

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL GRUPLAR İÇEREN YENİ TİP
FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

AYŞE YETGİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL GRUPLAR İÇEREN
YENİ TİP FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

AYŞE YETGİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT DURMUŞ

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS OF NOVEL
PHTHALOCYANINES BEARING
FUNCTIONAL GROUPS AND
INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

AYŞE YETGİN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MAHMUT DURMUŞ

GEBZE
2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/07/2019 tarih ve 2019/31 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ayşe YETGİN'nin tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : PROF.DR. MAHMUT DURMUŞ



ÜYE

: PROF.DR. DEVRİM ATILLA



ÜYE

: DOÇ.DR. GÜLSEV DİLBER



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu tez çalışmasında, yeni 3-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)fenoksi] ftalonitril **(12)**, 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-{4-[4-(4, 4, 5, 5-tetrametil-1, 3, 2-dioksaborolan-2-il)fenoksi]} ftalosiyanimato çinko (II) **(13)**, 4-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi) ftalonitril **(14)**, 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi)] ftalosiyanimato çinko (II) **(15)**, 4-kloro-5-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi) ftalonitril **(16)**, 2, 9, 16, 23-Tetrakloro-3,10,17,24-tetrakis(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) **(17)**, 3-(4-iyodofenoksi)ftalonitril **(18)**, 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) **(19)**, 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(4-((trimetilsilil)etil)fenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) **(20)** 4-(4-iyodofenoksi)ftalonitril **(21)**, 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) **(22)**, 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-((trimetilsilil)etininil)fenoksi) ftalosiyanimato çinko(II) **(23)**, 4,5-bis(iyodofenoksi)ftalonitril **(24)**, 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) **(25)**, 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(4-((trimetilsilil)etil)fenoksi)ftalosiyanimato çinko (II) **(26)** bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, MALDI-TOF, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹¹B-NMR ve X-ray analiz sonuçları ile aydınlatılmıştır. Elde edilen ftalosiyanın bileşikleri fonksiyonel çekirdek moleküller (bulding block) olup bu bileşikler üzerinden Suzuki kenetlenme, Sonogashira kenetlenme ve “Click” reaksiyonu yöntemleri kullanılarak birçok uygulama alanında (sıvı kristal, katalizör, non-linear optik, PDT gibi) kullanılabilecek yeni ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlenmesi mümkün olacaktır. Elde edilen yeni ftalosiyanın bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler:Ftalosiyanın, Çekirdek molekül (building block), Click, PDT.

SUMMARY

In this thesis, new 3-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) phenoxy] phthalonitrile **(12)**, 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[(4-(4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolan-2-yl) phenoxy)] phthalocyaninato zinc (II) **(13)**, 4-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) phenoxy] phthalonitrile **(14)**, 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) phenoxy] phthalocyaninato zinc (II) **(15)**, 4-chloro-5-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) phenoxy] phthalonitrile **(16)**, 2,9,16,23-tetrachloro-3,10,17,24-tetrakis[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) phenoxy] phthalocyaninato zinc (II) **(17)**, 3-(4-iodophenoxy) phthalonitrile **(18)**, 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(4-iodophenoxy) phthalocyaninato zinc (II) **(19)**, 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis{4-[(trimethylsilyl) ethyl] phenoxy} phthalocyaninato zinc (II) **(20)** 4-(4-iodophenoxy) phthalonitrile **(21)**, 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (4-iodophenoxy) phthalocyaninato zinc (II) **(22)**, 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis{4-[(trimethylsilyl) ethyl) phenoxy]} phthalocyaninato zinc (II) **(23)**, 4,5-bis (iodophenoxy) phthalonitrile **(24)**, 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis (4-iodophenoxy) phthalocyaninato zinc (II) **(25)**, 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis (4((trimethylsilyl) ethyl) phenoxy) phthalocyaninato zinc (II) **(26)** compounds were synthesized.

The synthesized novel compounds have been characterized by FT-IR, MALDI-TOF, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹¹B-NMR and X-ray analysis. The synthesized phthalocyanines can be used as building block molecules. It is possible to synthesize new phthalocyanine compounds which can be used in many application fields (liquid crystal, catalyst, non-linear optical, PDT, etc.) by using Suzuki coupling, Sonogashira coupling and "Click" reaction methods over these compounds. Their photophysical and photochemical properties will be examined.

Keywords: Phthalocyanine, Core molecule (Building block), Click, PDT.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamda bana danışmanlık yapan ve yüksek lisans eğitimim sırasında bana bilgi ve deneyimi ile yol gösteren, bu süreçte desteğini, hoşgörüsünü ve ilgisini benden asla esirgemeyen değerli ve çok kıymetli tez danışmanım hocam Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ'a,

Tez jürimde yer alan sevgili ve çok kıymetli Prof. Dr. Devrim ATİLLA, Doç. Dr. Gülsev DİLBER ve Doç. Dr. Ece Tuğba SAKA' ya

Bugünlere gelmemde büyük emeği olan, beni hep destekleyen sevgili hocam Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e

Yüksek Lisans'a başladığım andan itibaren her adımında yanımda olan, beni yönlendiren, değerli bilgilerini esirgemeyen, bunalıp pes etmek istediğimde bile hep dayandığım, çalışma arkadaşından öte dostum diyeceğim Dr. İpek ÖMEROĞLU'na ve Dr. Asuman DAKOĞLU GÜLMEZ'e

Çalışmalarım boyunca değerli yardımlarını ve katkılarını esirgemeyen ve hep güler yüzle karşılayan Dr. Baybars KÖKSOY ve tüm laboratuvar çalışma arkadaşlarıma,

Sevgi, sabır ve anlayışla her zaman başucumda olan, bugünlere gelmemde büyük emeği olan annem Zülfiye YETGİN ve babam Yunus YETGİN'e, başarıma benden çok inanan ve beni destekleyen tüm aileme,

Hayatıma dokunan ve üzerimde emeği olan tüm hocalarıma sonsuz TEŞEKKÜR ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Bilimsel Katkısı	1
2. FTALOSİYANİNLER	3
2.1. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	4
2.2. Ftalosiyaninlerin Sentez Teknikleri	5
2.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi	7
2.2.1.1. (H ₂ Pc) Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi	7
2.2.1.2. (MPc) Metalli Ftalosiyanin Sentezi	8
2.3. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları	9
2.4. Ftalosiyanin “Building Block” Yapılar	10
2.4.1. Uç Alkin ve Hidroksil Sübstitüe Ftalosiyaninler	11
2.4.2. Amin, Halojen ve Azid Sübstitüe Ftalosiyaninler	12
2.4.3. Pinakol Ester Sübstitüe Ftalosiyaninler	14
2.5. Fotodinamik Terapi (PDT)	15
2.6. Fotokimyasal ve Fotofiziksel Özellikler	16
2.6.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi (Φ_{Δ})	16
2.6.2. Fotobozunma Kuantum Verimi (Φ_d)	17
2.6.3. Floresans Kuantum Verimi (Φ_F) ve Ömrü (τ_F)	18
3. DENEYSEL YÖNTEM	20
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	20
3.2. Başlangıç Ftalonitril Bileşiklerin Sentezi	23
3.2.1. 3-Nitroftalik anhidrit Bileşiğinin Sentezi (1)	23

3.2.2. 3-Nitroftalimid Bileşığının Sentezi (2)	23
3.2.3. 3-Nitroftalamid Bileşığının Sentezi (3)	24
3.2.4. 3-Nitroftalonitril Bileşığının Sentezi (4)	25
3.2.5. 4-Nitroftalimid Bileşığının Sentezi(5)	25
3.2.6. 4-Nitroftalamid Bileşığının Sentezi (6)	26
3.2.7. 4-Nitroftalonitril Bileşığının Sentezi (7)	26
3.2.8. 4,5-Dikloroftalikanhidrit Bileşığının Sentezi (8)	27
3.2.9. 4,5-Dikloroftalimid Bileşığının Sentezi (9)	28
3.2.10. 4,5-Dikloroftalamid Bileşığının Sentezi (10)	28
3.2.11. 4-5-Dikloroftalonitril Bileşığının Sentezi (11)	29
3.3. Fonksiyonel Gruplar İçeren Ftalonitril ve Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi	30
3.3.1. 4-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)fenoksi] ftalonitril (12) Bileşığının Sentezi	30
3.3.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-{4-[4-(4, 4, 5, 5-tetrametil-1, 3, 2-dioksaborolan-2-il)fenoksi]} ftalosiyanınato çinko (II) (13) Bileşığının Sentezi	31
3.3.3. 3-[4-(4,4,5,5-Tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (14) Bileşığının Sentezi	32
3.3.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis{4-[4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-yl) fenoksi]} ftalosiyanınato çinko (II) (15) Bileşığının Sentezi	34
3.3.5. 4-Kloro-5-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (16) Bileşığının Sentezi	35
3.3.6. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalosiyanınato çinko (II) (17) Bileşığının Sentezi	36
3.3.7. 4-(4-İyodofenoksi)ftalonitril (18) Bileşığının Sentezi	37
3.3.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanınato çinko (II) (19) Bileşığının Sentezi	38
3.3.9. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis{4-[(trimetilsilil)etil] fenoksi} ftalosiyanınato çinko (II) (20) Bileşığının Sentezi	40
3.3.10. 3-(4-İyodofenoksi)ftalonitril (21) Bileşığının Sentezi	41

3.3.11. 1(4), 8(11), 15(18), 22(24)-tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (22) Bileşiminin Sentezi	42
3.3.12. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25) -tetrakis{4-[(trimetilsilil)etil] fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (23) Bileşiminin Sentezi	43
3.3.13. 4,5-Bis(iyodofenoksi)ftalonitril (24) Bileşiminin Sentezi	44
3.3.14. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (25) Bileşiminin Sentezi	46
3.3.15. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis {4[(trimetilsilil)etil]}fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (26) Bileşiminin Sentezi	47
4. DENEYSEL SONUÇLAR	49
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	49
4.1.1. 4-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (12) Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması	49
4.1.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-{4-[4-(4, 4, 5, 5-tetrametil-1, 3, 2-dioksaborolan-2-il)fenoksi]} ftalosiyanimato çinko (II) (13) Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması	55
4.1.3. 3-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (14) Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması	60
4.1.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2- dioksaborolan-2-yl) fenoksi] ftalosiyanimato çinko (II) (15) Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması	66
4.1.5. 4-Kloro-5-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (16) Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması	71
4.1.6. 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[4-(4,4,5,5-tetrametil- 1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalosiyanimato çinko (II) (17) Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması	77
4.1.7. 4-(4-iyodofenoksi)ftalonitril (18) Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması	83
4.1.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (19) Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması	86
4.1.9. 2(3), 9(10), 16(17), 24(24)-Tetrakis{4-[(trimetilsilil)etil]}fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (20) Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması	90
4.1.10. 3-(4-Iyodofenoksi)ftalonitril (21) Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması	94

4.1.11. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (22) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması	98
4.1.12. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis{4-[(trimetilsilil)etil] fenoksi} ftalosiyanimato çinko(II) (23) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması	103
4.1.13. 4,5-Bis(iyodofenoksi)ftalonitril (24) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması	108
4.1.14. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (25) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması	112
4.1.15. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis{4 [(trimetilsilil) etil] fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (26) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması	117
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	122
4.2.1. Konsantrasyona Bağlı Agregasyon Ölçümleri	122
4.2.2. Fotokimyasal Özellikler	127
4.2.2.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri	128
4.2.2.2. Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri	133
4.2.3. Fotofiziksel Ölçümler	138
4.2.3.1. Floresans Spektrumları	138
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	148
KAYNAKLAR	153
ÖZGEÇMİŞ	156

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
A	: Absorbans
Å	: Angström
Atm	: Atmosfer
Ac ₂ O	: Asetik Anhidrit
BODIPY	: Bor dipirometen
¹¹ B-NMR	: Bor Nükleer Magnetik Rezonans
° C	: Santigrat derece
CDCl ₃	: Dötöro Kloroform
CuI	: Bakır İyodür
¹³ C-NMR	: Karbon Nükleer Magnetik Rezonans
CH ₃ COOH	: Asetik Asit
CHCA	: Alfa-siyano-4-hidroksisinamik asit
DMSO-d ⁶	: Dötöro Dimetil Sülfoksit
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DBU	: 1,8-Diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene
DMAE	: Dimetilaminoetanol
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamit
DPBF	: 1,3-Difenilisobenzofuran
DHB	: 2,5-Dihidroksibenzoik asit
DIT	: Ditharol (1,8-Dihidroksiantrone)
dk	: Dakika
EtOH	: Etil Alkol
Et ₃ N	: Trietilamin
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans
HNO ₃	: Nitrik Asit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit

H_2Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
$HCONH_2$	: Formamid
K_2CO_3	: Potasyum Karbonat
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
M	: Metal
$MgSO_4$	: Magnezyum Sülfat
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
$NaOH$	: Sodyum Hidroksit
NH_4OH	: Amonyum Hidroksit
$NaHCO_3$	: Sodyum Bikarbonat
NH_3	: Amonyak
NaH	: Sodyum Hidrür
NH_4Cl	: Amonyum Klorür
$NaCl$	: Sodyum Klorür
PDT	: Fotodinamik terapi
Pc	: Ftalosiyenin
$SubPc$	: Sub Ftalosiyeninler
$SOCl_2$	: Tiyonil Klorür
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TEA	: Trietil Amin
$TMSA$	: Trimetil Silil Asetilen
τ_F	: Floresan Ömrü
$UV-Vis$	: Mor Ötesi- Görünür Bölge
$Zn(Ac)_2$	: Çinko Asetat
$ZnPc$	: Çinko Ftalosiyenin
Φ_Δ	: Singlet Oksijen Kuantum Verimi
Φ_d	: Fotobozunma Kuantum Verimi
Φ_F	: Floresans Kuantum Verimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Metalsiz ve metalli ftalosiyanin bileşiklerinin kimyasal yapıları.	1
2.1: Tetrapiröl türevleri.	3
2.2: Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sistemi.	4
2.3: Ftalosiyaninlerin Adlandırılması.	5
2.4: Ftalosiyanin sentezinde kullanılabilecek farklı başlangıç maddeleri.	6
2.5: Siklotetramerizasyon reaksiyonu ile ftalosiyanin oluşturmaya temel başlangıç maddeleri.	7
2.6: Metalsiz (H ₂ Pc) Ftalosiyanin Sentez Yöntemleri Şeması.	8
2.7: Metalli (MPc) ftalosiyanin sentez yöntemleri şemaları.	8
2.7 Devam.	9
2.8: 2.8: Ftalosiyaninlerin başlıca kullanım alanları.	10
2.9: Alkin Süstitüe Ftalosiyaninler.	11
2.10: Hidroksil ve alkin süstitüe Ftalosiyaninler.	11
2.11: Amin süstitüe ftalosiyanin bileşiğinden halojen süstitüe ftalosiyanin bileşiği sentez şeması.	12
2.12: Halojen ve azid süstitüe ftalosiyanin bileşikleri.	13
2.13: 2.13: Halojen ve azid süstitüe ftalosiyaninlerin örnek reaksiyonları.	13
2.14: Pinakol ester süstitüe ftalosiyanin ile Suzuki reaksiyonu.	14
2.15: Fenil boronik asit ve pinacol ester (A) arasındaki dönüşümü özetlemektedir. Farklı fenil boronik pinacol esterlerin su (B) ve 50 mM sodyum fosfat pH 7.4 tamponundaki (C) stabilitesi.	15
2.16: PDT'nin oluşumunun şematik olarak gösterimi.	16
2.17: Jablonski diyagramı.	18
3.1: 3-Nitroftalik anhidrit bileşiğinin sentezi.	23
3.2: 3-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi.	23
3.3: 3-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi.	24
3.4: 3-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi.	25
3.5: 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi.	25
3.6: 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi.	26

3.7:	4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi.	26
3.8:	4,5-Dikloroftalikanhidrit bileşiğinin sentezi.	27
3.9	4,5-Dikloroftalimid bileşiğinin sentezi.	28
3.10:	4,5-Dikloroftalamid bileşiğinin sentezi.	28
3.11:	4,5- Dikloroftalonitril bileşiğinin sentezi.	29
3.12:	4-[4-(4,4,5,5-Tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (12) Bileşiğinin Sentezi.	30
3.13:	2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis {4- [4-(4, 4, 5, 5-tetrametil-1, 3, 2- dioksaborolan-2-il) fenoksi]} ftalosiyanimato çinko (II) (13) Bileşiğinin Sentezi.	31
3.14:	3-[4-(4,4,5,5-Tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (14) Bileşiğinin Sentezi.	32
3.15:	1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis{4-[4,4,5,5-tetrametil-1,3,2- dioksaborolan-2-yl) fenoksi]} ftalosiyanimato çinko (II) (15) Bileşiğinin Sentezi.	34
3.16:	4-Kloro-5-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (16) Bileşiğinin Sentezi.	35
3.17:	2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[4-(4,4,5,5- tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalosiyanimato çinko (II) (17) Bileşiğinin Sentezi.	36
3.18:	4-(4-İyodofenoksi)ftalonitril (18) Bileşiğinin Sentezi.	37
3.19:	2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (19) Bileşiğinin Sentezi.	38
3.20:	2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis{4-[(trimetilsilil)etil] fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (20) Bileşiğinin Sentezi.	40
3.21:	3-(4-iyodofenoksi)ftalonitril (21) Bileşiğinin Sentezi.	41
3.22:	1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (22) Bileşiğinin Sentezi.	42
3.23:	1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis{4-[(trimetilsilil)etiril] fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (23) Bileşiğinin Sentezi.	43
3.24:	4,5-Bis(iyodofenoksi)ftalonitril (24) Bileşiğinin Sentezi.	44
3.25:	2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (25) Bileşiğinin Sentezi.	46

3.26:	2, 3, 9, 10, 16 ,17, 23, 24-Oktakis{4-[(trimetilsilil)etil] fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (26) bileşiğinin sentezi.	47
4.1:	12 numaralı bileşiğin yapısı.	49
4.2:	12 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	49
4.3:	12 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matrix: DHB).	50
4.4:	12 Numaralı bileşiğe ait ¹ H-NMR spektrumu.	51
4.5:	12 Numaralı bileşiğe ait ¹³ C-NMR spektrumu.	52
4.6:	12 numaralı bileşiğe ait ¹¹ B-NMR spektrumu.	53
4.7:	12 numaralı bileşiğe ait X-ray görüntüsü.	53
4.8:	13 numaralı bileşiğin yapısı.	55
4.9:	13 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	55
4.10:	13 numaralı bileşiğe ait Kütle spektrumu (Matriksiz).	56
4.11:	13 numaralı bileşiğe ait ¹ H-NMR spektrumu.	57
4.12:	13 numaralı bileşiğe ait ¹³ C-NMR spektrumu.	58
4.13:	13 numaralı bileşiğe ait ¹¹ B-NMR spektrumu.	59
4.14:	13 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis Spektrumu (1x10 ⁻⁵ M).	59
4.15:	14 numaralı bileşiğin yapısı.	60
4.16:	14 numaralı bileşiğin ait FT-IR spektrumu.	61
4.17:	14 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	61
4.18:	14 numaralı bileşiğe ait ¹ H-NMR spektrumu.	62
4.19:	14 numaralı bileşiğe ait ¹³ C-NMR spektrumu.	63
4.20:	14 numaralı bileşiğe ait ¹¹ B-NMR spektrumu.	64
4.21:	14 numaralı bileşiğe ait X-ray görünümü.	64
4.22:	15 numaralı bileşiğin yapısı.	66
4.23:	15 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	66
4.24:	15 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	67
4.25:	15 numaralı bileşiğe ait ¹ H-NMR spektrumu.	68
4.26:	15 numaralı bileşiğe ait ¹³ C-NMR spektrumu.	69
4.27:	15 numaralı bileşiğe ait ¹¹ B-NMR spektrumu.	70
4.28:	15 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis Spektrumu (1x10 ⁻⁵ M).	70
4.29:	16 numaralı bileşiğin yapısı.	71

4.30:	16 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	72
4.31:	16 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	72
4.32:	16 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.	73
4.33:	16 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.	74
4.34:	16 numaralı bileşiğe ait ^{11}B -NMR spektrumu.	75
4.35:	16 numaralı bileşiğe ait X-ray görüntüsü.	75
4.36:	17 numaralı bileşiğin yapısı.	77
4.37:	17 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	77
4.38:	17 numaralı bileşiğe ait Kütle spektrumu (Matriks: DIT).	78
4.39:	17 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.	79
4.40:	17 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.	80
4.41:	17 numaralı bileşiğe ait ^{11}B -NMR spektrumu.	81
4.42:	17 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde Uv-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).	81
4.43:	18 numaralı bileşiğin yapısı.	83
4.44:	18 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	83
4.45:	18 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	84
4.46:	18 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.	84
4.47:	18 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.	85
4.48:	19 numaralı bileşiğin yapısı.	86
4.49:	19 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	86
4.50:	19 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	87
4.51:	19 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.	87
4.52:	19 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spekturumu.	88
4.53:	19 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).	89
4.54:	20 numaralı bileşiğin yapısı.	90
4.55:	20 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	90
4.56:	20 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	91
4.57:	20 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.	91
4.58:	20 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.	92
4.59:	20 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).	93

4.60:	21 numaralı bileşiğin yapısı.	94
4.61:	21 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	94
4.62:	21 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriksiz).	95
4.63:	21 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.	95
4.64:	21 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.	96
4.65:	21 numaralı bileşiğe ait X-ray görünümü.	97
4.66:	22 numaralı bileşiğin yapısı.	98
4.67:	22 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	99
4.68:	22 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	99
4.69:	22 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.	100
4.70:	22 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.	101
4.71:	22 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).	102
4.72:	23 numaralı bileşiğin yapısı.	103
4.73:	23 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	103
4.74:	23 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: CHCA).	104
4.75:	23 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.	105
4.76:	23 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.	106
4.77:	23 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).	107
4.78:	24 numaralı bileşiğin yapısı.	108
4.79:	24 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	108
4.80:	24 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	109
4.81:	24 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.	109
4.82:	24 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.	110
4.83:	24 numaralı bileşiğe ait X-ray görünümü.	111
4.84:	25 numaralı bileşiğin yapısı.	112
4.85:	25 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	113
4.86:	25 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	113
4.87:	25 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.	114
4.88:	25 Numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.	115
4.89:	25 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).	116

4.90:	26 numaralı bileşiğin yapısı.	117
4.91:	26 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	117
4.92:	26 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	118
4.93:	26 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.	119
4.94:	26 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.	120
4.95:	26 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).	121
4.96:	13 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.	123
4.97:	15 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.	123
4.98:	17 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.	124
4.99:	19 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.	124
4.100:	20 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.	125
4.101:	22 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.	125
4.102:	23 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.	126
4.103:	25 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.	126
4.104:	26 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.	127
4.105:	Fotokimyasal Ölçüm Düzenegi.	127
4.106:	13 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	128
4.107:	15 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	129
4.108:	17 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	129
4.109:	19 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri	130

	Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	
4.110:	20 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	130
4.111:	22 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	131
4.112:	23 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	131
4.113:	25 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	132
4.114:	26 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	132
4.115:	13 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	133
4.116:	15 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	134
4.117:	17 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	134
4.118:	19 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	135
4.119:	20 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	135
4.120:	22 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	136
4.121:	23 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	136
4.122:	25 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	137
4.123:	26 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.	137
4.124:	13 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=650$ nm).	138
4.125:	15 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=655$ nm).	139

4.126:	17 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=645$ nm).	139
4.127:	19 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=645$ nm).	140
4.128:	20 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=645$ nm).	140
4.129:	22 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=656$ nm).	141
4.130:	23 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=655$ nm).	141
4.131:	25 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=648$ nm).	142
4.132:	26 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=647$ nm).	142
4.133:	13 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.	143
4.134:	15 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.	143
4.135:	17 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu	144
4.136:	19 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.	144
4.137:	20 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.	145
4.138:	22 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.	145
4.139:	23 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.	146
4.140:	25 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.	146
4.141:	26 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.	147
5.1:	Tez kapsamında sentezlenen bileşikler.	148
5.2:	Tez kapsamında sentezlenen diğer bileşikler.	149

TABLÖLAR DİZİNİ

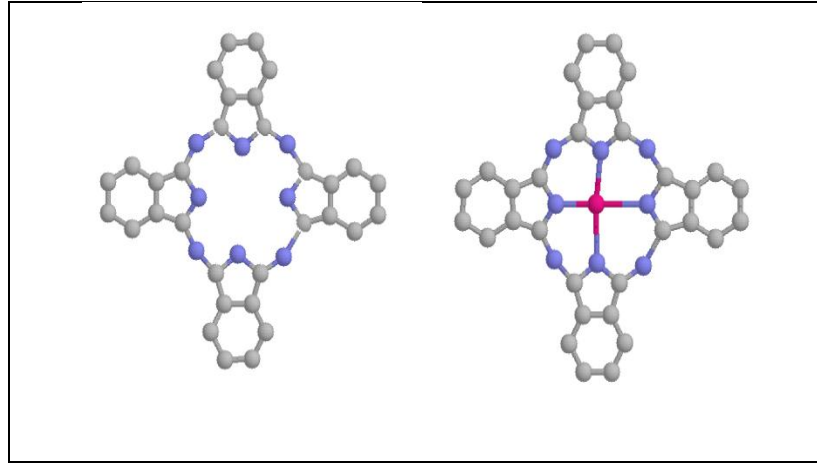
<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasal Maddeler.	20
3.2: Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar.	22
4.1: 12 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal veri çözünümlü.	54
4.2: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 13 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).	60
4.3: 14 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal çözünümlü.	65
4.4: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 15 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).	71
4.5: 16 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal çözünümlü.	76
4.6: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 17 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).	82
4.7: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 19 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).	89
4.8: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 20 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).	93
4.9: 21 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal çözünümlü.	97
4.10: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 22 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).	102
4.11: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 23 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).	107
4.12: 24 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal çözünümlü.	111
4.13: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 25 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).	116
4.14: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 26 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).	121
5.1: Bileşiklerin absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon değerleri.	151
5.2: Sentezlenen Bileşiklerin DMSO içerisindeki Fotofiziksel ve Fotokimyasal özellikleri.	151

1. GİRİŞ

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da bilinen ftalosiyanimler birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğa sahip olan dört iminoizindolin ünitesinin koordinasyonundan oluşmuş, delokalize 18π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşan bileşiklerdir.

En önemli özelliği, kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ışığa ve kimyasal maddelere karşı direnci olan ftalosiyanimler sahip oldukları delokalize 18π elektron nedeniyle koyu mavi-yeşil renkli bileşiklerdir [1,2].

Teknolojik ürünler sınıfına giren metalsiz ve metalli ftalosiyanimler (Şekil 1.1) günümüzde çok önem kazanmıştır. Ftalosiyanimler periferel veya non-periferel pozisyonundaki substitüe gruplar sayesinde gaz ve kimyasal sensör, sıvı kristal, non-lineer optik ve fotodinamik terapi (PDT) ile kanser tedavisi alanlarında geniş bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır. Bu bakımdan yeni ftalosiyanim türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir [3,4].



Şekil 1.1: Metalsiz ve metalli ftalosiyanim bileşiklerinin kimyasal yapıları.

1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Bilimsel Katkısı

Bu tez kapsamında literatürde bulunmayan, borik asit esteri ve alkin fonksiyonel grupları içeren yeni çinko ftalosiyanim bileşiklerinin sentezinin gerçekleştirilmesi, yapılarının aydınlatılması ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Hedeflenen ftalosiyanin bileşiklerinin sentez ve saflaştırılma işlemlerinin ardından bu bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis, NMR, Kütle ve floresans spektroskopisi teknikleri yardımıyla aydınlatılmış ve elde edilmiş olan ftalosiyanin bileşiklerinin özellikleri incelenmiştir.

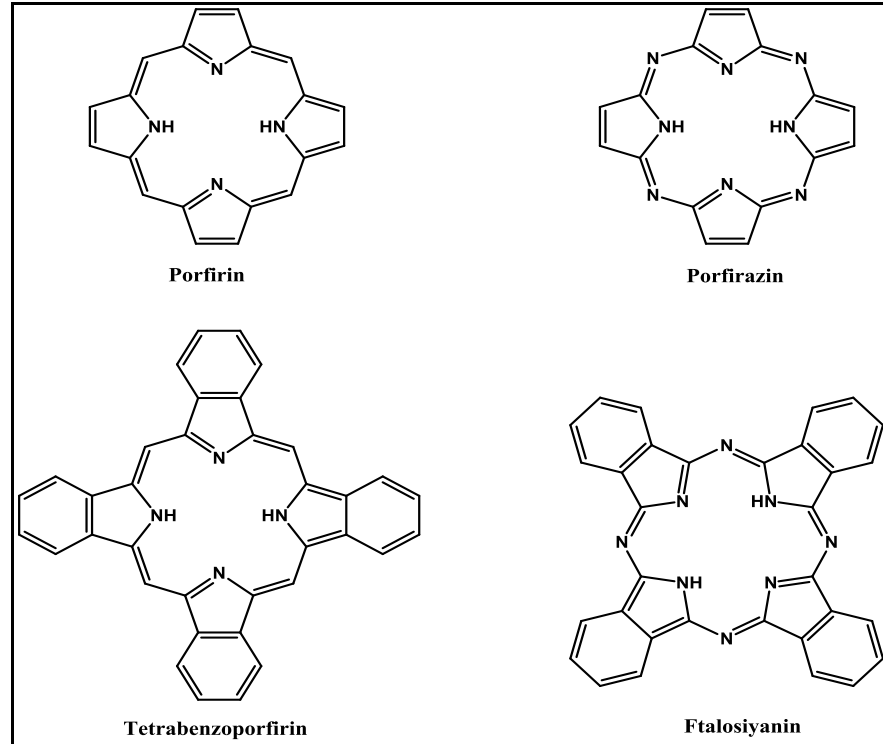
Geleneksel uygulama alanlarının yanı sıra son yıllarda birçok ileri teknolojik ve medikal alanda kullanılan ftalosiyanin bileşiklerinin yeni türevlerinin sentezlenmesi hem bilimsel hem de uygulama açısından oldukça önemlidir. Bu tez çalışmasında üzerinde borik asit esteri ve alkin grupları bulunduran yeni ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilmiş olan bu yeni ftalosiyanin bileşikleri çekirdek moleküller (building block) olup bu bileşikler üzerinden Suzuki kenetlenme, Sonogashira kenetlenme ve “Click” reaksiyonu yöntemleri kullanılarak birçok uygulama alanında (sıvı kristal, katalizör, non-linear optik, PDT gibi) kullanılabilecek yeni ftalosiyanin bileşiklerinin sentezlenmesi mümkün olacaktır.

2. FTALOSİYANİNLER

Ftalosiyanimler , dört iminoizindol biriminden oluşan oldukça gergin yapıdaki makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanim (Pc) 1907 yılında raslantı sonucu bulunmuş bir moleküldür. Düzlemsel aromatik 18π -elektronuna sahip olan ftalosiyanim bileşikleri elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis bölgede şiddetli absorpsiyon pikleri verirler [4]. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sebebiyle ortaya çıkan bu bantlar 600-720 nm aralığında Q, 320-420 nm aralığında B veya Soret ile 330-230 nm aralığında ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri N ve L bantları şeklinde isimlendirilir [5].

Ftalosiyanimler hemoglobin, B12 vitamini ve klorofil a gibi doğal bileşiklere yapısal olarak benzemelerine rağmen doğada mevcut değildir. Sentetik olarak elde edilen ftalosiyanimlerin renkleri 18 π elektron delokalizasyonu sebebiyle maviden yeşile kadar değişebilir. Molekülün gerçek yapısı, Linstead ve ekibinin çalışmaları sonucunda 1929 yılında belirlenmiştir.

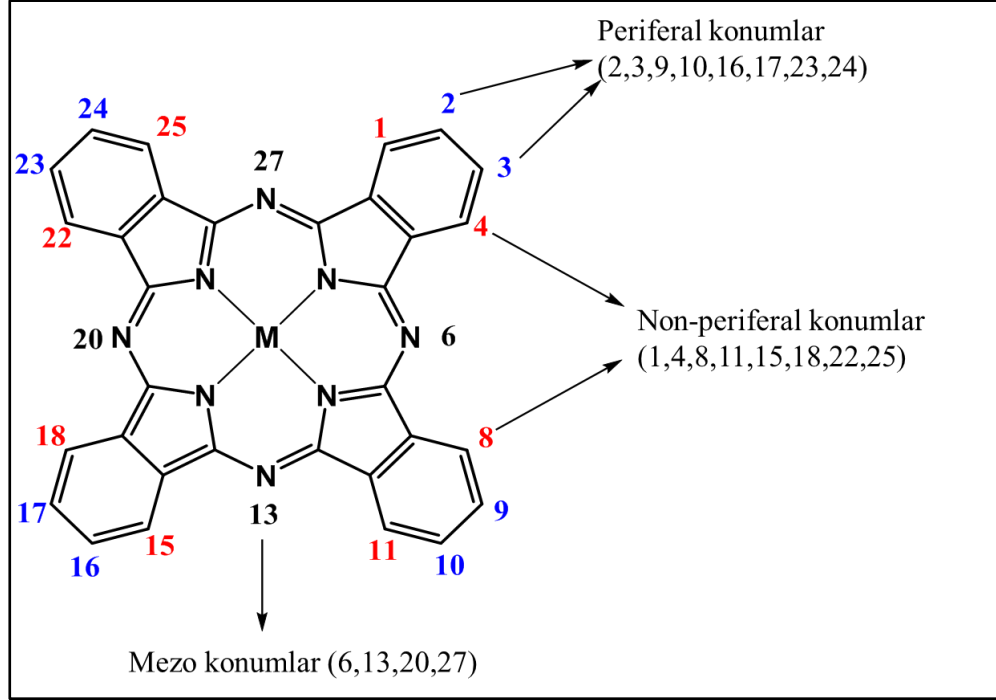
Ftalosiyanimler, porfirinlere benzer bir molekül olsada, mezo konumunda bulunan dört azot atomu ve dört benzo birimi ftalosiyanimlerin porfirin yapısından farkını gösterir.(Şekil 2.1)



Şekil 2.1: Tetrapiröl türevleri.

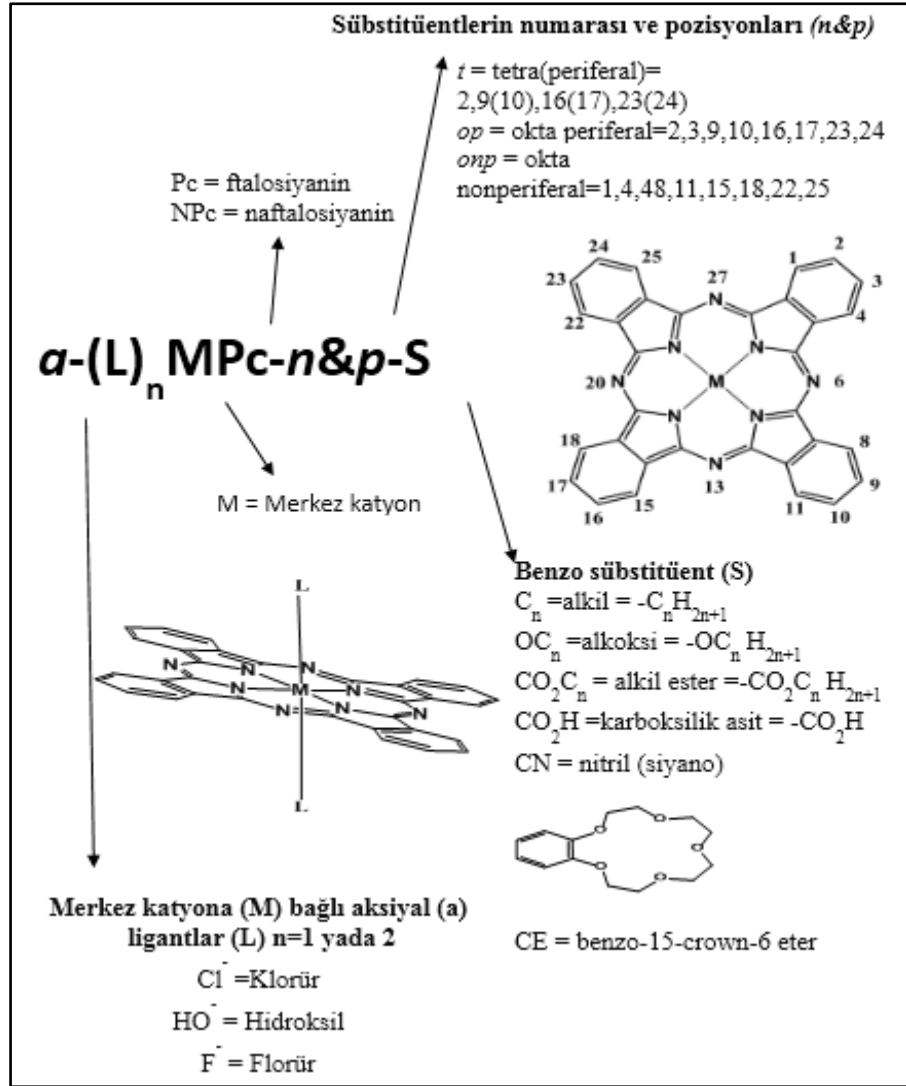
2.1. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Ftalosiyanin halkası Şekil 2.2’de yer alan sistem ile numaralandırılır. Bu makrosiklik sistemde dört benzen halkasına bağlanabilecek on altı konum vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 karbon atomları periferel (dışa ait), 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 karbon atomları ise non-periferel (periferel olmayan) konumlar olarak adlandırılır.



Şekil 2.2: Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sistemi.

Ftalosiyanin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması Şekil 2.3’de verilmiştir.[6]



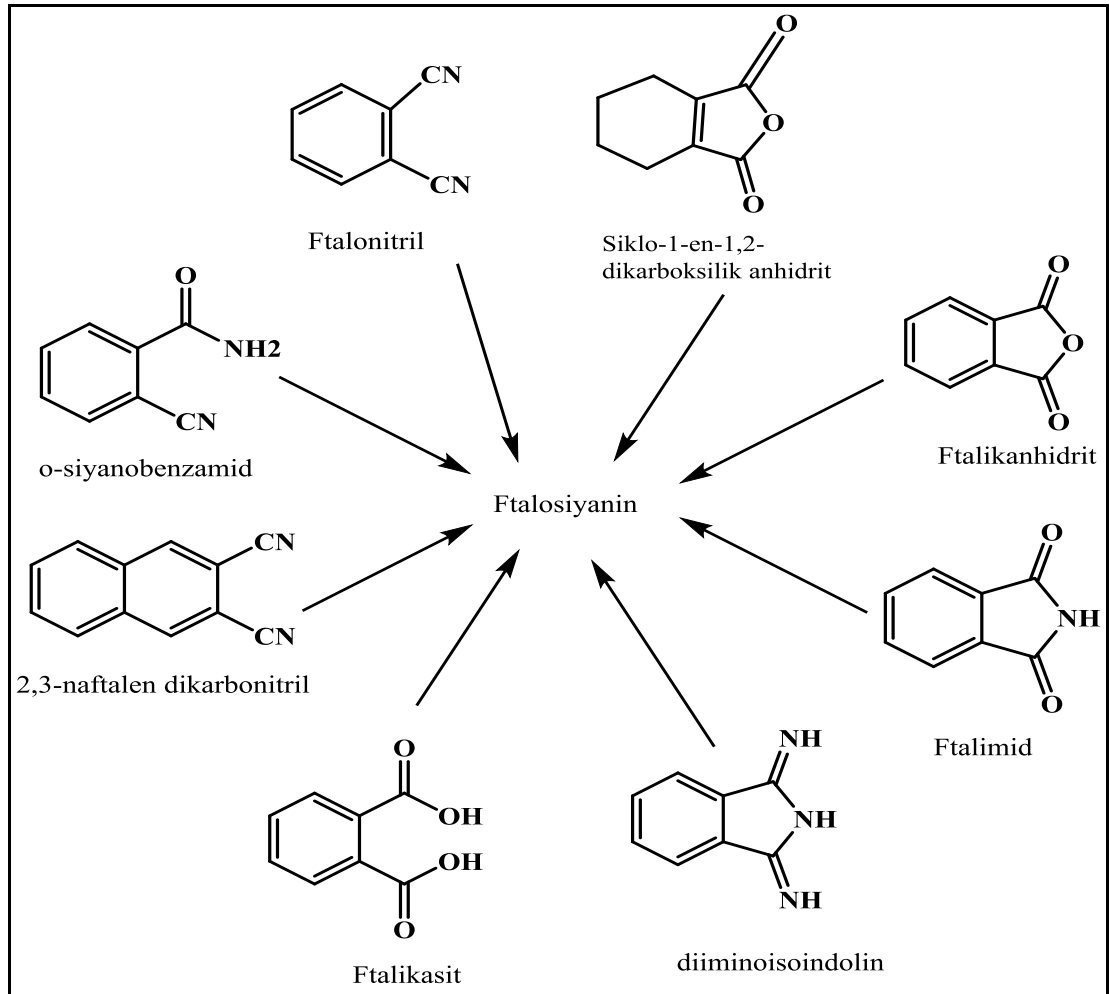
Şekil 2.3: Ftalosiyaninlerin Adlandırılması.

Metal içeren ftalosiyaninler de katyon ftalosiyaninden önce yazılır ve MPc olarak, metal içermeyen ftalosiyaninler de ise H₂Pc ya da sadece Pc olarak kısaltma yapılır.

2.2. Ftalosiyaninlerin Sentez Teknikleri

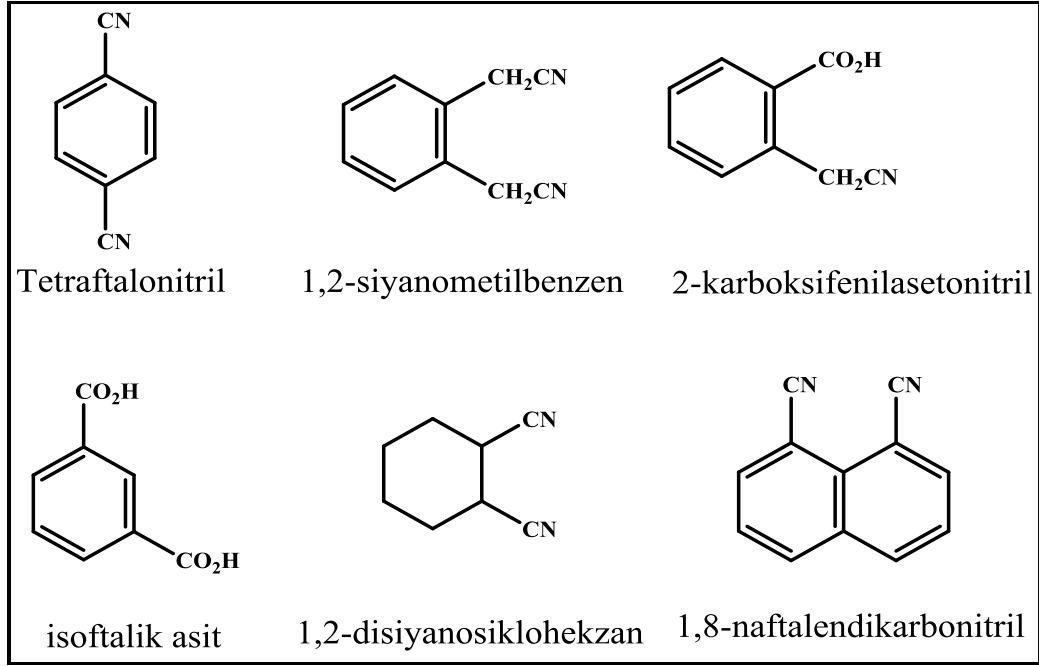
Ftalosiyaninler, Şekil 2.4 ve 2.5’de yer alan ftalonitril, ftalimid vb. türevlerinin kaynama noktası yüksek bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilir. Ftalosiyaninler, periyodik tablodaki birçok metalle kompleks oluşturmaktadır. Ftalosiyanin bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmeden önce istenilen süstituentlerin makrosiklik halkadaki pozisyonları (periferel veya nonperiferel) ve

sübstitüent sayısı (tetra veya okta) dikkate alınır ve uygun başlangıç ftalonitriller seçilerek sentezler gerçekleştirilir.



Şekil 2.4 : Ftalosiyanin sentezinde kullanılabilecek farklı başlangıç maddeleri.

Ftalosiyaninler, ftalosiyenin öncü bileşiklerinin metal-kalıp (template) etkisiyle siklotetramerizasyonu ile sentezlenmektedir. Birçok o-disübstitüe benzen türevleri metalsiz ftalosiyenin eldesinde başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Fakat birçok laboratuvar sentezlerinde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) tercih edilir. Metalsiz ftalosiyeninler ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle çözücü veya çözücüsüz ortamda gerçekleştirilir. Ftalosiyanin sentezinde n-pentanol veya 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen verici çözücüler sıklıkla kullanılır. Başlangıç maddelerinin siklotetramerleşmesinde etkili madde olan DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en), DBN(1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en), susuz NH_3 (amonyak) gibi bazik katalizörler ürün verimini artırmak için kullanılabilir.

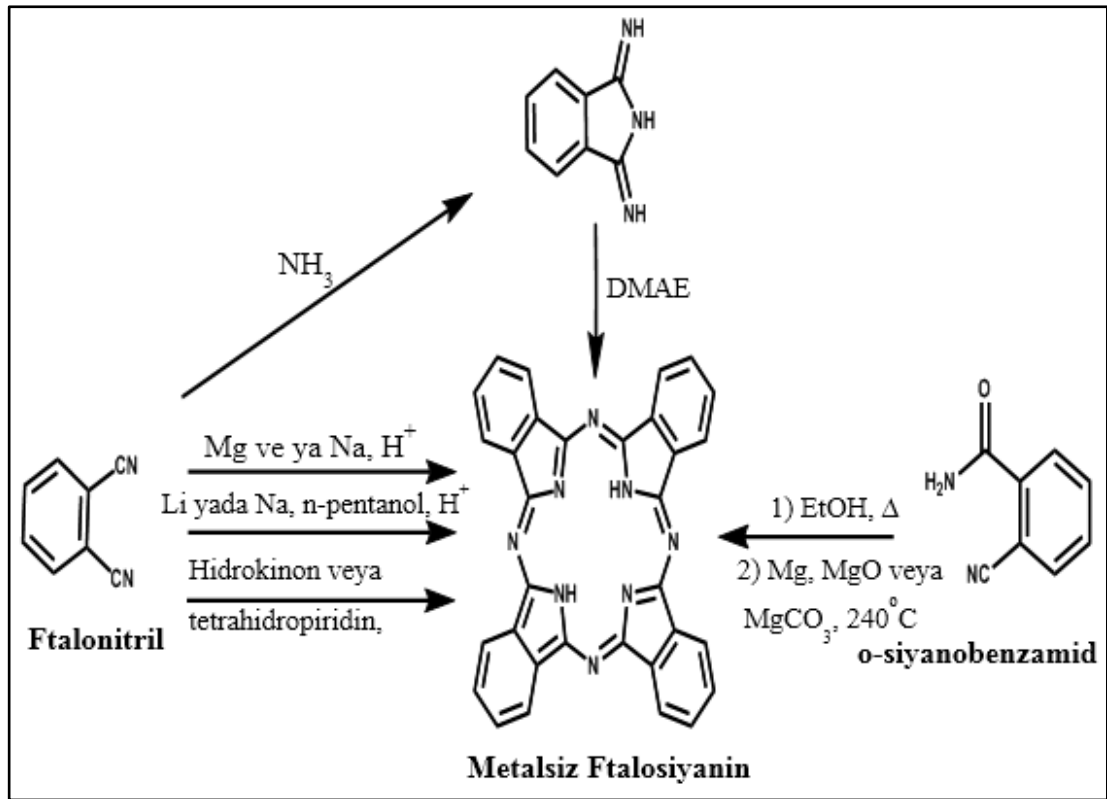


Şekil 2.5: Siklotetramerizasyon reaksiyonu ile ftalosiyanin oluşturmamayan temel başlangıç maddeleri.

2.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.2.1.1. (H₂Pc) Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

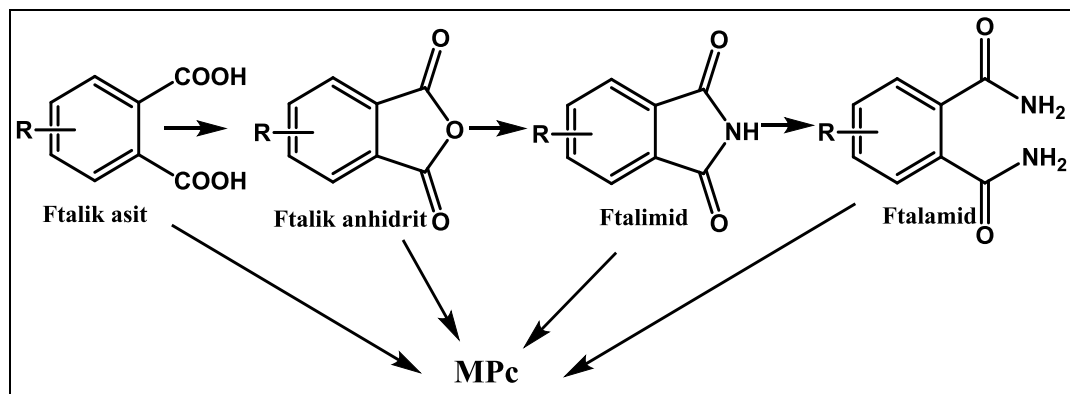
Ftalonitrilden H₂Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil 2.6). Metotlardan biri ftalonitrilin Li metali varlığında n-pentanol gibi alkol çözücülerinde 130-140°C' ye ısıtılması ile ya da Li yerine Mg ve Na metali ile muamelesi sonucunda metalli ftalosiyanin elde edilir. Elde edilen metalli ftalosiyanin derişik H₂SO₄ (sülfürik asit)'e maruz bırakılması ile direk metalsiz ftalosiyanine dönüştürülebilir. Yine ftalonitrilin hidrokinon veya tetrahidropiridin varlığında ısıtılması ile ftalosiyanin elde edilebilir. Bir diğer metod ise ftalonitrilin amonyakla muamelesi ile 1,3- diiminoizoindolin oluşumu ile başlar. Bu bileşikten DMAE varlığında metalsiz ftalosiyanin elde edilebilir. Ftalonitrilin doğrudan ısıya maruz bırakılması veya eser miktarda DMF varlığında ısıtılması ile de metalsiz veya metal varlığında metalli Pc elde edilebilir.



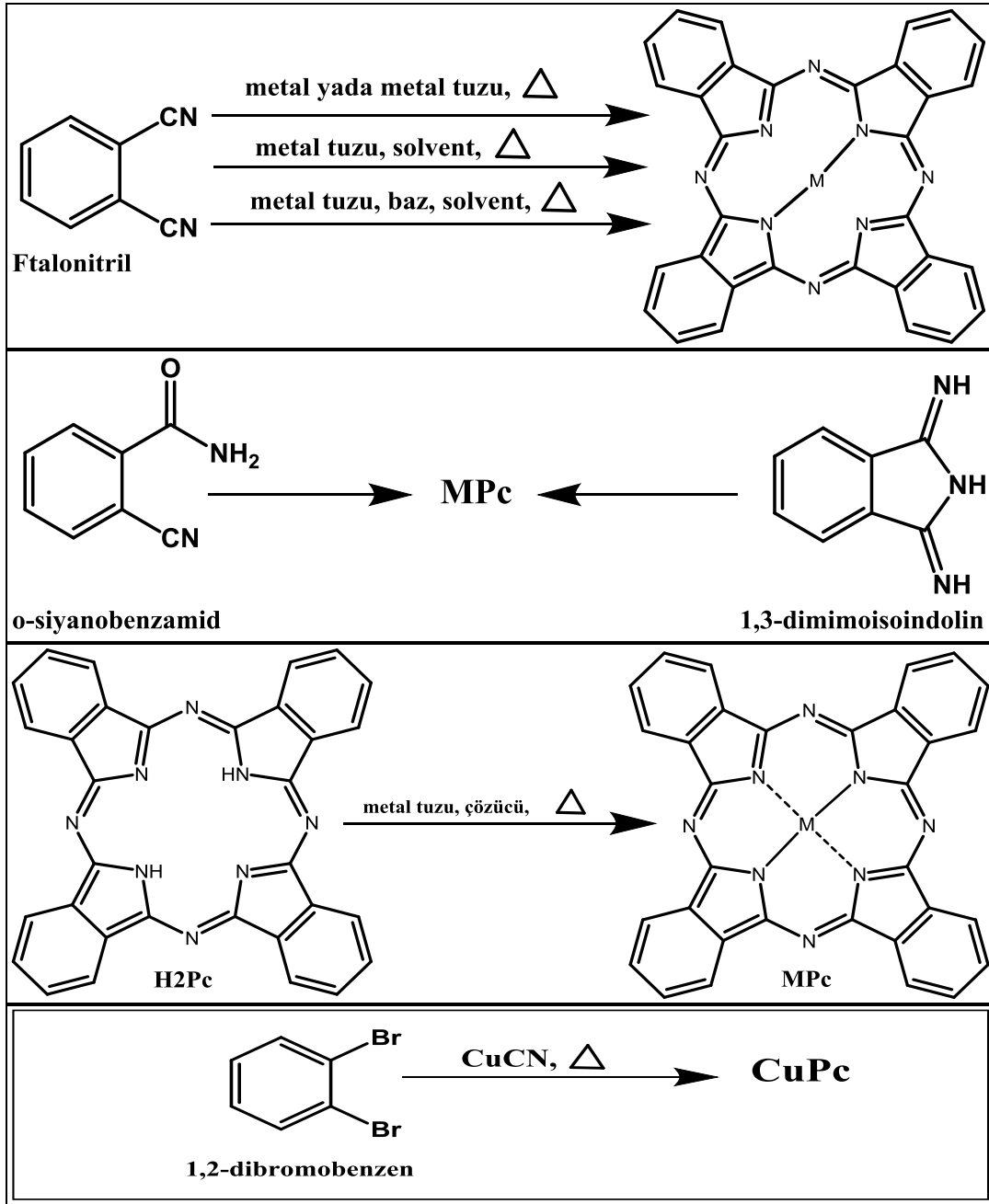
Şekil 2.6: Metalsız (H₂Pc) Ftalosiyenin Sentez Yöntemleri Şeması.

2.2.1.2. (MPc) Metalli Ftalosiyenin Sentezi

Metalli ftalosiyenin sentezi için birçok yöntem mevcuttur. Bu yöntemlerden birini gerçekleştirmek için öncelikle başlangıç molekülüne süstitüe edilecek fonksiyonel gruplar seçilmelidir. Süstitüe edilmiş ftalonitril türevleri Şekil 2.7’de verilen yöntemlerden biri kullanılarak metalli ftalosiyenin türevlerine dönüştürülebilir [8].



Şekil 2.7: Metalli (MPc) ftalosiyenin sentez yöntemleri şemaları.

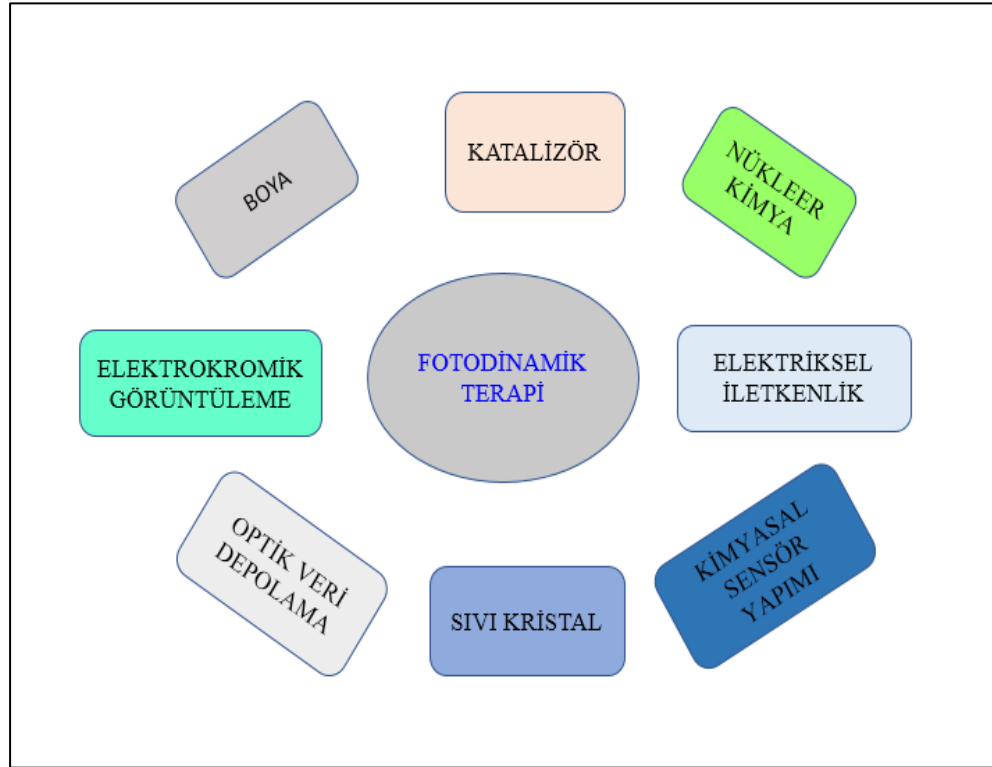


Şekil 2.7: Devam.

2.3. Ftalosiyanın Uygulama Alanları

Boya sektöründe pigment olarak kullanılmak amacıyla ilk kez üretilen ftalosiyanın bileşiği, “Phthalocyanine Blue BN” ticari ismiyle ve yeşil renge sahip klorlanmış bakır ftalosiyanın bileşiği de “Phthalocyanine Green G” ticari ismiyle sanayide kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra günümüzde birçok kullanım alanı mevcut

olan ftalosiyaninler; moleküler yarı iletken olarak, non lineer optik malzeme olarak, sıvı kristal olarak, optik veri depolamada, elektrofotografide, boya endüstrisinde, fotovoltaiik hücrelerde, yakıt hücrelerinde, gaz sensör, elektrokromik madde olarak ve sağlık sektörünün en büyük sorunlarından olan kanser tedavisinde fotosensitizer olarak fotodinamik terapi uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Şekil 2.8).



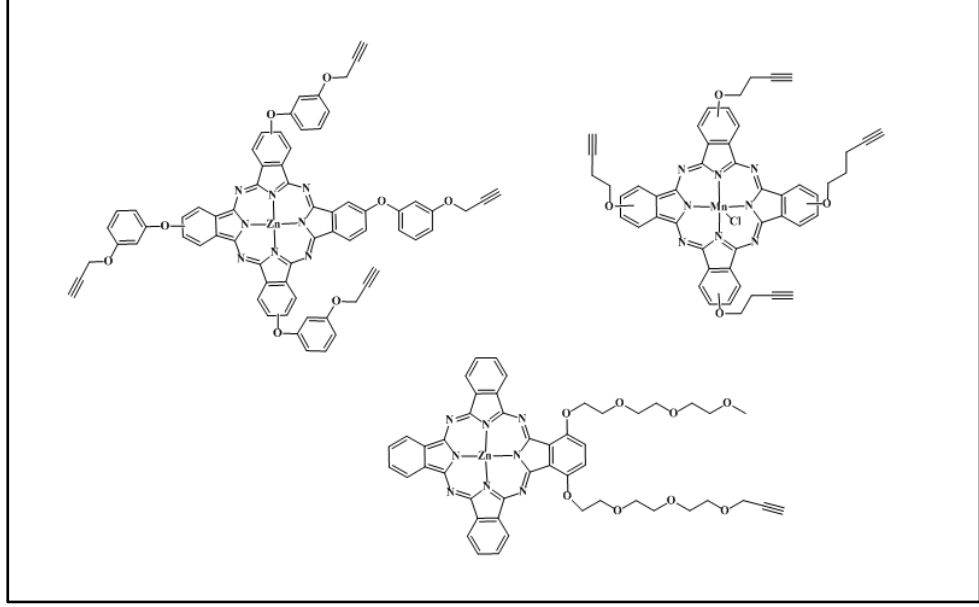
Şekil 2.8: Ftalosiyaninlerin başlıca kullanım alanları.

2.4. Ftalosiyanin ‘‘Building Block’’ Yapılar

‘‘Building block’’ yapı olarak tanımladığımız çekirdek ftalosiyanin bileşikleri yeni bileşik sentezlemede yardımcı ve zaman tasarrufu sağlayan bileşiklerdir. Bu bileşikler sayesinde yapıda süstitüe olmuş; alkin, halojen, amin, azid, karboksil, aldehit, nitril, hidroksil, borester ve nitro gibi grupların üzerinden yeni ftalosiyanin bileşikleri sentezlemek kolaylaşmıştır. Bu bileşiklerin bazıları aşağıdaki başlıklar altında kısaca tanımlanmış ve örneklendirilmiştir.

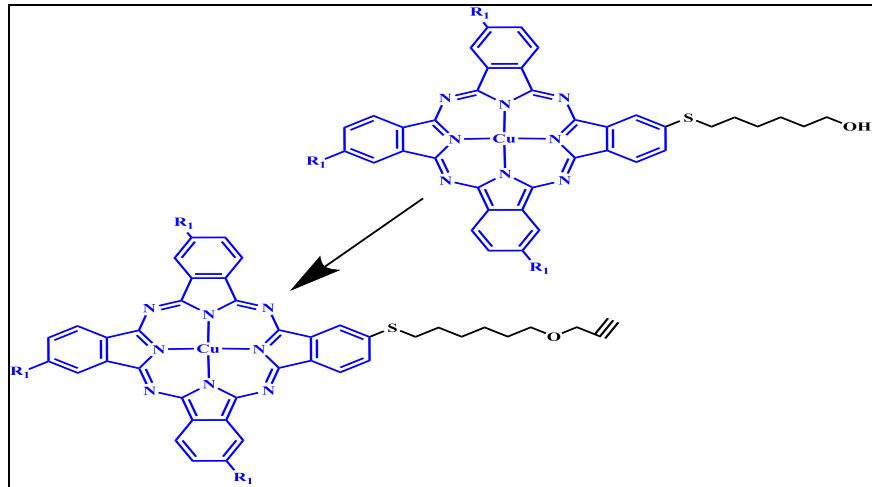
2.4.1. Uç Alkin ve Hidroksil Sübstitüe Ftalosiyaninler

Farklı alanlarda kullanılmak üzere günümüzde birçok alkin sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiş ve literatürde yerini almıştır. Alkin grupları içeren ftalosiyanin bileşiklerinin bazıları Şekil 2.9’da verilmiştir [9,10,11].



Şekil 2.9: Alkin Sübstitüe Ftalosiyaninler.

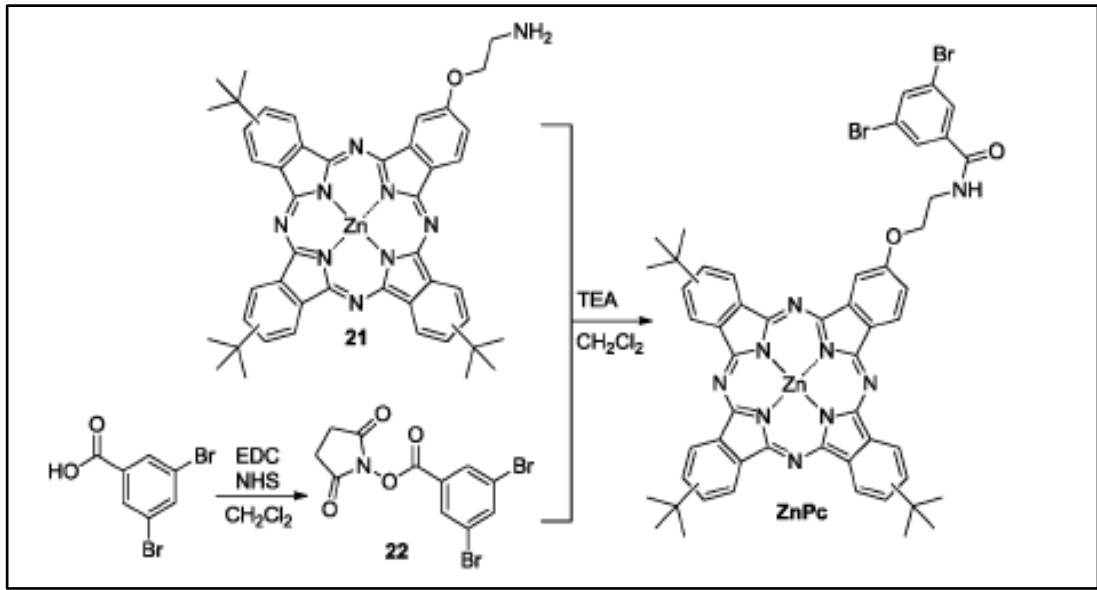
2017 yılında K. Wilma ve çalışma arkadaşları THF, NaH ve proparjil bromür varlığında click reaksiyonu ile hidroksil sübstitüe ftalosiyaninden alkin sübstitüe ftalosiyanin elde etmişlerdir [12] (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Hidroksil ve alkin sübstitüe Ftalosiyaninler.

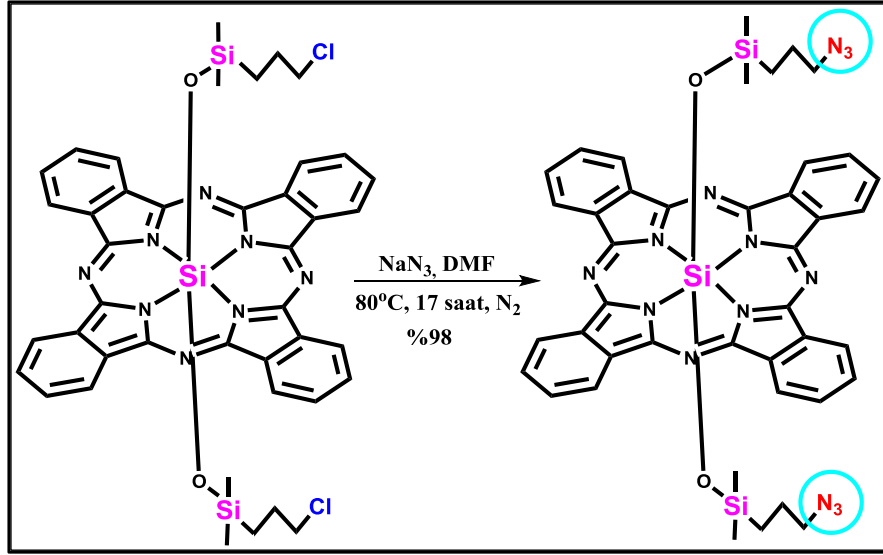
2.4.2. Amin, Halojen ve Azid Süstitüe Ftalosiyaninler

Reaksiyon şemasında (Şekil 2.11) görülebileceği gibi amin süstitüe olmuş ftalosiyanin bileşiği TEA ve CH_2Cl_2 varlığında halojen süstitüe ftalosiyanin bileşiğine dönüştürülmüştür [13]. Bu reaksiyon “building block” yapıların varlığının yeni bir ftalonitril sentezlemek yerine mevcut ftalosiyanin üzerinden yeni reaksiyonlar oluşturma rahatını gözler önüne sermiştir.



