

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İŞİĞA DUYARLI YENİ SİLİSYUM FTALOSİYANİNLER**

**SEBİLE İŞİK BÜYÜKEKŞİ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2014**

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İŞIĞA DUYARLI YENİ SİLİSYUM**  
**FTALOSİYANİNLER**

**SEBİLE İŞIK BÜYÜKEKŞİ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI**  
**DOÇ. DR. DEVRİM ATILLA**

**GEBZE**  
**2014**



**GEBZE YÜKSEK  
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/12/2013 tarih ve 2013/67 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/01/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sebile IŞIK BÜYÜKEKŞİ' nin tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Devrim ATILLA

ÜYE

: Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE

: Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU

### ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Fotodinamik Terapi (PDT), günümüzün en önemli hastalıklarından biri olan kanserin alternatif tedavi yöntemlerinden biridir.

Ticari adı Pc4<sup>®</sup> olan ve PDT ile kanser tedavisinde ilaç olarak kullanılan silisyum ftalosiyanin türevi bulunmaktadır. Silisyum ftalosiyaninlerin PDT’de kullanılabilme potansiyelleri ile ilgili saygın dergilerde yayınlanan makaleler, silisyum ftalosiyaninlerin bu alanda aday moleküller olduğunu göstermektedir. PDT’de kullanılacak ideal bir fotosensitizerın (PS) çözünürlüğünün iyi olması, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin uygun olması ve agregasyona (topaklanma) uğramaması beklenir. Bu tez çalışmasında, yukarıda belirtilen özellikler göz önüne alınarak PDT’de kullanılabilme potansiyeline sahip, uygun süstitüe grupları içeren silisyum ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır.

Bu doğrultuda, sentezlenmesi amaçlanan periferal ve nonperiferal süstitüe silisyum ftalosiyanin türevlerinin elde edilebilmesi için literatür araştırması ve denemeler neticesinde uygun sentez yöntemi belirlenmiştir. Belirlenen sentez yöntemi doğrultusunda ilgili metalsiz ftalosiyanin türevlerinden, yeni silisyum ftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir. Ayrıca, silisyum ftalosiyaninlerin sentez yöntemlerinin denenmesi esnasında yeni Si-Si bağı içeren dimer ftalosiyanin türevi de elde edilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin saflıkları kontrol edilerek yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen silisyum ftalosiyanin türevlerinden üç tanesinin suda çözünebildiği gözlenmiştir.

Tez kapsamında sentezlenen silisyum ftalosiyanin türevlerinden birisi olan, dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanin (2b) ile PDT’ye yönelik yapılan ön çalışmalardan, bu ftalosiyanin türevinin kanser hücrelerine karşı fototoksik etki gösterdiği belirlenmiştir. Bu bileşikle ilgili PDT’ye yönelik in-vivo ve in-vitro hücre çalışmaları devam etmektedir.

**Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, Silisyum Ftalosiyanin, Silisyum, Dimer Ftalosiyanin (PcSi-SiPc), Fotodinamik Terapi (PDT), Fotosensitizer.**

## SUMMARY

Photodynamic Therapy (PDT) is one of the alternative treatment methods of cancer, which is one of the most important diseases today.

Pc4<sup>®</sup>, which is a trade name, is one of the silicon phthalocyanine derivatives used as a cancer treatment drug at PDT. There are also reputable journals published articles about potential of silicon phthalocyanine in PDT. As a result, this shows that silicon phthalocyanines are candidate molecules for PDT treatment. Ideal photosensitizer (PS) used in PDT was expected to have some properties such as good resolution, appropriate photophysical and photochemical properties and not aggregated. In this thesis, based on these properties is intended to synthesis the appropriate substituted silicon phthalocyanine which has a potential to use for PDT treatment.

In order to obtain intended peripheral and nonperipheral substituted silicon phthalocyanine derivatives convenient synthesis method was determined by according to the literature research and the experiments. With the determined direction of synthesis, new silicon phthalocyanine derivatives were synthesized from the metal free phthalocyanine derivatives. Also, during the search of a method for synthesis of silicon phthalocyanines, the Si-Si bond-containing dimer phthalocyanine derivative was obtained. The compounds synthesized for this thesis were controlled for their purities and their structures were elucidated by various spectroscopic methods. Also, it has been observed that three of the synthesized silicon phthalocyanine derivatives are water-soluble.

The preliminary studies for PDT shows that dihydroxy-2,9(10),16(17),23(24)-tetra (4,7,10-trioxaundecan-1-sulfanyl) silicon phthalocyanine (2b), which is one of silicon phthalocyanine derivative synthesized for this thesis, has been determined to have phototoxic effects against cancer cells. On this compound, the in-vivo and in-vitro studies for PDT are ongoing.

**Key Words: Phthalocyanine, Silicon Phthalocyanine, Silicon, Dimer Phthalocyanine (PcSi-SiPc), Photodynamic Therapy (PDT), Fotosensitizer.**

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarına bilgi ve deneyimiyle yön veren, gerekli tüm imkan ve olanakları sağlayan, tez danışmanım, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Devrim ATILLA'ya teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki değerli hocalarım Prof. Dr. Vefa AHSEN'e, Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e, Doç. Dr. Fabienne DUMOULİN'e, Doç. Dr. Fatma YÜKSEL'e ayrıca çalışmalarım sırasında yardım ve bilgilerini esirgemeyen tüm çalışma arkadaşlarıma özellikle dostluk ve yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Gökçe CANAN TAŞKIN'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme, babama, abim ve ailesine, ayrıca sevgili eşim Cem BÜYÜKEKŞİ'ye en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma sırasında 111M386 nolu proje kapsamında verdiği burs desteği için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve proje kapsamında ki ikili işbirliği çerçevesinde Fransa Clermont University, CESMA bulduğum süre içinde misafirperverliği ve kazandırdığı tecrübelerden dolayı Prof. Sylvie Ducki ve ekibine çok teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

|                                                              | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--------------------------------------------------------------|---------------------|
| ÖZET                                                         | iv                  |
| SUMMARY                                                      | v                   |
| TEŞEKKÜR                                                     | vi                  |
| İÇİNDEKİLER                                                  | vii                 |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ                               | xii                 |
| ŞEKİLLER DİZİNİ                                              | xiii                |
| TABLolar DİZİNİ                                              | xxiii               |
| <br>                                                         |                     |
| 1. GİRİŞ                                                     | 1                   |
| 2. KURAMSAL TEMELLER                                         | 3                   |
| 2.1. Ftalosiyanimler                                         | 3                   |
| 2.1.1. Ftalosiyanimlerin Sınıflandırılması ve Adlandırılması | 5                   |
| 2.1.1.1. Ftalosiyanimlerin Sınıflandırılması                 | 5                   |
| 2.1.1.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması                    | 7                   |
| 2.1.1.3. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri              | 8                   |
| 2.1.2. Genel Ftalosiyanim Sentezi                            | 9                   |
| 2.1.2.1. Süstitüe Dinitril ve Diininoizoindolin Sentezi      | 9                   |
| 2.1.2.2. Metalsiz Ftalosiyanim Sentezi                       | 11                  |
| 2.1.2.3. Metalli Ftalosiyanim Sentezi                        | 12                  |
| 2.1.3. Periferel Süstitüe Ftalosiyanimler                    | 12                  |
| 2.1.4. Aksiyel Süstitüe Ftalosiyanimler                      | 13                  |
| 2.2. Silisyum Ftalosiyanimler                                | 13                  |
| 2.2.1. Silisyum Ftalosiyanim Sentez Yöntemleri               | 14                  |
| 2.2.2. Si-Si Dimer Ftalosiyanimler                           | 24                  |
| 2.2.3. Silisyum Tetrabenzotriazakoroller                     | 26                  |
| 2.2.4. Si-O-Si Dimer Ftalosiyanimler                         | 29                  |
| 2.3. Fotodinamik Terapi (PDT)                                | 30                  |
| 3. KONUSYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR                        | 32                  |
| 3.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı                             | 32                  |
| 3.2. Tez Çalışmasında Yararlanılan Kaynaklar                 | 33                  |

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.1. Poliokso Sübstitüe Ftalosiyeninler                    | 34 |
| 3.2.1.1. S-Donör Poliokso Sübstitüe Ftalosiyeninler          | 34 |
| 3.2.1.2. O-Donör Poliokso Sübstitüe Ftalosiyeninler          | 36 |
| 3.2.2. Silisyum Ftalosiyeninler                              | 38 |
| 3.3. Literatüre Yapılan Katkı                                | 40 |
| 4. DENEYSEL KISIM                                            | 42 |
| 4.1. Genel Sentez Şemaları                                   | 42 |
| 4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar                | 45 |
| 4.2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler                          | 45 |
| 4.2.2. Kullanılan Cihazlar                                   | 47 |
| 4.3. Sentez Basamakları                                      | 47 |
| 4.3.1. 4,5-Dikloroftalonitril Sentezi                        | 48 |
| 4.3.1.1. 4,5-Dikloroftalik Anhidrit Sentezi                  | 48 |
| 4.3.1.2. 4,5-Dikloroftalimid Sentezi                         | 49 |
| 4.3.1.3. 4,5-Dikloroftalamid Sentezi                         | 50 |
| 4.3.1.4. 4,5-Dikloroftalonitril Sentezi                      | 51 |
| 4.3.2. 4,5-Dihidroksiftalonitril Sentezi                     | 52 |
| 4.3.2.1. 1,2-Dihidroksi-4,5-Dibromobenzen Sentezi            | 52 |
| 4.3.2.2. 1,2-Dibenziloksi-4,5-Dibromobenzen Sentezi          | 53 |
| 4.3.2.3. 1,2-Dibenziloksi-4,5-Disiyanobenzen Sentezi         | 54 |
| 4.3.2.4. 4,5-Dihidroksiftalonitril Sentezi                   | 55 |
| 4.3.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi                            | 56 |
| 4.3.3.1. 4-Nitroftalimid Sentezi                             | 56 |
| 4.3.3.2. 4-Nitroftalamid Sentezi                             | 57 |
| 4.3.3.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi                          | 58 |
| 4.3.4. 3-Nitroftalonitril Sentezi                            | 59 |
| 4.3.4.1. 3-Nitroftalimid Sentezi                             | 59 |
| 4.3.4.2. 3-Nitroftalamid Sentezi                             | 60 |
| 4.3.4.3. 3-Nitroftalonitril Sentezi                          | 61 |
| 4.3.5. 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan Sentezi (Yöntem 1)   | 62 |
| 4.3.5.1. 1-Bromo-4,7,10-trioksaundekan Sentezi               | 62 |
| 4.3.5.2. 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan Sentezi (Yöntem 1) | 63 |
| 4.3.6. 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan Sentezi (Yöntem 2)   | 64 |

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.3.6.1. Tri(etilen glikol) monometil eter tosilat Sentezi                                                              | 64 |
| 4.3.6.2. 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan Sentezi (Yöntem 2)                                                            | 65 |
| 4.3.7. 4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (1) Sentezi                                                | 66 |
| 4.3.8. 4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (2) Sentezi                                                     | 67 |
| 4.3.9. 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (3) Sentezi                                                     | 68 |
| 4.3.10. 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) Sentezi<br>(Yöntem 1)                                        | 69 |
| 4.3.11. 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) Sentezi<br>(Yöntem 2)                                        | 70 |
| 4.3.12. 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) Sentezi                                                           | 71 |
| 4.3.13. 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) Sentezi                                                           | 72 |
| 4.3.14. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil)<br>ftalosiyenin (1a) Sentezi                        | 73 |
| 4.3.15. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil)<br>ftalosiyenin (2a) Sentezi                      | 74 |
| 4.3.16. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil)<br>ftalosiyenin (3a) Sentezi                      | 75 |
| 4.3.17. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil)<br>ftalosiyenin (4a) Sentezi                               | 76 |
| 4.3.18. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil)<br>ftalosiyenin (5a) sentezi                             | 77 |
| 4.3.19. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil)<br>ftalosiyenin (6a) Sentezi                             | 78 |
| 4.3.20. Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-<br>sülfonil) silisyum ftalosiyenin (1b) Sentezi   | 79 |
| 4.3.21. Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-<br>1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (2b) Sentezi | 80 |
| 4.3.22. Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-<br>1-sulfonil) silisyum ftalosiyenin (3b) Sentezi | 81 |
| 4.3.23. Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil)<br>silisyum ftalosiyenin (4b) Sentezi           | 82 |
| 4.3.24. Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-<br>tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) Sentezi        | 83 |

|                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.3.25. Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanin (6b) Sentezi                 | 84  |
| 4.3.26. Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanin] (1c) Sentezi       | 85  |
| 4.4. Karakterizasyon                                                                                                         | 86  |
| 4.4.1. Başlangıç Moleküllerinin Karakterizasyonu                                                                             | 86  |
| 4.4.2. 4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (1) Karakterizasyonu                                            | 89  |
| 4.4.3. 4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (2) Karakterizasyonu                                                 | 92  |
| 4.4.4. 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (3) Karakterizasyonu                                                 | 95  |
| 4.4.5. 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) Karakterizasyonu                                                   | 98  |
| 4.4.6. 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) Karakterizasyonu                                                        | 101 |
| 4.4.7. 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) Karakterizasyonu                                                        | 104 |
| 4.4.8. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyanin (1a) Karakterizasyonu                        | 107 |
| 4.4.9. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyanin (2a) Karakterizasyonu                      | 112 |
| 4.4.10. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyanin (3a) Karakterizasyonu                     | 117 |
| 4.4.11. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanin (4a) Karakterizasyonu                              | 122 |
| 4.4.12. 2, 9(10), 16(17), 23(24) – Tetra (1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanin (5a) Karakterizasyonu                      | 127 |
| 4.4.13. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanin (6a) Karakterizasyonu                            | 132 |
| 4.4.14. Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan -1-sülfolil) silisyum ftalosiyanin (1b) Karakterizasyonu  | 137 |
| 4.4.15. Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanin (2b) Karakterizasyonu | 142 |
| 4.4.16. Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanin (3b) Karakterizasyonu | 147 |

|                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4.17. Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (4b) Karakterizasyonu             | 152 |
| 4.4.18. Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) Karakterizasyonu           | 157 |
| 4.4.19. Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (6b) Karakterizasyonu           | 162 |
| 4.4.20. Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin] (1c) Karakterizasyonu | 167 |
| 4.5. PDT'ye Yönelik Çalışmalar                                                                                                  | 171 |
| 4.5.1. Floresans Kuantum Verimleri ( $\Phi_F$ )                                                                                 | 171 |
| 4.5.2. İn-vitro Çalışmaları                                                                                                     | 176 |
| 5. TARTIŞMA ve YORUMLAR                                                                                                         | 178 |
| 5.1. Sentez ve Karakterizasyon                                                                                                  | 178 |
| 5.2. Sentezlenen Silisyum Ftalosiyeninlerin Çözünürlüğü                                                                         | 179 |
| 5.3. Floresans ve UV-Vis Ölçümleri                                                                                              | 181 |
| 5.4. Hücre Çalışmaları                                                                                                          | 183 |
| 5.5. Tez Molekülleri ile Geleceğe Yönelik Çalışmalar                                                                            | 184 |
| 6. SONUÇLAR                                                                                                                     | 187 |
| <br>                                                                                                                            |     |
| KAYNAKLAR                                                                                                                       | 188 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                                                                        | 195 |
| EKLER                                                                                                                           | 196 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simgeler ve</u><br><u>Kisaltmalar</u> | <u>Açıklamalar</u>                          |
|------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $\Delta$                                 | : Isı                                       |
| $\lambda$                                | : Dalga boyu                                |
| $\epsilon$                               | : Molar absorpsiyon katsayısı               |
| $\Phi_F$                                 | : Floresans Kuantum Verimi                  |
| DBU                                      | : 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene(1,5,5) |
| DCM                                      | : Diklorometan                              |
| DIEA                                     | : <i>N,N</i> -Diisopropiletilamin           |
| DMAE                                     | : 2-Dimetilaminoetanol                      |
| DMAP                                     | : 4-Dimetilaminopiridin                     |
| DMF                                      | : <i>N,N</i> -Dimetilformamit               |
| DMSO                                     | : Dimetilsülfoksit                          |
| FT-IR                                    | : Fourier Transform Infrared                |
| HPLC                                     | : High Pressure Liquid Chromatography       |
| NMR                                      | : Nükleer Magnetik Rezonans                 |
| Pc                                       | : Ftalosiyenin                              |
| PDT                                      | : Fotodinamik Terapi                        |
| PS                                       | : Fotosensitizer                            |
| SiPc                                     | : Silisyum Ftalosiyenin                     |
| Si <sub>2</sub> Pc <sub>2</sub>          | : Si-Si Dimer Ftalosiyenin                  |
| Si-O-Si Dimer                            | : $\mu$ -oxo Dimer Ftalosiyenin             |
| TBA                                      | : Tribütilamin                              |
| TBC                                      | : Tetrabenzotriazakorol                     |
| tBDMSCl                                  | : tert-Bütildimetilsili klorid              |
| TEA                                      | : Trietilamin                               |
| THF                                      | : Tetrahidrofuran                           |
| TLC                                      | : Thin Layer Chromatography                 |
| UV/Vis                                   | : Ultraviyole/Visible                       |

# ŞEKİLLER DİZİNİ

| <b><u>Sekil No:</u></b> | <b><u>Sayfa</u></b>                                                               |    |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1:                    | İlk metalsiz ftalosiyanın sentezi.                                                | 3  |
| 2.2:                    | Ftalosiyanınların sınıflandırılması.                                              | 5  |
| 2.3:                    | Metalsiz (H <sub>2</sub> Pc) ve metalli (MPc) ftalosiyanınlar.                    | 6  |
| 2.4:                    | Metalli Pc aksiyel süstitüsyon türleri.                                           | 6  |
| 2.5:                    | Ftalosiyanınin aktif kısımlar (periferal ve nonperiferal konumlar).               | 7  |
| 2.6:                    | Ftalosiyanın süstitüentlerinin numarası ve pozisyonları.                          | 7  |
| 2.7:                    | MPc ve H <sub>2</sub> Pc UV-Vis spektrumu.                                        | 8  |
| 2.8:                    | 4,5-Dikloroftalonitril sentez yöntemi.                                            | 9  |
| 2.9:                    | a) 3-Nitroftalonitril sentez yöntemi b) 4-Nitroftalonitril sentez yöntemi.        | 10 |
| 2.10:                   | 4,5-Dihidrosiftalonitril sentez yöntemi.                                          | 10 |
| 2.11:                   | Diiminoizoindolin sentez şeması.                                                  | 11 |
| 2.12:                   | Metalsiz Pc sentez yöntemleri.                                                    | 11 |
| 2.13:                   | Metalli Pc sentez yöntemleri.                                                     | 12 |
| 2.14:                   | Pc <sup>4</sup> ®.                                                                | 13 |
| 2.15:                   | Süstitüe olmayan dikloro SiPc sentezi.                                            | 14 |
| 2.16:                   | Süstitüe dikloro SiPc sentezi.                                                    | 15 |
| 2.17:                   | SiPc aksiyel Cl – OH süstitüsyonu.                                                | 15 |
| 2.18:                   | Diiminoizoindolinden aksiyel OH ve Me süstitüe SiPc sentezi.                      | 16 |
| 2.19:                   | Dinitril türevlerinden aksiyel OH ve metil süstitüe SiPc'lerin sentezi.           | 16 |
| 2.20:                   | Diiminoisoindolin türevinden dihidroksi SiPc sentezi.                             | 17 |
| 2.21:                   | Aksiyel –OMe süstitüe SiPc sentezi.                                               | 18 |
| 2.22:                   | Trimellitik asit anhidritten aksiyel –OH süstitüe SiPc sentezi.                   | 18 |
| 2.23:                   | Piromelitik dianhidrid aksiyel –OH süstitüe SiPc sentezi.                         | 19 |
| 2.24:                   | Metalsiz Pc'den nonperiferal okta süstitüe dihidroksi SiPc sentezi.               | 19 |
| 2.25:                   | Metalsiz Pc'den periferal ve nonperiferal tetra süstitüe dihidroksi SiPc sentezi. | 20 |
| 2.26:                   | Dikloro SiPc'den farklı aksiyel süstitüe SiPc sentezi.                            | 21 |

| <b><u>Sekil No:</u></b>                                                                                                           | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2.27: Dihidroksi SiPc'den aksiyel süstitüe SiPc sentezi.                                                                          | 22                  |
| 2.28: Süstitüe olmayan dikloro ve dihidroksi Pc'lerin alkol ile aksiyel süstitüsyonu.                                             | 22                  |
| 2.29: Mono süstitüe SiPc sentezi.                                                                                                 | 23                  |
| 2.30: Aksiyel farklı süstitüe SiPc sentezi.                                                                                       | 23                  |
| 2.31: Si-Si dimer ftalosiyanın sentezi.                                                                                           | 24                  |
| 2.32: H <sub>2</sub> Pc, SiPc(OH) <sub>2</sub> , Si <sub>2</sub> Pc <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> UV-Vis spektrumları.           | 25                  |
| 2.33: Aksiyel süstitüe silisyum tetrabenzotriazakorol.                                                                            | 26                  |
| 2.34: Si <sub>2</sub> Pc <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ve SiTBC UV-Vis spektrumları.                                             | 27                  |
| 2.35: SiTBC'nin sentez ve CHCl <sub>3</sub> 'te ki bozunumu.                                                                      | 28                  |
| 2.36: Dihidroksi SiPc'den Si-O-Si dimer ftalosiyanın sentezi.                                                                     | 29                  |
| 2.37: Aksiyel metil süstitüe Si-O-Si dimer ftalosiyanın sentezi.                                                                  | 29                  |
| 2.38: Si-O-Si dimer Pc, Si-Si dimer Pc ve SiPc IR spektrumu.                                                                      | 30                  |
| 3.1: R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> , X ve Y gruplarının ftalosiyanın üzerindeki pozisyonları. | 34                  |
| 4.1: Tez kapsamında sentezlenen okta ve tetra süstitüe ftalonitril türevleri.                                                     | 42                  |
| 4.2: Tez kapsamında sentezlenen okta süstitüe SiPc için genel sentez şeması.                                                      | 43                  |
| 4.3: Tez kapsamında sentezlenen tetra süstitüe SiPc için genel sentez şeması.                                                     | 44                  |
| 4.4: 4,5-Dikloroftalik anhidrit sentezi.                                                                                          | 48                  |
| 4.5: 4,5-Dikloroftalimid sentezi.                                                                                                 | 49                  |
| 4.6: 4,5-Dikloroftalamid sentezi.                                                                                                 | 50                  |
| 4.7: 4,5-Dikloroftalonitril sentezi.                                                                                              | 51                  |
| 4.8: 1,2-Dihidroksi-4,5-dibromobenzen sentezi.                                                                                    | 52                  |
| 4.9: 1,2-Dibenziloksi-4,5-dibromobenzen sentezi.                                                                                  | 53                  |
| 4.10: 1,2-Dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen sentezi.                                                                                | 54                  |
| 4.11: 4,5-Dihidroksiftalonitril sentezi.                                                                                          | 55                  |
| 4.12: 4-Nitroftalimid sentezi.                                                                                                    | 56                  |
| 4.13: 4-Nitroftalamid sentezi.                                                                                                    | 57                  |
| 4.14: 4-Nitroftalonitril sentezi.                                                                                                 | 58                  |

| <b><u>Sekil No:</u></b>                                                                                                | <b><u>Sayfa</u></b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 4.15: 3-Nitroftalimid sentezi.                                                                                         | 59                  |
| 4.16: 3-Nitroftalamid sentezi.                                                                                         | 60                  |
| 4.17: 3-Nitroftalonitril sentezi.                                                                                      | 61                  |
| 4.18: 1-Bromo-4,7,10-trioksaundekane sentezi.                                                                          | 62                  |
| 4.19: 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekane sentezi (yöntem 1).                                                            | 63                  |
| 4.20: Tri(etilen glikol) monometil eter tosilat sentezi.                                                               | 64                  |
| 4.21: 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekane sentezi (yöntem 2).                                                            | 65                  |
| 4.22: 4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (1) sentezi.                                               | 66                  |
| 4.23: 4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (2) sentezi.                                                    | 67                  |
| 4.24: 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (3) sentezi.                                                    | 68                  |
| 4.25: 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) sentezi (Yöntem 1).                                           | 69                  |
| 4.26: 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) sentezi (Yöntem 2).                                           | 70                  |
| 4.27: 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) sentezi.                                                           | 71                  |
| 4.28: 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) sentezi.                                                           | 72                  |
| 4.29: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil)<br>ftalosiyenin (1a) sentezi.                        | 73                  |
| 4.30: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil)<br>ftalosiyenin (2a) sentezi.                      | 74                  |
| 4.31: 1, 8(11), 15(18), 22(25) - Tetra (4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil)<br>ftalosiyenin (3a) sentezi.                | 75                  |
| 4.32: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin<br>(4a) sentezi.                               | 76                  |
| 4.33: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin<br>(5a) sentezi.                             | 77                  |
| 4.34: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin<br>(6a) sentezi.                             | 78                  |
| 4.35: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-<br>sülfonil) silisyum ftalosiyenin (1b) sentezi.   | 79                  |
| 4.36: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-<br>sülfonil) silisyum ftalosiyenin (2b) sentezi. | 80                  |
| 4.37: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-<br>sülfonil) silisyum ftalosiyenin (3b) sentezi. | 81                  |

| <b><u>Sekil No:</u></b>                                                                                               | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 4.38: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (4b) sentezi.             | 82                  |
| 4.39: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) sentezi.           | 83                  |
| 4.40: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (6b) sentezi.           | 84                  |
| 4.41: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin] (1c) sentezi. | 85                  |
| 4.42: 4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (1) FT-IR spektrumu.                                      | 89                  |
| 4.43: 4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (1) Kütle spektrumu.                                      | 90                  |
| 4.44: 4,5-Bis(4,7,10-Trioksaundekan-1-Sülfonil) ftalonitril (1) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.                         | 91                  |
| 4.45: 4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (2) FT-IR spektrumu.                                           | 92                  |
| 4.46: 4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (2) Kütle spektrumu.                                           | 93                  |
| 4.47: 4-(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (2) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.                              | 94                  |
| 4.48: 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (3) FT-IR spektrumu.                                           | 95                  |
| 4.49: 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (3) Kütle spektrumu.                                           | 96                  |
| 4.50: 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (3) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.                              | 97                  |
| 4.51: 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) FT-IR spektrumu.                                             | 98                  |
| 4.52: 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) Kütle spektrumu.                                             | 99                  |
| 4.53: 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.                                | 100                 |
| 4.54: 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) FT-IR spektrumu.                                                  | 101                 |
| 4.55: 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) Kütle spektrumu.                                                  | 102                 |
| 4.56: 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.                                     | 103                 |

| <b><u>Sekil No:</u></b>                                                                                                            | <b><u>Sayfa</u></b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 4.57: 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) FT-IR spektrumu.                                                               | 104                 |
| 4.58: 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) Kütle spektrumu.                                                               | 105                 |
| 4.59: 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.                                                  | 106                 |
| 4.60: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (1a) FT-IR spektrumu.                            | 107                 |
| 4.61: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (1a) Kütle spektrumu.                            | 108                 |
| 4.62: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (1a) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.               | 109                 |
| 4.63: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (1a) UV-Vis spektrumu.                           | 110                 |
| 4.64: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (1a) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.   | 111                 |
| 4.65: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (2a) FT-IR spektrumu.                          | 112                 |
| 4.66: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (2a) Kütle spektrumu.                          | 113                 |
| 4.67: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (2a) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.             | 114                 |
| 4.68: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (2a) UV-Vis spektrumu.                         | 115                 |
| 4.69: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (2a) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları. | 116                 |
| 4.70: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (3a) FT-IR spektrumu.                          | 117                 |
| 4.71: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (3a) Kütle spektrumu.                          | 118                 |
| 4.72: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (3a) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.             | 119                 |
| 4.73: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)<br>ftalosiyenin (3a) UV-Vis spektrumu.                         | 120                 |

| <b><u>Sekil No:</u></b>                                                                                                         | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 4.74: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyinin (3a) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları. | 121                 |
| 4.75: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (4a) FT-IR spektrumu.                                   | 122                 |
| 4.76: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (4a) Kütle spektrumu.                                   | 123                 |
| 4.77: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (4a) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.                      | 124                 |
| 4.78: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (4a) UV-Vis spektrumu.                                  | 125                 |
| 4.79: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (4a) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.          | 126                 |
| 4.80: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (5a) FT-IR spektrumu.                                 | 127                 |
| 4.81: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (5a) Kütle spektrumu.                                 | 128                 |
| 4.82: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (5a) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.                    | 129                 |
| 4.83: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (5a) UV-Vis spektrumu.                                | 130                 |
| 4.84: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (5a) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.        | 131                 |
| 4.85: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (6a) FT-IR spektrumu.                                 | 132                 |
| 4.86: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (6a) Kütle spektrumu.                                 | 133                 |
| 4.87: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (6a) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.                    | 134                 |
| 4.88: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (6a) UV-Vis spektrumu.                                | 135                 |
| 4.89: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (6a) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.        | 136                 |

| <b><u>Sekil No:</u></b>                                                                                                                             | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 4.90: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (1b) FT-IR spektrumu.                            | 137                 |
| 4.91: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (1b) Kütle spektrumu.                            | 138                 |
| 4.92: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (1b) HPLC spektrumu.                             | 139                 |
| 4.93: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (1b) UV-Vis spektrumu.                           | 140                 |
| 4.94: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (1b) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.   | 141                 |
| 4.95: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (2b) FT-IR spektrumu.                          | 142                 |
| 4.96: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (2b) Kütle spektrumu.                          | 143                 |
| 4.97: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (2b) HPLC spektrumu.                           | 144                 |
| 4.98: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (2b) UV-Vis Spektrumu.                         | 145                 |
| 4.99: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (2b) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları. | 146                 |
| 4.100: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (3b) FT-IR spektrumu.                         | 147                 |
| 4.101: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (3b) Kütle spektrumu.                         | 148                 |
| 4.102: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (3b) HPLC spektrumu.                          | 149                 |
| 4.103: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (3b) UV-Vis spektrumu.                        | 150                 |

| <b><u>Sekil No:</u></b>                                                                                                                              | <b><u>Sayfa</u></b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 4.104: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyinin (3b) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları. | 151                 |
| 4.105: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (4b) FT-IR spektrumu.                                   | 152                 |
| 4.106: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (4b) Kütle spektrumu.                                   | 153                 |
| 4.107: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (4b) HPLC spektrumu.                                    | 154                 |
| 4.108: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (4b) UV-Vis spektrumu.                                  | 155                 |
| 4.109: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (4b) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.          | 156                 |
| 4.110: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (5b) FT-IR spektrumu.                                 | 157                 |
| 4.111: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (5b) Kütle spektrumu.                                 | 158                 |
| 4.112: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (5b) HPLC spektrumu.                                  | 159                 |
| 4.113: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (5b) UV-Vis spektrumu.                                | 160                 |
| 4.114: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (5b) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.        | 161                 |
| 4.115: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (6b) FT-IR spektrumu.                                 | 162                 |
| 4.116: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (6b) Kütle spektrumu.                                 | 163                 |
| 4.117: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (6b) HPLC spektrumu.                                  | 164                 |

| <b><u>Sekil No:</u></b>                                                                                                                                 | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 4.118: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (6b) UV-Vis spektrumu.                                   | 165                 |
| 4.119: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyinin (6b) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.           | 166                 |
| 4.120: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyinin] (1c) FT-IR spektrumu.                          | 167                 |
| 4.121: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyinin] (1c) Kütle spektrumu.                          | 168                 |
| 4.122: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyinin] (1c) HPLC spektrumu.                           | 169                 |
| 4.123: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyinin]in (1c) UV-Vis spektrumu.                       | 170                 |
| 4.124: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyinin] (1c) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları. | 171                 |
| 4.125: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyininin (1b) Emisyon spektrumu.                           | 172                 |
| 4.126: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyininin (2b) Emisyon spektrumu.                         | 173                 |
| 4.127: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyinin (3b) Emisyon spektrumu.                           | 173                 |
| 4.128: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyininin (4b) Emisyon spektrumu.                                  | 174                 |
| 4.129: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyininin (5b) Emisyon spektrumu.                                | 174                 |
| 4.130: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyininin (6b) Emisyon spektrumu.                                | 175                 |
| 4.131: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyinin]in (1c) Emisyon spektrumu.                      | 175                 |
| 4.132: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyinin (1b) Proliferasyon testi.                           | 176                 |

| <b><u>Sekil No:</u></b>                                                                                                                     | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 4.133: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (2b) Proliferasyon testi.             | 177                 |
| 5.1: 1b ve 4b moleküllerinin su içindeki UV-Vis spektrumları.                                                                               | 180                 |
| 5.2: 6b molekülünün su ve DMSO'daki UV-Vis spektrumları.                                                                                    | 180                 |
| 5.3: 1a'nin kloroformdaki çözeltisine DBU eklenmesi ile elde edilen UV-Vis spektrumları.                                                    | 181                 |
| 5.4: Sentezlenen silisyum ftalosiyenin türevlerinin maksimum dalga boyları.                                                                 | 182                 |
| 5.5: Tez kapsamında sentezlenen SiPc'lerden elde edilen kuantum verimleri grafiği.                                                          | 183                 |
| 5.6: Tert-bütildimetilsililhidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (1d) sentezi.          | 184                 |
| 5.7: Tert-bütildimetilsililhidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (1d) FT-IR spektrumu.  | 185                 |
| 5.8: Tert-bütildimetilsililhidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (1d) Kütle spektrumu.  | 185                 |
| 5.9: Tert-bütildimetilsililhidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (1d) UV-Vis spektrumu. | 186                 |

# TABLULAR DİZİNİ

| <b><u>Tablo No:</u></b>                                                                       | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2.1: SiPc sentezinde yöntem, baz, metot ve süreye göre elde edilen monomer ve dimer oranları. | 21                  |
| 3.1: Dabak ve arkadaşları ürün tablosu.                                                       | 34                  |
| 3.2: Atilla ve arkadaşları ürün tablosu.                                                      | 35                  |
| 3.3: Yanık ve arkadaşları ürün tablosu.                                                       | 35                  |
| 3.4: Şahin ürün tablosu.                                                                      | 36                  |
| 3.5: Foley ve arkadaşları ürün tablosu.                                                       | 36                  |
| 3.6: Kobayashi ve arkadaşları ürün tablosu.                                                   | 37                  |
| 3.7: McKeown ve arkadaşları ürün tablosu.                                                     | 37                  |
| 3.8: Ranta ve arkadaşları ürün tablosu.                                                       | 38                  |
| 3.9: Bergkamp ve arkadaşları ürün tablosu.                                                    | 38                  |
| 3.10: Moeno ve arkadaşları ürün tablosu.                                                      | 39                  |
| 3.11: Tez kapsamında sentezlenen moleküllerin ürün tablosu.                                   | 41                  |
| 4.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.                 | 45                  |
| 4.2: Karakterizasyon ve sentez çalışmalarında kullanılan cihazlar.                            | 47                  |
| 4.3: 4,5-Dikloroftalik anhidrit özellik tablosu.                                              | 48                  |
| 4.4: 4,5-Dikloroftalimid özellik tablosu.                                                     | 49                  |
| 4.5: 4,5-Dikloroftalamid özellik tablosu.                                                     | 50                  |
| 4.6: 4,5-Dikloroftalonitril özellik tablosu.                                                  | 51                  |
| 4.7: 1,2-Dihidroksi-4,5-dibromobenzen özellik tablosu.                                        | 52                  |
| 4.8: 1,2-Dibenziloksi-4,5-dibromobenzen özellik tablosu.                                      | 53                  |
| 4.9: 1,2-Dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen özellik tablosu.                                     | 54                  |
| 4.10: 4,5-Dihidroksifitalonitril özellik tablosu.                                             | 55                  |
| 4.11: 4-Nitroftalimid özellik tablosu.                                                        | 56                  |
| 4.12: 4-Nitroftalamid özellik tablosu.                                                        | 57                  |
| 4.13: 4-Nitroftalonitril özellik tablosu.                                                     | 58                  |
| 4.14: 3-Nitroftalimid özellik tablosu.                                                        | 59                  |
| 4.15: 3-Nitroftalamid özellik tablosu.                                                        | 60                  |

| <b><u>Tablo No:</u></b>                                                                                                    | <b><u>Sayfa</u></b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 4.16: 3-Nitroftalonitril özellik tablosu.                                                                                  | 61                  |
| 4.17: 1-Bromo-4,7,10-trioksaundekane özellik tablosu.                                                                      | 62                  |
| 4.18: Tri(etilen glikol) monometil eter tosilat özellik tablosu.                                                           | 64                  |
| 4.19: 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekane özellik tablosu.                                                                   | 65                  |
| 4.20: 4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (1) özellik tablosu.                                           | 66                  |
| 4.21: 4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (2) özellik tablosu.                                                | 67                  |
| 4.22: 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (3) özellik tablosu.                                                | 68                  |
| 4.23: 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) özellik tablosu.                                                  | 70                  |
| 4.24: 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) özellik tablosu.                                                       | 71                  |
| 4.25: 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) özellik tablosu.                                                       | 72                  |
| 4.26: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyenin (1a) özellik tablosu.                       | 73                  |
| 4.27: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyenin (2a) özellik tablosu.                     | 74                  |
| 4.28: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyenin (3a) özellik tablosu.                     | 75                  |
| 4.29: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (4a) özellik tablosu.                              | 76                  |
| 4.30: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (5a) özellik tablosu.                            | 77                  |
| 4.31: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (6a) özellik tablosu.                            | 78                  |
| 4.32: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (1b) özellik tablosu.   | 79                  |
| 4.33: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (2b) özellik tablosu. | 80                  |
| 4.34: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (3b) özellik tablosu. | 81                  |
| 4.35: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (4b) özellik tablosu.          | 82                  |

| <b><u>Tablo No:</u></b>                                                                                                                                                                          | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 4.36: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) özellik tablosu.                                                                              | 83                  |
| 4.37: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (6b) özellik tablosu.                                                                              | 84                  |
| 4.38: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin] (1c) özellik tablosu.                                                                    | 85                  |
| 4.39: 4,5-Dikloroftalonitril sentez basamakları FT-IR spektrum yorumu.                                                                                                                           | 86                  |
| 4.40: 4,5-Dihidroksiftalonitril sentez basamakları FT-IR spektrum yorumu.                                                                                                                        | 87                  |
| 4.41: 4-Nitroftalonitril sentez basamakları FT-IR spektrum yorumu.                                                                                                                               | 87                  |
| 4.42: 3-Nitroftalonitril sentez basamakları FT-IR spektrum yorumu.                                                                                                                               | 88                  |
| 4.43: 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan sentez basamakları FT-IR spektrum yorumu.                                                                                                                 | 88                  |
| 4.44: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (1a) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).   | 110                 |
| 4.45: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (2a) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ). | 116                 |
| 4.46: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (3a) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ). | 121                 |
| 4.47: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (4a) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).          | 125                 |
| 4.48: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (5a) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).        | 130                 |
| 4.49: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (6a) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).        | 135                 |

| <b><u>Tablo No:</u></b>                                                                                                                                                                                                 | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 4.50: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (1b) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).      | 140                 |
| 4.51: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (2b) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).    | 145                 |
| 4.52: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (3b) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).    | 150                 |
| 4.53: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (4b) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).             | 155                 |
| 4.54: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).           | 160                 |
| 4.55: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (6b) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).           | 165                 |
| 4.56: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin] (1c) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ). | 170                 |
| 4.57: 1b, 2b, 3b, 4b, 5b, 6b numaralı silisyum ftalosiyeninler ve 1c numaralı Si-Si dimer ftalosiyenin floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ ) tablosu.                                                                | 175                 |

# 1. GİRİŞ

Son yıllarda oldukça etkili bir kanser tedavi yöntemi olan Fotodinamik Terapinin (PDT) ana ilkesi ışığa duyarlı bir maddenin (PS) uygun dalga boyundaki görünür ışığa maruz bırakılmasıyla oluşan, serbest radikaller ve singlet oksijenin ( $^1O_2$ ) kanserli hücreleri tahrip etmesidir. İdeal bir PS, tek başına hücrede toksik etki göstermezken ışığa maruz bırakıldığında hücreye toksik etki yapmalıdır. Bu özelliklerin yanı sıra yakın IR’de kuvvetli absorpsiyona sahip olmalı, çözünürlüğü iyi olmalı ve agregasyona uğramamalıdır. Kanserün günümüzde giderek artan ölümcül bir hastalık olması gerçeği göz önüne alınarak bu tez kapsamında PDT’ye yönelik bir çalışma amaçlanmıştır.

PDT’de ilaç olarak kullanılan ve ticari ismi Pc4<sup>®</sup> olan SiPc ikinci nesil ışığa duyarlı maddelerin en iyi temsilcilerindendir. Silisyum ftalosiyanimler sahip oldukları özelliklerden dolayı PDT için aday moleküllerdir. Silisyum ftalosiyanimlerin aksiyel süstitüsyonu moleküller arası etkileşimleri azaltırken, periferel ve nonperiferel süstitüsyonuda çözünürlüğü artırır ve görünür bölgedeki absorpsiyonu yakın IR bölgesine doğru kaydırır. Bu özellikler ile çözünürlüğü artan, agregasyona uğramayan ve yakın IR bölgesinde absorpsiyon yapabilen silisyum ftalosiyanimler fotodinamik terapi için PS olarak umut vadeden moleküllerdir [Allen et al., 2001]. Silisyum ftalosiyanimlerle ilgili literatür araştırması yapıldığında aksiyel süstitue silisyum ftalosiyanimlerle ilgili birçok çalışma bulunmasına rağmen periferel ve nonperiferel süstitüte silisyum ftalosiyanimlerin sentezi ile ilgili literatürde fazla çalışma bulunmamaktadır.

Pc bileşiklerinin suda çözünür olması, PDT ile tedavi de vücut sıvısına direkt olarak verilebildiği için büyük önem taşımaktadır. Suda çözünebilme özelliği ftalosiyanim makrohalkasının periferel ve nonperiferel konumlarına polioksoetilen zincirlerinin süstitüsyonu ile kazandırılabilir. Aynı zamanda polioksoetilen zincirleri hacimli olmalarından dolayı agregasyonu da engellemektedir. Literatürde kükürt donör atomu üzerinden ftalosiyanim halkasına bağı poliokso süstitüte gruplar içeren çinko ftalosiyanimlerin MCF-7 kanserli hücrelerle yapılan çalışmalarından, bu moleküllerin PDT’de kullanılabilme potansiyeline sahip oldukları görülmüştür [Atilla et al., 2007]. Polioksoetilen grupları içeren silisyum ftalosiyanimlerin hem poliokso gruplarının hem de silisyum metalinin getireceği avantajlar düşünülürken

polioksoetilen süstitüe grupları içeren periferel ve nonperiferel silisyum ftalosiyeninler PDT için aday moleküller olacağı düşünölmüştür. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, periferel ve nonperiferel pozisyonda kükürt ve oksijen donör grupları üzerinden etilenoksi zincirleri ile süstitüe edilmiş metalsiz ve farklı metal türevleri içeren ftalosiyenin türevleri sentezlemiş olmasına rağmen bu süstitüe grupları içeren silisyum ftalosiyeninler literatürde mevcut olmadığı görölmüştür. Bu çıkarımlar göz önüne alınarak tez kapsamında PDT için aday moleküller olması beklenen, oksijen veya kükürt hetero atomları üzerinden ftalosiyenin makrohalkasına bağı periferel ve nonperiferel süstitüe silisyum ftalosiyeninler tasarlanarak sentezi amaçlanmıştır. Ayrıca yapılan bu çalışmada, silisyum ftalosiyanine poliokso süstitüe grupların farklı konumlardaki süstitüsüyonu ve farklı hetero atom üzerinden (S veya O) bağlanmasının etkilerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

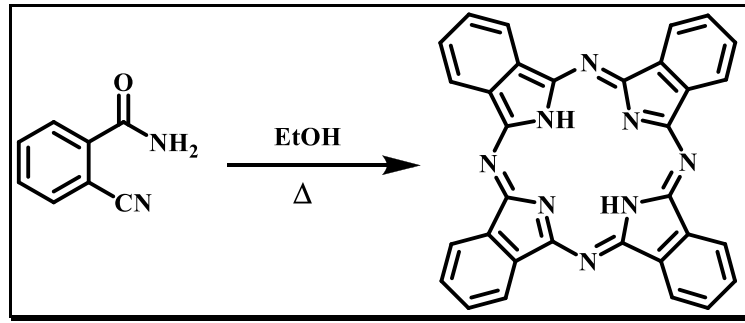
Sentezi amaçlanan yeni silisyum ftalosiyeninler, metalsiz ftalosiyenin türevlerinden farklı baz ve reaksiyon şartlarında denenerek elde edilmiştir. Triklorosilan ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene(1,5,5) (DBU) varlığında metalsiz ftalosiyenin türevlerinden silisyum ftalosiyenin eldesi en uygun yöntem olarak belirlenmiş ve hedeflenen silisyum ftalosiyenin bileşikleri bu yöntem ile sentezlenmiştir. Diğer yöntemlerden silisyum ftalosiyenin ve Si-Si dimer ftalosiyenin karışımı elde edilmiştir. Ayrıca yöntemlerden biri ile metalsiz ftalosiyenin türevinden triklorosilan ve tribütüilamin (TBA) varlığında sadece Si-Si dimer ftalosiyenin elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda literatürde olmayan oksijen ve kükürt donör grupları üzerinden etilenoksi zincirleri ile periferel ve nonperiferel süstitüe silisyum ftalosiyenin türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen silisyum ftalosiyenin türevlerinin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Ftalosiyeninler

İlk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından asetik anhidrit ve ftalimid'den *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilen ftalosiyenin (Şekil 2.1) koyu renkli çözünmeyen bir yapıya sahiptir. Ftalosiyenin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında “nafta (kaya yağı)” ve “siyanin (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından Profesör Reginald P. Linstead tarafından metallsiz, metalli ftalosiyeninler ve türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır. 1934 yılında Linstead ve grubu tarafından demir ftalosiyenin yapısı X-ışınları difraksiyon yöntemi ile aydınlatılmıştır [Allen et al., 2001].



Şekil 2.1: İlk metallsiz ftalosiyenin sentezi.

Ftalosiyeninler 1930'larda laboratuvar sentezi ve karakterizasyonundan bu yana büyük ilgi görmüşlerdir. Sıra dışı optik özellikleri ve termal stabiliteleri ile boya, tıp, optik kayıt, infrared algılama, organik güneş pili ve gaz algılama sektörlerinde uygulama alanı bulmuşlardır [Maree, 2001b].

Ftalosiyeninler, dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalka olup halka boşluğuna metal iyonlarının hemen hepsini koordine edebilecek büyüklükte bir yapıdadır.

Makrosiklik halkadaki  $(4n+2)$  kuralına uyan  $18 \pi$  elektron sistemi morötesi (UV) spektrumda 300–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur.

Ftalosiyeninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır. Ftalosiyeninlerin rengi, süstitüe grup ve metal iyonuna bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Bağlanan

metaller ya da süstitüe gruplar ftalosiyeninler farklı renklere sahip olmasına neden olmaktadır.

Ftalosiyenin molekülünün periferal konumlarına çeşitli süstitüentlerin ve makrohalkanın koordinasyon boşluğuna değışik metallerin koordine edilmesiyle bu moleküllere farklı özellikler kazandırmak mümkündür.

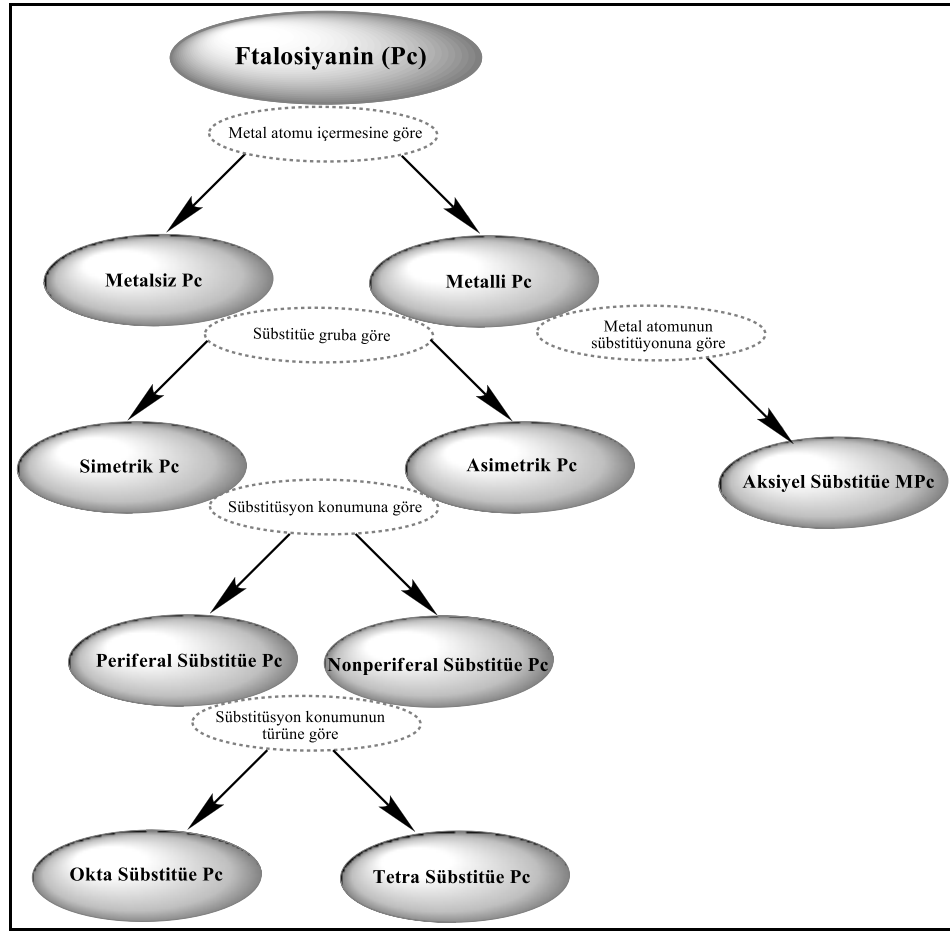
Ftalosiyeninler genel olarak suda çözümezler veya organik solventlerde zayıf çözümler. Ftalosiyeninler çözümlüğü düşük olması istenen bir durum değıildir. Ftalosiyeninler çözümlüğü, iskeletin çevresel ve çevresel olmayan pozisyonlarına hacimli veya uzun zincirli grupların eklenmesiyle arttırılabilir.

Ftalosiyeninler kimyasal ve fotokimyasal olarak kararlı moleküllerdir [Foley et al, 1997].

Ftalosiyenin molekülü dört iminoizoidol çekirdeğinden oluşmuş oldukça gergin bir yapıdır. Metal içeren ftalosiyeninler sentezi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyeninler sentezinde ürün verimi metal içeren ftalosiyeninlere kıyasla daha düşüktür.

## 2.1.1. Ftalosiyenin Sınıflandırılması ve Adlandırılması

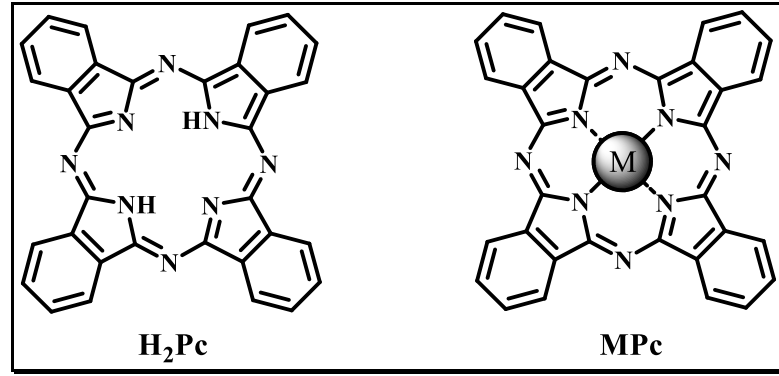
### 2.1.1.1. Ftalosiyenin Sınıflandırılması



Şekil 2.2: Ftalosiyenin sınıflandırılması.

Ftalosiyenin sınıflandırılması genel olarak metal atomu içerip içermemesi, süstitüe grubun çeşitliliği ve süstitüe grubun ftalosiyenin üzerindeki konumu göre yapılmaktadır. Şekil 2.2’de ftalosiyenin sınıflandırılması şematik olarak gösterilmiştir.

Ftalosiyenler metal atomu içerip içermemesine göre sınıflandırıldığında, metal iyonunu koordine eden ftalosiyenler, metalli ftalosiyen (MPc) ve metal iyonunu koordine etmeyen ftalosiyenler, metalsiz ftalosiyen ( $H_2Pc$ ) olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.3).

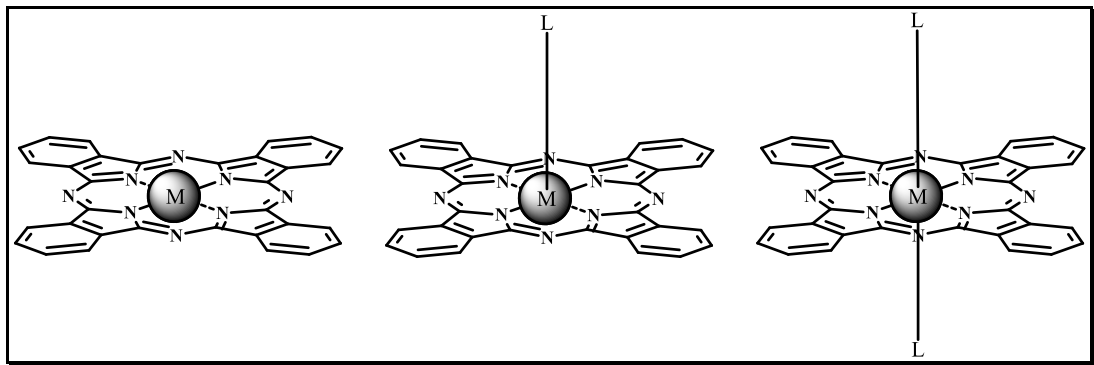


Şekil 2.3: Metalsiz (H<sub>2</sub>Pc) ve metalli (MPc) ftalosiyanimler.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının Pc komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal atomunun (+2) değerliği Pc molekülü tarafından kullanılır geriye kalan bağlar ise süstitüe edilerek aksiyel süstitüe ftalosiyanimler elde edilir. Bu durumda

- (+2) değerlikli metal Pc ile iki bağ yapar, aksiyel bağlanma oluşmaz.
- (+3) değerlikli metale aksiyel konumda bir süstitüe grup (L) bağlanabilir.
- (+4) değerlikli metale ise ftalosiyanimin her iki yüzeyinden birer tane süstitüe grup (L) bağlanabilir (Şekil 2.4).

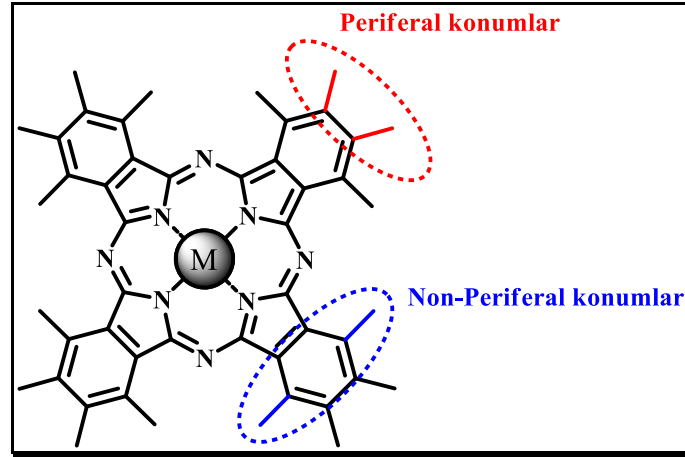
Metallerin aksiyel konumda süstitüe edilmesi metallerin geometrik yapısını da belirlemektedir [Marks and Stojakovic, 1978].



Şekil 2.4: Metalli Pc aksiyel süstitüsyon türleri.

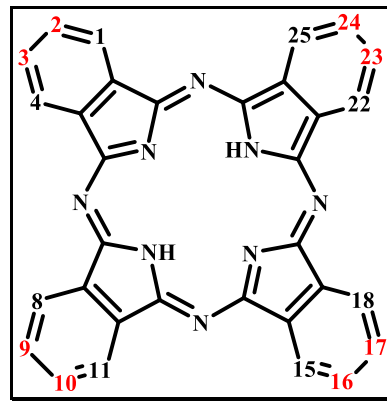
Tek tür iminoizoindolin biriminden oluşan ftalosiyanimler simetrik ftalosiyanimler olarak adlandırılırken iki ya da daha fazla farklı tür iminoizoindolin biriminden oluşan ftalosiyanimler asimetrik ftalosiyanimler olarak adlandırılır.

Ftalosiyanimler, periferal ve nonperiferal konumlar olmak üzere iki farklı tür bağlanma noktasına sahiptirler (Şekil 2.5). Periferal konumların ikisinin de süstitüe edilmesi ile okta süstitüe ftalosiyanim, periferal konumların tekinin süstitüe edilmesi ile tetra süstitüe ftalosiyanimler elde edilir. Aynı adlandırma nonperiferal konumlar içinde geçerlidir. Ftalosiyanimlerde bu konumlarda farklı gruplar süstitüe edilerek yeni ftalosiyanimler türevlendirilir.



Şekil 2.5: Ftalosiyanimin aktif kısımları (periferal ve nonperiferal konumlar).

### 2.1.1.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması



Şekil 2.6: Ftalosiyanimin süstitüentlerinin numarası ve pozisyonları.

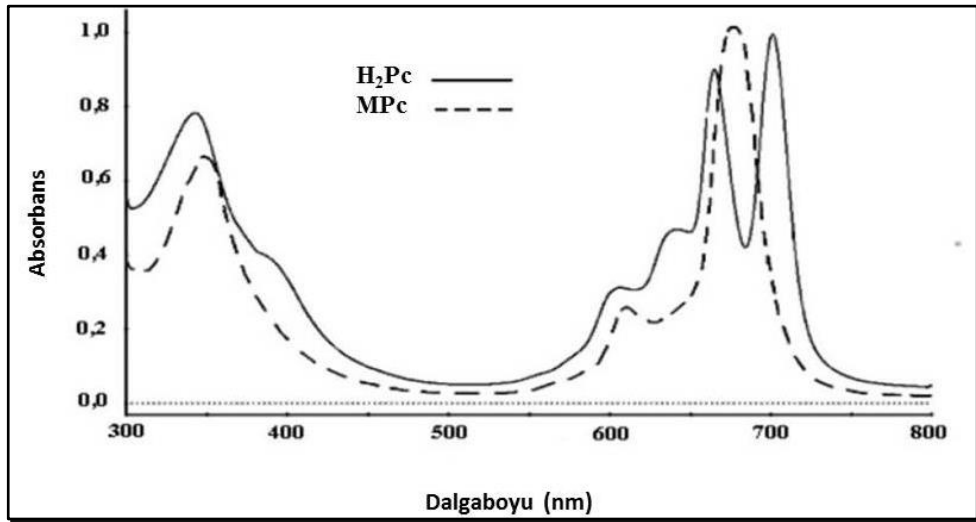
Ftalosiyanimlerin adlandırılmasında 2, 3 pozisyonları periferal, 1, 4 pozisyonları nonperiferal konumları simgelemektedir (Şekil 2.6).

Periferal konumda tetra süstitüe ftalosiyanim 2,9(10),16(17),23(24), okta süstitüe ftalosiyanim 2,3,9,10,16,17,23,24 ile numaralandırılırken nonperiferal

konumda tetra süstitüe ftalosiyenin 1,8(11),15(18),22(25), okta süstitüe ftalosiyenin 1,4,8,11,15,18,22,25 ile numaralandır (Şekil 2.6).

### 2.1.1.3. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyeninler zengin  $\pi$  elektronları sayesinde UV-Vis spektrumunda farklı absorpsiyon bantları verirler. UV-Vis ölçümlerinde Q bantları olarak adlandırılan  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu bant aynı zamanda metalli ve metallsiz ftalosiyeninleri ayırmak için kullanılan çok kuvvetli absorpsiyona sahip karakteristik bir banttır. Metallsiz ftalosiyeninler 600-700 nm aralığında iki eşit bant veririrken, metalli ftalosiyeninler tek bir bant verirler. Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında önemli karakteristik bantlardan birisi de Soret (B bandı) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu bant  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelmektedir (Şekil 2.7).



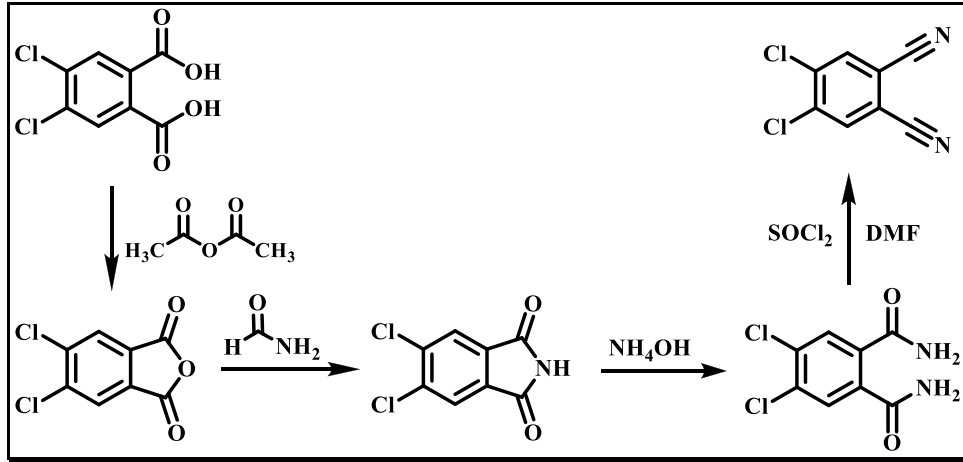
Şekil 2.7: MPc ve H<sub>2</sub>Pc UV-Vis spektrumu.

## 2.1.2. Genel Ftalosiyanın Sentezi

### 2.1.2.1. Sübstitüe Dinitril ve Diiminoizoindolin Sentezi

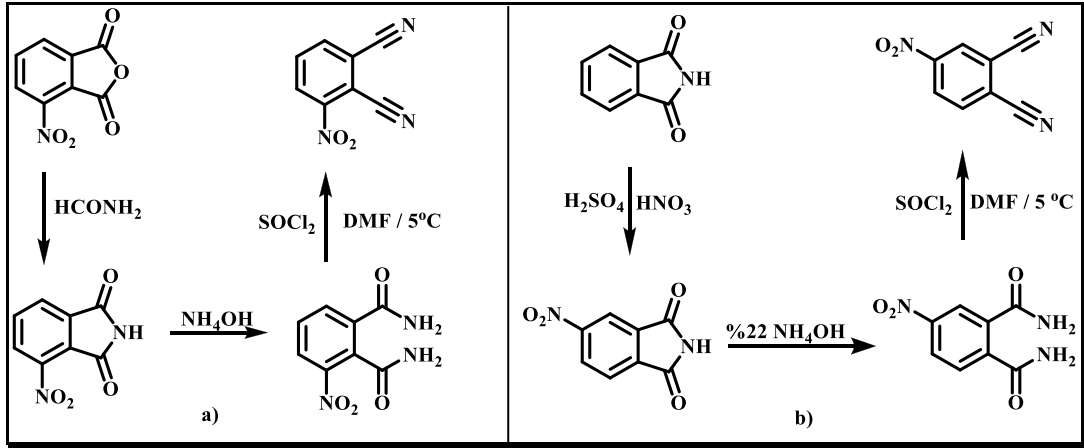
Ftalosiyanın sentezinde en yaygın kullanılan moleküller olan 4,5-dikloroftalonitril, 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril, 4,5-dihidrosiftalonitril'in ve diiminoizoindolinin sentez şemaları aşağıda verilmiştir. 4,5-dikloroftalonitril, 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril ve diiminoizoindolinin kolay sentezlenmeleri ve yüksek verimleri nedeniyle belirli bir yöntemle sahipken, 4,5-dihidrosiftalonitril sentezi için değişen verim ve sentez şartlarında farklı yöntemler bulunmaktadır.

Tez süresince 4,5-dikloroftalonitril, 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril ve 4,5-dihidrosiftalonitril sentezlenmiş olup reaksiyon yöntemleri deneysel kısımda yer almaktadır.



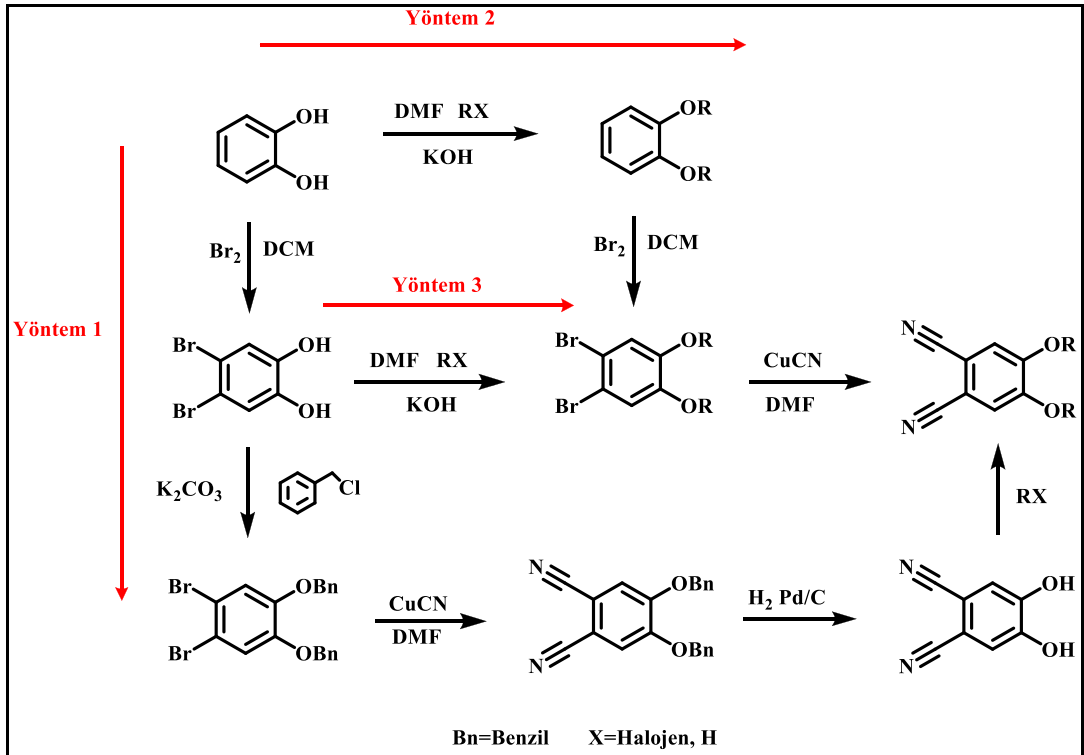
Şekil 2.8: 4,5-Dikloroftalonitril sentez yöntemi.

4,5-Dikloroftalonitril N,N-dimetilformamit (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) gibi çözücülerde K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında sübstitüe edilerek periferik okta ftalosiyanın sentezinin başlangıç moleküllerini oluşturmaktadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.9: a) 3-Nitroftalonitril sentez yöntemi, b) 4-Nitroftalonitril sentez yöntemi.

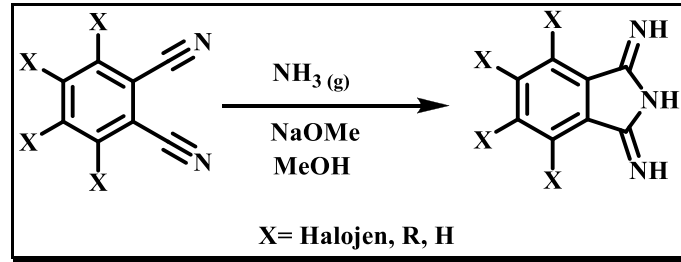
DMF, DMSO gibi çözücülerde K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında süstitüe edilen 3-nitroftalonitril nonperiferal tetra ftalosiyininlerin (Şekil 2.9.a)), 4-nitroftalonitril ise periferal tetra ftalosiyininlerin (Şekil 2.9.b)) başlangıç molekülünü oluşturmaktadır.



Şekil 2.10: 4,5-Dihidroksiftalonitril sentez yöntemi.

Periferal okta ftalosiyinin sentezinin başlangıç moleküllerinden 4,5-Dihidroksiftalonitrilin süstitüsyonu 3 farklı yöntemle gerçekleştirilebilmektedir

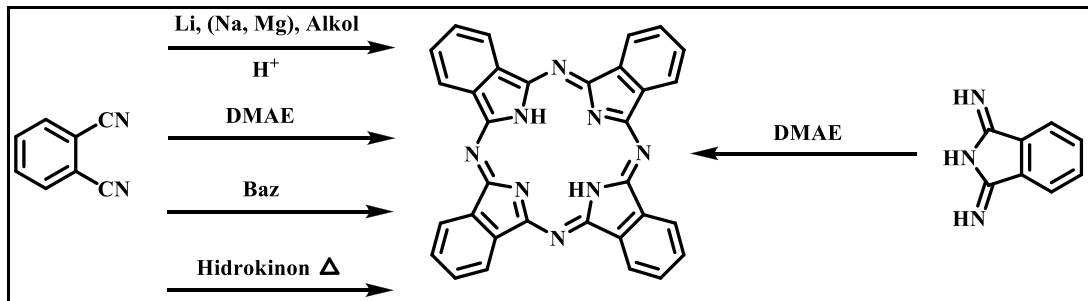
(Şekil 2.10). Yöntem 2 ve 3 genel olarak koruma grubu kullanılmaması ve nitrillemenin süstitüsyondan önce yapılması bakımından çok benzerdir. İki yöntem arasındaki tek fark bromlamanın yapıldığı aşamadır [Carbezon et al., 2000], [Hu et al., 1998]. Yöntem 1 bu tez kapsamında kullanılan sentez metodu olup, sentez aşamaları deneysel kısımda verilmiştir. Hidroksi grupları için koruma grupları kullanılmakta ve molekül nitrilleme aşamasından sonra süstitüe edilmektedir [Hu et al., 1998]. Yöntem 1 diğer yöntemlere göre daha verimli gerçekleşmektedir [Tuncel et al., 2011].



Şekil 2.11: Diiminoizoindolin sentez şeması.

Diiminoizoindolin türevleri, ftalonitril türevlerine göre daha reaktif olduklarından dolayı ftalosiyenin sentezinde başlangıç molekülü olarak tercih edilirler. İstenilen konumlarda süstitüe grup içeren ftalonitril bileşiğinin susuz metanol içinde ve sodyum metoksit varlığındaki reaksiyon karışımından amonyak gazı geçirilerek süstitüe diiminoizoindolin bileşiği elde edilmektedir (Şekil 2.11) [Sasa et al., 1998], [Wöhrle et al., 1993].

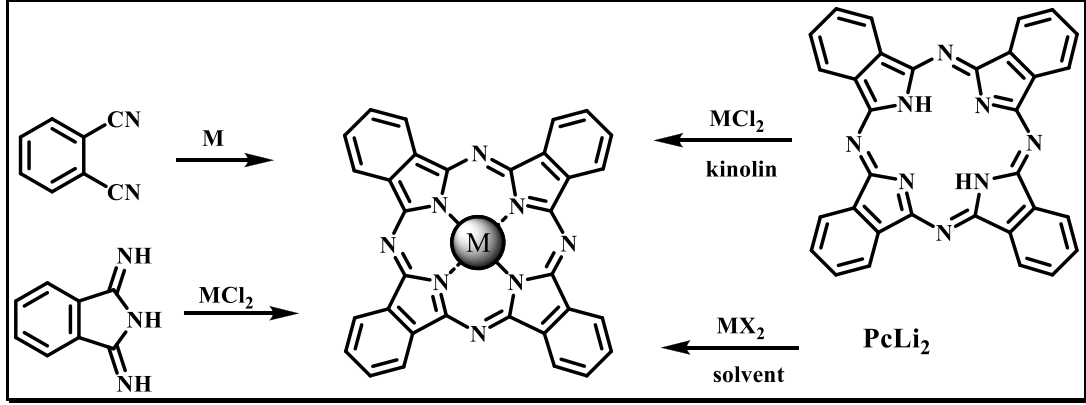
### 2.1.2.2. Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi



Şekil 2.12: Metalsiz Pc sentez yöntemleri.

Süstitüe veya süstitüe olmayan ftalonitril ve diiminoizindolin türevlerinden metallsiz ftalosiyanin elde etme yöntemleri Şekil 2.12’de verilmiştir.

### 2.1.2.3. Metalli Ftalosiyanin Sentezi



Şekil 2.13: Metalli Pc sentez yöntemleri.

Süstitüe veya süstitüe olmayan ftalonitril, diiminoizindolin, metallsiz ftalosiyanin ve Lityum ftalosiyaninden metalli ftalosiyanin elde etme yöntemleri Şekil 2.13’de verilmiştir [Hanack and Lang, 1994].

