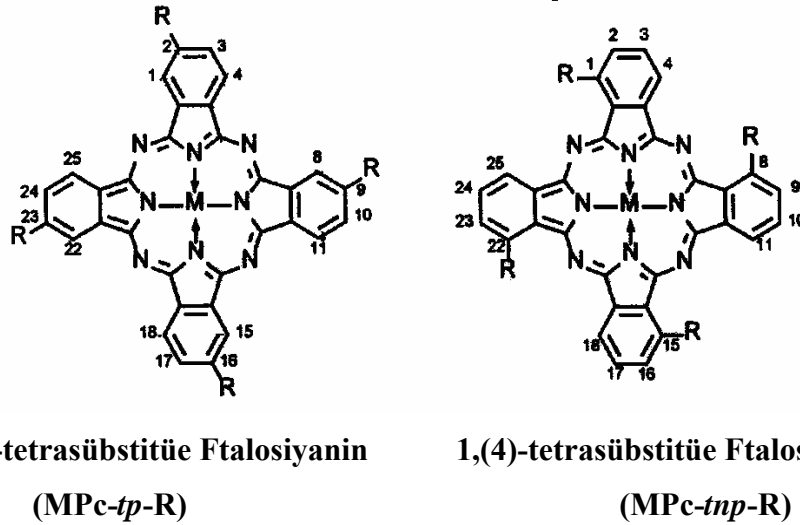
halde çözümler. Ftalosiyanın çözünürlüğü, ftalosiyanın halkasındaki periferel ($p=2,3,9,10,16,17,23,24$) ve periferel olmayan ($np=1,4,8,11,15,18,22,25$) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.18) süstituentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılabilir. Süstituentler, kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırır. Halkanın uygun süstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanın elektronik özellikleri değiştirilebilir.



Şekil 2.18. Pc'nin Süstitüsyon Yapılabilen Karbonlarının Numaralandırılması

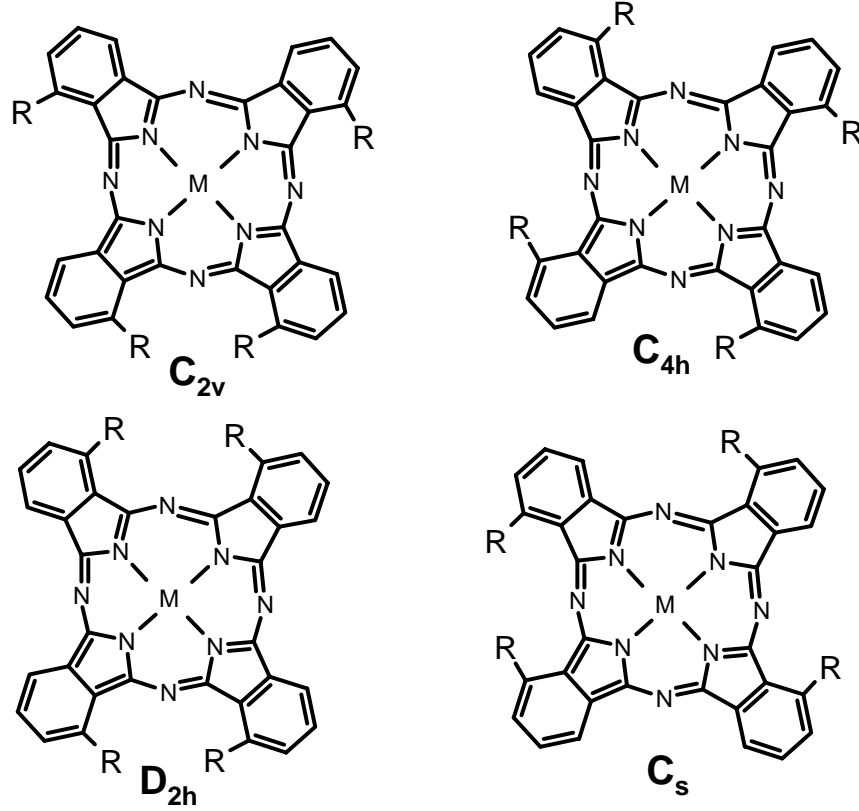
2.3.3.2. Tetra Süstitüe Ftalosiyanınlar

Tetra süstitüe ftalosiyanınlar süstituentlerin makrosiklik halka üzerindeki pozisyonlarına göre genel olarak iki gruba ayrılır (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Tetra Süstitüe Ftalosiyanınlar

Tetra süstitüe ftalosiyeninler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler (Şekil 2.20). İzomerlerin oranları süstitüe gruplara bağılı olarak değışir. Tetra süstitüe ftalosiyeninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri makrosiklik halkadaki süstitüentlerin pozisyonlarına göre değışiklik gösterirler.



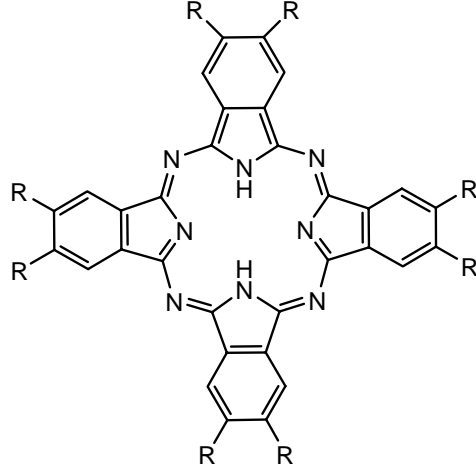
Şekil 2.20. Tetra Süstitüe Ftalosiyeninlerin Yapısal İzomerleri

2.3.3.3. Okta Süstitüe Ftalosiyeninler

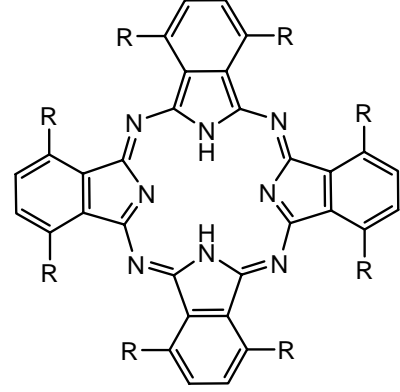
Tetra süstitüe ftalosiyeninlerde olduğı gibi okta süstitüe ftalosiyeninlerde de bağlanmayı periferel ve nonperiferel süstitüe olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Periferel okta (*op*)-süstitüe ftalosiyeninler tek izomerlidir. Süstitüe grubun beş karbondan daha uzun alkil zincirine sahip olması pek çok organik çözücüde çözünmelerine sebebiyet verir.

Genellikle tetra süstitüe ftalosiyeninler, okta süstitüe ftalosiyeninlerden daha yüksek çözünlük gösterirler. Bu davranışın iki sebebi vardır. Birincisi, tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin dört izomer karışımı simetrik oktasüstitüe

ftalosiyaninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düşük düzenlilik gösterirler. Diğeri ise, tetrasüstitüe ftalosiyaninler makrosiklik çevresindeki süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmeleri sebebiyle yüksek dipol momente sahiptirler.



Periferal *okta*-Süstitüe Ftalosiyanin

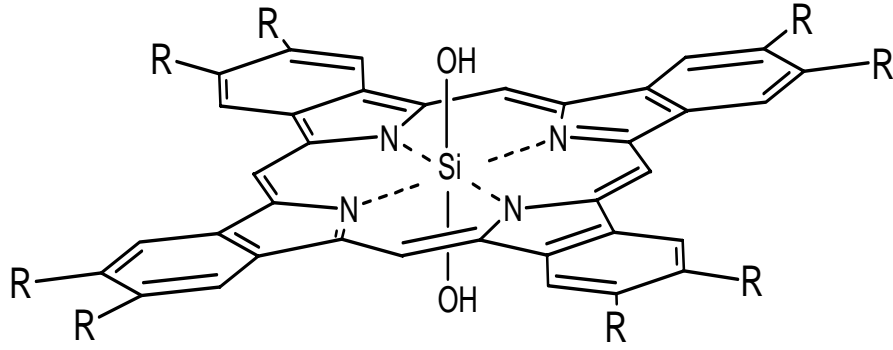


Non-Periferal *okta*-Süstitüe Ftalosiyanin

Şekil 2.21. Periferal ve non-periferal *okta*-süstitüe ftalosiyaninler

2.3.3.4. Eksenel Süstitüe Ftalosiyaninler

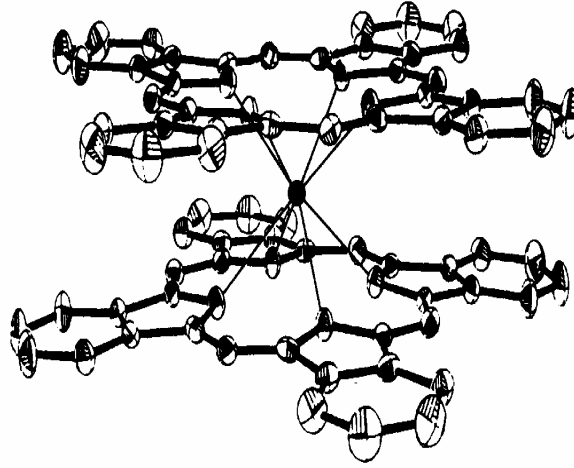
Bir MPC'nin merkez metal atomuna eksenel ligand bağlanması mümkündür (Şekil 2.22). Eksenel süstitüsyon çözünürlüğü artırır ve moleküller arası etkileşimleri azaltır. Bu da molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar. Genellikle, kovalent olarak bağlanmış aksiyal ligandlar +3 ya da +4 oksidasyona sahip olan merkez metal iyonları gerektirir. SiPc, GePc ve SnPc'nin eksenel olarak süstitüe edilmiş pek çok örneği bulunmaktadır. Bunlara ilave olarak, uygun ligandlar (piridin gibi) pek çok merkezi metal atomları ile koordinasyon bağları yapar [49]. Bu durum MPC'lerin piridin ve kinolin içerisinde çözünürlüğünün artmasının sebebini de açıklar.



Şekil 2.22. Eksenel Süstitüe SiPc Ftalosiyanın

2.3.3.5. Sandviç Ftalosiyanınlar

Ftalosiyanınlar lantanit ve aktinitler ile iki ftalosiyanın halkalı kompleks oluşturur ve bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır. Bu yapıda iki ftalosiyanın halkasının sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu bulunur [72-73] (Şekil 2.23).

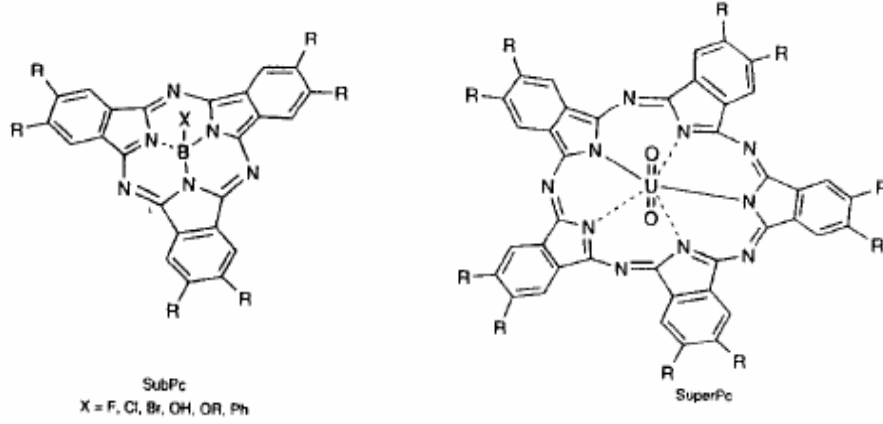


Şekil 2.23. Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı

Sandviç ftalosiyanınlar, kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

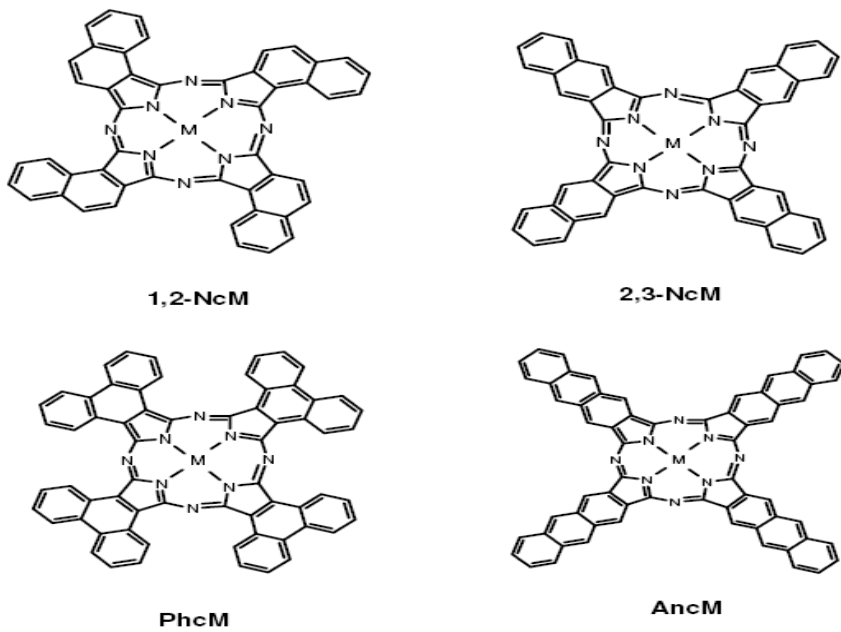
2.3.3.6. Diğer Ftalosiyanimler

Diğer sıradışı ftalosiyanim halkaları, merkezde bor ile oluşmuş üç izoindolin birimli subftalosiyanimler [74] ve merkezde uranyum ile oluşmuş beş izoindolin birimli süperftalosiyanimlerdir [75].



Şekil 2.24. Subftalosiyanim ve Süperftalosiyanim

Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı naftalen ftalosiyanim, antrasen (2,3-Anc) ve fenantren (9,10-Phc) ftalosiyanim türevleri de, ftalosiyanim ailesinin önemli üyelerindedir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftalosiyanim (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyanim (2,3-Nc) bilinmektedir.



Şekil 2.25. Naftaloftalosiyanim(Nc), Fenantroftalosiyanim(Phc) ve Antrasenftalosiyanim (Anc)

2.3.4. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

2.3.4.1. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyenin molekülü oldukça gergin bir yapıya sahiptir. Metalsiz ftalosiyeninlerin elde edilmesinde ürün verimi, metal içeren ftalosiyeninlere kıyasla daha düşüktür. Bunun sebebi, metal içeren ftalosiyeninlerin elde edilmesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisidir. Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan iminoindolinin hidrojen atomları, metal iyonuyla kolaylıkla yer değiştirebilir ve metal içeren ftalosiyenin oluşumunu sağlar. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri de, büyük oranda merkez atomuna bağlıdır [76].

Metalli ftalosiyeninler genel olarak, elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılır. *Elektrovalent* ftalosiyeninler, genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklık da süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu halkadan ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir.

Kovalent ftalosiyenin kompleksleri ise, elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Organik çözücülerde çözünebilirler. Bazı türleri vakumda 200 °C'nin üstündeki sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Metal ile ftalosiyenin arasındaki bağ sağlam olduğundan dolayı, nitrik asit dışındaki anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

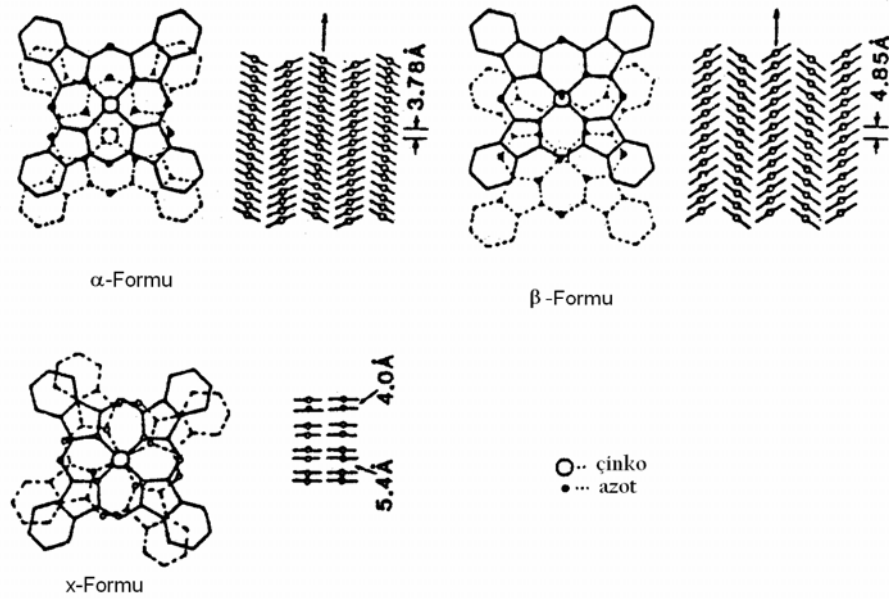
Ftalosiyeninlerin kararlılığı ortamdaki oyuk çapıyla metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Metallerin çapı Pc halkasının oyuk çapı değerinden önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyeninden ayrılabilir.

2.3.4.2. Ftalosiyeninlerin Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninlerin renkleri ve yüksek kararlılıkları fiziksel iki önemli özellikleridir. Ftalosiyeninlerin birçoğunun rengi, kimyasal ve kristal yapısına bağlı

olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyanınin substitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

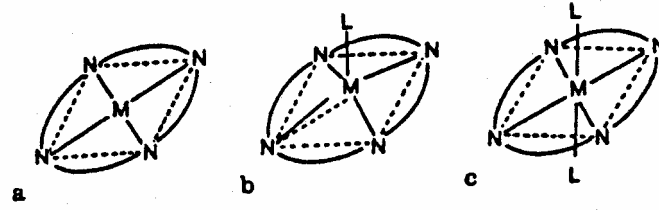
Ftalosiyanınlerin üretim şekline göre birçok kristal yapısı gözlenmiştir [77]. En önemli kristal yapıları α -formu ve β -formudur. Termodinamik olarak daha kararlı olan β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanınin moleküllerinden oluşmaktadır. 200 °C' nin üzerinde ısıtma ile α -formu, daha kararlı olan β -formuna dönüşür. Metalsiz ve düzlemsel metaloftalosiyanınlerde görülen diğer bir kristal yapısı ise x-formudur. α -formunun öğütülmesiyle elde edilen H₂Pc'nin x-formu, infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyona sahip olduğundan ve optoelektronik uygulamaların fotoduyarlılığını arttırıldığından dolayı oldukça ilginç bulunmuştur [78]. Şekil 2.26'da bu üç kristal şekli görülmektedir.



Şekil 2.26. Metallo Ftalosiyanınlerin Kristal Yapılarının Şematik Olarak Gösterimi

Pc bileşiklerinin çoğunda, makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å° kadardır. Ftalosiyanınin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å°'dur. Metalli ftalosiyanınin molekülünün simetrisi D_{4h}, metalsiz ftalosiyanınin molekülünün simetrisi de D_{2h} simetrisine uymaktadır. Şekil 2.27'de görüldüğü gibi metal atomuna bağlı olarak 4 koordinasyon sistemli kare düzlemsel ve çeşitli moleküllerin aksiyal

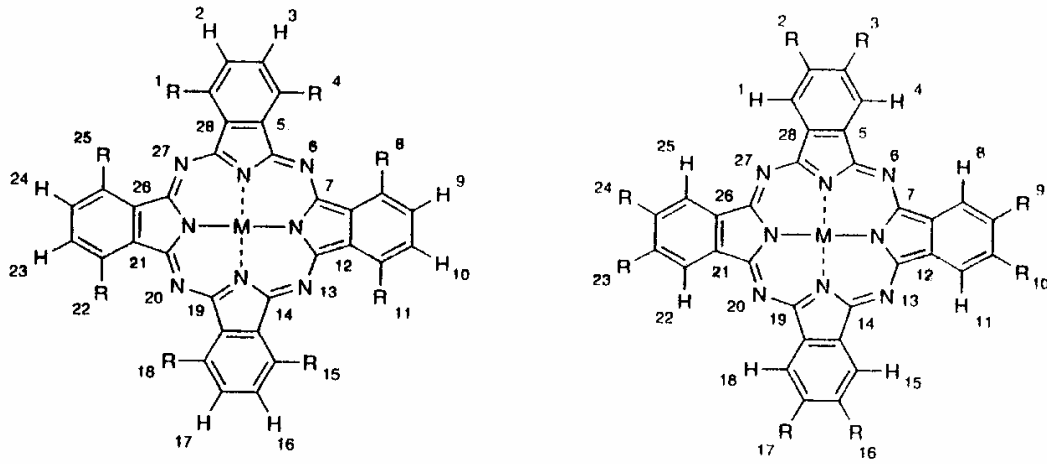
olarak metale bağlanmasıyla 5 koordinasyon sistemli kare düzlemsel piramidal ve 6 koordinasyon sistemli tetragonal simetri oluşur [79].



Şekil 2.27. Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi.

a) Kare Düzlemsel, Dört Koordinasyonlu; b) Kare Tabanlı Piramit, Beş Koordinasyonlu; c) Tetragonal, Altı Koordinasyonlu

Ftalosiyanın organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferal pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla süstitüsüyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle artırılabilir [80-81]. Süstitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 veya 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra- ve okta- süstitüe ftalosiyanınlar 2,3- (*periferal*) ve 1,4- (*nonperiferal*) süstitüe olarak adlandırılırlar (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. 1,4- ve 2,3-Süstitüe Ftalosiyanınlar

Süstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve onların çözünmelerini sağlar. Genelde tetra- ve okta süstitüe ftalosiyanınlar karşılaştırıldığında tetrasüstitüe ftalosiyanınların okta süstitüe analoglarına göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür [82]. Bu davranışın başlıca nedeni tetrasüstitüe ftalosiyanınların dört yapı izomeri karışımı olarak bulunmaları [83] ve simetrik okta süstitüe ftalosiyanınlarla karşılaştırıldığında, katı halde daha

düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrlili izomerler makrosiklikliğin periferel sübstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Bu yapı izomerleri karışımının, ayrılması mümkündür [84].

2.3.4.3. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri

Ftalosiyanınların Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi

Ftalosiyanınların π -elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle, ultraviyole ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Çözelti halinde Pc'lerin absorpsiyon spektrumları Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere iki ana bant içerir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen ve 650-750 nm'de görülen Q bantları ftalosiyanınların metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metallsiz ftalosiyanınlar eşit çift bant verirlerken, metallo ftalosiyanınlar tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Çünkü metalli ftalosiyanın bileşiklerinde ftalosiyanın halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyanın bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler ve HOMO \rightarrow LUMO geçişine tekabül eden tek bir Q bandı verir. Metallsiz ftalosiyanınlarda ise ftalosiyanın halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve birisinin şiddetinin diğerininkinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir.

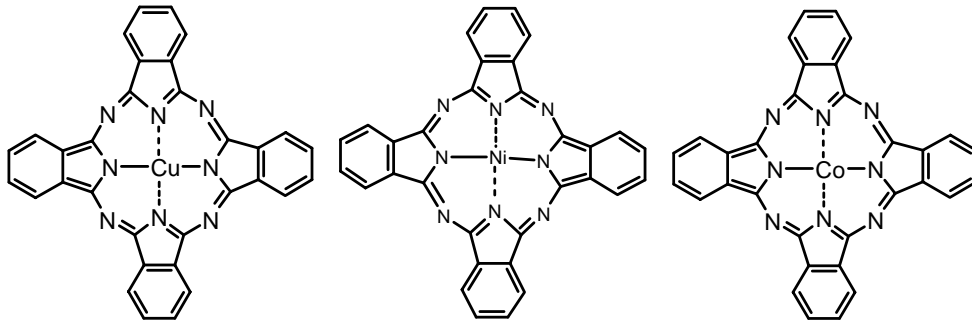
Ftalosiyanınların UV-Vis. spektrumlarında önemli karakteristik bantlardan birisi de Soret (B bandı) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu band $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

2.4. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri

Literatürde pek çok farklı metal içeren ftalosiyanın molekülünün DFT (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) yöntemiyle yapılmış hesaplamalarına rastlamak mümkündür.

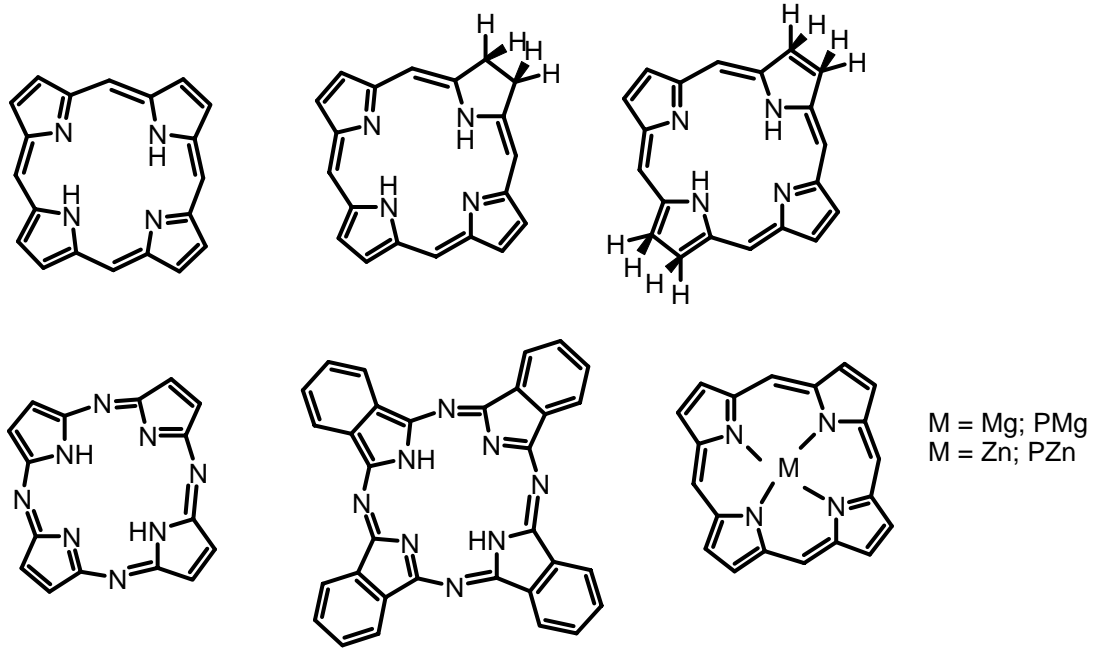
2004 yılında Cheng ve arkadaşları, MPcCl (M=Al, Ga, In) moleküllerinin RHF/6-31G* ve 3-21G* seviyelerinde geometrik optimizasyonlarını yapmış ve B3LYP/3-21G* seviyesinde TD-DFT metodunu kullanarak uyarılmış hal ve non-lineer optik polarizabilitelerini incelemişlerdir. Hesaplamalar MPcCl moleküllerinin C_{4v} simetrisine sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları deneysel X-ray sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır [85].