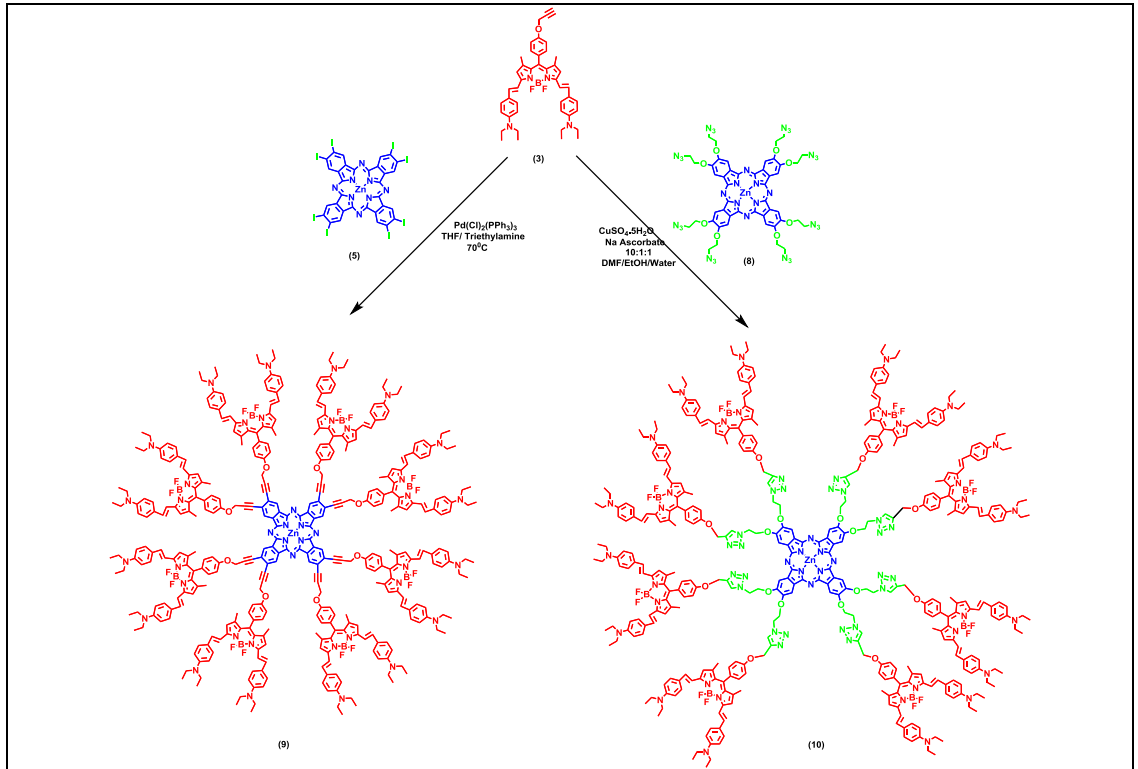
Şekil 2.11: Amin süstitüe ftalosiyanin bileşiğinden halojen süstitüe ftalosiyanin bileşiği sentez şeması.

Bir başka örnekte (Şekil 2.12) Michal Szuwarzynski ve çalışma arkadaşlarının 2017 yılında elektrokimyada kullanılmak üzere halojen süstitüe ftalosiyanin üzerinden azid süstitüe ftalosiyanin eldesini gerçekleştirmişlerdir [14].



Şekil 2.12: Halojen ve azid süstitüe ftalosiyanın bileşikleri.

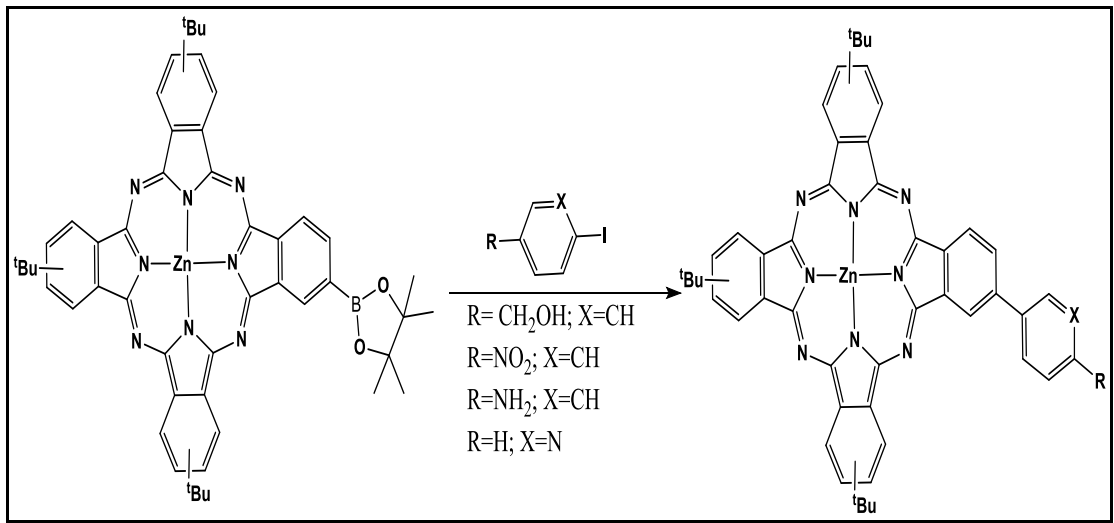
Yine 2017 yılında Mahmut Durmuş önderliğinde BODIPY ile Sonogashira kenetleme ve click reaksiyonları ile sentezlenen, PDT de kullanılmak üzere singlet oksijen kuantum verimlerinin ölçüldüğü bileşikler halojen ve azid süstitüe ftalosiyanınlarla yapılabilecek reaksiyonlara örnek teşkil etmektedir (Şekil 2.3) [15].



Şekil 2.13: Halojen ve azid süstitüe ftalosiyanınların örnek reaksiyonları.

2.4.3. Pinakol Ester Süstitüe Ftalosiyaninler

Suzuki reaksiyonu ile sentezlenen pinakol ester süstitüe ftalosiyanin üzerinden yapılabilecek reaksiyonlara bir örnek Şekil 2.14’de verilmiştir. Bu çalışmada da bahsedildiği gibi çeşitli koşullar altında reaksiyona giren ve sterik engelden etkilenen pinakol ester bileşikleri, hava ve suya karşı hassasiyet göstermektedir.[16]

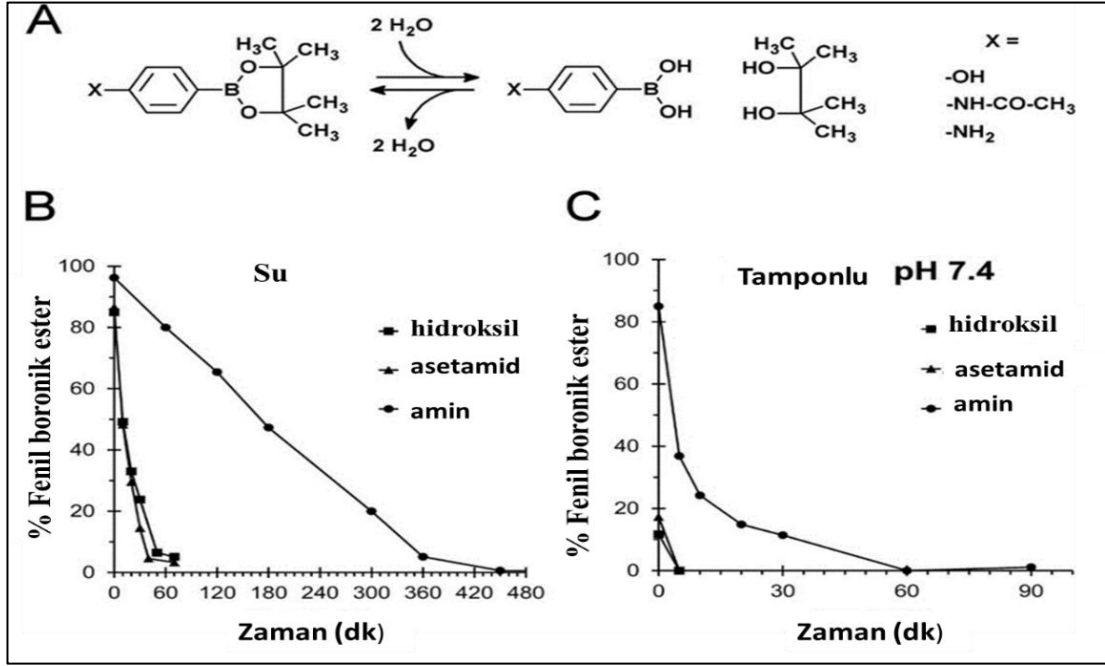


Şekil 2.14: Pinakol ester süstitüe ftalosiyanin ile Suzuki reaksiyonu.

Bunun yanında başka bir süstitüent olan fenil boronik pinakol esterlerin tamamen kararlı olmaması ve eski çalışmalarda sulu çözeltilerde tam kararlı olduğu söylenmiş olmasına rağmen [17,18] daha yeni yayınlarda bu kararlılığın aslında sağlanamadığı ve fenil boronik pinakol esterlerin hidrolizine karşı belirgin bir duyarlılığı olduğu belirtilmiştir [19,20]. Boronik asitler ve bunların esterleri, özellikle nötron yakalama tedavisi için uygun olan bor taşıyıcılar olarak, yeni ilaçların ve ilaç dağıtım cihazlarının tasarımı için araştırılan bileşiklerdir. Bununla birlikte, bu bileşikler suda yalnızca marjinal olarak kararlıdır ve sterik engelden oldukça etkilenirler.(Şekil 2.15) Bazı fenil boronik pinakol esterlerin hidrolizi ise kinetiktir ve aromatik halkada bağlı bulunan diğer gruplara bağlıdır. Aynı zamanda fizyolojik pH' da önemli ölçüde hızlanan reaksiyon oranını kuvvetle etkiler. Bu nedenle, boronik pinakol esterleri farmakolojik amaçlarla değerlendirirken dikkatli olunması gerekmektedir [21]. Bu tez kapsamında pinakol esterin hidrolizi sonucu asidik ortamda çalışılarak çözülmüştür. Buzlu suya çöktürülen bu ftalonitrilin suda

hidroliz olurken asidik soğuk suya çöktürülen ftalonitril hidroliz olmadığı gözlenmiştir.

Böylelikle hidrolizin önüne geçilmiştir. Okta fenil boronik pinakol ester sentezinde reaksiyon sterik engel faktöründen etkilenecek okta türevli 4,5-bis(4-iyodofenoksi)ftalonitril sentezlenememiş 4-kloro-5-(4-iyodofenoksi)ftalonitril bileşiği elde edilmiştir.

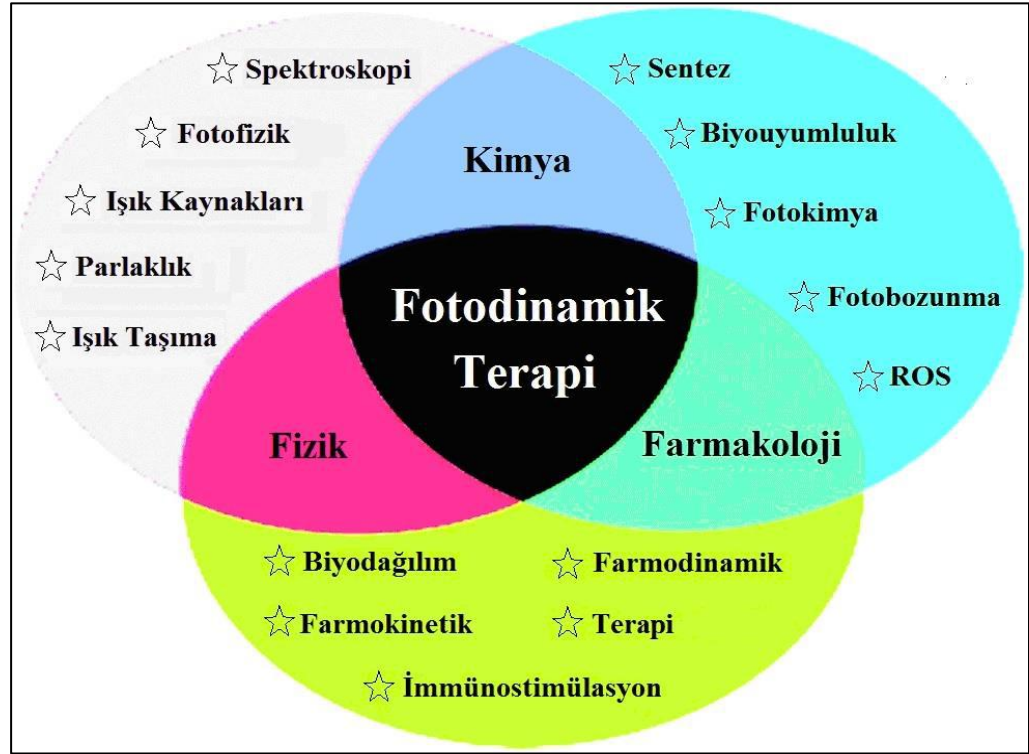


Şekil 2.15 : Fenil boronik asit ve pinacol ester (A) arasındaki dönüşümü özetlemektedir. Farklı fenil boronik pinacol esterlerin su (B) ve 50 mM sodyum fosfat pH 7.4 tamponundaki (C) stabilitesi.

2.5. Fotodinamik Terapi (PDT)

Fotodinamik terapi (PDT), birçok kanser, mikrobiyal hastalıkların tanı ve aynı zamanda kozmetik amaçlı tedavisi için etkili bir yöntemdir (Şekil 2.16). Kanser tedavisinde birincil amaç, normal hücrelere ve dokulara zarar vermeden tümör hücrelerinin seçici olarak imha edilmesidir [22]. Fotodinamik terapi (PDT), tümör hücrelerinde reaktif oksijen üretmek için ışık ile ışığa duyarlı hale getirici bir ajan arasındaki etkileşimin avantajını sağlayan yükselen bir kanser tedavisidir. Tümörlü hücreleri öldürmek için PDT kullanmanın asıl amacı, hücre ölümünü sağlayarak tümör hücrelerinin yıkılmasını tetiklemektir.

Ftalosiyaninler, PDT'de ışık ile duyarlaştırılabilen bileşikler (fotosensitizer) olarak en çok kullanılan bileşiklerdir. Bunun nedeni uzun dalga boylarında kuvvetli absorbans yapmalarına ve makrosiklik halkanın veya periferik veya nonperiferik pozisyonda değişik grupların substitüe ilave edilmesi ile uygun fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahip olabilenlerindendir.



Şekil 2.16: PDT'nin oluşumunun şematik olarak gösterimi.

2.6. Fotokimyasal ve Fotofiziksel Özellikler

2.6.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi (Φ_{Δ})

Singlet oksijenden verimli bir şekilde enerji elde edilebilmesi için bir malzemenin birkaç kriteri yerine getirmesi gerekir. Eksitasyon dalga boyunda ışığı emmesi ve ortamda bulunan oksijene verimli bir şekilde enerji aktarımını sağlaması gerekir. Bu enerji aktarımının olması ve singlet oksijen oluşumunu sağlamak için triplet haldeki elektronun 94 kJ / mol'den daha yüksek bir enerji seviyesine sahip olması gerekir [22].

Üretilen singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}) standart bir madde seçilerek her iki madde içinde ölçümlerin yapılarak karşılaştırılması ile belirlenir. Seçilecek olan standart; ölçümü yapılan fotosensitizer madde ile birbirine uygun bölgede absorpsiyon yapan bir madde olmalıdır. Ftalosiyenin bileşiklerinde kullanılan standart genellikle süstitüe olmamış ZnPc'dir. Süstitüe olmamış ZnPc standart alınarak aşağıda yer alan formül yardımı ile bir fotosensitizer bileşiğin singlet oksijen kuantum verimi hesaplanabilir [22]:

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{std} \frac{R.I_{abs}^{std}}{R^{std}.I_{abs}} \quad (2.1)$$

Formülde;

- Φ_{Δ} = Numunenin singlet oksijen kuantum verimi
- Φ_{Δ}^{std} = Standardın singlet oksijen kuantum verimi
- R= Numune varlığında DPBF bileşiğinin, ışıkla uyarıldıktan sonraki absorbansının değişimi
- R^{std} = Standart varlığında DPBF bileşiğinin, ışıkla uyarıldıktan sonraki absorbansının değişimi
- I_{abs} = Numunenin absorpladığı ışığın miktarı
- I_{abs}^{std} = Standardın absorpladığı ışığın miktarı.

2.6.2. Fotobozunma Kuantum Verimi (Φ_d)

Bir kuantum enerji biriminin bozunmaya uğrattığı moleküllerin sayısı, fotobozunma kuantum verimini (Φ_d) verir. Bu aslında molekülün ışığa karşı dayanıklılığıdır ve ışık varlığında bileşiğin absorpsiyon spektrumundaki değişimi ile ölçülebilir. Ftalosiyenin bileşiklerinde, fotobozunma kuantum verimi; bileşiğin Q bandındaki azalmalar alınarak zamana karşı çizilen grafiğin eğiminden faydalanılarak hesaplanır.

Aşağıda yer alan formül yardımı ile bu hesaplama yapılır [22].

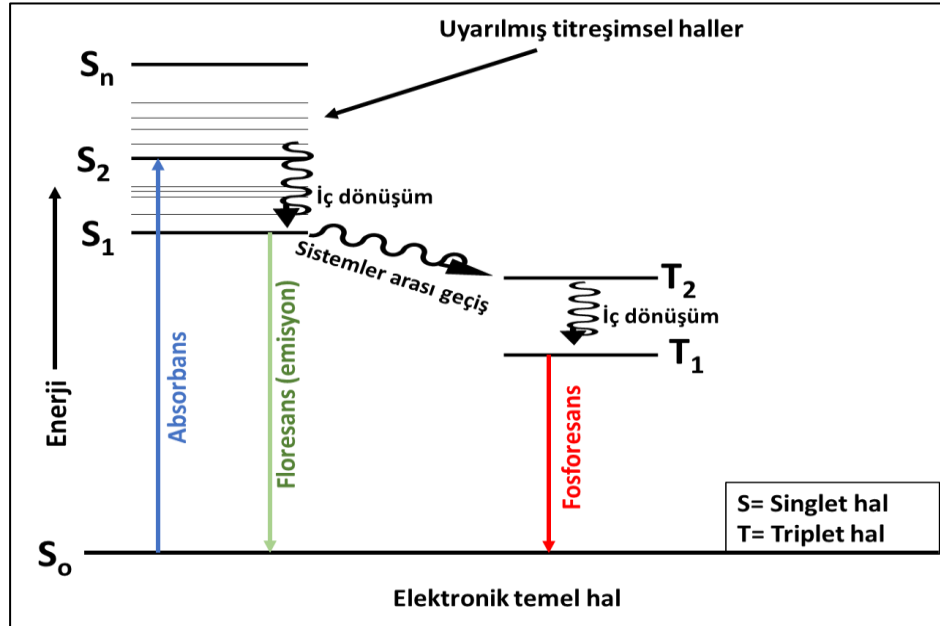
$$\Phi_d = \frac{(C_o - C_t) \cdot V \cdot N_A}{I_{abs} S t} \quad (2.2)$$

Formülde;

- Φ_d = Numunenin fotobozunma kuantum verimi
- C_o = Numunenin ışık uygulanmadan önceki konsantrasyonu
- C_t = Numunenin ışık uygulandıktan sonraki konsantrasyonu
- V = Kullanılan hacim
- N_A = Avagadro sabiti
- t = ışınlama zamanı
- S = ışınlama için kullanılan UV küvetinin hacmi
- I_{abs} = Kullanılan ışığın gücü

2.6.3. Floresans Kuantum Verimi (Φ_F) ve Ömrü (τ_F)

Uyarılmış singlet bir sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa floresans denir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: Jablonski diyagramı.

Ftalosiyanin bileşiklerinde floresans kuantum verimi süstitüe olmamış ZnPc standart olarak alınarak aşğıdaki formül yardımı ile hesaplanır [23];

$$\Phi_F = \Phi_F^{std} \frac{F \cdot A_{std} \cdot \eta^2}{F_{std} \cdot A \cdot \eta_{std}^2} \quad (2.3)$$

Formülde;

- Φ_F = Numunenin floresans kuantum verimi,
- Φ_F^{std} = Standardın floresans kuantum verimi,
- F = Numunenin floresan emisyon eğrisinin altında kalan alan,
- F_{std} = Standardın floresan emisyon eğrisinin altında kalan alan,
- A = Numunenin absorbansı,
- A_{std} = Standardın absorbansı,
- η = Numunenin çözündüğü çözücünün refraktif indisi,
- η_{std} = Standardın çözündüğü çözücünün refraktif indisi.

Başlangıç konsatrasyonunun 1/e değerine düşmesi için gereken zaman, uyarılmış bir molekülün yarı ömrü (lifetime, τ), dür. Moleküllerin floresans ömürleri, zaman taramalı NANOLED ve R928 PMT detektörüne sahip tek foton sayımı (TCSPC) methodu kullanan FLUOROLOG-3 spektrofiorometre (Horiba JobinYvon, Edison, NJ) kullanılarak tespit edilmiştir..

3.DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Bu tez çalışmasında, reaksiyonlarda kullanılan çözücüler literatürlere uygun şekilde kurutulmuş ve destile edilmiştir. Yapılan bütün reaksiyonlar (inert ortam) argon atmosferinde yapılarak reaksiyonların oksijenden etkilenecek bozulması önlenmiştir. Ürün oluşumu ve reaksiyon gidişatı ince tabaka kromatografisi ((Merck Silica Gel 60 Kiesel gel F254 TLC Aluminum Sheets 20x20 cm) yöntemi ile kontrol edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin saflaştırılması kolon kromatografisi tekniği (Merck Silica Gel 60 partikül büyüklüğü: 0.040-0.063 mm, 230-400 mesh ASTM) ile yapılmıştır.

Tablo 3.1: Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Kimyasal Madde Adı	CAS Numarası
Amonyum Klorür	12125-02-9
Amonyum Hidroksit	1336-21-6
Aseton	67-64-1
Asetik asit	64-19-7
Asetik anhidrit	108-24-7
Bakır İyodür	7681-65-4
Bis(trifenilfosfin)palladyum (II)Klorür	13965-03-2
Bis(diphenylphosphino)ferrocene	12150-46-8
Çinko Asetat	5970-45-6
Diklorometan	75-09-2
Dimetil Formamid	68-12-2
Dimetil Sülfoksit	67-68-5
Dietileter	60-29-7
1,8-Diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU)	6674-22-2
4,5-Dikloroftalik asit	56962-08-4
Dötero Kloroform	865-49-6
Dötero Dimetil Sülfoksit	2206-27-1

Tablo 3.1. Devam.

Etil Alkol	64-17-5
Etil Asetat	141-78-6
Formamid	75-12-7
Ftalimid	91-15-6
4-Hidroksifenil boronik asit pinakol ester	269409-70-3
Hekzan	110-54-3
Hidroklorik Asit	7647-01-0
4-iyodofenol	540-38-5
Kinolin	91-22-5
Kloroform	67-66-3
Magnezyum Sülfat	7487-88-9
Metil Alkol	67-56-1
3-Nitroftalik asit	603-11-2
Nitrik asit	7697-37-2
Petrol eteri	101316-46-5
Potasyum Karbonat	584-08-7
Sodyum bikarbonat	144-55-8
Sodyum Klorür	7647-14-5
Saf Su	7732-18-5
Sülfürik asit	7664-93-9
Tetrahidrofuran	109-99-9
Tiyonül klorür	7719-09-7
Toluen	108-88-3
Trimetilsilil Asetilen	1066-54-2
Trietilamin	121-44-8
Merck Silica Gel 60 partikül büyüklüğü: 0.040-0.063 mm, 230-400 mesh ASTM)	7631-86-9

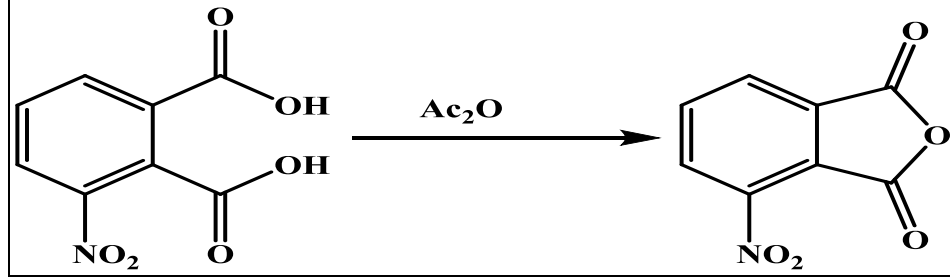
Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin kimyasal yapılarının aydınlatılması, Fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümler Tablo 3.2’de yer alan cihazlar yardımı ile yapılmıştır.

Tablo 3.2: Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar.

Kullanılan Cihazın Adı	Cihazın Modeli	Cihazın Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrofotometresi	Bruker Microflex-LT MALDI-TOF MS	Gebze Teknik Üniversitesi
FT-IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spektrum 100	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrofotometresi	Bruker 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
UV-Visible Spektrofotometresi	Shimadzu 1800 UVPc	Gebze Teknik Üniversitesi
Floresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse	Gebze Teknik Üniversitesi
Zaman Korelasyonlu Single Foton Sayabilen Floresans Spektrofotometresi	Horiba JobinYvon, Edison, NJ	Gebze Teknik Üniversitesi

3.2. Başlangıç Ftalonitril Bileşiklerin Sentezi

3.2.1. 3-Nitroftalik anhidrit Bileşiğinin Sentezi (1)

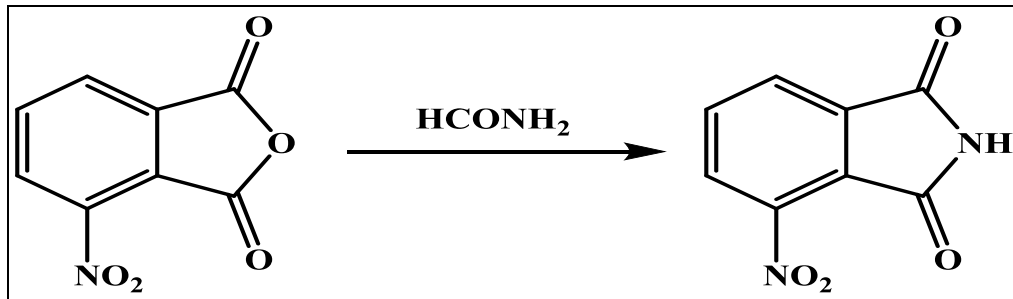


Şekil 3.1: 3-Nitroftalik anhidrit bileşiğinin sentezi.

Bir reaksiyon balonu içerisine 30 g (0.154 mol) 3-nitroftalik asit koyulur. 70 mL asetik anhidrit ilave edilerek 150°C’ de 17 saat reflux edilir. Reaksiyon bitiminde oluşan CH₃COOH damıtılır. Çöken madde sırasıyla petrol eteri ve dietil eter ile yıkanarak süzülür ve kurutulur. Saflığı ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edilen maddenin erime noktası 165°C olarak ölçülmüş ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [24].

- Kapalı Formül: C₈H₃NO₅
- Verim: %71

3.2.2. 3-Nitroftalimid Bileşiğinin Sentezi (2)



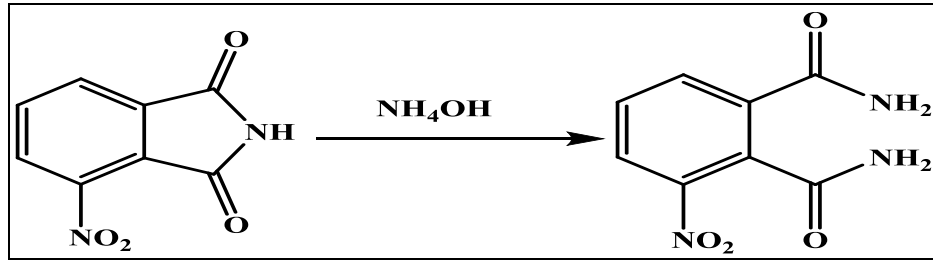
Şekil 3.2: 3-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi.

Bir reaksiyon balonu içerisinde 21.2 g (0.11 mol) 3-nitroftalik anhidrit koyulur. Üzerine 26 mL formamid ilave edilir ve 160-170°C’ de geri soğutucu

altında dört saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığına soğutulur ve çöken madde süzülür. Su ile yıkanan madde kurumaya bırakılır. Saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilen maddenin erime noktası 213°C olarak ölçülmüş ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [24].

- Kapalı Formül: $C_8H_4N_2O_4$
- Verim: %96

3.2.3. 3-Nitroftalamid Bileşiğinin Sentezi (3)

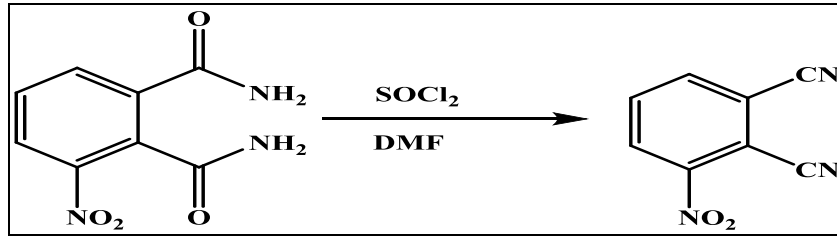


Şekil 3.3: 3-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi.

Bir reaksiyon balonu içerisine 20.52 g (0.11 mol) 3-nitroftalimid koyulur. Üzerine 80.6 mL %25'lik NH_4OH çözeltisine ilave edilir. Yavaş yavaş 50°C'ye ısıtılan karışım 6 saat bu sıcaklıkta karıştırılır. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulur ve çöken madde su ile yıkanarak kurutulur. Saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilen maddenin erime noktası 223°C olarak ölçülmüş ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [24].

- Kapalı formül: $C_8H_7N_3O_4$
- Verim: %71

3.2.4. 3-Nitroftalonitril Bileşiğinin Sentezi (4)

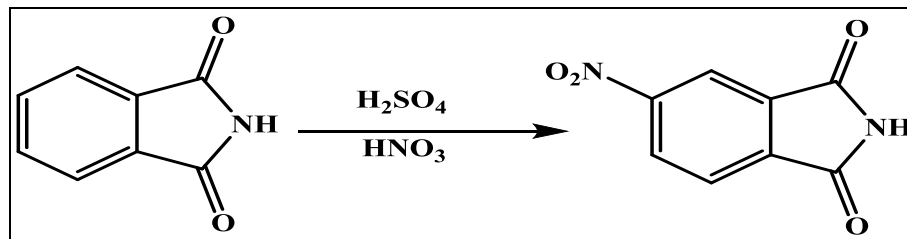


Şekil 3.4: 3-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi.

Reaksiyon balonu içerisine 155 mL kuru DMF 0°C'ye tuz-buz banyosu yardımı ile 0°C'ye soğutulur. Sıcaklık kontrolü yapılarak (5°C'yi geçmeyecek şekilde) yavaşça 97 mL tiyonil klorür eklenir. Daha sonra karışıma 16 g (0.08 mol) 3-nitroftalamid yavaşça eklenir. Karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra buzlu suya çöktürülür. Bol su ile yıkanır ve süzülür. 250 mL %5'lik NaHCO₃ çözeltisi ile yıkanır ve kurumaya bırakılır. Saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilen maddenin erime noktası 165°C olarak ölçülmüş ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [24].

- Kapalı Formül: C₈H₃N₃O₂
- Verim: %96

3.2.5. 4-Nitroftalimid Bileşiğinin Sentezi (5)



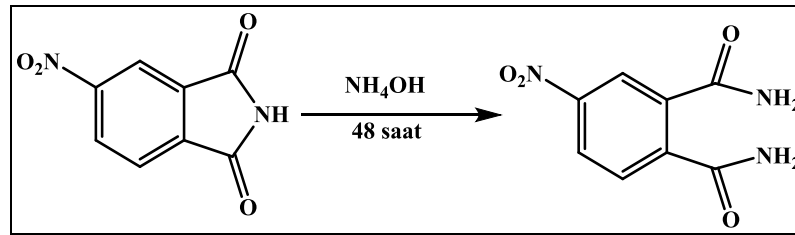
Şekil 3.5: 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi.

Reaksiyon balonu içerisinde 200 mL %98'lik H₂SO₄ ve 50 mL dumanlı HNO₃ koyulur ve buz banyosunda soğutulur. Sıcaklık kontrolü yapılarak (10-15°C'yi geçmeyecek şekilde) 40 g (0.271 mol) ftalimid karışımın üzerine eklenir. 24 saat karıştırılan karışımın sıcaklığı kontrollü olarak 35°C' ye çıkarılır ve 1 saat karıştırılır.

Bu süre sonunda buzlu suya çöktürülür. Çöktürülen madde süzülür ve asitliği nötralleşene kadar su yıkanır ve kurutulur. Saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilen maddenin erime noktası 195°C olarak ölçülmüş ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [24].

- Kapalı Formül: $C_8H_4N_2O_4$
- Verim: %76

3.2.6. 4-Nitroftalamid Bileşiğinin Sentezi (6)

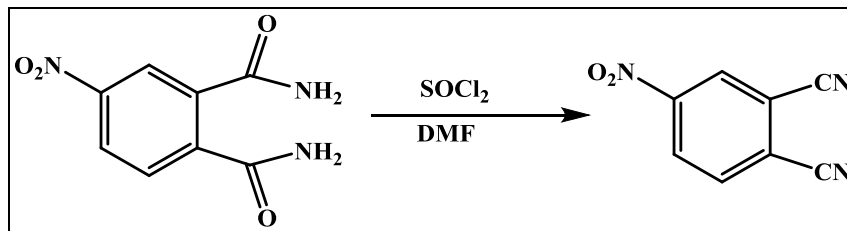


Şekil 3.6: 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi.

Bir reaksiyon balonuna 40 g (0.271 mol) 4-nitroftalimid koyulur. Üzerine 550 mL %25'lik NH_4OH eklenir ve reaksiyon 2 gün karıştırılır. Bu süre sonunda çöken madde süzülür ve nötr olana kadar suyla yıkanır ve kurutulur. Saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilen maddenin erime noktası 197°C olarak ölçülmüş ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [25].

- Kapalı formül: $C_8H_7N_3O_4$
- Verim: %18

3.2.7. 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Sentezi (7)

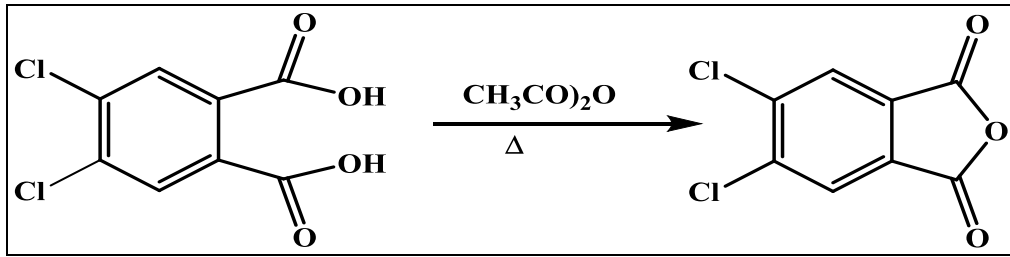


Şekil 3.7: 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi.

250 mL'lik bir reaksiyon balonuna 56 mL DMF koyularak tuz-buz banyosu yardımı ile 0°C'ye soğutulur. Sıcaklık kontrolü yapılarak (5°C'yi geçmeyecek şekilde) yavaşça 5.8 mL tiyonil klorür eklenir. Karışıma yine kontrollü olarak 7.96 g (0.038 mol) 4-nitroftalamid eklenir. 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra buza çöktürülür. Bol su ve %5'lik 250 mL NaHCO₃ ile yıkanır ve kurutulur. Saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilen maddenin erime noktası 141°C olarak ölçülmüş ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [25].

- Kapalı Formül: C₈H₇N₃O₂
- Verim: %81

3.2.8. 4,5-Dikloroftalikanhidrit Bileşiğinin Sentezi (8)

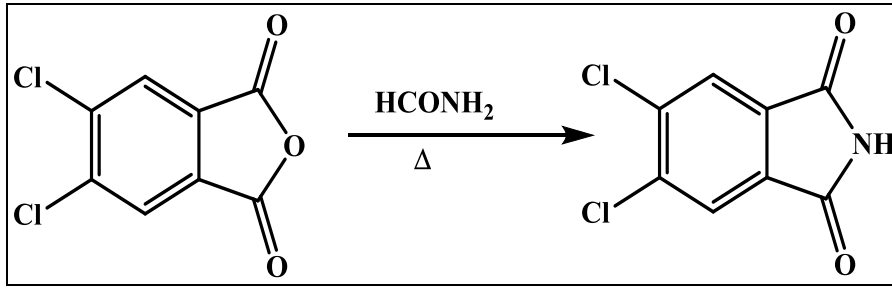


Şekil 3.8: 4,5-Dikloroftalikanhidrit bileşiğinin sentezi.

100 mL'lik bir reaksiyon balonuna 30 g (0.127 mol) 4,5-dikloroftalikasit ve 50 mL asetik anhidrit koyulur. 140°C'de 5 saat kaynatıldıktan sonra oluşan asetik asit distillenir. Çöken ürün filtreden süzülerek petrol eteri ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Ürünün saflığı kontrol edilir ve erime noktasına bakılır. Saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilen maddenin erime noktası 185°C olarak ölçülmüş ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [26].

- Kapalı Formül: C₈H₂Cl₂O₃
- Verim: %94

3.2.9. 4,5-Dikloroftalimid Bileşiğinin Sentezi (9)

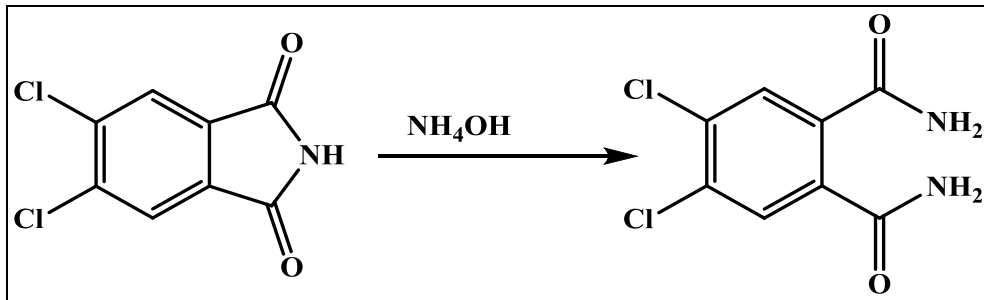


Şekil 3.9: 4,5-Dikloroftalimid bileşiğinin sentezi.

100 mL'lik bir reaksiyon balonuna 25g (0.115 mol) 4,5-dikloroftalik anhidrit ve 35 mL HCONH₂ (formamid) koyulur ve geri soğutucu altında 3 saat reflux edilir. Karışım soğutulduktan sonra çöken ürün filtreden süzülür, yıkanır ve kurutulur. Saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilen maddenin erime noktası 194°C olarak ölçülmüş ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [26].

- Kapalı Formül: C₈H₃O₂NCl₂
- Verim : %96

3.2.10. 4,5-Dikloroftalamid Bileşiğinin Sentezi (10)



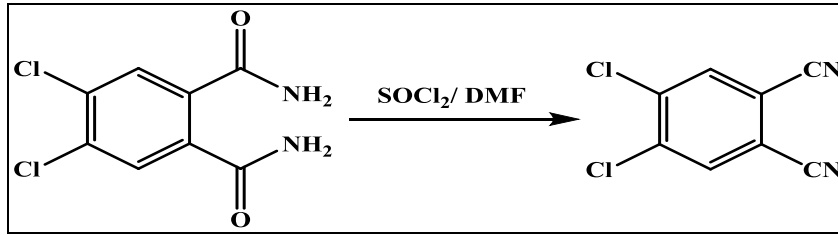
Şekil 3.10: 4,5-Dikloroftalamid bileşiğinin sentezi.

500 mL'lik bir reaksiyon balonuna 25g (0,116 mol) 4,5-dikloroftalimid ve 341 mL %25'lik NH₄OH koyulur. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. 114 mL %33'lük NH₄OH eklenerek 24 saat daha karıştırılır. 24 saat sonunda çöken ürün süzülür ve saf su ile nötr olana kadar yıkanır ve kurutulur. Saflığı ince tabaka

kromatografisi ile kontrol edilen maddenin erime noktası 245°C olarak ölçülmüş ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [26].

- Kapalı Formül: $C_8H_6N_2Cl_2O_2$
- Verim : %92

3.2.11. 4-5-Dikloroftalonitril Bileşiğinin Sentezi (11)



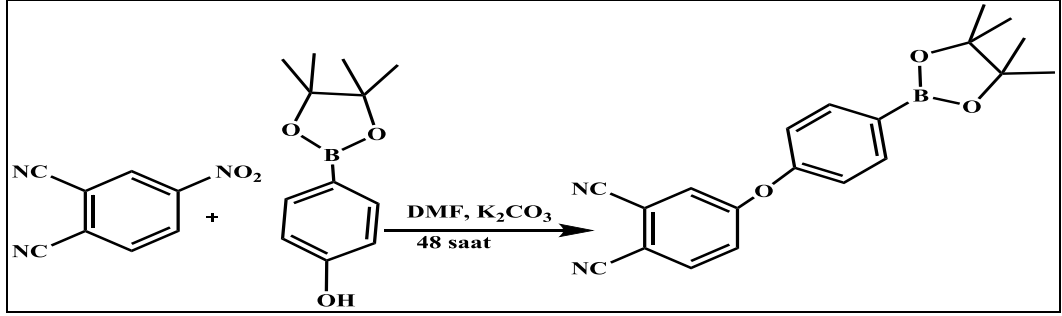
Şekil 3.11: 4,5- Dikloroftalonitril bileşiğinin sentezi.

500 mL'lik balona 80 mL kuru DMF koyulur. Balon buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C'ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine sıcaklık kontrolü yapılarak (5°C'yi geçmeyecek şekilde) 56 mL tıyonil klorür (SOCl₂) yavaş yavaş ilave edilir ve 20 dk oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışım üzerine 16 g (0.068 mol) 4-5 dikloroftalamid, sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra 5°C'de 5 saat ve oda sıcaklığında 12 saat karıştırılır. Reaksiyon sonlandırılır ve buzlu suya çöktürülür. Nötr olana kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur. Saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilen maddenin erime noktası 179°C olarak ölçülmüş ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [26].

- Kapalı Formül: $C_8H_2N_2Cl_2$
- Verim: %93

3.3. Fonksiyonel Gruplar İçeren Ftalonitril ve Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi

3.3.1. 4-[4-(4,4,5,5-Tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)fenoksi] ftalonitril (12) Bileşiğinin Sentezi



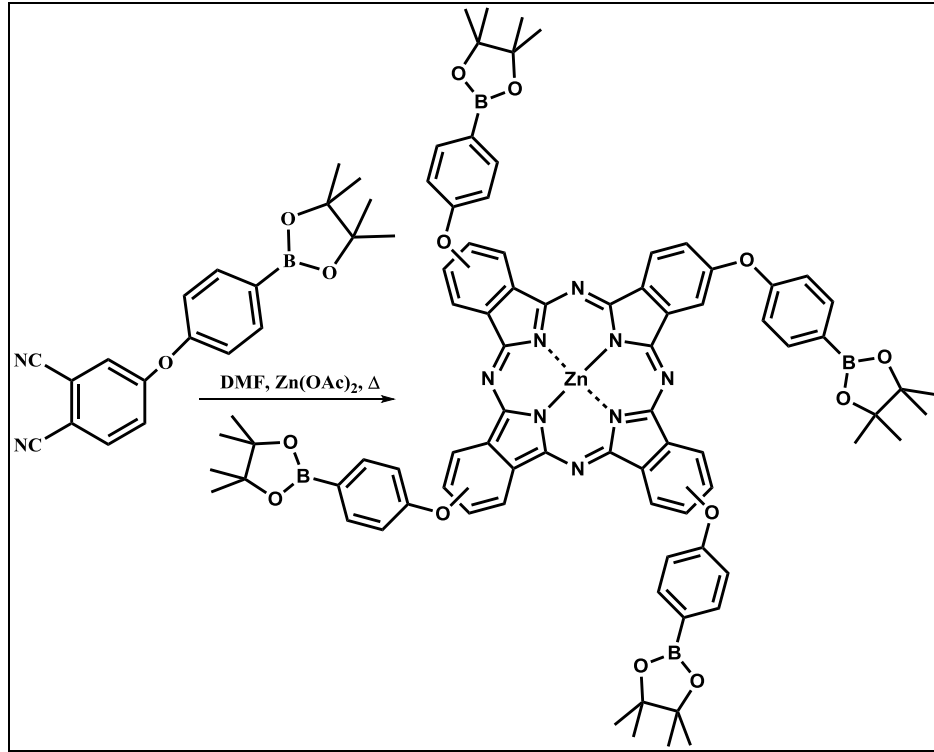
Şekil 3.12: 4-[4-(4,4,5,5-Tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (12) Bileşiğinin Sentezi.

50 mL'lik bir reaksiyon balonuna argon atmosferinde 0.305 g (1.38 mmol) 4-hidroksifenil boronik asit pinakol ester, 15 mL kuru DMF ve 0.20 g (1.15 mmol) 4-nitroftalonitril (7) koyuldu. Karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldıktan sonra 1.596g (11.54 mmol) kuru K₂CO₃ 2 saat içerisinde küçük kısımlar halinde ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC (ince tabaka kromatografisi) kullanılarak dikloro metan (DCM) çözücüsü ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve 100 g buzlu asitli suya (pH:1) ilave edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan katı süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu Elde edilen beyaz renkli katı madde (EtOH:DCM) sisteminde kristallendirildi.

- Kapalı Formül: C₂₀H₁₉N₂O₃B
- MA: 346.2 g/mol
- Verim: %86
- Erime Noktası: 151°C
- FT-IR ν_{max} (cm⁻¹): 3092, 3081,3044 (Ar-H), 2981,2933 (Alifatik C-H), 2231 (C≡N), 1590(C=C), 1398, 1361 (B-O), 1244 (C-O-C), 1144, 1086, 857, 837, 753, 658.

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ : ppm): 7.93 (d, 2H, Ar-H, (J :8.30 Hz)), 7,74 (d, 1H, Ar-H, (J :8.75 Hz)), 7.30 (d, 1H, Ar-H, (J :2.50 Hz)), 7.26 (dd, 1H, Ar-H, (J :8.68-2.51 Hz)), 7.08 (d, 2H, Ar-H, (J :8.38 Hz)), 1.38 (s, 12H, $-\text{CH}_3$).
- $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): 25.57, 91.42, 108.38, 115.82, 116.35, 117.24, 122.25, 123.23, 123.84, 137.47, 140.29, 154.00, 160.02.
- $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 30.76
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 346.2 bulunan 500.3 $[\text{M}+\text{DHB}]^+$.

3.3.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-{4-[4-(4, 4, 5, 5-tetrametil-1, 3, 2-dioksaborolan-2-il)fenoksi]} ftalosiyanimato çinko (II) (13) Bileşiğinin Sentezi



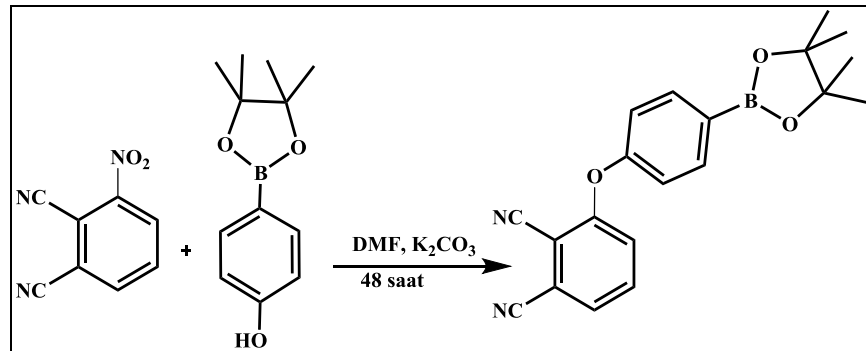
Şekil 3.13: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis {4- [4-(4, 4, 5, 5-tetrametil-1, 3, 2-dioksaborolan-2-il) fenoksi]} ftalosiyanimato çinko (II) (13) Bileşiğinin Sentezi.

0.1 g (0.28 mmol) 4-(4-(4,4,5,5-Tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi) ftalonitril (**12**) bileşiği bir Schelenk tüpü içerisine koyuldu. Üzerine 0.084 g (0.46 mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ilave edildi. Kuru DMF varlığında yüksek sıcaklık altında (360°C) 10 dk. karıştırıldı. Soğutulan reaksiyon karışımı soğuk asitli suya çöktürüldü (pH:1 HCl ile) ve bol su ile yıkandı. Vakum etüvünde 1 gece kurutuldu. Elde edilen ham

ürün silika jel doldurulmuş kolon kromatografisi ile DCM: EtOH (10:1) solvent sisteminde saflaştırıldı.

- Kapalı Formül: $C_{80}H_{76}N_8O_{12}B_4Zn$
- MA: 1450,14 g/mol
- Verim: %67
- Erime Noktası: $>300^{\circ}C$
- FT-IR ν_{max} (cm^{-1}): 3092, 3067 (Ar-H), 2955, 2919, 2855 (Alifatik C-H), 1588 (C=C), 1395, 1370 (B-O), 1228 (C-O-C), 1085, 1044, 945, 740, 692.
- ^1H -NMR (DMSO- d_6), (δ :ppm) : 8.10 (d, 4H, Ar-H (J : 8.74 Hz)), 7.82 (d, 4H, Ar-H (J :2.51 Hz)), 7.76 (d, 8H, Ar-H (J :8.42 Hz)), 7.43 (dd, 4H, Ar-H (J :8.74-2.53 Hz)), 7.16 (d, 8H, Ar-H (J :8.44 Hz)), 1.28 (s, 48H, $-CH_3$).
- ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): 19.30, 110.60, 111.42, 120.22, 120.35, 120.76, 123.06, 124.91, 125.82, 126.94, 130.98, 168.92, 169.10.
- ^{11}B -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 22.50.
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 1450.14 bulunan 1450.16 $[M]^+$.

3.3.3. 3-[4-(4,4,5,5-Tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (14) Bileşiğinin Sentezi



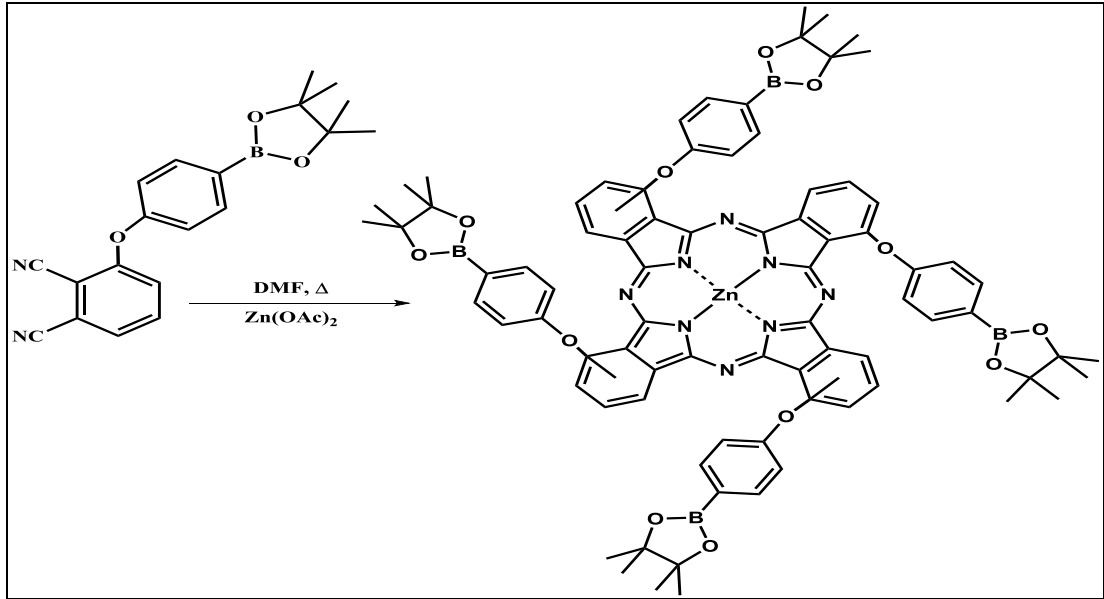
Şekil 3.14: 3-[4-(4,4,5,5-Tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (14) Bileşiğinin Sentezi.

50 mL'lik bir balona argon atmosferinde 0.305 g (1.38 mmol) 4-hidroksifenil boronik asit pinakol ester, 15 mL kuru DMF ve 0.20 g (1.15 mmol) 3-nitroftalonitril (**4**) koyuldu. Karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldıktan sonra 1.596g (11.54 mmol) kuru K_2CO_3 2 saat içerisinde küçük kısımlar halinde ilave edildi. Reaksiyon

karışımı argon atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC (ince tabaka kromatografisi) kullanılarak (DCM) çözücüsü ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve 100 g buzlu asitli suya (pH:1) dökülerek reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan katı süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu Beyaz renkli katı madde elde edildi ve soğuk C₂H₅OH ile yıkanarak saflaştırıldı.

- Kapalı formül: C₂₀H₁₉BN₂O₃
- MA: 346.2 g/mol
- Verim: %80
- Erime Noktası: 194°C
- FT-IR ν_{max} (cm⁻¹): 3081, 3055 (Ar-H), 2990, 2970, 2962, (Alifatik C-H), 2231 (C≡N), 1571 (C=C), 1395, 1358 (B-O), 1272 (C-O-C), 1147, 1089, 986, 854, 795, 650.
- ¹H-NMR (CDCl₃), (δ: ppm): 7.92 (d, 2H, Ar-H, (J:8.47 Hz)), 7.58 (m, 1H, Ar-H), 7.49 (d, 1H, Ar-H, (J:7.78 Hz)), 7.11 (d, 3H, Ar-H, (J:8.52 Hz)), 1.38 (s, 12H, -CH₃).
- ¹³C-NMR (CDCl₃): 24.89, 84.15, 106.49, 112.61, 115.09, 117.39, 119.52, 119.65, 120.93, 127.23, 134.37, 136.19, 137.28, 156.44, 160.59.
- ¹¹B-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 30.75
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 346.2 bulunan 500,45 [M+DHB]⁺.

3.3.4. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis{4-[4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-yl) fenoksi]} ftalosiyanimato çinko (II) (15) Bileşiğinin Sentezi



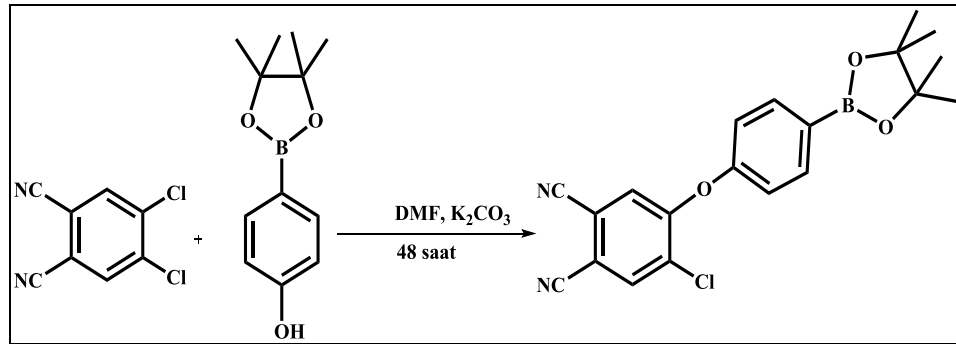
Şekil 3.15: 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis{4-[4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-yl) fenoksi]} ftalosiyanimato çinko (II) (15) Bileşiğinin Sentezi.

0.1 g (0.28 mmol) 3-(4-(4,4,5,5-Tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-yl) fenoksi) ftalonitril (**14**) bileşiği bir Schelenk tüpü içerisine koyuldu. Üzerine 0.084 g (0.46 mmol) Zn(OAc)₂ ilave edildi. Kuru DMF varlığında yüksek sıcaklık altında (360°C) 10 dk. karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı soğuk asitli suya çöktürüldü (pH:1 HCl ile) ve bol su ile yıkandı. Vakum etüvünde 1 gece kurutuldu. Elde edilen ham ürün silika jel ile doldurulmuş kolon kromatografisi ile DCM: Et(OAc) (10:1) solvent sisteminde saflaştırıldı.

- Kapalı Formül: C₈₀H₇₆N₈O₁₂B₄Zn
- MA: 1450.14 g/mol
- Verim: %58
- Erime Noktası: >300°C
- FT-IR ν_{max} (cm⁻¹) :3070, 3037 (Ar-H), 2959, 2920, 2851 (Alifatik C-H), 1589 (C=C), 1395, 1360 (B-O), 1227 (C-O-C), 1087, 1042, 945, 746, 692.
- ¹H-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 7.68 (d, 8H, Ar-H (J:8.58)), 7.62 (d, 4H, Ar-H, (J: 8.22)), 7.32 (m, 4H, Ar-H), 6.99 (d, 4H, Ar-H, (J:8.05)), 6.86 (d, 8H, Ar-H, (J:8.74)), 1.30 (s, 48H, -CH₃)

- ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): 19.01, 60.54, 118.15, 119.78, 124.16, 125.13, 130.79, 134.38, 135.57, 137.11, 153.80, 155.75, 167.53, 169.06.
- ^{11}B -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 22.49
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 1450.14 bulunan 1450.226 $[\text{M}]^+$.

3.3.5. 4-Kloro-5-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (16) Bileşiğinin Sentezi



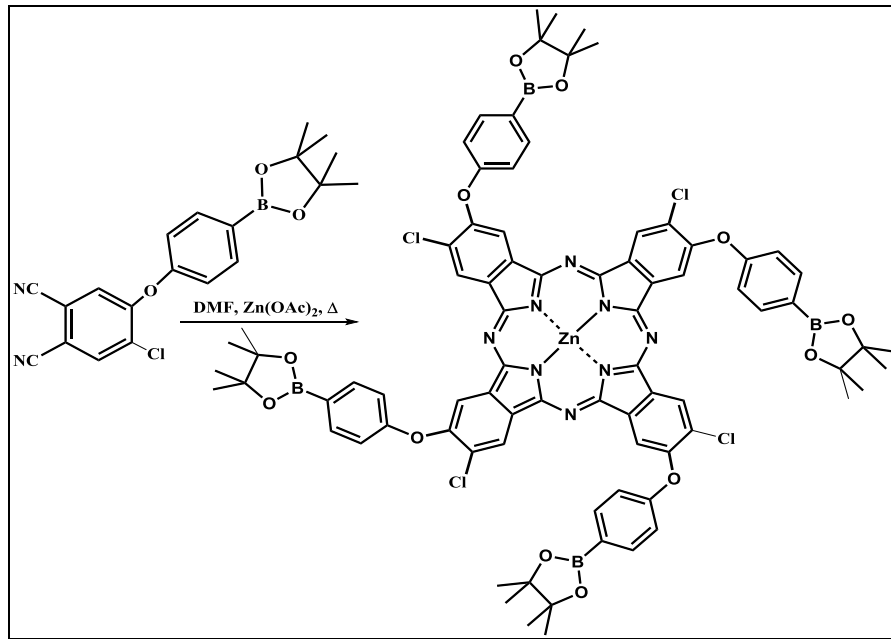
Şekil 3.16: 4-Kloro-5-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (16) Bileşiğinin Sentezi.

50 mL'lik bir reaksiyon balonuna argon atmosferinde 0.1 g (0.50 mmol) 4,5-dikloroftalonitril (**11**), 0.27 g (1.26 mmol) 4-hidroksifenil boronik asit pinakol ester ve 15 mL kuru DMF koyuldu. Karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldıktan sonra 0.7 g (5.07 mmol) kuru K_2CO_3 2 saat içerisinde küçük kısımlar halinde ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 48 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC (ince tabaka kromatografisi) kullanılarak (DCM:Hekzan) (3:1) solvent sistemi ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve 100 g buzlu asitli suya (pH:1) dökülerek reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan katı süzülde, vakum etüvünde kurutuldu ve beyaz renkli katı madde elde edildi. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde (DCM:Hekzan) (3:1) solvent sisteminde saflaştırıldı.

- Kapalı Formül: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BClN}_2\text{O}_3$
- MA: 380.63 g/mol
- Verim: %61
- Erime Noktası: 182°C

- FT-IR ν_{max} (cm⁻¹): 3103, 3044 (Ar-H), 2974, 2923, 2853 (Alifatik C-H), 2235 (C≡N), 1585 (C=C), 1398, 1358 (B-O), 1273 (C-O-C), 1143, 1088, 1012, 962, 847, 716, 650.
- ¹H-NMR (CDCl₃), (δ:ppm): 7,96 (d, 2H, Ar-H, (J:8.54 Hz)), 7,90 (s, 1H, Ar-H), 7,10 (d, 2H, Ar-H, (J:2.88 Hz)), 7,09 (s, 1H, Ar-H), 1,39 (s, 12H, -CH₃).
- ¹³C-NMR (CDCl₃): 24.90, 84.24, 110.01, 114.28, 114.33, 115.56, 119.50, 121.05, 129.89, 135.60, 137.56, 155.91, 157.72.
- ¹¹B-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 30.79
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 380.63 bulunan 381.86 [M+H]⁺.

3.3.6. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalosiyaninato çinko (II) (17) Bileşiğinin Sentezi



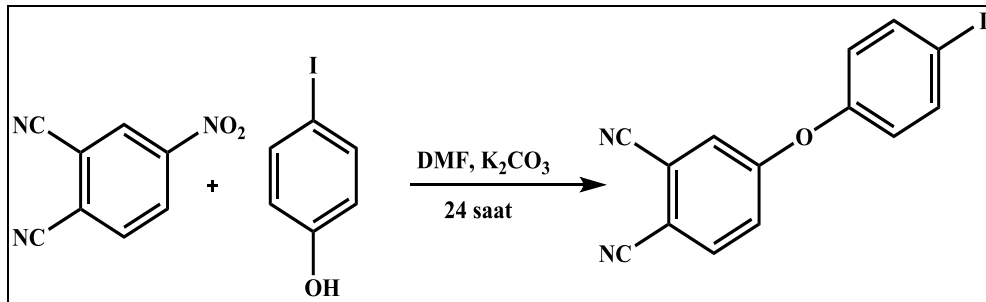
Şekil 3.17: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalosiyaninato çinko (II) (17) Bileşiğinin Sentezi.

0.1 g (0.28 mmol) 4-kloro-5-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi) ftalonitril (**16**) bileşiği bir Schelenk tüpü içerisine koyuldu. Üzerine 0.084 g (0.46 mmol) Zn(OAc)₂ ilave edildi. DMF varlığında, yüksek sıcaklık altında (360°C) 10 dk. karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı soğuk asitli suya çöktürüldü (pH:1 HCl ile) ve bol su ile yıkandı. Vakum etüvünde 1 gece kurutuldu.

Elde edilen ham ürün silika jel doldurulmuş kolon kromatografisi ile DCM çözücüsü ile saflaştırıldı.

- Kapalı Formül: $C_{80}H_{72}B_4Cl_4N_8O_{12}Zn$
- MA: 1587,92 g/mol
- Verim: %65
- Erime Noktası: >300°C
- FT-IR ν_{max} (cm^{-1}): 3066, 3040 (Ar-H), 2977, 2929, 2851 (Alifatik C-H), 1585 (C=C), 1387, 1357 (B-O), 1245 (C-O-C), 1141, 1087, 1013, 961, 847, 741, 655.
- ^1H -NMR ($CDCl_3$), (δ :ppm) : 7.96 (d, 8H, Ar-H, (J:8.54 Hz)), 7.90 (s, 4H, Ar-H), 7.10 (d, 8H, Ar-H, (J:3.38 Hz)), 7.09 (s, 4H, Ar-H), 1.39 (s, 48H, Alifatik -CH₃).
- ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 24.90, 84.24, 110.01, 114.27, 114.32, 115.56, 119.50, 121.04, 129.89, 135.60, 137.56, 151.24, 155.91, 157.72.
- ^{11}B -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 30.74
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 1587.92 bulunan 1587.61 $[M]^+$.

3.3.7. 4-(4-İyodofenoksi)ftalonitril (18) Bileşiğinin Sentezi



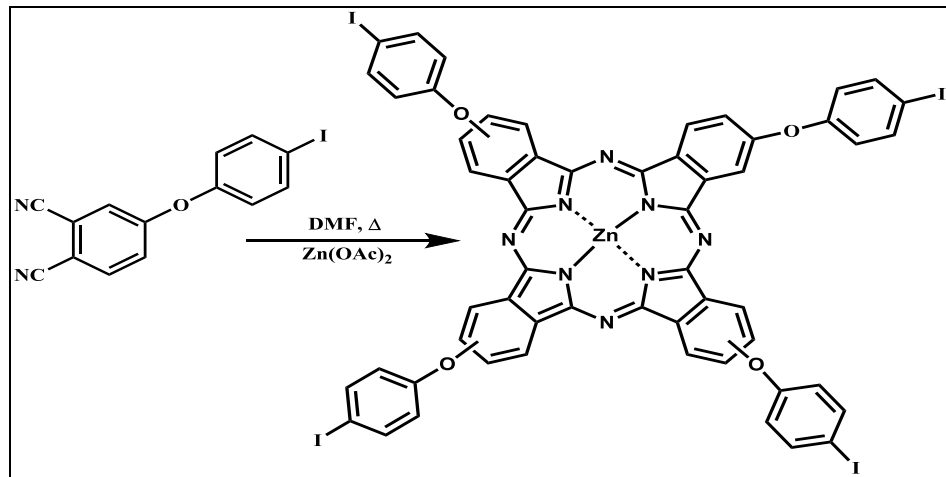
Şekil 3.18: 4-(4-İyodofenoksi)ftalonitril (18) Bileşiğinin Sentezi.