### 2.1.3. Periferel Süstitüe Ftalosiyaninler

Süstitüe olmayan Pc’ler organik solventlerde bile düşük çözünürlüğe sahiptir. Periferel konumlarda süstitüe edilmiş polyeter gruplar, Pc’nin polar çözücülerde çözünürlüğünü geniş aralığa taşımaktadır. Pc’nin sudaki çözünürlüğü polieter grubunun uzunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır [Foley et al., 1997].

Hanack ve arkadaşları tarafından Pc’lerin çözünürlüğünü artırmak için yapılan çalışmada, Pc’nin periferel konumlarında alkoksi ve alkil gruplarıyla süstitüe edilmiş Pc türevlerinin sentezi ile çözünür Pc’ler elde edilmiştir. Periferel süstitüe gruplar ile çözünürlüğün artırılması aksiyel pozisyonlarda süstitüsyona izin veren metallerde, aksiyel pozisyonları Pc’ye farklı özellikler kazandırmak için kullanıma imkan sağlamaktadır [Hanack et al., 1990], [Pawlowski and Hanack, 1980], [Li and Lieberman, 2001].

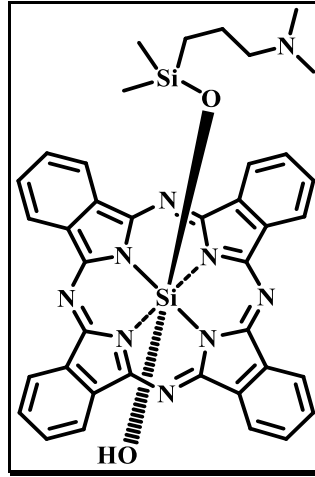
## 2.1.4. Aksiyel Sübstitüe Ftalosiyanınlar

Silisyum ftalosiyanınlar aksiyel sübstitüsyona izin vermektedir. Aksiyel pozisyonlarda makrohalkanın altına ve üstüne sübstitüentlerin ilavesi agregasyonu önlemekte, çözünürlüğü artırmaktadır. Ligantlar daha fazla fonksiyonlandırılabilen ve silisyum ftalosiyanın kimyasal olarak daha kararlı olmaktadır [Bergkamp et al., 2011].

Sübstitüe olmayan SiPc'nin çözünürlüğü çok düşüktür. Kenny'nin grubu SiPc(OH)<sub>2</sub> deki aksiyel -OH gruplarını trialkilsilan grupları ile değiştirerek iyi çözünür siloksi SiPc'leri sentezlemişlerdir [Lowery et al., 1965], [Li and Lieberman, 2001].

## 2.2. Silisyum Ftalosiyanınlar

Ftalosiyanınların silisyum kompleksleri alışılmışın dışında spektral özellikleri, artan çözünürlükleri ve aksiyel sübstitüsyon ile farklı özellikler kazandırma olanağı sağladığından büyük ilgi uyandırmaktadır [Ranta et al., 2009].



Şekil 2.14: Pc4<sup>®</sup>.

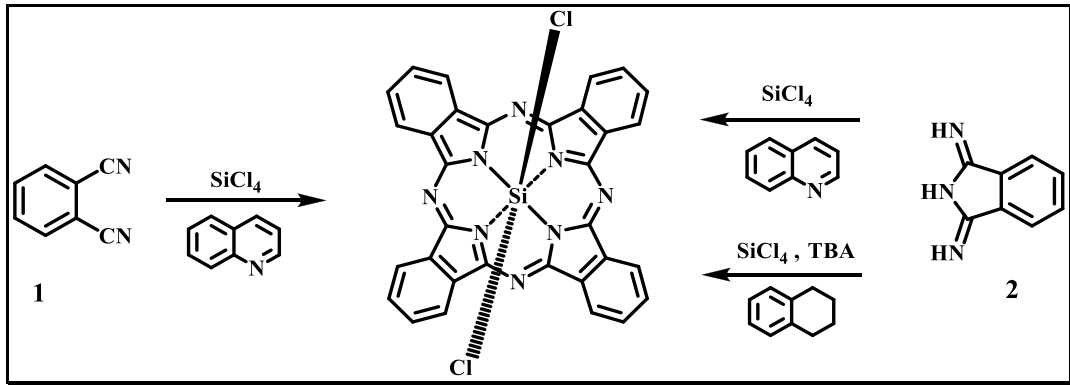
Aksiyel silieter sübstitüsyonu Pc4<sup>®</sup>'e çözünürlük kazandırmakta ve agregasyonu önlemektedir. Ayrıca yapının izomerinin olmaması uygulama yönünden yapıya önem kazandırmaktadır. Aksiyel silieter sübstitüe ftalosiyanın (Pc4<sup>®</sup>)'den ilk

kez raporlandığı 1993 yılından bu yana PDT'ye yönelik yapılan klinik çalışmalarda umut verici sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 2.14) [Allen et al., 2001].

### 2.2.1. Silisyum Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

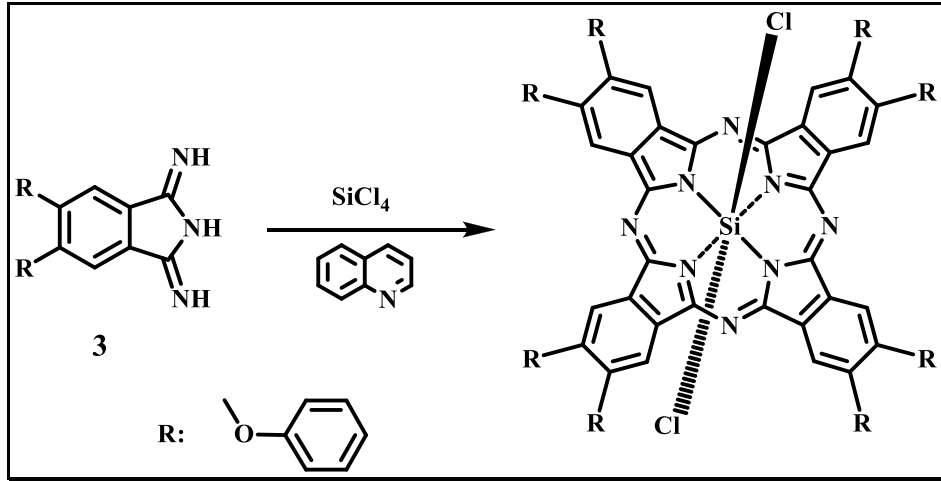
Silisyum ftalosiyanınlar genel olarak dinitril, diiminoizindolin, anhidrit ve metalsiz ftalosiyanınlardan farklı yöntemler ile sentezlenebilmektedir.

Silisyum ftalosiyanın reaksiyonlarında aksiyel pozisyonların türünü genellikle kullanılan silisyum tuzu belirlemekle birlikte reaksiyon sonrasında aksiyel pozisyonların değişimi için alternatif yöntemlerde kullanılmaktadır. Silisyum ftalosiyanınların aksiyel pozisyonlarının türü, aksiyel süstitüe edilmek istenen grup ve reaksiyon şartlarına göre belirlenmektedir.



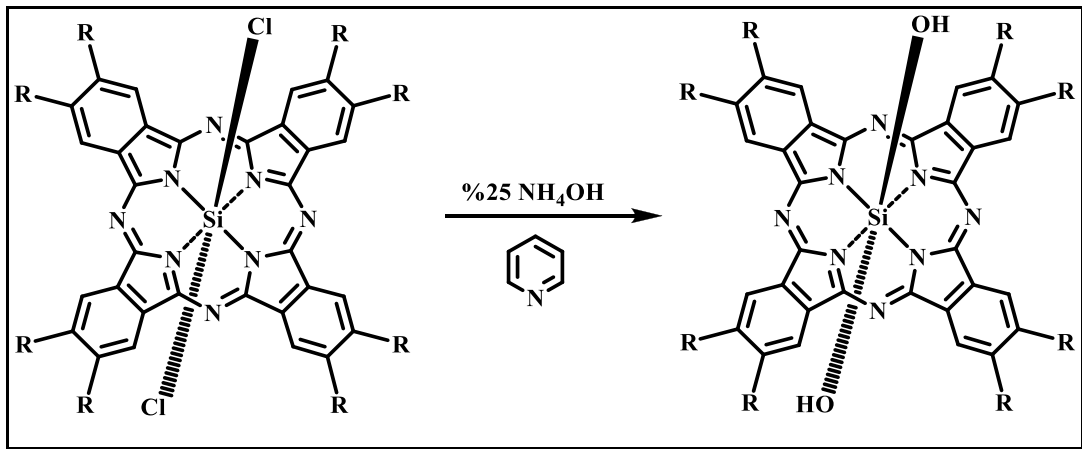
Şekil 2.15: Süstitüe olmayan dikloro SiPc sentezi.

İlk süstitüe olmayan dikloro silisyum ftalosiyanın süstitüe olmayan ftalonitril (1)'in SiCl<sub>4</sub> veya Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ile susuz kinolin içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması ile sentezlenmiştir [Joyner et al., 1960]. Daha sonra SiPc'ler aynı yöntemle başlangıç maddesi olarak diiminoizindolin (2) kullanılarak elde edilmiştir [Lowery et al., 1964]. Ayrıca süstitüe olmayan dikloro silisyum ftalosiyanın süstitüe olmayan diiminoizindolinin (2) ve SiCl<sub>4</sub>'ün susuz tetralin içerisinde argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılması ile de elde edilebilmektedir (Şekil 2.15) [Davison and Wynne, 1978].



Şekil 2.16: Süstitüe dikloro SiPc sentezi.

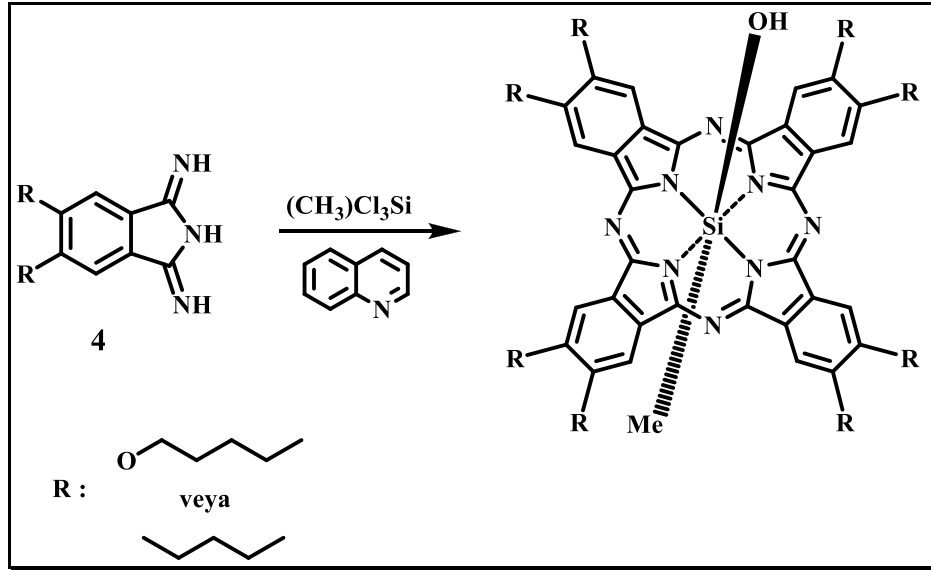
Süstitüe olmayan dikloro SiPc'ler ile aynı yöntem kullanılarak süstitüe dikloro SiPc'ler de elde edilebilmektedir. Farklı süstitüe diiminoizoidolin ve  $\text{SiCl}_4$  susuz kinolin içerisinde argon atmosferi altında geri soğutucu altında karıştırılarak periferel süstitüe  $\text{Si}(\text{Cl}_2)\text{Pc}$  elde edilmiştir (Şekil 2.16) [Maree et al., 2001a].



Şekil 2.17: SiPc aksiyel Cl – OH süstitüsyonu.

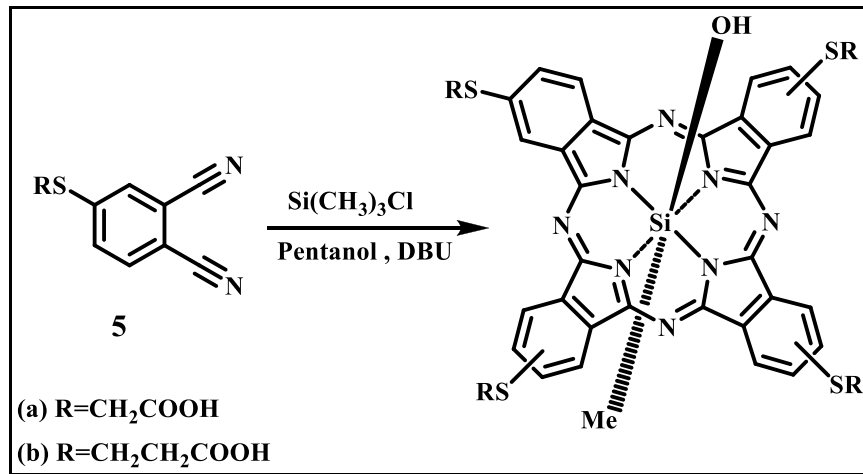
Dikloro SiPc'nin 1'e 1 oranında piridin ve %25  $\text{NH}_4\text{OH}$ 'de hidrolizi ile dihidroksi SiPc elde edilebilmektedir (Şekil 2.17) [Wöhrle et al., 1993], [Maree et al., 2001a].

Süstitüe olmayan dikloro silisyum ftalosiyanın aksiyel süstitüsyonunda kuvvetli bazlar ve yüksek sıcaklık kullanılabilirken, dihidroksi silisyum ftalosiyanın aksiyel süstitüsyonu için daha ılıman reaksiyon şartları (düşük sıcaklık, zayıf bazlar) gerekmektedir.



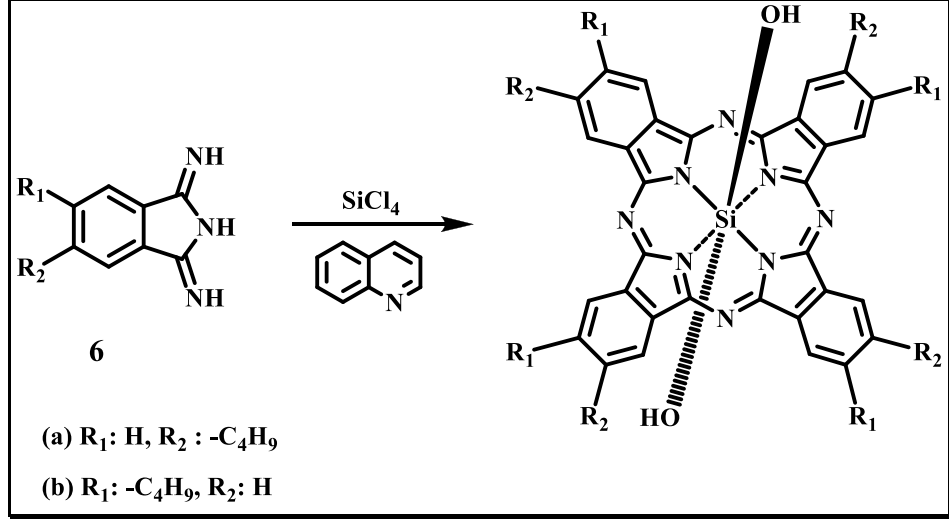
Şekil 2.18: Diiminoisoindolinden aksiyel OH ve Me süstitüe SiPc sentezi.

Süstitüe diiminoisoindolinin susuz kinolin içerisinde metiltriklorosilan ile gerçekleşen reaksiyonu sonucunda elde edilen karışıma  $\text{CH}_3\text{CN}$  eklenmesi ile aksiyel konumlarda Cl ve metil grubu bağlanmış silisyum ftalosiyeninler elde edilmiştir (Şekil 2.18). Moleküller ışığa karşı hassas olduklarından reaksiyonların karanlıkta yapılmasına dikkat edilmiştir. Elde edilen ürünün DCM'daki çözeltisine su eklenmesi ile aksiyel Cl atomu OH'a dönüştürülmüştür [Hannack et al., 1990], [Pawlowski and Hanack, 1980], [Esposito et al., 1966], [Li and Lieberman, 2001].



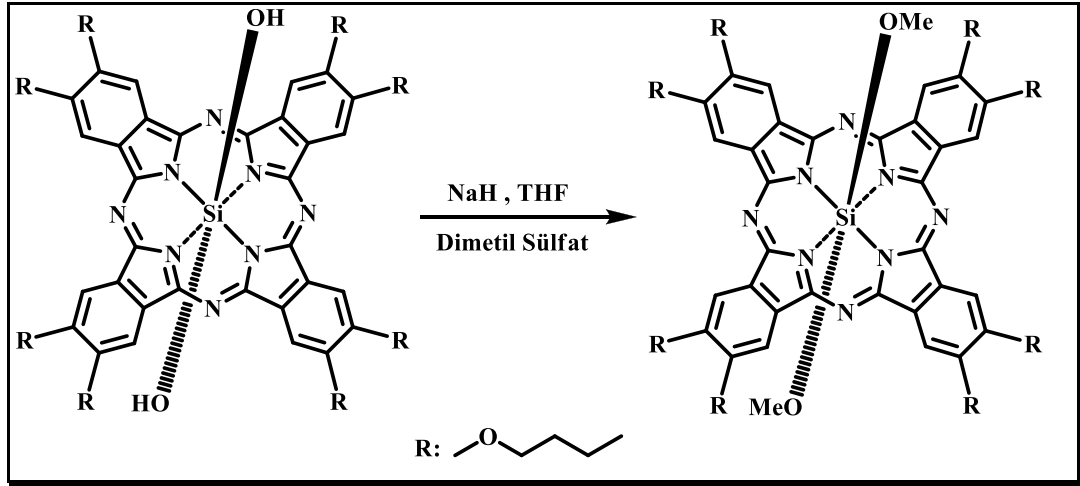
Şekil 2.19: Dinitril türevlerinden aksiyel OH ve metil süstitüe SiPc'lerin sentezi.

Süstitüe dinitril, klorotrimetil silan ve DBU'nun pentanol varlığında reaksiyonu sonunda tetra süstitüe silisyum ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil 2.19) [Moeno et al., 2011].



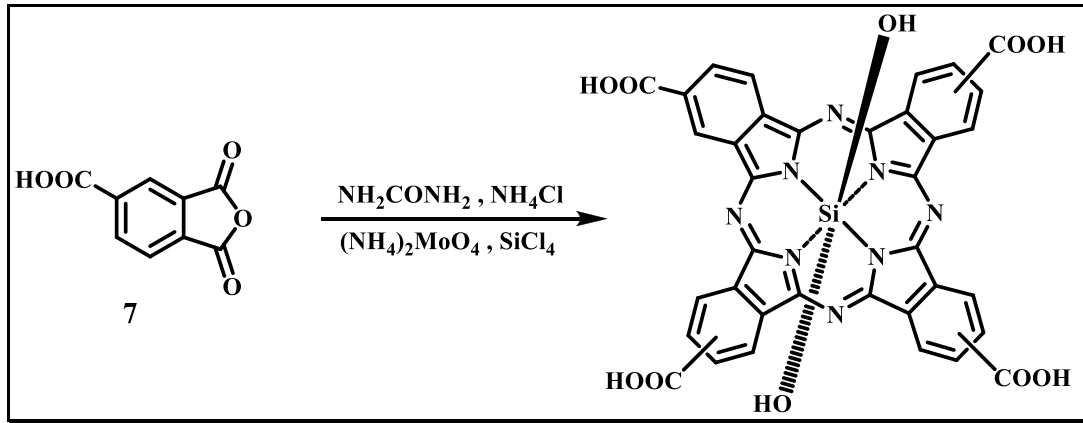
Şekil 2.20: Diiminoisoindolin türevinden dihidroksi SiPc sentezi.

Periferal okta veya tetra süstitüe diiminoisoindolin ve  $\text{SiCl}_4$ 'ün kinolin varlığında azot gazı atmosferindeki reaksiyonu sonucunda Cl ve OH aksiyel ligantlara sahip silisyum monomer ve dimerlerin reaksiyon karışımı elde edilmiştir [Lowery et al., 1965]. Aksiyel Cl veya OH atomlarına sahip monomer ve dimer silisyum ftalosiyanınlerden oluşan reaksiyon karışımı anyon değıştirici reçine içeren DCM'da çözüldükten sonra 2 saat geri soğutucu altında karıştırılarak Cl aksiyel ligantlar tümüyle hidroksi ligantlara dönüştürülmüştür (Şekil 2.20) [Sauer and Wegner, 1988], [Kobayashi et al., 2002].



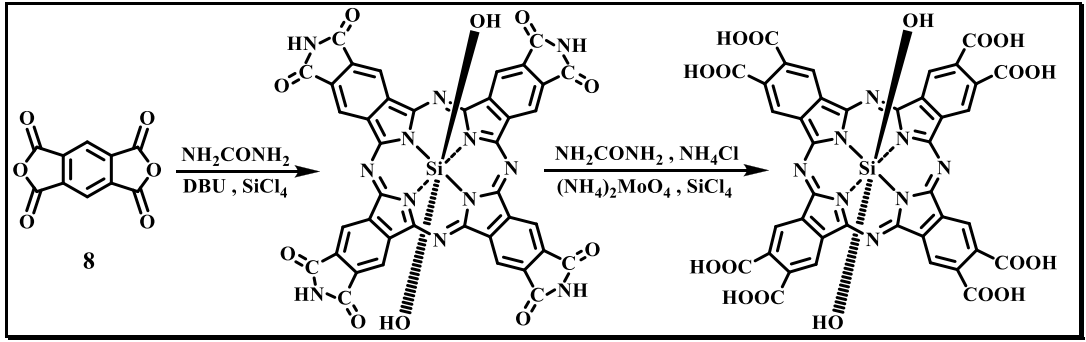
Şekil 2.21: Aksiyel -OMe süstitüe SiPc sentezi.

Süstitüe dihidroksi SiPc, NaH ve DMSO'nun susuz THF içerisinde iki gün oda sıcaklığında karıştırılması ile aksiyel -OMe süstitüe SiPc'ler elde edilmiştir (Şekil 2.21) [Kobayashi et al., 2002].



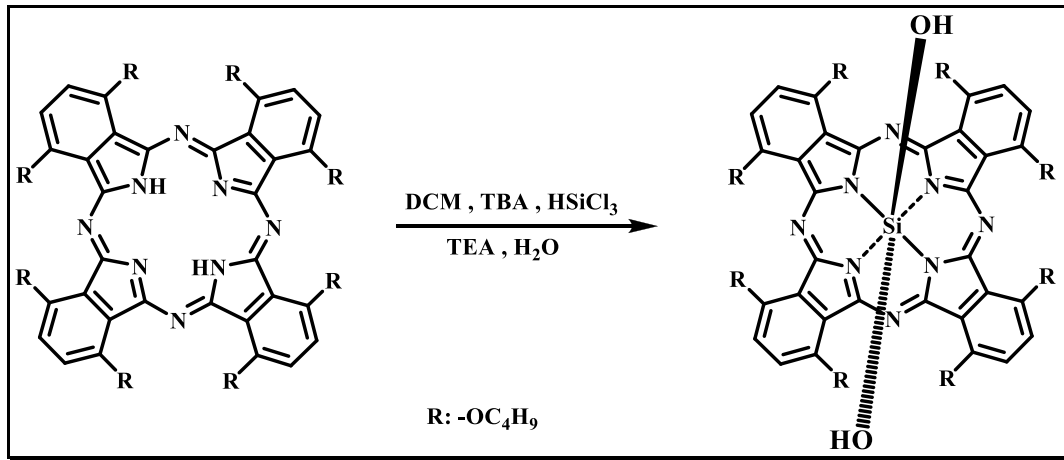
Şekil 2.22: Trimellitik asit anhidritten aksiyel -OH süstitüe SiPc sentezi.

Trimellitik asit anhidrit (7), üre, amonyum klorür, amonyum molibdat ve  $\text{SiCl}_4$ 'ün geri soğutucu altında kaynatılması sonunda elde edilen tetraamid kompleksinin NaCl ile doyurulmuş HCl çözeltisi ile kaynatılarak, sıcak NaOH çözeltisinde çözülmüş ve süzölmüştür. Sodyum tuzu çözeltisine HCl ilavesiyle aksiyel dihidroksi tetrakarbonil SiPc kompleksi katı halde elde edilmiştir (Şekil 2.22) [Idowu and Nyokong, 2009].



Şekil 2.23: Piromelitik dianhidrid aksiyel -OH süstitüe SiPc sentezi.

Piromelitik dianhidrid (8), üre, DBU ve  $\text{SiCl}_4$  geri soğutucu altında karıştırılarak elde edilen reaksiyon karışımı su, aseton ve 6N HCl ile yıkandıktan sonra hidroliz edilmiştir. Ürün, KOH ve su karışımı 480 dakika  $100^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldıktan sonra süzölmüş ve elde edilen katılar HCl ile pH=2 oluncaya kadar asitlendirilmiş ve aksiyel dihidroksi oktakarbonil SiPc kompleksi katı halde elde edilmiştir (Şekil 2.23) [Sakamoto and Ohm, 1997].

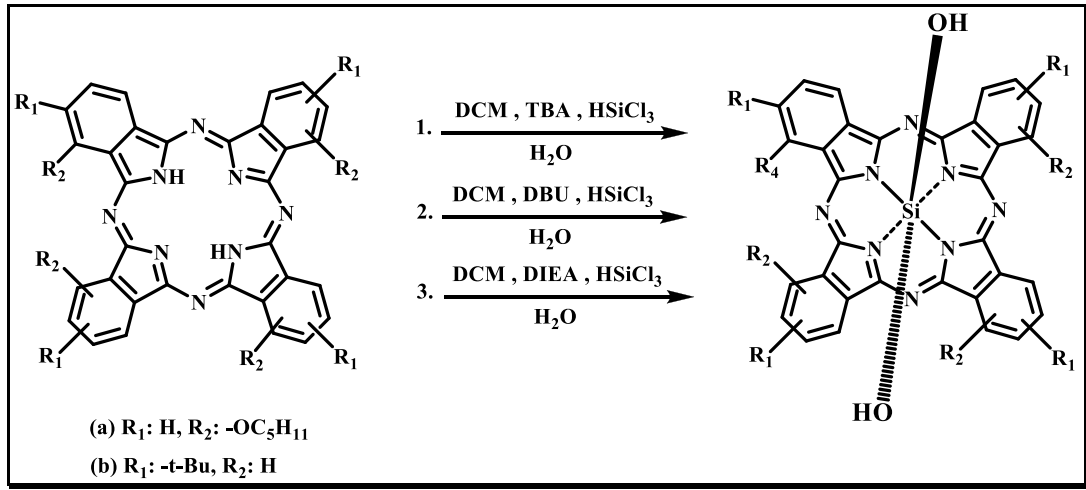


Şekil 2.24: Metalsiz Pc'den nonperiferal okta süstitüe dihidroksi SiPc sentezi.

DCM'da çözülmüş nonperiferal oktabütoksi ftalosiyanınin üzerine TBA ve  $\text{HSiCl}_3$  ilave edilerek oda sıcaklığında argon atmosferinde 3 gün, TEA ve su ilavesi sonunda 3 saat, 12M HCl ilavesi sonunda 1 saat daha karıştırması ile dihidroksi nonperiferal oktabütoksiftalosiyanınin elde edilmiştir (Şekil 2.24) [Bergkamp et al., 2011].

Ranta ve arkadaşları 2009 yılındaki çalışmalarında değişen süstitüe grup ve reaksiyon şartlarıyla seçici olarak silisyum dimer veya monomer ftalosiyanıninler

sentezlenmiştir. Değişen reaksiyon süresi, baz ve metoda bağlı olarak oluşan ürün monomer, dimer veya monomer dimer karışımı olabilmektedir.



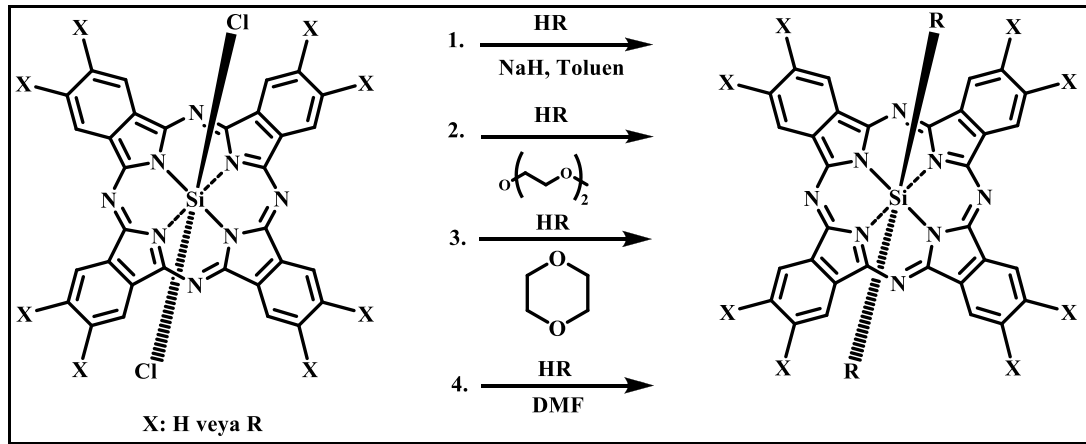
Şekil 2.25: Metalsiz Pc'den periferel ve nonperiferel tetra süstitüe dihidroksi SiPc sentezi.

Susuz DCM'da çözülmüş metalsiz tetra ftalosiyanine iki farklı yöntemle baz eklemesi yapılmıştır. Metot 1'de tüm baz HSiCl<sub>3</sub> ekleden önce eklenmekte, Metot 2'de ise bazın çok küçük miktarı HSiCl<sub>3</sub> ekleme öncesi bazın geri kalanında HSiCl<sub>3</sub> ilavesinden sonra eklenmektedir. Metoda uygun olarak baz ve HSiCl<sub>3</sub> eklendikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında argon atmosferinde Tablo 2.1'de belirtilen sürede karıştırılmış ve bu süreler sonunda reaksiyon karışımı suya dökülerek ve gaz çıkışı gözlenmiştir ve aksiyel -OH süstitüe SiPc ve/veya Si-Si dimer ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil 2.25) [Ranta et al., 2009].

Farklı tetra süstitüe metalsiz ftalosiyanınlar, 3 farklı baz, 2 farklı metot ve değişen süre ile farklı oranlarda silisyum ftalosiyanın monomer, dimer veya karışımlarının oluşumu oranları karşılaştırıldığında reaksiyon şartlarının ve süstitüe grubun istenilen ürünün elde edilmesindeki rolü açıkça görülmektedir.

Tablo 2.1: SiPc sentezinde yöntem, baz, metot ve süreye göre elde edilen monomer ve dimer oranları.

| Pc  | Yöntem | Baz  | Metot | Süre    | Monomer | Dimer |
|-----|--------|------|-------|---------|---------|-------|
| (a) | 2      | TBA  | 1     | 23 sa   | -       | %3    |
|     | 2      | TBA  | 2     | 3 sa    | %14     | -     |
|     | 2      | TBA  | 2     | 17 sa   | %12     | %3    |
|     | 3      | DBU  | 1     | 80 dak  | %29     | -     |
|     | 3      | DBU  | 2     | 65 dak  | %4      | %12   |
|     | 3      | DBU  | 2     | 20 sa   | %25     | %28   |
|     | 4      | DIEA | 1     | 22,5 sa | %6      | %9    |
|     | 4      | DIEA | 2     | 3 sa    | %21     | -     |
| (b) | 2      | TBA  | 1     | 20 sa   | -       | %50   |
|     | 3      | DBU  | 1     | 16 sa   | % ?     | % ?   |
|     | 3      | DBU  | 2     | 1 sa    | %17     | % ?   |
|     | 4      | DIEA | 2     | 3 sa    | %21     | -     |

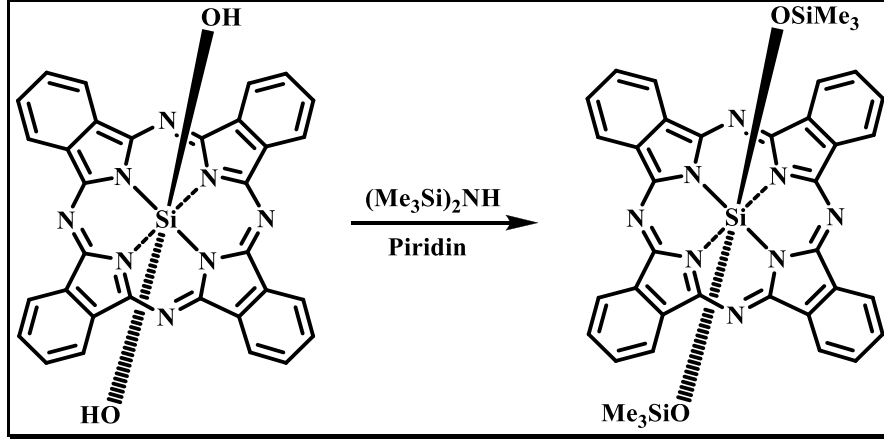


Şekil 2.26: Dikloro SiPc'den farklı aksiyel süstitüe SiPc sentezi.

Periferal süstitüe veya süstitüe olmayan dikloro SiPc'den farklı aksiyel süstitüe SiPc'ler, süstitüe grup ve NaH'ün toluen içerisinde geri soğutucu altında karıştırılması ile sentezlenmiştir (Şekil 2.26) [Maree et al., 2001a], [Huang et al., 2004], [Lo et al., 2003], [Hofman et al., 2007].

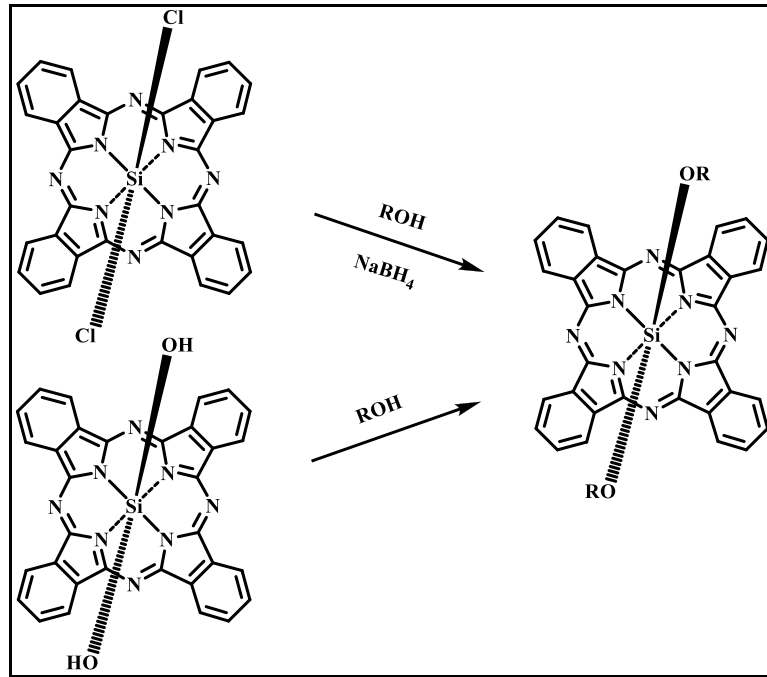
Süstitüe olmayan dikloro SiPc ile aksiyel süstitüe edilmek istenen grubun 2-metoksietil eter [Barker et al., 2006], [Farren et al., 2002a], [Farren et al., 2002b],

1,4-dioksan [Barker et al., 2006] veya DMF [Wöhrle et al., 1999] içerisinde yüksek sıcaklıkta geri soğutucu altında karıştırılması ile farklı aksiyel süstitüe SiPc'ler sentezlenmiştir. 2 ve 3. yöntemde genellikle benzenli gruplar tercih edilirken, 4. yöntemde poliokso grup tercih edilmiştir (Şekil 2.26).



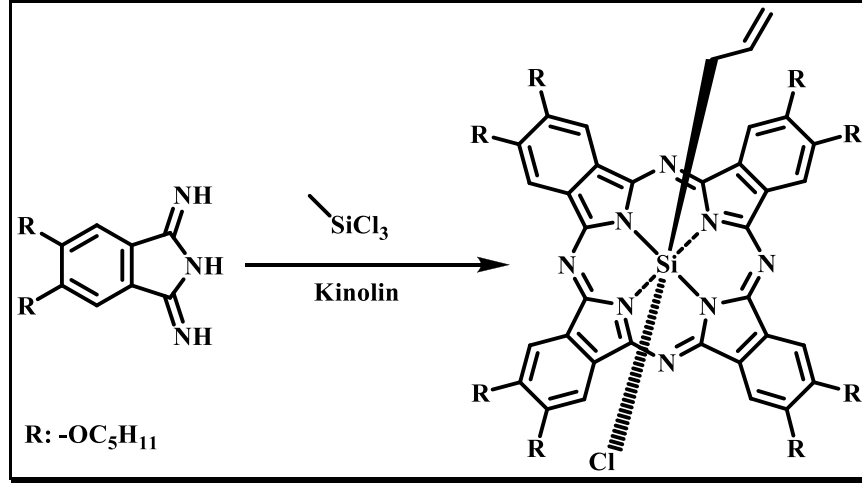
Şekil 2.27: Dihidroksi SiPc'den aksiyel süstitüe SiPc sentezi.

Dihidroksi silisyum ftalosiyanın ve  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ 'in susuz piridin içerisinde geri soğutucu altında karıştırılması ile aksiyel  $-\text{SiOMe}_3$  süstitüe SiPc sentezlenmiştir (Şekil 2.27) [Myakov et al., 2008].



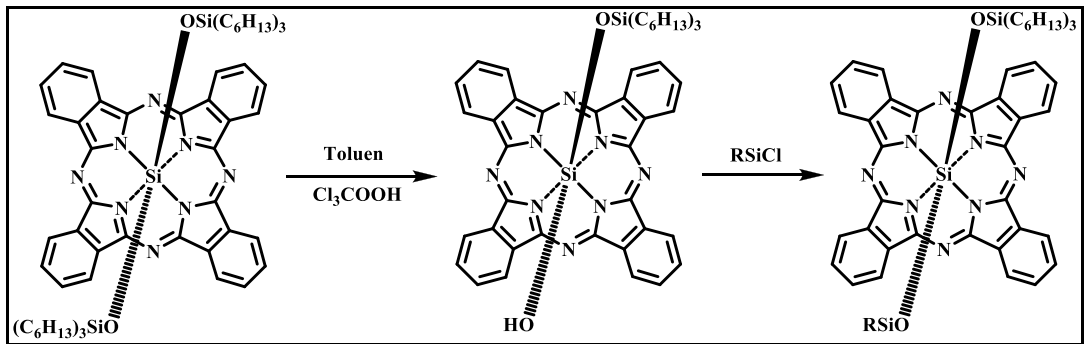
Şekil 2.28: Süstitüe olmayan dikloro ve dihidroksi Pc'lerin alkol ile aksiyel süstitüsüyonu.

Süstitüe olmayan dihidroksi SiPc ve dikloro SiPc'lerin alkol ile geri soğutucu altında reaksiyonu ile ekstra çözücüye ihtiyaç kalmadan aksiyel süstitüe ftalosiyeninler elde edilebilmektedir. Süstitüe olmayan dikloro SiPc dihidroksi SiPc'den farklı olarak  $\text{NaBH}_4$  varlığında süstitüe edilebilirken, uzun zincirli alkollerde tetrahydronaftaleni çözücü olarak kullanmak gerekmektedir (Şekil 2.28) [Krueger and Kenney, 1963].



Şekil 2.29: Mono süstitüe SiPc sentezi.

Aksiyel monosüstitüe SiPc'ler kinolin içerisinde alkil ve aril süstitüe triklorosilanlarla verdikleri reaksiyonlarla elde edilebilmektedir. Elde edilen yapılar katı halde kararlı olmalarına karşı çözücü içerisinde Si-C bağından dolayı ışığa karşı duyarlı oldukları görülmüştür (Şekil 2.29) [Li and Liberman, 1998].



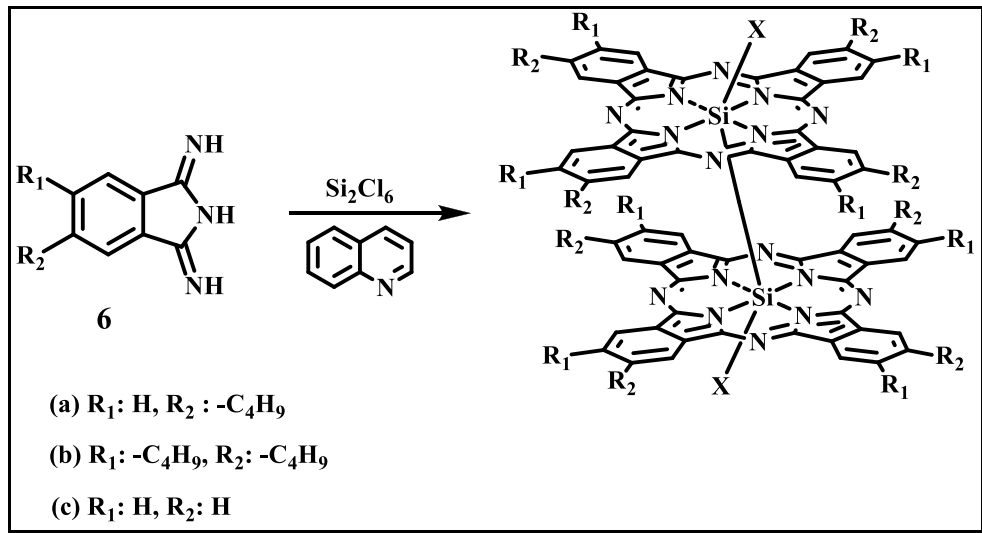
Şekil 2.30: Aksiyel farklı süstitüe SiPc sentezi.

Aksiyel disüstitüe SiPc'nin ve trikloroasetik asit'in toluen içerisinde geri soğutucu altında karıştırılması ile monosüstitüe SiPc ve sonrasında elde edilen

monosübstitüe SiPc'nin TBA ve RSiCl ile oda sıcaklığında karıştırılması sonucunda aksiyel konumda iki farklı sübstitüe grup içeren silisyum ftalosiyanimler elde edilmiştir (Şekil 2.30) [Sounik et al., 1994].

Silisyum ftalosiyanimlerin sentezi sırasında sübstitüe grup, baz veya reaksiyon koşullarına bağlı olarak Si-Si dimer ftalosiyanim, silisyum tetrabenzotriazakorol (SiTBC) veya Si-O-Si dimer ftalosiyanim elde edilebileceğinden bu moleküllerin yapı, özellik, sentez ve karakterizasyonları hakkında bilgi sahibi olma gereği doğmuştur.

### 2.2.2. Si-Si Dimer Ftalosiyanimler



Şekil 2.31: Si-Si dimer ftalosiyanim sentezi.

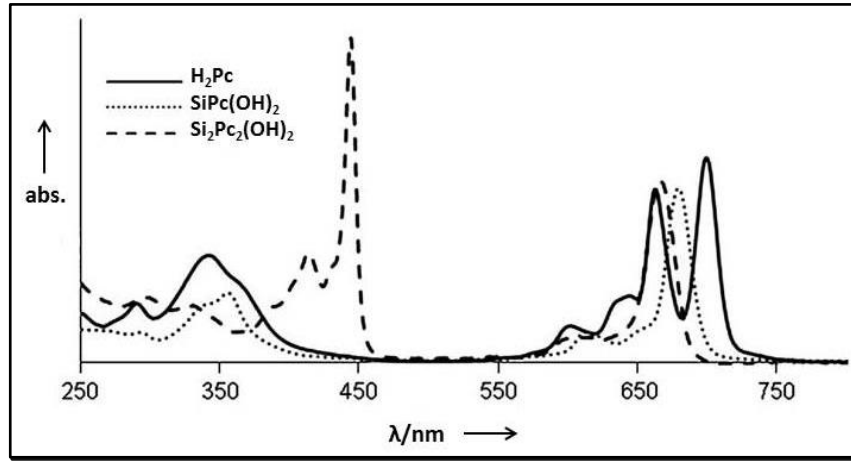
Diiminoisoindolinin,  $Si_2Cl_6$  ve kinolin varlığında 180-190°C'de azot gazı atmosferinde reaksiyonu sonunda, aksiyel iki Cl atomuna sahip Si-Si dimer ftalosiyanimler elde edilmektedir (Şekil 2.31) [Kobayashi et al., 2002]. Bu reaksiyon karışımının kaynatılması sonrasında Si-Si bağı kırılarak monomerler de sentezlenebilmektedir. Aynı reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda azot gazı atmosferinde yapılmaması sonucunda ise ortamdaki  $O_2$  ve  $H_2O$  Si-Si bağı kırarak Si-O-Si bağı oluşturmaktadır [Kleinwachter and Hanack, 1997], [Pol et al., 1990], [Naumann et al., 1969], [Zon et al., 1969].

Dimer ftalosiyanimler seçici olarak TBA bazının reaksiyon ortamına tek seferde eklenmesi ile elde edilebilmektedir. Dimer oluşumu yavaş olmakla birlikte monomerlerin kondensasyonu ile de gerçekleşebilmektedir [Ranta et al., 2009].

Silisyum monomer ve dimer ftalosiyenin karışımlarının oluştuğu reaksiyon sonrasında GPC kullanılarak monomer ve dimerler birbirinden ayrılabilir. GPC’de gerçekleşen ayırmda dimerler, monomer ve ardından da SiTBC bantları sırasıyla gözlenmektedir [Kobayashi et al., 2002].

Dimerizasyon, Soret bantların pozisyonunu büyük ölçüde etkilemektedir. Gözlenen kırmızıya kayma süstitüenten ve süstitüent pozisyonlarından bağımsız olarak Si-Si dimer ftalosiyeninler için karakteristik bir özelliktir [Ranta et al., 2009].

Şekil 2.32’de metallsiz ftalosiyenin ( $H_2Pc$ ), dihidroksi silisyum ftalosiyenin  $SiPc(OH)_2$ , Si-Si dimer ftalosiyenin  $Si_2Pc_2(OH)_2$ ’in UV-Vis spektrumları verilmiştir.  $Si_2Pc_2(OH)_2$  450 nm civarındaki karakteristik bandı ile metallsiz Pc ve  $SiPc$ ’den kolaylıkla ayırt edilebilmektedir.

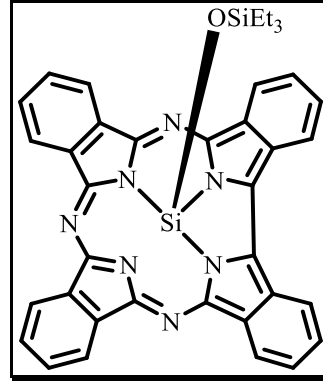


Şekil 2.32:  $H_2Pc$ ,  $SiPc(OH)_2$ ,  $Si_2Pc_2(OH)_2$  UV-Vis spektrumları.

Si-Si bandının zayıf olması nedeniyle bu bağ kolaylıkla oksitlenip Si-O-Si’ye dönüşebilmektedir. Si-Si bağının zayıflığı nedeni ile  $Si_2Pc_2$  dimerlerin moleküler iyon pikinin tespiti de kolay değildir [Ranta et al., 2009], [Kobayashi et al., 2002].

### 2.2.3. Silisyum Tetrabenzotriazakoroller

Tetrabenzotriazakorol (TBC), Pc halkasının bir meso-azot atomunun ayrılarak yerine alfa-C-C-alfa-C (pirol) bağı oluşturması şeklinde açıklanabilir. [Kobayashi et al., 2004]. TBC yapısı ilk defa 1986'da önerilmiş [Fujiki et al., 1986], 2002 yılında X-ray ile yapısı doğrulanmıştır [Kobayashi et al., 2002].



Şekil 2.33: Aksiyel süstitüe silisyum tetrabenzotriazakorol.

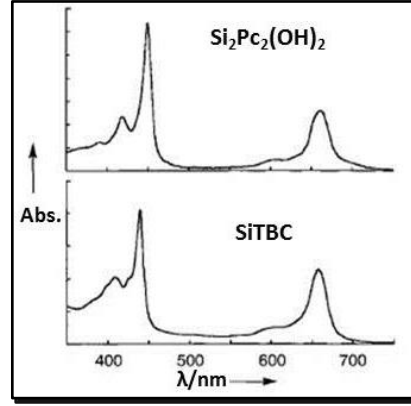
Süstitüe olmayan Si-Si dimer ftalosiyanın ve trietilsilil kloridinin susuz piridin içerisinde 50°C'de reaksiyonu sonucunda aksiyel süstitüe silisyum TBC (Şekil 2.33) sentezlenmiştir [Kobayashi et al., 2002].

Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen SiPc reaksiyonlarında TBC oluşabilir [Ranta et al., 2009].

Diiminoisindolinin Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ile kinolin içerisinde reaksiyonunda Si-Si dimer ftalosiyanınin oluşum potansiyelinin incelenmek istendiği çalışmada yan ürün olarak SiTBC elde edilmiştir. Reaksiyon oranları değiştirilerek yapılan çalışmalarda, 1'e 1 oranında gerçekleşen reaksiyonda %35 verimle sadece SiTBC elde edildiği saptanmıştır. Reaksiyon ortamındaki fazla Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ftalosiyanın yan ürünleri ile reaksiyona girerek SiTBC türevlerini oluşturduğu gözlenmektedir [Li et al., 1997].

Genelde yapısal olarak farklı bileşiklerden farklı absorpsiyon spektrumları elde edilir. Yaygın olmamakla birlikte yapısal olarak farklı iki bileşikte çok benzer elektronik absorpsiyon spektrumları gözlenebilir. SiTBC, Si-Si dimer ftalosiyanınlerden büyüklük ve elektrokimyasal olarak farklı olmasına rağmen Si-Si dimer ftalosiyanın ile benzer elektronik absorpsiyon spektrumu göstermektedir ve

dolayısı ile bu iki bileşiğin ayrımı UV-Vis spektroskopisi ile yapılamamaktadır (Şekil 2.34) [Kobayashi et al., 2002].

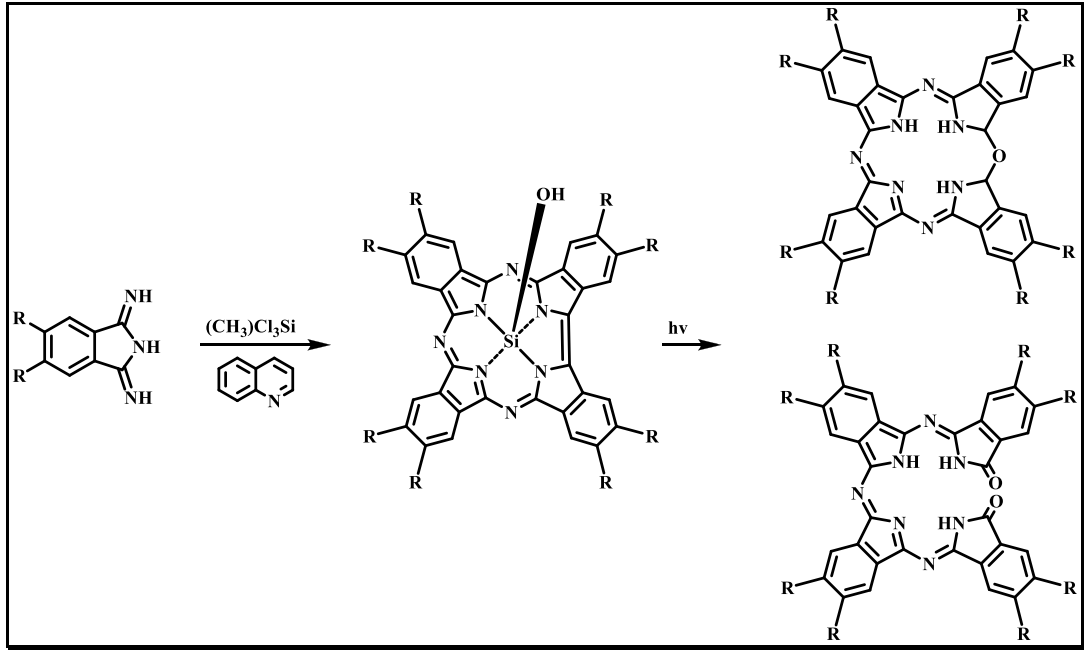


Şekil 2.34:  $\text{Si}_2\text{Pc}_2(\text{OH})_2$  ve SiTBC UV-Vis spektrumları.

SiPc'de nitrojen atomunun olmama durumu konjuge sistemin düzlemselliğini ve boyutunu azaltmakta, B bandının şekil ve pozisyonunu değiştirmekte ve Q bandının ekstiksiyon katsayısını düşürmektedir. Floresans quantum veriminde azalma gözlenirken, triplet quantum verimi ve floresans verimi önemli derecede artmaktadır. TBC triplet özellikleri ve singlet oksijen kuantum verimi düşünülerek potofiziksel ve potokimyasal özellikler bakımından potosensitizer olarak PDT için iyi bir olduğu görülmektedir [Zhang and Rong, 2011].

PcSiCl<sub>2</sub>'nin benzil alkol ve anisol varlığında NaBH<sub>4</sub> ile indirgenmesi sonucunda TBCSiOH elde edilmiş fakat saflaştırılamamıştır. Saflaştırılamamasının nedeni metal atomu çapı ve TBC'nin iç çapındaki uygunsuzluk olduğu düşünülmüştür.

Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> iyi bir deoksijen ajanıdır ve suya karşı hassastır. Diiminoisindolinin Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ile reaksiyonunda oluşan Si-Si dimer ftalosiyanın Si-Si bağı kırılarak Si-Si bağına oksijen bağlanmaktadır. Sonuç olarak reaksiyon sonucunda SiPc ve/veya Si-O-Si ( $\mu$ -oxo) dimer ftalosiyanın oluşmakta ve Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>'nin fazlası SiTBC'leri oluşturmaktadır [Li et al., 1997].

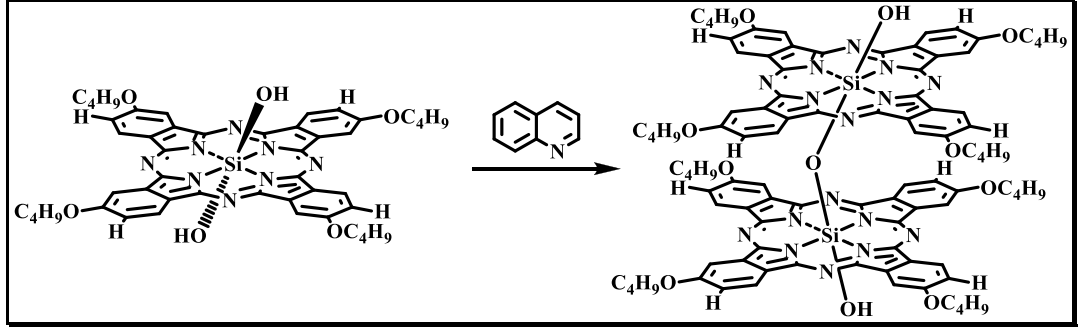


Şekil 2.35: SiTBC'nin sentez ve  $\text{CHCl}_3$ 'te ki bozunumu.

TBC'nin katı hali ılıman koşullarda kararlı olmasına karşın açık havada çözülmüş halleri ışığa karşı duyarlıdır. Örneğin  $\text{CHCl}_3$ 'de ışık altında bir süre sonra yeşilden kırmızıya renk değiştirmektedir. Elde edilen bu karışımda ki moleküller karakterize edilmiştir (Şekil 2.35) [Li et al., 1997].

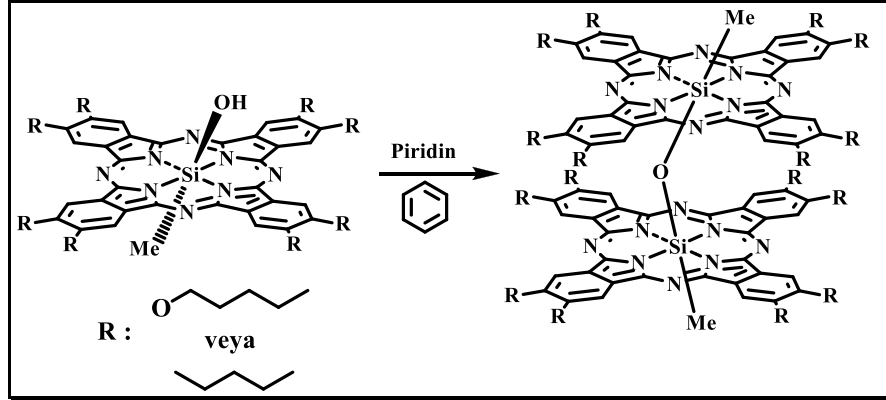
Farklı merkez atomları içeren TBC komplekslerinin kararlılık sıralaması  $\text{TBCGeOH} \gg \text{TBCSiOH} > \text{TBCAl} > \text{TBCGa}$  şeklinde belirlenmiştir [Fujiki et al., 1986].  $\text{CHCl}_3$ 'de açık havada ışığa maruz bırakılma yoluyla TBC komplekslerinde merkez atomun kararlılıklarındaki rolü araştırılmış ve Soret ve Q bantlarındaki şiddet azalması baz alınarak önceki çalışmanın tersine  $\text{PTBCSiOH}$ 'ın  $\text{PTBCGeOH}$ 'dan aynı koşullarda daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Yapılan karşılaştırmanın uyumsuzluğu süstitüe gruptan da kaynaklanabilmektedir. TBC, Pc'den daha küçük çaplı merkez metal atomu tercih etmektedir. Silisyumun çapı Germanyumdan daha küçüktür ve daha kararlı TBC kompleksleri oluşturmaktadır.  $\text{PcSiCl}_2$   $\text{NaBH}_4$  ile  $\text{TBCSiOH}$  saf olarak elde edilememesine karşın  $\text{PTBCSiOH}$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  ile saf olarak elde edilmiştir. Bu da indirgeme ajanının Pc'den TBC eldesinde de etkili olduğunu göstermektedir [Li et al., 1997].

## 2.2.4. Si-O-Si Dimer Ftalosiyaninler



Şekil 2.36: Dihidroksi SiPc'den Si-O-Si dimer ftalosiyanin sentezi.

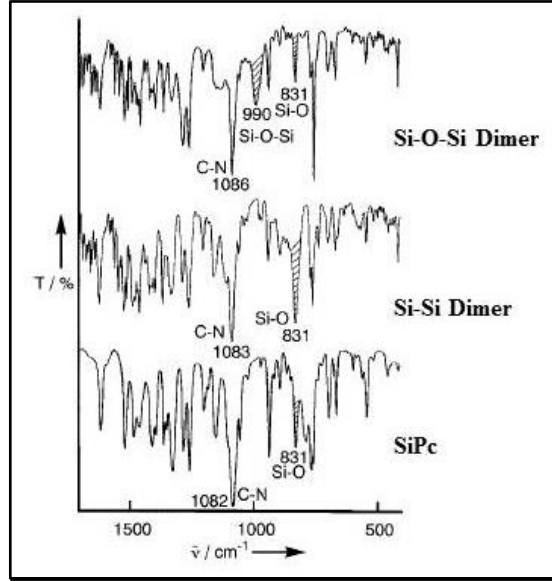
SiPc monomerinin kinolin içerisinde 80°C'de azot gazı atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılmış. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon ortamına metanol ve su eklenmesi sonucunda Si-O-Si dimer ftalosiyaninler elde edilmiştir (Şekil 2.36) [Kobayashi et al., 2002], [Ciliberto et al., 1984].



Şekil 2.37: Aksiyel metil süstitüe Si-O-Si dimer ftalosiyanin sentezi.

Benzende çözünen SiPc(Me)(OH) karışımına birkaç damla piridin damlatılarak 150°C'de yapılan reaksiyon sonucunda aksiyel metil süstitüe Si-O-Si dimer ftalosiyaninler elde edilmiştir (Şekil 2.37). Aksiyel metil ligantlar kararlı olduklarından dimer oluşumunu istemsiz trimer ve oligomer oluşumunu engelleyerek seçici hale getirmektedir. Aksiyel metil grupları monomerler ile aynı şekilde OH gruplarına dönüştürülerek bis(hidroksi)dimerler elde edilebilmektedir (Şekil 2.17). Ayrıca aksiyel metil gruplu SiPc dötero sulu benzen varlığında civa lambası ile 350nm'de 30 dakika ışımaya maruz bırakılarak bis(hidroksi)dimerler, argon

atmosferinde merkaptoetanol varlığında ise bis(merkaptoetoksi) SiPc'ler elde edilebilmektedir [Li and Lieberman, 2001].



Şekil 2.38: Si-O-Si dimer Pc, Si-Si dimer Pc ve SiPc IR spektrumu.

Si-Si bağının zayıf olması nedeniyle bu bağ kolaylıkla oksitlenip Si-O-Si'ye dönüşebileceğinden daha önce bahsetmiştik. Oluşan Si-O-Si bağı IR spektrumunda  $990\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş pik ile kolaylıkla belirlenebilmektedir (Şekil 2.38) [Kobayashi et al., 2002]. IR spektrumundan Si-O-Si dimer ftalosiyanın oluşumunun Si-Si dimer ftalosiyanın ve SiPc'den ayrımı gözlenebilirken, Si-Si dimer ve SiPc farklı bir pik oluşumu olmadığından ayırım gözlenememektedir.

### 2.3. Fotodinamik Terapi (PDT)

Son yıllarda oldukça etkili alternatif bir kanser tedavi yöntemi olarak kullanılan Fotodinamik Terapinin (PDT) ana ilkesi ışığa duyarlı bir maddenin (PS) uygun dalga boyundaki görünür ışığa maruz bırakılmasıyla oluşan serbest radikaller ve singlet oksijenin ( $^1\text{O}_2$ ) yağ, protein ve nükleik asitler gibi birçok biyolojik moleküle etkileşip kanser hücrelerini tahrip etmesidir. Terapide kullanılan ışığa duyarlı maddenin fizikokimyasal nitelikleri, PDT'nin etkinliğinde belirleyici rol oynamaktadır. İdeal bir PS, tek başına hücrede toksik etki göstermezken ışıklandırıldığında hücreye toksik etki yapmalıdır. Bu özelliklerin yanı sıra kimyasal

anlamda saf olmalı, seçici olarak neoplastik dokuda lokalize olmalı, yakın IR’de kuvvetli absorpsiyon yapmalı ve agregasyona uğramamalıdır. Benzersiz foto fiziksel özelliklerinden dolayı ftalosiyanın-tipi makro halkaların biyomedikal uygulamaları yoğun bir araştırma konusu olmuştur. İkinci nesil ışığa duyarlı maddelerinden biri olan ftalosiyanın türevlerinin PDT’de kullanımları yoğun olarak araştırılmaktadır [Bonnett R., 2000].

Fotosensitizerlerin agregasyonu excited durumunu etkilediğinden fotosensitizer aktivitesini düşürmektedir [Aoudia et al., 1997]. Suda çözünür Pc agregasyonu olmasına rağmen suda çözündüğünden dolayı kan dolaşımına uygulanabildiğinden avantajlıdır [Moreno et al., 2010].

Merkezinde dolu d-orbitalleri bulunan MPc kompleksleri fotosensitizasyon için gerekli olan yüksek triplet verimi ve uzun triplet ömrüne sahiptir [Idowu and Nyakong, 2009].

Vücut sıvısına direkt olarak verilebildiği için suda çözünebilir Pc bileşiklerinin sentezlenmesi PDT açısından çok önemlidir. Fotosensitizerlere suda çözünebilirlik özelliği ftalosiyanınların periferik ve nonperiferik konumlarına karboksilik asit, polioksietilen zincirleri, sülfü grupları ve kuaterner amin tuzları gibi çeşitli substituentler takılarak kazandırılır. Silisyum ftalosiyanınların aksiyel substitüsyonu çözünürlüğü artırır ve moleküller arası etkileşimleri azaltır. Bu özellikler ile çözünürlüğü artan ve agregasyona uğramayan Silisyum ftalosiyanınları fotodinamik terapi için PS olarak aday moleküllerdir [Jiang et al., 2006], [Zhao et al., 2011], [Miller et al., 2007], [Cosut et al., 2010].

## 3. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 3.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Kenney ve arkadaşları tarafından geliştirilen PDT’de ilaç olarak kullanılan ve ticari ismi Pc4<sup>®</sup> olan SiPc ikinci nesil ışığa duyarlı maddelerin en iyi temsilcilerindedir [Miller et al., 2007], [Oleinick et al., 1993]. Dennis K.P.Ng ve arkadaşları tarafından sentezlenen asimetrik bisamino silikon(IV) ftalosiyanınin BAM-SiPc Photofrin’den daha iyi singlet oksijen kuantum verimine ve daha yüksek absorpsiyona sahip olduğu, in vitro çalışmalarıyla mitokondride apoptoza neden olduğu gözlenmiştir [Leung et al., 2008], [Lo et al., 2004], [Lee et al, 2005], [Lai et al, 2006], [Lo et al., 2007]. Amino türevleriyle süstitüe edilmiş silikon (IV) ftalosiyanınler düşük pH aralığında floresans ve singlet oksijen oluşumunu arttırdığı ve böylece PDT için pH kontrollü ve tümör seçici PS olarak kullanılabilceği gözlenmiştir [Jiang et al., 2010a], [Jiang et al., 2010b]. Literatürdeki çalışmalar değerlendirildiğinde silisyum ftalosiyanınlerin, PDT için aday moleküller olduğu görülmektedir. Ancak literatürde genellikle aksiyel süstitüe silisyum ftalosiyanınler sentezlenmiş olup periferal ve nonperiferal süstitüe silisyum ftalosiyanınler ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışması kapsamında literatürdeki bu eksiklik giderilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmada, PDT’de ışığa duyarlı madde olarak kullanılabilcek, suda çözünürlüğü sağlayacak ve ftalosiyanın molekülünü kanser hücreleri için hedefli hale getireceği düşünülen ftalosiyanın halkasına periferal ve nonperiferal pozisyonda kükürt ve oksijen donör gruplarıyla süstitüe edilen etilenoksi zincirleri içeren yeni Si(IV) ftalosiyanın türevleri sentezlenmiş ve bu yeni ftalosiyanın türevlerinin yapı aydınlatılması yapılmıştır. Ayrıca PDT için ışığa duyarlı madde olarak kullanılabilme potansiyelleri ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Farklı konumlarda ve iki farklı donör grup üzerinden süstitüe edilen etilenoksi zincirleri ile elde edilen Si(OH)Pc’ler, kıyaslamaya olanak sağlamıştır. Ayrıca literatürde yer alan çalışmalardan elde edilen sonuçlar, elde edeceğimiz sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenmiş yeni Si(IV) ftalosiyanınler ile literatüre PDT’de kullanabilme potansiyeli olabilecek, yeni orijinal moleküller

kazandırılmıştır. Ülkemizde ve dünyada kanser tedavileri için harcanan bütçe ve kanser hastalığından hayatını kaybeden binlerce insan ya da geleneksel tedavilerin kanserli hastalarda meydana getirdiği yan etkiler göz önüne alındığında bu tez kapsamında yapılan çalışmanın insanlık adına faydalı bir çalışma olduğu düşünülmektedir.

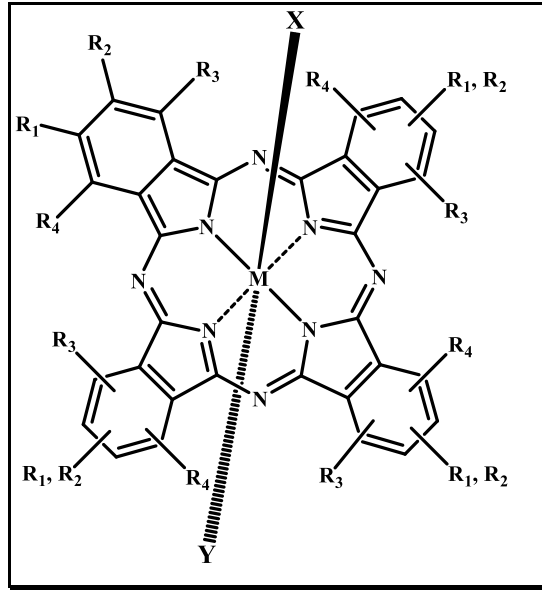
Periferal ve nonperiferal süstitüe grupların kazandırdığı çözünürlük ile aksiyel konumların farklı uygulamalar için kullanılabilecek olması gelecekte ki çalışmalara ışık tutacaktır.

### **3.2. Tez Çalışmasında Yararlanılan Kaynaklar**

Tez çalışması süresince farklı metaller ile periferal ve nonperiferal konumlarda poliokso süstitüe ftalosiyanimler, periferal ve nonperiferal konumlarda farklı süstitüe gruplar içeren silisyum ftalosiyanimler için yapılan çalışmalar incelenmiştir.

Tez çalışması sırasında yararlanılan kaynaklar genel olarak poliokso süstitüe ftalosiyanimler ve silisyum ftalosiyanimler olarak iki başlık altında toplanmıştır. Ayrıca poliokso süstitüe ftalosiyanimler, S-donör ve O-donör grubu üzerinden bağlanmasına göre iki alt başlık altında incelenmiştir.

İncelenen çalışmalarda sentezlenen moleküllerin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , X ve Y süstitüe grup pozisyonları Şekil 3.1’de gösterilmiş ve her bir çalışma için  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , X ve Y süstitüe grupları ve metal atomu ilgili çalışma için hazırlanan ürün tablosunda verilmiştir.



Şekil 3.1: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, X ve Y gruplarının ftalosiyanın üzerindeki pozisyonları.

### 3.2.1. Poliokso Süstitüe Ftalosiyanınlar

#### 3.2.1.1. S-Donör Poliokso Süstitüe Ftalosiyanınlar

Tablo 3.1: Dabak ve arkadaşları ürün tablosu.

| R <sub>1</sub>                                                    | R <sub>2</sub>                                                    | R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> | M  |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----|
| S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                               | 2H |
| S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                               | Ni |
| S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                                                                 | H                               | 2H |
| S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                                                                 | H                               | Ni |

2000 yılında Dabak ve çalışma arkadaşları tarafından poliokso süstitüe gruplar içeren tera ve okta periferel metalsiz ve nikel ftalosiyanın bileşiklerini sentezlenmiş ve bu bileşikler <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, kütle spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen ftalosiyanınların sıvı kristal özellikleri incelemiştir. Sentezlenen tetra süstitüe

ftalosiyaninler sıvı kristal olmalarına karşın erime veya faz geçişlerinde herhangi bir pik gözlenmemiştir [Dabak et al., 2000].

Tablo 3.2: Atilla ve arkadaşları ürün tablosu.

| <b>R<sub>1</sub></b>                                              | <b>R<sub>2</sub></b>                                              | <b>R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub></b> | <b>M</b> |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------|
| S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                                   | Zn       |
| S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                                                                 | H                                   | Zn       |

2007 yılında Atilla ve çalışma arkadaşları tarafından poliokso süstitüe gruplar içeren tetra ve okta periferel çinko ftalosiyaninleri sentezlenmiş ve bu bileşikler <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, kütle spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen ftalosiyaninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenerek fotodinamik terapide kullanılabilme potansiyeline sahip oldukları hücre deneyleri ile gösterilmiştir [Atilla et al., 2007].

Tablo 3.3: Yanık ve arkadaşları ürün tablosu.

| <b>R<sub>1</sub></b>                                              | <b>R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub></b> | <b>R<sub>3</sub></b>                                              | <b>M</b>   |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------|
| S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                                   | H                                                                 | Al, Ga, In |
| H                                                                 | H                                   | S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | Al, Ga, In |

2009 yılında Yanık ve çalışma arkadaşları tarafından poliokso süstitüe gruplar içeren tetra periferel ve nanperiferel aliminyum, galyum ve indiyum ftalosiyaninleri sentezlenmiş ve bu bileşikler <sup>1</sup>H NMR, kütle spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen ftalosiyaninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini incelenmiştir [Yanık et al., 2009].

Tablo 3.4: Şahin ürün tablosu.

| $R_1$                | $R_2$  | $R_3, R_4$ | M  |
|----------------------|--------|------------|----|
| $S(CH_2CH_2O)_3CH_3$ | $CH_3$ | H          | 2H |
| $S(CH_2CH_2O)_3CH_3$ | $CH_3$ | H          | Ni |

2005 yılında Şahin tarafından poliokso süstitüe gruplar içeren tetra periferel metalsiz ve Nikel ftalosiyeninleri sentezlenmiş ve bu bileşikler  $^1H$  NMR, kütle spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri incelemiştir [Şahin, 2005].

### 3.2.1.2. O-Donör Poliokso Süstitüe Ftalosiyeninler

Tablo 3.5: Foley ve arkadaşları ürün tablosu.

| $R_1$                | $R_2$                | $R_3, R_4$ | M          |
|----------------------|----------------------|------------|------------|
| $O(CH_2CH_2O)_3CH_3$ | $O(CH_2CH_2O)_3CH_3$ | H          | 2H         |
| $O(CH_2CH_2O)_3CH_3$ | $O(CH_2CH_2O)_3CH_3$ | H          | Ni, Pb, Zn |

1997 yılında Foley ve çalışma arkadaşları tarafından poliokso süstitüe gruplar içeren okta metalsiz, çinko, kurşun ve nikel ftalosiyeninleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyeninlerin fotofiziksel özellikleri ve singlet oksijen kuantum verimleri incelenmiştir. Singlet oksijen kuantum verimleri ve triplet kuantum verimlerine dayanarak polieter süstitüe çinko ve kurşun ftalosiyeninlerin fotoaktivitelerinin yüksek olduğu saptanmıştır [Foley et al., 1997].