Baerends ve Rosa, 1992 yılındaki çalışmalarında DFT'yi kullanarak Co-Ni-Cu ftalosiyanınlerdeki yığılma sonucu, metaloftalosiyanın birimleri arasındaki etkileşimi incelemişlerdir [86]. 1994 yılındaki çalışmalarında ise ADF programını kullanarak yine DFT yöntemi ile bu metalin +2 yüklü iyon halinde (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2}), Pc²⁻ makrohalkası ile olan etkili elektrostatik etkileşimleri detaylı olarak incelemişlerdir [87].



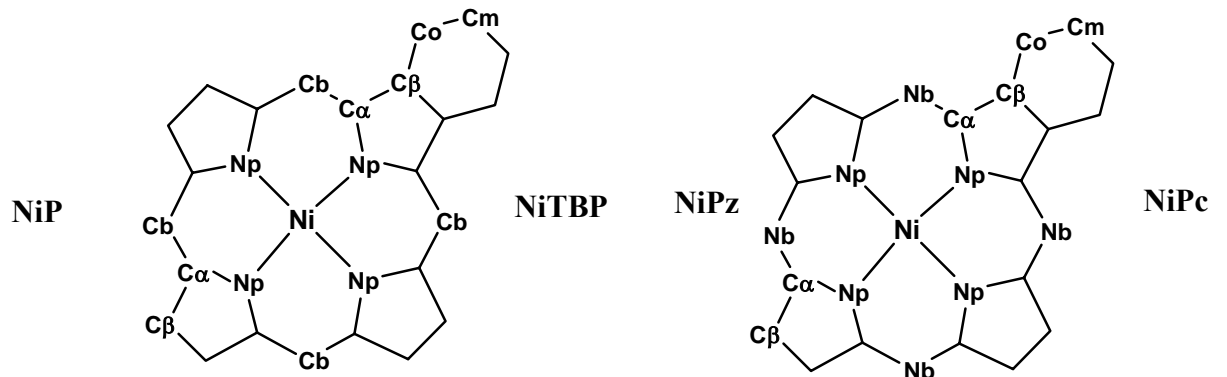
Şekil 2.29. Cu, Ni, Co-ftalosiyanınler

2001 yılındaki bir çalışmada, Parusel ve Grimme, DFT ve MRCI (Multi-Reference Configuration Interaction) metodunun kombinasyonunu kullanarak porfirin, ve benzeri moleküller üzerinde, elektronik absorpsiyon spektrum hesaplamaları yapmışlardır. Hesaplamalar TURBOMOLE programında, optimizasyonlar esnasında DFT(PW91)/TZP metodu kullanılmış, uyarılmış hal özellikleri ise DFT/MRCI metodu kullanılarak yapılmıştır. [88].



Şekil 2.30. Porfirin ve benzeri moleküller

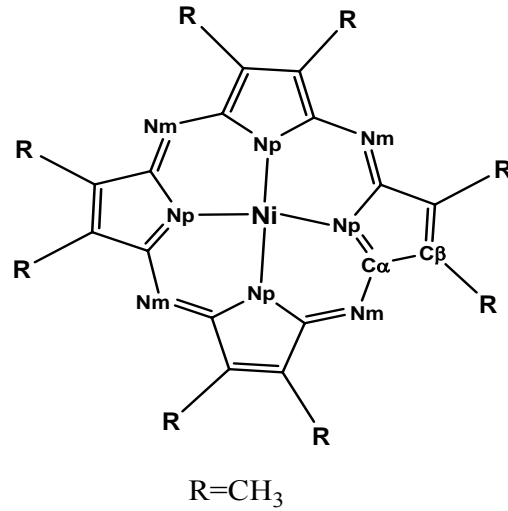
Literatürde Nikel ftalosiyanın ve porfirin üzerinde yapılmış DFT hesaplamalarına rastlamak mümkündür. DFT konusunda birçok çalışmalarını olan Barends ve arkadaşlarının 2001 yılındaki başka bir çalışmasında, ADF programı üzerinde TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory) metoduyla LDA fonksiyoneli kullanılarak nikel tetrapirel serilerinin uyarılmış hal ve simetri hesaplamaları yapılmıştır [89].



Şekil 2.31. Nikel tetrapirel serileri

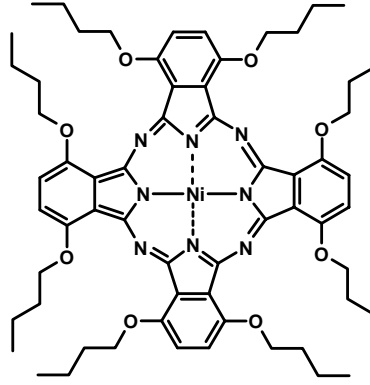
2003 yılında Lelj ve Infante TD-DFT metodunu kullanarak, nikel okta metil sübtitüe porfirazinato komplekslerinin UV-Vis spektrumlarını analiz etmişlerdir. BP, BLYP, LB94 ve SAOP gibi saf fonksiyoneller ve B3LYP gibi hibrit fonksiyoneller kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçlarını Ni merkez ile karşılaştırmışlar ve alkil substitüsyonunun etkisini incelemişlerdir.

Optimize geometrileri elde etmede ve uyarılmış hal hesaplamalarında GAUSSIAN 98 programı kullanılmış, uyarılmış hal üzerindeki saf fonksiyonel etkilerini incelemeye ise, ADF2000 programı kullanılmıştır. Gaussian da, tüm atomlar için hibrit B3LYP ve 6-31G* basis seti; ADF de, Ni için TZP (triple- ζ polarisation), C, N ve H için TZ2P temel setleri kullanılmıştır [90].

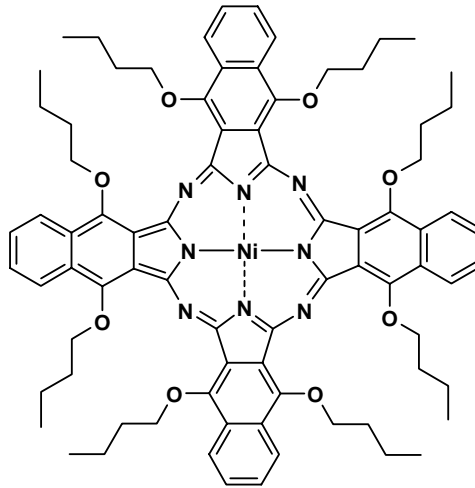


Şekil 2.32. Nikel okta metil sübtitüe porfirazinato kompleksi

Nikelli bileşikler üzerinde yapılan çalışmalar bununla sınırlı değildir. Rosa ve arkadaşları 2005 yılında, NiPc(BuO)₈ (1,4,8,11,15,22,25-Oktabütoksifitalosiyanimato-nikel(II) bileşiğinin deneysel ve teorik, temel ve uyarılmış hal hesaplamalarını yapmışlar ve onun uyarılma sonrası deaktivasyonunun dinamiğini gözlemlemişlerdir. Tüm hesaplamalar ADF2004 programı ile yapılmış ve uyarılma enerjileri TD-DFT metoduyla hesaplanmıştır [91].

NiPc(OBu)₈**Şekil 2.33.** Nikel merkezli ftalosiyanın

Aynı grup 2007 yılında, Ni merkezli tetrapirollerin DFT/TDDFT metodlarını kullanarak α -oktabütoksi substitüsyon ve benzoannulation'un $S_1(\pi, \pi^*)$ halinin deaktivasyonu üzerine etkisini incelemiştir. İncelenen bileşikler NiPc, NiNc, NiPc(OBu)₈, NiNc(OBu)₈ dir. Tüm hesaplamalar LDA fonksiyoneli ve TZ2P basis seti kullanılarak ADF 2004 ile yapılmıştır [92]. 2008 yılında ise NiPc(OBu)₈ ve NiNc(OBu)₈ uyarılmış hal deaktivasyon mekanizmasını incelemiştir. Çalışmada DFT ve TDDFT hesaplamaları ADF programı kullanılarak LDA fonksiyoneli ve TZ2P temel seti ile yapılmıştır [93].

NiNc(OBu)₈**Şekil 2.34.** Nikel merkezli naftalosiyanın

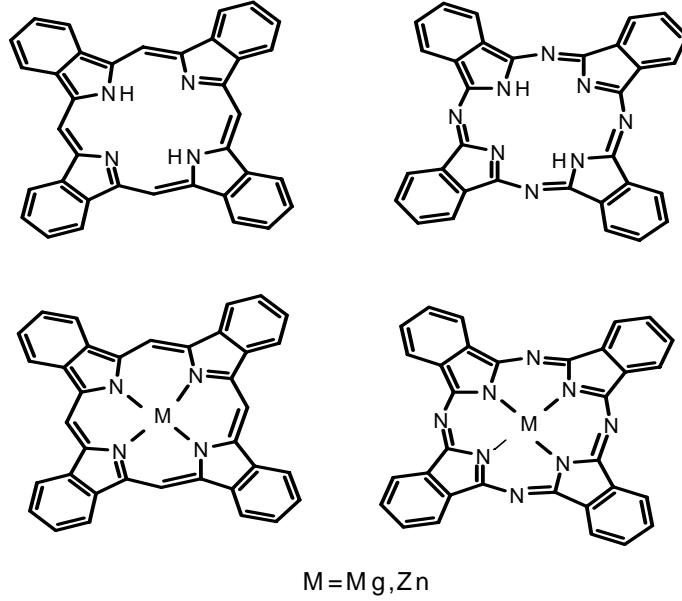
Andzelm ve arkadaşları 2007 yılında, aksiyel substitüe olmuş polietilen glikol ligantlı Si ftalosiyanın ve naftalosiyanın bileşiklerinin optik özelliklerini

incelemişlerdir. Tüm moleküler sistemler Dmol, GAMESS, Gaussian03 programları kullanılarak elde edilmiş ve sonrasında moleküller üzerindeki hidrofilik aksiyel substitüentlerin ve porfirazin molekülü çevresindeki polisiklik aromatik hidrokarbonların etkisi incelenmiştir. Her iki bileşiğin UV-vis ve RSA (Reverse Saturable Absorption) spektrumlarını hesaplamış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. İlk olarak yapılar DMol üzerinde DNP (Double Numerical basis set) ile PBE DFT fonksiyoneli kullanılarak optimize edilmiştir. Uyarılmış hal hesaplamaları Gaussian 03 de hibrit DFT fonksiyonellerinden B3LYP ile yapılmıştır. UV-vis spektrumu singlet-singlet, RSA spektrumu triplet-triplet geçişlerinden hesaplanmıştır [94].

Zhue ve arkadaşları DFT ve TDDFT yi kullanarak, yedi asimetrik kinon, indol, benzoimidazol, benzothiazol, benzooxazol, 2,1,3-benzothiadizol ve 2,1,3-benzooxadizol gibi, benzoheterosiklik yapılara sahip π konjuge porfirinlerin hesaplamalarını yapmışlardır. Bu porfirin türevleri için, uyarılma enerjilerine çözücü etkisini kloroform içerisinde, TDDFT ile kombine edilmiş C-PCM (polarizable continuum model) ile incelemişlerdir. Tüm hesaplamalar Gaussian 03 programıyla yapılmıştır. Geometrik optimizasyonlar B3LYP (Becke tree Lee, Yang, Parr) hibrit fonksiyoneli ile gaz fazında 6-31G(d) temel seti kullanılarak yapılmıştır. Uyarılma enerjileri ve osilatör kuvvetleri TDDFT ile hesaplanmıştır. Böylece farklı benzoheterosiklik halkaların, yapının geometrisi, elektronik yapıları ve absorpsiyon özellikleri üzerindeki etkisi tartışılmıştır [95].

Çinko Ftalosiyeninler üzerine yapılan DFT çalışmaları sınırlı sayıdadır. Bu çalışmaların tamamında bizim çalışmamızdan farklı olarak yapılar ya unsubstitüe ya da çok küçük yan gruplara sahiptirler.

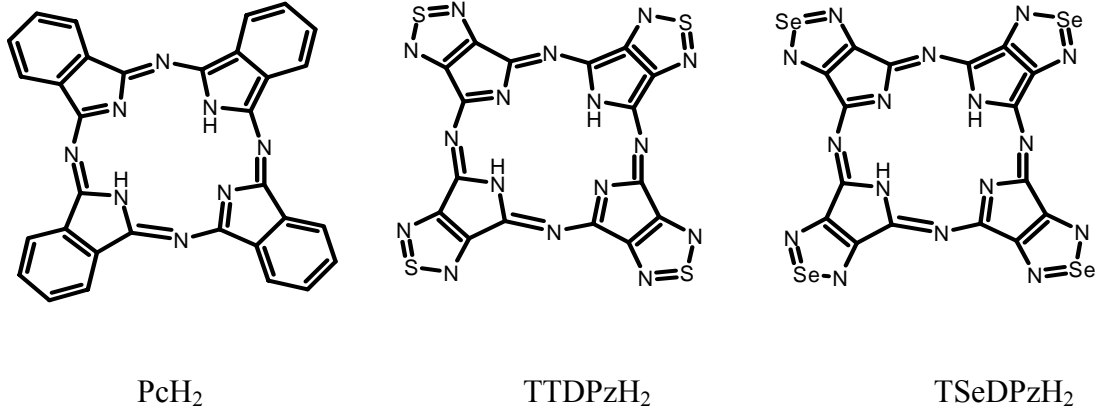
2004 yılında, Liu ve arkadaşlarının bir çalışmasında, metalsiz ve Mg-Zn metalli tetrabenzoporfirinler ve ftalosiyeninlerin OPA (one-photon absorpsion) ve two-photon absorpsion özellikleri semi-empirical/ZINDO ve TDDFT metotları kullanılarak incelenmiş ve ZINDO metodunun OPA hesaplamalarında oldukça güvenilir olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada geometrik optimizasyonlar Gaussian98 programında B3LYP/6-31G* temel seti kullanılarak yapılmıştır [96].



Şekil 2.35. Mg-Zn metalli tetrabenzoporfirinler ve ftalosiyaninler

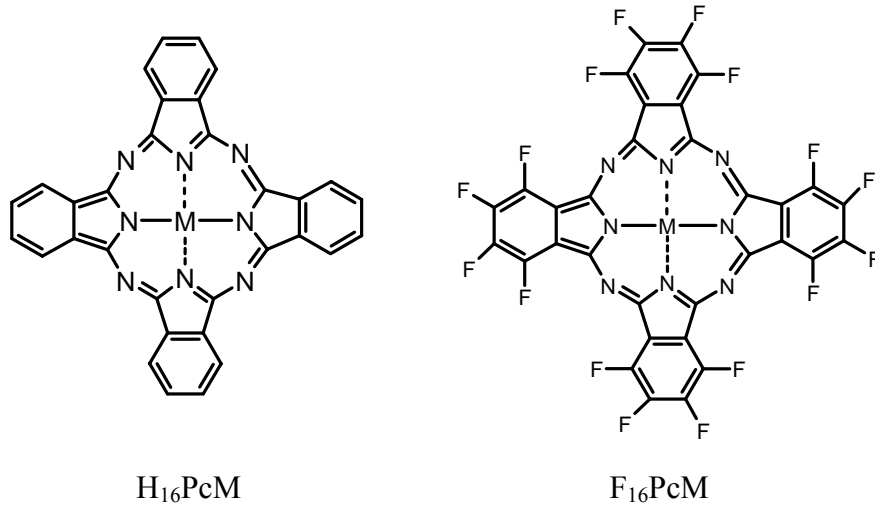
Başka bir çalışmada, Rosa ve arkadaşları [97], ftalosiyanın gibi tetrakis(thiadiazole) porfirazin (TTDPzM) ($M=Mg^{11}(H_2O)$, Zn^{11} , Cu^{11} , $2H^1$) moleküllerinin temel ve uyarılmış hal elektronik özelliklerini DFT ve TD-DFT metotlarını kullanarak gaz fazında ve çözücü içerisinde detaylı bir şekilde incelemiştir. Tüm hesaplamalar ADF2006.01 programı üzerinde yapılmıştır. Geometrik optimizasyonlar DFT BP86 seviyesinde alınmıştır [98]. Frekans hesaplamalarıyla optimize olmuş yapıların doğruluğu bulunmuştur. Uyarılma enerjileri ve osilatör kuvvet'leri TDDFT metoduyla hesaplanmıştır [99].

XC potansiyeli olarak SAOP kullanılmıştır [100]. Bu potansiyel metallotetrapirollerin temel ve uyarılmış hal hesaplamalarında oldukça başarılıdır. Tüm DFT ve TDDFT hesaplamaları TZ2P temel seti kullanılarak yapılmıştır [101]. Elektronik ve optik özellikleri çözücü içerisinde incelenebildiğinden dolayı, ADF de tanımlanmış olan COSMO (Conductor-like Screening Model) kullanılarak çözücü etkisini incelemişlerdir.



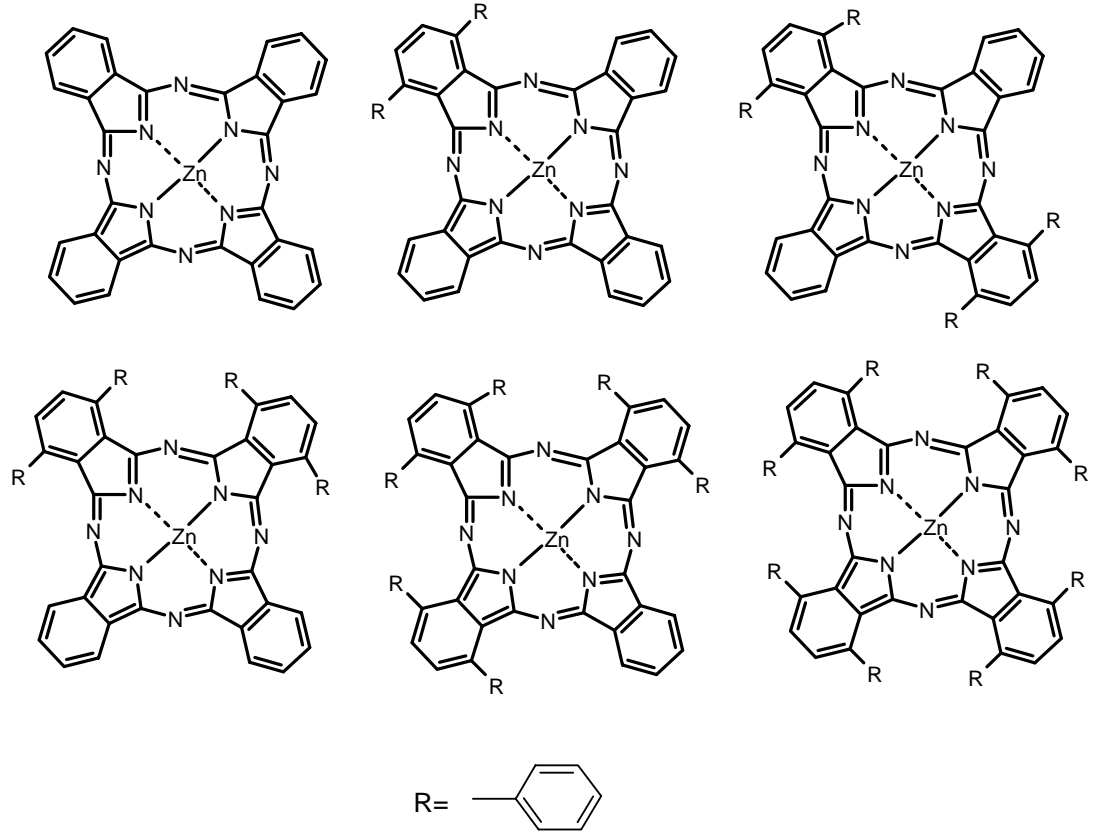
Şekil 2.36. Tetrakis(thiadiazole) porfirazin molekülleri

2005 yılında, Scheiner ve arkadaşları periferal substitue ve unsubstitue gruplu metalli ftalosiyanınların PcM, PcM(aseton)₂ (M=Fe, Co, Zn), PcZn(Cl) ve PcZn(Cl⁻) elektronik yapısı ve özellikleri üzerindeki etkisini DFT ile incelemiştir. Hesaplamalar temel halde, EA (electron affinities), IP (ionization potentials), metal üzerindeki yük dağılımında, MO (moleküler orbital) enerji seviyelerinde, aksiyel bağlanma enerjilerinde, elektronik spektrumundaki değişiklikleri göstermektedir. Tüm hesaplamalar ADF 2000 paket programı kullanılarak yapılmıştır [102].



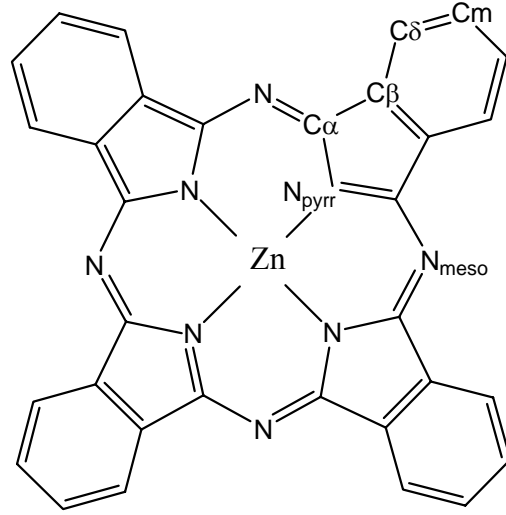
Şekil 2.37. Periferal substitue ve unsubstitue gruplu metalli ftalosiyanınlar

Yine 2005 yılında Kobayashi ve arkadaşları [103], şekilde 1-6 numaralıyla gösterilen bileşiklerin MO ve konfigürasyon etkileşim hesaplamalarını yapmışlardır. DFT geometrik optimizasyonlar B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G (d) temel seti kullanılarak yapılmıştır. Konfigürasyon etkileşim hesaplamaları (CI) HyperChem [104] ve Reimer [105] programları üzerinde INDO/S yöntemiyle yapılmıştır.



Şekil 2.38. Bazı ftalosiyenin bileşikleri

Kawazoe ve arkadaşları, 2007 yılında ZnPc'de XC fonksiyonelinin moleküler geometriye etkisi ve uyarılma enerjisine çözücü etkisini incelemiştirler. ZnPc üzerinde, 14 farklı XC fonksiyoneli uygulayarak, uyarılma enerjilerini bulmuşlardır. Genel olarak PcZn için Uv-vis ve MCD(magnetic circular dichroism) spektrumlarını bulma da TDDFT uygulamaları PM3 ve ZINDO/S'a nazaran daha kesin sonuçlar sağlamaktadır. Optimizasyonlar DFT ve semi-empirical seviyelerinde, çeşitli temel kümeler kullanılarak yapılmıştır. Tüm hesaplamalar Gaussian 03 programında yapılmıştır [106].



Şekil 2.39. Çinko ftalosiyanın

Bu tez çalışmasında, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak oldukça uzun ve dallanmış süstitüe gruplara sahip Pc molekülleri incelenmiştir. Ayrıca herbir tetra izomerine ait moleküllerin ayrı ayrı hesaplanması bakımından da literatürde bir ilk olmuştur.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Hesapsal Kimya yöntemleri son yıllarda bilgisayar destekli molekül (İlaç, Katalizör, Opto-elektronik malzeme, Sensör, Polimer gibi.) dizaynlarında, reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında, biyofiziksel proseslerin açıklanmasında, fotofiziksel ve fizikokimyasal birçok özelliğin belirlenmesinde çok sık olarak kullanılmaktadır. Hem bilgisayar teknolojisindeki hem de kuantum kimyasındaki gelişmeler sonucunda, hesaplamalar ve simülasyonlar sayesinde, deneysel değerlerle mükemmel şekilde örtüşen sonuçlar elde edilmektedir. Bunun sonucu olarak da malzeme, zaman ve insan emeği kayıplarını en aza indirgeyerek ekonomik ve bilimsel alanda büyük katkılar sağlamaktadır.

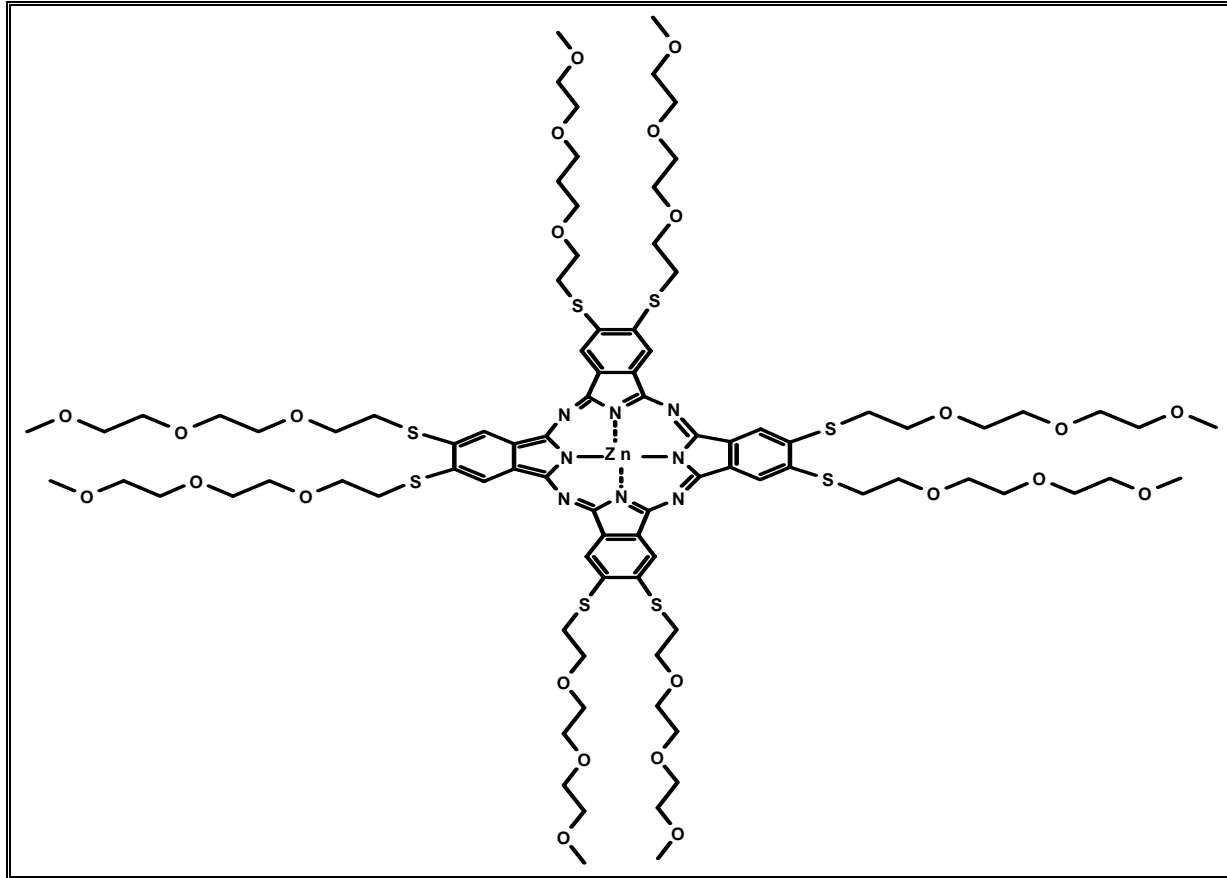
Ftalosiyanimler, gelişen teknolojiye paralel olarak her geçen gün artan kullanım alanlarıyla koordinasyon kimyasının ilgi çeken konuları arasında yer almaktadırlar. Uygulama alanlarında gördükleri ilgi nedeniyle bu konuda çok sayıda bilimsel çalışma yapılmaktadır.