0.2 g (1.15 mmol) 4-nitroftalonitril (7) bir balona koyulur. Üzerine 0.3 g (1.38 mmol) 4-iyodofenol ilave edilir. 20 mL kuru DMF ile karıştırılarak başlangıç maddelerinin çözülmesi sağlanır. Yarım saat içinde 1.59 g (11.54 mmol) K₂CO₃ reaksiyon karışımına kısım kısım ilave edilir ve argon atmosferinde 24 saat karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon buza ilave edilerek çöktürülür. Oluşan katılar

filtreden süzülür. Desikatörde vakum altında 1 gece kurutulur. Elde edilen ham ürün silika jel doldurulmuş kolon kromatografisi ile DCM çözücüsü ile saflaştırıldı.

- Kapalı Formül: $C_{14}H_7IN_2O$
- MA: 346,12 g/mol
- Verim: %90
- Erime Noktası: 94°C
- FT-IR ν_{max} (cm^{-1}): 3088, 3059 (Ar-H), 2227 (C≡N), 1562(C=C), 1244(C-O-C), 1207, 1154, 1089, 1009, 950, 879, 835, 718, 696.
- ^1H -NMR ($CDCl_3$), (δ :ppm) : 7.80 (d, 2H, Ar-H, (J :8.77 Hz)), 7.76 (d, 1H, Ar-H, (J :8.72 Hz)), 7.31 (d, 1H, Ar-H, (J :2.55 Hz)), 7.26 (dd, 1H, Ar-H, (J :8.73-2.58 Hz)), 6.87 (d, 2H, Ar-H, (J :8.77 Hz)).
- ^{13}C -NMR ($DMSO-d_6$): 90.71, 109.09, 115.82, 166.35, 117.24, 122.93, 123.23, 123.46, 136.81, 139.77, 154.41, 161.01
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 346,12 bulunan 346,57 $[M]^+$.

3.3.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (19) Bileşiğinin Sentezi



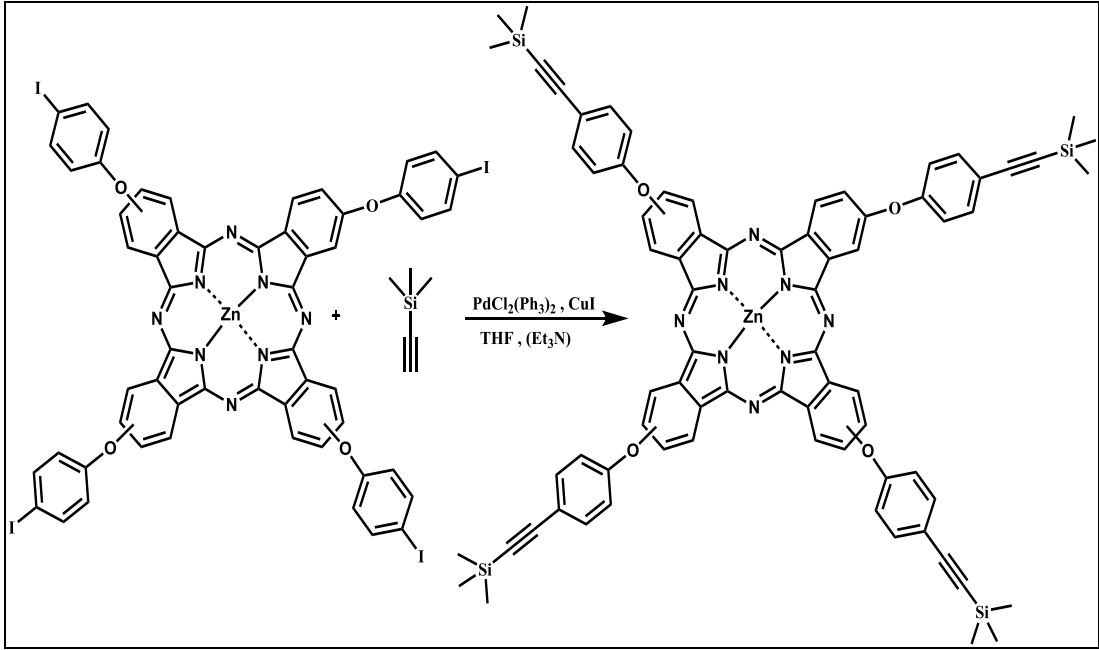
Şekil 3.19: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (19) Bileşiğinin Sentezi.

0.2 g (0.57 mmol) 4-(4-İyodofenoksi)ftalonitril (**18**) bir reaksiyon tüpüne koyuldu. Üzerine 0.1 g (0,54 mmol) Zn(OAc)₂ ilave edildi. Kuru DMF varlığında yüksek sıcaklıkta (360°C) 10 dk karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı suya ilave edilerek çöktürüldü. Su ile ön yıkama yapılarak kirlilikler

uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün silika jel doldurulmuş kolon kromatografisi ile CHCl_3 çözücüsü kullanılarak saflaştırıldı.

- Kapalı Formül: $\text{C}_{56}\text{H}_{28}\text{I}_4\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}$
- MA: 1449,88 g/mol
- Verim: % 69
- Erime Noktası: $>300^\circ\text{C}$
- FT-IR ν_{max} (cm^{-1}): 3085, 3055 (Ar-H), 1578 (C=C), 1230 (C-O-C), 1166, 1092, 1005, 947, 816, 743, 667.
- ^1H -NMR (CDCl_3), (δ :ppm) : 8.36 (d, 8H, Ar-H, (J :8.08 Hz)), 7.93 (d, 4H, Ar-H, (J :8.05 Hz)), 7.38 (d, 4H, Ar-H, (J :2.44 Hz)), 7.32 (d, 4H, Ar-H, (J : 8.07-2.56 Hz)), 7.25 (d, 8H, Ar-H, (J :8.08 Hz)).
- ^{13}C -NMR (DMSO-d_6): 79.07, 79.34, 79.57, 79.60, 123.70, 123.90, 124.10, 136.03, 136.23, 136.43, 139.63, 149.36, 149.58, 149.80.
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 1449,88 bulunan 1449,336 $[\text{M}]^+$.

3.3.9. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis{4-[(trimetilsilil)etil] fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (20) Bileşiğinin Sentezi



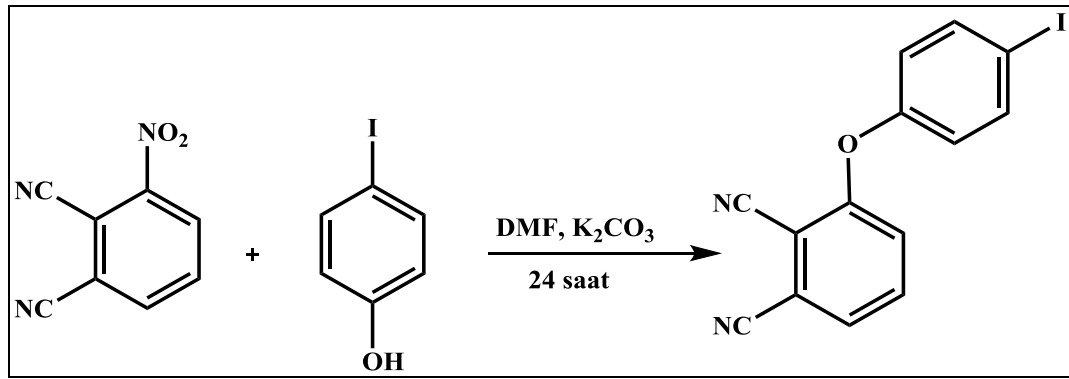
Şekil 3.20: 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis{4-[(trimetilsilil)etil] fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (20) Bileşiğinin Sentezi.

Musluklu şilifli bir reaksiyon tüpünün içerisine 0.2 g (0.13 mmol) 2,9,16,23-tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (**19**) bileşiği koyuldu. Üzerine 7 mL THF ve 2.5 mL trietilamin (Et₃N) ilave edildi. Lastik tıpa ve enjektör iğnesi yardımı ile 30 dk karışım içerisinden argon gazı geçirildi. Bu süre sonunda 0.93 mL (0.66 g, 6.72 mmol) trimetilsilil asetilen (TMSA) eklendi ve 10 dk karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 7.4 mg (0.01 mmol) PdCl₂(PPh₃)₂ ve 4.2 mg (0.022 mmol) CuI eklendi. 2,5 saat daha argon atmosferinde karıştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı NH₄Cl çözeltisi ile 4 defa ekstrakte edildi ve organik fazlar birleştirildi. Susuz MgSO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü evaporatörde kuruluğa kadar çekildi. Elde edilen ürün silika jel ile doldurulmuş kolon kromatografisinde önce DCM:Etanol (100:1) çözücü sisteminde daha sonra CHCl₃ çözücü sistemi ile saflaştırıldı.

- Kapalı Formül: C₇₆H₆₄Si₄N₈O₄Zn
- MA: 1331.10 g/mol
- Verim: %86
- Erime Noktası: >300°C

- FT-IR ν_{max} (cm⁻¹): 3050, 3007 (Ar-H), 2962, 2918, 2896 (Alifatik C-H), 2066 (C≡C) 1591 (C=C), 1247 (C-O-C), 1119, 1095, 827, 765, 693.
- ¹H-NMR (DMSO-d₆), (δ:ppm) : 7.89 (d, 4H, Ar-H, (J:7.15 Hz)), 7.43 (d, 4H, Ar-H, (J:2.74 Hz)), 7.39 (d, 8H, Ar-H, (J:6.77 Hz)), 6.88 (d, 8H, Ar-H, (J:6.77 Hz)), 6.81 (dd, 4H, Ar-H, (J:7.18-2.74 Hz)), 0.25 (s, 36H, -CH₃),.
- ¹³C-NMR (DMSO-d₆): 97.36, 104.32, 108.25, 116.16, 118.30, 118.33, 120.21, 125.01, 127.25, 133.19, 148.86, 148.90, 155.46, 156.88.
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 1331.10 bulunan 1331.345[M]⁺.

3.3.10. 3-(4-İyodofenoksi)ftalonitril (21) Bileşiğinin Sentezi



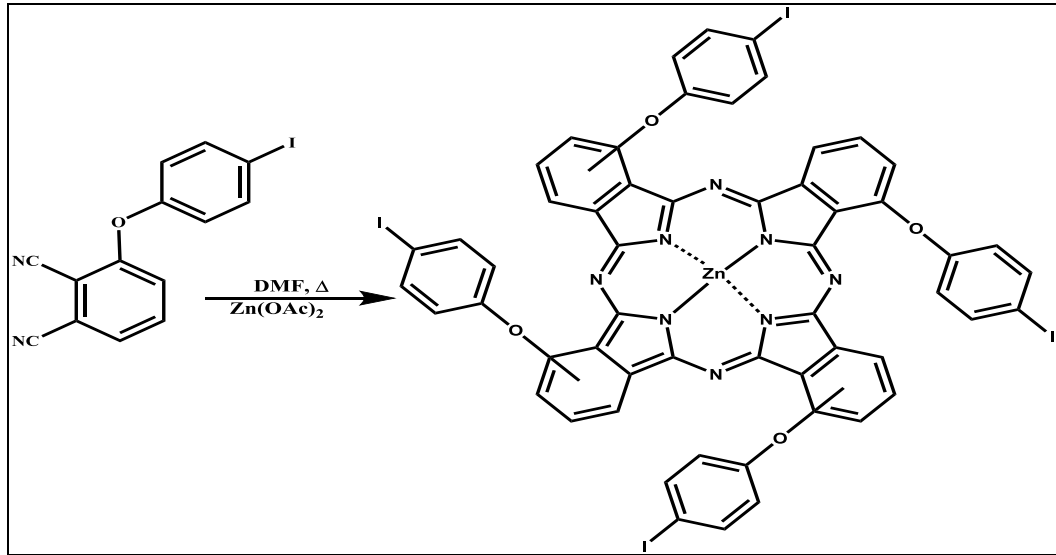
Şekil 3.21: 3-(4-iyodofenoksi)ftalonitril (21) Bileşiğinin Sentezi.

0.3 g (1.73 mmol) 3-Nitroftalonitril (**4**) bir balona koyulur. Üzerine 0.45 g (2.07 mmol) 4-iyodofenol ilave edilir. 20 mL kuru DMF ile karıştırılarak başlangıç maddelerinin çözülmesi sağlanır. Yarım saat içinde 2.39 g (17,32 mmol) K₂CO₃ kısım kısım ilave edilir. Argon atmosferinde 24 saat karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon buza çöktürülür. Filtreden süzülür. Desikatörde vakum altında 1 gece kurutulur. Elde edilen ham ürün silika jel doldurulmuş kolon kromatografisinde DCM:EtOH (100:1) çözücü sisteminde saflaştırılır.

- Kapalı Formül: C₁₄H₇IN₂O
- MA: 346,12 g/mol
- Verim: %92
- Erime Noktası: 190°C

- FT-IR ν_{max} (cm⁻¹): 3087, 3033 (Ar-H), 2233 (CN), 1568 (C=C), 1279 (C-O-C), 1205, 1166, 1008, 834, 801, 782, 671.
- ¹H-NMR (CDCl₃), (δ :ppm) : 7.78 (d, 2H, Ar-H, (J:8.70 Hz)), 7.61 (t, 1H, Ar-H, (J:8.17 Hz)), 7.51 (d, 1H, Ar-H, (J: 7.67 Hz)), 7.12 (d, 1H, Ar-H, (J:8.62 Hz)), 6.89 (d, 2H, Ar-H, (J: 8.70 Hz))
- ¹³C-NMR (DMSO-d₆): 90.77, 106.06, 113.77, 116.08, 116.44, 122.83, 123.00, 129.11, 136.58, 139.74, 154.73, 159.74
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 346.12 bulunan 346,441 [M]⁺.

3.3.11. 1(4), 8(11), 15(18), 22(24)-Tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (22) Bileşiğinin Sentezi



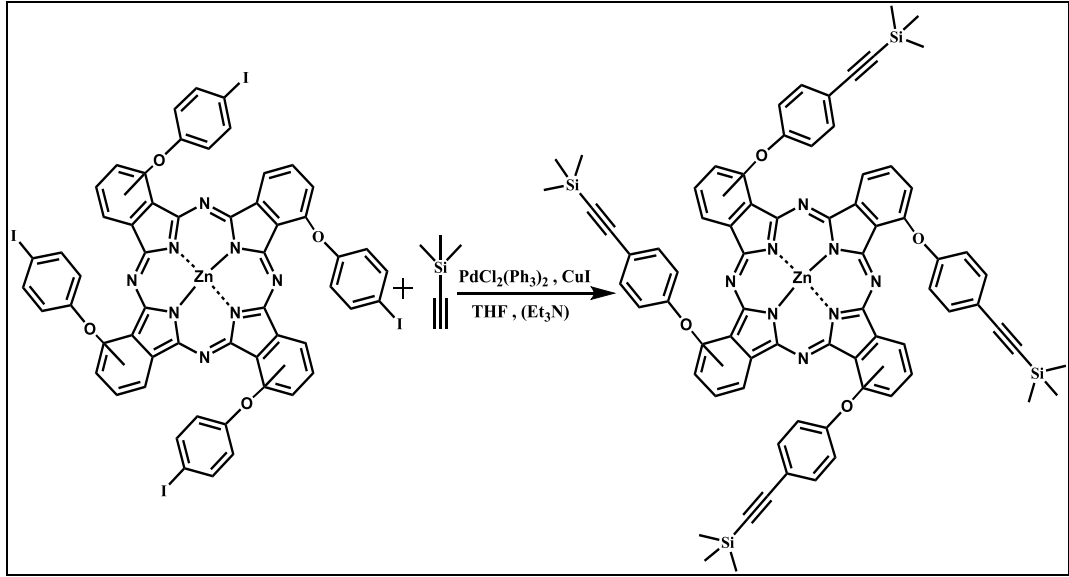
Şekil 3.22: 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (22) Bileşiğinin Sentezi.

0.2 g (0.57 mmol) 3-(4-İyodofenoksi)ftalonitril (**21**) bir reaksiyon tüpene koyulur. Üzerine 0,1 g (0,54 mmol) Zn(OAc) ilave edilmiştir. 3 damla kuru DMF varlığında yüksek sıcaklıkta (360°C) 10 dk karıştırılır. Reaksiyon karışımı suya çöktürülür. Su ile ön yıkama yapılarak kirlilikler uzaklaştırılır. Elde edilen ham ürün silika jel doldurulmuş kolon kromatografisi yöntemi ile THF: Hekzan (3:1) çözücü sisteminde saflaştırılır.

- Kapalı Formül: C₅₆H₂₈I₄N₈O₄Zn

- MA: 1449,88 g/mol
- Verim: %74
- Erime Noktası: >300°C
- FT-IR ν_{max} (cm⁻¹): 3095, 3088, 3026 (Ar-H), 1568 (C=C), 1280 (C-O-C), 1204, 1166, 1008, 986, 835, 802, 734, 671.
- ¹H-NMR (DMSO-d₆), (δ :ppm) : 8.06 (d, 4H, Ar-H, (*J*: 6.95 Hz)), 7.56 (d, 8H, Ar-H, (*J*:8.06)), 7.27 (dd, 4H, Ar-H, (*J*:7.69-6.96 Hz)), 6.85 (d, 4H, Ar-H, (*J*: 7.68)), 6.80 (d, 8H, Ar-H, (*J*:8.06)).
- ¹³C-NMR (DMSO-d₆): 89.67, 113.39, 114.46, 120.21, 122.37, 123.22, 126.39, 139.06, 149.75, 153.01, 153.15, 156.65.
- MS (MALDI-TOF-MS) *m/z* (%): Hesaplanan 1449,88 bulunan 1449,96 [M]⁺.

3.3.12. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25) -Tetrakis{4-[(trimetilsilil)etininl] fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (23) Bileşiğinin Sentezi



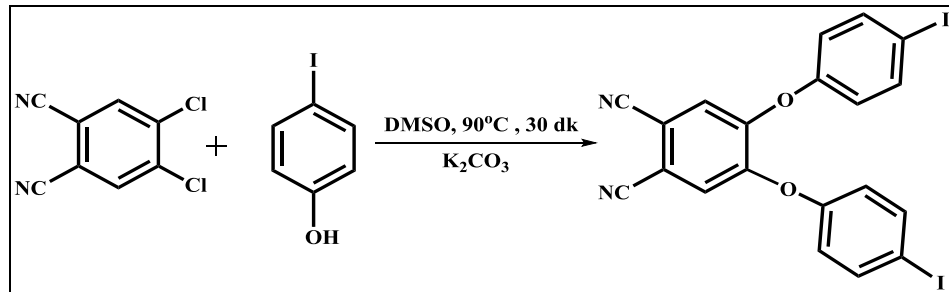
Şekil 3.23: 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis{4-[(trimetilsilil)etininl] fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (23) Bileşiğinin Sentezi.

Musluklu şilifli bir reaksiyon tüpünün içerisine 0.2 g (0.13 mmol) 1,8,15,22-tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (**22**) koyulur. Üzerine 7 mL THF ve 2.5 mL trietilamin (Et₃N) ilave edilir. Lastik tıpa ve enjektör iğnesi yardımı ile 30 dk karışım içerisinden argon gazı geçirilir. 30 dk sonunda 0.93 mL (0.66 g, 6.72

mmol) TMSA eklenir. 10 dk karıştırılır. Karışıma 7.4 mg (0.01 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ve 4.2 mg (0.022 mmol) CuI eklenir. 2,5 saat argon atmosferinde karıştırılır. Elde edilen reaksiyon karışımı NH_4Cl çözeltisi ile 4 defa ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilir. Susuz MgSO_4 ile kurutulur ve süzülür. Evaporatörde kuruluğa kadar çekilir. Elde edilen ham ürün silikajel kolon kromatografisinde DCM: Aseton (6:1) çözücü sisteminde kolon kromatografisi ile saflaştırılır.

- Kapalı Formül: $\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{Si}_4\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}$
- MA: 1331.10 g/mol
- Verim: %72
- Erime Noktası: $>300^\circ\text{C}$
- FT-IR ν_{max} (cm^{-1}): 3051, 3026(Ar-H), 2957, 2925, 2896, 2848 (Alifatik C-H), 2153 ($\text{C}\equiv\text{C}$) 1581 ($\text{C}=\text{C}$), 1245, 1167, 1115, 1093, 830, 762, 738, 703, 695.
- $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6), (δ :ppm) : 7.62 (d, 4H, Ar-H, (J :7.05 Hz)), 7.39 (d, 8H, Ar-H, (J :6.93)), 7.32 (dd, 4H, Ar-H, (J :7.97-7.05Hz)), 6.95 (d, 4H, Ar-H, (J :7.97 Hz)), 6.88 (d, 8H, Ar-H, (J :6.92 Hz)), 0.25 (s, 36H, $-\text{CH}_3$)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): 97.36, 104.23, 111.57, 113.47, 116.16, 118.15, 121.58, 123.31, 126.38, 133.22, 147.69, 153.15, 153.61, 156.49.
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 1331.10 bulunan 1331.16 $[\text{M}]^+$.

3.3.13. 4,5-Bis(iyodofenoksi)ftalonitril (24) Bileşiğinin Sentezi



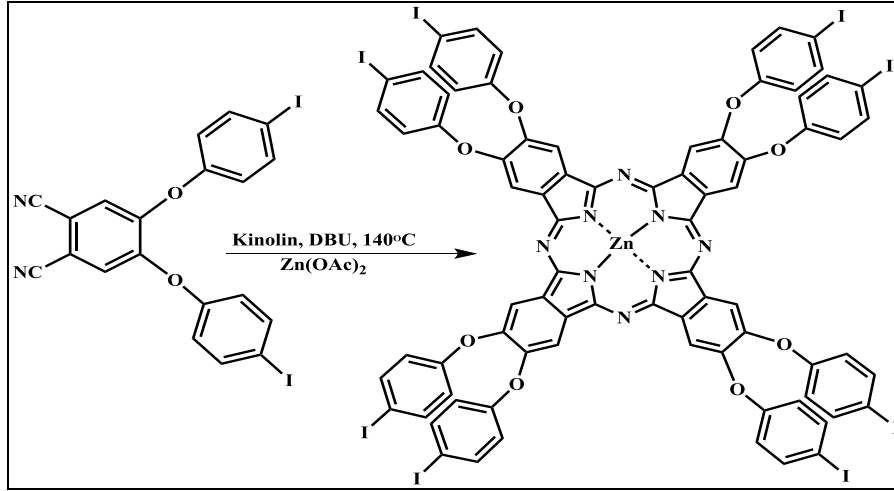
Şekil 3.24: 4,5-Bis(iyodofenoksi)ftalonitril (24) Bileşiğinin Sentezi.

24 numaralı ftalonitril bileşiği literatürde yer alan sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. [27] 1 g (5.07 mmol) 4,5-dikloroftalonitril (**11**) bir balona koyulur.

Üzerine 6.7g (30.45 mmol) 4-iyodofenol ilave edilir. Daha sonra bu karışıma 20 mL DMSO ilave edilir. İçerisinden 10 dakika argon geçirilir ve daha sonra 90°C ye ısıtılır. 1.40 g (10.15 mmol) K₂CO₃ 5 dakika içerisinde ilave edilir. 30 dakika karıştırılır. Bu süre sonunda karışım buzlu suya ilave edilerek çöktürülür. Silikajel doldurulmuş kolon ile DCM: Hekzan (2:1) çözücü sistemi yardımıyla saflaştırılır. Beyaz kristaller elde edilir.

- Kapalı Formül: C₂₀H₁₀O₂N₂I₂
- MA: 564.11 g/mol
- Verim: %92
- Erime Noktası: 181°C
- FT-IR ν_{max} (cm⁻¹): 3093, 3065, 3034 (Ar-H), 2223 (C≡N), 1562 (C=C), 1209 (C-O-C), 1170, 1005, 888, 835, 735, 670.
- ¹H-NMR (DMSO-d₆), (δ: ppm): 7.93 (s, 2H, Ar-H), 7.73 (d, 4H, Ar-H, (J: 8.91 Hz)), 6.94 (d, 4H, Ar-H, (J: 8.91 Hz))
- ¹³C-NMR (DMSO-d₆): 89.44, 111.85, 115.71, 121.40, 126.15, 130.38, 150.99, 155.43.
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 564.11 bulunan 564.86 [M]⁺.

3.3.14. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (25) Bileşiğinin Sentezi

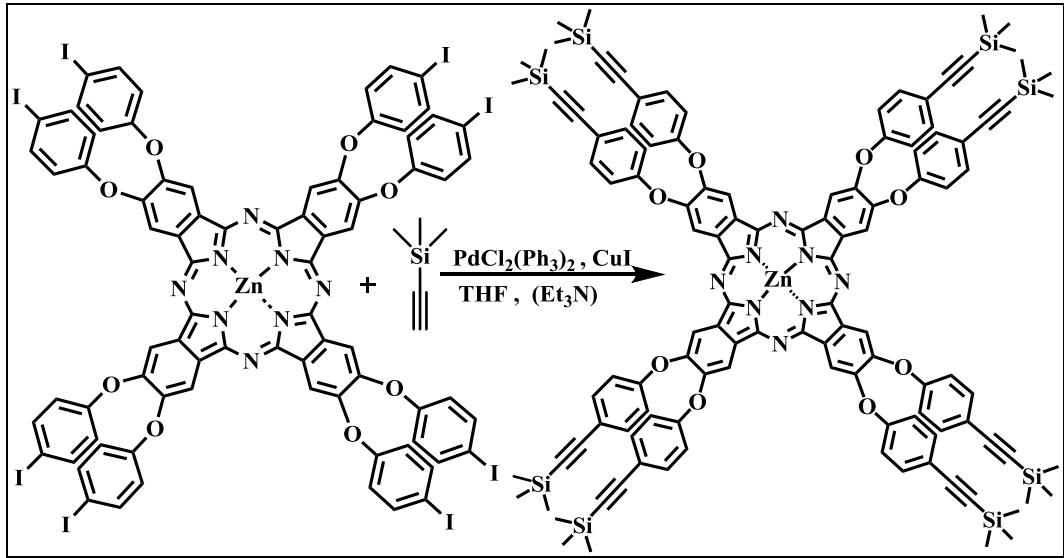


Şekil 3.25: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (25) Bileşiğinin Sentezi.

0.2 g (0,35 mmol) 4,5-Bis(iyodofenoksi)ftalonitril (**24**) bir deney tüpüne koyulur. Üzerine 0.1 g (0.54 mmol) Zn(OAc)₂ ve 1.5 mL kuru kinolin ilave edilir. Reaksiyon karışımı 3 saat reflux edilir. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı etanole ilave edilerek çöktürülür. Su ile ön yıkama yapılarak kirlilikler uzaklaştırılır. Elde edilen ham ürün silikajel dolu kolonda THF: Hekzan (2:1) çözücü sisteminde saflaştırılır.

- Kapalı Formül: C₈₀H₄₀I₈N₈O₈Zn
- MA: 2321.86 g/mol
- Verim: %81
- Erime Noktası: >300°C
- FT-IR ν_{max} (cm⁻¹): 3087, 3060, 3030 (Ar-H), 1576 (C=C), 1205 (C-O-C), 1094, 1004, 888, 816, 742, 648.
- ¹H-NMR (THF-d₈), (δ:ppm) : 8.93 (s, 8H, Ar-H), 7.73 (d, 16H, Ar-H, (J:8.70 Hz)), 7.07 (d, 16H, Ar-H, (J:8.70 Hz))
- ¹³C-NMR (THF-d₈): 85.79, 100.14, 103.39, 105.96, 107.18, 115.66, 119.64, 135.38, 138.74, 149.22, 158.06.
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 2321.86 bulunan 2321.652 [M]⁺.

3.3.15. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis {4[(trimetilsilil)etil]}fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (26) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.26: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis {4-[(trimetilsilil)etil]}fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (26) bileşiğinin sentezi.

Musluklu şilifli bir reaksiyon tüpünün içerisine 0.2 g (0.086 mmol) 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (25) koyulur. Üzerine 7 mL THF ve 2.5 mL trietilamin (Et_3N) ilave edilir. Lastik tıpa ve enjektör iğnesi yardımı ile 30 dakika karışım içerisinden argon gazı geçirilir. 30 dakika sonunda 1.66 mL (0.118 g, 1.20 mmol) TMSA eklenir. 10 dakika karıştırılır. Karışıma 7.4 mg (0.01 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ve 4.2 mg (0.022 mmol) CuI eklenir. 2,5 saat argon atmosferinde karıştırılır. Elde edilen reaksiyon karışımı NH_4Cl çözeltisi ile 4 defa ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilir. Susuz MgSO_4 ile kurutulur ve süzülür. Evaporatörde kuruluğa kadar çekilir. Elde edilen ham ürün silikajel doldulmuş kolonda DCM:Aseton (6:1) çözücü saflaştırılır.

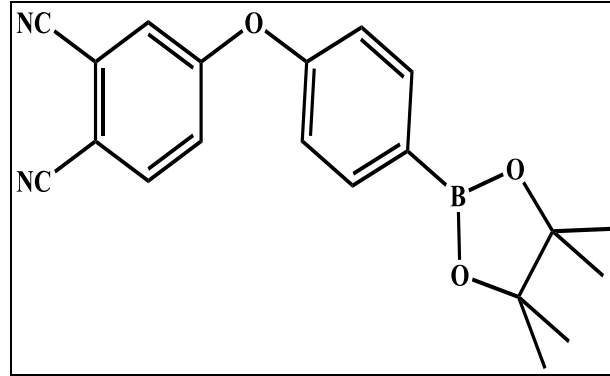
- Kapalı Formül: $\text{C}_{120}\text{H}_{112}\text{Si}_8\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}$
- MA: 2084.32 g/mol
- Verim: %86
- Erime Noktası: $>300^\circ\text{C}$
- FT-IR ν_{max} (cm^{-1}): 3059, 3037 (Ar-H), 2956, 2918, 2851 (Alifatik C-H), 2155 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1597($\text{C}=\text{C}$), 1207($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1170, 1087, 1026, 839, 748, 693.

- ^1H -NMR (CDCl_3), (δ : ppm): 9.03 (s, 8H, Ar-H), 7.55 (d, 16H, Ar-H, (J :8.63 Hz)), 7.11 (d, 16H, Ar-H, (J :8.63 Hz)), 0.26 (s, 72H, $-\text{CH}_3$).
- ^{13}C -NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 0.47, 98.66, 119.24, 126.70, 129.21, 129.30, 131.93, 132.01, 135.24.
- MS (MALDI-TOF-MS) m/z (%): Hesaplanan 2084.32 bulunan 2084.15 $[\text{M}]^+$.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

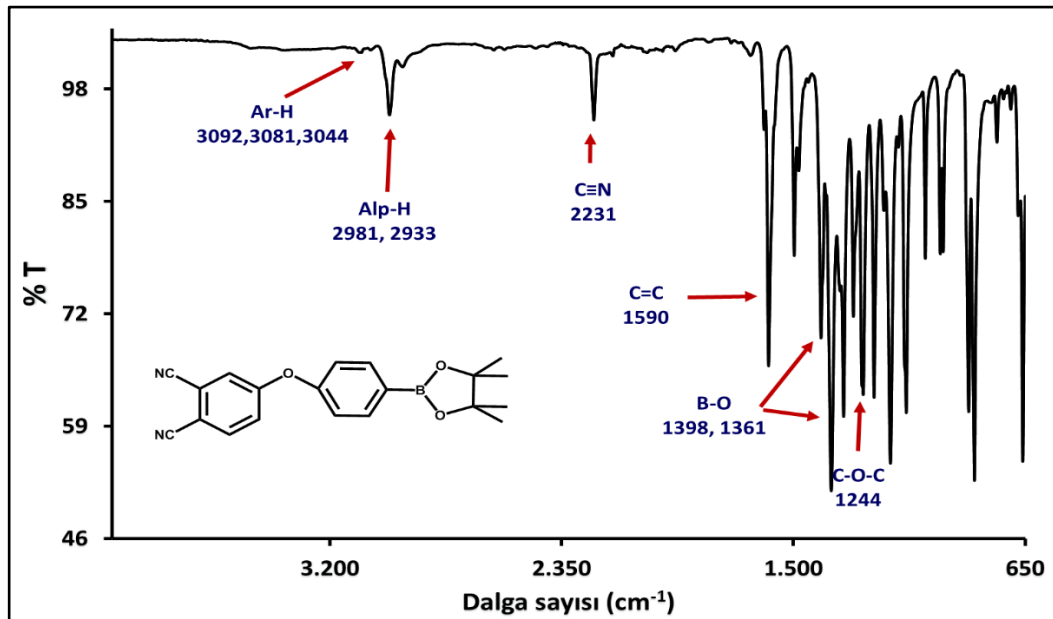
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

4.1.1. 4-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (12) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



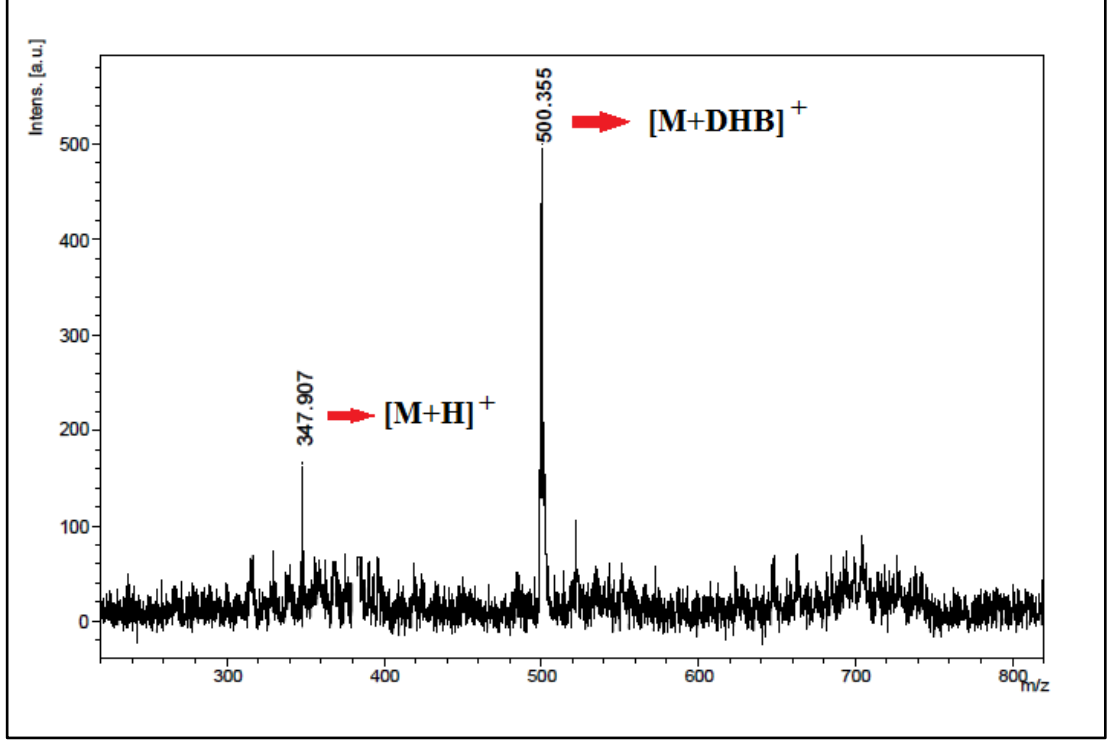
Şekil 4.1: 12 numaralı bileşiğin yapısı.

12 numaralı bileşiğe (Şekil 4.1) ait FT-IR, kütle, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ^{11}B -NMR spektrumlarından elde edilen veriler ve X-ray kristal çözünümü aşağıda verilmiştir.



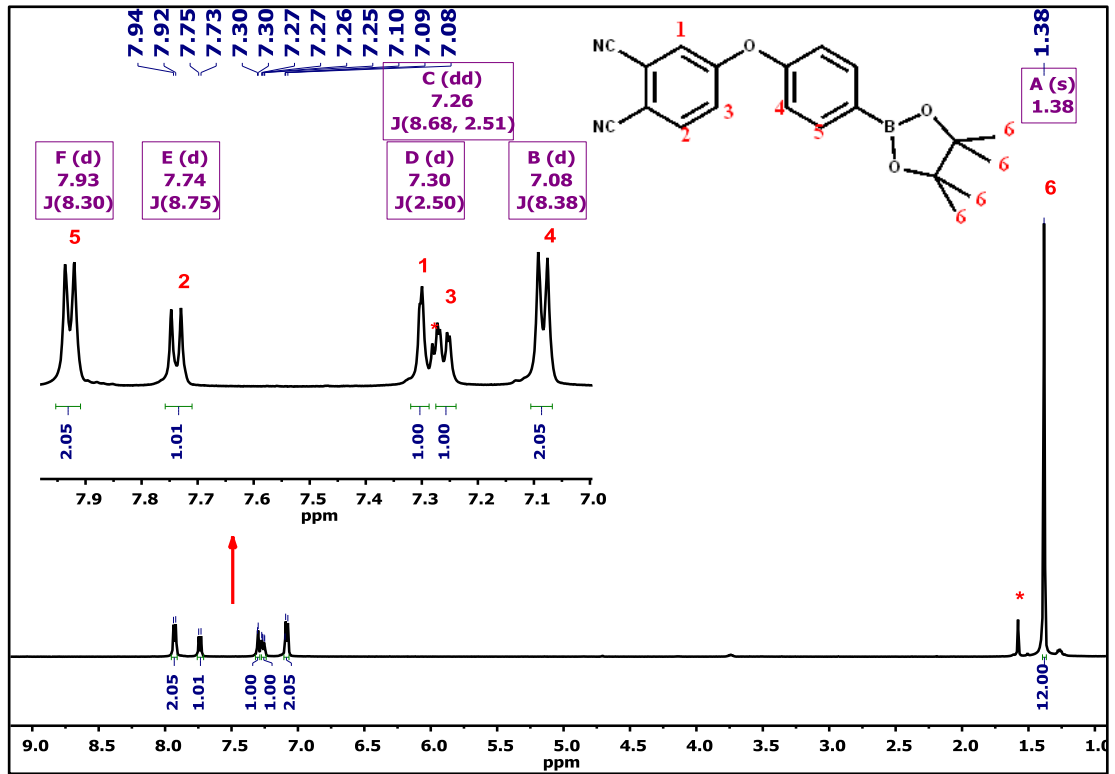
Şekil 4.2: 12 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm^{-1}), 3092, 3081, 3044 (aromatik-CH gerilmesi), 2981, 2933 (Alifatik- CH_3 gerilmesi), 2231 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1590 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi), 1398, 1361 (B-O) ve 1244 (C-O-C) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



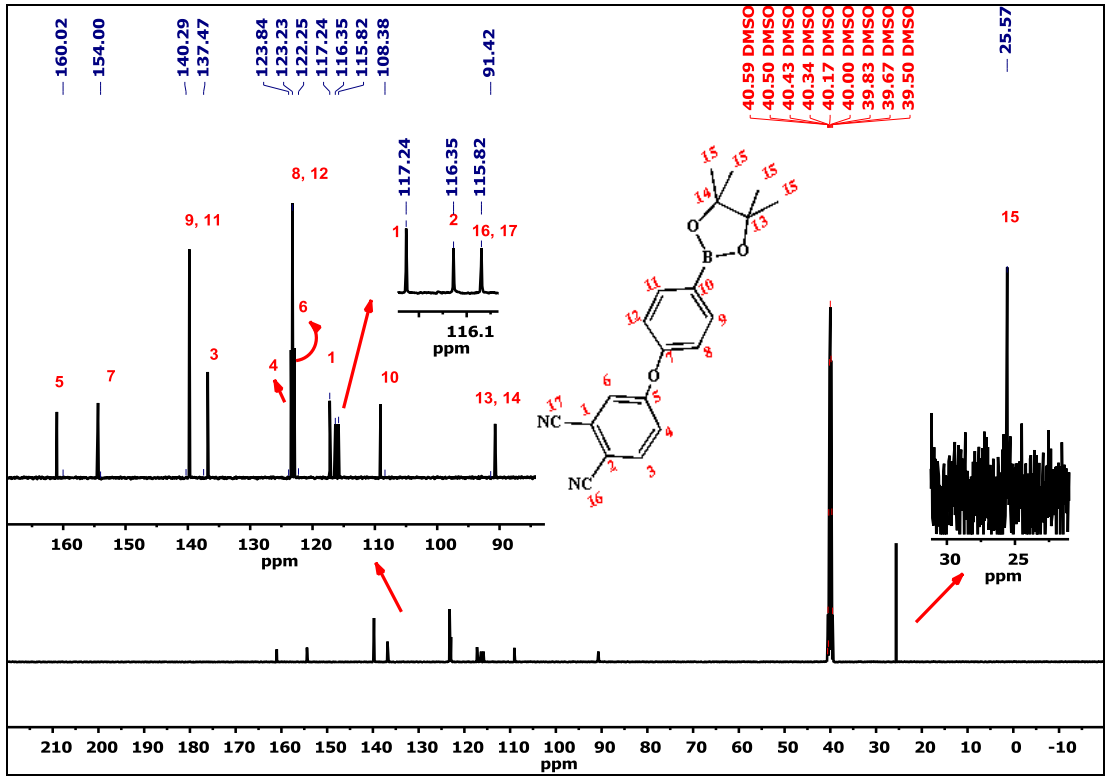
Şekil 4.3: 12 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matrix: DHB).

MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 347’ de gözlenen $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon piki ve 500’ de gözlenen $[\text{M}+\text{DHB}]^+$ piki hedeflenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



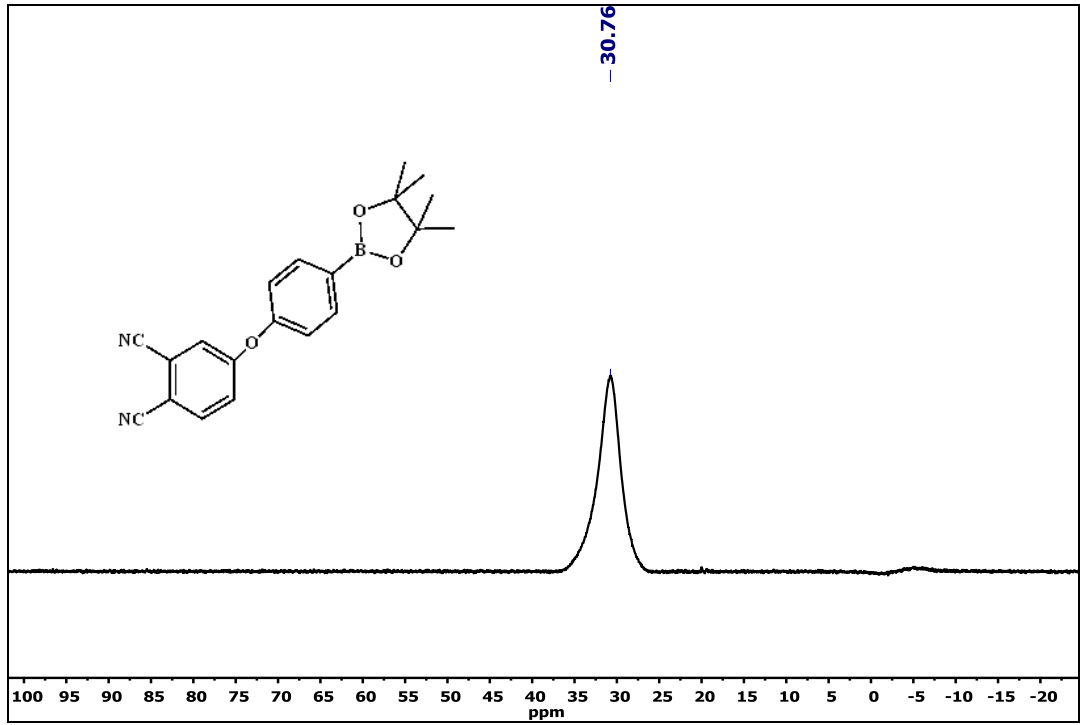
Şekil 4.4: 12 Numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR (500 MHz) δ (ppm), CDCl_3 : 7.30 ppm' de 1 numaralı aromatik protonlarına ait uzak mesafe etkileşimi ile 1H'lık bir dublete (J :2.50 Hz), 7.74 ppm' de 2 numaralı aromatik protonlarına ait yakın mesafe etkileşimi ile 3 numaralı protonlardan etkilenecek 1H'lık bir dublete (J : 8.75 Hz), 7.26 ppm' de 3 numaralı aromatik protonlarına ait 1 ve 2 numaralı protonlar ile yaptığı hem uzak hemde yakın mesafe etkileşimi ile 1H'lık bir dubletin dubletine (J : 8.68-2.51 Hz), 7.08 ppm' de 4 numaralı aromatik protonlarına ait 2H'lık bir dublete (J : 8.38 Hz) , 7.93 ppm' de 5 numaralı aromatik protonlarına ait 2H'lık bir dublete (J : 8.30 Hz) yarılmış ve 1.38 ppm'de 6 numaralı alifatik $-\text{CH}_3$ protonlarına ait 12H'lık bir singlet pik gözlenmektedir. ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bulgular **12** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumaktadır.



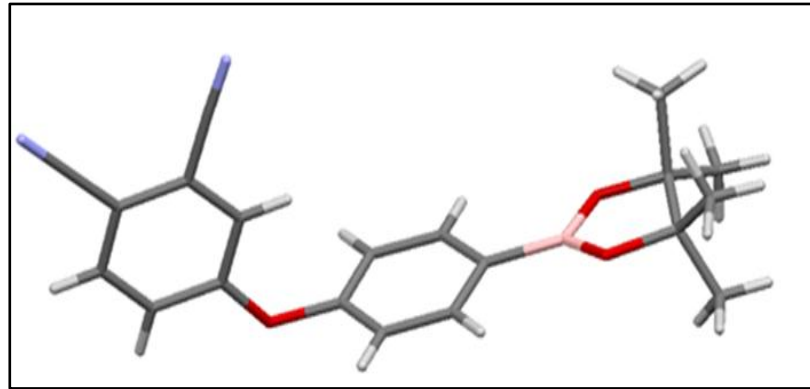
Şekil 4.5: 12 Numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) $\delta(\text{ppm})$, $\text{DMSO}-d_6$: 25.57 ppm'de 15 numaralı karbon, 91.42 ppm de 13 ve 14 numaralı karbonlar, 108.38 ppm'de 10 numaralı karbon, 115.82 ppm'de 16 ve 17 numaralı karbonlar, 116.35 ppm'de 2 numaralı karbon, 117.24 ppm'de 1 numaralı karbon, 122.25 ppm'de 6 numaralı karbon, 123.23 ppm'de 8 ve 12 numaralı karbonlar, 123.84 ppm'de 4 numaralı karbon, 137.47 ppm'de 3 numaralı karbon, 140.29 ppm'de 9 ve 11 numaralı karbonlar, 154.00 ppm'de 7 numaralı karbon ve 160.02 ppm'de 5 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler 12 numaralı bileşiğin yapısı ile uyushmaktadır.



Şekil 4.6: 12 numaralı bileşiğe ait ^{11}B -NMR spektrumu.

^{11}B -NMR δ (ppm), CDCl_3 ; 30.76 ppm 'deki singlet yapıdaki B atomunun varlığını göstermektedir.



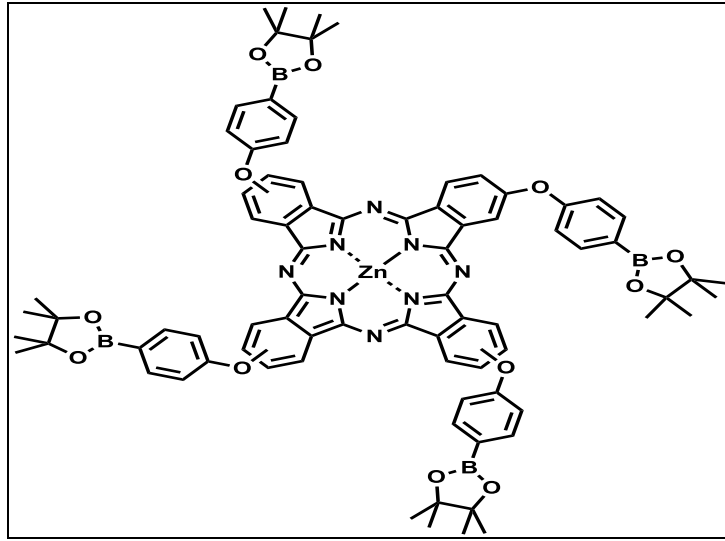
Şekil 4.7: 12 numaralı bileşiğe ait X-ray görüntüsü.

12 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal çözünümü Tablo 4.1' de verilmiştir. Kristal verilerine göre kristal sistemi monoklinik ve uzay grubu $P2_1/c$ olarak çözümlenmiştir.

Tablo 4.1: 12 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal veri çözünümlü.

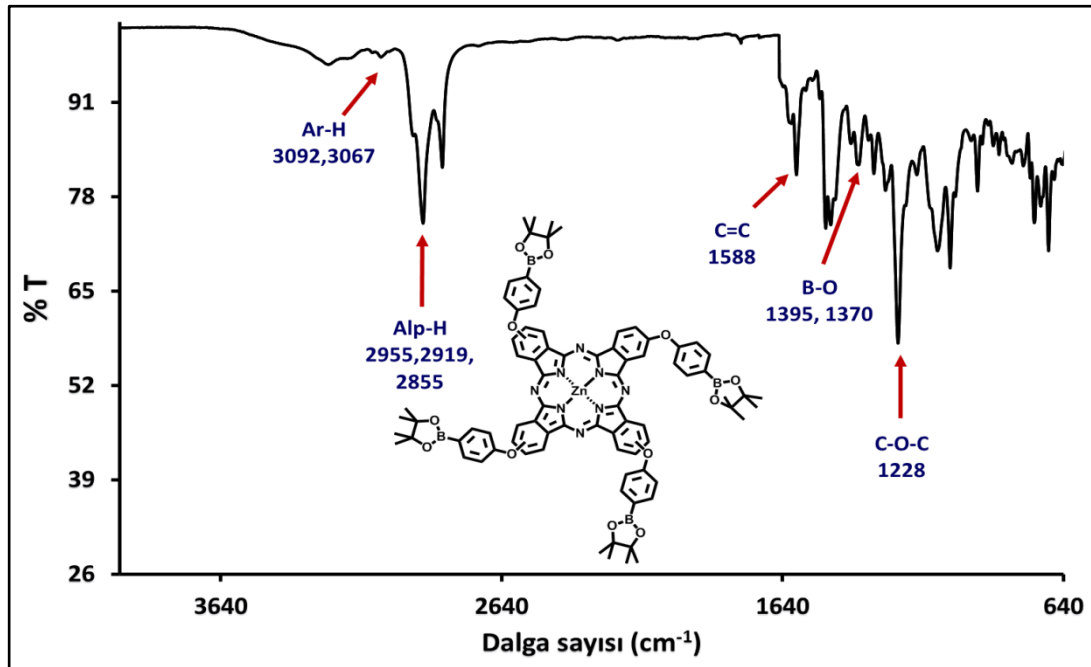
Kimlik Kodu	12
Empirik Formül	C ₂₀ H ₁₉ BN ₂ O ₃
Formül Ağırlığı	346.21
Sıcaklık/K	299.66
Kristal Sistemi	monoclinic
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a/Å	14.552(2)
b/Å	10.7461(15)
c/Å	12.2105(17)
α/°	90
β/°	99.593(5)
γ/°	90
Volume/Å ³	1882.7(5)
Z	4
P _{cal} /cm ³	1.2213
μ/mm ⁻¹	0.082
F (000)	728.4
Kristal boyutu/mm ³	0.422 × 0.307 × 0.27
Radyasyon	Mo Kα (λ = 0.71073)
Veri toplama için 2θ aralık/°	2.84 to 50.06
Dizin aralıkları	-8 ≤ h ≤ 17, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14
Toplanan yansımalar	14232
Bağımsız yansımalar	3272 [R _{int} = 0.0483, R _{sigma} = 0.0422]
Veriler/Sınırlar/Parametreler	3272/0/240
F2'ye Uygunluk	1.098
Son R endeksleri [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0883, wR ₂ = 0.2665
Son R endeksleri [bütün bilgiler]	R ₁ = 0.1315, wR ₂ = 0.3159
En büyük fark. Tepe/delik/eÅ-3	0.51/-0.41

4.1.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-{4-[4-(4, 4, 5, 5-tetrametil-1, 3, 2-dioksaborolan-2-il)fenoksi]} ftalosiyanimato çinko (II) (13)
Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması



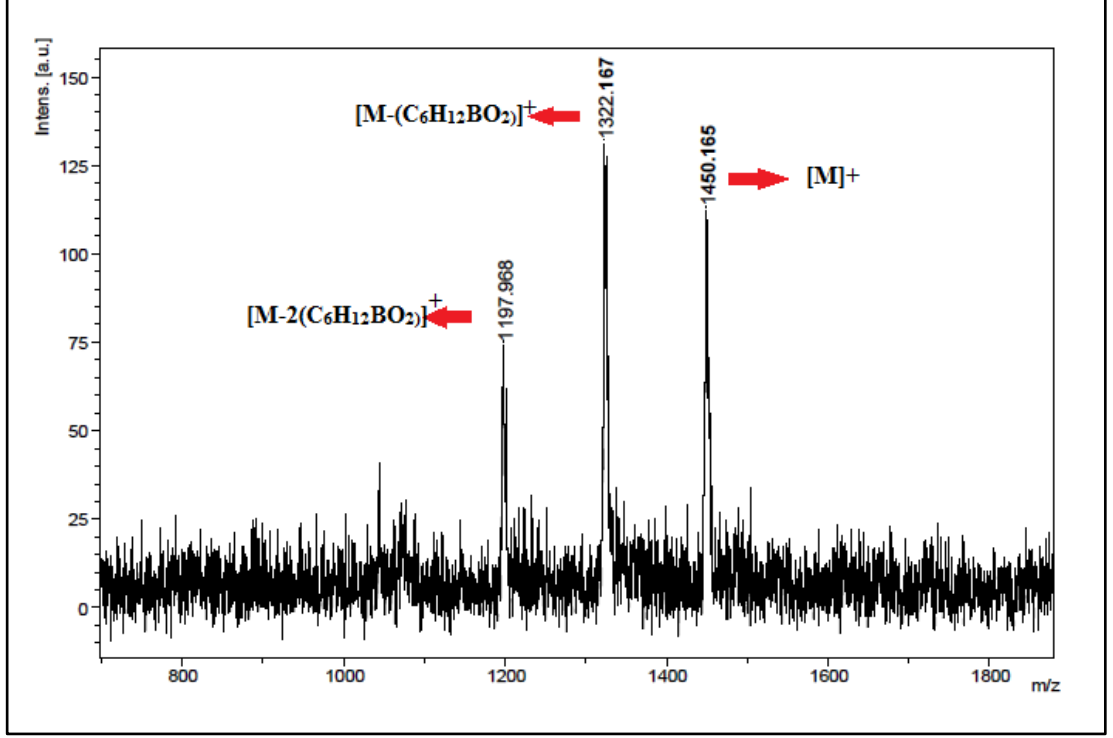
Şekil 4.8: 13 numaralı bileşimin yapısı.

13 numaralı bileşiğe (Şekil 4.8) ait FT-IR, kütle, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{11}B -NMR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



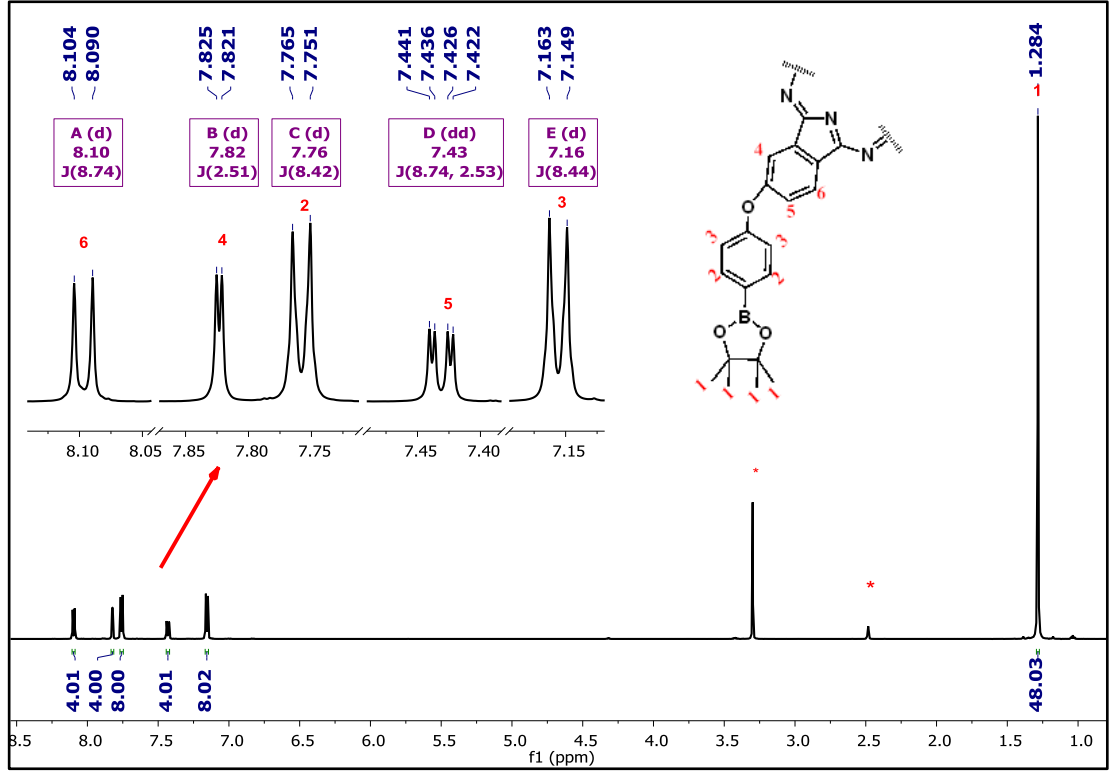
Şekil 4.9: 13 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm^{-1}), 3092, 3067 (aromatik-CH gerilmesi), 2955, 2919, 2855 (alifatik-CH gerilmesi), 1588 (C=C gerilmesi), 1395,1370 (B-O) ve 1228 (C-O-C) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



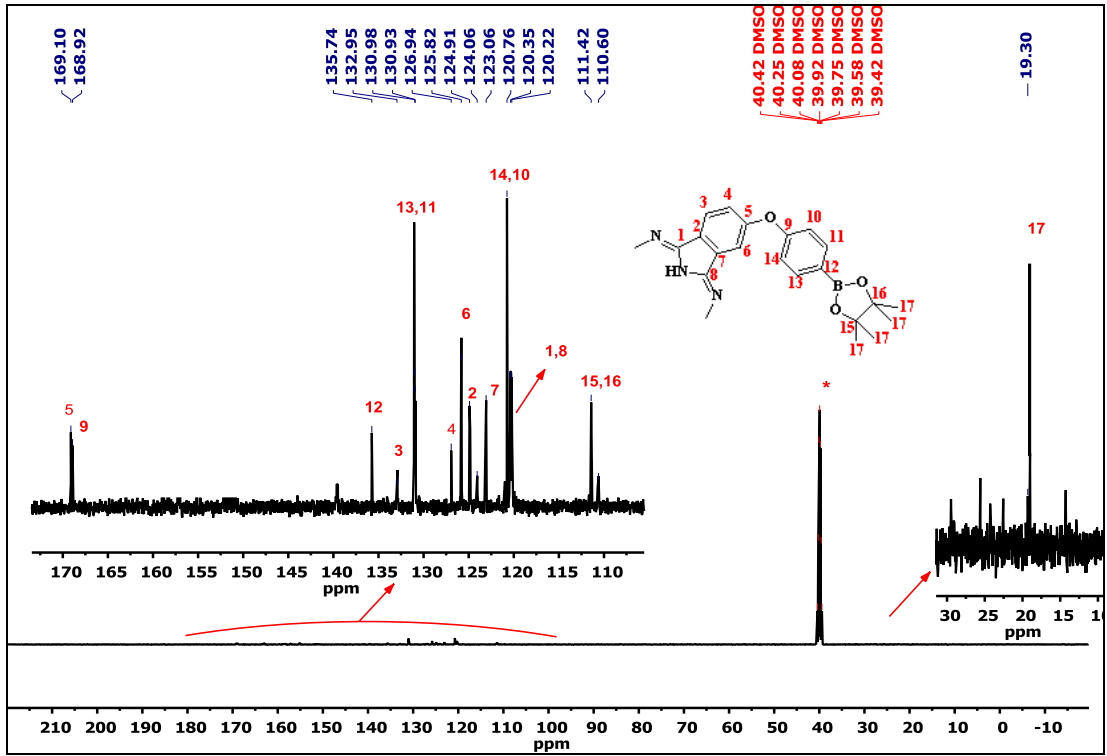
Şekil 4.10: 13 numaralı bileşiğe ait Kütle spektrumu (Matriksiz).

MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 1450' de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki, 1322' de gözlenen $[M-(C_6H_{12}BO_2)]^+$ kopması ve 1197' de gözlenen $[M-2(C_6H_{12}BO_2)]^+$ kopması bize ürünün oluştuğunu göstermektedir.



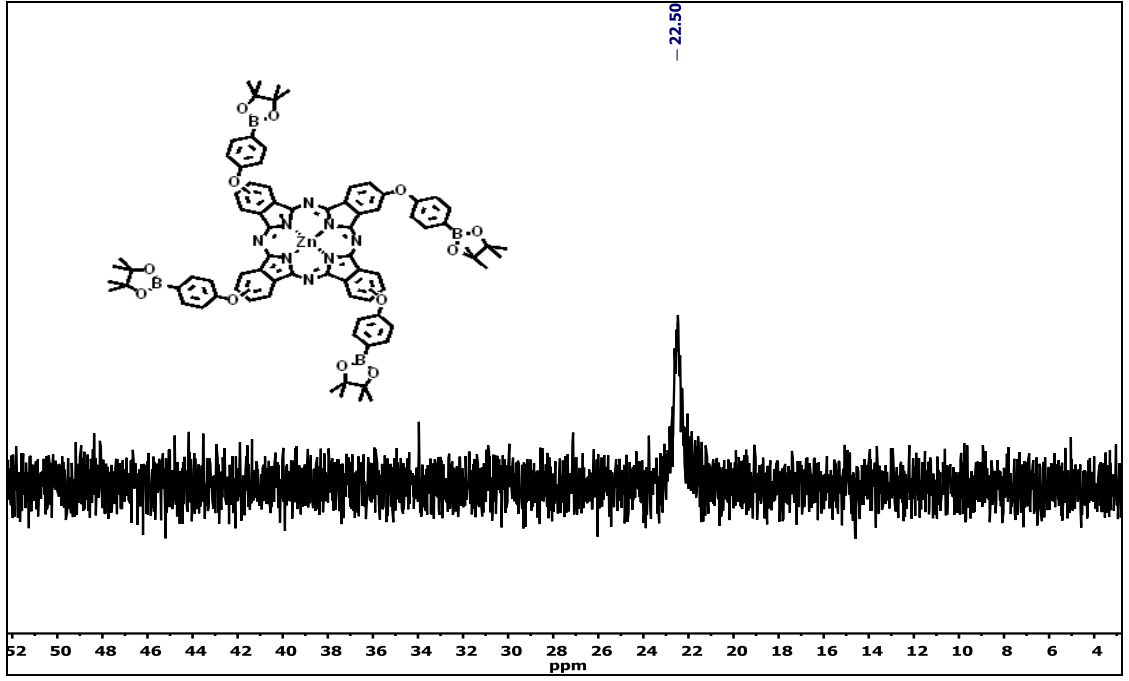
Şekil 4.11: 13 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, $\text{DMSO}-d_6$: 1.28 ppm'de 1 numaralı alifatik $-\text{CH}_3$ protonlarına ait 48H'lik bir singlet pik, 7.76 ppm'de 2 numaralı aromatik protonlara ait 8H'lik bir dublet pik (J : 8.42 Hz), 7.16 ppm'de 3 numaralı aromatik protonlara ait 8H'lik bir dublet pik (J : 8.44 Hz), 7.82 ppm'de 4 numaralı aromatik protonlara ait 4H'lik bir dublet pik (J : 2.51 Hz), 7.43 ppm'de 5 numaralı aromatik protonlara ait 4H'lik bir dubletin dubleti pik (J : 8.74, 2.53 Hz) ve 8.10 ppm'de 6 numaralı aromatik protonlara ait 4H'lik bir dublet pik (J : 8.74 Hz) olarak gözlenmektedir. ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bulgular 13 numaralı bileşiğin yapısı ile uyumaktadır.