Tablo 3.6: Kobayashi ve arkadaşları ürün tablosu.

| <b>R<sub>1</sub></b>                                              | <b>R<sub>2</sub></b>                                              | <b>R<sub>3</sub></b>                                              | <b>R<sub>4</sub></b> | <b>M</b> |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------|----------|
| O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                                                                 | H                    | 2H       |
| O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                                                                 | H                    | Zn       |
| H                                                                 | H                                                                 | O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                    | 2H       |
| H                                                                 | H                                                                 | O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                    | Zn       |

1999 yılında Kobayashi ve çalışma arkadaşları tarafından poliokso süstitüe gruplar içeren okta ve tetra nonperiferal metallsiz ve çinko ftalosiyanimleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanimlerin elektronik absorpsiyon ve floresans spektroskopisi ile su, dioksan ve dioksan/su karışımında agregasyon ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler sonucunda su ve dioksan/su karışımında agrege oldukları gözlenmiştir [Kobayashi et al., 1999].

Tablo 3.7: McKeown ve arkadaşları ürün tablosu.

| <b>R<sub>1</sub></b>                                              | <b>R<sub>2</sub></b> | <b>R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub></b> | <b>M</b> |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------|
| O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                    | H                                   | 2H       |

1994 yılında McKeown ve çalışma arkadaşları tarafından poliokso süstitüe gruplar içeren tetra metallsiz ftalosiyanim sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanim termotropik ve liyotropik mezomorfik davranışları incelenmiş ve termik kararlı mezofaz özellik gösterdiği gözlenmiştir [McKeown et al., 1994].

### 3.2.2. Silisyum Ftalosiyanimler

Tablo 3.7: Ranta ve arkadaşları ürün tablosu.

| <b>R<sub>1</sub></b>          | <b>R<sub>2</sub></b> | <b>R<sub>3, R<sub>4</sub></sub></b> | <b>M</b> | <b>X</b> | <b>Y</b> |
|-------------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------|----------|----------|
| H                             | H                    | OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>     | 2H       | OH       | OH       |
| H                             | H                    | OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>     | Si       | OH       | OH       |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                    | H                                   | 2H       | OH       | OH       |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                    | H                                   | Si       | OH       | OH       |

2009 yılında Ranta ve çalışma arkadaşları tarafından *t*-bütil ve pentoksi süstitüe gruplar içeren tetra metallsiz ftalosiyanimler, silisyum ftalosiyanimler ve Si-Si dimer ftalosiyanimler sentezlenmiş. Sentezlenen ftalosiyanimler ve dimer ftalosiyanimler 3 farklı baz (TBA, DBU, DIEA), 2 farklı yöntem ve farklı reaksiyon sürelerinde denenerek sentezlenmiş ve elde edilen ürünler absorpsiyon, Kütle ve IR spektrumları ile karakterize edilmiştir [Ranta et al., 2009].

Tablo 3.9: Bergkamp ve arkadaşları ürün tablosu.

| <b>R<sub>1</sub></b> | <b>R<sub>2</sub></b> | <b>R<sub>3</sub></b>           | <b>R<sub>4</sub></b>           | <b>M</b> | <b>X</b>                                         | <b>Y</b>                           |
|----------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|--------------------------------------------------|------------------------------------|
| H                    | H                    | OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 2H       | OH                                               | OH                                 |
| H                    | H                    | OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | Si       | OH                                               | OH                                 |
| H                    | H                    | OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | Si       | OH                                               | C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> OSi |
| H                    | H                    | OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | Si       | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> P | OH                                 |
| H                    | H                    | OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | Si       | C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub>   | OH                                 |
| H                    | H                    | OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | Si       | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>     | OH                                 |

2011 yılında Bergkamp ve çalışma arkadaşları tarafından oktabütül süstitüe gruplar içeren metallsiz ftalosiyanimden TBA varlığında dihidroksi silisyum ftalosiyanim ve takibinde mono aksiyel bis-trietilensilil, etil karboksilik ester ve dietilfosfonat süstitüe silisyum ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Absorpsiyon ve elektrokimyasal potansiyelleri incelenmiş olup çift eşik fotoelektrokimyasal hücre için umut verici bir aday olduğu gözlenmiştir [Bergkamp et al., 2011].

Tablo 3.10: Moeno ve arkadaşları ürün tablosu.

| <b>R<sub>1</sub></b>                      | <b>R<sub>2</sub></b> | <b>R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub></b> | <b>M</b> | <b>X</b> | <b>Y</b> |
|-------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------|----------|----------|
| (a) SCH <sub>2</sub> COOH                 | H                    | H                                   | Zn       | OH       | -        |
| (b) S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH |                      |                                     |          |          |          |
| (a) SCH <sub>2</sub> COOH                 | H                    | H                                   | Ga       | OH       | -        |
| (b) S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH |                      |                                     |          |          |          |
| (a) SCH <sub>2</sub> COOH                 | H                    | H                                   | In       | OH       | -        |
| (b) S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH |                      |                                     |          |          |          |
| (a) SCH <sub>2</sub> COOH                 | H                    | H                                   | Si       | OH       | Me       |
| (b) S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH |                      |                                     |          |          |          |

2011 yılında Moeno ve çalışma arkadaşları tarafından suda çözümlü metalli ftalosiyanimler pentanol, DBU ve metal tuzu varlığında ilgili nitrilden sentezlenmiştir. Sentezlenen merkaptolik asit ve merkaptopropionik asit süstitüe gruplar içeren tetra çinko, indiyum, galyum ve silisyum ftalosiyanimler NMR, Kütle, IR spektrumları ve elemental analizleri ile karakterize edilmiştir. Tüm metalli ftalosiyanimler suda çözümlü olmasına karşı çoğunluğu suda ve organik solventlerde yüksek agregasyon göstermiştir. Fotofiziksel parametreler göz önüne alındığında merkaptopropionik asit süstitüe çinko ftalosiyanim agregasyonu olmadığı gözlenmiştir [Moeno et al., 2011].

### 3.3. Literatüre Yapılan Katkı

Literatürde yapılan çalışmalar kısmında; sentezlenen kükürt donör atomu üzerinden ftalosiyanın halkasına bağlı poliokso sübstitüe gruplar içeren tetra ve okta periferel çinko ftalosiyanınların incelenen fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri ile PDT’de kullanılabilir olduğunun hücre deneyleri ile gösterildiğinden bahsetmiştik [Atilla et al., 2007]. Ayrıca, oksijen donör atomu üzerinden ftalosiyanın halkasına bağlı poliokso sübstitüe gruplar içeren okta metalsiz, çinko, kurşun ve nikel ftalosiyanınları sentezlendiğinden ve incelenen singlet oksijen kuantum verimleri ve triplet kuantum verimlerine dayanarak polieter sübstitüe çinko ve kurşun ftalosiyanınların fotoaktivitelerinin yüksek olduğunun saptandığından da bahsetmiştik [Foley et al., 1997]. Bu çalışmalar göz önüne alınarak, etilenoksi grupları içeren silisyum ftalosiyanınların PDT için aday moleküller olacağı düşünülmüş ve tez kapsamında sentezlenen moleküller bu doğrultuda tasarlanmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, periferel ve nonperiferel pozisyonda kükürt ve oksijen donör grupları üzerinden etilenoksi zincirleri ile sübstitüe edilen metalsiz ve farklı metal türevleri içeren ftalosiyanın türevlerinin sentezlendiği görülmektedir. Ancak bu sübstitüe grupları içeren silisyum ftalosiyanınlar literatürde mevcut değildir. Bu yönüyle tez kapsamında sentezlenen yeni silisyum ftalosiyanınlar literatürdeki bu boşluğu dolduracaktır. Ayrıca literatürde mevcut olan periferel ve nonperiferel sübstitüe silisyum ftalosiyanın türevlerine bakıldığında bunların sayılarının çok az olduğu ve içerdikleri sübstitüe gruplarının hiç birisinin etilen zinciri olmadığı görülmektedir. Bu yönüyle de bu çalışma literatüre yenilik getirmektedir.

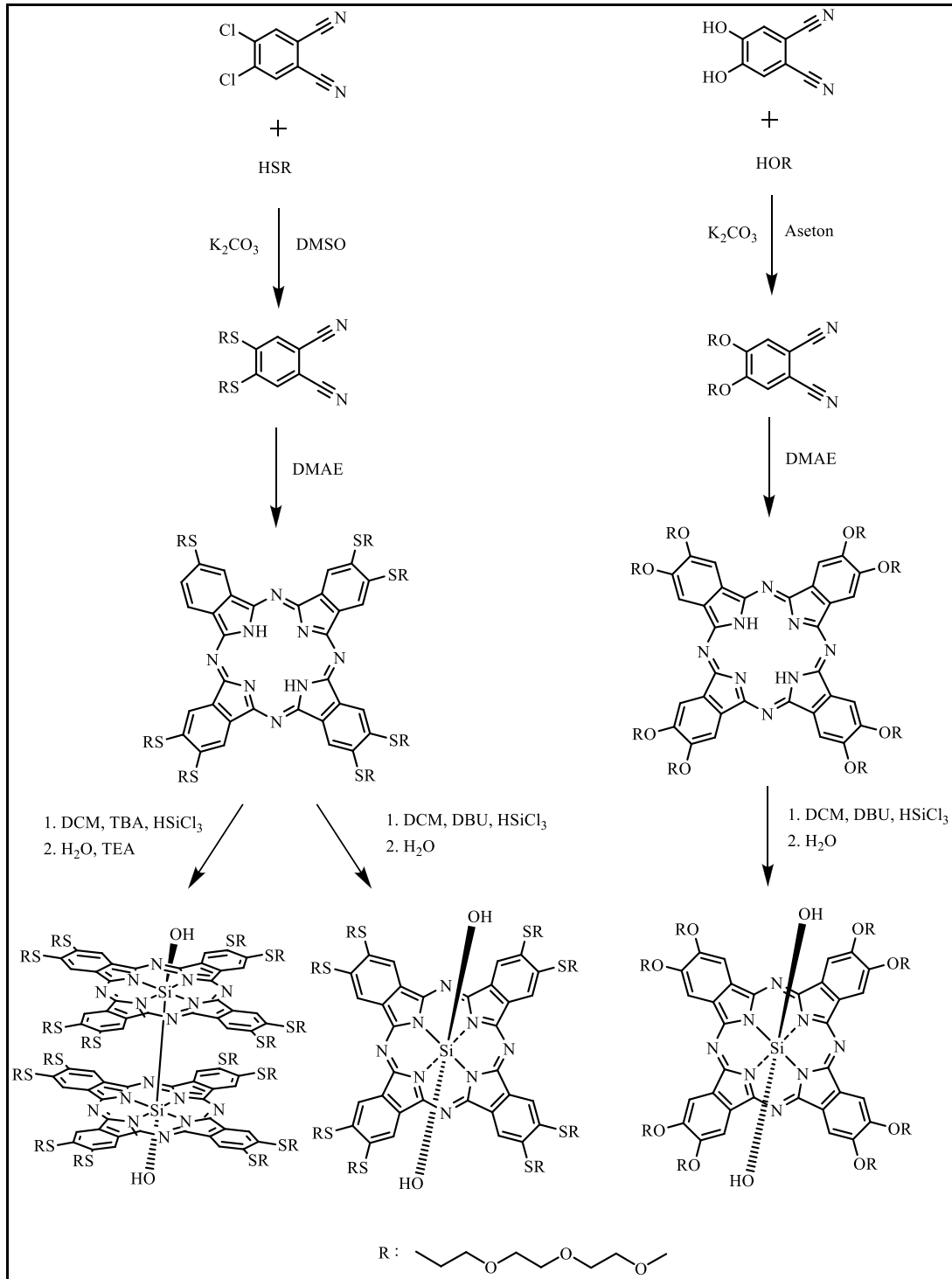
Tez çalışması süresince sentezlenen metalsiz ftalosiyanınlar, silisyum ftalosiyanınlar ve Si-Si dimer ftalosiyanın Şekil 3.1’de gösterilen R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, X ve Y sübstitüe grupları ve metal atomuna göre hazırlanan ürün tablosu Tablo 3.11’de verilmiştir.

Tablo 3.11: Tez kapsamında sentezlenen moleküllerin ürün tablosu.

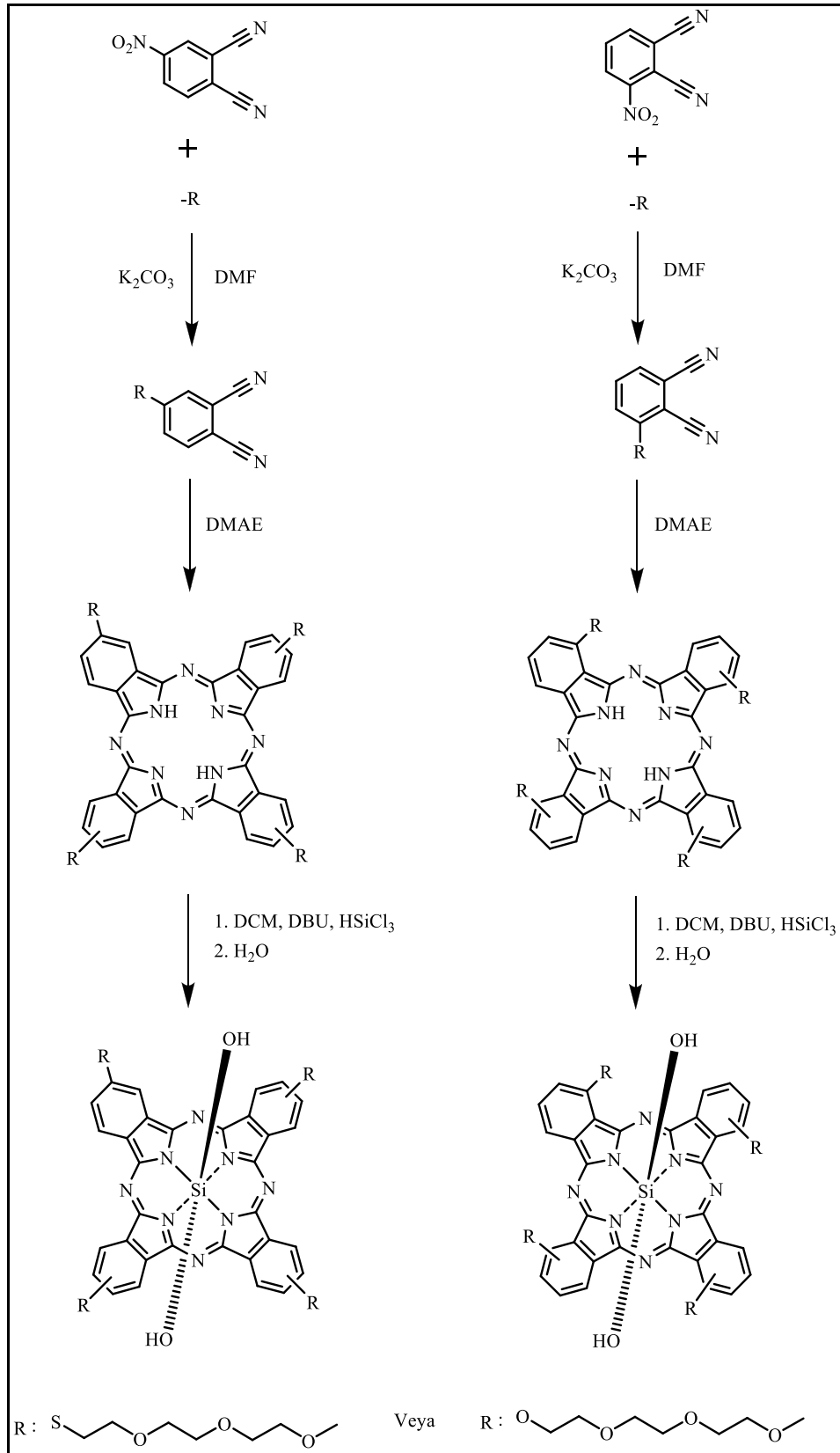
| <b>R<sub>1</sub></b>                                               | <b>R<sub>2</sub></b>                                               | <b>R<sub>3</sub></b>                                              | <b>R<sub>4</sub></b> | <b>M</b> | <b>X, Y</b> |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------|----------|-------------|
| S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | H                                                                 | H                    | 2H       | -           |
| S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | H                                                                 | H                    | Si       | OH          |
| S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | H                                                                  | H                                                                 | H                    | 2H       | -           |
| S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | H                                                                  | H                                                                 | H                    | Si       | OH          |
| H                                                                  | H                                                                  | S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                    | 2H       | -           |
| H                                                                  | H                                                                  | S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                    | Si       | OH          |
| O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | H                                                                 | H                    | 2H       | -           |
| O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | H                                                                 | H                    | Si       | OH          |
| O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | H                                                                  | H                                                                 | H                    | 2H       | -           |
| O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | H                                                                  | H                                                                 | H                    | Si       | OH          |
| H                                                                  | H                                                                  | O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                    | 2H       | -           |
| H                                                                  | H                                                                  | O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H                    | Si       | OH          |
| 2S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | 2S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | 2H                                                                | 2H                   | 2Si      | OH          |

Tez çalışması kapsamında, literatürde mevcut ilgili ftalonitril türevlerinden hekzanol veya DMAE ile DBU varlığında literatürde olan metallsiz ftalosiyanimler sentezlenmiş ve bu türevlerden de silisyum ftalosiyanimler ve Si-Si dimer ftalosiyanim sentezlenmiştir. Silisyum ftalosiyanimler IR, Kütle, UV-Vis ve HPLC spektrumları ile karakterize edilmiştir. Kuantum verimi hesaplanan moleküllerin PDT'ye yönelik çalışmaları sürdürülmektedir.





Şekil 4.2: Tez kapsamında sentezlenen okta süstitüe SiPc için genel sentez şeması.



Şekil 4.3: Tez kapsamında sentezlenen tetra sübtitüe SiPc için genel sentez şeması.

## 4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

### 4.2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tablo 4.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

| Adı                                     | Üretici Firma      | Katalog No   | Özelliği    |
|-----------------------------------------|--------------------|--------------|-------------|
| 4,5 Dikloroftalik Asit                  | Sigma-Aldrich      | 260-478-3    | Saf         |
| Asetik Anhidrit                         | Merck              | 1.00042      | Saf         |
| Formamid                                | Merck              | 1.04008      | Saf         |
| % 32'lik NH <sub>4</sub> OH             | Merck              | 1.05226      | Sentez için |
| N,N-Dimetilformamid (DMF)               | Merck              | 1.03034      | Kuru        |
| Tiyoniklorür (SOCl <sub>2</sub> )       | Merck              | 8.08154      | Sentez için |
| Aktif kömür                             | Strem<br>Chemicals | 7440-44-0    |             |
| Katekol                                 | Merck              | 822261       | Sentez için |
| Diklorometan (DCM)                      | Merck              | 1.06050      | Kuru        |
|                                         | -                  | -            | Teknik      |
| Brom                                    | Sigma-Aldrich      | 207888       | Sentez için |
| NaHSO <sub>3</sub> çözeltisi            | Acros Chemical     | 223070010    | Sentez için |
| Benzil klorür                           | Merck              | 8.01809      | Sentez için |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>          | Prolabo            | 26726.297    | Kuru        |
| Etanol                                  | Merck              | 1.00983      | Saf         |
|                                         | -                  | -            | Teknik      |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>         | Sigma-Aldrich      | 13464        | Kuru        |
| CuCN                                    | Merck              | 8.41811      | Sentez için |
| Metanol                                 | -                  | -            | Teknik      |
| Etil Asetat                             | Sigma-Aldrich      | 319902       | Saf         |
|                                         | -                  | -            | Teknik      |
| % 10 'luk Pd/C                          | Degussa A.G.       | 1811.4020.00 | Sentez için |
| % 98'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Merck              | 1.00731      | Sentez için |
| % 65'lik HNO <sub>3</sub>               | Merck              | 1.00443      | Saf         |
| Ftalimid                                | Merck              | 8.07303      | Sentez için |

Tablo 4.1: Devamı Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

| Adı                                               | Üretici Firma  | Katalog No | Özelliği                     |
|---------------------------------------------------|----------------|------------|------------------------------|
| % 5 'lik NaHCO <sub>3</sub>                       | Prolabo        | 27775.362  | Saf                          |
| 3-Nitroftalik anhidrid                            | Sigma-Aldrich  | 156-884    | Sentez için                  |
| Tri(etilen glikol) monometil eter                 | Merck          | 8.14587    | Saf                          |
| Fosfor Tribromür (PBr <sub>3</sub> )              | Aldrich        | D12.5407   | Saf                          |
| Tiyoure                                           | Fluka          | 88812      | Saf                          |
| NaOH                                              | Sigma-Aldrich  | 06203      | Saf                          |
| HCl                                               | Honeywell      | 10314253   | Sentez için                  |
| Dietil eter                                       | Sigma-Aldrich  | 24004      | Saf                          |
| Piridin                                           | Riedel-de Haën | 16037      | Sentez için                  |
| p-Toluen sulfonil klorür                          | Merck          | 8.08326    | Sentez için                  |
| MgSO <sub>4</sub>                                 | Merck          | 1.06067    | Kuru                         |
| Dimetilsülfoksit (DMSO)                           | Prolabo        | 200-664-3  | Kuru                         |
| Aseton                                            | Sigma-Aldrich  | 24201      | Kuru                         |
|                                                   | -              | -          | Teknik                       |
| 2-(dimetiletülamino) etanol (DMAE)                | Alfa easar     | B23616     | Kuru                         |
| 1,8-Diazabisiklo [5.4.0] undec-7-ene(1,5,5) (DBU) | BASF           | 5776852    | Sentez için                  |
| Hekzanol                                          | Merck          | 8.04393    | Kuru                         |
| Hekzan                                            | -              | -          | Teknik                       |
| Triklorosilan (HSiCl <sub>3</sub> )               | Aldrich        | 175552     | Sentez için                  |
| Silika jel 60 (kolon)                             | Merck          | 1,07734    | Kolon için:<br>0,063-0,200mm |
| CaH <sub>2</sub>                                  | Sigma-Aldrich  | 213322     | Kuru                         |
| Molecular sieve                                   | Fluka          | 69831      | Kuru                         |

### 4.2.2. Kullanılan Cihazlar

Tablo 4.2: Karakterizasyon ve sentez çalışmalarında kullanılan cihazlar.

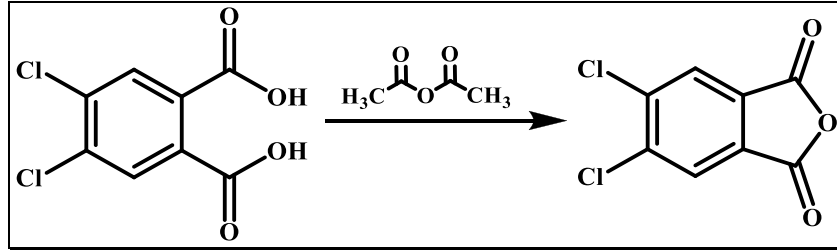
| Adı                             | Modeli                           | Bulunduğu Yer                    |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Erime Noktası Tayin Cihazı      | Büchi 535                        | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| FT-Infrared Spektrofotometresi  | Perkin Elmer Spektrum 100        | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| NMR Spektrofotometresi          | Varian 500 MHz                   | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| Kütle Spektrometresi            | Bruker MicrOTOF                  | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
|                                 | ESI-TOF                          | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
|                                 | Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| UV-Visible Spektrofotometresi   | Schimadzu 2001 UVPc              | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| Fluorescence Spektrofotometresi | Varian Cary Eclipse              | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| HPLC Spektrofotometresi         | Agilent 1100                     | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |

### 4.3. Sentez Basamakları

Tez çalışması süresince sentezlenen başlangıç moleküllerinin, süstitüe ftalonitrillerin, metallsiz ve silisyum ftalosiyeninlerin ayrıca Si-Si dimer ftalosiyenin sentez metotları ve karakterizasyonları bu bölümünde yer almaktadır.

### 4.3.1. 4,5-Dikloroftalonitril Sentezi

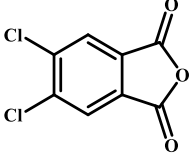
#### 4.3.1.1. 4,5-Dikloroftalik Anhidrit Sentezi



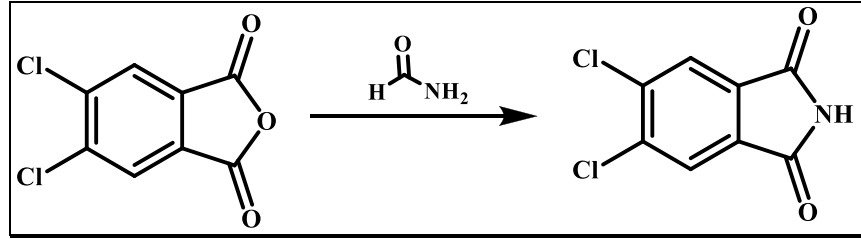
Şekil 4.4: 4,5-Dikloroftalik anhidrit sentezi.

Reaksiyon balonuna 60 g (0,255 mol) 4,5-dikloroftalik asit ve üzerine 100 ml asetik anhidrit eklenir. Reaksiyon karışımı 140°C’de 5 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon karışımında maddenin açık gri, sıvının ise siyah renkli olduğu gözlenir. Reaksiyon sonunda oluşan asetik asit distillenerek uzaklaştırılır. Soğutulan reaksiyon karışımı sinterli filtre üzerinden süzülür ve katılar dietileter ile yıkanır. Elde edilen gri-beyaz katılar vakum etüvünde kurutulur. (100/1) DCM/Etanol TLC sistemi ile ürünün saflığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [Wöhrle et al., 1993].

Tablo 4.3: 4,5-Dikloroftalik anhidrit özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Kapalı Formül                                                | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası (°C) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
|  | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 217,007                  | 184-186            | 94        |

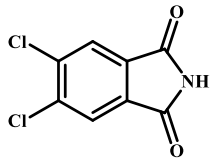
#### 4.3.1.2. 4,5-Dikloroftalimid Sentezi



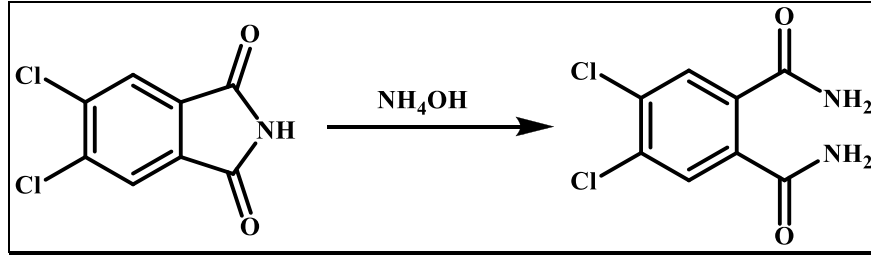
Şekil 4.5: 4,5-Dikloroftalimid sentezi.

Reaksiyon balonuna 52 g (0,24 mol) 4,5-dikloroftalik anhidrit ve üzerine 76,8 ml formamid eklenir. Reaksiyon karışımı 160°C'de 3 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Açık gri renteki katıların oluştuğu gözlemlenir. Reaksiyon karışımı sinterli filtre üzerinden süzülür ve katılar su ile yıkanır. Elde edilen gri renkteki katılar vakum etüvünde kurutulur. (2/1) DCM/Etanol TLC sistemi ile maddenin saflığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [Wöhrle et al., 1993].

Tablo 4.4: 4,5-Dikloroftalimid özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Kapalı Formül                                                 | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası (°C) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
|  | C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> | 216,021                  | 193-195            | 60        |

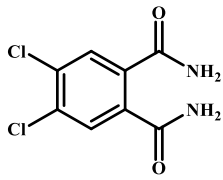
### 4.3.1.3. 4,5-Dikloroftalamid Sentezi



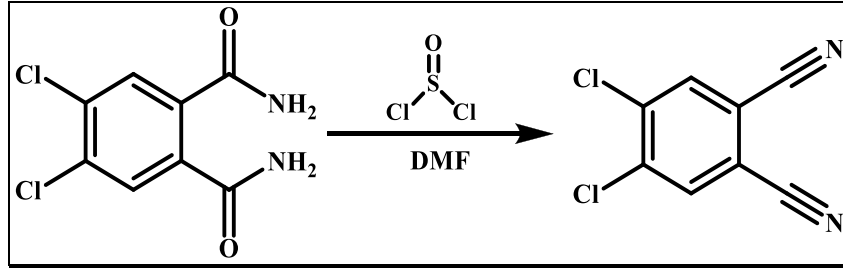
Şekil 4.6: 4,5-Dikloroftalamid sentezi.

Reaksiyon balonuna 36 g (0,167 mol) 4,5-dikloroftalimid alınıp üzerine %30'luk 490,9 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  çözeltisi ilave edilir. Reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı sinterli filtre üzerinden süzülür. Beyaz katılar nötral oluncaya kadar su ile yıkanır. Nötral katılar vakum etüvünde kurutulur. (2/1) DCM/Etanol TLC sistemi ile maddenin saflığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [Wöhrle et al., 1993].

Tablo 4.5: 4,5-Dikloroftalamid özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Kapalı Formül                                         | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası (°C) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
|  | $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ | 233,051                  | 245-247            | 91        |

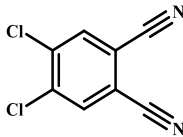
#### 4.3.1.4. 4,5-Dikloroftalonitril Sentezi



Şekil 4.7: 4,5-Dikloroftalonitril sentezi.

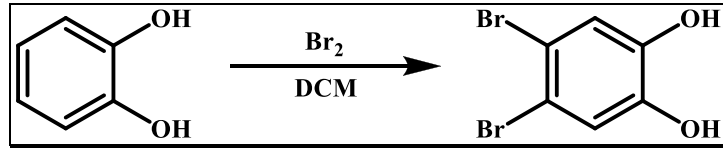
Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 144 ml kuru DMF konulur. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosunda 0°C'ye soğutulur. Reaksiyon karışımına 101 ml tiyoniklorür (SOCl<sub>2</sub>) damla damla eklenir. Damlatma esnasında reaksiyon karışımının sıcaklığı 5°C'yi geçmemelidir. Damlatma sonrasında 28,75 g (0,123 mol) 4,5-dikloroftalamid küçük porsiyonlar halinde reaksiyon karışımına eklenir. Reaksiyon karışımı 4 saat tuz-buz banyosunda ve daha sonra 1 gece oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı 890 ml su-buz karışımı üzerine yavaşça eklenir. 20 dakika karıştırıldıktan sonra katılar sinterli filtre üzerinden süzülür ve nötral oluncaya kadar su ile yıkanır. (2/1) DCM/etanol TLC sistemi ile maddenin saflığı kontrol edilir. Katılar aktif kömür ile etanolde kristallendirilir. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [Wöhrle et al., 1993].

Tablo 4.6: 4,5-Dikloroftalonitril özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Kapalı Formül                                                               | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası (°C) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
|  | C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 197,021                  | 177-179            | 80        |

### 4.3.2. 4,5-Dihidrosiftalonitril Sentezi

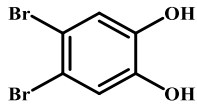
#### 4.3.2.1. 1,2-Dihidroksi-4,5-Dibromobenzen Sentezi



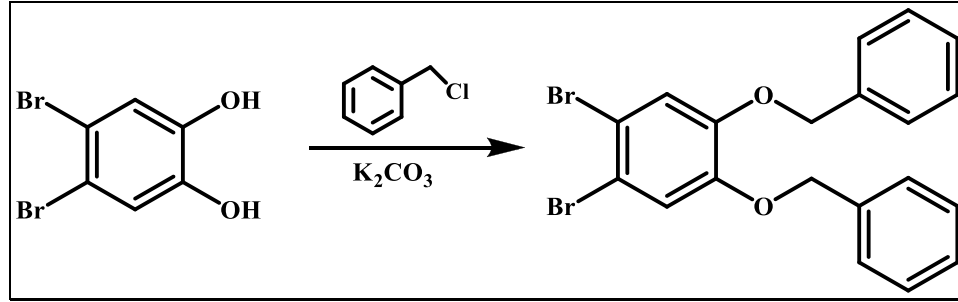
Şekil 4.8: 1,2-Dihidroksi-4,5-dibromobenzen sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 20 g (0,18 mol) katekol ve 400 ml Merk DCM eklenir. Reaksiyon ortamı buz banyosunda 30 dakika soğutulur. 50 ml DCM'da çözülmüş 57,6 g (0,36 mol, 18,5 ml) brom damla damla reaksiyon ortamına eklenir. Damlama işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 1 gece oda sıcaklığında karıştırılır. Ortamdaki hidrojen bromür gazı karışımından hava geçirilerek uzaklaştırılır. Oluşan katılar filtre üzerinden süzülür. Süzülen katılar önce sodyum bisülfid çözeltisi daha sonrada su ile yıkanır. (100/1) DCM/Etanol TLC sistemi ile maddenin saflığı kontrol edilir. Kirlilikleri uzaklaştırmak için DCM/hekzan karışımında kristallendirilir. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [VanNostrum, 1995].

Tablo 4.7: 1,2-Dihidroksi-4,5-dibromobenzen özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Kapalı Formül                                                | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası (°C) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
|  | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 267,904                  | 123                | 60        |

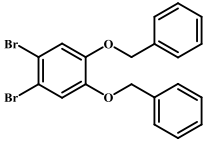
#### 4.3.2.2. 1,2-Dibenziloksi-4,5-Dibromobenzen Sentezi



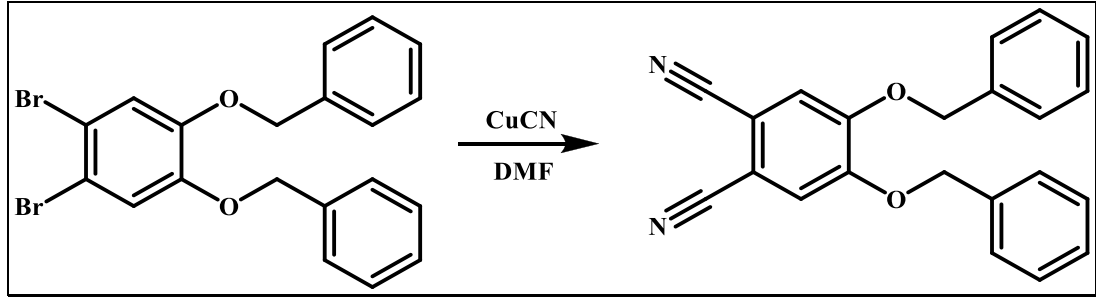
Şekil 4.9: 1,2-Dibenziloksi-4,5-dibromobenzen sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 28,8 g (0,107 mol) 1,2-dihidroksi-4,5-dibromobenzen, 37,17 ml benzil klorür, 89,3 g kuru  $K_2CO_3$  ve 432 ml etanol alınır. Reaksiyon karışımı 8 saat geri soğutucu altında karıştırılır. (5/3) DCM/ n-hekzan TLC sistemi ile reaksiyon takibi yapılır. Reaksiyon karışımı süzülür, katılar etanol ile yıkanır ve 500 ml DCM ve 400 ml su karışımında ekstrakte edilir. DCM fazının suyu  $Na_2SO_4$  ile uzaklaştırılır. Katılar vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [Carbezon et al., 2000].

Tablo 4.8: 1,2-Dibenziloksi-4,5-dibromobenzen özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Kapalı Formül         | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası (°C) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
|  | $C_{20}H_{18}Br_2O_2$ | 448,148                  | 138-140            | 57        |

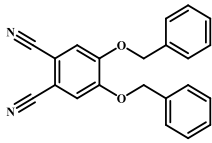
### 4.3.2.3. 1,2-Dibenziloksi-4,5-Disiyanobenzen Sentezi



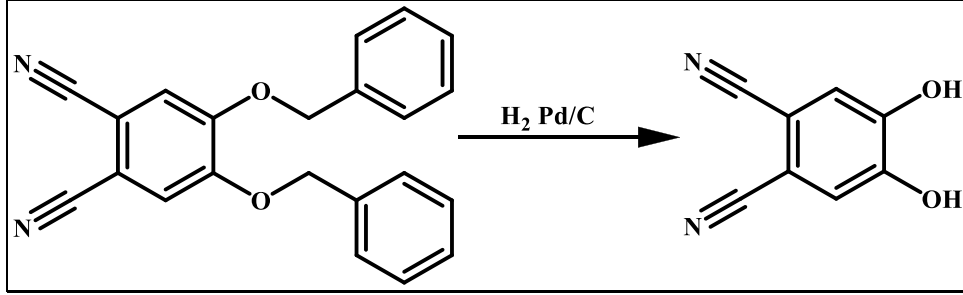
Şekil 4.10: 1,2-Dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen sentezi.

Reaksiyon balonuna 27,22 g 1,2-dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen, 38,114 g CuCN ve 500 ml kuru DMF alınır. Reaksiyon ortamı 21 saat argon atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon ortamına %25'lik 300 ml NH<sub>4</sub>OH eklenir ve 8 saat boyunca içinden hava geçirilir. Reaksiyon karışımı filtre üzerinden süzülür ve su ile yıkanarak amonyak uzaklaştırılır. Elde edilen katılar metanolde kristallendirilir. (5/3) DCM/ hekzan TLC sistemi ile ürünün saflığı kontrol edilir. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [Carbezon et al., 2000].

Tablo 4.9: 1,2-Dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Kapalı Formül                                                 | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası (°C) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
|  | C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 340,375                  | >200               | 34        |

#### 4.3.2.4. 4,5-Dihidroksiftalonitril Sentezi



Şekil 4.11: 4,5-Dihidroksiftalonitril sentezi.

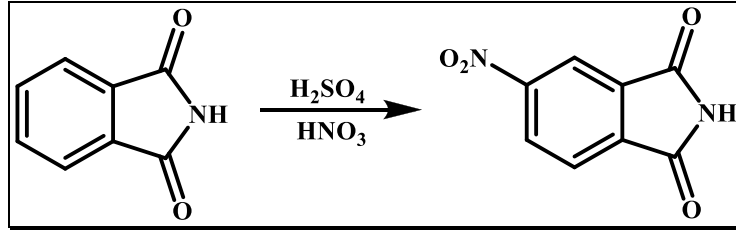
Reaksiyon balonuna argon atmosferinde 7 g (0,021 mol) 1,2-dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen ve 200 ml etil asetat alınarak sıcak su banyosunda karıştırılır. 5-10 dakika sonra 2,4 g % 10'luk Pd/C ve 100 ml etil asetat solüsyonu reaksiyon ortamına eklenir. Reaksiyon ortamından 4 saat oda sıcaklığında hidrojen gazı geçirilir. Süre sonunda argon atmosferinde 10 dakika daha karıştırılır ve selit filtre üzerinden süzülür. Süzüntünün yarısı uzaklaştırıldıktan sonra, madde n-hekzan ilave edilerek çöktürülür. Katılar filtrelenerek n-hekzan ile yıkanır. (100/1) DCM/ etanol TLC sistemi ile ürünün saflığı kontrol edilir. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [Carbezon et al., 2000].

Tablo 4.10: 4,5-Dihidroksiftalonitril özellik tablosu.

| Açık Formül | Kapalı Formül                                               | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası (°C) | Verim (%) |
|-------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
|             | C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 160,129                  | >200               | 74        |

### 4.3.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

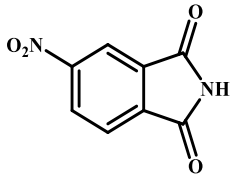
#### 4.3.3.1. 4-Nitroftalimid Sentezi



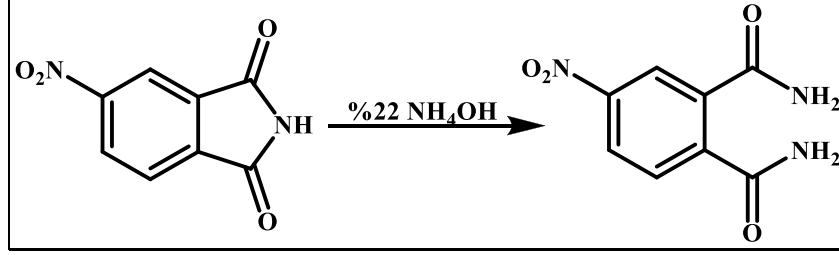
Şekil 4.12: 4-Nitroftalimid sentezi.

Reaksiyon balonuna 250 ml %98'lik  $H_2SO_4$  eklenerek buz banyosunda soğutulur. En az  $15^\circ C$ 'de  $H_2SO_4$  üzerine 50 ml %65'lik  $HNO_3$  damla damla eklenir. Oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımına 40 g (0,272 mol) ftalimid parça parça eklenir. 1,5 saat sonra reaksiyon karışımının sarı olduğu gözlenir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı bir miktar buzun üzerine yavaş yavaş ve karıştırılarak ilave edilir. Buzlar eridikten sonra karışım filtre üzerinden süzülür ve asitlik giderilinceye kadar soğuk su ile yıkanır. Katılar etanolde kristallendirilir. (100/1) DCM/ etanol TLC sistemi ile ürünün saflığı kontrol edilir. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [Young et al., 1990].

Tablo 4.11: 4-Nitroftalimid özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Kapalı Formül  | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası ( $^\circ C$ ) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------|------------------------------|-----------|
|  | $C_8H_4N_2O_4$ | 192,128                  | 202                          | 65        |

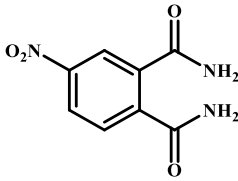
#### 4.3.3.2. 4-Nitroftalamid Sentezi



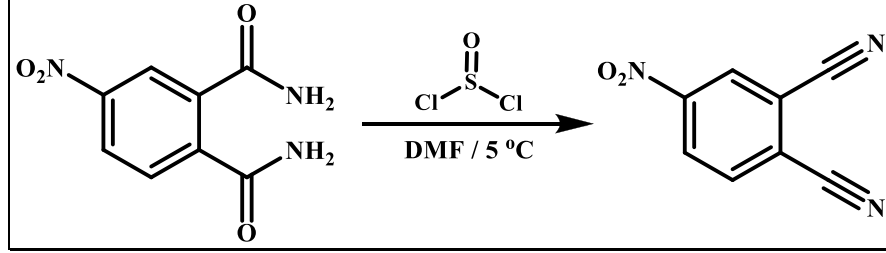
Şekil 4.13: 4-Nitroftalamid sentezi.

Reaksiyon balonuna 33 g (0,172 mol) 4-nitroftalimid eklendikten sonra üzerine %32'lik 231 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  ilave edilir. Reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Süre sonunda reaksiyon sonlandırılarak filtre üzerinden süzülür ve katılar soğuk su ile yıkanır. (100/1) DCM/etanol TLC sistemi ile ürünün saflığı kontrol edilir. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [Young et al., 1990].

Tablo 4.12: 4-Nitroftalamid özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Kapalı Formül                              | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası (°C) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
|  | $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ | 209                      | 200                | 69        |

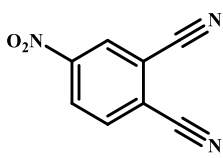
#### 4.3.3.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi



Şekil 4.14: 4-Nitroftalonitril sentezi.

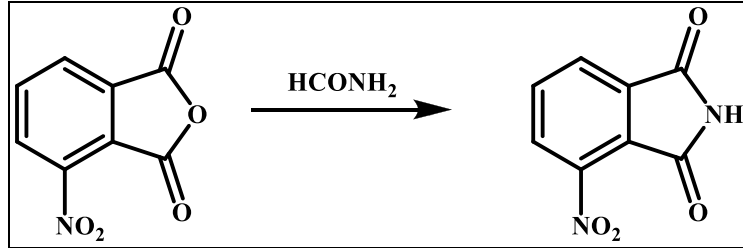
Reaksiyon balonuna 165 ml DMF alınarak buz banyosunda 0°C'ye soğutulur. Reaksiyon karışımına 16,9 ml tiyoniklorür (SOCl<sub>2</sub>) damla damla ilave edilir. Damlatma sırasında sıcaklık 5°C'yi geçmemelidir. Damlatma işlemi sona erdiğinde reaksiyon ortamı 10 dakika daha karıştırılır ve sonrasında reaksiyon karışımına 24 g (0,115 mol) 4-nitroftalamid parça parça eklenir. Reaksiyon ortamı 3 saat karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı bir miktar buzun üzerine yavaş yavaş ve karıştırılarak ilave edilir. Karışım filtre üzerinden süzülür ve önce %5'lik NaHCO<sub>3</sub> daha sonrada su ile yıkanır. (5/2) DCM/ n-hekzan TLC sistemi ile ürünün saflığı kontrol edilir. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [Young et al., 1990].

Tablo 4.13: 4-Nitroftalonitril özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Kapalı Formül                                               | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası (°C) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
|  | C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 173,128                  | 141                | 98        |

#### 4.3.4. 3-Nitroftalonitril Sentezi

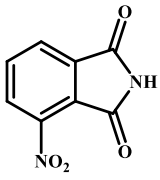
##### 4.3.4.1. 3-Nitroftalimid Sentezi



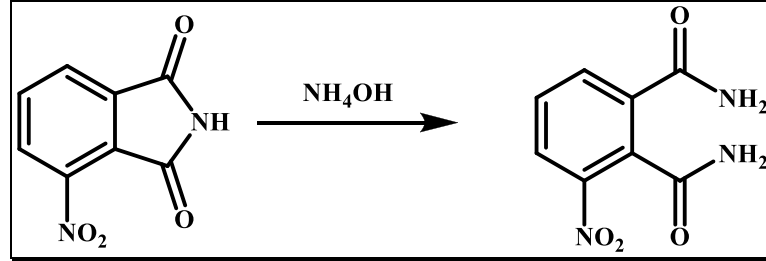
Şekil 4.15: 3-Nitroftalimid sentezi.

Reaksiyon balonuna 22,2 g (0,115 mol) 3-nitroftalik anhidrid ve 35 ml formamid alınır. Reaksiyon karışımı 3 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımında sarı renkli katıların oluştuğu gözlenir. Katılar filtre üzerinden süzülür ve su ile yıkanır. (3/1) DCM/ metanol TLC sistemi ile ürünün saflığı kontrol edilir. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [George et al., 1995].

Tablo 4.14: 3-Nitroftalimid özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Kapalı Formül                                               | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası (°C) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
|  | C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 192,128                  | 203                | 96        |

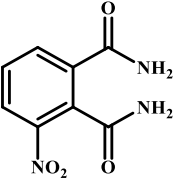
#### 4.3.4.2. 3-Nitroftalamid Sentezi



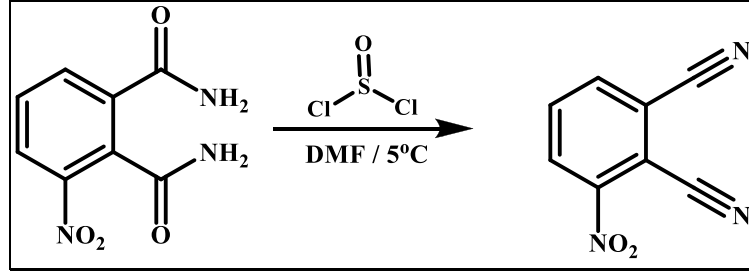
Şekil 4.16: 3-Nitroftalamid sentezi.

Reaksiyon balonuna 18 g (0,094 mol) 3-nitroftalimid ve 45 ml %32'lik NH<sub>4</sub>OH çözeltisi alınır. Reaksiyon karışımı 5 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Katılar filtre üzerinden süzülür ve nötral oluncaya kadar su ile yıkanır. (7/1) DCM/metanol TLC sistemi ile maddenin saflığından emin olunur. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [George et al., 1995].

Tablo 4.15: 3-Nitroftalamid özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Kapalı Formül                                               | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası (°C) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
|  | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 209                      | 218-219            | 95        |

#### 4.3.4.3. 3-Nitroftalonitril Sentezi



Şekil 4.17: 3-Nitroftalonitril sentezi.

Reaksiyon balonuna 102 ml DMF alınarak buz banyosunda 0°C'ye soğutulur. Reaksiyon ortamına 64 ml tiyoniklorür (SOCl<sub>2</sub>) damla damla ilave edilir. Damlatma sırasında sıcaklık 5°C 'yi geçmemelidir. Damlatma işlemi sona erdiğinde reaksiyon ortamı 10 dakika daha karıştırılır ve ardından 17,9 g (0,086 mol) 3-nitroftalamid parça parça eklenir. Reaksiyon ortamı 3 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı bir miktar buzun üzerine yavaş yavaş ve karıştırılarak ilave edilir. Karışım filtre üzerinden süzülür ve önce %5'lik NaHCO<sub>3</sub> ile ve daha sonra da su ile yıkanır. (2/1) DCM/ n-hekzan TLC sistemi ile ürünün saflığı kontrol edilir. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumu ile desteklenmiştir [George et al., 1995].

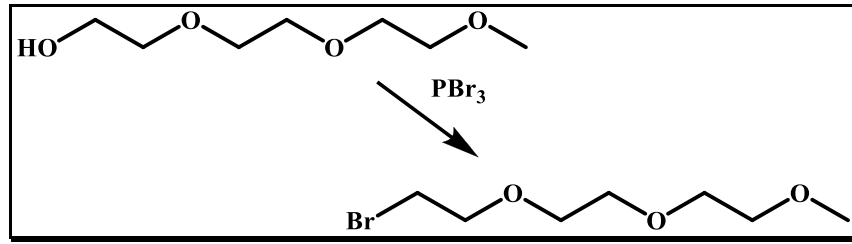
Tablo 4.16: 3-Nitroftalonitril özellik tablosu.

| Açık Formül | Kapalı Formül                                               | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Erime Noktası (°C) | Verim (%) |
|-------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
|             | C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 173,128                  | 162-163            | 90        |

### 4.3.5. 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan Sentezi (Yöntem 1)

1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan iki farklı yöntemle sentezlenmiş olup veriminin yüksek olması nedeniyle takibindeki sentezler için 2. yöntem tercih edilmiştir.

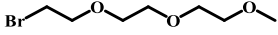
#### 4.3.5.1. 1-Bromo-4,7,10-trioksaundekan Sentezi



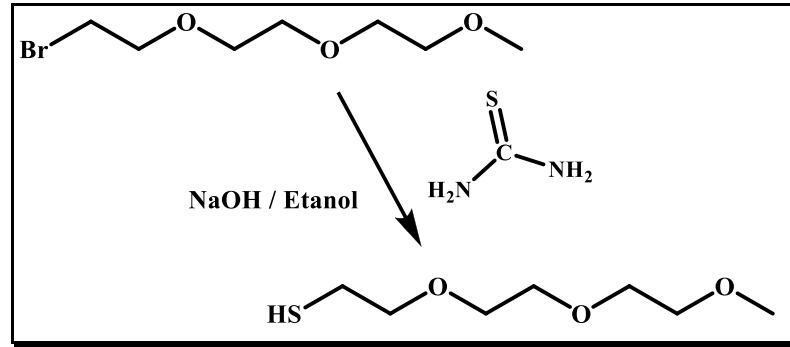
Şekil 4.18: 1-Bromo-4,7,10-trioksaundekan sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 50 ml (0,3 mol) tri(etilen glikol) monometil eter alınır. Reaksiyon ortamı buz banyosunda soğutulur. Argon atmosferinde 27,5 g (9,5 ml, 0,1 mol) taze distillenmiş fosfor tribromür ( $PBr_3$ ) damlatma hunisiyle 2 saat içinde reaksiyon ortamına eklenir. Reaksiyon ortamı oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Ürün  $65^\circ C$ 'de 3 mbar'da distillenecek alınır. Elde edilen ürünün yapısı IR spektrumu ile desteklenmiştir [Dabak et al., 2000].

Tablo 4.17: 1-Bromo-4,7,10-trioksaundekan özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Kapalı Formül    | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------|
|  | $C_7H_{15}BrO_3$ | 227,096                  | 1,288                         | 66        |

#### 4.3.5.2. 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan Sentezi (Yöntem 1)

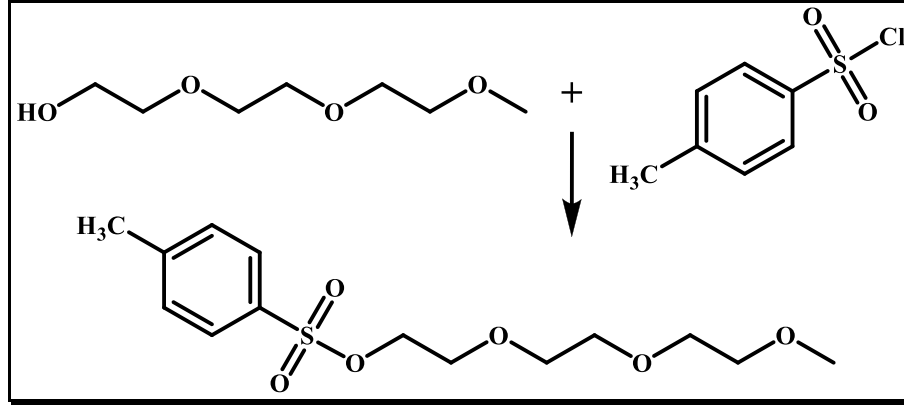


Şekil 4.19: 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan sentezi (yöntem 1).

Argon atmosferinde, reaksiyon balonunda 19,02 g (0,25 mol) tiyoüre 180 ml kuru etanol içerisinde geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon ortamına 45,1 g (35 ml) 1-bromo-4,7,10-trioksaundekan eklenir. Reaksiyon karışımı 8 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Etanolün yarısı distillenerek reaksiyon karışımından uzaklaştırılır. 9 g NaOH çözeltisi argon gazı geçirilerek degaze edildikten sonra reaksiyon ortamına eklenir. Reaksiyon karışımı 1 saat daha geri soğutucu altında karıştırılır. 6N HCl ilave edilerek reaksiyon ortamı hafif asidik hale getirilir. Reaksiyon karışımı 3x200 ml Dietil eter ile ekstrakte edilir. Dietil eter fazının suyu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile uzaklaştırılır. Dietil eter fazının dietil eteri distillenerek uzaklaştırıldıktan sonra madde 70-72°C/5 mbar'da distillenerek alınır. Elde edilen ürünün yapısı IR spektrumu ile desteklenmiştir [Dabak et al., 2000].

### 4.3.6. 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan Sentezi (Yöntem 2)

#### 4.3.6.1. Tri(etilen glikol) monometil eter tosilat Sentezi



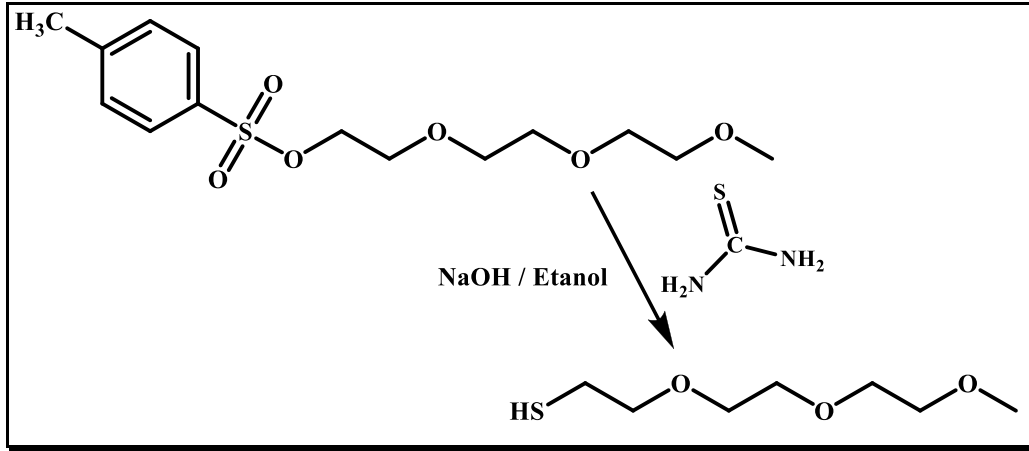
Şekil 4.20: Tri(etilen glikol) monometil eter tosilat sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonunda 30 g (0,18 mol) tri(etilen glikol) monometil eter 210 ml piridin içerisinde çözünür. Reaksiyon ortamı buz banyosu ile 0°C'ye soğutulur. Soğutulan reaksiyon ortamına 120 ml piridin içerisinde çözülmüş 42 g (0,22 mol) p-toluen sulfonil klorür damlatma hunisi yardımıyla damla damla eklenir. Damlatma sona erdikten sonra oda sıcaklığına alınan reaksiyon ortamı 15 saat karıştırılır. Süre sonunda reaksiyon karışımı buza dökülür ve nötral oluncaya kadar yavaş yavaş %37'lik HCl ilave edilir. Nötralleştirme işlemi sonunda karışım dietil eter ile ekstrakte edilir. Dietil eter fazının suyu MgSO<sub>4</sub> ile uzaklaştırılır. Dietil eter uzaklaştırılarak hafif viskoz yağimsı madde elde edilir. DCM TLC sistemi ile ürünün saflığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR spektrumu ile desteklenmiştir [Gürek et al., 1999].

Tablo 4.18: Tri(etilen glikol) monometil eter tosilat özellik tablosu.

| Açık Formül | Kapalı Formül                                   | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) | Verim (%) |
|-------------|-------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------|
|             | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> SO <sub>6</sub> | 318,82                   | 1,171                         | 57        |

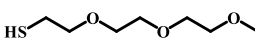
#### 4.3.6.2. 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan Sentezi (Yöntem 2)



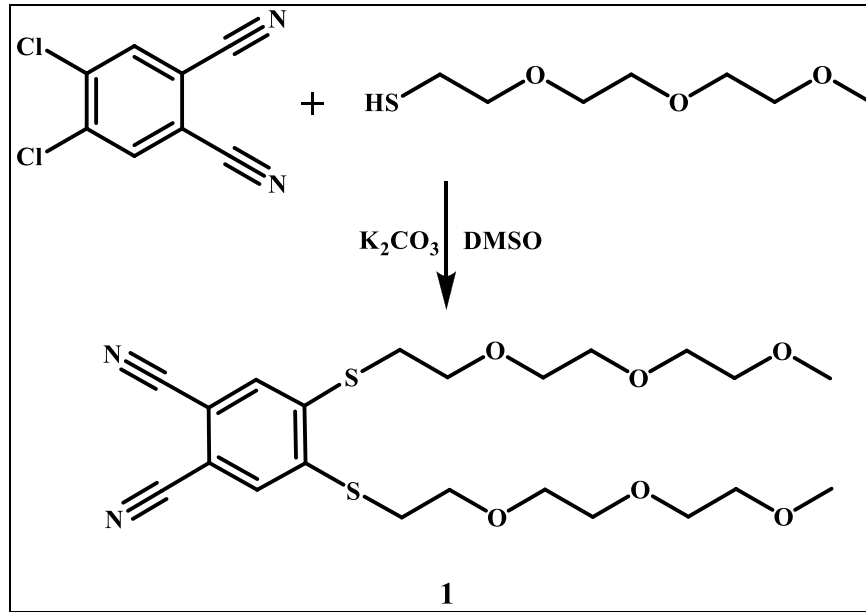
Şekil 4.21: 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan sentezi (yöntem 2).

Argon atmosferinde, reaksiyon balonunda 13,92 g (0,18 mol) tiyoüre 132 ml kuru etanol içinde geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon ortamına 32,928 g (28 ml) tri(etilen glikol) monometil eter tosilat eklenir. Reaksiyon karışımı 48 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Solventin yarısı distillenerek reaksiyon karışımından uzaklaştırılır. Degaze 6,5 g NaOH çözeltisi reaksiyon ortamına eklenir. Reaksiyon karışımı 6 saat daha geri soğutucu altında karıştırılır. 6N HCl ile reaksiyon ortamı hafif asidik hale getirilir. Reaksiyon karışımı 3x200 ml dietil eter ile ekstrakte edilir. Dietil eter fazının suyu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile uzaklaştırılır. Dietil eter distillenerek uzaklaştırıldıktan sonra ürün 70-72°C/5 mbar'da distillenerek alınır. Elde edilen ürünün yapısı IR spektrumu ile desteklenmiştir [Dabak et al., 2000].

Tablo 4.19: 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan özellik tablosu.

| Açık Formül                                                                         | Yöntem No | Kapalı Formül                                  | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) | Verim (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------|
|  | 1         | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> SO <sub>3</sub> | 180,265                  | 1,017                         | 42        |
|                                                                                     | 2         |                                                |                          |                               | 75        |

#### 4.3.7. 4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (1) Sentezi



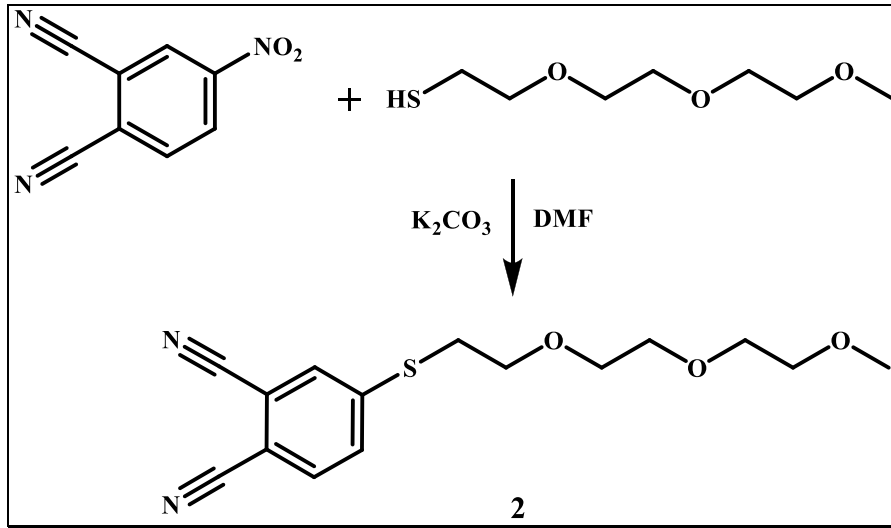
Şekil 4.22: 4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (1) sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 4 g (0,02 mol) 4,5-dikloroftalonitril, 40 ml kuru DMSO ve 8 g (0,044 mol) 1-merkapt-4,7,10-trioksaundekan alınır. 10 dakika karıştıktan sonra 8 g (0,058 mol) kuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 saat içinde parça parça ilave edilir. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde ve oda sıcaklığında 16 saat karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon ortamına 300 ml su eklenir ve reaksiyon karışımı 3x100 ml etil asetat ile ekstrakte edilir. Etil asetat fazları birleştirilir ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile su uzaklaştırılır. Etil asetat uzaklaştırılarak kahverengi yağimsı madde elde edilir. Ürün (100/1) DCM/Etanol sisteminde silika kolon ile ayrılır. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir [Dabak et al., 2000].

Tablo 4.20: 4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (1) özellik tablosu.

| Açık Formül | Kapalı Formül                                                                | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|
|             | C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> | 484,622                  | 52        |

#### 4.3.8. 4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (2) Sentezi



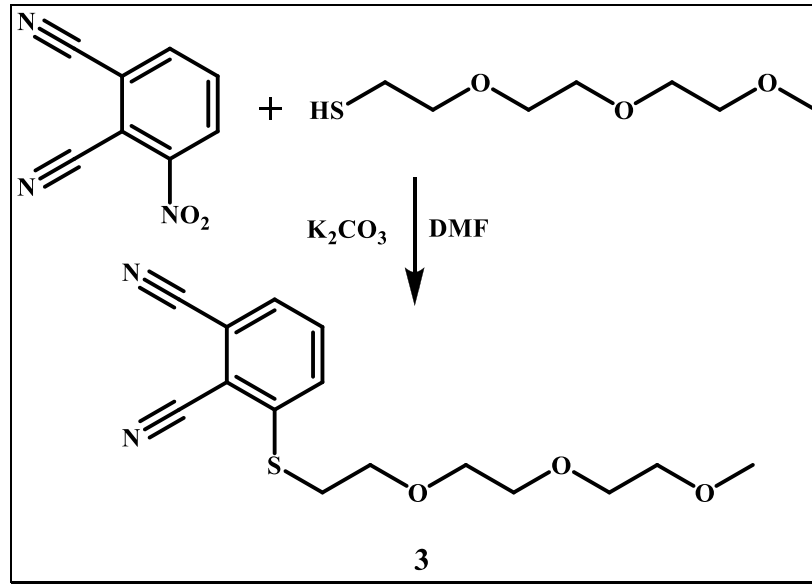
Şekil 4.23: 4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (2) sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 4 g (0,023 mol) 4-nitroftalonitril, 40 ml kuru DMF ve 4 g (0,022 mol) 1-merkapt-4,7,10-trioksaundekan alınır. 10 dakika karıştıktan sonra 8 g (0,058 mol) kuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 saat içinde parça parça ilave edilir. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde ve oda sıcaklığında 16 saat karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon ortamına 300 ml su eklenir ve reaksiyon karışımı 3x100 ml DCM ile ekstrakte edilir. DCM fazları birleştirilir ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile su uzaklaştırılır. DCM uzaklaştırılarak kahverengi yağimsı madde elde edilir. Ürün (100/1) DCM/Etanol sisteminde silika kolon ile ayrılır ve etanolde kristallendirilerek beyaz katılar halinde elde edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir [Dabak et al., 2000].

Tablo 4.21: 4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (2) özellik tablosu.

| Açık Formül | Kapalı Formül                                                   | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) |
|-------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|
|             | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S | 306,38                   | 72        |

### 4.3.9. 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (3) Sentezi



Şekil 4.24: 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (3) sentezi.

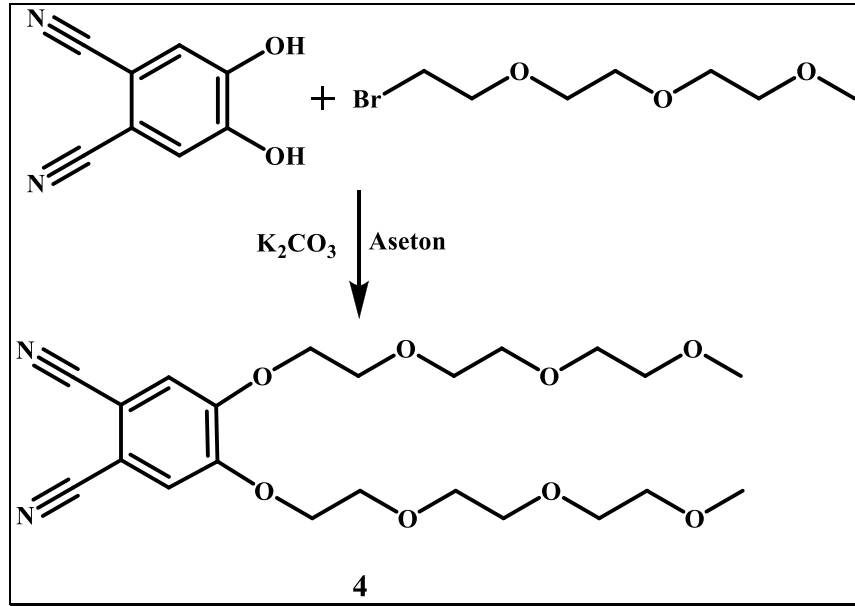
Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 4 g (0,023 mol) 3-nitroftalonitril, 20 ml kuru DMF ve 4 g (0,022 mol) 1-merkaptto-4,7,10-trioksaundekane alınır. 10 dakika karıştıktan sonra 8 g (0,058 mol) kuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 saat içinde parça parça ilave edilir. Reaksiyon ortamı argon atmosferinde oda sıcaklığında 16 saat karıştırılır. Süre sonrasında reaksiyon ortamına 300 ml su eklenir ve reaksiyon karışımı 3x100 ml DCM ile ekstrakte edilir. DCM fazları birleştirilir ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile su uzaklaştırılır. DCM uzaklaştırılarak yağimsı madde elde edilir. Ürün (100/1) DCM/Etanol sisteminde silika kolon ile ayrılır ve etanolde kristallendirilerek beyaz katılar halinde elde edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.22: 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (3) özellik tablosu.

| Açık Formül | Kapalı Formül                                                   | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) |
|-------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|
|             | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S | 306,38                   | 67        |

#### 4.3.10. 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) Sentezi (Yöntem 1)

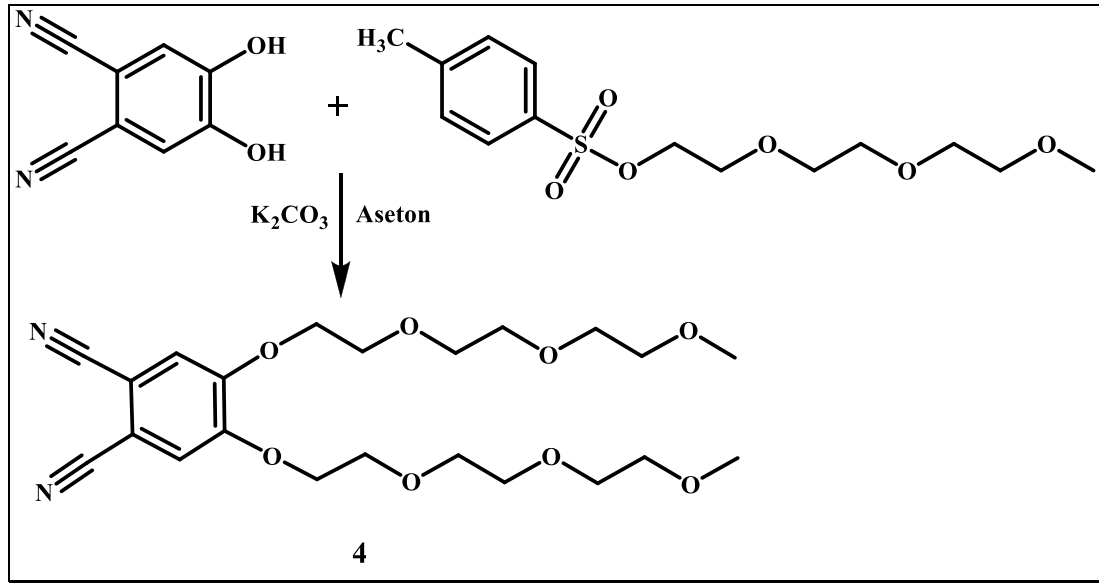
4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril iki farklı yöntemle sentezlenmiş olup veriminin yüksek olması nedeniyle takibindeki sentezler için 2. yöntem tercih edilmiştir.



Şekil 4.25: 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) sentezi (Yöntem 1).

Argon atmosferinde, reaksiyon balonunda 0,5 g (3,13 mmol) 4,5-dikloroftalonitril 10 ml kuru aseton içerisinde çözünür. Çözünme gerçekleştikten sonra 2 g (0,0125 mol) kuru  $K_2CO_3$  ve 1,54 g (6,5 mmol) 1-bromo-4,7,10-trioksaundekan argon atmosferinde reaksiyon ortamına eklenir. Reaksiyon karışımı 1 hafta geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon balonu soğutulduktan sonra katılar filtrelenir ve DCM ile yıkanır. Süzüntüden solvent uzaklaştırılarak yağimsı madde elde edilir. Ürün DCM sisteminde silika kolon ile ayrılır. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

#### 4.3.11. 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) Sentezi (Yöntem 2)



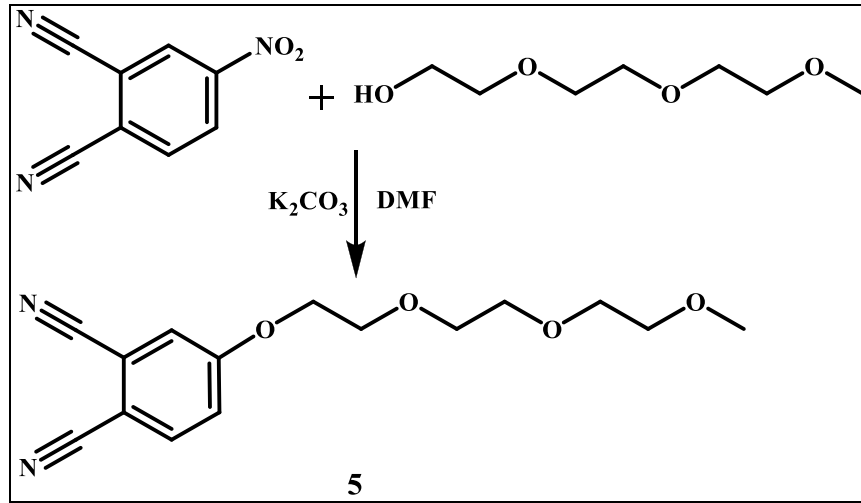
Şekil 4.26: 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) sentezi (Yöntem 2).