Ftalosiyanimlerin endüstriyel amaçlı kullanılabilirliği, ftalosiyanim halkasının doğasından kaynaklanan delokalize elektron sistemi sayesinde sahip olduğu üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerindedir. Özellikle fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılmaya uygunluğu son yıllarda oldukça fazla çalışılmaktadır. Fotodinamik Terapi, fotosensitizör ve lazer ışığının kombinasyonunu kullanan, kanser tedavisi için alternatif bir yöntemdir. İkinci nesil fotosensitizör olarak bilinen ftalosiyanimlerin, uzun absorpsiyon dalga boylarına ve triplet ömrüne sahip olmalarından dolayı fotodinamik terapi için uygun moleküller olduğu bilinmektedir.

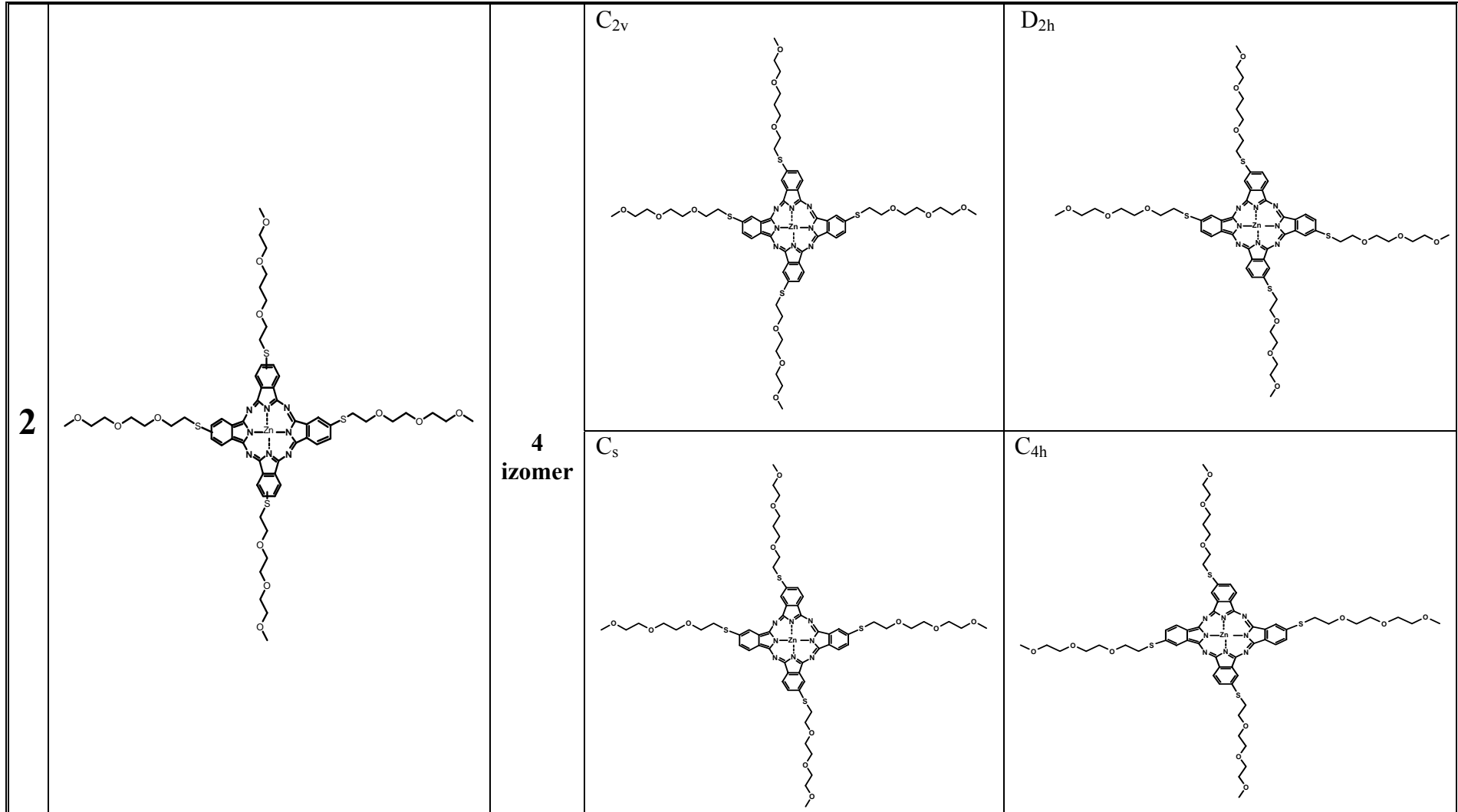
Bu tez çalışması kapsamında, PDT'de in-vitro ortamında denenmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiş olan bazı çinko ftalosiyanimlerde, süstitüe yan grubun ve okta-tetra bağlanma şeklinin fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerine olan etkisi TD-DFT yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca semi-empirical ZINDO/S yöntemiyle, HOMO-LUMO enerjisi, iyonizasyon potansiyeli, elektron affinitesi, elektronegativite, kimyasal sertlik, dipol

moment ve toplam enerji gibi özelliklerinin hesaplanmasıyla Pc moleküllerinin fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır. NBO (Natural Bond Orbital) analizi ile moleküldeki orbitaller arası etkileşimler aydınlatılmıştır. Çalışma kapsamında incelenen moleküller Şekil 3.1-3.3'de verilmiştir. Amaç; elde edilen sonuçlar yardımıyla sentezcilere, kırmızı bölgede daha çok absorpsiyon yapabilen ve daha yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip Pc molekülleri önerebilmektir.

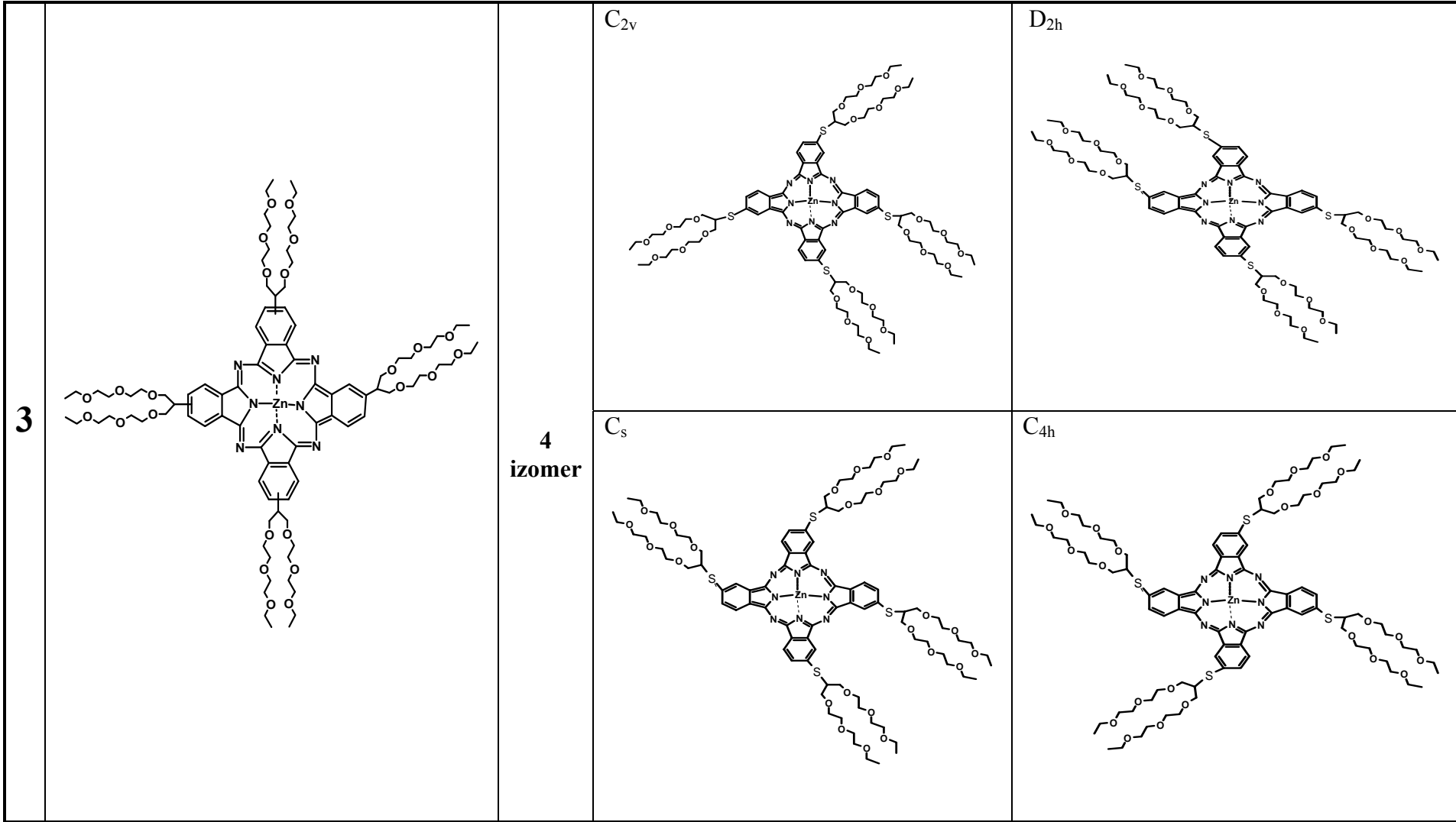
1



Şekil 3.1. *Oktakis* (4,7,10-trioksoundekan-1-sulfonyl) Ftalosiyanimato Çinko (II)



Şekil 3.2. Tetrakis (4,7,10-trioksoundekan-1-sulfonil) Ftalosiyaninato Çinko (II)



Şekil 3.3. *Tetrakis* { 2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2- etoksietoksi) etoksimetil] etilsülfonil} Ftalosiyano Çinko (II)

4. YÖNTEM

Hesapsal yöntemler 3 ana başlık altında incelenebilmektedir.

1. Moleküler Mekanik (MM)
2. Kuantum Mekaniği (QM)
 - a. Semi-Empirik
 - b. Ab Initio
 - c. DFT
3. Hibrit Yöntemleri (QM-MM)

4.1. Moleküler Mekanik (MM)

Moleküler mekanik yönteminde, moleküllerin geometrileri hesaplanırken klasik mekanik yöntemleri kullanılır [107]. Elektronların hareketleri ihmal edilir ve sistemin enerjisi çekirdeklerin pozisyonlarına göre hesaplanır. Molekülü oluşturan her bir atomun çevresinde kuvvet alanları bulunur. Bu atomun diğer atomlarla olan ilişkisi doğrudan kuvvet alanları kullanılarak hesaplanır.

Sistemin enerjisi hesaplanırken bazı etkileşim enerjileri dikkate alınır. Bunlar;

1. Atomların bağlar etrafında dönme, gerilme ve bükülme enerjileri
2. Bağ yapmayan etkilerin enerjileri
3. Bazı deneysel parametreler

Bu etkileşimler, deneysel verilerle parametrize edilmiş olduğundan dolayı, çok sayıda atom içeren moleküllerin hesaplamaları çok kısa sürede yapılabilir. Fakat, parametrelerle birlikte elektronik etkileri de hesaplamalara dahil etmesi, bağımsız etkileşimler gibi molekül geometrisinde oldukça belirleyici ve önemli etkileri hesaba katamamasına neden olmaktadır.

Moleküler mekanik yöntemleri oldukça hızlı yöntemler olup, enzimler gibi çok büyük moleküler sistemleri dahi kolaylıkla hesaplayabilirler. Fakat genellikle normal haldeki sistemlere ilişkin parametreleri kullanırlar ve sonuç olarak bağ oluşumu-bağ kırılması işlemlerine ilişkin geometrileri bulamazlar [108]. Moleküler mekanik yöntemlerin fazlasıyla parametrize olması, parametrelerin önerilen sisteme uygun olmadığı durumlarda hata oranının yüksek olmasına sebep olur. Fakat son

zamanlarda moleküler dinamik ve moleküler mekanik yöntemleri ileri kuantum mekanik yöntemlerle parametrize edilebilmektedir [109]. Böylece bu yöntemle, protein ve çözücü sistemleri gibi büyük sistemler için ileri kuantum mekanik yöntemlere yakın sonuçlar elde edilebilmektedir. Fakat her sistemin özelliği farklı olduğundan dolayı, ayrı parametrisasyon gerektirir ve bu da oldukça zahmetlidir. Bu nedenle, tekniğin kullanımı henüz yaygın değildir.

4.2. Quantum Mekanik (QM)

Bu yöntemde moleküler mekanik yöntemlerin aksine, hesaplamalar klasik fizik yerine kuantum fiziği yöntemleriyle yapılmaktadır ve moleküler orbital teorisi prensipleri geçerlidir. Moleküller, moleküler orbitaller ve bu orbitallere ait dalga fonksiyonları şeklinde ifade edilirler.

Kuantum fiziğinde, bir molekülün enerjisinin ve enerjisiyle ilişkili diğer özelliklerinin Schrödinger eşitliğinin çözülmesiyle elde edilebileceği ifade edilir. Doğru sonucun elde edilebilmesi için moleküler orbitallere ait dalga fonksiyonlarının doğru tanımlanması gerekmektedir.

$$H\Psi = E\Psi$$

H : Hamilton Operatörü

E : Enerji

Ψ : Dalga fonksiyonu

Denklemden Hamilton operatörü, bir sistemdeki bütün elektron ve çekirdeklerin kinetik ve potansiyel enerjilerine ait terimleri içerir ve moleküler dalga fonksiyonuna uygulandığında sistemin enerjisi elde edilir. Schrödinger denklemi, yalnızca Hidrojen atomu için çözülebilmektedir. Denklemin çok elektronlu sistemler içinde çözülebilmesi için Born Oppenheimer, Hartree-Fock ve LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) yaklaşımları kullanılmaktadır [110].

4.2.1. Semi-Empirik (Yarı Deneysel)Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler [111-112], Hückel teorisi ve PMO (Perturbation of Molecular Orbital) teorisini esas alan yöntemlerdir. Schrödinger denklemini tamamen çözebilen Ab initio yöntemlerinin büyük moleküllere uygulanması, çok fazla bilgisayar olanakları gerektirmektedir. Bu nedenle hem zamandan tasarruf edip

hem de güvenilir sonuçlar elde etmek amacıyla yeni yöntemler geliştirilmeye çalışılmıştır. Böylece, Schrödinger denkleminde belli kısımların ihmal edilip bazı kısımların yerine de atomik spektra ve iyonlaşma enerjileri gibi deneysel parametrelerin kullanıldığı yarı deneysel yöntemler geliştirilmiştir. İlk olarak geliştirilen yarı deneysel yöntemler CNDO, INDO ve NDDO' dur. Bu yöntemler molekül geometrilerini doğru hesaplayabilmiş fakat bağlanma enerjileri tam olarak hesaplayamamışlardır. Böylece bu yöntemler modifiye edilerek MNDO, AM1 ve PM3 gibi yöntemler geliştirilmiştir. Bu üç yöntem arasında PM3 temel durum tespiti ve hidrojen bağı içeren sistemlerin tarifinde MNDO ve AM1' a göre daha başarılıdır. Ancak sistemde parametrizasyon iyi yapılmadığı takdirde, genel olarak 3 yöntemde başarısızdır. Tablo 4.1'de bazı yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri gösterilmektedir.

Tablo 4.1. Bazı yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri [113].

Kısaltma	Tanım
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap. Özellikle singlet ve triplet yarılmalarda iyi sonuçlar verir.
MINDO/3	Modified INDO. Oluşum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder.
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap. NDDO yaklaşımına benzer. Özellikle oluşum ısıları ve diğer moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin Model 1 MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklikle oluşturulmuştur.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur. En son geliştirilen yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerindendir.
PM5	Parametre metodu 5. Yeni geliştirilen semi empirik yöntemdir.

İyi parametrize edildiğinde doğru sonuçlar vermesi ve hızlı olması, hesapsal çalışmaların yapılmaya başlandığı ilk zamanlarda yöntemin kabul görmesini ve çok tercih edilmesini sağlamıştır. Fakat parametrize edilmesi zor olan etkileşimleri (örneğin bağımsız etkileşimler) tespit edemedikleri için güvenilirlikleri oldukça düşüktür. Günümüzde de ileri hesaplamalar öncesinde, başlangıç geometrilerin tespitinde birçok araştırmacı tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bizim çalışmalarımızda PM3 yarı deneysel yöntemle başlangıç yapısı elde edilmiştir. Kullanımı oldukça yaygın olan bu yöntem HYPER-CHEM moleküler modelleme programında hazır olarak bulunmaktadır.

4.2.2. Ab-Initio Moleküler Orbital Teorisi

Ab-initio yöntemleri, Schrödinger denkleminde yarı deneysel yöntemlerin ihmal ettiği veya yerlerine deneysel veriler kullandığı fonksiyonları çözer ve yalnızca kuantum mekaniğinin temel yaklaşımlarını kullanırlar [114].

Diğer moleküler orbital yöntemlerine nazaran Moleküler orbital teorisi prensiplerinin hemen hemen tamamen uygulandığı ve en hassas hesapların yapılabildiği en güvenilir yöntemdir [114]. Ancak, bu yöntemi çok büyük moleküllere uygulamak mümkün değildir. Çünkü moleküldeki atom sayısı arttıkça hesapların yapılabilmesi için çok fazla bilgisayar zamanı gerekir ve hesaplar zorlaşır. Bu teoride kendi içerisinde seviyelere ayrılmıştır. Seviye arttıkça hesaplar daha hassas yapılır ve daha güvenilir hale gelir. Büyük moleküller sadece düşük seviyeli yöntemlerle çalışılabilir. Orta ve küçük boyutlu moleküller için ise yüksek seviyeli ab-initio yöntemleri ile daha doğru sonuçlar bulunabilmektedir.

4.2.2.1. Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) Metodu ve Temel Kümeler

Kuantum mekaniği prensiplerine dayanan hesapsal yöntemler HF-SCF teorisini kullanarak Schrödinger denklemini çözer ve moleküllerin enerjilerini hesaplarlar. Bu denklemin çözümü çok zor olduğundan bazı yaklaşımlar uygulanmaktadır.

Kuantum mekaniğinin temel yaklaşımlarından LCAO yaklaşımına göre moleküler orbitaller, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilmektedir. Bu sebeple hesaplamalarında temel kümeler (basis set) denilen atomik orbitalleri tanımlayan fonksiyonlar kullanılır.

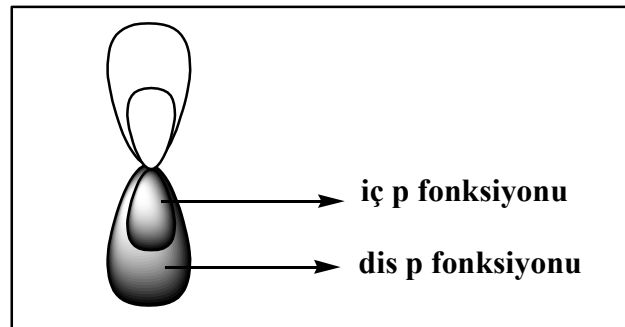
En basitinden en esneğine doğru 4 çeşit temel küme vardır.

4.2.2.1.1. Minimum Temel Küme

Bu en basit Hartree-Fock modelidir. Modelde, her atomun orbitallerine ait tüm fonksiyonlar, mümkün olan en az sayıda ama var olan bütün elektronları bulundurabilecek ve küresel simetriyi de sağlayabilecek şekilde hesaplamalara dahil edilir. Yani MO'lerin esnekliği minimum seviyededir. Örneğin STO-3G, STO-4G

4.2.2.1.2. Bölünmüş Valans (Split-Valance) Temel Kümesi

Bu çeşit temel kümelerde valans orbitalleri iç ve dış p fonksiyonları olarak alt kısımlara bölünür ve bu alt kısımlar farklı sayıda Gaussian fonksiyonları ile ifade edilirler (Şekil 4.1).

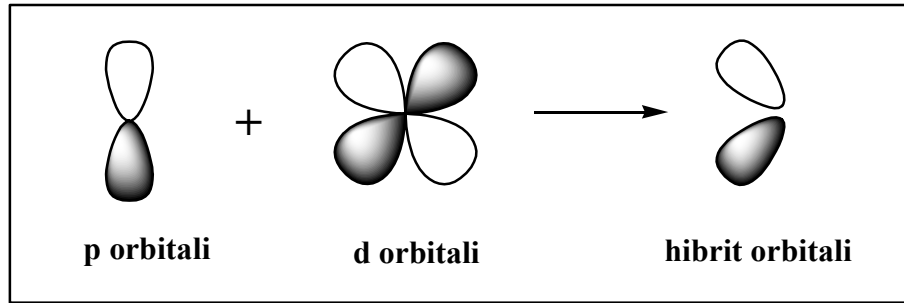


Şekil 4.1. Valens orbitallerinin fonksiyonlarına ayrılması

Burada fonksiyon sayısı temel kümeyi belirlemektedir. Örnek olarak; iç yörüngelerdeki orbitaller 4 Gaussian fonksiyonu, valans orbitalleri ise 3 iç 1 dış Gaussian fonksiyonu ile ifade edilen '4-31G' verilebilir.

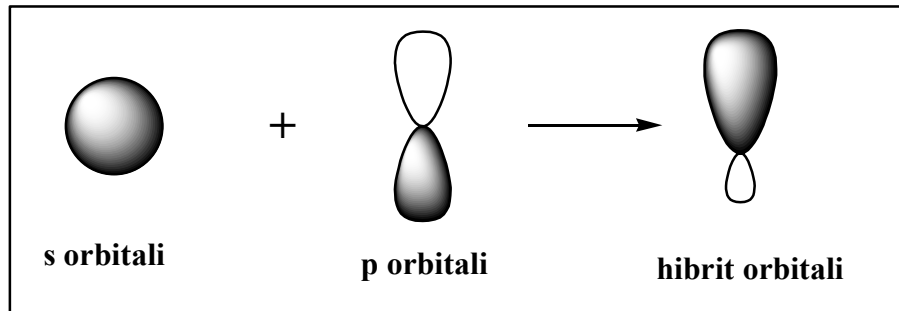
4.2.2.1.3. Polarizasyon Fonksiyonları

3-21G*, 6-31G* gibi “*” ile ifade edilen polarizasyon fonksiyonlarında, atomik orbitalleri daha esnek hesaplayabilmek için atomik orbitallerin uyarıldığı durumlarda hesaba katılır. Bu durumda farklı yönlenmelere sahip yeni hibrit orbitalleri oluşur (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. p ve d orbitallerinin oluşturduğu hibrit orbital

Hidrojene polarizasyon uygulanması durumunda ise, Şekil 4.3’de görüldüğü gibi s orbitallerine p orbitalleri karıştırılarak yeni hibrit orbitaller elde edilir ve böyle bir temel küme ikinci bir yıldız kullanılarak ifade edilir(3-21G**, 6-31G** gibi).



Şekil 4.3. s ve p orbitallerinin oluşturduğu hibrit orbital

4.2.2.1.4. Difüzyon Fonksiyonları

Anyonlar, bağ yapmamış elektron çiftleri ve uyarılmış sistemleri daha iyi tarif edebilmek için temel kümeye s ve p fonksiyonları eklenir ve 3-21+G, 6-31+G* gibi “+” simgesi ile gösterilir.

Temel kümelere birden fazla polarizasyon ve difüzyon fonksiyonu eklenebilmektedir (Örneğin; 6-31++G^{3d,2p} vb. gibi). Her eklenen fonksiyonla,

elektronların bulunma ihtimalinin olduğu farklı bölgeler hesaplamalara dahil edilmiş olur ve böylece esneklik artırılarak atomik orbitallerin daha iyi tarif edilmesi sağlanabilir. Ancak bu durumda hesaplanması gereken atomik orbitalin sayısı da artacağından, hesaplamalar bir o kadar zorlaşır. Ayrıca elektronların birbirleri ile olan etkileşimlerinin hesaplanmasında HF yöntemler yetersiz kaldığından dolayı, sadece esnek temel kümelerin kullanımı sonuçları gerçeğe yaklaştırmak yerine hatalara sebep olabilir. Bu nedenle, bilgisayar olanakları düşünülerek sistemi yeterince tanımlayan temel kümeler kullanılması uygun olacaktır.

4.2.2.2. Hartree-Fock Ötesi Yöntemler ve Elektron Korelasyonu

Bu yöntemler, HF yöntemlerin başarısız olduğu elektron-elektron etkileşimini çok daha başarılı bir şekilde hesaplayarak çok daha doğru sonuçlar vermektedir. Bunun sebebi, hesaplamaların HF yöntemlerden farklı olarak elektron korelasyonuna ait fonksiyonlarında dahil edilerek yapılmasıdır [107]. Bu yöntemlerde atomik orbitalleri tanımlayan fonksiyonlar HF temel kümelerinden alınır ve üzerine elektron korelasyonuna ait fonksiyonlar eklenir. Kullanılan temel fonksiyon ve elektron korelasyonuna ait fonksiyon sayısı arttıkça hesaplamaların hassasiyetide artar fakat bir o kadar da zorlaşır.