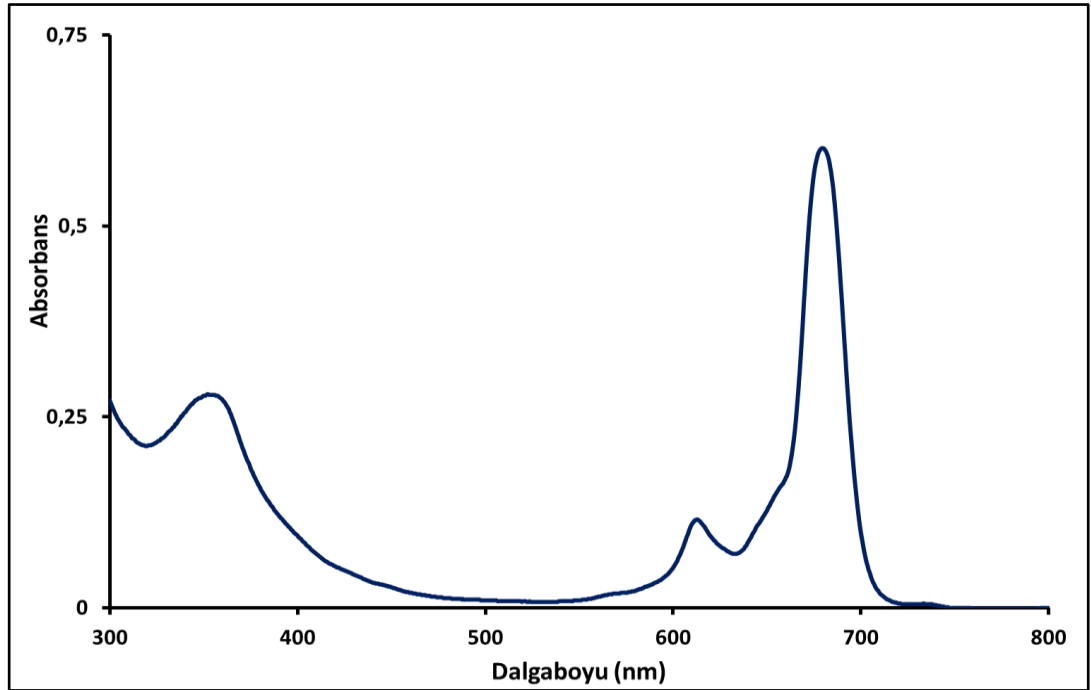
Şekil 4.12: 13 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) $\delta(\text{ppm})$, DMSO- d_6 : 19.30 ppm'de 17 numaralı karbonlar, 110.60 ppm de 16 numaralı karbon, 111.42 ppm'de 15 numaralı karbon, 120.22 ppm'de 8 numaralı karbon, 120.35 ppm'de 1 numaralı karbon, 120.76 ppm'de 10 ve 14 numaralı karbonlar, 123.06 ppm'de 7 numaralı karbon, 124.91 ppm'de 2 numaralı karbon, 125.82 ppm'de 6 numaralı karbon, 126,94 ppm'de 4 numaralı karbon, 130.98 ppm'de 11 ve 13 numaralı karbonlar, 168.92 ppm'de 9 numaralı karbon ve 169.10 ppm'de 5 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler **13** numaralı bileşiğin yapısı ile uyuşmaktadır.



Şekil 4.13: 13 numaralı bileşiğe ait ^{11}B -NMR spektrumu.

^{11}B -NMR δ (ppm), CDCl_3 ; 22.50 ppm 'deki singlet pik yapıdaki B atomunun varlığını göstermektedir.



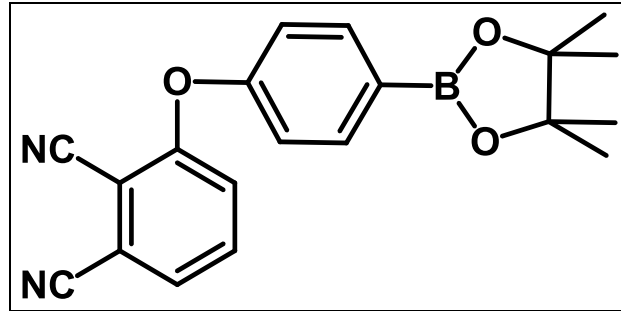
Şekil 4.14: 13 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis Spektrumu (1×10^{-5} M).

13 numaralı bileşiğe ait Uv-Vis spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda 680 nm’ de ftalosiyanın bileşiğinin karakteristik Q bandı gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve bu dalga boylarına karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ($\log \epsilon$) (Tablo 4.2)’de verilmiştir.

Tablo 4.2: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 13 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).

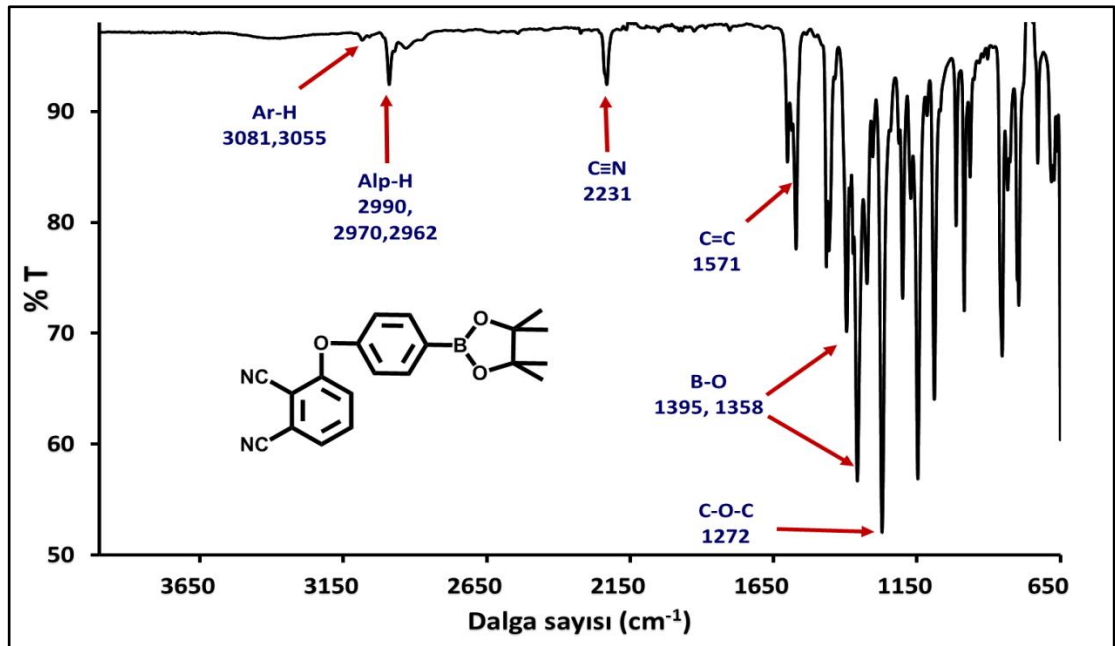
Bileşik numarası	Dalga boyu (λ_{max}) (nm)	Molar ekstinksiyon katsayıları (Log ϵ)
13	680	4.79
	613	4.06
	354	4.43

4.1.3. 3-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (14) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



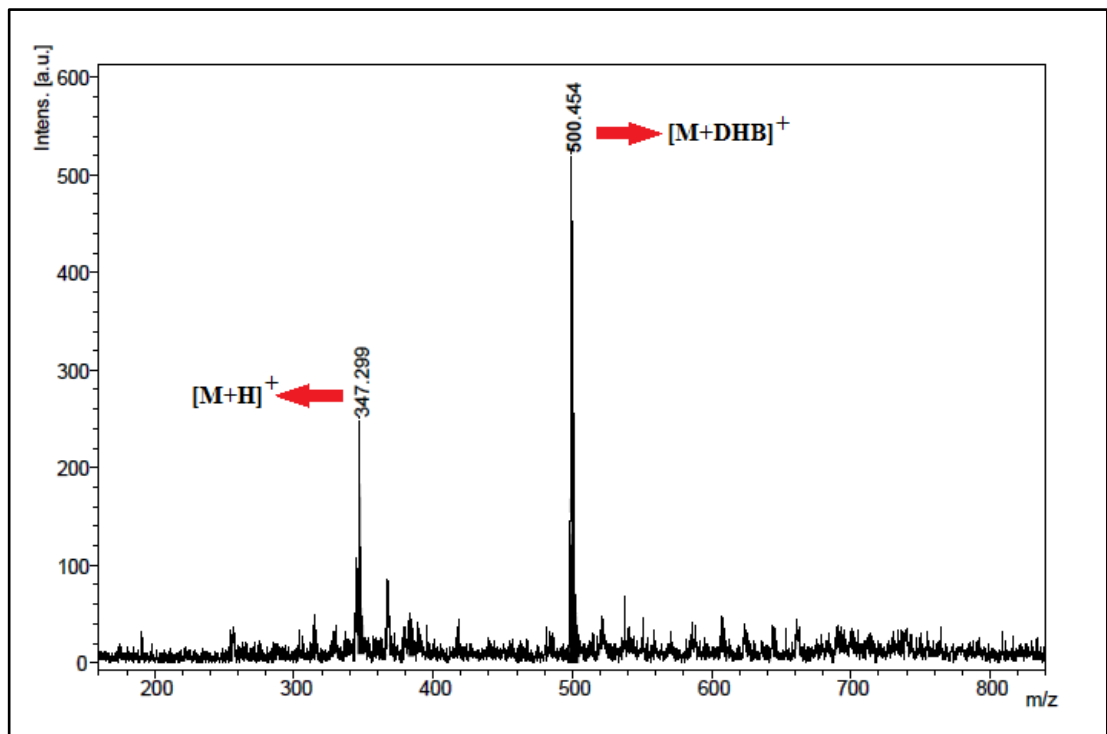
Şekil 4.15: 14 numaralı bileşiğin yapısı.

14 numaralı bileşiğe (Şekil 4.15) ait FT-IR, kütle, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{11}B -NMR spektrumları ve X-ray kristal çözünümünden elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



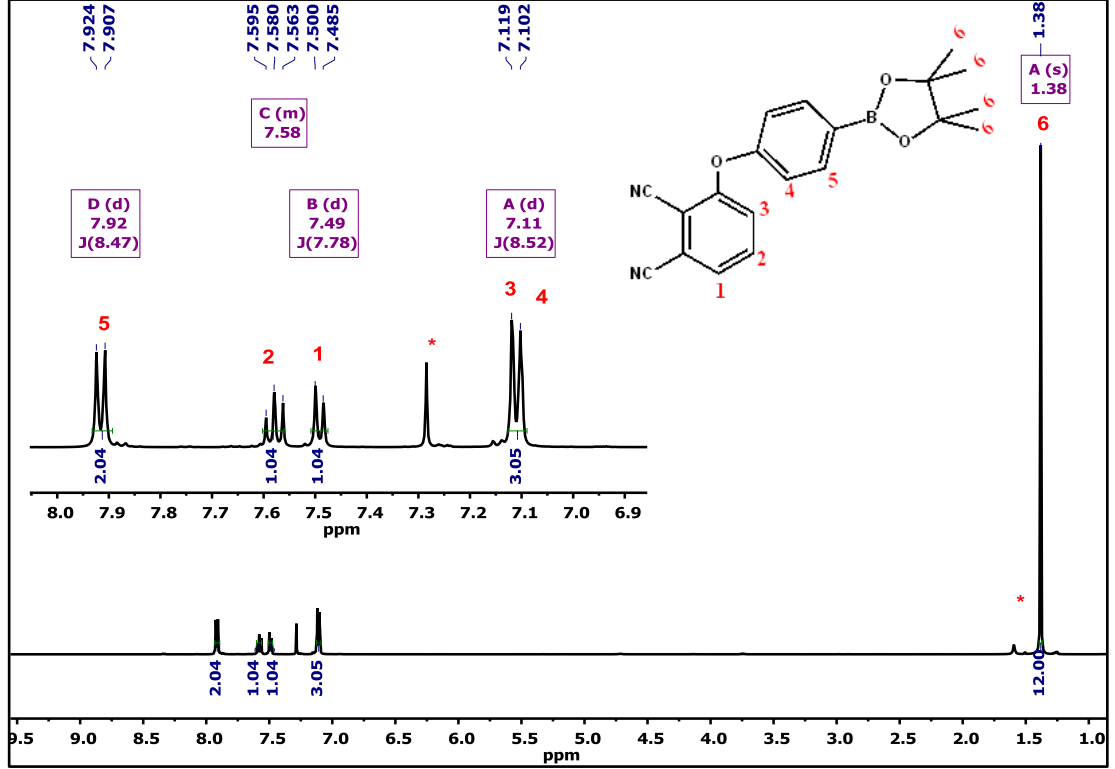
Şekil 4.16: 14 numaralı bileşiğin ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm⁻¹), 3081, 3055 (aromatik-CH gerilmesi), 2990, 2970, 2962 (alifatik-CH gerilmesi), 2231 (C≡N), 1571 (C=C gerilmesi), 1395, 1358 (B-O) ve 1272 (C-O-C) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



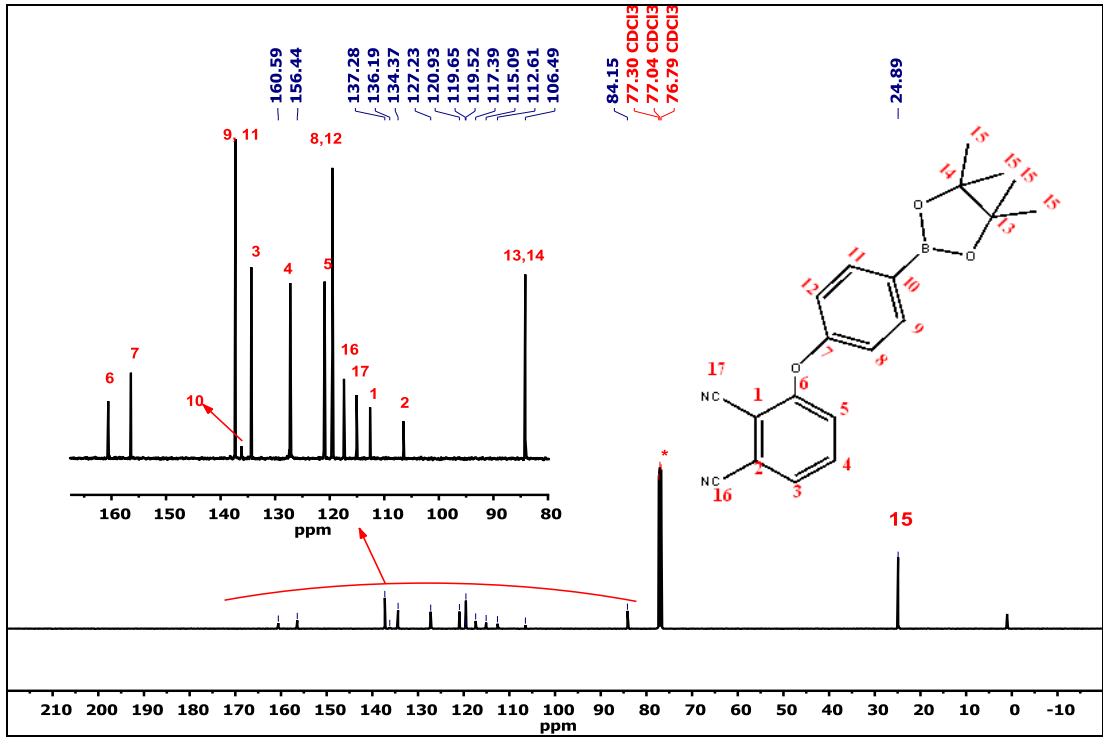
Şekil 4.17: 14 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 347' de gözlenen $[M+H]^+$ moleküler iyon piki ve 500' de gözlenen $[M+DHB]^+$ kopması hedeflenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



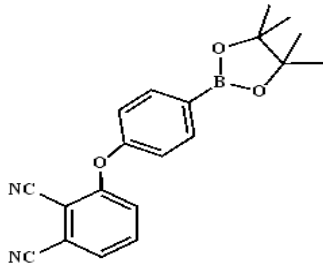
Şekil 4.18: 14 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR (500 MHz) δ (ppm), CDCl_3 : 7.49 ppm' de 1 numaralı aromatik protonlara ait 1H'lık bir dublet (J : 7.78 Hz), 7.58 ppm' de 2 numaralı aromatik protonlara ait 1H'lık bir multipler, 7.11 ppm' de 3 ve 4 numaralı aromatik protonlara ait 3H'lık bir dublet (J : 8.52 Hz), 7.92 ppm' de 5 numaralı aromatik protonlara ait 2H'lık bir dublet (J : 8.47 Hz) ve 1.38 ppm'de 6 numaralı alifatik $-\text{CH}_3$ protonlarına ait 12H'lık bir singlet pik gözlenmektedir. ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bulgular **14** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumaktadır.

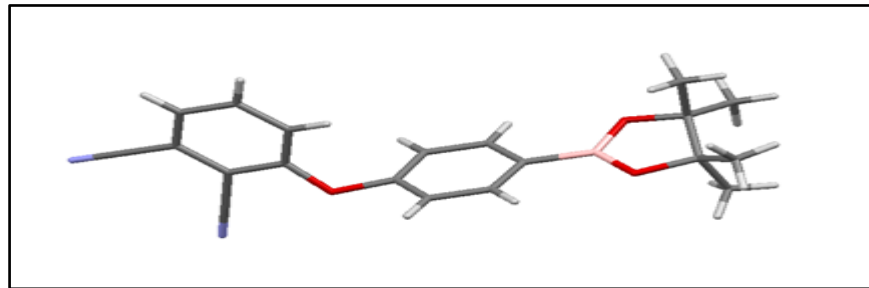


Şekil 4.19: 14 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : 24.89 ppm'de 15 numaralı karbonlar, 84.15 ppm de 13 ve 14 numaralı karbonlar, 106.49 ppm'de 2 numaralı karbon, 112.61 ppm'de 1 numaralı karbon, 115.09 ppm'de 17 numaralı karbon, 117.39 ppm'de 16 numaralı karbon, 119.52 ppm'de 8 ve 12 numaralı karbonlar, 119.65 ppm'de 5 numaralı karbon, 120.93 ppm'de 4 numaralı karbon, 127.23 ppm'de 3 numaralı karbon, 134.37 ppm'de 10 numaralı karbon, 136.19 ve 137.28 ppm'de 9 ve 11 numaralı karbonlar, 156.44 ppm'de 7 numaralı karbon ve 160.59 ppm'de 6 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler **14** numaralı bileşiğin yapısı ile uyşmaktadır.



¹¹B-NMR δ (ppm), CDCl₃; 30.75 ppm ‘deki singlet pik yapıdaki B atomunun varlığını göstermektedir.

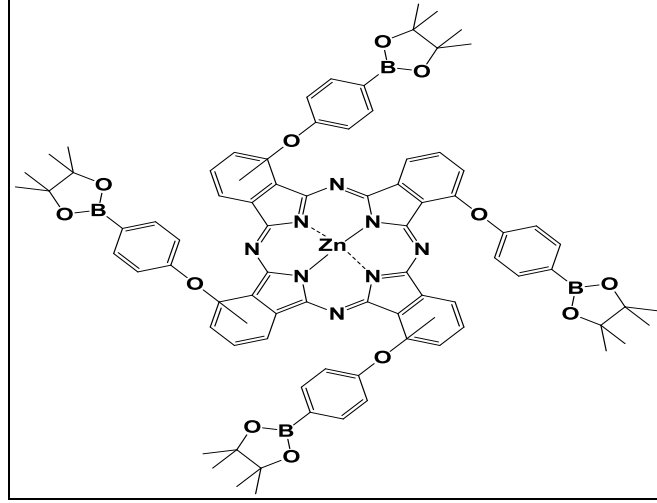


14 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal çözümümü Tablo 4.3’ de verilmiştir. Kristal verilerine göre kristal sistemi monoklinik ve uzay grubu $P2_1/c$ olarak çözümlenmiştir.

Tablo 4.3: 14 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal çözünümü.

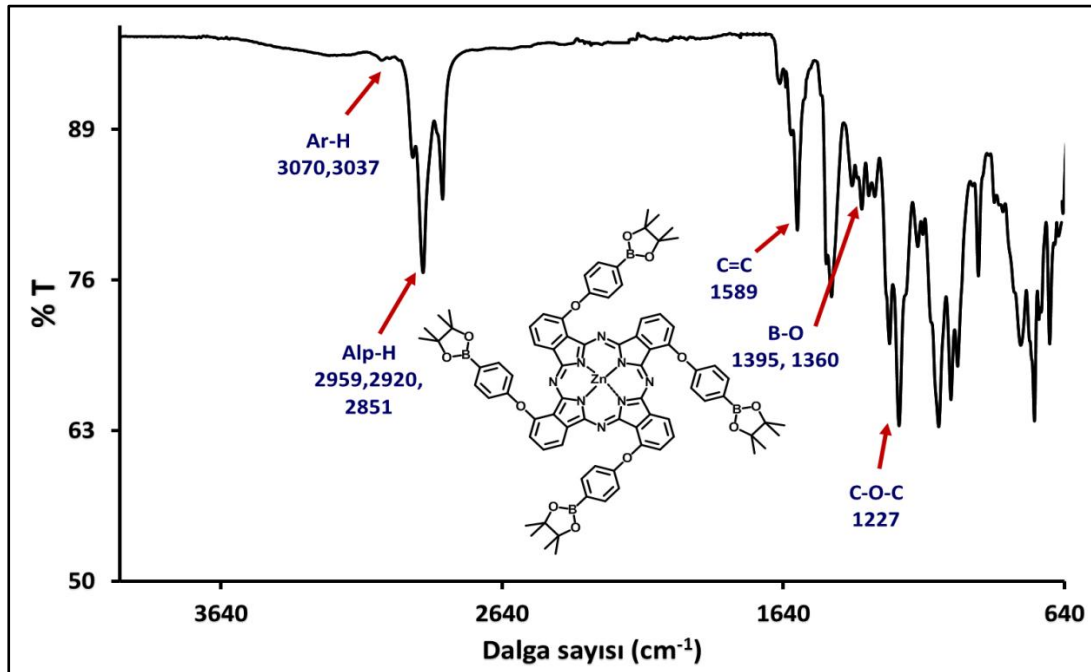
Kimlik Kodu	14
Empirik Formül	C ₂₀ H ₁₉ BN ₂ O ₃
Formül Ağırlığı	346.21
Sıcaklık/K	296.15
Kristal Sistemi	monoclinic
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a/Å	14.3671(17)
b/Å	10.1904(11)
c/Å	12.8317(15)
α /°	90
β /°	100.040(8)
γ /°	90
Volume/Å ³	1849.9(4)
Z	4
$\rho_{\text{cal}}/\text{cm}^3$	1.2430
μ/mm^{-1}	0.083
F(000)	728.4
Kristal boyutu/mm ³	0.341 x 0.129 x 0.044
Radyasyon	Mo Ka ($\lambda = 0.71073$)
Veri toplama için 2 Θ aralık/°	2.88 to 50.04
Dizin aralıkları	-17 ≤ h ≤ 17, -12 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 15
Toplanan yansımalar	23071
Bağımsız yansımalar	3220 [$R_{\text{int}} = 0.0770$, $R_{\text{sigma}} = 0.0542$]
Veriler/Sınırlar/Parametreler	3220/0/240
F2'ye Uygunluk	1.710
Son R endeksleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1468$, $wR_2 = 0.4325$
Son R endeksleri [bütün bilgiler]	$R_1 = 0.1956$, $wR_2 = 0.4613$
En büyük fark. Tepe/delik/eÅ-3	0.64/-0,51

4.1.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-yl) fenoksi] ftalosiyanimato çinko (II) (15)
Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



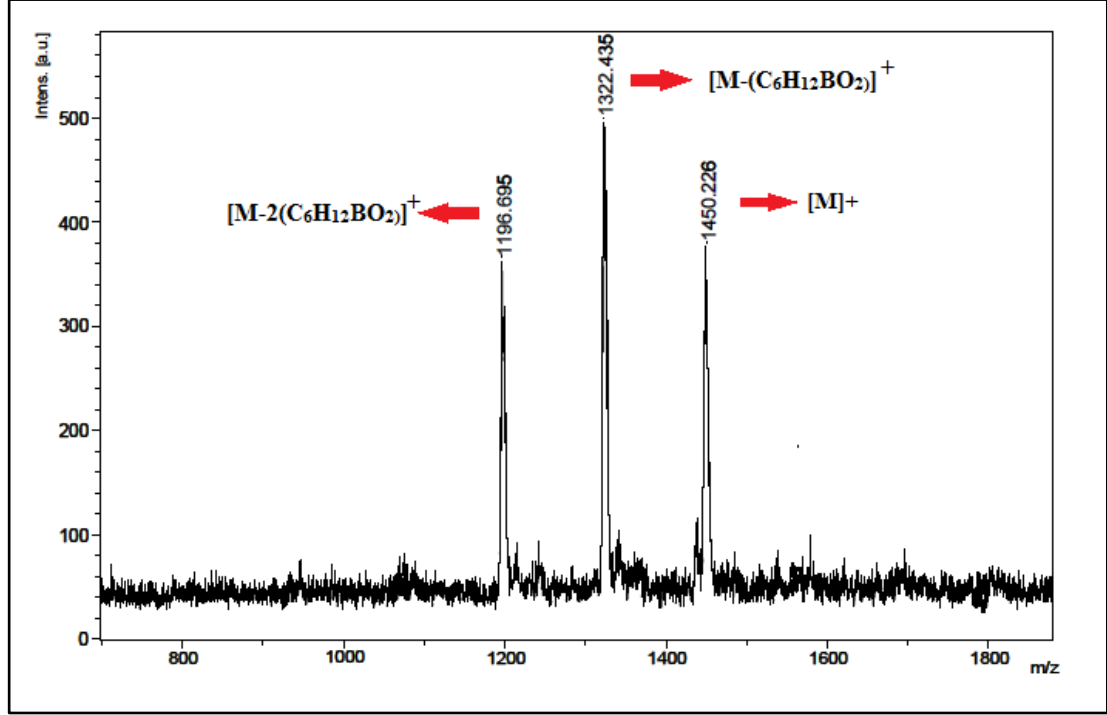
Şekil 4.22: 15 numaralı bileşiğin yapısı.

15 numaralı bileşiğe (Şekil 4.22) ait FT-IR, kütle, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{11}B -NMR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



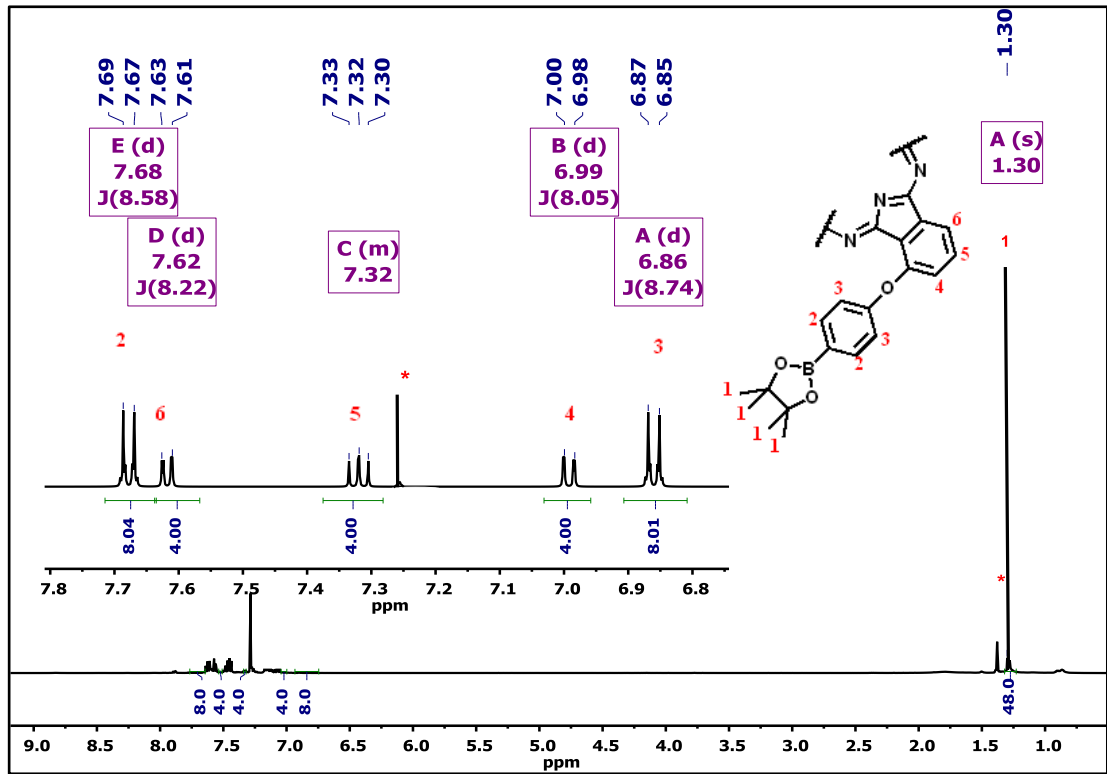
Şekil 4.23: 15 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm⁻¹), 3070, 3037 (aromatik-CH gerilmesi), 2959, 2920, 2851 (alifatik-CH gerilmesi), 1589 (C=C gerilmesi), 1395,1360 (B-O) ve 1227 (C-O-C) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



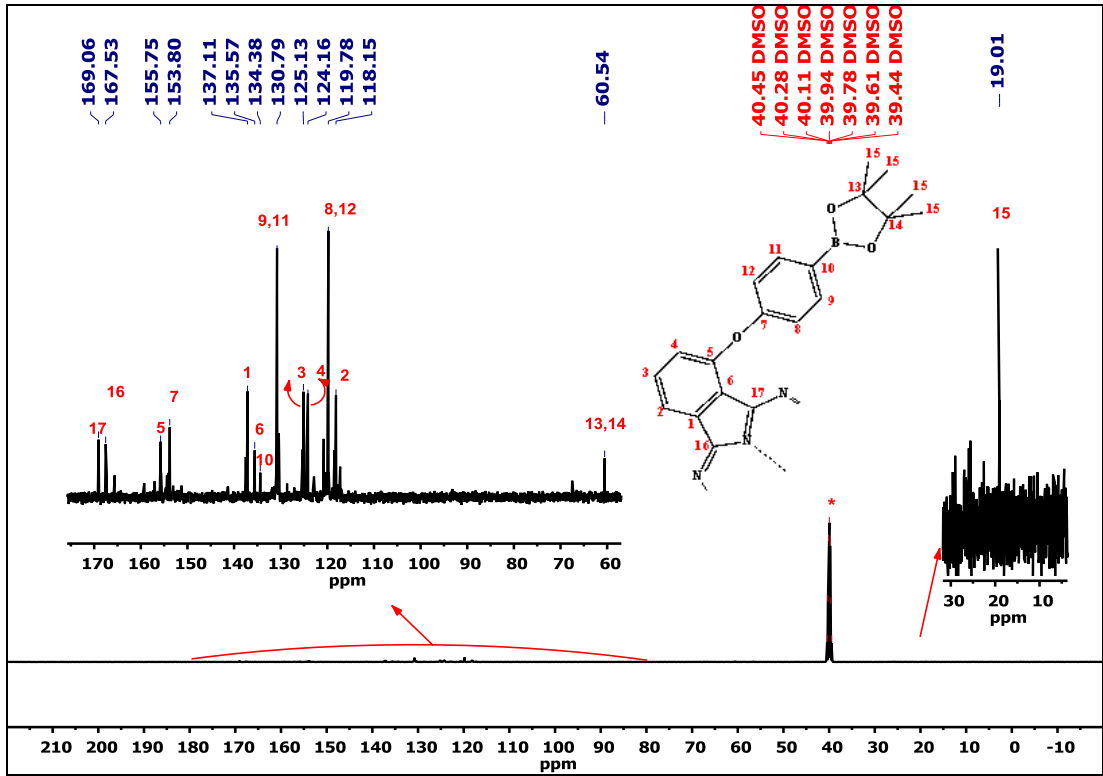
Şekil 4.24: 15 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).

MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 1450' de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki, 1322' de gözlenen $[M-(C_6H_{12}BO_2)]^+$ kopması ve 1196'da gözlenen $[M-2(C_6H_{12}BO_2)]^+$ kopması bize ürünün oluştuğunu göstermektedir.



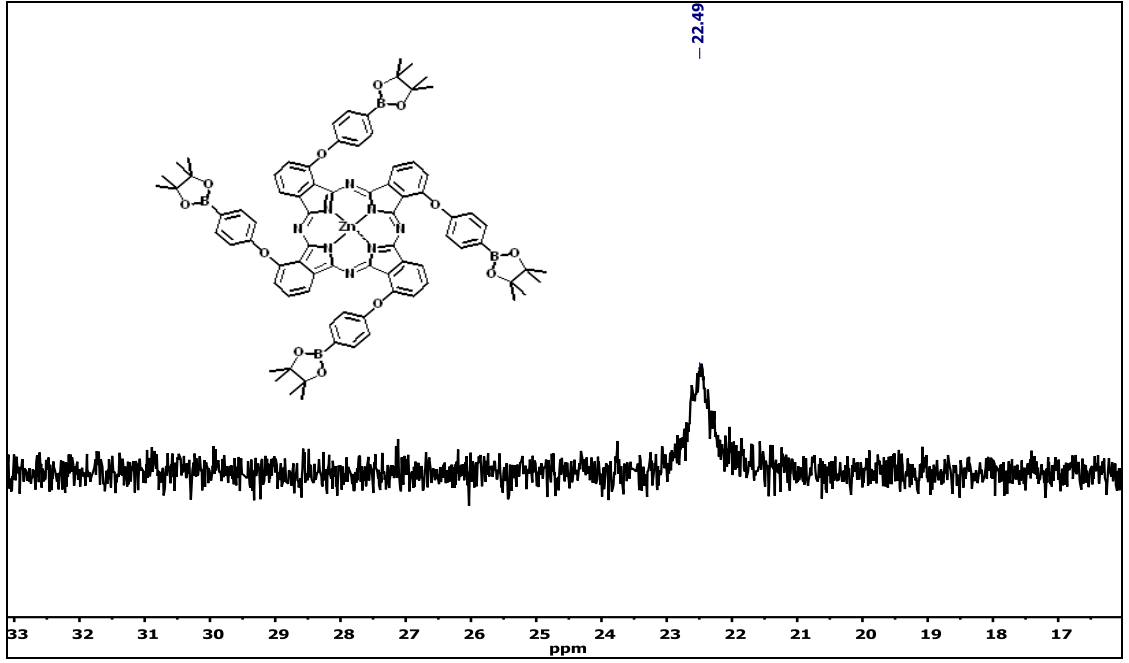
Şekil 4.25: 15 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR (500MHz) δ (ppm), CDCl_3 : 1.30 ppm'de 1 numaralı alifatik $-\text{CH}_3$ protonlarına ait 48H'lik bir singlet pik, 7.68 ppm'de 2 numaralı aromatik protonlara ait 8H'lik bir dublet pik (J : 8.58 Hz), 6.86 ppm'de 3 numaralı aromatik protonlara ait 8H'lik bir dublet pik (J : 8.74 Hz), 6.99 ppm'de 4 numaralı aromatik protonlara ait 4H'lik bir dublet pik (J : 8.05 Hz), 7.32 ppm'de 5 numaralı aromatik protonlara ait 4H'lik bir multipler ve 7.62 ppm'de 6 numaralı aromatik protonlara ait 4H'lik bir dublet pik (J : 8.22 Hz) olarak gözlenmektedir. ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bulgular 15 numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur.



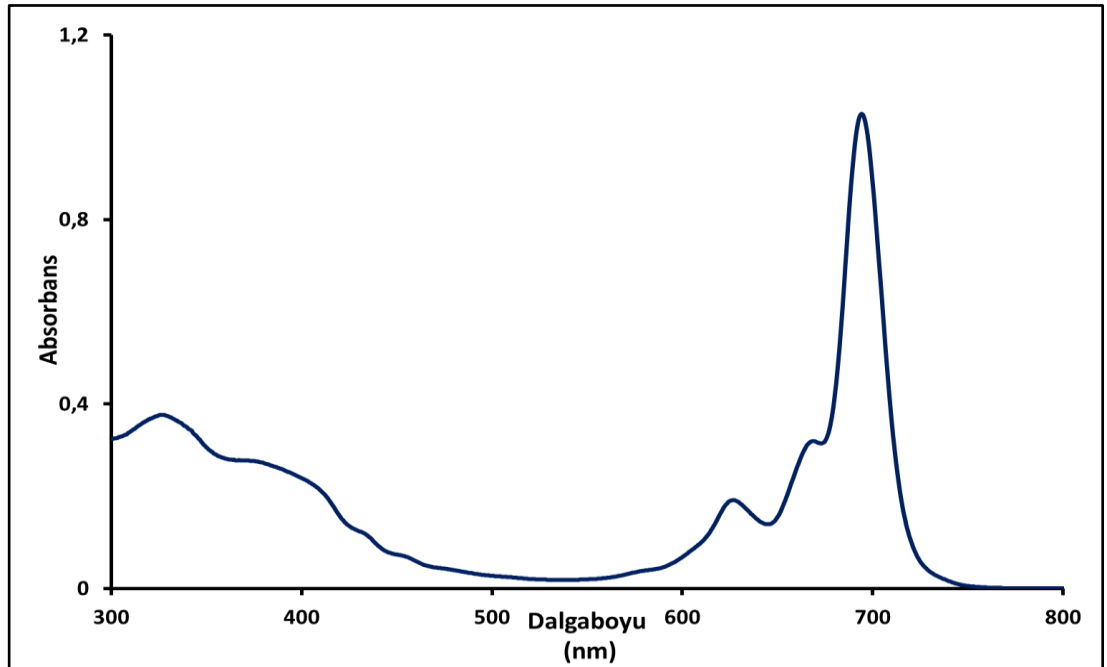
Şekil 4.26: 15 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) $\delta(\text{ppm})$, DMSO- d_6 : 19.01 ppm'de 15 numaralı karbonlar, 60.54 ppm de 13 ve 14 numaralı karbonlar, 118.15 ppm'de 2 numaralı karbon, 119.78 ppm'de 8 ve 12 numaralı karbonlar, 124.16 ppm'de 4 numaralı karbon, 125.13 ppm'de 3 numaralı karbon, 130.79 ppm'de 9 ve 11 numaralı karbonlar, 134.38 ppm'de 10 numaralı karbon, 135.57 ppm'de 6 numaralı karbon, 137.11 ppm'de 1 numaralı karbon, 153.80 ppm'de 7 numaralı karbon, 155.75 ppm'de 5 numaralı karbon, 167.53 ppm'de 16 numaralı karbon ve 169.06 ppm'de 17 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler 15 numaralı bileşiğin yapısı ile uyşmaktadır.



Şekil 4.27: 15 numaralı bileşiğe ait ^{11}B -NMR spektrumu.

^{11}B -NMR δ (ppm), CDCl_3 ; 22.49 ppm 'deki singlet pik yapıdaki B atomunun varlığını göstermektedir.



Şekil 4.28: 15 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis Spektrumu (1×10^{-5} M).

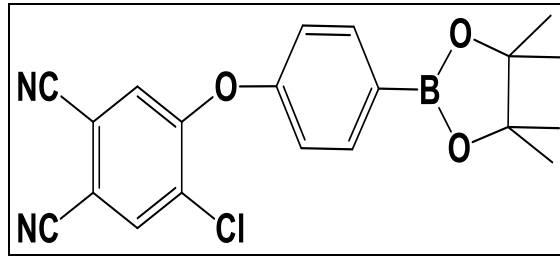
15 numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda 694 nm' de ftalosiyanın bileşiğinin karakteristik bandı

gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve bu dalga boylarına karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (log ϵ) (Tablo 4.4)'de verilmiştir.

Tablo 4.4: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 15 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (log ϵ).

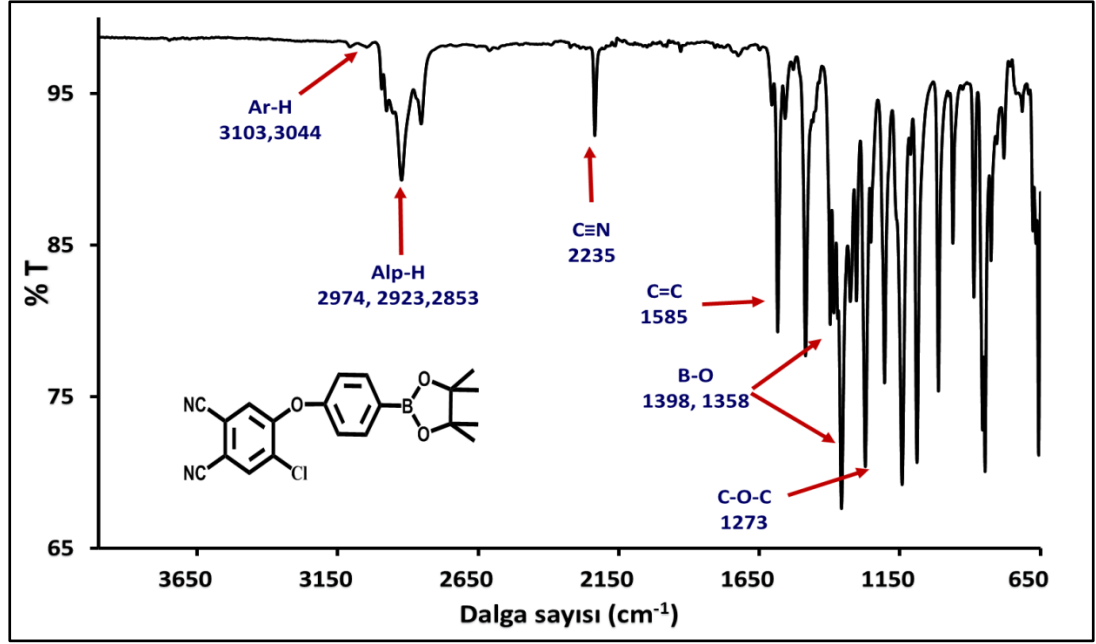
Bileşik numarası	Dalga boyu (λ_{max}) (nm)	Molar ekstinksiyon katsayıları (Log ϵ)
15	694	5.06
	668	4.50
	627	4.29
	327	4.57

4.1.5. 4-Kloro-5-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalonitril (16) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



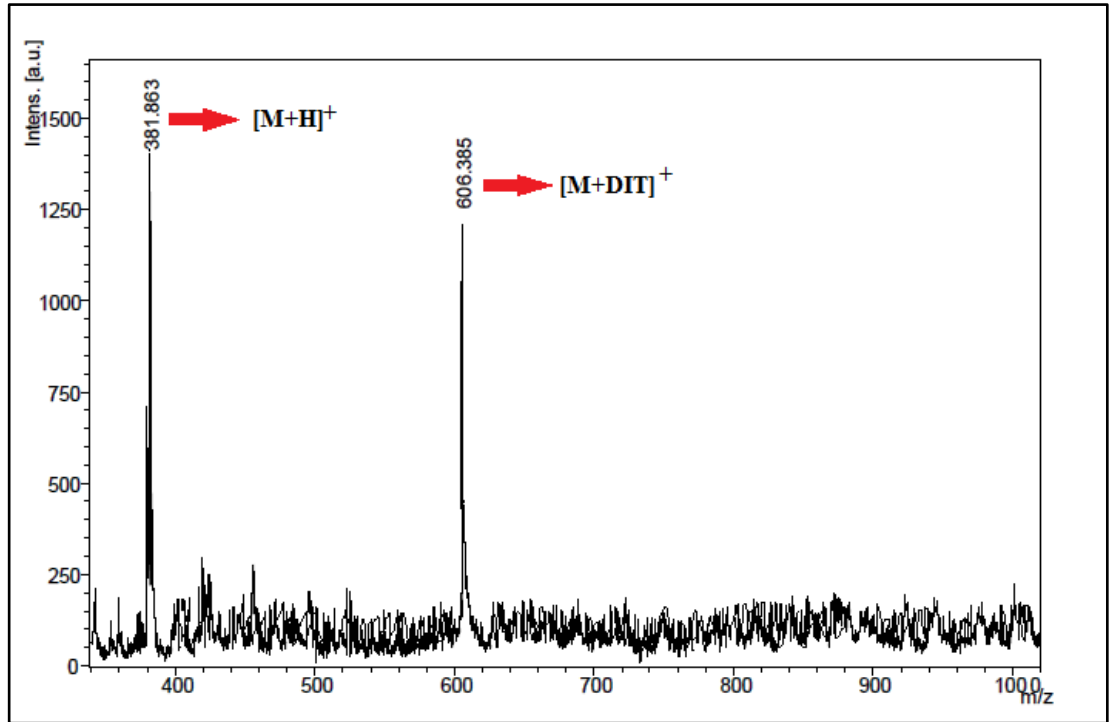
Şekil 4.29: 16 numaralı bileşiğin yapısı.

16 numaralı bileşiğe (Şekil 4.29) ait FT-IR, kütle, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{11}B -NMR spektrumları ve X-ray kristal çözünümünden elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



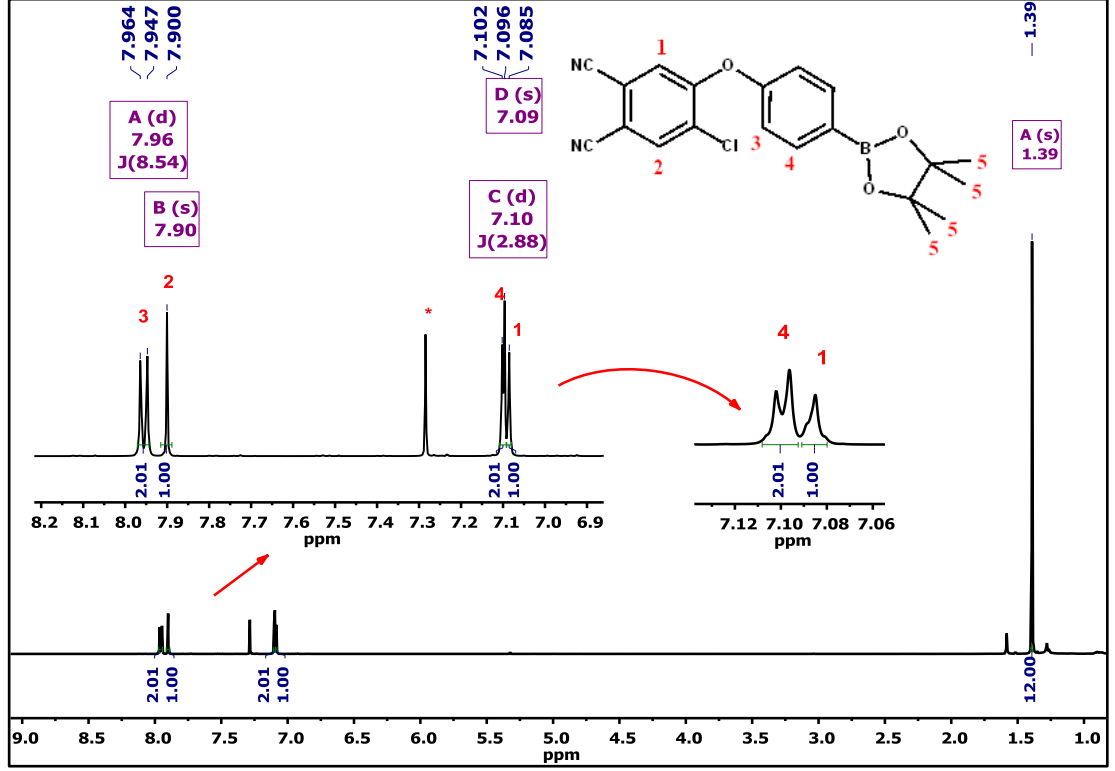
Şekil 4.30: 16 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm⁻¹), 3103, 3044 (aromatik-CH gerilmesi), 2974, 2923, 2853 (alifatik-CH gerilmesi), 2235 (C≡N), 1585 (C=C gerilmesi), 1398, 1358 (B-O) ve 1273 (C-O-C) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



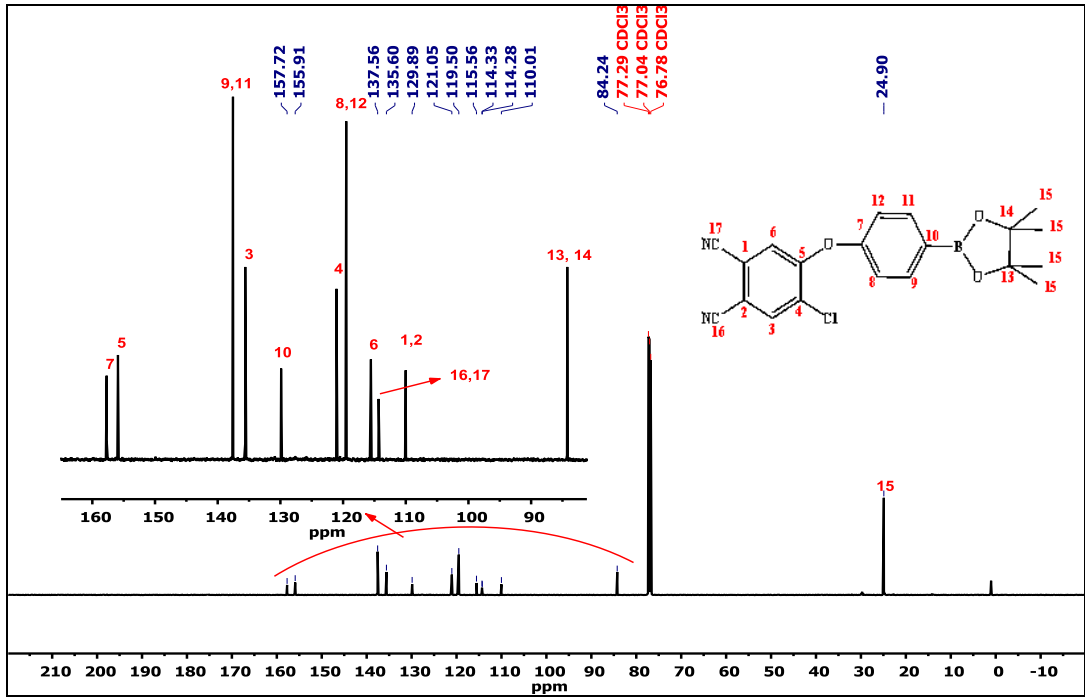
Şekil 4.31: 16 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).

MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 381' de gözlenen $[M+H]^+$ moleküler iyon piki ve 606' da gözlenen $[M+DIT]^+$ kopması bize ürünün oluştuğunu göstermektedir.



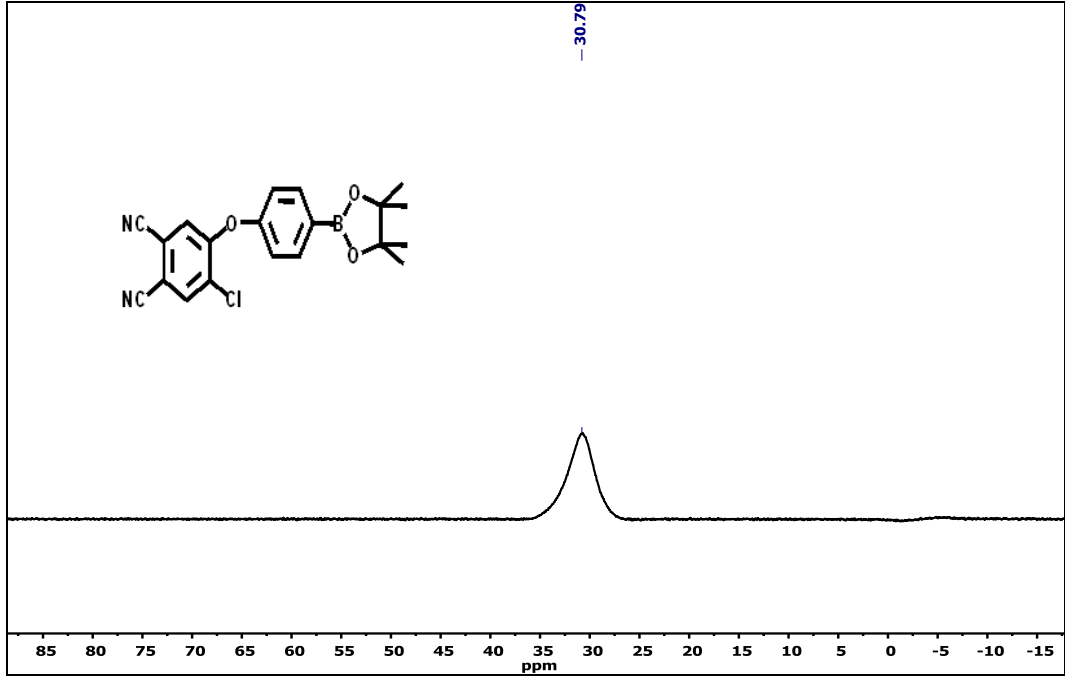
Şekil 4.32: 16 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR (500 MHz) δ (ppm), CDCl_3 : 7.09 ppm' de 1 numaralı aromatik protonlara ait 1H'lık bir singlet, 7.90 ppm' de 2 numaralı aromatik protonlara ait 1H'lık bir singlet, 7.96 ppm' de 3 numaralı aromatik protonlarına ait 2H'lık bir dublet (J : 8.54 Hz), 7.10 ppm'de 4 numaralı aromatik protonlara ait 2H'lık bir dublet (J : 2.88 Hz) ve 1.39 ppm'de 6 numaralı alifatik CH_3 protonlarına ait 12H'lık bir singlet pik gözlenmektedir. ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bulgular **16** numaralı bileşiğin yapısı ile uyusmaktadır.



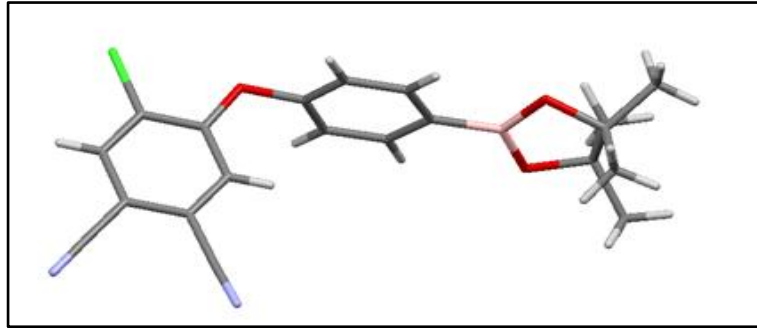
Şekil 4.33: 16 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) δ (ppm), CDCl_3 : 24.90 ppm'de 15 numaralı karbon, 84.24 ppm de 13 ve 14 numaralı karbonlar, 110.01 ppm'de 2 numaralı karbon, 114.28 ppm'de 1 numaralı karbon, 114.33 ppm'de 16 ve 17 numaralı karbonlar, 115.56 ppm'de 6 numaralı karbon, 119.50 ppm'de 8 ve 12 numaralı karbonlar, 121.05 ppm'de 4 numaralı karbon, 129.89 ppm'de 10 numaralı karbon, 135.60 ppm'de 3 numaralı karbon, 137.56 ppm'de 9 ve 11 numaralı karbonlar, 155.91 ppm'de 5 numaralı karbon ve 157.72 ppm'de 7 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler **16** numaralı bileşiğin yapısı ile uyuşmaktadır.



Şekil 4.34: 16 numaralı bileşiğe ait ^{11}B -NMR spektrumu.

^{11}B -NMR δ (ppm), CDCl_3 ; 30.79 ppm'deki singlet pik yapıdaki B atomunun varlığını göstermektedir.



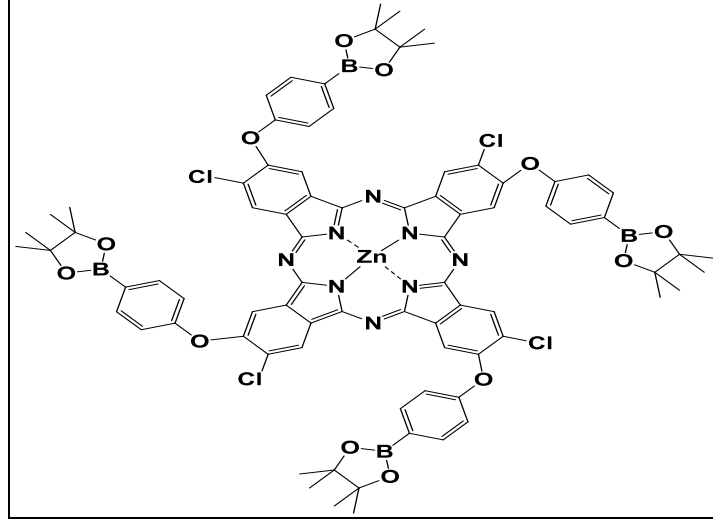
Şekil 4.35: 16 numaralı bileşiğe ait X-ray görüntüsü.

16 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal çözünümü Tablo 4.5' de verilmiştir. Kristal verilerine göre kristal sistemi triklinik ve uzay grubu P1 olarak çözümlenmiştir.

Tablo 4.5: 16 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal çözünümü.

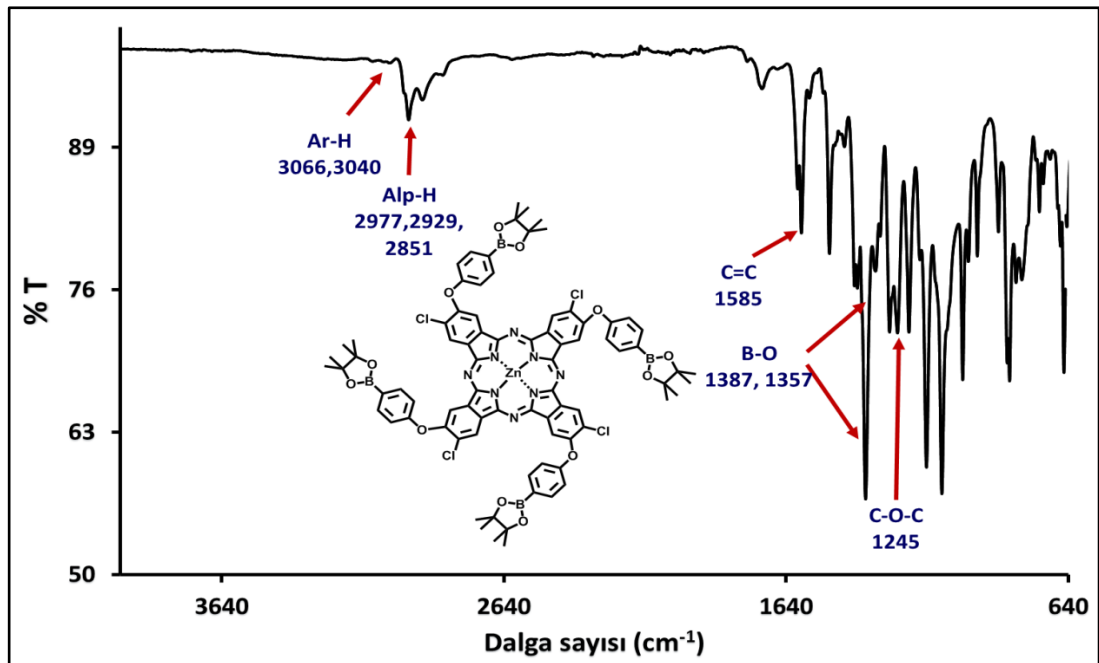
Kimlik Kodu	16
Empirik Formül	C ₁₀ H ₉ B _{0.5} Cl _{0.5} NO _{1.5}
Formül Ağırlığı	190.33
Sıcaklık /K	296.15
Kristal Sistemi	Triclinic
Uzay Grubu	P1
a/Å	7.8545(4)
b/Å	10.1830(6)
c/Å	13.0019(7)
$\alpha/^\circ$	79.325(3)
$\beta/^\circ$	89.908(3)
$\gamma/^\circ$	89.927(3)
Volume/Å ³	1021.92(10)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.2369
μ/mm^{-1}	0.208
F (000)	396.5
Kristal boyutu/mm ³	0.374 × 0.183 × 0.096
Radyasyon	Mo K α (λ = 0.71073)
Veri toplama için 2 Θ aralık /°	3.18 to 50.06
Dizin aralıkları	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 15
Toplanan yansımalar	15174
Bağımsız yansımalar	6728 [R _{int} = 0.0394, R _{sigma} = 0.0493]
Veriler/Sınırlar/Parametreler	6728/3/496
F ² 'ye Uygunluk	1.050
Son R endeksleri [I>=2 σ (I)]	R ₁ = 0.0431, wR ₂ = 0.1066
Son R endeksleri [bütün bilgiler]	R ₁ = 0.0530, wR ₂ = 0.1135
En büyük fark. tepe / delik / e Å-3	0.21/-0.18
Flack parametresi	0.00(6)

4.1.6. 2,9,16,23-Tetrakloro-3,10,17,24-Tetrakis[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi] ftalosiyaninato çinko (II) (17)
Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması



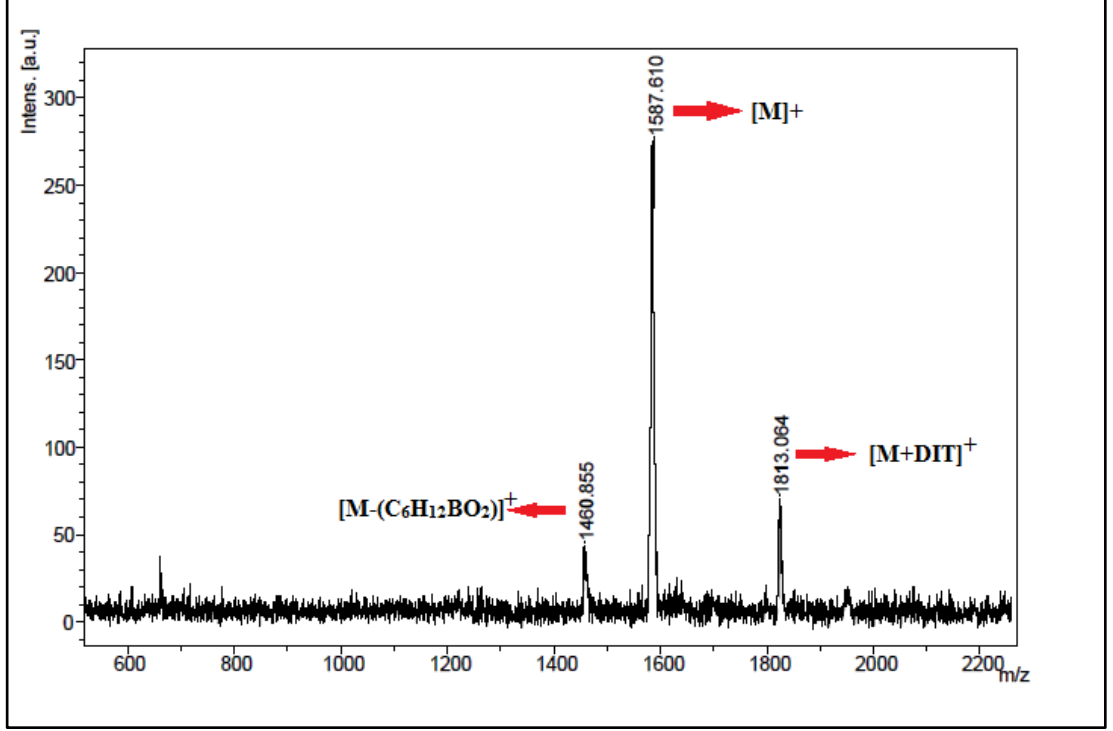
Şekil 4.36: 17 numaralı bileşimin yapısı.

17 numaralı bileşiğe (Şekil 4.36) ait FT-IR, kütle, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{11}B -NMR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



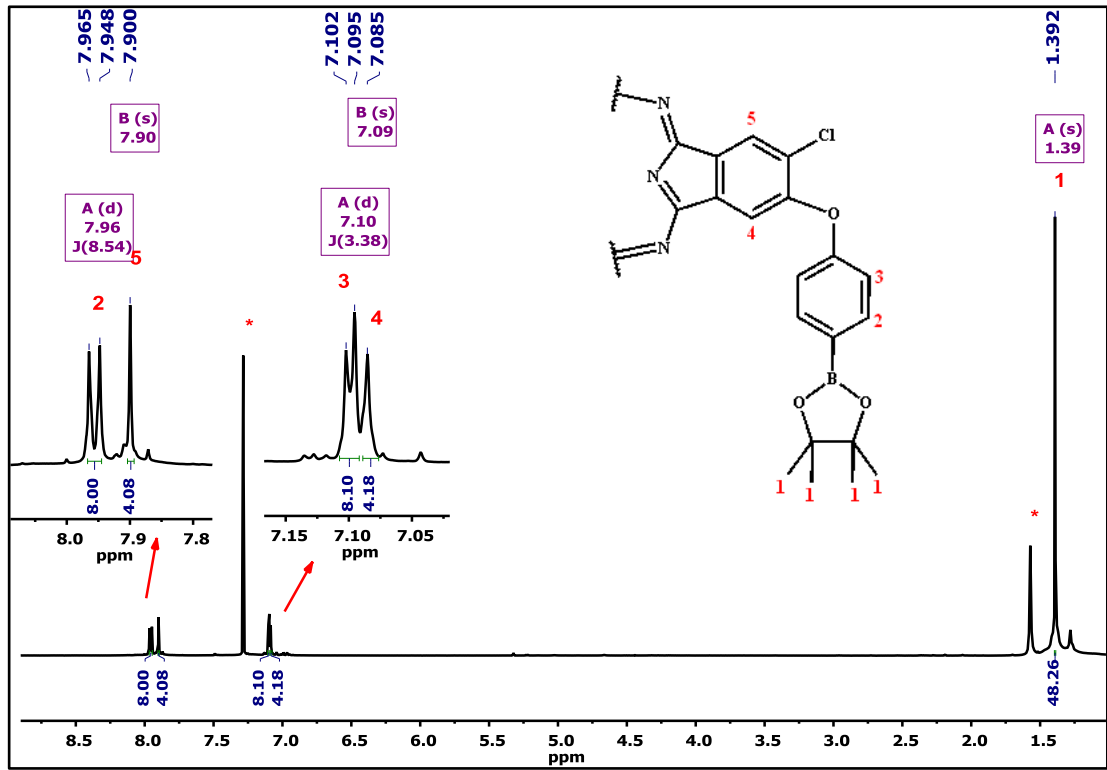
Şekil 4.37: 17 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm^{-1}), 3066, 3040 (aromatik-CH gerilmesi), 2977, 2929, 2851 (alifatik-CH gerilmesi), 1585 (C=C gerilmesi), 1387, 1357 (B-O) ve 1245 (C-O-C) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



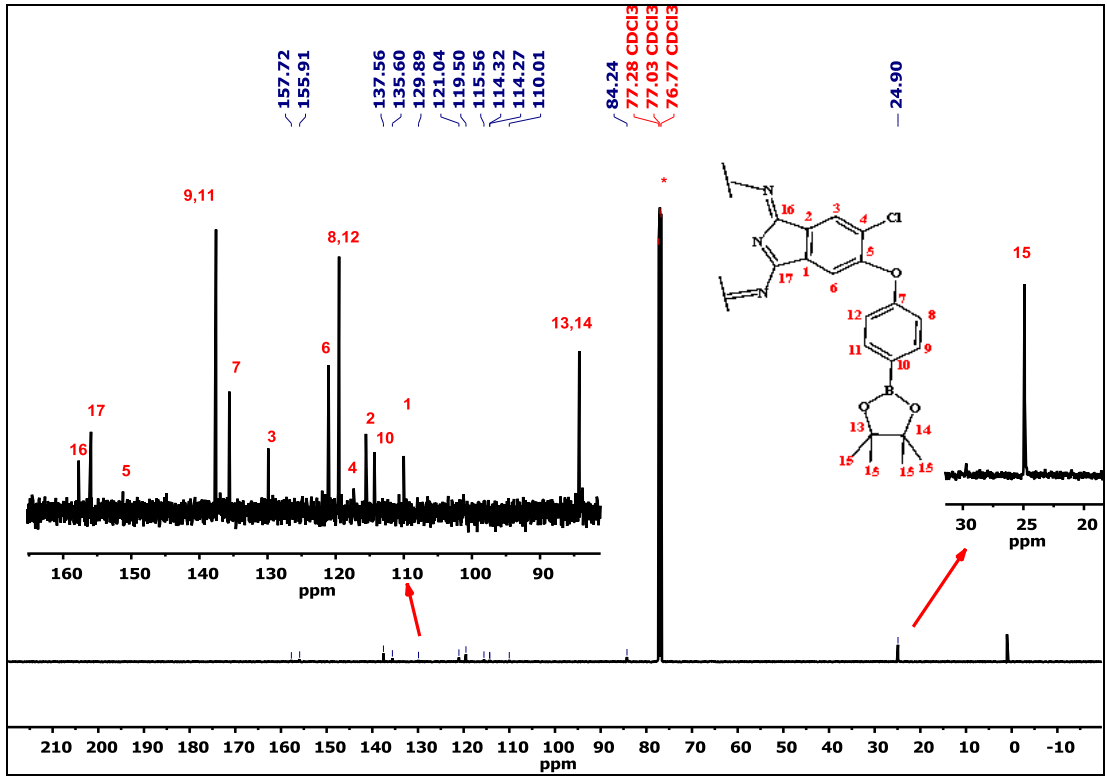
Şekil 4.38: 17 numaralı bileşiğe ait Kütle spektrumu (Matriks: DIT).

MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 1587’ de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki, 1460’ da gözlenen $[M-(C_6H_{12}BO_2)]^+$ kopması ve 1813’ de gözlenen $[M+DIT]^+$ piki bize ürünün oluştuğunu göstermektedir.



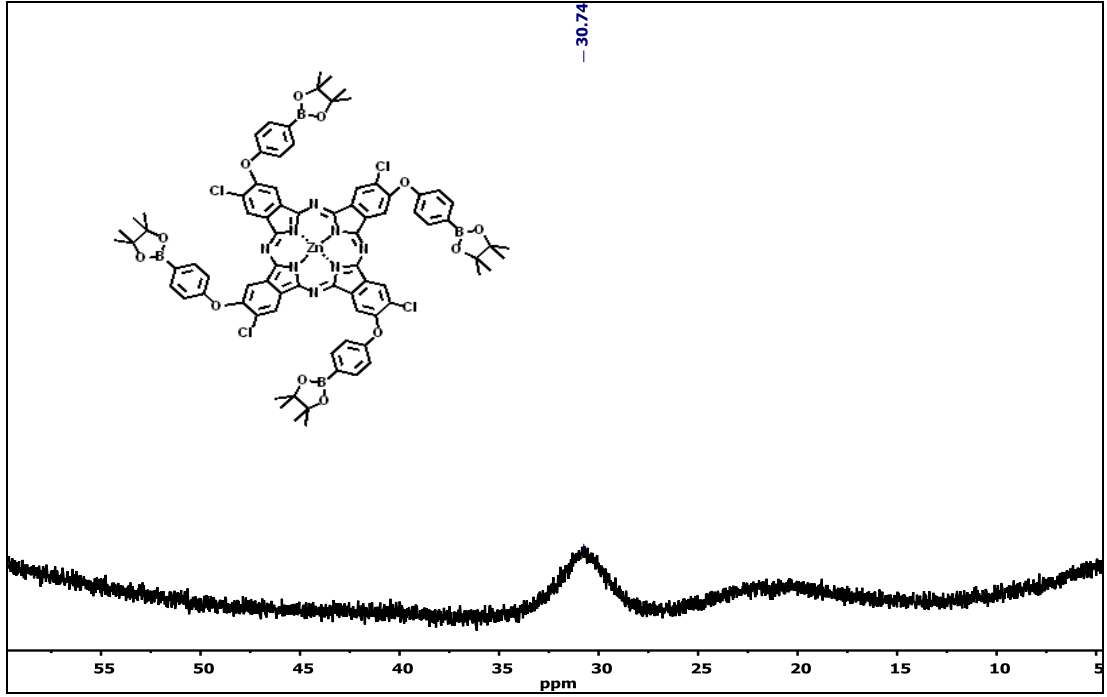
Şekil 4.39: 17 numaralı bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu.

¹H-NMR (500MHz) δ(ppm), CDCl₃: 1.39 ppm'de 1 numaralı alifatik -CH₃ protonlarına ait 48H'lik bir singlet pik, 7.96 ppm'de 2 numaralı aromatik protonlara ait 8H'lik bir dublet pik (*J*: 8.54 Hz), 7.10 ppm'de 3 numaralı aromatik protonlara ait 8H'lik bir dublet pik (*J*: 3.38), 7.09 ppm'de 4 numaralı aromatik protonlara ait 4H'lik bir singlet pik, 7.90 ppm'de 5 numaralı aromatik protonlara ait 4H'lik bir singlet pik olarak gözlenmektedir. ¹H-NMR spektrumundan elde edilen bulgular 17 numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur.



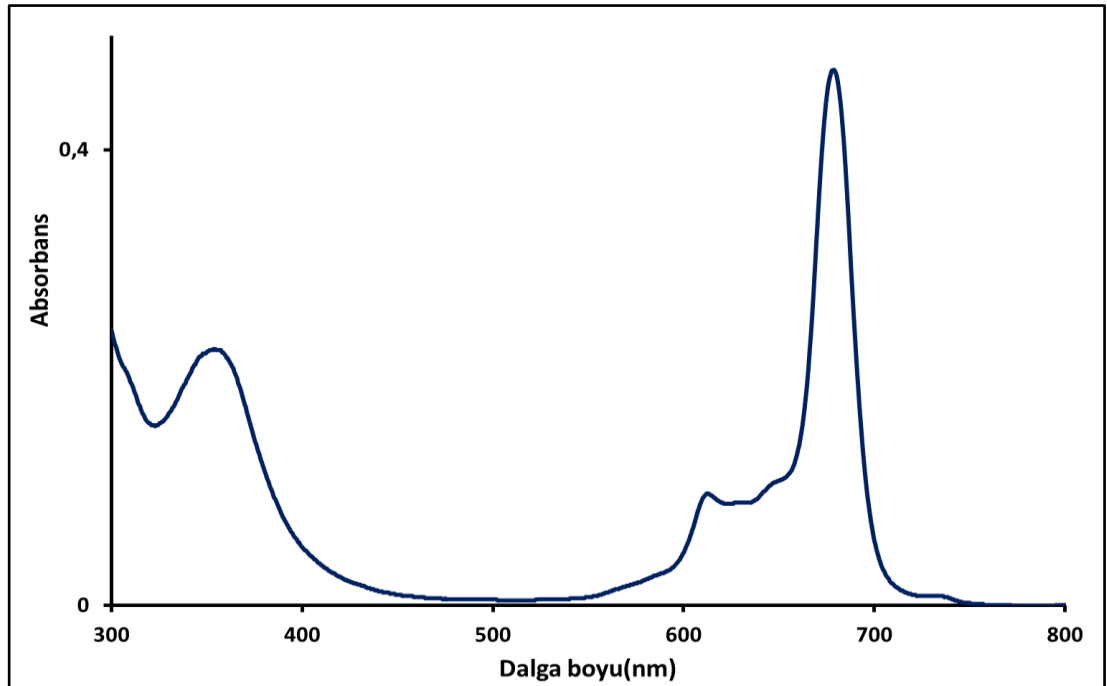
Şekil 4.40: 17 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : 24.90 ppm'de 15 numaralı karbonlar, 84.24 ppm de 13 ve 14 numaralı karbonlar, 110.01 ppm'de 1 numaralı karbon, 114.27 ppm'de 10 numaralı karbon, 114.32 ppm'de 2 numaralı karbon, 115.56 ppm'de 4 numaralı karbon, 119.50 ppm'de 8 ve 12 numaralı karbonlar, 121.04 ppm'de 6 numaralı karbon, 129.89 ppm'de 3 numaralı karbon, 135.60 ppm'de 7 numaralı karbon, 137.56 ppm'de 9 ve 11 numaralı karbonlar, 151.24 ppm'de 5 numaralı karbon, 155.91 ppm'de 17 numaralı karbon ve 157.72 ppm'de 16 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler 17 numaralı bileşiğin yapısı ile uyşmaktadır.



Şekil 4.41: 17 numaralı bileşiğe ait ^{11}B -NMR spektrumu.

^{11}B -NMR δ (ppm), CDCl_3 ; 30.74 ppm'deki singlet pik yapıdaki B atomunun varlığını göstermektedir.



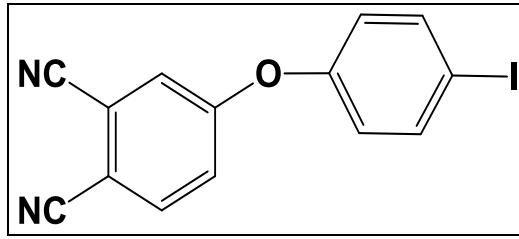
Şekil 4.42: 17 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde Uv-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).

17 numaralı bileşiğe ait Uv-Vis spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda 678 nm’ de ftalosiyanın bileşiğinin karakteristik bandı gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve bu dalga boylarına karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (log ϵ) (Tablo 4.6)’de verilmiştir.

Tablo 4.6: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 17 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (log ϵ).

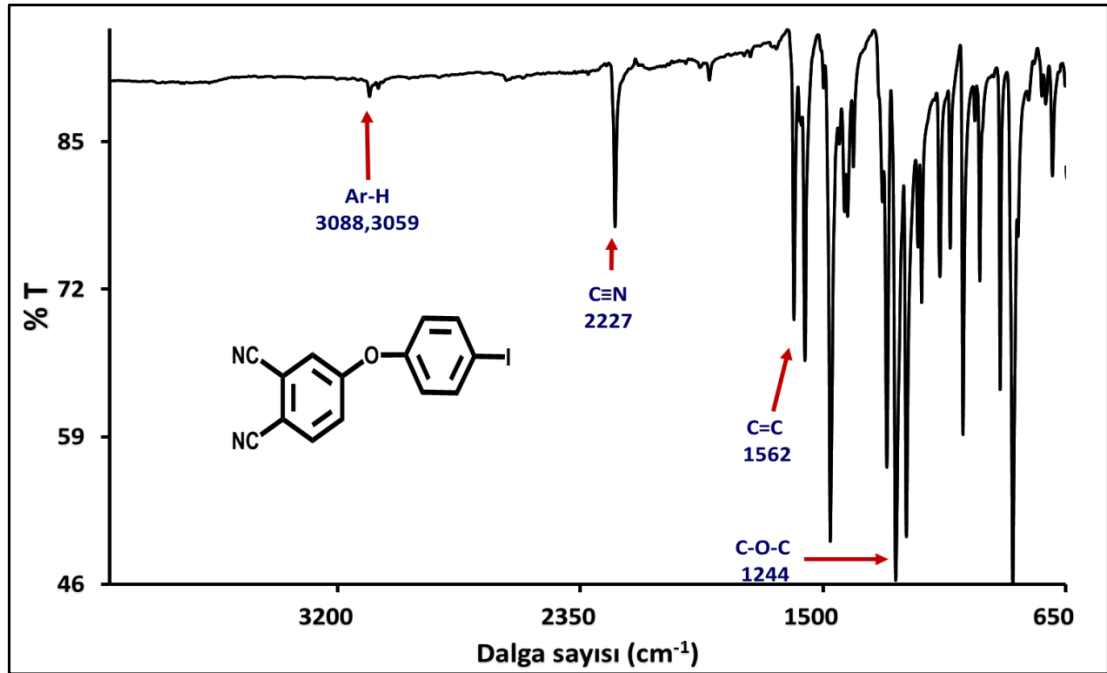
Bileşik numarası	Dalga boyu (λ_{max}) (nm)	Molar ekstinksiyon katsayıları (Log ϵ)
17	678	4.78
	614	4.07
	352	4.42

4.1.7. 4-(4-iyodofenoksi)ftalonitril (18) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



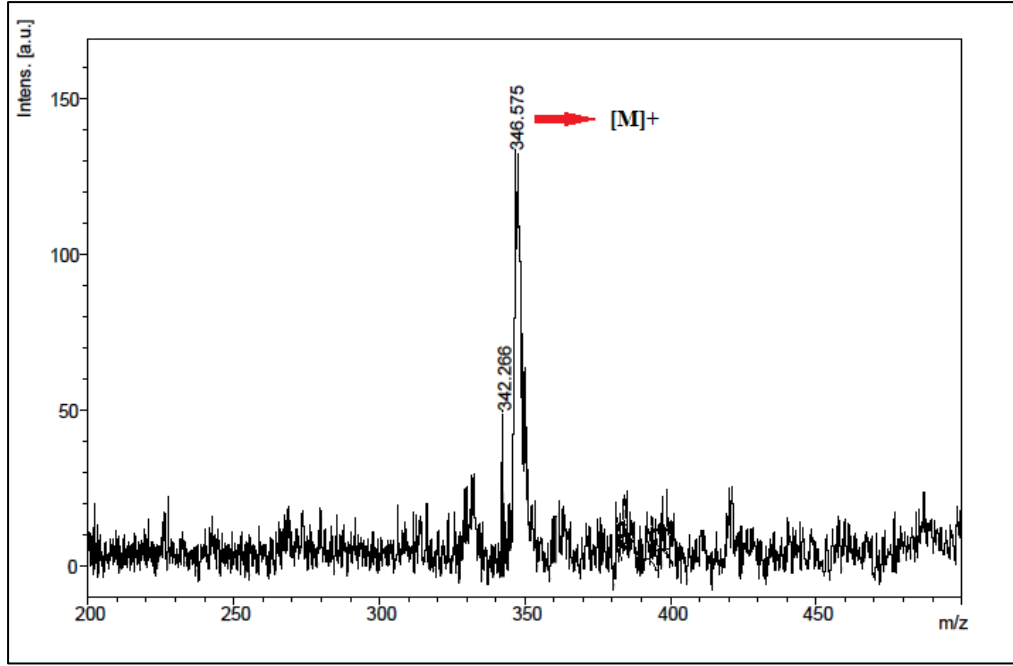
Şekil 4.43: 18 numaralı bileşiğin yapısı.

18 numaralı bileşiğe (Şekil 4.43) ait FT-IR, kütle, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



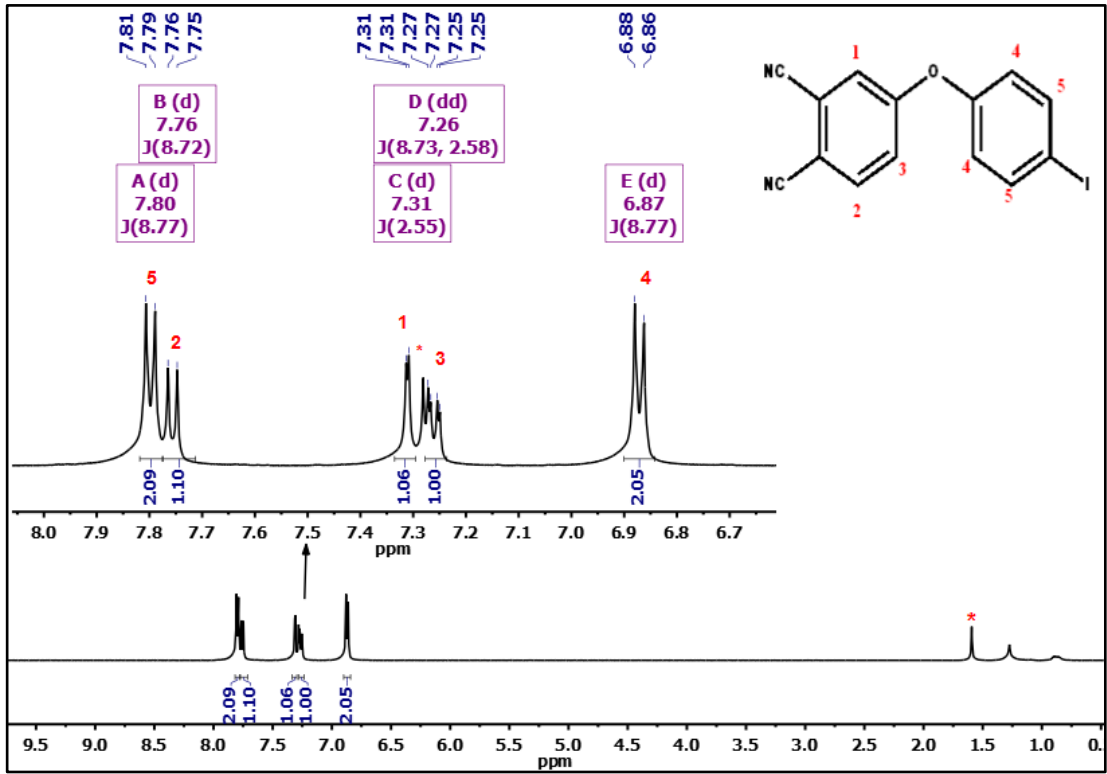
Şekil 4.44: 18 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm^{-1}), 3088, 3059 (aromatik-CH gerilmesi), 2227 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1562 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi) ve 1244 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



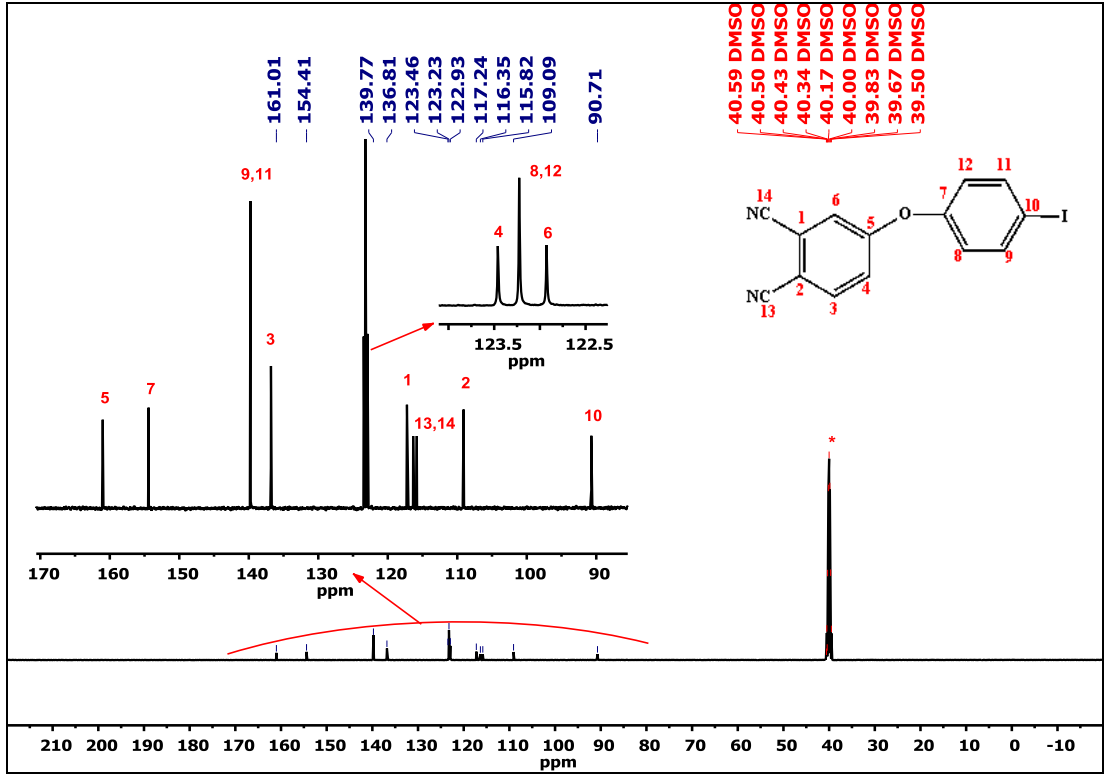
Şekil 4.45: 18 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 346' dea gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki ürünün oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.46: 18 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR (500 MHz) δ (ppm), CDCl_3 : 7.31 ppm' de 1 numaralı aromatik protonlara ait ve 3 numaralı proton ile uzak mesafe etkileşimi yaparak 1H'lık bir dublete (J :2.55 Hz), 7.76 ppm' de 2 numaralı aromatik protonlara ait 3 numaralı proton ile yakın mesafe etkileşimi yaparak 1H'lık bir dublete (J : 8.72 Hz), 7.26 ppm' de 3 numaralı aromatik protonlara ait 1 ve 3 numaralı protonlarla hem uzak hemde yakın mesafe etkileşimi yaparak 1H'lık bir dubletin dubletine (J : 8.73, 2.58 Hz), 6.87 ppm' de 4 numaralı aromatik protonlara ait 2H'lık bir dublete (J :8.77 Hz), 7.80 ppm' de 5 numaralı aromatik protonlara ait 2H'lık bir dublete (J : 8.77 Hz) yarıldığı gözlenmektedir. ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bulgular **18** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumaktadır.

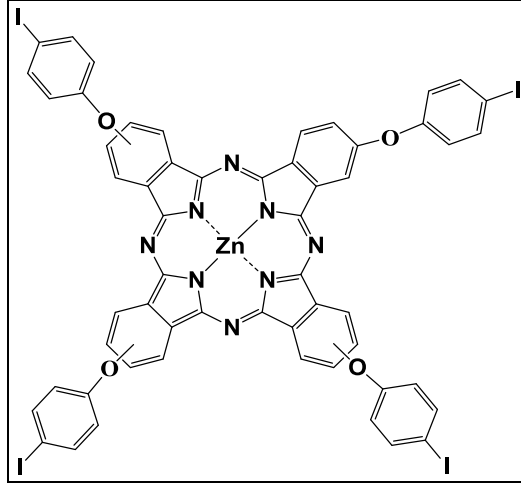


Şekil 4.47: 18 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) δ (ppm), $\text{DMSO}-d_6$: 90.71 ppm'de 10 numaralı karbon, 109.09 ppm'de 2 numaralı karbon, 115.82 ppm'de 14 numaralı karbon, 116.35 ppm'de 13 numaralı karbon, 117.24 ppm'de 1 numaralı karbon, 122.93 ppm'de 6 numaralı karbon, 123.23 ppm'de 8 ve 12 numaralı karbonlar, 123.46 ppm'de 4 numaralı karbon, 136.81 ppm'de 3 numaralı karbon, 139.77 ppm'de 9 ve 11 numaralı karbonlar, 154.41 ppm'de 7 numaralı karbon ve 161.01 ppm'de 5 numaralı

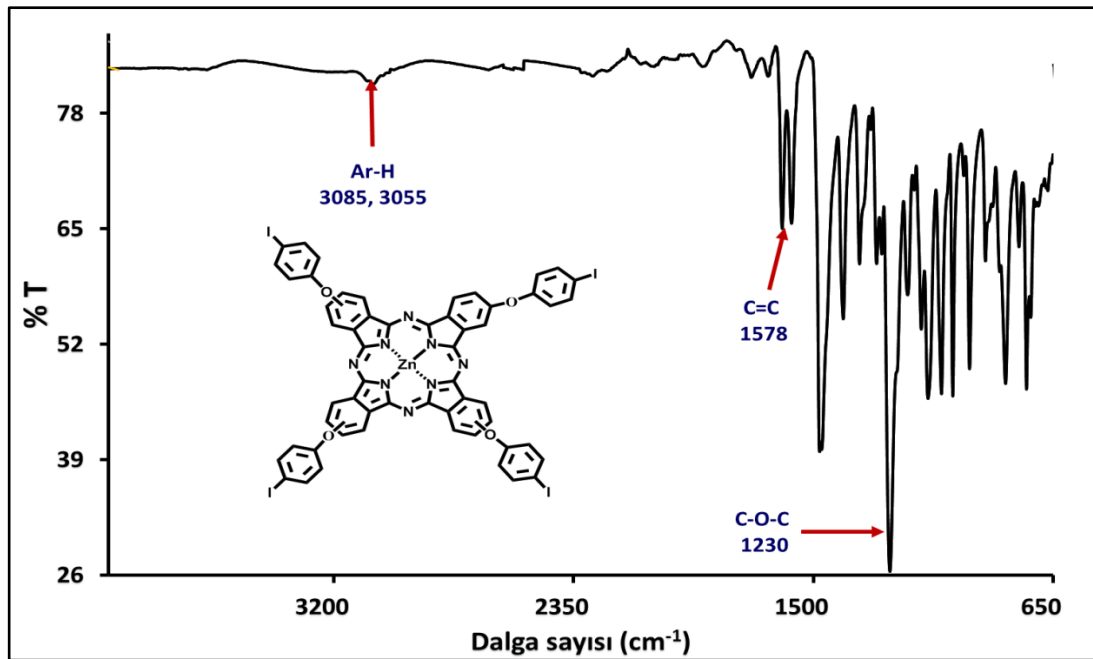
karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler **18** numaralı bileşiğin yapısı ile uyşmaktadır.

4.1.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (**19**) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



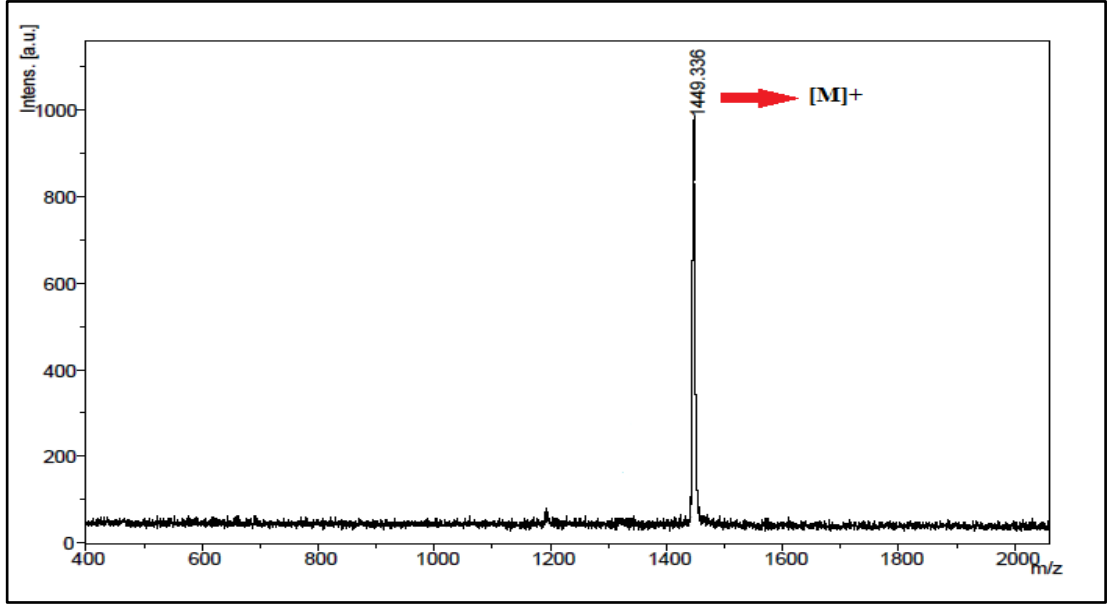
Şekil 4.48: 19 numaralı bileşiğin yapısı.

19 numaralı bileşiğe (Şekil 4.48) ait FT-IR, kütle, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



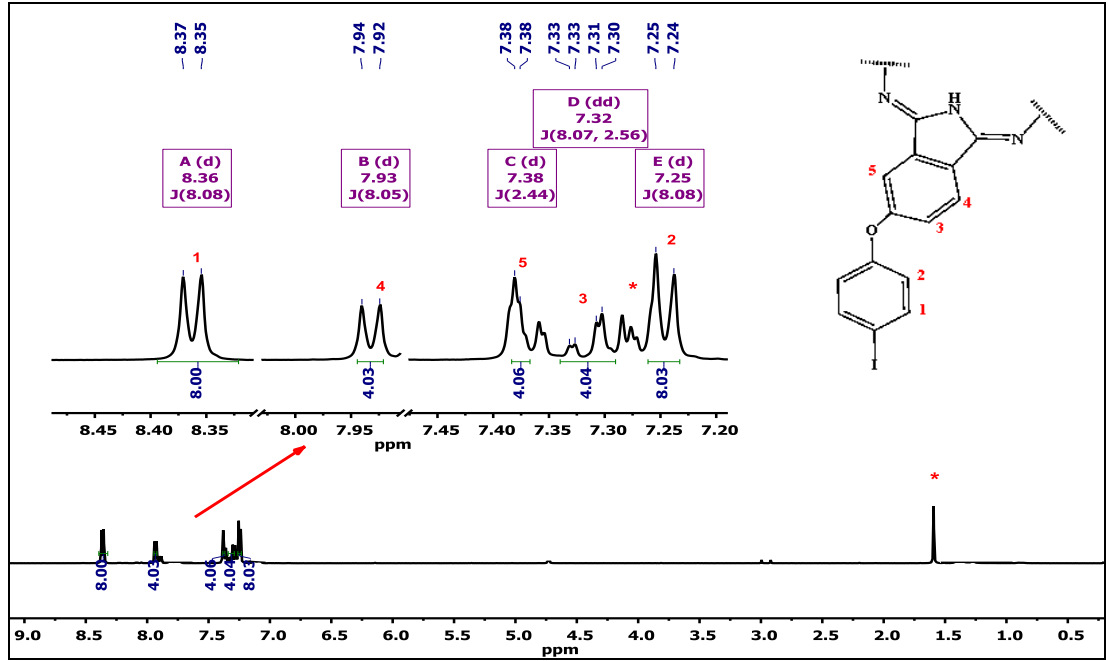
Şekil 4.49: 19 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm^{-1}), 3085, 3055 (aromatik-CH gerilmesi), 1578 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi) ve 1230 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



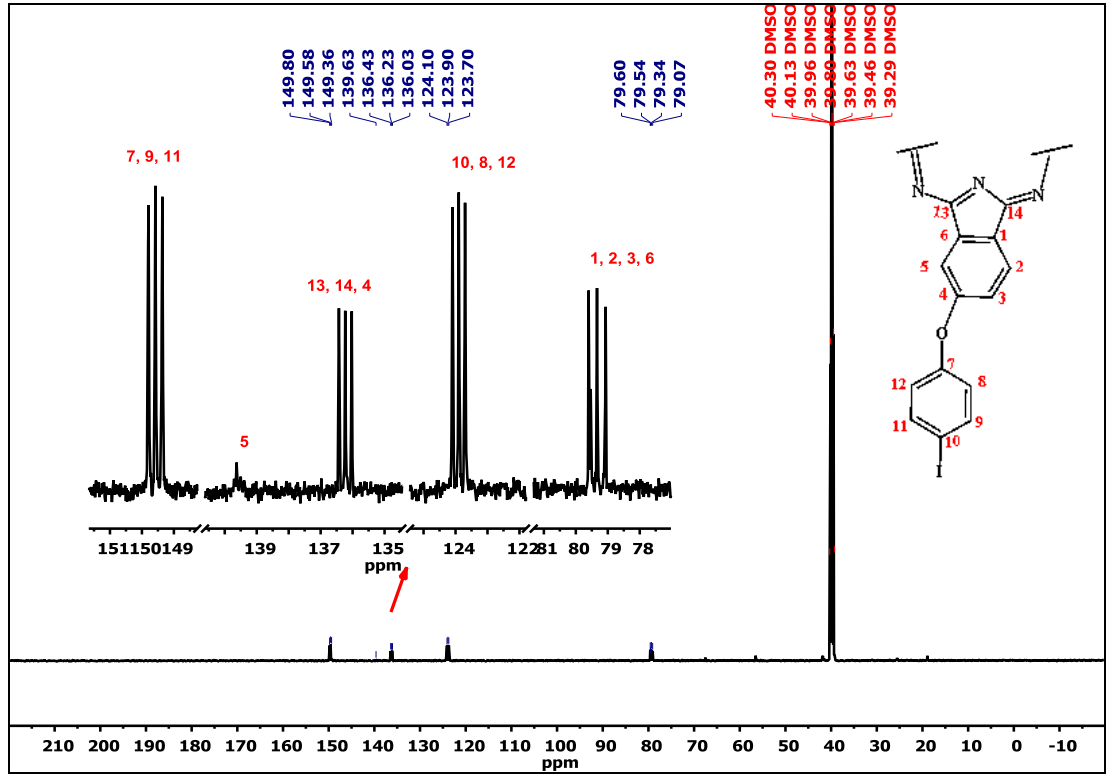
Şekil 4.50: 19 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

MALDI-TOF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 1449' da gözlenen $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki bize ürünün oluştuğunu göstermektedir.



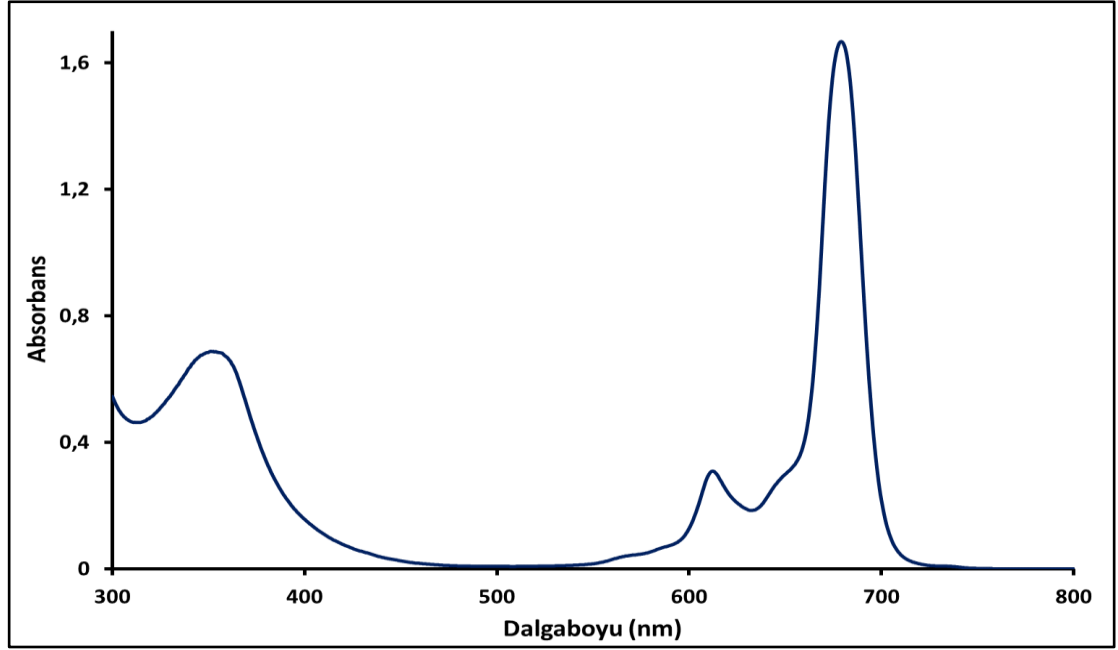
Şekil 4.51: 19 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR (500 MHz) δ (ppm), CDCl_3 : 8.36 ppm' de 1 numaralı aromatik protonlara ait 8H'lık bir dublet (J : 8.08 Hz), 7.25 ppm' de 2 numaralı aromatik protonlara ait 8H'lık bir dublet (J : 8.08 Hz), 7.32 ppm' de 3 numaralı aromatik protonlara ait 4H'lık bir dubletin dubleti (J : 8.07, 2.56 Hz), 7.93 ppm' de 4 numaralı aromatik protonlarına ait 4H'lık bir dublet (J : 8.05 Hz) ve 7.38 ppm' de 5 numaralı aromatik protonlarına ait 4H'lık bir dublet (J : 2.44 Hz) gözlenmektedir. ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bulgular **19** numaralı bileşiğin yapısı ile uyushmaktadır.



Şekil 4.52: 19 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spekturumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) δ (ppm), $\text{DMSO}-d_6$: 79.07 ppm'de 6 numaralı karbon, 79.34 ppm'de 3 numaralı karbon, 79.57 ppm'de 2 numaralı karbon, 79.60 ppm'de 1 numaralı karbon, 123.70 ppm'de 12 numaralı karbon, 123.90 ppm'de 8 numaralı karbon, 124.10 ppm'de 10 numaralı karbon, 136.03 ppm'de 4 numaralı karbon, 136.23 ppm'de 14 numaralı karbon, 136.43 ppm'de 13 numaralı karbon, 139.63 ppm'de 5 numaralı karbon, 149.36 ppm'de 11 numaralı karbon, 149.58 ppm'de 9 numaralı karbon ve 149.80 ppm'de 7 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler **19** numaralı bileşiğin yapısı ile uyushmaktadır.



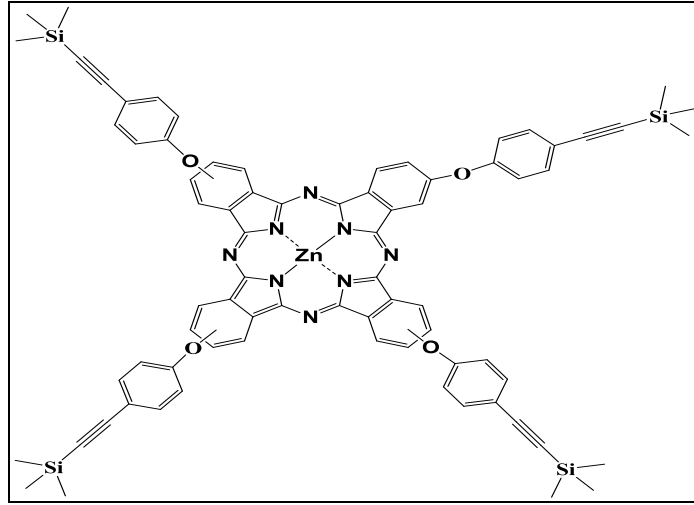
Şekil 4.53: 19 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).

19 numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda 680 nm’ de ftalosiyanın bileşiğinin karakteristik bandı gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve bu dalga boylarına karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ($\log \epsilon$) (Tablo 4.7)’de verilmiştir.

Tablo 4.7: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 19 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).

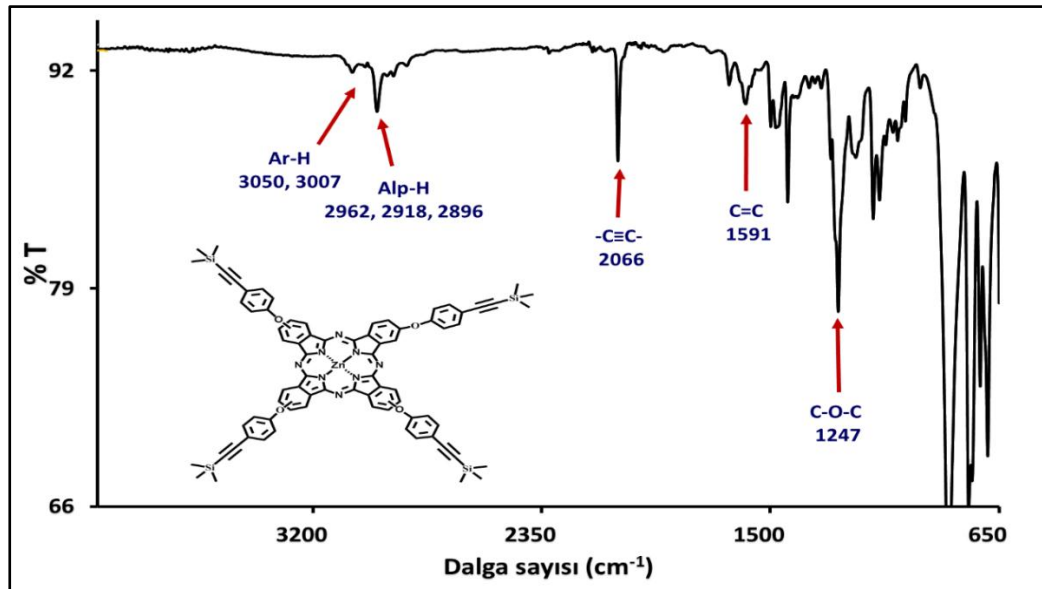
Bileşik numarası	Dalga boyu (λ_{max}) (nm)	Molar ekstinksiyon katsayıları ($\log \epsilon$)
19	680	5.34
	613	4.49
	350	4.84

4.1.9. 2(3), 9(10), 16(17), 24(24)-Tetrakis{4-[(trimetilsilil)etil]fenoksi}ftalosiyanimato çinko (II) (20) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



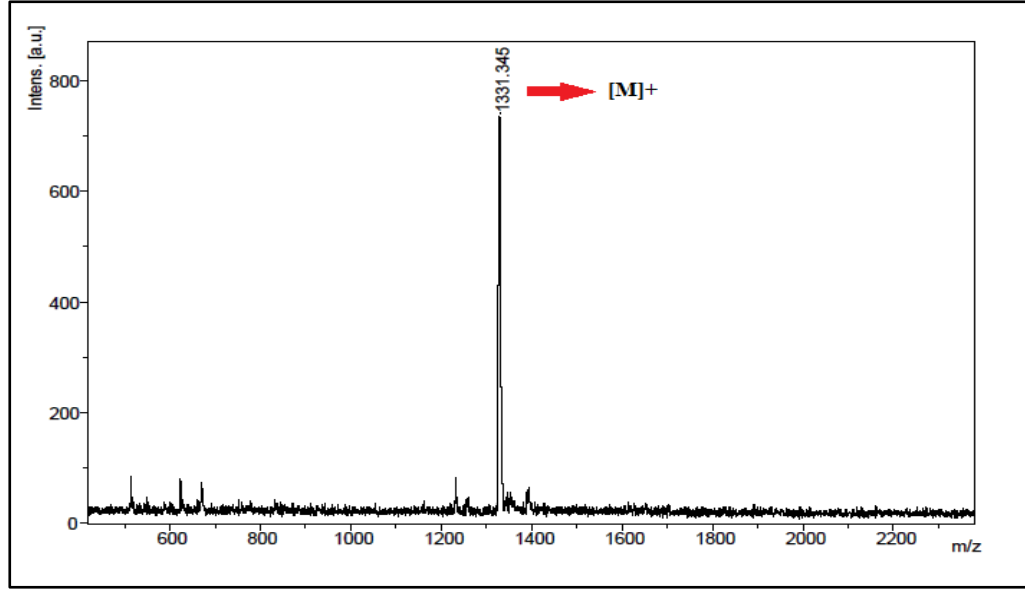
Şekil 4.54: 20 numaralı bileşiğin yapısı.

20 numaralı bileşiğe (Şekil 4.54) ait FT-IR, kütle, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



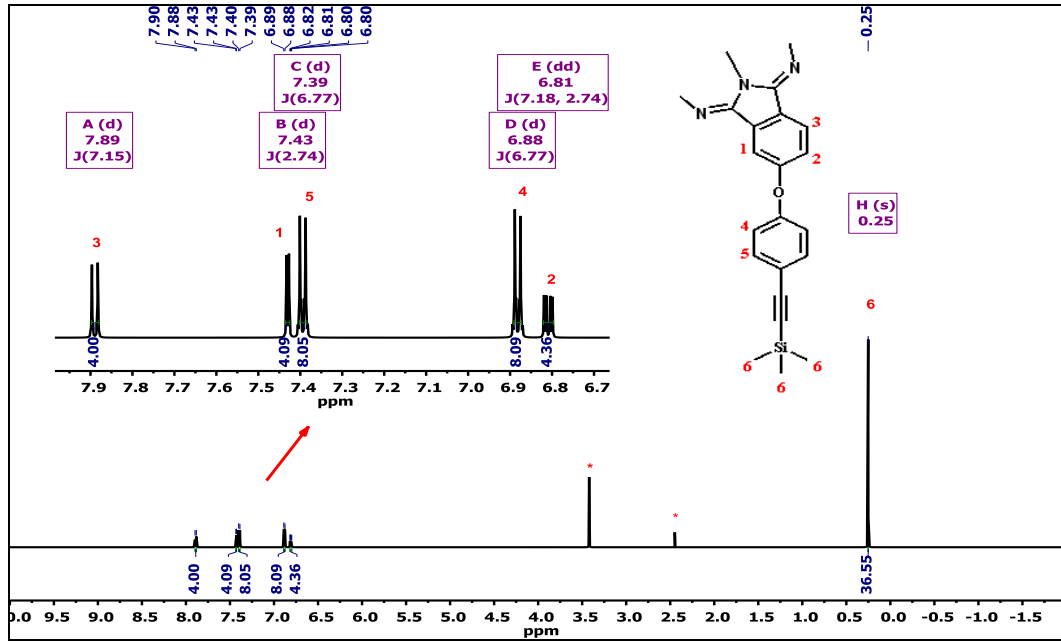
Şekil 4.55: 20 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm^{-1}), 3050, 3007 (aromatik-CH gerilmesi), 2962, 2918, 2896 (alifatik-CH gerilmesi), 2066 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1591 ($\text{C}=\text{C}$) ve 1247 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.56: 20 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).

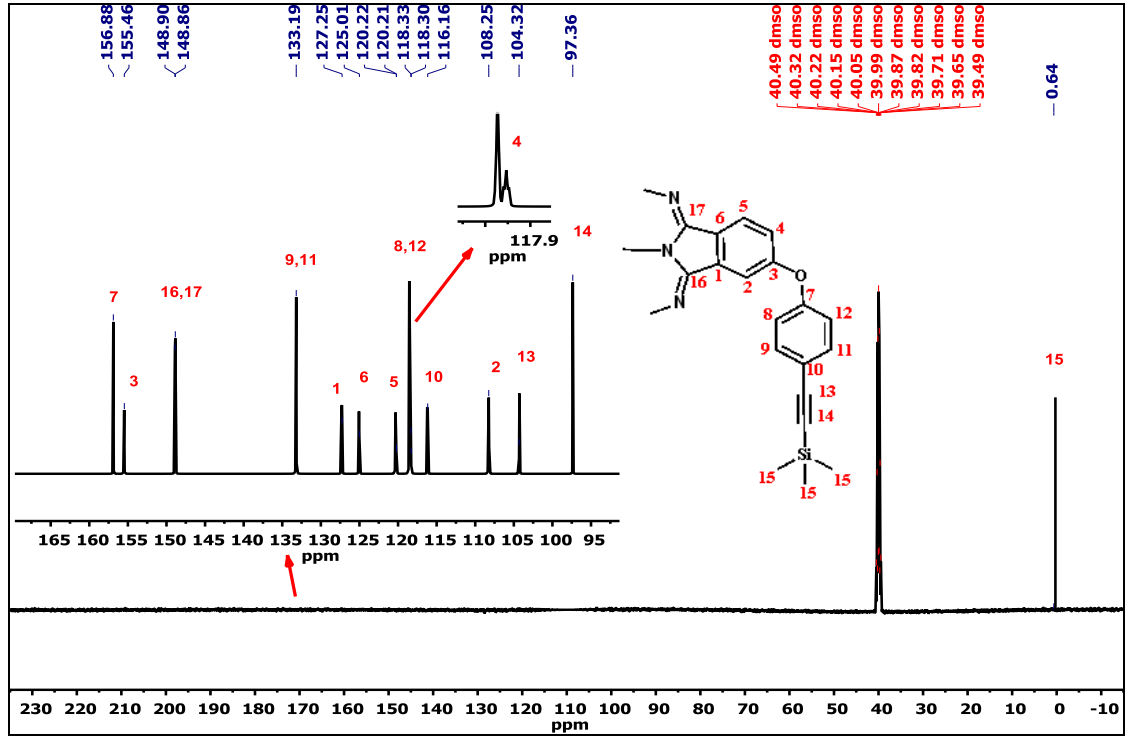
MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 1331' de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki hedeflenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.57: 20 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.

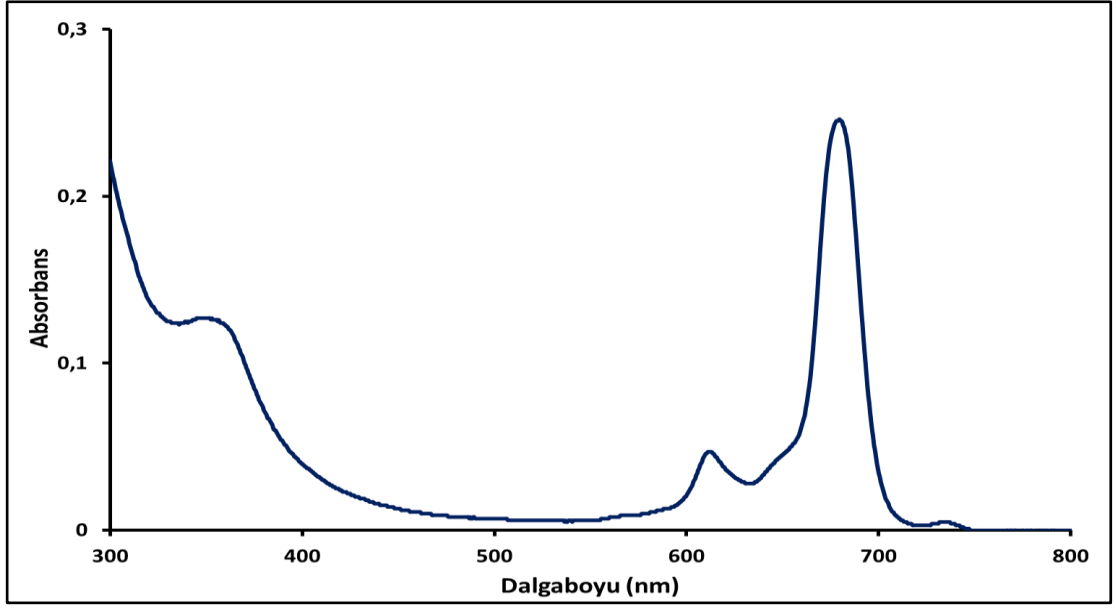
^1H -NMR (500 MHz) δ (ppm), $\text{DMSO}-d_6$: 7.43 ppm' de 1 numaralı aromatik protonlara ait 4H'lık bir dublet (J : 2.74 Hz), 6.81 ppm' de 2 numaralı aromatik protonlara ait 4H'lık bir dubletin dubleti (J : 7.18-2.74 Hz), 7.89 ppm'de 3 numaralı aromatik protonlara ait 4H'lık bir dublet (J : 7.15 Hz), 6.88 ppm' de 4 numaralı

aromatik protonlara ait 8H'lık bir dublet (J : 6.77 Hz), 7.39 ppm' de 5 numaralı aromatik protonlara ait 8H'lık bir dublet (J : 6.77 Hz), ve 0.25 ppm' de 6 numaralı aromatik protonlara ait 36H'lık bir singlet gözlenmektedir. ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bulgular **20** numaralı bileşiğin yapısı ile uyushmaktadır.



Şekil 4.58: 20 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) δ (ppm), DMSO- d_6 : 0.64 ppm'de 15 numaralı karbonlar, 97.36 ppm'de 14 numaralı karbon, 104.32 ppm'de 13 numaralı karbon, 108.25 ppm'de 2 numaralı karbon, 116.16 ppm'de 10 numaralı karbon, 118.30 ppm'de 4 numaralı karbon, 118.33 ppm'de 8 ve 12 numaralı karbonlar, 120.21 ppm'de 5 numaralı karbon, 125.01 ppm'de 6 numaralı karbon, 127.25 ppm'de 1 numaralı karbon, 133.19 ppm'de 9 ve 11 numaralı karbonlar, 148.86 ppm'de 17 numaralı karbon, 148.90 ppm'de 16 numaralı karbon, 155.46 ppm'de 3 numaralı karbon ve 156.88 ppm'de 7 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler **20** numaralı bileşiğin yapısı ile uyushmaktadır.



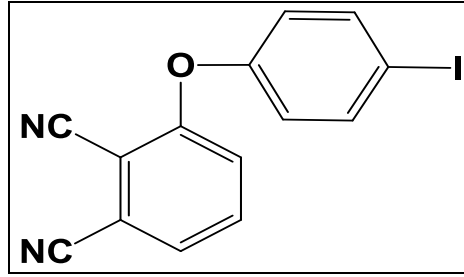
Şekil 4.59: 20 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).

20 numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda 679 nm’ de ftalosiyanın bileşiğinin karakteristik bandı gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve bu dalga boylarına karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ($\log \epsilon$) (Tablo 4.8)’de verilmiştir.

Tablo 4.8: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 20 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).

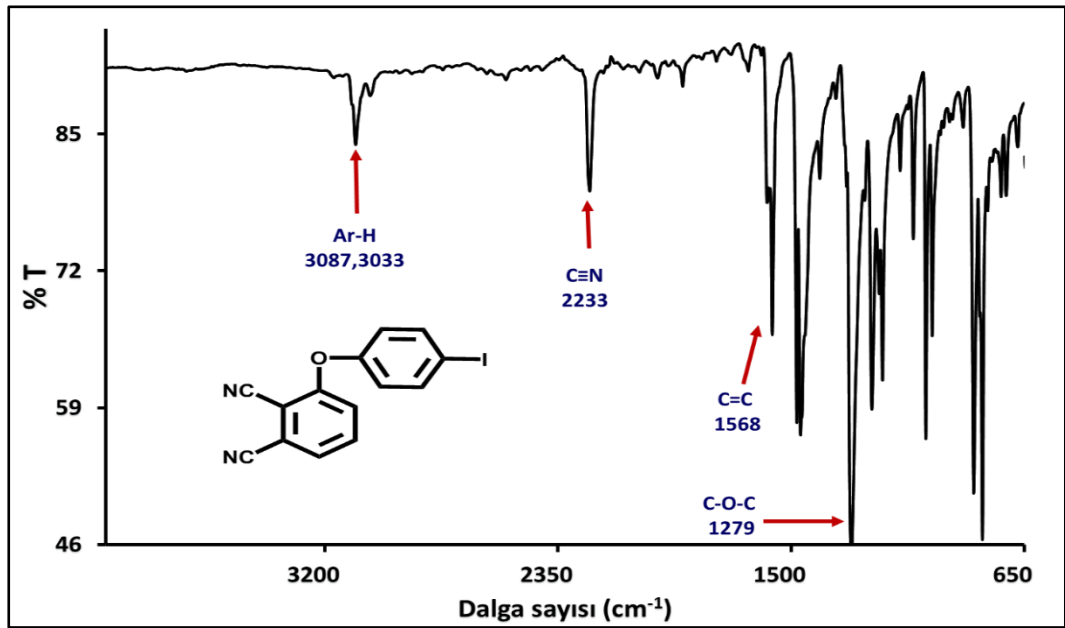
Bileşik numarası	Dalga boyu (λ_{max}) (nm)	Molar ekstinksiyon katsayıları (Log ϵ)
20	679	4.38
	612	3.68
	354	4.10

4.1.10. 3-(4-Iyodofenoksi)ftalonitril (21) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



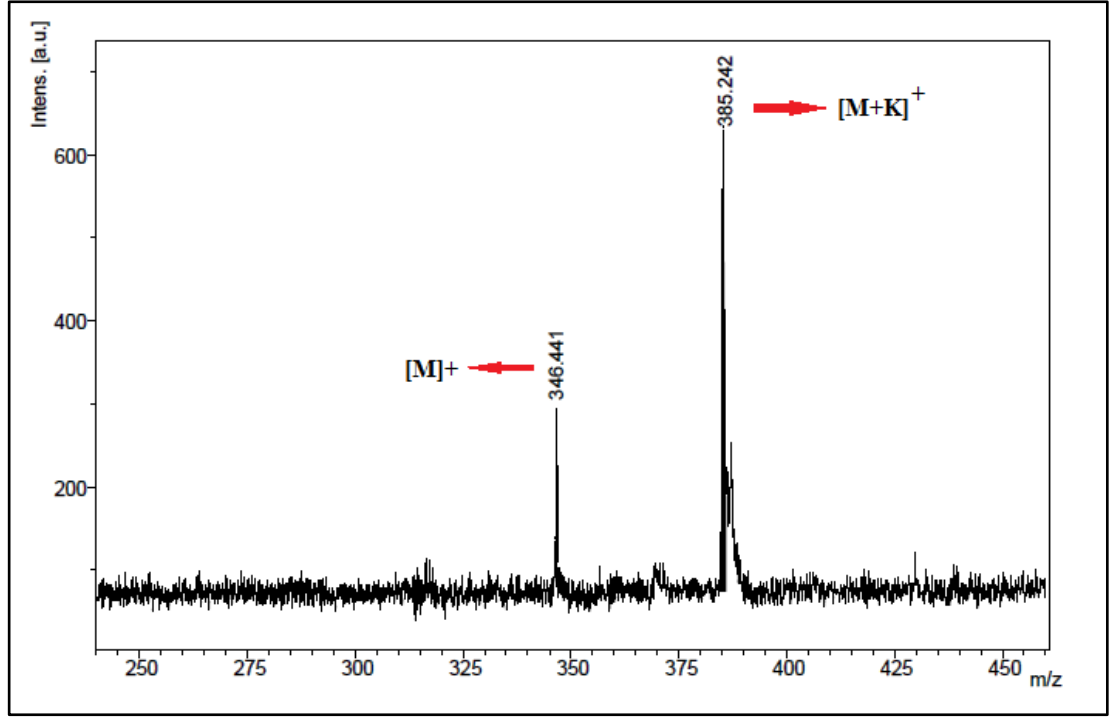
Şekil 4.60: 21 numaralı bileşiğin yapısı.

21 numaralı bileşiğe (Şekil 4.56) ait FT-IR, kütle, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumları ve X-ray kristal çözünümünden elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



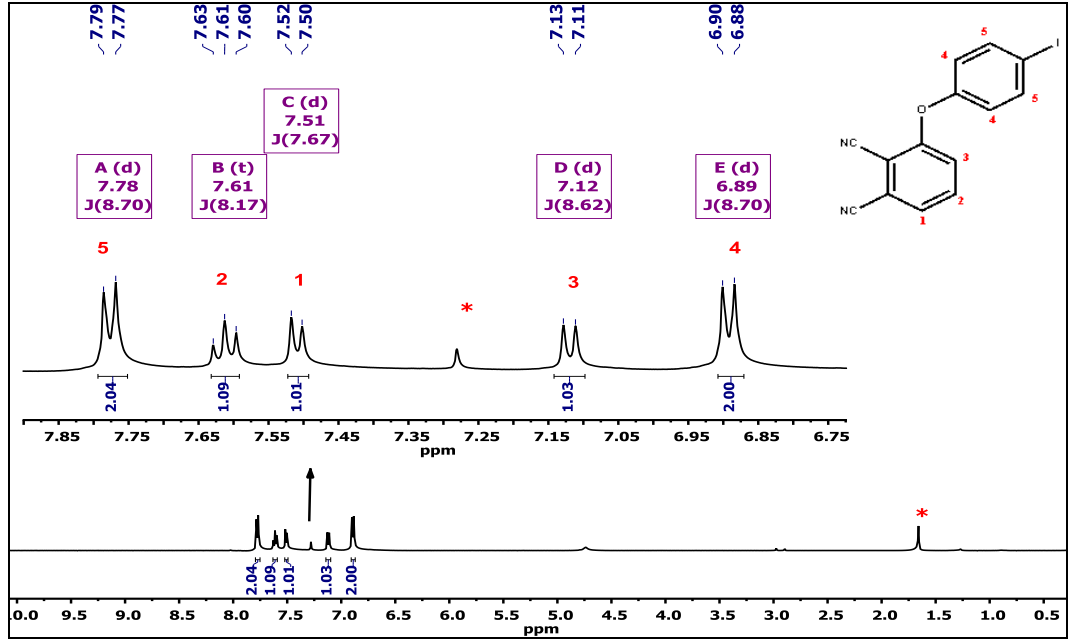
Şekil 4.61: 21 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm^{-1}), 3087, 3033 (aromatik-CH gerilmesi), 2233 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1568 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi) ve 1279 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



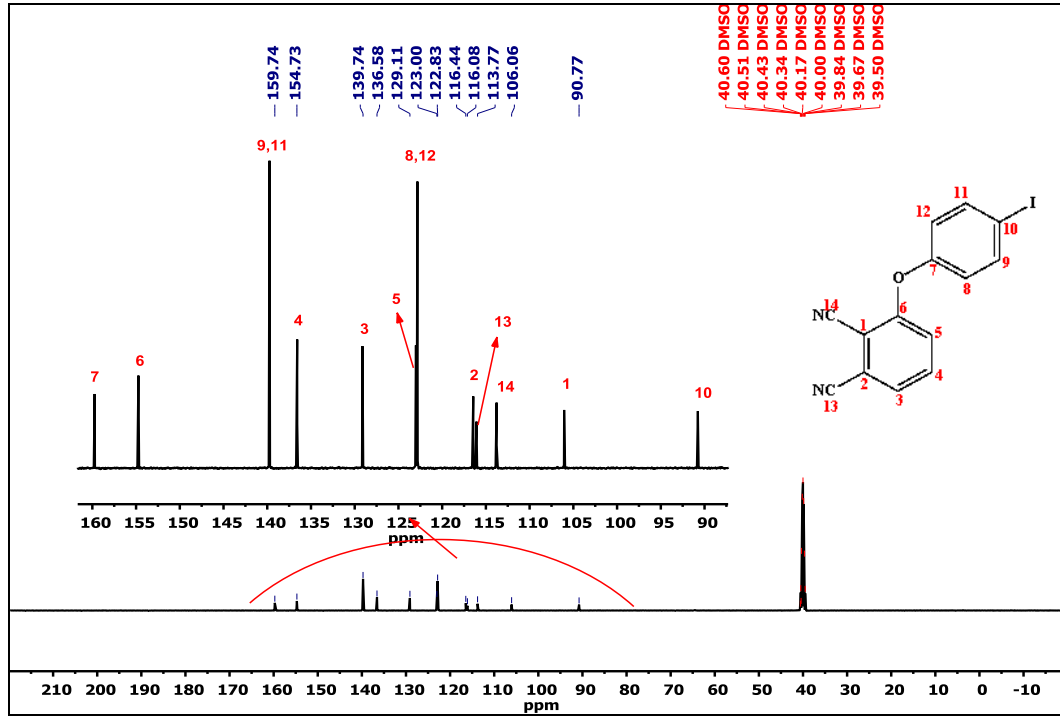
Şekil 4.62: 21 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektromu (Matriksiz).

MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 346' da gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki ve 385' de gözlenen $[M+K]^+$ piki bize ürünün oluştuğunu göstermektedir.



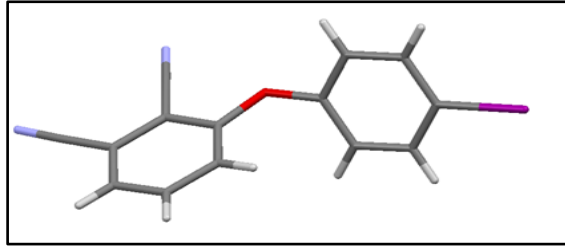
Şekil 4.63: 21 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR (500 MHz) δ (ppm), CDCl_3 : 7.51 ppm' de 1 numaralı aromatik protonlara ait 1H'lık bir dublete (J : 7.67 Hz), 7.61 ppm' de 2 numaralı aromatik protonlara ait 1H'lık bir triplete (J : 8.17 Hz), 7.12 ppm' de 3 numaralı aromatik protonlara ait 1H'lık bir dublete (J : 8.62 Hz), 6.89 ppm' de 4 numaralı aromatik protonlarına ait 2H'lık bir dublete (J : 8.70 Hz) ve 7.78 ppm' de 5 numaralı aromatik protonlarına ait 2H'lık bir dublete (J : 8.70 Hz) yarıldığı gözlenmektedir. ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bulgular **21** numaralı bileşiğin yapısı ile uyushmaktadır.



Şekil 4.64: 21 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) δ (ppm), $\text{DMSO}-d_6$: 90.77 ppm'de 10 numaralı karbon, 106.06 ppm'de 1 numaralı karbon, 113.77 ppm'de 14 numaralı karbon, 116.08 ppm'de 13 numaralı karbon, 116.44 ppm'de 2 numaralı karbon, 122.83 ppm'de 8 ve 12 numaralı karbonlar, 123.00 ppm'de 5 numaralı karbon, 129.11 ppm'de 3 numaralı karbon, 136.58 ppm'de 4 numaralı karbon, 139.74 ppm'de 9 ve 11 numaralı karbonlar, 154.73 ppm'de 6 numaralı karbon ve 159.74 ppm'de 7 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler **21** numaralı bileşiğin yapısı ile uyushmaktadır.



Şekil 4.65: 21 numaralı bileşiğe ait X-ray görünümü.

21 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal çözünümü Tablo 4.9’ de verilmiştir. Kristal verilerine göre kristal sistemi ortorombik ve uzay grubu $P2_12_12_1$ olarak çözümlenmiştir.

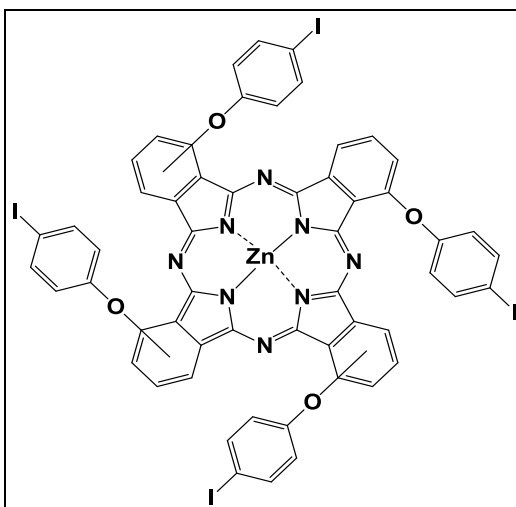
Tablo 4.9: 21 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal çözünümü.

Kimlik Kodu	21
Empirik Formül	$C_{14}H_7IN_2O$
Formül Ağırlığı	346.13
Sıcaklık /K	296.15
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	$P2_12_12_1$
a/Å	6.6077(5)
b/Å	45.153(4)
c/Å	4.3682(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å³	1303.27(18)
Z	4
ρ_{calc}/cm^3	1.7639
μ/mm^{-1}	2.445
F(000)	662.6
Kristal boyutu/mm³	$0.334 \times 0.106 \times 0.03$
Radyasyon	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Veri toplama için 2Θ aralık /°	3.6 to 50.04

Tablo 4.9: Devam.

