

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA ENERJİSİ İLE YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

TAYLAN TOPAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Vefa AHSEN

GEBZE
2008

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA ENERJİSİ İLE YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

TAYLAN TOPAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. VEFA AHSEN

GEBZE
2008

ÖZET

TEZİN ADI: MİKRODALGA ENERJİSİ İLE YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

YAZAR ADI: Taylan TOPAL

Ftalosiyanınlar (Pc), günümüz teknolojik ürünleri arasında önemli bir yer tutmaktadır. Ftalosiyanınların kimyasal sensör ve fotodinamik terapide kullanımı bu maddelere olan ilgiyi daha da arttırmıştır [68,69]. Sübstitüe olmayan Pc'lerin çözünürlükleri azdır. Karboksilli asit tuzu, sülfö grubu, kuaterner amin tuzu ftalosiyanınlarda suda çözünürlük sağlamaktadır. Ftalosiyanınların suda çözünebilir olması fotodinamik terapide değerlendirilme şansı da artmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, periferel okta sübstitüe merkaptopirimidin çinko(II) ftalosiyanın, periferel tetra merkaptopirimidin çinko(II) ftalosiyanın ve bunların suda çözünebilen türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı; FT-IR ve UV-Vis. spektroskopisi, çeşitli NMR teknikleri ve kütle spektrumu incelemelerinden elde edilen veriler yardımı ile aydınlatılmıştır.

SUMMARY

TITLE: Synthesis of Novel Phthalocyanines by Using Microwave Energy

AUTHOR: Taylan TOPAL

Phthalocyanines and their metal complexes are promising in technological products. Application of phthalocyanines in chemical sensors and photodynamic therapy (PDT), increase their importance. Unsubstituted Pcs are slightly soluble. Carboxylic acids salts, sulfo groups, quaternary amine salts increase solubility of Pcs. Water soluble Pcs are useful for PDT.

In this work, peripheral octa mercapto pyrimidine Zn (II), peripheral tetra mercapto pyrimidine Zn (II) phthalocyanines and their water soluble derivatives are synthesized. These Pcs are characterized by FT-IR, UV-Vis, NMR and Mass spectroscopies.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, gerekli olan her türlü imkânı sağlayan, tez danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Vefa AHSEN'e teşekkür ederim.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki gerektiği her anda deneyim ve düşüncelerini sunan tüm değerli hocalarım Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK, Yrd.Doç.Dr. Fatma YÜKSEL, Yrd.Doç.Dr. Devrim ATILLA, Yrd.Doç.Dr. Mahmut DURMUŞ ile arkadaşlarım Arş. Gör. Mehmet Menaf AYHAN'a, Arş. Gör Sinem TUNCEL'e çok teşekkür ederim.

Benden her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen babama, anneme, kardeşime, eşim Sevinç Zehra TOPAL'a ve Farmatek Tarım'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Ftalosiyeninler	3
2.1.1. Ftalosiyeninler Tanımı ve Tarihçesi	3
2.1.2. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması	4
2.1.3. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları.	5
2.1.3.1. Metalsiz Ftalosiyenin (PcH_2) Sentezi	8
2.1.3.2. Metalli Ftalosiyenin (PcM) Sentezi	9
2.1.3.3. Benzo-Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi	10
2.1.3.4. Sandviç Ftalosiyenin (MPC_2)	10
2.1.4. Tetra Süstitüe Ftalosiyeninler	11
2.1.5. Okta Süstitüe Ftalosiyeninler	13
2.1.5.1. Periferel okta(<i>op</i>)-süstitüe ftalosiyeninler	13
2.1.5.2. Non-periferel okta(<i>onp</i>)-süstitüe Ftalosiyeninler	14
2.2. Ftalosiyeninlerin Özellikleri	15
2.2.1. Spektroskopik Özellikleri	16
2.3 Mikrodalga Teknolojisi	22
2.3.1. Elektromanyetik Dalgalar	22

2.3.2. Mikrodalga Nedir	24
2.3.3. Mikrodalga ile Isıtma	24
2.3.4. Mikrodalga ile Isıtmanın Avantajları	26
2.3.5. Ftalosiyanınların Mikrodalga ile Sentezi	27
3. Ftalosiyanınların Uygulama Alanları	30
3.1 Fotodinamik Terapi	30
3.1.1. Singlet Oksijen	33
3.1.2. Çözeltideki oksijenin elektronik halleri arasındaki geçiş	35
3.1.3. Sensitizerin Sahip Olması Gereken Özellikler	35
3.2. Kimyasal Sensörler	37
3.2.1. Moleküler Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi	38
3.2.1.1 Floresans Geçiş Tipleri	40
3.2.1.2 Floresans Ölçüm Cihazları	40
3.2.1.3 Floresans Kuantum Verimi	41
3.2.1.4 Kuantum Verimi ve Geçiş Tipi	42
3.3. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri	42
4. ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI	44
5. KULLANILAN MADDE ve ALETLER	44
6. DENEYSEL KISIM	47
6.1. Başlangıç Maddelerinin (1-10) ve Yeni Maddelerin (11-17) Sentezi	47
6.1.1. 3-Nitroftalimid Sentezi (1)	47
6.1.2. 3-Nitroftalamid Sentezi (2)	47
6.1.3. 3-Nitroftalonitril Sentezi (3)	48
6.1.4. 4-Nitroftalimid Sentezi (4)	49
6.1.5. 4-Nitroftalamid Sentezi (5)	49
6.1.6. 4-Nitroftalonitril Sentezi (6)	50
6.1.7. 4,5-Dikloroftalikanhidrit Sentezi (7)	51
6.1.8. 4,5-Dikloroftalimid Sentezi (8)	51
6.1.9. 4,5-Dikloroftalamid Sentezi (9)	52
6.1.10. 4,5-Dikloroftalonitril Sentezi (10)	52
6.1.11. 3-(2-Merkapto)Pirimidin Ftalonitril Sentezi (11)	53
6.1.12. 4-(2-Merkapto)Pirimidin Ftalonitril Sentezi (12)	54
6.1.13. 4,5-bis-(2-merkapto)pirimidin ftalonitril sentezi (13)	54

6.1.14. Periferal Tetrakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko (II) Sentezi (14)	55
6.1.15. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko(II) Sentezi (15)	57
6.1.18. Periferal Tetrakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko (II) Sülfat Sentezi (16)	58
6.1.19. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko(II) Sülfat Sentezi (17)	59
7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	60
7.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatması	60
7.1.1. 3-(2-Merkapto)Pirimidin Ftalonitril (11)	60
7.1.2. 4-(2-merkapto)pirimidin ftalonitril (12)	65
7.1.3. 4,5-bis-(2-merkapto)pirimidin ftalonitril (13)	71
7.1.4. Periferal Tetrakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko (II) (14)	75
7.1.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko(II) (15)	84
7.1.6 Periferal Tetrakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko Sülfat (16)	92
7.1.7. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko(II) Sülfat (17)	98
8. Tartışma	105
KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ	111

SİMGELER VE KISALTMALAR

Pc	Ftalosiyenin
PcH ₂	Metalsiz Ftalosiyenin
PcM	Metalli Ftalosiyenin
Nc	Naftaloftalosiyenin
Anc	Antrasenftalosiyenin
Phc	Fenantroftalosiyeninler
SubPc	Subftalosiyenin
SuperPc	Superftalosiyenin
Pn	Ftalonitril
Di	Diiminoizindolin
Pan	Ftalik anhidrid
Pa	Ftalik asit
Pi	Ftalimid
Br	1,2-Dibromobenzen
Cb	2-Siyanobenzamid
Δ	Isı
DMAE	Dimetilaminoetanol
DBN	1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(1,5,5)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
UV-Vis.	Ultraviyole-Görünür Bölge
FT-IR	Fourier Transform Infrared
EI	Electron Impact
ES	Electron Spray
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
TLC	Thin Layer Chromatography

DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
Tosil- (ya da Ts)	p-Toluensülfonil-
TFA	Trifloroasetik asit
PDT	Fotodinamik Terapi
THF	Tetrahidrofur

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. a) Metalsiz ftalosiyanin b) Porfirin	2
1.2. Berezin tarafından önerilen , π -elektronların (noktalar) dağılımının gösterildiği ftalosiyanin yapısı	2
2.1. Metalsiz ve Metalli Ftalosiyaninler	3
2.2. Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı	4
2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	4
2.4. Ftalosiyanin başlangıç maddeleri	5
2.5. PcH_2 'nin Sentez Şeması	8
2.6. Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez metotları	9
2.7. Pc 'nin Sübstitüsyon Yapılabilen Karbonlarının Numaralandırılması	10
2.8. Bir Lutesyum Sandviç Kompleksinin Yapısı	11
2.9. Tetra sübstitüe ftalosiyaninler	11
2.10. Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	12
2.11. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	13
2.12. Non-periferel okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	14
2.13. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları	16
2.14. $NiPc$ UV-Vis spektrumu ($2,156 \cdot 10^{-7}$ M, CH_2Cl_2)	18
2.15. $NiPc$ UV-Vis spektrumu ($2,156 \cdot 10^{-7}$ M, Etanol)	19
2.16. PcH_2 'nin α , β ve x formundaki kristallerinin infrared spektrumlarının $700-800\text{ cm}^{-1}$ bölgesi	20
2.17. a) Benzen Halkasının Manyetik Alan İçerisinde Oluşturduğu Manyetik Akım ve Kuvvet Çizgilerinin Yönü, b) Benzen Halkası Etrafında Oluşan Manyetik Anizotropinin Şematik Olarak Gösterilmesi.	21
2.18. Elektromanyetik spektrum	23
2.19. Dalganın elektrik ve manyetik bileşenleri	23
2.20. Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma	25
2.21. Mikrodalga ile yapılan bakır ve kobalt ftalosiyanin sentezi	28

2.22. Mikrodalga ile yapılan ftalosiyanin sentezi	28
2.23. Mikrodalga ile yapılan magnezyum ftalosiyanin sentezi	29
2.24 Silisyum ftalosiyaninin aksiyal ligandlarının mikrodalga enerjisi yardımıyla süstitüsüonu	30
3.1 Fotoduyar singlet oksijen üretimi (A) ve reaksiyonları (B)	31
3.2 Singlet oksijen oluşumu.	33
3.3 Singlet oksijenin reaksiyonları	34
3.4 Jablonski Enerji Diyagramı	39
3.5 Floresans ölçüm cihazının şematik yapısı	41
3.6. Suda çözünür ftalosiyanin	43
3.7. Suda çözünür ftalosiyanin	43

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Ftalosiyenin Genel Sentez Metodları	6
5.1 Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	44
5.2 Yapı Aydınlatma ve Sentez Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.	46
7.1. 14 Bileşiği İçin Değişik Çözücülerde UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ).	82
7.2. 14 Bileşiği için Değişik Çözücülerde Floresans Ölçümlerinde Gözlenen Eksitasyon ve Emisyon Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$).	83
7.3. 15 Bileşiği İçin Değişik Çözücülerde UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ).	90
7.4. 15 Bileşiği için Değişik Çözücülerde Floresans Ölçümlerinde Gözlenen Eksitasyon ve Emisyon Dalga Boyları($\lambda_{\max}$).	91
7.5. 16 Bileşiği İçin Değişik Çözücülerde UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ).	97
7.6. 16 Bileşiği için Değişik Çözücülerde Floresans Ölçümlerinde Gözlenen Eksitasyon ve Emisyon Dalga Boyları($\lambda_{\max}$).	98
7.7. 17 Bileşiği İçin Değişik Çözücülerde UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ).	104
7.8. 17 Bileşiği için Değişik Çözücülerde Floresans Ölçümlerinde Gözlenen Eksitasyon ve Emisyon Dalga Boyları($\lambda_{\max}$).	105

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
7.1. 11 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	61
7.2. 11 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.	62
7.3. 11 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	63
7.4. 11 Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu	64
7.5. 12 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	65
7.6. 12 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	66
7.7. 12 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	67
7.8. 12 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	69
7.9. 13 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	71
7.10. 13 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	72
7.11. 13 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	73
7.12. 13 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	74
7.13. 14 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	76
7.14. 14 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.	77
7.15. 14 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	78
7.16. 14 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	80
7.17. 14 Bileşiğinin a) THF b) DMSO c) CHCl_3 'da alınan ($M=5,2 \cdot 10^{-6}$) UV-Vis Spektrumu	81
7.18. 14 Bileşiğinin değişik çözücülerde floresans spektrumu: a) THF b) CHCl_3 c) DMSO.	83
7.19. 15 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	85
7.20. 15 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	86
7.21. 15 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	87
7.22. 15 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.	88
7.23. 15 Bileşiğinin a) CHCl_3 b) THF c) DMSO'daki UV-Vis Spektrumu ($C=3,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$):	89
7.24. 15 Bileşiğinin değişik çözücülerdeki floresans spektrumu: a) THF b) CHCl_3 c) DMSO	90
7.25. 16 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	93
7.26. 16 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.	94

7.27. 16 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	95
7.28. 16 Bileşiğinin a) su b) DMSO'daki UV-Vis Spektrumu ($C=5.10^{-6}$ M)	96
7.29. 16 Bileşiğinin değişik çözücülerdeki floresans spektrumu: a)su b) DMSO.	97
7.30. 17 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	99
7.31. 17 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	100
7.32. 17 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	102
7.33. 17 Bileşiğinin a) su b) DMSO'daki UV-Vis Spektrumu ($C=5.10^{-6}$ M)	103
7.34. 17 Bileşiğinin değişik çözücülerdeki floresans spektrumu: a) su b) DMSO.	104

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA ENERJİSİ İLE YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

TAYLAN TOPAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Vefa AHSEN

GEBZE
2008

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA ENERJİSİ İLE YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

TAYLAN TOPAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. VEFA AHSEN

GEBZE
2008

1. GİRİŞ

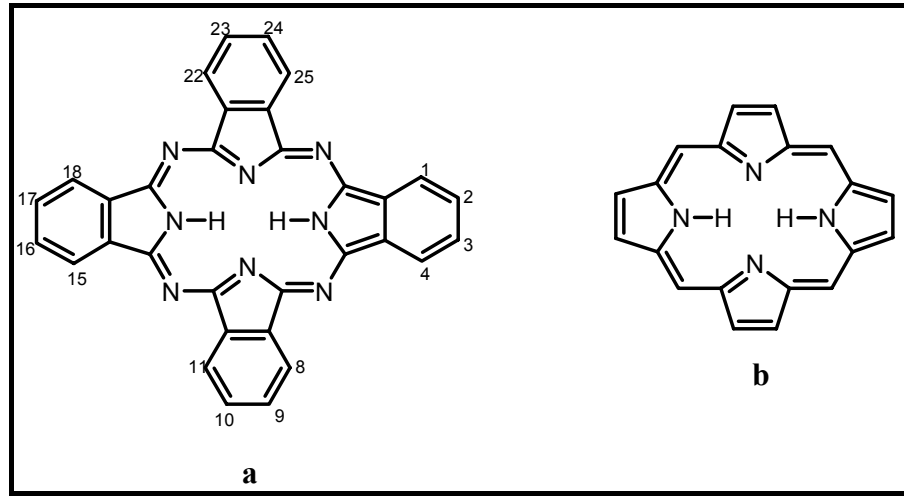
Ftalosiyanın kelimesi yunanca nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) terimlerinden türetilmiştir. Ftalosiyainler dört tane pirol türevinin azo-metin bağlarıyla birbirine bağlanmasıyla oluşan 18- π elektron sistemine sahip makrosiklik bileşiklerdir. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyainler (Pc), yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar.

Ftalosiyainin, ilk olarak bazı 1,2-disüstitüe benzenlerin reaksiyonları sırasında gözlenmiştir. 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından *o*-siyanobenzamidin ftalimid ve asetik anhidridden sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer bir şekilde, 1927 yılında Fribourg Üniversitesi'nden de Diesbach ve Von der Weid ise 1,2-dibromo benzenin pridinde bakır siyanürle reaksiyonu sırasında kararlı mavi bir madde tanımladılar [1]. Daha sonra yapılan çalışmalar, bu yan ürünlerin sırasıyla metalsiz ve metalli bakır ftalosiyainin olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Ftalosiyainlerin yapısı ilk defa Linstead ve arkadaşlarınca 1933 yılında aydınlatılmıştır. Linstead metalsiz ftalosiyaininin yapısını elementel analiz, kütle ve oksidatif bozunma sonuçlarını değerlendirerek aydınlatmıştır. Ayrıca Linstead yaptığı araştırmalar ile ftalosiyainlerin dört izoiminoindolin biriminden oluşan simetrik bir makrohalka olduğunu ve kavitesine değişik metal iyonlarını alabildiğini göstermiştir. Önerdiği bu yapının doğruluğunu ise X-ışını kırınım tekniğini kullanarak kanıtlamıştır.

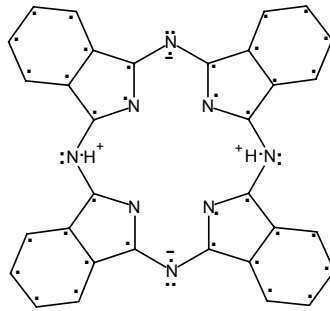
Aynı zamanda Linstead ftalosiyainlerin doğal olarak bulunan porfirin halka sistemi ile oldukça yakından ilişkili olduğunu ve aralarındaki farkın dört benzo süstitüentten ve dört mezo pozisyonun her birindeki azot atomlarından ileri geldiğini göstermiştir (Şekil1.1.). Gerçekten de bazı kaynaklarda ftalosiyainler tanımlanırken çok sık olmamasına karşın tetrabenzotetraazaporfirin şeklinde tanımlanmıştır. Ftalosiyainler düzlemsel makro moleküller olmakla beraber,

konjuge π elektronlarının yapıda simetrik olarak dağılmasından dolayı aromatik özellik gösteriyor kabul edilirler [2].



Şekil 1.1. a) Metallsiz ftalosiyanin b) Porfirin

Ftalosiyaninin daha yeterli yapısı Berezin tarafından önerilmiştir [29] ve Şekil 1.2.'de gösterilmektedir. 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 elektron vardır. Bu nedenle ftalosiyanin kompleksi iyoniktir ve çoğu organik çözücülerde çözünmez.



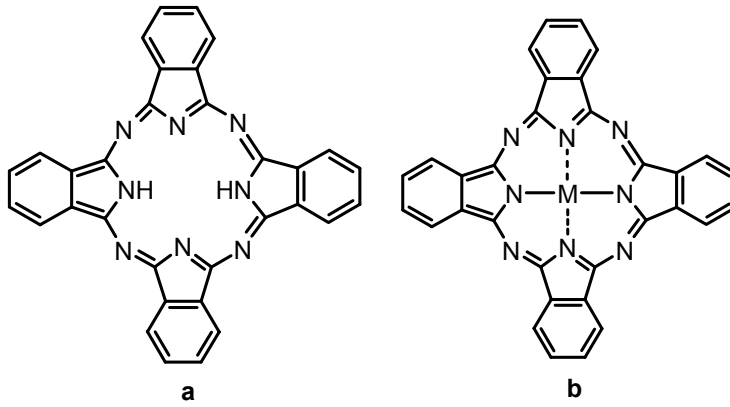
Şekil 1.2. Berezin tarafından önerilen , π -elektronların (noktalar) dağılımının gösterildiği ftalosiyanin yapısı

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyaninler

2.1.1. Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Tarihçesi

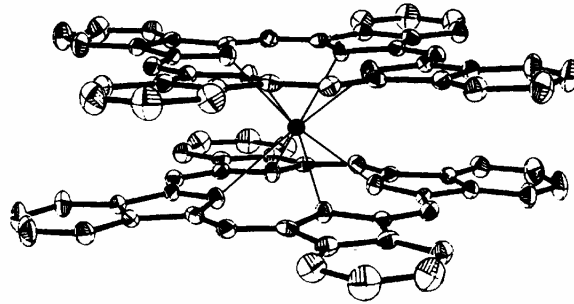
Ftalosiyaninler (Pc), 18 π -elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır ve dört iminoizindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler (Şekil 2.1). Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyaninlerin orijinal adı Yunanca'daki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır.



Şekil 2.1. Metalsiz ve Metalli Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyanin halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyaninlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır [3-5].

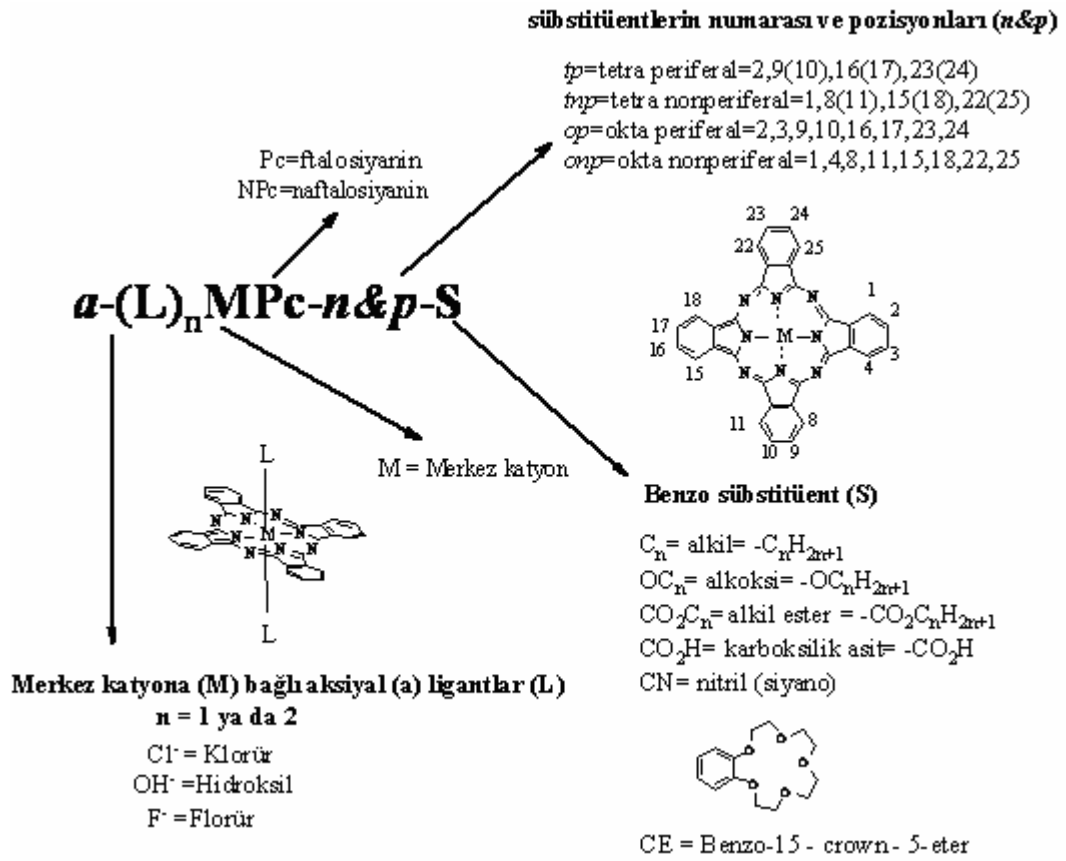
Ftalosiyaninler lantanit ve aktinitler ile sandviç yapı kompleksi oluştururlar. Bu yapıda iki ftalosiyanin halkasının sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu bulunur [3-6], (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı

2.1.2. Ftalosiyanınlerin Adlandırılması

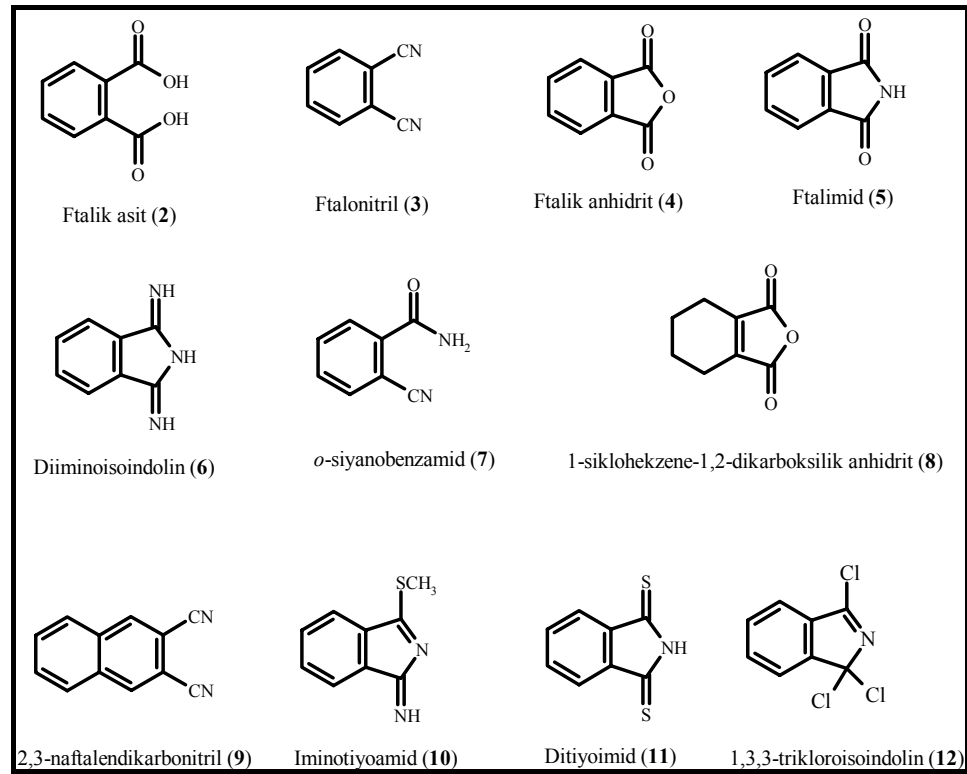
Ftalosiyanın bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Ftalosiyanınlerin Adlandırılması

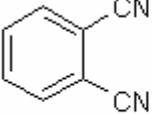
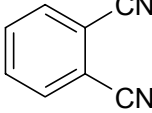
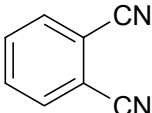
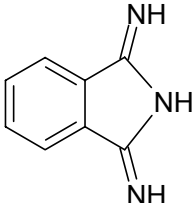
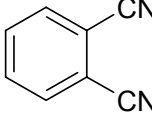
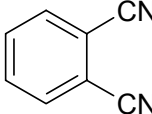
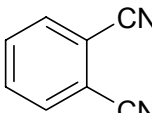
2.1.3. Ftalosiyanın Genel Sentez Metotları

Ftalosiyanınlar aromatik *o*-dikarbosiklik asit türevleri, ftalik asitler (2), ftalonitriller (3), ftalik anhidritler (4), ftalimidler (5), diiminoisoindolinler (6) ve *o*-siyanobenzamidlerde yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler (Şekil 2.4). Ftalosiyanınların periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir [7]. Örneğin bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyanın türevi elde edilir [8-12]. Tablo 2.1’de ftalosiyanın genel sentez metodları özetlenmiştir [13].

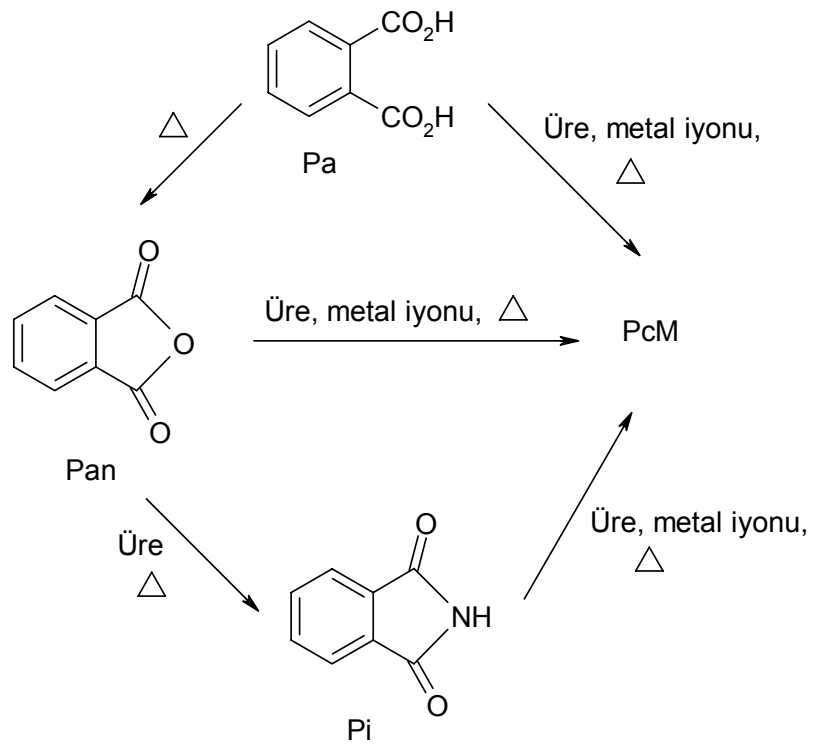


Şekil 2.4. Ftalosiyanın başlangıç maddeleri

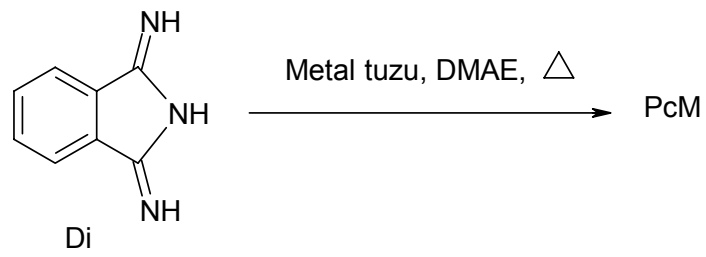
Tablo 2.1. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metodları

Metod I	 Ftalonitril (Pn)	$\xrightarrow{\text{Baz, } \Delta}$	PcH ₂
Metod II	 Pn	$\xrightarrow[\text{ii. H}^+]{\text{i. Li (Na, Mg), alkol, } \Delta}$	PcH ₂
Metod III	 Pn	$\xrightarrow{\text{Hidrokinon, } \Delta}$	PcH ₂
Metod IV	 Di	$\xrightarrow{\text{DMAE, } \Delta}$	PcH ₂
Metod V	 Pn	$\xrightarrow{\text{Metal ya da metal tuzu, } \Delta}$	PcM
Metod VI	 Pn	$\xrightarrow{\text{Metal tuzu, solvent, } \Delta}$	PcM
Metod VII	 Pn	$\xrightarrow{\text{Metal tuzu, baz, solvent, } \Delta}$	PcM

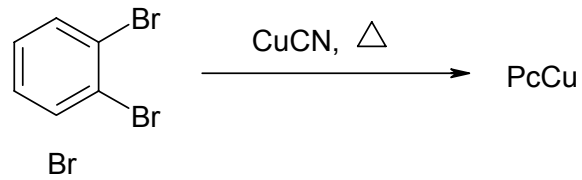
Metod VIII



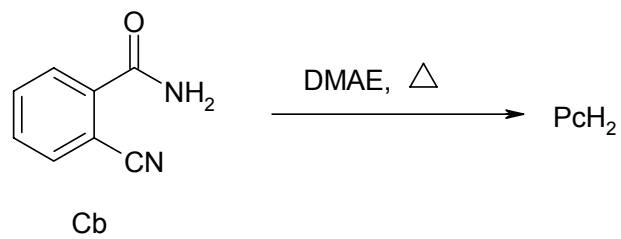
Metod IX



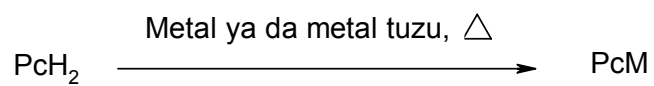
Metod X



Metod XI



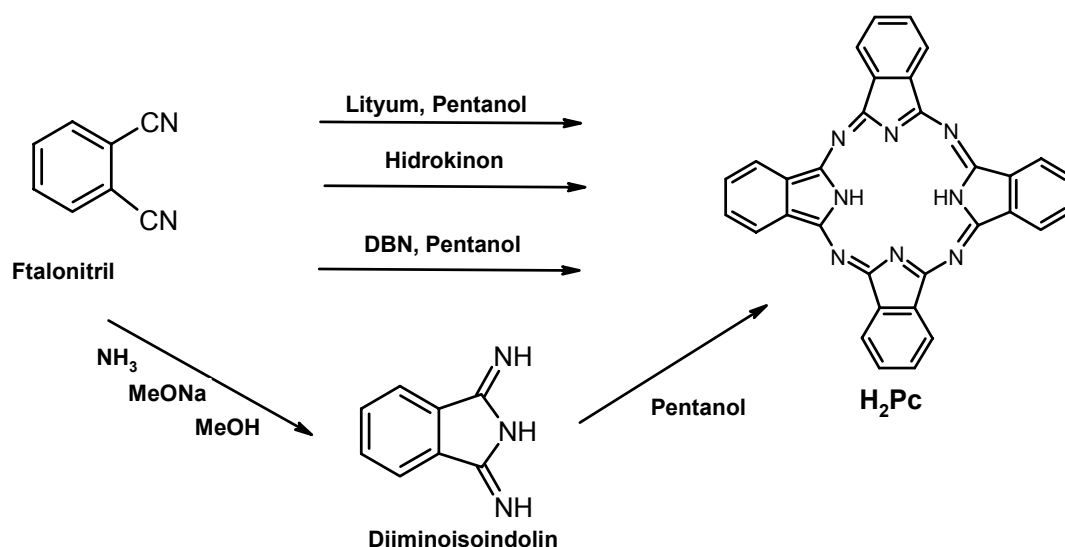
Metod XII



Metod XIII	$\text{PcM}' \xrightarrow{\text{Metal ya da metal tuzu, } \Delta} \text{PcM}$
Metod S	Daha önce sentezlenen ftalosiyaninlerin modifikasyonu ile ftalosiyanin sentezi

2.1.3.1. Metallsiz Ftalosiyanin (PcH_2) Sentezi

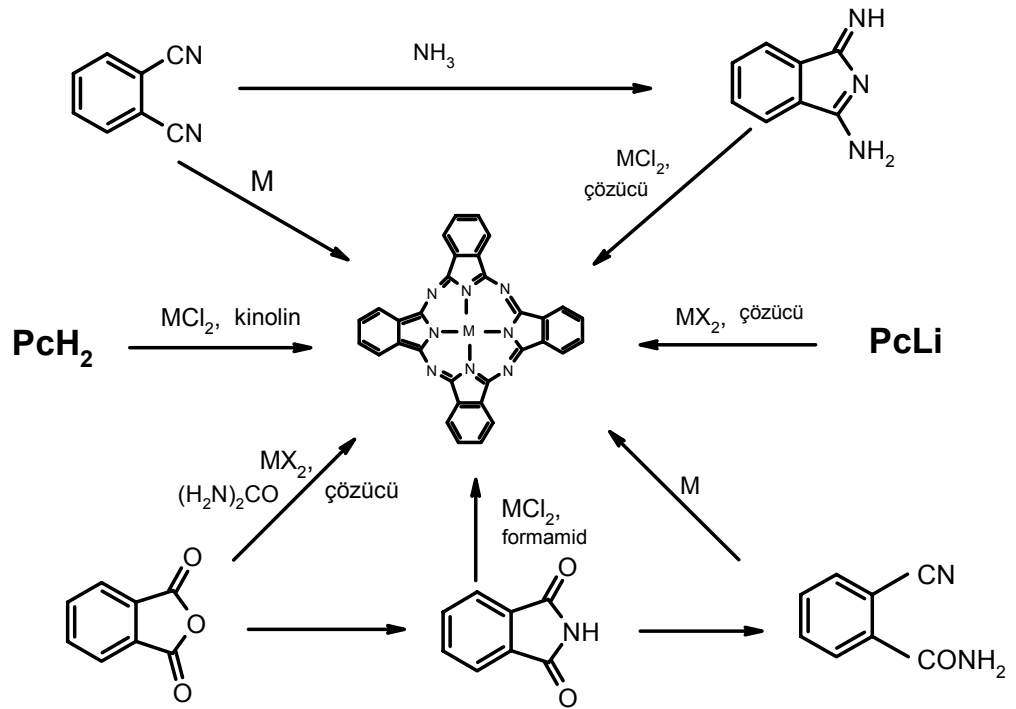
Metallsiz ftalosiyanin sentezinde, genelde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden PcH_2 oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil 2.5) [11]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoisoidolin, PcH_2 'yi oluşturur [12]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de PcH_2 hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile PcM safsızlığı oluşur [15]. 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [16]. Diğer bir yöntemde, Li_2Pc 'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu PcH_2 hazırlanmasıdır (Şekil 2.5) [17].



Şekil 2.5. PcH_2 'nin Sentez Şeması

2.1.3.2. Metalli Ftalosiyenin (PcM) Sentezi

Çok basit bir şekilde metalli ftalosiyenin, ftalonitrilden ya da diiminoisindolinden siklotetramerizasyon için tamamlayıcı etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.6). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır (II) asetat ya da nikel (II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur. Ancak bu yol, H_2Pc 'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.

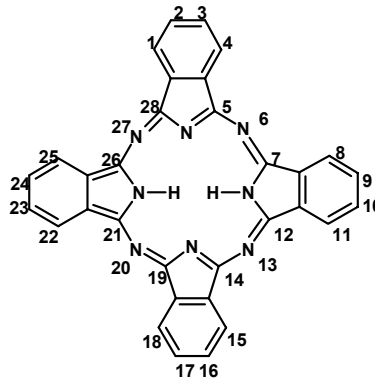


Şekil. 2.6. Metalli ftalosiyenlerin genel sentez metotları

2.1.3.3. Benzo-Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Benzen üzerinde süstitüenti olmayan PcH₂ ve PcM genellikle pek çok organik çözücünde çözünmez (bazı Li₂Pc, PcMg ve aksiyal olarak süstitüe olmuş ftalosiyaninler dışında). Bunlar sadece derişik sülfirik asit içerisinde protone olmuş halde veya 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücünde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin 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 2.7) süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Süstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırır. Halkanın uygun süstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değıştirilebilir.

Birçok durumda, süstitüe ftalosiyaninler istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.