Argon atmosferinde, reaksiyon balonunda 2,635 g (16,5 mmol) 4,5-dikloroftalonitril 53 ml kuru aseton içerisinde çözünür. Çözünme gerçekleştikten sonra 10,5 g (0,076 mol) kuru  $K_2CO_3$  ve 10,52 g (33 mmol) tri(etilen glikol) monometil eter tosilat reaksiyon ortamına eklenir. Reaksiyon karışımı 1 hafta geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon balonu soğutulduktan sonra katılar sinterli filtrede süzülür ve DCM ile yıkanır. Süzüntüden solvent uzaklaştırılarak yağimsı madde elde edilir. Ürün DCM sisteminde silika kolon ile ayrılır. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.23: 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) özellik tablosu.

| Açık Formül | Yöntem No | Kapalı Formül        | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) |
|-------------|-----------|----------------------|--------------------------|-----------|
|             | 1         | $C_{22}H_{32}N_2O_8$ | 452,498                  | 70        |
|             | 2         |                      |                          | 92        |

#### 4.3.12. 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) Sentezi



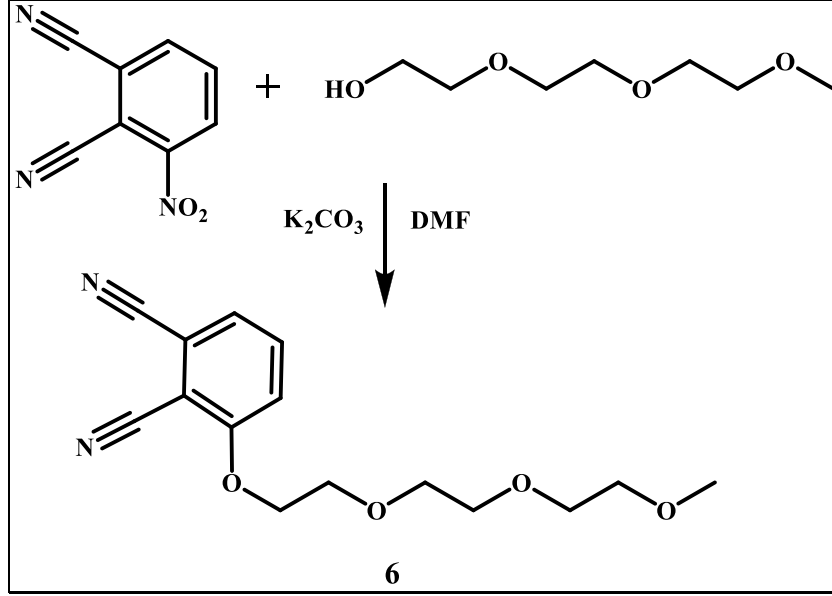
Şekil 4.27: 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 5 g (0,024 mol) 4-nitroftalonitril, 40 ml kuru DMF ve 3,94 g (0,024 mol) tri(etilen glikol) monometil eter alınır. 10 dakika karıştıktan sonra 10 g (0,0725 mol) kuru  $K_2CO_3$  2 saat içinde parça parça ilave edilir. Reaksiyon ortamı argon atmosferinde oda sıcaklığında 16 saat karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon ortamına 300 ml su eklenir ve reaksiyon karışımı 3x100 ml etil asetat ile ekstrakte edilir. Etil asetat fazları birleştirilir ve  $Na_2SO_4$  ile su uzaklaştırılır. Etil Asetat uzaklaştırılarak kahverengi yağimsı madde elde edilir. Ürün (100/1) DCM/etanol sisteminde dolgu maddesi olarak silika jel kullanılarak ayrılır. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.24: 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) özellik tablosu.

| Açık Formül | Kapalı Formül        | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) |
|-------------|----------------------|--------------------------|-----------|
|             | $C_{15}H_{18}N_2O_4$ | 290,31                   | 69        |

### 4.3.13. 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) Sentezi



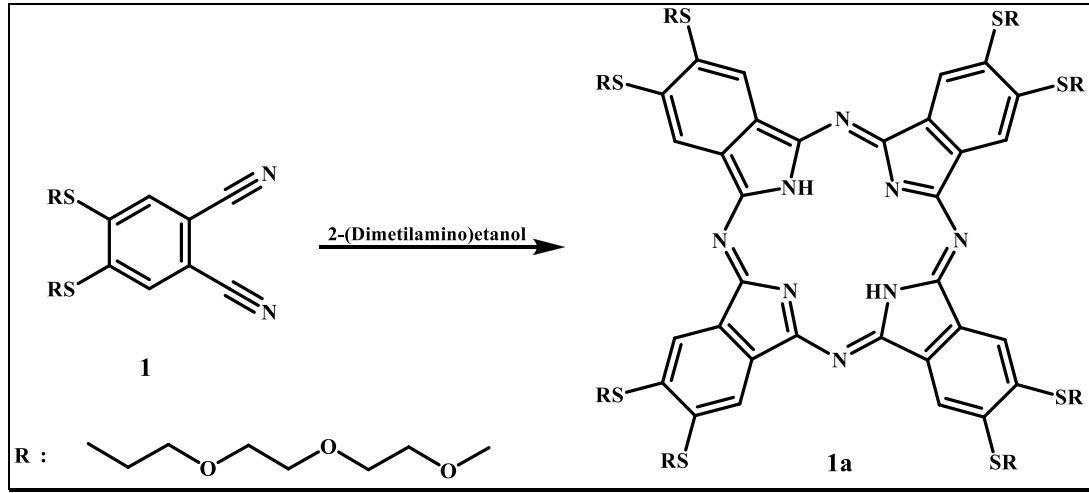
Şekil 4.28: 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 4 g (0,019 mol) 3-nitroftalonitril, 40 ml kuru DMF ve 3,12 g (0,019 mol) Tri(etilen glikol) monometil eter alınır. 10 dakika karıştıktan sonra 9 g (0,065 mol) kuru  $K_2CO_3$  2 saat içinde parça parça ilave edilir. Reaksiyon ortamı argon atmosferinde oda sıcaklığında 16 saat karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon ortamına 300 ml su eklenir ve reaksiyon karışımı 3x100 ml etil asetat ile ekstrakte edilir. Etil asetat fazları birleştirilir ve  $Na_2SO_4$  ile su uzaklaştırılır. Etil asetat uzaklaştırılarak kahverengi yağimsı madde elde edilir. Ürün (100/1) DCM/Etanol sisteminde dolgu maddesi olarak silika jel kullanılarak ayrılır. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.25: 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) özellik tablosu.

| Açık Formül | Kapalı Formül        | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) |
|-------------|----------------------|--------------------------|-----------|
|             | $C_{15}H_{18}N_2O_4$ | 290,31                   | 85        |

#### 4.3.14. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyanın (1a) Sentezi



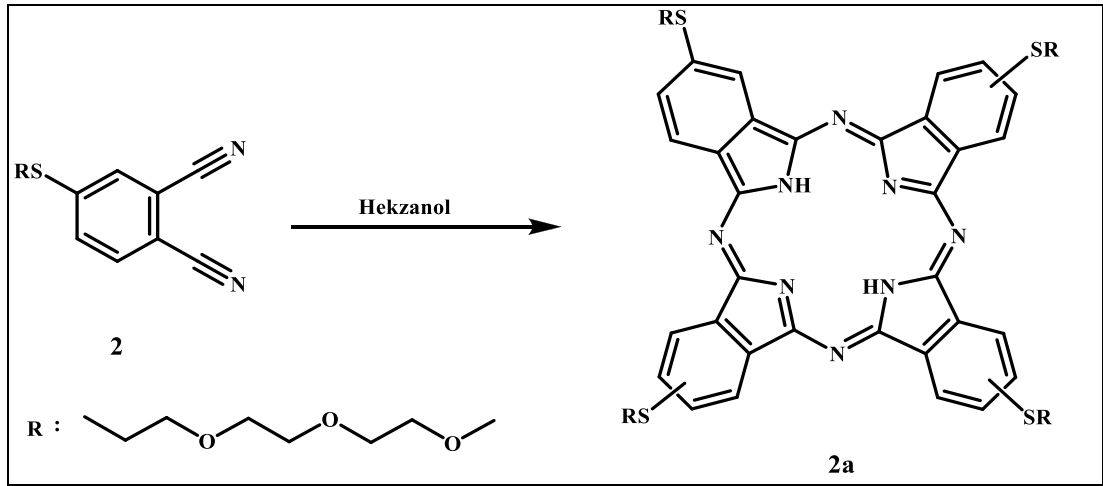
Şekil 4.29: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyanın (1a) sentezi.

Reaksiyon balonuna 0,6 g (1,24 mmol) 4,5-bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril alınarak üzerine argon atmosferinde çözünebileceği kadar kuru 2-(dimetiletilamino) etanol ilave edilir. Argon atmosferinde geri soğutucu altında yaklaşık 10 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımına 1-2 damla DBU eklenir. Reaksiyon karışımı 48 saat argon atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra n-hekzan ilavesi ile çöktürülür. (20/1) DCM/etanol sisteminde preperatif ayırma yöntemi plak ile ürün saf olarak elde edilir. (20/1) DCM/ Etanol TLC sistemi kullanılarak ürünün safsızlığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir [Dabak et al., 2000].

Tablo 4.26: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyanın (1a) özellik tablosu.

| Bileşik Kodu | Kapalı Formül                                                                  | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) | Renk  |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|-------|
| 1a           | C <sub>88</sub> H <sub>130</sub> N <sub>8</sub> O <sub>24</sub> S <sub>8</sub> | 1940,53                  | 32        | Yeşil |

#### 4.3.15. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (2a) Sentezi



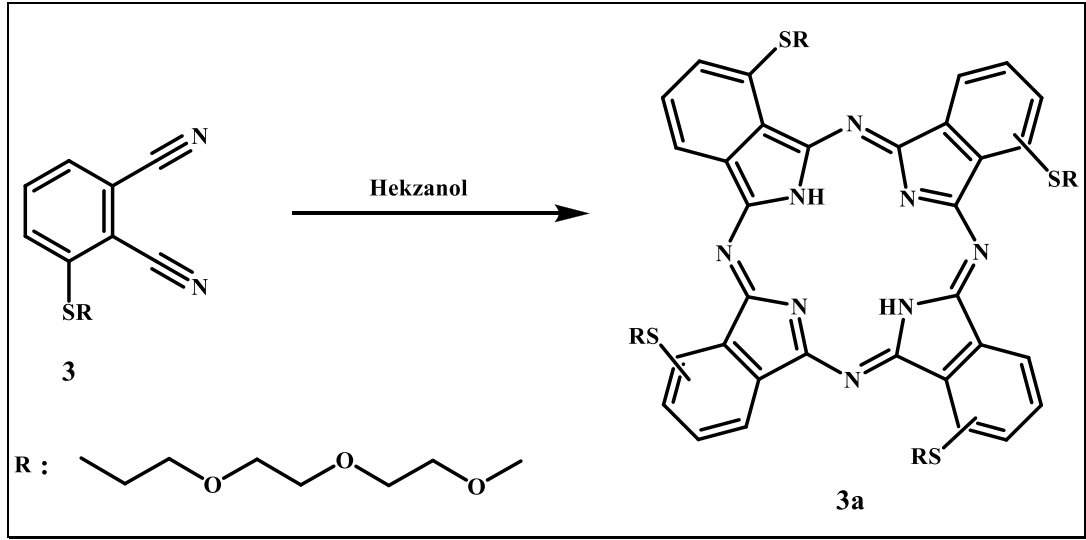
Şekil 4.30: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (2a) sentezi.

Reaksiyon balonuna 2,007 g (6,55 mmol) 4-(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril alınarak üzerine argon atmosferinde çözünebileceği kadar kuru n-hekzanol ilave edilir. Argon atmosferinde geri soğutucu altında yaklaşık 10 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımına 1-2 damla DBU eklenir. Reaksiyon karışımı 48 saat argon gazı atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra n-hekzan ilavesi ile çöktürülür. (20/1) DCM/etanol sisteminde preparatif ayırma yöntemi plak ile ürün saf olarak elde edilir. (20/1) DCM/etanol TLC sistemi kullanılarak ürünün safsızlığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir [Dabak et al., 2000].

Tablo 4.27: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (2a) özellik tablosu.

| Bileşik Kodu | Kapalı Formül                                                                 | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) | Renk  |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|-------|
| 2a           | C <sub>60</sub> H <sub>74</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub> | 1227,54                  | 35        | Yeşil |

#### 4.3.16. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (3a) Sentezi



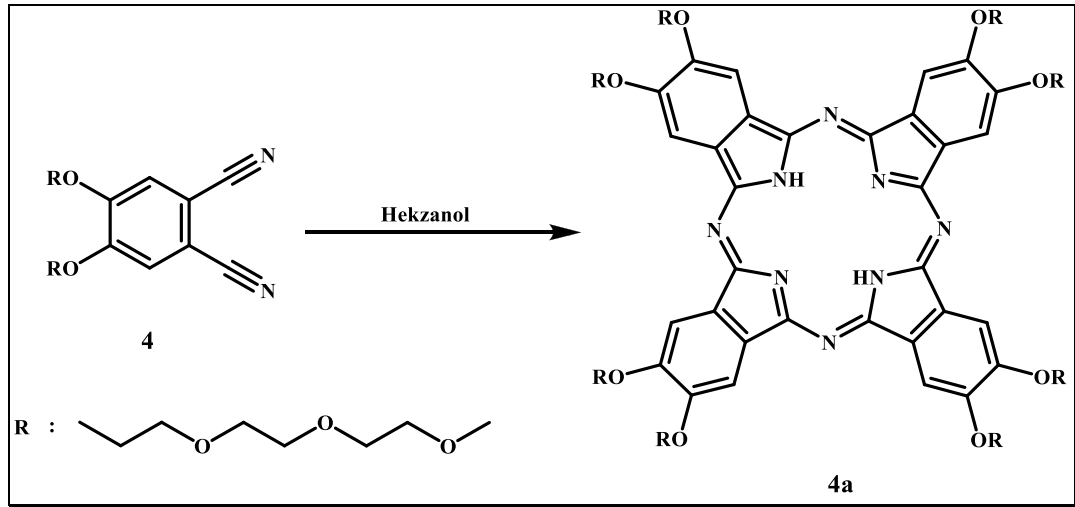
Şekil 4.31: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (3a) sentezi.

Reaksiyon balonuna 2,56 g (8,36 mmol) 3-(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril alınarak üzerine argon atmosferinde çözünebileceği kadar kuru n-hekzanol ilave edilir. Argon atmosferinde geri soğutucu altında yaklaşık 10 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımına 1-2 damla DBU eklenir. Reaksiyon karışımı 48 saat Argon gazı atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra n-hekzan ilavesi ile çöktürülür. (20/1) DCM/Etanol sisteminde preparatif ayırma yöntemi plak ile ürün saf olarak elde edilir. (20/1) DCM/ Etanol TLC sistemi kullanılarak ürünün safsızlığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.28: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (3a) özellik tablosu.

| Bileşik Kodu | Kapalı Formül                                                                 | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) | Renk  |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|-------|
| 3a           | C <sub>60</sub> H <sub>74</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub> | 1227,54                  | 33        | Yeşil |

### 4.3.17. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (4a) Sentezi



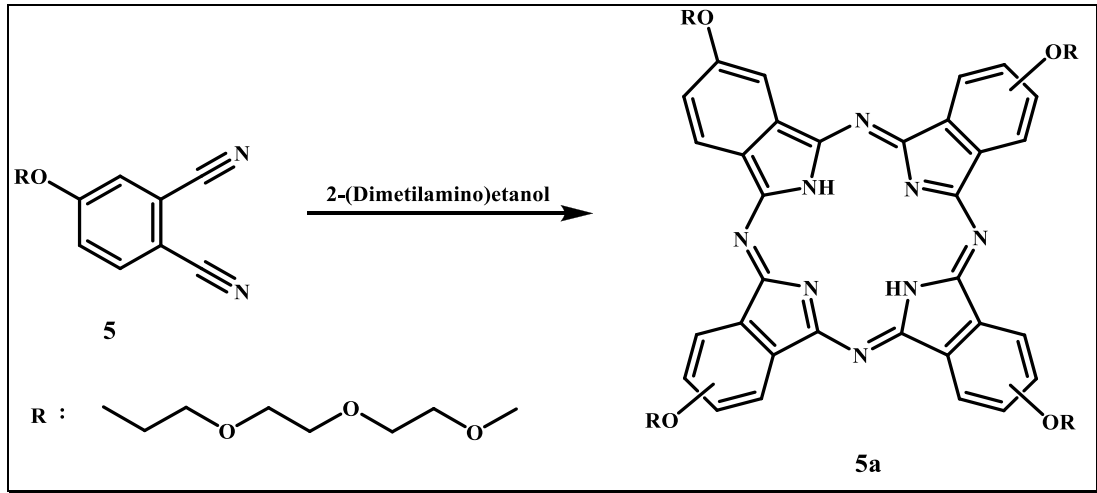
Şekil 4.32: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (4a) sentezi.

Reaksiyon balonuna 0,582 g (1,29 mmol) 4,5-bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril alınarak üzerine argon atmosferinde çözünebileceği kadar kuru n-hekzanol ilave edilir. Argon atmosferinde geri soğutucu altında yaklaşık 10 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımına 1-2 damla DBU eklenir. Reaksiyon karışımı 48 saat argon gazı atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra n-hekzan ilavesi ile çöktürülür. (20/1) DCM/Etanol sisteminde preparatif ayırma yöntemi plak ile ürün saf olarak elde edilir. (20/1) DCM/ Etanol TLC sistemi kullanılarak ürünün safsızlığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.29: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (4a) özellik tablosu.

| Bileşik Kodu | Kapalı Formül                                                   | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) | Renk  |
|--------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|-------|
| 4a           | C <sub>88</sub> H <sub>130</sub> N <sub>8</sub> O <sub>32</sub> | 1812,01                  | 38        | Yeşil |

#### 4.3.18. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (5a) Sentezi



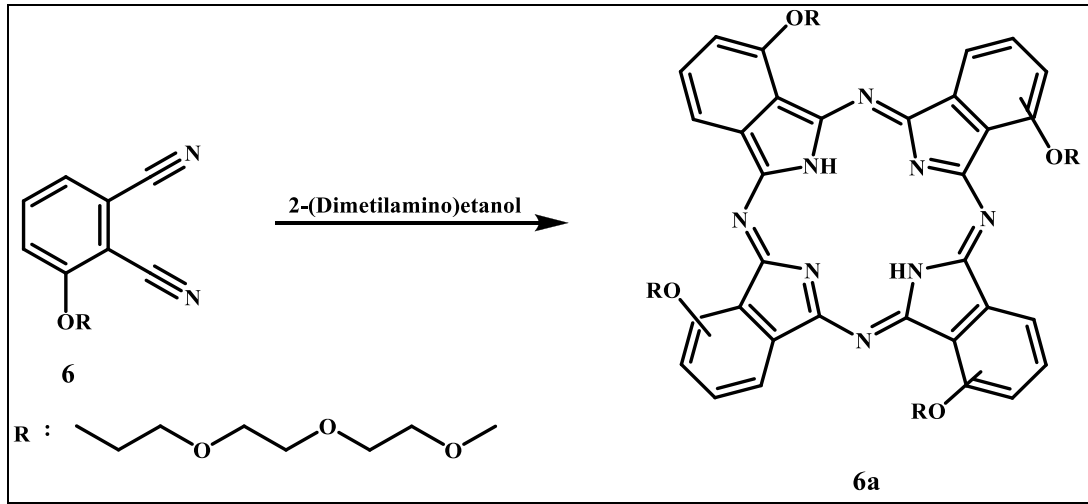
Şekil 4.33: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (5a) sentezi.

Reaksiyon balonuna 2,311 g (7,96 mmol) 4-(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril alınarak üzerine Argon atmosferinde çözünebileceği kadar kuru 2-(dimetiletilamino)etanol ilave edilir. Argon atmosferinde geri soğutucu altında yaklaşık 10 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımına 1-2 damla DBU eklenir. Reaksiyon karışımı 48 saat argon gazı atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra n-hekzan ilavesi ile çöktürülür. (20/1) DCM/Etanol sisteminde preparatif ayırma yöntemi plak ile ürün saf olarak elde edilir. (20/1) DCM/ Etanol TLC sistemi kullanılarak ürünün safsızlığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.30: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (5a) özellik tablosu.

| Bileşik Kodu | Kapalı Formül                                                  | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) | Renk |
|--------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|------|
| 5a           | C <sub>60</sub> H <sub>74</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub> | 1163,27                  | 30        | Mavi |

### 4.3.19. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (6a) Sentezi



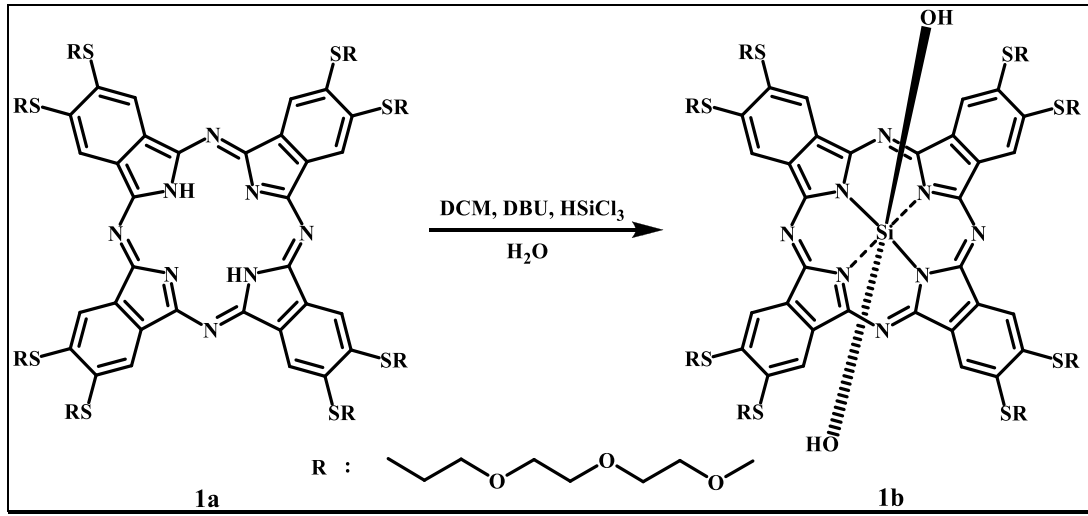
Şekil 4.34: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (6a) sentezi.

Reaksiyon balonuna 3,338 g (11,498 mmol) 3-(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril alınarak üzerine argon atmosferinde çözünebileceği kadar kuru 2-(dimetiletülamino)etanol ilave edilir. Argon atmosferinde geri soğutucu altında yaklaşık 10 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımına 1-2 damla DBU eklenir. Reaksiyon karışımı 48 saat argon gazı atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra hekzan ilavesi ile çöktürülür. (20/1) DCM/Etanol sisteminde preparatif ayırma yöntemi plak ile ürün saf olarak elde edilir. (20/1) DCM/ Etanol TLC sistemi kullanılarak ürünün safsızlığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.31: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (6a) özellik tablosu.

| Bileşik Kodu | Kapalı Formül                                                  | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) | Renk  |
|--------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|-------|
| 6a           | C <sub>64</sub> H <sub>78</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub> | 1163,27                  | 26        | Yeşil |

#### 4.3.20. Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (1b) Sentezi



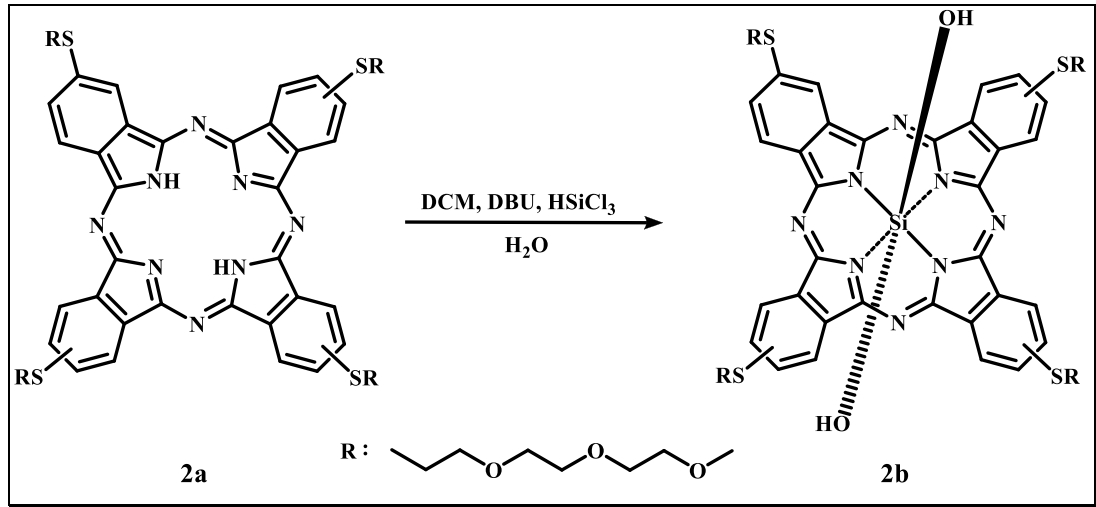
Şekil 4.35: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (1b) sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 0,700 g (0,36 mmol) 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyenin 191 ml kuru DCM'da çözünerek alınır ve üzerine 26,71 ml DBU ilave edilir. Reaksiyon ortamı 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra yavaş yavaş 3,99 ml triklorosilan ( $\text{HSiCl}_3$ ) ilave edilir ve 80 dakika daha karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımına 70 ml su ilave edilerek bir süre daha karıştırmaya devam edilir. Reaksiyon karışımı 300 ml (100x3) su ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilerek  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulur. (100/5) DCM/etanol sisteminde preparatif ayırma yöntemi plak ile ürün saf olarak elde edilir. (20/1) DCM/etanol TLC sistemi kullanılarak ürünün safsızlığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.32: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (1b) özellik tablosu.

| Bileşik Kodu | Kapalı Formül                                                           | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) | Renk  |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|-------|
| <b>1b</b>    | $\text{C}_{88}\text{H}_{130}\text{N}_8\text{O}_{26}\text{S}_8\text{Si}$ | 2000,62                  | 15,3      | Kahve |

### 4.3.21. Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanın (2b) Sentezi



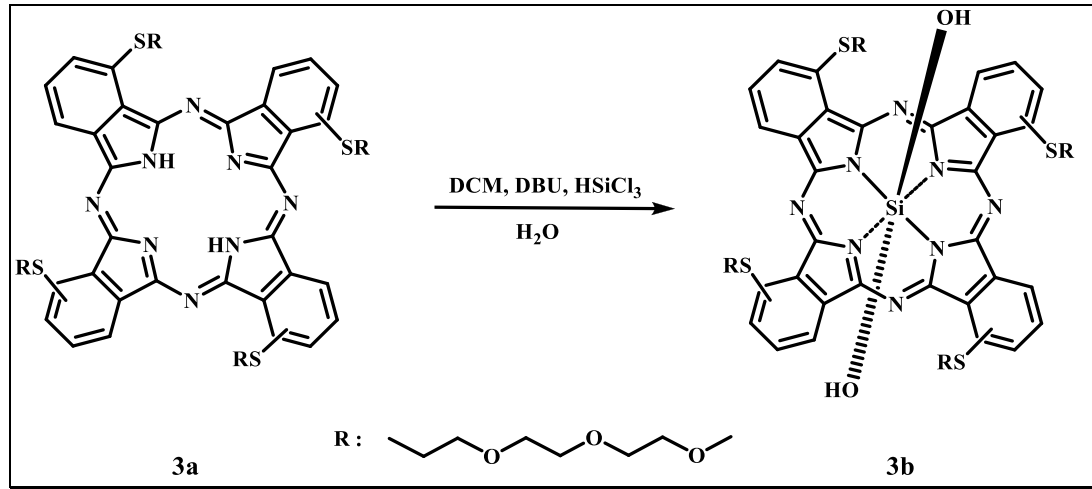
Şekil 4.36: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanın (2b) sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 0,200 g (0,163 mmol) 2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyanın 121 ml kuru DCM'da çözünerek alınır ve üzerine 12,74 ml DBU ilave edilir. Reaksiyon ortamı 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra yavaş yavaş 1,80 ml triklorosilan ( $\text{HSiCl}_3$ ) ilave edilir ve 80 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı üzerine 20 ml su ilave edilerek bir süre daha karıştırılır. Reaksiyon karışımı 150 ml (50x3) su ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilerek  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulur. (100/5) DCM/etanol sisteminde preparatif ayırma yöntemi plak ile ürün saf olarak elde edilir. (20/1) DCM/etanol TLC sistemi kullanılarak ürünün safsızlığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.33: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanın (2b) özellik tablosu.

| Bileşik Kodu | Kapalı Formül                                                          | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) | Renk  |
|--------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|-------|
| 2b           | $\text{C}_{60}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{S}_4\text{Si}$ | 1287,62                  | 10,2      | Yeşil |

### 4.3.22. Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (3b) Sentezi



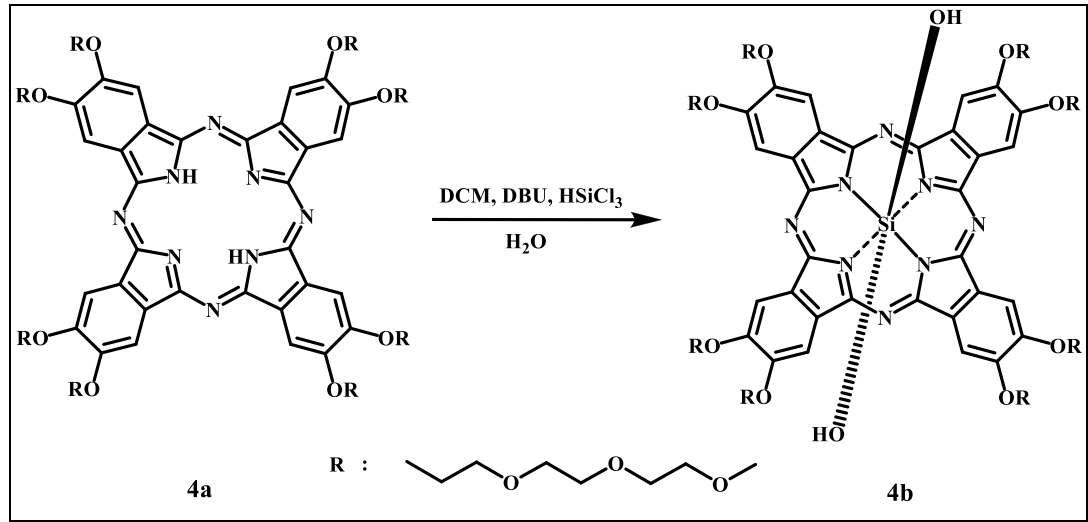
Şekil 4.37: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (3b) sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 0,300 g (0,244 mmol) 1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyanın 181 ml kuru DCM'da çözünerek alınır ve üzerine 18,11 ml DBU ilave edilir. Reaksiyon ortamı 10 dakika oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon ortamına yavaş yavaş 2,7 ml triklorosilan (HSiCl<sub>3</sub>) ilave edilir ve 80 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı üzerine 30 ml su ilave edilerek bir süre daha karıştırılır. Reaksiyon karışımı 210 ml (70x3) su ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilerek Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulur. (100/1) DCM/etanol sisteminde preparatif ayırma yöntemi plak ile ürün saf olarak elde edilir. (20/1) DCM/etanol TLC sistemi kullanılarak ürünün safsızlığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.34: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (3b) özellik tablosu.

| Bileşik Kodu | Kapalı Formül                                                                    | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) | Renk  |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|-------|
| 3b           | C <sub>60</sub> H <sub>74</sub> N <sub>8</sub> O <sub>14</sub> S <sub>4</sub> Si | 1287,62                  | 8         | Yeşil |

### 4.3.23. Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (4b) Sentezi



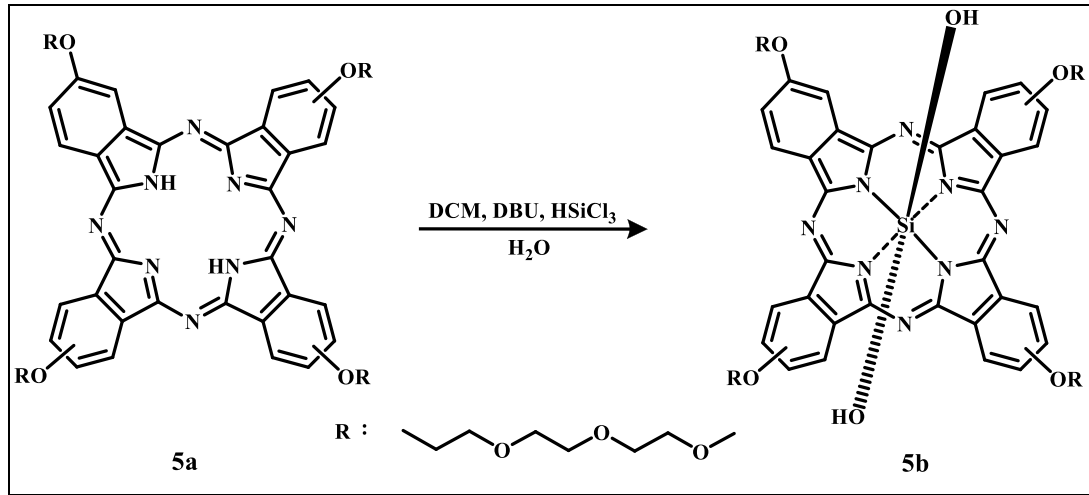
Şekil 4.38: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (4b) sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 0,020 g (0,110 mmol) 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin 9 ml kuru DCM’da çözünerek alınır ve üzerine 0,815 ml DBU ilave edilir. Reaksiyon ortamı 10 dakika oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon ortamına yavaş yavaş 0,114 ml triklorosilan (HSiCl<sub>3</sub>) ilave edilir ve 80 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı üzerine 5 ml su ilave edilerek bir süre daha karıştırılır. Reaksiyon karışımı 150 ml (50x3) su ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilerek Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulur. (100/5) DCM/etanol sisteminde preparatif ayırma yöntemi plak ile ürün saf olarak elde edilir. (20/1) DCM/etanol TLC sistemi kullanılarak ürünün safsızlığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.35: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (4b) özellik tablosu.

| Bileşik Kodu | Kapalı Formül                                                      | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) | Renk  |
|--------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|-------|
| 4b           | C <sub>88</sub> H <sub>130</sub> N <sub>8</sub> O <sub>34</sub> Si | 1872,09                  | 12        | Yeşil |

#### 4.3.24. Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) Sentezi



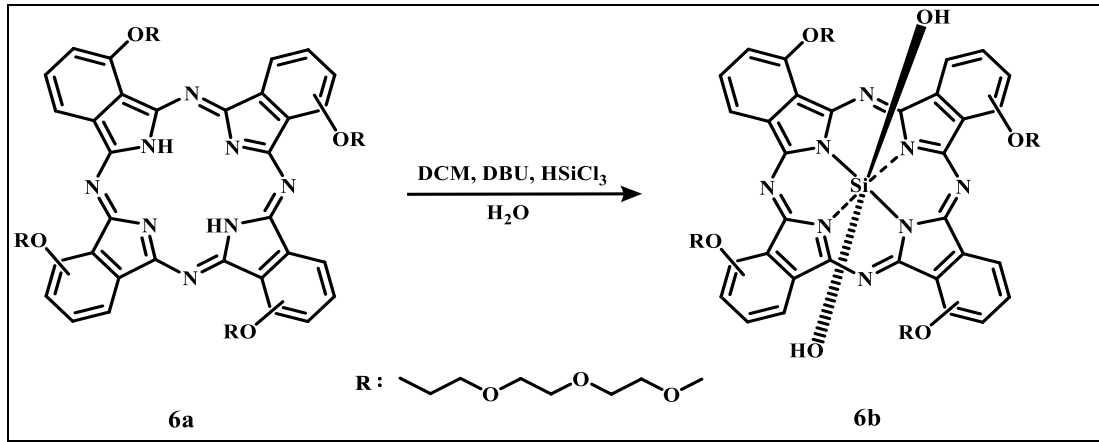
Şekil 4.39. Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 0,200 g (0,172 mmol) 2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin 127,41 ml kuru DCM'da çözünerek alınır ve üzerine 12,74 ml DBU ilave edilir. Reaksiyon ortamı 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra yavaş yavaş 1,90 ml triklorosilan ( $\text{HSiCl}_3$ ) ilave edilir ve 80 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı üzerine 20 ml su ilave edilerek bir süre daha karıştırılır. Reaksiyon karışımı 150 ml (50x3) su ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilerek  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulur. (100/1) DCM/etanol sisteminde preparatif ayırma yöntemi plak ile ürün saf olarak elde edilir. (20/1) DCM/etanol TLC sistemi kullanılarak ürünün safsızlığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.36: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) özellik tablosu.

| Bileşik Kodu | Kapalı Formül                                                | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) | Renk  |
|--------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|-------|
| 5b           | $\text{C}_{60}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Si}$ | 1223,36                  | 9,3       | Yeşil |

#### 4.3.25. Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (6b) Sentezi



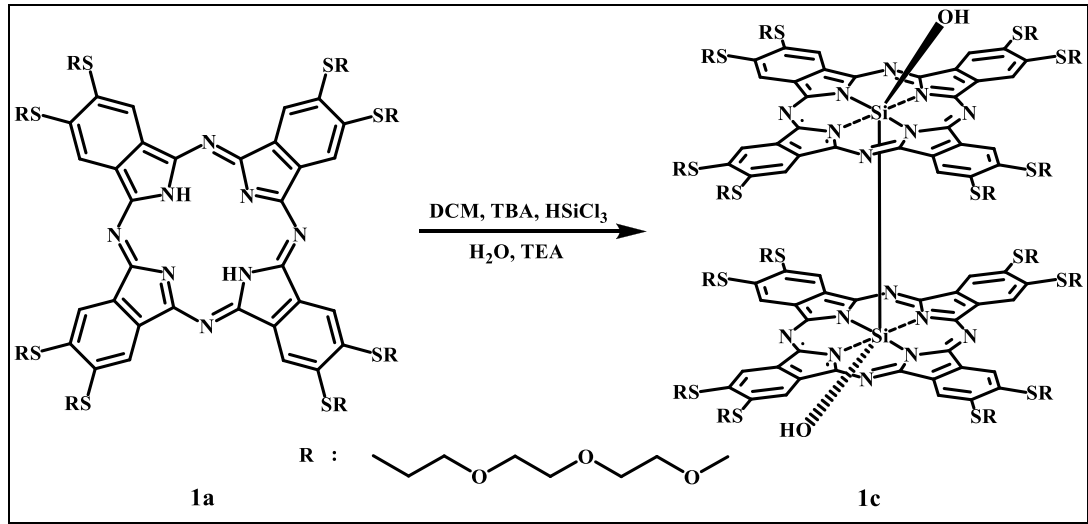
Şekil 4.40: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (6b) sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonuna 0,300 g (0,258 mmol) 1,8(11),15(18),22(25)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin 191 ml kuru DCM'da çözünerek alınır ve üzerine 19,11 ml DBU ilave edilir. Reaksiyon ortamı 10 dakika oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon ortamına yavaş yavaş 2,85 ml triklorosilan ( $\text{HSiCl}_3$ ) ilave edilir ve reaksiyon ortamı 80 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı üzerine 30 ml su ilave edilerek bir süre daha karıştırmaya devam edilir. Reaksiyon karışımı 210 ml (70x3) su ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilerek  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulur. (100/1) DCM/etanol sisteminde preparatif ayırma yöntemi plak ile ürün saf olarak elde edilir. (20/1) DCM/etanol TLC sistemi kullanılarak ürünün safsızlığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.37: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (6b) özellik tablosu.

| Bileşik Kodu | Kapalı Formül                                                | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) | Renk  |
|--------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|-------|
| 6b           | $\text{C}_{60}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Si}$ | 1223,36                  | 8,1       | Yeşil |

#### 4.3.26. Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin] (1c) Sentezi



Şekil 4.41: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin] (1c) sentezi.

Argon atmosferinde, reaksiyon balonunda 0,162 g (0,084 mmol) 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyenin 20 ml kuru DCM'da çözünerek üzerine 2 ml TBA ilave edilir. 10 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımına yavaş yavaş 0,2 ml triklorosilan ( $\text{HSiCl}_3$ ) ilave edilir ve 3 gün oda sıcaklığında karıştırılır. 3 gün sonrasında karışım üzerine 7 ml TEA ve 4 ml su ilave edilerek 3 saat daha karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımına (12M, 5 ml) HCl çözeltisi eklenerek asidik olması sağlanır ve 1 saat daha karıştırılır. 1 saat sonrasında reaksiyon karışımı (1M, 50 ml) HCl çözeltisi ve su ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilerek  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulur. (100/5) DCM/etanol sisteminde preparatif ayırma yöntemi plak ile ürün saf olarak elde edilir. (20/1) DCM/etanol TLC sistemi kullanılarak ürünün safsızlığı kontrol edilir. Elde edilen ürünün yapısı IR ve Kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 4.38: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin] (1c) özellik tablosu.

| Bileşik Kodu | Kapalı Formül                                                                    | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Verim (%) | Renk  |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|-------|
| 1c           | $\text{C}_{176}\text{H}_{258}\text{N}_{16}\text{O}_{50}\text{S}_{16}\text{Si}_2$ | 3967,22                  | 14        | Kahve |

## 4.4. Karakterizasyon

Tez çalışması süresince sentezlenen başlangıç moleküllerinin, süstitüe ftalonitril bileşiklerinin, metalsiz ve silisyum ftalosiyanınların ayrıca Si-Si dimer ftalosiyanınin analiz sonuçları bu bölümde yorumlanmıştır.

### 4.4.1. Başlangıç Moleküllerinin Karakterizasyonu

Tablo 4.39: 4,5-Dikloroftalonitril sentez basamakları FT-IR spektrum yorumu.

| Molekül                           | FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm <sup>-1</sup> ] yorumu                                                                                                                                                                                           |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>4,5-Dikloroftalik Anhidrit</b> | Spektrumda -C-O-C- asimetric gerilmesi 1094 cm <sup>-1</sup> , anhidrit pikleri 1832 cm <sup>-1</sup> ve 1775 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi, -OH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.1). |
| <b>4,5-Dikloroftalimid</b>        | Spektrumda -NH gerilmesi 3425-3295 cm <sup>-1</sup> , imid pikleri 1688 cm <sup>-1</sup> ve 1651 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi, -C-O-C- gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.2).       |
| <b>4,5-Dikloroftalamid</b>        | Spektrumda -NH <sub>2</sub> gerilmesi 3425-3295 cm <sup>-1</sup> , amid piki 1688 cm <sup>-1</sup> ve 1651 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi, -NH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.3).    |
| <b>4,5-Dikloroftalonitril</b>     | Spektrumda -C≡N gerilmesi (nitril piki) 2239 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi, -NH <sub>2</sub> gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.4).                                                  |

Tablo 4.40: 4,5-Dihidroksifitalonitril sentez basamakları FT-IR spektrum yorumu.

| Molekül                                    | FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm <sup>-1</sup> ] yorumu                                                                                                                                                                                                                     |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>1,2-Dihidroksi-4,5-Dibromobenzen</b>    | Spektrumda -CBr gerilmesi 631 cm <sup>-1</sup> ve -OH gerilmesi 3203 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.5).                                                                                                            |
| <b>1,2-Dibenziloksi-4,5-Dibromobenzen</b>  | Spektrumda -C-O-C- asimetrik ve simetrik gerilmeleri 1192 cm <sup>-1</sup> , 1160 cm <sup>-1</sup> , alifatik -CH gerilmesi 2927 cm <sup>-1</sup> ve 2868'in gözlenmesi, -OH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.6). |
| <b>1,2-Dibenziloksi-4,5-Disiyanobenzen</b> | Spektrumda -C≡N gerilmesi (Nitril piki) 2229 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi, -CBr gerilmesine ait pikin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.7).                                                                                           |
| <b>4,5-Dihidroksifitalonitril</b>          | Spektrumda -OH gerilmesi 3232 cm <sup>-1</sup> ve -C≡N gerilmesi (nitril piki) 2235 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi, -C-O-C- asimetrik ve simetrik gerilmesinin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.8).                                    |

Tablo 4.41: 4-Nitroftalonitril sentez basamakları FT-IR spektrum yorumu.

| Molekül                   | FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm <sup>-1</sup> ] yorumu                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>4-Nitroftalimid</b>    | Spektrumda -NO <sub>2</sub> gerilmesi 1544 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.9).                                                                                                                                  |
| <b>4-Nitroftalamid</b>    | Spektrumda -NH <sub>2</sub> gerilmesi 3428-3310 cm <sup>-1</sup> ve -NO <sub>2</sub> gerilmesi 1519 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi, -NH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.10).                                |
| <b>4-Nitroftalonitril</b> | Spektrumda -C≡N gerilmesi (nitril piki) 2242 cm <sup>-1</sup> ve -NO <sub>2</sub> gerilmesi 1536 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi, -NH <sub>2</sub> gerilmesi ve -C=O gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.11). |

Tablo 4.42: 3-Nitroftalonitril sentez basamakları FT-IR spektrum yorumu.

| Molekül                   | FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm <sup>-1</sup> ] yorumu                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>3-Nitroftalimid</b>    | Spektrumda -NH gerilmesi 3164 cm <sup>-1</sup> ve -NO <sub>2</sub> gerilmesi 1532 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi, -C-O-C- gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.12).                                           |
| <b>3-Nitroftalamid</b>    | Spektrumda -NH <sub>2</sub> gerilmesi 3420-3333 cm <sup>-1</sup> ve -NO <sub>2</sub> gerilmesi 1533 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi, -NH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.13).                                |
| <b>3-Nitroftalonitril</b> | Spektrumda -C≡N gerilmesi (nitril piki) 2240 cm <sup>-1</sup> ve -NO <sub>2</sub> gerilmesi 1535 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi, -NH <sub>2</sub> gerilmesi ve -C=O gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.14). |

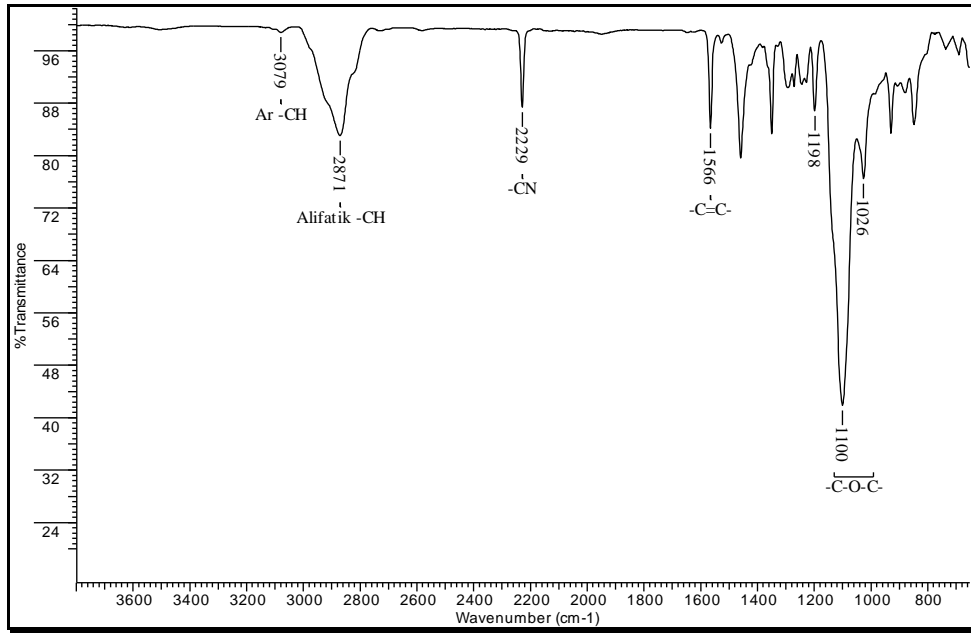
Tablo 4.43: 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan sentez basamakları FT-IR spektrum yorumu.

| Molekül                                          | FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm <sup>-1</sup> ] yorumu                                                                                                                                               |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>1-Bromo 4,7,10-trioksaundekan</b>             | Spektrumda -CBr gerilmesine 663 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi, -OH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.15).                                  |
| <b>Tri(etilen glikol) monometil eter tosilat</b> | Spektrumda -SO <sub>2</sub> gerilmesinin gözlenmesi, -OH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.16).                                              |
| <b>1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekan</b>          | Spektrumda -SH gerilmesi 2549 cm <sup>-1</sup> 'in gözlenmesi ve -SO <sub>2</sub> gerilmesi, -C=C- gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil A1.17). |

#### 4.4.2. 4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (1) Karakterizasyonu

4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (1) bileşiminin karakterizasyonu için elde edilen FT-IR, Kütle ve NMR spektrumları teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler dikkate alınarak yorumlanmıştır [Dabak et al., 2000].

##### • FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

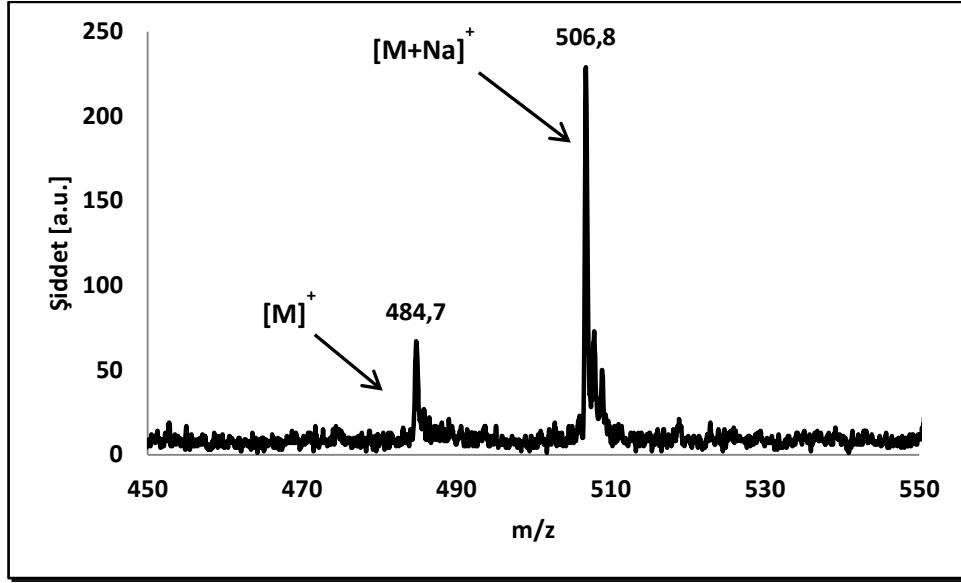


Şekil 4.42: 4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalonitril (1) FT-IR spektrumu.

Aromatik -CH gerilmesi 3079 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2871 cm<sup>-1</sup>, -C≡N gerilmesi (nitril piki) 2229 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1566 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1198 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1100 cm<sup>-1</sup> ve -C-O-C- simetric gerilmesi 1026 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -SH gerilmesine ve -CCl gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, -C≡N gerilmesine ait pikin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 4.42).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

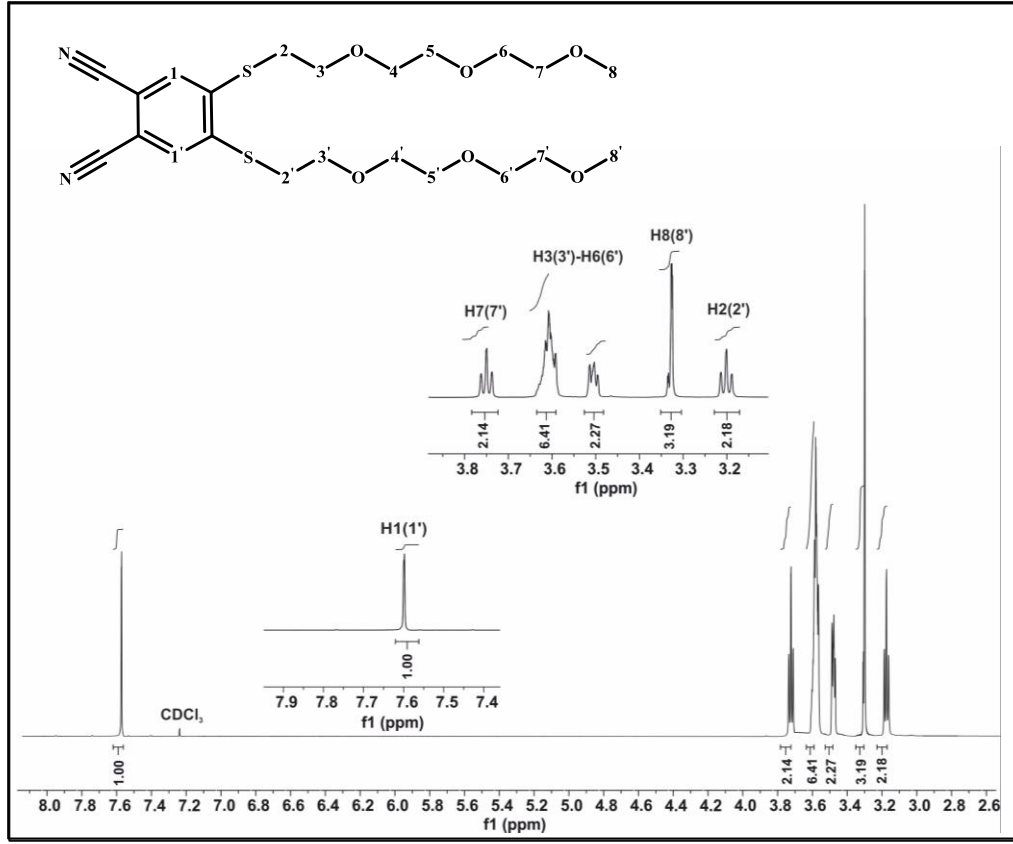


Şekil 4.43: 4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (1) Kütle spektrumu.

4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (1) bileşiğinin matriks olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.43'te verilmiştir.

484,7'de  $[M]^+$  ve 506,8'de  $[M+Na]^+$  moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 484,17 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

• <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



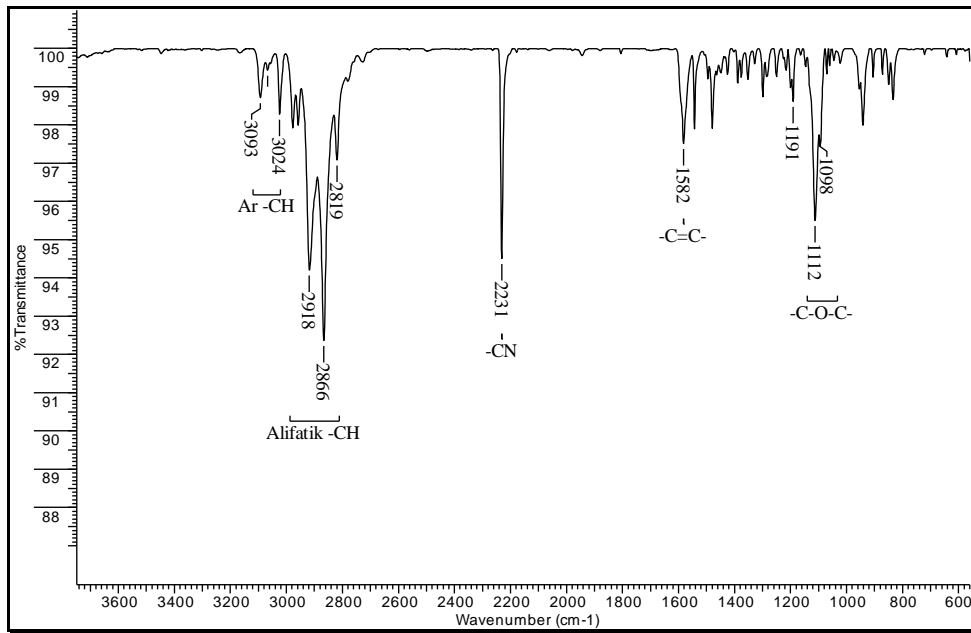
Şekil 4.44: 4,5-Bis(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (1) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz) (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 7.60 ppm'de 1 ve 1' numaralı aromatik karbon atomlarının eşleşme yapmamış hidrojenlerine ait singlet pik, 3.75 ppm'de 7 ve 7' numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pik, 3.61 ppm ile 3.50 ppm aralığında 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6' numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait çoklu pikler, 3.32 ppm'de 8 ve 8' numaralı karbon atomlarının eşleşme yapmamış hidrojenlerine (OCH<sub>3</sub>) ait singlet pik, 3.20 ppm'de ise 2 ve 2' numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (SCH<sub>2</sub>) ait triplet pik gözlenmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.44) [Dabak et al., 2000].

#### 4.4.3. 4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (2) Karakterizasyonu

4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (2) bileşğinin karakterizasyonu için elde edilen FT-IR, Kütle ve NMR spektrumları teorik hesaplamalar ve literatürdeki değeriendirmeler dikkate alınarak yorumlanmıştır [Dabak et al., 2000].

##### • FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

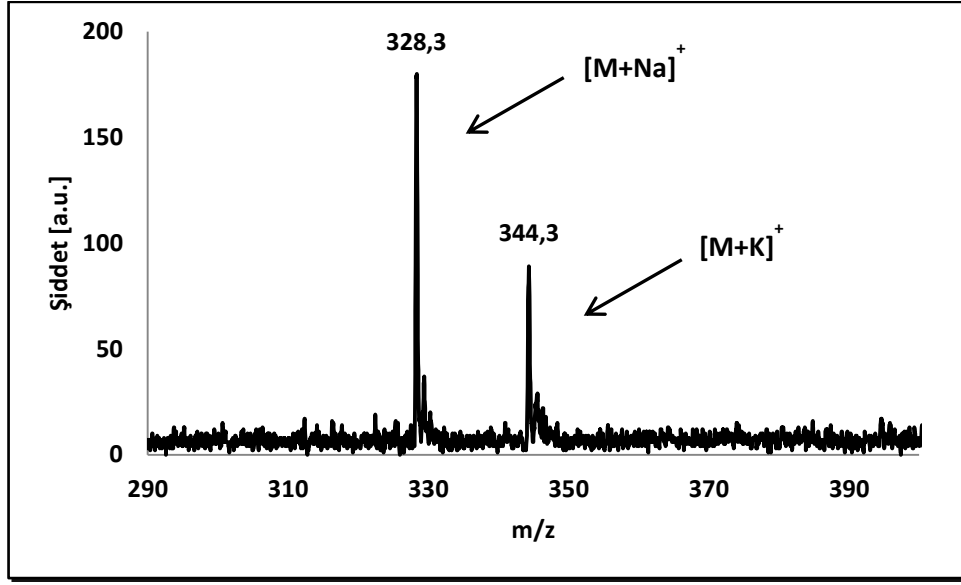


Şekil 4.45: 4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (2) FT-IR spektrumu.

Aromatik -CH gerilmesi 3024-3093 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2819-2918 cm<sup>-1</sup>, -C≡N gerilmesi (nitril piki) 2231 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1582 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1191 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1112 cm<sup>-1</sup> ve -C-O-C- simetric gerilmesi 1098 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -SH gerilmesine ve -NO<sub>2</sub> gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, -C≡N gerilmesine ait pikin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 4.45).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

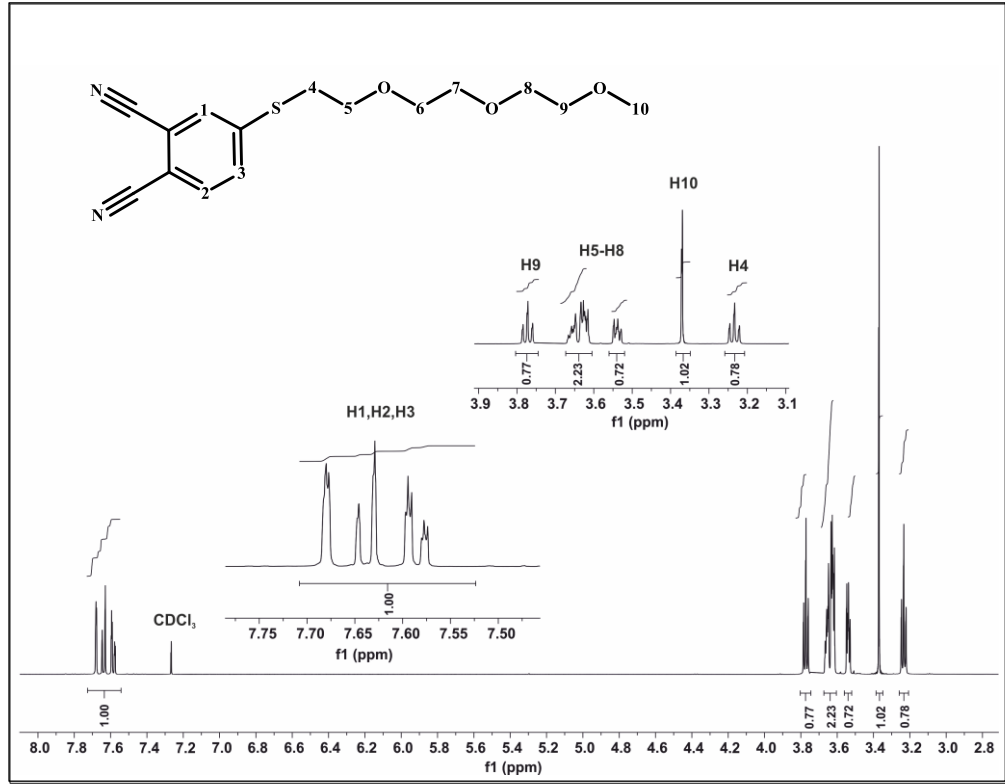


Şekil 4.46: 4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (2) Kütle spektrumu.

4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (2) bileşiğinin matriks olarak anthracene-1,8,9-triol (DIT) kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.46'da verilmiştir.

328,3'te [M+Na]<sup>+</sup> ve 344,3'te [M+K]<sup>+</sup> moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 306,10 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

• <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



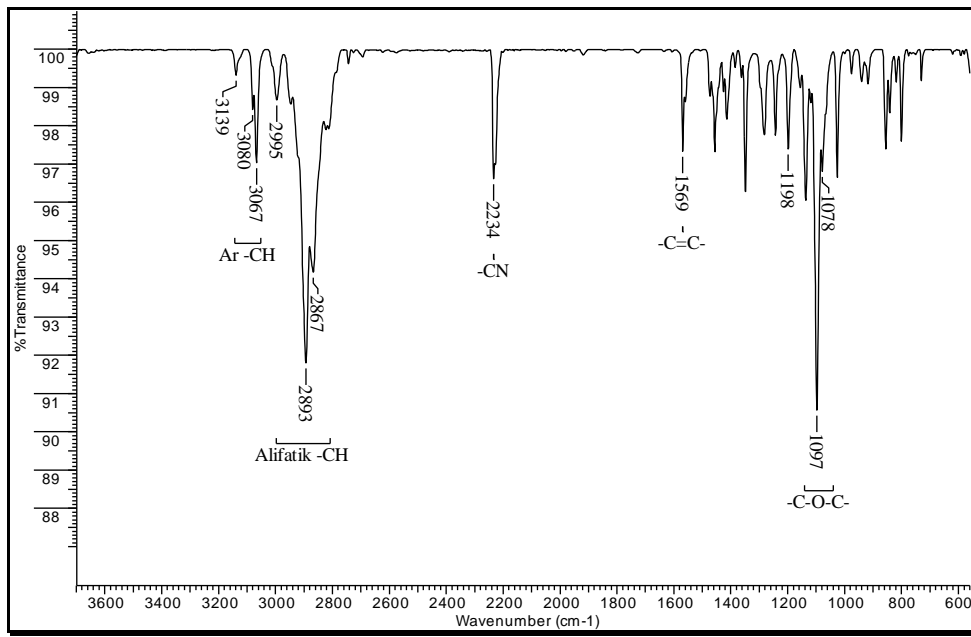
Şekil 4.47: 4-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonyl) ftalonitril (2) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz) (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 7,70-7,56 ppm aralığında 1, 2 ve 3 numaralı aromatik karbon atomlarının hidrojenlerine ait çoklu pikler, 3,77 ppm'de 9 numaralı karbon atomunun hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pik, 3,67 ppm ile 3,52 ppm aralığında 5, 6, 7, 8 numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait çoklu pikler, 3,37 ppm'de 10 numaralı karbon atomunun eşleşme yapmamış hidrojenlerine (OCH<sub>3</sub>) ait singlet pik, 3,23 ppm'de ise 4 numaralı karbon atomunun hidrojenlerine (SCH<sub>2</sub>) ait triplet pik gözlenmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.47) [Dabak et al., 2000].

#### 4.4.4. 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (3) Karakterizasyonu

3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (3) bileşiminin karakterizasyonu için elde edilen FT-IR, Kütle ve NMR spektrumları teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler dikkate alınarak yorumlanmıştır [Yanık et al., 2009].

##### • FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

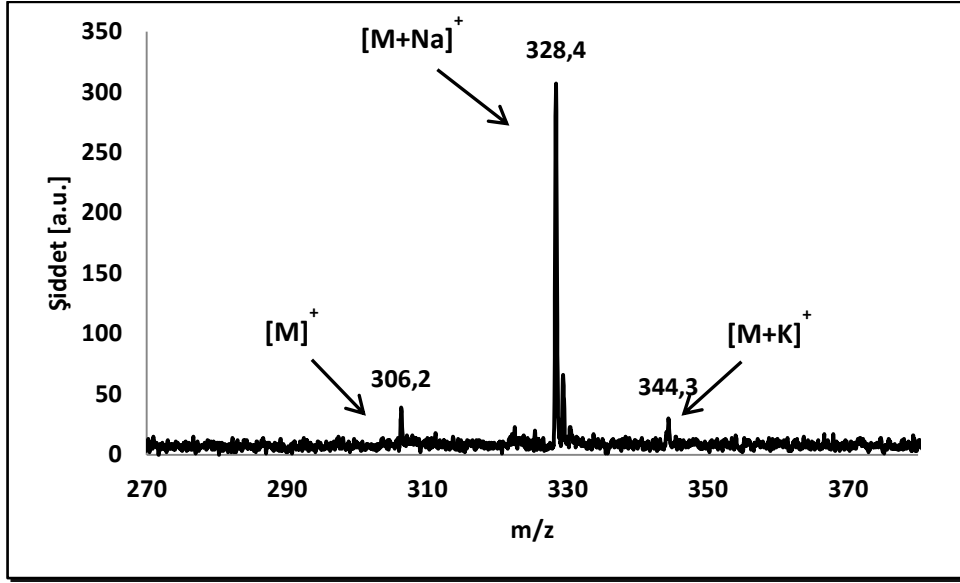


Şekil 4.48: 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (3) FT-IR spektrumu.

Aromatik -CH gerilmesi 3067-3139 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2867-2993 cm<sup>-1</sup>, -C≡N gerilmesi (nitril piki) 2234 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1569 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1198 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1097 cm<sup>-1</sup> ve -C-O-C- simetric gerilmesi 1078 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -SH gerilmesine ve -NO<sub>2</sub> gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, -C≡N gerilmesine ait pikin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 4.48).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

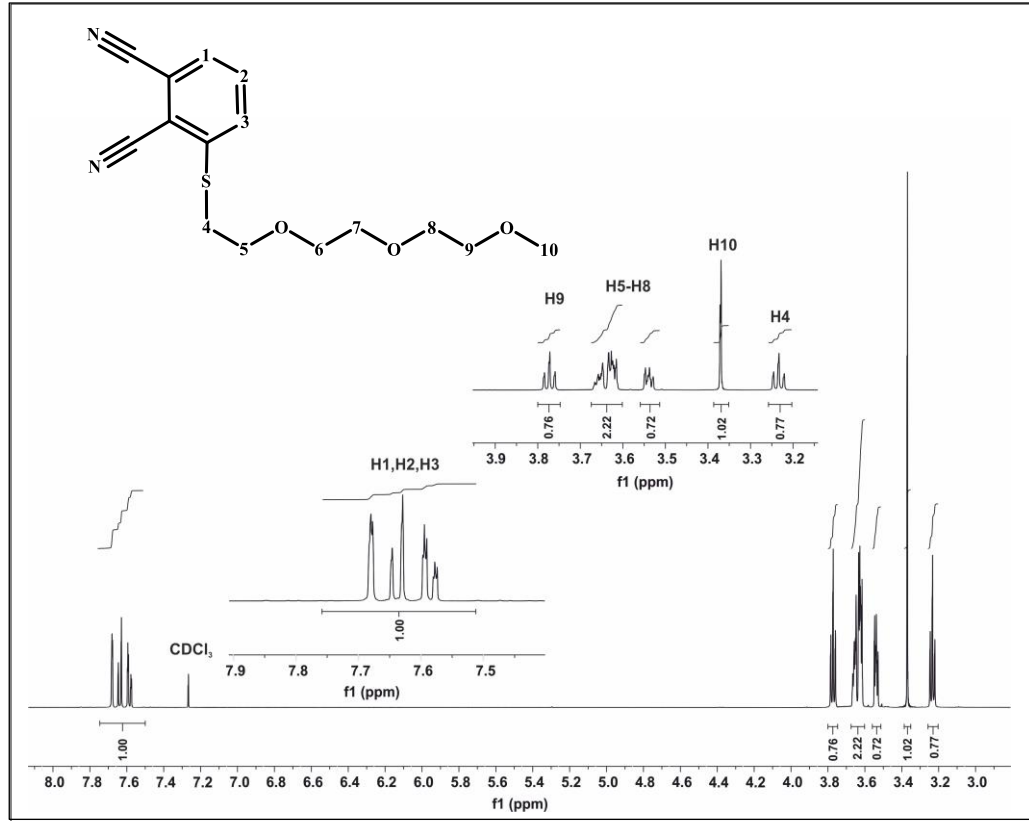


Şekil 4.49: 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (3) Kütle spektrumu.

3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfolil) ftalonitril (3) bileşiğinin matriks olarak anthracene-1,8,9-triol (DIT) kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.49'da verilmiştir.

306,2'de [M]<sup>+</sup>, 328,4'te [M+Na]<sup>+</sup> ve 344,3'te [M+K]<sup>+</sup> moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 306,10 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

• <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



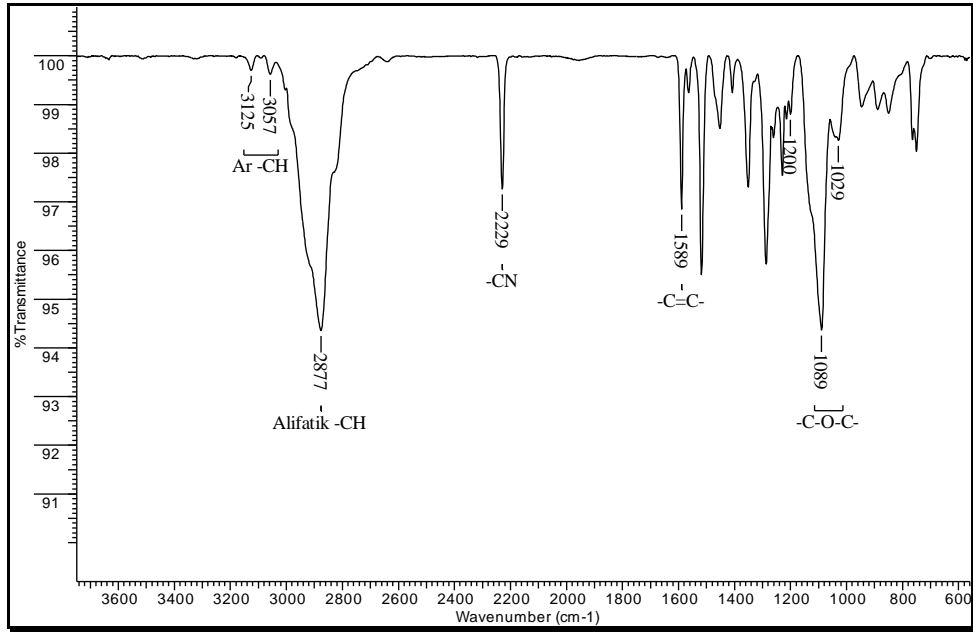
Şekil 4.50: 3-(4,7,10-Trioksaundekan-1-sülfonyl) ftalonitril (<sup>3</sup>) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz) (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 7,77-7,55 ppm aralığında 1, 2 ve 3 numaralı aromatik karbon atomlarının hidrojenlerine ait çoklu pikler, 3,77 ppm'de 9 numaralı karbon atomunun hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pik, 3.66 ppm ile 3,52 ppm aralığında 5, 6, 7, 8 numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait çoklu pikler, 3,37 ppm'de 10 numaralı karbon atomunun eşleşme yapmamış hidrojenlerine (OCH<sub>3</sub>) ait singlet pik, 3,27 ppm'de ise 4 numaralı karbon atomunun hidrojenlerine (SCH<sub>2</sub>) ait triplet pik gözlenmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.50) [Yanık et al., 2009].