Elektron korelasyonu hesaplamalar iki şekilde dahil edilebilmektedir.

- 1- Varyasyon Yöntemleri: CIS, CID, CISD
- 2- Moller-Pleset Pertürbasyon Yöntemi: MP2, MP3, MP4

Bu yöntemlerden en yaygın kullanılanı MP2 yöntemidir. Bu yöntem, hesaplamalarına temel düzeyde elektron korelasyonu ekleyerek yeteri kadar doğru sonuçlar verebilir ve diğer MP yöntemlerinde yapılamayan geometri optimizasyonu da mümkündür.

Bu yöntemlerin yanı sıra, DFT yönteminde elektron korelasyonunu hesaplamalarına kendiliğinden dahil edebilir.

4.2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

4.2.3.1. Saf DFT Yöntemleri

DFT, toplam elektronik yoğunluk ile toplam elektronik enerji arasında bir ilişkinin var olduğu fikrinden yola çıkılarak ortaya çıkmış bir yöntemdir. Sistemin enerjisini elektron yoğunluğu olarak ifade eden bu yöntem, uzun zaman önce geliştirilmiştir.

DFT yöntemleri, lokal ve non-lokal düzeltilmiş yoğunluk fonksiyonelleri olarak ikiye ayrılır. Lokal fonksiyoneller, elektronik enerjiyi yalnızca elektron yoğunluğuna bağlı hesaplar, non-lokal fonksiyoneller hem elektron yoğunluğu hem de gradiente bağlı olarak hesaplar. Yani gradient ile düzeltilir.

Atomlara ait elektron yoğunluğu fonksiyonları, gerçek yoğunlukları tam olarak bilinen basit model sistemlerinin yoğunluğunu elde edebilecek şekilde uygun parametreler kullanılarak türetilir. Hesaplamalarında elektron yoğunluklarını kullanması, elektron korelasyonunu hesaplamalara kendiliğinden dahil etmesini sağlar ve bu şekilde elde edilen sonuçlar birçok durumda HF yöntemlerden çok daha iyidir [107].

4.2.3.2. Hibrit Fonksiyoneller

Son yıllarda Becke, HF ve DFT değişim terimlerinin karışımından yeni bir hibrit yöntem geliştirilmiştir. Hibrit fonksiyoneller, değişim fonksiyonellerinin HF ve non-lokal değişim terimlerinin lineer kombinasyonları olarak tanımlanır. Bu teknikle HF yöntemlerde kullanılan temel kümelerden elde edilen atomik orbitallere ait katsayılarla yoğunluk fonksiyonelleri karıştırılır ve bu şekilde çok daha hassas bir yöntem elde edilir. En yaygın kullanılan yöntemler B3LYP ve B3PW91'dir.

Hibrit DFT yöntemi, aynı temel kümeyi kullanan HF teorisi ile aynı bilgisayar zamanı gerektirirken, hesaplamalarına elektron korelasyonunu katmasıyla

HF ötesi yöntemler kadar hassas sonuçlar verebilmektedir. Günümüzde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Kuantum mekaniksel yöntemler kendi içerisinde karşılaştırıldığında, yarı deneysel yöntemlerin moleküllerin elektronik özelliklerini ve enerjilerini hesaplamada başarısız oldukları söylenebilir [115]. Ancak oldukça hızlı ve molekül geometrisini yeterince iyi tanımlayabilir oldukları için, ileri yöntemler kullanılmadan önce başlangıç yapısının elde edilmesinde kullanılmaktadırlar. Ayrıca bilgisayar olanaklarının sınırlı olduğu veya çalışılan molekülün fazla sayıda atom içerdiği durumlarda da, elde edilen sonuçların gerçeklikten saptığı bilindiği halde halen yaygın olarak kullanılırlar.

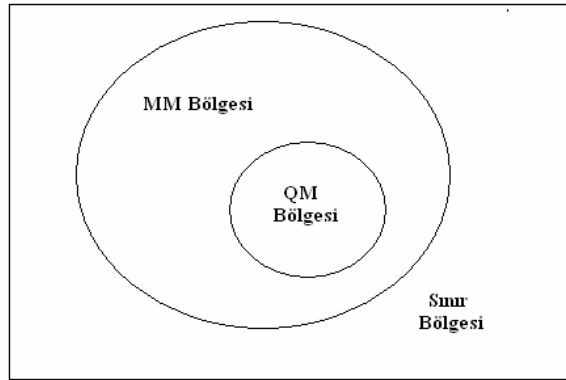
Elektronik ve yapısal özelliklerin hesaplanmasında en basit HF yöntemi bile, en ileri semi-empirik yöntemler olan PM3 ve AM1'dan daha hassas sonuçlar verebilir. Daha esnek temel kümeler kullanmak HF yöntemlerin moleküler orbitalleri daha iyi ifade etmesini sağlar. Fakat elektron korelasyonu eklemeyen temel kümenin esnekliğini arttırmak sonuçlarda hatalara sebep olabilir. MP2 gibi hesaplamalarına elektron korelasyonunu dahil eden HF ötesi yöntemler oldukça güvenilir sonuçlar ortaya koymaktadır. Hesaplama zamanı oldukça fazla olduğundan dolayı bu yöntemin uygulanabilmesi sistemde atom sayısının oldukça az olmasıyla mümkündür.

Elektron korelasyonu hesaplayabilen bir diğer yöntem olan hibrit DFT, aynı temel kümeyi kullanan HF yöntemler kadar kısa sürede, MP2 kadar hassas ve güvenilir sonuçlar verebilmektedir. MP2'den çok daha kısa sürede hesaplama yapabilmesi ve birçok durumda benzer sonuçlar vermesi DFT'nin günümüzün en yaygın yöntemi olmasını sağlamıştır.

Her yöntemin kendine göre yeterlilik ve eksiklikleri bulunduğundan, tüm sistemler için genel olarak iyi bir yöntemden bahsedilememektedir. Önemli olan yapılan çalışma için aranan özelliği yeterince hassas hesaplayabilen en uygun yöntemi belirleyebilmektir. Uygun yöntem arayışı farklı yöntemlerin avantajlarının bir araya getirildiği hibrit yöntemlerin doğmasına neden olmuştur.

4.3. Hibrit Yöntemler (QM/MM)

Hesapsal çalışmalarda gerçek sistemin çok büyük olduğu durumlarda bilgisayar zamanından tasarruf edebilmek için yapılabilecek ilk şey sistemi en iyi tanımlayan model sistemi kullanmaktır. Ancak, model sistem kullanılması ile bu kısım haricindeki sistemin geri kalanının incelenen özelliğe etkisi tamamen ihmal edilmiş olur. QM/MM yöntemi özellikle enzimler gibi çok sayıda atomun sistem için önemli olduğu durumlarda kullanışlıdır. Bu yöntem ile iki temel yöntemin avantajları birleştirilmiş olur. Moleküler mekanik çok büyük molekülleri hızlı bir şekilde modelleyebilir, kuantum mekaniği ise bir çok elektronik özelliği ve model kimyasal reaksiyonları modelleyebilir. Bu iki yöntem çok büyük sistemlerde aynı hesaplamada birleştirebilir. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi molekülün büyük bir kısmı moleküler mekanik, küçük bir kısmı ise kuantum mekanikle hesaplanır. Böylece çok büyük sistemler kısa zamanda modellenebilir. Kuantum mekanik yöntemin kullanıldığı bölge genelde reaksiyonun meydana geldiği veya molekülün elektronik özelliklerini en fazla etkileyen bölgedir. Geri kalan kısım ise molekülün reaksiyona girmeyen çevre kısmı veya çözücü fazı olabilir. Yaygın olarak DFT ve moleküler mekanik yöntemler birlikte kullanılır [116].



Şekil 4.4. Büyük Moleküllerde QM/MM Seviyelerinin Ayrılması

4.4. Diğer Hesaplama Yöntemleri

İyonizasyon potansiyeli (IP), gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Aşağıdaki formülle ifade edilmektedir.

$$IP = E(N-1) - E(N) = -E_{\text{HOMO}}(N)$$

Burada $E(N)$ sistemin toplam enerjisi, $E(N-1)$ sistemden 1 elektron uzaklaştırıldığı zamanki enerji olarak ifade edilmektedir. $-E_{\text{HOMO}}(N)$ ise sistem nötr halde iken ki en yüksek dolu orbital enerjisidir [117].

Elektron affinitesi (EA), gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır. Elektron affinitesi ;

$$EA = E(N) - E(N+1) = -E_{\text{HOMO}}(N+1)$$

şeklinde ifade edilmektedir. $E(N)$ sistemin toplam enerjisi, $E(N+1)$ sisteme bir elektron eklendiği zamanki enerjisidir. $-E_{\text{HOMO}}(N+1)$ ise sistem -1 yüklü iken ki en yüksek dolu orbital enerjisidir [117].

Elektronegativite (χ), moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade etmektedir. Bu değer IP ve EA'nın toplamının yarısıdır [118].

$$\chi = (IP + EA) / 2$$

Kimyasal sertlik (η) ise, molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir [118].

$$\eta = (IP - EA) / 2$$

Dipol moment, polar kovalent bağların polaritesinin bir ölçüsüdür. Ayrıca bir sistemin çift kutuplu davranıp davranmadığının bir göstergesidir.

$$\text{Dipol moment} = (\text{yük}) \times (\text{uzaklık})$$

Mulliken yükleri, mulliken popülasyon analizleri yapılarak bulunmaktadır. Kısmi atom yüklerinin hesaplanmasıyla mulliken yükleri elde edilir. Bu metod atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile moleküler orbitallerin elde edilmesi yöntemine dayanır [118].

NBO analizleri, hiperkonjugasyonla bağlar arasında gerçekleşen elektron transferlerini gösterir. En iyi Lewis yapısındaki lokalize orbitaller güçlü etkileşebilirler. Bağ orbitalleri ya da ortaklanmamış elektron çifti verici (donor) olarak davranırlar. Boş ya da dolu bağ orbitalleri, karşı bağ orbitalleri veya ortaklanmamış elektron çiftleri ise alıcı (akseptör) olarak davranırlar. Bu etkileşimler bağı kuvvetlendirir ya da zayıflatır. Örneğin; bir orbitaldeki elektron çifti(donor) ile karşı bağ alıcı orbitali arasındaki etkileşme, karşı bağ orbitalini ilgilendiren bağı zayıflatır. Tersi ise bağ orbitalinin alıcı olarak davrandığı durumda bağ kuvvetlenir [120].

Osilatör kuvvet (f), geçişin kuvvetliliğinin bir göstergesidir. Osilatör kuvvet ne kadar büyük ise geçiş olasılığı o kadar yüksektir.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında bazı çinko ftalosiyanın moleküllerinin temel ve uyarılmış haldeki fizikokimyasal ve fotofiziksel özellikleri ile elektronik spektrumlarının, kuantum kimyasal yöntemler kullanılarak hesaplaması yapılmıştır. Ftalosiyanın temel ve uyarılmış haldeki fotofiziksel, fizikokimyasal, elektronik ve geometrik özelliklerine süstitüe grubun ve süstitüsyon tipinin (okta veya tetra) etkileri, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) ve Zamana Bağımlı Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (TDDFT) ile yarı deneysel (semi-empirical) PM3 yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Çinko ftalosiyaninlere kükürt atomu üzerinden poliokso zincirinin eklenmesiyle ftalosiyanın halkasındaki π elektronları dağılımında, süstitüe olmamış ftalosiyanın halkasına göre farklılıklar olmaktadır. Poliokso zincirinde bulunan oksijenler ile kükürt atomlarının elektronegativitesinden dolayı, çinkonun elektronları halkadaki π bağları aracılığıyla molekülün elektronegatif kısmına doğru çekilmektedir. Pc halkasının değişen π elektron delokalizasyonu Pc molekülünün geometrik ve elektronik durumunda bir takım değişikliklere yol açmaktadır. Ayrıca Pc halkasına bağlı olan süstitüe grupların okta veya tetra olması ve tek dallı veya dallanmış olması yine değişikliklere sebebiyet vermektedir.

5.1. Moleküler Geometri Analizleri

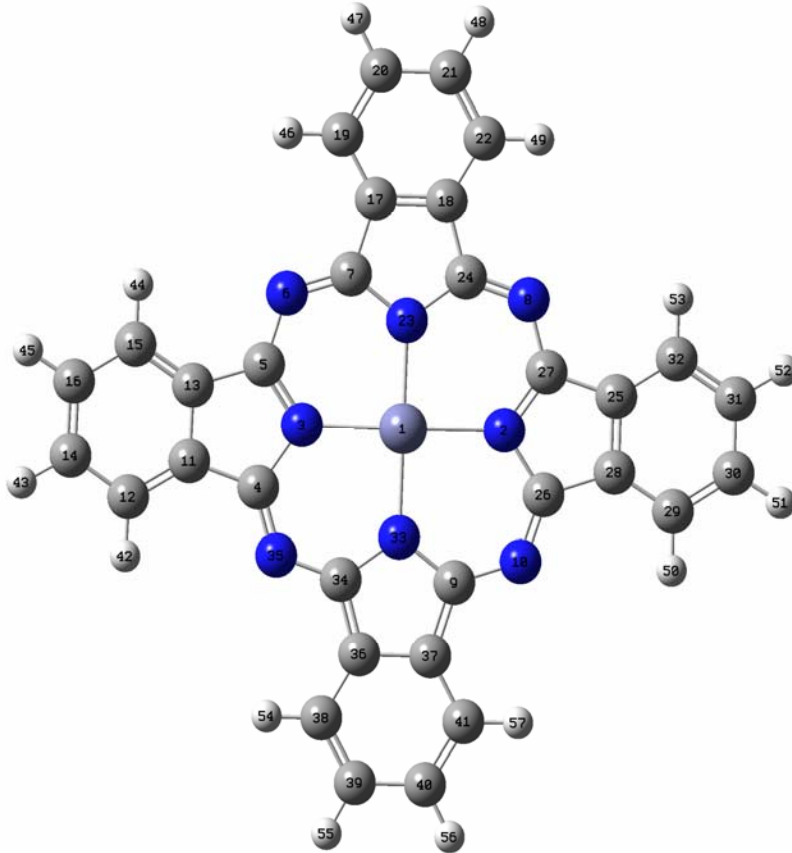
Hesaplamaları yapılan moleküllerin öncelikle minimum enerjili en kararlı haldeki geometrik yapılarının elde edilmesi gerekir. Bu amaçla, moleküllerin gaz fazında (vakumda) geometri optimizasyonları yapılmıştır. İlk olarak HyperChem'de başlangıç yapıları çizilmiş moleküllerin sırasıyla moleküler mekanik MM+, yarı-deneysel PM3 metodları kullanılarak geometrik optimizasyonları yapılmıştır.

Elde edilen başlangıç yapıları son olarak gaz fazında (vakumda) ADF(Amsterdam Density Functional) paket programı içerisinde yer alan ve bir DFT fonksiyoneli olan LDA (local density approximation) yerel yoğunluk yaklaşımı yöntemi kullanılarak tekrar geometrik optimizasyonları yapılmıştır[121]. Literatürde DFT/LDA yaklaşımı ile çok sayıda farklı yapının temel hal hesaplamalarında, deneysel sonuçlarla uyumlu sonuçlar elde edildiği görülmüştür [122-123]. Temel set olarak DZ (double zeta) kullanılmıştır. Hesaplamalar

esnasında Zn için 3p, C,N,O için 1s, S için 2p orbitallerindeki elektronlar dondurulmuştur. DZ seti büyük moleküllerin geometri optimizasyonlarında güvenilir sonuçlar vermektedir.

Temel hal için gaz fazında yapılan geometri optimizasyon sonuçlarından elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Çalışmalarını yaptığımız moleküllerin tek (single) kristallerine ait X ışını kırınımı ölçümleri yapılmadığından, bu karşılaştırmalarda çinkolu ftalosiyanın bileşikler, çinko ftalosiyanın (ZnPc) halkası ile karşılaştırılmıştır. Burada ki amaç, hem optimize ettiğimiz yapıların deneysel yolla sentezlenen yapılarla uyumlu olup olmadığını teyit etmek, hem de yan grubun bağlanmasıyla, yapıdaki bağ uzunluğu ve bağ açıları değerlerindeki değişikliği görüp yorumlayabilmektir.

Tablo 5.1-5.9'da süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın halkasına ait deneysel değer [124] ve 1-3 moleküllerine ait LDA fonksiyoneli ile DZ temel seti kullanılarak yapılan optimizasyon sonucu elde edilen bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir. Tablo 5.1-5.9 içerisindeki numaralandırmalar Şekil 5.1'e göre yapılmıştır.



Şekil 5.1. Metalli ftalosiyanın atomlarının numaralanışı.

Tablo 5.1. Bileşik 1'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Bağ Uzunluğu (Å)				Bağ Açısı (Derece)			
	Hesaplanan (1)	Hesaplanan ZnPc	Deneyisel ZnPc[124]		Hesaplanan (1)	Hesaplanan ZnPc	Deneyisel ZnPc[124]
Zn1-N2	1.999	1.993	1.980	Zn1-N2-C27	124.8	125.3	124.5
N2-C27	1.378	1.379	1.369	N2-C27-C25	108.5	108.4	108.9
C27-C25	1.441	1.448	1.461	C27-C25-C32	131.0	131.7	132.1
C25-C32	1.383	1.384	1.393	C25-C32-C31	118.3	117.6	117.3
C32-C31	1.387	1.395	1.391	C32-C31-C30	120.5	121.1	121.3
C31-C30	1.414	1.404	1.393	C31-C30-C29	120.8	121.1	121.3
C30-C29	1.398	1.395	1.391	C30-C29-C28	118.0	117.6	117.3
C29-C28	1.385	1.384	1.393	C29-C28-C26	132.6	131.7	125.4
C28-C26	1.457	1.448	1.372	C28-C26-N10	125.5	124.7	127.8
C26-N10	1.324	1.327	1.333				

Tablo 5.2. Bileşik 2- C_{4h} 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Bağ Uzunluğu (Å)				Bağ Açısı (Derece)			
	Hesaplanan (2- C_{4h})	Hesaplanan ZnPc	Deneyisel ZnPc[124]		Hesaplanan (2- C_{4h})	Hesaplanan ZnPc	Deneyisel ZnPc[124]
Zn1-N2	1.994	1.993	1.980	Zn1-N2-C27	125.3	125.3	124.5
N2-C27	1.379	1.379	1.369	N2-C27-C25	108.3	108.4	108.9
C27-C25	1.453	1.448	1.461	C27-C25-C32	131.6	131.7	132.1
C25-C32	1.386	1.384	1.393	C25-C32-C31	117.3	117.6	117.3
C32-C31	1.393	1.395	1.391	C32-C31-C30	121.0	121.1	121.3
C31-C30	1.408	1.404	1.393	C31-C30-C29	121.2	121.1	121.3
C30-C29	1.384	1.395	1.391	C30-C29-C28	118.0	117.6	117.3
C29-C28	1.386	1.384	1.393	C29-C28-C26	131.9	131.7	125.4
C28-C26	1.442	1.448	1.372	C28-C26-N10	124.6	124.7	127.8
C26-N10	1.327	1.3	1.333				

Tablo 5.3. Bileşik 2- D_{2h} 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Bağ Uzunluğu (Å)				Bağ Açısı (Derece)			
	Hesaplanan (2- D_{2h})	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]		Hesaplanan (2- D_{2h})	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]
Zn1-N2	1.995	1.993	1.980	Zn1-N2-C27	125.9	125.3	124.5
N2-C27	1.378	1.379	1.369	N2-C27-C25	108.4	108.4	108.9
C27-C25	1.455	1.448	1.461	C27-C25-C32	132.3	131.7	132.1
C25-C32	1.387	1.384	1.393	C25-C32-C31	117.2	117.6	117.3
C32-C31	1.394	1.395	1.391	C32-C31-C30	121.5	121.1	121.3
C31-C30	1.407	1.404	1.393	C31-C30-C29	120.9	121.1	121.3
C30-C29	1.383	1.395	1.391	C30-C29-C28	117.8	117.6	117.3
C29-C28	1.385	1.384	1.393	C29-C28-C26	131.2	131.7	125.4
C28-C26	1.438	1.448	1.372	C28-C26-N10	124.2	124.7	127.8
C26-N10	1.324	1.327	1.333				

Tablo 5.4. Bileşik 2- C_{2v} 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Bağ Uzunluğu (Å)				Bağ Açısı (Derece)			
	Hesaplanan (2- C_{2v})	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]		Hesaplanan (2- C_{2v})	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]
Zn1-N2	1.997	1.993	1.980	Zn1-N2-C27	125.9	125.3	124.5
N2-C27	1.382	1.379	1.369	N2-C27-C25	108.3	108.4	108.9
C27-C25	1.457	1.448	1.461	C27-C25-C32	132.5	131.7	132.1
C25-C32	1.389	1.384	1.393	C25-C32-C31	117.2	117.6	117.3
C32-C31	1.395	1.395	1.391	C32-C31-C30	121.5	121.1	121.3
C31-C30	1.407	1.404	1.393	C31-C30-C29	120.9	121.1	121.3
C30-C29	1.383	1.395	1.391	C30-C29-C28	117.8	117.6	117.3
C29-C28	1.385	1.384	1.393	C29-C28-C26	131.0	131.7	125.4
C28-C26	1.438	1.448	1.372	C28-C26-N10	124.1	124.7	127.8
C26-N10	1.328	1.327	1.333				

Tablo 5.5. Bileşik 2- C_s 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Bağ Uzunluğu (Å)				Bağ Açısı (Derece)			
	Hesaplanan (2- C_s)	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]		Hesaplanan (2- C_s)	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]
Zn1-N2	1.993	1.993	1.980	Zn1-N2-C27	125.7	125.3	124.5
N2-C27	1.379	1.379	1.369	N2-C27-C25	108.2	108.4	108.9
C27-C25	1.455	1.448	1.461	C27-C25-C32	131.8	131.7	132.1
C25-C32	1.387	1.384	1.393	C25-C32-C31	117.3	117.6	117.3
C32-C31	1.394	1.395	1.391	C32-C31-C30	121.1	121.1	121.3
C31-C30	1.407	1.404	1.393	C31-C30-C29	121.1	121.1	121.3
C30-C29	1.385	1.395	1.391	C30-C29-C28	118.0	117.6	117.3
C29-C28	1.385	1.384	1.393	C29-C28-C26	131.7	131.7	125.4
C28-C26	1.442	1.448	1.372	C28-C26-N10	124.5	124.7	127.8
C26-N10	1.326	1.327	1.333				

Tablo 5.6. Bileşik 3- C_{4h} 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Bağ Uzunluğu (Å)				Bağ Açısı (Derece)			
	Hesaplanan (3- C_{4h})	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]		Hesaplanan (3- C_{4h})	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]
Zn1-N2	1.991	1.993	1.980	Zn1-N2-C27	125.1	125.3	124.5
N2-C27	1.379	1.379	1.369	N2-C27-C25	108.1	108.4	108.9
C27-C25	1.451	1.448	1.461	C27-C25-C32	131.2	131.7	132.1
C25-C32	1.378	1.384	1.393	C25-C32-C31	117.6	117.6	117.3
C32-C31	1.397	1.395	1.391	C32-C31-C30	120.9	121.1	121.3
C31-C30	1.399	1.404	1.393	C31-C30-C29	121.0	121.1	121.3
C30-C29	1.392	1.395	1.391	C30-C29-C28	118.3	117.6	117.3
C29-C28	1.383	1.384	1.393	C29-C28-C26	132.5	131.7	125.4
C28-C26	1.444	1.448	1.372	C28-C26-N10	124.9	124.7	127.8
C26-N10	1.328	1.327	1.333				

Tablo 5.7. Bileşik 3- D_{2h} 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunluğu (Å)				Bağ Açısı (Derece)			
	Hesaplanan (3- D_{2h})	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]		Hesaplanan (3- D_{2h})	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]
Zn1-N2	2.003	1.993	1.980	Zn1-N2-C27	124.9	125.3	124.5
N2-C27	1.375	1.379	1.369	N2-C27-C25	108.5	108.4	108.9
C27-C25	1.448	1.448	1.461	C27-C25-C32	131.0	131.7	132.1
C25-C32	1.379	1.384	1.393	C25-C32-C31	117.5	117.6	117.3
C32-C31	1.396	1.395	1.391	C32-C31-C30	121.1	121.1	121.3
C31-C30	1.401	1.404	1.393	C31-C30-C29	120.7	121.1	121.3
C30-C29	1.394	1.395	1.391	C30-C29-C28	118.4	117.6	117.3
C29-C28	1.386	1.384	1.393	C29-C28-C26	133.0	131.7	125.4
C28-C26	1.449	1.448	1.372	C28-C26-N10	125.4	124.7	127.8
C26-N10	1.326	1.327	1.333				

Tablo 5.8. Bileşik 3- C_{2v} 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunluğu (Å)				Bağ Açısı (Derece)			
	Hesaplanan (3- C_{2v})	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]		Hesaplanan (3- C_{2v})	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]
Zn1-N2	1.996	1.993	1.980	Zn1-N2-C27	124.7	125.3	124.5
N2-C27	1.378	1.379	1.369	N2-C27-C25	108.2	108.4	108.9
C27-C25	1.450	1.448	1.461	C27-C25-C32	130.9	131.7	132.1
C25-C32	1.377	1.384	1.393	C25-C32-C31	117.7	117.6	117.3
C32-C31	1.395	1.395	1.391	C32-C31-C30	120.9	121.1	121.3
C31-C30	1.403	1.404	1.393	C31-C30-C29	120.7	121.1	121.3
C30-C29	1.393	1.395	1.391	C30-C29-C28	118.5	117.6	117.3
C29-C28	1.384	1.384	1.393	C29-C28-C26	132.8	131.7	125.4
C28-C26	1.448	1.448	1.372	C28-C26-N10	125.1	124.7	127.8
C26-N10	1.325	1.327	1.333				

Tablo 5.9. Bileşik 3- C_s 'e ait optimizasyon ve deney sonucunda elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.