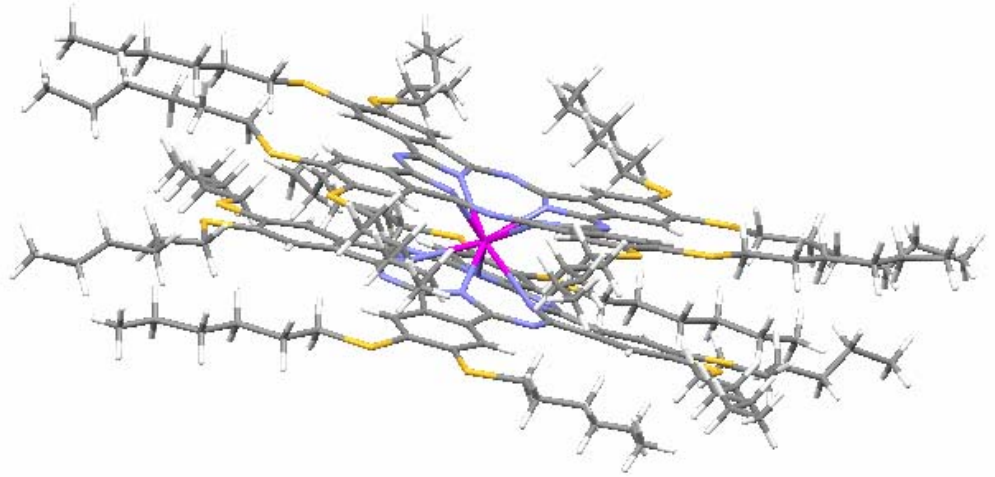


Şekil 2.7. Pc'nin Süstitüsyon Yapılabilen Karbonlarının Numaralandırılması

2.1.3.4. Sandviç Ftalosiyanin (MPc₂)

Lantanit metal iyonları (lutesyum, Lu³⁺ gibi) iki ftalosiyanin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil 2.8) ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

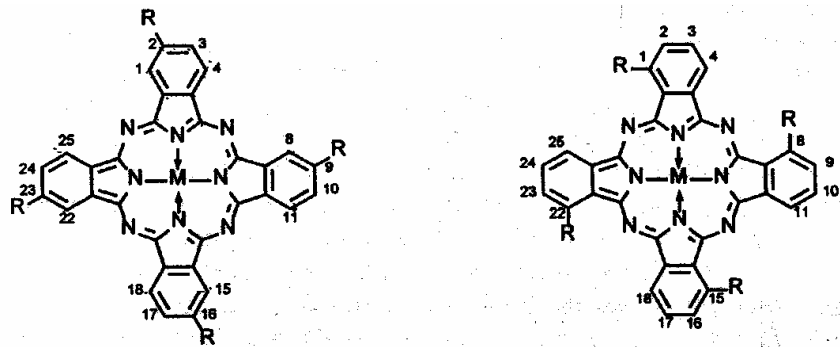
Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi ile sandviç kompleksler hazırlanabilir[4,5,7,12,15-22]. Ham ürün, MPC_2 , H_2Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyanın kompleksi (M_2Pc_3) içerir.



Şekil 2.8. Bir Lutesyum Sandviç Kompleksinin Yapısı

2.1.4. Tetra Sübstitüe Ftalosiyanınlar

Tetra sübstitüe ftalosiyanınlar sübstitüentlerin makrosiklik halka üzerindeki pozisyonlarına göre genel olarak iki gruba ayrılır (Şekil 2.9).



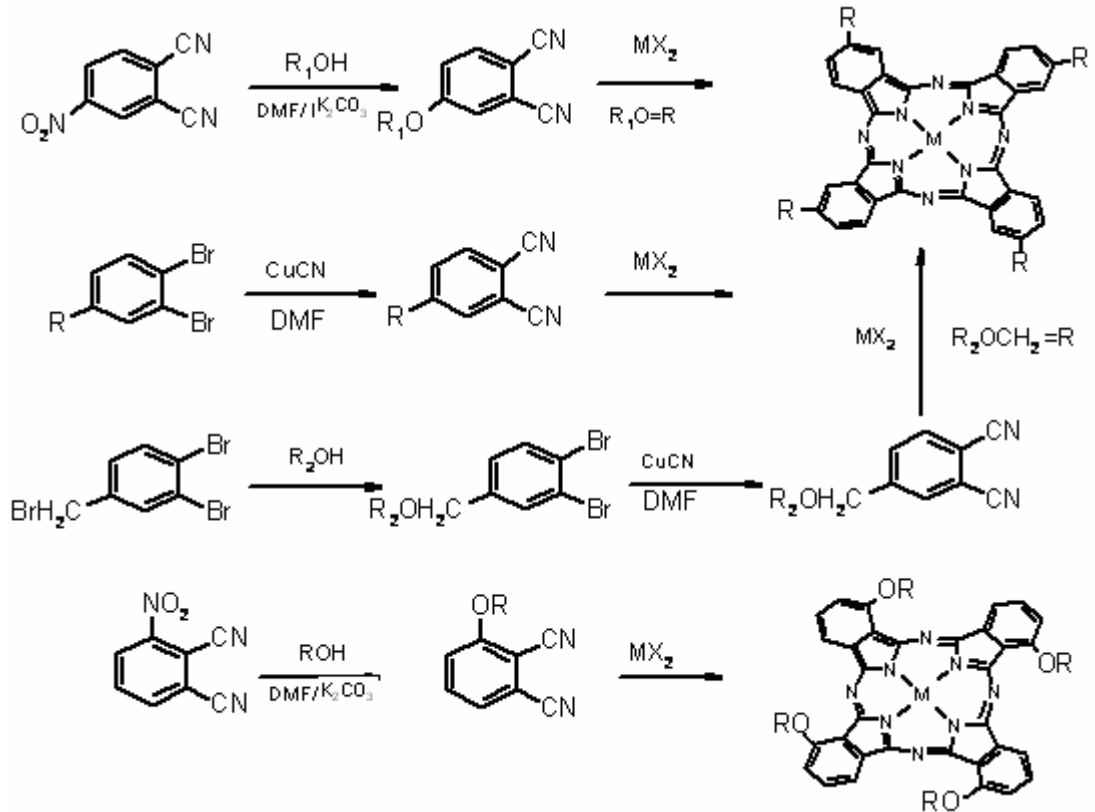
2,(3)-tetrasüstitüe ftalosiyanın
(İzomer Karışımı)

1,(4)-tetrasüstitüe ftalosiyanın
(İzomer Karışımı)

Şekil 2.9. Tetra sübstitüe ftalosiyanınlar

Okta süstitüe ftalosiyaninlerin aksine tetra süstitüe ftalosiyaninler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler.

Tetra süstitüe ftalosiyaninler makrosiklik halkadaki süstitüentlerin pozisyonlarına göre değişik fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metod vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması, diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [23-26]. 2,3-tetrasüstitüe ftalosiyaninler 4-süstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyaninlerde başlangıç maddesi olarak 3-süstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.10). Bu iki türev tetra süstitüe ftalosiyaninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. 2,3-tetrasüstitüe bileşiklerde dört izomer ve oranları 12,5% C_{4h} , 25% C_{2v} , 50% C_s ve 12,5% D_{2h} iken 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyaninlerde bu oran merkez metal iyonuna ve periferel süstitüentlerin yapısına bağlıdır.

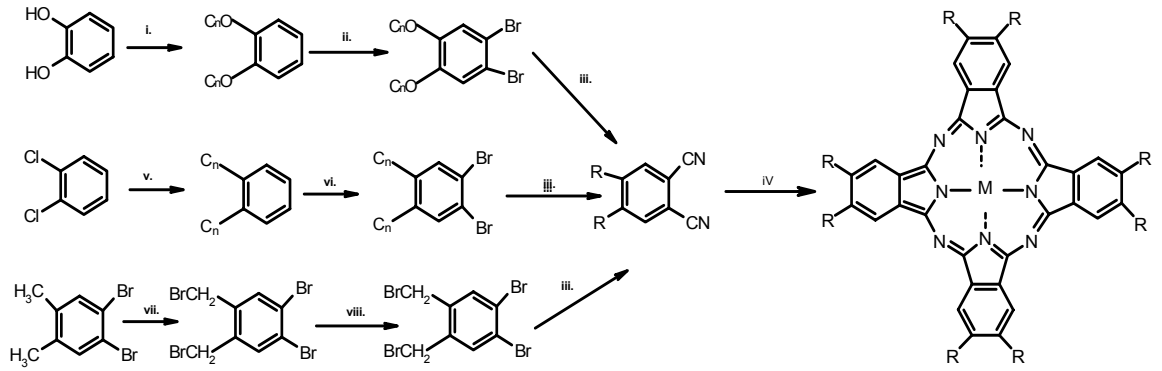


Şekil 2.10. Tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.

2.1.5. Okta Sübstitüe Ftalosiyeninler

2.1.5.1. Periferal okta(*op*)-sübstitüe ftalosiyeninler

Bu tek-izomerli ftalosiyeninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir [27]. Makul uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-C_5H_{11}$)alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-*op*-C_n), bir eter bağı (MPc-*op*-C₁OC_n) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-*op*-OC_n) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır (I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.11).



$R = -OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*-OC_n,

$R = -C_nH_{2n+1}$; MPc-*op*-C_n,

$R = -CH_2OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*-C₁OC_n,

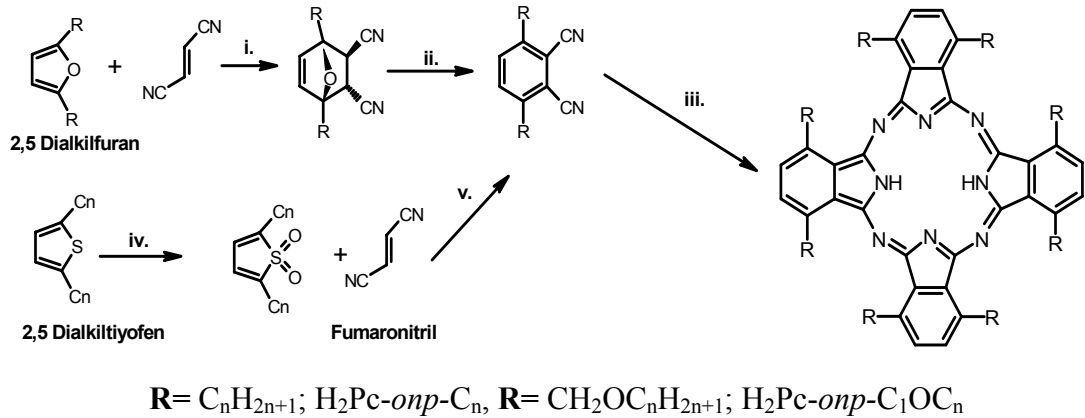
$R = -O(CH_2CH_2O)_nCH_3$; MPc-*op*-(OE)_nC₁

Şekil 2.11. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100°C. ii. Brom, diklormetan, 0°C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150°C). iv. Ftalonitrilsiklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör,

dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat. vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat. vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör

2.1.5.2. Non-periferal okta(*onp*)-süstitüe Ftalosiyeninler

Cook ve arkadaşları sıvı kristal özellik gösteren non-peripheral okta-alkil-süstitüe ftalosiyeninleri (MPc-*onp*-C_n) sentezlemek için iki yeni metot geliştirdiler [29]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller, uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.12). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPc-*onp*-C_n'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnek, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyenin sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPc-*onp*-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır [17].



Şekil 2.12. Non-periferal okta-süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi (H₂Pc-*onp*-C_n); başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Aseton, 0°C ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran, -78°C, sulu çalışma iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorobenzoik asit, diklorometan v. 200°C.

2.2. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

Suda çözünebilmesi için özel gruplar (COOH, CONHR, Cl, v.s) içeren ftalosiyeninler hariç, süstitüe grup içermeyen ftalosiyeninlerin suda ve genel organik çözücülerdeki çözünürlükleri azdır. Ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın çevresel pozisyonlarına uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplar süstitüe ederek veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenerek arttırılabilir [29, 30]. Bu süstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve ftalosiyeninlerin çözünmelerini sağlar.

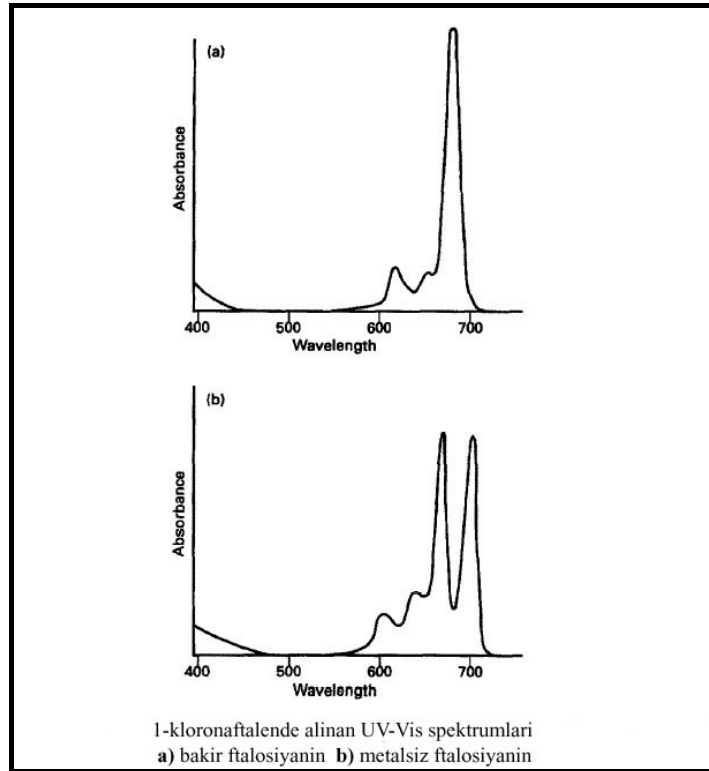
Genelde tetra ve oktasüstitüe ftalosiyeninler karşılaştırıldığında tetra süstitüe ftalosiyeninlerin okta süstitüe benzerlerine göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür [31]. Bu davranışın başlıca nedeni tetra süstitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri [32] ve simetrik oktasüstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrikli izomerler makrosiklikliğin periferik süstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler [33].

Süstitüe olmamış metalli ftalosiyeninler, bazı özellikleri bakımından genel olarak ikiye ayrılırlar. İlk gruptakiler Na, Li, K, Ca, Mg ve Ba ftalosiyeninlerdir. Bunlar organik çözücülerde çözünmezler, vakumda ve yüksek sıcaklıkta buharlaştırılmazlar. Asidik ve sulu ortamda metallsiz ftalosiyanine bozunurlar. Diğer metalleri içeren ikinci grup metalli ftalosiyeninler ise kloronaftalen ve kinolin gibi çözücülerde ısıtılarak çözünebilir ve vakumda 600°C'nin altında bozunmaksızın süblime olabilen oldukça kararlı bileşiklerdir [34].

2.2.1. Spektroskopik Özellikleri

Ftalosiyanınların tarihçesi ilginç spektral özellikleri ile başlar. Porfirinler ve ftalosiyanınlar, konjuge π -elektron sistemi içeren ve kuvvetli aromatik özellik gösteren makrosiklik bileşiklerdir. Bu özellikleri ile ftalosiyanınlar, diğer spektroskopik özellikleri yanında, UV-Vis spektroskopisinde çok ilginç özellikler sergilerler. Boyar madde olarak da kullanılabilen bu bileşiklerin, renk derinlikleri bu özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Molar absorptivite katsayıları çoğu kez 10^5 lt/mol.cm'yi geçen bu maddeler, görünür bölgenin sonu olan 670 nm civarında absorpsiyon yaparlar. π - π^* geçişlerinden kaynaklanan bu absorpsiyona Q bantları denir ve ftalosiyanınlar için karakteristiktir (Şekil 2.13.).

Moleküldeki diğer geçişlere ait pikler çok daha zayıf ve görünür bölgede mavinin başlangıcı olan 340 nm civarında gözlenirler. B bantları olarak isimlendirilen bu pikler, n - π^* geçişlerinden kaynaklanır ve de ftalosiyanınlar için karakteristiktir.



Şekil 2.13. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları (Q bandı)

Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları, molekülün valans elektronlarının geçişleri sayesinde meydana gelir. Bu spektroskopi tekniği porfirin ve ftalosiyeninlerin karakterizasyonunda çok önemli bir yöntemdir [35]. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri, kimyasal ve elektronik özellikleri konusunda yapılan çalışmaların esasını oluşturur. Özellikle agregasyon, metal atomu ile ftalosiyenin halkası arasındaki yük transferi ve merkez atomunun oksidasyonu gibi özellikler, ftalosiyeninlerin spektroskopik yöntemlerle incelenen fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleridir [20]. Ftalosiyeninlerde görülen agregasyon, absorpsiyon spektrumunda belirgin değişikliklere yol açmaktadır.

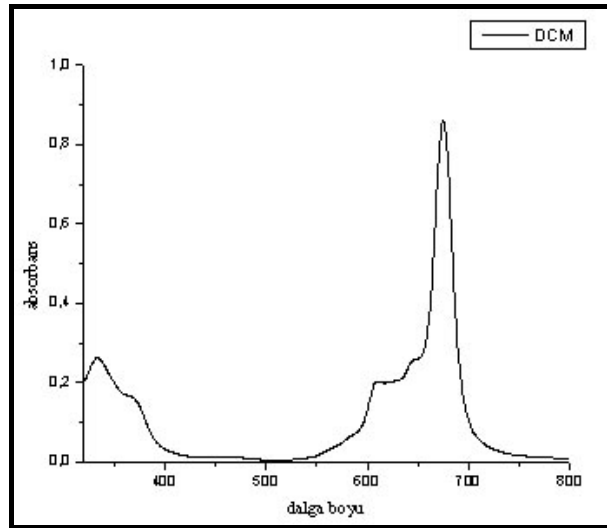
Ftalosiyeninler, makrosiklik π -elektron sistemi nedeniyle diğer büyük diyamanyetik halkalı yapıların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen kaymaları gösterirler. Ftalosiyeninlerin aromatik proton sinyalleri, düşük alanda görülmektedir. Aksiyel konumda bağlı olan ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma göstermektedir. Yüksek alana kayma, makrosiklik protonların pozisyonuna ve mesafesine bağlıdır. Ayrıca agregasyon sebebiyle düzlemsel ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, farklı derişim ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma değeri gösterdiği saptanmıştır [36].

a) Ftalosiyeninlerin Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi: Ftalosiyeninler kendi yapısal özelliklerinden, çözündükleri çözücünün özelliğinden ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. Bu olay agregasyon olarak tanımlanabilir. Ftalosiyeninlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder. Bunlar; çözücü etkisi, derişim etkisi, ftalosiyenin metalsiz ya da metalli ftalosiyenin oluşu ve makrosiklik birim (taç eter halkası gibi) ihtiva eden ftalosiyeninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali metal tuzlarıdır.

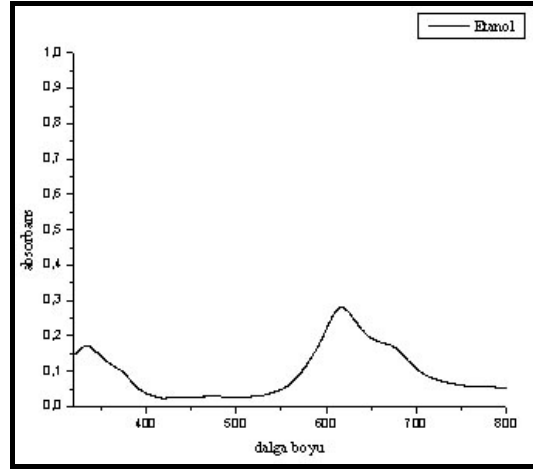
Ftalosiyeninlerle hazırlanan çözeltilerin elektronik absorpsiyon spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına (Soret Bandı) ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait piklerin şekli ve birbirlerine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır.

Dimer yapıdaki metalli ftalosiyaninlerin elektronik absorpsiyon spektrumunda $\pi-\pi^*$ geçişlerinden dolayı 670 nm civarında şiddetli bir pik ve 605 nm. civarında nisbeten daha zayıf bir pik görülür. Monomer yapıdaki metallsiz ftalosiyaninlerin spektrumlarında ise 620-700 nm. civarında neredeyse aynı şiddette iki pik gözlenir [37]. Metallsiz ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumu alındığında 700, 660 ve 600 nm.'de üç tane absorpsiyon bandı ve 640 nm.'de bir omuz görülür (Şekil 2.13). Bu bandlar spektrumu alınan ftalosiyaninlerin monomerik formda olduğunu gösterir. Oysa metalli ftalosiyaninler için UV-Vis spektrumu daha farklıdır (Şekil 2.9.). Metalli ftalosiyaninlerin spektrumunda 630 nm. civarında yayvan (broad) bir pik gözlenir. Bu da bize metallsiz ftalosiyaninlerin aksine metalli ftalosiyaninlerin daha çok agregasyon eğilimine sahip olduğunu gösterir [38].

Ftalosiyaninlerin agregasyonuna çözücünün etkisi oldukça fazladır. Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) arttıkça ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-Vis spektrumunda monomer yapıli ftalosiyaninlerin 675 nm'deki piklerinin (Şekil 2.14) şiddeti azalırken Q bandının absorpsiyon şiddeti azalır ve maviye kayma olur. Apolar ya da dielektrik sabiti küçük olan çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir (Şekil 2.15) [39].



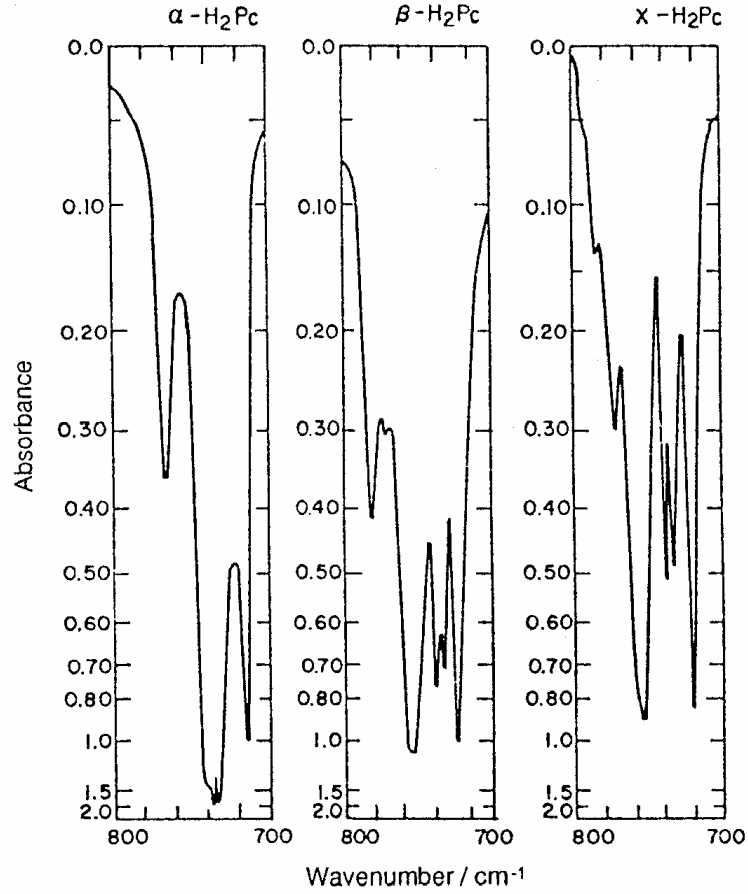
Şekil 2.14. NiPc UV-Vis spektrumu ($2,1 \cdot 10^{-7}$ M, CH_2Cl_2)



Şekil 2.15. NiPc UV-Vis spektrumu ($2,1 \cdot 10^{-7}$ M, Etanol)

b) Ftalosiyanın İfrared Spektroskopisi: Ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlüklerinin iyi olmamasından dolayı infrared spektrumlarından alınan bilgiler oldukça önemlidir. M(II)Pc ler D_{4h} simetri grubuna aittir ve titreşim altbölümleri $14_{a1g} + 16_{a1u} + 13_{a2g} + 8_{a2u} + 14_{b1g} + 7_{b1u} + 14_{b2g} + 7_{b2u} + 13_{e2g} + 28_{e2u}$ 'dur. Bunlardan infrared aktif olanlar ise 8_{a2u} ve 28_{e2u} 'dur. PbPc ve SnPc gibi metaloftalosiyanınlar, metal atomunun halka düzleminin dışında olmasından dolayı simetri C_{4v} 'dir ve bu yüzden tahmin edilen aktif titreşim bantlarının sayısı artar. Metaloftalosiyanınlere göre daha düşük simetri grubuna (D_{2h}) sahip metalsiz ftalosiyanınlar de aktif infrared band sayısı daha fazladır.

PcH₂'lerin infrared spektrumlarında yaklaşık 3300 cm^{-1} 'lerde görülen N-H gerilme bandı ($\nu\text{N-H}$), D₂O ile yer değiştirme sonunda kaybolmuştur. Aynı şekilde 1540 cm^{-1} civarındaki N-H eğilme bandı ($\beta \text{ N-H}$) yok olmuş ve aynı band 1144 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. $1650\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen diğer bandlar ise C-C ve C-N titreşimlerine aittir (Şekil 2.16) [40].



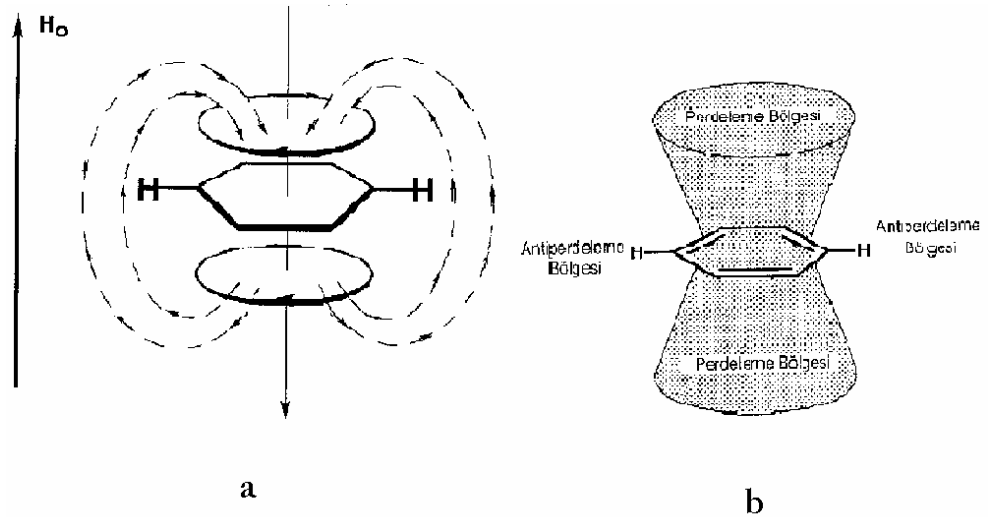
Şekil 2.16. PcH_2 'nin α , β ve γ formundaki kristallerinin infrared spektrumlarının $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ bölgesi

Farklı kristal yapılarının, spektrumları arasında da farklılıklar gözlenir. Ancak bu farklılıkların belirlenmesi, formlarının tayininde ve formlar arası değişimin denetlenmesindeki güçlüklerden dolayı oldukça zordur. Genelde, β formu, α formundan daha fazla band gösterir. Bu iki formun spektrumları arasında görülen en belirgin farklardan birisi de β formunun, diğer formlardan daha düşük dalga sayısında N-H gerilme ($\nu\text{N-H}$) bandı vermesidir. Ayrıca $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde de belirgin farklılıklar gözlenir. Şekil 2.12'de H_2Pc 'nin β , α ve γ formlarına ait $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ bölgesi görülmektedir [41].

c) Ftalosiyaninlerin Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi: Sübstitüe olmamış metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin organik çözücüler içindeki çözünürlükleri iyi olmadığı için bu bileşiklerin karakterizasyonunda NMR spektroskopisinden etkin bir şekilde faydalanılamamaktadır. Ancak ftalosiyaninlerin sübstitüe gruplar sayesinde çözünürlüklerinin artması ile bu yöntem kullanışlı hale

gelmiştir. Yine de bakır gibi paramanyetik metal içeren ftalosiyanın NMR spektrumları alınamamaktadır.

Ftalosiyanın ^1H -NMR spektrumları genellikle makrosiklik π -sisteminden dolayı geniş diyamanyetik halka akımı kayması gösterir. Bilindiği gibi yapısında aromatik halka bulunan bileşikler bir manyetik alan içerisine getirildiğinde aromatik halkada bulunan π -elektronları, dış manyetik alanın etkisi ile bir halka akımı oluşturur. Bu halka akımı, sekonder bir manyetik alan meydana getirir. Oluşan sekonder manyetik alanın yönü, halka içinde dış manyetik alan ile zıt, halka dışında ise paralel yöndedir. Aromatik halkanın meydana getirdiği halka akımına **diyamanyetik halka akımı** denir (Şekil 2.17a). Bunun sonucu olarak, aromatik halkanın dışında kalan bölgede dış manyetik alanın şiddeti artarken, halka içinde ve üstünde kalan bölgelerde dış manyetik alanın şiddeti azalır. Böylece, aromatik halka çevresinde **manyetik anizotropi** oluşur. Halka dışında bulunan protonlar, dış manyetik alana oranla daha şiddetli bir manyetik alanın etkisinde kalarak anti-perdelemeye uğrar ve rezonansları aşağı alana kayar. Diğer taraftan, halka içinde ve halka üzerinde bulunan protonlar, kuvvetli perdeleme bölgesinde bulunduklarından, rezonansları yukarı alana kayar [42] (Şekil 2.17b).



Şekil 2.17 a) Benzen Halkasının Manyetik Alan İçerisinde Oluşturduğu Manyetik Akım ve Kuvvet Çizgilerinin Yönü, **b)** Benzen Halkası Etrafında Oluşan Manyetik Anizotropinin Şematik Olarak Gösterilmesi.

Bu yüzden ftalosiyanınların aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda gözlenir. Metalsiz ftalosiyanınlarda merkezde bulunan NH protonları TMS'den daha kuvvetli alanda sinyal verir. Aksiyal bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların makrosiklikliğe uzaklığı ve relatif pozisyonlarına bağlıdır.

Ayrıca, son zamanlarda yapılan çalışmalara göre düzlemsel ftalosiyanınların ^1H -NMR spektrumunda, agregasyondan dolayı farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkez halka protonlarının sinyallerinde genişleme (broadlaşma) gözlenir. Eğer agregasyon ilave aksiyal ligandlarla veya 1,4-pozisyonundaki uzun yan zincirlerle önlenirse, bu etki azaltılabilir.

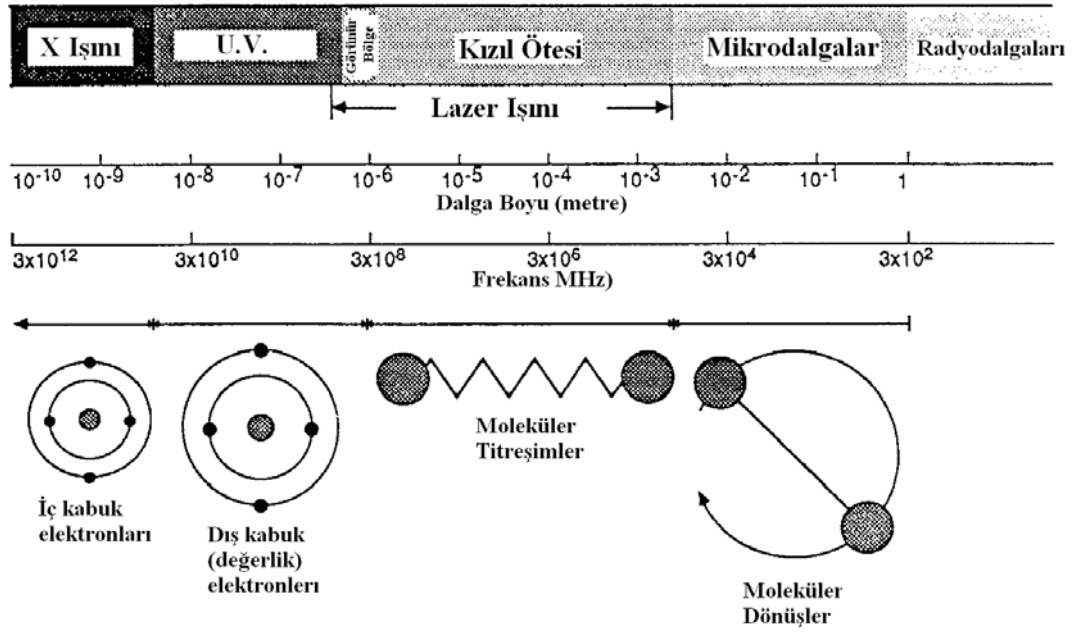
2.3 MİKRODALGA TEKNOLOJİSİ

Geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkan mikrodalga ile ısıtma, bazı maddelerin elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme özelliklerini kullanır. Bu enerji dönüşümü, kimyasal proses uygulamaları için çok caziptir.

Magnetron adı verilen ilk mikrodalga jeneratörü, II. Dünya Savaşı sırasında Birmingham Üniversitesi'nde çalışmalarını yapan Randall ve Booth tarafından radar araştırmalarının bir parçası olarak tasarlanmıştır. Mikrodalgalar savaşın İngiltere lehine sonuçlanmasında büyük rol oynamıştır. Magnetron, İngiltere'nin radar sistemine yerleştirilerek, İngiliz adalarını bombalamak üzere yol alan Nazi savaş uçaklarının belirlenmesini sağlamıştır.

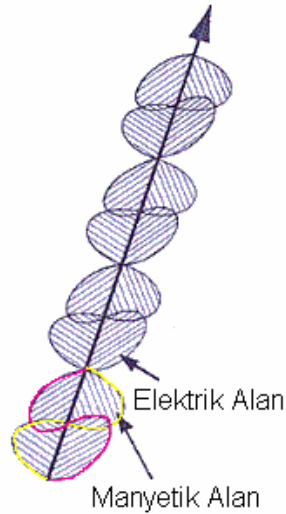
2.3.1 Elektromanyetik Dalgalar

Etrafımız her zaman elektromanyetik dalgalarla çevrilidir. Işık, X-ışınları, TV, AM, ve FM radyo dalgaları, morötesi ve kızılötesi ışınlar, mikrodalgalar bunlardan bazılarıdır. Evrendeki tüm cisimler mutlak sıfır sıcaklığının üstünde elektromanyetik radyasyon yayarlar. Tüm elektromanyetik dalgalar dalga boyu ve frekanslarıyla karakterize edilirler. Şekil 2.19'de bir elektromanyetik spektrum gösterilmektedir.



Şekil 2.19 Elektromanyetik spektrum.

Şekil 2.20’de ise elektromanyetik dalganın bir elektrik bileşenden (E) ve bir de manyetik bileşenden (H) oluştuğu görülmektedir. E ve H hem birbirlerine hem de hareket doğrultusuna diktir. Uzayda ya da vakumda c , ışık hızıyla x doğrultusunda hareket eden dalga farklı bir ortamdan geçerken (1) denkleminde gösterildiği gibi yavaşlar [46].



Şekil 2.20 Dalganın elektrik ve manyetik bileşenleri.

Eşitlik 2 ise dalgaboyu ve frekans arasındaki ilişkiyi gösterir. Elektromanyetik dalga bir maddenin içinden geçtiğinde, frekansı sabit kalırken dalga boyu değişir ve bu penetrasyon derinliğini etkiler.

$$V_p = C/(\epsilon')^{1/2} \quad (1)$$

$$f = V_p/\lambda \quad (2)$$

2.3.2. Mikrodalga Nedir

Mikrodalgalar elektromanyetik enerjidir. Mikrodalga enerjisi iyon göçüyle ya da dipollerin dönmesiyle moleküler geçişlere neden olan iyonize olmayan radyasyondur. Ancak molekülün yapısında bir değişikliğe yol açmaz. Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumda IR ve radyo dalgaları arasında kalır. 0.01-1 m dalga boyuna karşılık 30-0.3 GHz arasında değişen frekansa sahiptir.

2.3.3 Mikrodalga ile Isıtma

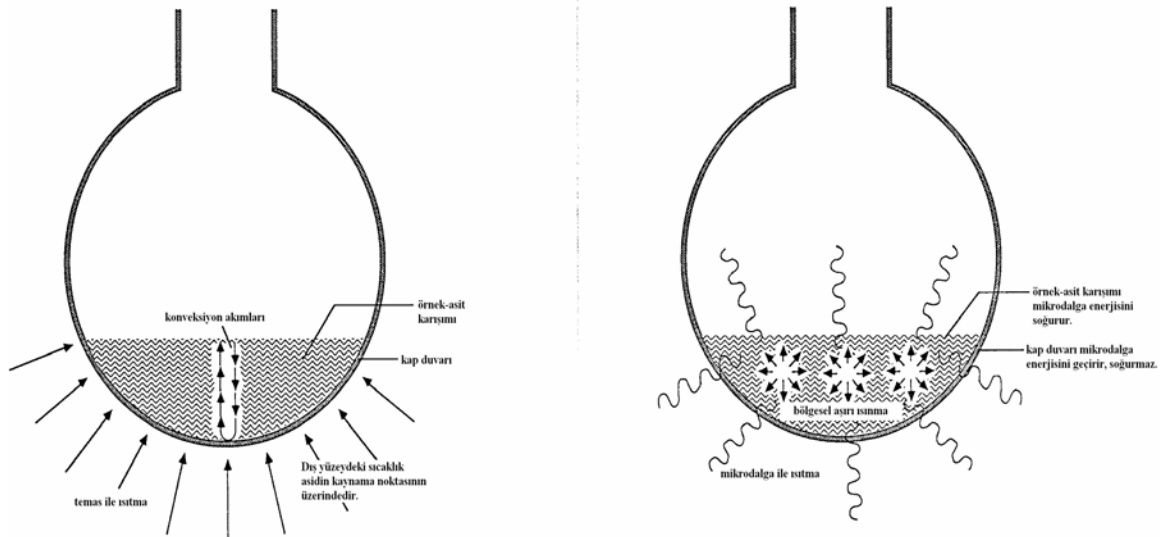
Mikrodalga ile ısıtma, bazı katı ve sıvıların elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme yeteneğini kullanır. Bu ısıtma şekli yiyeceklerin ısıtılmasında 50 yılı aşkın süredir kullanılmaktadır. Ancak organik reaksiyonların gerçekleştirilmesi için kullanımı, 1980 lerin ortalarına rastlar. Bu teknoloji kimya alanında birçok yeni olanaklar yaratmış, geleneksel yollarla yapılamayan reaksiyonlar yapılmıştır. Bu yöntem reaksiyon süresini azaltır, reaksiyon verimini artırır hatta çözücü kullanımını dahi ortadan kaldırabilir.

Bu alandaki gelişmeler, mikrodalga yardımcı kimyanın ısıya gerektiren birçok reaksiyonda kullanılabileceğini önermektedir. Mikrodalga teknolojisi 1970 lerin sonlarından beri kimya alanında kullanılmaktadır ancak organik kimyada kullanımı 1980 lerin ortalarına rastlar.

Geleneksel olarak kimyasal reaksiyonlar bir dış ısıtma kaynağının kullanıldığı “kondüktif ısıtma” yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, ısıtının çözücüye ve reaktiflere ulaşması için önce reaksiyon kabının ısınması gerekir.

Kullanılan bu metot oldukça yavaştır çünkü kullanılan maddelerin ısı iletkenlikleri düşüktür. Bu nedenle kabı ısıtmak ve ısıyı transfer etmek zaman alır. Konveksiyon akımları nedeniyle bir sıcaklık gradienti (farkı) oluşur ve sadece ısıtılmak istenen sıvının küçük bir kısmı dışardan uygulanan sıcaklığa erişebilir. İstenen iç sıcaklığa ancak kullanılan materyalin yüzey sıcaklığını gereğinden fazla attırarak ulaşabiliriz.

Mikrodalgalar ise direkt olarak moleküllerle etkileşir ve sıcaklıkta hızlı bir artışa neden olur. Proses, materyallerin ısı iletkenliklerine bağlı olmadığı için ısıtma anlık gerçekleşir. Yani mikrodalgalar kabı ısıtmadan bütün maddeyi eş anlı olarak ısıtırlar böylece örnek kaynama sıcaklığına çok hızlı bir şekilde ulaşır. Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma Şekil 2.21 de gösterilmektedir.