#### 4.4.5. 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) Karakterizasyonu

4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) bileşiminin karakterizasyonu için elde edilen FT-IR, Kütle ve NMR spektrumları teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler dikkate alınarak yorumlanmıştır [Toupance et al., 1994].

##### • FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

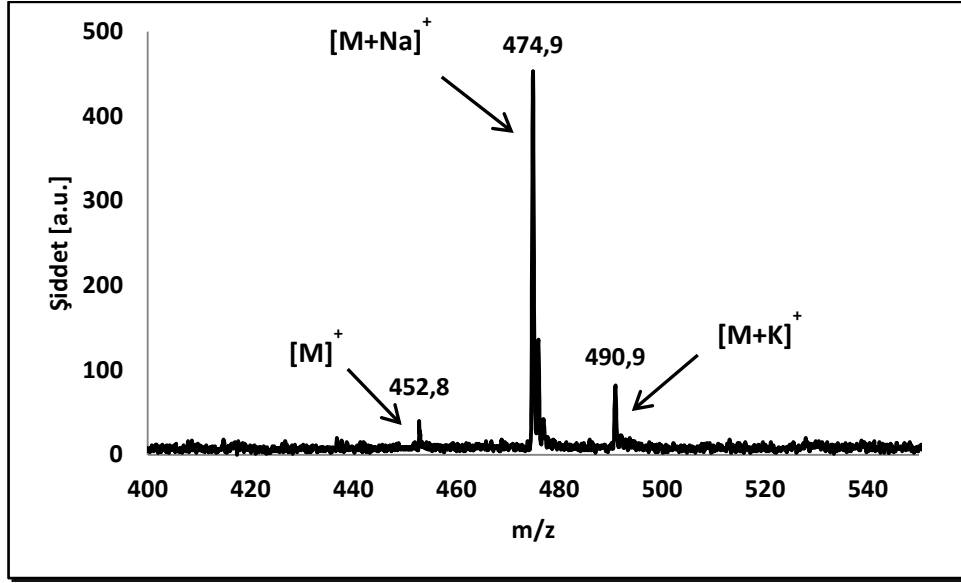


Şekil 4.51: 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) FT-IR spektrumu.

Aromatik -CH gerilmesi 3057-3125 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2877 cm<sup>-1</sup>, -C≡N gerilmesi (nitril piki) 2229 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1589 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1200 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1089 cm<sup>-1</sup> ve -C-O-C- simetric gerilmesi 1029 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -OH gerilmesine ve -CBr gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, -C≡N gerilmesine ait pikin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 4.51).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

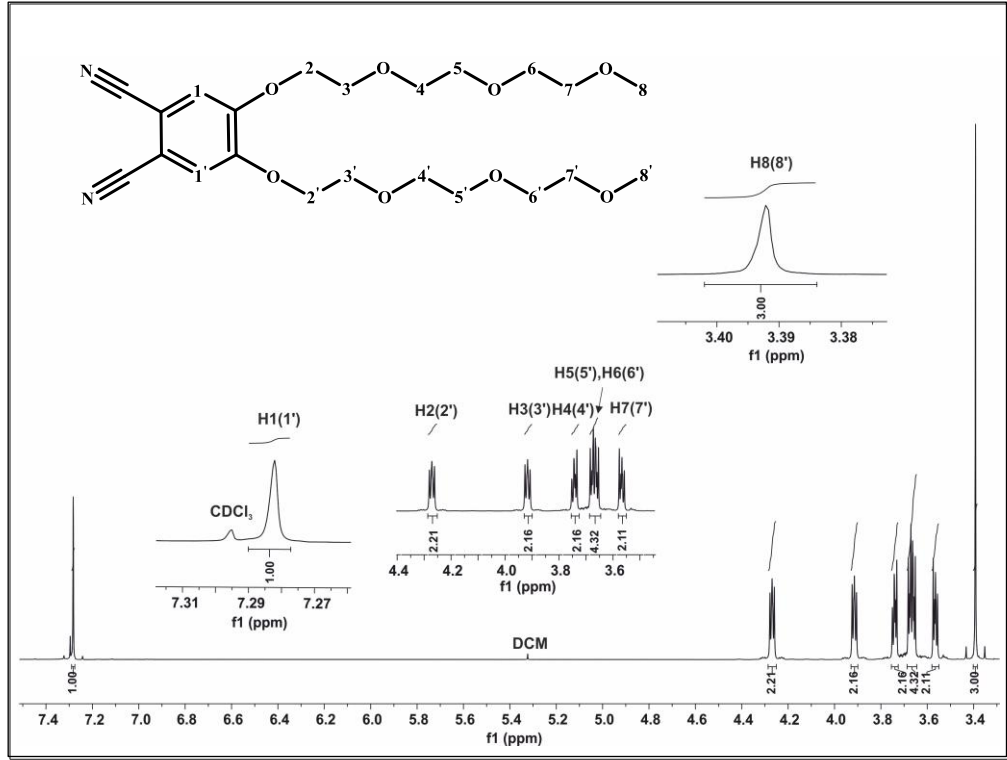


Şekil 4.52: 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) Kütle spektrumu.

4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4) bileşiğinin matriks olarak anthracene-1,8,9-triol (DIT) kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.52’de verilmiştir.

452,8’de [M]<sup>+</sup>, 474,9’da [M+Na]<sup>+</sup> ve 490,9’da [M+K]<sup>+</sup> moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 452,22 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

•  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



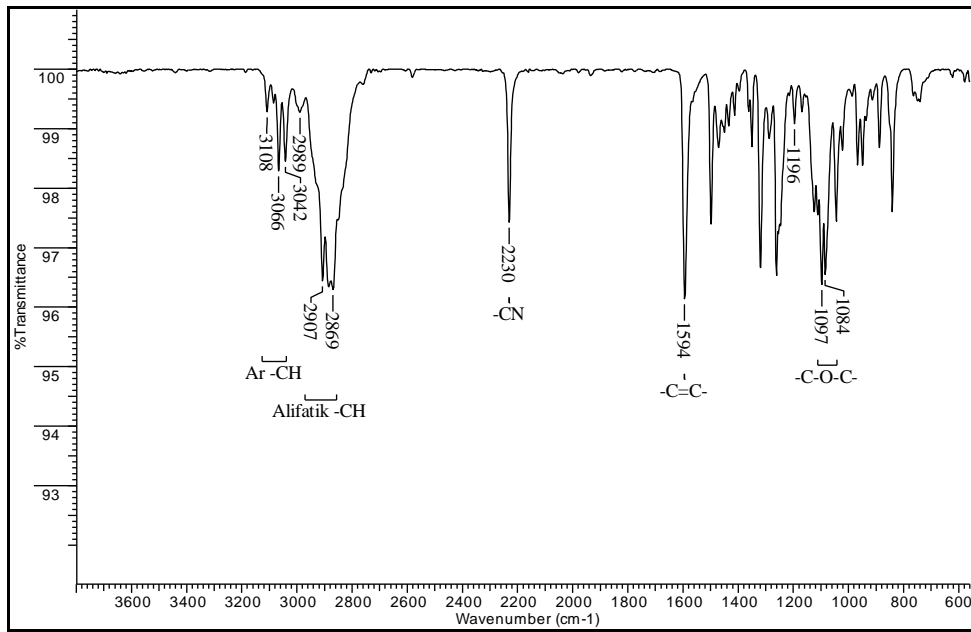
Şekil 4.53: 4,5-Bis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalonitril (4)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz) ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,28 ppm'de 1 ve 1' numaralı aromatik karbon atomlarının eşleşme yapmamış hidrojenlerine ait singlet pik, 4,27 ppm'de 2 ve 2', 3,91 ppm'de 3 ve 3', 3,74 ppm'de 4 ve 4' numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine ( $\text{OCH}_2$ ) ait triplet pikler, 3,67 ppm'de 4, 4', 5, 5' numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine ( $\text{OCH}_2$ ) ait çoklu pik, 3,57 ppm'de 7 ve 7' numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine ( $\text{OCH}_2$ ) ait triplet pik, 3,39 ppm'de 8 ve 8' numaralı karbon atomlarının eşleşme yapmamış hidrojenlerine ( $\text{OCH}_3$ ) ait singlet pik gözlenmektedir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.53) [Toupance et al., 1994].

#### 4.4.6. 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) Karakterizasyonu

4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) bileşiğinin karakterizasyonu için elde edilen FT-IR, Kütle ve NMR spektrumları teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler dikkate alınarak yorumlanmıştır [Kobayashi et al., 1999].

##### • FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

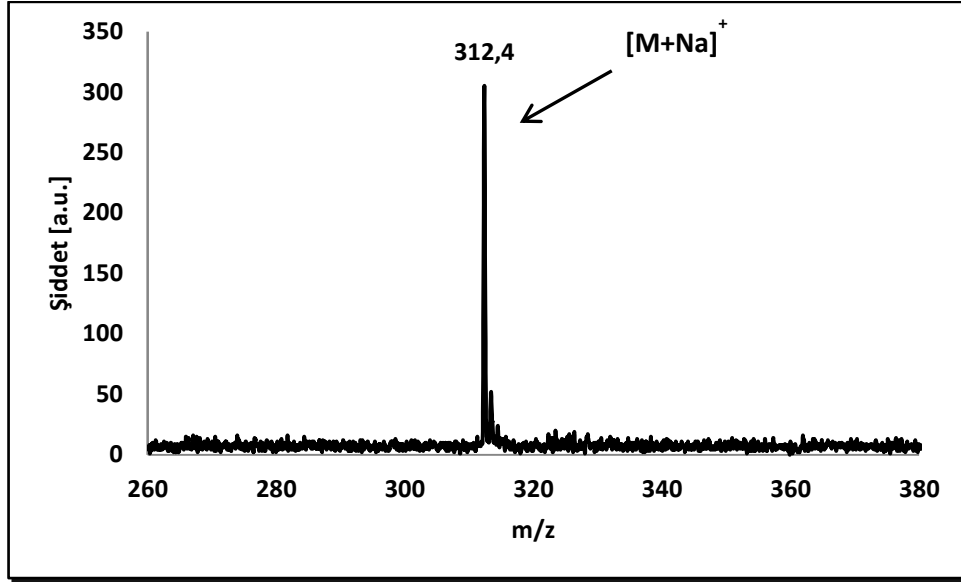


Şekil 4.54: 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) FT-IR spektrumu.

Aromatik -CH gerilmesi 3042-3108 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2869-2907 cm<sup>-1</sup>, -C≡N gerilmesi (nitril piki) 2230 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1594 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1196 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1097 cm<sup>-1</sup> ve -C-O-C- simetric gerilmesi 1084 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -OH gerilmesine ve -NO<sub>2</sub> gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, -C≡N gerilmesine ait pikin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 4.54).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

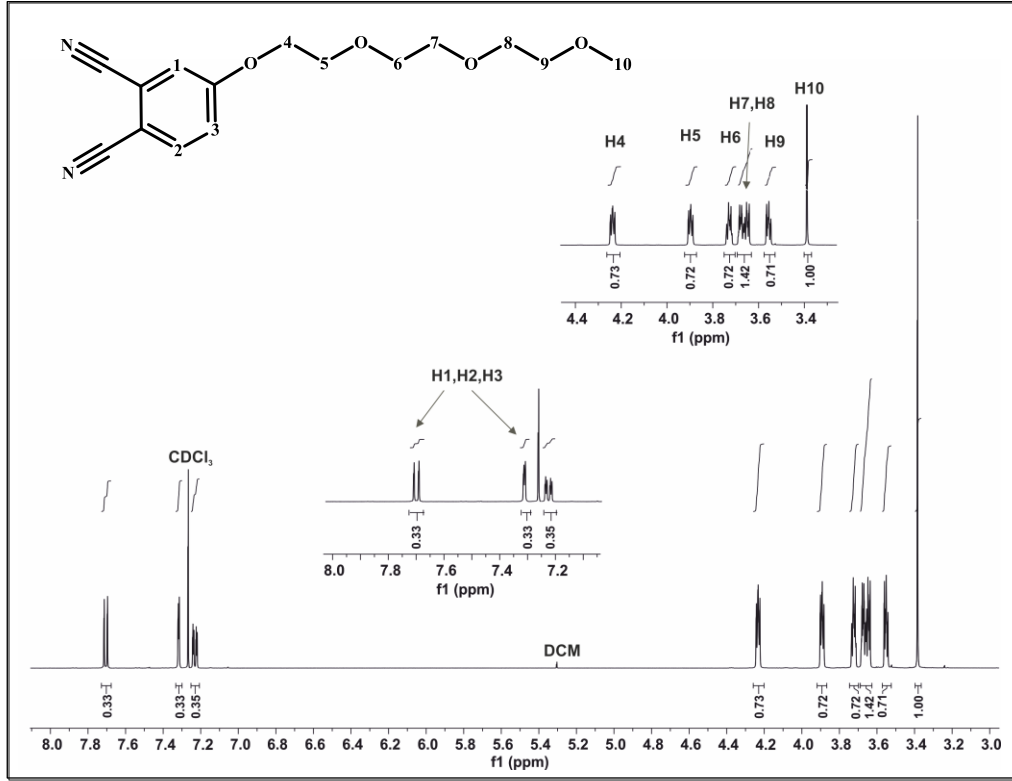


Şekil 4.55: 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundecil) ftalonitril (5) Kütlespektrumu.

4-(1,4,7,10-Tetraoksaundecil) ftalonitril (5) bileşiminin matris olarak anthracene-1,8,9-triol (DIT) kullanıldığında MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.55'te verilmiştir.

312,4'te  $[M+Na]^+$  moleküler iyon pikinin gözlenmesi hesaplanan kütle 290,13 g/mol olan bileşimin oluştuğunu göstermektedir.

• <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



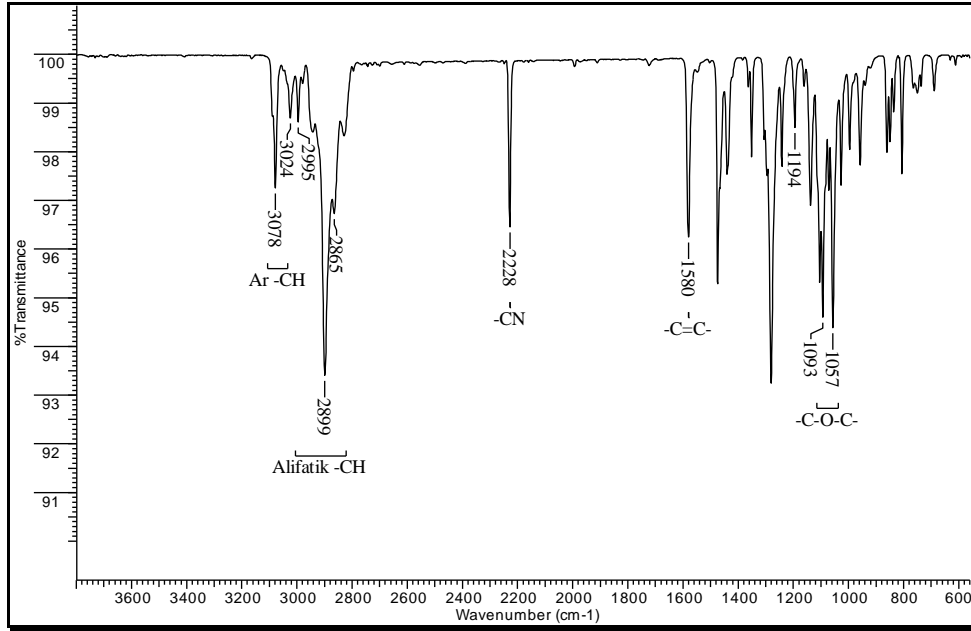
Şekil 4.56: 4-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (5) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz) (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 7,72-7,21 ppm aralığında 1, 2 ve 3 numaralı aromatik karbon atomlarının hidrojenlerine ait çoklu pikler, 4,23 ppm'de 4, 3,89 ppm'de 5, 3,72 ppm'de 6 numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pikler, 3,66 ppm'de 7 ve 8 numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait çoklu pik, 3,55 ppm'de 9 numaralı karbon atomunun hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pik, 3,38 ppm'de 10 numaralı karbon atomunun eşleşme yapmamış hidrojenlerine (OCH<sub>3</sub>) ait singlet pik gözlenmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.56) [Kobayashi et al., 1999].

#### 4.4.7. 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) Karakterizasyonu

3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) bileşiğinin karakterizasyonu için elde edilen FT-IR, Kütle ve NMR spektrumları teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler dikkate alınarak yorumlanmıştır [Kobayashi et al., 1999].

##### • FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

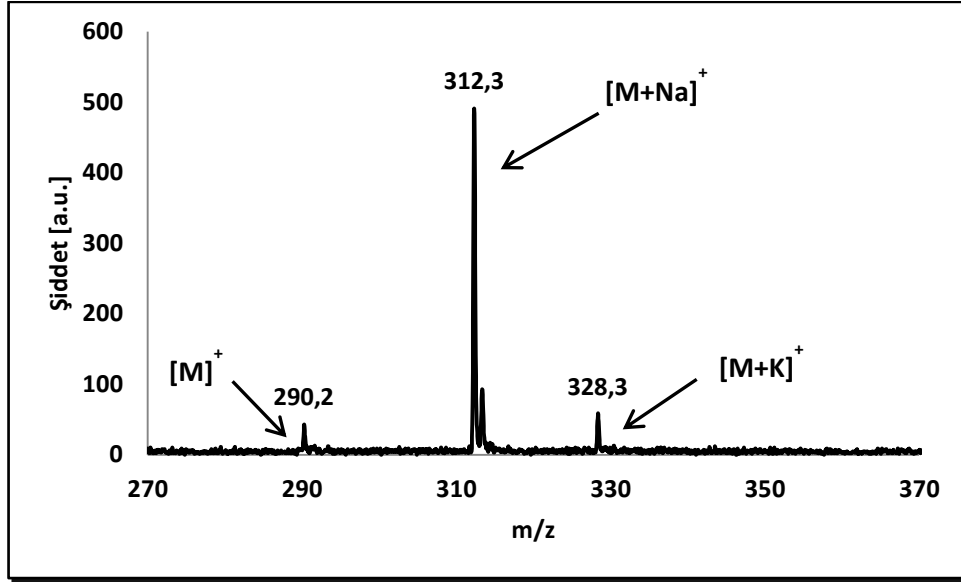


Şekil 4.57: 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) FT-IR spektrumu.

Aromatik -CH gerilmesi 3024-3078 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2865-2995 cm<sup>-1</sup>, -C≡N gerilmesi (nitril piki) 2228 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1580 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1194 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetrik gerilmesi 1093 cm<sup>-1</sup> ve -C-O-C- simetrik gerilmesi 1057 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -OH gerilmesine ve -NO<sub>2</sub> gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, -C≡N gerilmesine ait pikin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 4.57).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

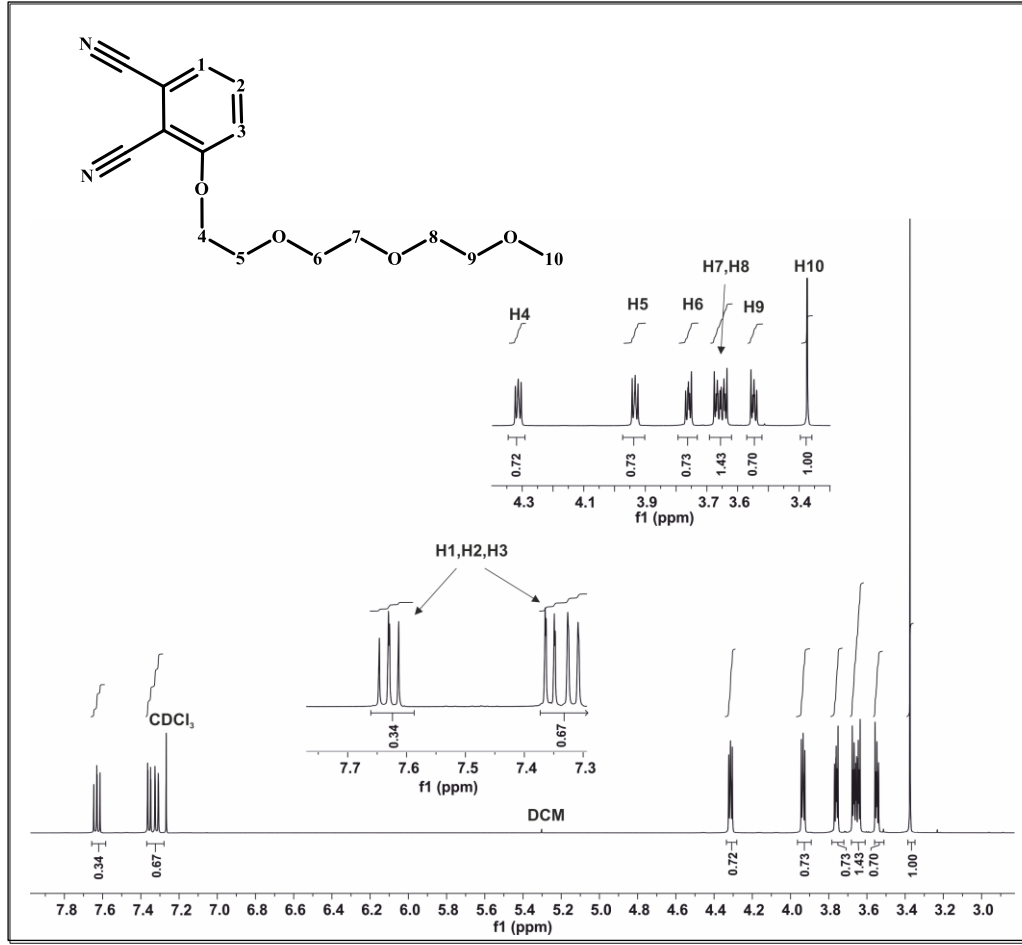


Şekil 4.58: 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) Kütlev spektrumu.

3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil) ftalonitril (6) bileşiğinin matris olarak anthracene-1,8,9-triol (DIT) kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.58’de verilmiştir.

290,2’de [M]<sup>+</sup>, 312,3’te [M+Na]<sup>+</sup> ve 328,3’te [M+K]<sup>+</sup> moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 290,13 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

•  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



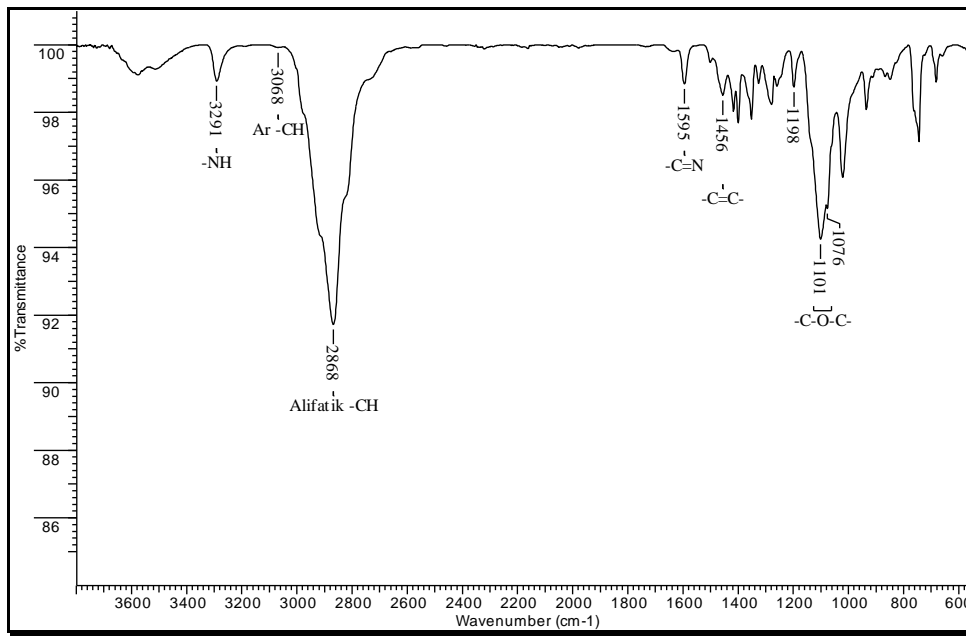
Şekil 4.59: 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundasil) ftalonitril (6)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz) ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,65-7,30 ppm aralığında 1, 2 ve 3 numaralı aromatik karbon atomlarının hidrojenlerine ait çoklu pikler, 4,31 ppm'de 4, 3,93 ppm'de 5, 3,76 ppm'de 6 numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine ( $\text{OCH}_2$ ) ait triplet pikler, 3,66 ppm'de 7 ve 8 numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine ( $\text{OCH}_2$ ) ait çoklu pik, 3,55 ppm'de 9 numaralı karbon atomunun hidrojenlerine ( $\text{OCH}_2$ ) ait triplet pik, 3,37 ppm'de 10 numaralı karbon atomunun eşleşme yapmamış hidrojenlerine ( $\text{OCH}_3$ ) ait singlet pik gözlenmektedir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.59) [Kobayashi et al., 1999].

#### 4.4.8. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyanın (1a) Karakterizasyonu

2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyanın (1a) bileşiminin karakterizasyonu için elde edilen FT-IR, Kütle ve NMR spektrumları teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler dikkate alınarak yorumlanmıştır [Dabak et al., 2000].

##### • FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

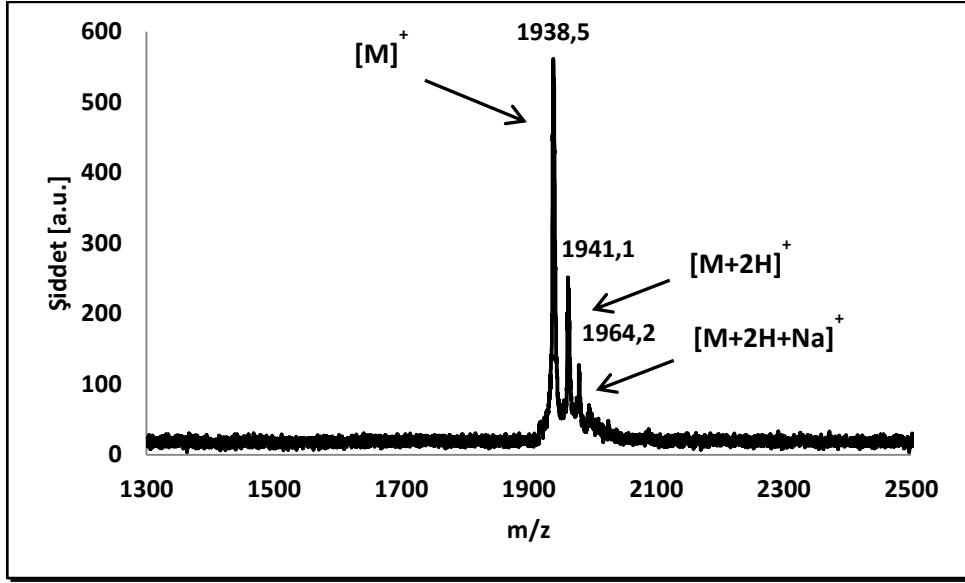


Şekil 4.60: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyanın (1a) FT-IR spektrumu.

-NH gerilmesi 3291 cm<sup>-1</sup>, aromatik -CH gerilmesi 3068 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2868 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=N gerilmesi 1595 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1456 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1198 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1101 cm<sup>-1</sup> ve -C-O-C- simetric gerilmesi 1076 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -C≡N gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, -NH ve -C=N gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir. Ayrıca neme bağlı -OH piki spektrumda gözlenmektedir (Şekil 4.60).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

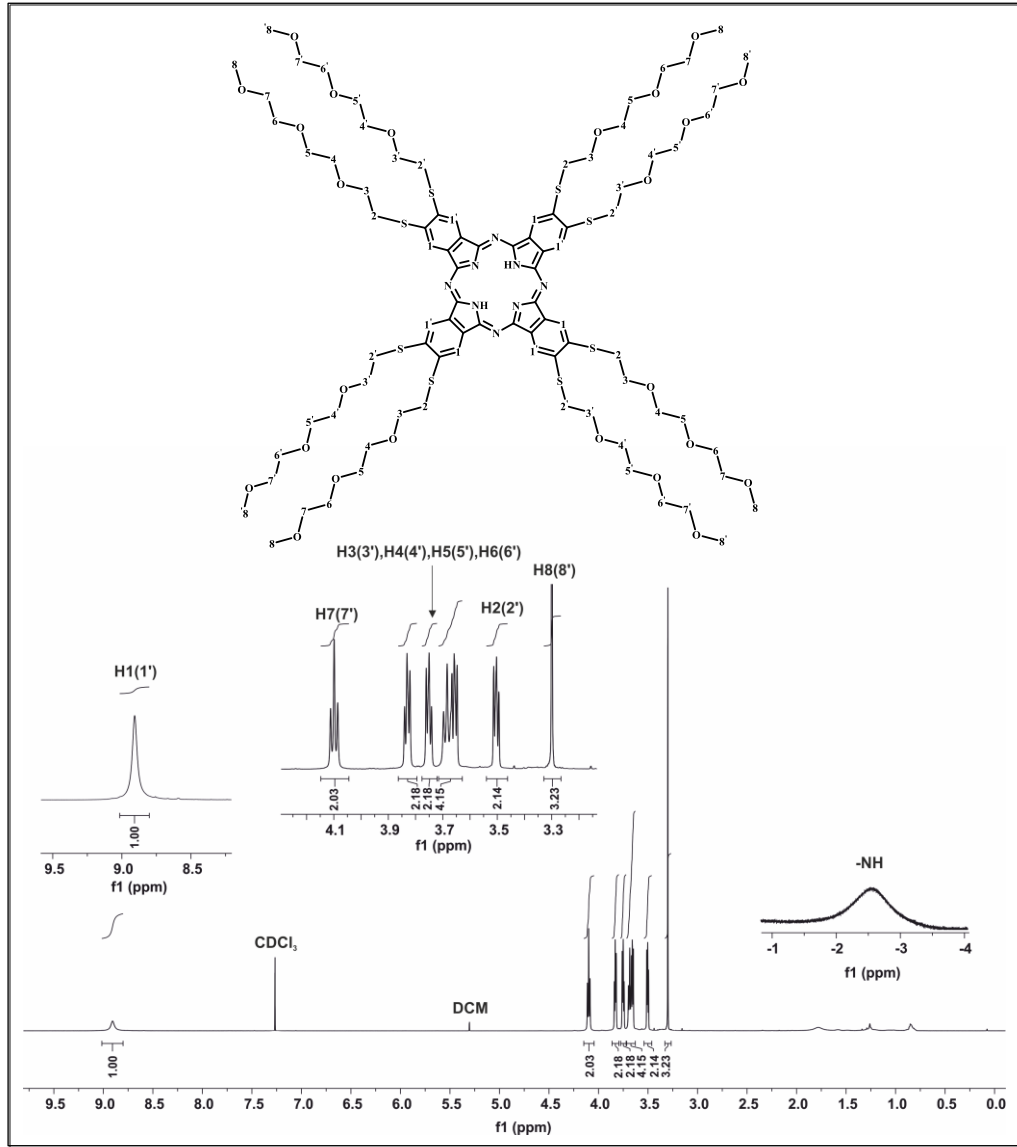


Şekil 4.61: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (1a) Kütle spektrumu.

2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (1a) bileşiğinin matriks olarak 2,5-Dihidroksibenzoik asit (DHB) kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.61’de verilmiştir.

1938,5’de [M]<sup>+</sup>, 1941,1’de [M+2H]<sup>+</sup> ve 1964,2’de [M+2H+Na]<sup>+</sup> moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 1938,70 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

• <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

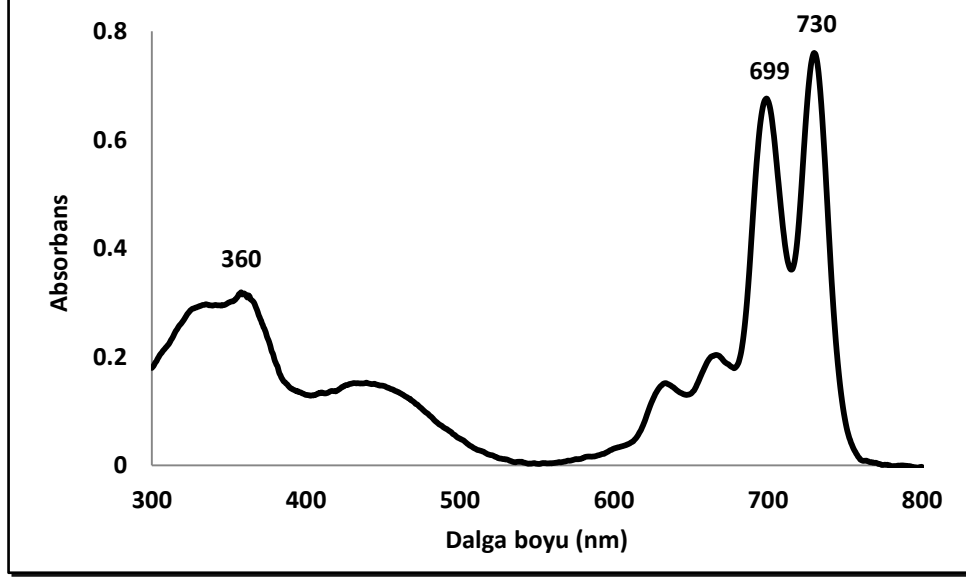


Şekil 4.62: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyenin (1a) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz) (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 8,91 ppm'de 1 ve 1' numaralı aromatik karbon atomlarının eşleşme yapmamış hidrojenlerine ait singlet pik, 4,10 ppm'de 7 ve 7' numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pik, 3,83 ppm, 3,75 ppm ve 3,67 ppm'de 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6 ve 6' numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet ve çoklu pikler, 3,50 ppm'de 2 ve 2' numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pik, 3,30 ppm'de 8 ve 8' numaralı karbon atomlarının eşleşme yapmamış hidrojenlerine (OCH<sub>3</sub>) ait singlet pik gözlenmektedir. Metalsiz ftalosiyanine özgü -NH protonları -2,5 ppm'de

gözlenmiştir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.62) [Dabak et al., 2000].

• UV-Vis Spektrumu ( $\lambda_{\text{max}}$ /nm)



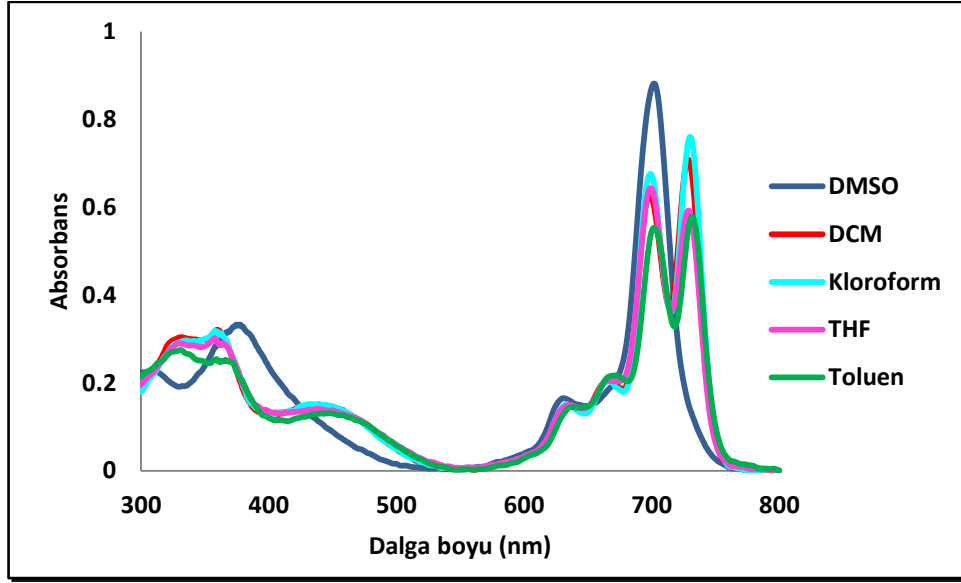
Şekil 4.63: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyanın (1a) UV-Vis spektrumu.

2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyanın (1a) bileşiğinin kloroform içerisinde  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.63) Q bantları 730 nm ve 699 nm, Soret bandı ise 360 nm civarında gözlenmiştir. Gözlenen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 4.44’de verilmiştir.

Tablo 4.44: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyanın (1a) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

| Bileşik Kodu | $\lambda_{\text{max}}$ (nm) | $\epsilon$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). $10^4$ |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------|
| <b>1a</b>    | 730                         | 25,34                                                     |
|              | 699                         | 22,53                                                     |
|              | 360                         | 10,57                                                     |

• Farklı Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumları



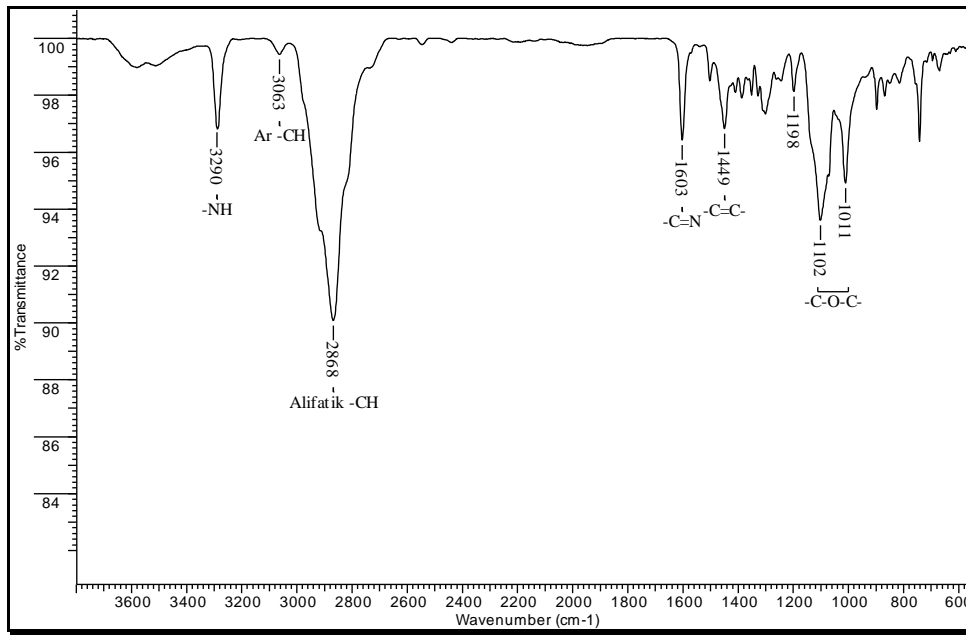
Şekil 4.64: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyinin (1a) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyinin (1a) bileşiğinin DMSO, DCM, kloroform, THF ve toluen ile  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.64) çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiş ve bileşiğin DMSO içerisinde deprotonize olmasından dolayı Q bandında yarımla olmadığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde gözlenen deprotonizasyon Bölüm 5.3.'te açıklanmıştır.

#### 4.4.9. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (2a) Karakterizasyonu

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (2a) bileşiminin karakterizasyonu için elde edilen FT-IR, Kütle ve NMR spektrumları teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler dikkate alınarak yorumlanmıştır [Dabak et al., 2000].

##### • FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

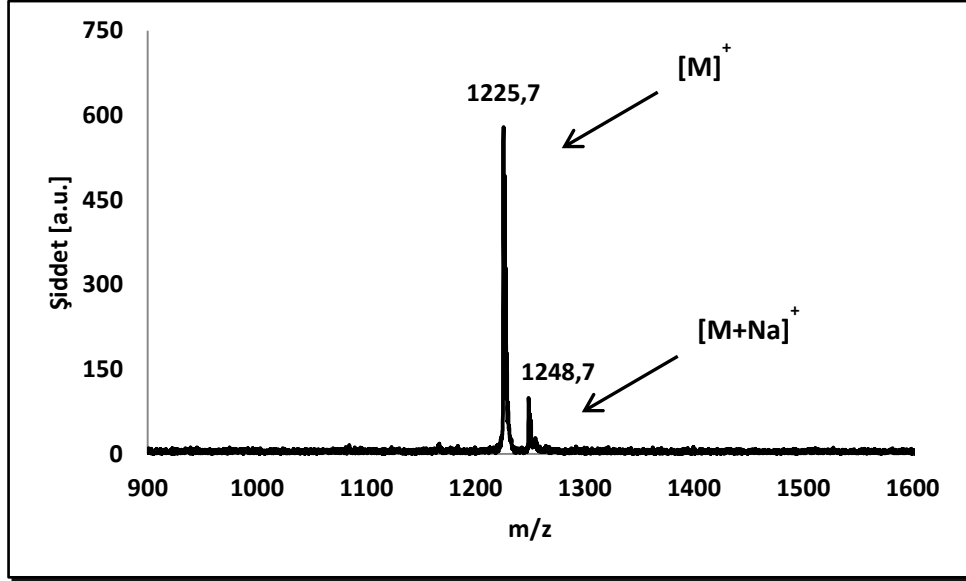


Şekil 4.65: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (2a) FT-IR spektrumu.

-NH gerilmesi 3290 cm<sup>-1</sup>, aromatik -CH gerilmesi 3063 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2868 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=N gerilmesi 1603 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1449 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1198 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1102 cm<sup>-1</sup> ve -C-O-C- simetric gerilmesi 1011 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -C≡N gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, -NH ve -C=N gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir. Ayrıca neme bağlı -OH piki spektrumda gözlenmektedir (Şekil 4.65).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

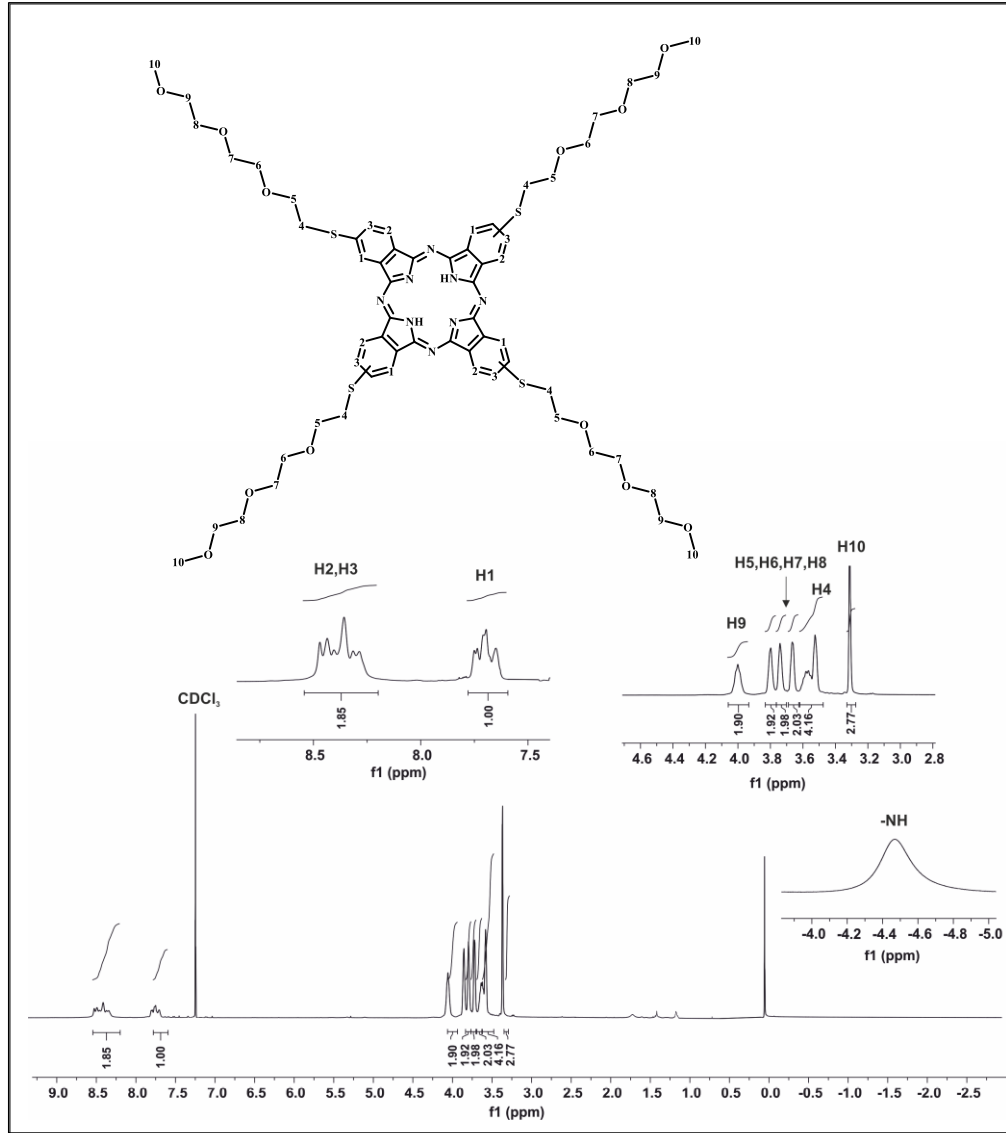


Şekil 4.66: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (2a) Kütle spektrumu.

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (2a) bileşiminin matriksiz olarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.66'da verilmiştir.

1225,7'de [M]<sup>+</sup> ve 1248,7'de [M+Na]<sup>+</sup> moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 1226,43 g/mol olan bileşimin oluştuğunu göstermektedir.

• <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

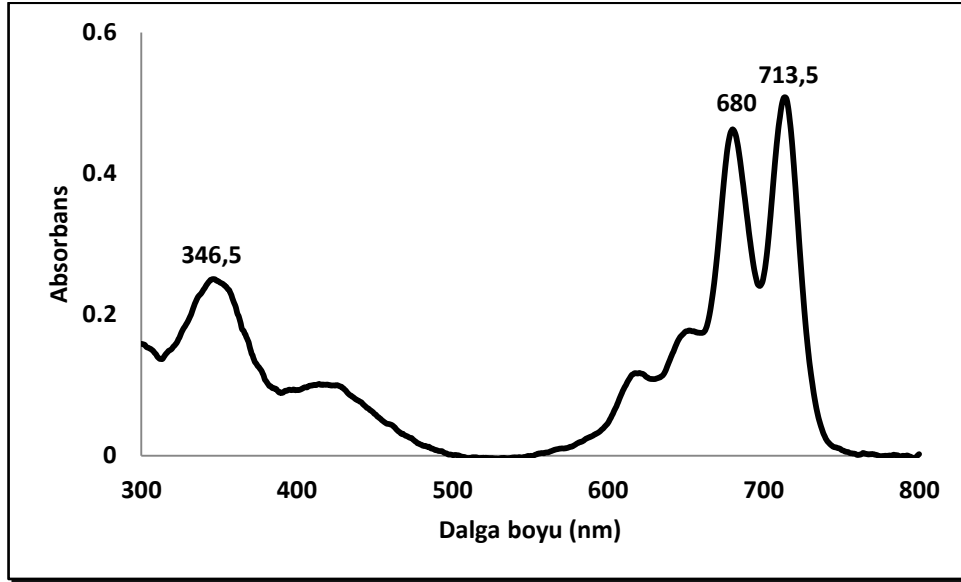


Şekil 4.67: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil)ftalosiyanın (2a) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz) (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 8,50-8,24 ppm aralığında 2 ve 3, 7,78-7,62 ppm aralığında 1 numaralı aromatik karbon atomlarının hidrojenlerine ait çoklu pikler, 4,00 ppm'de 9 numaralı karbon atomunun hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pik, 3,80 ppm, 3,74 ppm ve 3,66 ppm'de 5, 6, 7, 8 numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait çoklu pikler, 3,54 ppm'de 4 numaralı karbon atomunun hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pikler, 3,31 ppm'de 10 numaralı karbon atomunun eşleşme yapmamış hidrojenlerine (OCH<sub>3</sub>) ait singlet pik gözlenmektedir. Metalsiz ftalosiyanine özgü -NH protonları -4,5 ppm'de gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen

geniş pikler ve belirgin olmayan yarılmaların nedeni bileşiğin 4 izomer karışımı içermesidir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.67) [Dabak et al., 2000].

• UV-Vis Spektrumu ( $\lambda_{\max}$ /nm)



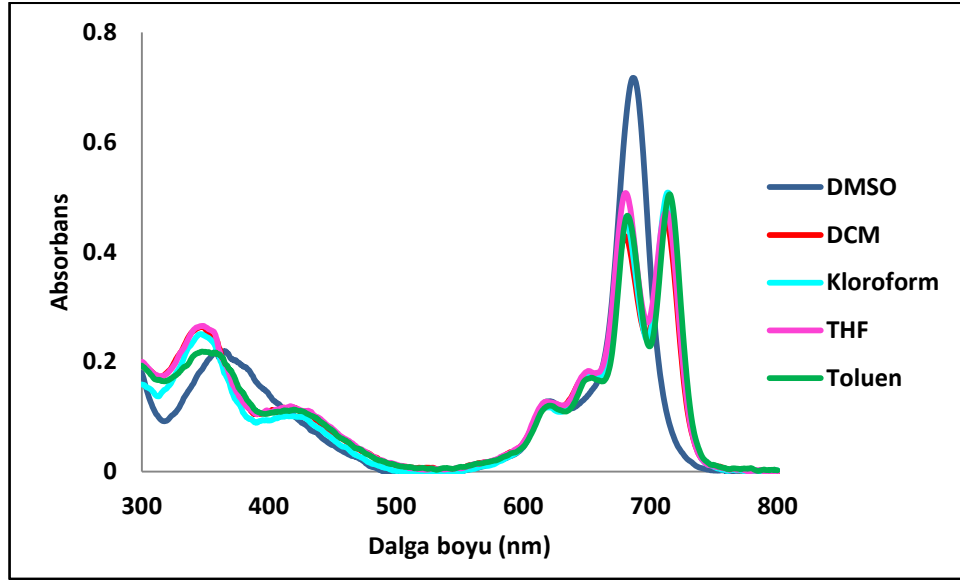
Şekil 4.68: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyininin (2a) UV-Vis spektrumu.

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyininin (2a) bileşiğinin kloroform içerisinde  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.68) Q bantları 713,5 nm ve 680 nm, Soret bandı ise 346,5 nm civarında gözlenmiştir. Gözlenen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 4.45'de verilmiştir.

Tablo 4.45: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyenin (2a) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

| Bileşik Kodu | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ).10 <sup>4</sup> |
|--------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 2a           | 713,5                 | 16,93                                                              |
|              | 680                   | 15,42                                                              |
|              | 346,5                 | 8,34                                                               |

• Farklı Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumları



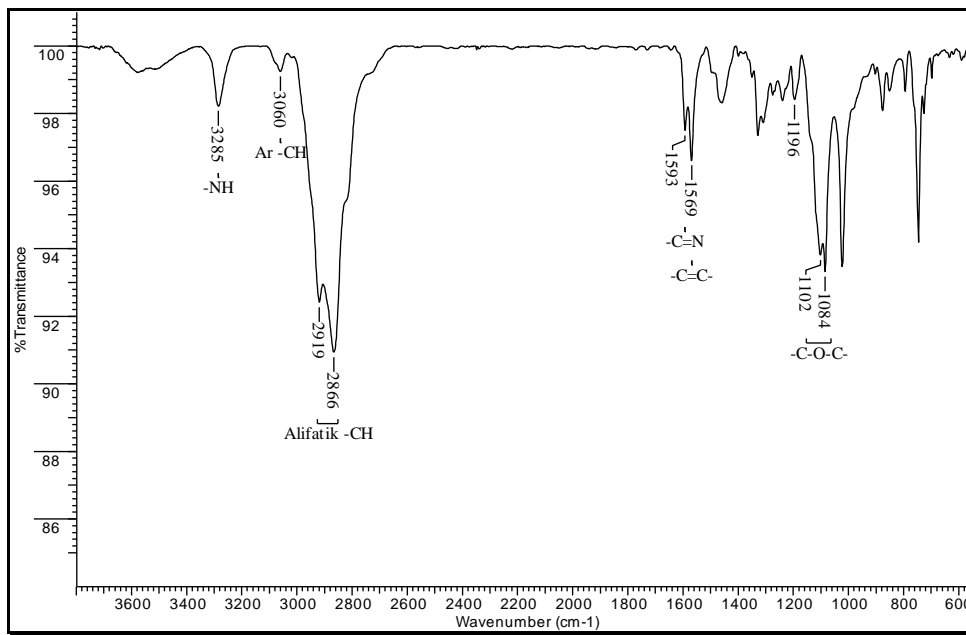
Şekil 4.69: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyenin (2a) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) ftalosiyenin (2a) bileşiğinin DMSO, DCM, kloroform, THF ve toluen ile  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.69) çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiş ve bileşiğin DMSO içerisinde deprotonize olmasından dolayı Q bandında yarımla olmadığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde gözlenen deprotonizasyon Bölüm 5.3.'te açıklanmıştır.

#### 4.4.10. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (3a) Karakterizasyonu

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (3a) bileşiminin karakterizasyonu için elde edilen FT-IR, Kütle ve NMR spektrumları teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler dikkate alınarak yorumlanmıştır.

##### • FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

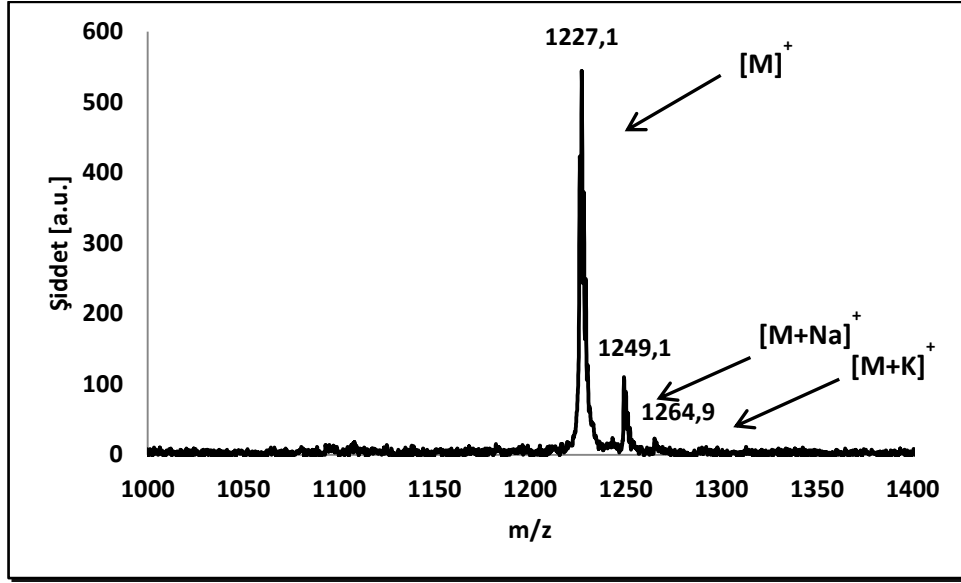


Şekil 4.70: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (3a) FT-IR spektrumu.

-NH gerilmesi 3285 cm<sup>-1</sup>, aromatik -CH gerilmesi 3060 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2866-2919 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=N gerilmesi 1593 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1569 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1196 cm<sup>-1</sup>, C-O-C asimetrik gerilmesi 1102 cm<sup>-1</sup> ve -C-O-C- simetrik gerilmesi 1084 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -C≡N gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, -NH ve -C=N gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir. Ayrıca neme bağlı -OH piki spektrumda gözlenmektedir (Şekil 4.70).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

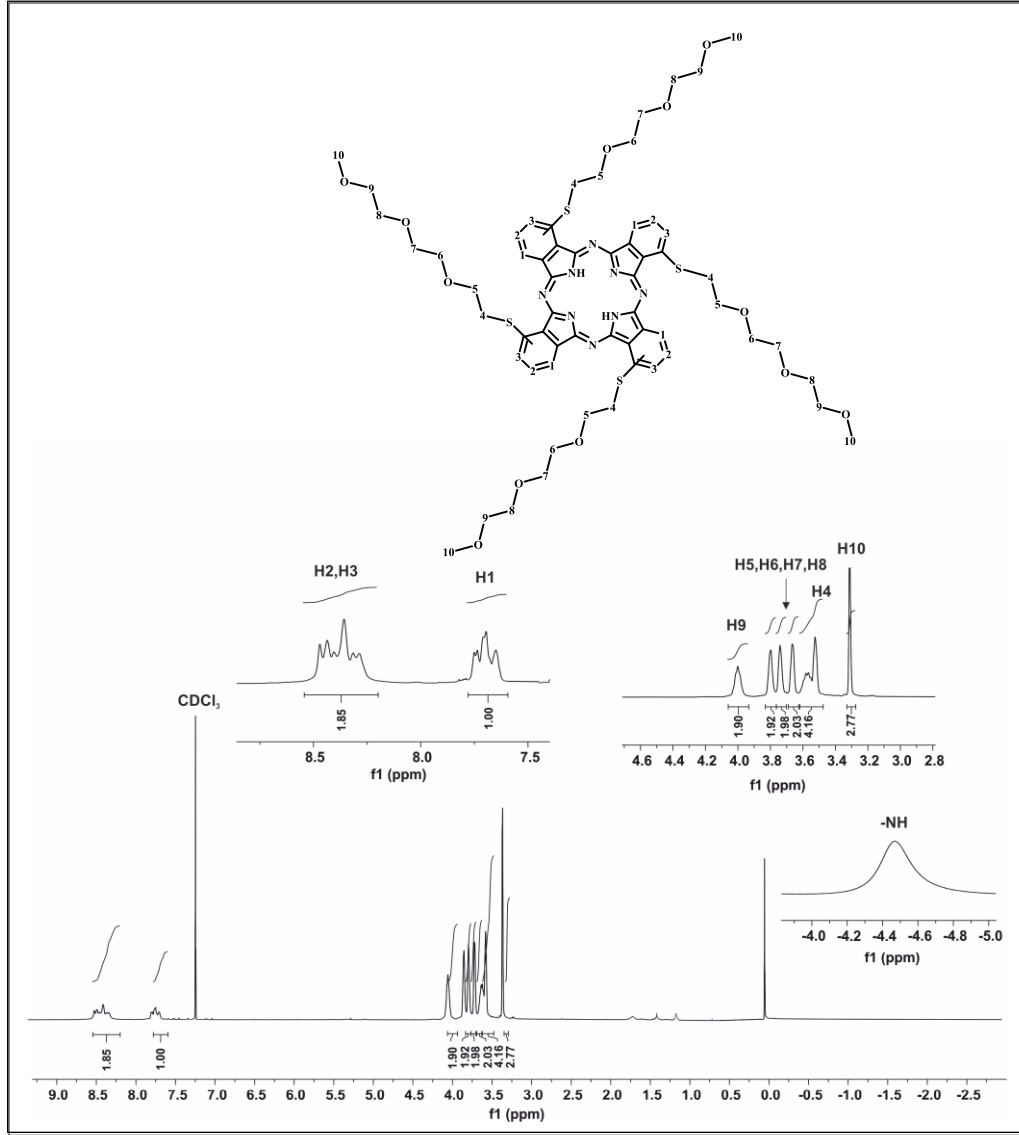


Şekil 4.71: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (3a) Kütle spektrumu.

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (3a) bileşiğinin matriksiz olarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.71’de verilmiştir.

1227,1’de [M]<sup>+</sup>, 1249,1’de [M+Na]<sup>+</sup>, 1264,9’da [M+K]<sup>+</sup> moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 1226,43 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

• <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

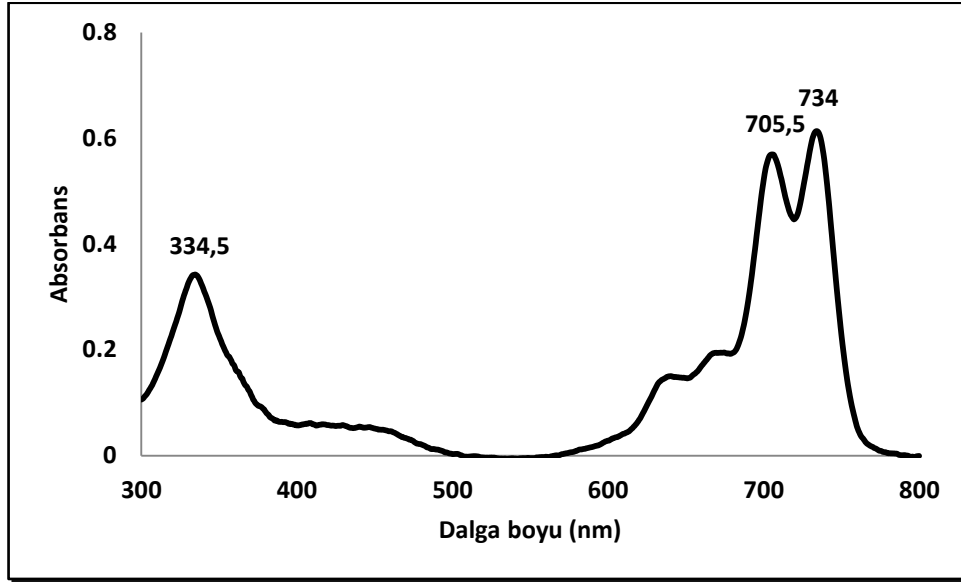


Şekil 4.72: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil)ftalosiyanın (3a) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz) (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 8,71-8,10 ppm aralığında 3 numaralı aromatik karbon atomunun hidrojeni ve 7,83-7,30 ppm aralığında 1 ve 2 numaralı aromatik karbon atomlarının hidrojenlerine ait çoklu pikler, 3,96 ppm'de 9 numaralı karbon atomunun hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pik, 3,79 ppm, 3,74 ppm ve 3,68 ppm'de 5, 6, 7, 8 numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait çoklu pikler, 3,55 ppm'de 4 numaralı karbon atomunun hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait çoklu pikler, 3,34 ppm'de 10 numaralı karbon atomunun eşleşme yapmamış hidrojenlerine (OCH<sub>3</sub>) ait singlet pik gözlenmektedir. Metalsiz ftalosiyanine özgü -NH protonları

-4,5 ppm'de gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen geniş pikler ve belirgin olmayan yarılmaların nedeni bileşiğin 4 izomer karışımı içermesidir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.72) [Dabak et al., 2000].

• UV-Vis Spektrumu ( $\lambda_{\max}$ /nm)



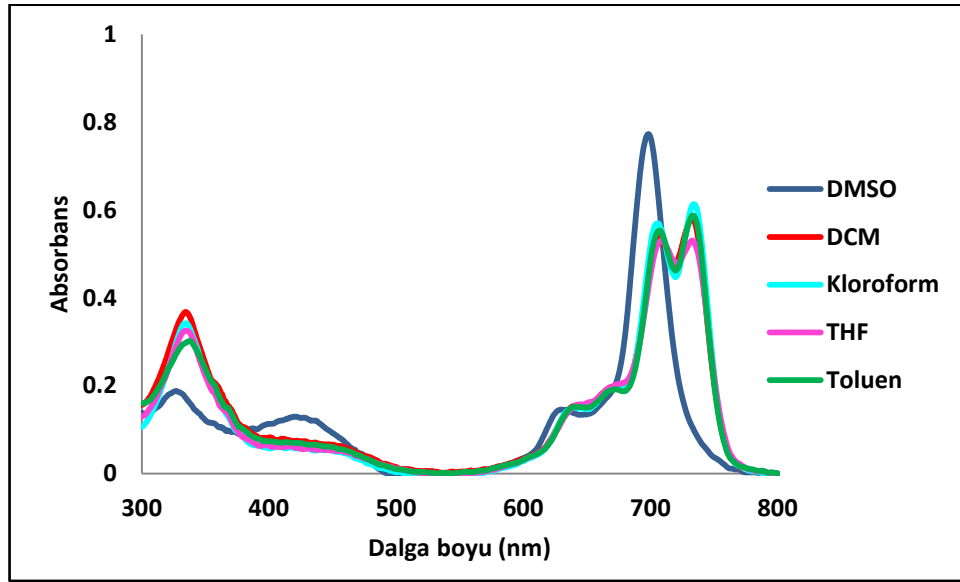
Şekil 4.73: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyininin (3a) UV-Vis spektrumu.

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyininin (3a) bileşiğinin kloroform içerisinde  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.73) Q bantları 734 nm ve 705,5 nm, Soret bandı ise 334,5 nm civarında gözlenmiştir. Gözlenen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 4.46'da verilmiştir.

Tablo 4.46: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (3a) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

| Bileşik Kodu | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ).10 <sup>4</sup> |
|--------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 3a           | 734                   | 20,44                                                              |
|              | 705,5                 | 18,98                                                              |
|              | 334,5                 | 11,41                                                              |

• Farklı Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumları



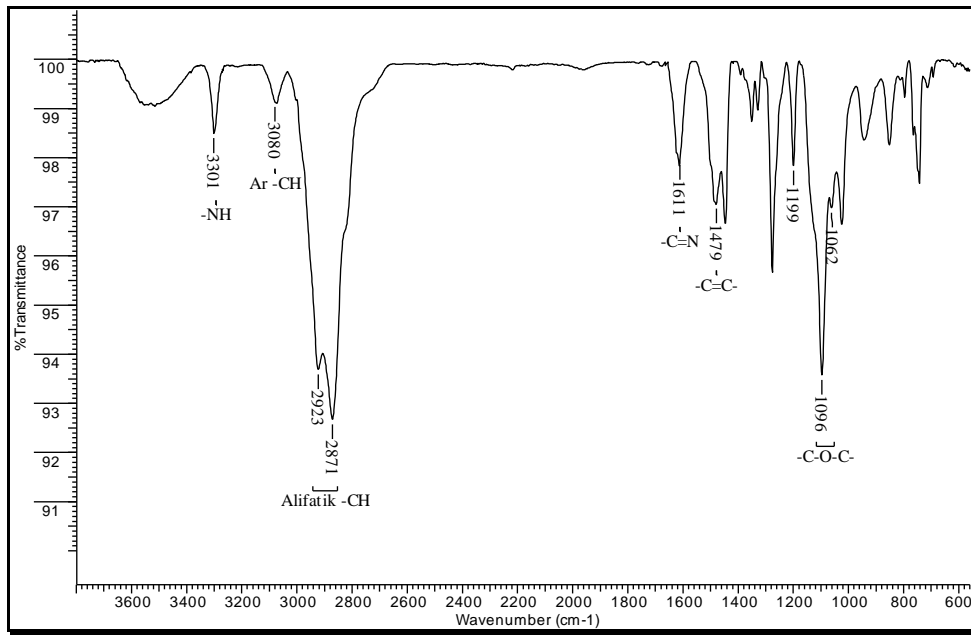
Şekil 4.74: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (3a) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) ftalosiyenin (3a) bileşiğinin DMSO, DCM, kloroform, THF ve toluen ile  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.74) çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiş ve bileşiğin DMSO içerisinde deprotonize olmasından dolayı Q bandında yarımla olmadığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde gözlenen deprotonizasyon Bölüm 5.3.'te açıklanmıştır.

#### 4.4.11. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (4a) Karakterizasyonu

2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (4a) bileşiminin karakterizasyonu için elde edilen FT-IR, Kütle ve NMR spektrumları teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler dikkate alınarak yorumlanmıştır [Kobayashi et al., 1999].

##### • FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

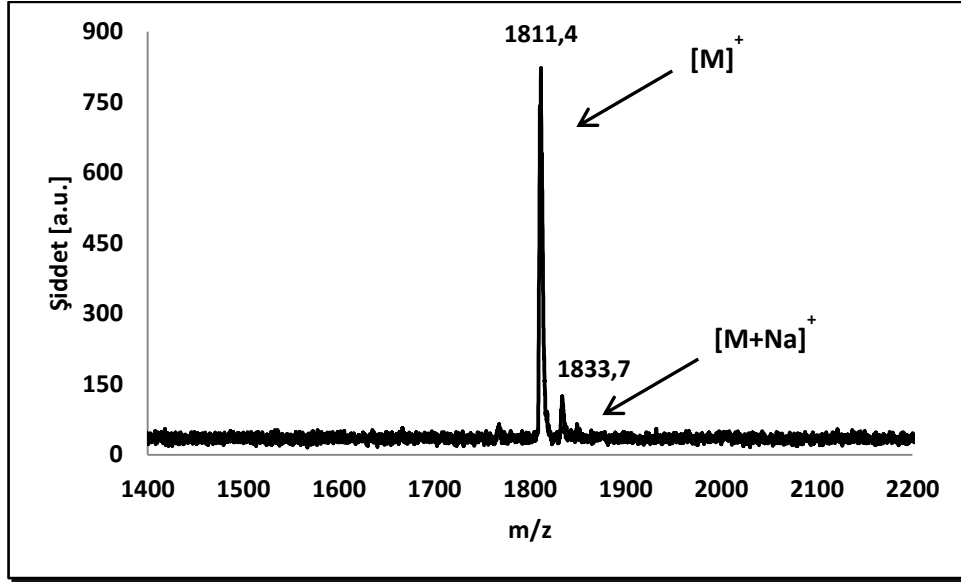


Şekil 4.75: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (4a) FT-IR spektrumu.

-NH gerilmesi 3301 cm<sup>-1</sup>, aromatik -CH gerilmesi 3080 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2871-2923 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=N gerilmesi 1611 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1479 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1199 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1096 cm<sup>-1</sup> ve -C-O-C- simetric gerilmesi 1062 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -C≡N gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, -NH ve -C=N gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir. Ayrıca neme bağlı -OH piki spektrumda gözlenmektedir (Şekil 4.75).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

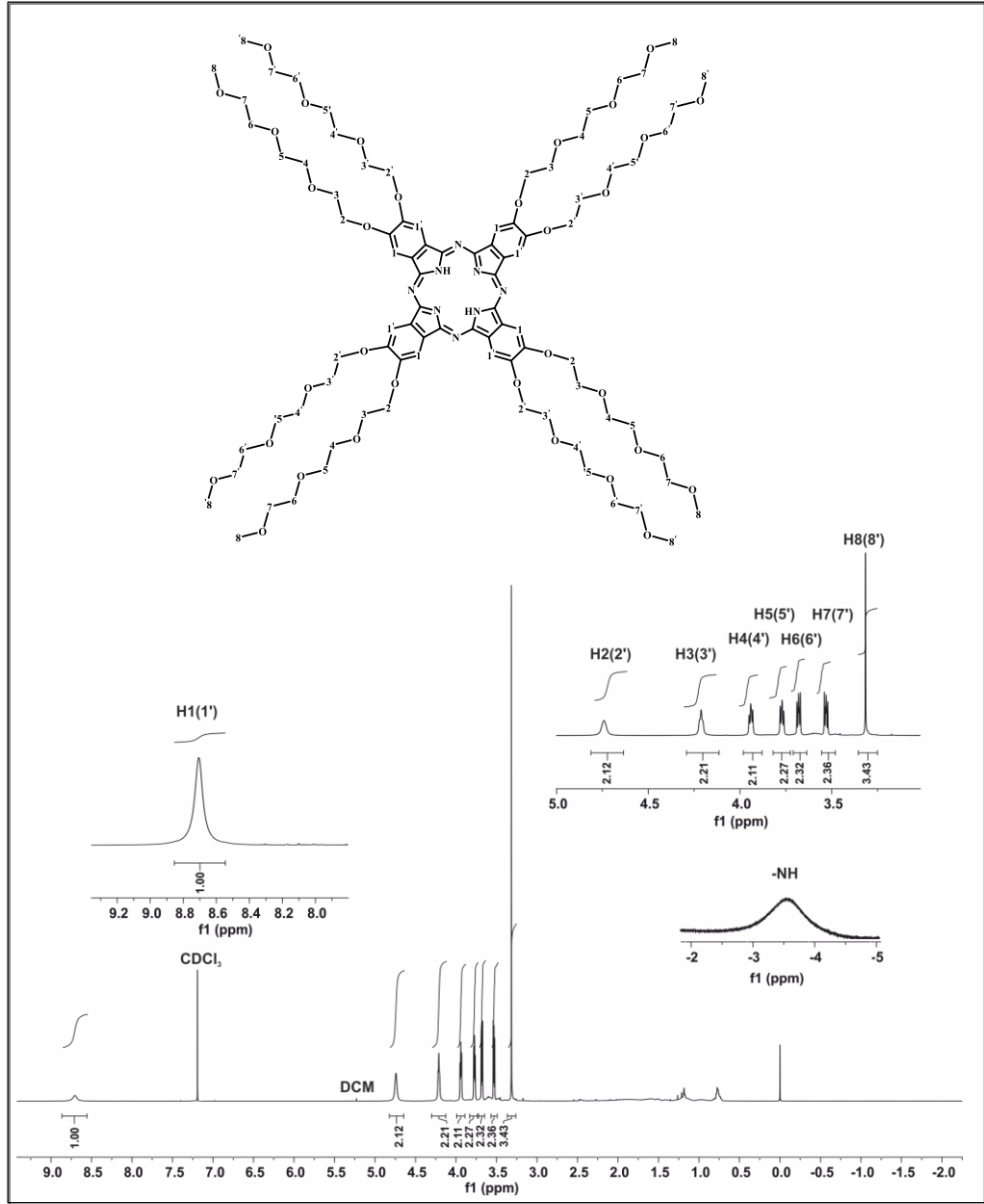


Şekil 4.76: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (4a) Kütle spektrumu.