	Bağ Uzunluğu (Å)			Bağ Açısı (Derece)			
	Hesaplanan (3- C_s)	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]		Hesaplanan (3- C_s)	Hesaplanan ZnPc	Deneysel ZnPc[124]
Zn1-N2	2.005	1.993	1.980	Zn1-N2-C27	126.3	125.3	124.5
N2-C27	1.368	1.379	1.369	N2-C27-C25	109.4	108.4	108.9
C27-C25	1.456	1.448	1.461	C27-C25-C32	133.6	131.7	132.1
C25-C32	1.377	1.384	1.393	C25-C32-C31	119.6	117.6	117.3
C32-C31	1.368	1.395	1.391	C32-C31-C30	119.0	121.1	121.3
C31-C30	1.381	1.404	1.393	C31-C30-C29	123.2	121.1	121.3
C30-C29	1.386	1.395	1.391	C30-C29-C28	115.8	117.6	117.3
C29-C28	1.346	1.384	1.393	C29-C28-C26	128.9	131.7	125.4
C28-C26	1.458	1.448	1.372	C28-C26-N10	128.3	124.7	127.8
C26-N10	1.339	1.327	1.333				

Hesaplamaları yapılan bileşiklerin (1-3) geometrik parametrelere ait hesaplama sonuçları, sadece çinko ftalosiyanınin deneysel ve teorik değerleri ile karşılaştırılmıştır. Çinko ile pirol azotu arasındaki (Zn1-N2) bağlarda, halkadaki elektron dağılımındaki değişmeden dolayı uzama gerçekleşmiştir. Bu uzama hem okta, hem de tetra süstitüe bileşiklerde genel olarak gözlenmiştir (Tablo 5.1-5.9). Pirol halkasındaki (N2-C27) azot-karbon bağı hemen hemen tüm bileşiklerde aynı kalmıştır. Yine pirol halkasındaki (C27-C25) karbon-karbon bağı ise substitüsyonun etkisiyle kısalmıştır. Fakat en fazla kısalma 1 nolu bileşikte olmuştur. Bu durum okta süstitüsyon ile açıklanabilmektedir.

Genel olarak bağ açısı değerlerine baktığımızda, deneysel ve teorik değerlerin uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Tablo'lardan görüldüğü gibi hesaplanan bağ açıları deneysel değerlerden 1 veya 2 derece değişmiştir.

Hesaplamalar sonucunda elde edilen geometrik parametreler deneysel verilerle uyum içerisindedir. Bu da göstermektedir ki, yaptığımız geometrik optimizasyonlar sonucunda elde ettiğimiz yapılar güvenilirdir ve bir sonraki basamaktaki hesaplamalar için güvenle kullanılabilirler.

5.2. Fizikokimyasal Özellikler

ADF'de gaz fazında DFT/LDA fonksiyoneli ve DZ temel seti kullanılarak optimize edilen yapılar üzerinden, yine aynı fonksiyonel ve temel set kullanılarak (-1) yüklü optimizasyonlar yapılmıştır.

ADF'den alınan nötr ve (-1) yüklü yapıların, HyperChem paket programı üzerinde tek nokta (single point) hesaplamaları yapılarak HOMO, LUMO enerjileri, elektronegativitesi (χ), iyonizasyon potansiyeli (IP), elektron ilgisi (EA), kimyasal sertliği (η), dipol momentini (D) ve toplam enerjisi (E_{Top}) bulunmuştur.

Öncelikle ADF'de nötr halde optimize olmuş yapı HyperChem'de semi-empirical PM3 yöntemiyle tek nokta (single point) hesaplaması yapılmış ve HOMO değeri alınarak IP değeri bulunmuştur. Sonrasında (-1) yüklü optimize olmuş yapının aynı yöntemle HOMO değeri

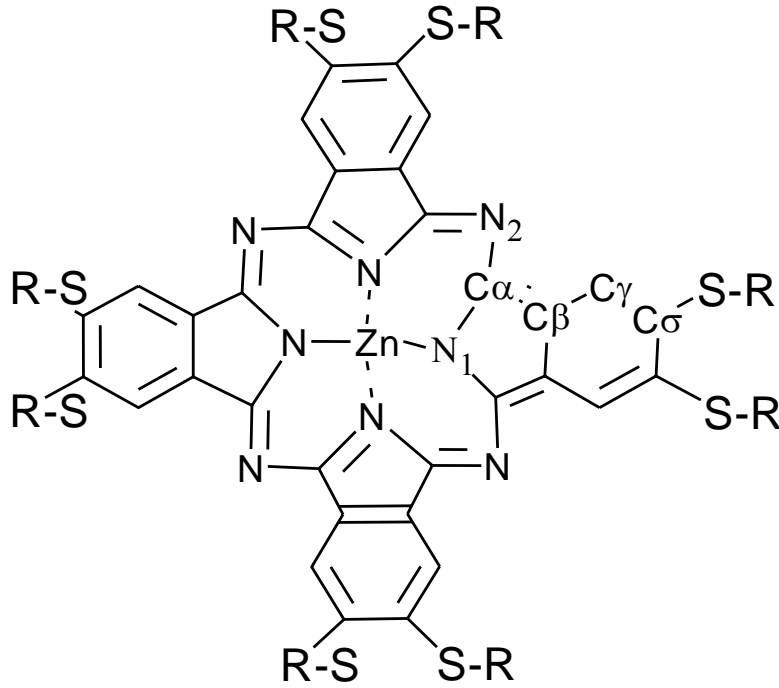
kullanılarak EA bulunmuştur. $(IP + EA) / 2$ değeri bize elektronegativiteyi, $(IP-EA) / 2$ değeri ise kimyasal sertliği vermektedir. Diğer parametreler ise bize program üzerinde doğrudan hesaplanmaktadır.

Tablo 5.10. Bileşiklere ait fizikokimyasal özellikler

	IP İyonizasyon Potansiyeli	EA Elektron İlgisi	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO BOŞLUK		χ Elektronegativite	η Kimyasal Sertlik	D Dipol Moment	E _{Top} Toplam Enerji (kcal/mol)
					(eV)	(kcal/mol)				
1	7.6647	4.6751	-7.6647	-2.8484	4.8163	111.06	6.1699	1.4948	5.722	-513162
2 (C_{4h})	7.4716	4.2493	-7.4716	-2.6371	4.8345	111.48	5.8604	1.6111	4.349	-318374
2 (D_{2h})	7.4552	4.3156	-7.4552	-2.6449	4.8103	110.93	5.8854	1.5698	3.049	-318372
2 (C_{2v})	7.4691	4.1834	-7.4691	-2.6347	4.8344	111.48	5.8262	1.6428	1.019	-318374
2 (C_s)	7.4512	4.4268	-7.4512	-2.6378	4.8134	110.99	5.939	1.5122	3.001	-318375
3 (C_{4h})	7.2652	4.0351	-7.2652	-2.4509	4.8143	111.02	5.6501	1.6150	1.079	-509807
3 (D_{2h})	7.2866	4.3030	-7.2866	-2.4886	4.7980	110.6	5.7948	1.4918	0.561	-509813
3 (C_{2v})	7.2841	4.1165	-7.2841	-2.4593	4.8248	111.26	5.7003	1.5838	2.238	-509812
3 (C_s)	7.2256	4.0439	-7.2256	-2.4955	4.7301	109.08	5.6347	1.5908	1.721	-509564

5.3. Moleküler Orbital Analizleri

Moleküler orbital analizleri elektronik geçişlerin içeriğini anlamak adına oldukça önemlidir. Bu nedenle HyperChem’de başlangıç yapıları oluşturulmuş olan ve ADF’de gaz fazında DFT/LDA fonksiyoneli DZ temel seti kullanılarak optimizasyonu yapılan yapılar, bir üst temel set olan TZP (Triple- ζ Polarisation) fonksiyoneli kullanılarak çözücü içerisinde optimize edilmiştir. Burada da yine gaz fazında olduğu gibi hesaplamalar esnasında Zn için 2p; C,N,O için 1s; S için 2p orbitallerindeki elektronlar dondurulmuştur. Tüm bileşikler (1-3) DMSO (dimetil sülfoksit) içerisinde çözüldüğü ve deneysel değerler DMSO içerisinde alındığından dolayı, çözücü olarak DMSO seçilmiştir. Son aşamada ise moleküller bir DFT fonksiyoneli olan OPBE (OPTX exchange with Perdew-Burke-Ernzerhof correlation) ile yine TZP temel seti kullanılarak DMSO içerisinde uyarılmışlardır. Bu esnada Zn için 2p; C,N,O için 1s; S için 2p orbitallerindeki elektronlar dondurulmuştur. Bu işlemler sonrasında Zn, N₁, C _{α} , C _{β} , N₂, C _{γ} , C _{σ} , S atomlarının HOMO , LUMO ve LUMO+1’e olan katkıları ve HOMO , LUMO, LUMO+1 enerjileri,HOMO-LUMO ve HOMO-LUMO+1 boşlukları incelenmiştir. 1-3 nolu bileşiklere ait analizler Tablo 5.11 ve 5.12 de görülmektedir.



Şekil 5.2. Çinko Ftalosiyanın

Tablo 5.11. 1 ve 2 nolu bileşikler için moleküler orbital analizleri

MOs	E(eV)	Zn	N ₁	C _α	C _β	N ₂	C _γ	C _σ	S
$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.279$		1						$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}+1} = 1.280$	
HOMO	-4.755	-	-	26.63	-	-	13.15	-	14.84
LUMO	-3.476	-	9.80	32.57	9.71	10.61	2.63	6.51	2.41
LUMO+1	-3.475	-	8.93	32.02	9.19	13.66	2.68	6.31	1.30
$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.327$		2 (C_{4h})						$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}+1} = 1.330$	
HOMO	-4.729	-	-	42.27	-	-	14.02	5.19	15.77
LUMO	-3.402	-	8.06	32.97	7.53	16.28	2.39	5.50	-
LUMO+1	-3.399	-	7.98	35.96	8.58	16.38	2.42	5.56	-
$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.292$		2 (D_{2h})						$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}+1} = 1.348$	
HOMO	-4.728	-	-	37.09	-	-	17.00	6.43	16.19
LUMO	-3.436	-	10.89	29.27	7.84	15.32	5.23	6.86	-
LUMO+1	-3.380	-	8.65	31.43	9.07	15.25	2.29	7.42	3.31
$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.308$		2 (C_{2v})						$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}+1} = 1.308$	
HOMO	-4.732	-	-	37.59	-	-	17.25	6.36	16.03
LUMO	-3.424	-	9.92	32.68	10.21	15.41	2.76	7.34	1.01
LUMO+1	-3.392	-	9.55	32.92	9.64	15.31	2.95	7.19	2.48
$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.302$		2 (C_s)						$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}+1} = 1.333$	
HOMO	-4.711	-	-	37.34	-	-	17.19	6.30	14.65
LUMO	-3.409	-	10.29	31.75	9.78	14.80	4.07	6.63	-
LUMO+1	-3.378	-	7.54	33.05	9.36	14.64	2.68	6.87	1.19

Tablo 5.12. 3 nolu bileşik için moleküler orbital analizi

MOs	E(eV)	Zn	N ₁	C _α	C _β	N ₂	C _γ	C _σ	S	
$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.288$		3 (C_{4h})					$\Delta_{\text{HOMO-LUMO+1}} = 1.300$			
HOMO	-4.612	-	-	53.77	-	-	18.88	6.48	18.04	
LUMO	-3.324	-	8.85	34.62	10.85	15.91	3.65	8.48	-	
LUMO+1	-3.312	-	8.80	34.94	9.89	15.76	3.73	8.58	-	
$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.265$		3 (D_{2h})					$\Delta_{\text{HOMO-LUMO+1}} = 1.330$			
HOMO	-4.648	-	-	32.77	-	-	16.18	5.76	17.26	
LUMO	-3.383	-	10.08	31.90	6.97	15.02	5.09	6.07	-	
LUMO+1	-3.318	-	8.13	29.96	8.04	14.68	1.11	6.81	1.29	
$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.291$		3 (C_{2v})					$\Delta_{\text{HOMO-LUMO+1}} = 1.305$			
HOMO	-4.848	-	-	41.64	-	-	19.65	6.81	18.07	
LUMO	-3.557	-	10.67	35.98	10.58	17.07	4.22	7.84	1.25	
LUMO+1	-3.543	-	10.55	36.38	10.45	17.05	4.60	7.69	2.52	
$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.271$		3 (C_s)					$\Delta_{\text{HOMO-LUMO+1}} = 1.305$			
HOMO	-4.821	-	-	40.88	-	-	20.75	7.03	19.39	
LUMO	-3.550	-	10.45	37.3	11.71	15.32	4.06	9.59	1.67	
LUMO+1	-3.516	-	8.82	36.96	11.49	15.22	2.73	7.65	3.32	

Moleküler orbital analizlerinden HOMO, LUMO ve LUMO +1'e en fazla katkı C_{α} halkasındaki C_{α} atomundan sağlanmaktadır. Şekil 5.2'den görüldüğü gibi, C_{α} atomu merkezdeki metal atomuna en yakın karbon atomudur ve karbon atomu azot atomuna göre daha elektropozitif olduğundan dolayı uyarılmanın daha çok C_{α} atomundan katkılanması doğaldır.

1 nolu bileşik okta-substitüsyonu yaptığından dolayı, süstitüe gruplarda yer alan oksijenlerin elektronegativitesinden dolayı halkanın elektron dağılımı değişmektedir. Bu değişimde halkadaki atomların HOMO, LUMO ve LUMO+1'e olan katkılarını etkilemektedir. Ayrıca okta süstitüsyonu C_{σ} 'nin HOMO'ya olan katkısını da yok etmektedir. Bunun sebebi, C_{σ} 'nin süstitüent gruba en yakın karbon atomu olduğundan ve okta bağlanmada daha çok elektron çekildiğinden dolayı C_{σ} 'nin elektron yoğunluğu C_{α} 'ya göre daha fazladır. HOMO'yu daha çok elektropozitif atomlar oluşturmaktadır. **2** ve **3**'ün bütün izomerlerinde tetra- süstitüsyonunda C_{σ} 'nin HOMO'ya katkısı mevcuttur.

İzomerlerin konformasyonel yapıları, atomların moleküler orbitallere olan katkılarını da değiştirdiğini görmekteyiz. Örneğin **2** ve **3** bileşiklerinde gördüğümüz gibi HOMO'ya en fazla katkı C_{α} ile C_{4h} izomerisinden gelmektedir. C_{4h} izomerisi konformasyonel açıdan bakıldığında süstitüe grupların birbirinden en uzak şekilde yer aldığı, sterik açıdan en rahat olduğu yapıdır. Hem **2** nolu hem de **3** nolu bileşikte sırasıyla C_{4h} izomerindeki C_{α} atomunun % katkısı 42.27 ve 53.77'dir. Diğer bir ilginç nokta ise, hem **2** hem de **3** nolu bileşiklerin C_{4h} izomerisinin kükürt atomunun LUMO+1'e olan katkısı mevcut değildir.

Süstitüe grupların birbirine daha yakın olduğu, dolayısıyla sterik itmelerin en fazla bulunduğu izomer olan D_{2h} 'da, HOMO'ya C_{α} atomunun katkısı hem **2** hem de **3** nolu bileşiklerde diğer izomerlerine göre en düşüktür. C_{α} atomunun LUMO+1'e olan katkısı D_{2h} izomerlerinde en düşüktür. Ayrıca kükürt atomunun C_{4h} , D_{2h} ve C_s izomerlerinde LUMO'ya katkısı bulunmamaktadır.

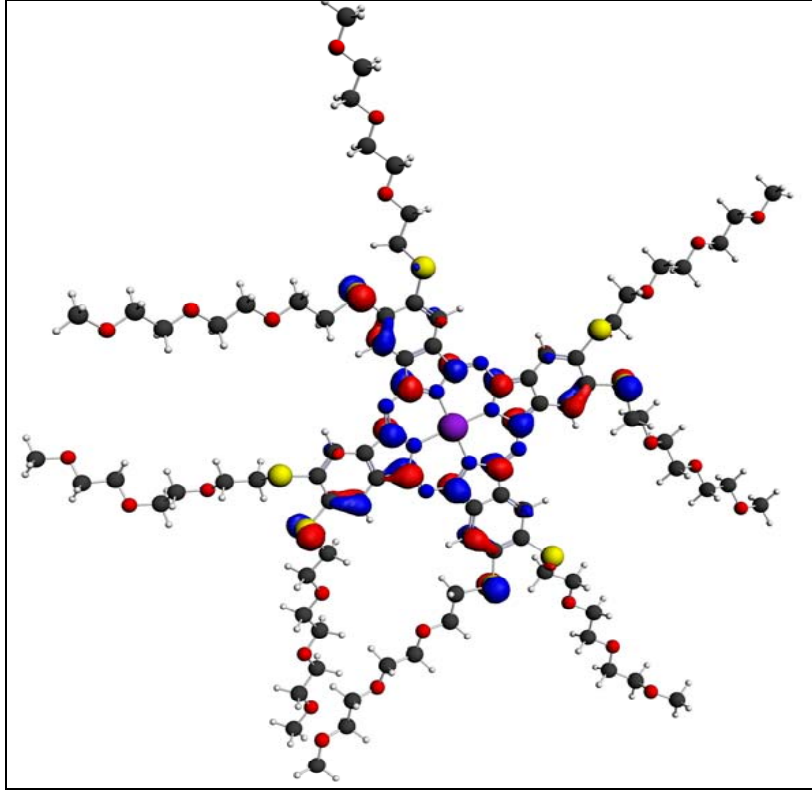
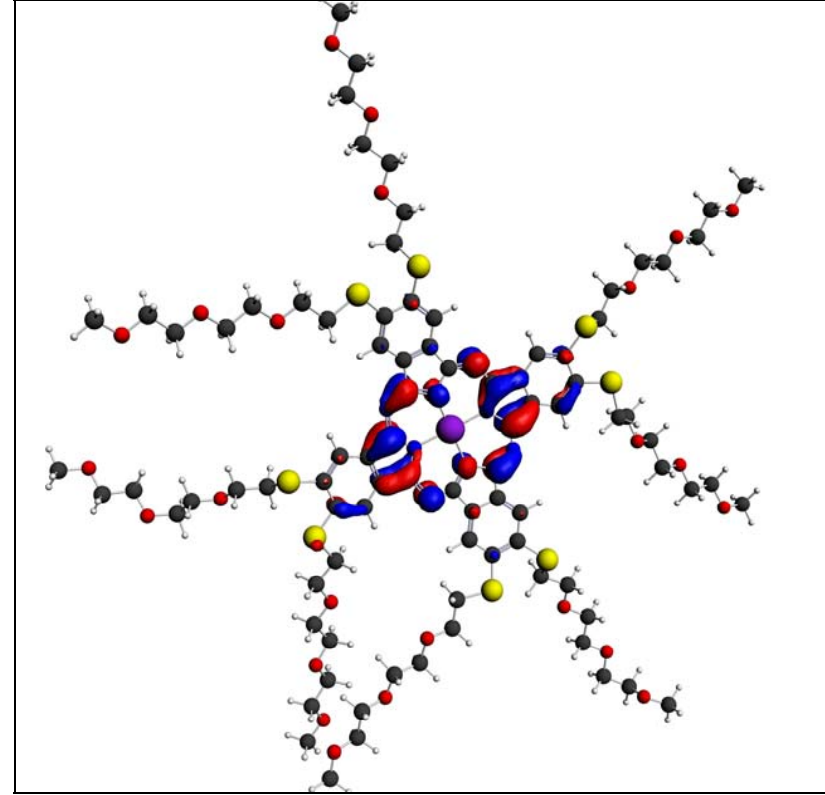
LUMO ve LUMO+1'e en fazla katkı C_{α} atomundan sonra N_2 'den gelmektedir. Ancak N_2 'nin HOMO'a katkısı bulunmamaktadır.

Pc halkasına daha fazla elektronegatif atom içeren süstitüentlerin bağlanmasıyla molekülün HOMO ve LUMO enerji değerleri daha negatife kayarak düşmektedir (Tablo 5.11-5.12). Örneğin okta süstitüsyonlu **1** nolu bileşiğin HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla -4.755 ve -3.476 eV iken, tetra süstitüsyonlu **2** nolu bileşiğin C_{2v} izomerinde -4.732 ve -3.424 eV'dur. Aynı düşüş **3** nolu bileşiğin C_{2v} izomerinde -4.848 ve -3.557 eV ile görülmektedir. Ancak **3** nolu bileşiğin C_{4h} ve D_{2h} izomerlerinde HOMO ve LUMO değerleri **1** ve **2**'nin diğer izomerlerine göre biraz daha elektropozitifdir. Yani daha büyüktür. Bu sonuç, **3** nolu bileşiğin süstitüentinin dallanmış ve hacimli bir yapı da olmasından kaynaklanabilir. Bileşiğin konformasyonu orbitaler arası etkileşimleri etkileyeceğinden sonuçlar farklılık gösterebilir.

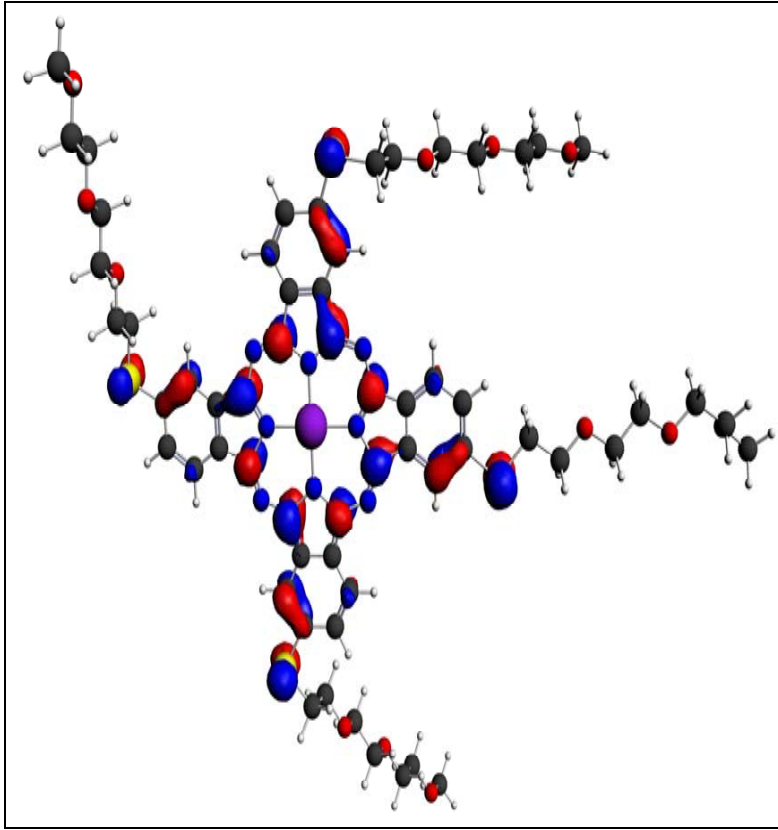
Tüm bileşikler için HOMO-LUMO farkına baktığımızda, **3** nolu bileşiğin D_{2h} ve C_s izomerleri en düşük değere sahiptirler. D_{2h} ve C_s için sırasıyla, 1.265 eV (29.172 kcalmol⁻¹) ve 1.271 eV (29.310 kcalmol⁻¹)'dur. **3** nolu bileşiğin substitüent grubundaki elektronegatif oksijen atomlarının sayısının fazlalığı bu farkı küçültmektedir. HOMO-LUMO farkının küçük olması, daha uzun dalga boylarında ışımaya yapmasına neden olur. Tablo 5.17'de görüldüğü gibi **3** nolu bileşiğin D_{2h} izomeri ve C_s izomerlerinin maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyu daha büyüktür.

HOMO-LUMO farkını karşılaştırmak için dört farklı izomerin ortalama değerleri alındığında **2** nolu bileşikte 1.307, **3** nolu bileşikte ise 1.279 olduğu görülmektedir. **1** nolu bileşiğin de değeri yine 1.279'dur. HOMO-LUMO+1 farkının ortalama değeri ise **1,2** ve **3** nolu bileşik için sırasıyla 1.280, 1.337 ve 1.310'dur. Bu değerinde yine **1** ve **3** nolu bileşikte daha küçük olduğu görülmektedir.

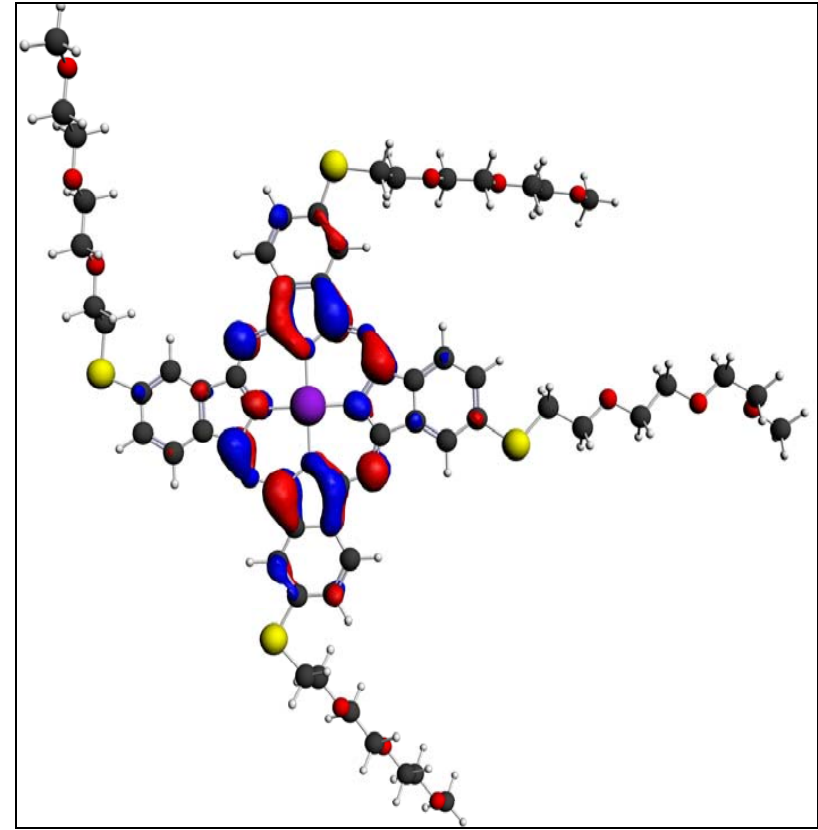
Tablo 5.11'deki Moleküler Orbital Analiz sonuçları Şekil 5.3-5.11'de grafiksel olarak görülmektedir. Örneğin; **1** nolu bileşik için, HOMO'ya en fazla katkı %26.63'lük oranla C_α 'dan gelmektedir. Şekil 5.3'e baktığımızda grafiksel olarak bunu desteklendiğini görmekteyiz. C_β , N_1 ve N_2 'nin herhangi bir katkısı olmadığı hem şekil hemde Tablo 5.11'de görülmektedir. Yine $C_{\gamma_{nn}}$ katkısı Şekil 5.3 ve Tablo 5.11'de mevcuttur. Tüm şekil ve tablolar karşılaştırıldığında birbirini destekler nitelikte olduğu görülmektedir.