Şekil 2.21 Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma

Mikrodalga enerjisinin elektrik alan ve manyetik alan bileşenleri vardır ancak elektrik alan bileşeni maddeyi ısıtmak üzere enerjiyi transfer eder. Manyetik alan bileşeni gizlidir. Mikrodalga fotonlarındaki enerji, moleküler bağlanmanın sağlanabilmesi için gerekli enerjiye göre çok düşüktür. Mikrodalga enerjisi tipik oksijen, hidrojen-oksijen ya da karbon-karbon bağ enerjilerinden düşüktür (0.25-0.01 kJ/mol). Bu nedenle, mikrodalgalar moleküler yapıyı etkilemeyeceklerdir. Moleküllerin uyarılmasında, mikrodalga absorpsiyonunun etkisi tamamen kinetiktir.

Tipik bir reaksiyonda, proses belirli bir potansiyel enerji seviyesine sahip reaktiflerle başlar. Dönüşümü tamamlamak için bu reaktiflerin daha yüksek bir enerji

seviyesinde olan geçiş durumuna (kararsız ara ürün) ulaşması gerekir. Potansiyel enerji ve geçiş enerjisi arasındaki fark aktivasyon enerjisini verir. Aktivasyon enerjisini aşan ve uygun doğrultuda çarpışan moleküller ürünlere dönüşür. Moleküllerin bu enerjiyi aşabilmesi için yeterli hıza sahip olması gerekir. İşte mikrodalga enerjisi, aktivasyon enerjisini aşmak ve reaksiyonu tamamlamak için gerekli olan momentumu sağlar [38].

2.3.4 Mikrodalga ile Isıtmanın Avantajları

Mikrodalga enerjisi, özellikle ön ısıtmalar, son kurutma ve dehidrasyon işlemleri için çok uygundur. Kütlenin iç bölgeleri yüzeyden daha sıcak olduğu için suyun buharlaşması ve difüzyonu içten dışa doğru kolay olmakta, kurutma anında kabuk oluşmadığı için kütleden su kolay kaçmaktadır. Isıtma işlemi, bilinen diğer yöntemlere göre çok hızlıdır ve ısıtma hızı kolaylıkla ayarlanabildiğinden kontrolü kolaydır.

Mikrodalga ile ısıtmanın avantajları şunlardır:

1. Bilinen diğer yöntemlerle dıştan içe bir sıcaklık gradienti oluşurken mikrodalga ile madde içinde düzgün bir ısınma sağlanmaktadır.
2. Sadece ısıtılması istenen kütle ısındığından, ısıtma sisteminin duvarına ve etrafına ısı kaybı yoktur. Fırının taşıyıcı bandı ve etrafındaki hava mikrodalga ile ısınmamaktadır. Sistem ısınmadığından, tesis civarında izolasyon veya soğutmaya gerek yoktur.
3. Proses kontrolü, diğer yöntemlere göre daha hızlı yapılabilmektedir. Isıtma derecesine anında müdahale edilebilmekte, mikrodalga gücünü değiştirmekle, ısıtma hemen kontrol altına alınabilmektedir. Kontrol işlemi, hızlı, hassas ve etkilidir. Isıtma işlemi çok hızlı olduğundan, kullanılan ısıtıcıların boyutları küçük ve kapladığı alan çok azdır.

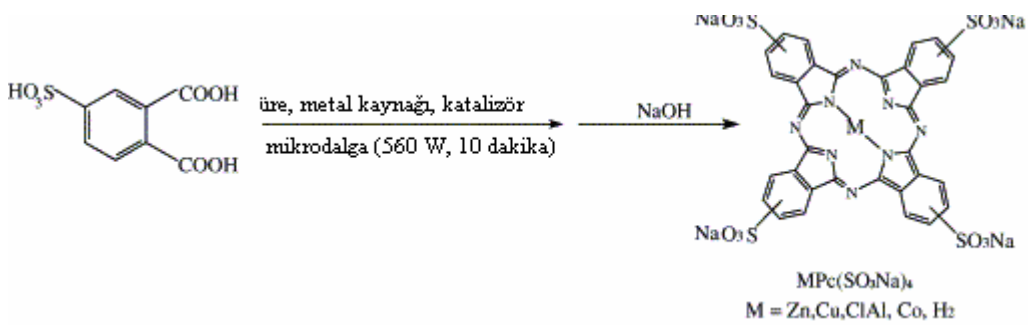
4. Heterojen kütlelerde seçici ısıtma yapma imkanı vardır. Elektromanyetik alan sadece solvent veya nemi etkilediğinden ana kütlenin veya taşıyıcının ısıtılması kondüksiyonla ve az miktarda olmaktadır.
5. Kütle yüzeyden ısıtılmadığından aşırı ısınmalara ve yüzeyde kabuk oluşmasına ya da yanmalara neden olmamaktadır. Böylece atık azalmakta ve daha kaliteli ürün alınmaktadır.
6. Bazı kimyasal reaksiyonlar ve fiziksel işlemler hızlandırılabilir. Kurutma, ergitme, protein denatürasyonu, jelleşme ve benzeri reaksiyonlar için mikrodalga ile ısıtma idealdir. Isıtma anında iç stresler oluşmamaktadır.
7. Mikrodalga ısıtma uygulamalarında sıcak hava sirkülasyonu, infrared ve vakum sistemleri ile birlikte çalışma imkanı vardır. Böylece işlemin ekonomisi ve kurutmanın verimi artmaktadır. Sirküle eden sıcak hava yüzeye yakın olan serbest suyun kütleden kolaylıkla uzaklaşmasına yardım etmektedir. Mikrodalga ile kütlenin ortasında serbest hale gelen su buharının dışarıya difüzyonu daha kolay olmaktadır. Böylece kurutmanın maliyeti, işletme ve yatırım masrafları açısından düşmekte ve operasyonun verimi artmaktadır [47-49].

2.3.5 Ftalosiyanın Mikrodalga ile Sentezi

Son yıllarda ftalosiyanın bileşiklerinin bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amaçlanmaktadır. Geliştirilen bu yöntemlerin başında mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelmektedir. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaya başlanmıştır. Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli gerçekleşmektedir. Ayrıca bu reaksiyonlar genellikle çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta

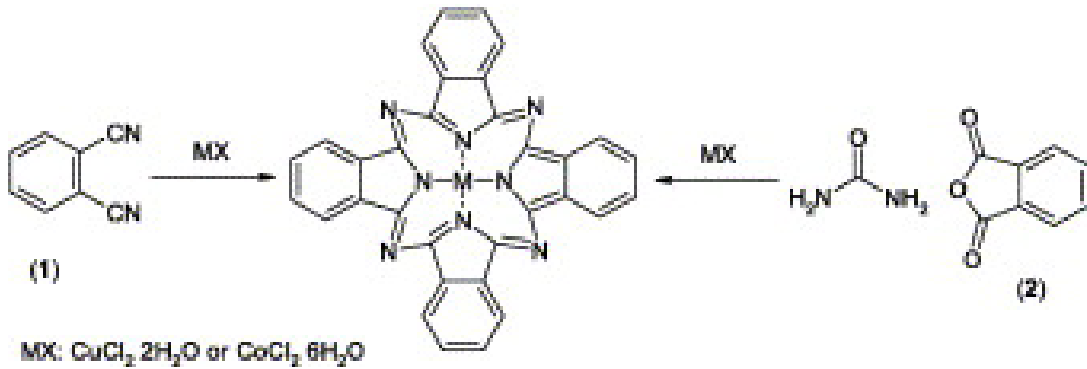
ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler [49-52].

Aleksandra Burczyk ve çalışma arkadaşları solventsiz ortamda aşağıdaki reaksiyon gerçekleştirmiştir. Şekil 2.22’de 1.2-ftalonitrilden ya da ftalik anhidrit ve üreden bakır ve kobalt ftalosiyenin sentezi gösterilmektedir. Düşük reaksiyon süresi, yüksek verim ve kolay prosedür nedeniyle bu yöntem klasik yöntemlere tercih edilmektedir [43]

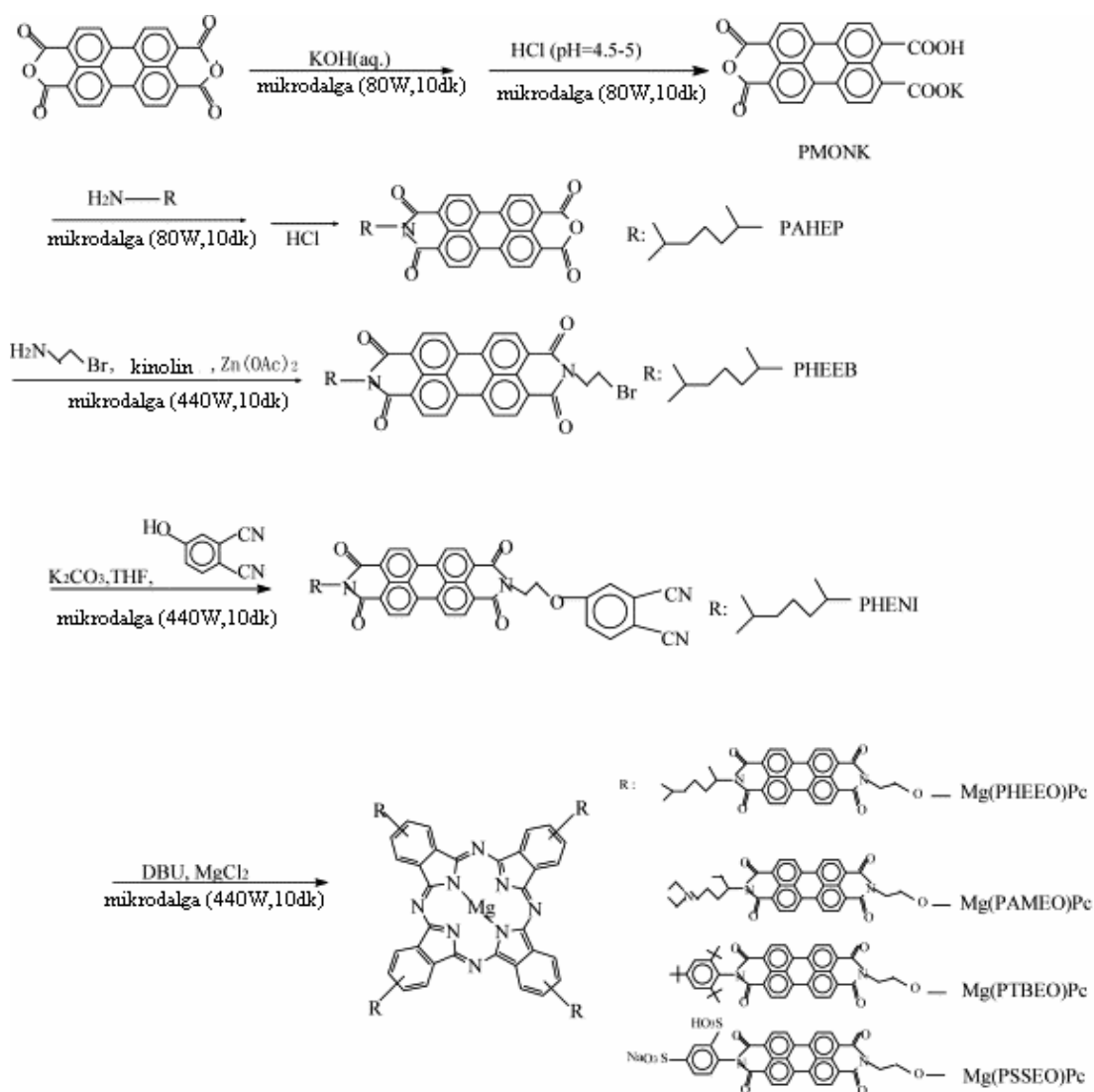


Şekil 2.22. Mikrodalga ile yapılan bakır ve kobalt ftalosiyenin sentezi.

Sübatrat	Zaman (dakika)	Verim (%)	Koşullar
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15	88	MW
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15	20	Klasik

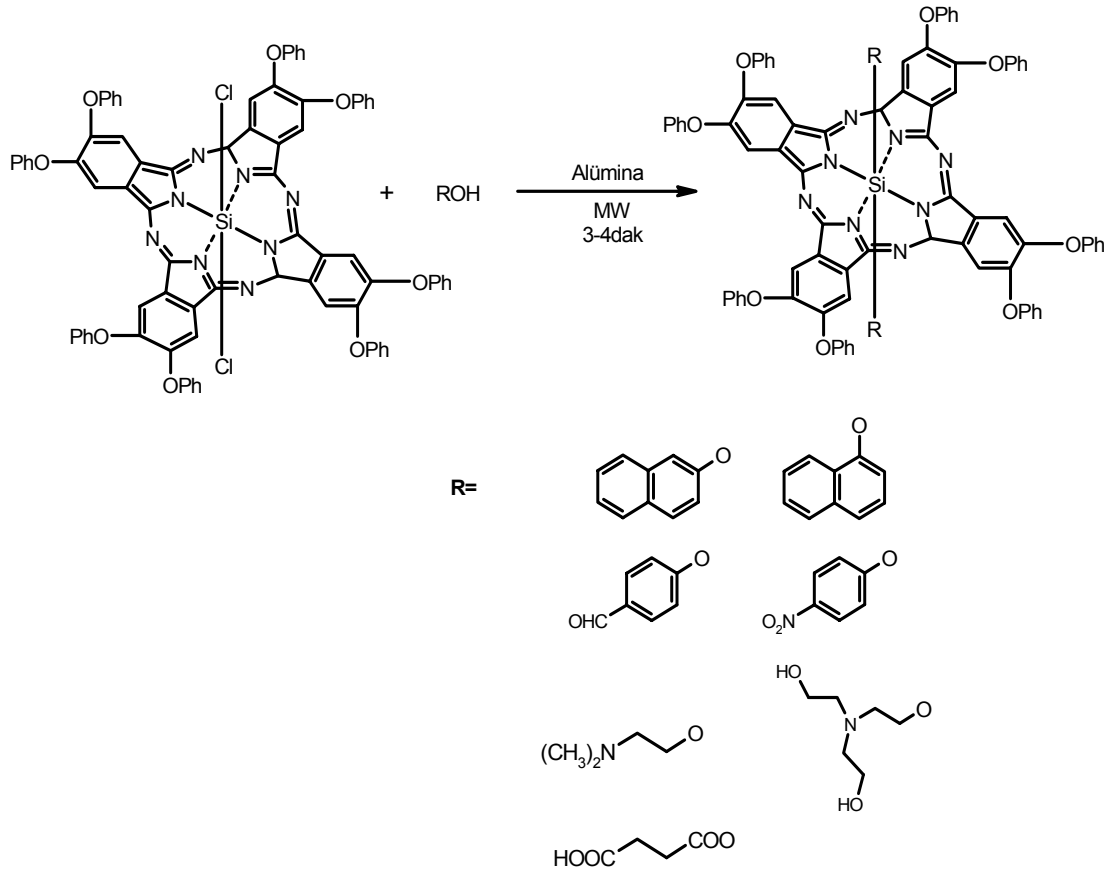


Şekil 2.23. Mikrodalga ile yapılan ftalosiyenin sentezi [44].



Şekil 2.24. Mikrodalga ile yapılan magnezyum ftalosiyanın sentezi[45].

T. Nyokong ve çalışma arkadaşları sübstitüe ftalosiyanın bileşiğindeki aksiyal klor atomlarını çeşitli alkol gruplarıyla sübstitüsyon reaksiyonlarını mikrodalga enerjisi ile gerçekleştirmişlerdir (Şekil.2.23) [53].



Şekil.2.23. Silisyum ftalosiyanın aksiyal ligandlarının mikrodalga enerjisi yardımıyla süstitüsü.

3. FTALOSİYANİNLERİN UYGULAMA ALANLARI

3.1 Fotodinamik Terapi

O_2 molekülü UV, görünür bölge ve IR'de bir seri absorpsiyon bantları gösterir. Moleküler oksijenin veya oksijenli organik molekülün direk ışıqla uyarımında eğer olası ise singlet oksijen oluşur fakat düşük verimli olduğundan uygulamaya yönelik kullanımı zordur. Uyarmanın dolaylı bir yolu da ışıqla duyarlı (photosensitized) reaksiyondur (Şema 1-A) . Işıqla duyarlı oksijen reaksiyonları söndürmenin doğasına bağılı olarak Tip 1 ve Tip 2 diye ayrılır (Şema 1-B) . Uyarılmış sensitizerin moleküler oksijen ile söndürülmesi (Tip 2 reaksiyonları) ya

Çoğu sensitizerin uyarılmış S_1 singlet halleri oksijen tarafından etkin biçimde söndürülmek ve $^1O_2$ oluşturmak için çok kısa ömürlüdür. Buna rağmen, singlet $^1O_2$ ($^1\Delta_g$), sensitizer'in $\Delta E (S_1-T_1)$ 94,1 kJ mol⁻¹'ü aşan enerji farkından dolayı oluşabilir. Singlet $^1O_2$ fotodinamik olayda kesin bir tür olarak kabul edilmiştir.

Daha nadir oluşturulan O_2^- , protonlanarak $HO_2^\bullet$ radikalini oluşturur ki; termal süreç ve Tip 1 radikalik reaksiyonları uyarılmış sensitizerin ışısız geçişlerine bağlıdır ve son fotodinamik etkiye katkıda bulunabilir. Oksijenin veya kimyasal reaksiyonların yokluğunda uyarılmış sensitizerin ömrü τ ; monomoleküler deaktivasyon sürecinde triplet haller için

$$\tau_T = \frac{1}{k_{decay}^T} = \frac{1}{k_{fosforesans} + k_{isc}^T}$$

ve singlet haller için

$$\tau_S = \frac{1}{k_{decay}^S} = \frac{1}{k_{fluoresans} + k_{ic} + k_{isc}^S}$$

hız eşitliğine bağlıdır. Oksijen varlığında triplet sensitizerin gözlenen sönme hız eşitliği

$$k_{obs} = k_{decay}^T + k_q [O_2]$$

şeklindedir. Burada k_q ; oksijene bağlı enerji transferi, elektron transferi, arttırılmış sistem geçişleri hız sabitlerinin toplamı olan oksijene bağlı bimoleküler söndürme sabitidir. k_{decay}^T değerinin doğru tespitinde eser miktarda oksijen bile büyük hataya yol açar.

Singlet oksijen oluşumunun kuantum verimi Φ_Δ , triplet oksijenin kuantum verimine Φ_T bağlıdır.

$$\Phi_\Delta = \Phi_T S_\Delta S_q$$

Burada S_Δ , $^1O_2$ oluşturacak şekilde söndürülen triplet moleküllerin kesridir.

$$S_{\Delta} = \frac{k_{et}}{k_q} \text{ şeklinde ifade edilir.}$$

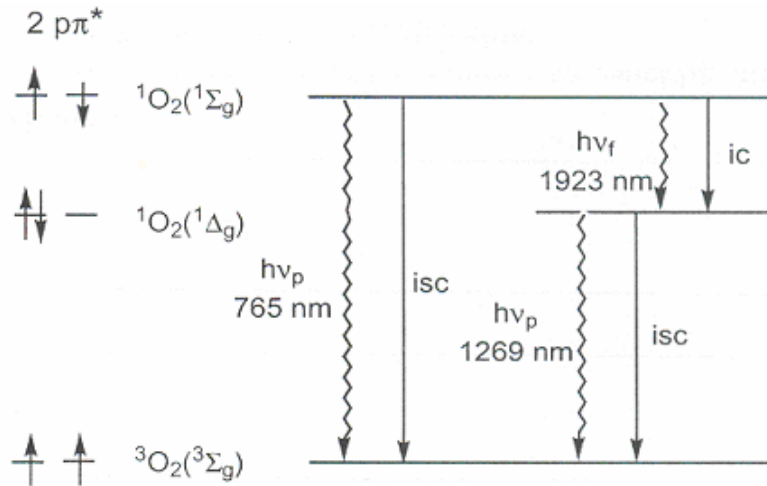
Eşitlikteki k_{et} ; $^1\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ ve/veya $^1\text{O}_2 (^1\Sigma_g)$ oluşumuna yol açan enerji transferinin hız sabitidir ve S_q triplet deaktivasyonuna bağlı oksijen kesridir.

$$S_q = k_q \frac{[O_2]}{k_q [O_2] + k_{decay}^T}$$

Paydada yer alan ifade tüm deaktivasyon yollarını temsil etmektedir. Eğer $k_{decay}^T \ll k_q [O_2]$ ise $S_q \approx 1$ ve Φ_{Δ} basitleşir : $\Phi_{\Delta} = \Phi_T S_{\Delta}$

3.1.1 Singlet Oksijen:

Bazı organik çözücülerde triplet haldeki sensitizerin oksijen tarafından söndürülmesi, enerji transferinin ilk basamağında direk olarak $^1\text{O}_2 (^1\Sigma_g)$ ve $^1\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ oluşturur. $\frac{^1\Sigma}{^1\Delta}$ değeri sensitizerin doğasına ve çözücüye bağlıdır (Şekil 3.2). Ayrıca bilinen sistemler için 1,7- 0,4 arasındadır.

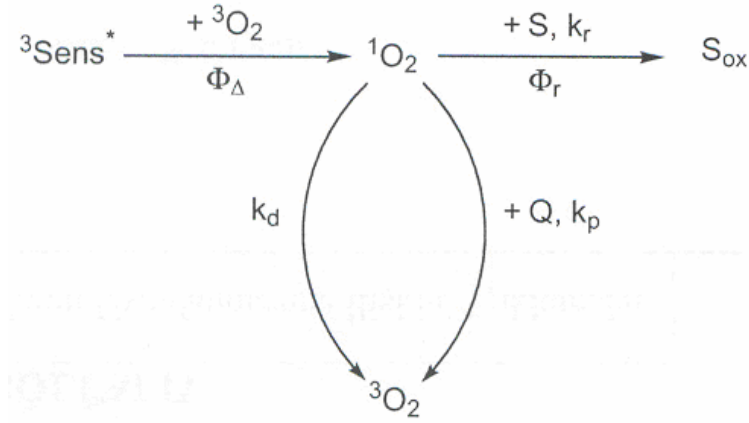


Şekil 3.2 Singlet oksijen oluşumu.

Singlet oksijen iki yolla tüketilebilir:

- i) Oksijenin bir söndürücü tarafından fiziksel söndürülmesi. Bu ya söndürücünün elektronik olarak uyarılması (bimoleküler) ya da çözücü moleküllerinin titreşimsel deaktivasyonu ile oluşur (monomoleküler).
- ii) Bir molekülün singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) tarafından yükseltgenmesi (kimyasal reaksiyon)

Temel singlet halde olan substratın söndürmesi ve yükseltgenmesi spin izinli reaksiyonlardır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Singlet oksijenin reaksiyonları.

Süstrat (S) 'ı yükseltgeyerek S_{ox} oluşturan $^1\text{O}_2$ moleküllerinin kesri;

$$f_r = \frac{k_r[S]}{k_r[S] + k_d + k_p[Q]} \text{ 'dir.}$$

3.1.2 Çözeltideki oksijenin elektronik halleri arasındaki geçiş

$^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) ve $^1\text{O}_2$ ($^1\Sigma_g$) hallerin ışımalı ve ışımasız bozunması aralarında rekabet halindedir ve çözücü etkisine çok bağlıdır. Çünkü çözücü moleküllerinin düzensizlikleri spin yasaklı $^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_g$ ve $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g$ geçişlerinin olasılıklarını artırır. Çözeltide $^1\text{O}_2$ ($^1\Sigma_g$) ve $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) hallerinin ışımalı bozunmasına ait hız sabiti ışımasız sürece göre dikkate değer derecede düşüktür. Bu yüzden çözeltide hakim olan ışımasız bozunmadır. $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$)'nin kaynağı triplet haldeki sensitizerin oksijen tarafından söndürülmesidir. Bu direk veya $^1\text{O}_2$ ($^1\Sigma_g$) üzerinden dolaylı olarak iki yolla olabilir. Fotodinamik süreçte asıl olan da $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) 'nin kuvvetli bir yükseltgen olmasıdır.

3.1.3 Sensitizerin Sahip Olması Gereken Özellikler

Sensitizerlerin PDT'de kullanılabilmesi için aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir:

- Maksimum absorpsiyon 600- 800 nm. bölgesinde olmalıdır.

Işığın şiddeti dokudaki kromoforların absorpsiyonu veya saçılması ile azalır. Işığın dalga boyu azaldıkça saçılma miktarı artar. Sonuç olarak optimum etki için dalga boyu aralığı 600- 800 nm'dir (kırmızı ışık). Işığın dokudaki etki derinliği (δ) de 1-3 mm arasında değişir. Fakat fotodinamik etki bu limiti aşmaktadır. $^1\text{O}_2$ üretmek için gerekli ışının dalga boyu üst sınırı $^1\text{O}_2$ üretimi için gerekli enerji ile tanımlanır. (Tek fotonlu süreç için $\lambda < 1296$ nm, $\Delta E > 94,1$ kJmol⁻¹)

- 400- 600 nm. bölgesinde absorpsiyon minimum olmalıdır.

Gün ışığının spektroskopik dağılımının en fazla olduğu bu bölgede sensitizerin soğurması cildin ışığa duyarlılığını artırır ve bu da fotodinamik terapinin ciddi bir yan etkisidir. Cildin ışığa duyarlılığı hematoporfirin türevleri çıkışlı ilk nesil sensitizerlerin en büyük yan etkisidir.

- $^1\text{O}_2$ 'nin yüksek kuantum verimi olmalıdır.

Çoğu sensitizerde kuantum verimi (Φ_Δ) 0,3- 0,8 arasında değişir. Fakat bu verim (Φ_Δ) abartılmamalıdır. Zira $^1\text{O}_2$ üretimi diğer faktörlere şiddetle bağlıdır. Bunlar

sensitizerin çevresindeki biopolimerlerle etkileşimi, agregasyonu, oksijen tüketimi ve yan reaksiyonlardır. Yüksek Φ_{Δ} istemi yeteri kadar yüksek Φ_T , $^1O_2$ oluşumu için yeterli triplet hal enerjisi ve triplet halin nispeten uzun ömürlü olmasını gerektirir.

- Fotokararlı olmalıdır.

Sensitizer fotobozunmaya, $^1O_2$ tarafından yükseltgenmeye veya diğer reaktif türlerine karşı doku içinde dayanıklı olmalıdır.

- Toksik ve fototoksik olmamalıdır.

Sensitizerlerde düşük karanlık zehirliliği (nefrotoksisite, nörotoksisite, vb.) istenir. Zira ışınlamadan evvel organizmada gereksiz hasardan kaçınılmalıdır. Biyolojik materyalde, in vitro veya in vivo, sensitizerin tüm yıkıcı fotodinamik etkisine fotozehirlilik-fototoksisite denir.

- Kötü huylu dokuyu seçebilmelidir.

Sensitizerin kötü huylu dokuda özel olarak alıkonması sağlıklı ve kötü huylu dokularda farklı yollarla yok edilmesinin sonucudur. Sağlıklı dokuda yok edilme daha hızlıdır. Konsantrasyon farkı, sensitizer uygulanmasından birkaç saat sonra sabitlenir ve bu sensitizerin doğasına bağlıdır. Sağlıklı dokudaki sensitizerin etkili deaktivasyonu dokuyu fotodinamik hasardan korur.

- Saf madde olmalıdır.

Sensitizer-biopolimer etkileşimini tutarlı şekilde açıklanabilmesi için iyi tanımlanmış saf madde kullanılmalıdır.

- Floresans vermelidir.

Sensitizerin floresansı onun canlıdaki dağılımının tespitini olanaklı kılar. Sensitizerin

floresans ve $^1O_2$ üretimi üzerine olan tüm fonksiyonları elde tutulabilmelidir. $\frac{\Phi_f}{\Phi_{isc}}$

oranı optimize edilmelidir.

- Çözünürlüğü yüksek olmalıdır.

Sensitizerin suda çözünürlüğü damardan uygulama ve hedef dokuya taşınması için önemlidir. Hidrofobik, suda çözünmeyen, sensitizerler suda çözünebilen taşıyıcılar yardımıyla taşınabilirler [58-61].

3.2 Kimyasal Sensörler

Literatürde kimyasal sensörlerin farklı tanımları verilmektedir. Kimyasal sensörlerin özellikleri ve gereksinimleri hakkındaki tartışmalar hala devam etmektedir. IUPAC tarafından verilen tanım aşağıdaki gibidir:

“Bir kimyasal sensör; kimyasal bilgiyi yararlı analitik sinyale dönüştüren bir kısımdır. Bu bahsedilen kimyasal bilgi, analitin kimyasal bir reaksiyonundan ya da incelenen sistemin fiziksel bir özelliğinden kaynaklanabilir. Bir kimyasal sensör, analizörün gerekli bir bileşenidir. Kimyasal sensöre ek olarak; analizöre örnek verme, örnek taşıma, sinyal işleme, veri işleme (processing) gibi fonksiyonları gerçekleştiren kısmı içerebilir.

Kimyasal sensörler iki temel kısım içerir:

A- reseptör kısmı

B- transducer kısmı.

Bazı kimyasal sensörler, bir membran ayraç (separator) içerebilir. Bir kimyasal sensörün reseptör kısmında, kimyasal bilgi transducer tarafından ölçülebilen enerji şekline dönüştürülür. Transducer kısmı; örnek hakkındaki kimyasal bilgiyi taşıyan, enerjiyi yararlı analitik sinyale dönüştürebilen kısımdır. Böyle olunca transducer seçimlilik göstermez”.

Wolfbeis’e göre; ideal bir kimyasal sensör; kimyasal ya da biyokimyasal bir türün derişimini nicel ve tersinir olarak ölçebilen cihazdır. Genel bir tanıma işlemi ve bu işlemi bir sinyale dönüştürme özeliğı vardır. Böyle bir sensör doğrudan örneğın içine daldırılabilir ve ölçüm sonuçları çok kısa sürede gösterilir. Örnek verme, reaktif ekleme ya da seyreltme gerekli değildir.

3.2.1 Moleküler Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi

Birbirine benzer nitelikte olan molekül floresans ve fosforesans spektroskopisinde analit molekülleri, lüminesans yapacak türü verecek şekilde uyarılırlar. Uyarılan bu moleküllerin verdiği yayımların spektrumu ve yayım şiddetinden yararlanılarak nitel ve nicel analiz yapılır.

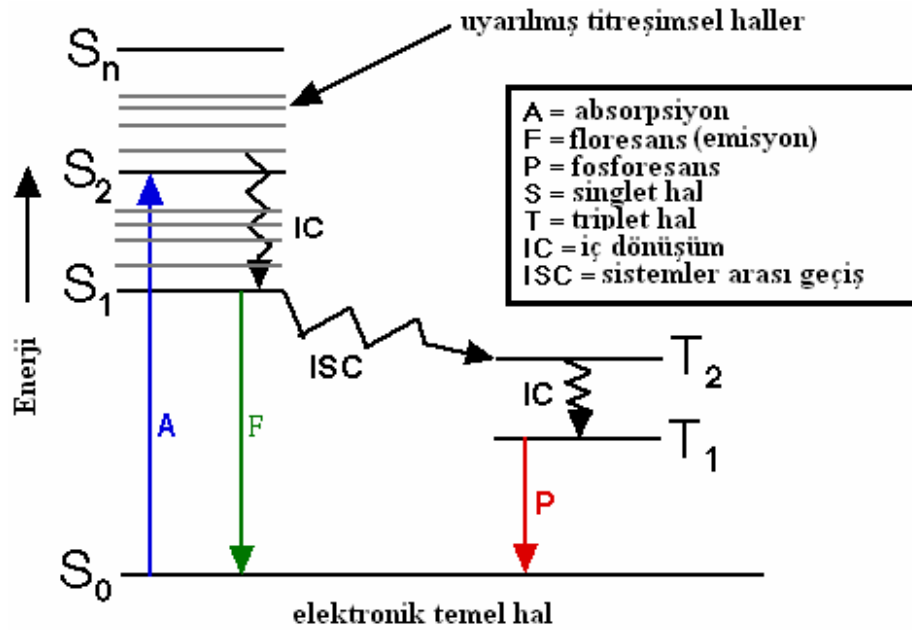
Floresans ve fosforesans spektroskopisinde uyarılma, ı ın fotonlarının soğurulmasıyla olur. Bu nedenle de floresans ve fosforesans spektroskopisine Fotolüminesans Spektroskopisi denir. Birçok kimyasal sistem elektromanyetik dalgalarla uyarıldığında, sistem uyarıcı ı ınlarla ya aynı dalga boyunda (Rezonans Floresans veya Rezonans Yayım), ya da daha uzun dalga boylarında (Stokes Kayması) ışınlar yayımlarlar. Yayımlanan ışınlar, ışınlama kesildikten sonra da sürüyorsa, oluşan yayıma Fosforesans, ışınlama kesilir kesilmez bitiyorsa Floresans adını alırlar. Floresanstan sorumlu elektronik geçişlerde, elektronların spinlerinde bir değişiklik olmaz, fosforesansta ise bunun aksine değişiklik olur. Bu nedendir ki, floresans yayımı kısa ömürlü ($\sim 10^{-9}$ - 10^{-8} s) fosforesans yayımı ise daha uzun ömürlüdür. ($>10^{-1}$ s) olup, genelde birkaç saniye ya da daha uzun sürer. Genelde floresans ve fosforesans yayımı uyarıcı ı ınlarınkine göre daha uzun dalga boylarında olur.

Her iki olayda da yayımlanan ışınların şiddeti ile derişim arasında belli aralıktaki doğrusal bir ilişki vardır. Böylelikle fotolüminesans ve kemilüminesans şiddetleri  l l r k, eser miktardaki birçok inorganik ve organik türlerin nicel tayinleri yapılabilir.

Lüminesans yöntemlerinin en önemli özelliklerinden biri duyarlılıklarının yüksek olmasıdır. Belirtme alt sınırları, soğurma y ntemlerinininkinden 10^{-3} kat daha düşük olup, ppb düzeyindedir. Bir başka önemli özelliği ise, derişim ile lüminesans şiddeti arasındaki ilişkinin, soğurma yöntemlerindeki göre, daha geniş bir aralıktaki doğrusal olmasıdır. Seçimliliği de daha iyidir. Fakat lüminesans özellikteki kimyasal sistemlerin sayısı az olduğu için, lüminesans yöntemlerinin uygulama alanı, soğurma yöntemlerine göre çok daha dardır.

Şekil 3.4'te bir molekülün uyarılmaları ve bu uyarılmaların hangi yollarla sonlandığı diyagram şeklinde verilmiştir. Bu diyagrama Jablonski Diyagramı denir. Diyagramdaki yatay kalın çizgiler her bir elektronik enerji düzeyinin en altındaki titreşim enerji düzeylerini, ince çizgiler ise her bir elektronik enerji düzeyinde bulunan titreşim enerji düzeylerini gösterir. Elektronik enerji düzeyleri başlıca temel (S_0) ve uyarılmış ($S_1, S_2, \dots$) singlet ve uyarılmış triplet (T_1) enerji düzeyleridir. Diyagramdan görüldüğü gibi, bir molekülün uyarılması, S_0 dan S_1 'e λ_1 ; S_0 dan S_2 ye λ_2 (daha kısa) dalga boylu ışınların soğurulmasıyla sağlanabilir. Moleküllerde elektronik uyarılmalar yanında titreşim uyarılmaları da olur. Doğrudan triplet hale (S_0 dan T_1 'e) uyarılma gözlenmez (yasaklanmış geçiş). Foton soğurularak uyarılma süreci çok hızlı (10^{-14} – 10^{-15} s) bir olay olup, çok kısa bir sürede gerçekleşir. Uyarılmış molekül birkaç adım üzerinden geçişler yaparak temel hale döner. Bu geçişler başlıca floresans, fosforesans gibi foton yayımı (yeşil ve kırmızı oklarla gösterilen geçişler), ve titreşim geçişleri, iç dönüşüm, dış dönüşüm, sistemler arası geçiş, ön ayrışma gibi ışımasız (dalgalı oklarla gösterilen geçişler) ısı, kinetik geçişlerdir.

Temel hale dönüş, uyarılmış halin ömrünü en aza indiren geçiştir. Örneğin floresans geçişi, ışımasız süreçlere göre daha hızlı ise, o zaman moleküller büyük oranda floresans geçişiyle temel hale dönerler. Öte yandan ışımasız geçiş daha hızlı ise, o zaman da floresans ya hiç olmaz ya da çok düşük şiddetle gerçekleşir.



Şekil 3.4 Jablonski Enerji Diyagramı

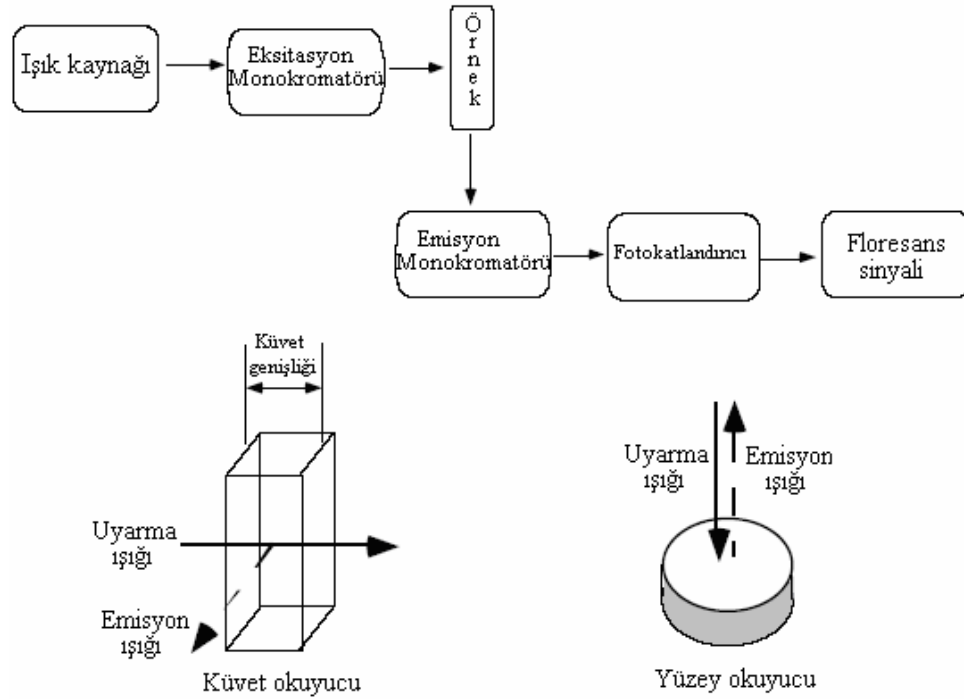
3.2.1.1 Floresans Geçiş Tipleri:

Floresans oluşumu her molekülde değil, ancak belli niteliklere sahip moleküllerde gözlenir. Floresans oluşturmada uyarıcı olarak çoğu kez 250 nm'den daha uzun dalga boylu ışınlar kullanılır. Daha kısa dalga boylu (daha yüksek enerjili) ışınlar kullanılırsa bunlar, uyarılmış türlerin ayrışmalarına ve ön ayrışmalarına (fotobozunmalarına) neden oldukları için floresans verimini düşürürler. Örneğin 200 nm dalga boylu bir ışın ~600 kJ/mol'lük bir enerjiye eşdeğerdir ve birçok molekülde bu enerjiyle kopabilen bağlar bulunur. Kısacası yüksek enerjili ışınların uyardığı moleküllerin $\sigma^* - \sigma$ geçişlerinden oluşacak floresansa pek rastlanmaz, onun yerine floresans daha düşük enerjili olan $\pi^* - \pi$ ve $\pi^* - n$ geçişlerinden oluşur. Buna göre floresan bileşiklerin birçoğunun yayımı, nispeten daha az enerji isteyen $n - \pi^*$ ve $\pi - \pi^*$ uyarılmaları sonucu oluşurlar.