2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (4a) bileşiminin matris olarak 2,5-Dihidroksibenzoik asit (DHB) kullanıldığında MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.76'da verilmiştir.

1811,4'te [M]<sup>+</sup> ve 1833,7'de [M+Na]<sup>+</sup> moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 1810,88 g/mol olan bileşimin oluştuğunu göstermektedir.

• <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

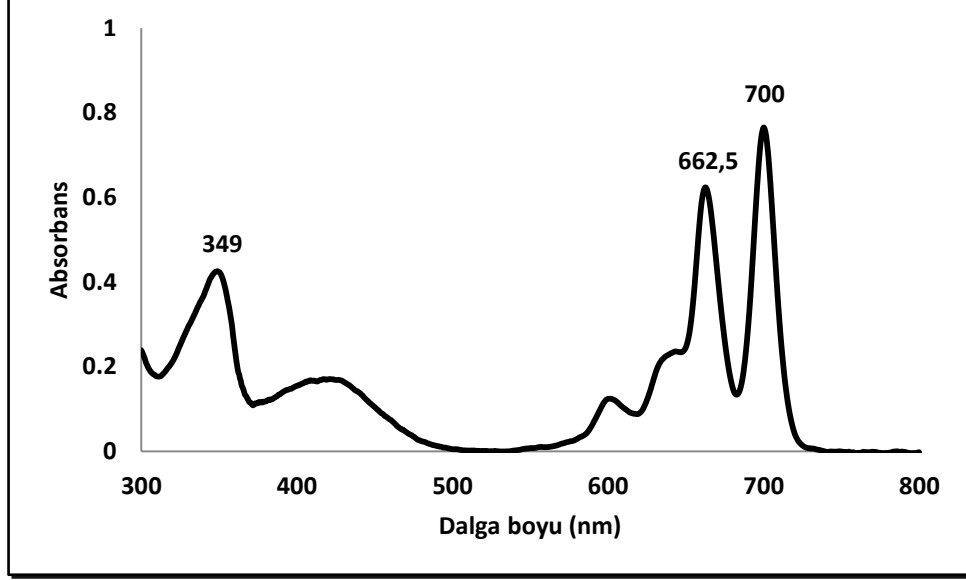


Şekil 4.77: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oкта(1,4,7,10-тетраоксаундесил) фталосијанин (4a) <sup>1</sup>H-NMR спектруму.

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz) (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 8,71 ppm'de 1 ve 1' numaralı aromatik karbon atomlarının eşleşme yapmamış hidrojenlerine ait singlet pik, 4,74 ppm'de 2 ve 2', 4,21 ppm'de 3 ve 3', 3,94 ppm'de 4 ve 4', 3,77 ppm'de 5, 5', 3,68 ppm'de 6, 6', 3,53 ppm'de 7 ve 7' numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pikler, 3,31 ppm'de 8 ve 8' numaralı karbon atomlarının eşleşme yapmamış hidrojenlerine (OCH<sub>3</sub>) ait singlet pik gözlenmektedir. Metalsiz ftalosiyanine özgü

-NH protonları -3,5 ppm'de gözlenmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.77) [Kobayashi et al., 1999].

• UV-Vis Spektrumu ( $\lambda_{\max}$ /nm)



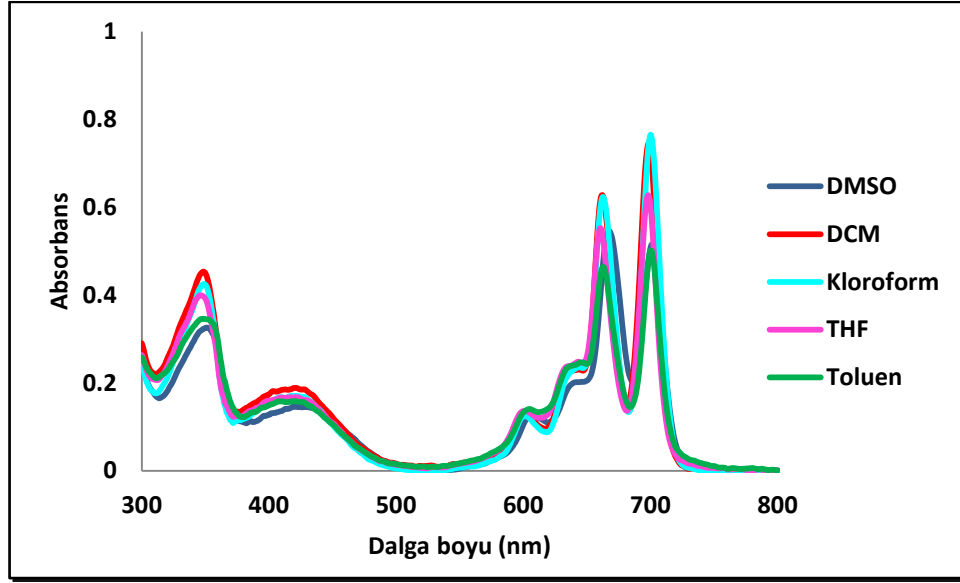
Şekil 4.78: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanınin (4a) UV-Vis spektrumu.

2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanınin (4a) bileşiğinin kloroform içerisinde  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.78) Q bantları 700 nm ve 662,5 nm, Soret bandı ise 349 nm civarında gözlenmiştir. Gözlenen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 4.47'de verilmiştir.

Tablo 4.47: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanınin (4a) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

| Bileşik Kodu | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ).10 <sup>4</sup> |
|--------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 4a           | 700                   | 25,49                                                              |
|              | 662,5                 | 20,77                                                              |
|              | 349                   | 14,17                                                              |

• Farklı Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumları



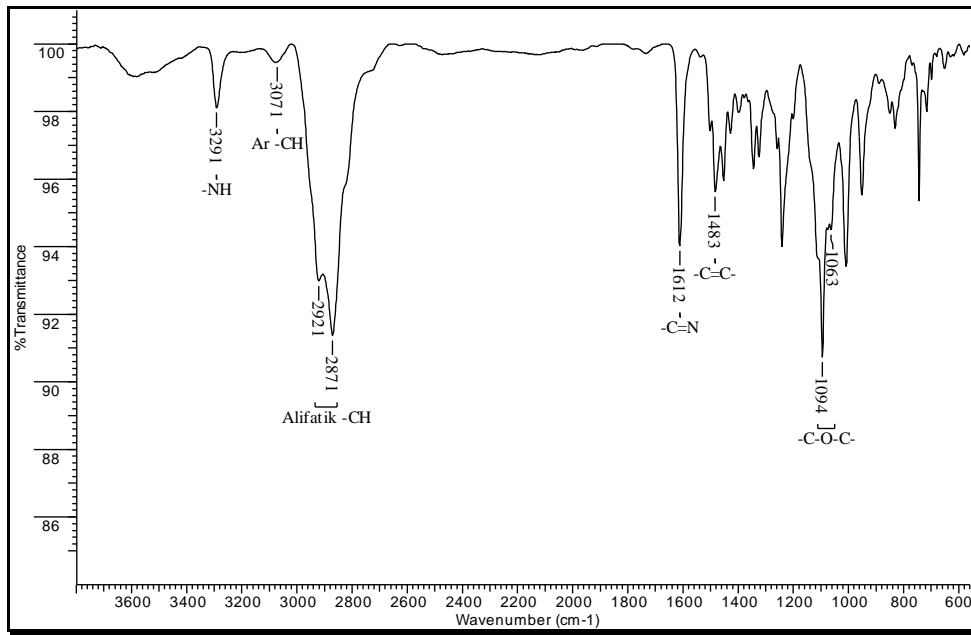
Şekil 4.79: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyaninin (4a) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyaninin (4a) bileşiğinin DMSO, DCM, kloroform, THF ve toluen ile  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.79) çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiş ve önemli bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

#### 4.4.12. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (5a) Karakterizasyonu

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (5a) bileşiminin karakterizasyonu için elde edilen FT-IR, Kütle ve NMR spektrumları teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler dikkate alınarak yorumlanmıştır [Kobayashi et al., 1999].

##### • FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

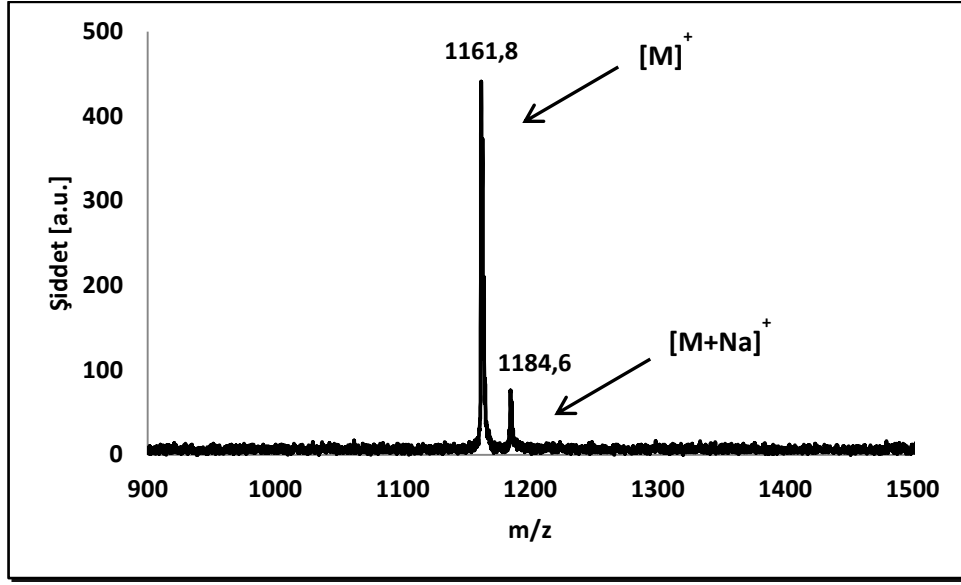


Şekil 4.80: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (5a) FT-IR spektrumu.

-NH gerilmesi 3291 cm<sup>-1</sup>, aromatik -CH gerilmesi 3071 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2871-2921 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=N gerilmesi 1612 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1483 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1200 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetrik gerilmesi 1094 cm<sup>-1</sup> ve -C-O-C- simetrik gerilmesi 1063 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -C≡N gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, -NH ve -C=N gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir. Ayrıca neme bağlı -OH piki spektrumda gözlenmektedir (Şekil 4.80).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

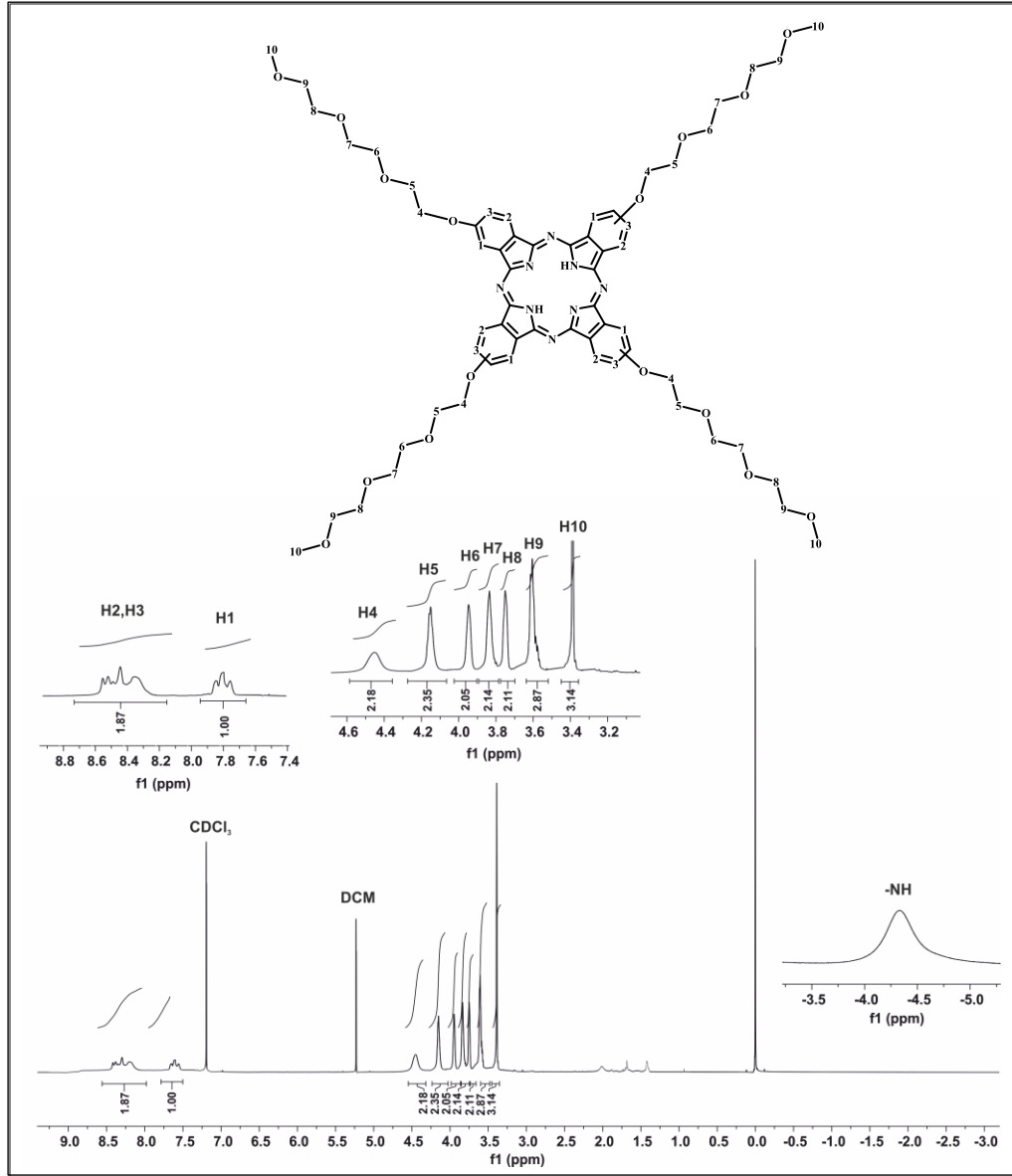


Şekil 4.81: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanın (5a) Kütle spektrumu.

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanın (5a) bileşiğinin matriksiz olarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.81’de verilmiştir.

1161,8’de  $[M]^+$  ve 1184,6’da  $[M+Na]^+$  moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 1162,52 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

• <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

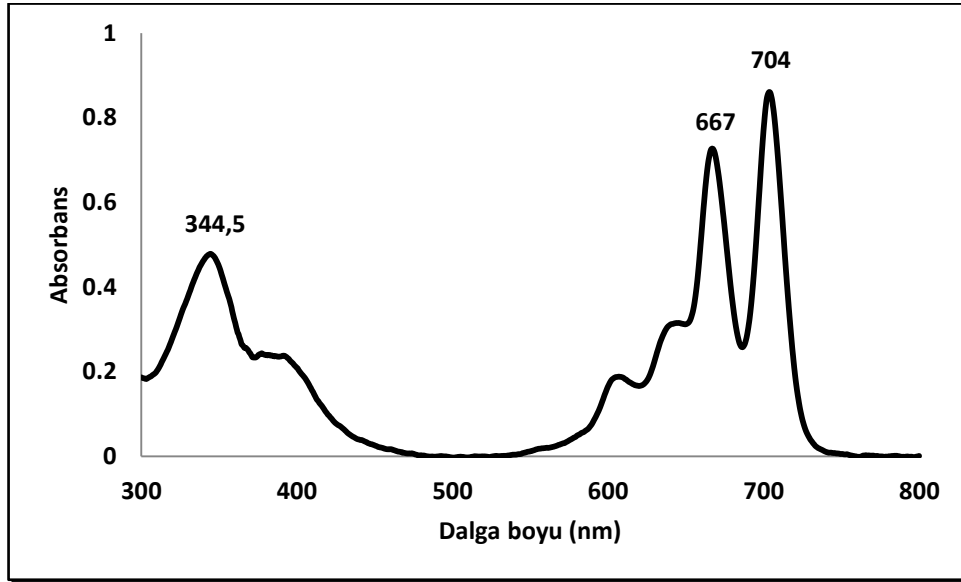


Şekil 4.82: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (5a) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz) (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 8,64-8,16 ppm aralığında 2 ve 3, 7,97-7,59 ppm aralığında 1 numaralı aromatik karbon atomlarının hidrojenlerine ait çoklu pikler, 4,45 ppm'de 4, 4,15 ppm'de 5, 3,94 ppm'de 6, 3,83 ppm'de 7, 3,75 ppm'de 8, 3,60 ppm'de 9 numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pikler, 3,39 ppm'de 10 numaralı karbon atomunun eşleşme yapmamış hidrojenlerine (OCH<sub>3</sub>) ait singlet pik gözlenmektedir. Metalsiz ftalosiyanine özgü -NH protonları -4,4 ppm'de gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen geniş pikler ve belirgin olmayan

yarılmaların nedeni bileşiğin 4 izomer karışımı içermesidir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.82) [Kobayashi et al., 1999].

• UV-Vis Spektrumu ( $\lambda_{\max}$ /nm)



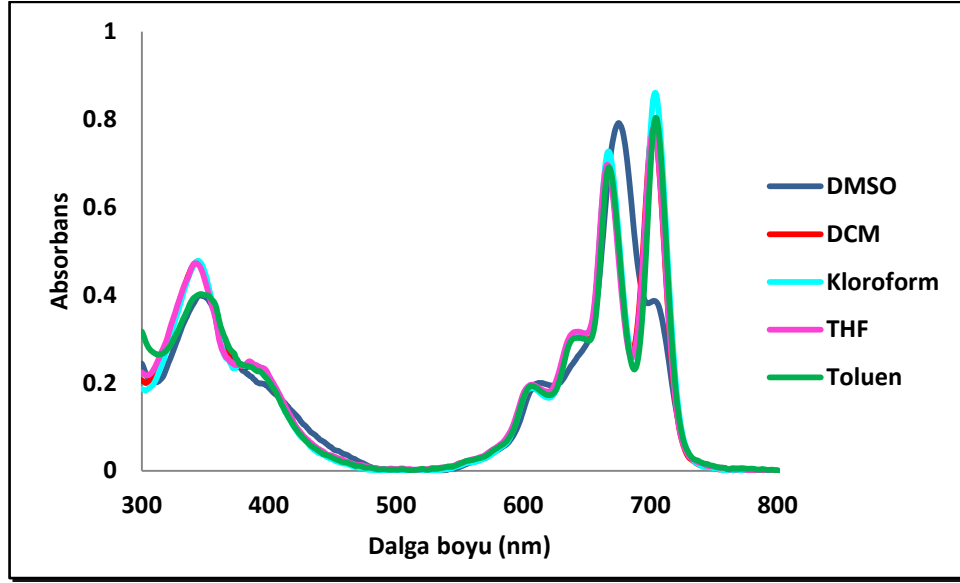
Şekil 4.83: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanınin (5a) UV-Vis spektrumu.

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanın (5a) bileşiğinin kloroform içerisinde  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.83) Q bantları 704 nm ve 667 nm, Soret bandı ise 344,5 nm civarında gözlenmiştir. Gözlenen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 4.48’de verilmiştir.

Tablo 4.48: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanın (5a) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ve Ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

| Bileşik Kodu | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ).10 <sup>4</sup> |
|--------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 5a           | 704                   | 28,68                                                              |
|              | 667                   | 24,23                                                              |
|              | 344,5                 | 14,03                                                              |

• Farklı Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumları



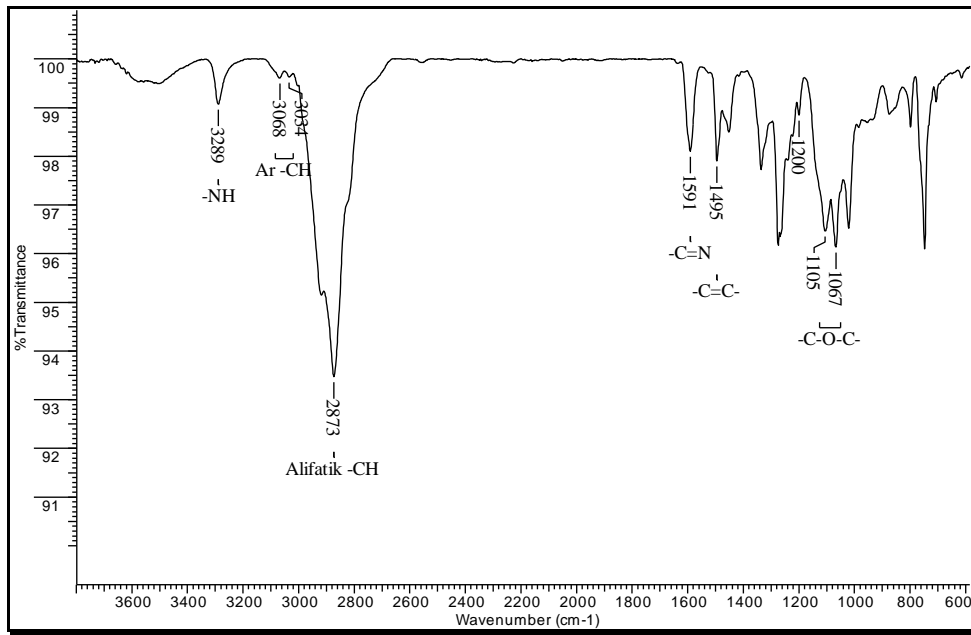
Şekil 4.84: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanınin (5a) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

2,9(10),16(17),23(24)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanın (5a) bileşiğinin DMSO, DCM, kloroform, THF ve toluen ile  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.84) çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiş ve bileşiğin DMSO içerisinde deprotonize olmasından dolayı Q bandında tam yarımla olmadığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde gözlenen deprotonizasyon Bölüm 5.3.'te açıklanmıştır.

#### 4.4.13. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (6a) Karakterizasyonu

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (6a) bileşiminin karakterizasyonu için elde edilen FT-IR, Kütle ve NMR spektrumları teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler dikkate alınarak yorumlanmıştır [Kobayashi et al., 1999].

##### • FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

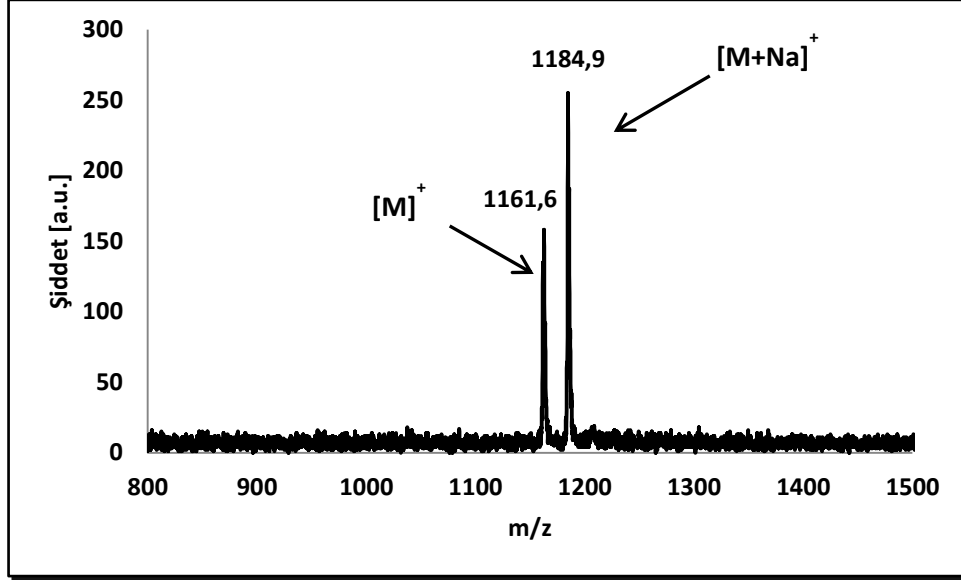


Şekil 4.85: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (6a) FT-IR spektrumu.

-NH gerilmesi 3289 cm<sup>-1</sup>, aromatik -CH gerilmesi 3034-3068 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2873 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=N gerilmesi 1591 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1495 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1200 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1105 cm<sup>-1</sup> ve -C-O-C- simetric gerilmesi 1067 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -C≡N gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, -NH ve -C=N gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir. Ayrıca neme bağlı -OH piki spektrumda gözlenmektedir (Şekil 4.85).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

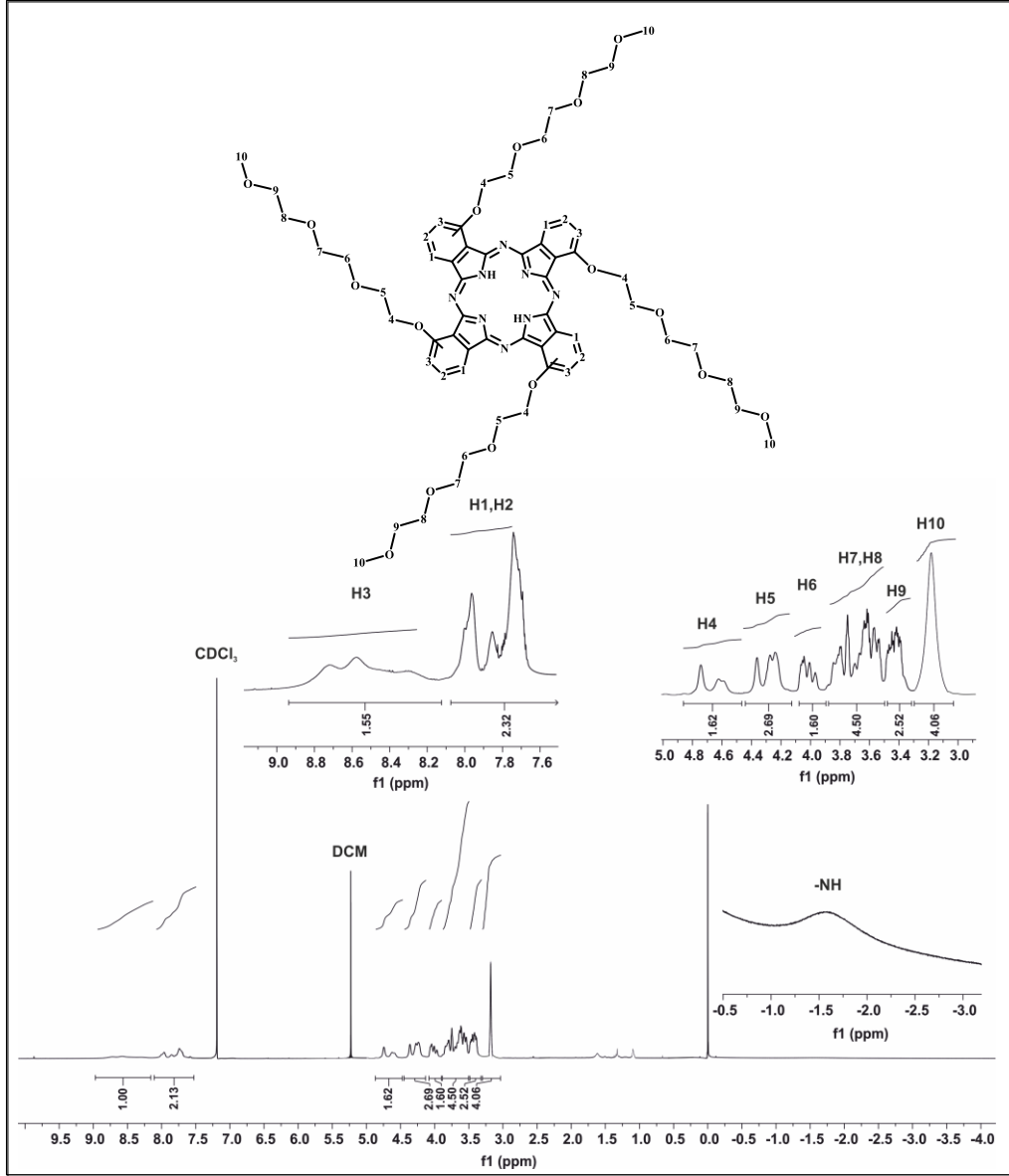


Şekil 4.86: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanın (6a) Kütle spektrumu.

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanın (6a) bileşiğinin matriksiz olarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.86'da verilmiştir.

1161,6'da  $[M]^+$  ve 1184,9'da  $[M+Na]^+$  moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 1162,52 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

• <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

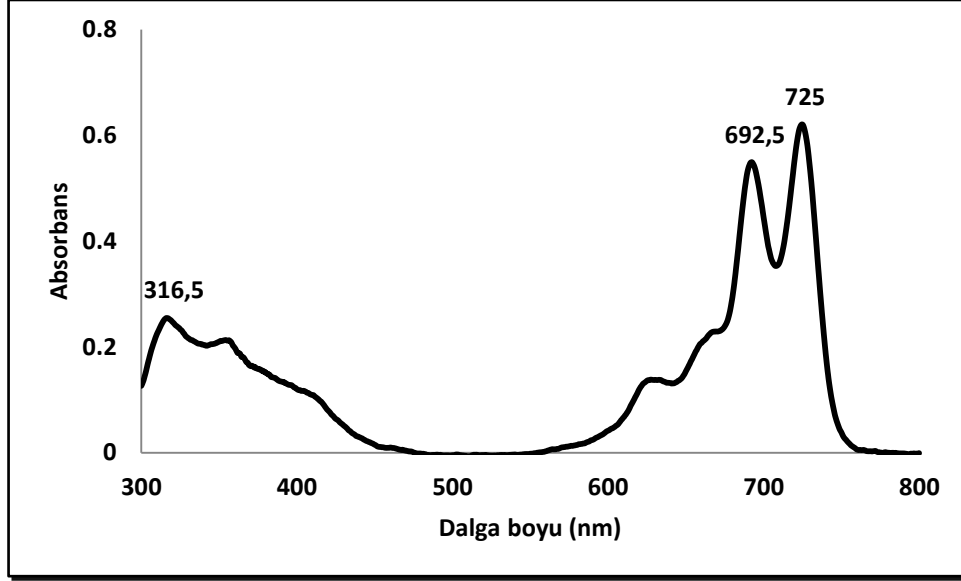


Şekil 4.87: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyenin (6a) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz) (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 8,94-8,21 ppm aralığında 3, 8,07-7,62 ppm aralığında 1 ve 2 numaralı aromatik karbon atomlarının hidrojenlerine ait çoklu pikler, 4,68 ppm'de 4, 4,32 ppm'de 5, 4,00 ppm'de 6 numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pikler, 3,77 ppm'de 7, 3,59 ppm'de 8 numaralı karbon atomlarının hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait çoklu pikler, 3,43 ppm'de 9 numaralı karbon atomunun hidrojenlerine (OCH<sub>2</sub>) ait triplet pik, 3,25 ppm'de 10 numaralı karbon atomunun eşleşme yapmamış hidrojenlerine (OCH<sub>3</sub>) ait singlet pik

gözlenmektedir. Metalsiz ftalosiyanine özgü -NH protonları -1,7 ppm'de gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen geniş pikler ve belirgin olmayan yarımaların nedeni bileşiğin 4 izomer karışımı içermesidir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.87) [Kobayashi et al., 1999].

• UV-Vis Spektrumu ( $\lambda_{\max}$ /nm)



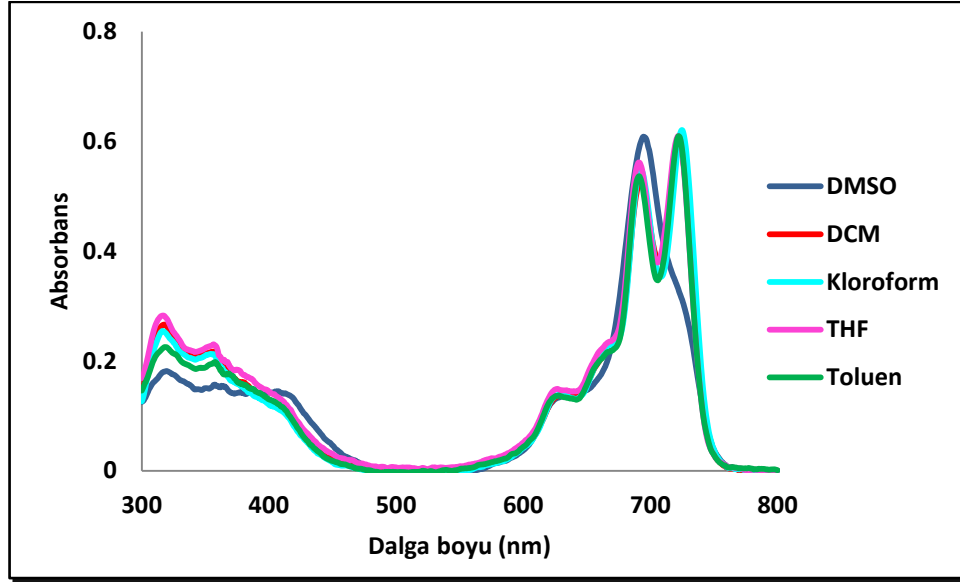
Şekil 4.88: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanınin (6a) UV-Vis spektrumu.

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanınin (6a) bileşiğinin kloroform içerisinde  $3.10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.88) Q bantları 725 nm ve 692,5 nm, Soret bandı ise 316,5 nm civarında gözlenmiştir. Gözlenen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 4.49'da verilmiştir.

Tablo 4.49: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanınin (6a) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

| Bileşik Kodu | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ).10 <sup>4</sup> |
|--------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| <b>6a</b>    | 725                   | 20,68                                                              |
|              | 692,5                 | 18,31                                                              |
|              | 316,5                 | 25,45                                                              |

• Farklı Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumları

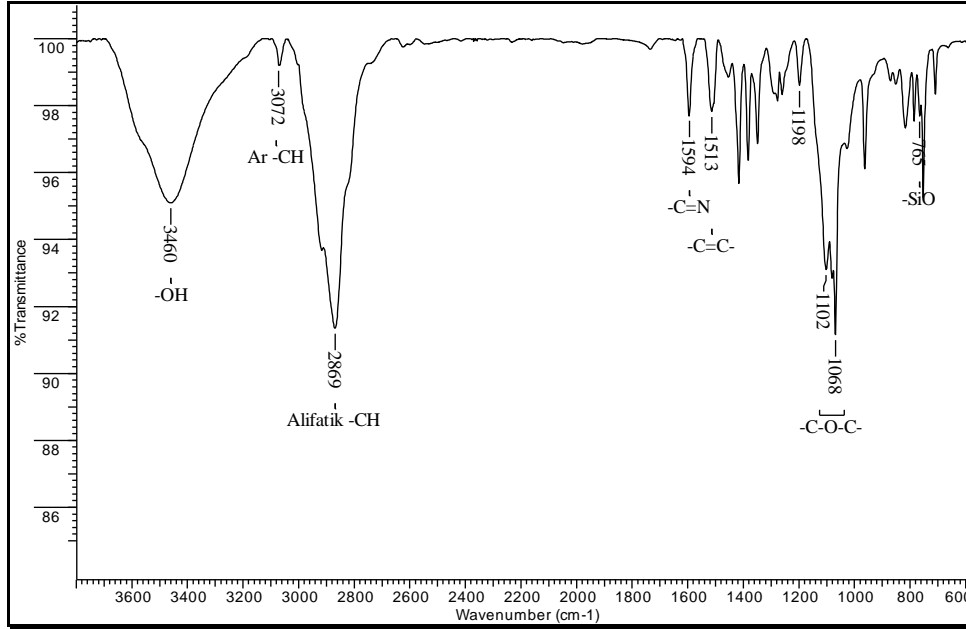


Şekil 4.89: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (6a) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyinin (6a) bileşiğinin DMSO, DCM, kloroform, THF ve tolüen ile  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.89) çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiş ve bileşiğin DMSO içerisinde deprotonize olmasından dolayı Q bandında tam yarımla olmadığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde gözlenen deprotonizasyon Bölüm 5.3.'te açıklanmıştır.

#### 4.4.14. Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (1b) Karakterizasyonu

- FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

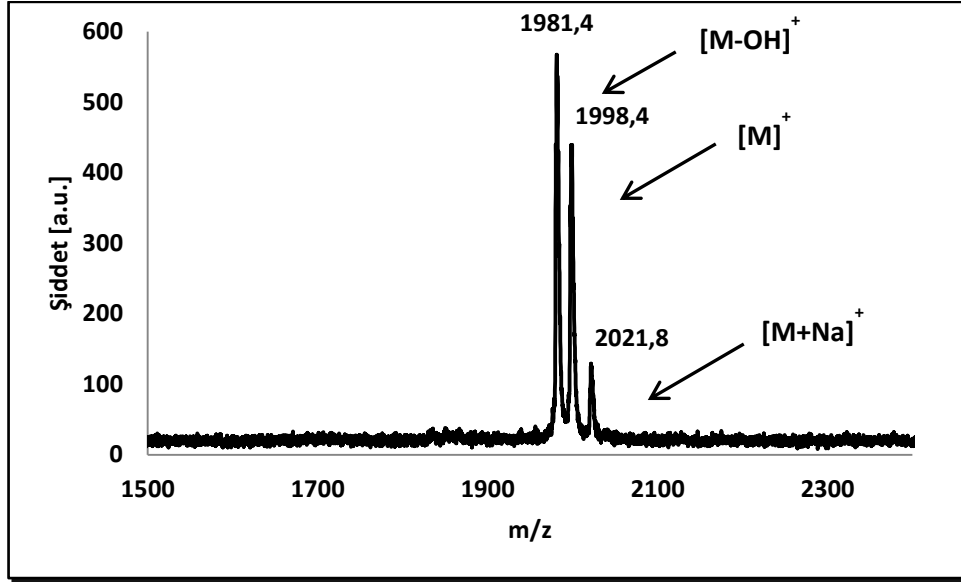


Şekil 4.90: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (1b) FT-IR spektrumu.

-OH gerilmesi 3460 cm<sup>-1</sup>, aromatik -CH gerilmesi 3072 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2869 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=N gerilmesi 1594 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1513 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1198 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1102 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- simetric gerilmesi 1068 cm<sup>-1</sup> ve -SiO piki 765 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -NH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi, -OH gerilmesi ve -SiO gerilmesine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 4.90).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

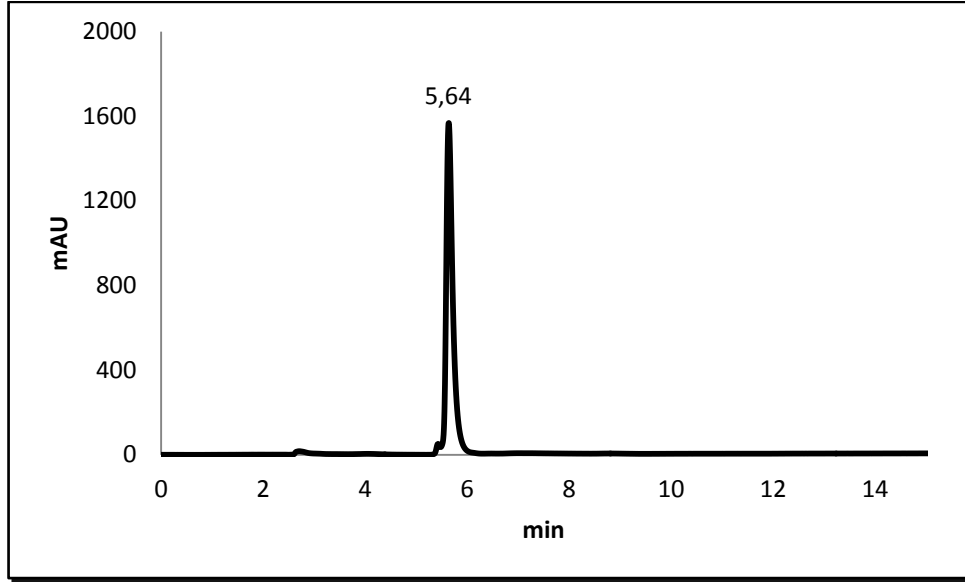


Şekil 4.91: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil)silyum ftalosiyenin (1b) Kütle spektrumu.

Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil)silyum ftalosiyenin (1b) bileşğinin matriks olarak anthracene-1,8,9-triol (DIT) kullanıldığında MALDI-TOF tekniğı ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.91’de verilmiştir.

1981,4’te  $[M-OH]^+$ , 1998,4’te  $[M]^+$  ve 2021,8’de  $[M+Na]^+$  moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 1998,66 g/mol olan bileşğın oluştuğunu göstermektedir.

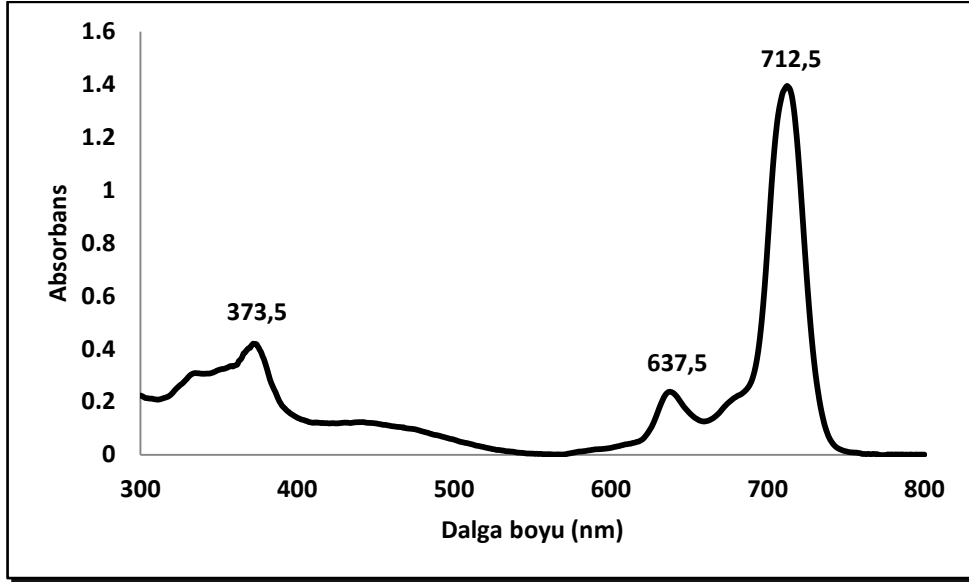
• HPLC Spektrumu



Şekil 4.92: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (1b) HPLC spektrumu.

C<sub>18</sub> Kolon, 95/5 DCM/MeOH hareketli faz ile 712 nm’de 10 ml/dk akış hızı ile elde edilen HPLC spektrumunda (Şekil 4.92) sadece 5,64’te gözlenen tek pikin varlığı bileşiğin saf olduğunu göstermektedir.

• UV-Vis Spektrumu ( $\lambda_{\max}$ /nm)



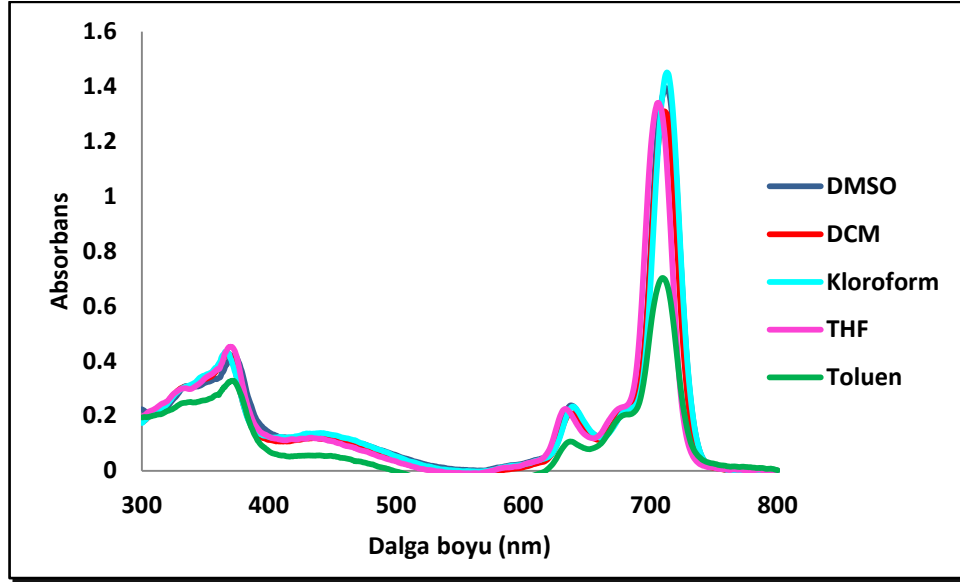
Şekil 4.93: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyininin (1b) UV-Vis spektrumu.

Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyininin (1b) bileşiğinin DMSO içerisinde  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.93) Q bantları 712,5 nm ve 637,5 nm, Soret bandı ise 373,5 nm civarında gözlenmiştir. Gözlenen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 4.50’de verilmiştir.

Tablo 4.50: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyininin (1b) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

| Bileşik Kodu | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ).10 <sup>4</sup> |
|--------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| <b>1b</b>    | 712,5                 | 46,47                                                              |
|              | 637,5                 | 7,93                                                               |
|              | 373,5                 | 13,96                                                              |

• Farklı Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumları

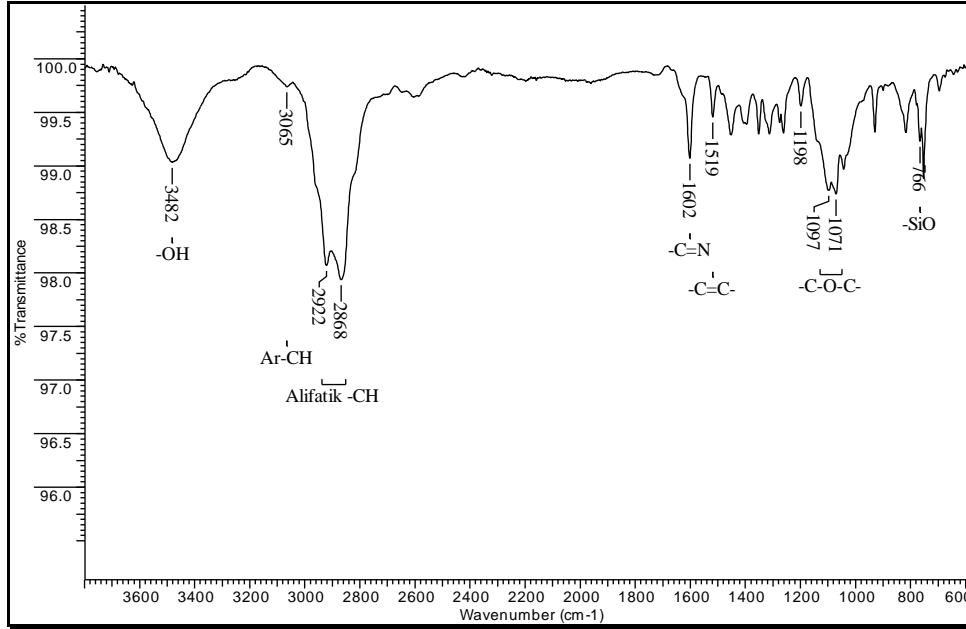


Şekil 4.94: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (1b) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (1b) bileşiğinin DMSO, DCM, kloroform, THF ve tolue ile  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.94) çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiş ve önemli bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

#### 4.4.15. Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (2b) Karakterizasyonu

- FT-IR Spektrumu [(ATR) / $\text{cm}^{-1}$ ]

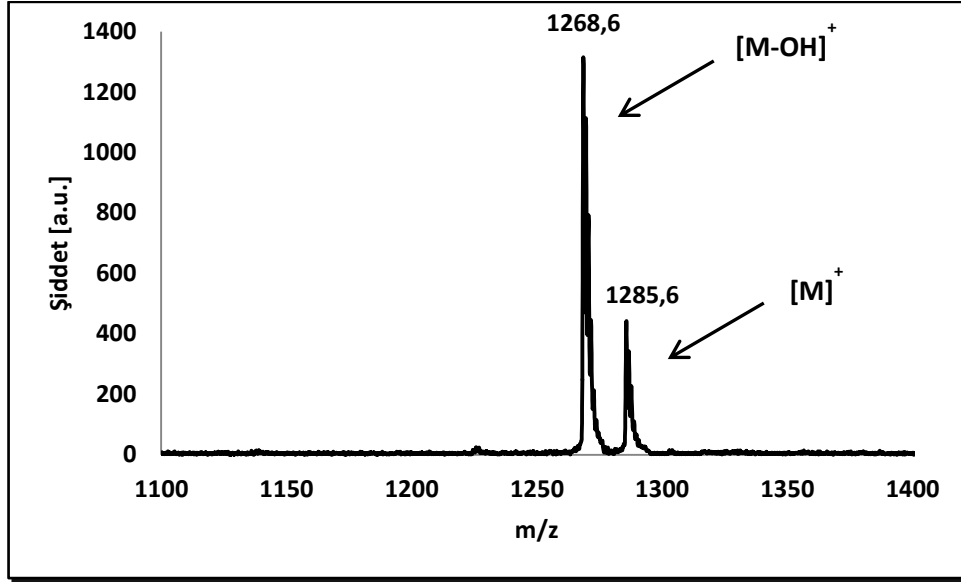


Şekil 4.95: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (2b) FT-IR spektrumu.

-OH gerilmesi  $3482 \text{ cm}^{-1}$ , aromatik -CH gerilmesi  $3065 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik -CH gerilmesi  $2868-2922 \text{ cm}^{-1}$ , aromatik -C=N gerilmesi  $1602 \text{ cm}^{-1}$ , aromatik -C=C- gerilmesi  $1519 \text{ cm}^{-1}$ , -OCH<sub>3</sub> gerilmesi  $1199 \text{ cm}^{-1}$ , -C-O-C- asimetric gerilmesi  $1097 \text{ cm}^{-1}$ , -C-O-C- simetric gerilmesi  $1071 \text{ cm}^{-1}$  ve -SiO piki  $766 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

Spektrumda -NH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi, -OH gerilmesi ve -SiO gerilmesine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 4.95).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

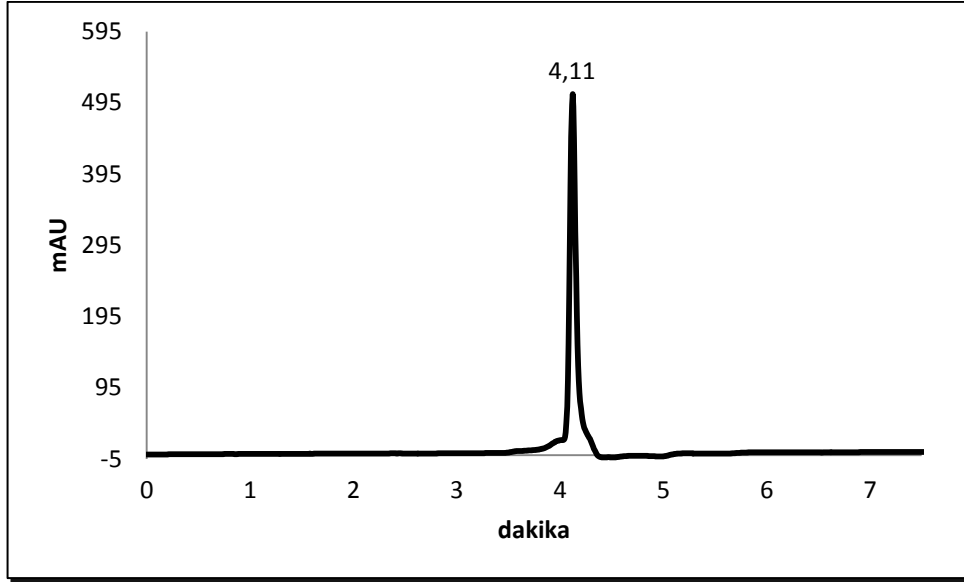


Şekil 4.96: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (2b) Kütle spektrumu.

Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (2b) bileşiğinin matriksiz olarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.96'da verilmiştir.

1268,6'da [M-OH]<sup>+</sup> ve 1285,6'da [M]<sup>+</sup> moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 1286,40 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

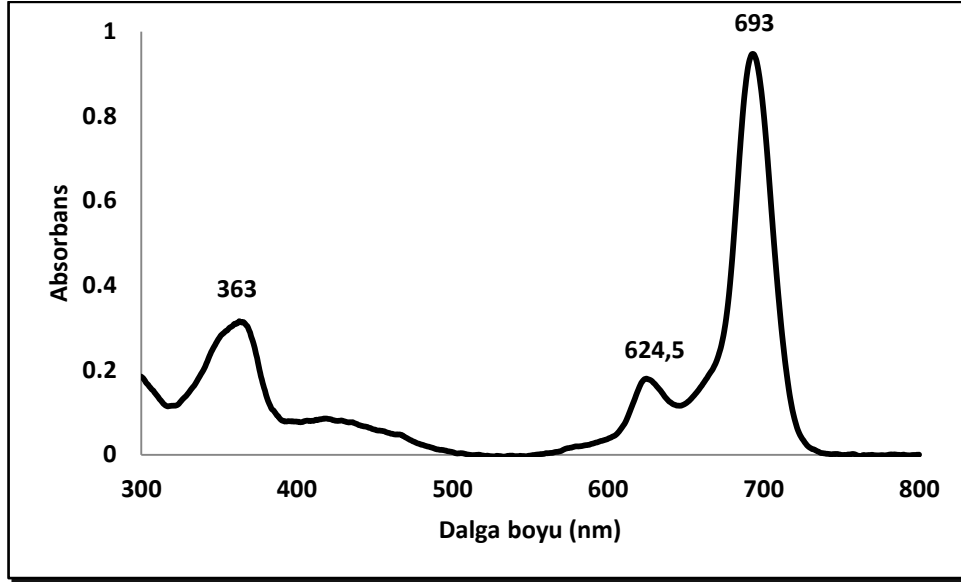
• HPLC Spektrumu



Şekil 4.97: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyenin (2b) HPLC spektrumu.

C<sub>18</sub> Kolon, 95/5 DCM/MeOH hareketli faz ile 698 nm’de 5 ml/dk akış hızı ile elde edilen HPLC spektrumunda (Şekil 4.97) sadece 4,11’de gözlenen tek pikin varlığı bileşiğin saf olduğunu göstermektedir.

• UV-Vis Spektrumu ( $\lambda_{\max}$ /nm)



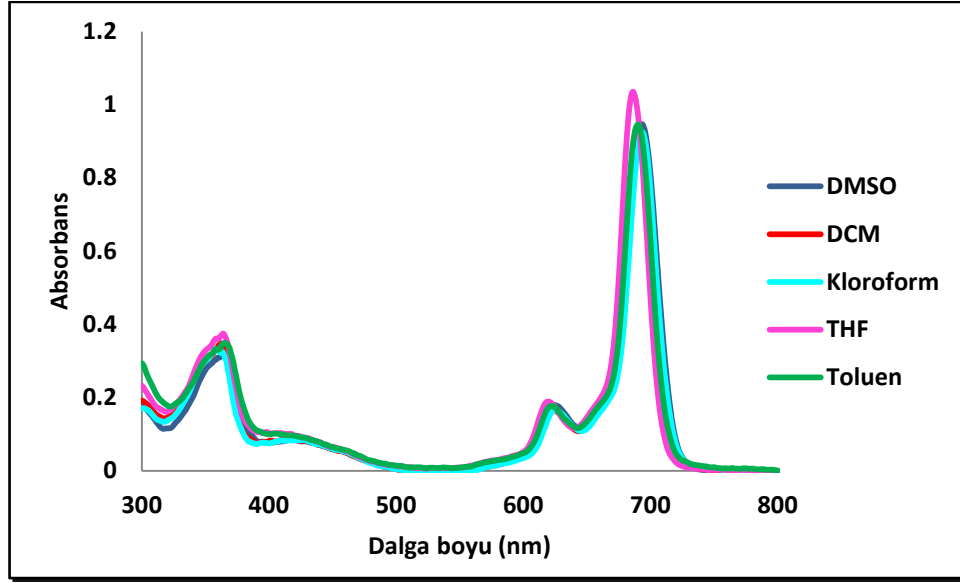
Şekil 4.98: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-troksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanınin (2b) UV-Vis spektrumu.

Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanınin (2b) bileşiğinin DMSO içerisinde  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.98) Q bantları 693 nm ve 624,5 nm, Soret bandı ise 363 nm civarında gözlenmiştir. Gözlenen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 4.51’de verilmiştir.

Tablo 4.51: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanınin (2b) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

| Bileşik Kodu | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon$ ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). $10^4$ |
|--------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------|
| 2b           | 693                   | 31,57                                                       |
|              | 624,5                 | 5,52                                                        |
|              | 363                   | 10,52                                                       |

• Farklı Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumları

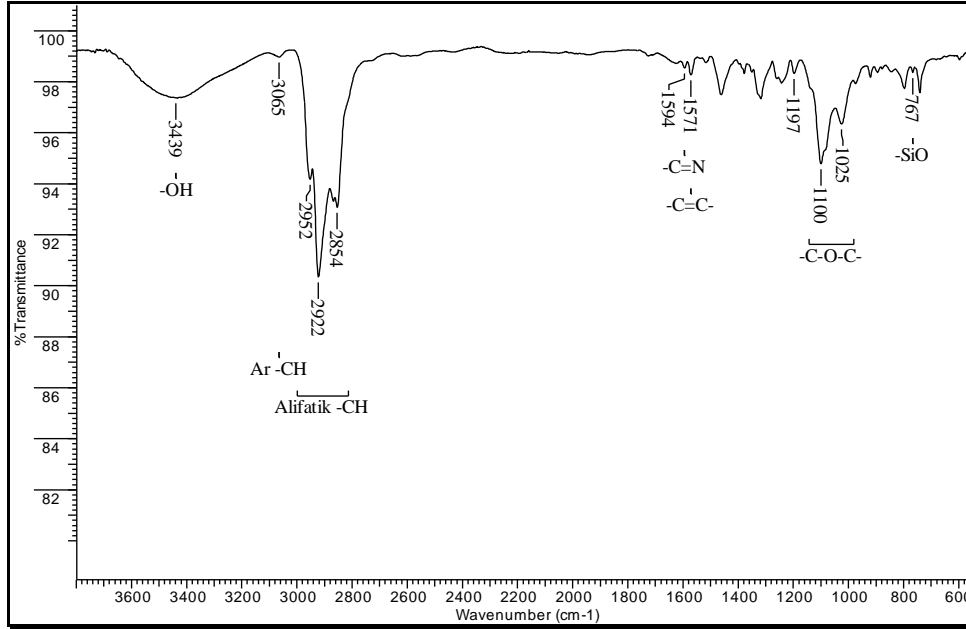


Şekil 4.99: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyaninin (2b) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyaninin (2b) bileşiğinin DMSO, DCM, kloroform, THF ve toluen ile  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.99) çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiş ve önemli bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

#### 4.4.16. Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (3b) Karakterizasyonu

- FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

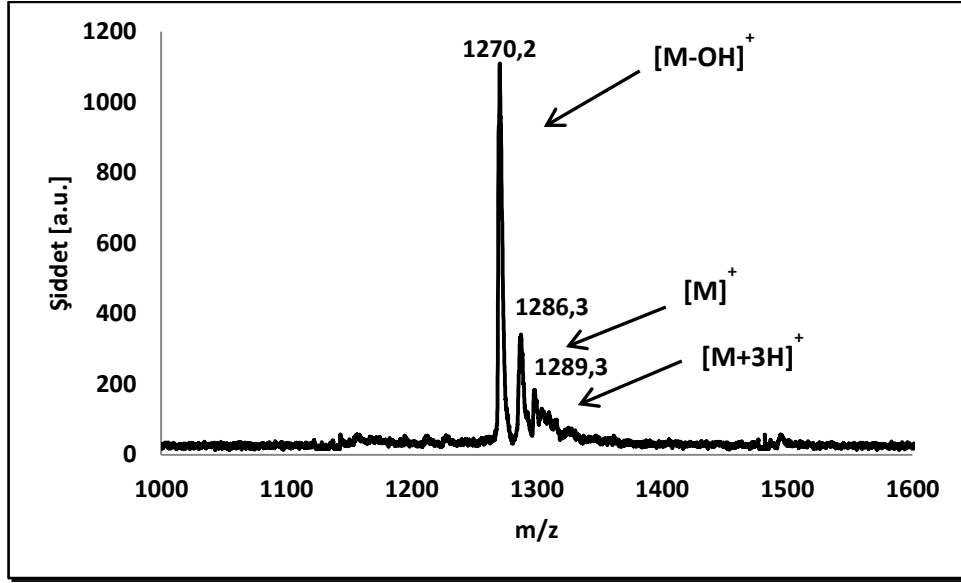


Şekil 4.100: Dihidroksi-1,8(11),15 (18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (3b) FT-IR spektrumu.

-OH gerilmesi 3439 cm<sup>-1</sup>, aromatik -CH gerilmesi 3065 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2854-2952 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=N gerilmesi 1594 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1571 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1197 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1100 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- simetric gerilmesi 1025 cm<sup>-1</sup> ve -SiO piki 767 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -NH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi, -OH gerilmesi ve -SiO gerilmesine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 4.100).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

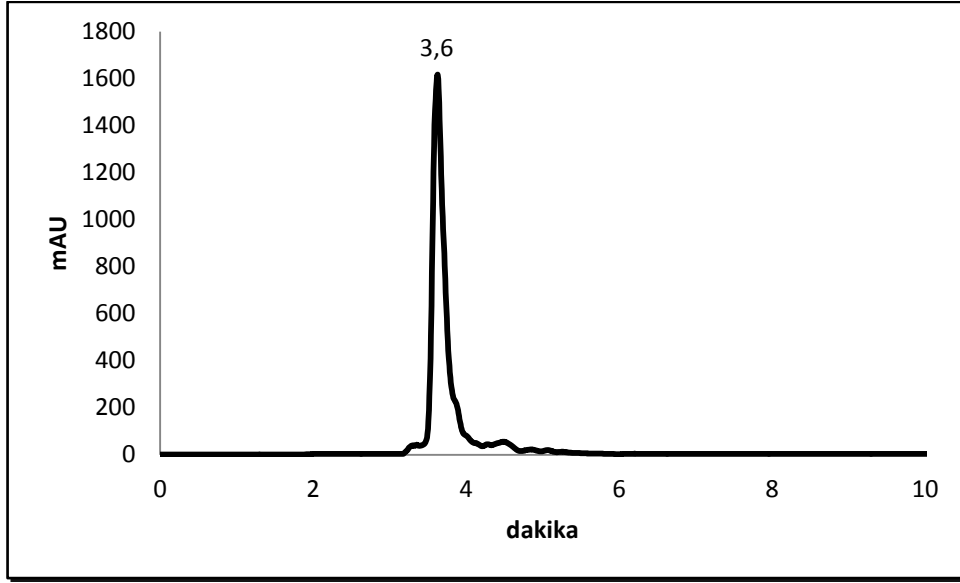


Şekil 4.101: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (3b) Kütle spektrumu.

Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (3b) bileşiğinin matriks olarak anthracene-1,8,9-triol (DIT) kullanıldığında MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.101’de verilmiştir.

1270,2’de [M-OH]<sup>+</sup>, 1286,3’te [M]<sup>+</sup> ve 1289,3’te [M+3H]<sup>+</sup> moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 1286,40 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

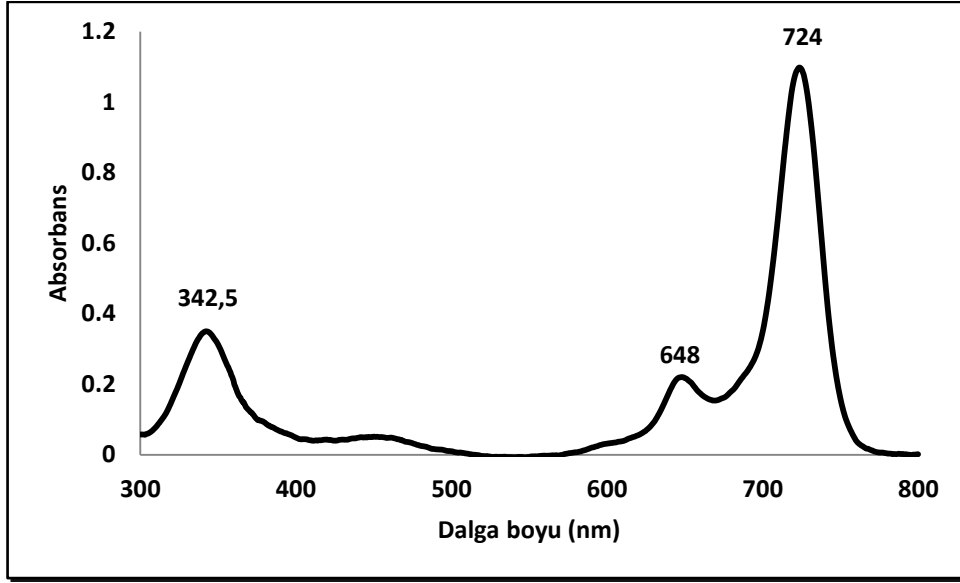
• HPLC Spektrumu



Şekil 4.102: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (3b) HPLC spektrumu.

C<sub>18</sub> Kolon, 95/5 DCM/MeOH hareketli faz ile 680,5 nm'de 5 ml/dk akış hızı ile elde edilen HPLC spektrumunda (Şekil 4.102) sadece 3,6'da gözlenen tek pikin varlığı bileşiğin saf olduğunu göstermektedir.

• UV-Vis Spektrumu ( $\lambda_{\max}$ /nm)



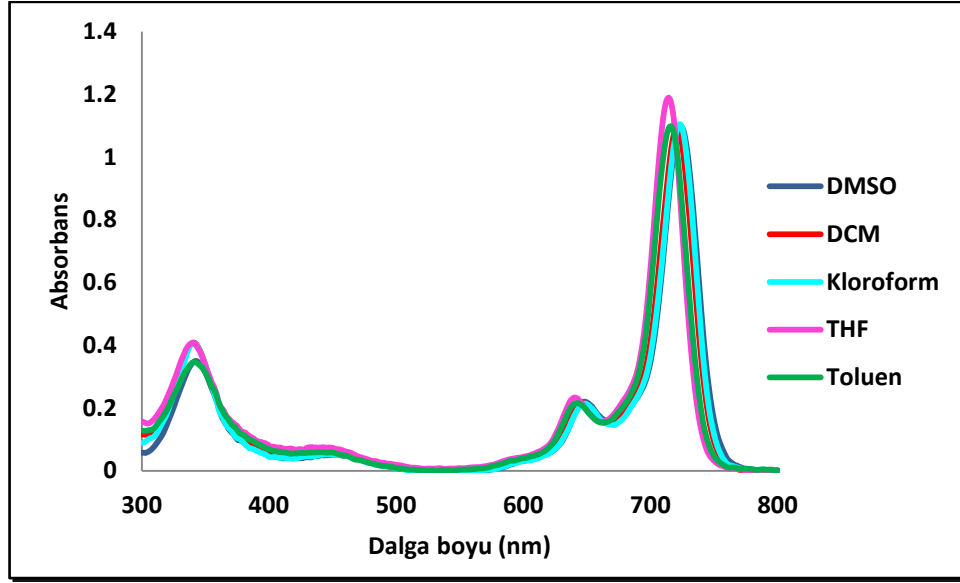
Şekil 4.103: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanın (3b) UV-Vis spektrumu.

Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanınin (3b) bileşiğinin DMSO içerisinde  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.103) Q bantları 724 nm ve 648 nm, Soret bandı ise 342,5 nm civarında gözlenmiştir. Gözlenen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 4.52’de verilmiştir.

Tablo 4.52. Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanın (3b) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

| Bileşik Kodu | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon$ ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ). $10^4$ |
|--------------|-----------------------|---------------------------------------------------------|
| <b>3b</b>    | 724                   | 36,59                                                   |
|              | 648                   | 7,34                                                    |
|              | 342,5                 | 11,66                                                   |

• Farklı Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumları

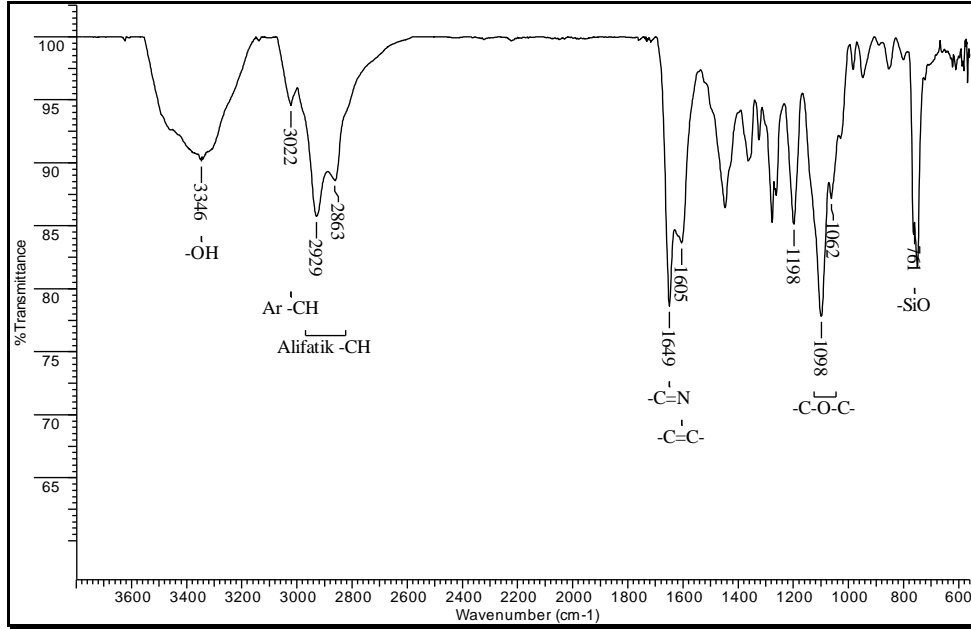


Şekil 4.104: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyinin (3b) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyinin (3b) bileşiğinin DMSO, DCM, kloroform, THF ve toluen ile  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.104) çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiş ve önemli bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

#### 4.4.17. Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (4b) Karakterizasyonu

- FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

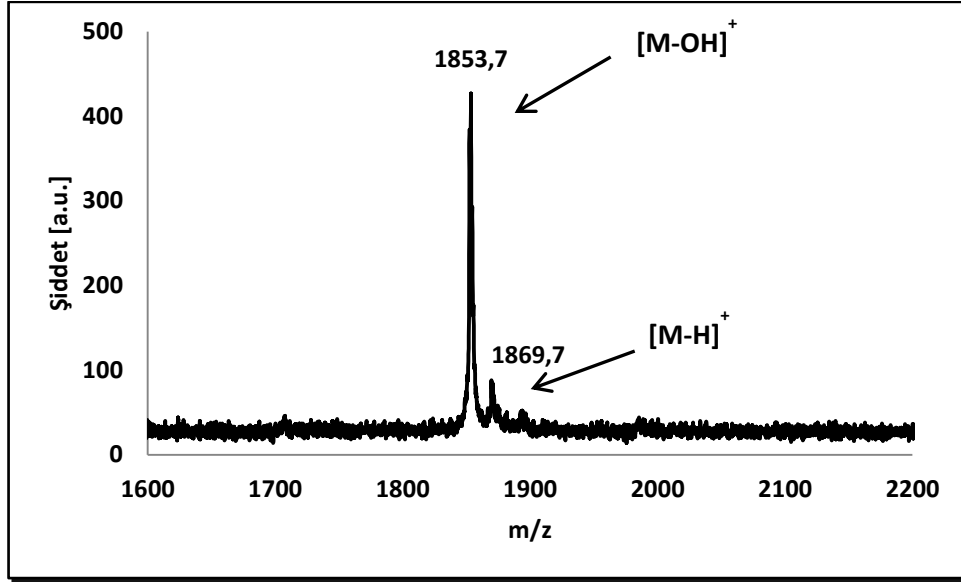


Şekil 4.105: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyeni (4b) FT-IR spektrumu.

-OH gerilmesi 3346 cm<sup>-1</sup>, aromatik -CH gerilmesi 3022 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2863-2929 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=N gerilmesi 1649 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1605 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1198 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1098 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- simetric gerilmesi 1062 cm<sup>-1</sup> ve -SiO piki 761 cm<sup>-1</sup>,de gözlenmiştir.