**1-HOMO****1-LUMO**

Şekil 5.3. a) 1 nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi b) 1 nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi

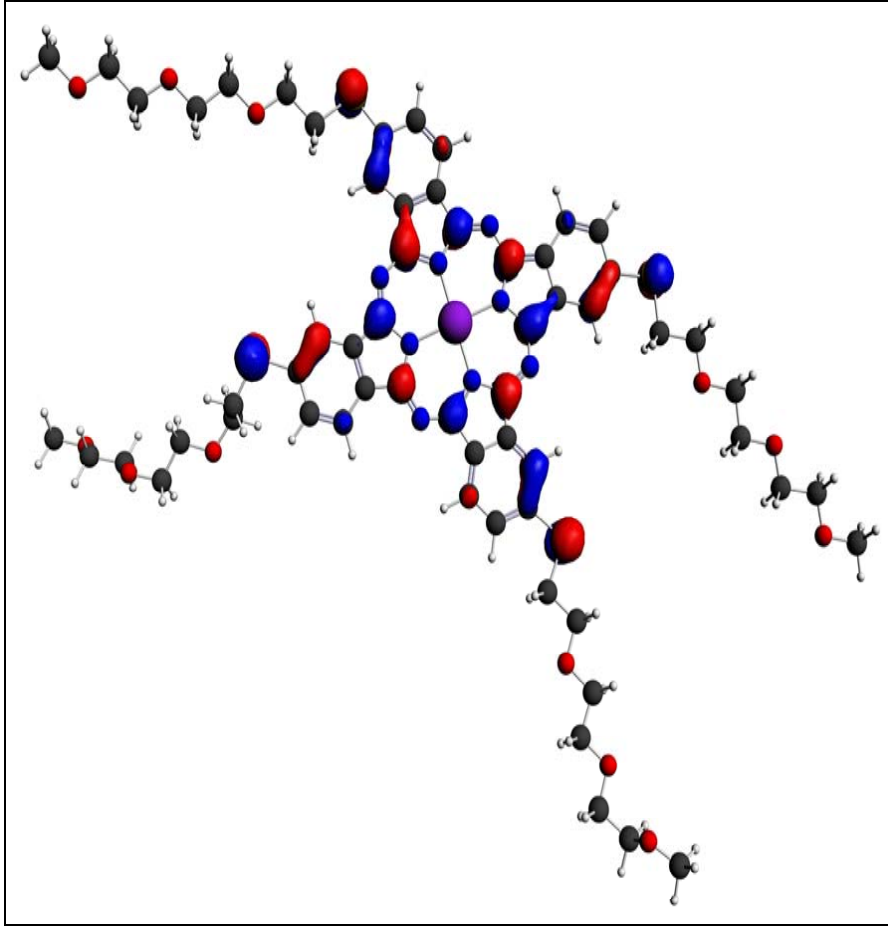


2- C_{4h} -HOMO

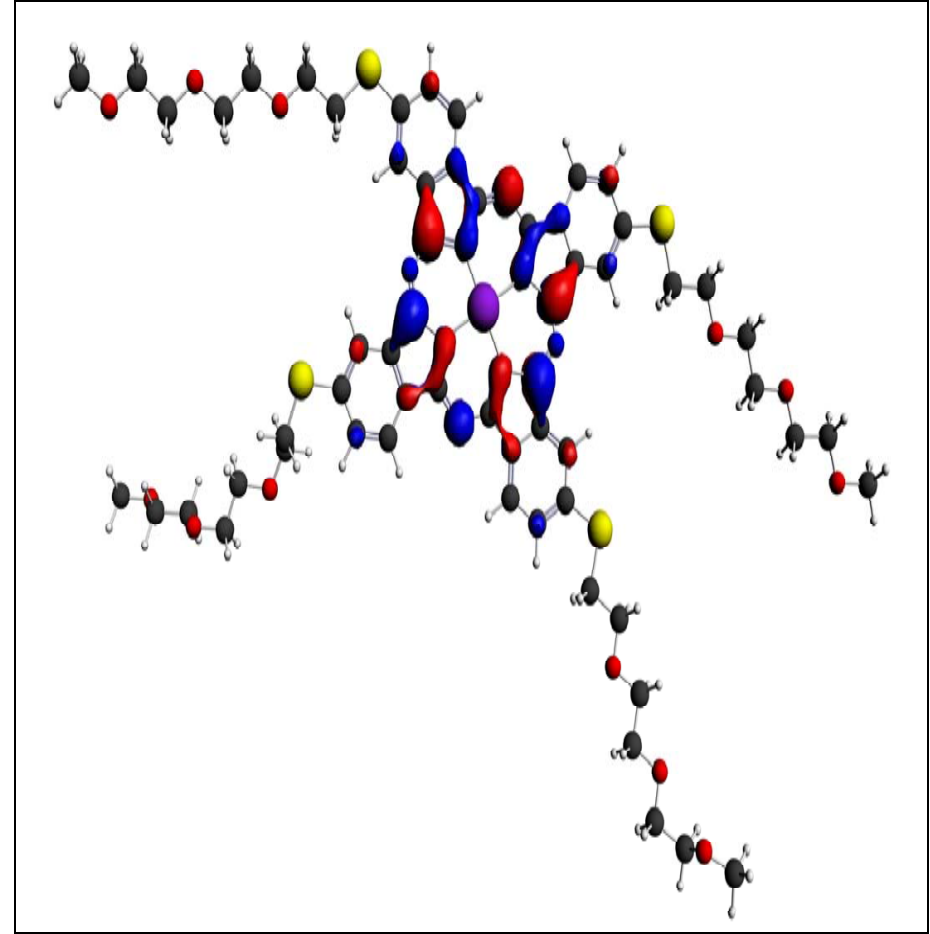


2- C_{4h} -LUMO

Şekil 5.4. a) 2- C_{4h} nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi **b)** 2- C_{4h} nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi

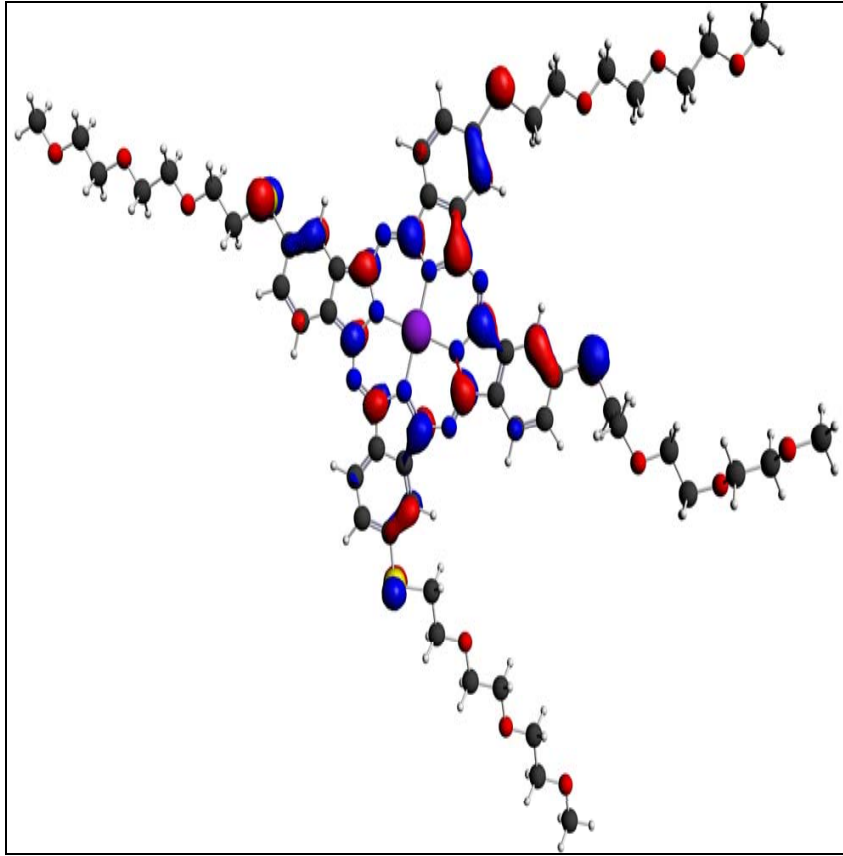


2- D_{2h} -HOMO

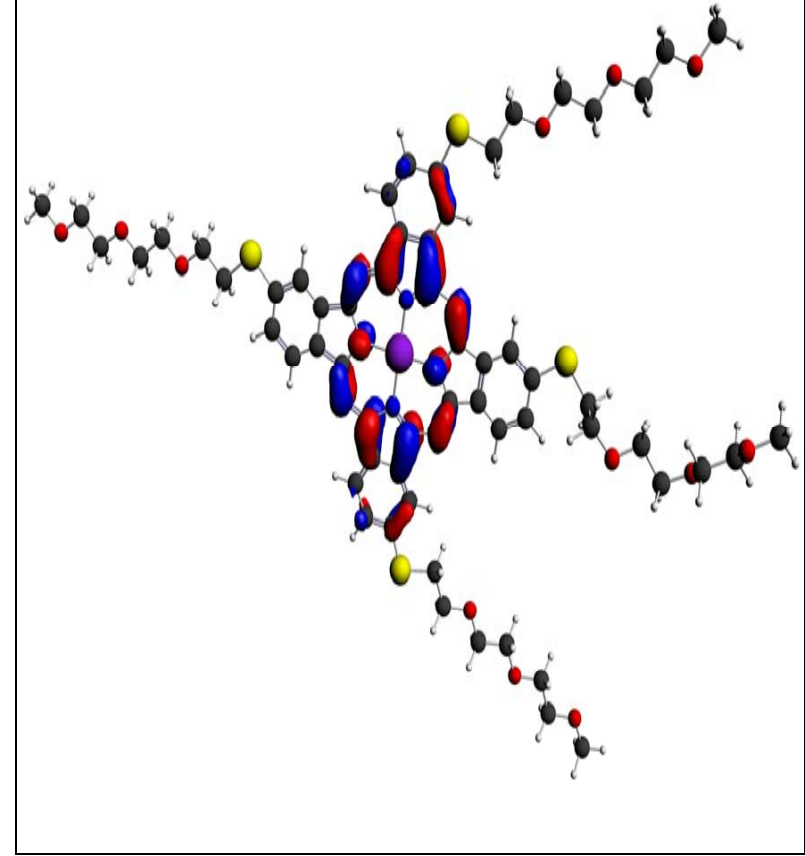


2- D_{2h} -LUMO

Şekil 5.5. a) 2- D_{2h} nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi b) 2- D_{2h} nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi

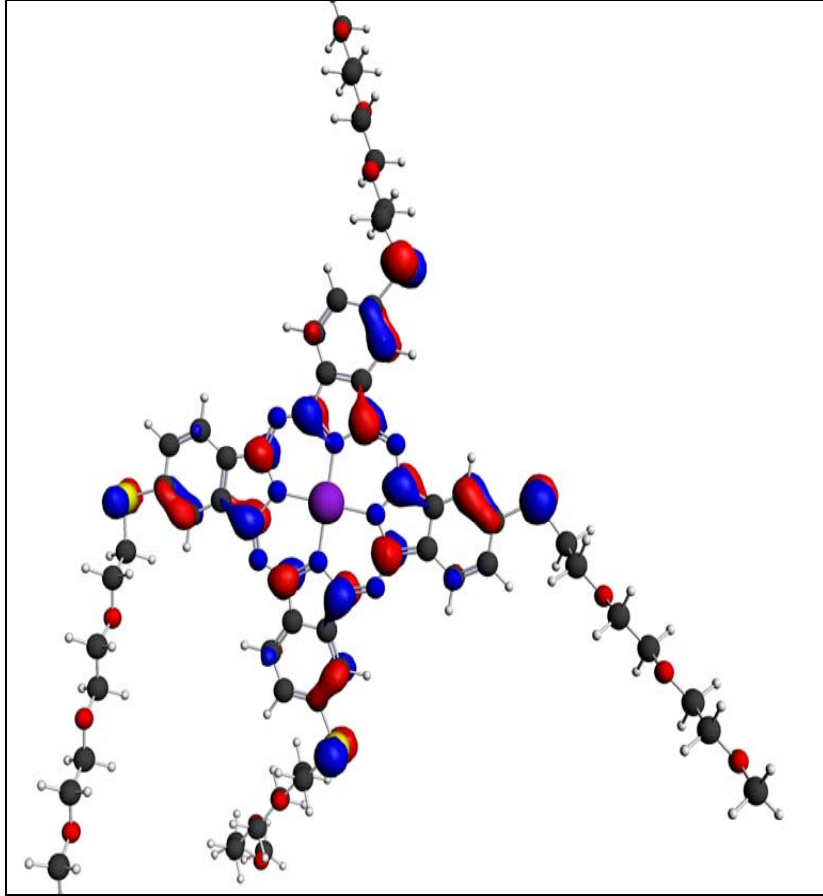


2- C_{2v} -HOMO

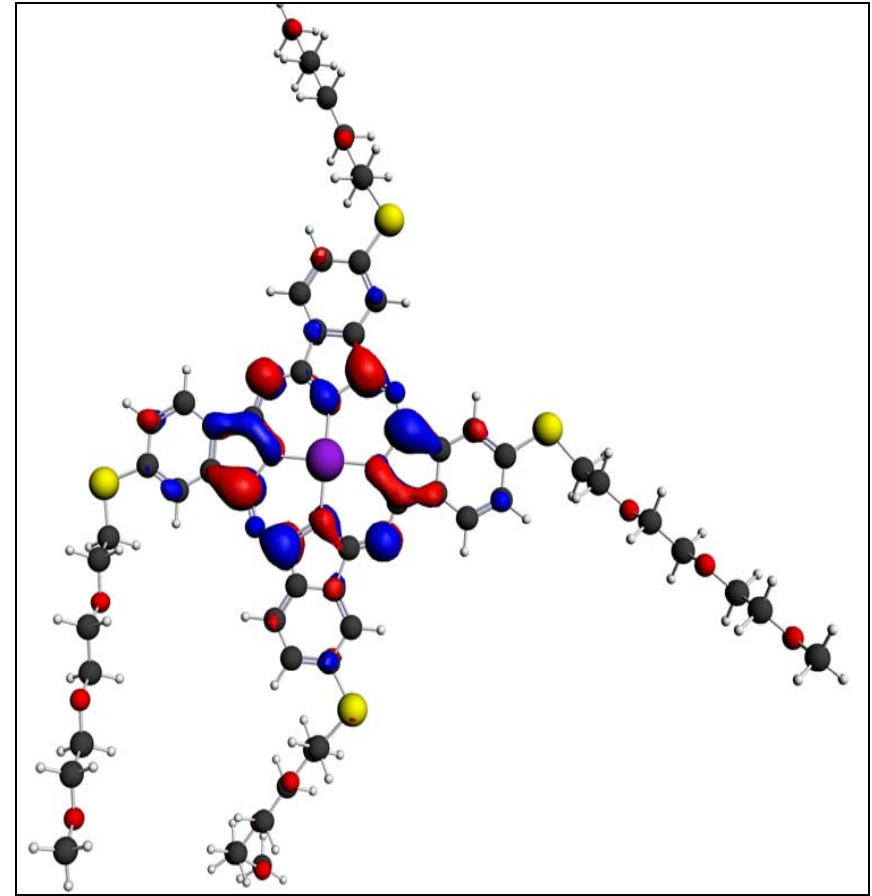


2- C_{2v} -LUMO

Şekil 5.6. a) 2- C_{2v} nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi **b)** 2- C_{2v} nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi



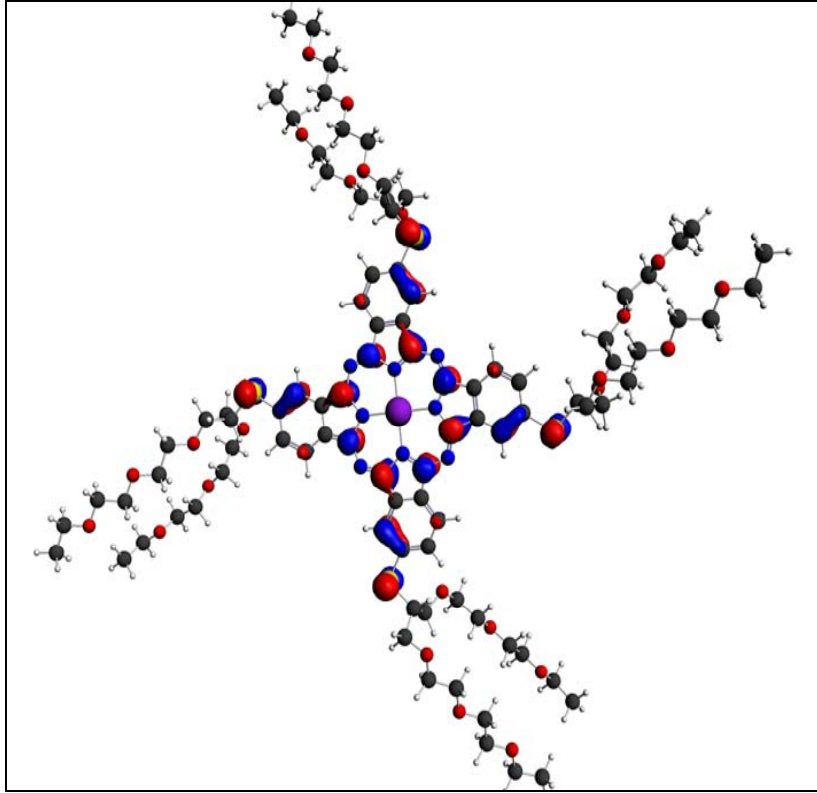
2- C_5 -HOMO



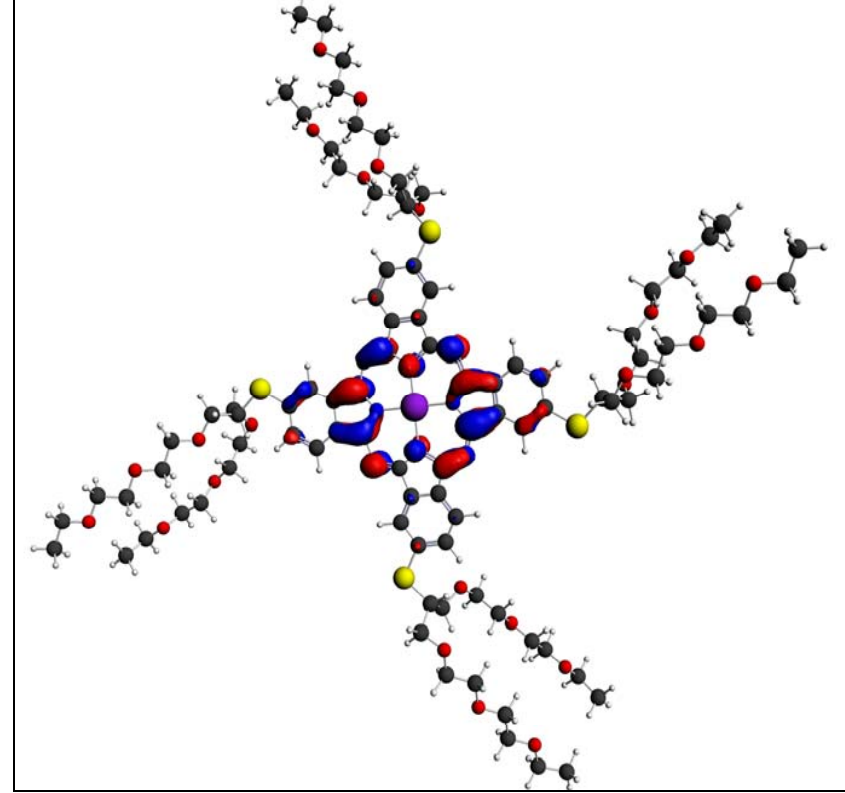
2- C_5 -LUMO

Şekil 5.7. a) 2- C_5 nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi

b) 2- C_5 nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi

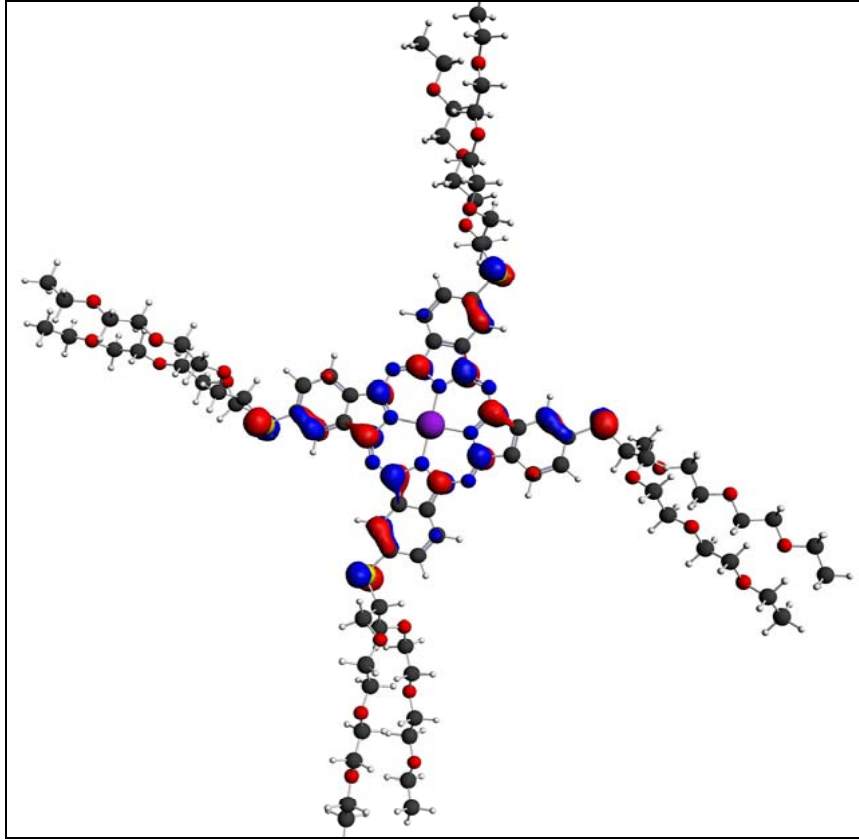


3- C_{4h} -HOMO

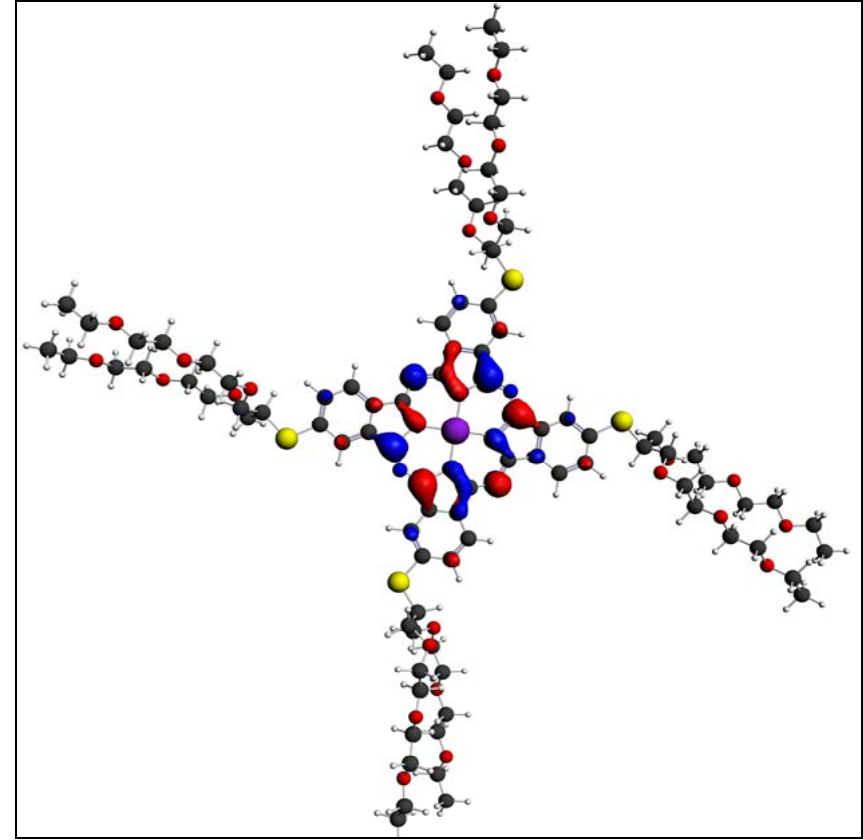


3- C_{4h} -LUMO

Şekil 5.8. a) 3- C_{4h} nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi **b)** 3- C_{4h} nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi

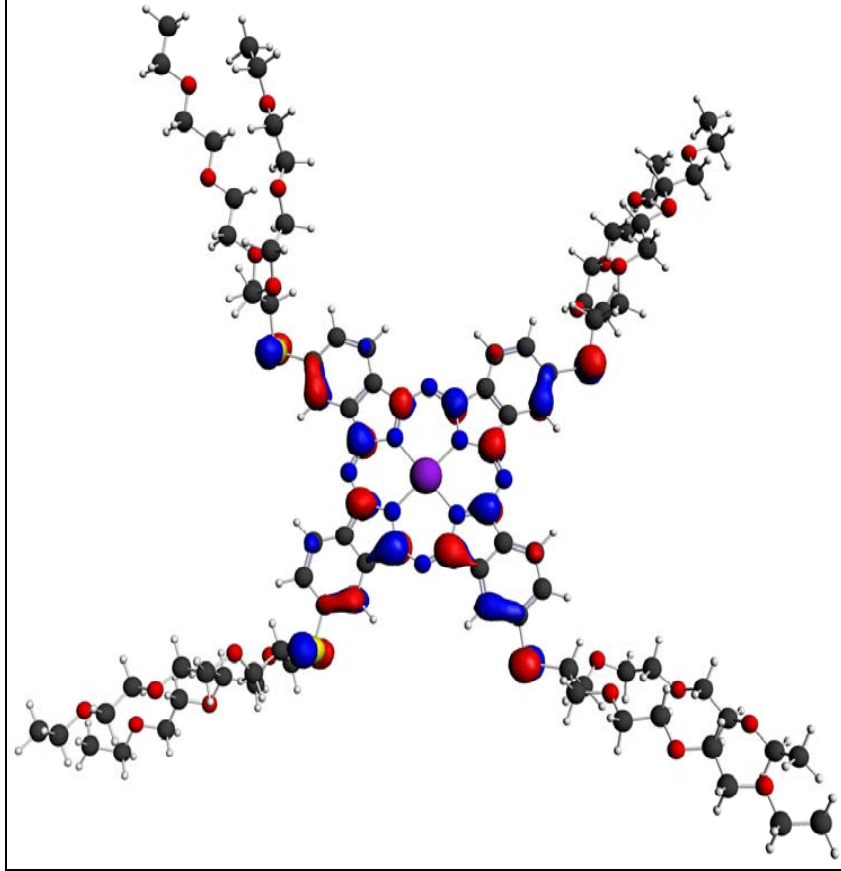


3- D_{2h} -HOMO

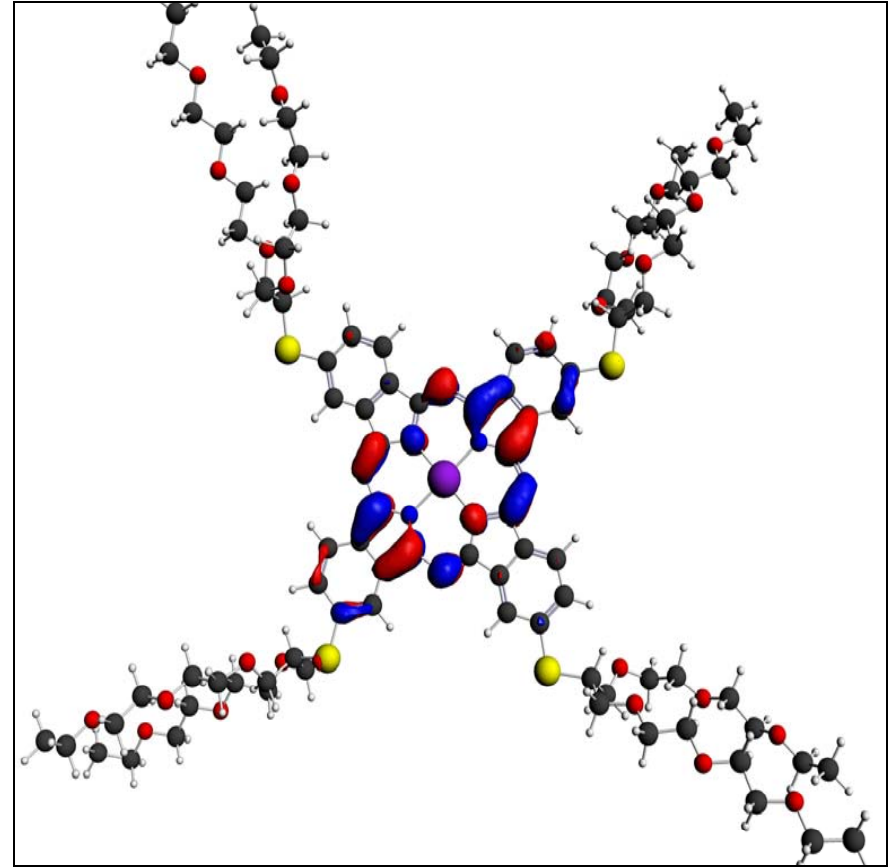


3- D_{2h} -LUMO

Şekil 5.9. a) 3- D_{2h} nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi **b)** 3- D_{2h} nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi



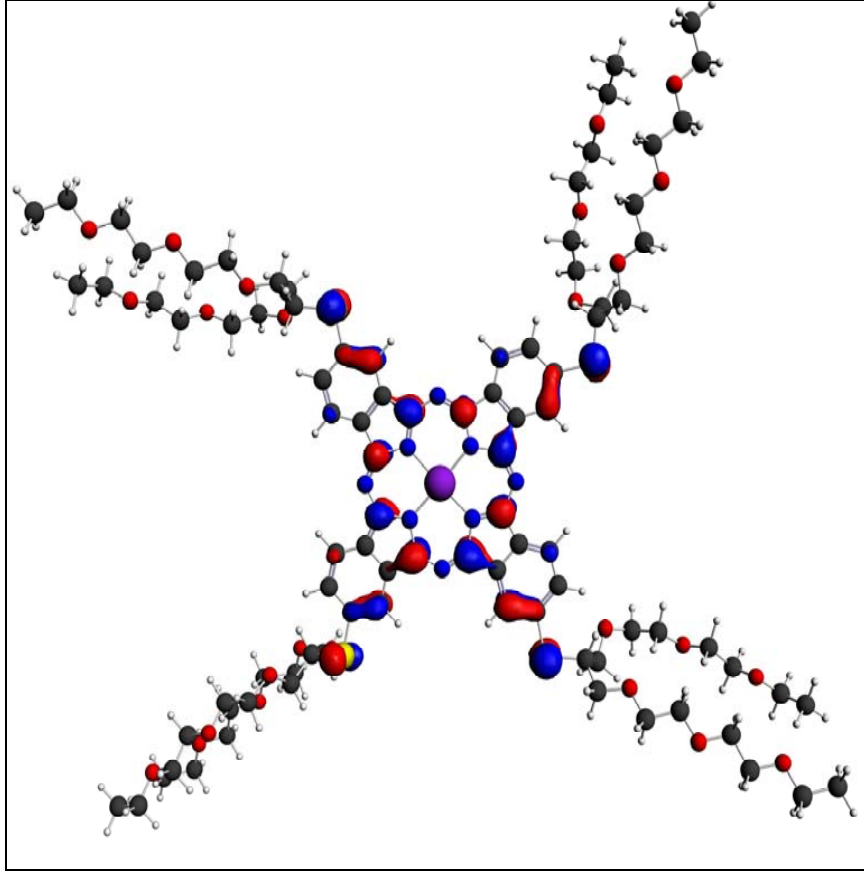
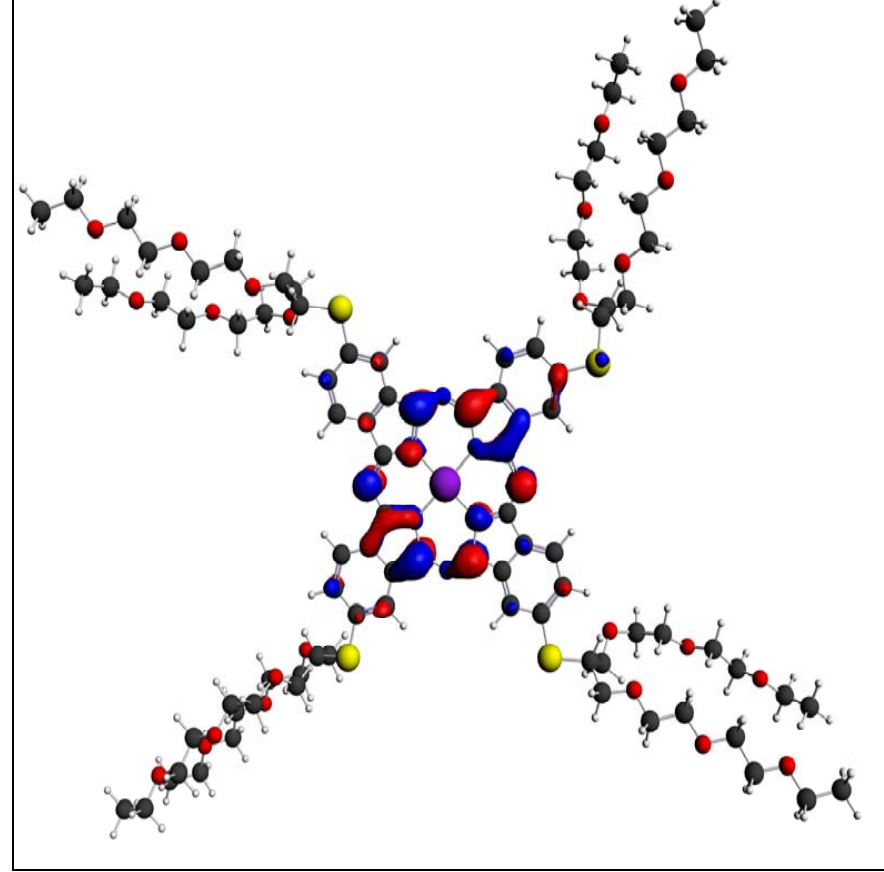
3-C_{2v}-HOMO



3-C_{2v}-LUMO

Şekil 5.10. a) 3-C_{2v} nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi

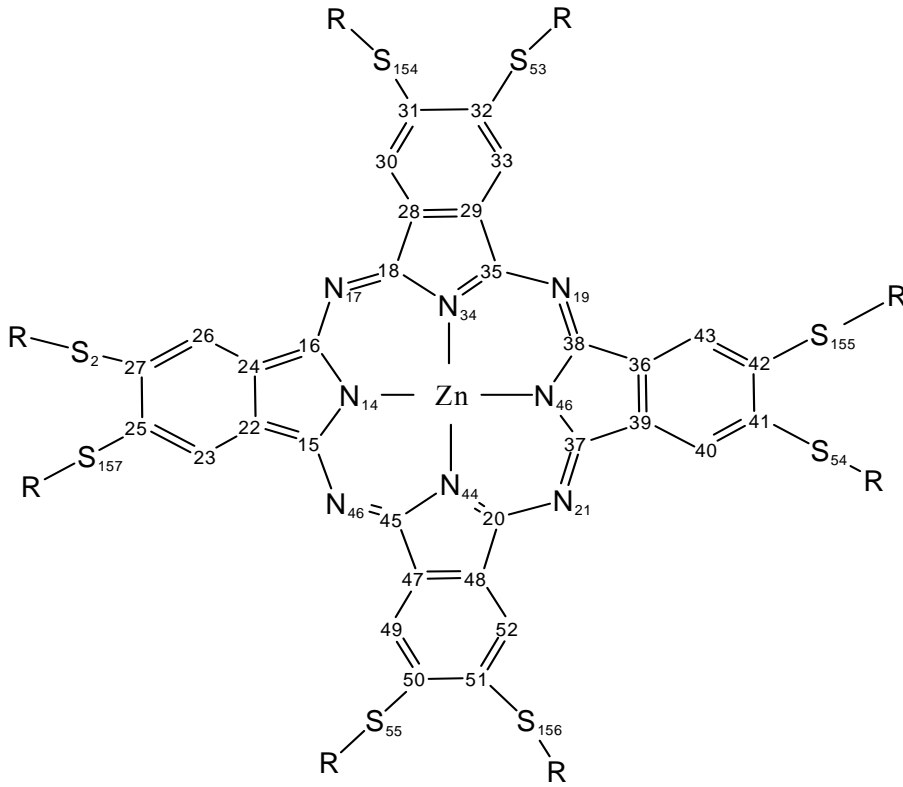
b) 3-C_{2v} nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi

**3-C₅-HOMO****3-C₅-LUMO**

Şekil 5.11. a) 3-C₅ nolu bileşiğe ait HOMO'nun grafiksel gösterimi **b)** 3-C₅ nolu bileşiğe ait LUMO'nun grafiksel gösterimi

5.4. Mulliken Yük ve NBO Analizleri

Çalışmamızda, atomlar üzerindeki yük dağılımını görmek için Mulliken yükleri hesaplanmıştır. ADF’de gaz fazında DFT/LDA fonksiyoneli DZ temel seti kullanılarak ve sonrasında bir üst temel set olan TZP (Triple- ζ Polarisation) fonksiyoneli kullanılarak DMSO içerisinde optimize edilmiş yapılar temel halde Mulliken yüklerini hesaplama da kullanılmışlardır. Burada da yine gaz fazında olduğu gibi hesaplamalar esnasında Zn için 2p; C,N,O için 1s; S için 2p orbitallerindeki elektronlar dondurulmuştur. Fonksiyonel olarak OBPE tercih edilmiştir. Uyarılmış Singlet hal Mulliken yüklerini belirleme de ise; TZP temel seti ile DMSO’da optimize olmuş yapı, yine aynı yöntem ve çözücüyle uyarılmış singlet hal hesaplamaları yapılmıştır. Bu esnada da Zn için 2p; C,N,O için 1s; S için 2p orbitallerindeki elektronlar dondurulmuştur. Bu işlemler sonrasında Mulliken yükleri alınarak molekülün elektronik davranışları hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Şekil 5.12’de çinko ftalosiyanın bileşiğinin merkez atomlarının numaralandırılmış genel gösterimi verilmiştir. Bu şekilden yola çıkarak Tablo 5.13 ve 5.14’de Mulliken yük değerleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 5.12. Çinko ftalosiyanın bileşiğindeki atomların genel gösterimi.

Tablo 5.13. 1 ve 2 nolu bileşiklerin temel ve uyarılmış haldeyken bazı atomlarına ait Mulliken yükleri.

	1		2 (C_{4h})		2 (D_{2h})		2 (C_{2v})		2 (C_s)	
	temel hal	singlet	temel hal	singlet	temel hal	singlet	temel hal	singlet	temel hal	singlet
1 Zn	0.8594	1.0407	0.8558	1.0435	0.8548	1.0416	0.8541	1.0397	0.8556	1.0463
13 N	-0.5274	-0.6713	-0.5258	-0.6263	-0.5267	-0.6269	-0.5267	-0.6262	-0.5255	-0.6272
14 N	-0.5291	-0.6735	-0.5275	-0.6289	-0.5282	-0.6292	-0.5243	-0.6241	-0.5266	-0.6281
34 N	-0.5282	-0.6515	-0.5267	-0.6276	-0.5253	-0.6251	-0.5290	-0.6306	-0.5269	-0.6286
44 N	-0.5294	-0.6699	-0.5283	-0.6302	-0.5267	-0.6269	-0.5272	-0.6282	-0.5257	-0.6275
16 C (C_α)	0.2971	0.3953	0.2993	0.3346	0.2979	0.3325	0.2946	0.3266	0.2928	0.3220
24 C (C_β)	0.0374	0.1141	0.0386	0.1253	0.0319	0.1160	0.0379	0.1290	0.0375	0.1293
26 C (C_γ)	0.1337	0.1341	0.1344	0.1352	0.1200	0.1199	0.1117	0.1208	0.1077	0.1157
27 C (C_δ)	-0.1043	-0.1409	-0.1389	-0.1233	-0.1504	-0.1323	0.1528	0.1967	0.1551	0.1993

Tablo 5.14. 3 bileşiğinin temel ve uyarılmış haldeyken bazı atomlarına ait Mulliken yükleri.

	3 (C_{4h})		3 (D_{2h})		3 (C_{2v})		3 (C_s)	
	temel hal	singlet	temel hal	singlet	temel hal	singlet	temel hal	singlet
1 Zn	0.8540	1.0402	0.8527	1.0409	0.8539	1.0721	0.8558	1.0704
13 N	-0.5250	-0.6243	-0.5252	-0.6249	-0.5274	-0.6335	-0.5287	-0.6339
14 N	-0.5238	-0.6240	-0.5253	-0.6254	-0.5255	-0.6313	-0.5267	-0.6328
34 N	-0.5266	-0.6278	-0.5260	-0.6279	-0.5249	-0.6298	-0.5274	-0.6329
44 N	-0.5259	-0.6275	-0.5254	-0.6268	-0.5244	-0.6294	-0.5266	-0.6318
16 C (C_α)	0.2938	0.3230	0.2905	0.3188	0.2900	0.3270	0.2953	0.3343
24 C (C_β)	0.0357	0.1239	0.0323	0.1204	0.0427	0.1254	0.0461	0.1284
26 C (C_γ)	0.1456	0.1679	0.1453	0.1614	0.1052	0.1109	0.1103	0.1161
27 C (C_δ)	-0.1356	-0.1120	-0.1453	-0.1242	0.1719	0.2129	0.1757	0.2171

NOT: (—)olarak gösterilen yerler. okta ve tetra yapı farklılığından kaynaklanan eksik atomları ifade eder.

Moleküler orbital analizlerinde HOMO orbitaline en fazla katkıda bulunan atom C_α 'dır. Mulliken yüklerinden de görüldüğü gibi C_α atomu, diğer karbon atomları (C_β , C_γ , C_σ) ile kıyaslandığında en elektropozitif olan atomdur. Negatif yük miktarı C_α 'dan C_σ 'a doğru artmaktadır. Bu da, neden C_α 'nın HOMO'ya katkısının daha fazla olduğunu açıklamaktadır.

1 nolu bileşikte C_α daha elektropozitifdir. Bunun sebebi, **1** bileşiği okta substitüe olduğundan dolayı, Pc halkasının elektronları 8 süstitüent tarafından çekilmektedir. Böylece C_α 'nın elektropozitifliği artmaktadır. Ayrıca **1** nolu bileşikte azot atomlarının daha fazla negatif yüke sahip olduğu görülmüştür.

Yük dağılımı analizinden çıkarabileceğimiz bir sonuç, süstitüe grupların Pc halkasından elektron çekici gruplar olması, yani; elektronegatif atomlar içermesi Pc molekülünün fotofiziksel özelliklerinden olan singlet oksijen kuantum verimlerini arttırmaktadır. **1** ve **3** nolu bileşiklerde singlet oksijen kuantum verimleri 0.72 iken, **2** nolu bileşikte 0.64'dür [125-126].

Tablo 5.13-5.14'den görüldüğü gibi **1** nolu bileşikte C_α 'nın Mulliken yükü, en pozitif değerdeyken, C_σ 'nın yükü ise en negatif değerdedir. Bu durum yine okta süstitüsyonu ile Pc halkasından daha fazla elektron çekilmesindedir. **2** ve **3** nolu bileşikler nolu bileşikler kıyaslandığında ise, **2** nolu bileşiğin izomerlerinde C_α atomu daha pozitifken, C_σ atomu daha negatif yük taşımaktadır.

Ayrıca çalışmamızda, NBO (Natural Bond Orbitals) analizleriyle, hem halka içerisindeki hiperkonjugasyonun süstitüe grup ve süstitüsyon tipinden (tetra veya okta) nasıl etkilendiği incelenmiş, hem de molekül içi etkileşimlere (donor-akseptör) ışık tutulmuştur. NBO analizleri esnasında, ADF'de gaz fazında DFT/LDA fonksiyoneli DZ temel seti kullanılarak optimizasyonu yapılan yapılar bir üst temel set olan TZP (Triple- ζ Polarisation) fonksiyoneli kullanılarak DMSO içerisinde optimize edilmiştir. Burada da yine gaz fazında olduğu gibi hesaplamalar esnasında Zn için 2p; C,N,O için 1s; S için 2p orbitallerindeki elektronlar dondurulmuştur. DFT Fonksiyoneli olarak OBPE tercih edilmiştir. ADF optimizasyonu sonucunda elde edilen yapıların Gaussian03W Paket programında, temel halde DFT/LDA fonksiyoneli ve 6-31G* temel seti kullnılarak NBO analizleri yapılmıştır.

1, 2 ve 3 molekülleri için NBO analiz sonuçları Tablo 5.15’de metal → metal, metal → ligand ligand → metal ve ligand → ligand olarak sınıflandırılmıştır. Toplam NBO analizlerine baktığımızda, bütün moleküllerde toplam etkileşimler hemen hemen birbirine yakın değerlerdedir. Bunun nedeni, bütün moleküllerde aynı metalin olmasıdır. Tablo 5.15’den görüleceği gibi farklılık gösteren değerler ligand → ligand etkileşimine aittir. Eğer **2** ve **3** nolu bileşiklere ait izomerlerin ligand → ligand etkileşimlerinin ortalama değerleri kullanılırsa daha iyi yorumlama yapılabilir. Molekül **2** için bu ortalama değer 6937 kcal/mol iken, **3** için 7629 kcal/mol’dir. **1** nolu bileşik için ise 7551 kcal/mol’dir. Bu değerler **3** ve **1** nolu bileşikte daha kuvvetli ligand → ligand etkileşimleri olduğunu göstermektedir. Bunun anlamı ise, hiperkonjugasyon sonucunda **3** ve **1** nolu molekülde, molekül içi donör-akseptör etkileşimleri daha fazladır. Donör-akseptör etkileşimlerinin fazlalığı, 1 ve 3 nolu moleküllerde elektron çekici atomların daha fazla olmasındandır.

Tablo 5.15. Toplam NBO değerleri

	Metal → Metal (kcal/mol)	Metal → Ligand (kcal/mol)	Ligand → Ligand (kcal/mol)	Ligand → Metal (kcal/mol)
1	18.09	33.16	7551.38	270.19
2 (<i>C_{4h}</i>)	18.07	32.14	6866.58	270.16
2 (<i>D_{2h}</i>)	18.08	32.13	6906.39	270.28
2 (<i>C_{2v}</i>)	18.07	33.23	6841.59	270.89
2 (<i>C_s</i>)	17.94	32.21	7134.38	269.40
3 (<i>C_{4h}</i>)	17.57	32.16	7934.40	266.74
3 (<i>D_{2h}</i>)	17.63	32.79	7448.56	267.37
3 (<i>C_{2v}</i>)	17.62	32.83	7379.27	267.52
3 (<i>C_s</i>)	18.16	33.16	7756.27	271.13

5.5. Uyarılmış Hal Hesaplamaları

Q bandını oluşturan geçişler HOMO \rightarrow LUMO yani $\Pi \rightarrow \Pi^*$ geçişleridir. Moleküllerimiz üzerinde Ca'nın HOMO, LUMO ve LUMO +1'e olan katkısının en fazla olması, Ca'nın yapmış olduğu Π bağının elektronlarından yine aynı bağın karşı bağ orbitaline geçiş olduğunu göstermektedir.

Geçişlerde metal \rightarrow ligand ve ligand \rightarrow metal geçişleri gerçekleşmemiştir. Mevcut geçişler ligand \rightarrow ligand geçişleridir. Moleküler orbital analiz sonuçları bunu desteklemektedir.

5.5.1. DFT Yöntemi ile Yapılan Hesaplamalar

Molekülleri uyarılmış hal hesaplamalarına hazır hale getirebilmek için, ADF'de gaz fazında DFT/LDA fonksiyoneli DZ temel seti kullanılarak optimizasyonu yapılan yapılar bir üst temel set olan TZP (Triple- ζ Polarisation) fonksiyoneli kullanılarak çözücü içerisinde optimize edilmiştir. Tüm bileşikler için deneysel sonuçlar DMSO içerisinde elde edildiğinden dolayı hesaplamalarda çözücü olarak DMSO kullanılmıştır. Çünkü bileşiklerin çoğunluğu DMSO 'da çözünebilmektedir. Burada da yine gaz fazında olduğu gibi hesaplamalar esnasında Zn için 2p; C,N,O için 1s; S için 2p orbitallerindeki elektronlar dondurulmuştur.

Uyarılmış hal hesaplamaları esnasında ise **1-3** nolu bileşiklerin elektronik absorpsiyon spektrasını hesaplamak için, bir DFT fonksiyoneli olan OPBE (OPTX exchange with Perdew-Burke-Ernzerhof correlation) ile TZP temel seti kullanılmış ve bu esnada Zn için 2p; C,N,O için 1s; S için 2p orbitallerindeki elektronlar dondurulmuştur.

Tablo 5.16 ve 5.17'den görüldüğü gibi Q bandı için elde edilen dalga boyu değerleri deneysel değerlerle [125-126] uyum içerisindedir. Deneysel ölçümler **2** ve **3** için izomer karışımı şeklindeyken yapılmıştır. Hesaplamalarda ise, her bir izomer ayrı ayrı değerlendirilmiştir. İzomerler için ayrı ayrı hesaplamaların yapılması ilk kez bu çalışma da gerçekleşmiştir. Bu çalışma bu yönüyle literatürde bir ilk olmuştur.

Osilatör kuvvet geçiş olasılığının bir göstergesidir. Osilatör kuvvet ne kadar büyük olursa geçişin olma olasılığı da o kadar yüksektir. Tablo 5.16'ya baktığımızda, **1** nolu molekülde 746 nm dalga boylu geçişin osilatör kuvveti 0.2842, 750 nm'deki geçişin osilatör kuvvetinden daha büyüktür. Dolayısıyla bu geçiş daha olasıdır. **2** nolu bileşiğin D_{2h} izomerisinde ise 0.4149 ile en yüksek osilatör kuvvete sahip geçiş 698 nm dalga boyunda gerçekleşmiştir. Deneysel değer 694 nm [125] olduğu bilindiğinden bu geçiş mükemmel derecede uyumludur diyebiliriz. Diğer uyumlu bir geçişte **2** nolu bileşiğin C_s izomerinde gözlenmiştir. 0.3312 ile ikinci büyük osilatör kuvvete sahip olan C_s izomerinde 688 nm dalga boylu geçiş meydana gelmiştir. Genel olarak tüm tablo değerlendirildiğinde geçişlerin son derece uyumlu olduğu söylenebilir.

Tablo 5.17'de **3** nolu bileşiğe ait deneysel ve teorik singlet hal geçiş değerleri mevcuttur. **3** nolu bileşiği incelediğimizde uyarılma sonrasında elde edilen deneysel değer 692 nm'dir [126]. Buna en yakın geçiş 0.5433 değerinde en büyük osilatör kuvvetle 709 nm dalga boyunda yine D_{2h} izomerinde gözlenmiştir. İkinci olarak en büyük osilatör kuvvetli geçişte **2** nolu bileşikte olduğu gibi 0.3761 ile 722 nm'de C_s izomerinde gözlenmiştir. Genel olarak **3** nolu bileşikte de tüm olası geçişlerin deneysel değerlerle uyum içerisinde olduğu söylenebilmektedir.