3.2.1.2 Floresans Ölçüm Cihazları

Bir floresans ölçüm cihazının şematik yapısı aşağıda gösterilmiştir (Şekil 3.5). Floresans ölçüm cihazlarının UV-Görünür Bölge spektrometresi ile ortak yönleri olmakla beraber gelen ışın demeti ile emisyon kaynaklı ışın demeti arasındaki açı 90 derecedir. Bu cihazlarda uyarma ve emisyon monokromatörü olmak üzere 2 adet monokromatör bulunmaktadır. Işık kaynağı olarak en çok düşük basınçlı civa ark lambası ve yüksek basınçlı ksenon ark lambası kullanılır. Son zamanlarda geliştirilen spektroflorimetrik cihazlarda küvetin yerini fiber optik probalar almaya başlamıştır. Bu cihaz bileşenleri ölçüm küvetleri ile dönüşümlü olarak kullanılabilir.

Floresans spektroskopisi konjuge çift bağlar içeren organik maddelerin nitel ve nicel analizinde, uygun kromofor bulunması durumunda katyon ya da anyonların nicel tayininde kullanılabilir. Örneğin, alüminyum-morin kompleksi oluşturularak alüminyumun direk nicel tayini veya alüminyum-alizarin garnet A şelat kompleksi oluşturulup üzerine florür çözeltisi eklenerek florürün nicel tayini gerçekleştirilebilir. Günümüzde çok sayıda katyon veya anyonun nicel tayinine yönelik floresans özellikte probalar geliştirilmiştir.



Şekil 3.5 Floresans ölçüm cihazının şematik yapısı.

3.2.1.3 Floresans Kuantum Verimi

Kavramsal olarak Floresans Kuantum Verimi (θ_F), yayılan fotonların absorplanan fotonlara oranı olarak tanımlanabilir. Kuantum veriminin 1 olması durumunda soğurulan ışığın tamamının emisyon şeklinde geri verildiği varsayılır. Kuantum verimi hesaplamada birçok yaklaşım vardır. Tüm yaklaşımlardaki ortak nokta kuantum verimi bilinen bir referans madde ile bilinmeyen maddenin spektral performansını karşılaştırmaktır. Kuantum verimleri referans ve analit açısından tek nokta için yapılan ölçümlerle hesaplanabileceği gibi referans ve analit için belirli derişim aralıklarında oluşturulmuş kalibrasyon grafiklerinin eğimleri oranından da hesaplanabilir. Belirli derişim aralıklarında oluşturulmuş kalibrasyon grafiklerinin eğimleri oranından hesaplama yapmak için kullanılan aşağıdaki görülen formülde, ST ve X sırasıyla standart ve örneği, grad eğrinin eğimini ve η çözgen ya da polimer matriks materyalinin kırma indisini (n) göstermektedir.

$$\theta_x = \theta_{st} \left(\frac{Grad_x}{Grad_{ST}} \right) \left(\frac{n_x^2}{n_{ST}^2} \right)$$

3.2.1.4 Kuantum Verimi ve Geçiş Tipi:

Floresan davranışın, ampirik olarak daha düşük enerjili $n - \pi^*$ geçişini yapan bileşiklerdekine göre, $\pi - \pi^*$ geçişini yapan bileşiklerde daha çok olduğu gözlenmiştir. Bir bakıma bu en iyi kuantum verimi $\pi - \pi^*$ geçişleriyle elde edilmiştir. Bunun nedeni iki yolla açıklanabilir. Birincisi, bir $\pi - \pi^*$ geçişi için ε değeri, $n - \pi^*$ geçişinin ε 'undan $10^2 - 10^3$ kat daha büyüktür; ve $\pi - \pi^*$ geçişi, $n - \pi^*$ geçişinden daha hızlıdır ($\pi - \pi^*$ geçiş ömrü $10^{-7} - 10^{-9}$ s, $n - \pi^*$ geçişinin ömrü ise $10^{-5} - 10^{-7}$ s'dir), ve bu nedenle eşitlikteki k_f değeri de büyük olur. İkinci neden ise, $\pi - \pi^*$ geçişlerinde, singlet ve triplet halleri arasındaki enerji farkı büyük olduğu için, yani π^* uyarılmış halin eşleşmemiş elektronlarına daha fazla enerji gerekeceği için ve bunun sonucu olarak da triplet titreşim düzeylerinin singlet titreşim düzeyleriyle çakışma olasılığı az olacağı için, sistemler arası geçiş yavaş ve hız sabiti, k_s de küçük olur.

Özetlenecek olursa, $\pi - \pi^*$ geçişlerinin ömrü kısa (k_f büyük) ve bu sıradaki diğer ışımasız geçişlerden sistemler arası geçiş olasılığı zayıf (k_s küçük) olduğu için, $n - \pi^*$ geçişleri değil de daha çok $\pi - \pi^*$ geçişleri sonucu floresans oluşur [62-66].

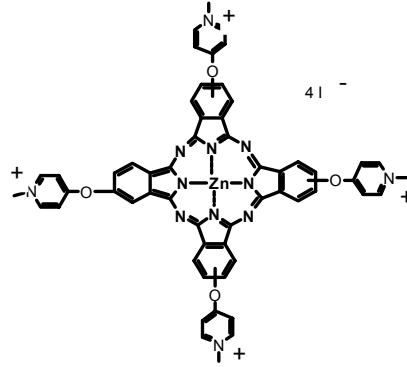
3.3 Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri

Literatürde bulunan tez çalışmama benzer çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Roncucci ve arkadaşları tarafından, suda çözünebilen ve kuvvetli fotoalgılayıcı özellik gösteren, yeni, oktakatyonik çinko ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. Bu sentez için 4-nitro ftalonitrile 1,3-bis-(dimetilamino)2-propanol süstitüe edildikten sonra süstitüe edilmiş bu ftalonitril DBU varlığında $Zn(OAc)_2$

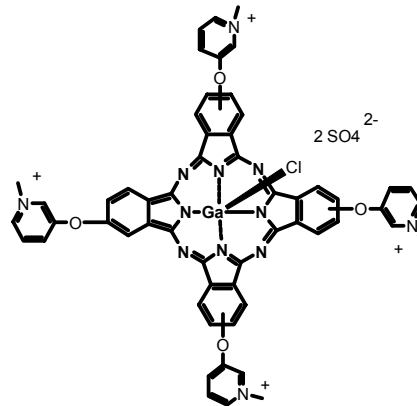
ile reaksiyona sokularak ftalosiyenin bileşiği elde edilmiştir. Ftalosiyenin bileşiği de metil iyodür kullanılarak süstitüe grup üzerinde bulunan azot atomlarından kuaternerleştirilerek bu ftalosiyenin bileşiğine suda çözünbilme özelliği kazandırılmıştır[54].

Durantini ve arkadaşları suda çözünbilen tetrakasyonik çinko ftalosiyenin bileşiğini sentezlemişler (Şekil 3.24) ve bu bileşiğin fotodinamik terapide kullanılabilirliğini değerlendirmişlerdir [55].



Şekil 3.24. Suda çözünür ftalosiyenin

Mahmut Durmuş ve Tebello Nyokong suda çözünür galyum (III) ftalosiyenin sentezlemişler (Şekil 3.25) ve bu bileşiğin fotodinamik terapi amaçlı kullanılabilirliğini incelemişlerdir [56].



Şekil 3.25. Suda çözünür ftalosiyenin

Obirai ve Nyokong merkaptopirimidin tetra süstitüe kobalt, mangan ve çinko ftalosiyeninler sentezlemişler ve elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir [57].

4. ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI

Koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyaninler ve metal kompleksleri, günümüz teknolojik ürünleri arasında önemli bir yer tutmaktadır. Ftalosiyaninlerin kimyasal sensör ve fotodinamik terapide kullanımı bu maddelere olan ilgiyi daha da arttırmıştır [67,68]. Çevresel pozisyonlarda herhangi bir süstitüent ihtiva etmeyen ftalosiyaninler oldukça zor çözünmektedirler. Bu tür ftalosiyaninlerde çözünürlük, ya süfolama ile ya da metal iyonuna eksenel olarak bağlanan gruplar vasıtasıyla sağlanmaktadır. Çevresel pozisyonlara çeşitli gruplar süstitüe ederek çözünürlüğü artırma çalışmaları son yıllarda oldukça hız kazanmıştır.

Endüstriyel talepler, temel araştırmacıların çalışmalarına yön vermektedir. Farklı metal merkez atomu ve/veya süstitüe gruplar içeren ftalosiyaninler sentezlenmekte ve özellikleri incelenmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, periferel okta merkaptopirimidin çinko (II) ftalosiyanin, periferel tetra merkaptopirimidin çinko (II) ftalosiyanin ve bunların suda çözünebilen türevlerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır. Suda çözünebilen türevlerinin sentezlenmesiyle fotodinamik terapide değerlendirilebilecek iki molekül daha elde edilmiştir.

5. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Tablo 5.1 Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler:

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
3-nitroftalik anhidrit	Fluka	73780	Sentez için

Formamid	Merck	1.04008	Ekstra saf
P ₂ O ₅	Merck	8.22321	Sentez için
%30'luk NH ₄ OH	Teknik		
DMF	Merck	1.03053	Saf
Tiyonil klorür	Fluka	88952	Saf
NaHCO ₃	Fluka	71630	Saf
4,5-dikloroftalik asit	Fluka	36248	Sentez için
NaOH	Merck	1.06462	Saf pallet
2-merkaptopirimidin	Fluka	63840	Sentez için
Na ₂ SO ₄	Merck	1.06645	Susuz,ekstra saf
DMSO	Merck	8.02912	Sentez için
K ₂ CO ₃	Riedel-de Haën	12611	Kuru
Dimetil sülfat	Merck	8.03071.0100	Sentez için
Metanol	Teknik		
1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU)	Fluka	33481	Saf
%98'lik H ₂ SO ₄	Merck	1.00748	Sentez için
%65'lik HNO ₃	Merck	1.00443	Ekstra saf
Ftalimid	Fluka	79780	Saf
Etanol	Teknik		
THF	Merck	1.08114	Ekstra saf
n-hekzanol	Merck	8.04393	Sentez için
Zn(OAc) ₂	Merck	1.08800	Ekstra saf
CHCl ₃	Merck		Saf
Diklorometan	Teknik		
n-hekzan	Teknik		
Aseton	Teknik		
Silikajel	Merck		

Tablo 5.2 Yapı Aydınlatma ve Sentez Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

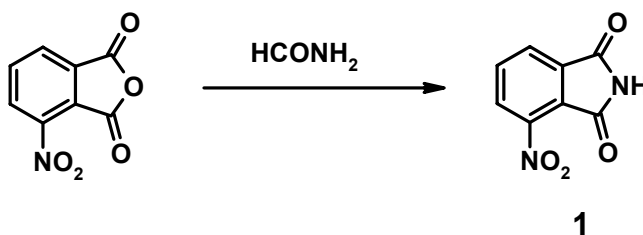
Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
FT-Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF ESI-TOF	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Fluoresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Mikrodaga Fırını	Arçelik- MD572 modifiye edilmiş mutfak tipi	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

6. DENEYSEL KISIM

6.1. Başlangıç Maddelerinin (1-10) ve Yeni Maddelerin (11-17)

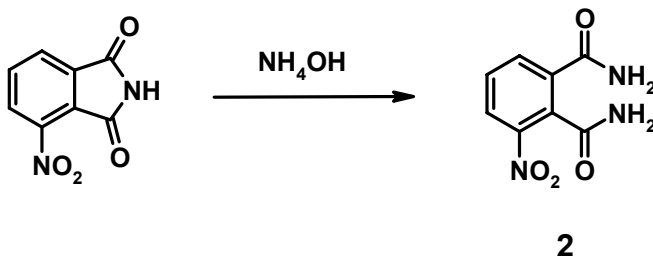
Sentezi

6.1.1. 3-Nitroftalimid (1) Sentezi



22.200 g (0.115 mol) 3-nitroftalik anhidrit 35 ml formamid içerisinde geri soğutucu altında üç saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan çökelti G3 filtreden süzüldü ve ele geçen katı madde saf suyla yıkandı. Elde edilen sarı renkli katı madde vakumda P_2O_5 üzerinde kurutuldu. Kapalı formülü $C_8H_4O_4N_2$ olan bileşiğin (1) e.n. $203^\circ C$ olup literatürde [69] verilen $203^\circ C$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %90'dır.

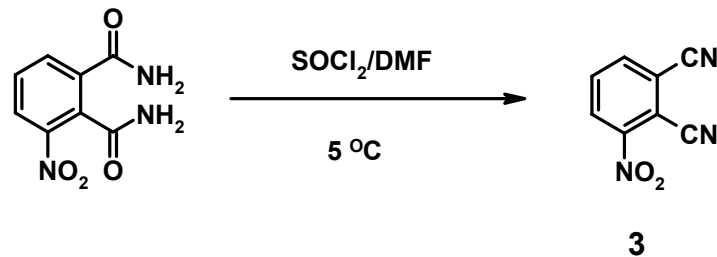
6.1.2. 3-Nitroftalamid (2) Sentezi



23.600 g (0.123 mol) 3-nitroftalimid 60ml %25'lik NH_4OH çözeltisine karıştırılarak ilave edildi ve karışım $45^\circ C$ 'ye ısıtılarak 5 saat süreyle bu sıcaklıkta tutuldu. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışım G3 filtreden süzüldü ve katı madde soğuk distile su ile yıkandı. Elde edilen beyaz renkli katı madde etüvde

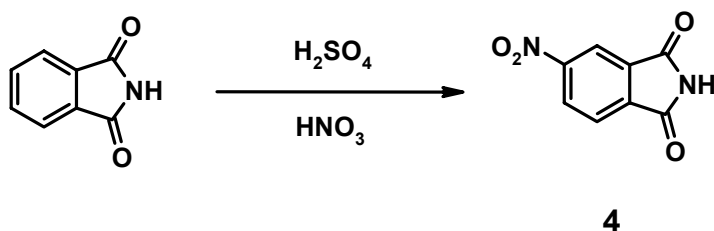
110°C’de kurutuldu. Kapalı formülü $C_8H_7O_4N_3$ olan bileşiğin(2) e.n. 223°C olup literatürde [69] verilen 219°C değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %74 tür.

6.1.3. 3-Nitroftalonitril (3) Sentezi



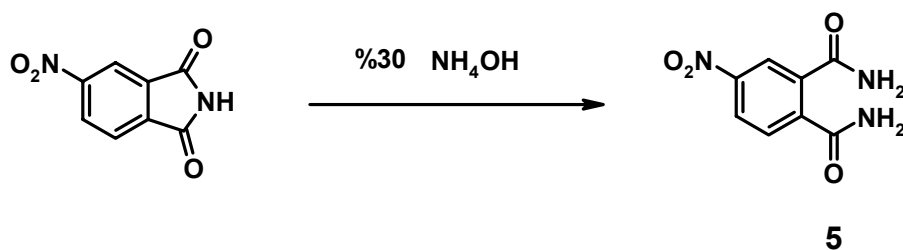
250 ml’lik üç boyunlu reaksiyon balonu içersine argon atmosferinde 40 ml DMF konuldu. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C’ye soğutuldu. Reaksiyon karışımı üzerine 25 ml tiyonil klorür reaksiyon karışımı sıcaklığı 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışım üzerine 7.010 g (0.033 mol) 3-nitroftalamid sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 160 g buz üzerine yavaş yavaş döküldü. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzüldü. Ele geçen katı madde önce %5’lik NaHCO_3 çözeltisiyle, daha sonra bol soğuk distile su ile yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde etüvde 65°C’de kurutuldu. Kapalı formülü $C_8H_3O_2N_3$ olan bileşiğin (3) e.n. 163°C olup literatürde [69] verilen 160°C değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %70 dir.

6.1.4. 4-Nitroftalimid (4) Sentezi



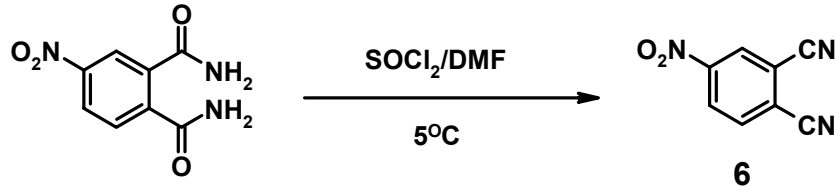
200 ml H_2SO_4 bir beher içerisine kondu ve üzerine 50 ml %65'lik HNO_3 yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım 15°C 'ye soğutulduktan sonra 40 g (0.272 mol) ftalimid küçük porsiyonlar halinde ilave edildi. Karışım 35°C 'de 1 saat karıştırıldıktan sonra 0°C 'ye soğutuldu. Daha sonra karışım 1 kg buzun üzerine sıcaklık 15°C 'nin üzerine çıkmayacak şekilde yavaş yavaş döküldü. Oluşan çökelti G3 filtreden süzülde ve soğuk saf suyla yıkandı. Ele geçen katı madde 1.5 l. etanolde ısıtılarak çözöldü ve soğukta kristallendirildi. Elde edilen beyaz renkli katı madde vakum etüvünde 110°C 'de kurutuldu. Kapalı formölü $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ olan bileşigin (4) e.n. $197\text{-}199^\circ\text{C}$ olup literatürde [70] verilen $194\text{-}195^\circ\text{C}$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %43'tür.

6.1.5. 4-Nitroftalamid (5) Sentezi



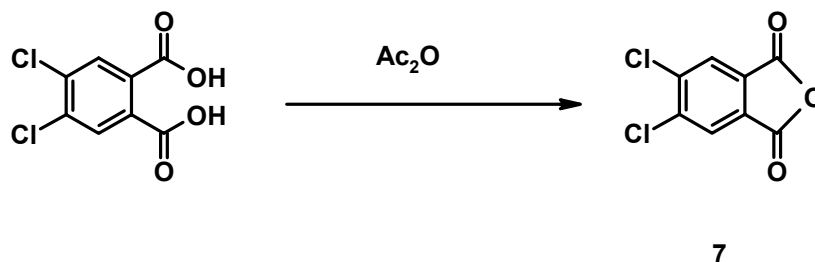
5.000 g (0.026 mol) 4-nitroftalimid 35 ml %30'luk NH_4OH çözeltisine ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı G3 filtreden süzöldü ve soğuk saf suyla yıkandı. Alınan beyaz çökelti 150 ml THF ile karıştırıldı ve G3 filtreden süzöldü. Elde edilen beyaz renkli katı madde vakum etüvünde, 110°C 'de kurutuldu. Kapalı formölü $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$ olan bileşigin (5) e.n. 198°C olup literatürde [70] verilen 197°C değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %82'dir.

6.1.6. 4-Nitroftalonitril (6) Sentezi



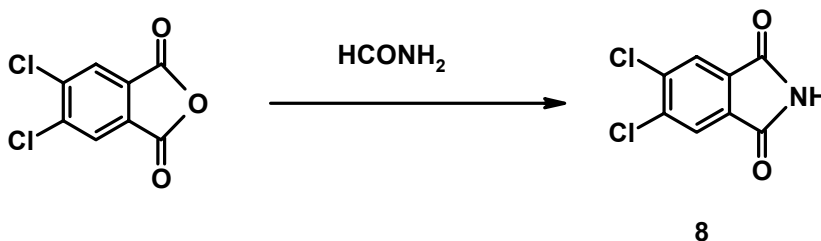
250 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içersine argon atmosferinde 140 ml kuru DMF konuldu. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C'ye soğutuldu. Reaksiyon karışımı üzerine 14.2 ml tiyonil klorür sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışım üzerine 16.900 g (0.093 mol) 4-nitroftalamid sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 400 g buz üzerine yavaş yavaş döküldü. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzüldü. Ele geçen katı madde önce %5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle daha sonra bol soğuk distile su ile yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde etüvde 65°C'de kurutuldu. Kapalı formülü C₈H₃O₂N₃ olan bileşiğin (6) e.n. 139°C olup literatürde [70] verilen 141°C değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %79'dur.

6.1.7. 4,5-Dikloroftalikanhidrit (7) Sentezi



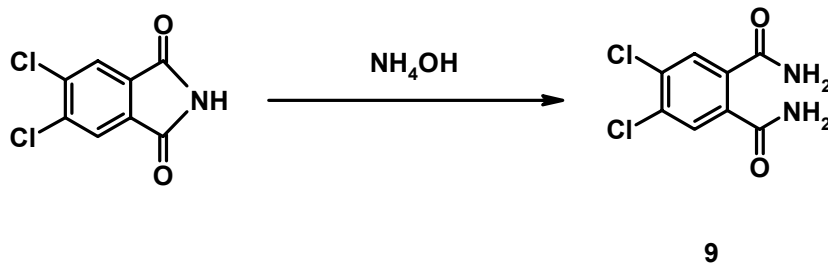
100 ml'lik balona 30.000 g (0.127 mol) dikloroftalik asit ve 50 ml Ac_2O konuldu. 140°C sıcaklıkta 5 saat kaynatıldıktan sonra reaksiyon sonunda oluşan asetik asit distillendi. Geriye kalan ürün G3 filtreden süzüldü ve petrol eteri ile yıkandı. Elde edilen gri-beyaz ürün vakumda kurutuldu. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ olan bileşiğin (7) e.n. 182°C olup literatürde [71] verilen $184\text{-}186^\circ\text{C}$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %90'dır.

6.1.8. 4,5-Dikloroftalimid (8) Sentezi



100 ml'lik reaksiyon balonuna 25.000 g (0.115 mol) dikloroftalik anhidrit ve 35 ml HCONH_2 kondu. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Karışım soğuduktan sonra çöken ürün G3 filtreden süzüldü ve distile su ile yıkandı. Elde edilen ürün vakumda kurutuldu. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_2\text{NCl}_2$ olan bileşiğin (8) e.n. 190°C olup literatürde [71] verilen $193\text{-}195^\circ\text{C}$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %92'dir.

6.1.9. 4,5-Dikloroftalamid (9) Sentezi



500 ml'lik bir balona 24.000 g (0.11 mol) 4,5-dikloroftalamid ve üzerine 450 ml %30'luk NH_4OH çözeltisi konuldu ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. 24 saat sonunda çöken ürün G3 filtreden süzüldü ve distile su ile yıkandı. Elde edilen ürün 60°C 'de vakum etüvünde kurutuldu. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ olan bileşiğin (9) e.n. 243°C olup literatürde [71] verilen $245\text{--}247^\circ\text{C}$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %70'tir.

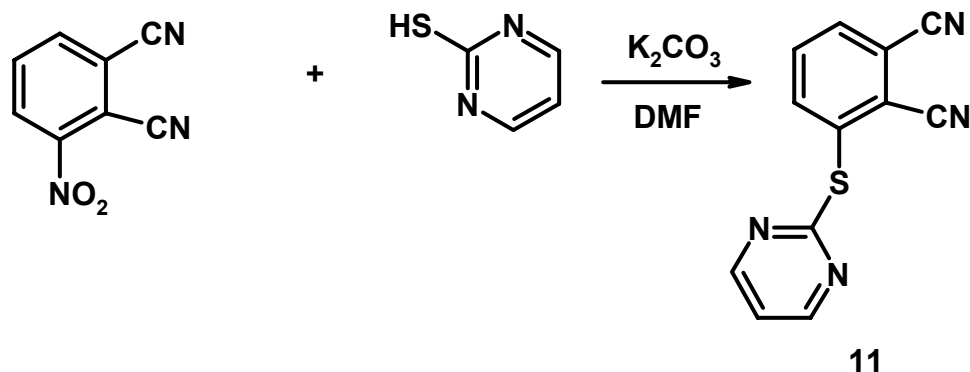
6.1.10. 4,5-Dikloroftalonitril (10) Sentezi



500 ml'lik üç boyunlu balona 80 ml kuru DMF argon atmosferinde konuldu. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C 'ye soğutuldu. Reaksiyon karışımı üzerine 56 ml tıyonil klorür, reaksiyon karışımının sıcaklığı 5°C 'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışımın üzerine 16.000 g (0.068 mol) 4,5-dikloroftalamid, sıcaklık 5°C 'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten ve reaksiyon karışımı 4 saat buz banyosunda, 1 gece de oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 600 g kadar buzun üzerine yavaş yavaş döküldü. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzüldü. Ele geçen

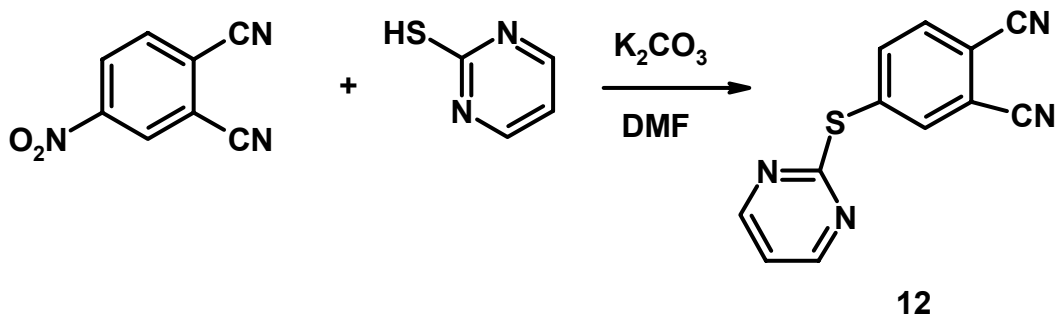
katı madde bol soğuk distile su ile yıkandı, 500 ml metanolde ısıtılarak çözüldü ve kristallendirildi. Elde edilen ürün 60°C’de vakum etüvünde kurutuldu. Kapalı formülü $C_8H_2N_2Cl_2$ olan bileşiğin (10) e.n. 180°C olup literatürde [71] verilen 182-184°C değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %65’tir.

6.1.11. 3-(2-Merkapto)Pirimidin Süstitüe Ftalonitril (11) Sentezi



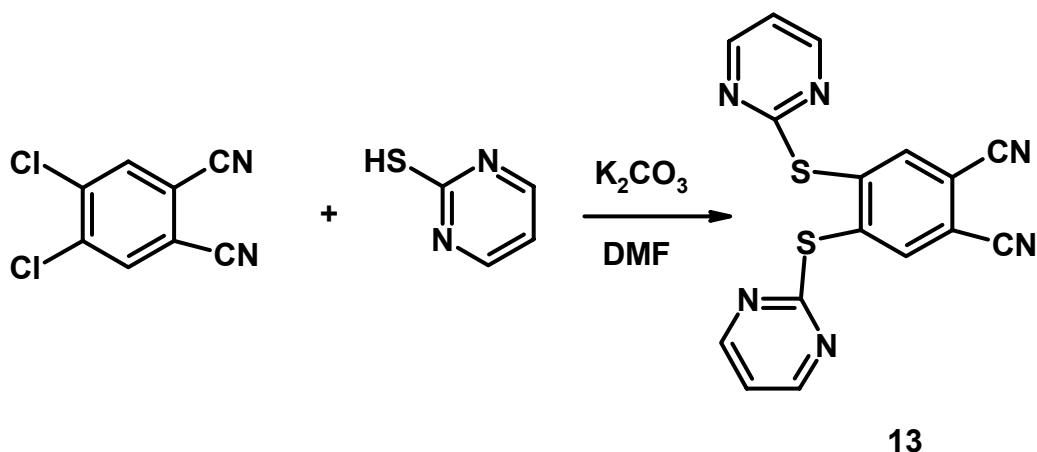
100 ml’lik reaksiyon balonu içerisinde 1,260 g (11,25 mmol) 2-merkaptopirimidin bileşiği argon atmosferinde 10,5 ml kuru DMF ile çözüldü. Karışım içerisine 1,500 g (8,66 mmol) 3-nitroftalonitril (3) ilave edildi. Karışım argon atmosferinde yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine 3,887 g (28,125 mmol) kurutulmuş K_2CO_3 4 saat içerisinde porsiyonlar halinde ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. 1 gün sonunda reaksiyon karışımı suya döküldü. Daha sonra G3 filtreden süzülerek kalan katı madde alındı. Petri kabında vakum etüvünde kurumaya bırakıldı. Beyaz katı madde ele geçti. Kapalı formülü $C_{12}H_6N_4S$ olan bileşiğin (11) e.n. 159°C olup erişilebilen verim %48’dir.

6.1.12. 4-(2-Merkapto)Pirimidin Süstitüe Ftalonitril (12) Sentezi



Argon atmosferinde 100 ml'lik reaksiyon balonu içerisinde 1,682 g (15 mmol) 2-merkaptopirimidin bileşiği 15 ml kuru DMF ile çözüldü. Karışım içerisine 2,422 g (14 mmol) 4-nitroftalonitril (**6**) ilave edildi. Karışım yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine 5,24 g (38 mmol) kurutulmuş K_2CO_3 argon atmosferinde porsiyonlar halinde 4 saat içinde ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. 1 gün sonunda reaksiyon karışımı suya döküldü. Daha sonra G3 filtreden süzülerek kalan katı madde alındı. Kalan katı madde etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Beyaz katı madde ele geçti. Kapalı formülü $C_{12}H_6N_4S$ olan bileşiğin (**12**) e.n. 167°C olup erişilebilen verim %50'dir.

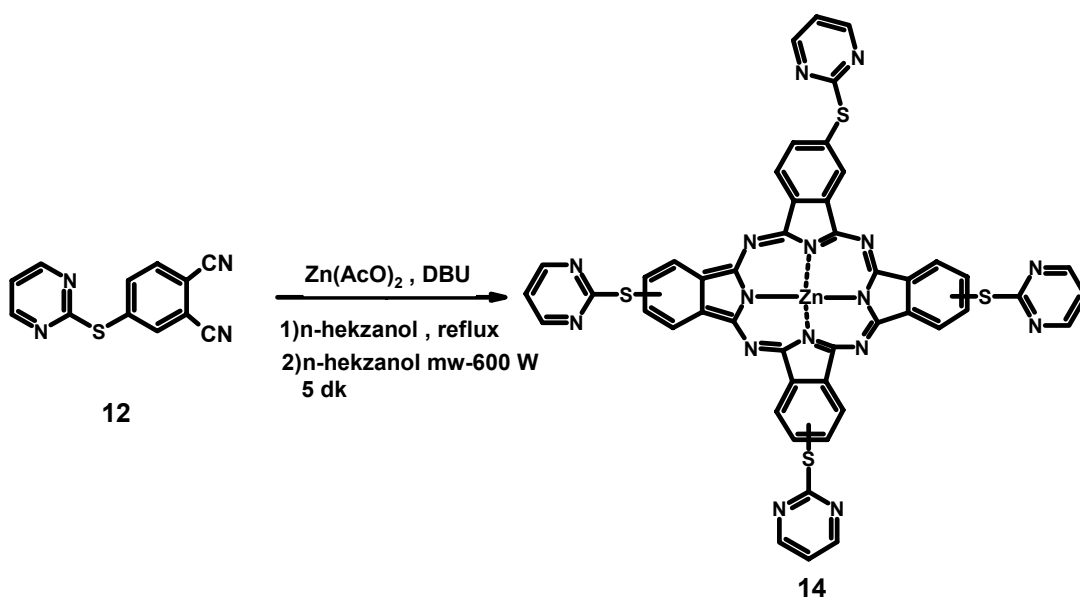
6.1.13. 4,5-bis-(2-Merkapto)Pirimidin Süstitüe Ftalonitril (13) Sentezi



Argon atmosferinde 100 ml'lik reaksiyon balonu içerisinde 3,250 g (28,997 mmol) 2-merkaptopirimidin bileşiği 40 ml kuru DMF ile çözüldü. Karışım içerisine 2,840 g (14,400 mmol) 4,5-dikloroftalonitril (**10**) ilave edildi. Karışım yarım saat

kariştırıldıktan sonra üzerine 4,840 g (35 mmol) kurutulmuş K_2CO_3 argon atmosferinde porsiyonlar halinde 4 saat içerisinde ilave edildi. Karişım oda sıcaklığında 1,5 gün kariştırıldı. Reaksiyon karişımı suya döküldü. Daha sonra G3 filtreden süzülerek kalan katı madde alındı. Kalan katı madde etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Beyaz katı madde ele geçti. Kapalı forml $C_{16}H_8N_6S_2$ olan bileşiğin (**13**) e.n. 189°C olup erişilebilen verim %55'tir.

6.1.14. Periferel Tetrakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyaninato inko (II) (**14**) Sentezi



Metod-1:

0,500 g (2,09 mmol) 4-(2-merkapt)pirimidin ftalonitril (**12**) bileşiği ve 0.382 g (2,08 mmol) $Zn(AcO)_2$ kurutma tabancasında P_2O_5 üzerinden kurutulduktan sonra 25 ml'lik reaksiyon balonuna konuldu. zerine 5 ml kuru n-hekzanol ilave edildi ve hafifçe ısıtılarak zld. Reaksiyon karişımından argon geçirilerek 10 dakika kariştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Daha sonra karişım üzerine 0,482 ml (0,322 mmol) DBU ilave edilerek geri soğutucu altında bir gün süreyle kaynatıldı. Reaksiyon karişımı oda sıcaklığına soğutuldu. Daha sonra karişım n-hekzana damlatılarak ktrld. Çöken kısım G3 filtreden süzülerek alındı. Kalan yeşil katı madde etanolde çözünen organik madde gelmeyene dek etanolle kaynatılıp szld. Daha sonra %80'lik asetik asitle berrak sznt elde edene dek ısıtılıp szld ve bir kere de sülfat asidi ile yıkandı ardından ntralleştirildi. Etanol ve dietileterle

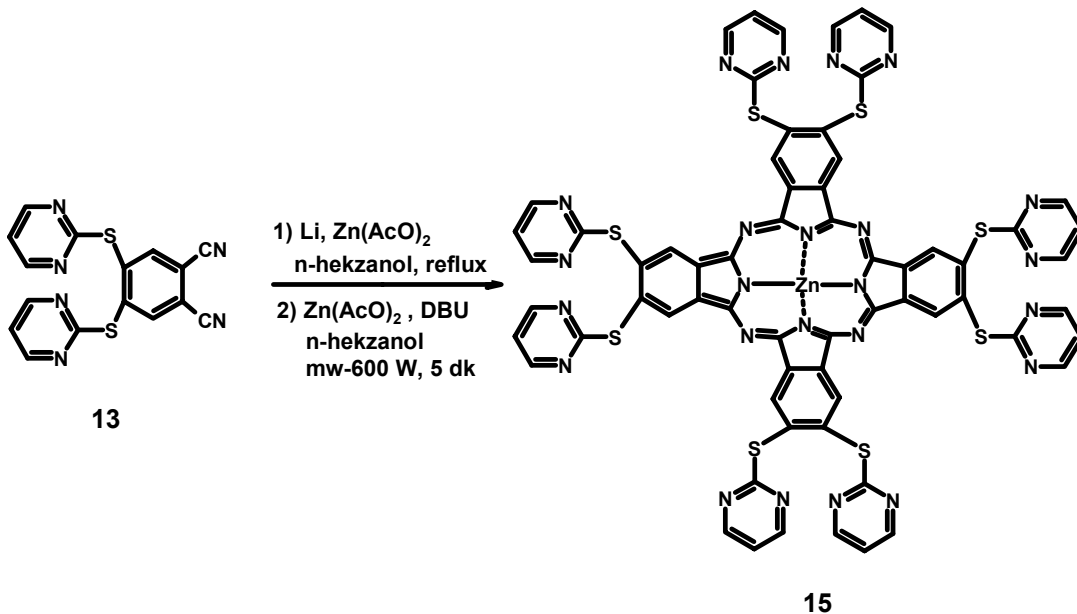
yıkandıktan sonra yeşil renkli katı madde ele geçti. Kapalı formülü $C_{48}H_{24}N_{16}S_4Zn$ olan bu bileşik (**14**) için erişilebilen verim %10'dur.

Metod-2: Mikrodalga Enerjisi Kullanılarak Periferik Tetrakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko (II) (14**) Sentezi**

0,500 g (2,09 mmol) 4-(2-merkapt)pirimidin ftalonitril (**12**) bileşiği ve 0.382 g (2,08 mmol) $Zn(AcO)_2$ kurutma tabancasında P_2O_5 üzerinden kurutulduktan sonra shlenk tüpüne konuldu. Üzerine 5 ml n-hekzanol ilave edilir ve hafifçe ısıtılarak çözüldü. Daha sonra karışım üzerine 0,482 ml (0,322 mmol) DBU ilave edilerek geri soğutucu altında mikrodalga fırına kondu. 5 dakika 600 Watt mikrodalga enerjisine maruz bırakılan reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Çöken kısım G3 filtreden süzüldü, önce etanolle sonra bidistile suyla yıkandı. Kalan yeşil katı madde süzüntüye organik kirlilik geçmeyene kadar asetonla kaynatılıp süzgeç kağıdından süzüldü. Çökelti 2:1 kloroform-metanol sisteminde çözülerek alındı. Çözelti çözücüsü yaklaşık 5 ml. kalıncaya kadar döner buharlaştırıcıda derişikleştirildi, 100 ml. hekzana damlatıldı. 3000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi, bu işlem 3 kere tekrarlandı. Yeşil renkli katı madde ele geçti. Katı madde diklorometanda çözüldü, 15: 1: 3- diklorometan: metanol: etilasetat çözücü sistemiyle preparatif ince tabaka tekniğiyle plakta yürütüldü. Madde plaktan kazındı ve 2: 2: 1 diklorometan: aseton: metanol çözgen sisteminde çözüldü, G3 filtreden süzüldü. Süzüntünün çözgeni döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar uçuruldu. Mikrodalga enerjisi kullanılarak elde edilen, kapalı formülü $C_{48}H_{24}N_{16}S_4Zn$ olan bu bileşik (**14**) için erişilebilen verim %58'dir.