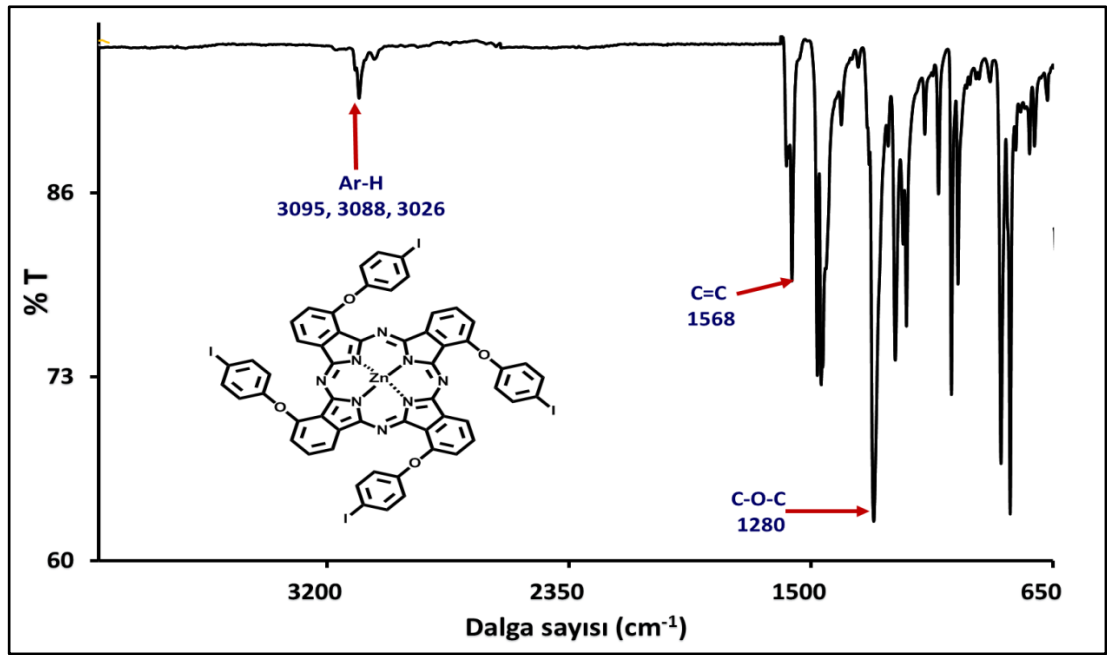
Dizin aralıkları	$-7 \leq h \leq 7, -53 \leq k \leq 52, -5 \leq l \leq 5$
Toplanan yansımalar	11492
Bağımsız yansımalar	2256 [$R_{\text{int}} = 0.0573, R_{\text{sigma}} = 0.0491$]
Veriler/Sınırlar/Parametreler	2256/0/164
F^2 'ye Uygunluk	1.048
Son R endeksleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0457, wR_2 = 0.0991$
Son R endeksleri [bütün bilgiler]	$R_1 = 0.0549, wR_2 = 0.1022$
En büyük fark. tepe / delik / e Å ⁻³	1.40/-1.22
Flack parametresi	0.31(10)

4.1.11. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (22) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



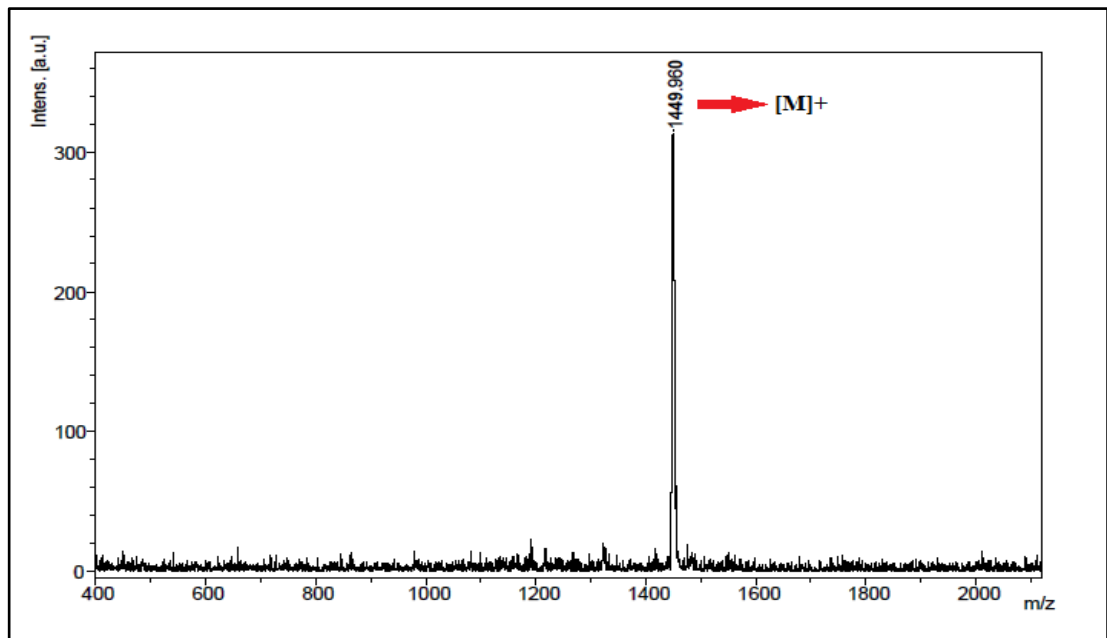
Şekil 4.66: 22 numaralı bileşiğin yapısı.

22 numaralı bileşiğe (Şekil 4.66) ait FT-IR, kütle, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



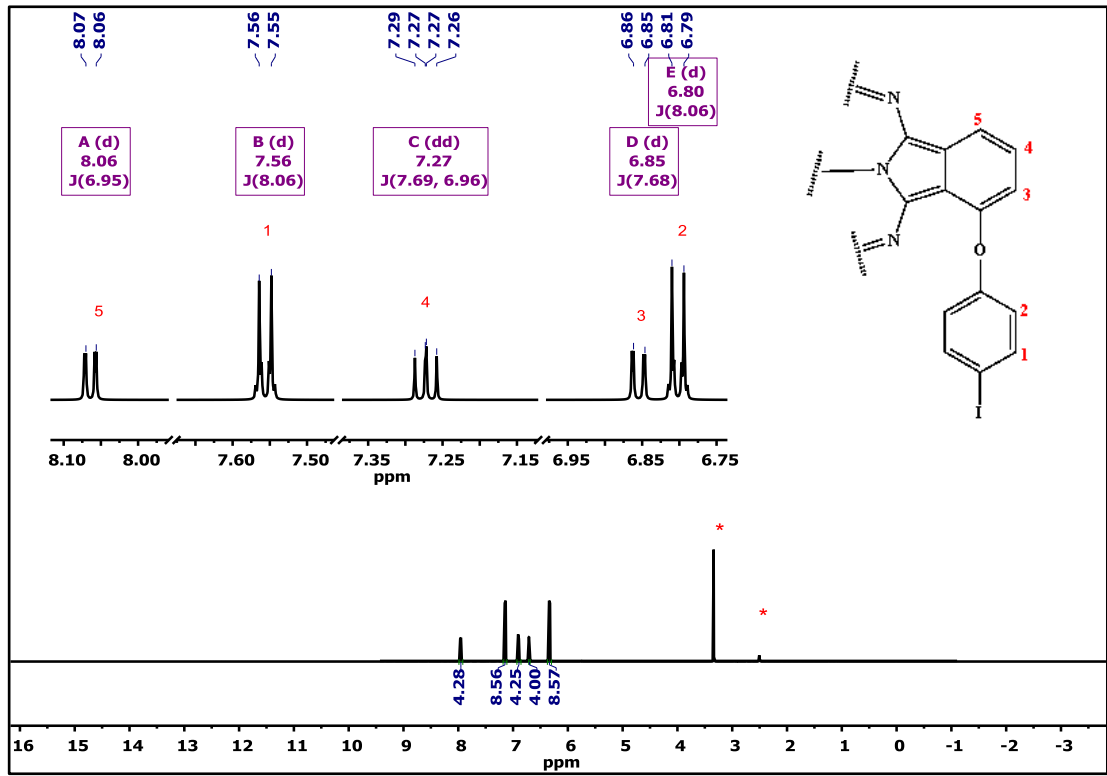
Şekil 4.67: 22 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm^{-1}), 3095, 3088, 3026 (aromatik-CH gerilmesi), 1568 (C=C gerilmesi) ve 1280 (C-O-C) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



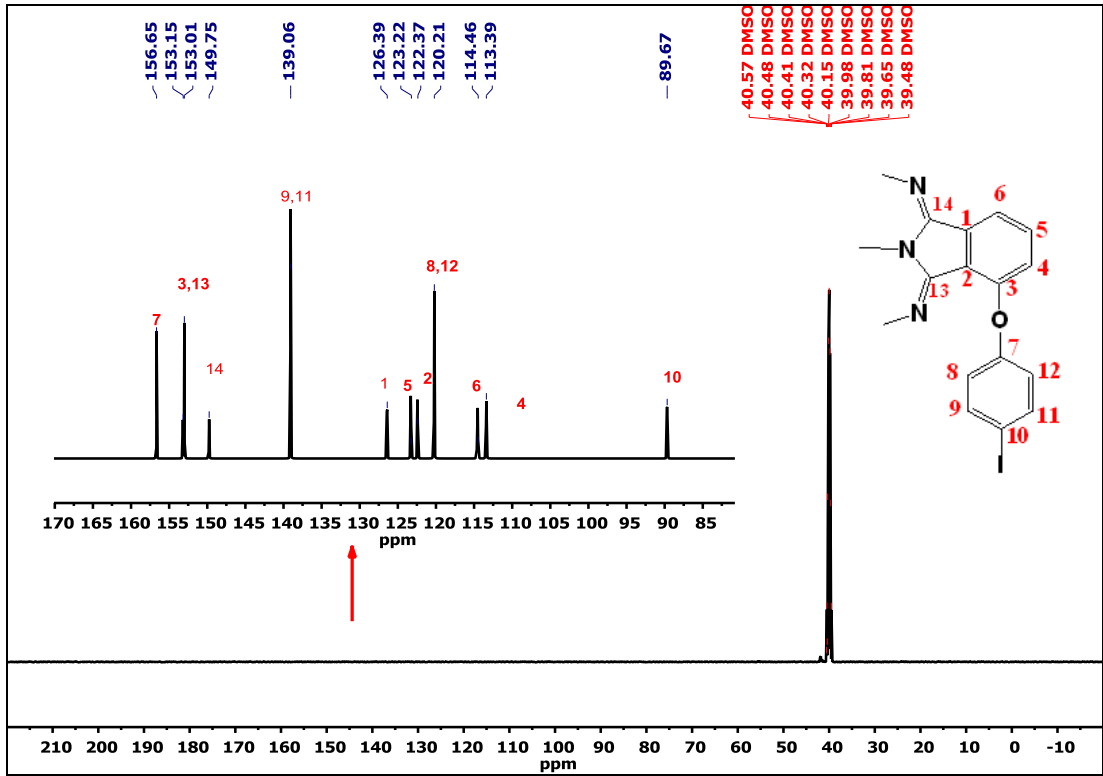
Şekil 4.68: 22 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).

MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 1449' da gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki bize ürünün oluştuğunu göstermektedir.



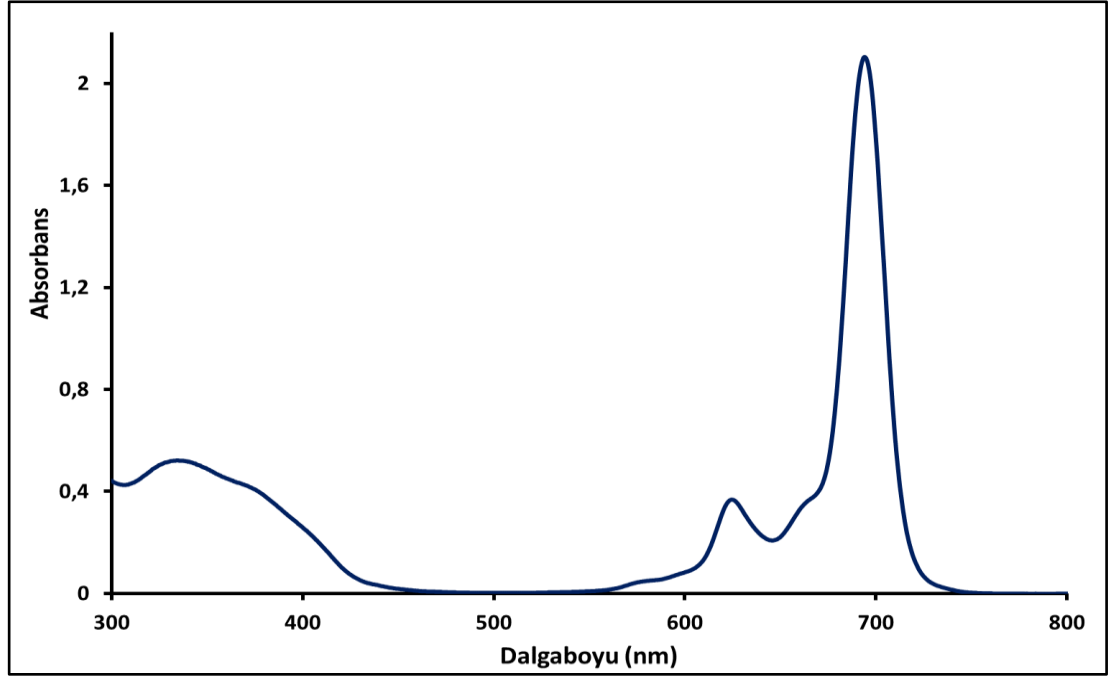
Şekil 4.69: 22 numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR (500 MHz) δ (ppm), $\text{DMSO}-d_6$: 7.56 ppm' de 1 numaralı aromatik protonlara ait 8H'lık bir dublete (J : 8.06 Hz), 6.80 ppm' de 2 numaralı aromatik protonlara ait 8H'lık bir dublete (J : 8.06 Hz), 6.85 ppm' de 3 numaralı aromatik protonlara ait 4H'lık bir dublete (J : 7.68 Hz), 7.27 ppm' de 4 numaralı aromatik protonlarına ait 4H'lık bir dubletin dubletine (J : 7.69-6.96 Hz) ve 8.06 ppm' de 5 numaralı aromatik protonlarına ait 4H'lık bir dublete (J : 6.95 Hz) yarıldığı gözlenmektedir. ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bulgular **22** numaralı bileşiğin yapısı ile uyşmaktadır.



Şekil 4.70: 22 numaralı bileşiğe ait ¹³C-NMR spekturumu.

¹³C-NMR (500 MHz) δ(ppm), DMSO-d₆: 89.67 ppm'de 10 numaralı karbon, 113,39 ppm'de 4 numaralı karbon, 114.46 ppm'de 6 numaralı karbon, 120.21 ppm'de 8 ve 12 numaralı karbonlar, 122.37 ppm'de 2 numaralı karbon, 123.22 ppm'de 5 numaralı karbon, 126.39 ppm'de 1 numaralı karbon, 139.06 ppm'de 9 ve 11 numaralı karbonlar, 149.75 ppm'de 14 numaralı karbon, 153.01 ppm'de 13 numaralı karbon, 153.15 ppm'de 3 numaralı karbon ve 156.65 ppm'de 7 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler 22 numaralı bileşiğin karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler 22 numaralı bileşiğin yapısı ile uyşmaktadır.



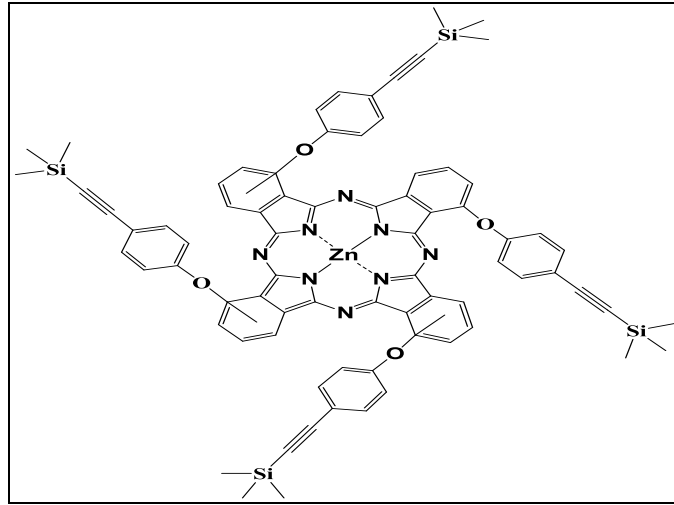
Şekil 4.71: 22 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).

22 numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda 693 nm’ de ftalosiyanın bileşiğinin karakteristik bandı gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve bu dalga boylarına karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ($\log \epsilon$) (Tablo 4.10)’de verilmiştir.

Tablo 4.10: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 22 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).

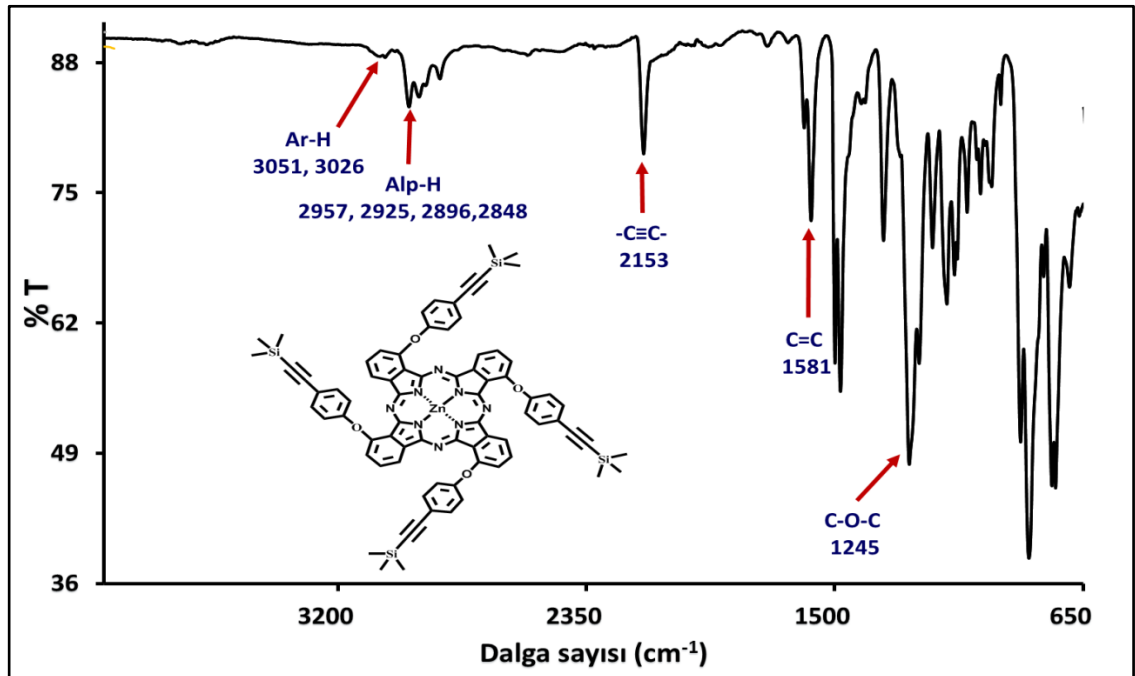
Bileşik numarası	Dalga boyu (λ_{max}) (nm)	Molar ekstinksiyon katsayıları (Log ϵ)
22	693	5.38
	627	4.57
	335	4.72

4.1.12. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis{4-[(trimetilsilil)etininl] fenoksi} ftalosiyanimato çinko(II) (23) Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması



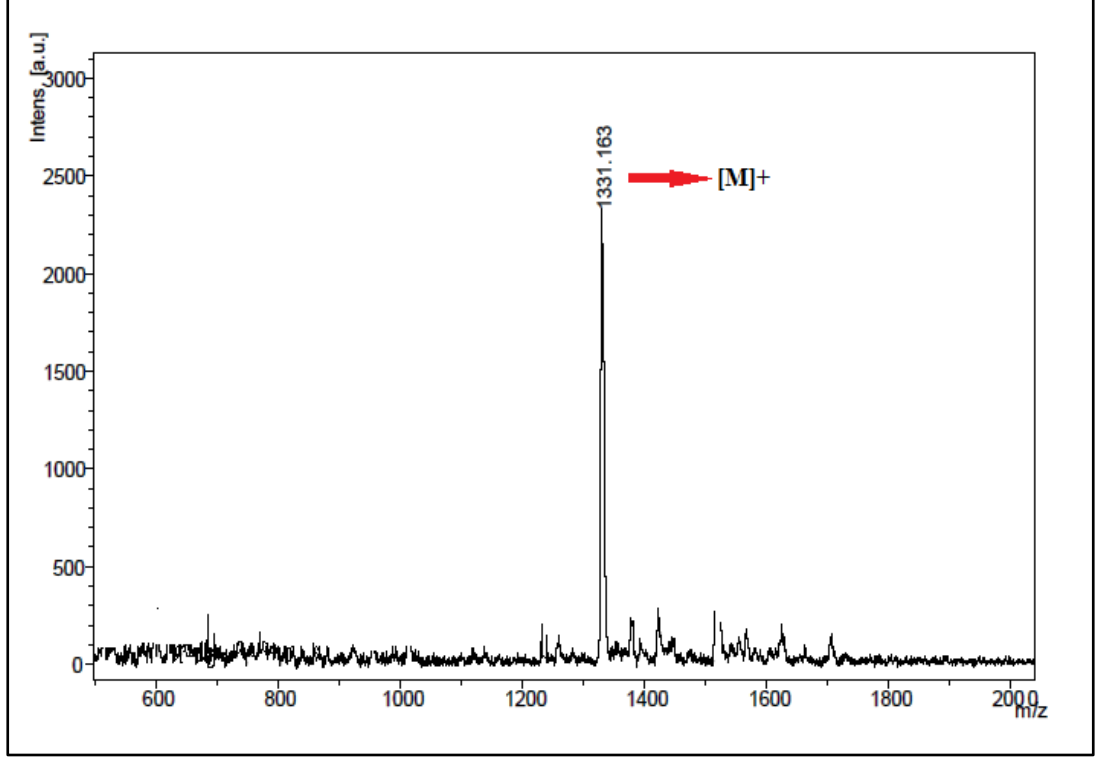
Şekil 4.72: 23 numaralı bileşimin yapısı.

23 numaralı bileşiğe (Şekil 4.72) ait FT-IR, kütle, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



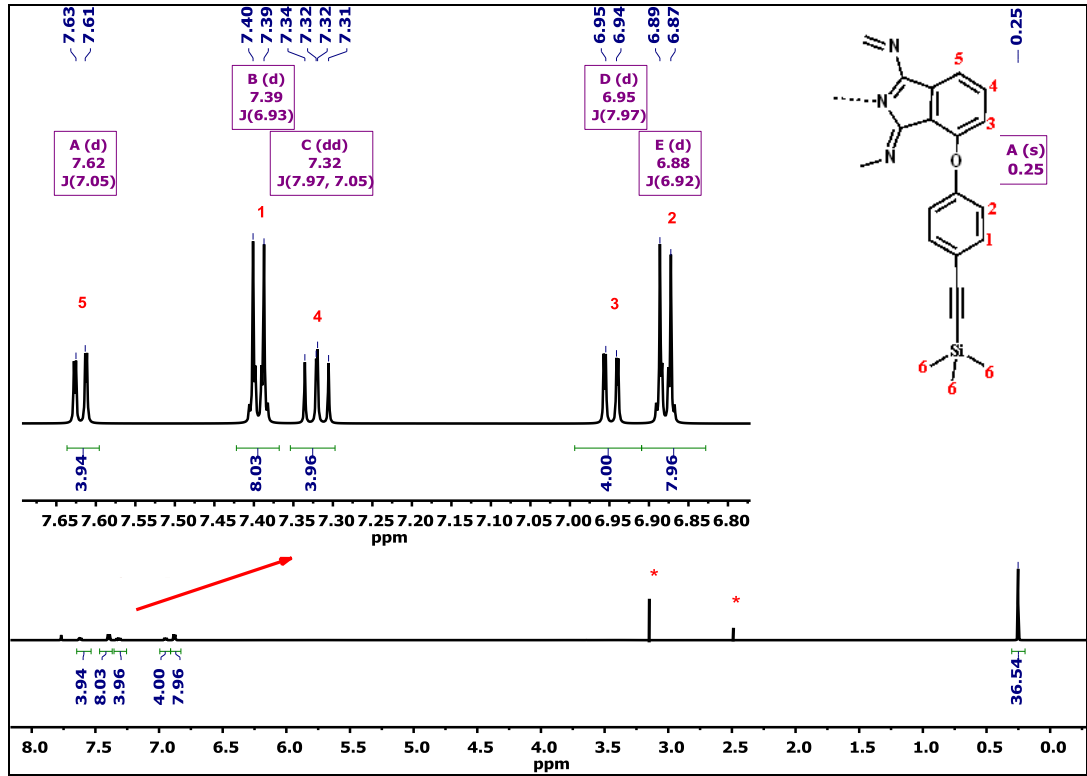
Şekil 4.73: 23 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu

FT-IR Spektrumu ν (cm^{-1}), 3051, 3026 (aromatik-CH gerilmesi), 2957, 2925, 2896, 2848 (alifatik-CH gerilmesi), 2153 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1581 ($\text{C}=\text{C}$) ve 1245 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



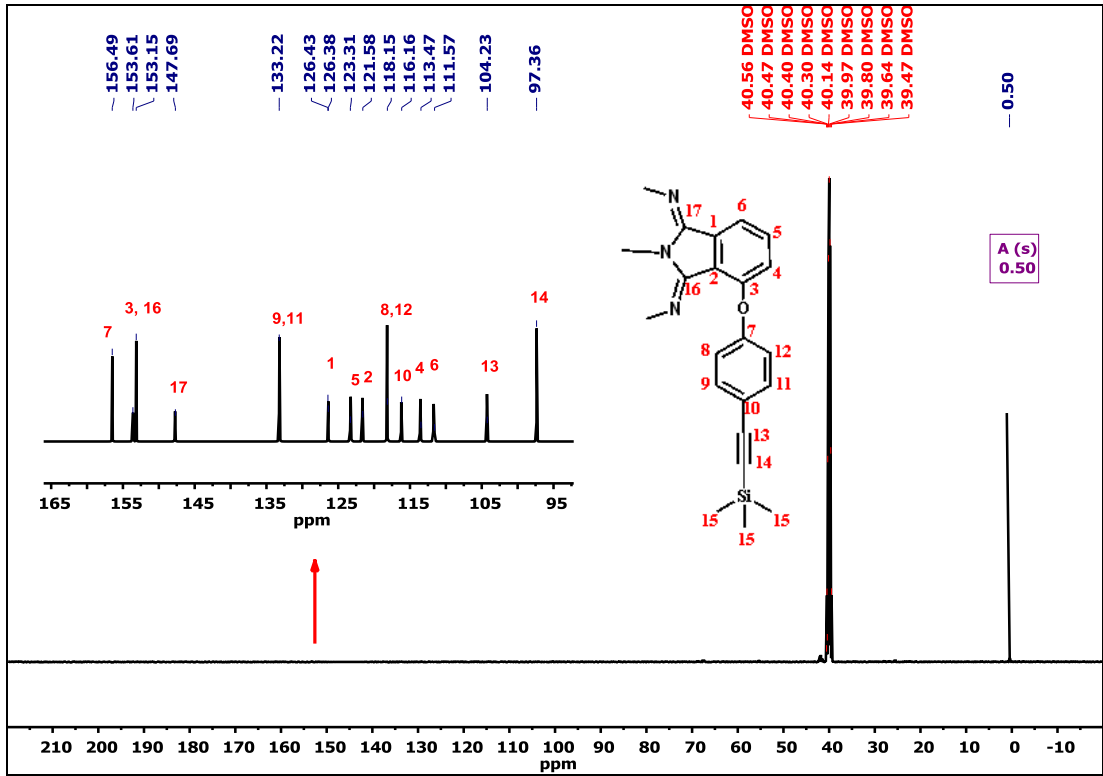
Şekil 4.74: 23 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: CHCA).

MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 1331' de gözlenen $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki bize ürünün oluştuğunu göstermektedir.



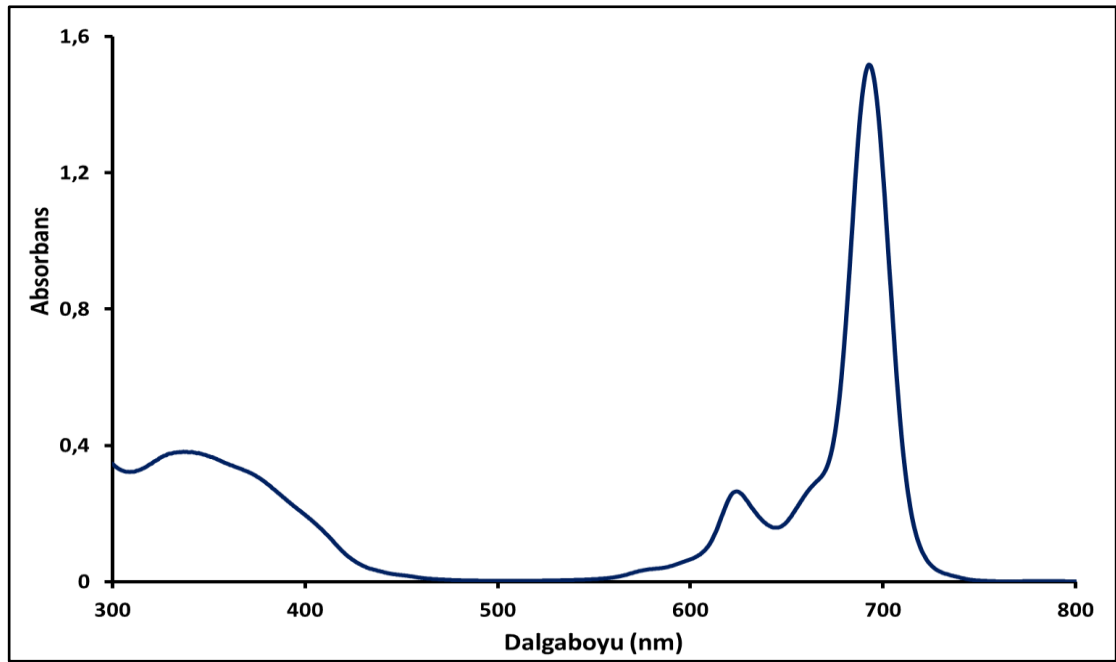
Şekil 4.75: 23 numaralı bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu.

¹H-NMR (500 MHz) δ (ppm), DMSO-d₆: 7.39 ppm’ de 1 numaralı aromatik protonlara ait 8H’lık bir dublete (J : 6.93 Hz), 6.88 ppm’ de 2 numaralı aromatik protonlara ait 8H’lık bir dublete (J : 6.92 Hz), 6.95 ppm’ de 3 numaralı aromatik protonlara ait 4H’lık bir dublete (J : 7.97 Hz), 7.32 ppm’ de 4 numaralı aromatik protonlarına ait 4H’lık bir dubletin dubletine (J : 7.97-7.05), 7.62 ppm’ de 5 numaralı aromatik protonlarına ait 4H’lık bir dublete (J : 7.05 Hz) yarıldığı ve 0.25 ppm’de 36H’lık singlet pik gözlenmektedir. ¹H-NMR spektrumundan elde edilen bulgular 23 numaralı bileşiğin yapısı ile uyushmaktadır.



Şekil 4.76: 23 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) $\delta(\text{ppm})$, $\text{DMSO}-d_6$: 0.50 ppm'de 15 numaralı karbonlar, 97.36 ppm'de 14 numaralı karbon, 104.23 ppm'de 13 numaralı karbon, 111.57 ppm'de 6 numaralı karbon, 113.47 ppm'de 4 numaralı karbon, 116.16 ppm'de 10 numaralı karbon, 118.15 ppm'de 8 ve 12 numaralı karbonlar, 121.58 ppm'de 2 numaralı karbon, 123.31 ppm'de 5 numaralı karbon, 126.38 ppm'de 1 numaralı karbon, 133.22 ppm'de 9 ve 11 numaralı karbonlar, 147.69 ppm'de 17 numaralı karbon, 153.15 ppm'de 16 numaralı karbon, 153.61 ppm'de 3 numaralı karbon ve 156.49 ppm'de 7 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler **23** numaralı bileşiğin yapısı ile uyushmaktadır.



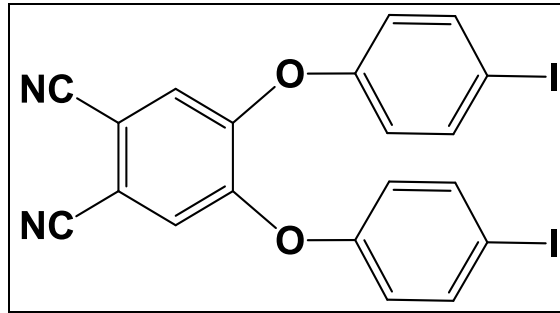
Şekil 4.77: 23 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).

23 numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda 692 nm’ de ftalosiyanın bileşiğinin karakteristik bandı gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve bu dalga boylarına karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ($\log \epsilon$) (Tablo 4.11)’de verilmiştir.

Tablo 4.11. UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 23 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).

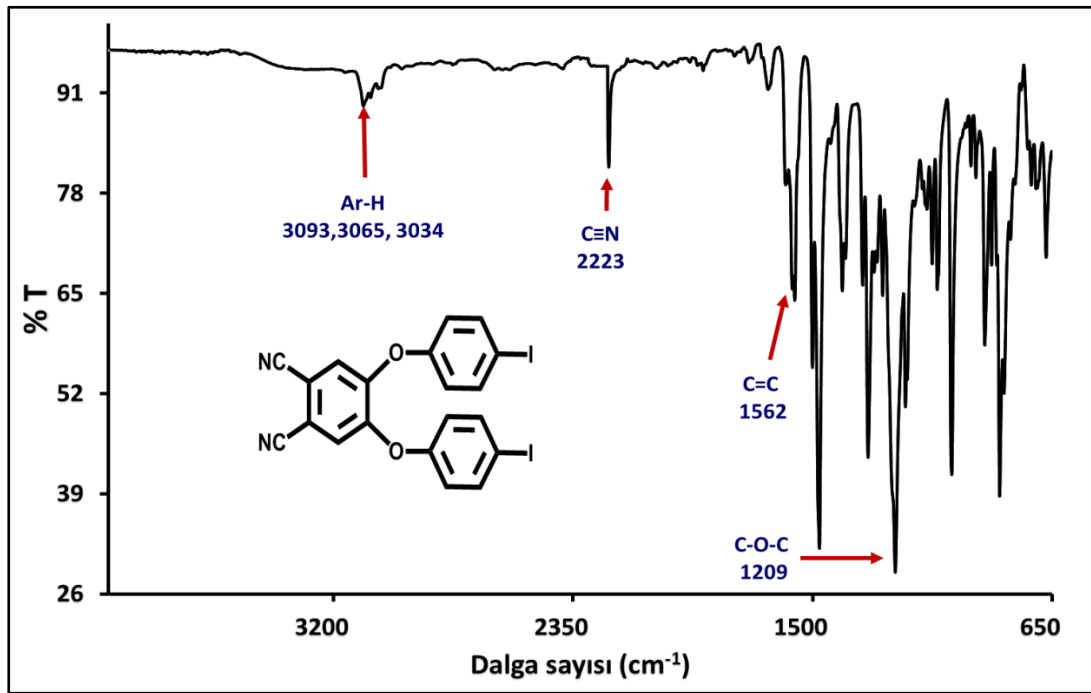
Bileşik numarası	Dalga boyu (λ_{max}) (nm)	Molar ekstinksiyon katsayıları (Log ϵ)
23	692	5.22
	625	4.41
	338	4.57

4.1.13. 4,5-Bis(iyodofenoksi)ftalonitril (24) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



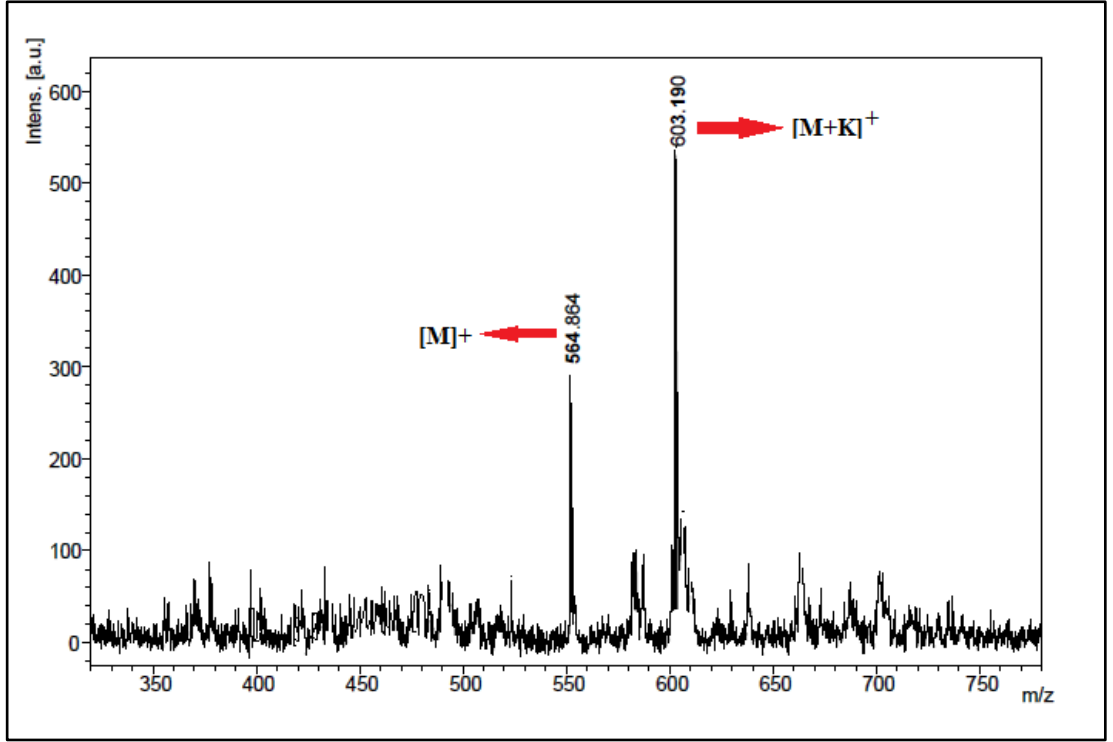
Şekil 4.78: 24 numaralı bileşiğin yapısı.

24 numaralı bileşiğe (Şekil 4.78) ait FT-IR, kütle, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumları ve X-ray kristal çözünümünden elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



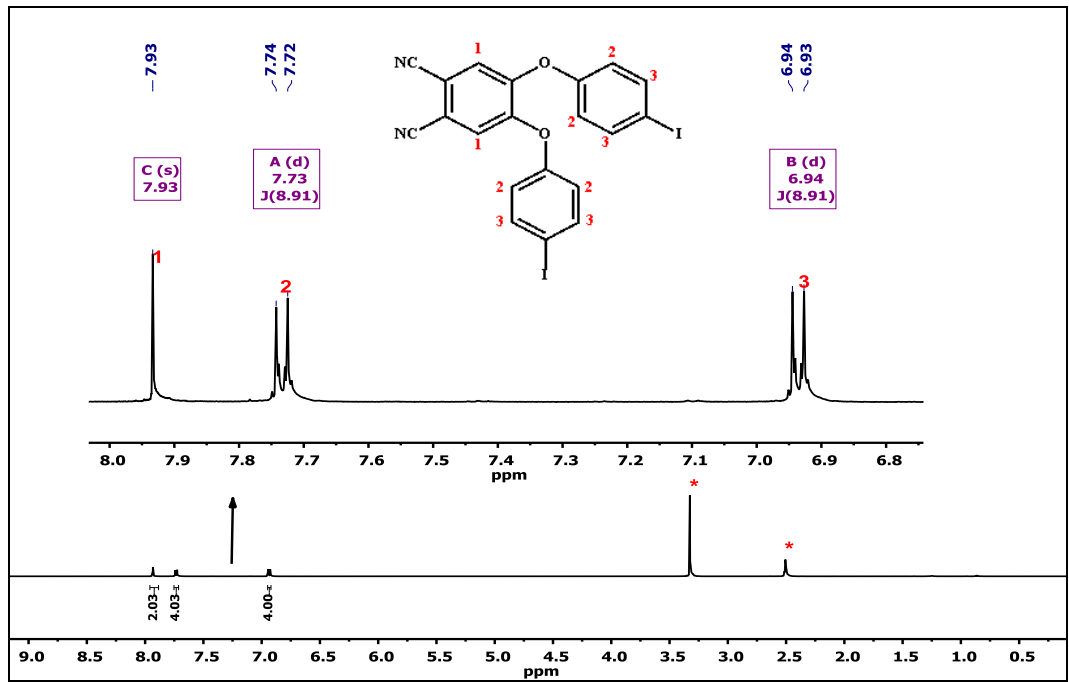
Şekil 4.79: 24 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm^{-1}), 3093, 3065, 3034 (aromatik-CH gerilmesi), 2223 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1562 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi) ve 1209 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



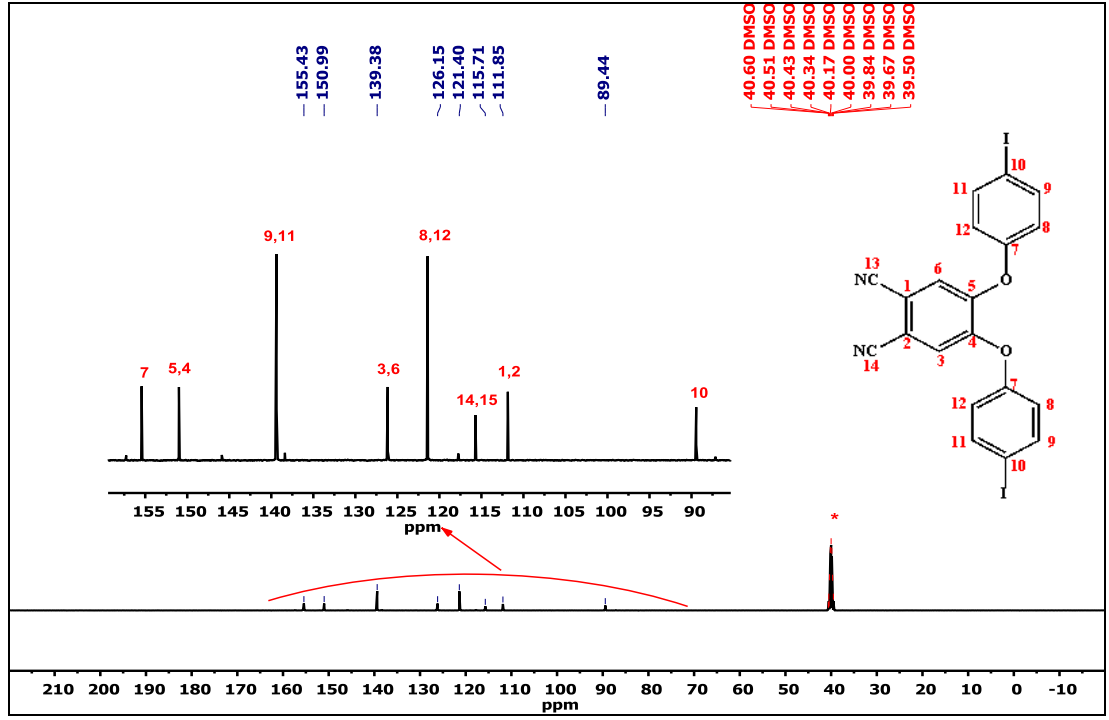
Şekil 4.80: 24 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).

MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 564' de gözlenen [M]⁺ moleküler iyon piki ve 603' de gözlenen [M+K]⁺ piki bize ürünün oluştuğunu göstermektedir.



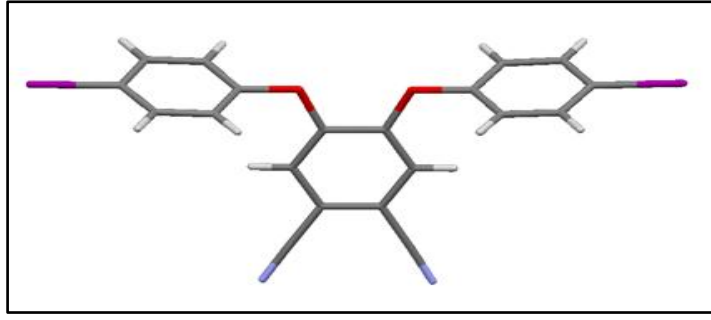
Şekil 4.81: 24 numaralı bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu.

^1H -NMR (500 MHz) δ (ppm), DMSO- d_6 : 7.93 ppm’ de 1 numaralı aromatik protonlara ait 1H’lık bir singlet, 7.73 ppm’ de 2 numaralı aromatik protonlara ait 2H’lık bir dublet (J : 8.91 Hz) ve 6.94 ppm’ de 3 numaralı aromatik protonlara ait 2H’lık bir dublet (J : 8.91 Hz) gözlenmektedir. ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bulgular **24** numaralı bileşiğin yapısı ile uyushmaktadır.



Şekil 4.82: 24 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) δ (ppm), DMSO- d_6 : 89.44 ppm’de 10 numaralı karbon, 111.85 ppm’de 1 ve 2 numaralı karbonlar, 115.71 ppm’de 14 ve 15 numaralı karbonlar, 121.40 ppm’de 8 ve 12 numaralı karbonlar, 126.15 ppm’de 3 ve 6 numaralı karbonlar, 130.38 ppm’de 9 ve 11 numaralı karbonlar, 150.99 ppm’de 5 ve 4 numaralı karbonlar, 155.43 ppm’de 7 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler **24** numaralı bileşiğin yapısı ile uyushmaktadır.



Şekil 4.83: 24 numaralı bileşiğe ait X-ray görünümü.

24 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal çözünümü Tablo 4.12’ de verilmiştir. Kristal verilerine göre kristal sistemi monoklinik ve uzay grubu $P2_1/c$ olarak çözümlenmiştir.

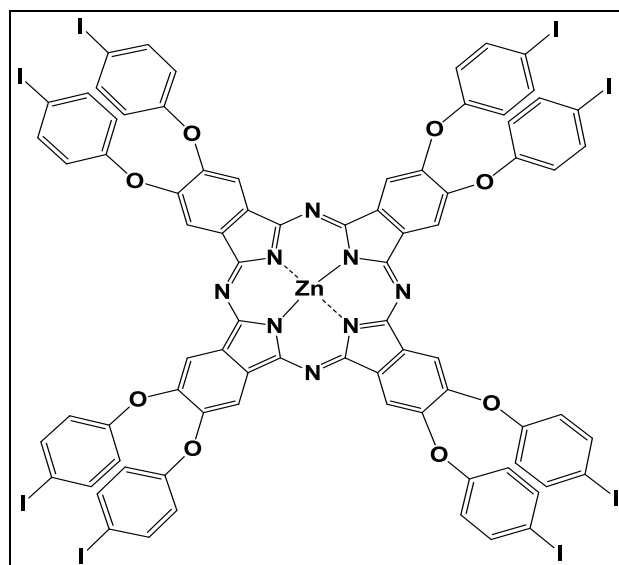
Tablo 4.12: 24 numaralı bileşiğe ait X-ray kristal çözünümü.

Kimlik Kodu	24
Empirik Formül	$C_{20}H_{20}N_2I$
Formül Ağırlığı	564.12
Sıcaklık /K	296.15
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	15.2740(19)
$b/\text{\AA}$	14.8519(18)
$c/\text{\AA}$	10.8678(16)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	110.108(9)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	2315.1(5)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1.6184
μ/mm^{-1}	2.730
F(000)	1061.1
Kristal boyutu/ mm^3	$0.279 \times 0.268 \times 0.212$

Tablo 4.12: Devam.

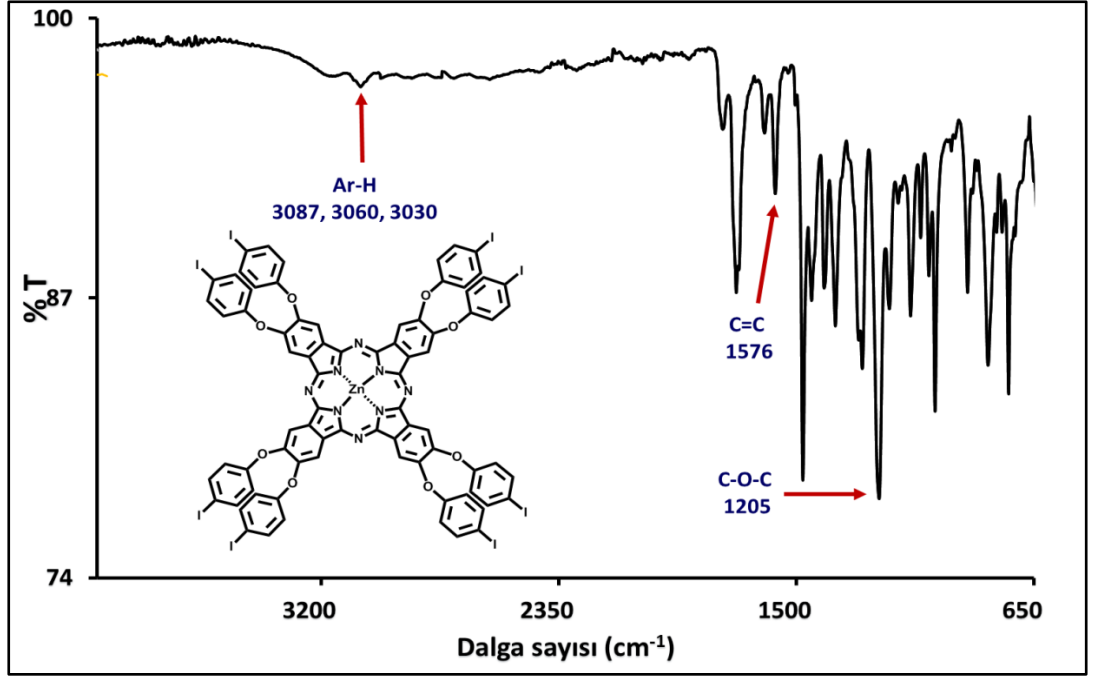
Radyasyon	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Veri toplama için 2 Θ aralık /°	3.94 to 50.06
Dizin aralıkları	$-15 \leq h \leq 18$, $-17 \leq k \leq 17$, $-9 \leq l \leq 12$
Toplanan yansımalar	13181
Bağımsız yansımalar	4040 [$R_{\text{int}} = 0.0430$, $R_{\text{sigma}} = 0.0451$]
Veriler/Sınırlar/Parametreler	4040/0/236
F ² 'ye Uygunluk	1.031
Son R endeksleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0437$, $wR_2 = 0.1030$
Son R endeksleri [bütün bilgiler]	$R_1 = 0.0753$, $wR_2 = 0.1203$
En büyük fark. Tepe / delik / e Å ⁻³	1.05/-1.21

4.1.14. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (25) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



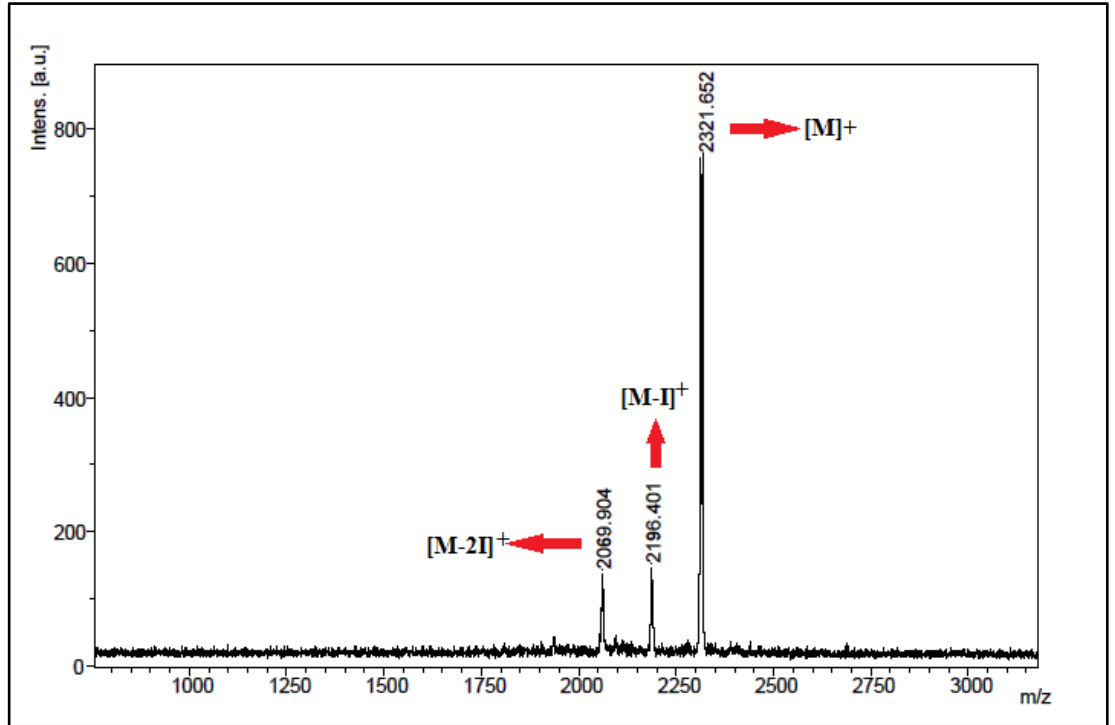
Şekil 4.84: 25 numaralı bileşiğin yapısı.

25 numaralı bileşiğe (Şekil 4.84) ait FT-IR, kütle, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



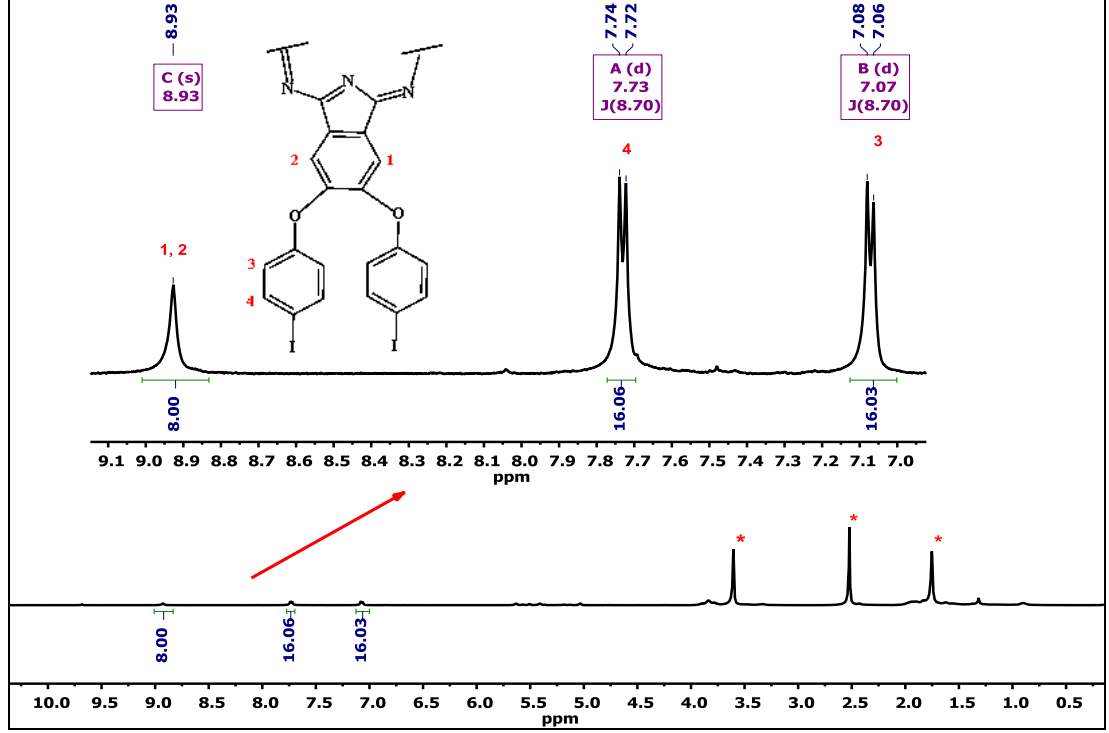
Şekil 4.85: 25 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm⁻¹), 3087, 3060, 3030 (aromatik-CH gerilmesi), 1576 (C=C gerilmesi) ve 1205 (C-O-C) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



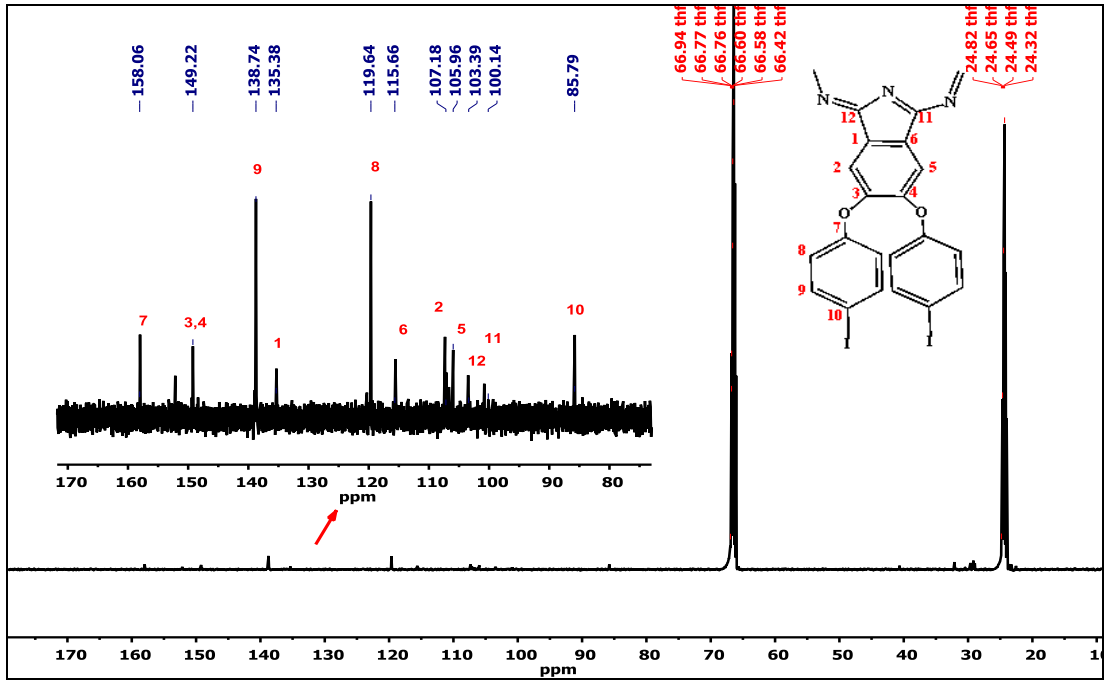
Şekil 4.86: 25 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).

MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 2321' de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki, 2196' da gözlenen $[M-I]^+$ iyot kopması ve 2069 ' da gözlenen $[M-2I]^+$ iyot kopması bize ürünün oluştuğunu göstermektedir.



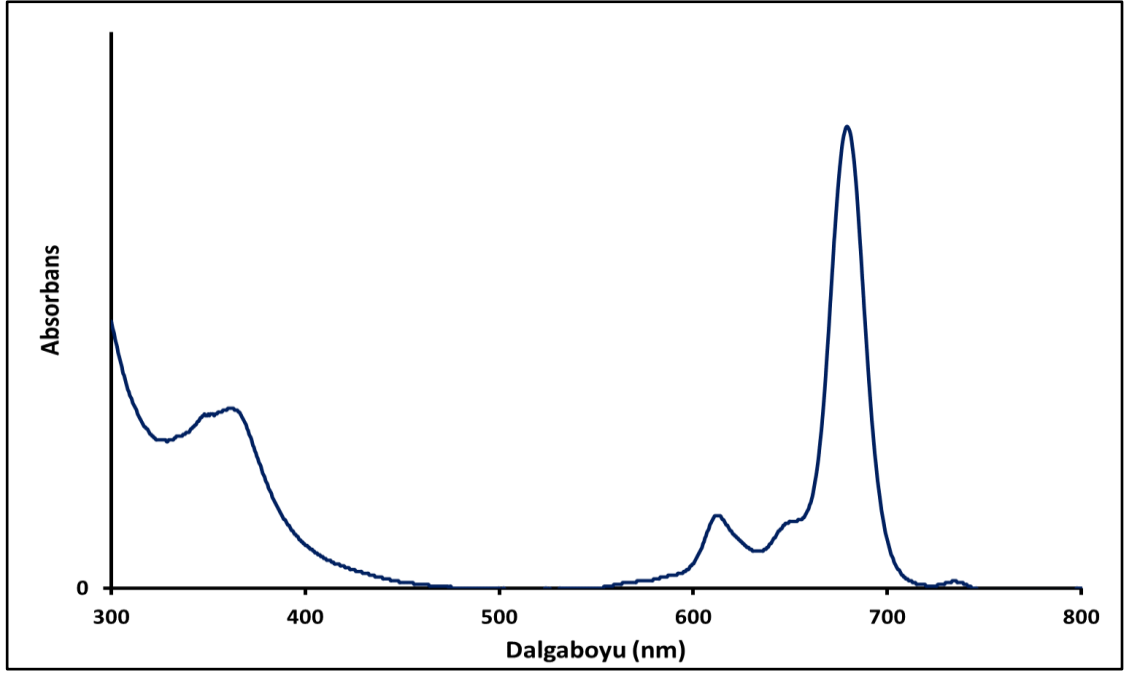
Şekil 4.87: 25 numaralı bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) δ (ppm), THF- d_8 : 8.93 ppm' de 1 ve 2 numaralı aromatik protonlara ait 8H'lık bir singlet, 7.07 ppm' de 3 numaralı aromatik protonlara ait 16H'lık bir dublet (J : 8.70 Hz) ve 7.73 ppm' de 4 numaralı aromatik protonlara ait 16H'lık bir dublet (J : 8.70 Hz) gözlenmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan elde edilen bulgular 25 numaralı bileşiğin yapısı ile uyumaktadır.



Şekil 4.88: 25 Numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) $\delta(\text{ppm})$, THF-d_8 : 85.79 ppm'de 10 numaralı karbon, 100.14 ppm'de 11 numaralı karbon, 103.39 ppm'de 12 numaralı karbon, 105.96 ppm'de 5 numaralı karbon, 107.18 ppm'de 2 numaralı karbon, 115.66 ppm'de 6 numaralı karbon, 119.64 ppm'de 8 numaralı karbon, 135.38 ppm'de 1 numaralı karbon, 138.74 ppm'de 9 numaralı karbon, 149.22 ppm'de 3 ve 4 numaralı karbonlar ve 158.06 ppm'de 7 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler **25** numaralı bileşiğin yapısı ile uyusmaktadır.



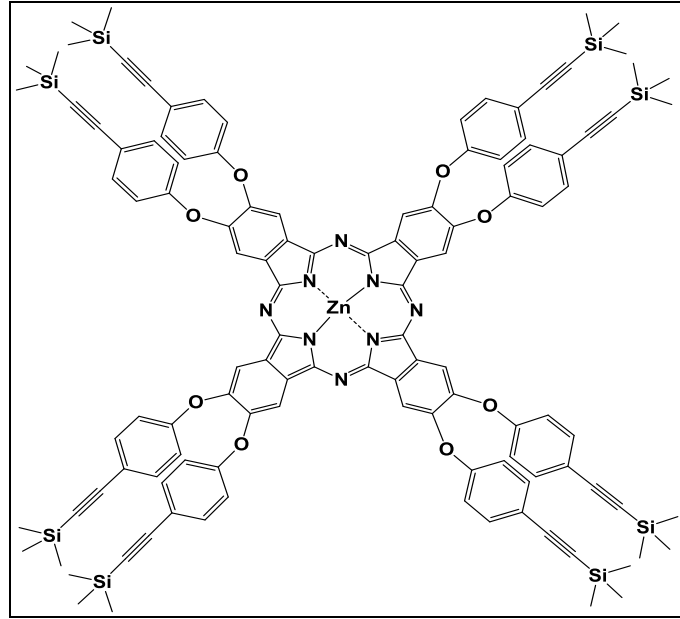
Şekil 4.89: 25 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).

25 numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda 679 nm’ de ftalosiyanın bileşiğinin karakteristik bandı gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve bu dalga boylarına karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ($\log \epsilon$) (Tablo 4.13)’de verilmiştir.

Tablo 4.13: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 25 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).