Tablo 5.16. 1 ve 2 bileşiklerinin DFT hesaplamaları (Singlet Hal)

Bileşik	Eksitasyon Enerjisi		Osilatör Kuvvet (<i>f</i>)	Geçiş Türleri	Deneysel	
	(eV)	(nm)			(eV)	(nm)
1	1.6512 1.6603	750 746	0.2561 0.2842	Q band 2nd $\pi \rightarrow \pi^*$	1.7462	710
2 (<i>C_{4h}</i>)	1.7358 1.7408	714 712	0.2780 0.2979	Q band 2nd $\pi \rightarrow \pi^*$	1.7865	694
2 (<i>D_{2h}</i>)	1.6585 1.7758	747 698	0.1715 0.4149	Q band 2nd $\pi \rightarrow \pi^*$	1.7865	694
2 (<i>C_{2v}</i>)	1.6937 1.7403	732 712	0.2064 0.2656	Q band 2nd $\pi \rightarrow \pi^*$	1.7865	694
2 (<i>C_s</i>)	1.7106 1.8012	725 688	0.2140 0.3312	Q band 2nd $\pi \rightarrow \pi^*$	1.7865	694

Tablo 5.17. 3 nolu bileşiğin DFT hesaplamaları (Singlet Hal)

Bileşik	Eksitasyon Enerjisi		Osilatör Kuvvet (<i>f</i>)	Geçiş Türleri	Deneysel	
	(eV)	(nm)			(eV)	(nm)
3 (<i>C_{4h}</i>)	1.6927 1.7069	732 726	0.3051 0.3086	Q band 2nd $\pi \rightarrow \pi^*$	1.7917	692
3 (<i>D_{2h}</i>)	1.6192 1.7469	766 709	0.1710 0.5433	Q band 2nd $\pi \rightarrow \pi^*$	1.7917	692
3 (<i>C_{2v}</i>)	1.6755 1.6937	740 732	0.2709 0.2728	Q band 2nd $\pi \rightarrow \pi^*$	1.7917	692
3 (<i>C_s</i>)	1.6576 1.7151	747 722	0.2240 0.3761	Q band 2nd $\pi \rightarrow \pi^*$	1.7917	692

Bileşiklerin triplet hal hesaplamalarında yine singlet hal ile aynı yöntemler kullanılarak yapılmıştır. ADF’de gaz fazında DFT/LDA fonksiyoneli DZ temel seti kullanılarak optimizasyonu yapılan yapılar bir üst temel set olan TZP (Triple- ζ Polarisation) fonksiyoneli kullanılarak DMSO içerisinde optimize edilmiştir. Hesaplamalar esnasında Zn için 2p; C,N,O için 1s; S için 2p orbitallerindeki elektronlar dondurulmuştur. İşlem sonrasında elde edilen yapı bir DFT fonksiyoneli olan OPBE (OPTX exchange with Perdew-Burke-Ernzerhof correlation) ile TZP temel seti kullanılarak triplet hale uyarılmış ve bu esnada Zn için 2p; C,N,O için 1s; S için 2p orbitallerindeki elektronlar dondurulmuştur.

Hesaplamalar sonrasında elde edilen değerler Tablo 5.18’de verilmiştir.

Tablo 5.18. 1,2 ve 3 nolu bileşiklerin triplet eksitasyon enerjileri

Bileşik	Eksitasyon Enerjisi (eV)	DeneySEL (eV)
1	1.7559	1.7220
2 (C_{4h})	1.8317	1.7636
2 (D_{2h})	1.8234	1.7636
2 (C_{2v})	1.8341	1.7636
2 (C_s)	1.8705	1.7636
3 (C_{4h})	1.8097	1.7917
3 (C_{2v})	1.8028	1.7917
3 (D_{2h})	1.7939	1.7917
3 (C_s)	1.7972	1.7917

Tablo 5.18'den görüldüğü üzere hesaplamalar deneysel değerlerle [125-126] uyum içerisindedir.

5.5.2. Semi-Empirical Yöntemi ile Yapılan Hesaplamalar

Uyarılmış hal hesaplamaları DFT yönteminden farklı olarak birde HyperChem paket programı kullanılarak Semi-empirical ZINDO/S yöntemiyle yapılmıştır (Tablo 5.19 ve 5.20). Osilatör kuvveti büyük olan geçişleri ele aldığımızda deneysel değerlere çok yakın olduğu görülmektedir. **1** nolu molekülde, 0.9705 osilatör kuvvete sahip HOMO → LUMO geçişi 715 nm'de gerçekleşmiştir. En yüksek osilatör kuvvete sahip olması nedeniyle en olası geçiştir. **2** nolu molekülün osilatör kuvveti yüksek olan geçişleri ise HOMO → LUMO+1 geçişleri olarak belirlenmiştir (Tablo 5.19). **1** nolu bileşikte hesaplamalar esnasında, 9 orbital dahil edilirken, **2** nolu bileşikte 7 orbital ve **3** nolu bileşikte 6 orbital dahil edilmiştir.

3 nolu bileşiğin Semi-Empirical yöntemiyle yapılan hesaplamalarına baktığımızda, C_{4h} ve C_{2v} izomerlerinde HOMO → LUMO geçişi, D_{2h} ve C_s izomerlerinde ise HOMO → LUMO+1 geçişinin baskın olduğu görülmektedir. Fakat HOMO → LUMO ve HOMO → LUMO+1 geçişlerinin osilatör kuvvetleri birbirine yakın olduğundan tam olarak yorum yapabilmek güçtür.

Tablo 5.19. 1 ve 2 bileşiklerinin Semi-Empirical yöntemiyle yapılan hesaplamaları

	Eksitasyon Enerjisi (nm)	Osilatör Kuvvet (<i>f</i>)	Geçiş Türleri	State Dipole	Transition Dipole	Deneysel (nm)
1	729.4 715.8	0.9658 0.9705	HOMO → LUMO+1 HOMO → LUMO	8.43 10.16	12.24 12.15	710
2 (<i>C_{4h}</i>)	698.4 691.4	1.1461 1.0848	HOMO → LUMO+1 HOMO → LUMO	5.57 7.30	13.05 12.63	694
2 (<i>D_{2h}</i>)	696.9 685.3	1.1593 1.0988	HOMO → LUMO+1 HOMO → LUMO	2.62 4.90	13.11 12.65	694
2 (<i>C_{2v}</i>)	698.0 689.8	1.0807 1.0997	HOMO → LUMO+1 HOMO → LUMO	4.92 4.25	12.67 12.70	694
2 (<i>C_s</i>)	695.6 687.7	1.1487 1.1343	HOMO → LUMO+1 HOMO → LUMO	5.01 10.27	13.03 12.88	694

Tablo 5.20. 3 nolu bileşiğin Semi-Empirical yöntemiyle yapılan hesaplamaları

	Eksitasyon Enerjisi	Osilatör Kuvvet (<i>f</i>)	Geçiş Türleri	State Dipole	Transition Dipole	Deneysel (nm)
3 (<i>C_{4h}</i>)	690.9 689.8	1.1034 1.1140	HOMO → LUMO+1 HOMO → LUMO	4.96 6.45	12.73 12.78	692
3 (<i>D_{2h}</i>)	694.0 686.7	1.1080 1.1025	HOMO → LUMO+1 HOMO → LUMO	4.68 5.51	12.79 12.69	692
3 (<i>C_{2v}</i>)	688.9 684.7	1.0960 1.0936	HOMO → LUMO HOMO → LUMO+1	5.32 3.42	12.67 12.62	692
3 (<i>C_s</i>)	692.8 691.5	1.1045 1.0749	HOMO → LUMO+1 HOMO → LUMO	3.09 5.71	12.76 12.57	692

1 nolu molekülde, molekülün hacimsel olarak boyutu daha büyük olduğundan dolayı, yük transferi daha az olur. Buda kırmızıya kaymaya neden olmaktadır. **2** nolu molekülde ise, tetra yapıda olan molekülün boyutu daha küçüktür ve yük transferi daha fazla olmaktadır. Bu moleküllerin tamamında yük transferi Pc halkasından yan gruplara doğru olmaktadır. Mulliken Yük analizlerinden de göreceğimiz gibi (Tablo 5.13-5.14) Pc halkasının C σ atomuna ait singlet haldeki yük değerleri **2** nolu bileşiğin izomerlerinde daha elektronegatif olduğu, yani; diğer moleküllerin C σ atomuna öre elektronca daha zengin olduğunu görüyoruz. Buradan anlaşılacağı gibi, **2** nolu bileşik **3** nolu bileşiğe göre boyutsal olarak daha küçüktür ve süstitüe grup **2** nolu olanda daha kısadır. Ayrıca **2** nolu bileşikte, temel ve uyarılmış haldeki dipolleri arasındaki fark da daha fazladır. 4 izomerin aritmetik alındığında 8.61, **3** nolu bileşikte ise 7.87'dir (Bu ortalama değerleri osilatör kuvveti en yüksek olan geçişlere aittir). **2** nolu bileşiğin ortalama dipol farkı olan değer bize daha fazla molekül içi yük transferi olduğunu göstermektedir. **1** nolu bileşikte ise daha düşük yük transferinin olması molekülün uyarılması için gerekli enerjinin dalga boyunun kaymasına sebep olur.

5.6. Sonuç

Bu çalışma da tetra ve okta poliookso sübstitüentli çinko ftalosiyanınların uyarılmış hal spektral özellikleri, yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. DFT fonksiyonellerinden lokal yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve TZP temel seti geometri optimizasyonlarında, OPBE fonksiyoneli ise uyarılmış hal singlet ve triplet enerji hesaplamalarında kullanılmıştır. Elde edilen maksimum absorbansa ait dalga boyu değerleri, literatürdeki deneysel değerlerle uyum içerisindedirler. Ayrıca bileşiklere ait geometrik parametreler (bağ uzunluğu ve bağ açıları) de literatür değerlerine çok yakındır.

Bu tez çalışması, tetra izomerine ait herbir molekülün ayrı ayrı hesaplanması açısından bir ilk olmuştur. Böylece herbir izomerin temel ve uyarılmış haldeki fizikokimyasal ve fotofiziksel özellikleri ayrı ayrı incelenmiştir. Ayrıca substitüent grup olarak bu kadar uzun ve dallanmış gruplara sahip Pc bileşikleri daha önce hesaplanmamıştır.

İzomerlerin tek tek hesaplanması sonucunda elde edilen ilginç sonuçlardan biri, hem **2** hem de **3** nolu bileşiklerin D_{2h} izomerlerinin en yüksek osilatör kuvvetine, bir bakıma en yüksek absorbans değerine sahip olmasıdır. Her iki bileşiğin C_{2v} izomeri ise en düşük osilatör kuvveti değerine sahiptir. Ayrıca her iki bileşiğin D_{2h} izomeri, maksimum absorbansın gerçekleştiği dalga boyu değeri olarak, deneysel değere en yakın olanıdır. Sonuç olarak izomer karışımında D_{2h} izomeri en fazla absorbansı yapan izomeridir.

Triplet uyarılmış hal enerji değerlerine baktığımızda, hem **2** hem de **3** nolu bileşiklerin D_{2h} izomerlerinde uyarılmanın gerçekleştiği dalga boyu kırmızı bölgeye daha çok kaymıştır.

Mevcut hesaplamalardan elde edilen sonuçlara göre Pc sentezcilerine öneriler şöyle sıralanabilir.

1. Sübstitüe gruplarda oksijen gibi elektron çeken atomların çok sayıda yer alması,
2. HOMO LUMO ya da HOMO LUMO+1 boşlukları küçük olan moleküllerin dizayn edilmesi,
3. Molekül içi daha yüksek enerjili donör-akseptör etkileşimlerinin olması,
4. Bu çalışmadan anlaşıldığı üzere izomer selektif sentezlerinin yapılması ya da bu tür sentezlere yönelinmesi ile daha etkili PDT sensitizörlerinin sentezi gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

1. Okura I., Photosensitization of Porphyrins and Phthalocyanines, Gordon and Breach Science Publishers, Tokyo, 2000
2. Chan W., Zuk M., Ben-Hur E., Phthalocyanines in Photodynamic Therapy, 2nd and 3rd generation photosensitizers, (Moser J.G., ed.), Harward Academic Publishers, 1998
3. Bornett R., Martinez G., *Tetrahedron*, 2001, 57, 9513-9547
4. Gorman A., Killoran J., O'Shea C., Kenna T., Gallagher W.M., O'Shea D.F., *J.Am. Chem.Soc.*, 2004,.126, 10619-10631
5. MacDonald I.J., Dougherty T., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2001, 5, 105-129
6. Sharman W.M., Allen C.M., Van Lier J.E., *Drug Discovery Today*, 1999, 4, 507-517
7. Sarıkaya Y., Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 2000
8. Erdik E.,Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, Ankara, 2005
9. Wayne R.P., Principles and Applications of Photochemsitry, Oxford University Press, New York, 1988
10. Atkins P.W., Physical Chemistry, Oxford University Press, New York, 1986
11. Skoog D.A., Leary J.J., Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing , 1992
12. Genç Ö.,Enstrümantal analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993
13. <http://www.bilkent.edu.tr/~bilheal/aykonu/ay2005/april05/kanser.html>
14. Halilçolar H., Tatar D., Ertuğrul G., Epidomiyoloji, Akçoğlu A., Öztürk C., Bilimsel Tıp Yayınevi, Ankara, 1999, 17-23
15. Thomson C.B., *Science*, 1995, 267, 1456-1462
16. Bonnett R., Chemical Aspects of Photodynamic Therapy , Gordon and Breach Science Publishers, London, 2000
17. Phillips D., *Progress in Reaction Kinetics*, 1997: 22 ; 3/4, 173-300
18. Bown S. G., *J. Photochem. Photobiol.B: Biol.*, 1990, 6, 1
19. <http://www.bmb.leeds.ac.uk/pdt/PDToverview.htm>
20. Stepp H., Principles of Clinical Photodynamic Therapy, University of Munich, Germany, 2003, 33, 4

21. Luksiene Z., Photodynamic therapy: mechanism of action and ways to improve the efficiency of treatment., *Medicina*, 2003, 39 tomas, NR.12.
22. Lipson R.L., Baldes E.J., Olsen A.M., *J.Natl Cancet Inst.* 1961, 26, 1-11
23. Bonnett R., *Rev. Contemp. Pharmacother* 1999, 10, 1, 17
24. MacDonald I.J., Dougherty T., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2001, 5, 105
25. Bellnier D.A., Ho Y-H, Pandey R.K., Missert J.R., Dougherty T.J., *Photochem. Photobiol.*, 1989, 50, 221-228
26. Kessel D., Thompson P., Musselman B., Chang C.K., *Photochem. Photobiol.*, 1987, 46, 563-568
27. Pandey R. K., Shiao F-Y, Medforth C.J., Dougherty T.J., Smith K.M., *Tetrahedron Letters*, 1990, 31, 6, 789-792
28. Bonnett R., *Tumour Photochemotherapy*, spectrum 1989, 218, 8-10
29. Boyle R.W., Dolphin D., *Photochem. Photobiol.*, 1996, 64, 496-485
30. Partice T., *Comprehensive Series in Photochemical and Photobiological Sciences*, London, 2003, 3-17
31. Brown S.B., Brown A.E., Walker I., *Oncology*, 2004, 5, 8, 497-508
32. Wasserman H.H., *Introductory remarks*, Academic press, 1979, Vol 40
33. Halliwell B., John MC., *Free radical in Biology and Medicine*, Second Edition, Clarwndon Press, Oxford, 1982
34. Krinsky NI., *Biological roles of singlet oxygen*, Academic press, 1979, Vol 40, 597-641
35. Kearns D.R., *Chemical Reviews*, 1971, 71, 4, 395-427
36. Bribiva K., Klotz L.O., Sies H., *Biol. Chem.*, 1997, 378, 1259-1265
37. Hendreson B.W., Dougherty T., *J. Photochem. Photobiol.*, 1992, 55, 145-157
38. Moan J. Sommer S., *Cancer Res.*, 1985, 45, 1608-1610
39. Tromberg B.J., Orenstein A., Kimel S., Brker S.J., Hyatt J., Nelson J.S., Berns M.W., *Photochem. Photobiol.*, 1990, 52, 375-385
40. Foote C.S., Clennan E.L., *Properties and reactions of singlet oxygen*, In: Foote C.S., Valentine J.S., Greenberg A., Liebman J.F., *Active Oxygen in Chemistry*, Black Academic and Professional, London, 1995, 105-141
41. Gomer C.J., *Future Directions and Applications in Photodynamic Therapy*, SPIE Institutes for Advanced Optical Technologies, SPIE Optical Engineering Press, USA, 1990, Volume IS6

42. Partice T., *Comprehensive Series in Photochemical and Photobiological Sciences*, London, 2003, 3-17
43. Zhao L., *Singlet Oxygen*, The University of Iowa, Iowa City, 2001
44. Moor A.C.E., Ortel B., Hasan T., *Mechanism of Photodynamic Therapy, Photodynamic Therapy*, (Partice T., ed.), Sun Fung Offset Binding Co. Ltd., Hong Kong, 2003
45. Moor A.C.E., *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2000, 57, 1-13
46. Plaetzer K., Kiesslich T., Verwarger T., Krammer B., *The Modes of Cell Death Induced by PDT: An Overview Med. Laser Appl.*, 2003, 18, 7-19
47. Cooper G.M., *Programmed cell death. The cell*. In: Chooper G.M. (ed) Chapter 14, ASM Pres, Washington, 1994, 592-596
48. Honig S.L., Rosenberg R.N., *The American Journal of Medicine*, 2000, 180, 317-330
49. <http://www.scienceinafrica.co.za/2001/july/pdt.htm>
50. Reme C.E., Grimm C., Hafezi F., Martı A., Wenzel A., *Progress in Retinal and Eye Research*, 1998, 17, 443-464
51. Erdođan B.B., Uzaslan E.K., Akciğer Arşivi, 2003, 4, 165-174
52. Novis D., Makowski M., Stoklosa T., Legat M., Issat T., Jakub G., *Acta Biochim Polon.*, 2005, 52, 339-352
53. Braun A., Tcherniac J., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1907, 40, 2709
54. De Diesbach H., Von der Weid E., *Helv. Chim. Acta*, 1927, 10, 886
55. Gregory P., *J.Porphyr. Phthalocyanines*, 2000, 4, 432.
56. (a) Linstead R.P., Lowe A.R., *J. Chem. Soc.*, 1934, 1031 (b) Linstead R.P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 1016
57. Berezin B. D., *Khim. Tekhnol.*, 1959, 2, 165.
58. Hanack M., Lang M., *Chemtracts*, 1995, 8, 131
59. Simon J., Andre J., *Journal of Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin, 1985, 73.
60. Wöhrle D., Shopova M., Müller S., Milev A.D., Mantareva V.N., Krastev K.K., *Photochem. Photobiol. B*, 1993, 21, 155
61. Nalwa H.S., Shirk J.S. *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., Eds.; VCH: New York, 1996; Vol. 4, 79.

62. Gregory P., *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: Chapter 7, New York, 1991,59.
63. Van der Pol J.F., Neeleman E., Zwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R., Picken S.J., *Liq. Cryst.*, 1989, 6, 577.
64. Law K.Y., *Chem. Rev.*, 1993, 93, 449.
65. Kuder J.E., *Journal of Imaging Science*, 1998, 32, 51.
66. Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A., Seymour P., *Pure App. Chem.*, 1986, 58, 1467.
67. Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D., Jaeger N.I., *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 1745
68. Takano S., Enokida T., Kambata A., *Chem. Lett.*, 1984, 2037
69. Battenberg A., Breidt V.F., Vahrenkamp H., *Sensors & Actuators. B*, 1996, 30, 29
70. (a) Darwent J.R., Douglas P., Harriman A., Porter G., Richoux M.C., *Coord Chem. Rev.*, 1982, 44, 83. (b) Darwent J.R., *Chem. Commun.*, 1980, 805
71. Lever A.B.P., *Adv. Inorg. Radiochem*, 1965, 7.
72. Turek P., Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B., Gillaud G., Maitrot M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 5119
73. Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D., Pecaut J., *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 18, 4793
74. (a) Kietaihl H., *Monatsh. Chem.*, 1974, 105, 405 (b) Geyer M., Plenzig F., Rauschnabel J., Hanack M., del rey, B., Sastre A., Torres T., *Synthesis*, 1996, 1139
75. (a) Day V.W., Marks T.J., Wachter W.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 4519. (b) Marks T.J., Stojakovic D.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 1695.
76. Leznoff C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, 1989
77. (a) Robertson J. M., *J. Chem. Soc.*, 1935, 615. (b) Robertson J. M., *J. Chem. Soc.*, 1936, 1195. (c) Robertson J. M., Woodward I., *J. Chem. Soc.*, 1937; 219
78. Sharp J. H., Lardon M., *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 3230
79. McKeown N. B., *Phthalocyanines Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge Un. Pres., Cambridge, 1998
80. Kalz W., Homborg H., Küppers H., Kennedy B..J, Murray M.S., *Naturforsch., Teil B*, 1984, 39, 1478.
81. Kennedy B. J., Murray K.S., Zwack P.R., Homborg H., Kalz W., *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 2539

82. Eberhardt W., Hanack M., *Synthesis*, 1997, 95
83. Hanack M., Lang M., *Adv. Mater.*, 1994, 6, 819
84. Sommerauer M., Rager C., Hannack M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 10085
85. Wu D.S., Cheng W.D., Li X.D., Chen Y.Z., Chen D.G., Zhang Y.C., Zhang H., Gong Y.J., *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 1837-1843
86. Rosa A., Barends E.J., *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 4717-4726
87. Rosa A., Barends E.J., *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 584-595
88. Parusel A.B.J., Grimme S., *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2001, 5, 225-232
89. Rosa A., Ricciardi G., Barends E.J., Gisbergen S.J.A., *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 3311-3327
90. Infante I., Lelj F., *Chemical Physics Letters*, 2003, 367, 308-318
91. Gunaratne T.C., Gusev A.V., Peng X., Rosa A., Riggiardi G., Baerends E.J., Rizzoli C., Kenney M.E., Rodgers M.A.J., *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 2078-2089
92. Soldatova A.V., Kim J., Peng X., Rosa A., Riggiardi G., Kenney M.E., Rodgers M.A.J., *Inorg. Chem. A*, 2007, 46, 2080-2093
93. Riggiardi G., Soldatova A.V., Rosa A., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2008, 102, 406-413
94. Andzelm J., Rawlett A.M., Orlicki J.A., Snyder J.F., *J. Chem. Theory Comput.*, 2007, 3, 870-877
95. Zhu Y., Zhou S., Kan Y., Su Z., *International Journal of Quantum Chemistry*, 2007, 107, 1614-1623
96. Zhou X., Ren A., Feng J., Liu X., *Can. J. Chem.*, 2004, 82, 19-26
97. Donzello M.P., Ercolani C., Kadish K.M., Ricciardi G., Rosa A., Stuzhin P.A., *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 4145-4157
98. (a) Becke A., *Phys. Rev. A*, 1988, 38, 3098 (b) Perdew J. P., *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822 (Erratum: PRB 34 1986, 7406)
99. (a) Gross E. K. U., Kohn W., *Adv. Quantum Chem.*, 1990, 21, 255 (b) Gross E. U. K., Dobson J.F., Petersilka M., In *Springer Series "Topics in Current Chemistry"*; Nalewajski, R. F., Ed.; Springer: Heidelberg, 1996. (c) Casida M. E., In *Recent Advances in Density Functional Methods*, Chong D. P., Ed.; World Scientific: Singapore, 1995, Vol.1, p 155. (d) Bauernschmitt, R., Ahlrichs R., *J. Chem. Phys.*, 1996, 104, 9047.

100. (a) Gritsenko O. V., Schipper P. R. T., Baerends E. J., *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 302, 199. (b) Schipper P. R. T., Gritsenko O. V., van Gisbergen S. J. A., Baerends E. J., *J. Chem. Phys.*, 2000, 112, 1344.
101. (a) Rosa A., Ricciardi G., Baerends E. J., van Gisbergen S. J. A., *J. Phys. Chem. A* 2001, 112, 1344. (b) Ricciardi G., Rosa A., Baerends E. J., *J. Phys. Chem.*, 2001, 105, 5242. (c) Baerends E. J., Ricciardi G., Rosa A., van Gisberger S.J.A., *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 230, 5. (d) Rosa A., Ricciardi G., Gritsenko O., Baerends E.J., *Struct. Bonding (Berlin)*, 2004, 112, 49.
102. Liao M.S., Watts J.D., Huang M.J., Gorun S.M., Kar T., Scheiner S., *J.Chem.Theory Comput.*, 2005, 1, 1201-1210
103. Fukuda T., Homma S., Kobayashi N., *Chem Eur.J.*, 2005, 11, 5205-5216
104. HyperChem Pro software package, Hypercube, Inc. Gainesville, FL, USA, 1997
105. J.R.Reimer, School of Chemistry, University of Sydney, NSW, Australia, 1997
106. Nemykin V.N., Hadt R.G., Belosludov R.V., Mizuseki H., Kawazoe Y., *J.Phys.Chem. A.*, 2007, 111, 12901-12913
107. Cramer C. J., "Computational Chemistry Theories and Models", 2 nd Ed. John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England, 2005
108. Stewart J.J.P., Reviews in Computational Chemistry, Edited by Lipkowitz K.B., Boyd D.B., VCH Publishersa Inc., USA
109. Duan G., Smith V.H., Weaver J., Weaver D.F., *Advances in Quantum Chemistry*, 2004, 47, 65-92
110. Love J.P., Quantum Chemistry, Academic Pres, New York, 1978
111. Leach A.R., Molecular Modelling Principles and Applications, 2 nd Ed., Prentice Hall Pearson Education, England, 2001
112. http://posta.marmara.edu.tr/%7Eerdem/fbe/ders_notlari/Hesapsal_Organik_Kimya.pdf
113. Dewar M.J.S., Thiel W.S., *Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 4899
114. Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.R., Pople J.A., Ab Initio Molecular Orbital Theory, Wiley-Interscience Publication, NewYork, USA, 1986
115. Hehre W.J., "A Guide to Molecular Mecanics and Quantum Chemical Calculations", Wavefunction, Inc, Irvine, USA, 2003
116. Joshi Y. V., Thomson K. T., "Embedded Cluster (QM/MM) Investigation of C6 Diene Cyclization in H2SM-5", *Journal of Catalysis*, 2005, 230, 440-463

117. Gantchev T.G., van Lier J.E., Hunting D.J., *Radiation Physics and Chemistry*, 2005, 72, 367-379
118. Pearson R., *J.Org.Chem.*, 1989, 54, 1423-1430
119. Mulliken R.S., *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 1833-1840
120. Foster J.P., Weinhold F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 7211-7218
121. S.H. Vosko, Wilk L., Nusair M., *Can. J. Phys.*, 1980, 1200, 58
122. (a) Ceperley D.M., Alder B.I., *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45, 566 (b) Perdew J.P., Zunger A., *Phys. Rev. B*, 1981, 23, 5048
123. Ziegler T., Gutsev G.L., *J.Compt.Chem.*, 1992, 13, 70
124. Scheidt W.R., Dow W., *J.Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 1101-110
125. Atilla D., Saydan N., Durmuş M., Gürek A.G., Khan T., Rück A., Walt H., Nyokong T., Ahsen V., *J. Photochem and Photobiol A: Chemistry*, 2007, 186, 298-307
126. Atilla D., Durmuş M., Gürek A.G., Nyokong T., Ahsen V., *Dalton Trans.*, 2007, 1235-1243

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul'da doğan Elif TÜRKER ACAR, ilk, orta ve lise eğitimini Gebze'de tamamlamıştır. 2005 yılında Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. 2006 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Fizikokimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.