6.1.15. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(2-Merkapto)Pirimidino]

Ftalosiyanimato Çinko(II) (15) Sentezi



Metod-1:

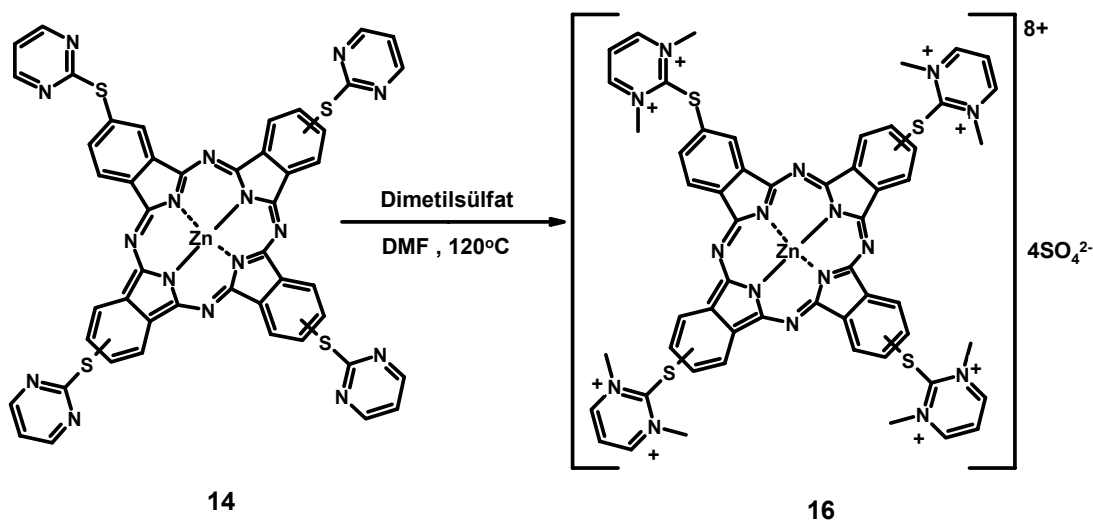
0,418 g (1,43 mmol) 4,5-bis-(2-merkapto)pirimidin ftalonitril (**13**) bileşiği kurutma tabancasında P_2O_5 üzerinden kurutulduktan sonra 25ml'lik reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 20 ml n-pentanol ilave edildi. Argon atmosferi altında 1 saat reflux olan reaksiyon karışımı yeşil renk kazandı. 5,6 mg Lityum eklendi ve yarım saat reflux'a devam edildi. 0,0656 g $Zn(AcO)_2$ eklendi ve 2 saat daha reflux'a devam edildi. 2 saatin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan karışımda yeşil katı madde çöktü. Çöken kısım G3 filtreden süzüldü ve metanolle yıkandı. Kapalı formülü $C_{64}H_{32}N_{24}S_8Zn$ olan bu bileşik (**15**) için erişilebilen verim %10'dur.

Metod-2: Mikrodalga Enerjisi Kullanılarak 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyanimato Çinko(II) (15) Sentezi

0,200 g (0,684 mmol) 4,5-bis-(2-merkapto)pirimidin ftalonitril (**12**) bileşiği ve 0,1054 g (0,574 mmol) $Zn(AcO)_2$ kurutma tabancasında P_2O_5 üzerinden kurutulduktan sonra shlenk tüpüne konuldu. Üzerine 6 ml n-hekzanol ilave edildi ve hafifçe ısıtılarak çözüldü. Daha sonra karışım üzerine 0,126 ml (0,084 mmol) DBU ilave edilerek geri soğutucu altında mikrodalga fırına kondu. 5 dakika 600 Watt'lık mikrodalga enerjisine maruz bırakılan reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu.

Çöken kısım G3 filtreden süzüldü, önce kloroformla sonra metanolle yıkandı, süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü döner buharlaştırıcıda deriştirildi, hekzana damlatıldı. 3000 rpm’de 10 dakika santrifüjlendi, bu işlem 3 kere tekrarlandı. Yeşil renkli katı madde ele geçti. Katı madde diklorometanda çözöldü, 15: 1: 3- diklorometan: metanol: etilasetat çözöcü sistemiyle preparatif ince tabaka tekniğıyle cam plakta yürütöldü. Madde plaktan kazındı, 3: 1 kloroform: metanol çözöcü sisteminde çözölüp, G3 filtreden süzöldü. Süzöntünün çözöcüsü döner buharlaştırıcıda kuruluğı kadar uçuruldu. Mikrodalga reaksiyonuyla elde edilen, kapalı formölü $C_{64}H_{32}N_{24}S_8Zn$ olan bu bileşik (15) için erişilebilen verim %47’dir.

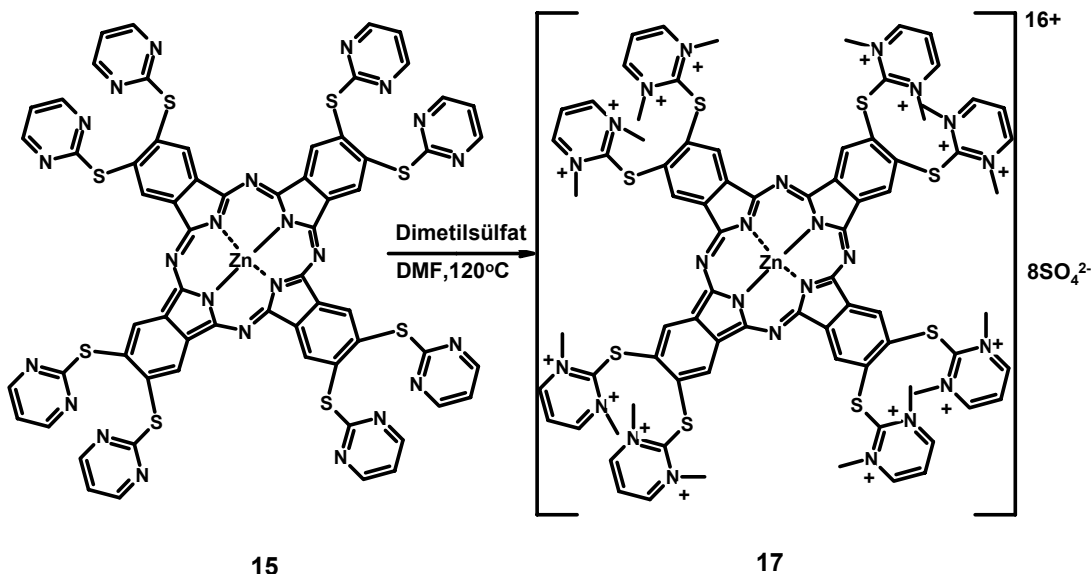
6.1.18. Periferel Tetrakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyanimato Çinko (II) Sülfat (16) Sentezi



0.030 g (0.177 mmol) Periferel Tetrakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyanimato Çinko (II) (14) bileşigi 10 ml’lik reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 2 ml kuru DMF ilave edildi ve ısıtılarak sıcaklığın 120°C ’ye çıkması sağlandı. Sıcaklık 120°C iken 0.168 ml (1.77 mmol) dimetilsülfat ilave edilerek geri soğutucu altında 12 saat ısıtıldı. Sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken kısım argon atmosferinde G3 filtreden süzöldükten sonra filtrede kalan yeşil katı madde yine argon atmosferinde aseton, etil asetat, kloroform, hekzan, karbon tetraklorür ve dietileter ile yıkanarak temizlendi. Kapalı formölü $C_{56}H_{48}N_{16}O_{16}S_8Zn$ olan bu bileşik (16) için erişilebilen verim %75’tir.

6.1.19. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(2-Merkapto)Pirimidino]

Ftalosiyaniato Çinko(II) Sülfat (17) Sentezi



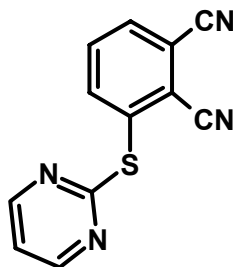
0,027 g (0.124 mmol) 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyaniato Çinko(II) (**15**) bileşiği 10 ml'lik reaksiyon balonuna konudu. Üzerine 3 ml DMF ilave edildi ve ısıtılarak sıcaklığın 120°C ye çıkması sağlandı. Sıcaklık 120°C iken 0.118 ml (1.24 mmol) dimetilsülfat ilave edilerek geri soğutucu altında 12 saat ısıtılarak sıcaklığın 120°C'de kalması sağlandı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken kısım argon atmosferinde G3 filtreden süzildükten sonra filtrede kalan yeşil katı madde yine argon atmosferinde aseton, etil asetat, kloroform, hekzan, karbon tetraklorür ve dietileter ile yıkanarak temizlendi. Kapalı formülü $\text{C}_{80}\text{H}_{82}\text{N}_{24}\text{O}_{32}\text{S}_{16}\text{Zn}$ olan bu bileşik (**17**) için erişilebilen verim %78'dir.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatması

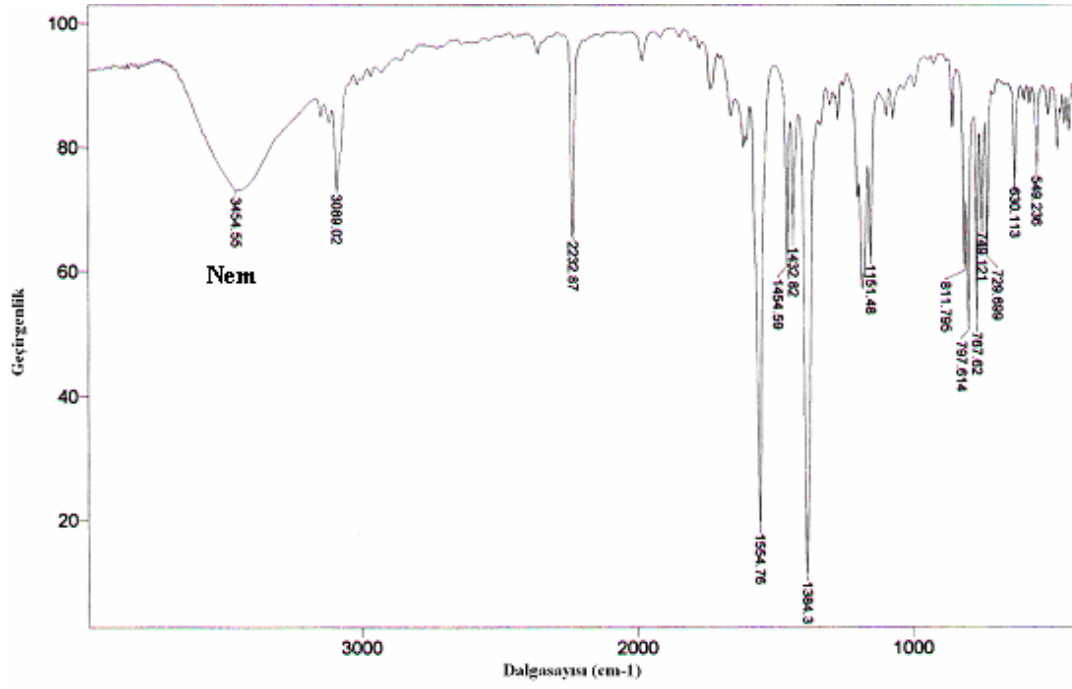
Bu çalışmada, 3-nitroftalimid (1), 3-nitroftalamid (2), 3-nitroftalonitril (3), 4-nitroftalimid (4), 4-nitroftalamid (5), 4-nitroftalonitril (6), 4,5-dikloroftalikanhidrit (7), 4,5-dikloroftalimid (8), 4,5-dikloroftalamid (9), 4,5-dikloroftalonitril (10) ve 2-merkaptopirimidin kullanılarak 3-(2-merkapt)pirimidin ftalonitril (11), 4-(2-merkapt)pirimidin ftalonitril (12), 4,5-bis-(2-merkapt)pirimidin ftalonitril (13) türevleri sentezlenmiştir. Bu ftalonitril türevleri kullanılarak ftalosiyanın türevleri olan, Periferal Tetrakis[(2-Merkapt)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko (II) (14) ve 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(2-Merkapt)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko(II) (15) sentezlenmiştir. Ftalosiyanın türevleri (14) ve (15) üzerindeki azotlar dimetil sülfat (DMS) kullanılarak kuarternleştirilerek suda çözünebilen, kuaterner ftalosiyanın türevleri olan Periferal Tetrakis[(2-Merkapt)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko (II) Sülfat (16), 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(2-Merkapt)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko(II) Sülfat (17) bileşikler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, FT-IR spektrofotometresi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Ayrıca UV-Vis ve floresans spektrofotometresi kullanılarak spektrofotometrik özellikleri incelendi.

7.1.1. 3-(2-Merkapt)Pirimidin Ftalonitril (11)



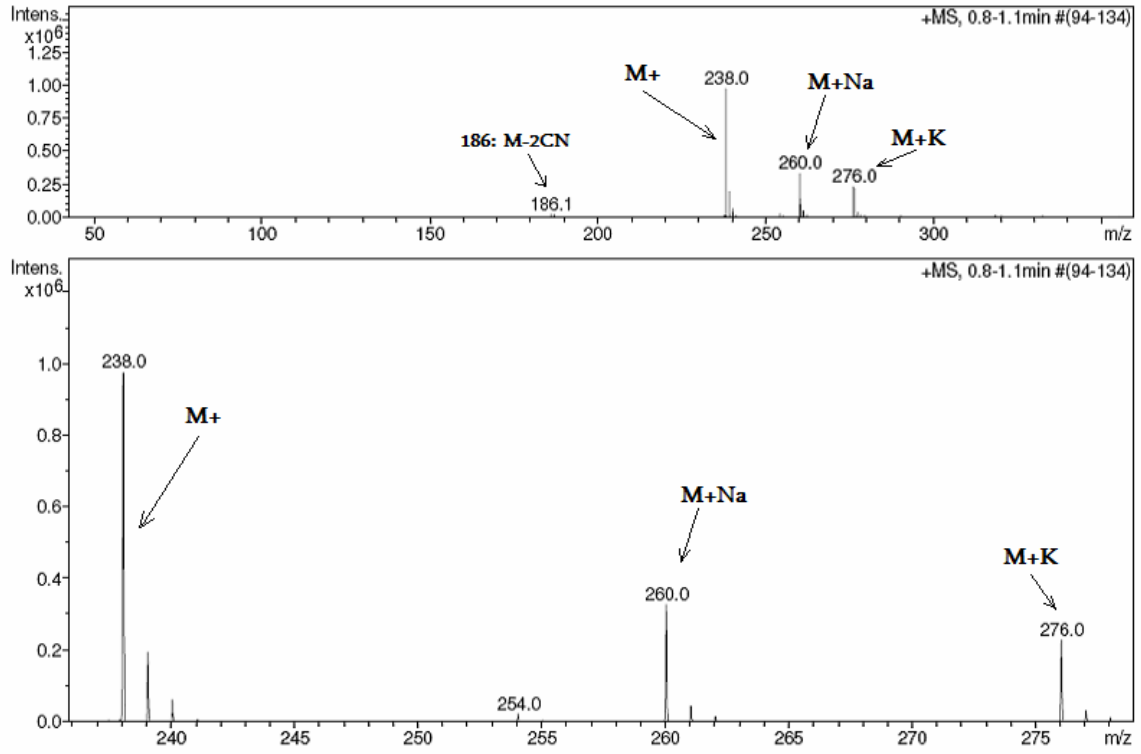
11

11 bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



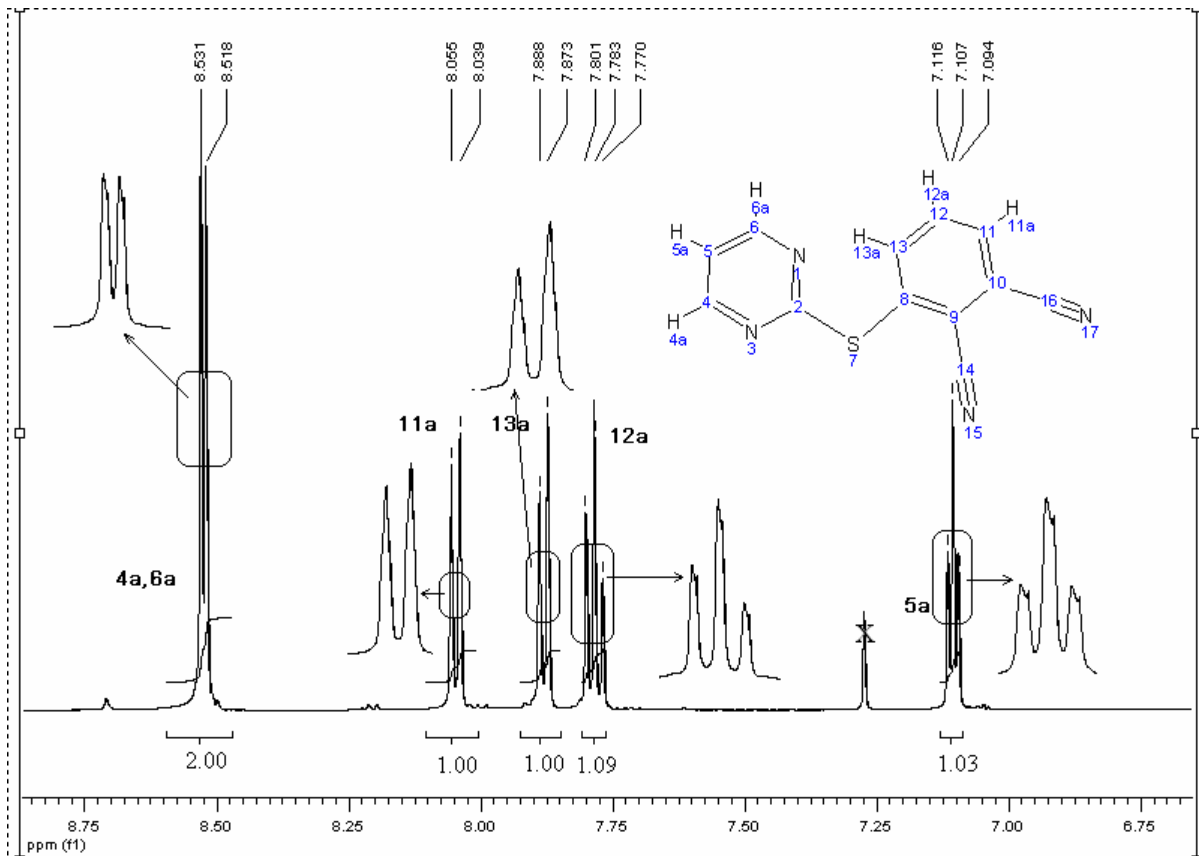
Spektrum 7.1. 11 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3089 (ArCH gerilmesi); 2232 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1554 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, S-H gerilmesine ve NO_2 gerilmesine ait piklerin bulunmaması beklenen yapıyı doğrulamaktadır (Spektrum 7.1).



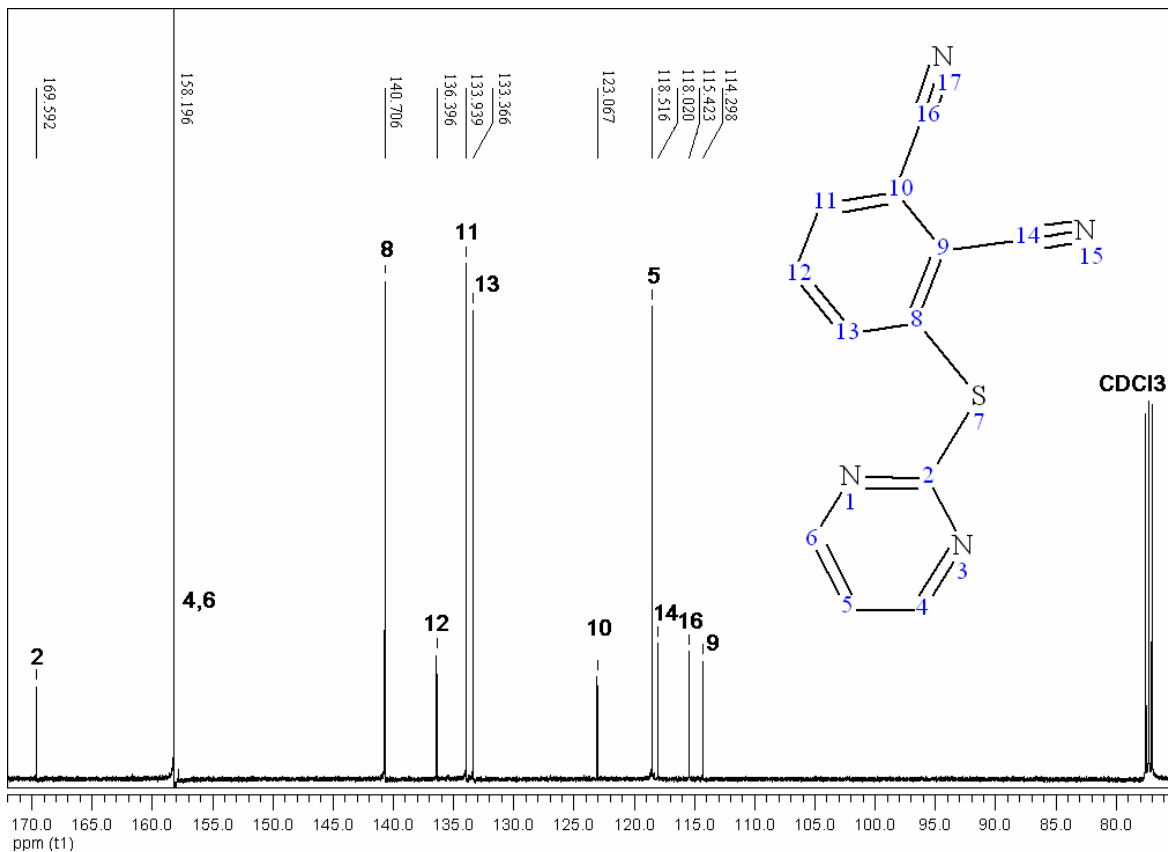
Spektrum 7.2. 11 Bileşığının Kütle Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu (EI) m/z (%): 238.0'de $[M]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir Ayrıca 260'ta M+Na ve 276'da M+K piklerini gözükmemektedir (Spektrum 7.2).



Spektrum 7.3. 11 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.

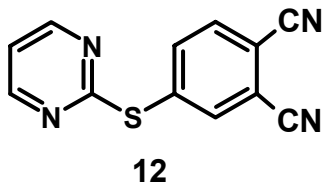
^1H -NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl_3 : Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 7.3), teorik hesaplamalar ve literatürdeki veriler [73,74,75] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 7,1 ppm’de 5a numaralı aromatik CH protonuna ait 4a ve 6a etkileşiminden üçe yarılmış bir pik, 7,78 ppm’de 12a numaralı aromatik CH protonlarına ait 11a ve 13a etkileşiminden üçe yarılmış bir pik, 7,88 ppm’de 13a numaralı aromatik CH protonuna ait 12a etkileşiminden ikiye yarılmış bir pik, 8,04 ppm’de 11a numaralı aromatik CH protonuna ait 12a etkileşiminden ikiye yarılmış bir pik, 8,52 ppm’de 4a ve 6a numaralı aromatik CH protonlarına 5a etkileşiminden ikiye yarılmış bir pik görülmektedir. Aromatik bölgede 5 pik görülmesi yapıyı doğrulamaktadır. Elde edilen bu bulgular 3-nitroftalonitrilin 2-merkaptoprimidin bileşiği ile süstitüe olduğunu göstermektedir.



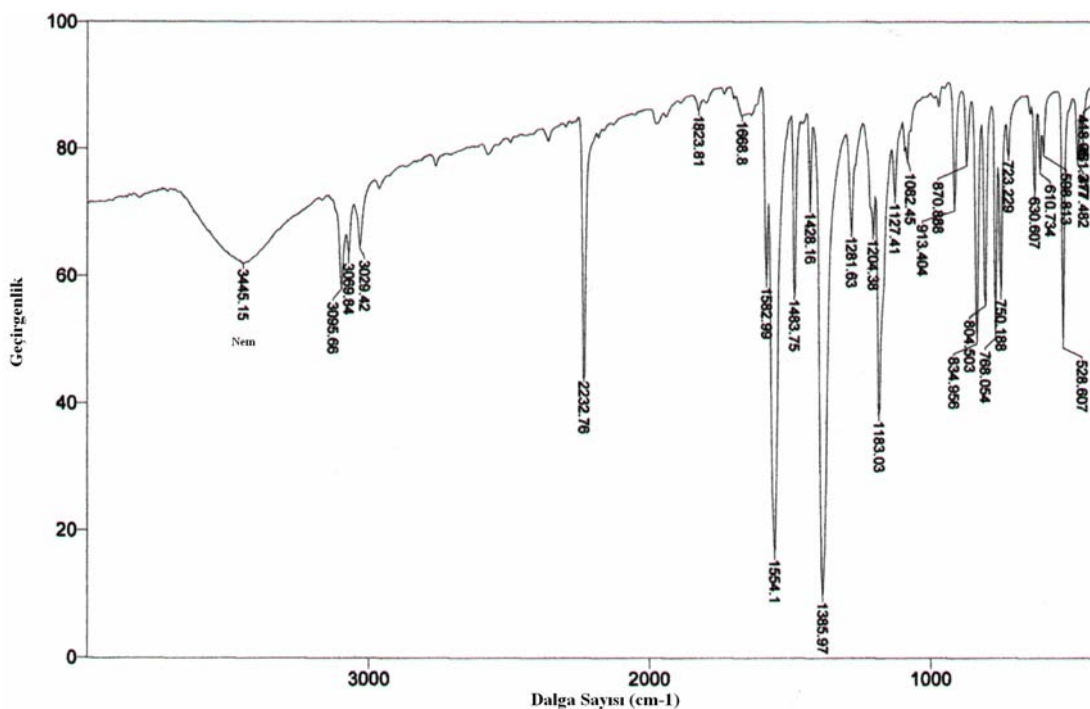
Spektrum 7.4. 11 Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.

^{13}C -NMR Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşiğin ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 7.4), teorik hesaplamalar ve literatürdeki veriler [16,72,73] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 114,298 ppm'de 9 numaralı karbona ait pik, 115,423 ppm'de 16 numaralı CN karbonuna ait pik, 118,020 ppm'de 14 numaralı CN karbonuna ait pik, 118,516 ppm'de 5 numaralı karbona ait pik, 123,067 ppm'de 10 numaralı karbona ait pik, 133,366 ppm'de 13 numaralı karbona ait pik, 133,939 ppm'de 11 numaralı karbona ait pik, 136,396 ppm'de 12 numaralı karbona ait pik, 140,706 ppm'de 8 numaralı karbona ait pik, 158,196 ppm'de 4 ve 6 numaralı karbonlara ait pik, 169,592 ppm'de 2 numaralı karbona ait pik görülmektedir. Bileşik 12 karbonlu olmasına rağmen 4 ve 6 numaralı karbonlar eşdeğerdir ve 11 pik görülmelidir. Spektrumda da 11 ayrı pik görülmektedir. Elde edilen bu ^{13}C - NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında 3-nitroftalonitrilin 2-merkaptopirimidin bileşiği ile süstitüe olduğu görülmektedir.

7.1.2. 4-(2-merkapt)pirimidin ftalonitril (12)

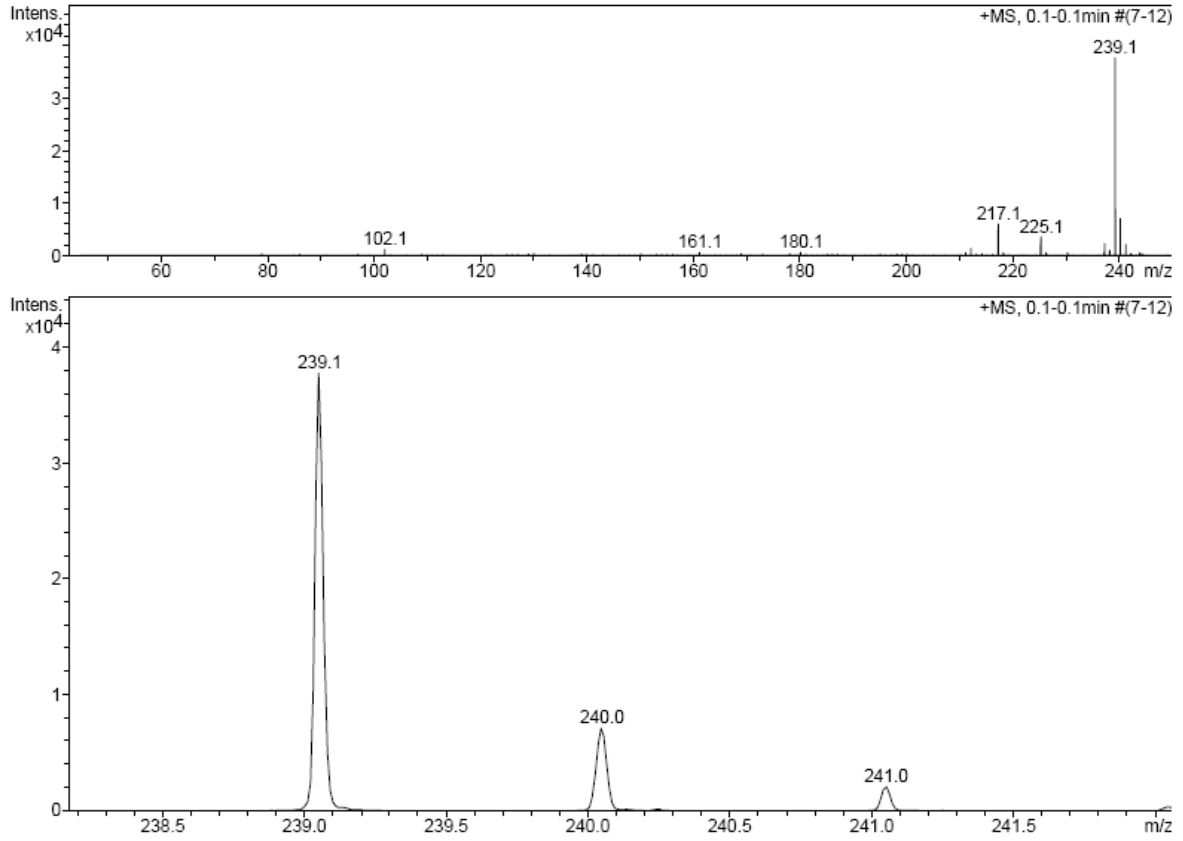


12 bileşğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 7.5. **12** Bileşğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3029-3095 (ArCH gerilmesi); 2232 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1554 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, S-H gerilmesine ve NO_2 gerilmesine ait piklerin bulunmayışı beklenen yapıyı doğrulamaktadır (Spektrum 7.5).



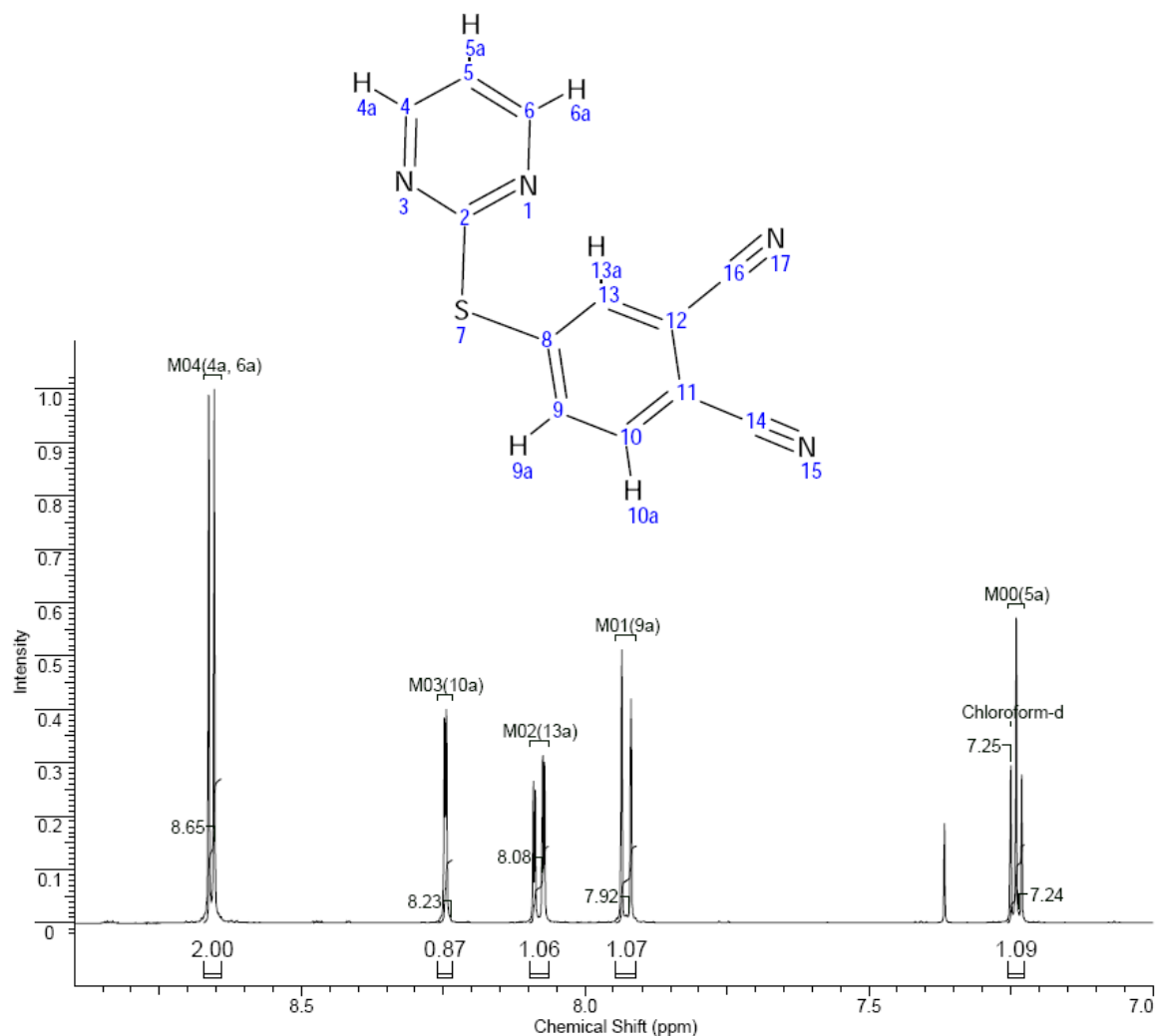
Spektrum 7.6. 12 Bileşğinin Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu (EI) m/z (%): 239.1'de $[M+H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Spektrum 7.6).

29 Dec 2007

HNMR RMS of Assignment 0.1816		HNMR Match Factor	0.802	HNMR Structure Purity	82.7993
Acquisition Time (sec)	2.0486	Comment	407-100	Date	Jul 5 2007
File Name	C:\Documents and Settings\atl\Desktop\atlantezicin\taylan nmrlar\407-100_05Jul2007_01\data\Proton_01				
Frequency (MHz)	499.95	Nucleus	1H	Number of Transients	64
Original Points Count	16387	Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul
Solvent	CHLOROFORM-D		Sweep Width (Hz) 7999.20		
Temperature (degree C)	25.000				

^1H NMR (500 MHz, CHLOROFORM-D) δ ppm 7.2 (s, 1 H) 7.9 (s, 1 H) 8.1 (s, 1 H) 8.2 (s, 1 H) 8.7 (s, 2 H)



No.	(ppm)	(Hz)	Height	No.	Atom	Exp. Shift (ppm)	Calc. Shift (ppm)	Difference (ppm)	Multiplet
1	7.24	3617.3	0.0167	1	5a	7.24	7.500	-0.265	M00
2	7.25	3624.7	0.2952	2	9a	7.92	8.020	-0.097	M01
3	7.92	3961.6	0.0136	3	13a	8.08	8.138	-0.062	M02
4	8.08	4038.0	0.0870	4	10a	8.23	8.248	-0.013	M03
5	8.23	4117.1	0.0039	5	4a	8.65	8.450	0.202	M04
6	8.65	4325.5	0.1430	6	6a	8.65	8.450	0.202	M04

No.	(ppm)	Value	Absolute Value
1	[7.23 .. 7.26]	1.089	2.98508e+9
2	[7.91 .. 7.95]	1.070	2.93389e+9
3	[8.06 .. 8.10]	1.064	2.91568e+9
4	[8.23 .. 8.26]	0.868	2.37864e+9
5	[8.64 .. 8.67]	2.000	5.48168e+9

No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	7.25

Spektrum 7.7. 12 Bileşiminin ^1H -NMR Spektrumu.

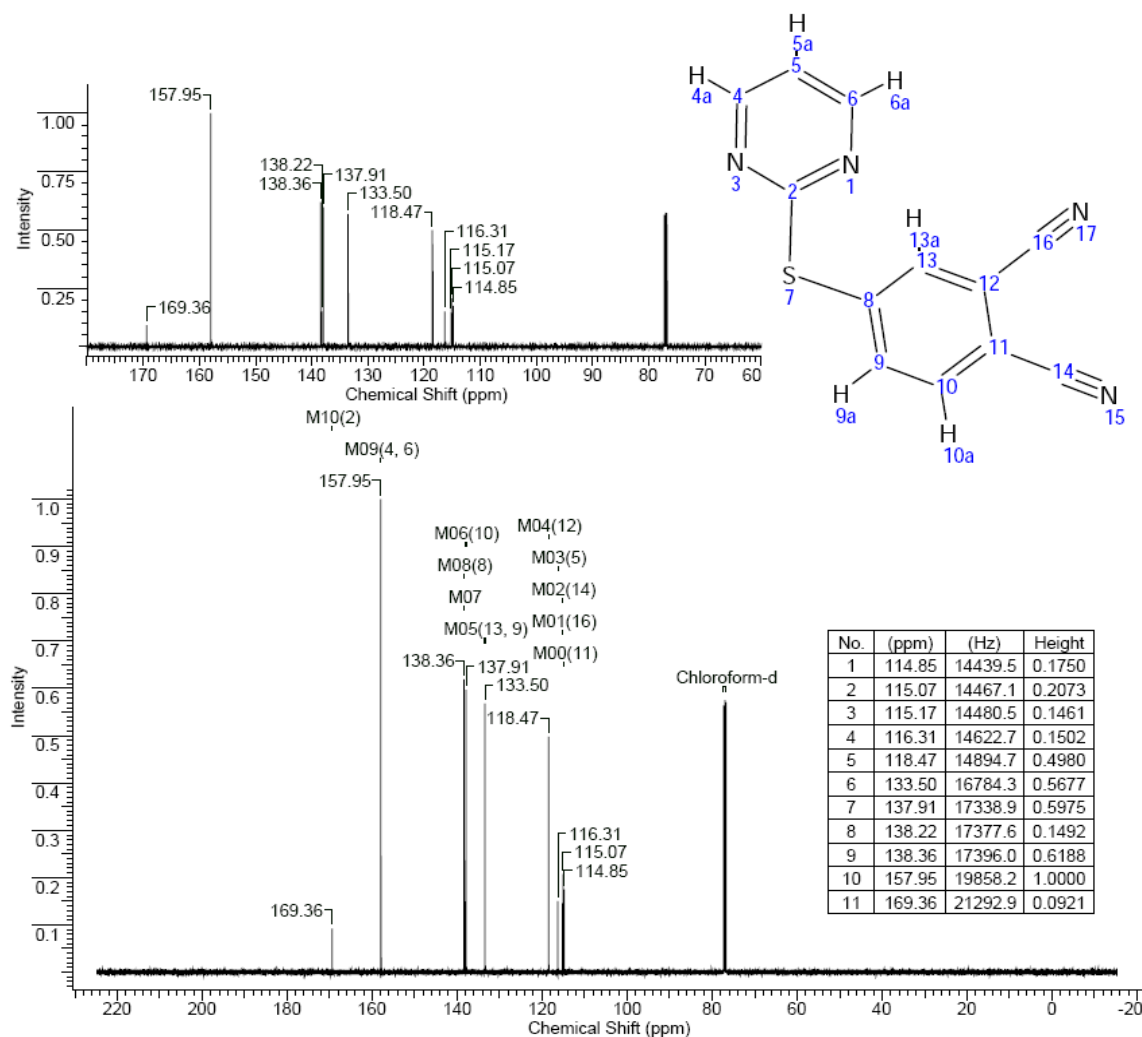
¹H-NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl₃: Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (Spektrum 7.7), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [16,72,73] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 7.24 ppm’de 5a numaralı aromatik CH protonuna ait 4a ve 6a protonları etkileşiminden üçe yarılmış bir pik, 7.92 ppm’de 9a numaralı aromatik CH protonuna ait 10a protonları etkileşiminden ikiye yarılmış bir pik, 8.08 ppm’de 13a numaralı aromatik CH protonuna ait eşdeğer olmayan 9a ve 10a protonları etkileşiminden ikilinin ikilisi olarak görünen bir pik, 8.23 ppm’de 10a numaralı aromatik CH protonuna ait 9a protonları yüzünden ikiye yarılmış bir pik, 8.65 ppm’de eşdeğer 4a ve 6a numaralı aromatik CH protonlarına ait 5a protonları etkileşiminden ikiye yarılmış bir pik görülmektedir. Elde edilen bu bulgular 4-nitroroftalonitrilin 2-merkaptopirimidin bileşiği ile süstitüe olduğunu göstermektedir.