Spektrumda -NH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi, -OH gerilmesi ve -SiO gerilmesine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 4.105).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

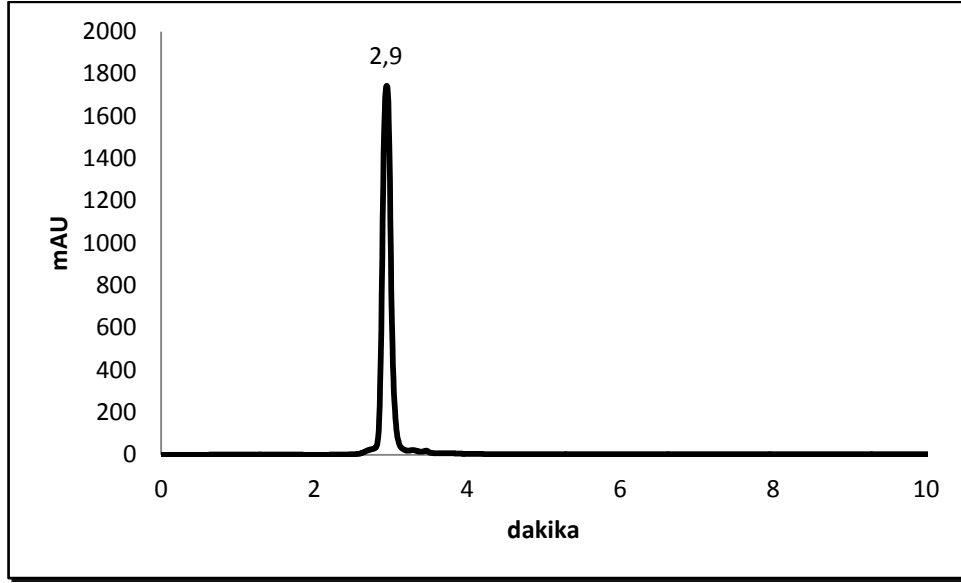


Şekil 4.106: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil)silyum ftalosiyenin (4b) Kütle spektrumu.

Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil)silyum ftalosiyenin (4b) bileşiğinin matriksiz olarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.106'da verilmiştir.

1853,7'de [M-OH]<sup>+</sup> ve 1869,7'de [M-H]<sup>+</sup> moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 1870,85 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

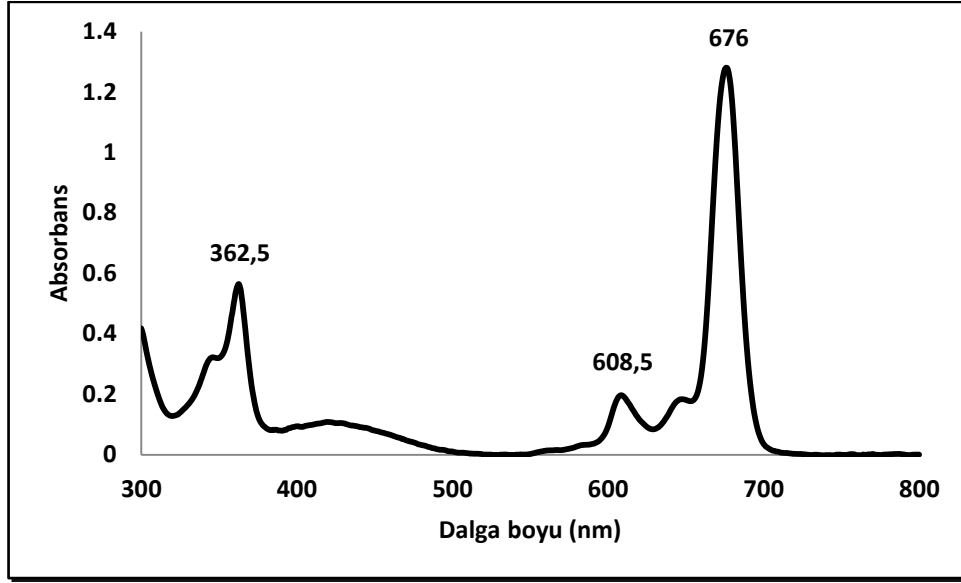
• HPLC Spektrumu



Şekil 4.107: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (4b) HPLC spektrumu.

$C_{18}$  Kolon, 95/5 DCM/MeOH hareketli faz ile 680,5 nm'de 5 ml/dk akış hızı ile elde edilen HPLC spektrumunda (Şekil 4.107) sadece 2,9'da gözlenen tek pikin varlığı bileşiğin saf olduğunu göstermektedir.

• UV-Vis Spektrumu ( $\lambda_{\max}$ /nm)



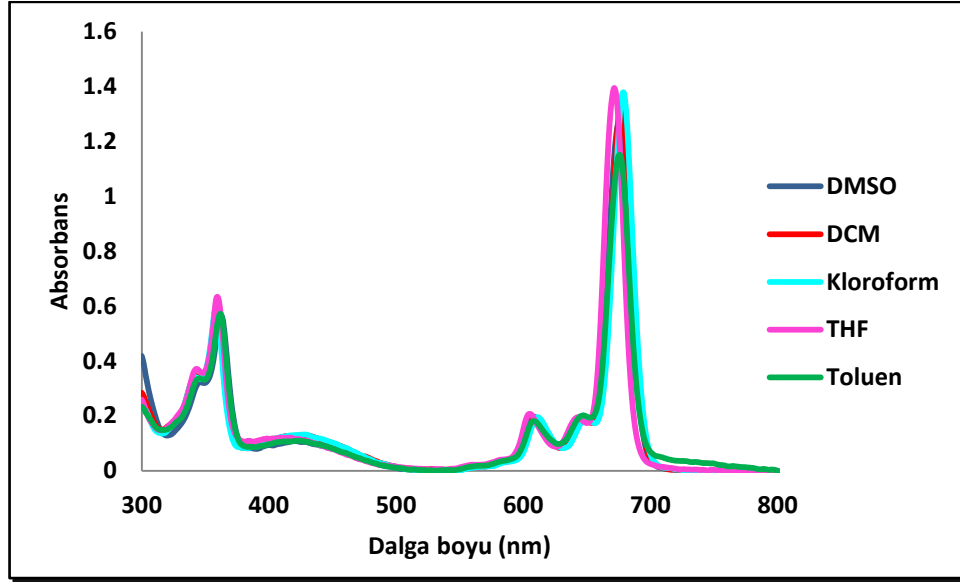
Şekil 4.108: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanınin (4b) UV-Vis spektrumu.

Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanınin (4b) bileşiğinin DMSO içerisinde  $3.10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.108) Q bantları 676 nm ve 608,5 nm, Soret bandı ise 362,5 nm civarında gözlenmiştir. Gözlenen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 4.53'te verilmiştir.

Tablo 4.53: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanınin (4b) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

| Bileşik Kodu | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon$ ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). $10^4$ |
|--------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------|
| 4b           | 676                   | 42,68                                                       |
|              | 608,5                 | 6,56                                                        |
|              | 362,5                 | 18,82                                                       |

• Farklı Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumları

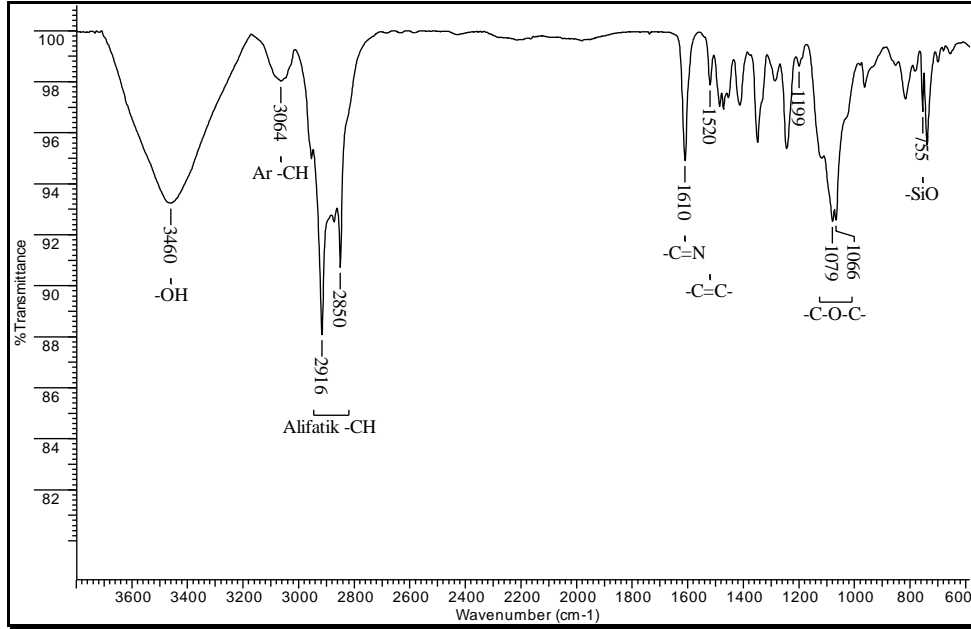


Şekil 4.109: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyaninin (4b) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyaninin (4b) bileşiğinin DMSO, DCM, kloroform, THF ve toluen ile  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.109) çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiş ve önemli bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

#### 4.4.18. Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) Karakterizasyonu

- FT-IR Spektrumu [(ATR) / $\text{cm}^{-1}$ ]

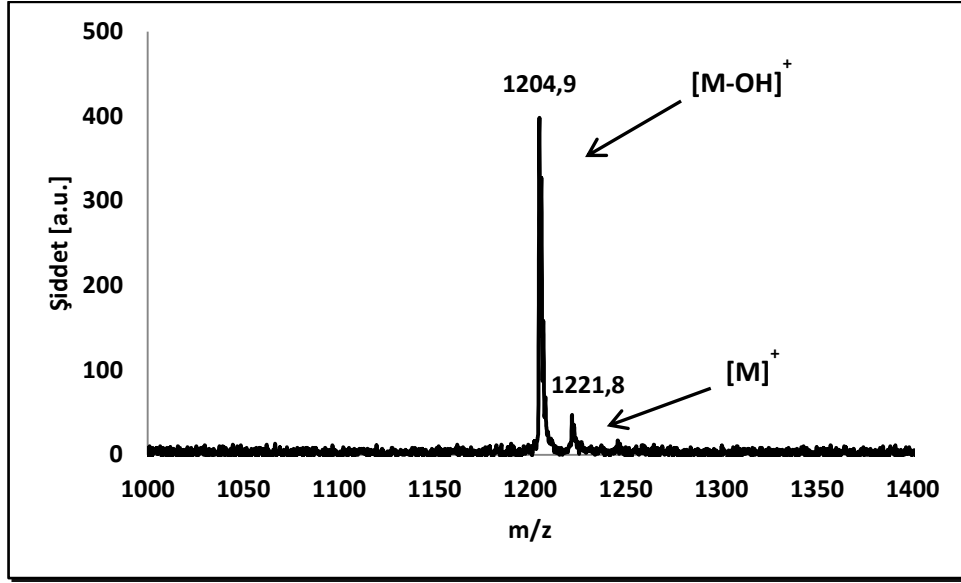


Şekil 4.110: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) FT-IR spektrumu.

-OH gerilmesi  $3460 \text{ cm}^{-1}$ , aromatik -CH gerilmesi  $3064 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik -CH gerilmesi  $2850\text{-}2916 \text{ cm}^{-1}$ , aromatik -C=N gerilmesi  $1610 \text{ cm}^{-1}$ , aromatik -C=C- gerilmesi  $1520 \text{ cm}^{-1}$ , -OCH<sub>3</sub> gerilmesi  $1199 \text{ cm}^{-1}$ , -C-O-C- asimetric gerilmesi  $1079 \text{ cm}^{-1}$ , -C-O-C- simetric gerilmesi  $1066 \text{ cm}^{-1}$  ve -SiO piki  $755 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

Spektrumda -NH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi, -OH gerilmesi ve -SiO gerilmesine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 4.110).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

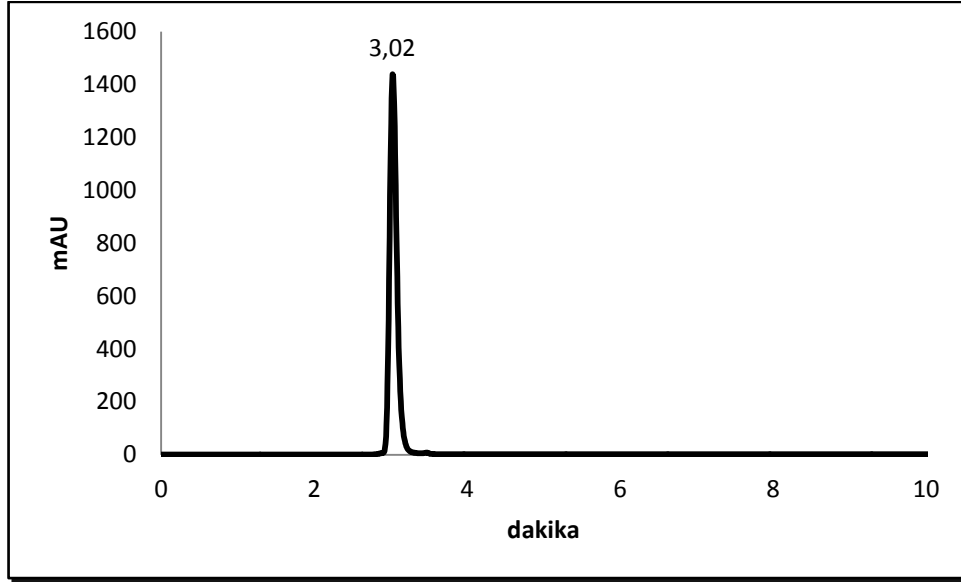


Şekil 4.111: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) Kütle spektrumu.

Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) bileşiğinin matriksiz olarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.111’de verilmiştir.

1204,9’da  $[M-OH]^+$  ve 1221,8’de  $[M]^+$  moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 1222,49 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

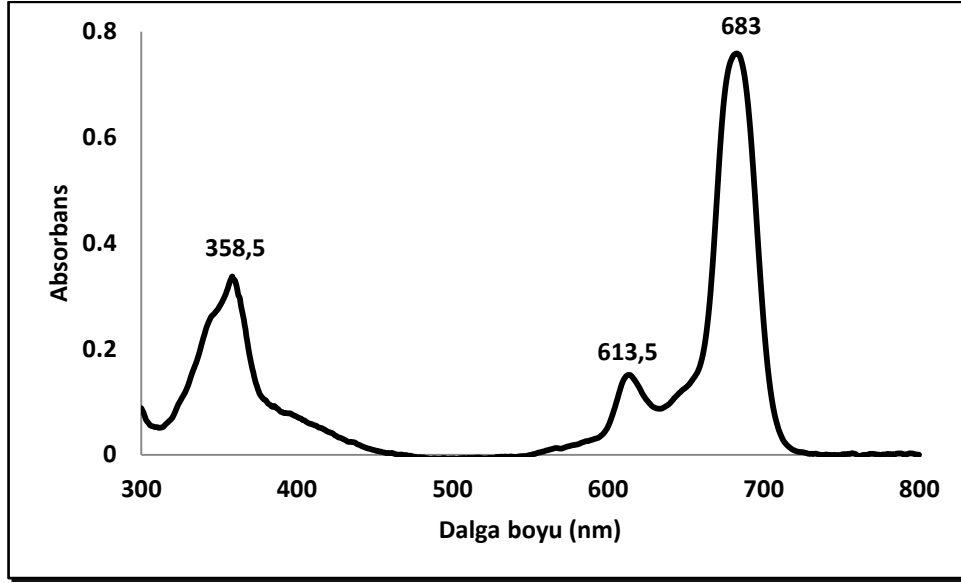
• HPLC Spektrumu



Şekil 4.112: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) HPLC spektrumu.

C<sub>18</sub> Kolon, 95/5 DCM/MeOH hareketli faz ile 687 nm’de 5 ml/dk akış hızı ile elde edilen HPLC spektrumunda (Şekil 4.112) sadece 3,02’de gözlenen tek pikin varlığı bileşiğin saf olduğunu göstermektedir.

• UV-Vis Spektrumu ( $\lambda_{\max}/\text{nm}$ )



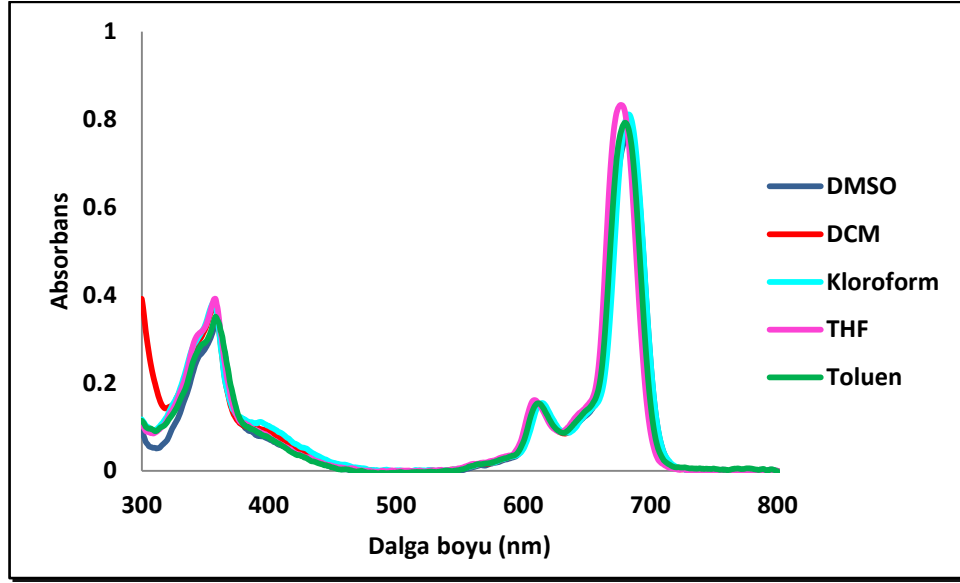
Şekil 4.113: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanınin (5b) UV-Vis spektrumu.

Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanınin (5b) bileşiğinin DMSO içerisinde  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.113) Q bantları 683 nm ve 613,5 nm, Soret bandı ise 358,5 nm civarında gözlenmiştir. Gözlenen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 4.54’de verilmiştir.

Tablo 4.54: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanınin (5b) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

| Bileşik Kodu | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). $10^4$ |
|--------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|
| 5b           | 683                   | 25,29                                                     |
|              | 613,5                 | 5,03                                                      |
|              | 358,5                 | 11,23                                                     |

• Farklı Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumları

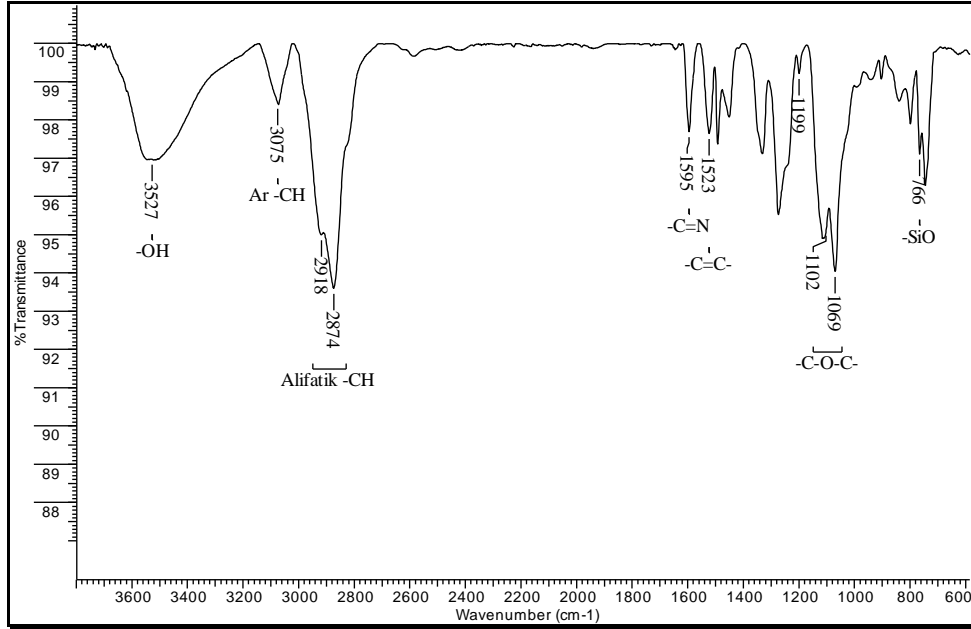


Şekil 4.114: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (5b) bileşiğinin DMSO, DCM, kloroform, THF ve toluen ile  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.114) çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiş ve önemli bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

#### 4.4.19. Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanın (6b) Karakterizasyonu

- FT-IR Spektrumu [(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

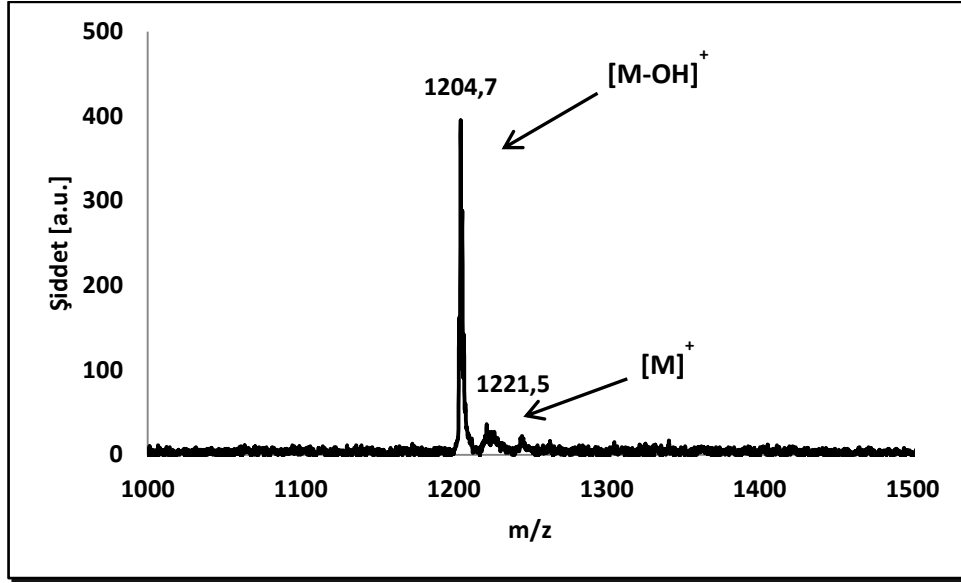


Şekil 4.115: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanın (6b) FT-IR spektrumu.

-OH gerilmesi 3527 cm<sup>-1</sup>, aromatik -CH gerilmesi 3075 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2874-2918 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=N gerilmesi 1595 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1523 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1199 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1102 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- simetric gerilmesi 1069 cm<sup>-1</sup> ve -SiO piki 766 cm<sup>-1</sup>,de gözlenmiştir.

Spektrumda -NH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi, -OH gerilmesi ve -SiO gerilmesine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 4.115).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

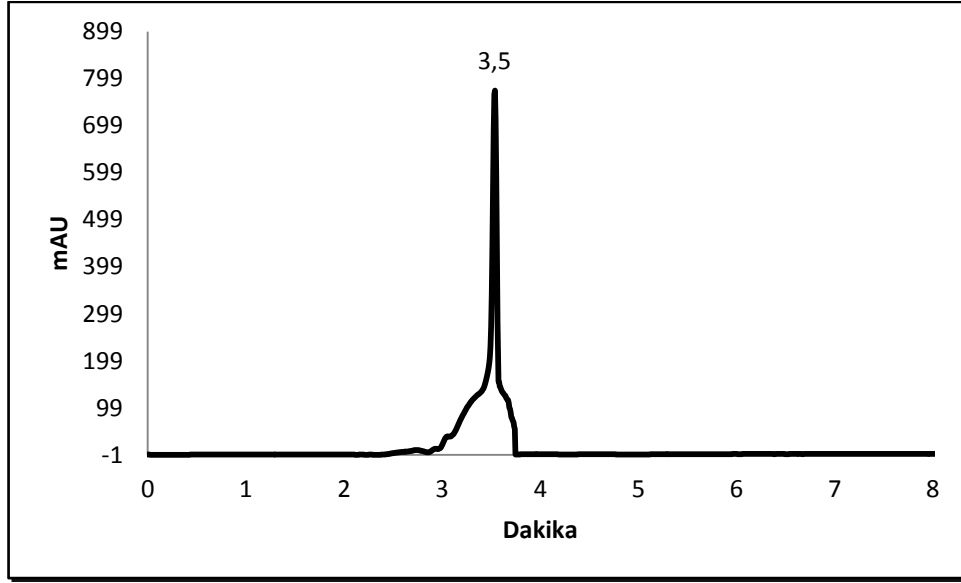


Şekil 4.116: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (6b) Kütle spektrumu.

Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (6b) bileşiğinin matriksiz olarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.116’da verilmiştir.

1204,7’de  $[M-OH]^+$  ve 1221,5’te  $[M]^+$  moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 1222,49 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

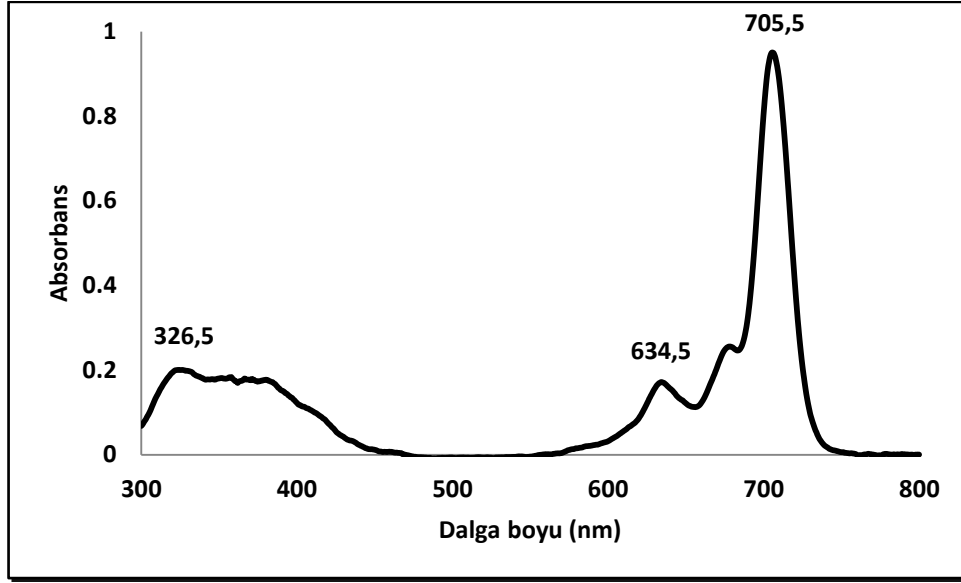
• HPLC Spektrumu



Şekil 4.117: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyenin (6b) HPLC spektrumu.

$C_{18}$  Kolon, 95/5 DCM/MeOH hareketli faz ile 687 nm’de 5 ml/dk akış hızı ile elde edilen HPLC spektrumunda (Şekil 4.117) sadece 3,5’te gözlenen tek pikin varlığı bileşiğin saf olduğunu göstermektedir. Pikin başlangıç kısmının daha geniş olması ise 6b bileşiğinin izomer karışımından oluşmasından kaynaklanmaktadır.

• UV-Vis Spektrumu ( $\lambda_{\max}$ /nm)



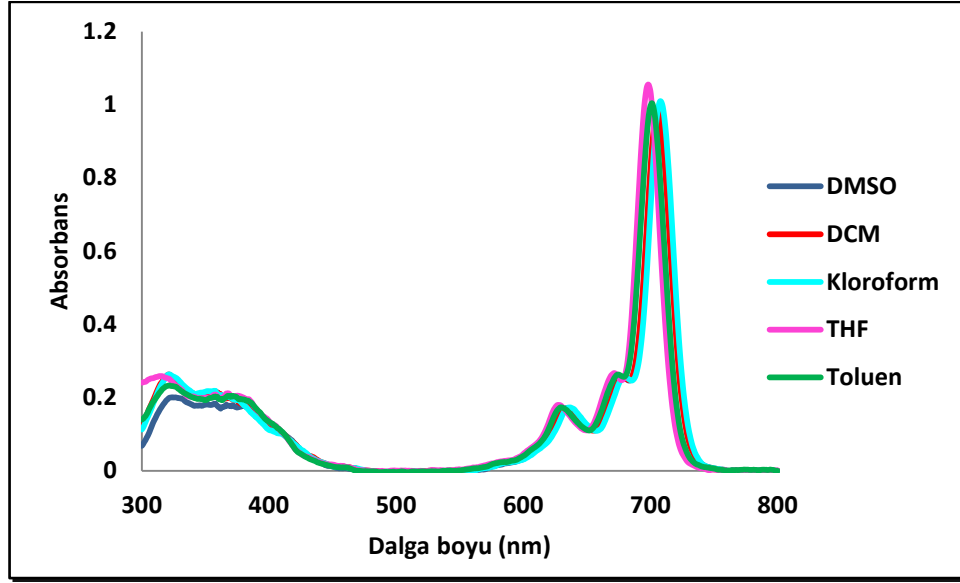
Şekil 4.118: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanınin (6b) UV-Vis spektrumu.

Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanınin (6b) bileşiğinin DMSO içerisinde  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.118) Q bantları 705,5 nm ve 634,5 nm, Soret bandı ise 326,5 nm civarında gözlenmiştir. Gözlenen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 4.55'te verilmiştir.

Tablo 4.55: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanınin (6b) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

| Bileşik Kodu | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). $10^4$ |
|--------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|
| <b>6b</b>    | 705,5                 | 31,68                                                     |
|              | 634,5                 | 5,72                                                      |
|              | 326,5                 | 6,68                                                      |

• Farklı Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumları

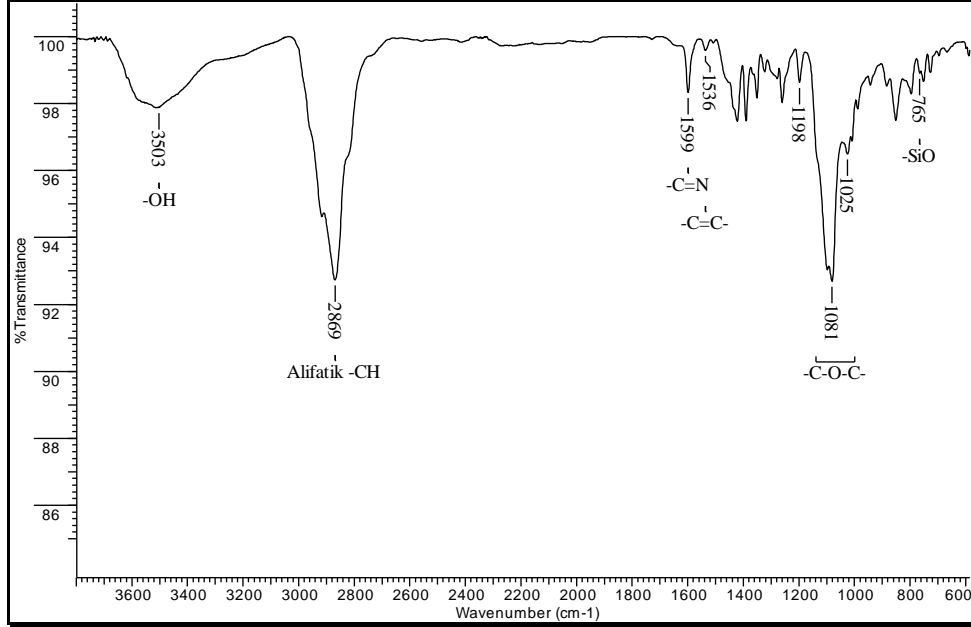


Şekil 4.119: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanın (6b) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyanınin (6b) bileşiğinin DMSO, DCM, kloroform, THF ve toluen ile  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.119) çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiş ve önemli bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

#### 4.4.20. Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanın] (1c) Karakterizasyonu

- FT-IR Spektrumu[(ATR) /cm<sup>-1</sup>]

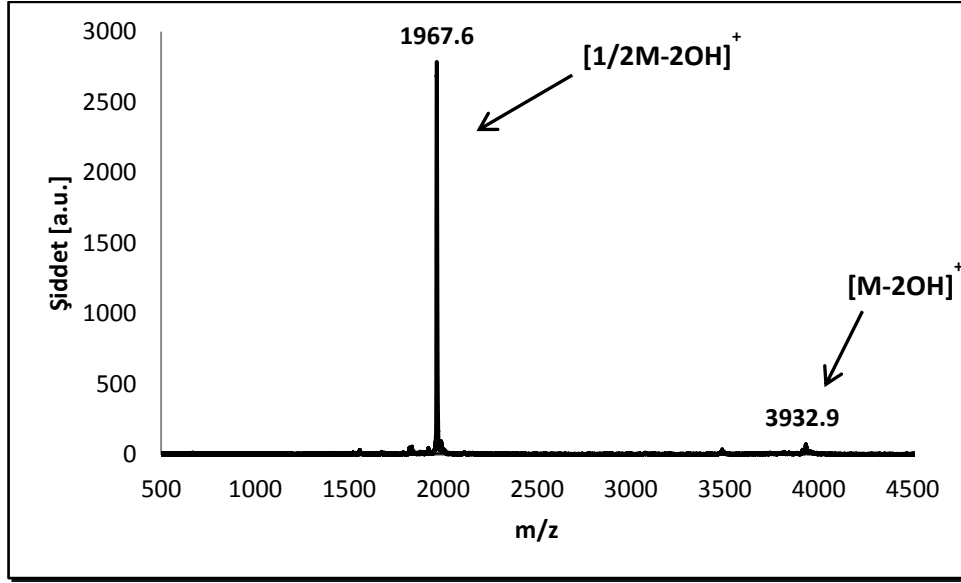


Şekil 4.120: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanın] (1c) FT-IR spektrumu.

-OH gerilmesi 3503 cm<sup>-1</sup>, alifatik -CH gerilmesi 2869 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=N gerilmesi 1599 cm<sup>-1</sup>, aromatik -C=C- gerilmesi 1536 cm<sup>-1</sup>, -OCH<sub>3</sub> gerilmesi 1198 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- asimetric gerilmesi 1081 cm<sup>-1</sup>, -C-O-C- simetric gerilmesi 1025 cm<sup>-1</sup> ve -SiO piki 765 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Spektrumda -NH gerilmesine ait pikin gözlenmemesi, -OH gerilmesi ve -SiO gerilmesine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 4.120).

• KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOF-MS)

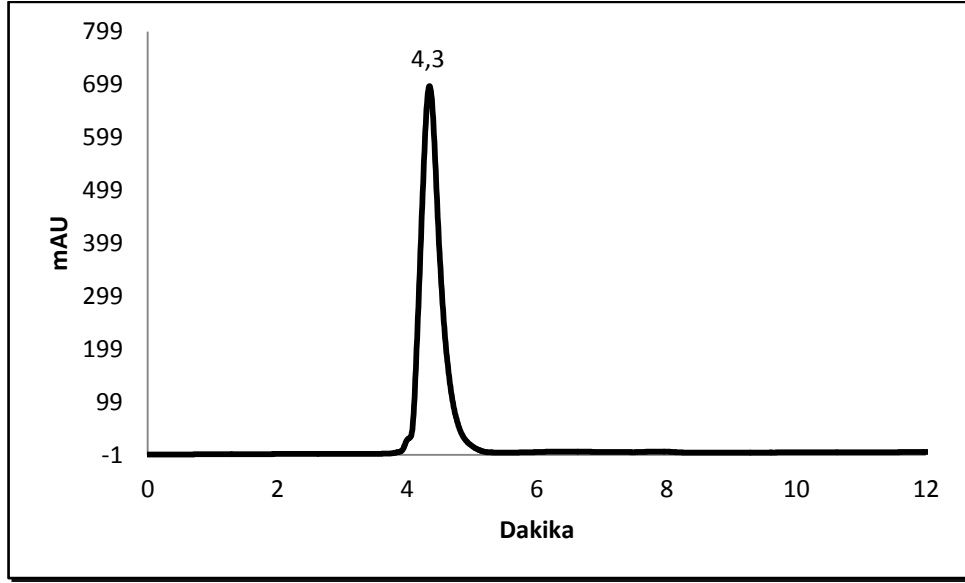


Şekil 4.121: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin] (1c) Kütle spektrumu.

Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin] (1c) bileşiğinin matriksiz olarak MALDI-TOF tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.121’de verilmiştir.

3932,9’da  $[M-2OH]^+$  ve 1966,6’da  $[M]^+$  moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 3963,32 g/mol olan bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

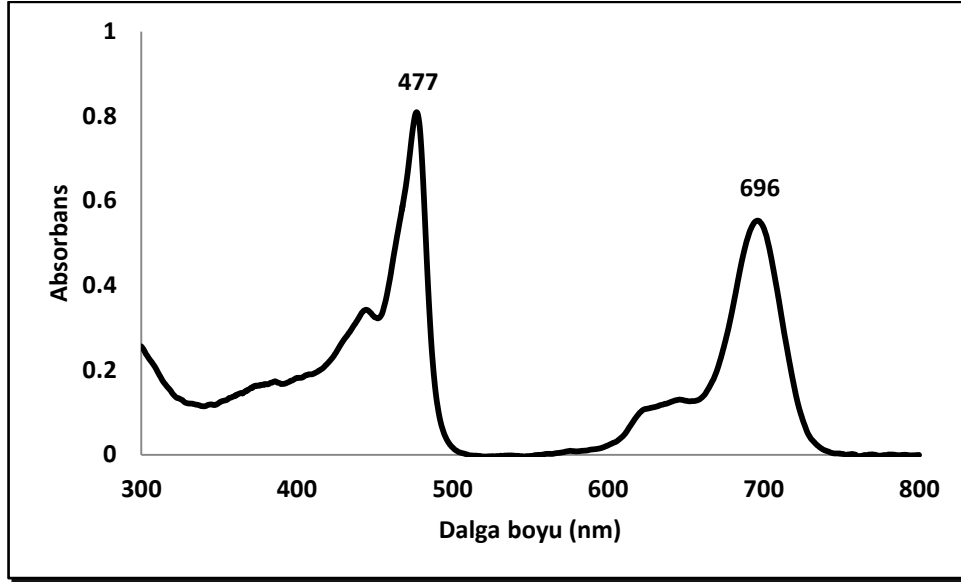
• HPLC Spektrumu



Şekil 4.122: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin] (1c) HPLC spektrumu.

C<sub>18</sub> Kolon, 95/5 DCM/MeOH hareketli faz ile 687 nm’de 5 ml/dk akış hızı ile elde edilen HPLC spektrumunda (Şekil 4.122) sadece 4,3’te gözlenen tek pikin varlığı bileşiğin saf olduğunu göstermektedir.

• UV-Vis Spektrumu ( $\lambda_{\max}$ /nm)



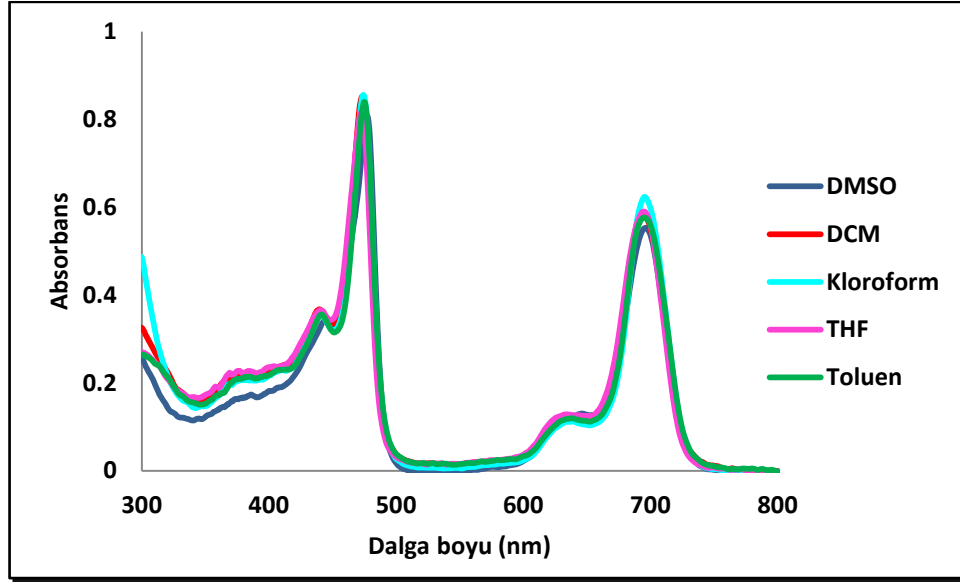
Şekil 4.123: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin]in (1c) UV-Vis spektrumu.

Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin]in (1c) bileşiminin DMSO içerisinde  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.123) Q bandı 696 nm, Soret bandı ise 477 nm civarında gözlenmiştir. Gözlenen UV-Vis spektrumu karakteristik Si-Si dimer ftalosiyenin UV-Vis spektrumuna (Şekil 2.33) uygundur. Gözlenen dalga boyu değerleri ( $\lambda_{\max}$ ) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 4.56'da verilmiştir.

Tablo 4.56: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin] (1c) UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

| Bileşik Kodu | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon$ ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ). $10^4$ |
|--------------|-----------------------|---------------------------------------------------------|
| 1c           | 696                   | 18,44                                                   |
|              | 477                   | 29,98                                                   |

• Farklı Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumları



Şekil 4.124: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın] (1c) farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.

Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın]in (1c) bileşiğinin DMSO, DCM, kloroform, THF ve toluen ile  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.124) çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiş ve önemli bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

## 4.5. PDT'ye Yönelik Çalışmalar

### 4.5.1. Floresans Kuantum Verimleri ( $\Phi_F$ )

Tez kapsamında sentezlenen özgün bileşiklerin fotofiziksel ölçümleri için floresans spektrumları alınmış ve floresans kuantum verimleri hesaplanmıştır.

Sentezlenen 1b, 2b, 3b, 4b, 5b, 6b numaralı silisyum ftalosiyanınler ve 1c numaralı Si-Si dimer ftalosiyanınin  $3 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyonlarındaki floresans spektrumları sırası ile Şekil 4.125, 4.126, 4.127, 4.128, 4.129, 4.130, 4.131'de verilmiştir.

Floresans kuantum verimleri hesaplamalarında hata payını en aza indirmesi sebebi ile 5 noktalı ölçüm tekniği kullanılmıştır [Topal et al., 2009]. Referans

numune olarak kullanılan süstitüe olmayan ZnPc'nin ve sentezlenen özgün bileşiklerin DMSO içerisinde 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 ve 0,1 absorpsiyona sahip çözeltilerinin emisyon spektrumları alınarak emisyon eğrisinin altında kalan alanının absorpsiyona karşılık gelen grafiğinden her bir numune için eğim değeri hesaplanmıştır. Floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ ) aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplanmış ve değerler Tablo 4.57'de verilmiştir.

$$\Phi_F = \Phi_{F_{ref}} \times \frac{Q_{örnek}}{Q_{ref}} \times \frac{(\eta_{örnek})^2}{(\eta_{ref})^2} \quad (4.1)$$

$\Phi_F$  = Numunenin floresans kuantum verimi.

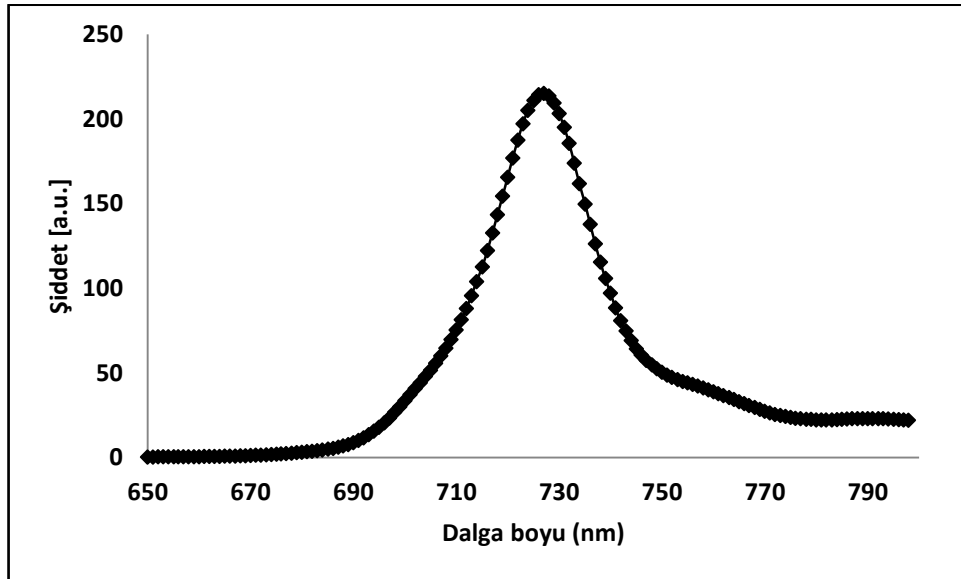
$\Phi_{F_{ref}}$  = Standart bileşiğin floresans kuantum verimi (Standart olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyanin bileşiği kullanılmıştır).

$Q_{örnek}$  = Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alana karşılık absorpsiyon eğimi.

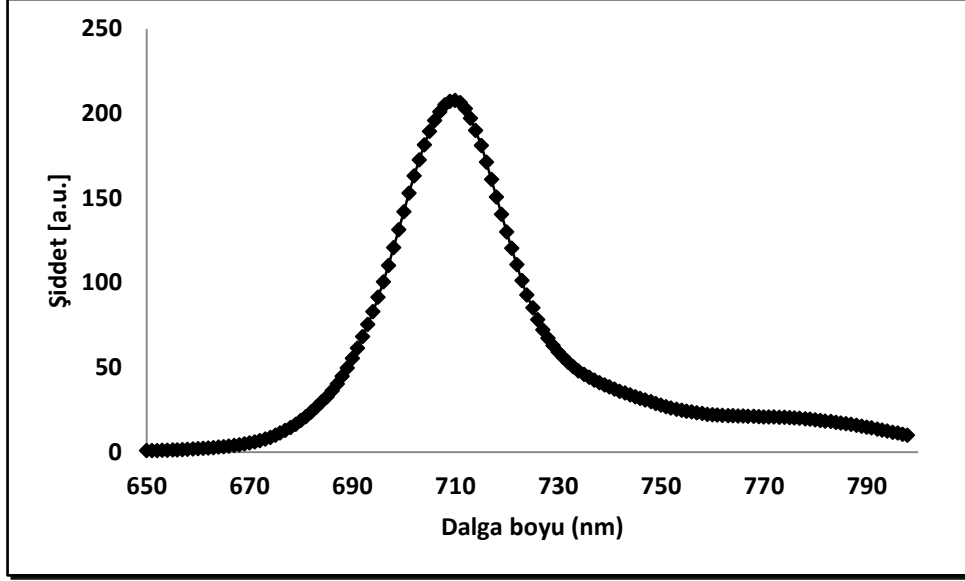
$Q_{ref}$  = Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alana karşılık absorpsiyon eğimi.

$\eta_{örnek}$  = Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi.

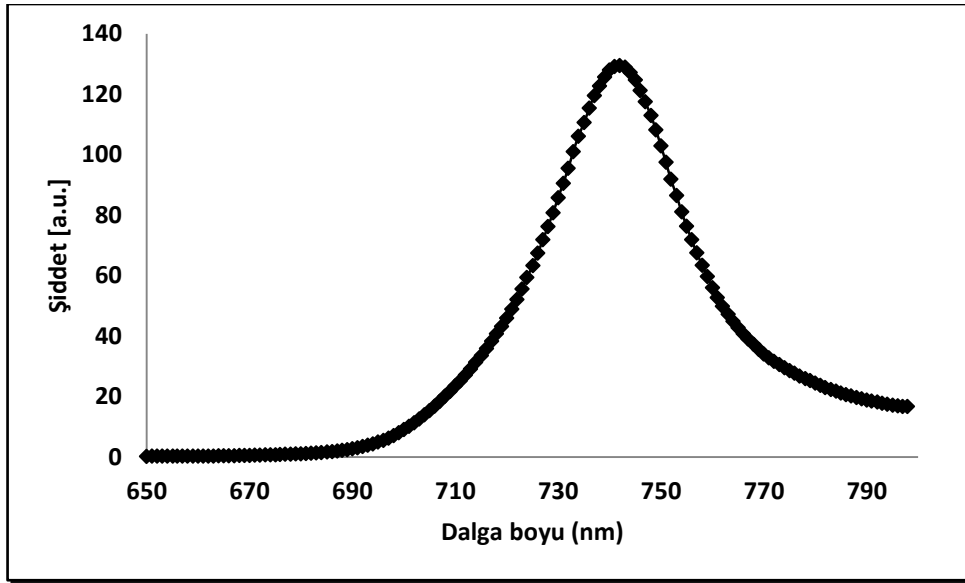
$\eta_{ref}$  = Standart bileşiğin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi.



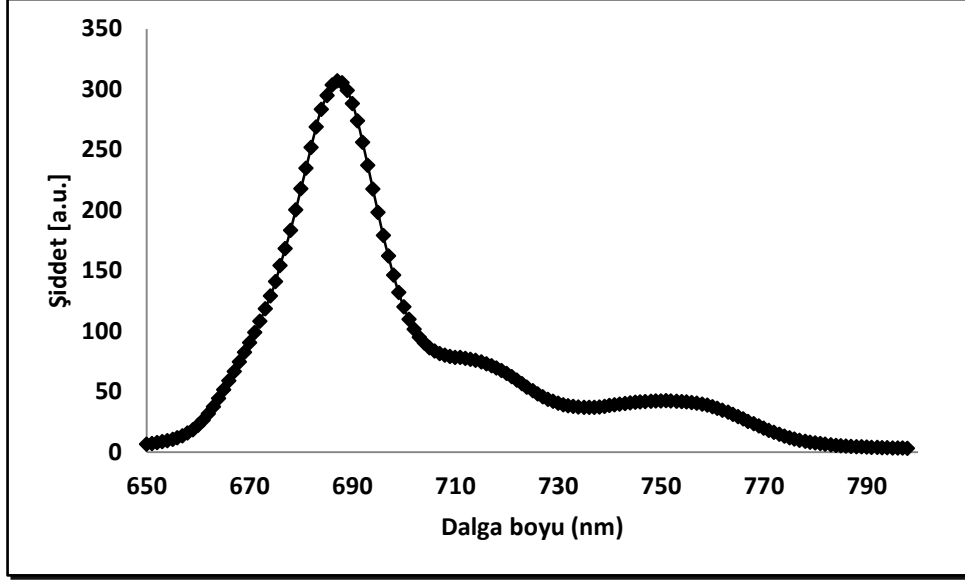
Şekil 4.125: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyaninin (1b) Emisyon spektrumu.



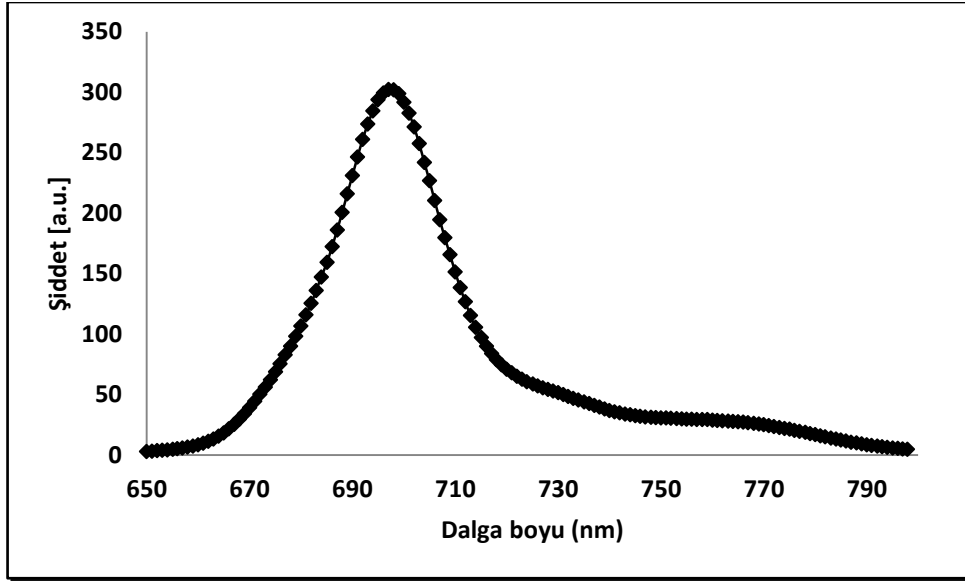
Şekil 4.126: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanınin (2b) Emisyon spektrumu.



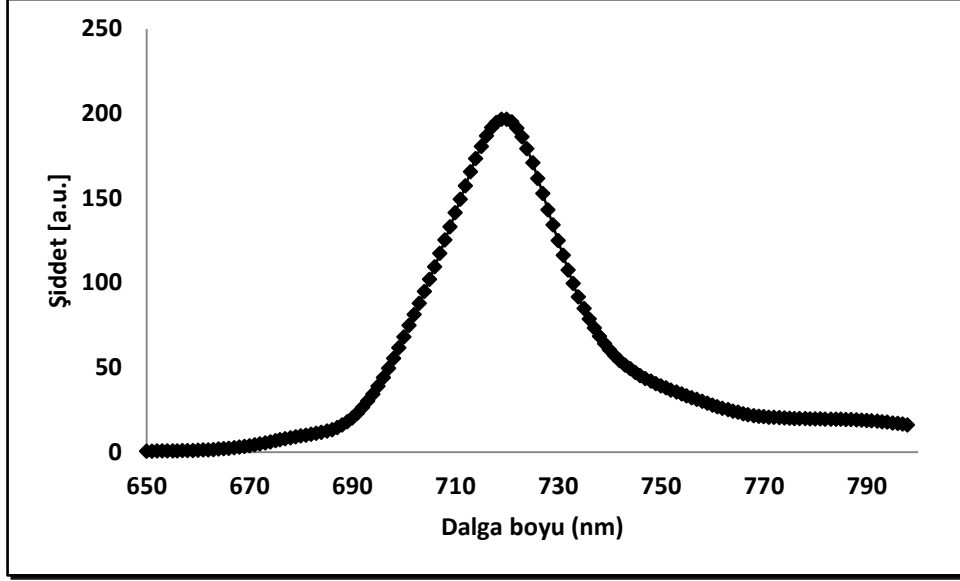
Şekil 4.127: Dihidroksi-1,8(11),15(18),22(25)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanınin (3b) Emisyon spektrumu.



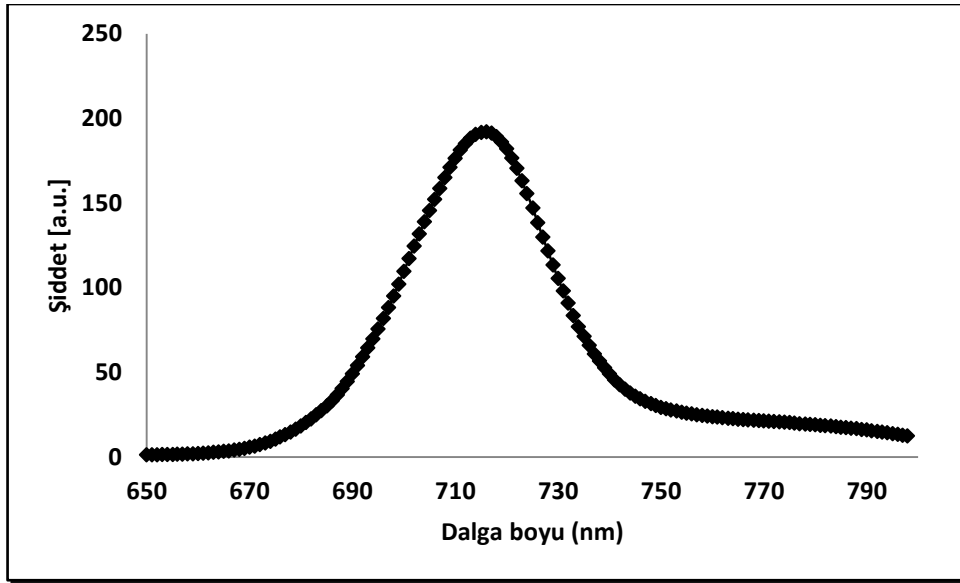
Şekil 4.128: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyaninin (4b) Emisyon spektrumu.



Şekil 4.129: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil) silisyum ftalosiyaninin (5b) Emisyon spektrumu.



Şekil 4.130: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(1,4,7,10-tetraoksaundesil)silyum ftalosiyanınin (6b) Emisyon spektrumu.



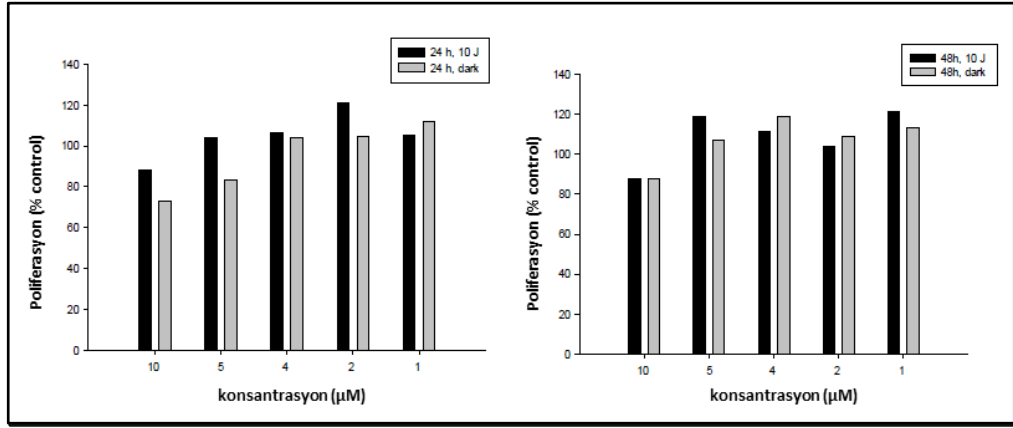
Şekil 4.131: Bis[dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil)silyum ftalosiyanınin] (1c) Emisyon spektrumu.

Tablo 4.57: 1b, 2b, 3b, 4b, 5b, 6b numaralı silyum ftalosiyanınler ve 1c numaralı Si-Si dimer ftalosiyanınin floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ ) tablosu.

| Bileşik No | 1b    | 2b    | 3b    | 4b    | 5b    | 6b    | 1c    |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Phi_F$   | 0,217 | 0,204 | 0,181 | 0,260 | 0,262 | 0,328 | 0,185 |

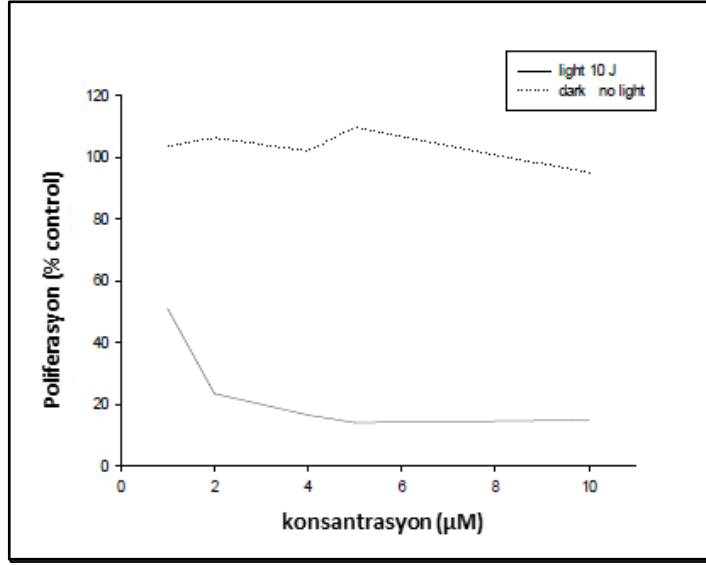
## 4.5.2. İn-vitro Çalışmaları

Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanın (1b) ve Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanın (2b) için PDT'ye yönelik Dr. Eugeny A. Ermilov ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan *in-vitro* çalışmalarının ön rapor değerlendirmeleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.132: Dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyanın (1b) Proliferasyon testi.

1b molekülünün BON kanser hücreleriyle farklı konsantrasyonlarda (1-10 µM aralığında) ışığa maruz bırakılarak ve kontrol amacıyla ışık verilmeden 24 ve 48 saat inkübe edilmesiyle elde edilen hücre proliferasyonu ile ilgili sonuçlar Şekil 4.132'de grafik olarak verilmiştir. İlgili grafikler incelendiğinde 1b molekülünün ışığa maruz bırakıldığında kanserli hücreleri öldürme yönünde bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.133: Dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioksaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (2b) Proliferasyon testi.

2b molekülünün BON kanser hücreleriyle farklı konsantrasyonlarda (1-10 µM aralığında) ışığa maruz bırakılarak inkübe edilmesiyle elde edilen hücre proliferasyonu ile ilgili sonuçlar Şekil 4.133'te grafik olarak verilmiştir. İlgili grafik incelendiğinde 2b molekülünün ışığa maruz bırakıldığında kanserli hücreleri öldürdüğü gözlenmiştir. Bu sonuç PDT uygulaması yönünden umut vaat etmektedir.

## 5. TARTIŞMA ve YORUMLAR

### 5.1. Sentez ve Karakterizasyon

Tez kapsamında sentezlenen başlangıç maddelerinden 1-merkpto-4,7,10-trioksaundekan'ın 1-bromo-4,7,10-trioksaundekandan sentezlendiğinde veriminin düşük olması ve reaksiyon ortamında çok fazla ara ürün bulunması nedeniyle farklı sentez yöntemi geliştirilerek literatürdeki yöntemden farklı olarak yüksek verimle tosil türevinden sentezlenmiştir. Yine ftalonitril türevlerinin sentezi sırasında da farklı çözücüler kullanılarak verim artırılmaya çalışılmış ve bu şekilde sentez yöntemlerinde uygun modifikasyonlar yapılmıştır.

Literatür incelendiğinde periferale süstitüe silisyum ftalosiyanınların sentezi, genellikle ftalonitril veya diiminoisindolin türevleri kullanılarak ilgili silisyum tuzu ve kinolin varlığında gerçekleştirilmektedir. Ftalonitril türevinden silisyum ftalosiyanın sentezi, silisyum tuzlarının çok uçucu ve raktif olmasından dolayı çok düşük verimlerde gerçekleşmektedir. Diiminoisindolin türevinden ise silisyum ftalosiyanın sentezi verimli bir şekilde gerçekleşmektedir. Ancak ftalonitril türevlerinden diiminoisindolin türevini elde etmek veya ortamdan izole etmek, süstitüe gruba göre bazen mümkün olmamaktadır. Örneğin, polioksoetilen grubu içeren ftalonitril türevlerinin sıvı olmasından dolayı bunların diiminoisindolin türevleri de sıvıdır ve sıvı diiminoisindolin türevlerinin reaksiyon ortamından izole edilmesi oldukça zordur. Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı tez çalışmasında bu yöntemler tercih edilmemiş ve tez çalışmasında metallsiz ftalosiyanınlardan silisyum ftalosiyanın sentezi yöntemi kullanılmıştır.

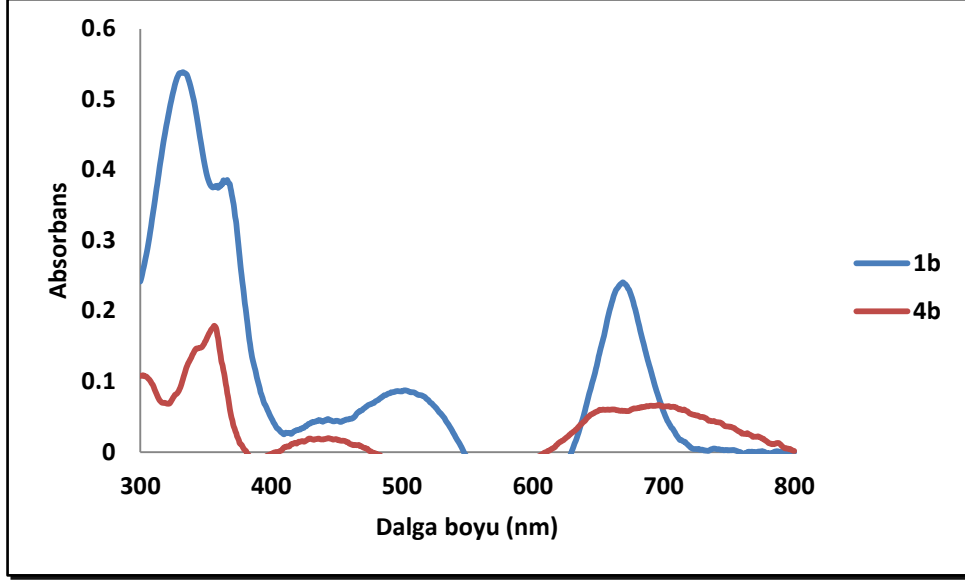
Metallsiz ftalosiyanınlar üzerinden silisyum ftalosiyanın sentezi ile ilgili literatürde çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu konuyla ilgili bulunan iki adet makale incelendiğinde [Bergkamp et al., 2011], [Ranta et al., 2009] baz olarak TBA, DBU, DIEA ve silisyum tuzu olarak  $\text{HSiCl}_3$  kullanıldığı görülmüştür. Tez kapsamında, literatürdeki bilgiler ışığında yapılan denemelerde kullanılan bazlara göre sentez sırasında sadece monomer, sadece dimer veya dimer + monomer karışımı olan ürünler elde edilmiştir. Bu denemeler neticesinde sentezlenmesi planlanan silisyum ftalosiyanınların, monomer olarak elde edebilmesi için en uygun bazın DBU olduğu görülmüştür. Baz olarak TBA kullanıldığında reaksiyonun

sonlandırılmasında TEA ve su kullanıldığında ilgili silisyum ftalosiyanınlerin dimerleri, sonlandırmada sadece su kullanıldığında ise dimer ve monomer karışımı elde edilmiştir. DIEA baz olarak kullanıldığında monomer ve dimer karışımı elde edilmiştir.

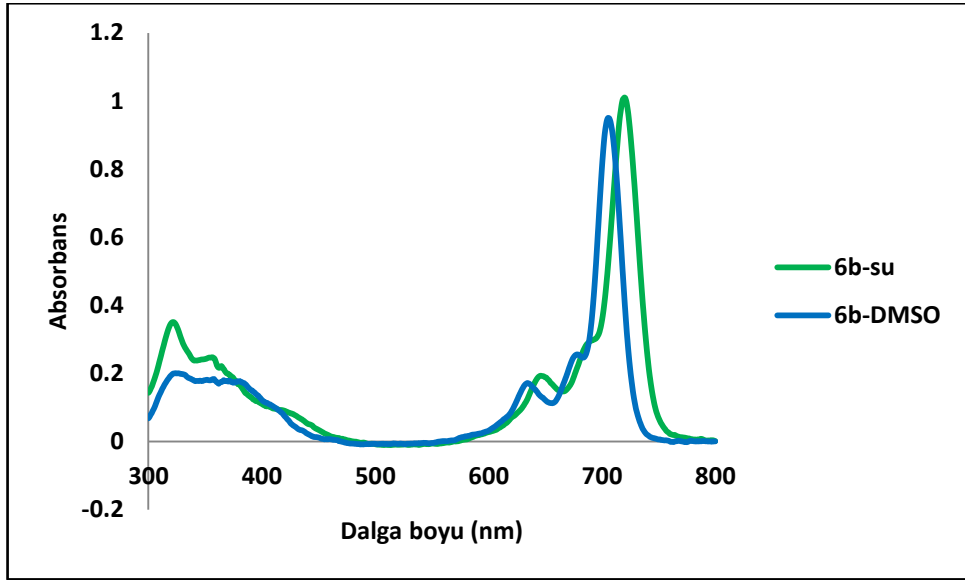
Tez kapsamından sentezlenen silisyum ftalosiyanın türevlerinin ve başlangıç maddeleri olan metallsiz ftalosiyanın türevlerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında, metallsiz ftalosiyanın türevlerinde 650-700 nm civarında bulunan Q bandının beklendiği gibi ikiye ayrılması ve silisyum ftalosiyanınlerde de bu bölgede metalli ftalosiyanınlerde beklendiği gibi tek pik gözlenmesi önerilen yapıları desteklemektedir. Sentezlenen silisyum ftalosiyanın türevlerinin yapı analizi IR ve kütle spektrumları ile yapılmıştır. <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınmasına rağmen spektrumları açıklanabilir değildir. Spektrumlarda gözlenen geniş ve iç içe geçmiş piklerin nedeninin silisyuma bağlı aksiyel -OH gruplarının etkileşimi olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle yeni ftalosiyanın bileşiklerinin saflığı HPLC tekniği kullanılarak desteklenmiştir.

## 5.2. Sentezlenen Silisyum Ftalosiyanınlerin Çözünürlüğü

Tez kapsamında sentezlenen silisyum ftalosiyanın türevleri; diklormetan, kloroform, aseton, etanol, metanol, DMF ve DMSO gibi pek çok organik çözücüde çözünmektedir. Ayrıca sentezlenen silisyum ftalosiyanın türevlerinin suda çözünürlükleri incelendiğinde 1b, 4b, 6b türevlerinin suda çözündükleri belirlenmiştir. Bu bileşiklerin suda UV-Vis spektrumları alındığında 1b ve 4b okta süstitüe bileşikleri suda agregasyona uğrarken 6b nonperiferale tetra bileşiğinin suda agregasyon olmadığı görülmüştür. 1b ve 4b moleküllerinin sudaki UV-Vis spektrumları Şekil 5.1’de verilmiştir. 6b molekülünün sudaki ve DMSO’daki UV-Vis spektrumu da Şekil 5.2’de verilmiş ve çözücü etkisiyle sudaki maksimum dalga boyunun DMSO’daki maksimum dalga boyuna göre daha yüksek dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir.



Şekil 5.1: 1b ve 4b moleküllerinin su içindeki UV-Vis spektrumları.

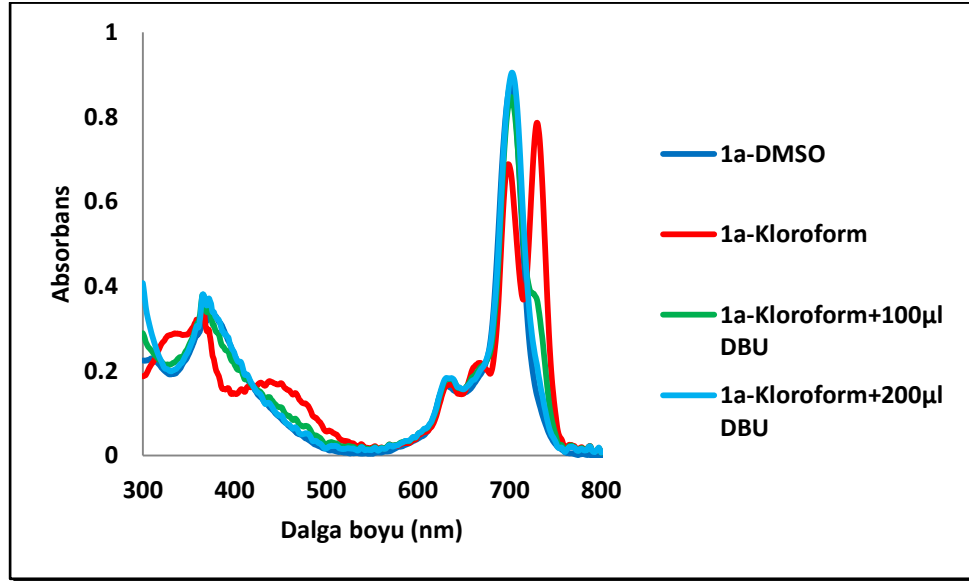


Şekil 5.2: 6b molekülünün su ve DMSO'daki UV-Vis spektrumları.

Moleküller suda çözünürlükleri yönünden incelendiğinde O donör atomu üzerinden süstitüe ftalosiyenin türevlerinin sudaki çözünürlüklerinin kükürten bağlı gruplara göre daha iyi olduğu görülmüştür. Bu sonuçta oksijenin suda çözünürlüğü arttırdığını göstermektedir. Bunun nedeni oksijen atomunun elektronegativitesinin kükürt atomuna göre yüksek olmasından dolayı su molekülleri ile hidrojen bağı yapmaya daha yatkın olmasına bağlanabilir.

### 5.3. Floresans ve UV-Vis Ölçümleri

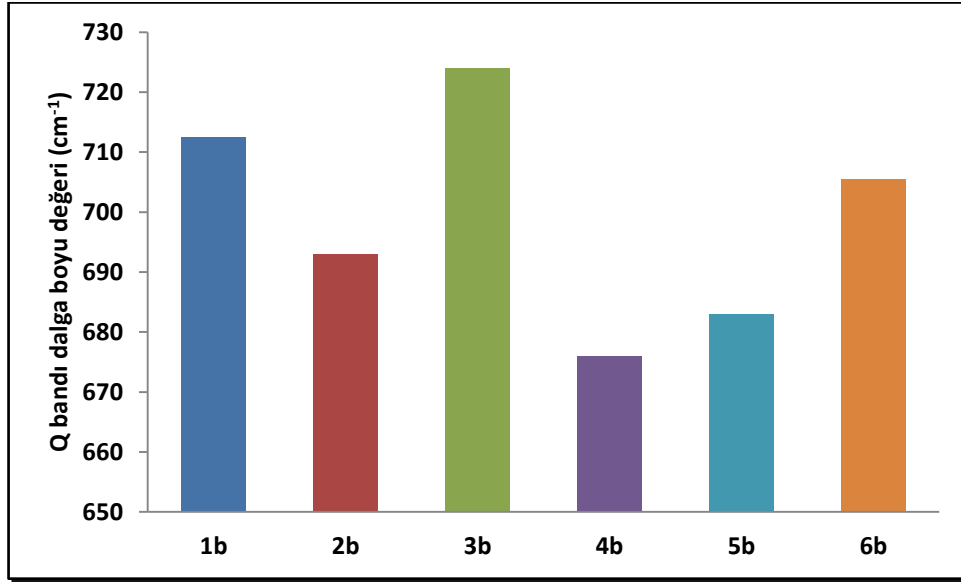
Kükürt donör atomu üzerinden süstitüe metallsiz ftalosiyeninlerin (1a-3a) türevlerinin farklı çözücü içinde alınan UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında beklenen absorpsiyon spektrumları elde edilmesine rağmen DMSO da alınan UV-Vis spektrumlarında, metalli ftalosiyeninlerin Q bandına benzer şekilde tek bir Q bandı gözlenmiştir (Şekil 4.64, 4.69, 4.74). Oksijen donör atomu üzerinden tetra süstitüe metallsiz ftalosiyeninlerin (5a, 6a) DMSO da alınan spektrumlarında da benzer olarak Q bandında ikiye yarıma yerine daha yüksek dalga boyunda omuz bulunan tek Q bandı gözlenmiştir (Şekil 4.84, 4.89). Oksijen donör atomu üzerinden okta süstitüe metallsiz ftalosiyenin türevlerinin DMSO alınan UV-Vis spektrumunda bu durumun olmadığı ve Q bandının diğer çözücülerdeki gibi ikiye yarılmış olarak bulunduğu gözlenmiştir (Şekil 4.79).