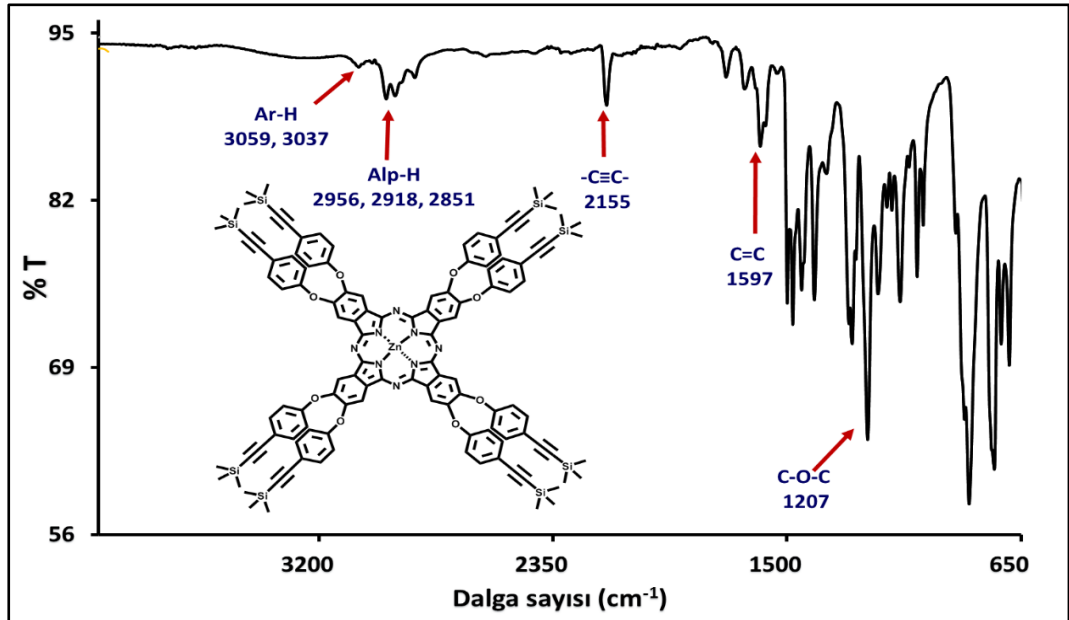
Bileşik numarası	Dalga boyu (λ_{max}) (nm)	Molar ekstinksiyon katsayıları (Log ϵ)
25	679	4.61
	613	3.60
	363	3.99

4.1.15. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis{4 [(trimetilsilil) etil] fenoksi} ftalosiyanimato çinko (II) (26) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



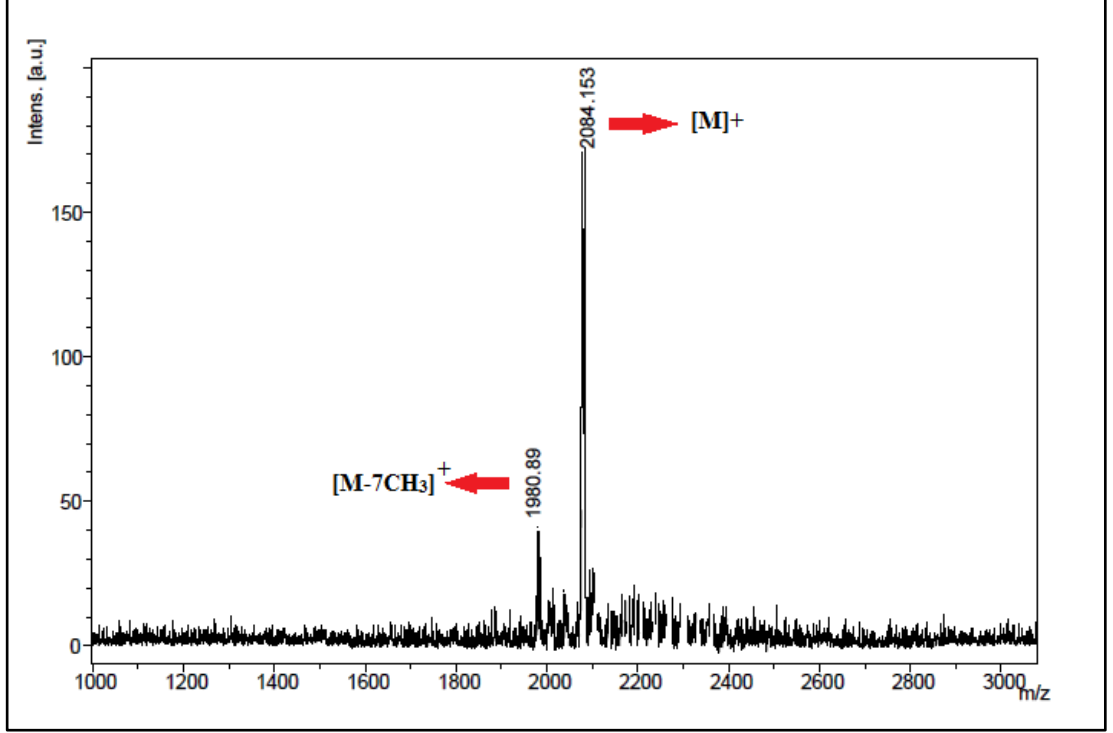
Şekil 4.90: 26 numaralı bileşiğin yapısı.

26 numaralı bileşiğe (Şekil 4.90) ait FT-IR, kütle, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



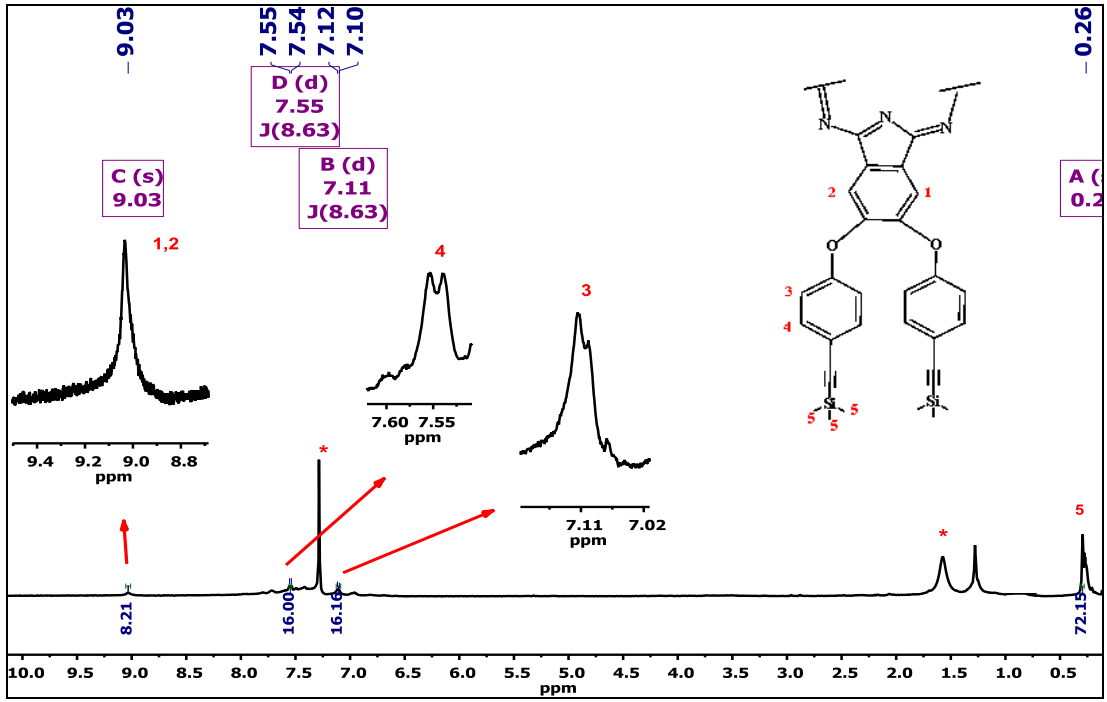
Şekil 4.91: 26 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu ν (cm^{-1}), 3059, 3037 (aromatik-CH gerilmesi), 2959, 2918, 2851 (alifatik-CH gerilmesi), 2155 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1597 ($\text{C}=\text{C}$) ve 1207 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



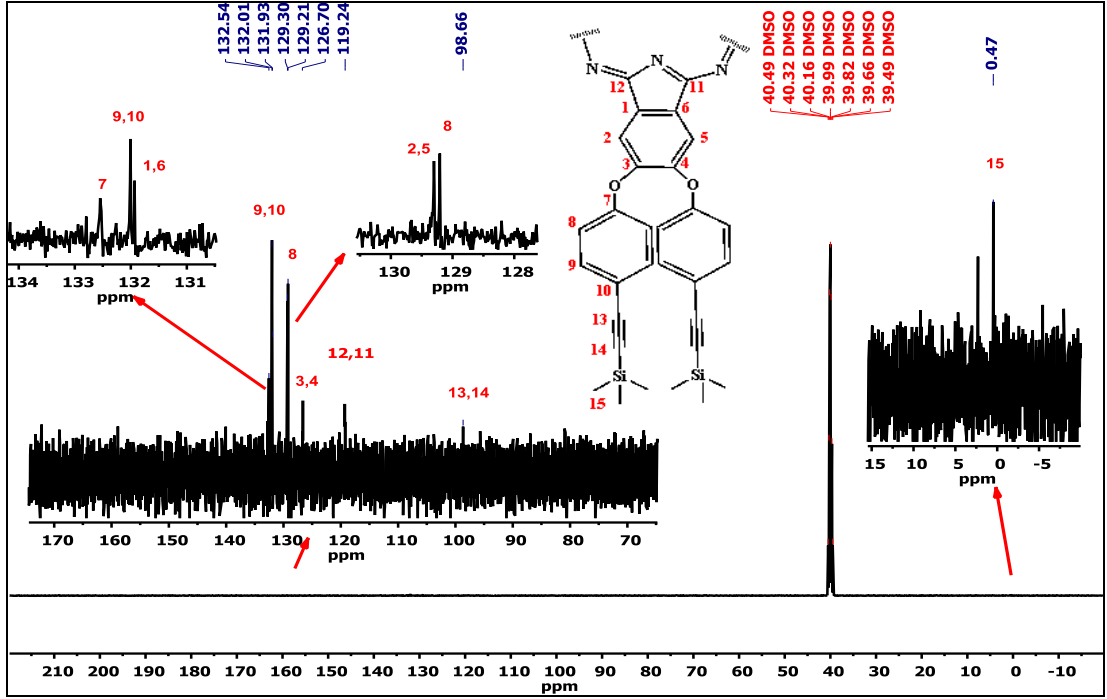
Şekil 4.92: 26 numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

MALDI-TOFF ile ölçülen kütle spektroskopisinde 2084’ de gözlenen $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki ve 1980’ de gözlenen $[\text{M}-7\text{CH}_3]^+$ metil kopması bize ürünün oluştuğunu göstermektedir.



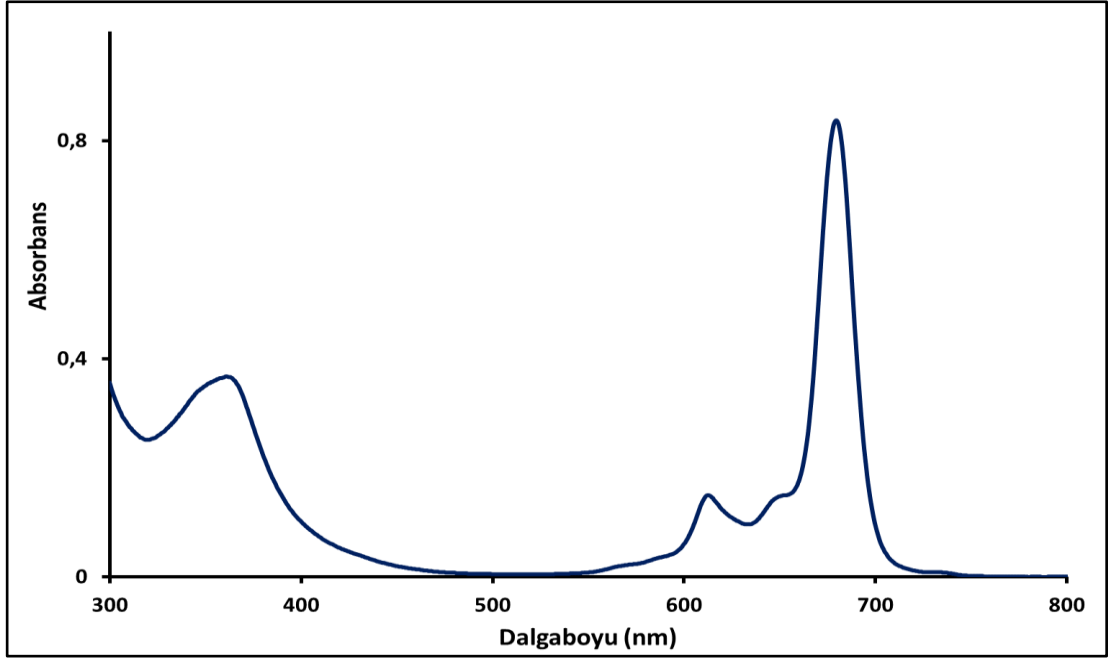
Şekil 4.93: 26 numaralı bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu.

¹H-NMR (500 MHz) δ (ppm), CDCl₃: 9.03 ppm' de 1 ve numaralı aromatik protonlara ait 8H'lık bir singlet, 7.11 ppm' de 3 numaralı aromatik protonlara ait 16H'lık bir dublet (J : 8.63 Hz) ve 7.55 ppm' de 4 numaralı aromatik protonlara ait 16H'lık bir dublet (J : 8.63 Hz) ve 0.26 ppm'de 5 numaralı protonlara ait 36H'lık bir singlet gözlenmektedir. ¹H-NMR spektrumundan elde edilen bulgular **26** numaralı bileşiğin yapısı ile uyushmaktadır.



Şekil 4.94: 26 numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C -NMR (500 MHz) $\delta(\text{ppm})$, DMSO- d_6 : 0.47 ppm'de 15 numaralı karbonlar, 98.66 ppm'de 13 ve 14 numaralı karbonlar, 119.24 ppm'de 11 ve 12 numaralı karbonlar, 126.70 ppm'de 3 ve 4 numaralı karbonlar, 129.21 ppm'de 8 numaralı karbon, 129.30 ppm'de 2 ve 5 numaralı karbon, 131.93 ppm'de 1 ve 6 numaralı karbon, 132.01 ppm'de 9 ve 10 numaralı karbon ve 135.24 ppm'de 7 numaralı karbon rezonansa gelmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler **26** numaralı bileşiğin yapısı ile uyşmaktadır.



Şekil 4.95: 26 numaralı bileşiğe ait DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M).

26 numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda 679 nm’ de ftalosiyenin bileşiğinin karakteristik bandı gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve bu dalga boylarına karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları ($\log \epsilon$) (Tablo 4.14)’de verilmiştir.

Tablo 4.14: UV-Vis Spektrumu Ölçümlerinde Gözlenen 26 numaralı bileşiğinin Dalgaboyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları ($\log \epsilon$).

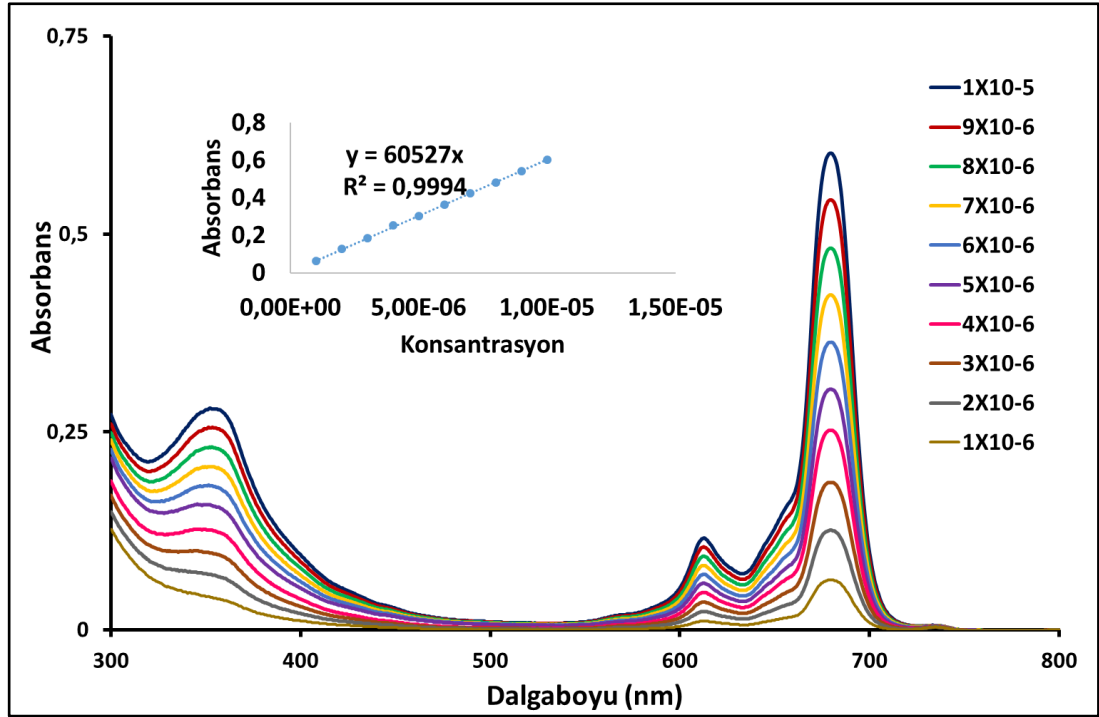
Bileşik numarası	Dalga boyu (λ_{max}) (nm)	Molar ekstinksiyon katsayıları (Log ϵ)
26	679	4.90
	614	4.17
	362	4.56

4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

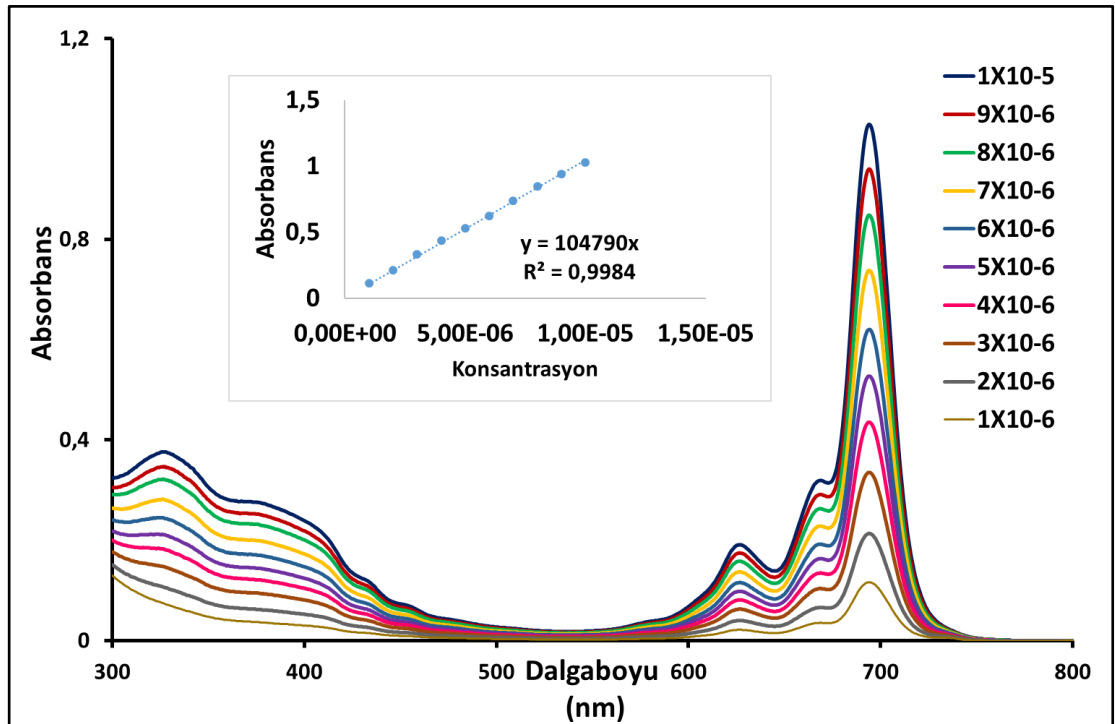
Bu tez kapsamında elde edilen **13, 15, 17, 19, 20, 22, 23, 25** ve **26** numaralı süstitüe ftalosiyanın bileşiklerinin PDT ile kanser tedavisi alanında kullanılmaya ne derece uygun olduklarının tayini için, saflaştırma ve karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra bileşiklerin agregasyon, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Fotofiziksel özellikleri arasında floresans kuantum verimleri ve ömürleri, fotokimyasal özellikleri arasında singlet oksijen kuantum verimleri ve fotobozunma kuantum verimleri bulunmaktadır. Bu özelliklerin incelenmesi ve hesaplanması sırasında UV-Vis ve floresans spektrofotometre cihazlarından yararlanılmıştır.

4.2.1. Konsantrasyona Bağlı Agregasyon Ölçümleri

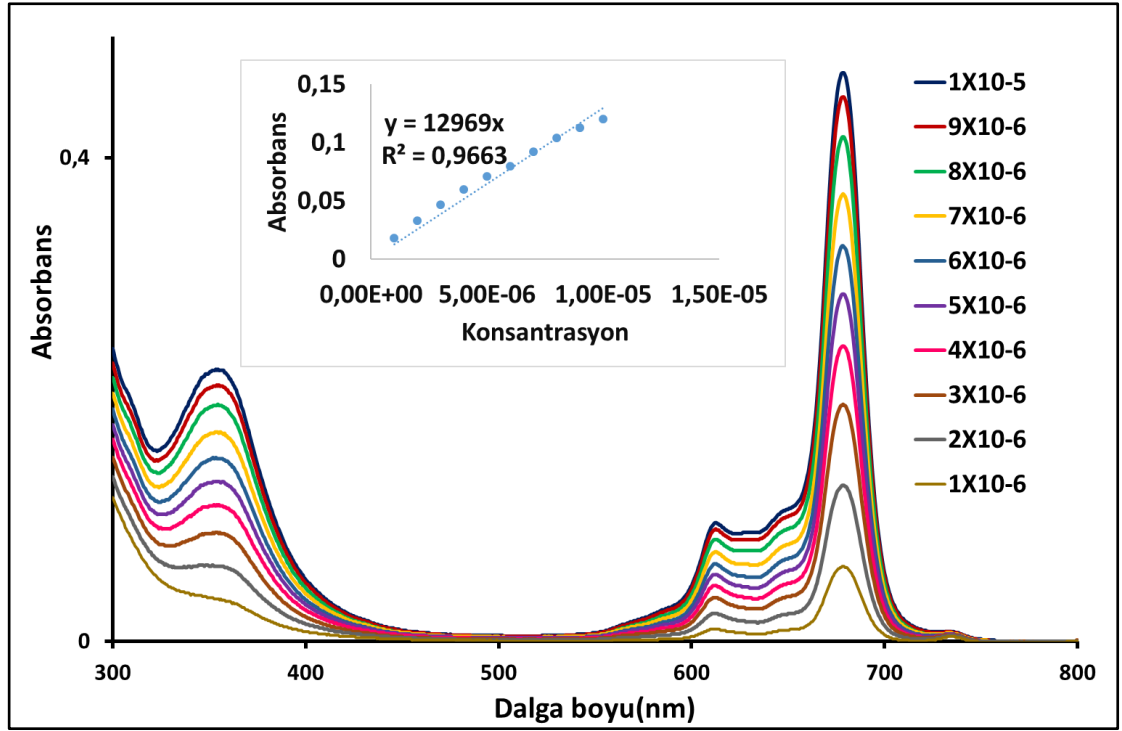
Bu tez kapsamında sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyondaki (10^{-6} - 10^{-5}) aralığında absorpsiyonları ölçülerek agregasyon özellikleri incelenmiştir (Şekil 4.96-104). Bileşiklerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, dalga boylarında maviye kayma (daha kısa dalga boyuna kayma) veya konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda bir azalma gözlenmemiştir. Bu bileşiklerin maksimum dalga boyunda absorpsiyon ve konsantrasyon arasında bir grafik çizildiğinde Lambert-Beer yasasına uyumlu olarak değiştiği gözlenmiştir. Buradan hareketle sentezlenen bileşiklerin DMSO içerisinde (10^{-6} - 10^{-5}) konsantrasyon aralığında agregasyona uğramadığı sonucu çıkarılmaktadır.



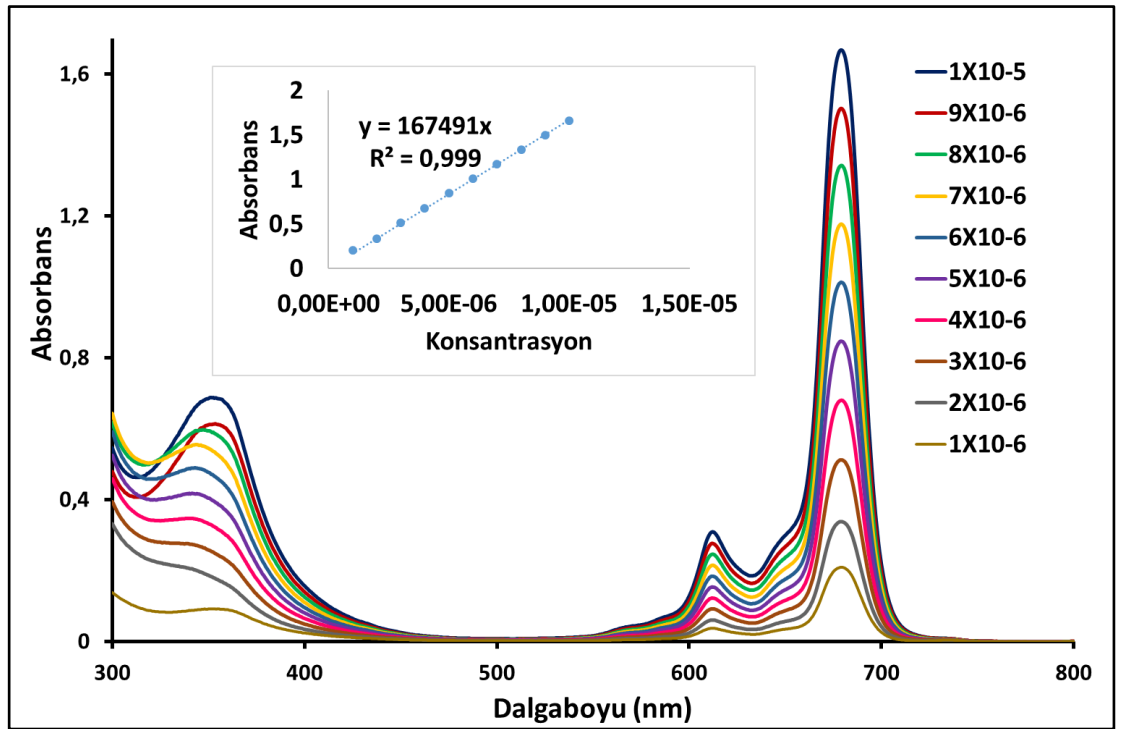
Şekil 4.96 : 13 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.



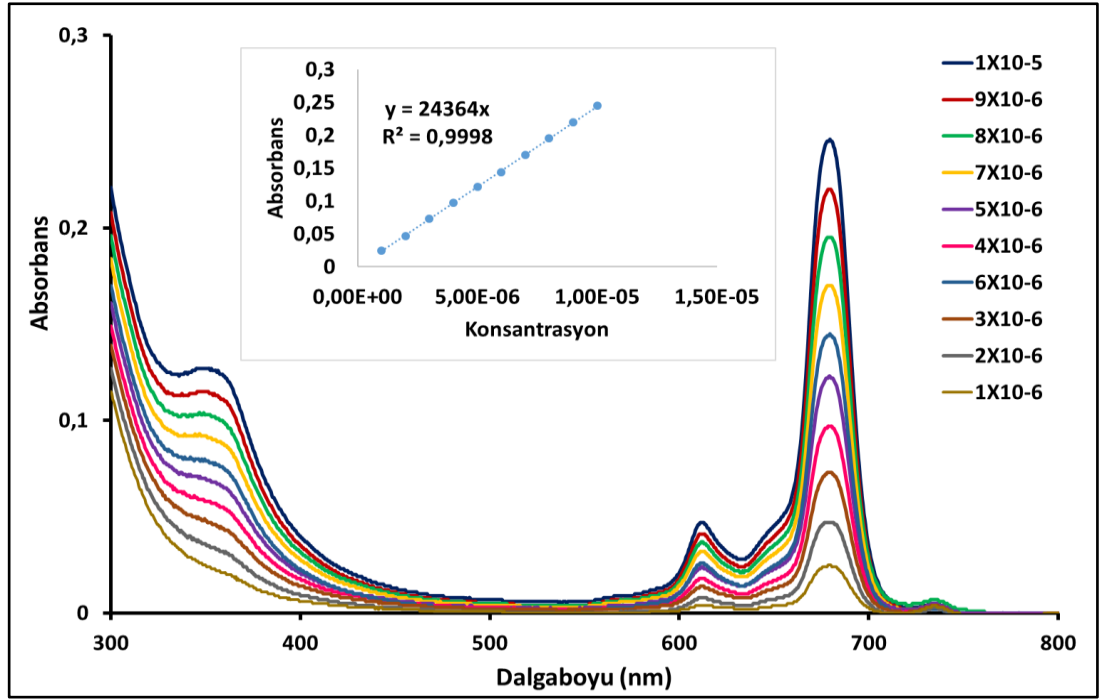
Şekil 4.97: 15 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.



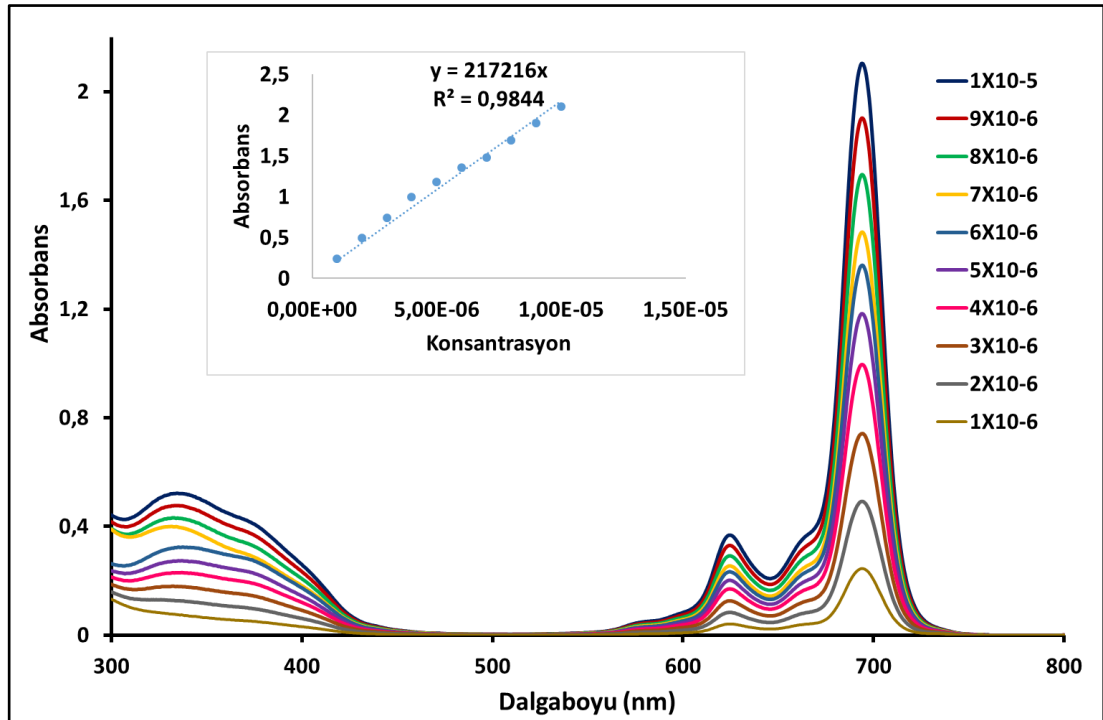
Şekil 4.98: 17 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.



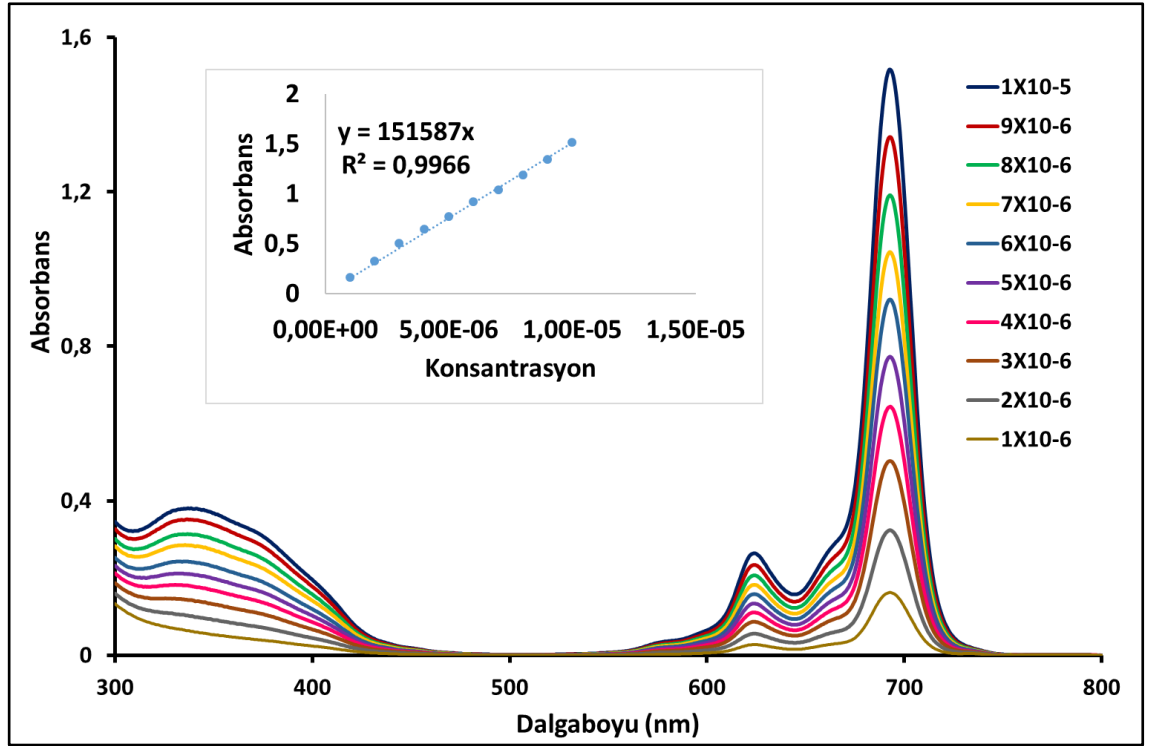
Şekil 4.99: 19 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.



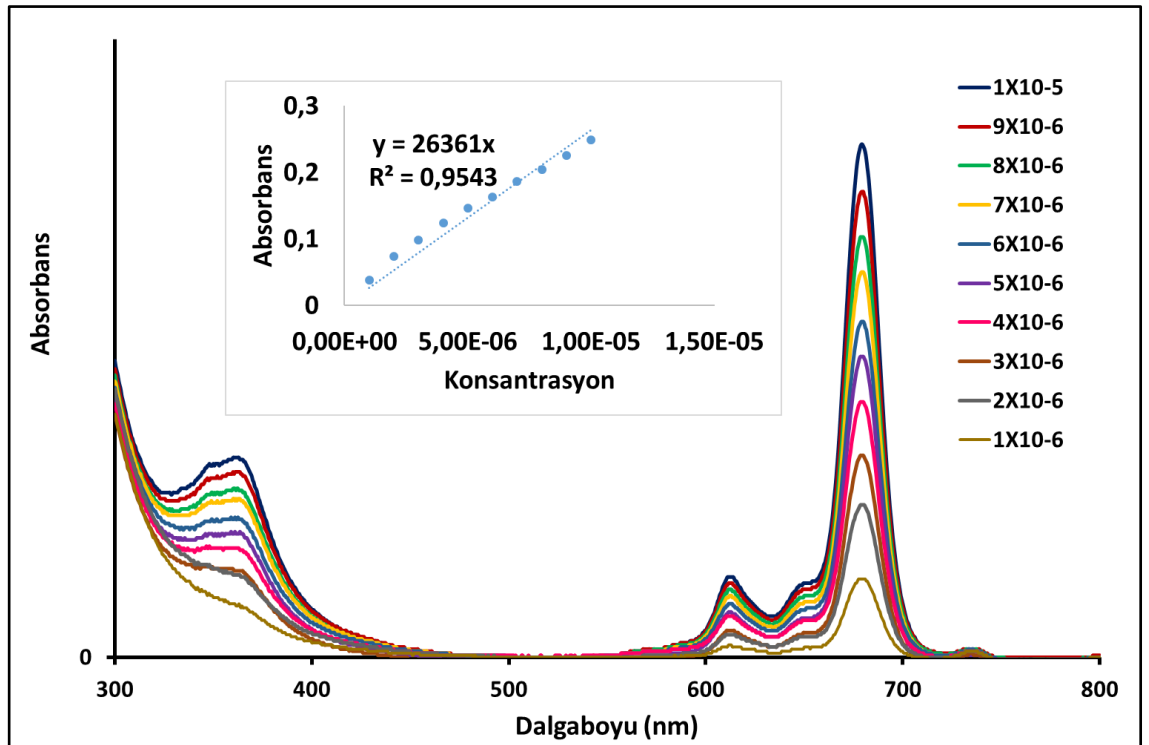
Şekil 4.100: 20 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.



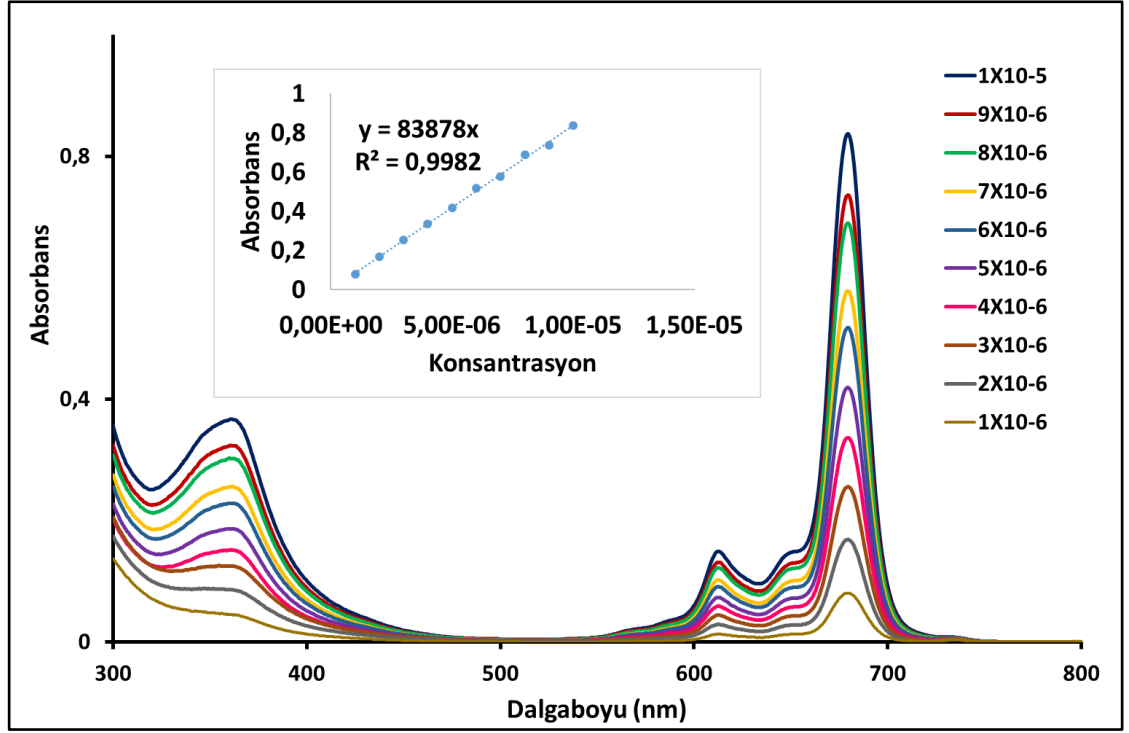
Şekil 4.101: 22 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.



Şekil 4.102: 23 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.



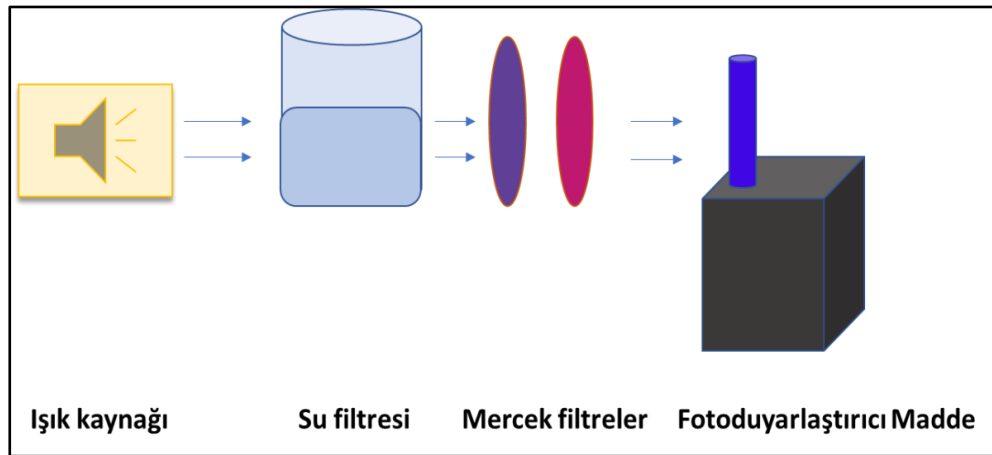
Şekil 4.103: 25 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.



Şekil 4.104: 26 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları.

4.2.2. Fotokimyasal Özellikler

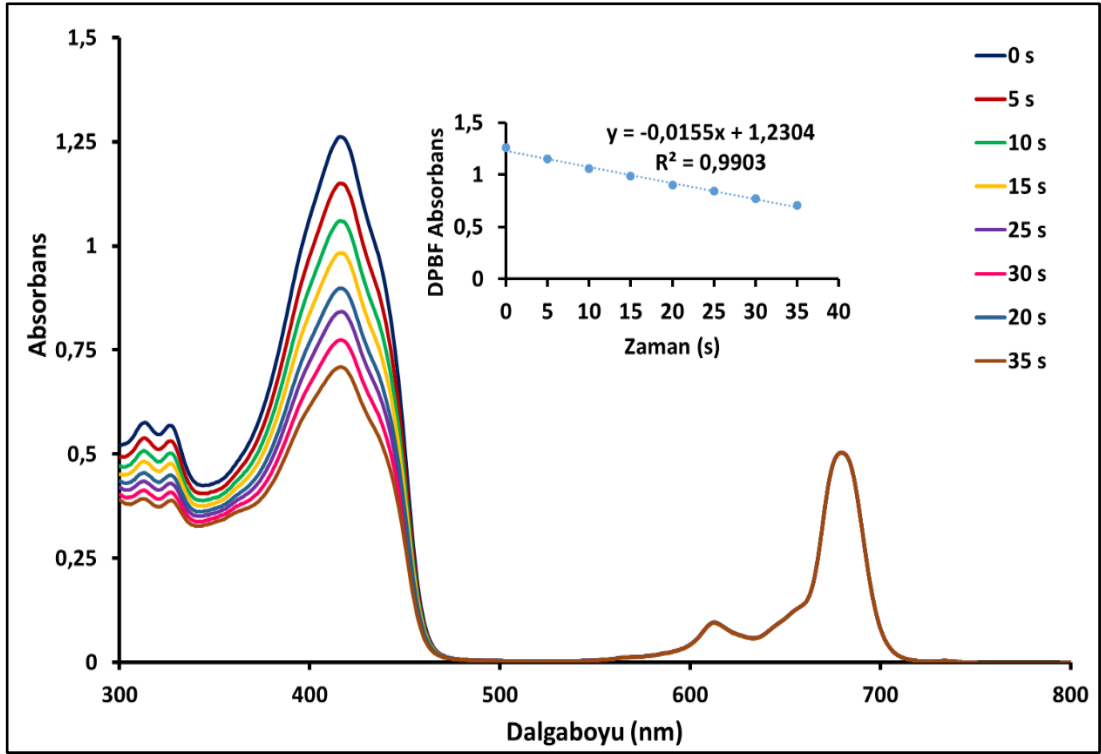
Fotokimyasal ölçümler için Şekil 7.105'te gösterilen fotokimyasal ölçüm düzeneği kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak 300W'lık General Electric Quartz Lamba, ölçüm sırasında, ultraviyole ve infrared radyasyonlarını filtrelemek için su filtresi, 600 nm'lik bir filtre ve ölçülecek bileşiklerin dalga boyuna uygun olan (Ör. 670 nm) bir filtre daha kullanılmıştır [28].



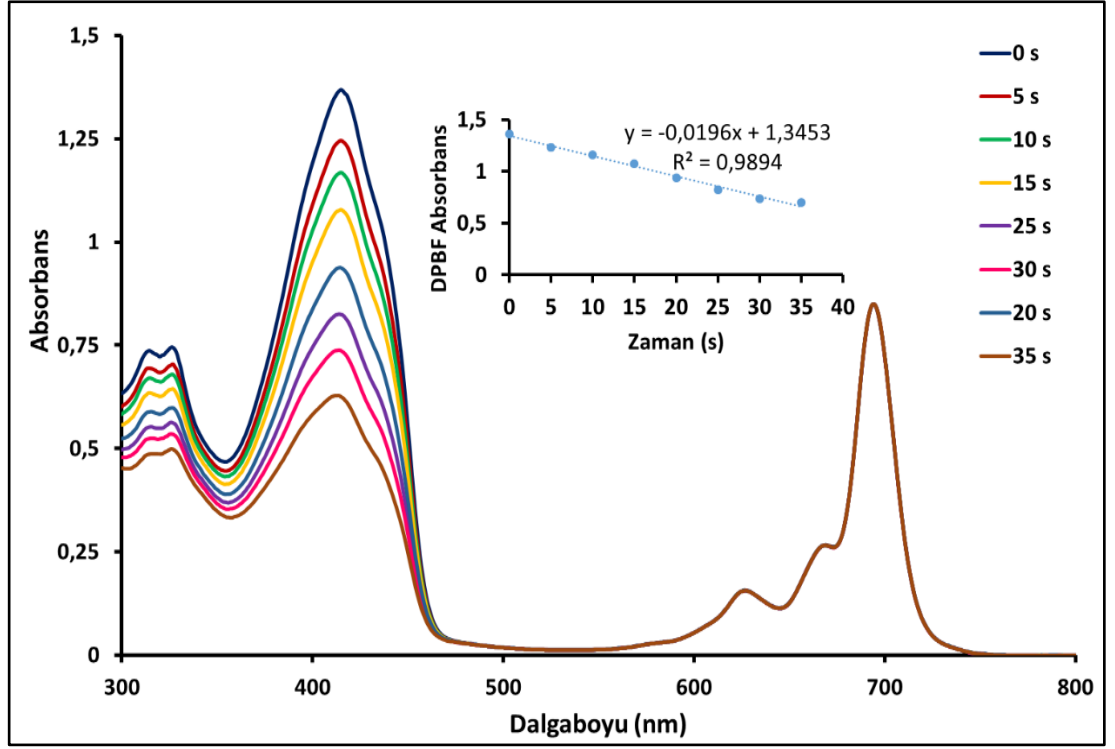
Şekil 4.105: Fotokimyasal Ölçüm Düzeneği.

4.2.2.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri

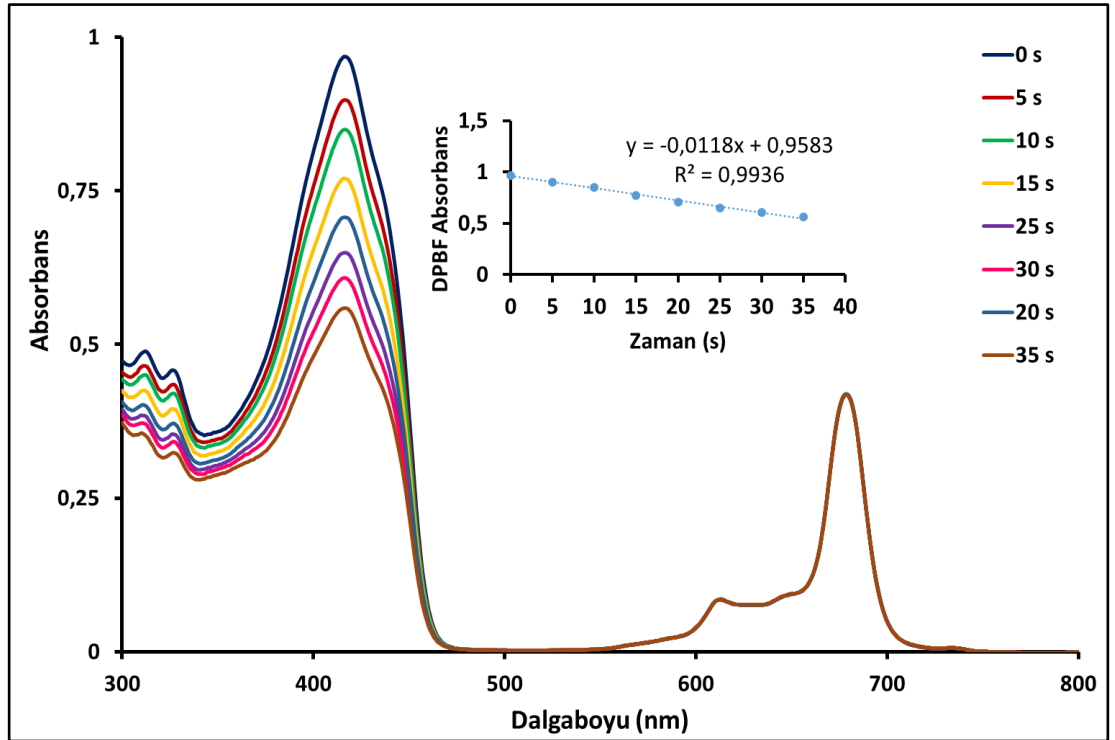
Sentezlenen 13, 15, 17, 19, 20, 22, 23, 25 ve 26 numaralı süstitüe ftalosiyenin bileşikleri singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri için, bileşikler DMSO içerisinde çözüldükten sonra içerisine DPBF (1,3-difenilisobenzofuran) (singlet oksijen tutucu molekül) bileşiği ilave edilmiştir. DPBF bileşiği singlet oksijen ile reaksiyona girerek endoperoksit denilen başka bir moleküle dönüştüğü için çözelti içerisindeki DPBF absorbansı düşer ve DPBF absorbansının zamana karşı grafiğinden bileşiklerin singlet oksijen verimleri hesaplanmıştır [29]. DPBF bileşiği ışığa hassas bir bileşiktir bu sebeple karanlık ortamda çalışılması gerekmektedir. Çalışmalar bu sebeplerden ötürü karanlık ortamda yapılmıştır.



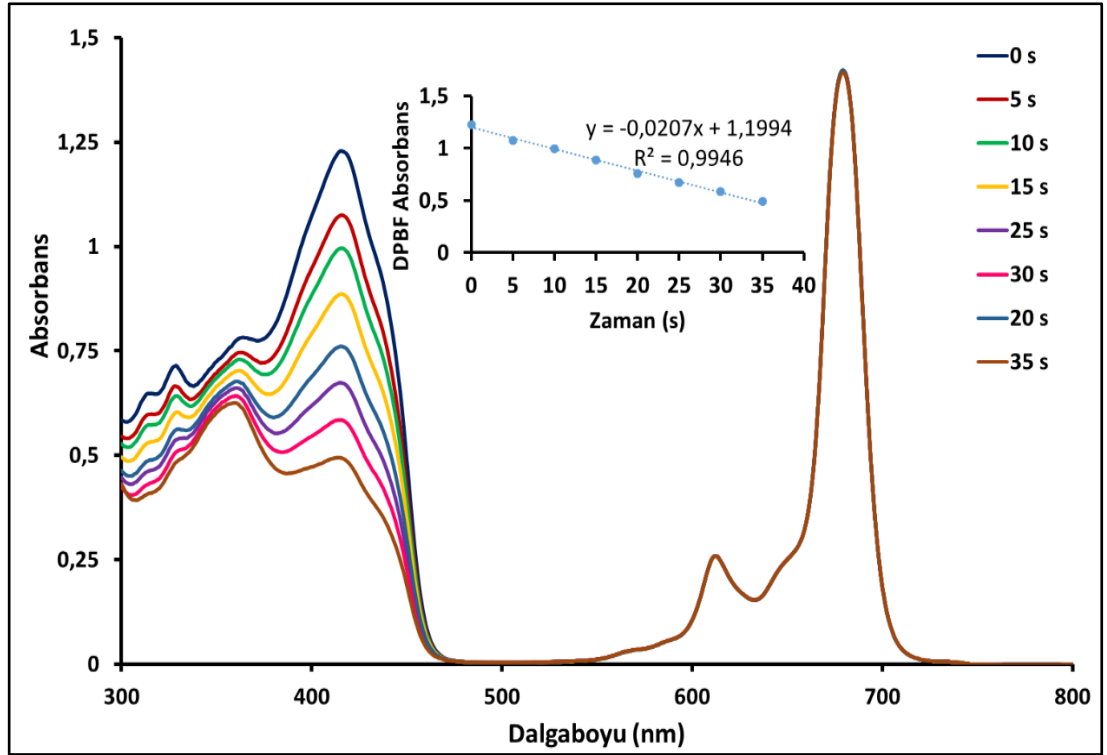
Şekil 4.106: 13 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



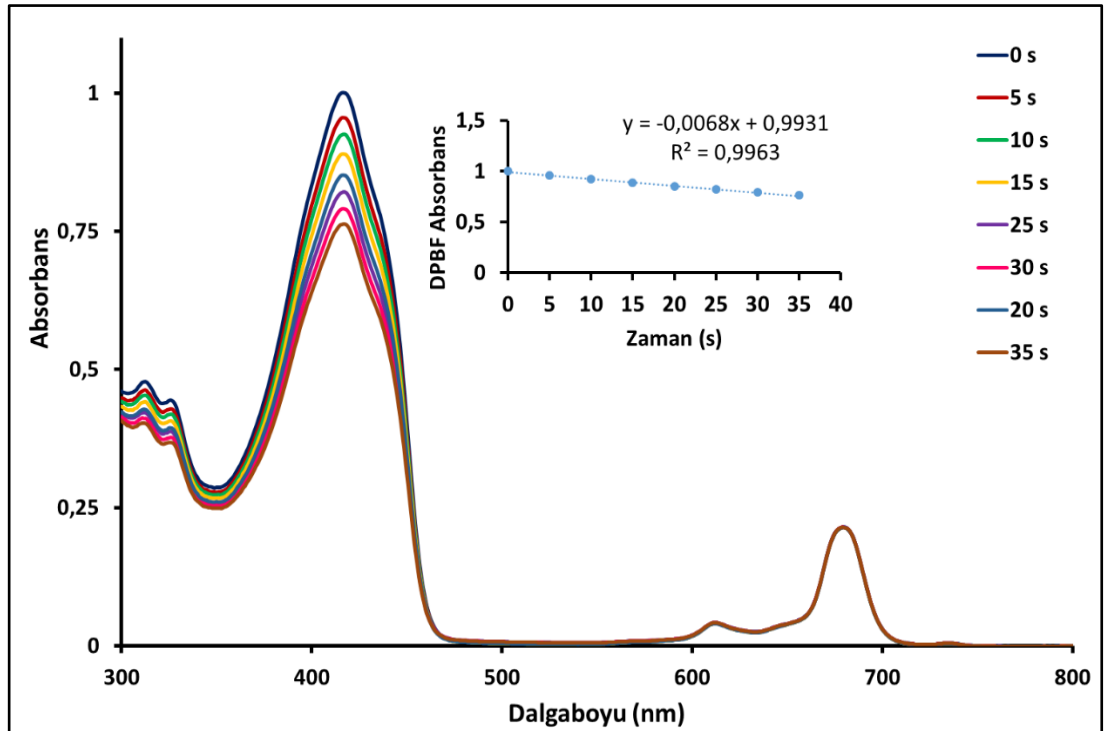
Şekil 4.107: 15 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



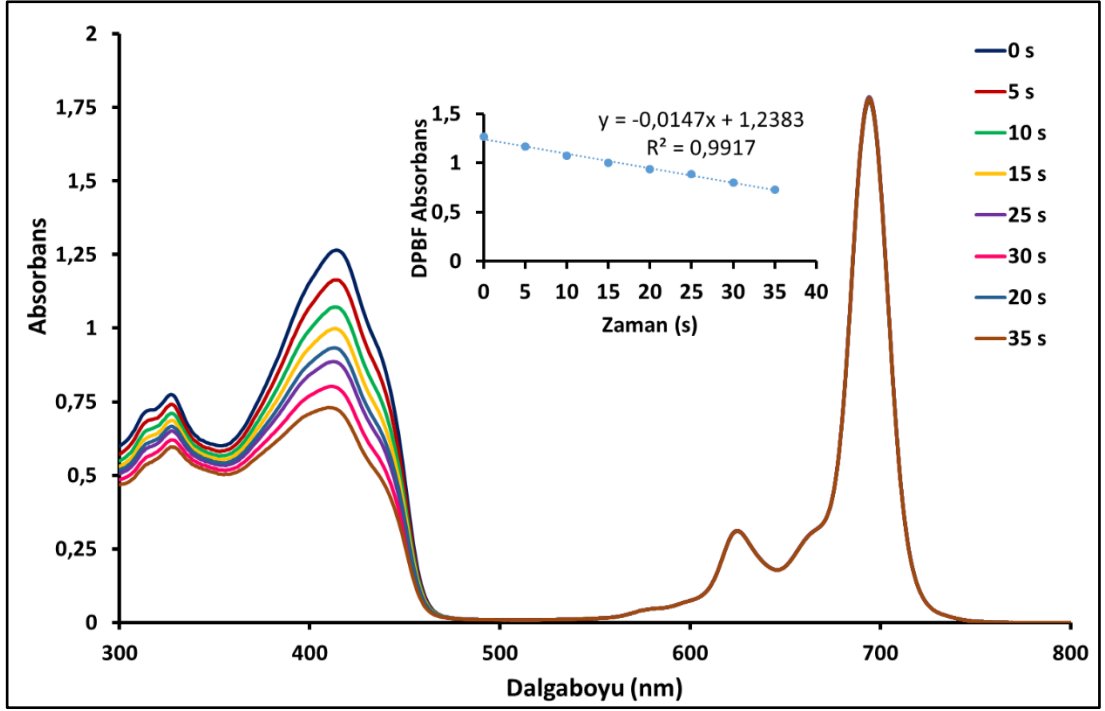
Şekil 4.108: 17 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



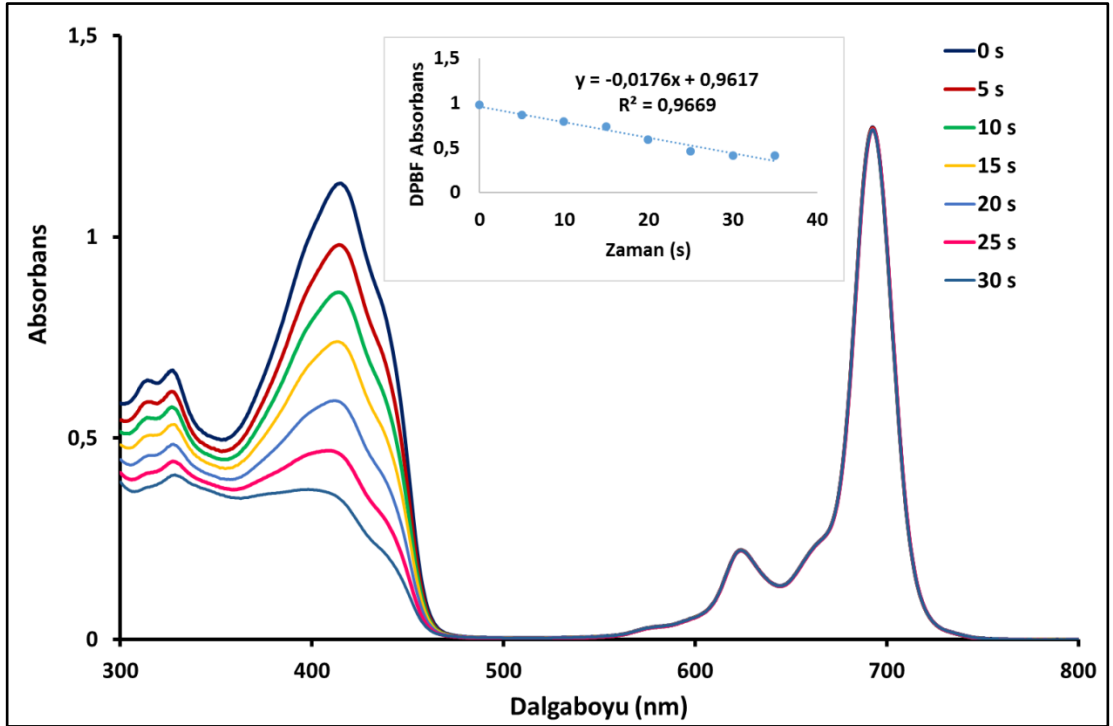
Şekil 4.109: 19 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



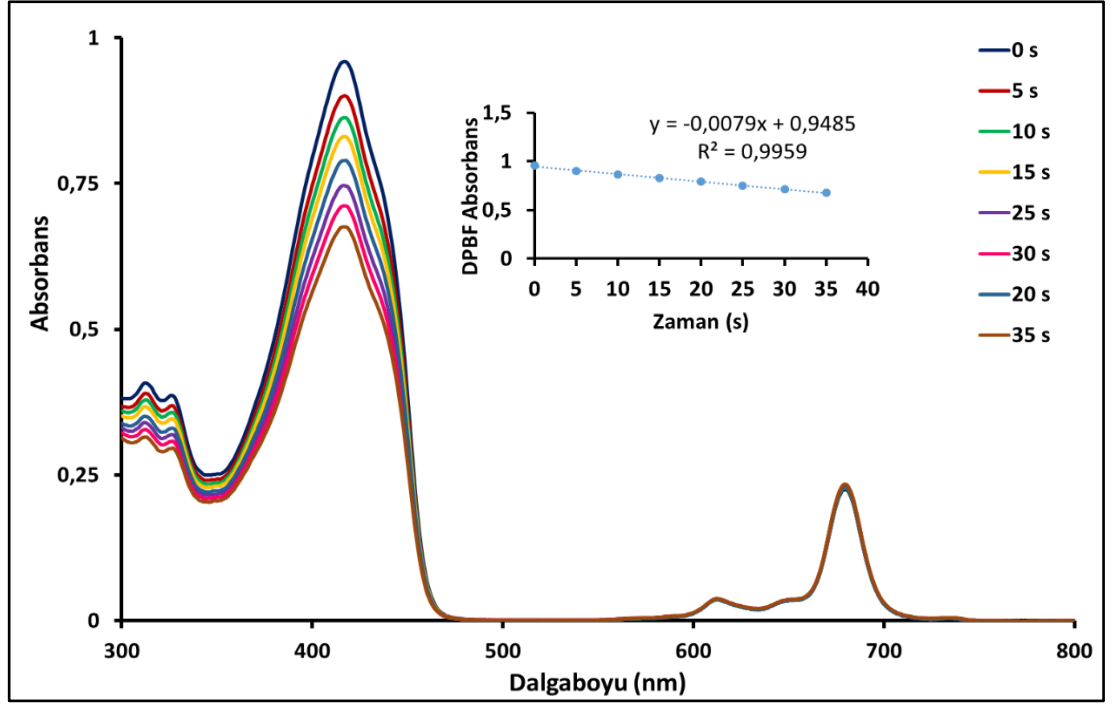
Şekil 4.110: 20 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



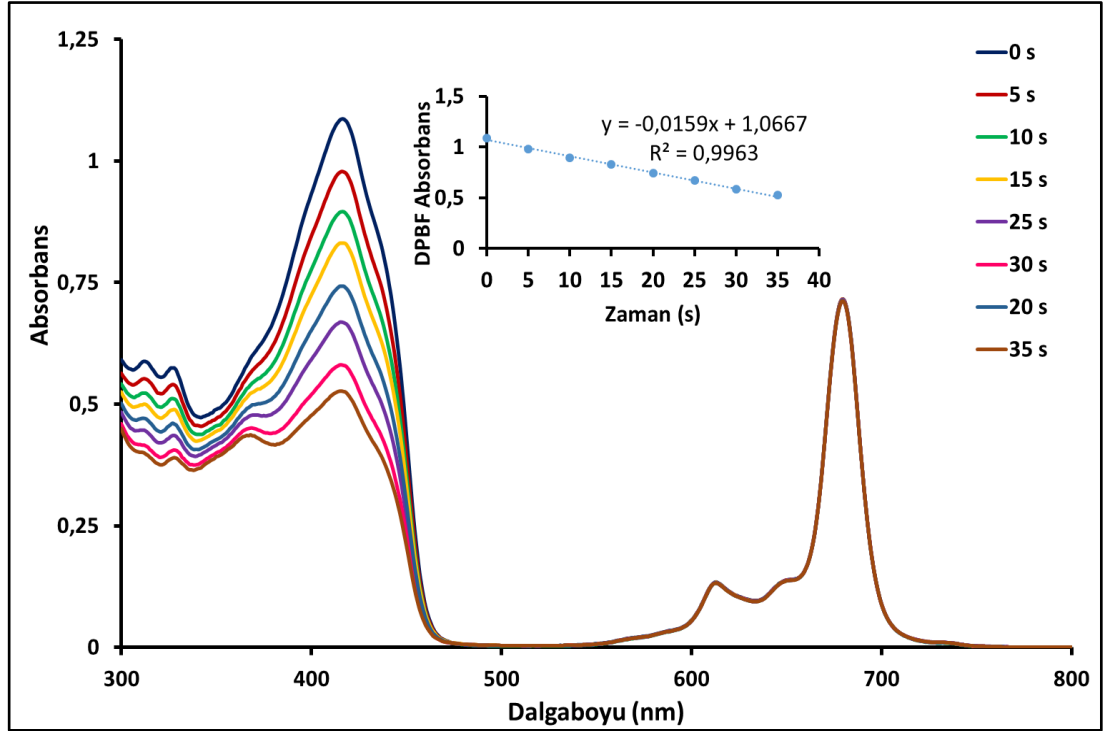
Şekil 4.111: 22 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



Şekil 4.112: 23 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



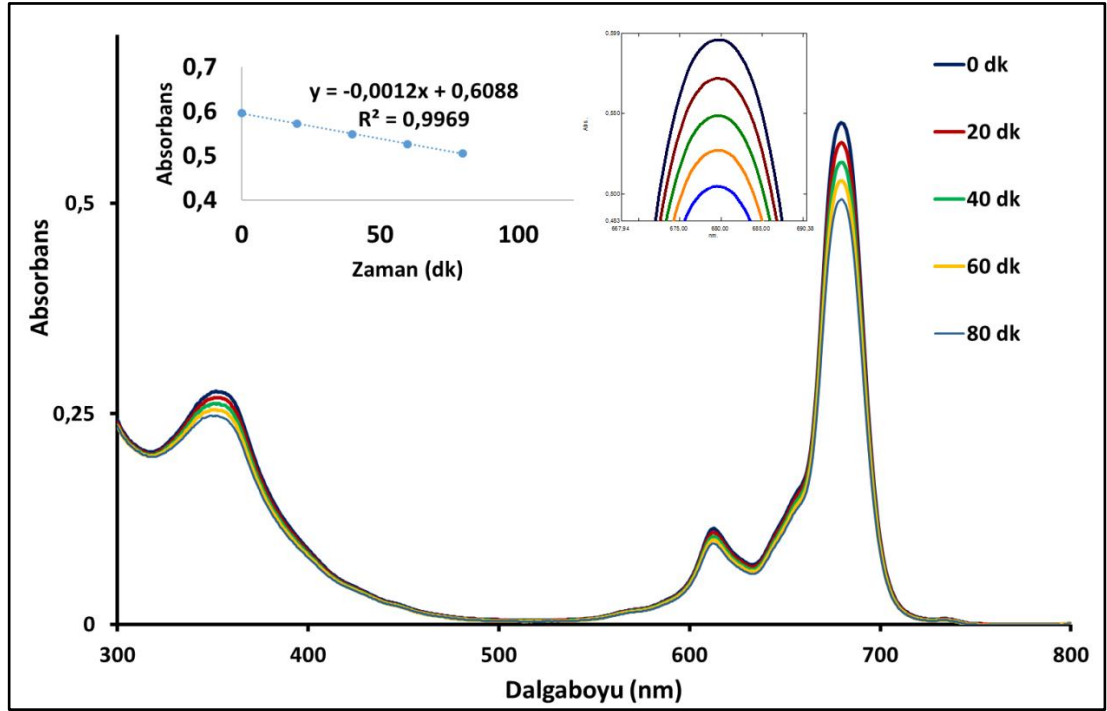
Şekil 4.113: 25 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



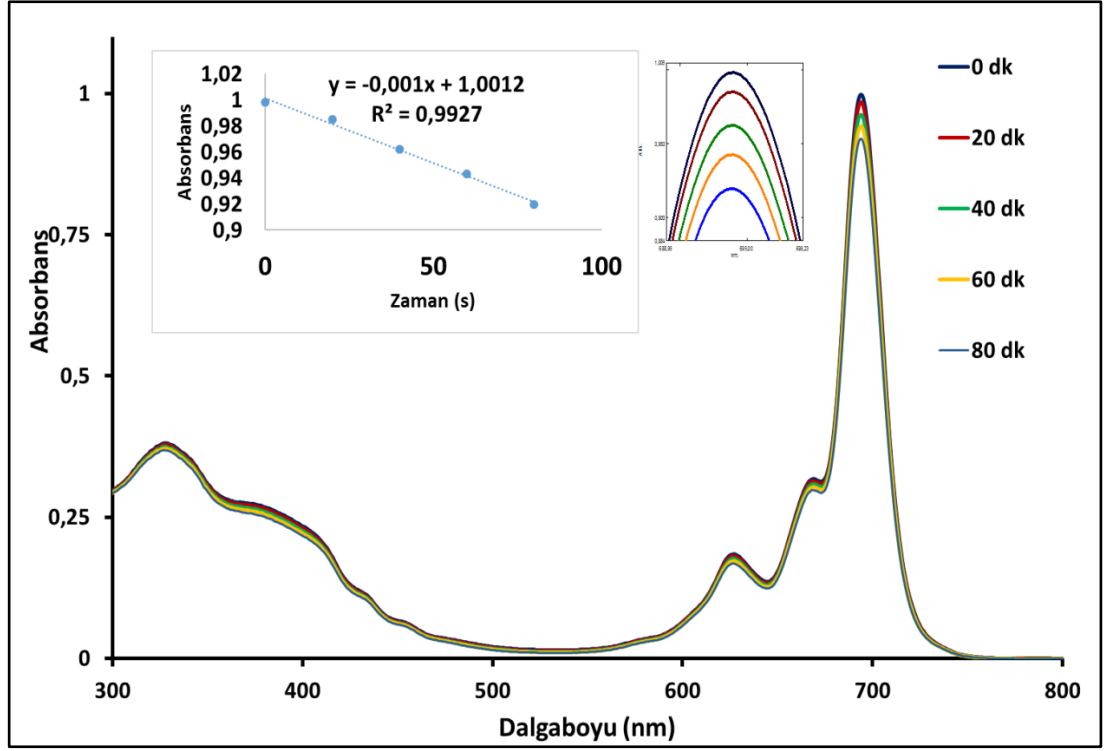
Şekil 4.114: 26 Numaralı Bileşiğin Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.