407-100 CNMR

30 Dec 2007

CNMR RMS of Assignment	1.8712	CNMR Match Factor	0.6245	CNMR Structure Purity	96.4486
Acquisition Time (sec)	1.3005	Comment	407-100	Date	Jul 5 2007
File Name	C:\Documents and Settings\al\Desktop\taylantezicin\taylan nmrlar\407-100 05Jul2007 02\data\Carbon 01				
Frequency (MHz)	125.73	Nucleus	13C	Number of Transients	3000
Original Points Count	39230	Points Count	65536	Pulse Sequence	s2pul
Solvent	CHLOROFORM-D		Sweep Width (Hz)		
Temperature (degree C)	25.000				

^{13}C NMR (126 MHz, CHLOROFORM-D) δ ppm 114.8 (s, 1 C) 115.1 (s, 1 C) 115.2 (s, 1 C) 116.3 (s, 1 C) 118.5 (s, 1 C) 133.5 (s, 1 C) 137.9 (s, 1 C) 138.2 (s, 1 C) 138.4 (s, 1 C) 157.9 (s, 2 C) 169.4 (s, 1 C)

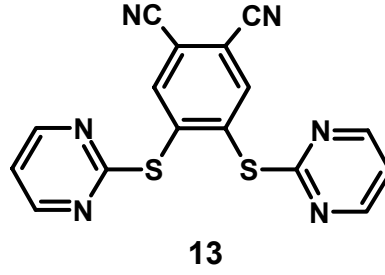


No.	Atom	Exp. Shift (ppm)	Calc. Shift (ppm)	Difference (ppm)	Multiplet	No.	Atom	Exp. Shift (ppm)	Calc. Shift (ppm)	Difference (ppm)	Multiplet
1	11	114.85	112.040	2.809	M00	7	9	133.50	131.350	2.149	M05
2	16	115.07	114.670	0.399	M01	8	10	137.91	134.620	3.291	M06
3	14	115.17	115.270	-0.095	M02	9	8	138.36	141.740	-3.375	M08
4	5	116.31	116.380	-0.074	M03	10	4	157.95	158.680	-0.732	M09
5	12	118.47	117.140	1.330	M04	11	6	157.95	158.680	-0.732	M09
6	13	133.50	132.770	0.729	M05	12	2	169.36	169.850	-0.490	M10

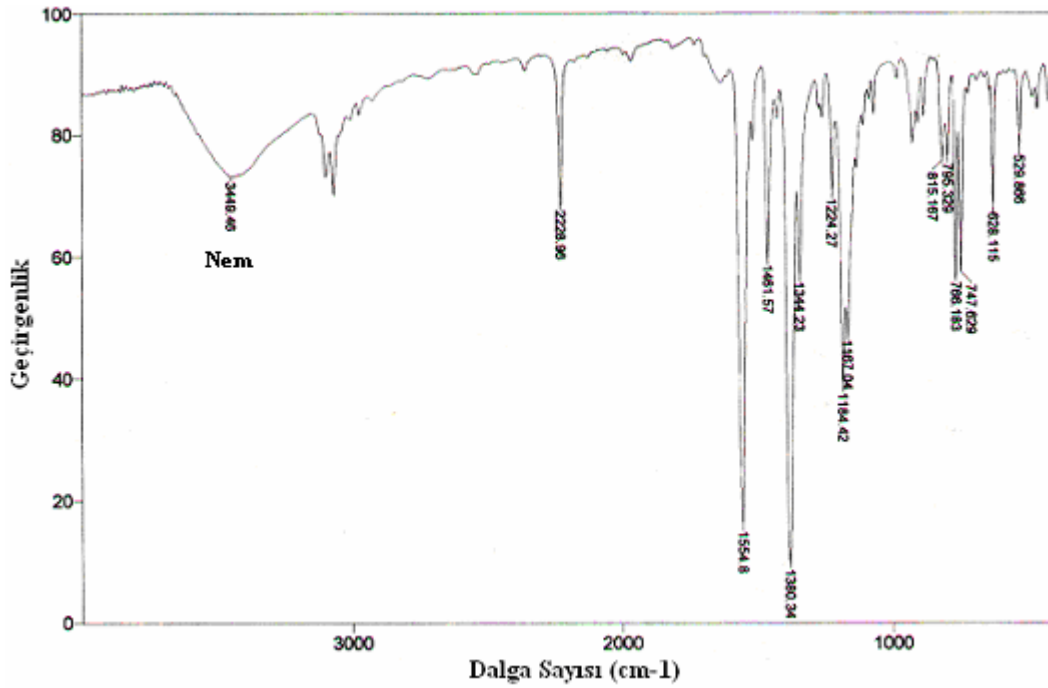
Spektrum 7.8 12 Bileşinin ^{13}C -NMR Spektrumu.

¹³C-NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl₃: Bu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu (Spektrum 7.8), teorik hesaplamalar ve literatürdeki veriler [57,73,74] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 114.85 ppm'de 11 numaralı karbonlara ait pik, 115.07 ppm'de 16 numaralı karbonlara ait pik, 115.17 ppm'de 14 numaralı karbonlara ait pik, 116.31 ppm'de 5 numaralı karbonlara ait pik, 118.47 ppm'de 12 numaralı karbonlara ait pik, 133.50 ppm'de 13 ve 9 numaralı karbonlara ait pik, 137.91 ppm'de 10 numaralı karbonlara ait pik, 138.36 ppm'de 8 numaralı karbonlara ait pik, 157.95 ppm'de 4 ve 6 numaralı karbonlara ait pik, 169.36 ppm'de 2 numaralı karbonlara ait pik görülmektedir. Elde edilen bu ¹³C-NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında 4-nitroroftalonitrilin 2-merkaptopiridin bileşiği ile süstitüe olduğu görülmektedir.

7.1.3. 4,5-bis-(2-merkapt)pirimidin ftalonitril (13)

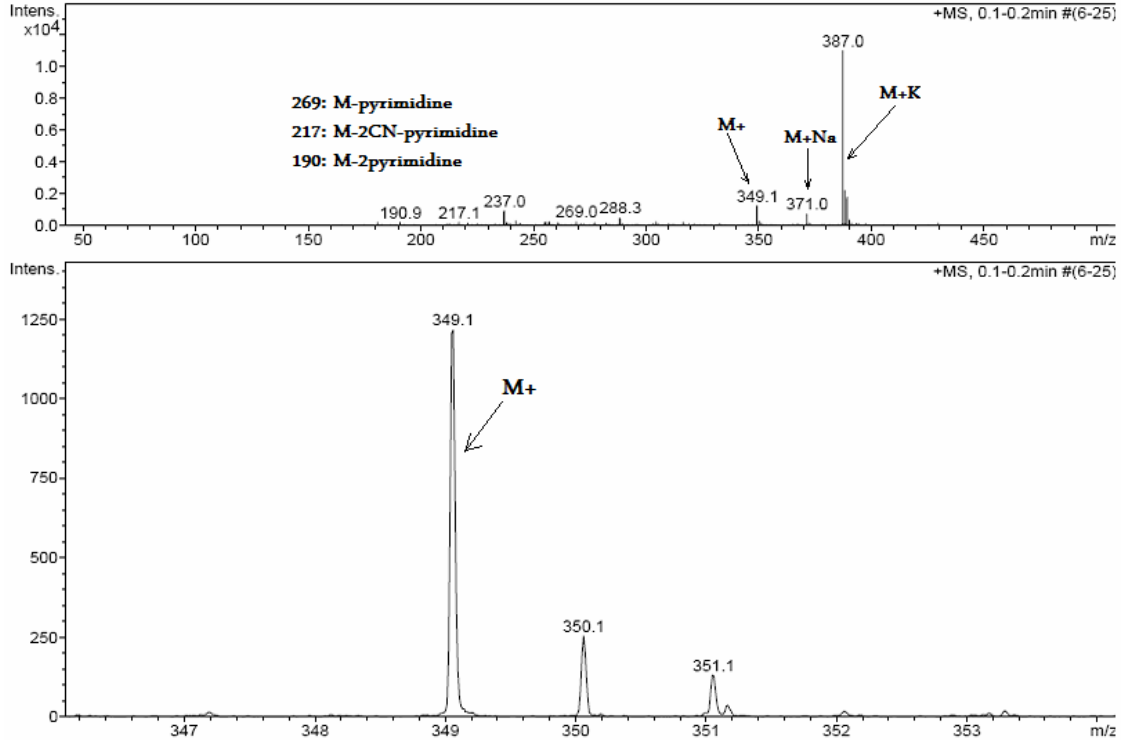


13 bileşiğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



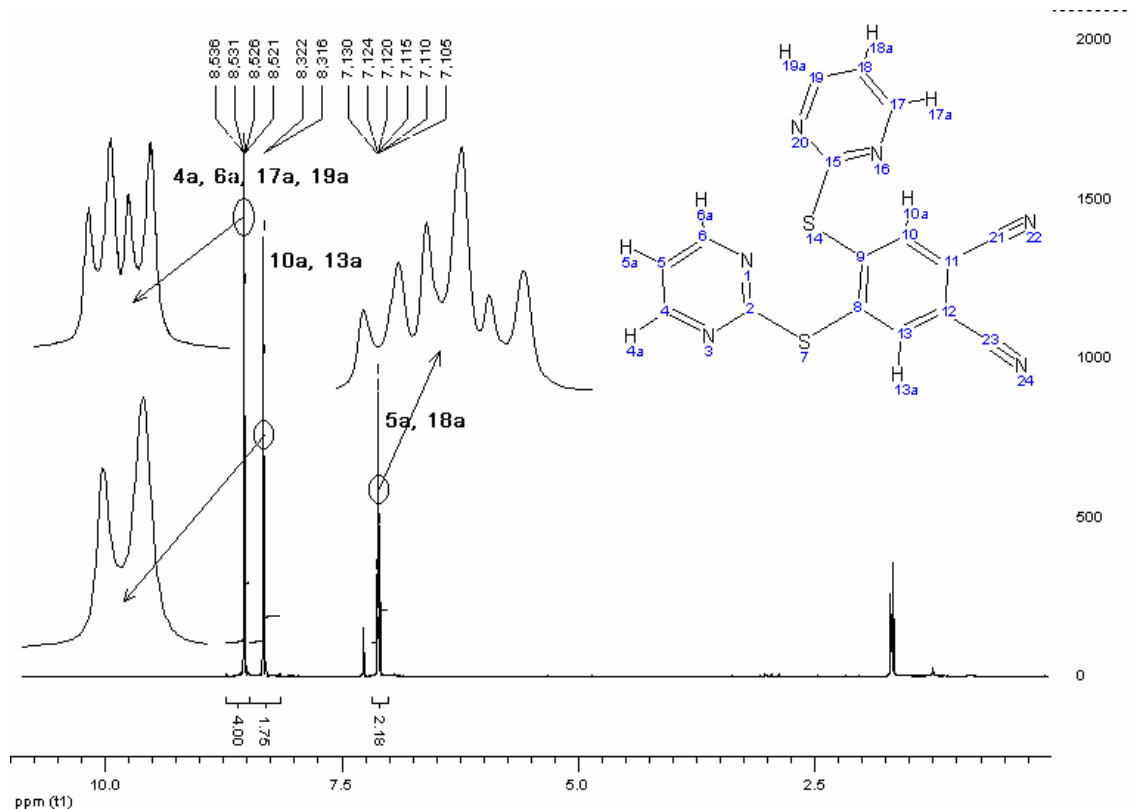
Spektrum 7.9. **13** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3037 (ArCH gerilmesi); 2228 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1554 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, S-H gerilmesine ait piklerin bulunmaması beklenen yapıyı doğrulamaktadır (Spektrum 7.9).



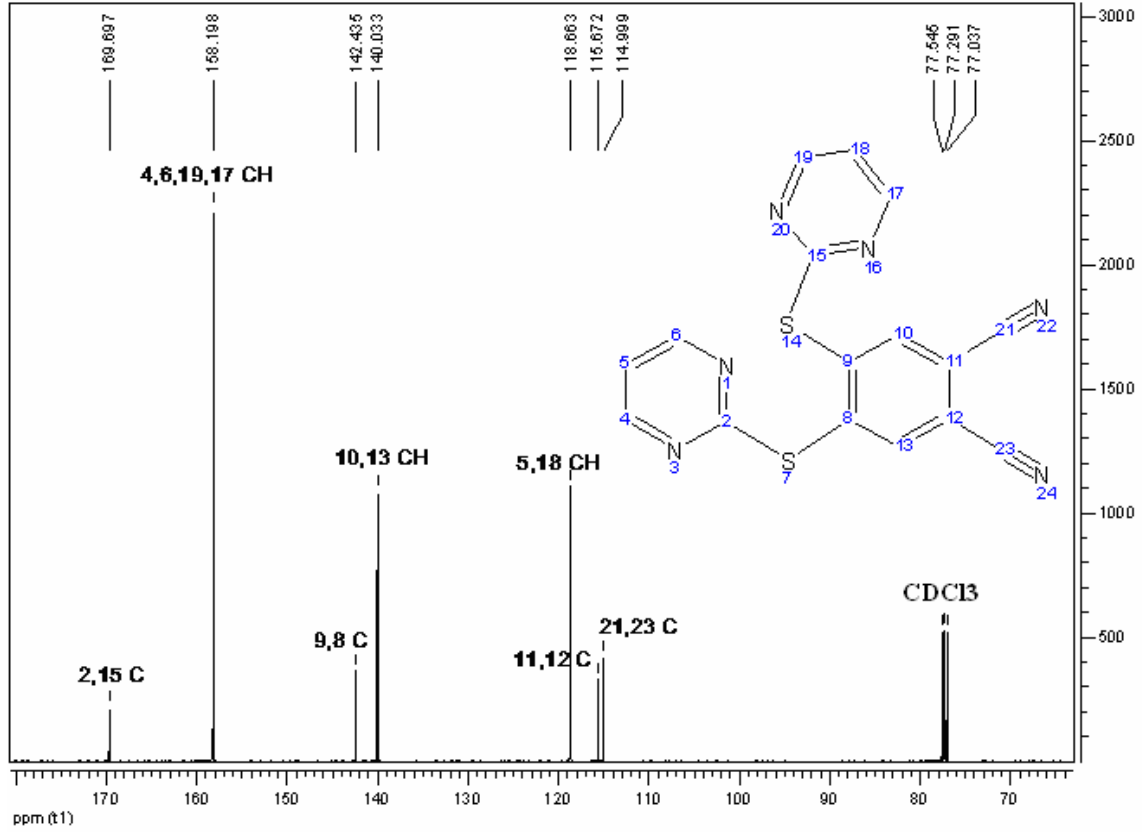
Spektrum 7.10. 13 Bileşığının Kütle Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu (EI) m/z (%): 349.1'de $[M+H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen yapıyı doğrulamaktadır (Spektrum 7.10).



Spektrum 7.11. 13 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.

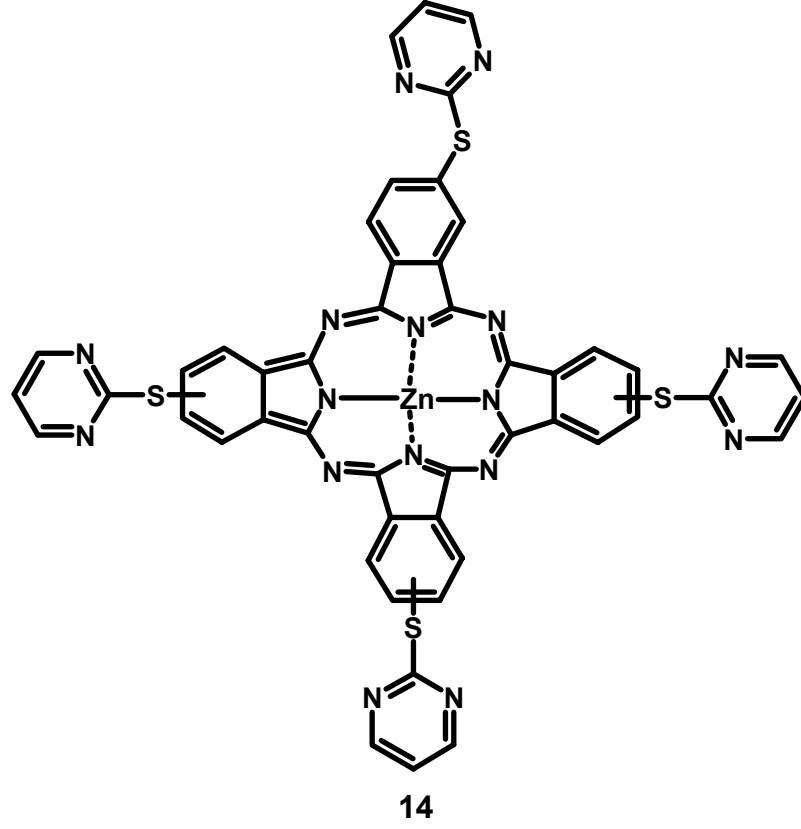
^1H -NMR Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 7.11), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [16,72,73] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 7,12 ppm’de 5a ve 18a numaralı aromatik CH protonlarına ait çoklu pik, 8,32 ppm’de 10a ve 13a numaralı aromatik CH protonlarına ait iki pik, 8,53 ppm’de 4a, 6a, 17a ve 19a numaralı aromatik CH protonlarına ait dört pik görülmektedir. Elde edilen bu bulgular 4,5-dikloroftalonitrilin 2-merkaptopirimidin bileşiği ile süstitüe olduğunu göstermektedir. ACD-NMR programıyla yapılan eşleştirmeye göre %81,8’lik oranla teorik ile pratik NMR spektrumları birbirleriyle örtüşmektedir.



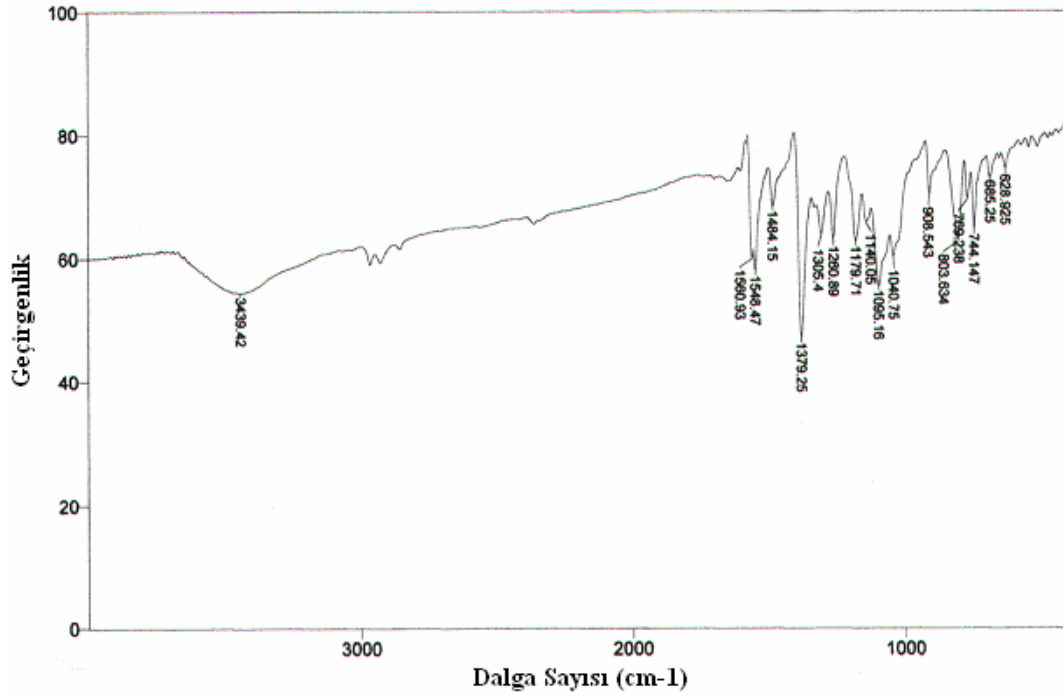
Spektrum 7.12. 13 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

¹³C-NMR Spektrumu: (500MHz) δ(ppm), CDCl₃: Bu bileşiğin ¹³C- NMR spektrumu (Spektrum 7.12), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [16,73,74] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 114.99 ppm'de 21 ve 23 numaralı karbonlara ait pik 115.67 ppm'de 11, 12 numaralı karbonlara ait pik, 118,66 ppm'de 5, 18 numaralı karbonlara ait pik, 140.03 ppm'de 10 ve 13 numaralı karbonlara ait pik, 142,43 ppm'de 8 ve 9 numaralı karbonlara ait pik, 158.19 ppm'de 4, 6, 17, 19 numaralı karbonlara ait pik, 169.69 ppm'de 2 ve 15 numaralı karbonlara ait pik görülmektedir. Elde edilen bu ¹³C-NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında 4,5-dikloroftalonitrilin 2-merkaptopirimidin bileşiği ile süstitüe olduğu tespit edilmektedir.

**7.1.5. Periferal Tetrakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyanimato Çinko (II)
(14)**

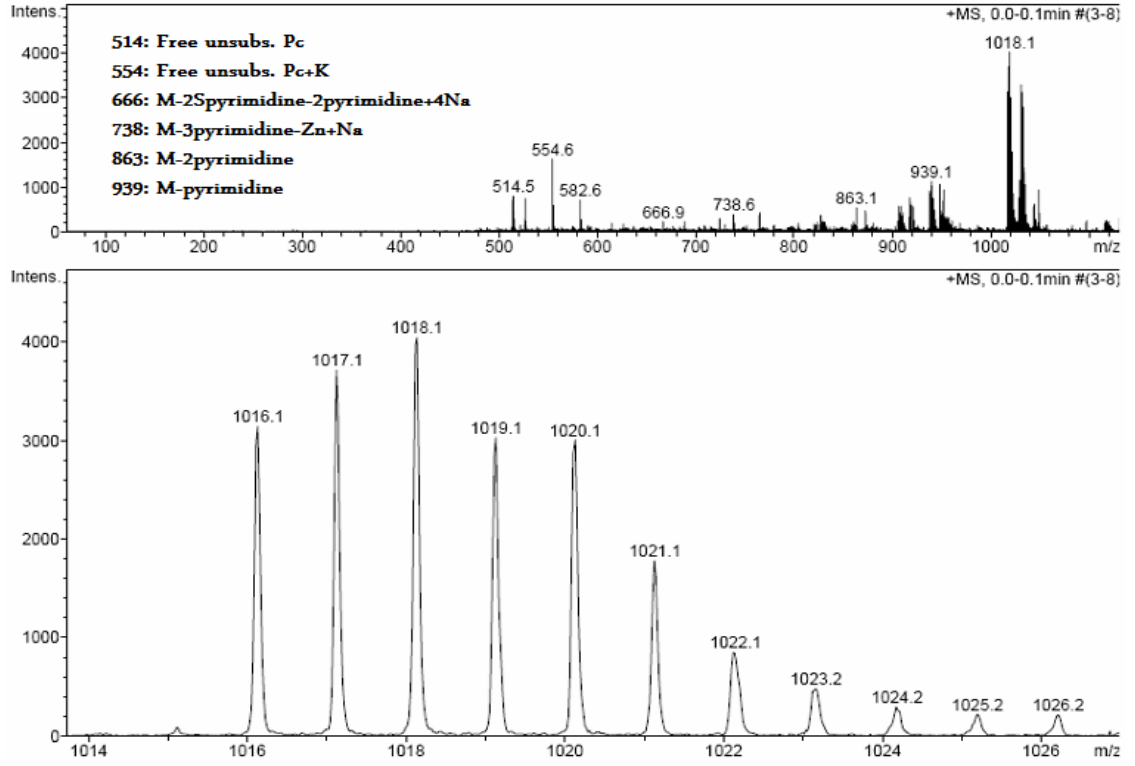


14 bileşiğinin UV-Vis, Floresans ve FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$ ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



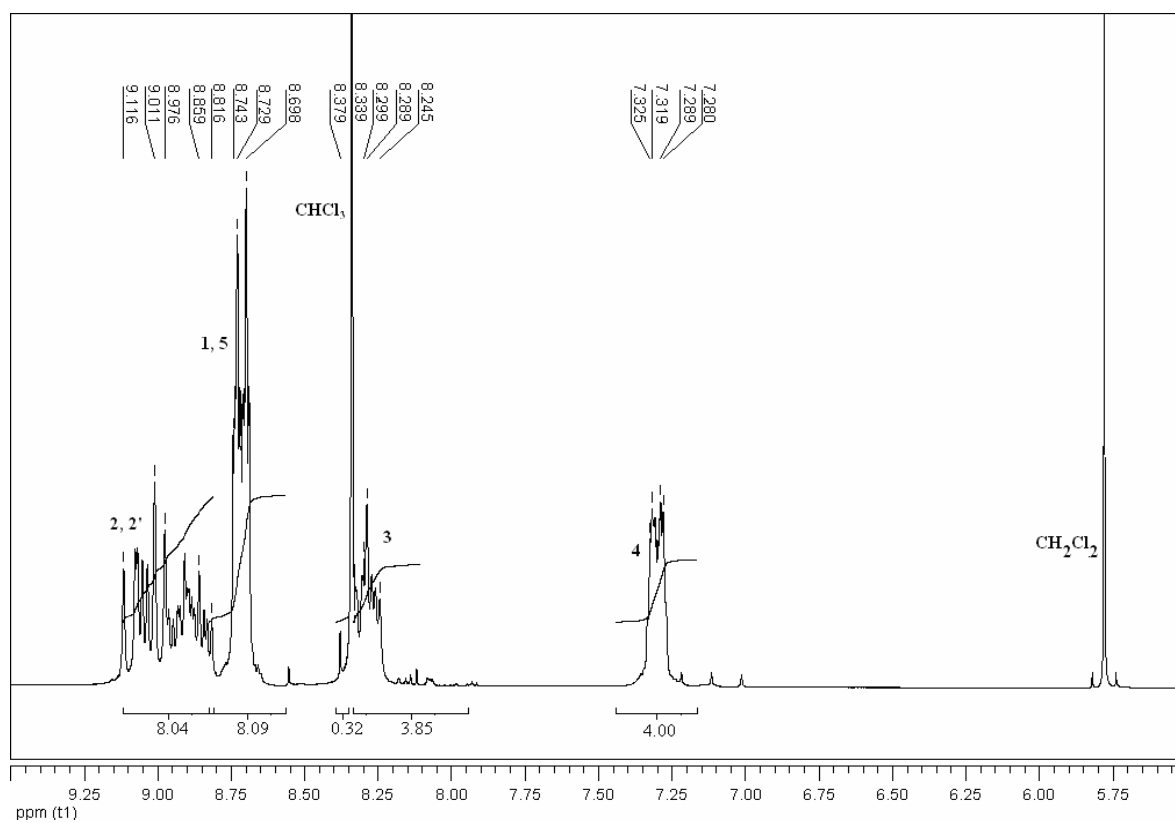
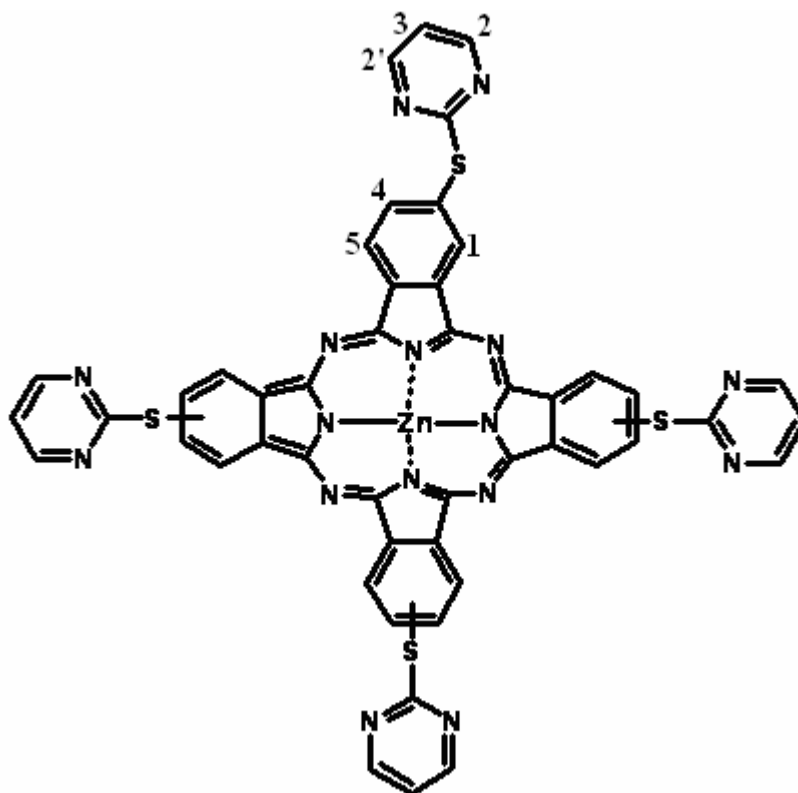
Spektrum 7.13. 14 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3095 (ArCH gerilmesi); 1560 (aromatik C=C gerilmesi) piklerinin bulunması, C=N gerilmesine ait 1548'deki pik ve C $\equiv$ N gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapıyı doğrulamaktadır (Spektrum 7.13).



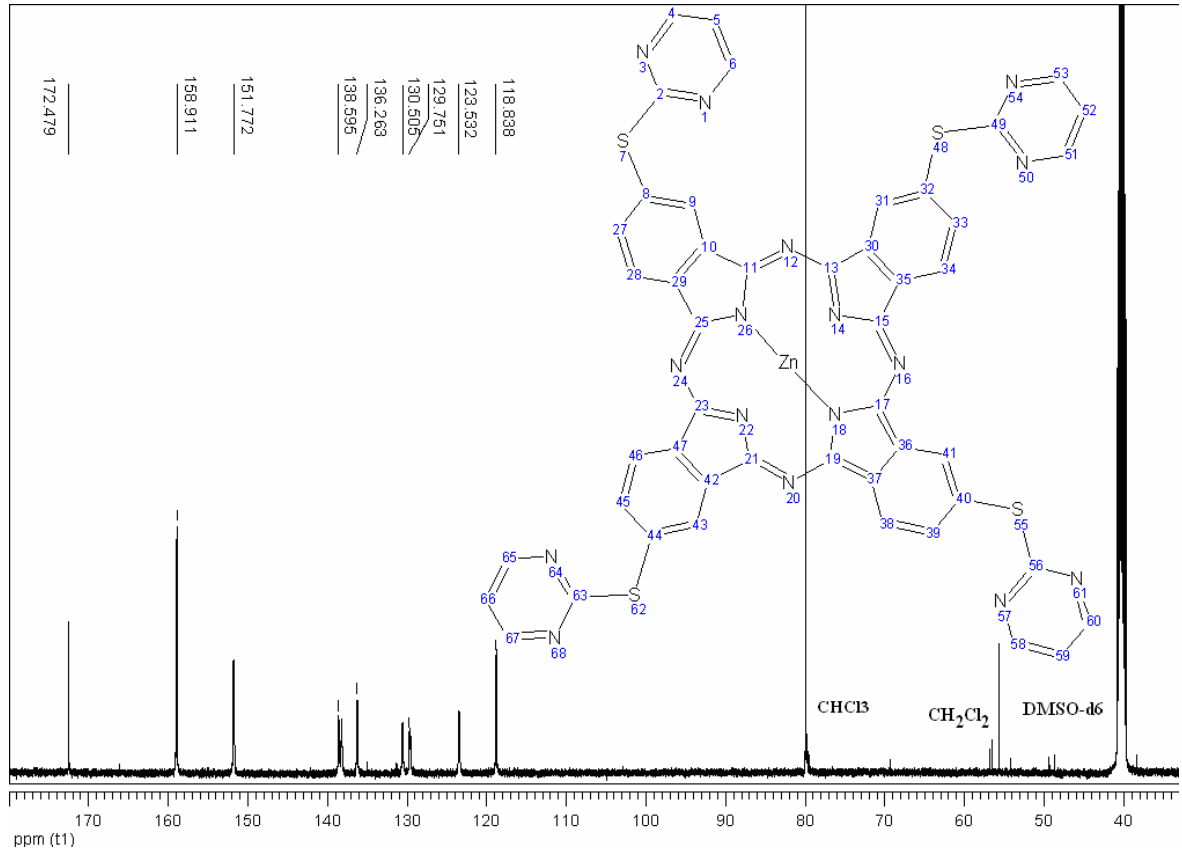
Spektrum 7.14. 14 Bileşığinin Kütle Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu (EI) m/z (%): 1018'de $[M+H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca spektrumda görülen pik çokluğu parçalanma ürünlerine aittir (Spektrum 7.14).



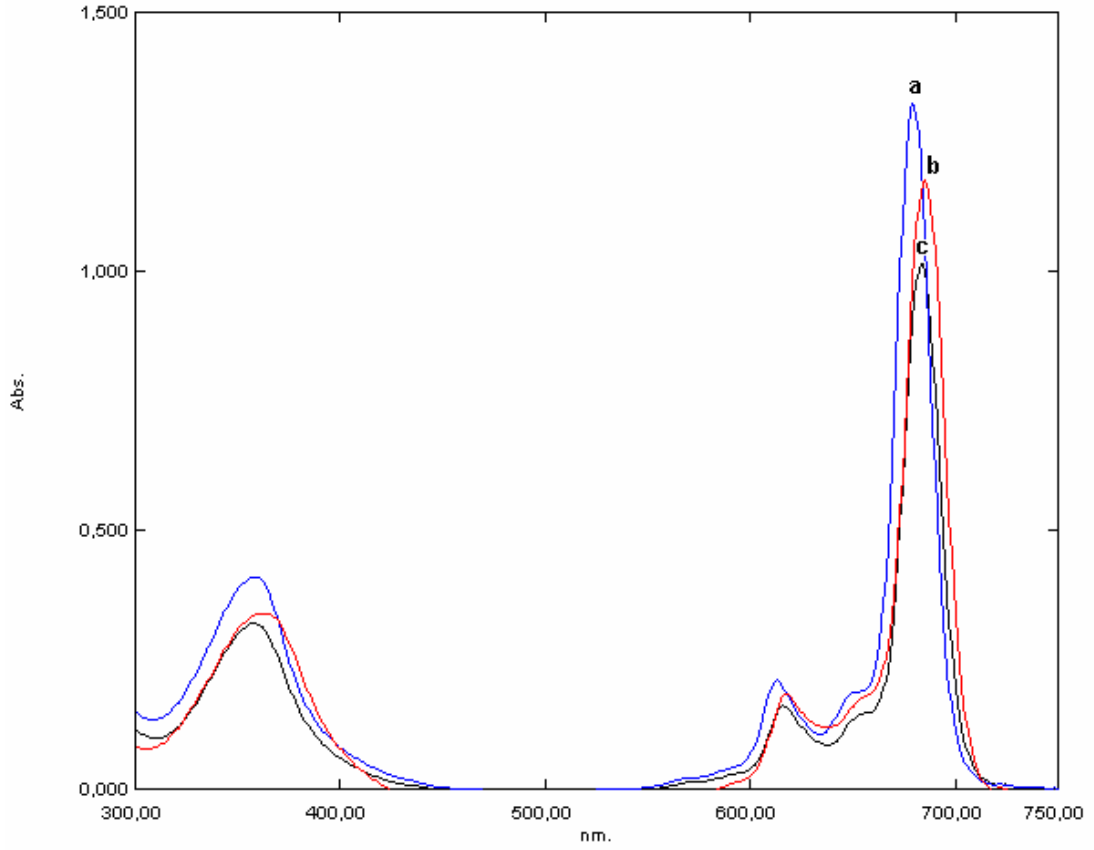
Spektrum 7.15. 14 Bileşığının ¹H-NMR Spektrumu.

¹H-NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), DMSO-d₆: Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (Spektrum 7.15), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [16,73,74] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 7.3 ppm’de 4 numaralı protonlara ait çoklu pik görülmektedir. 4 numaralı protonlar 1 numaralı protonlar ile meta eşleşmesi, 5 numaralı protonlar ile orto eşleşmesi yapmıştır. İntegrasyon 4 protona karşılık gelir. 8.3 ppm’de 3 numaralı protonlara ait çoklu pik görülmektedir. 3 numaralı protonlar, 2 ve 2’ numaralı protonlar ile ayrı ayrı orto eşleşmesi yapmıştır. İntegrasyon değerleri $3,85+0,32=4,17$ olup 4 protona karşılık gelmektedir. 8,7 ppm’de 1 ve 5 numaralı protonlara ait çoklu pik görülmektedir. 5 numaralı protonlar 4 numaralı protonlar ile orto, 1 ve 4 numaralı protonlar da meta eşleşmesi yapmıştır. İntegrasyon değeri 8,09’dur ve 8 protona karşılık gelir. 8.9 ppm’de 2, 2’ numaralı protonlara ait çoklu pik görülmektedir. 2, 2’ numaralı protonlar, 3 numaralı protonlar ile ayrı ayrı orto ve kendi aralarında meta eşleşmesi yapmıştır. İntegrasyon değeri 8.04’tür ve 8 protona karşılık gelir. 8.29 ppm’deki pik kloroforma, 5.76 ppm’deki pik ise diklorometana aittir. **15** bileşiği için elde edilen bu bulgular bu bileşiğin elde edilmiş olduğunu göstermektedir.