Şekil 5.3: 1a'nin kloroformdaki çözeltisine DBU eklenmesi ile elde edilen UV-Vis spektrumları.

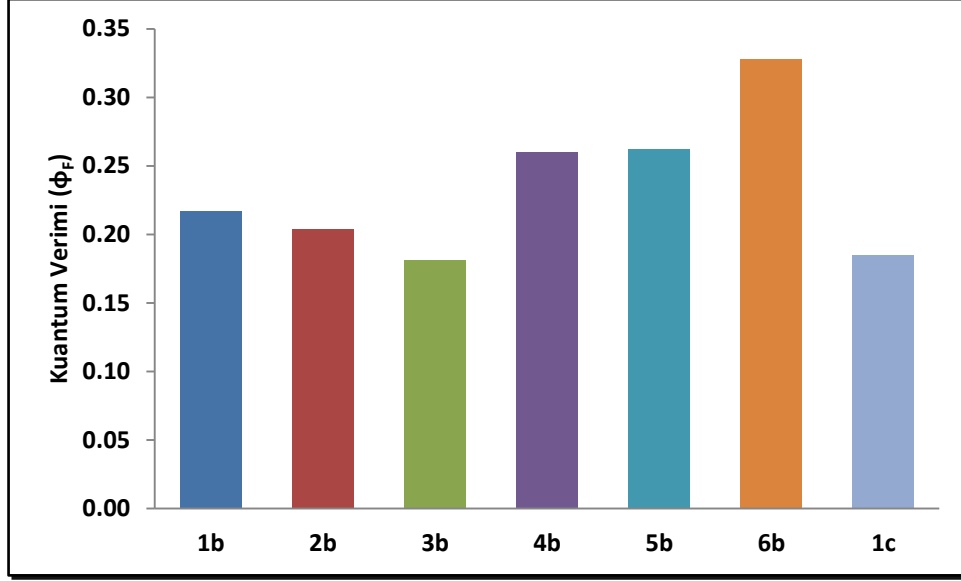
Yukarıda bahsedilen metallsiz ftalosiyenin türevlerinin DMSO'da alınan UV-Vis spektrumlarında Q bandının tek bir absorpsiyon bandı olarak gözlenmesi, bazik bir çözücü olan DMSO'nun merkez NH protonlarının kopmasına (deprotonasyon) neden olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu düşüncenin desteklenmesi amacıyla 1a'nin kloroformdaki çözeltisine organik baz (DBU) eklenerek denemeler yapılmıştır. Şekil 5.3'te görüldüğü gibi 1a'nin kloroformdaki çözeltisine 100µl DBU

eklendiğinde 721 nm de omuz veren Q max 706 olan tek bir Q bandı gözlenmiştir bu spektrum tetra alkoksi süstitüe Pc lere çok benzemektedir. 200 µl DBU eklendiğinde ise Q max değeri 704 olan ve DMSO içinde alınan spektruma benzer tek bir Q bandı olan spektrum elde edilmiştir. Elde edilen veriler literatür ile de desteklenmektedir [Weitman et al., 2001].



Şekil 5.4: Sentezlenen silisyum ftalosiyenin türevlerinin maksimum dalga boyları.

Elde edilen silisyum ftalosiyenin bileşiklerinin  $3.10^{-6}$  M konsantrasyonda DMSO, DCM, Kloroform, THF ve Toluen'deki UV-Vis spektrumları ile çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelendiğinde, tüm çözücülerde alınan absorpsiyon spektrumlarına benzer olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.4'te silisyum ftalosiyenin DMSO alınan UV-Vis spektrumlarında ki maksimum dalga boylarını gösteren bir grafik verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde, süstitüe grubun periferel ve nonperiferel pozisyonuna göre maksimum dalga boyuna etkisinden dolayı nonperiferel süstitüe silisyum ftalosiyenin türevlerinin maksimum dalga boyunun periferel süstitüe türevlerine göre yaklaşık 25 nm kırmızı bölgeye kaydığı görülmektedir. Şekil 5.4'te ki grafik, süstitüe grubun S ve O donör atomundan ftalosiyenin halkasına bağlanması yönünden incelendiğinde, oksijen atomunun elektronegatifliğinin kükürt atomuna göre daha yüksek olmasından dolayı oksijen atomundan bağlanmış türevlerinin UV-Vis spektrumundaki maksimum dalga boyları kükürt atomundan bağlı türevlerine göre daha düşük dalga boyunda gözlenmiştir.



Şekil 5.5: Tez kapsamında sentezlenen SiPc'lerden elde edilen kuantum verimleri grafiği.

Tez kapsamında sentezlenen silisyum ftalosiyanın bileşiklerinin kuantum verimlerinin, literatürde PDT'de fotosensitizer olmaya aday moleküllerin kuantum verimlerine yakın değerlerde çıkması, bu bileşiklerin fototsensitizer olarak kullanılabilme potansiyellerinin olduğunu göstermektedir (Şekil 5.5).

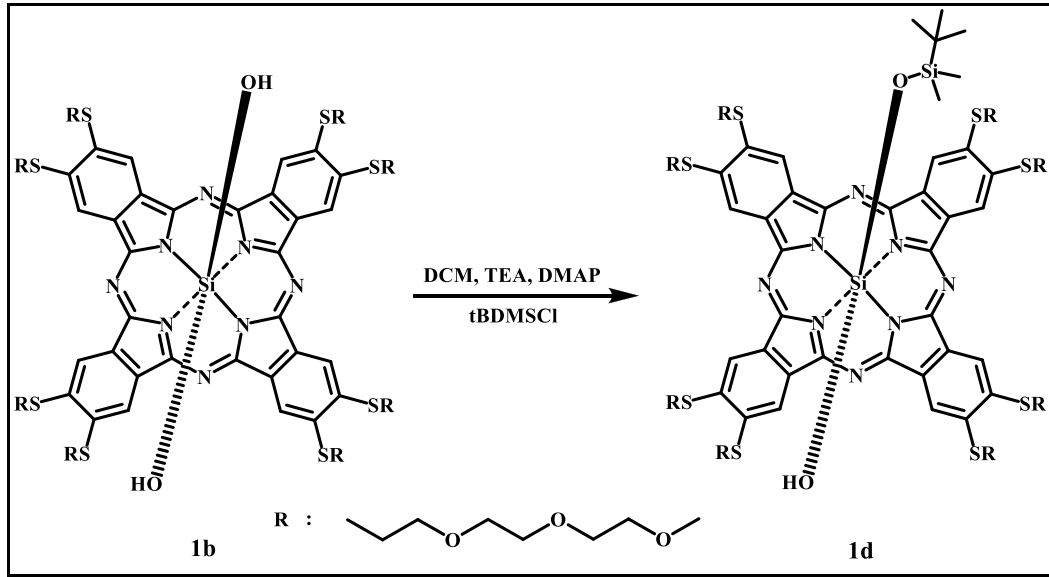
## 5.4. Hücre Çalışmaları

Tez kapsamında sentezlenen 1b ve 2b silisyum ftalosiyanın türevlerinin, kanserli hücrelerle PDT'ye yönelik *in vitro* çalışmaların ön raporundan, bu bileşiklerin kanser hücrelerine karşı fototoksik etki gösterdiği belirtilmiştir. Bu sonuçlar PDT çalışmaları için umut vaat edicidir. Almanya'da çalışmaları devam eden bu iki silisyum ftalosiyanın bileşiğinin çinko türevleri ile ilgili olarak kanserli hücrelerde *in vivo* ve *in vitro* çalışmalar yapılmış olup güzel sonuçlar elde edilmiştir ve bu konuyla ilgili yayın çalışması devam etmektedir. Bu nedenle öncelikle silisyum metalinin etkisini görmek için bu iki çinko ftalosiyanın türevinin silisyum ftaloisyanin türevi olan dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (1b) ve dihidroksi-2,9(10),16(17),23(24)-tetra(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (2b) bileşiklerle kanserli hücrelerde PDT denemelerine başlanmıştır. Zn (II) ftalosiyanın çalışmalarından elde edilen sonuçlara paralel şekilde tetra süstitüe silisyum ftalosiyanın bileşiği kanserli

hücrelerde yüksek fototoksiteye sahipken okta süstitüe türevinin fototoksitesi düşüktür. Bu sonucu tetra süstitüe silisyum ftalosiyanın bileşiminin izomer karışımı olmasına bağlayabiliriz.

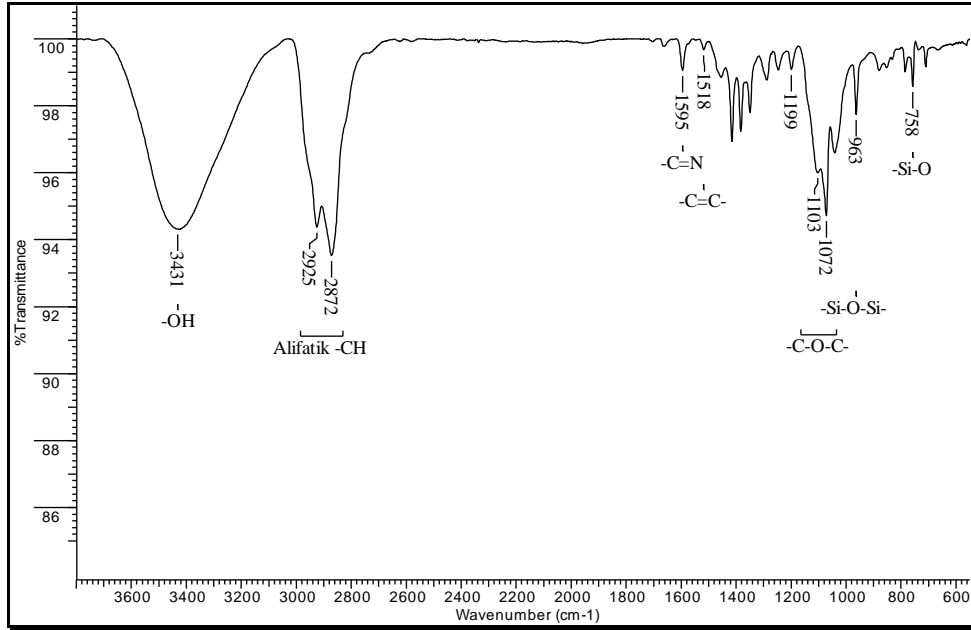
## 5.5. Tez Molekülleri ile Geleceğe Yönelik Çalışmalar

Tez kapsamında sentezlenen moleküllerin devamı niteliğinde aksiyel -OH grupları yerine farklı gruplar süstitüe edilmesi ve bu grupların etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda çalışmalar başlatılmış ve tert-bütildimetilsililhidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (1d) sentezlenmiştir. Sentezlenen molekül IR ve Kütle spektrumu ile karakterize edilmiş ayrıca DMSO'daki UV-Vis spektrumu alınmıştır. Ayrıca başlangıç molekülü suda çözünen molekülün suda çözünmediği gözlenmiştir.



Şekil 5.6: Tert-bütildimetilsililhidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (1d) sentezi.

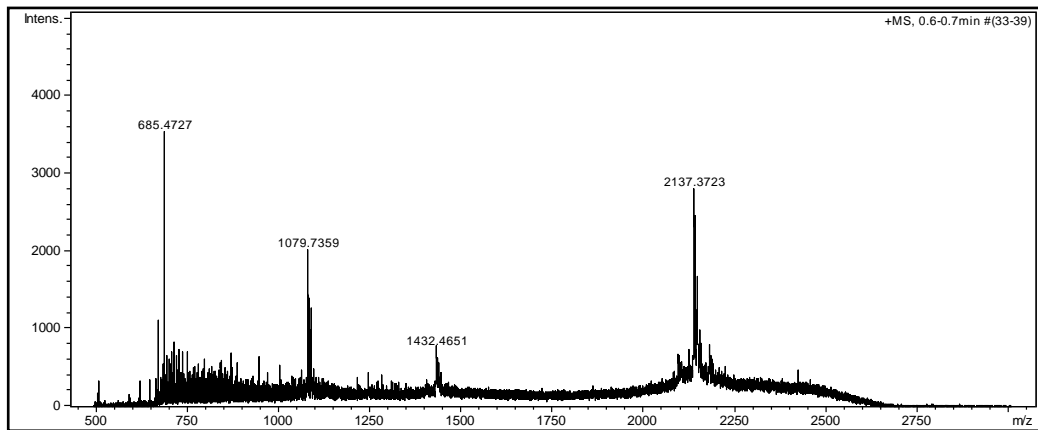
DCM'de çözünen dihidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (1b)'nin TEA, DMAP ve tBDMSCl varlığında argon atmosferinde oda sıcaklığında 5 gün karıştırılması ile tert-bütildimetilsililhidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfonil) silisyum ftalosiyanın (1d) sentezlenmiştir (Şekil 5.6) [McDougal et al., 1986].



Şekil 5.7: Tert-bütildimetilsililhidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (1d) FT-IR spektrumu.

-OH gerilmesi  $3431\text{ cm}^{-1}$ , alifatik -CH gerilmesi  $2872\text{--}2925\text{ cm}^{-1}$ , aromatik -C=N gerilmesi  $1595\text{ cm}^{-1}$ , aromatik -C=C- gerilmesi  $1518\text{ cm}^{-1}$ , -OCH<sub>3</sub> gerilmesi  $1199\text{ cm}^{-1}$ , -C-O-C- asimetric gerilmesi  $1103\text{ cm}^{-1}$ , -C-O-C- simetric gerilmesi  $1072\text{ cm}^{-1}$ , -Si-O-Si- piki  $963\text{ cm}^{-1}$  ve -SiO piki  $758\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

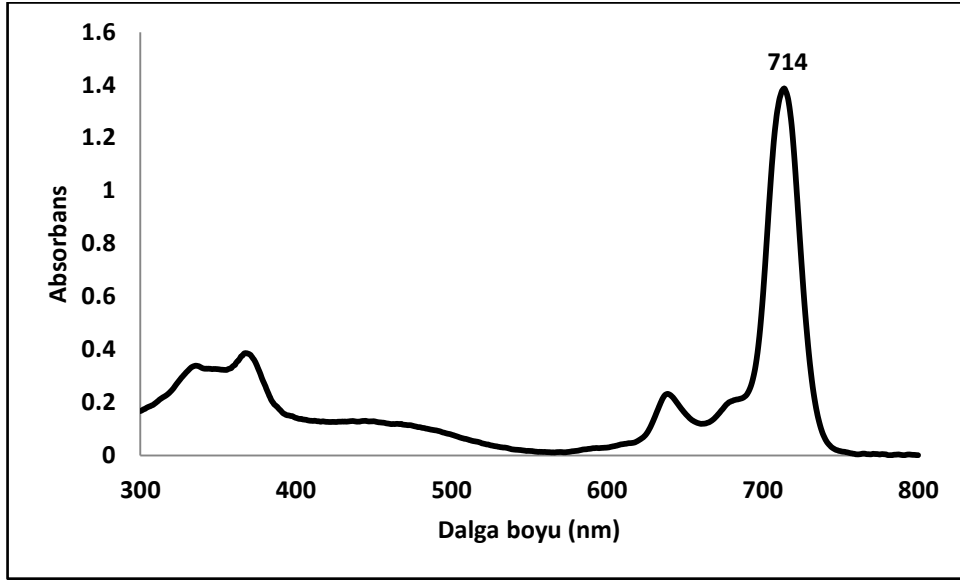
Spektrumda -OH, -Si-O-Si- ve -SiO gerilmesine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 5.7).



Şekil 5.8: Tert-bütildimetilsililhidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (1d) Kütle spektrumu.

Tert-bütildimetilsililhidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyenin (1d) bileşiminin LC-MS tekniği ile elde edilen kütle spektrumu Şekil 5.8’de verilmiştir.

2137,4’de  $[M+Na]^+$  moleküler iyon piklerinin gözlenmesi hesaplanan kütlesi 2112,75 g/mol olan bileşimin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 5.9: Tert-bütildimetilsililhidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyeni (1d) UV-Vis spektrumu.

Tert-bütildimetilsililhidroksi-2,3,9,10,16,17,23,24-okta(4,7,10-trioxaundekan-1-sülfolil) silisyum ftalosiyeni (1d) bileşiminin DMSO içerisinde hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 5.9) Q bandı 714 nm, Soret bandı ise 374 nm civarında gözlenmiştir.

## 6. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, öncelikle literatürde bulunan 6 adet dinitril türevi sentezlenmiş, ilgili dinitril türevlerinden hekzanol veya DMAE ile DBU varlığında periferel ve nonperiferel pozisyonda kükürt ve oksijen donör grupları üzerinden etilenoksi zincirleri ile süstitüe edilen ve literatürde mevcut olan 6 adet metalsiz ftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen metalsiz ftalosiyanın türevlerinden yola çıkılarak, bu metalsiz ftalosiyanınin türevlerinin DCM, DBU ve HSiCl<sub>3</sub> ile reaksiyonu sonunda yeni aksiyel OH süstitüe silisyum ftalosiyanınler sentezlenirken, DCM, TBA, HSiCl<sub>3</sub> ve TEA ile reaksiyonundan da aksiyel OH süstitüe Si-Si dimer türevi sentezlenmiştir. Sentezlenen ve literatürde olmayan yeni silisyum ftalosiyanın türevlerinin yapıları, bileşiklerin IR ve kütle spektrumları değerlendirilerek aydınlatılmıştır. Tez kapsamında sentezlenen metalsiz ve silisyum ftalosiyanın türevlerinin, 3.10<sup>-6</sup> M konsantrasyonda DMSO, DCM, Kloroform, THF ve Toluen'deki UV-Vis spektrumları ile çözücü değişiminin dalga boyuna etkisi incelenmiştir. Tez kapsamında sentezlenen silisyum ftalosiyanın bileşiklerinin PDT'de fotosensitizer olarak kullanılma potansiyellerini belirleyebilmek için bileşiklerin DMSO'da hazırlanan çözeltilerinin Floresans emisyon spektrumları alınarak floresans kuantum verimleri hesaplanmıştır. Ayrıca tez kapsamında sentezlenen iki adet silisyum ftalosiyanın bileşğinin kanserli hücrelerle in vitro ve in vivo çalışmaları, Humboldt-Universität zu Berlin'de Dr. Eugeny A. Ermilov tarafından yapılmaktadır.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasından kanserli hücrelerdeki PDT çalışmaları tamamlandıktan sonra elde edilen sonuçlar ile bir adet yayın hazırlanacaktır. Ayrıca tez kapsamında sentezlenen 6 adet silisyum ftalosiyanın türevlerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenerek süstitüe grup etkisinin ve süstitüe grup pozisyonunun bu özelliklere etkisi içeren bir adet yayın çalışması da amaçlanmaktadır. Literatürde periferel ve nonperiferel silisyum ftalosiyanınlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerine süstitüe grup etkisini inceleyen bir çalışmanın yapılmamış olması da bu tez çalışmasının literatürdeki boşluğu doldurması açısından önemini göstermektedir.

## KAYNAKLAR

Allen C. M., Sharman W. M., Van Lier J. E., (2001), "Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5 (2), 161–169.

Atilla D., Saydan N., Durmuş M., Gürek A. G., Khan T., Rück A., Walt H., Nyokong T., Ahsen V., (2007), "Synthesis and photodynamic potential of tetra- and octa-triethyleneoxysulfonyl substituted zinc phthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 186 (2-3), 298-307.

Aoudia M., Cheng G., Kennedy V. O., Kenney M. E., Rodgerspp M. A. J., (1997), "Synthesis of a Series of Octabutoxy- and Octabutoxybenzophthalocyanines and Photophysical Properties of Two Members of the Series", *Journal of the American Chemical Society*, 119 (26), 6029–6039.

Barker C. A., Findlay K. S., Bettington S., Batsanov A. S., Perepichka I. F., Bryce M. R., Beeby A., (2006), "Synthesis of new axially-disubstituted silicon-phthalocyanine derivatives: optical and structural characterization", *Tetrahedron*, 62 (40), 9433-9439.

Bergkamp J. J., Sherman B. D., Mariño-Ochoa E., Palacios R. E., Cosa G., Moore T. A., Gust D., Moore A. L., (2011), "Synthesis and characterization of silicon phthalocyanines bearing axial phenoxy groups for attachment to semiconducting metal oxides", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 15 (9-10), 943-950.

Bonnett R., (2000), "Chemical Aspects of Photodynamic Therapy", 1st Edition, Gordon and Breach Science Publishing.

Cabazon B., Quesada E., Esperanza S., Torres T., (2000), "Synthesis of Crowned Triazolephthalocyanines", *European Journal of Organic Chemistry*, 2000 (15), 2767-2775.

Ciliberto E., Doris K. A., Pietro W. J., Reisner G. M., Ellis D. E., Fragala I., Herbstein F. H., Ratner M. A., Marks T. J., (1984), "The pi-pi interactions and bandwidths in molecular metals. A chemical, structural, photoelectron spectroscopic, and Hartree-Fock-Slater study of monomeric and cofacially joined dimeric silicon phthalocyanines", *Journal of the American Chemical Society*, 106 (25), 7748-7761.

Cosut B., Yesilot S., Durmus M., Kilic A., Ahsen V. (2010), "Synthesis and properties of axially-phenoxychlorotriphosphazanyl substituted silicon phthalocyanine", *Polyhedron*, 29 (2), 675–682.

Dabak S., Ahsen V., Heinemann F., Zugenmaier P., (2000), "Synthesis and Characterization of Novel Tetra- and Octa-Triethyleneoxysulfonyl Substituted Phthalocyanines Forming Lyotropic Mesophases", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 348 (1), 111-127.

Davison J. B. and Wynne K. J., (1978), "Silicon phthalocyanine-siloxane polymers: Synthesis and  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance study", *Journal of the American Chemical Society*, 11 (1), 186-191.

Dirk C. W., Inabe T., Schoch K. F., Marks T. J., (1983), "Cofacial assembly of partially oxidized metallamacrocycles as an approach to controlling lattice architecture in low-dimensional molecular solids. Chemical and architectural properties of the "face-to-face" polymers  $[\text{M}(\text{phthalocyaninato})\text{O}]_n$ , where  $\text{M} = \text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ , and  $\text{Sn}$ ", *Journal of the American Chemical Society*, 105 (6), 1539-1550.

Esposito J. N., Lloyd J. E., Kenney M. E., (1966), "The Synthesis and Physical Properties of Some Organo- and Organosiloxysilicon Phthalocyanines", *Inorganic Chemistry*, 5 (11), 1979-1984.

Farren C., Christensen C. A., FitzGerald S., Bryce M. R., Beeby A., (2002a), "Synthesis of Novel Phthalocyanine-Tetrathiafulvalene Hybrids; Intramolecular Fluorescence Quenching Related to Molecular Geometry", *Journal of Organic Chemistry*, 67 (26), 9130-9139.

Farren C., FitzGerald S., Bryce M. R., Beeby A., (2002b), "Synthesis, structure and optical characterisation of silicon phthalocyanine bis-esters", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (1), 59-66.

Foley S., Jones G., Liuzzi R., McGarvey D. J., Perry M. H., Truscott T. G., (1997), "The synthesis and photophysical properties of polyether substituted phthalocyanines of potential use in photodynamic therapy", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 9, 1725-1730.

Fujiki M., Tabei H., Isa K., (1986), "New Tetrapyrrolic Macrocycle:  $\alpha,\beta,\gamma$ -Triazatetrabenzcorrole", *Journal of the American Chemical Society*, 108 (7), 1532-1536.

George R. D. ve Snow A. W., (1995), "Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- $\alpha$ -substituted phthalocyanines", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32 (2), 495-498.

Gürek A. G., Ahsen V., Heinemann F., Zugenmaier P., (1999), "Synthesis and Liquid -crystalline Behaviour of Tetrakis- and Octakis-(13,17-dioxanonacosane-15-sulfanyl) Phthalocyanines", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 338, 75-97.

Hanack M., Gül A., Hirsch A., Mandal B. K., Subramanian L. R., Witke E., (1990) "Synthesis and Characterization of Soluble Phthalocyanines: Structure-Property Relationship", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 187, 365-382.

Hanack M. and Lang M., (1994), "Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds", *Advanced Materials*, 6 (11), 819-833.

Hofman J. W., van Zeeland F., Turker S., Talsma H., Lambrechts S. A. G., Sakharov D V., Hennink W. E., van Nostrum C. F., (2007), "Peripheral and Axial Substitution of Phthalocyanines with Solketal Groups: Synthesis and In Vitro Evaluation for Photodynamic Therapy", *Journal of Medicinal Chemistry*, 50 (7), 1485-1494.

Hu M., Brasseur N., Yildiz S. Z., van Lier J. E. and Leznoff C. C., (1998), "Hydroxyphthalocyanines as Potential Photodynamic Agents for Cancer Therapy", *Journal of Medicinal Chemistry*, 41 (11), 1789-1802.

Huang J. D., Wang S., Lo P. C., Fong W. P., Ko W. H., Ng D. K. P., (2004), "Halogenated silicon(IV) phthalocyanines with axial poly(ethylene glycol) chains. Synthesis, spectroscopic properties, complexation with bovine serum albumin and in vitro photodynamic activities", *New Journal of Chemistry*, 28 (3), 348-354.

Idowu M. and Nyokong T., (2009), "Photophysical and fluorescence quenching studies of tetra- and octa-carboxy substituted silicon and germanium phthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 204 (1), 63-68.

Jiang X. J., Huang J. D., Zhu Y. J., Tang F. X., Ng D. K. P., Sun J. C., (2006), "Preparation in vitro photodynamic activities of novel axially substituted silicon (IV) phthalocyanines and their bovine serum albumin conjugates", *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 16 (9), 2450-2433.

Jiang X. J., Lo P. C., Tsang Y. M., Yeung S. L., Fong W. P., Ng D. K. P., (2010a), "Phthalocyanine-polyamine conjugates as pH-controlled photosensitizers for photodynamic therapy", *Chemistry - A European Journal*, 16 (16), 4777-4783.

Jiang X. J., Lo P. C., Yeung S. L., Fong W. P., Ng D. K. P., (2010b), "A pH-responsive fluorescence probe and photosensitizer based on a tetraamino silicon(IV) phthalocyanine", *Chemical Communications*, 46 (18), 3188-3190.

Joyner R. D., Cekada J., Linck R. G., Kenney M. E., (1960) "Diphenoxysilicon phthalocyanine", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 15 (3-4), 387-388.

Kleinwachter J. and Hanack M., (1997), "Rotational Isomers in Stacked Macrocycles: Synthesis and Spectroscopic Properties of Peripherally Substituted ( $\mu$ -Oxo)bis(phthalocyaninato)silicon Compounds", *Journal of the American Chemical Society*, 119 (44), 10684-10695.

Kobayashi N., Higashi R., Ishii K., Hatsusaka K., and Ohta K., (1999), "Aggregation, Complexation with Guest Molecules, and Mesomorphism of Amphiphilic Phthalocyanines Having Four- or Eight Tri(ethylene oxide)Chains", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 72, 1263-1271.

Kobayashi N., Furuya F., Yug G. C., Wakita H., Yokomizo M., Ishikawa N., (2002), "Synthesis and Characterization of Phthalocyanines with Direct Si-Si Linkages", *Chemistry - A European Journal*, 8 (6), 1474-1484.

Kobayashi N., Yokoyama M., Muranaka A., Ceulemans A., (2004), "Formation of silicon triazacorrole and tetrabenzotriazacorrole by the ring contraction of the corresponding tetraazaporphyrin ligands", *Tetrahedron Letters*, 45 (8), 1755-1758.

Krueger P. and Kenney M., (1963), "Dialkoxypthalocyaninosilicon Derivatives", *Journal of Organic Chemistry*, 28 (12), 3379-3381.

Lai J. C., Lo P. C., Ng D. K. P., Ko W. H., Leung S. C. H., Fung K. P., Fong W. P., (2006), "BAM-SiPc, a novel agent for photodynamic therapy, induces apoptosis in human hepatocarcinoma HepG2 cells by a direct mitochondrial action", *Cancer Biology and Therapy*, 5 (4), 413-418.

Lee P. P. S., Lo P. C., Chan E. Y. M., Fong W.-P., Ko W. H., Ng D. K. P., (2005), "Synthesis and in vitro photodynamic activity of novel galactose-containing phthalocyanines", *Tetrahedron Letters*, 46 (9), 1551-1554.

Leung S. C. H., Lo P. C., Ng D. K. P., Liu W. K., Fung K. P., Fong W. P., (2008), "Photodynamic activity of BAM-SiPc, an unsymmetrical bisamino silicon(IV) phthalocyanine, in tumour-bearing nude mice", *British Journal of Pharmacology*, 154 (1), 4-12.

Li J., Subramanian L. R., Hanack M., (1997), "Substituted a,b,g-triazatetrabenzcorrole: an unusual reduction product of a phthalocyanine", *Chemical Communications*, 679-680.

Li Z. and Lieberman M., (1998), "Synthesis and characterization of functionalized silicon phthalocyanines for fabrication of self-assembled monolayers", *Supramolecular Science*, 5 (5-6), 485-489.

Li Z. and Lieberman M., (2001), "Axial Reactivity of Soluble Silicon (IV) Phthalocyanines", *Inorganic Chemistry*, 40 (5), 932-939.

Lo P. C., Huang J.-D., Cheng D. Y. Y., Chan E. Y. M., Fong W. P., Ko W. H., Ng D. K. P., (2004), "New amphiphilic silicon(IV) phthalocyanines as efficient photosensitizers for photodynamic therapy: Synthesis, photophysical properties, and in vitro photodynamic activities", *Chemistry - A European Journal*, 10 (19), 4831-4838.

Lo P. C., Wang S., Zeug A., Meyer M., Röder B., Ng D. K. P., (2003), "Preparation and photophysical properties of halogenated silicon(IV) phthalocyanines substituted axially with poly(ethylene glycol) chains", *Tetrahedron Letters*, 44 (9), 1967-1970.

Lo P. C., Leung S. C. H., Chan E. Y. M., Fong W. P., Ko W. H., Ng D. K. P., (2007), "Photodynamic effects of a novel series of silicon- (IV) phthalocyanines against human colon adenocarcinoma cells", *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 4 (2), 117-123.

Lowery M. K., Starshak A. J., Esposito J. N., Krueger P. C., Kenney M. E., (1965) "Dichloro(phthalocyanino)silicon", *Inorganic Chemistry*, 4 (1), 128.

Maree M. D., Kuznetsova N., Nyokong T., (2001a), "Silicon octaphenoxypthalocyanines: photostability and singlet oxygen quantum yields", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 140 (2), 117-125.

Maree M. D., (2001b), "Effects of Axial Ligands on the Photosensitising Properties of Silicon Octaphenoxypthalocyanines" *Doktora Tezi*, Rhodes University.

Marks, T. J. and Stojakovic, D. R., (1978) "Large Metal of Centered Template Reactions—Chemical and Spectral Studies of the 'Superphthalocyanine' Dioxocyclopentakis (1-iminoisojndolinato) uranium (VI) and Its Derivatives", *Journal of the American Chemical Society*, 100 (6), 4695-1705.

McDougal P. G., Rico J. G., Oh Y. I., Condon B. D., (1986), "A Convenient Procedure for the Monosilylation of Symmetric 1,n -Diols", *American Chemical Society*, 51 (17), 3390-3391.

McKeown N. B., and Painter J., (1994), "Lyotropic and Thermotropic Mesophase Formation of Novel Tetra-[oligo(ethyleneoxy)]-substituted Phthalocyanines", *Journal of Materials Chemistry*, 4 (7), 1153-1156.

Miller J. D., Baron E.D., Scull H., Hsia A., Berlin J. C., McCormick T., Colussi V., Kenney M. E., Cooper K. D., Oleinick N. L. (2007), "Photodynamic therapy with the phthalocyanine photosensitizer Pc4: The case experience with preclinical mechanistic and early clinical—translational studies", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 224 (3), 290-299.

Moeno S., Antunes E., Nyokong T., (2011), "The determination of the photosensitizing properties of mercapto substituted phthalocyanine derivatives in the presence of quantum dots capped with mercaptopropionic acid", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 218 (1), 101-110.

Myakov V. N., Kurskii Yu. A., Sedel'nikova V. N., Makhrova T. V., Lopatin M. A., (2008), "The Structural Transformations of Silicon Phthalocyanine in Reaction with Magnesium and Trimethylchlorosilane" *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 34 (7), 522–526.

Naumann K., Zon G., Mislow K., (1969), "The Use of Hexachlorodisilane as a Reducing Agent. Stereospecific Deoxygenation of Acyclic Phosphine Oxides", *Journal of the American Chemical Society*, 91 (25), 7012-7023.

Oleinick N. L., Antunez A. R., Clay M. E., Rihter B. D., Kenney M. E., (1993), "New phthalocyanine photosensitizers for photodynamic therapy", *Photochemistry and Photobiology*, 57 (2), 242-247.

Pawlowski, G. and Hannack, M., (1980), "A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines", *Synthesis*, 287-289.

Pol J. F., Zwikker J. W., Warman J. M., Haas M. P., (1990) "Synthesis and transport properties of rigid poly(octasubstituted phthalocyaninatosiloxanes)" *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 109 (3), 208-215.

Ranta J., Viljanen R., Lemmetyinen H., Efimov A., (2009), "A novel, one-pot method for the synthesis of dimeric and monomeric phthalocyanine silicon complexes from free-base phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 83 (3), 317–323.

Moreno R. J. M., Lugo F. L., Armada F., Silva R., Montero J. A., Arevalo J. F., Arias L., Gómez-Ulla F., (2010), "Photodynamic therapy for chronic central serous chorioretinopathy", *Acta Ophthalmologica*, 88 (3), 371-376.

Sakamoto K. and Ohm E., (1997), "Synthesis and electron transfer property of phthalocyanine derivatives", *Progress in Organic Coatings*, 31(1-2), 139-145.

Sasa N., Okada K., Nakamura K., Okada S., (1998), "Synthesis, structural and conformational analysis and chemical properties of phthalocyaninatometal complexes", *Journal of Molecular Structure*, 446 (3), 163-178.

Sauer T. and Wegner G., (1988), "Control of the Discotic to Isotropic Transition in Alkoxy-Substituted Silicodihydroxo-Phthalocyanines by Axial Substituents" *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 162 (2), 97-118.

Şahin B., (2005), "Yeni Tetra Poliokso Sülfonil Süstitüe Metal Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Topal S. Z., Yuksel F., Gurek A. G., Ertekin K., Yenigul B., Ahsen V., (2009), "Spectroscopic probing of acid-base properties and photocharacterization of phthalocyanines in organic solvents and polymer matrices", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202, 205-213.

Toupance T., Ahsen V., Simon J., (1994), "Ionoelectronics. Cation-Induced Nonlinear Complexation: Crown Ether- and Poly(ethylene oxide)-Substituted Lutetium Bisphthalocyanines", *Journal of the American Chemical Society*, 116 (12), 5352-5361.

Tuncel S., Dumoulin F., Gailer J., Sooriyaarachchi M., Atilla D., Durmus M., Bouchu D., Savoie H., Boyle R. W., Ahsen V., (2011), "A set of highly water-soluble tetraethyleneglycol-substituted Zn(II) phthalocyanines: synthesis, photochemical and photophysical properties, interaction with plasma proteins and *in vitro* phototoxicity", *Dalton Transactions*, 40 (16), 4067-4079.

VanNostrum C. F., Picken S. J., Schouten A-J., Nolte R. J. M., (1995), "Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics", *Journal of American Chemical Society*, 117 (40), 9957-9965.

Yanık H., Aydın D., Durmuş M., Ahsen V., (2009), "Peripheral and non-peripheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 206 (1), 18-26.

Young J. G. and Onyebuagu W., (1990), "Synthesis and characterization of substituted phthalocyanines", *Journal of Organic Chemistry*, 55, 2155-2159.

Zhao Z., Chan P. S., Li H., Wong K. L., Wong R. N. S., Mak N. K., Zhang J., Tam H. L., Wong W. Y., Kwong D. W. J., (2011), "Highly Selective Mitochondria-Targeting Amphiphilic Silicon (IV) Phthalocyanines with Axially Ligated Rhodamine B for Photodynamic Therapy", *Inorganic Chemistry*, 51 (2), 812-821.

Zon G., DeBruin K. E., Naumann K., Mislow K., (1969), "Stereospecific desulfurization of acyclic phosphine sulfides with hexachlorodisilane and the alkaline hydrolysis of monoalkoxy- and monoalkylthiophosphonium salts" *Journal of the American Chemical Society*, 91 (25), 7023-7027.

Weitman H., Schatz S., Gottlieb H. E., Kobayashi N., Ehrenberg B., (2001), "Spectroscopic Probing of the Acid-Base Properties and Photosensitization of a Fluorinated Phthalocyanine in Organic Solutions and Liposomes", *Photochemistry and Photobiology*, 73 (5), 473-481.

Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K., Yamada A., (1993), "A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines", *Synthesis*, 194-196.

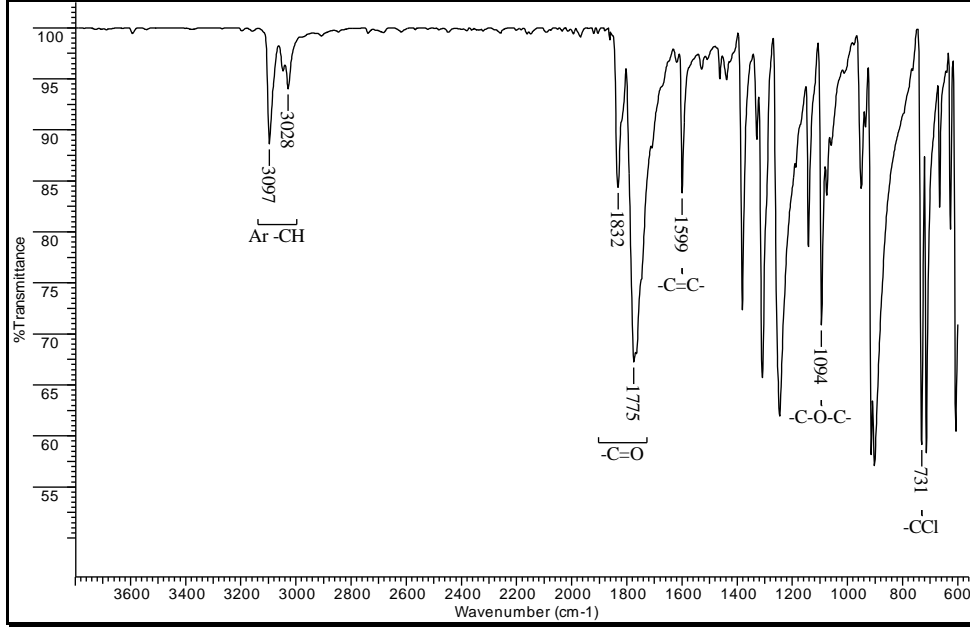
Wöhrle D., Muller S., Shopova M., Mantareva V., Spassova G., Vietri F., Ricchelli F., Jori G., (1999), "Effect of delivery system on the pharmacokinetic and phototherapeutic properties of bis(methoxyethyleneoxy) silicon-phthalocyanine in tumor-bearing mice.", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 50 (2-3), 124-128.

## ÖZGEÇMİŞ

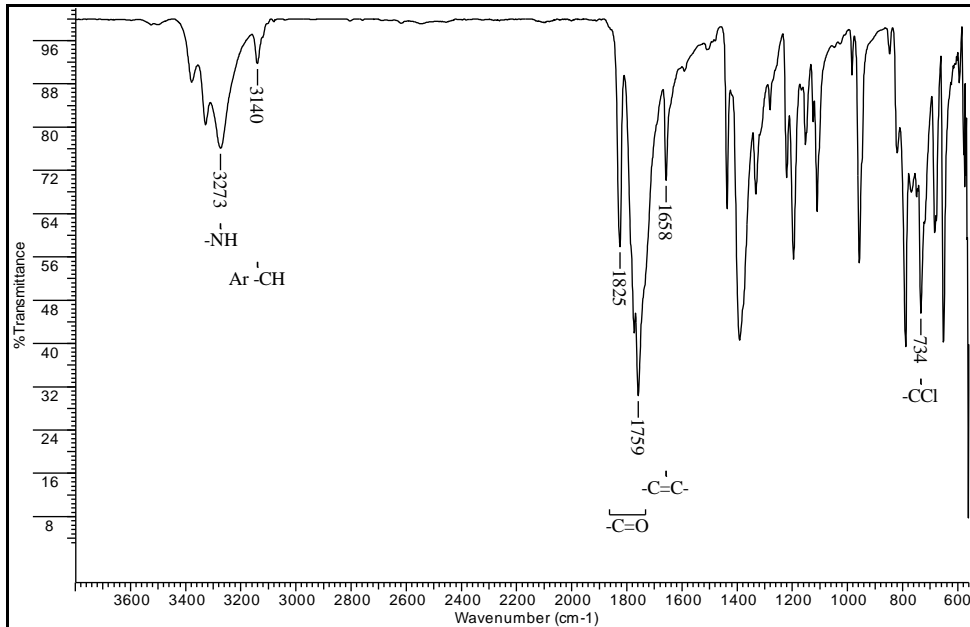
Sebile IŞIK BÜYÜKEKŞİ, 1982 yılında Kırcaali’de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Gebze’de tamamlamıştır. 2009 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden mezun olup, 2011 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.

# EKLER

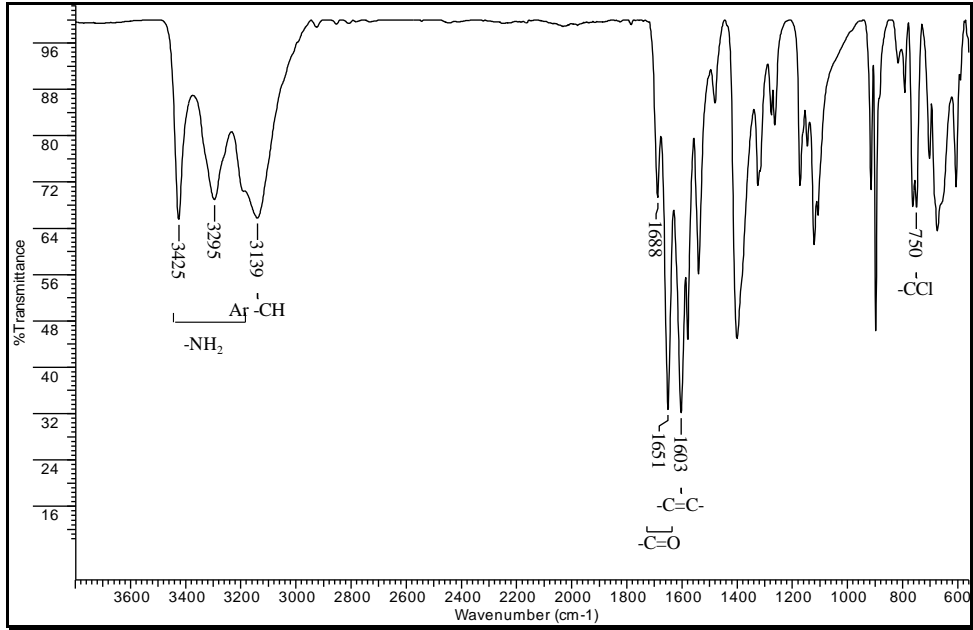
## Ek A: Spektrumlar



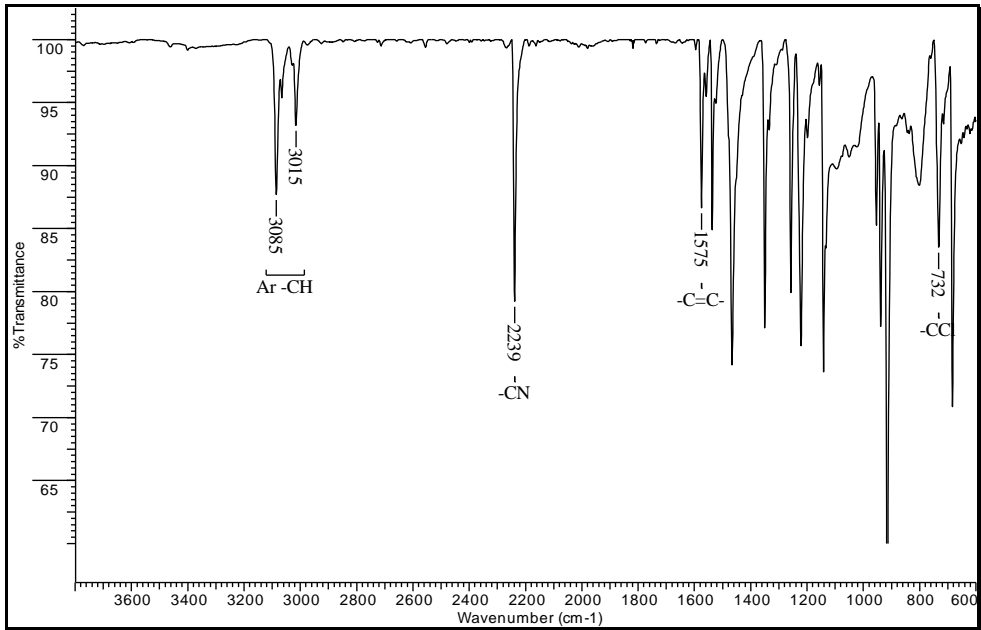
Şekil A1.1: 4,5-Dikloroftalik anhidrit IR spektrumu.



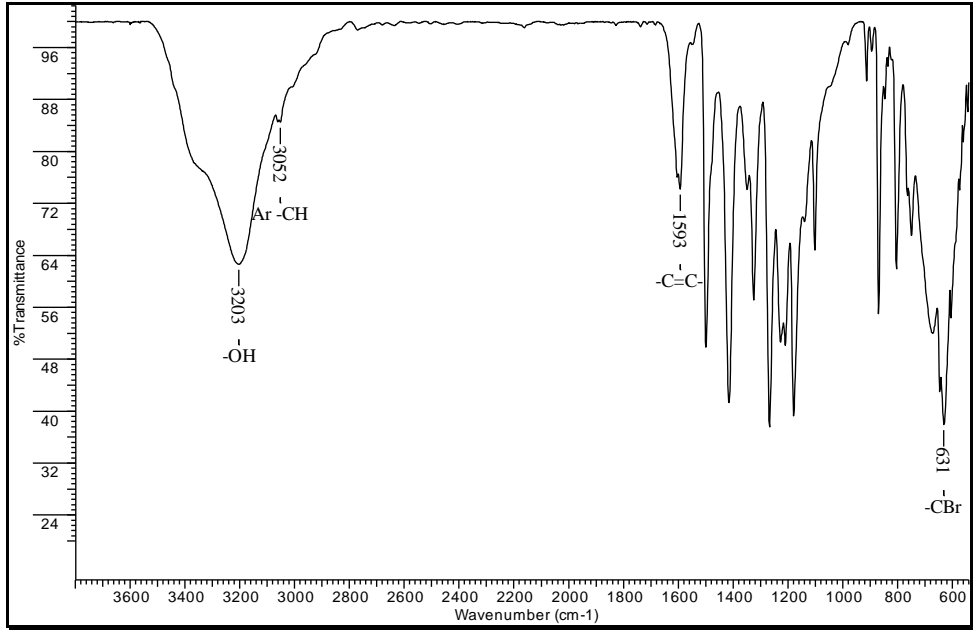
Şekil A1.2: 4,5-Dikloroftalimid IR spektrumu.



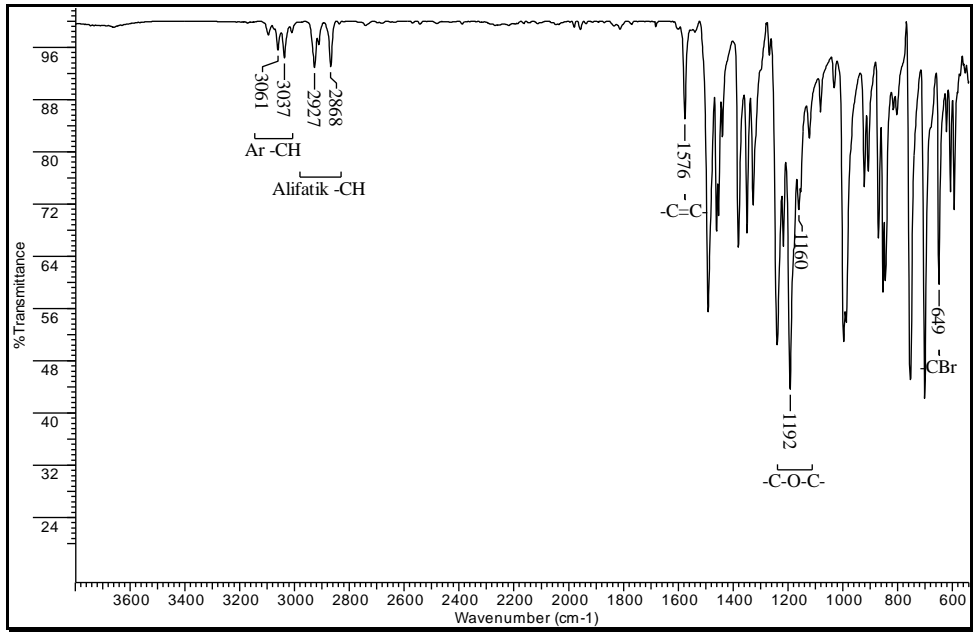
Şekil A1.3: 4,5-Dikloroftalamid IR spektrumu.



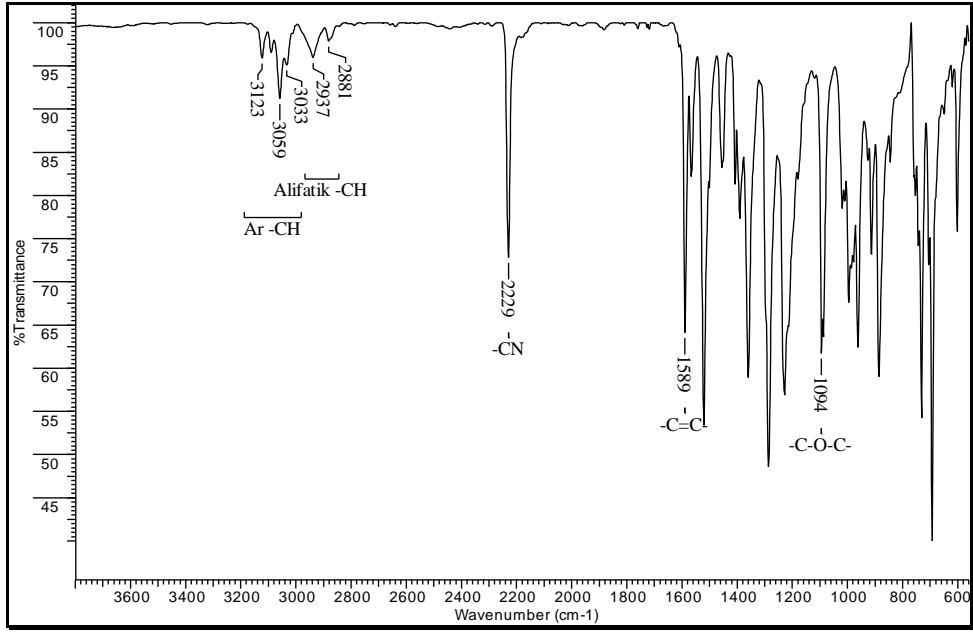
Şekil A1.4: 4,5-Dikloroftalonitril IR spektrumu.



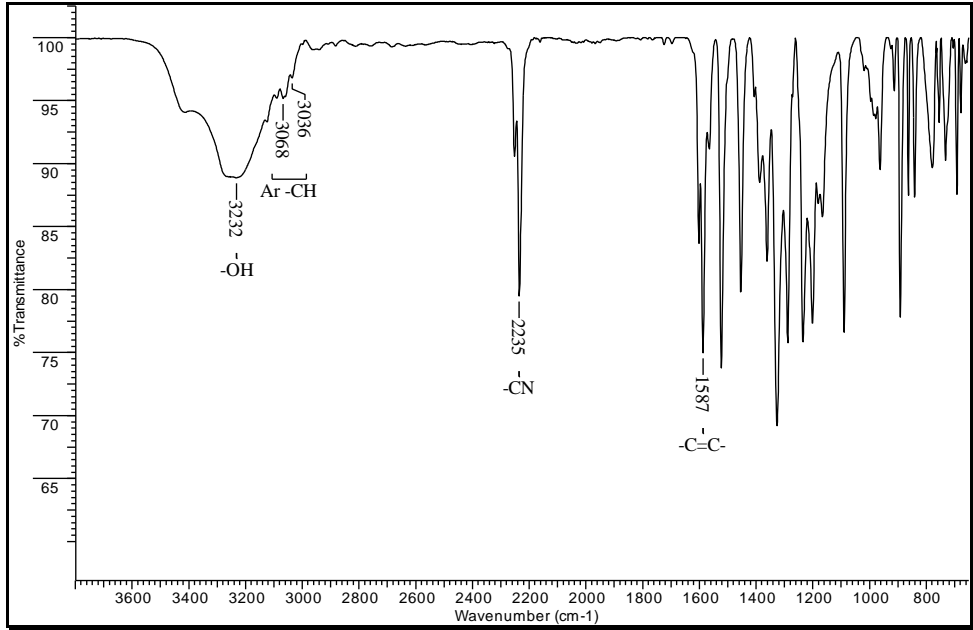
Şekil A1.5: 1,2-Dihidroksi-4,5-dibromobenzen IR spektrumu.



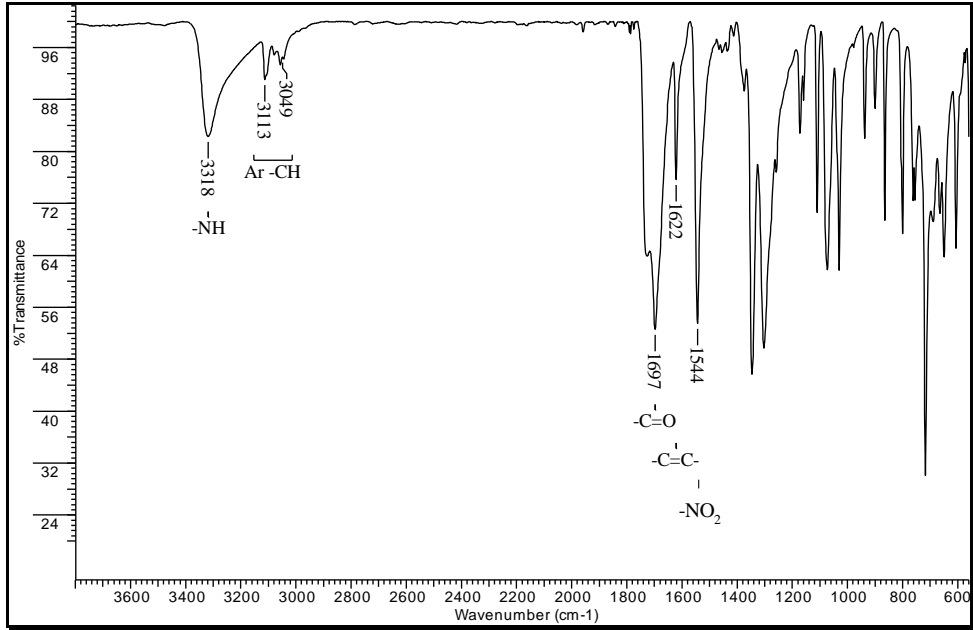
Şekil A1.6: 1,2-Dibenziloksi-4,5-dibromobenzen IR spektrumu.



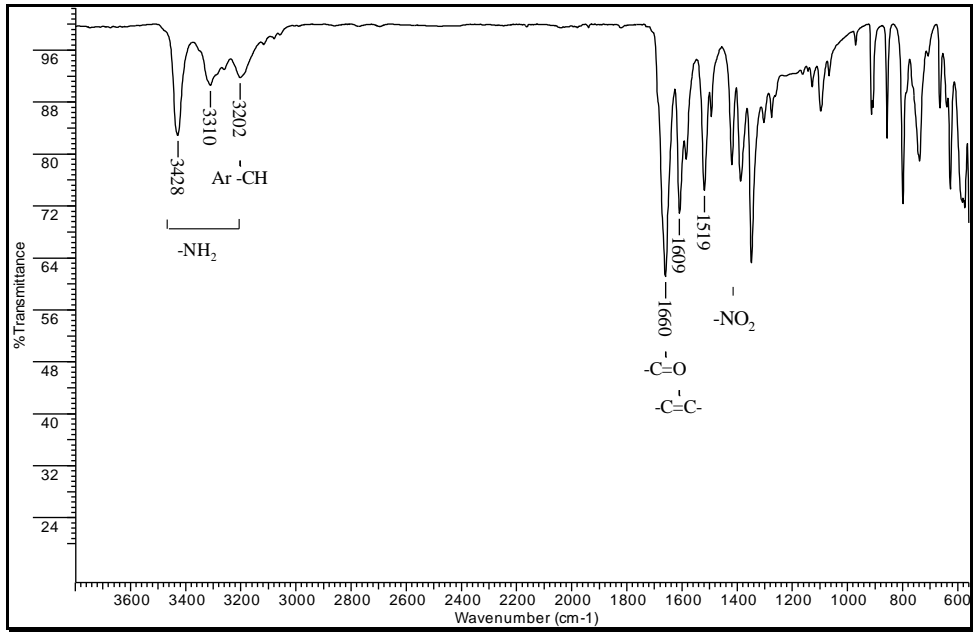
Şekil A1.7: 1,2-Dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen IR spektrumu.



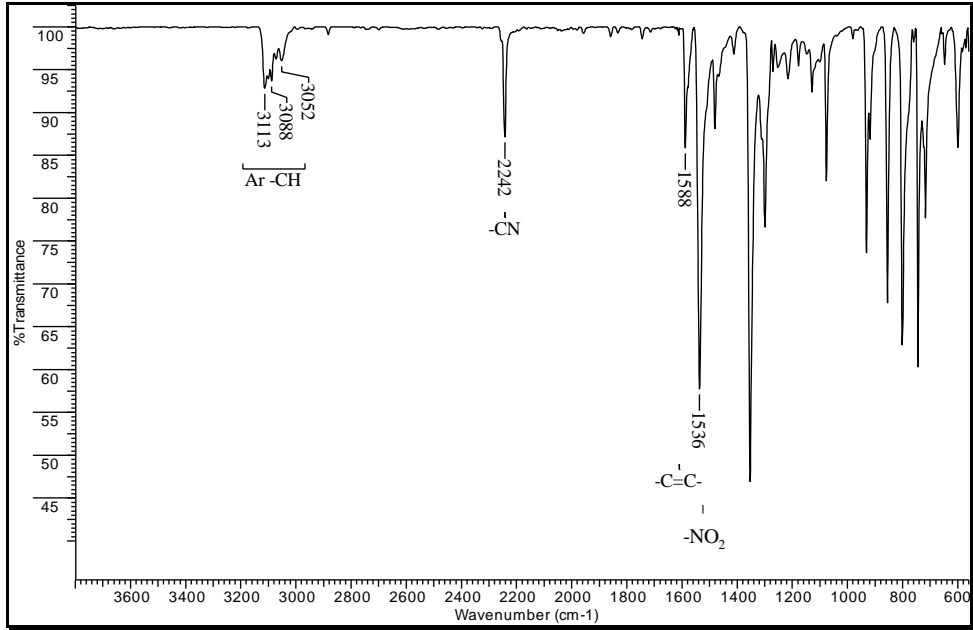
Şekil A1.8: 4,5-Dihidroksiftalonitril IR spektrumu.



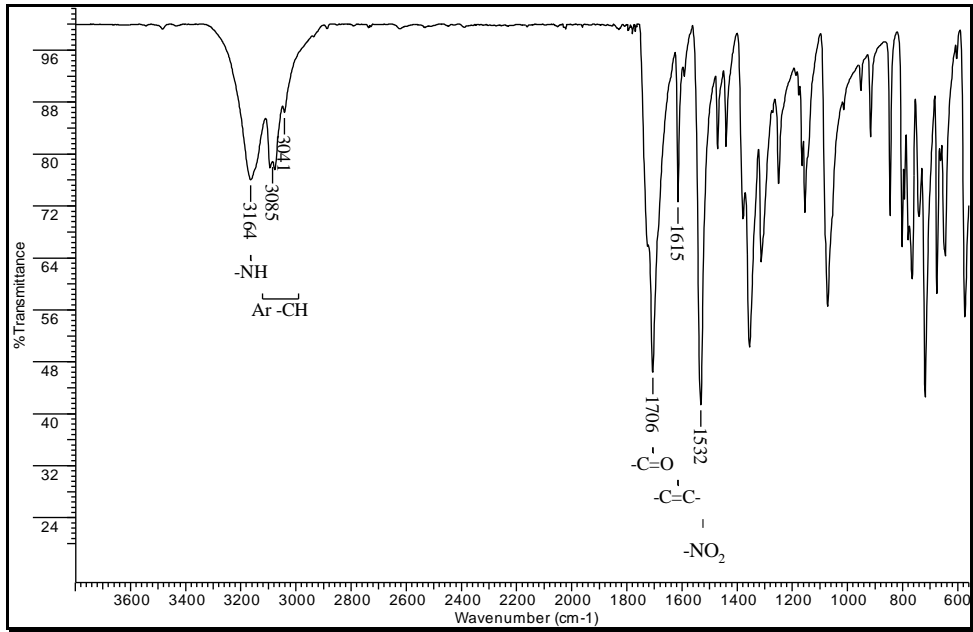
Şekil A1.9: 4-Nitroftalimid IR spektrumu.



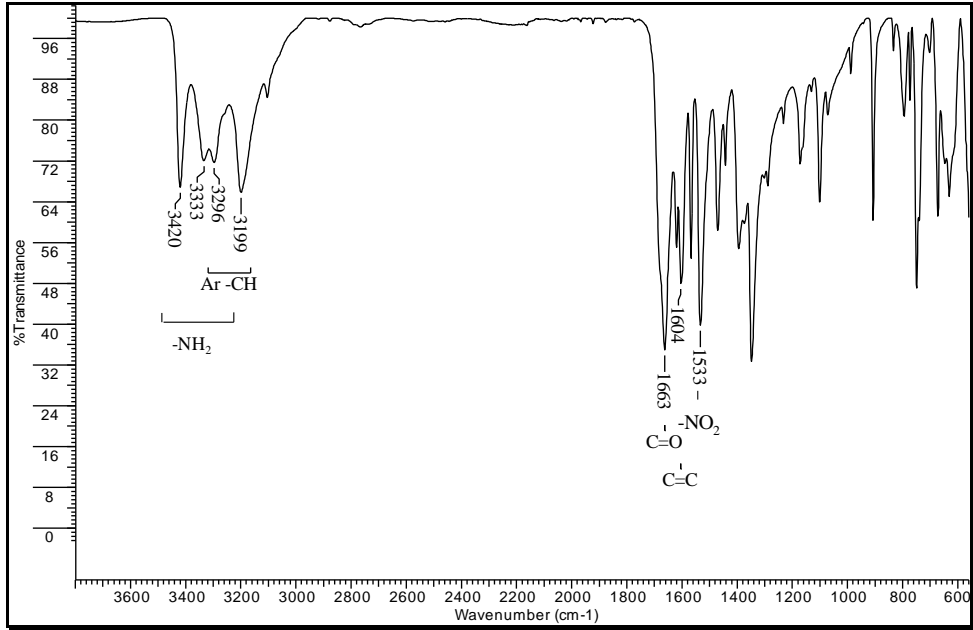
Şekil A1.10: 4-Nitroftalamid IR spektrumu.



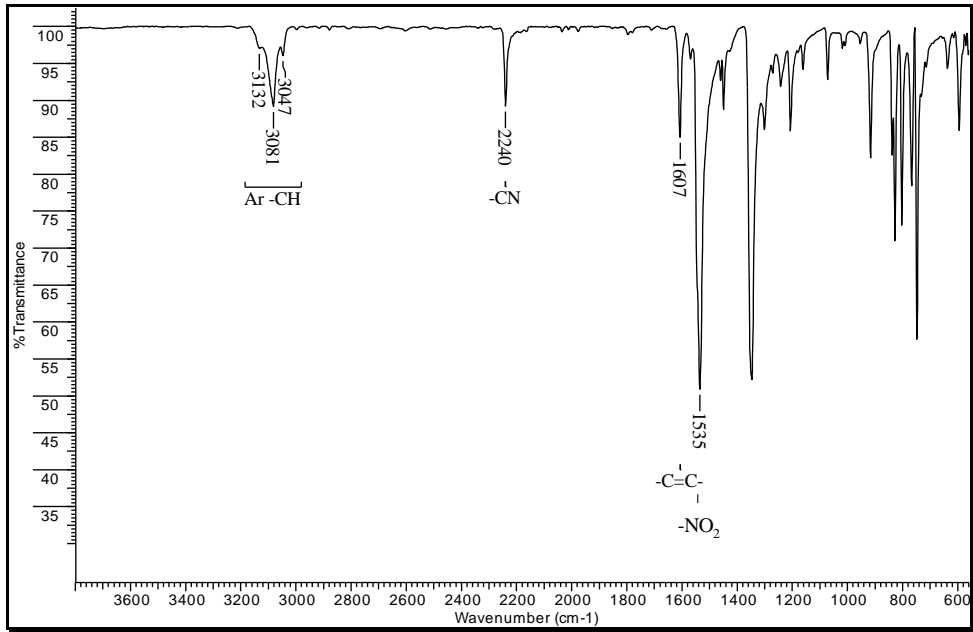
Şekil A1.11: 4-Nitroftalonitril IR spektrumu.



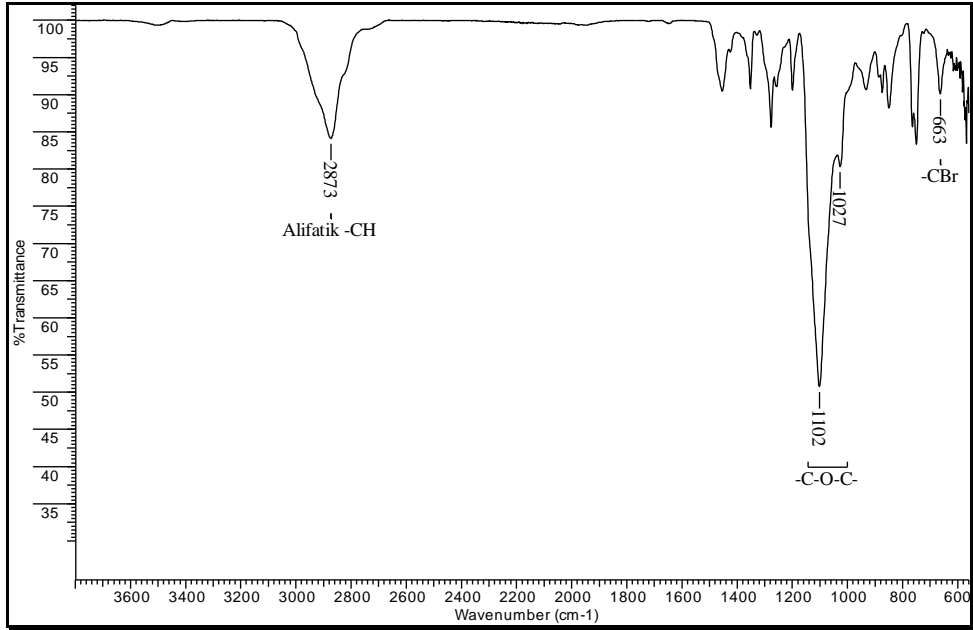
Şekil A1.12: 3-Nitroftalimid IR spektrumu.



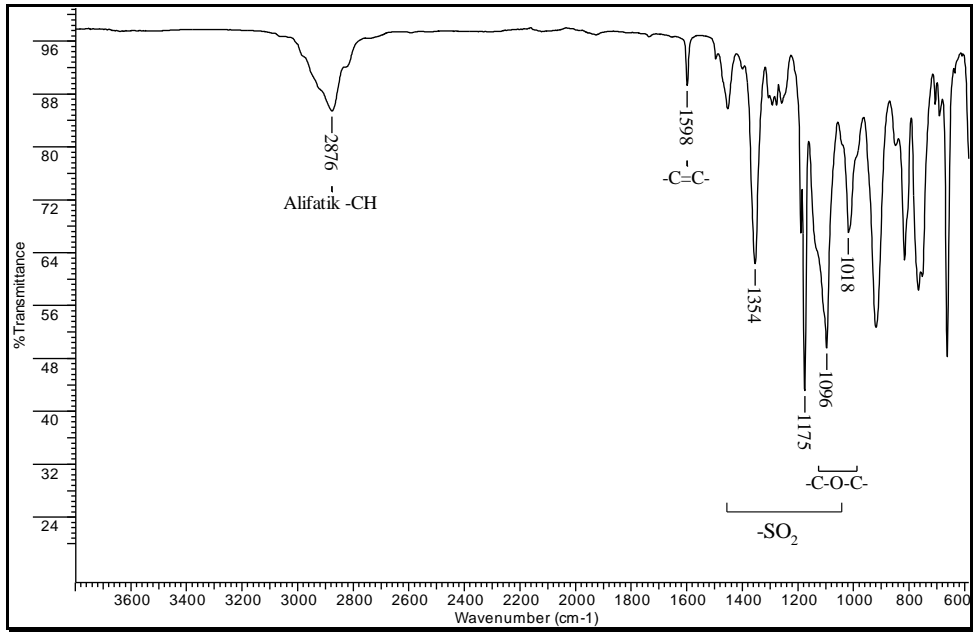
Şekil A1.13: 3-Nitroftalamid IR spektrumu.



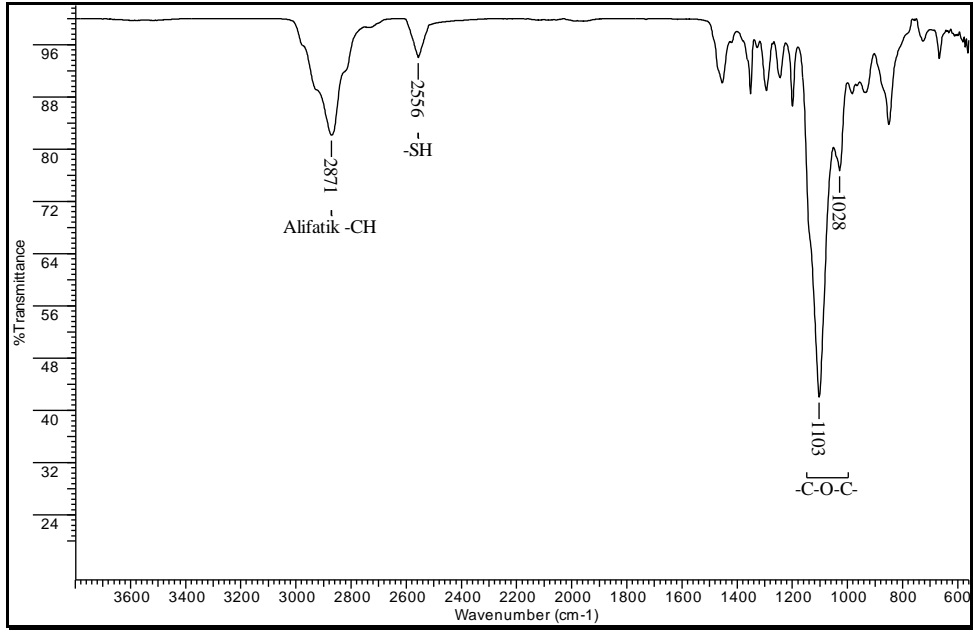
Şekil A1.14: 3-Nitroftalonitril IR spektrumu.



Şekil A1.15: 1-Bromo-4,7,10-trioksaundekane IR spektrumu.



Şekil A1.16: Tri(eten glikol) monometil eter tosilat IR spektrumu.



Şekil A1.17: 1-Merkapto-4,7,10-trioksaundekane IR spektrumu.