Spektrum 7.16. 14 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

^{13}C -NMR Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$: Bu bileşiğin DMSO- d_6 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumu (Spektrum 7.16), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [16,73,74] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşikte toplam 9 tür karbon vardır. Spektrumda da toplam 9 pik görmekteyiz. 172.47 ppm'de 2, 49, 56 ve 63 numaralı karbonlara ait pik 158.91 ppm'de 4, 6, 51, 53, 58, 60, 65 ve 67 numaralı karbonlara ait pik, 118,83 ppm'de 5, 52, 59 ve 66 numaralı karbonlara ait pik tespit edilmiştir. Bunların yanında 8-32-40-44, 9-31-41-43, 27-33-39-45, 28-34-38-46, 10-29-30-35-36-37-42-47, 11-13-15-17-19-21-23-25 grupları 151.77 ppm, 138.59 ppm, 136.26 ppm, 130.50 ppm, 129.75 ppm, 123.53 ppm de çıkmışlardır. Bunların sıraları yazıldığı gibi olmayıp 2 boyutlu NMR metodları ile anlaşılabilir. Fakat elde edilen bu ^{13}C -NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında ftalosiyanın yapısının oluştuğu görülmektedir.

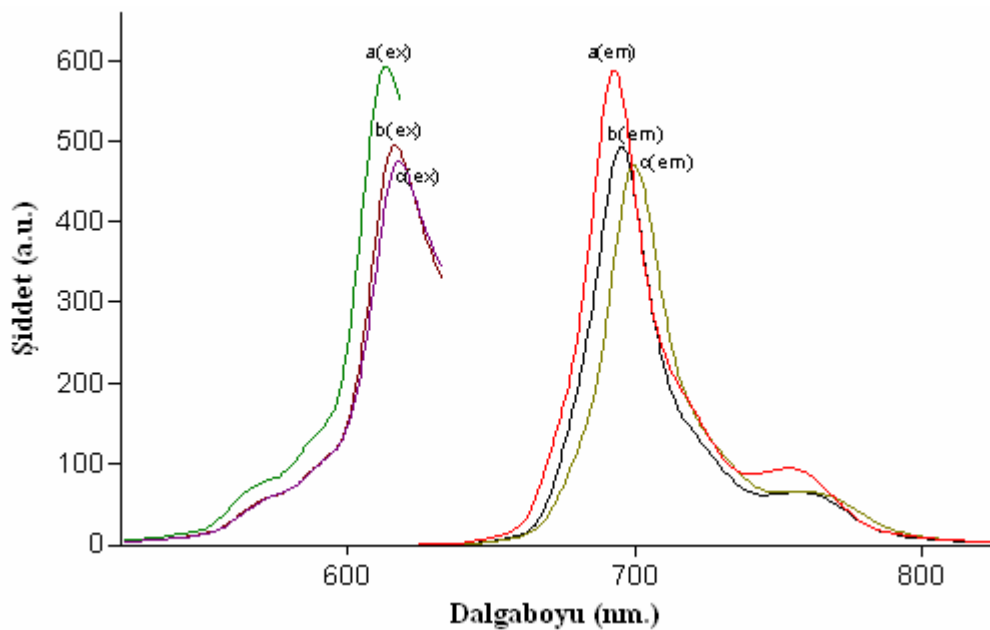


Spektrum 7.17 **14** Bileşiğinin a)THF b)DMSO c)CHCl₃'da alınan ($C=5,2 \cdot 10^{-6}M$) UV-Vis Spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: λ_{max}/nm : **14** Bileşiği için THF, DMSO, CHCl₃ içerisinde $5,2 \cdot 10^{-6} M$ derişiminde hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spekturumunda (Spektrum 7.17) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1. 14 Bileşiği İçin Değişik özücülerde UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ).

Bileşik	özücü	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\epsilon[\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1})\text{X}10^4]$
14	THF	679,0	25,5
		613,0	4,0
		359,0	7,9
14	DMSO	685,0	22,6
		618,0	3,5
		362,0	6,5
14	CHCl_3	684,0	19,5
		616,0	3,1
		358,0	6,2



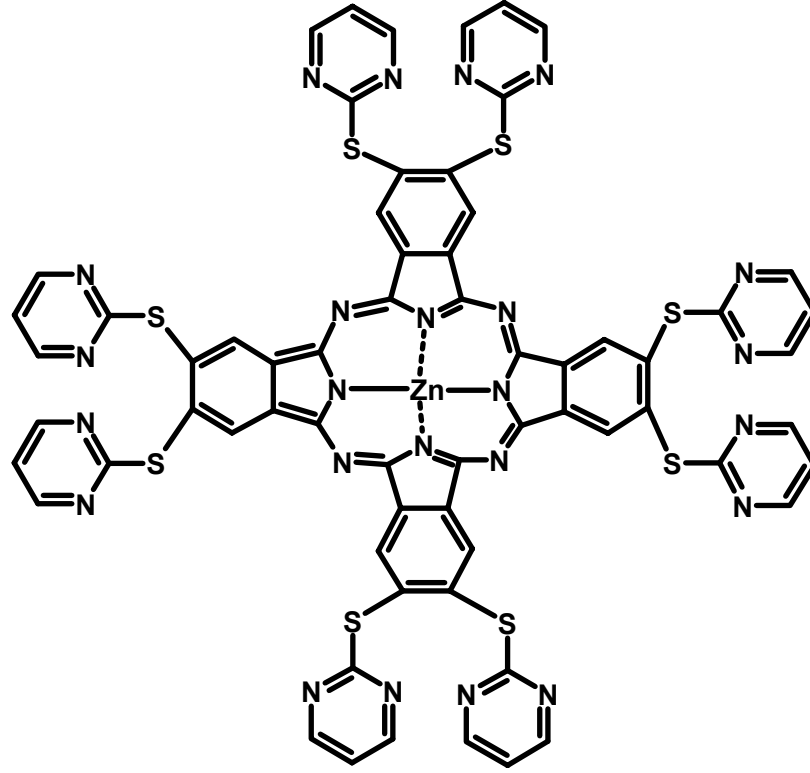
Spektrum 7.18. 14 Bileşiğinin a)THF b) CHCl₃ c) DMSO’da alınan floresans Spektrumu (C=5,2. 10⁻⁶M).

Floresans Spektrumu: $\lambda_{\max}$ /nm: 14 Bileşiği için THF, CHCl₃, DMSO içerisinde 5,2.10⁻⁶ M derişimde hazırlanan çözeltisinin floresans spekturumunda (Spektrum 7.18) gözlenen eksitasyon ve emisyon dalga boyu değerleri($\lambda_{\max}$) Tablo 7.2’de verilmiştir.

Tablo 7.2. 14 Bileşiği için Değişik Çözücülerde Floresans Ölçümlerinde Gözlenen Eksitasyon ve Emisyon Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$).

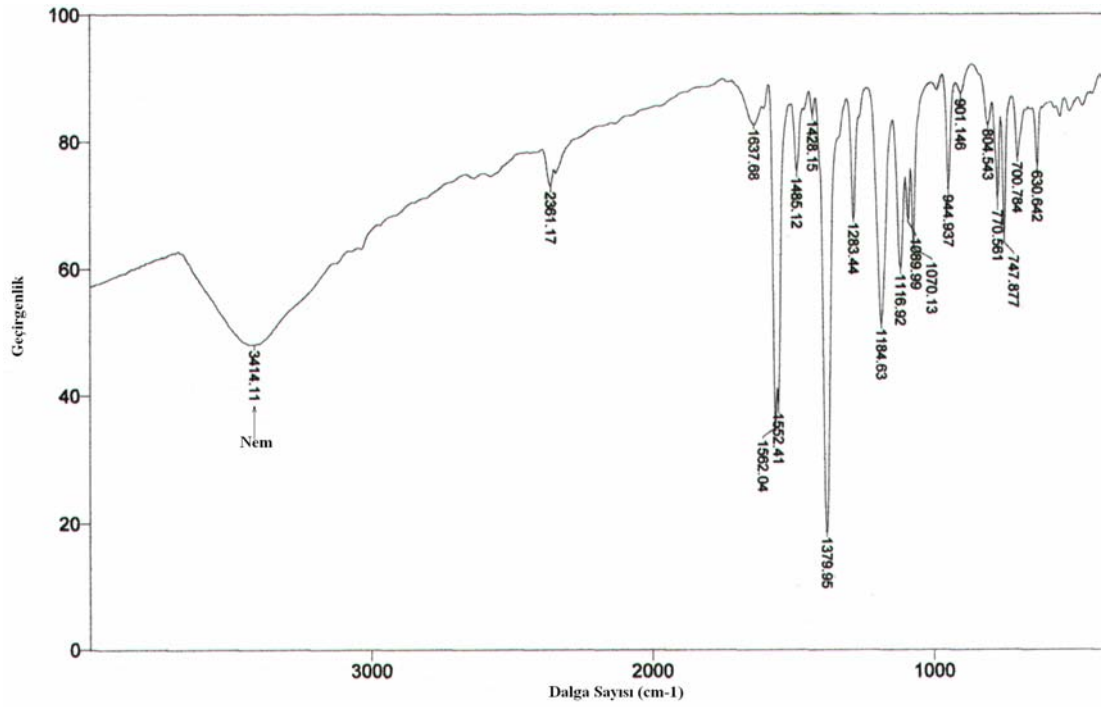
Bileşik	Çözücü	$\lambda_{ex_{\max}}(nm)$	$\lambda_{em_{\max}}(nm)$
14	THF	613,0	693,0
14	CHCl ₃	616,0	695,0
14	DMSO	618,0	700,0

7.1.6. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyanimato Çinko(II) (15)



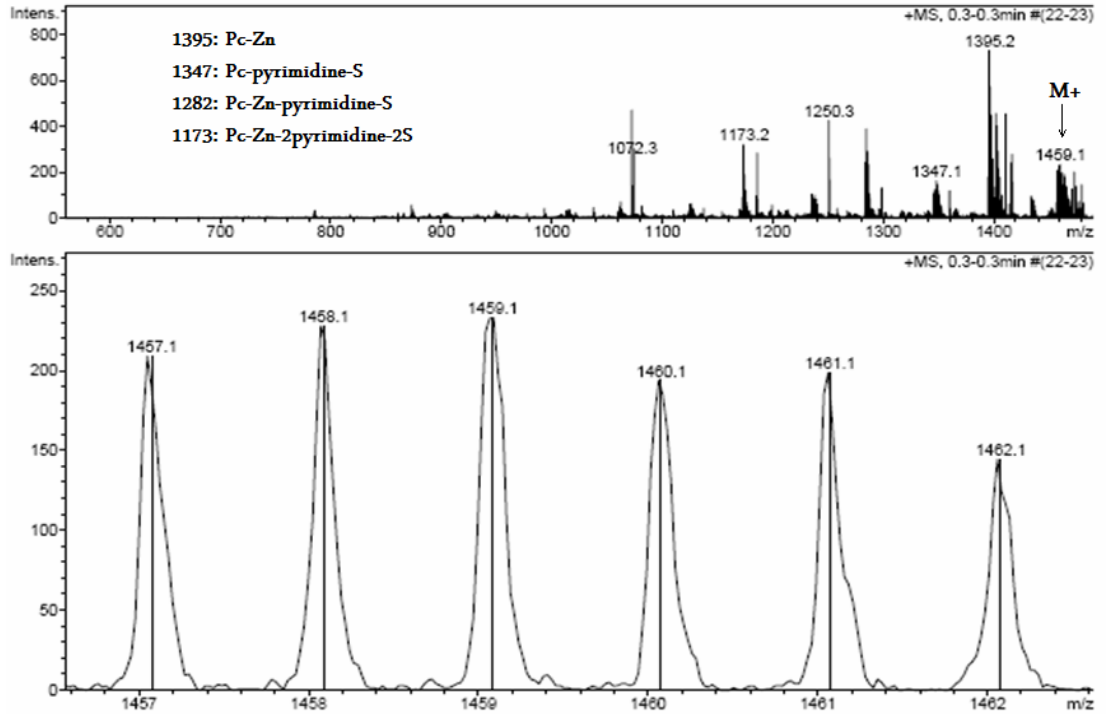
15

15 bileşiminin UV-Vis, Floresans ve FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



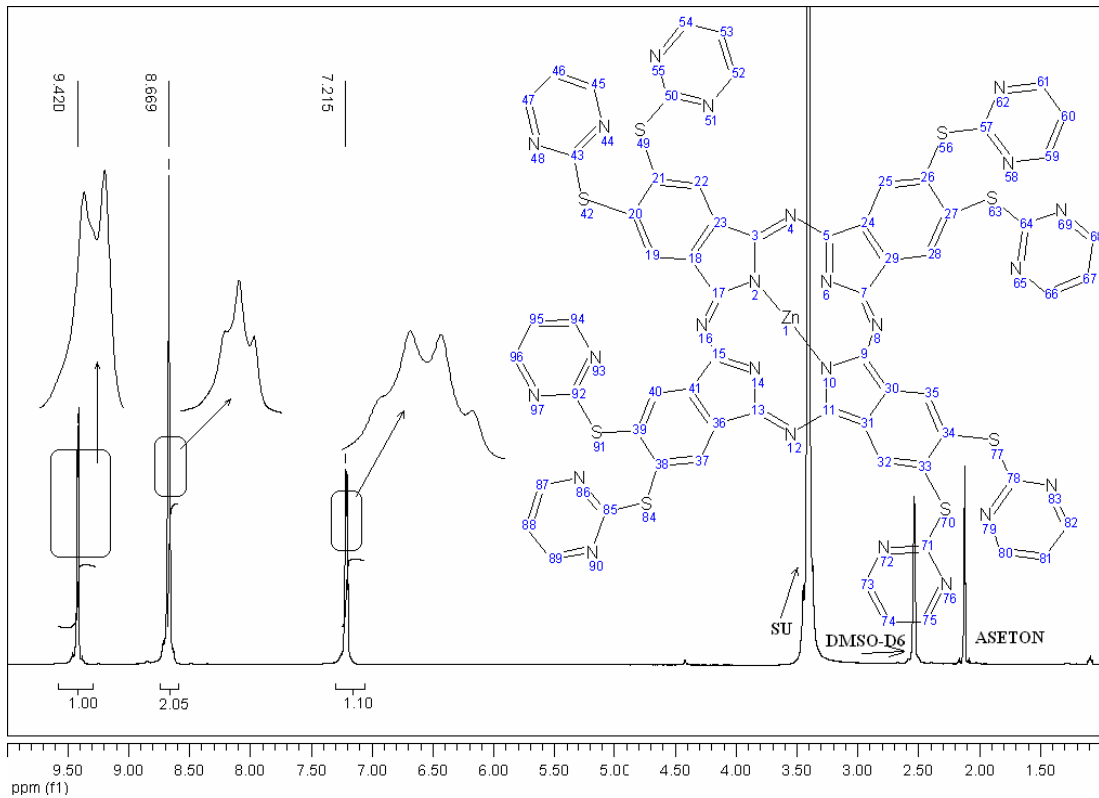
Spektrum 7.19. 15 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3050 civarı (ArCH gerilmesi); 1562 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi); 1552 ($\text{C}=\text{N}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapıyı doğrulamaktadır (Spektrum 7.19).



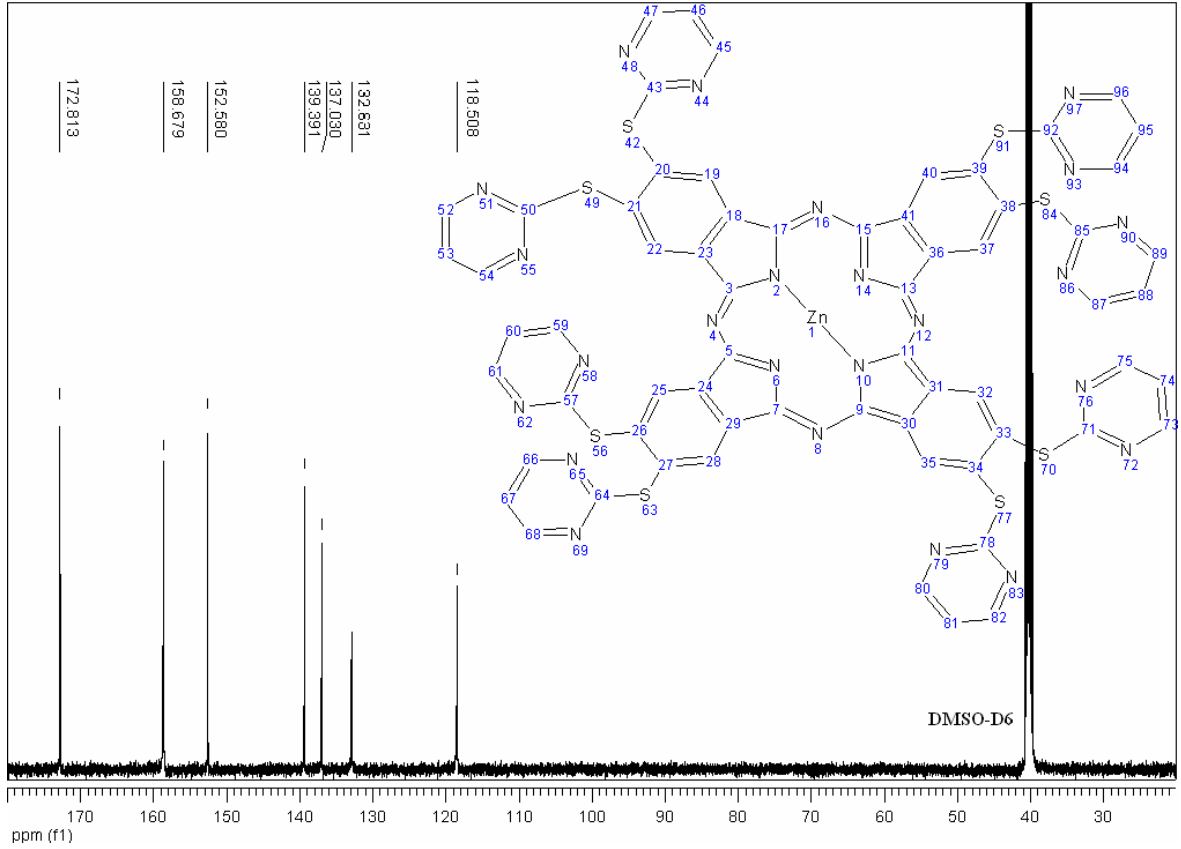
Spektrum 7.20. 15 Bileşğinin Kütte Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu (EI) m/z (%): 1459'da $[M+H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenilen ürünün oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca spektrumda görülen pik çokluğu parçalanma ürünlerine aittir (Spektrum 7.20).



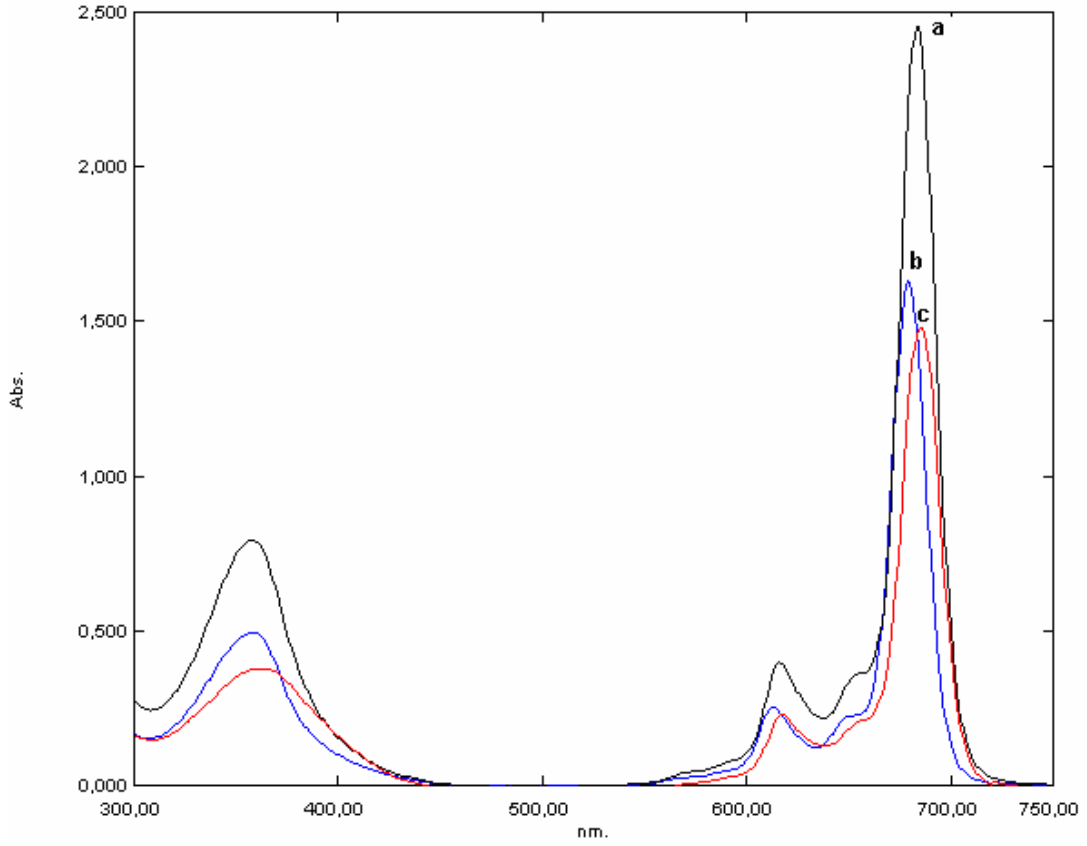
Spektrum 7.21. **15** Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.

^1H -NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), DMSO-d₆: Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 7.21), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [16,73,74] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 7,21 ppm’de 46, 53, 60, 67, 74, 81, 88, 95 numaralı karbonların protonlarına ait birleşmiş iki dublet olan ikilinin ikilisi şeklinde görülen bir pik, 8,66 ppm’de 45, 47, 52, 54, 58, 61, 66, 68, 73, 75, 80, 82, 87, 89, 94, 96 numaralı karbonların protonlarına ait triplet şeklinde görülen birleşmiş iki dublet, 9,42 ppm’de 19, 22, 25, 28, 32, 35, 37, 40 numaralı karbonların protonlarını etkileyen süstitüentlerin uzayda farklı yönelimlerinden dolayı farklılaşmış çok yakın iki pik görülmektedir. Piklerin integrasyon değerleri 1:2:1 olup 8:16:8 adet protonlara karşılık gelmektedir. **15** bileşiği için elde edilen bu bulgular önerilen yapı ile uyumlu olduğunu göstermektedir.



Spektrum 7.22. 15 Bileşığının ^{13}C -NMR Spektrumu.

^{13}C -NMR Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, DMSO-d₆: Bu bileşğin ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 7.22), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [16,73,74] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşikte 3 CH ve 4C olmak üzere toplam 7 tür karbon vardır. Spektrumda da toplam 7 pik görmekteyiz. 118,50 ppm’de 46-53-60-67-74-81-88-95 numaralı karbonlara ait pik; 158,67 ppm’de 3-17-5-7-9-11-13-15 numaralı karbonlara ait pik, 152,58 ppm’de 45-47-52-54-59-61-66-68-73-75-80-82-87-89-94-96 numaralı karbonlara ait pik tespit edilmiştir. Bunların yanında 43-50-57-64-71-78-85-92, 20-21-26-27-33-34-38-39, 19-22-25-28-32-35-37-40, 18-23-24-29-30-31-36-41 grupları 132,83 ppm, 137,03 ppm, 139,39 ppm, 172,81 ppm de çıkmışlardır. Bunların sıraları yazıldığı gibi olmayıp 2 boyutlu NMR metodları ile anlaşılabilir. Fakat elde edilen bu ^{13}C -NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında ftalosiyanın yapısının olduğu görülmektedir.

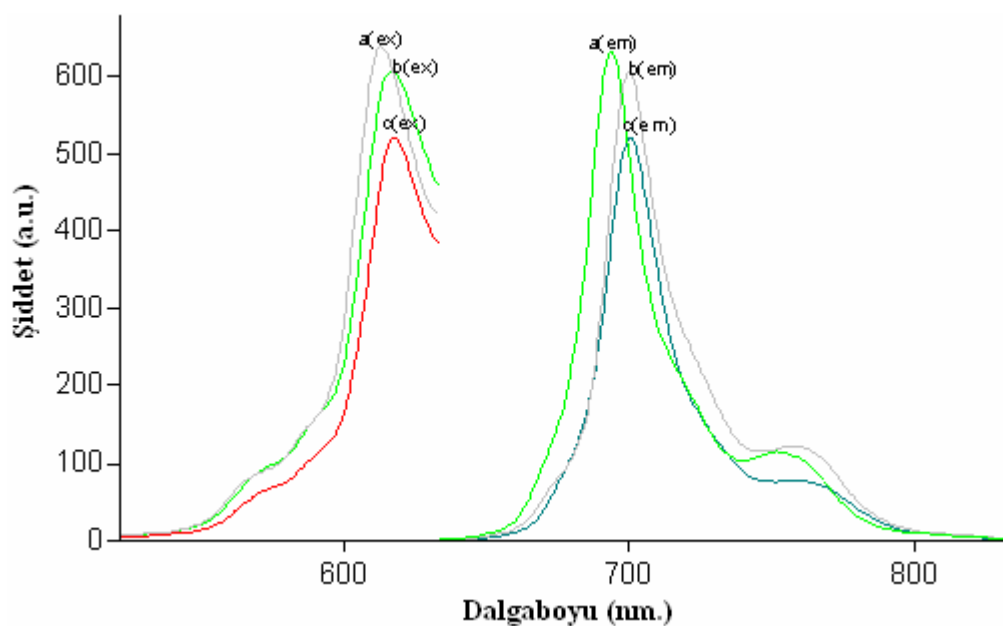


Spektrum 7.23. **15** Bileşiğinin a) CHCl_3 b) THF c) DMSO'daki UV-Vis Spektrumu ($C=3,6 \cdot 10^{-6}$ M).

UV-Vis Spektrumu: ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): **15** Bileşiği için THF, DMSO, CHCl_3 içerisinde $3,6 \cdot 10^{-6}$ M derişiminde hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spekturumunda (Spektrum 7.23) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 7.3'te verilmiştir.

Tablo 7.3. 15 Bileşiği İçin Değişik Çözücülerde UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ).

Bileşik	Çözücü	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon[\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]\times 10^4]$
15	THF	637,0	45,3
		487,0	7,0
		308,0	13,8
15	DMSO	685,0	41,1
		617,0	6,3
		361,0	10,5
15	CHCl_3	684,0	68,1
		616,0	11,1
		358,0	22,1



Spektrum 7.24. Bileşiğinin a)THF b) CHCl_3 c) DMSO’da alınan floresans Spektrumu ($C=3,6 \cdot 10^{-6}\text{M}$).

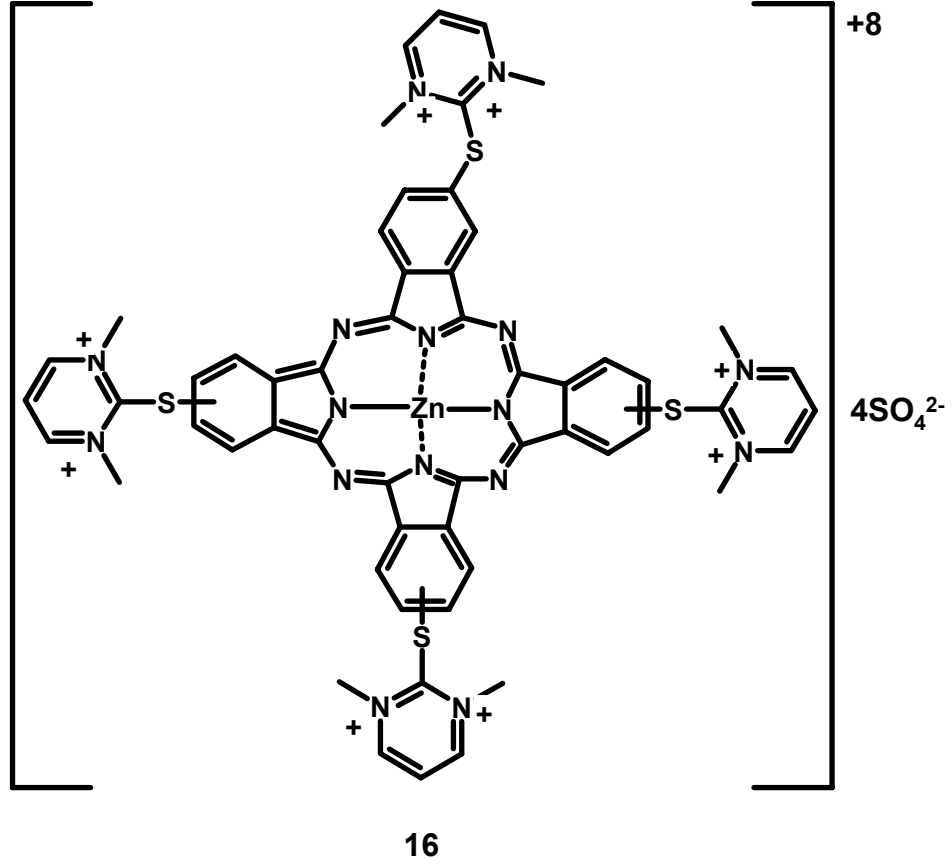
Floresans Spektrumu: $\lambda_{\max}/\text{nm}$: 15 Bileşiği için THF, CHCl_3 , DMSO içerisinde $3,6 \cdot 10^{-6}$ M derişimde hazırlanan çözeltisinin floresans spektrumunda (Spektrum

7.24) gözlenen eksitasyon ve emisyon dalga boyu değerleri($\lambda_{\max}$) ve Tablo 7.4’de verilmiştir.

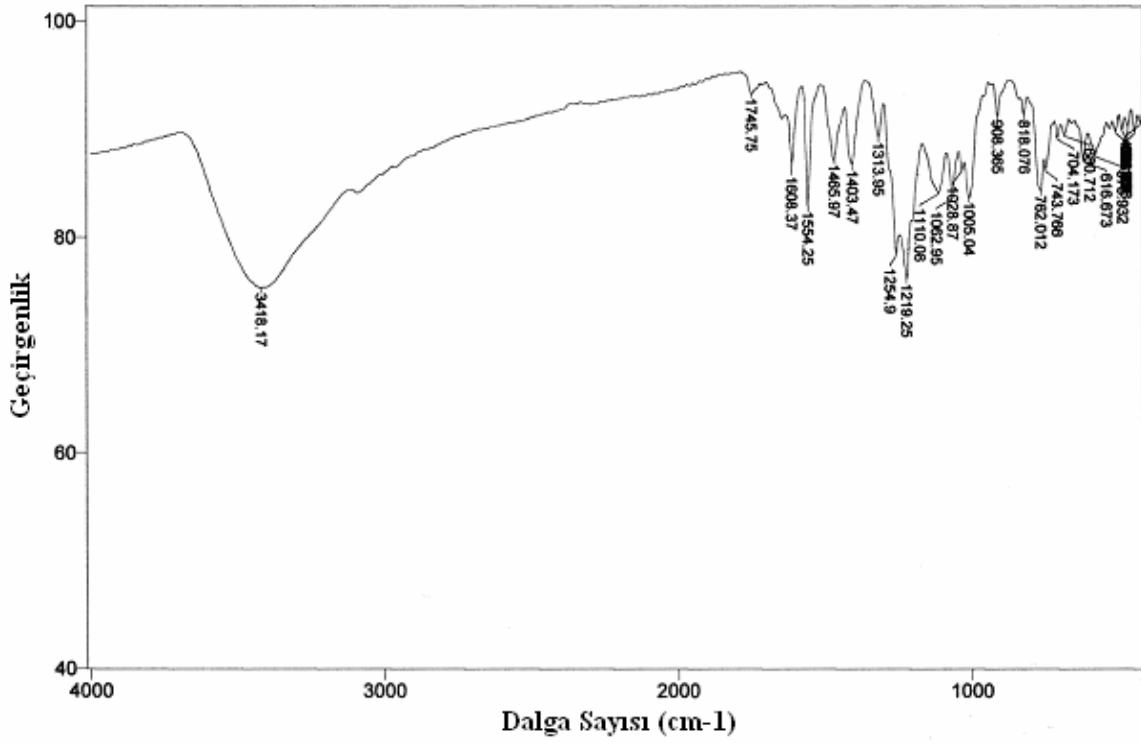
Tablo 7.4. 15 Bileşiği için Değişik Çözücülerde Floresans Ölçümlerinde Gözlenen Eksitasyon ve Emisyon Dalga Boyları($\lambda_{\max}$).

Bileşik	Çözücü	$\lambda_{ex_{\max}}(nm)$	$\lambda_{em_{\max}}(nm)$
15	THF	613,0	694,0
15	CHCl ₃	617,0	700,0
15	DMSO	618,0	700,0

**7.1.7. Periferal Tetrakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyaninato Çinko Sülfat
(16)**

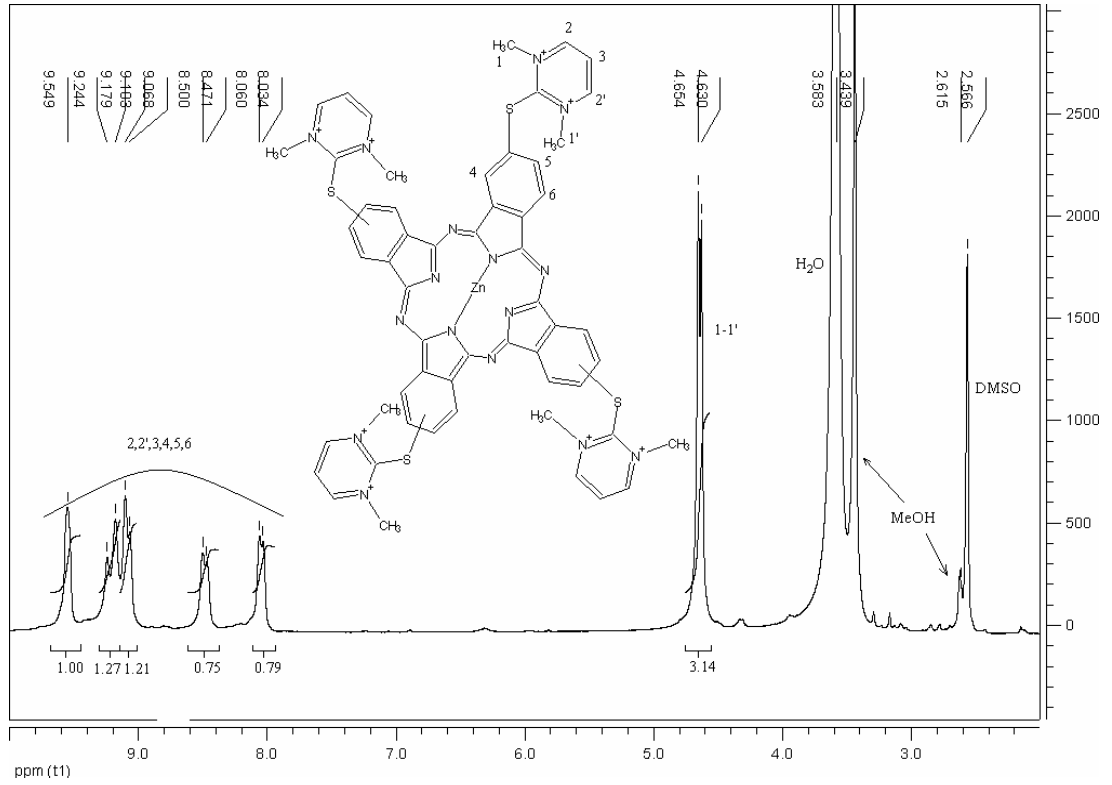


16 bileşiğinin UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi, ¹H-NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



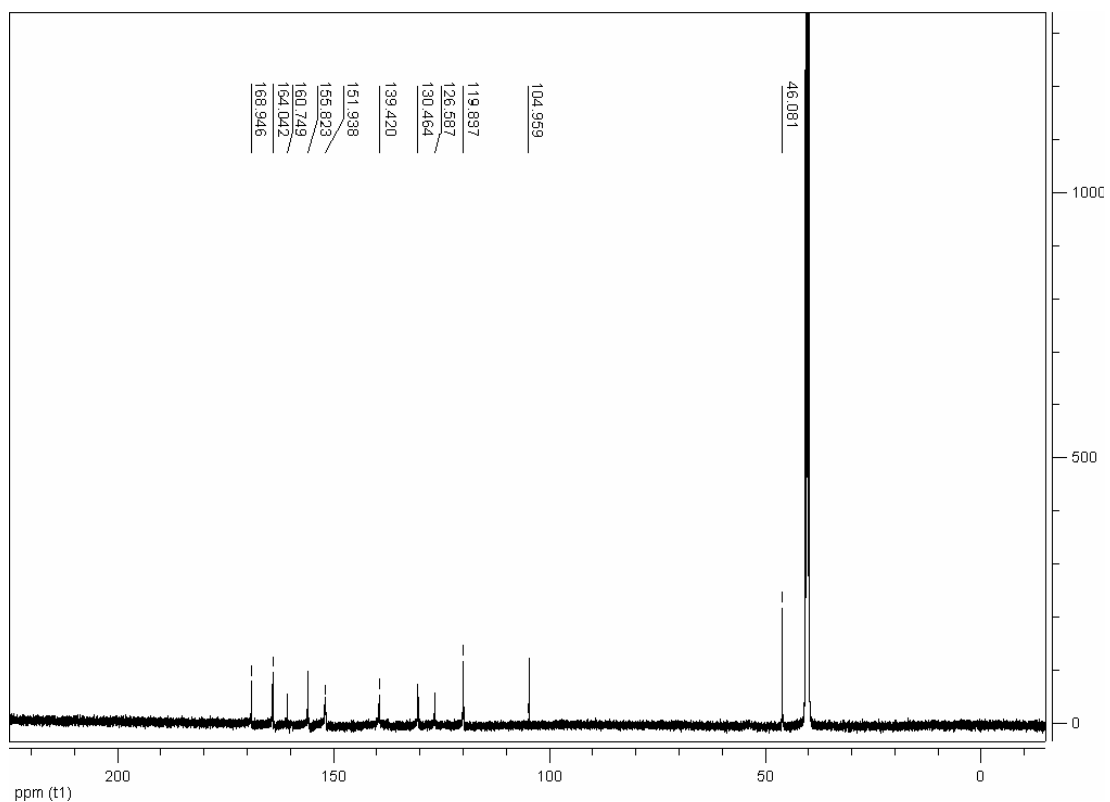
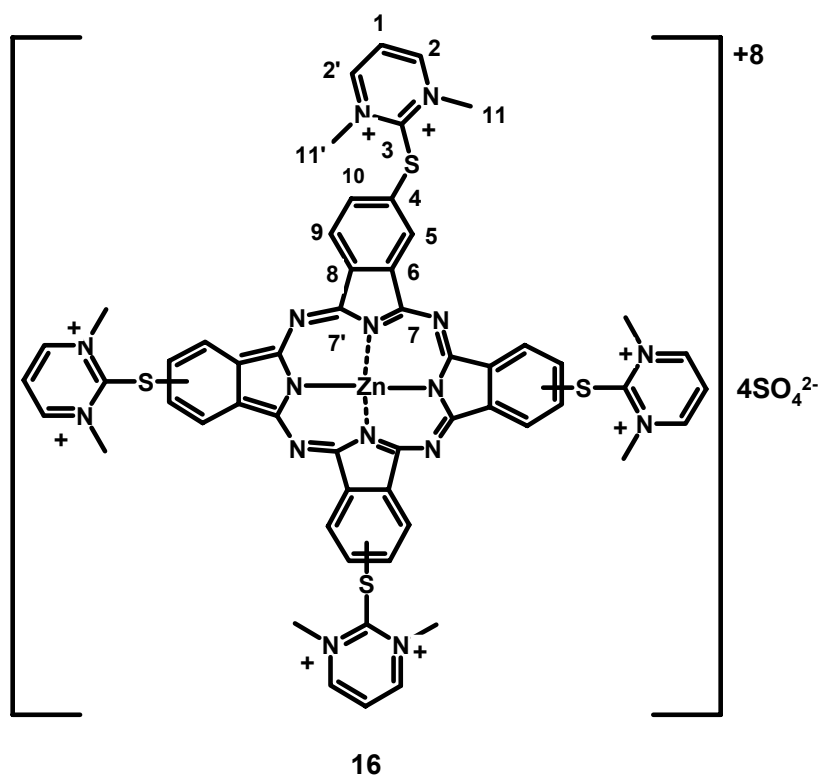
Spektrum 7.25. 16 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr Tablet: CH_3 ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$) gerilmesi belli değildir; 1554 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi); 1005 ve 1062 ($\text{S}=\text{O}$ gerilmesi); 762 ($\text{S}-\text{O}$ gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur.(Spektrum 7.25).



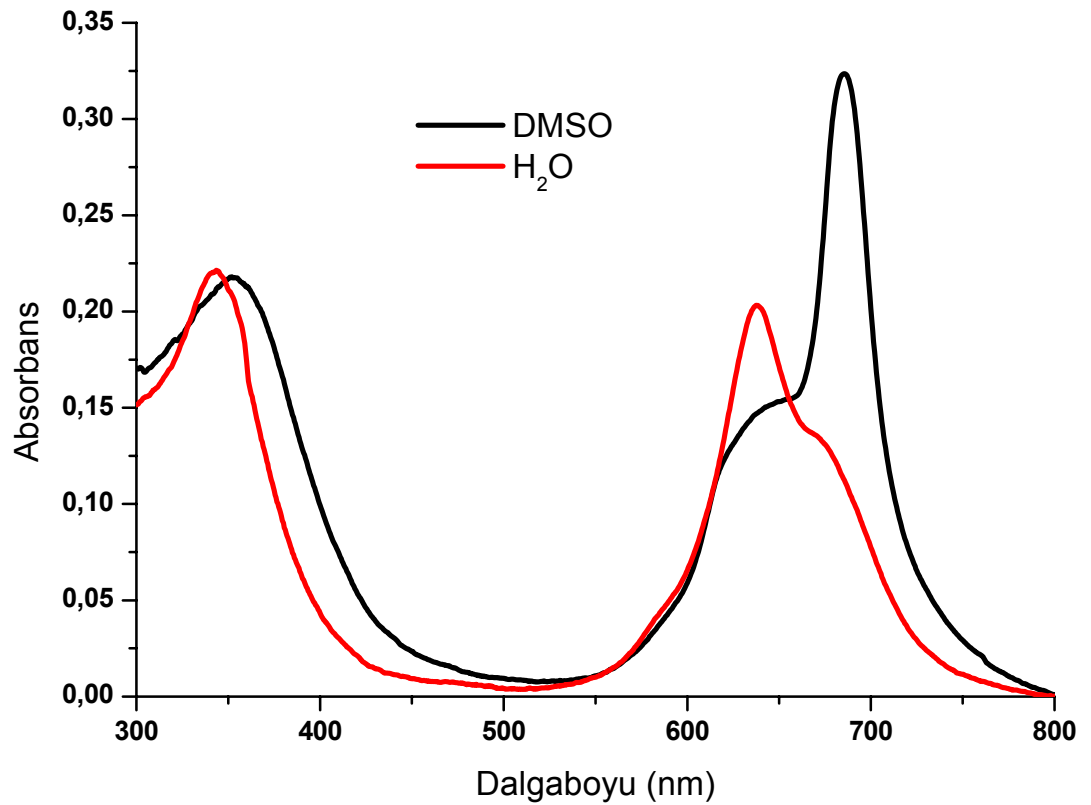
Spektrum 7.26. **16** Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.

^1H -NMR Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, DMSO-d_6 : Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 7.26), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [16,73,74] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 4.6 ppm'de 1, 1' numaralı CH_3 protonlarına ait uzayda yönelimlerinden dolayı farklılaşmış iç içe iki pik, 8.03-9.54 ppm'de 2, 2', 3, 4, 5 ve 6 numaralı karbonların aromatik protonlarına ait çoklu pikler görülmektedir. Elde edilen bu bulgular **16** bileşiğinin oluşmuş olduğunu göstermektedir.



Spektrum 7.27. 16 Bileşığının ^{13}C -NMR Spektrumu

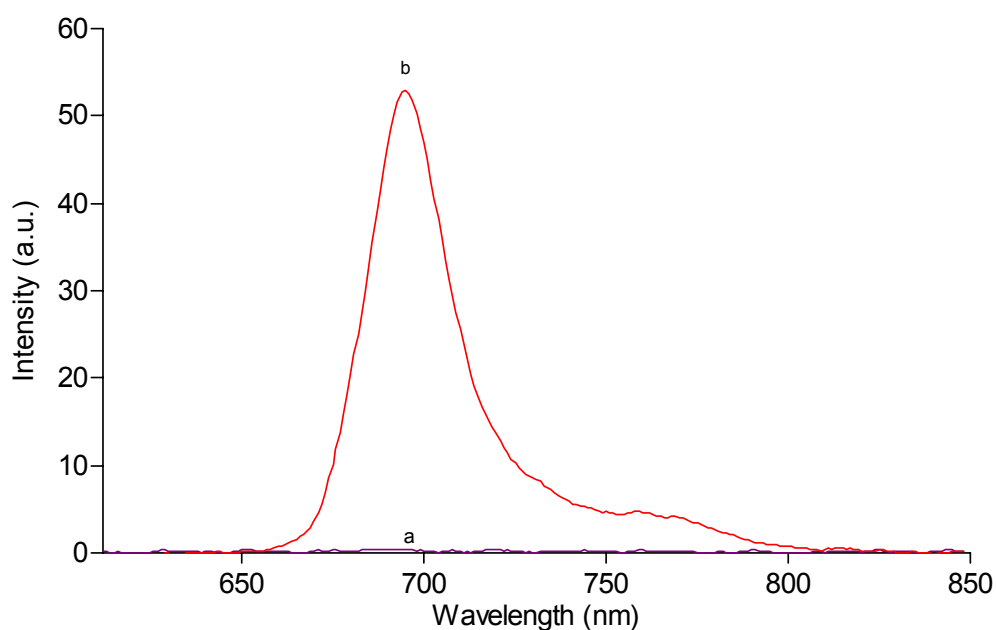
^{13}C -NMR Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, DMSO-d₆: Bu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (Spektrum 7.27), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [16,73,74] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşikte toplam 11 tür karbon vardır. Spektrumda da toplam 11 pik ve bir de 40 ppm'de çıkan çözücü pikini görmekteyiz. 46,081 ppm'de 11 numaralı alifatik karbonlara ait pik çıkmıştır. Diğer 10 tür aromatik karbon ise 104,959 ppm ile 169,946 ppm arasında çıkmıştır. Bunların yerleri 2 boyutlu NMR metodları ile anlaşılabilir. Fakat elde edilen bu ^{13}C -NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında ftalosiyanın yapısının oluştuğu görülmektedir.



Spektrum 7.28. 16 Bileşiğinin a) H₂O b) DMSO'daki UV-Vis Spektrumu (C=5,0. 10⁻⁶ M).

Tablo 7.5. 16 Bileşiği İçin Değişik Çözücülerde UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ).

Bileşik	Çözücü	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon[\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]\times 10^4]$
16	Su	630,0	4,0
		345,0	4,5
16	DMSO	690,0	6,6
		355,0	4,4



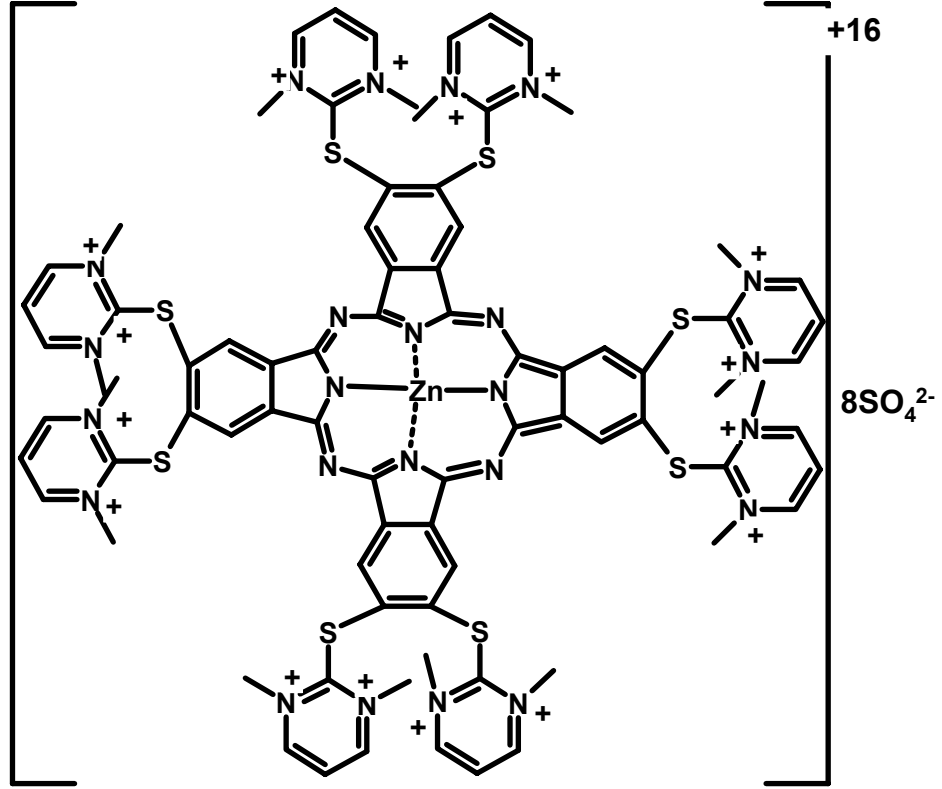
Spektrum 7.29. 16 Bileşiğinin a) H₂O b) DMSO'daki UV-Vis Spektrumu ($C=5,0 \cdot 10^{-6}$ M).

Floresans Spektrumu: $\lambda_{\max}/\text{nm}$: 16 Bileşiği için su ve DMSO içerisinde $5 \cdot 10^{-6}$ M derişimde hazırlanan çözeltisinin floresans spektrumunda (Spektrum 7.29) gözlenen emisyon dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve Tablo 7.6'da verilmiştir.

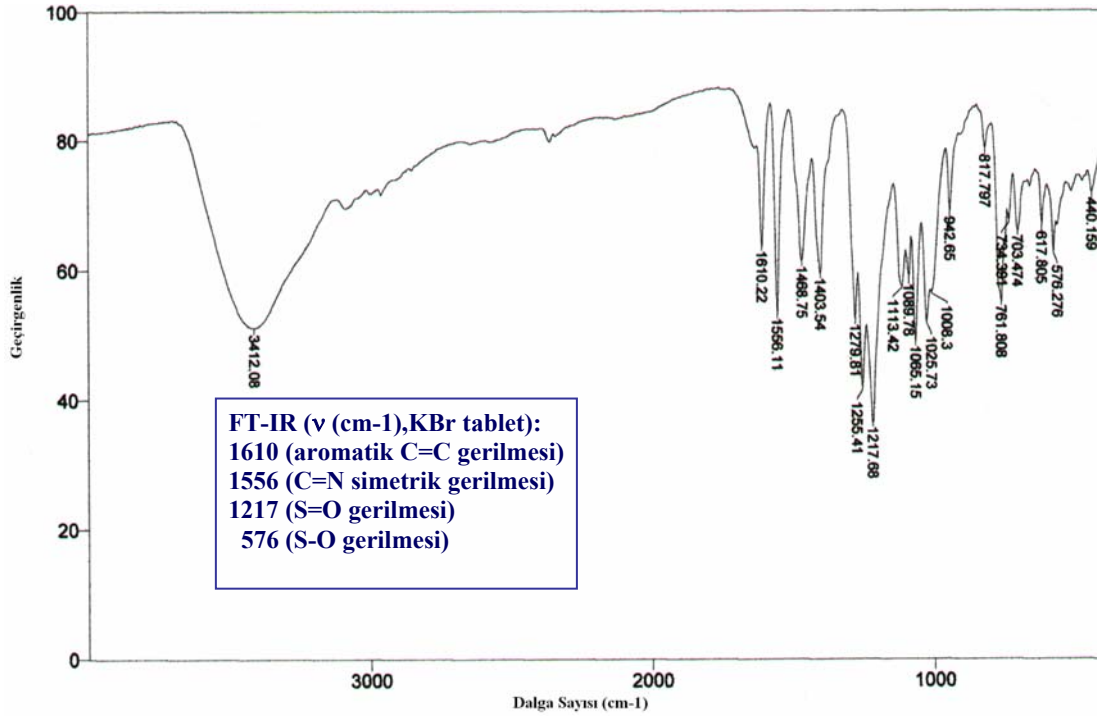
Tablo 7.6. 16 Bileşiği için Değişik Çözücülerde Floresans Ölçümlerinde Gözlenen Eksitasyon ve Emisyon Dalga Boyları($\lambda_{\max}$).

Bileşik	Çözücü	$\lambda_{\text{ex}\max}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{em}\max}(\text{nm})$
16	H ₂ O	-	-
16	DMSO	617,0	695,0

7.1.8. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(2-Merkapto)Pirimidino] Ftalosiyanimato Çinko(II) Sülfat (17)

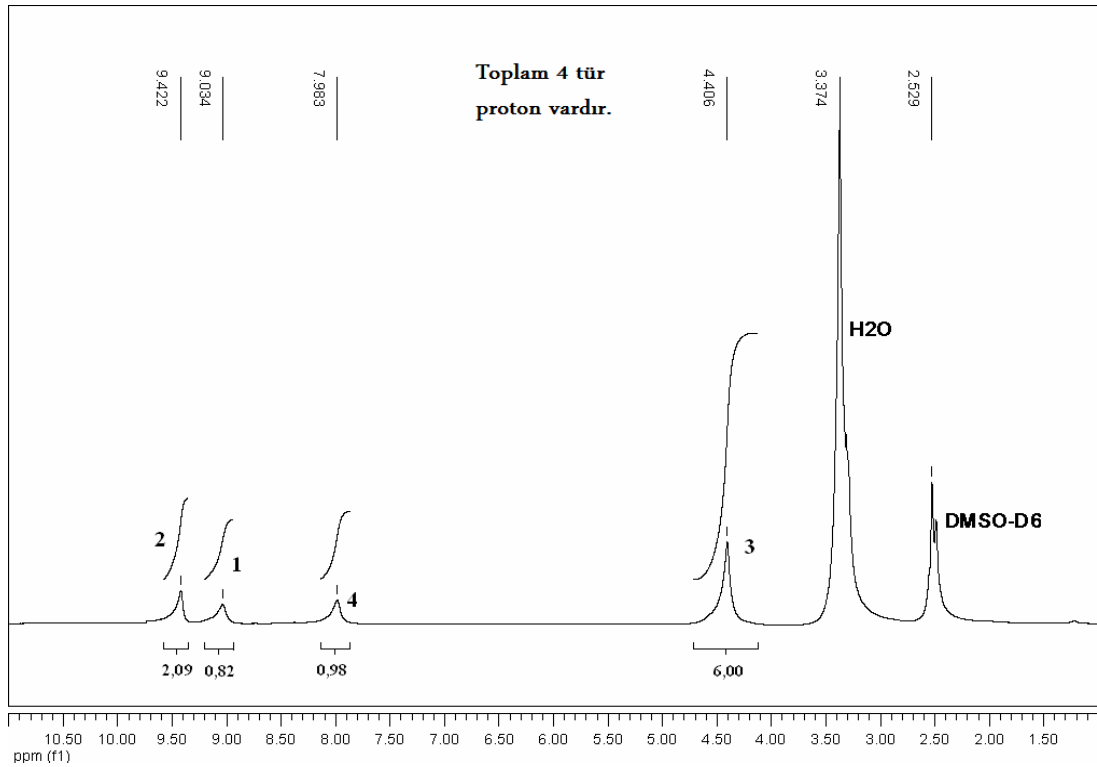
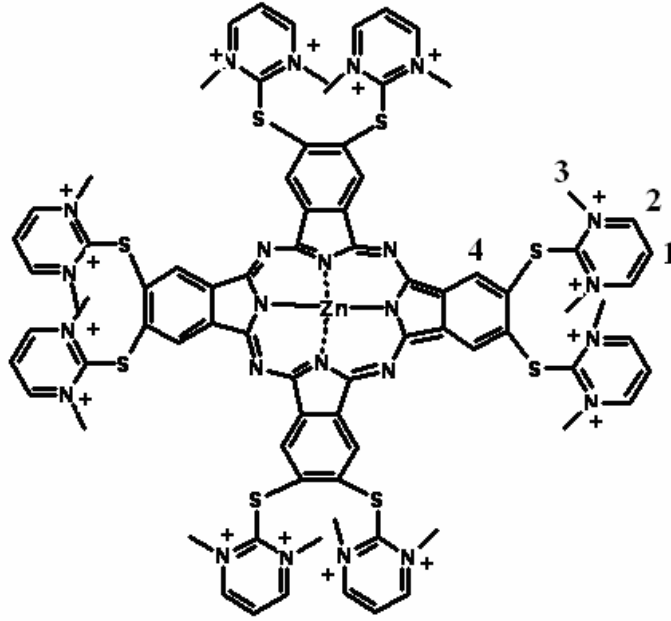


17 bileşiğinin UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi, ^1H -NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



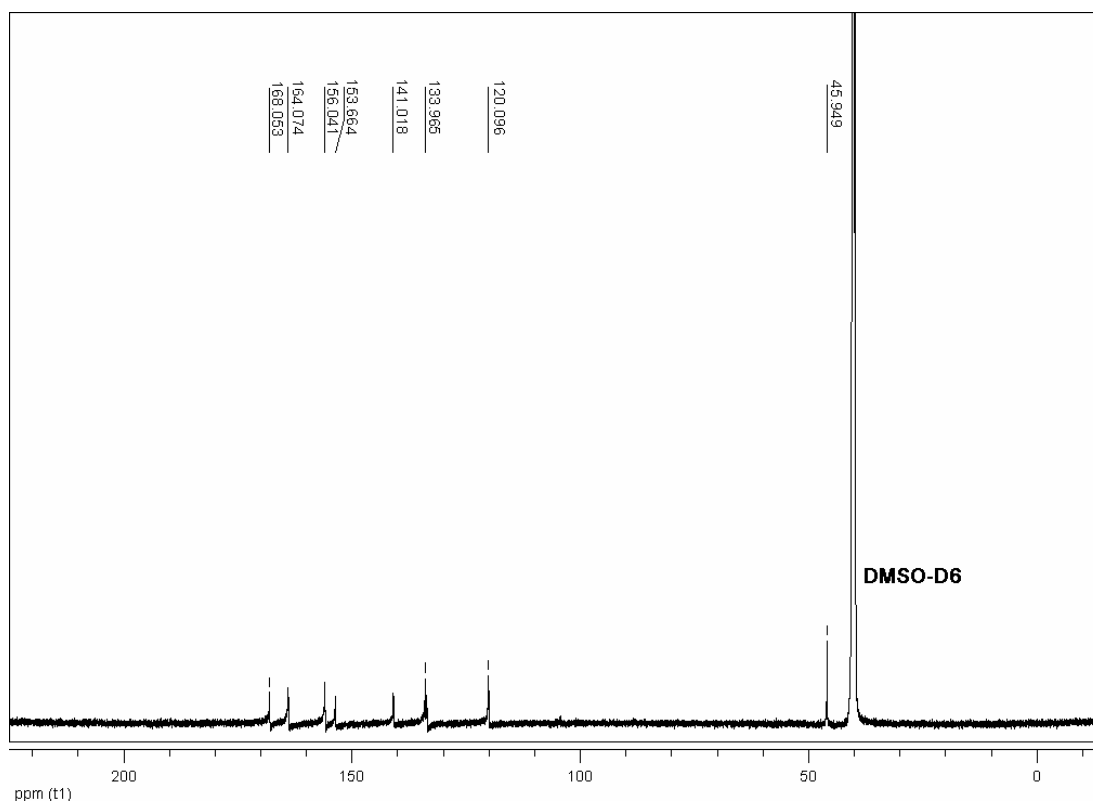
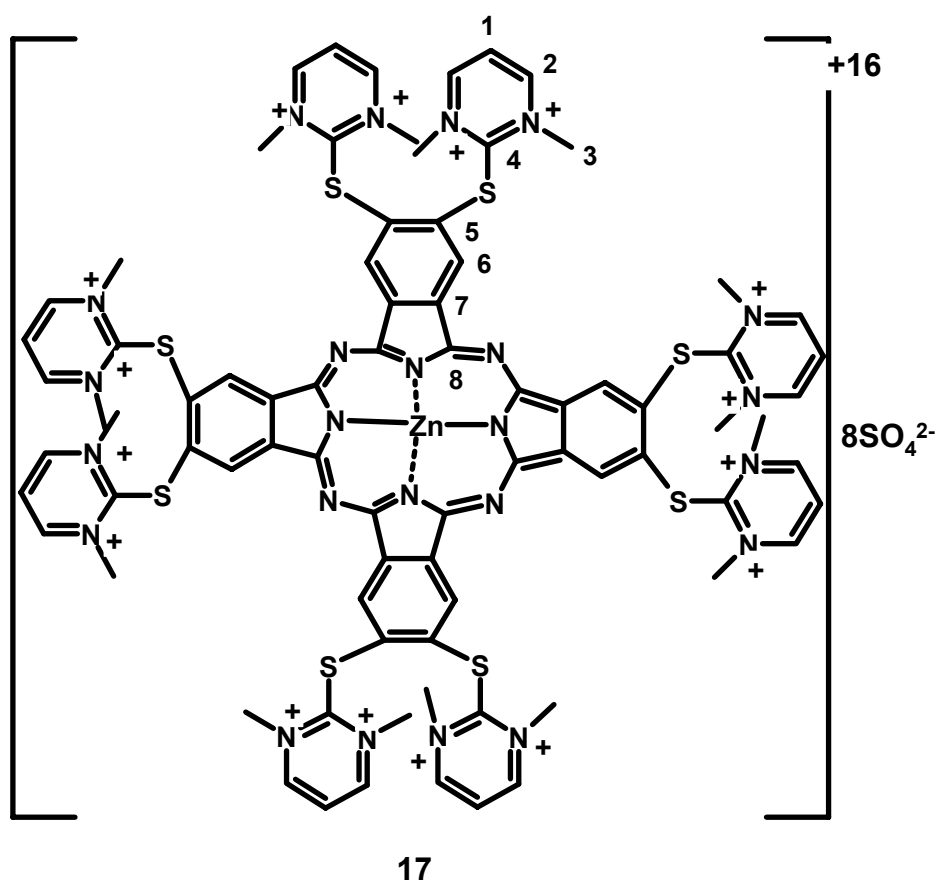
Spektrum 7.30. 17 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm⁻¹), KBr Tablet: 3050 (ArCH gerilmesi); 1610 aromatik C=C gerilmesi; 1556 (C=N simetrik gerilmesi); 1217 (S=O gerilmesi); 576 (S-O gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 7.30).



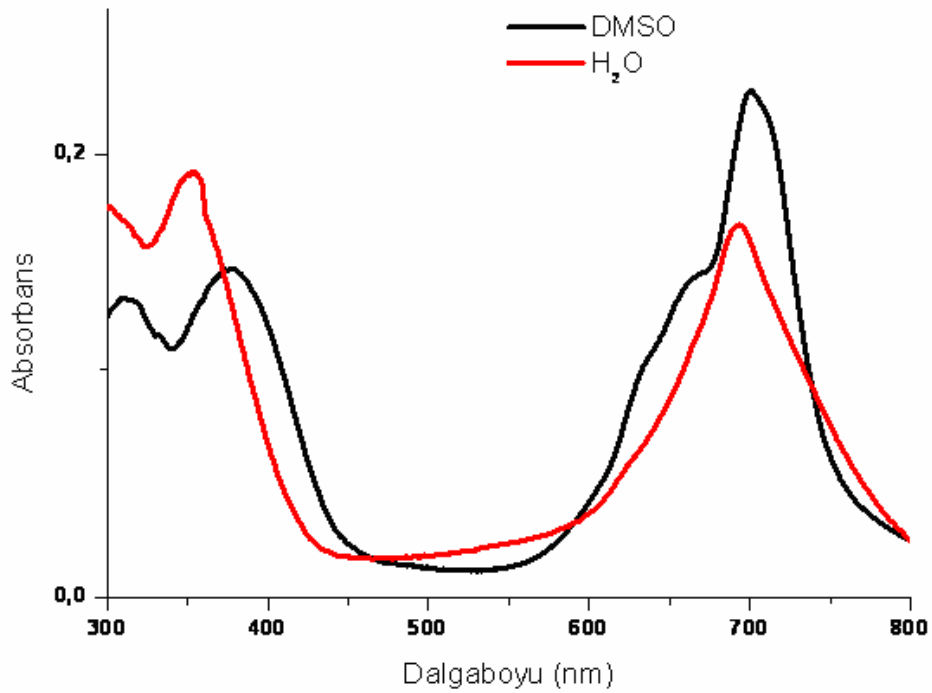
Spektrum 7.31. 17 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), DMSO-d₆: Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 7.26), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [16,73,74] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 4.40 ppm’de 3 numaralı CH₃ protonlarına ait pik, 7,98 ppm’de 4 numaralı karbonların aromatik protonlarına ait pik, 9,03 ppm’de 1 numaralı karbonların aromatik protonlarına ait pik, 9,42 ppm’de 2 numaralı karbonların aromatik protonlarına ait pik görülmektedir. Elde edilen bu bulgular 16 bileşiğinin oluşmuş olduğunu göstermektedir.



Spektrum 7.32. 17 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

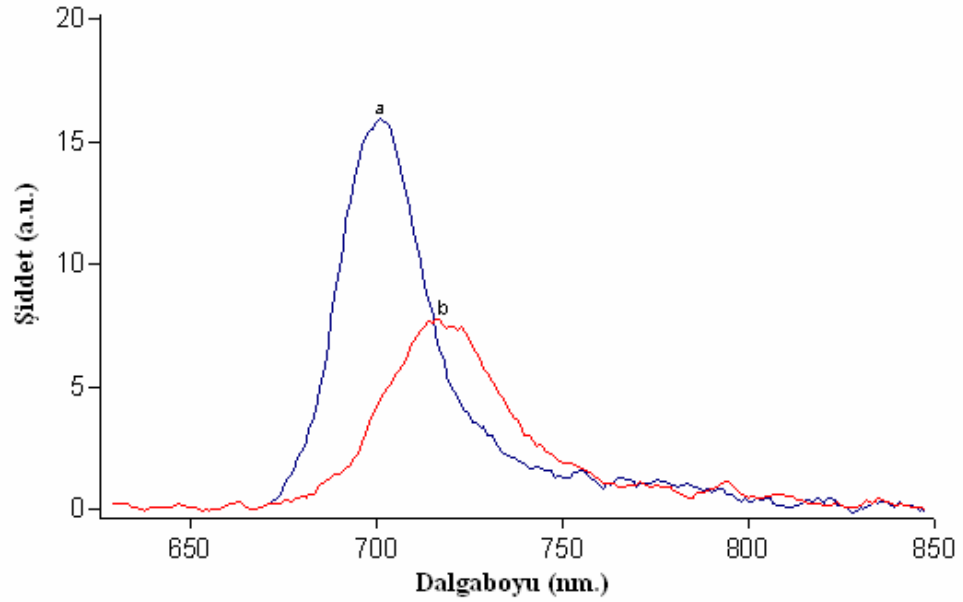
^{13}C -NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), DMSO-d₆: **17** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (Spektrum 7.32), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [16,73,74] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Bileşikte toplam 8 tür karbon vardır. Spektrumda da toplam 8 pik ve bir de 40 ppm’de çıkan çözücü pikini görmekteyiz. 45,949 ppm’de 3 numaralı alifatik karbonlara ait pik çıkmıştır. Diğer 7 tür aromatik karbon ise 120,096 ppm ile 168,053 ppm arasında çıkmıştır. Bunların yerleri 2 boyutlu NMR metodları ile anlaşılabilir. Fakat elde edilen bu ^{13}C -NMR spektrumu değerleri özellikle de 3 numaralı alifatik karbonlara ait olan pik göz önüne alındığında ftalosiyanın yapısının oluştuğu ve kuarternleştirilmenin başarılı olduğu görülmektedir.



Spektrum 7.33. **17** Bileşiğinin a) H₂O b) DMSO’daki UV-Vis Spektrumu (C=5,0.10⁻⁶ M).

Tablo 7.7. 17 Bileşiği İçin Değişik Çözücülerde UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ).

Bileşik	Çözücü	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon[\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]\times 10^4]$
17	H ₂ O	680,0	3,4
		375,0	2,6
17	DMSO	690,0	4,2
		350,0	3,9



Spektrum 7.34. 16 Bileşiğinin a) H₂O b) DMSO'daki floresans Spektrumu (C=5,0. 10⁻⁶ M).

Floresans Spektrumu: $\lambda_{\max}/\text{nm}$: 17 Bileşiği için su, DMSO içerisinde 5,0 .10⁻⁶ M derişimde hazırlanan çözeltisinin floresans spekturumunda (Spektrum 7.34) gözlenen eksitasyon ve emisyon dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve Tablo 7.8'de verilmiştir.

Tablo 7.8. 17 Bileşiğı için Değişik Çözücülerde Floresans Ölçümlerinde Gözlenen Eksitasyon ve Emisyon Dalga Boyları($\lambda_{\max}$).

Bileşik	Çözücü	$\lambda_{\text{ex}_{\max}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{em}_{\max}}(\text{nm})$
17	H ₂ O	625,0	701,0
17	DMSO	630,0	717,0

6.2. TARTIŞMA

Bu çalışmada sentezlenen PDT’de kullanılmak üzere DMSO’da çözünen yeni ftalosiyaninler (14), (15) ve (14) ve (15)’in süstitüe grubu olan 2-merkaptopirimidin üzerinde bulunan azot atomları dimetilsülfat kullanılarak kuaternerleştirilerek suda çözünebilen türevleri (16) ve (17) sentezlenmiştir. Suda ve DMSO’da çözünebilme özelliğe sahip bu ftalosiyanin bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendikten sonra PDT ile kanser tedavisi alanlarında kullanılmaya ne derece elverişli oldukları tespit edilip bu amaçla kullanılacak yeni malzemeler olarak değerlendirilebileceklerdir.

Ayrıca bu çalışmada (14) ve (15) numaralı ftalosiyaninler hem klasik yolla hem de bir temiz sentez yöntemi olan mikrodalga enerjisi kullanılarak daha yüksek verimlerle sentezlenmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Ali H., van Lier J.E., *Chem. Rev.*, 1999; 99: 2379.
2. McKeown N.B., *Chemistry of Solid State Materials 6, Phthalocyanine Materials*, Cambridge Univ. Press, 1998.
3. Turek P., Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B., Gillaud G. ve Maitrot M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987; 109: 5119.
4. Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D. ve Pecaut J. *Inorg. Chem.*, 2001; 40: 18, 4793.
5. Andre J.-J, Holczer K., Petit P., Riou M.T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M. ve Simon J, *J. Chem. Phys. Lett.*, 1985; 115: 463.
6. Meller A., Ossko A., *Monatsh. Chem.*, 1972; 103: 150.
7. Lever A.B.P., *Adv. Inorg. Radiochem*, 1965; 7.
8. Leznoff C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, 1989.
9. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.2, New York, 1993.
10. Leznoff C.C., Lever A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.3, New York, 1993.
11. Leznoff C.C., Lever A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.4, New York, 1996.
12. Leznoff C.C., Hall T.W., *Tetrahedron Lett.*, 1982; 23: 3023.
13. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., *The Porphyrin Handbook*, vol. 15 / *Phthalocyanines: Synthesis*, 61.
14. Moser F.H., Thomas A.L., *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, 1983.
15. Thompson J.A., Murata K., Miller D.C., Stanton J.L., Broderick W.E., Hoffman B.M. ve Ibers J.A., *Inorg. Chem.*, 1993; 32: 3546.
16. Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K., Yamada A., *Synthesis*, 1993: 194.
17. McKeown N.B., Chambrier I., Cook M.J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1990; 1: 1169.
18. Kietaihl H., *Monatsh. Chem.*, 1974; 105: 405.
19. Geyer M., Plenzig F., Rauschnabel J., Hanack M., del Rey B, Sastre A ve Torres T., *Synthesis*, 1996: 1139.

20. Day V.W., Marks T.J., Wachter W.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975; 97: 4519.
21. Marks T.J. ve Stojakovic D.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978; 100: 1695.
22. de Cian A., Moussavi M., Fischer J., Weiss R. *Inorg. Chem.*, 1985; 24: 3162.
23. Hanack M., Renz G., Strahle J. ve Schmid S., *Chem. Ber.*, 1988; 121: 1479.
24. Hanack M., Schmid G. ve Sommerauer M., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1993; 32: 1422.
25. Hanack M., Meng D., Beck A., Sommerauer M. ve Subramanian L.R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993; 58.
26. Cammidge A.N., Cook M.J., Harrison K.J. ve McKeown N.B., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1991; 1: 3053.
27. Gaspard S. ve Maillard P.H., *Tetrahedron*, 1987; 43: 1083.
28. Pawlowski G. ve Hanack M., *Synthesis*, 1980; 287.
29. Dennis K.P.N., *Comptes Rendus Chimie*, 2003; 6: 903.
30. Kennedy B.J., Murray K.S., Zwack P.R., Homborg H. ve Kalz W. *Inorganic Chemistry*, 1986; 25: 2539.
31. Eberhardt W. ve Hanack M., *Synthesis*, 1997; 95.
32. Hanack M. ve Lang M., *Advanced Materials*, 1994; 6: 819.
33. Sommerauer M., Rager C., Hannack M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996; 118: 10085.
34. Yıldız S.Z., doktora tezi, KTÜ, Trabzon, 2000.
35. Minor P.C., Gouterman M. ve Lever A.B.P., *Inorg.Chem.*, 1985; 24: 1894.
36. Allcock H.R. ve Neenan T.X., *Macromolecules*, 1986; 19: 1495.
37. Sielcken O.E., Van Tilborg, Roks M.M., Hendriks R., Drenth W. ve Nolte R.J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987; 109: 4261.
38. Schutte W.J., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H., *J.Phys. Chem.*, 1993; 97: 6069.
39. Cook M.J., *Spectroscopy of New Materials*, vol. 22, Ed: Clark R. J. M., Hester R.E., John Wiley&Sons., England, 1993.
40. Balcı M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Metu Pres, Ankara, 2000.
41. Gündüz T., *Susuz Ortam Reaksiyonları*, Gazi Kitapevi, Ankara, 1998.
42. Reichardt C., *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*, Wiley: VCH, Weinheim, 3th Edn., 2003.
43. Linert W., Fukuda Y., Camard A., *Coord. Chem. Rev.*, 2001; 218: 113.

44. Kingston H. M., Haswell S. J., *Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
45. Mark O.L., Chia-hung T., Meng-zhi S., Andrew T.H. ve Fong-in C., *J.P.P. A:Chemistry*, 2004; 165: 131.
46. Mark O.L., Chia-Hung T. and Andrew T.H., *J. P.P. A: Chemistry*, 2004; 165: 193.
47. Loupy A., *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, 2002.
48. Anastas P., T., Heine L., G., Williamson T., C., *Green Chemical Synthesis and Processes*, ACS Symposium Series 767.
49. Varma R. S., *Solvent-free Organic Synthesis on mineral Supports Using Microwave Irradiation, Clean Products and Processes*, Springer-Verlag, 1999.
50. Burczyk A., Loupy A., Bogdal D. and Petit A., *Tetrahedron*, 2005; 61: 179.
51. Valencia C., Lemp E. ve Zanolco A.L., *J. Chil. Chem. Soc.*, 2003; 4: 48.
52. Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisero L., Laberge L. ve Rousell J., *Tetrahedron Lett.*, 1986; 27: 279.
53. Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M. ve Majetich G., *Tetrahedron Lett.*, 1986; 27: 4945.
54. Maree M.D. ve Nyokong T., *J. Chem.Res.(S)*, 2001; 68.
55. De Filippis M. P., Dei D., Fantetti L. ve Roncucci G., *Tetrahedron Letters*, 2000; 41: 9143.
56. Scalise I. ve Durantini E. N., *Bioorganic&Medicinal Chemistry*, 2005; 13: 3037.
57. Durmuş M. ve Nyokong T., *Inorganic Chemistry Communications*, 2007; 10: 332.
58. Obirai J. ve Nykong T., *Elektrochimica Acta*, 2005; 50: 3296.
59. Niedre M., Petterson M. S. ve Wilson B. C., *Photochemistry and Photobiology*, 2002; 75(4): 382.
60. Kořinek M., Dědic R., Svoboda A., Hála J., *J. of Fluorescence*, 2004; 14: 71.
61. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publ., 1992.
62. Lang K., Mosinger J. ve Wagnerová D. M., *Elsevier-Coordination Chemistry Reviews*, 2004; 248: 321.

63. Bilski P. ve Chignell C. F., Laboratory of Pharmacology & Chemistry, NIEHS, RTP, NC 27709.
64. Rendell D., Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy, 1987.
65. Braun R. D., Introduction to Instrumental Analysis, 1987.
66. Willard A. H., Merritt L.L., Dean J.A., Settle F.A., Instrumental Methods of Analysis, 7th Edition, 1988.
67. Olsen E. D., Modern Optical Methods of Analysis, 1975.
68. Amao Y., Asai K., Okura I., *Analytica Chimica Acta*, 2000; 407: 41.
69. Atilla D., Saydan N., Durmuş M., Gürek A. G., Khan T., Rück A., Walt H., Nyokong T. ve Ahsen V., *J. P.P A: Chemistry*, 2007; 186: 298.
70. George R.D. ve Snow A.W., *J. Heterocyclic Chem.*, 1995; 32: 495.
71. Young J.G. ve Onyebuagu W., *J. Org. Chem.*, 1990; 55: 2155.
72. Altunbaş Bayır Z., *Dyes and Pigments*, 2005; 65: 235.
73. Huang J.D., Fong W.P., Elaine Y.M., *Tetrahedron Letters*, 2003; 44: 8029.
74. Chidawanyika W., Ogunsipe A., Nyokong T., *New Journal of Chemistry*, 2007; 31: 377.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İzmir’de doğan Taylan TOPAL, ilkokulu Göztepe Pansiyonlu İlkokulu’nda, orta ve lise eğitimini Galatasaray Lisesi’nde tamamlamıştır. 2004 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun olmuştur. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. Öğrenimin yanında özel sektörde zirai mücadele alanında çalışmaktadır.

To my wife, Sevinç:

her support makes disappointments easier to accept,
her understanding makes long hours of work possible,
her encouragement makes the tedious bearable,
her friendship makes my life's journey wonderful,
her love makes my life complete.