4.2.2.2. Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri

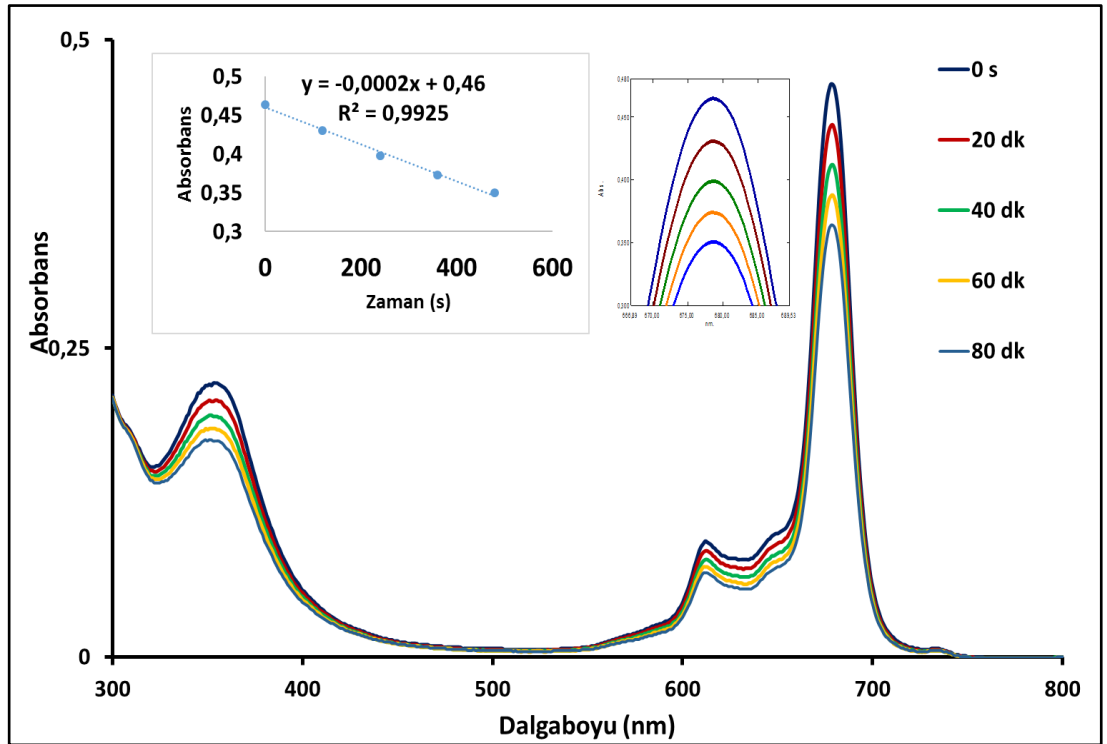
Şekil 4.105'deki fotokimyasal ölçüm düzeneği, fotobozunma kuantum verimi ölçümleri için de kullanıldı. Sübstitüe ftalosiyanın bileşikler DMSO içerisinde çözünür, 20 dakika zaman aralıklarında $7,05 \times 10^{15}$ photons $s^{-1} cm^{-2}$ ışığa maruz bırakıldıktan sonra UV-Vis spektrumları alındı ve Q bandlarındaki değişim incelendi (Şekil 4.115-123). Böylelikle sübstitüe ftalosiyanın bileşiklerinin ışığa karşı duyarlılıkları ölçülmüş oldu.



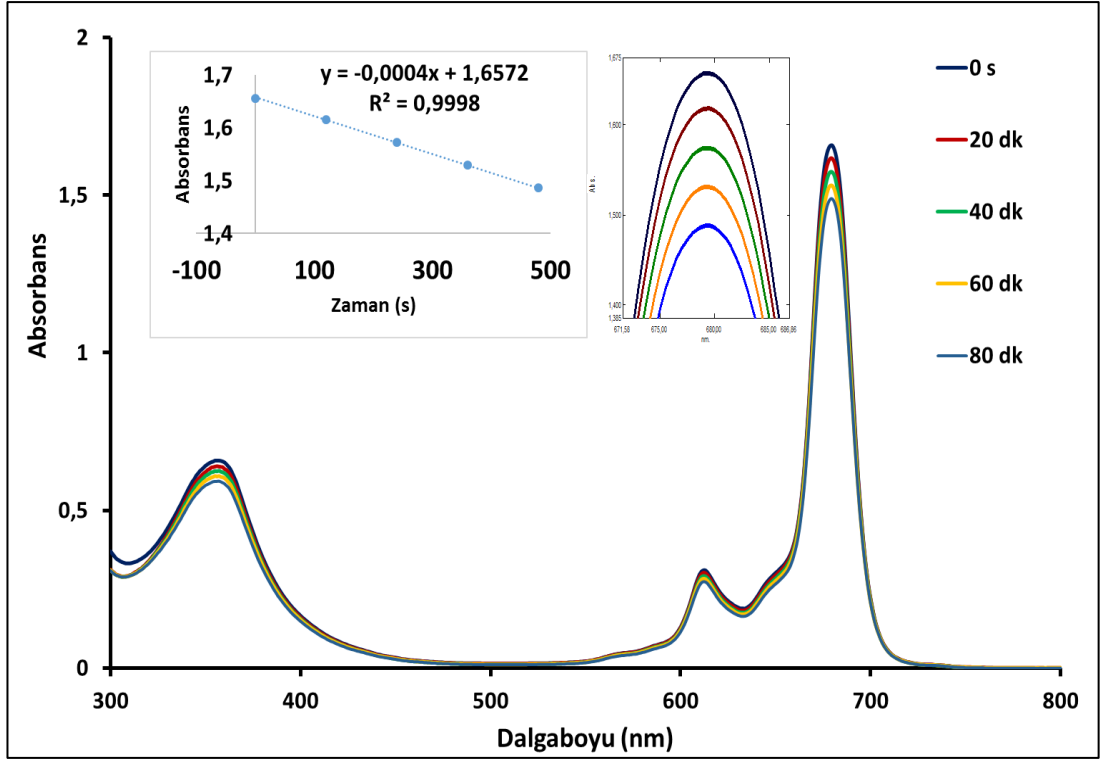
Şekil 4.115: 13 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



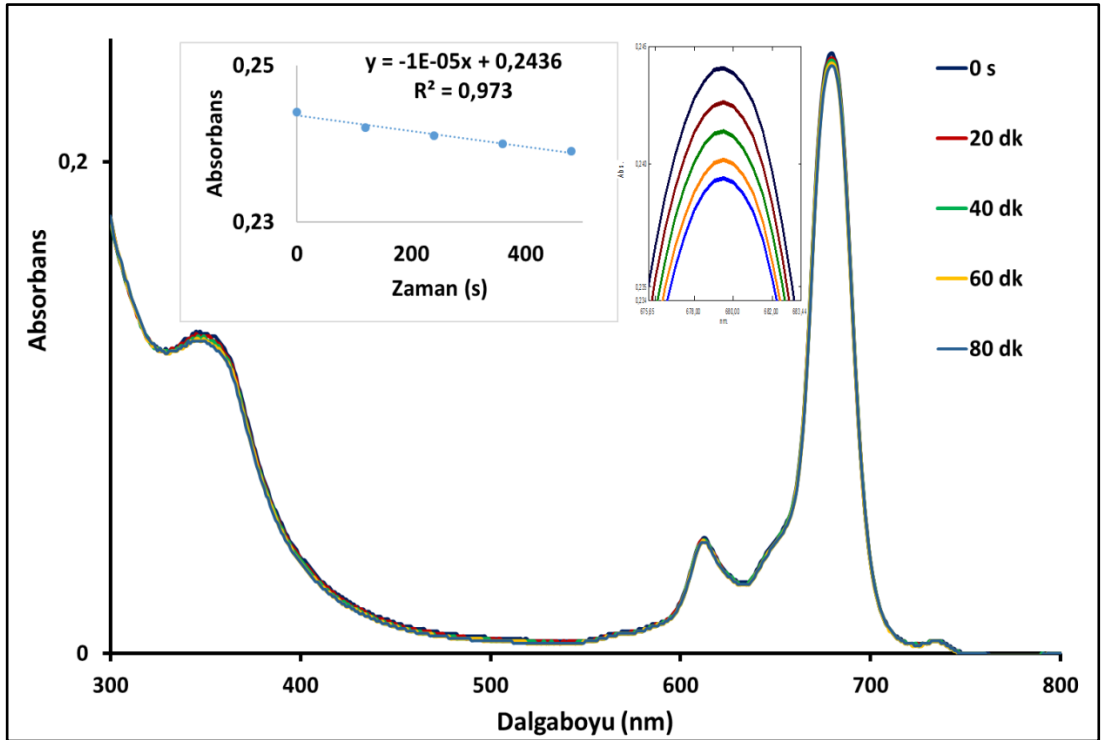
Şekil 4.116: 15 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



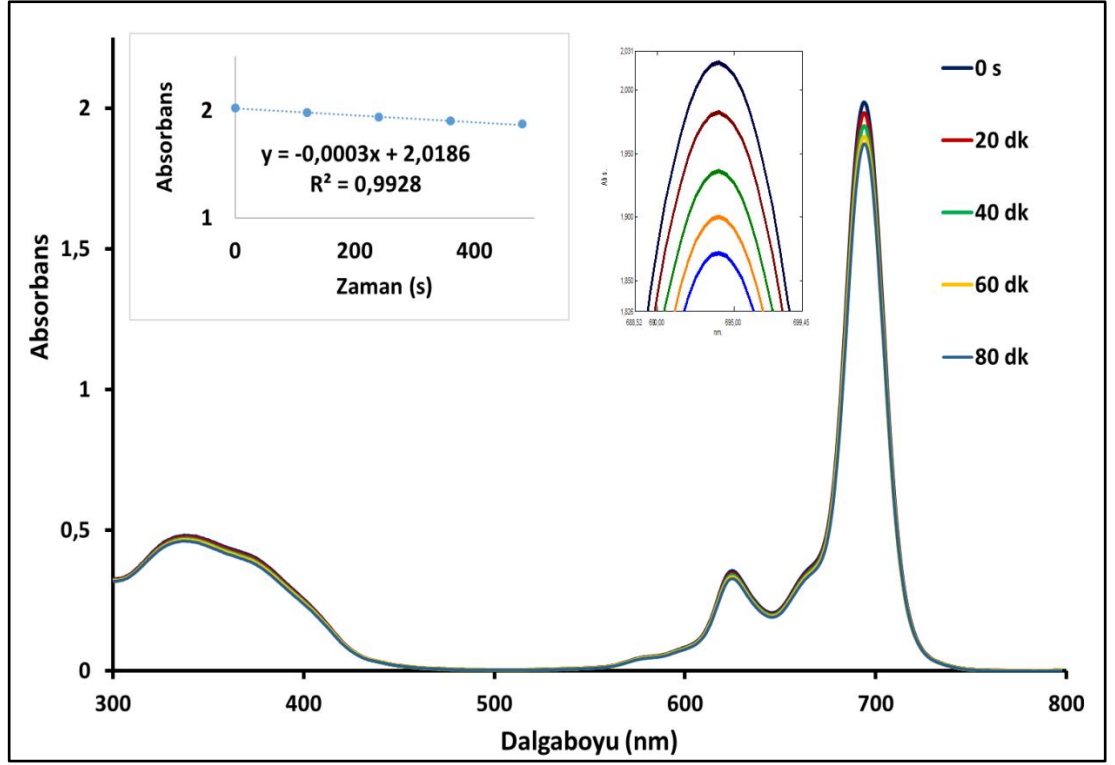
Şekil 4.117: 17 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



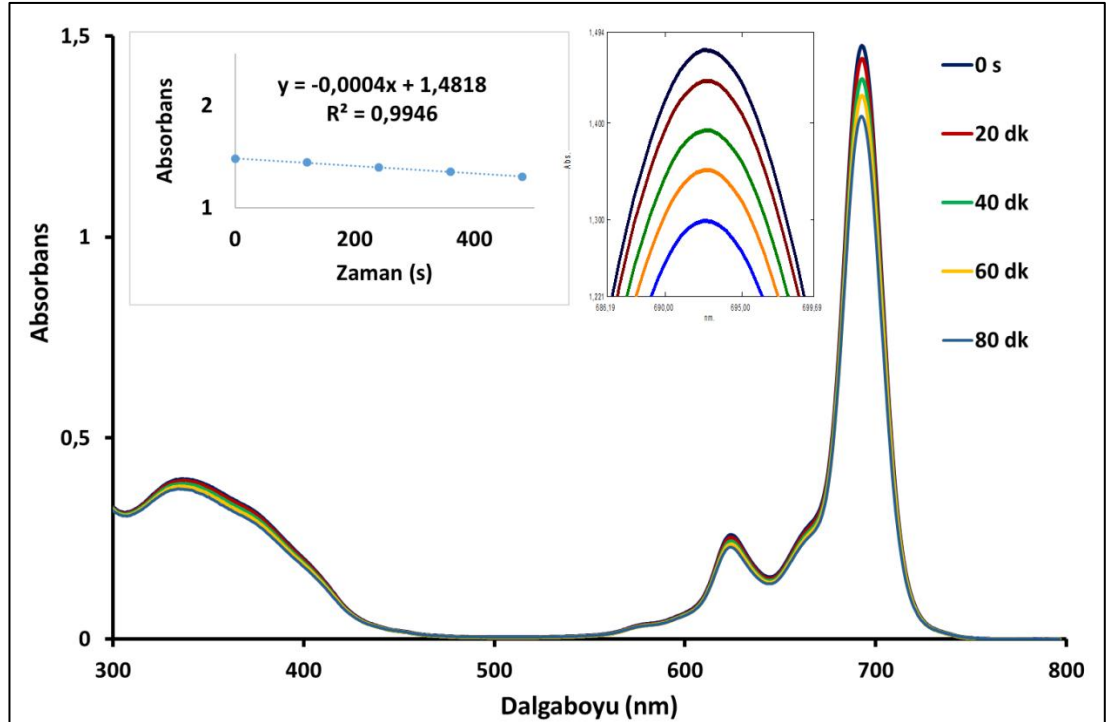
Şekil 4.118: 19 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



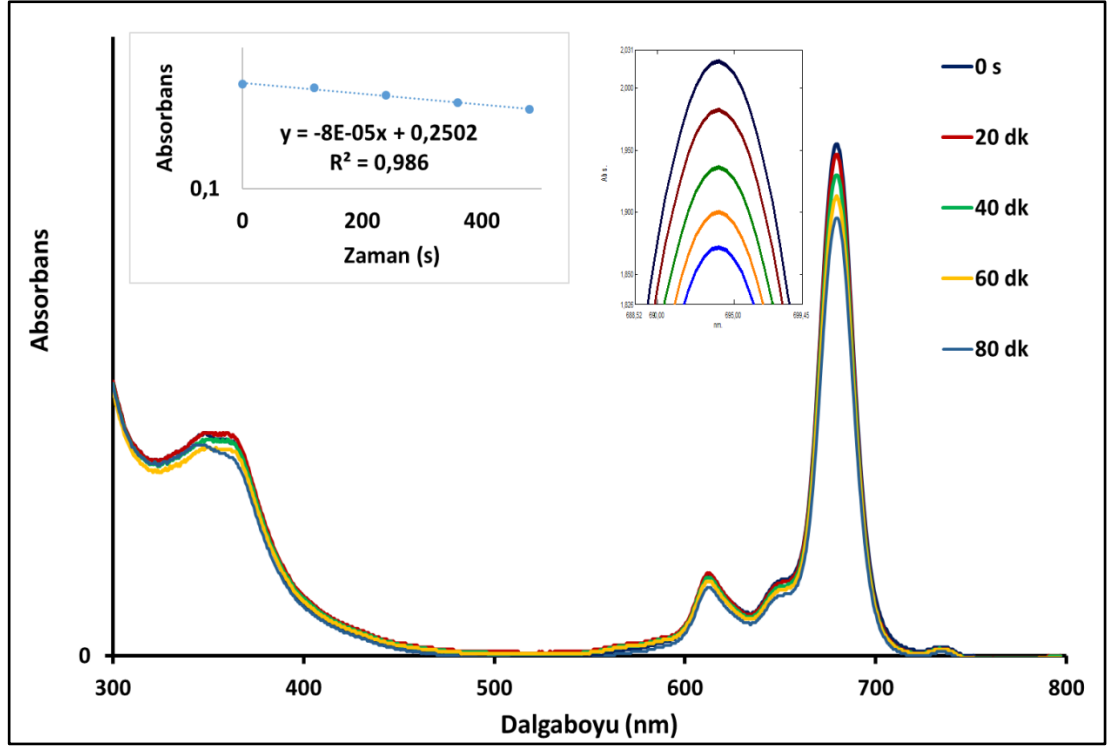
Şekil 4.119: 20 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



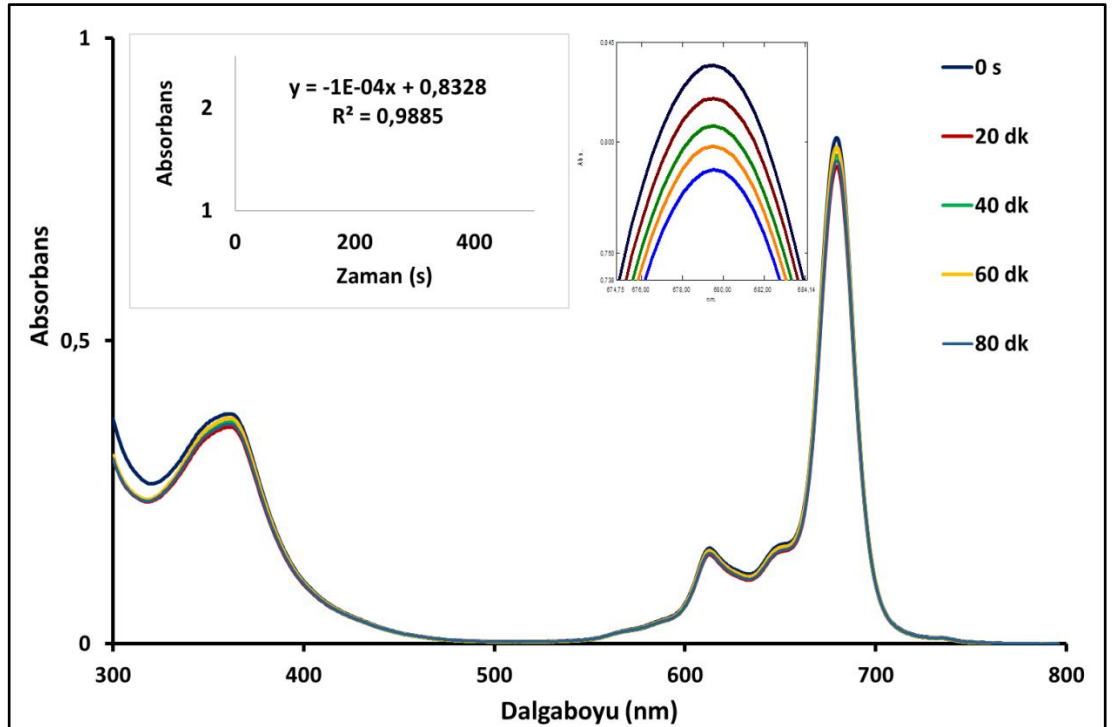
Şekil 4.120: 22 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



Şekil 4.121: 23 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.



Şekil 4.122: 25 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.

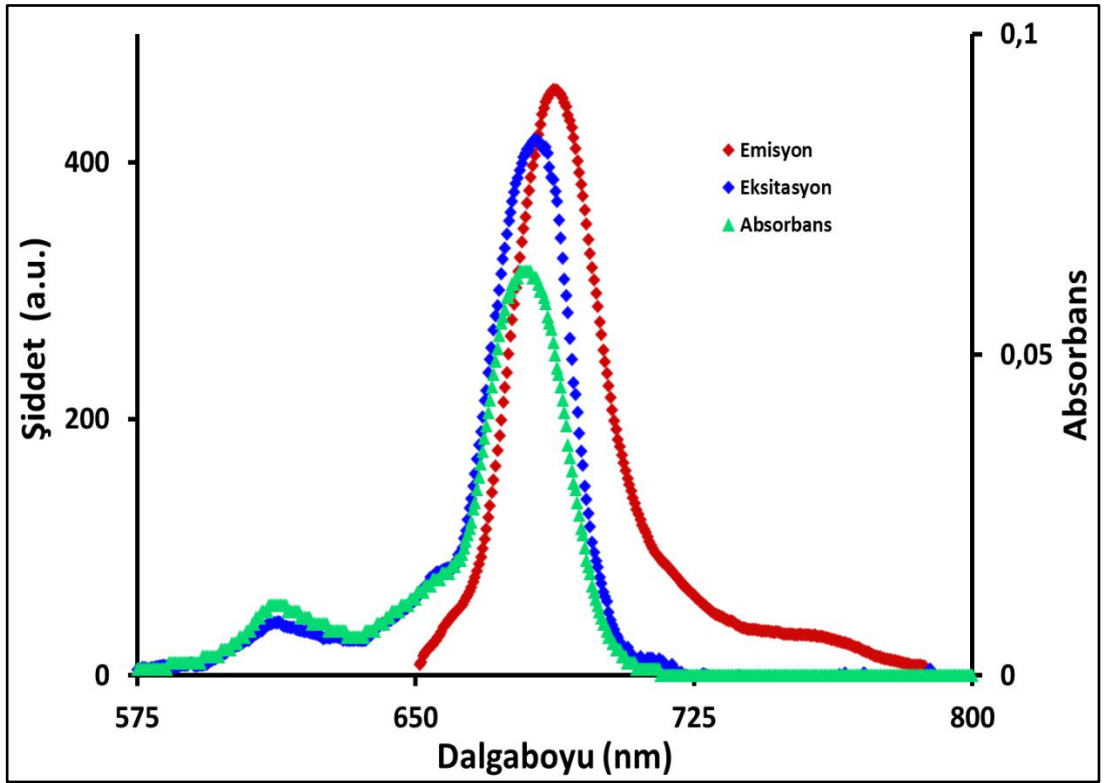


Şekil 4.123: 26 Numaralı Bileşiğin Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri Sırasındaki UV-Vis Spektrumu Değişimi.

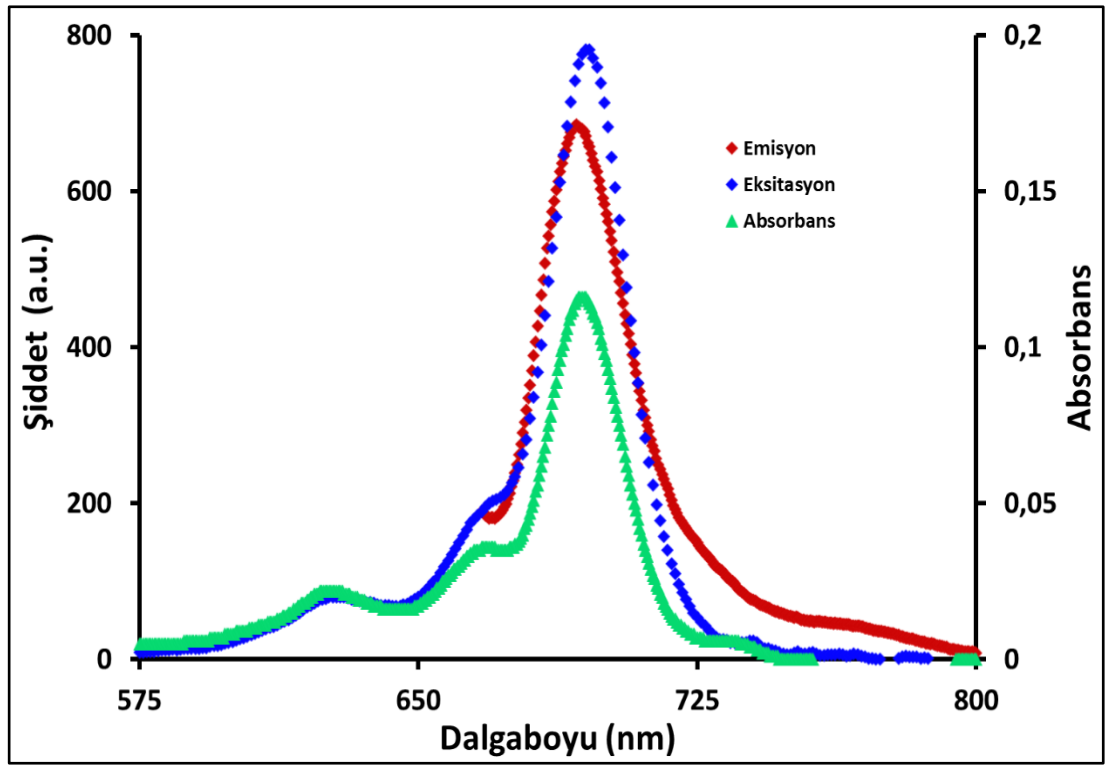
4.2.3. Fotofiziksel Ölçümler

Fotofiziksel ölçümler için sentezlenen süstitüe ftalosiyanın bileşiklerinin floresans spektrumları alındı (Şekil 4.124-132) Varian Cary Eclipse ve zaman bağlantılı tek foton sayabilen, NanoLED ve standart hava soğutmalı R928 PMT dedektör ekipmanlı 159 FLUOROLOG-3 spektrofotometre (Horiba JobinYvon, Edison, NJ) cihazında floresans ömürleri ölçüldü (Şekil 4.33-141). **13, 15, 17, 19, 20, 22, 23, 25 ve 26** numaralı bileşikler floresans özellik göstermiştir.

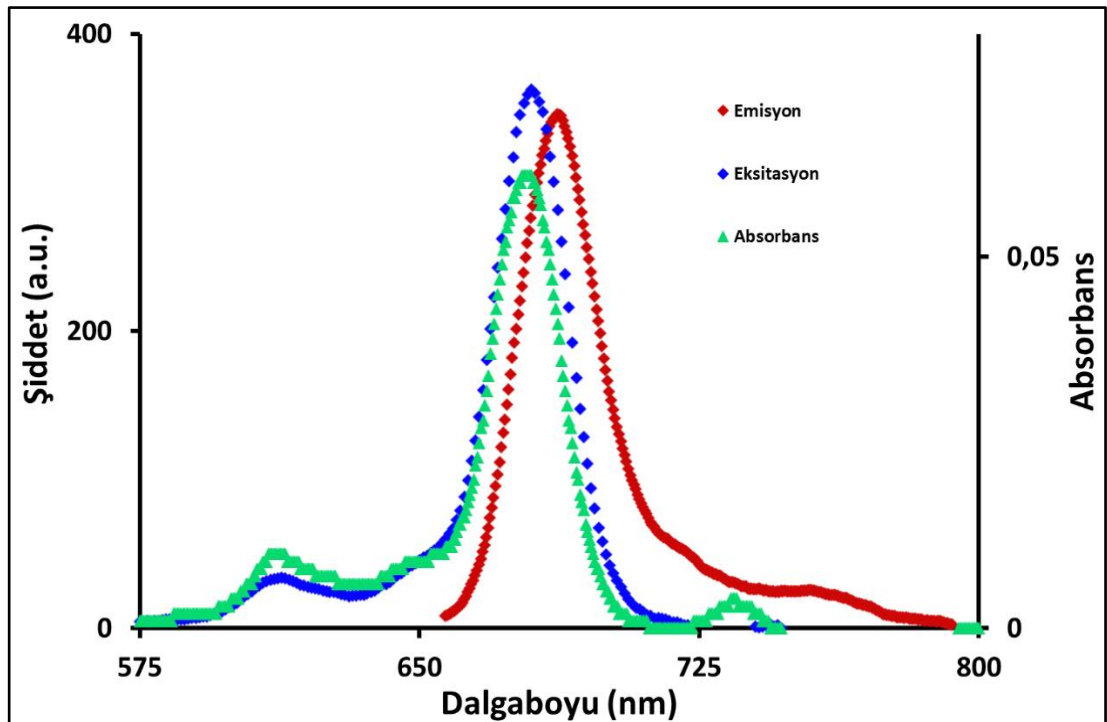
4.2.3.1. Floresans Spektrumları



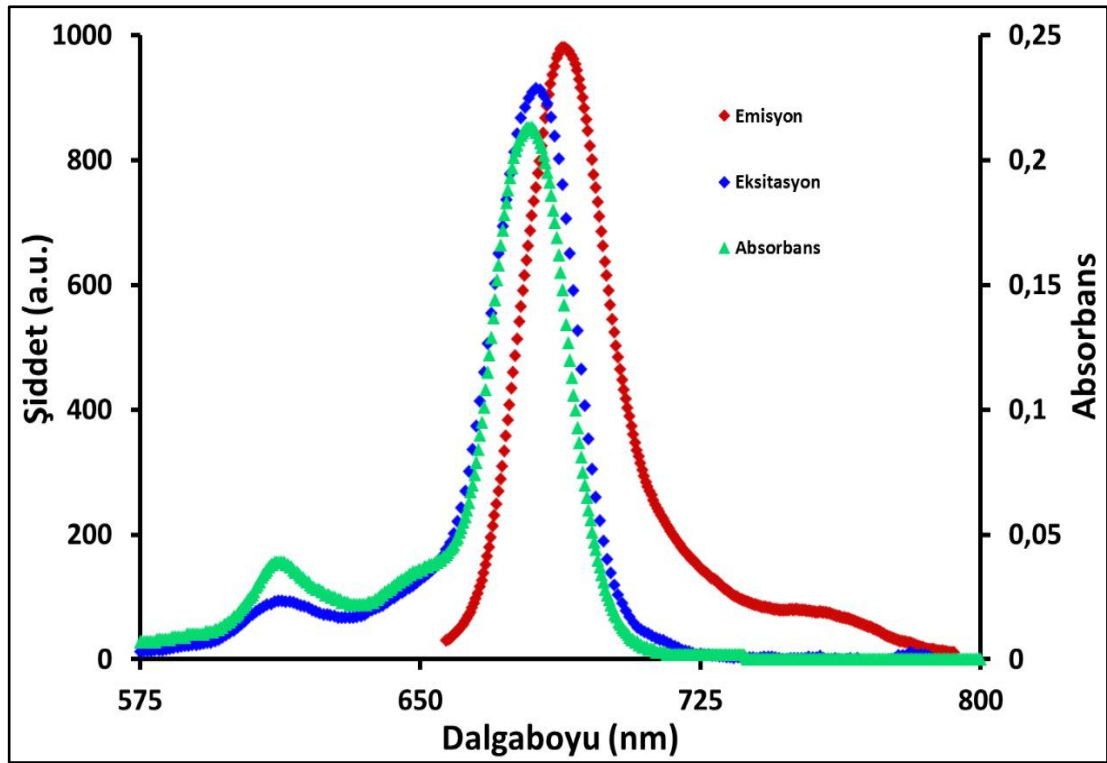
Şekil 4.124: 13 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=650$ nm).



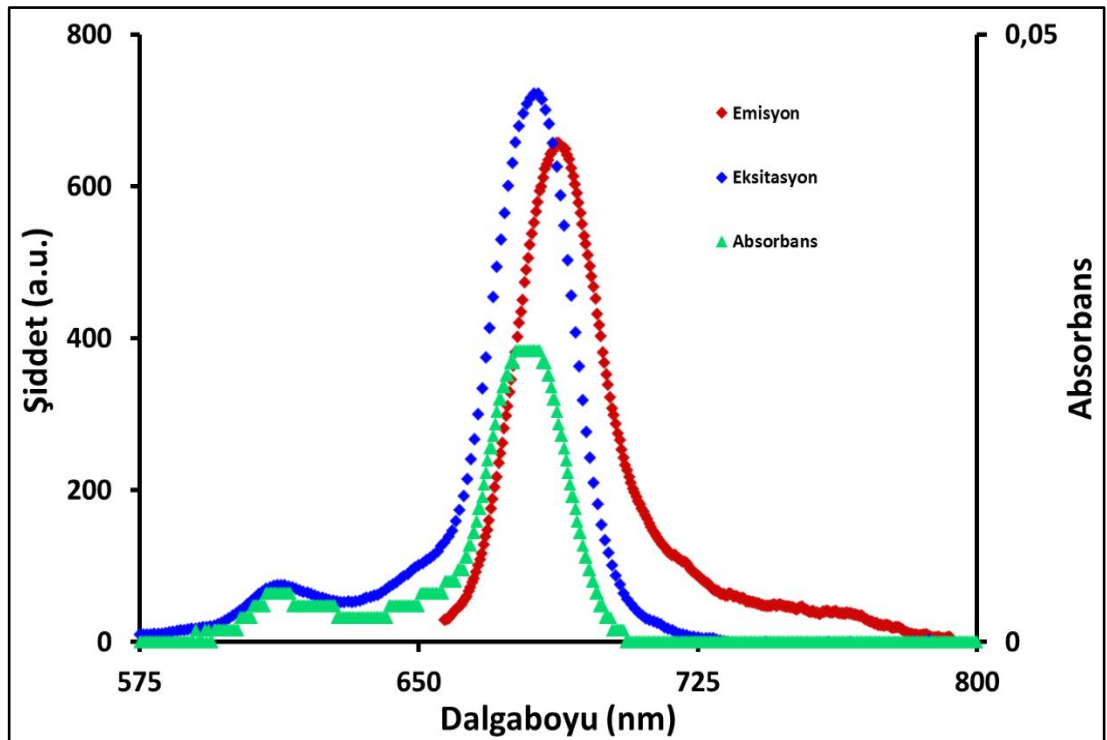
Şekil 4.125: 15 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=655$ nm).



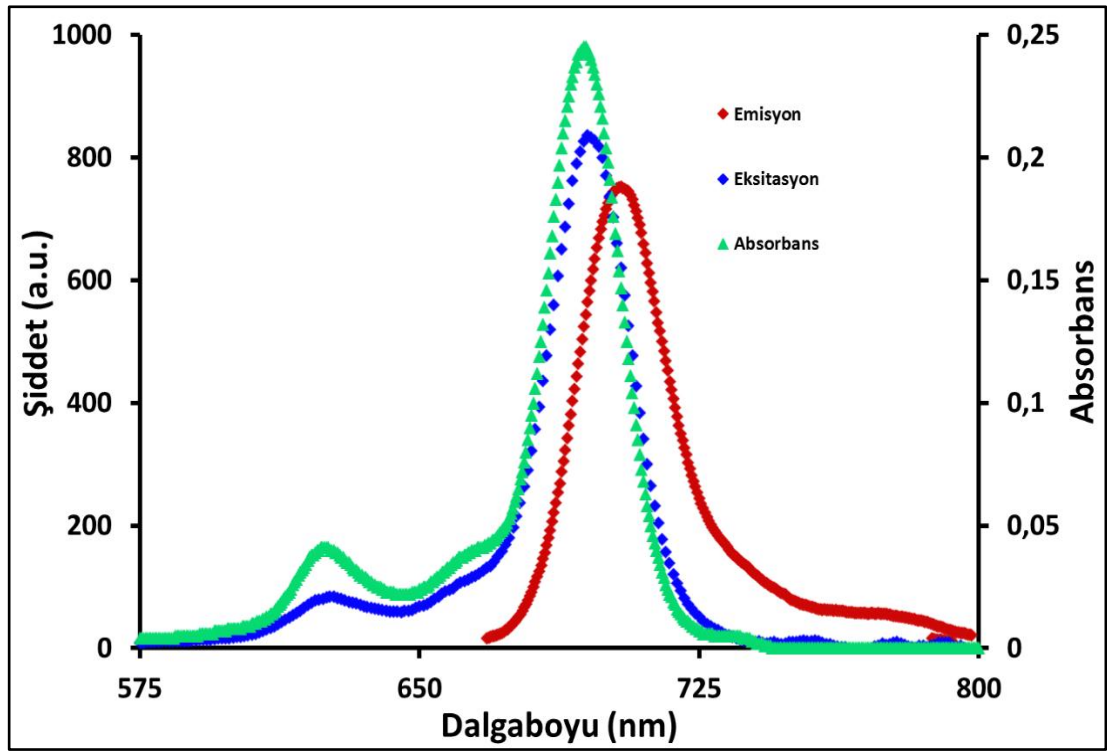
Şekil 4.126: 17 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=645$ nm).



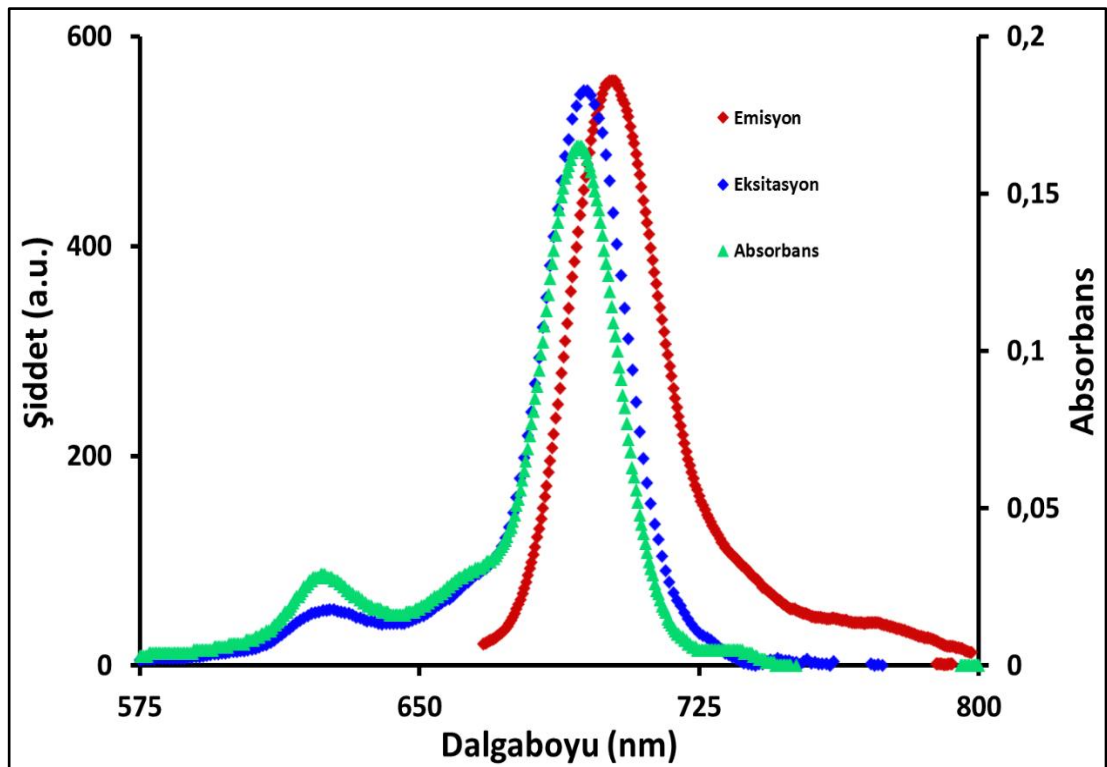
Şekil 4.127: 19 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=645$ nm).



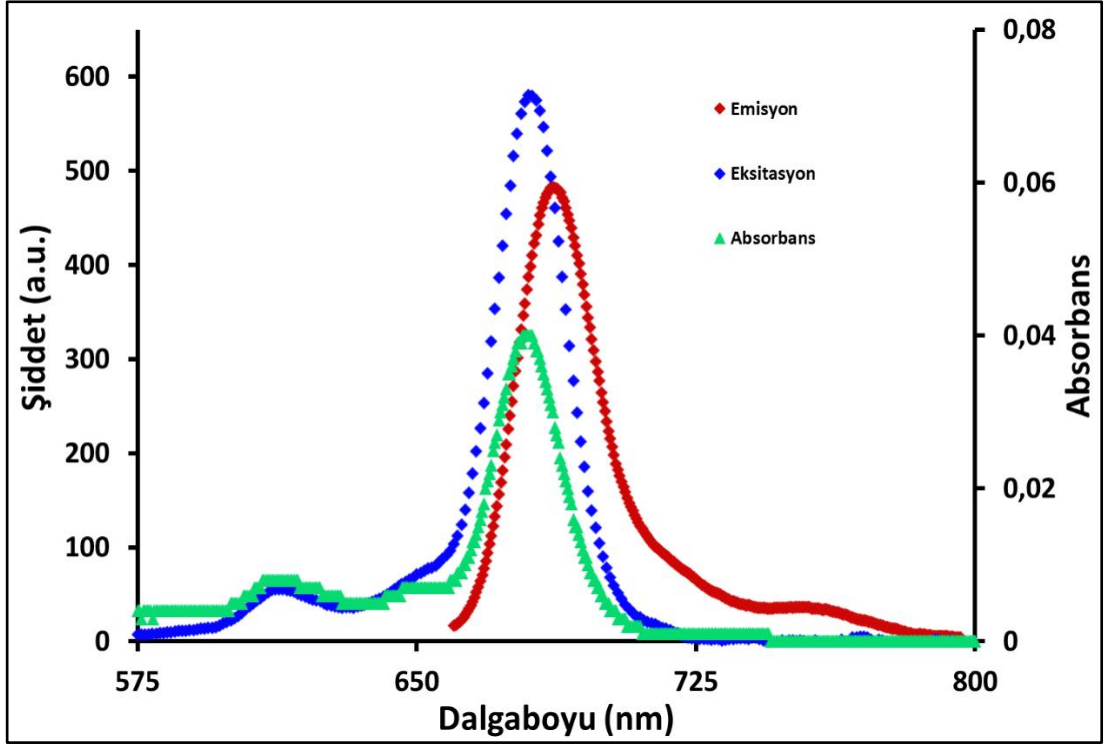
Şekil 4.128: 20 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=645$ nm).



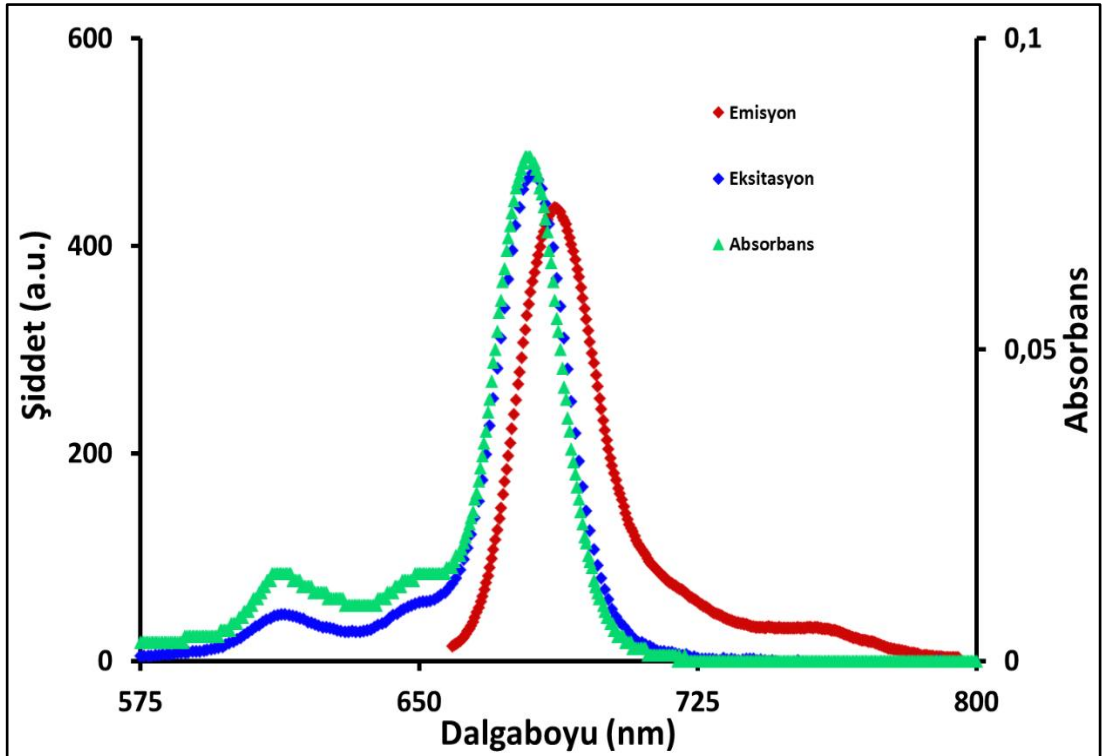
Şekil 4.129: 22 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=656$ nm).



Şekil 4.130: 23 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=655$ nm).

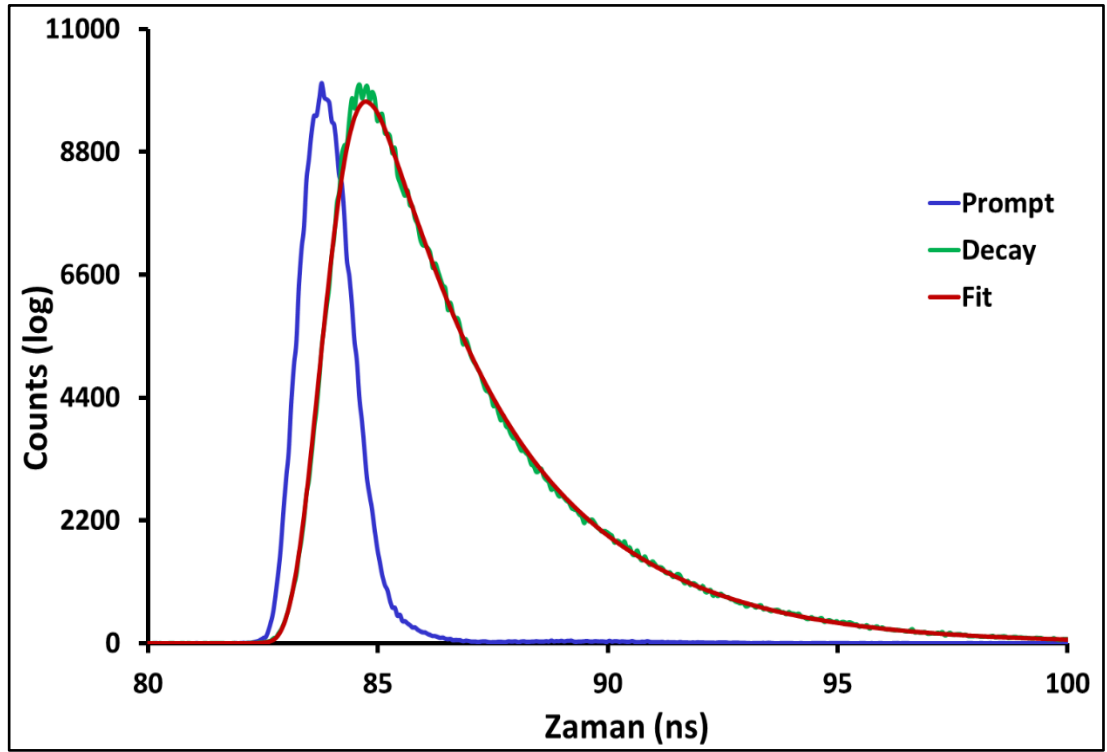


Şekil 4.131: 25 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=648$ nm).

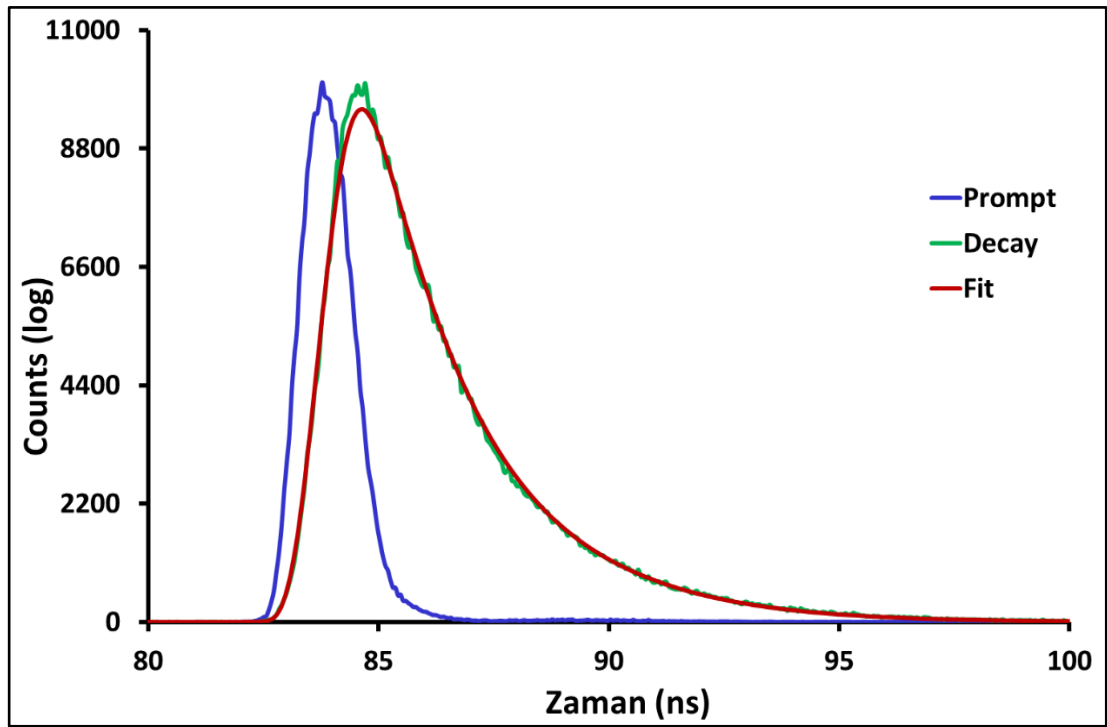


Şekil 4.132: 26 Numaralı Bileşiğin Absorbans, Eksitasyon ve Emisyon Spektrumları ($\lambda_{ex}=647$ nm).

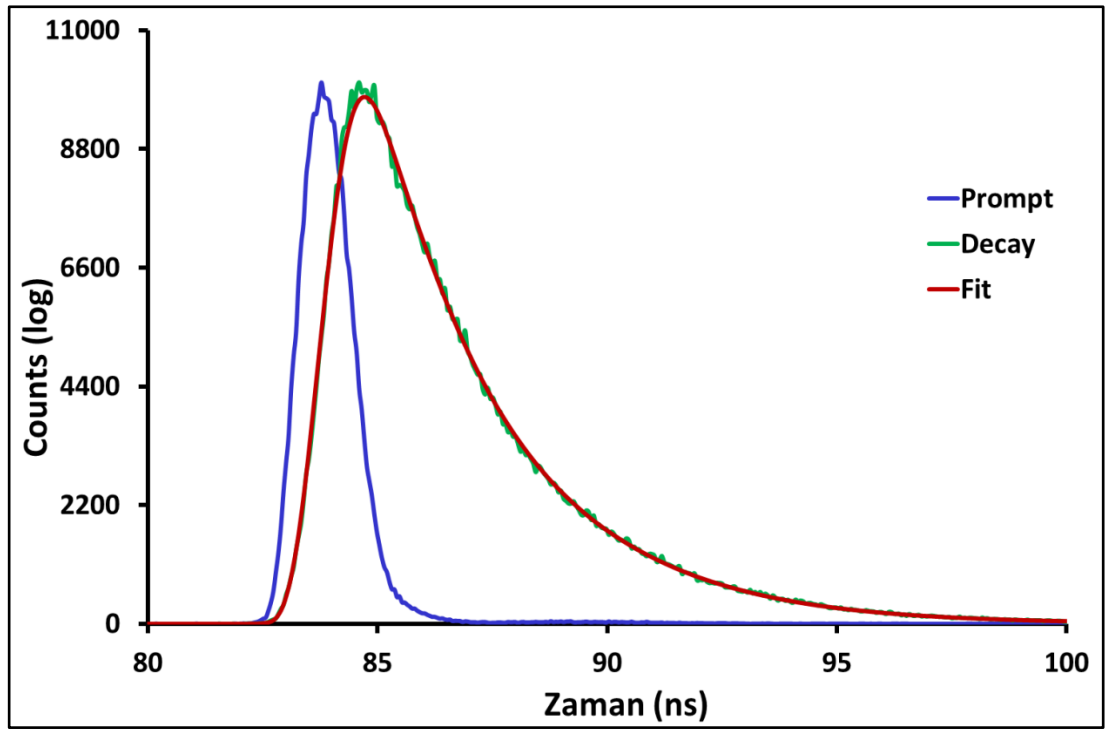
4.2.3.2. Floresan Ömür Ölçümleri



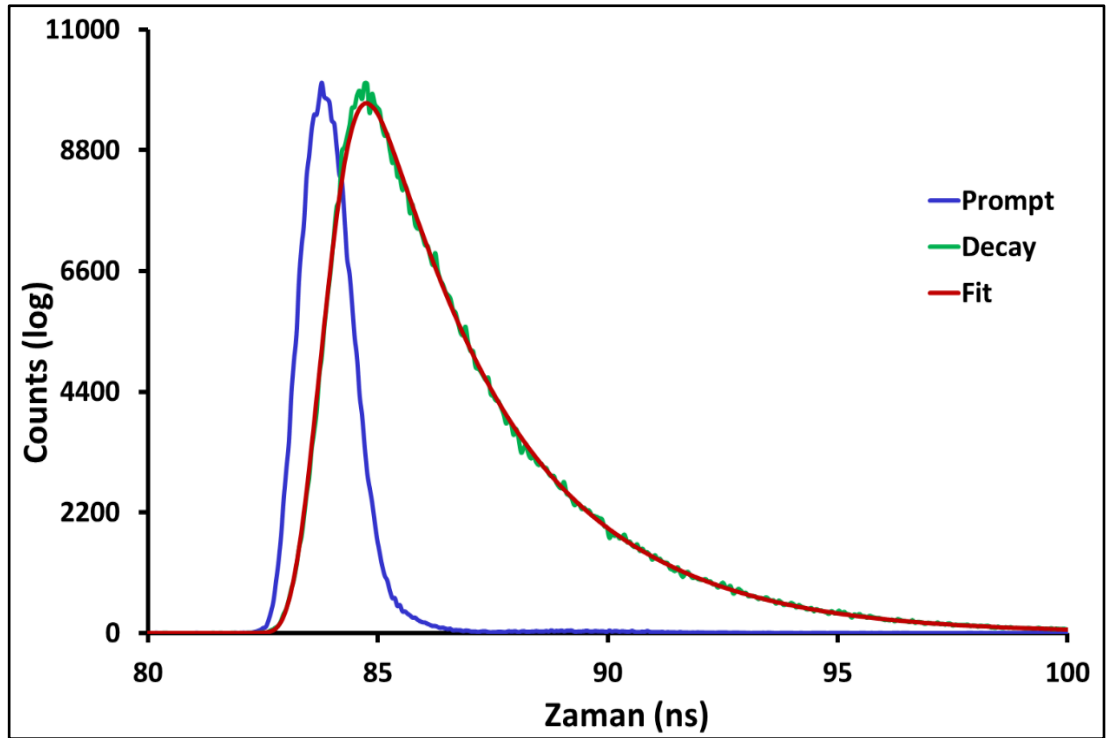
Şekil 4.133: 13 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.



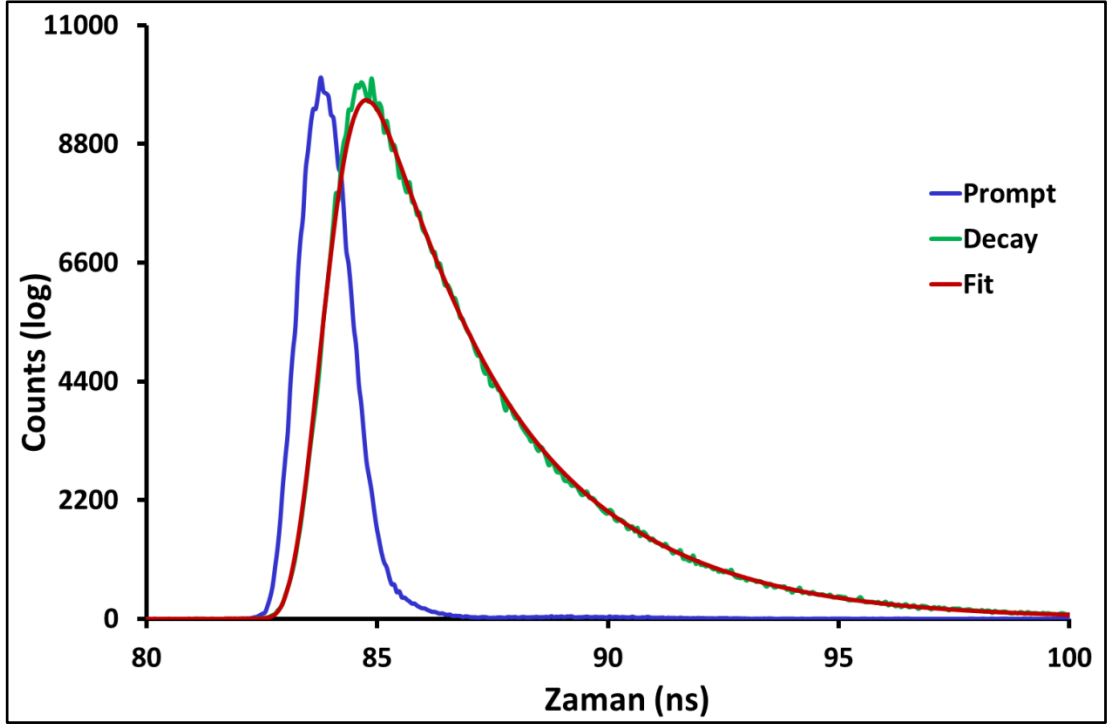
Şekil 4.134: 15 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.



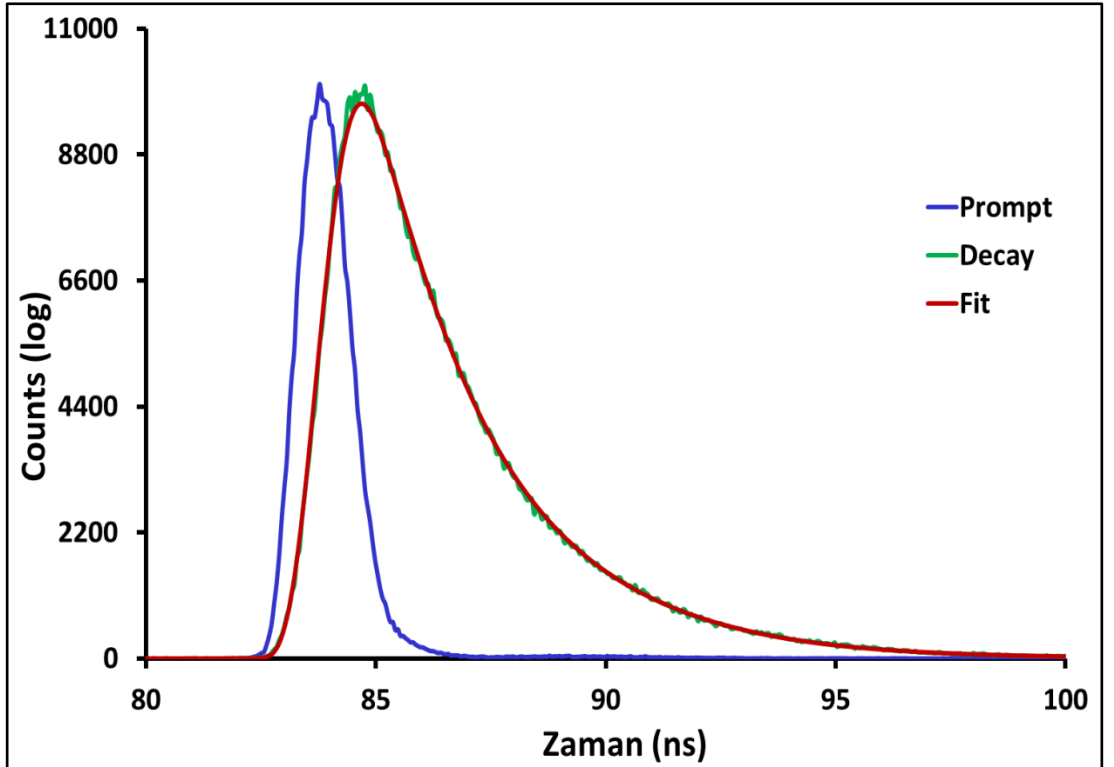
Şekil 4.135: 17 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.



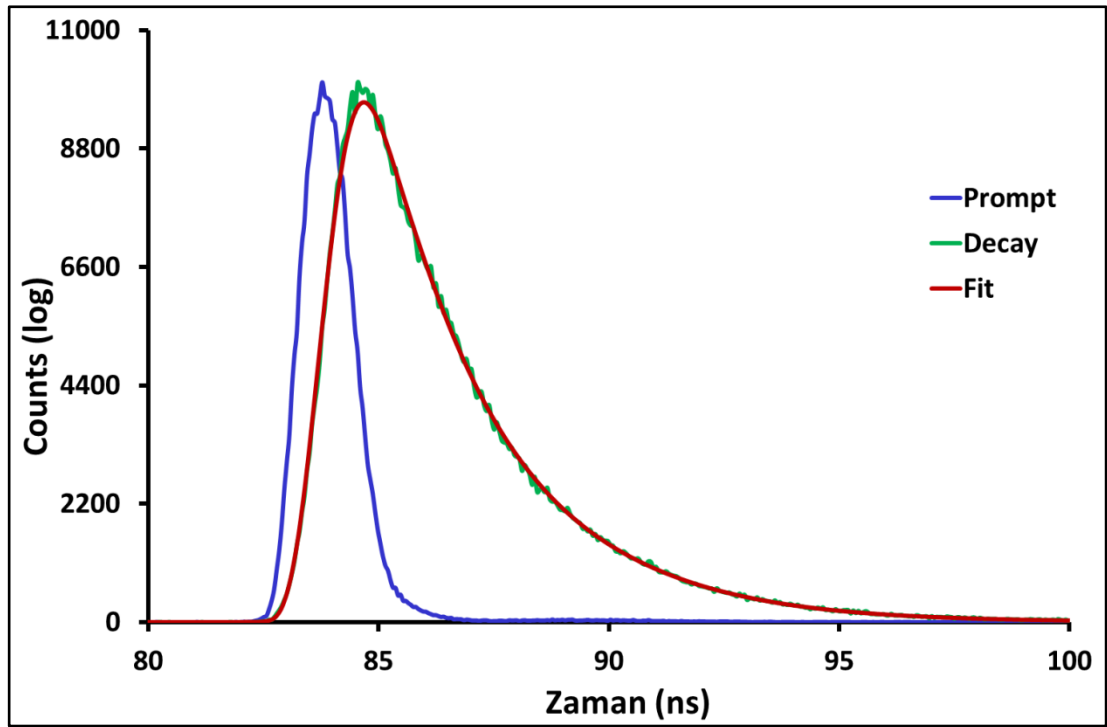
Şekil 4.136: 19 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.



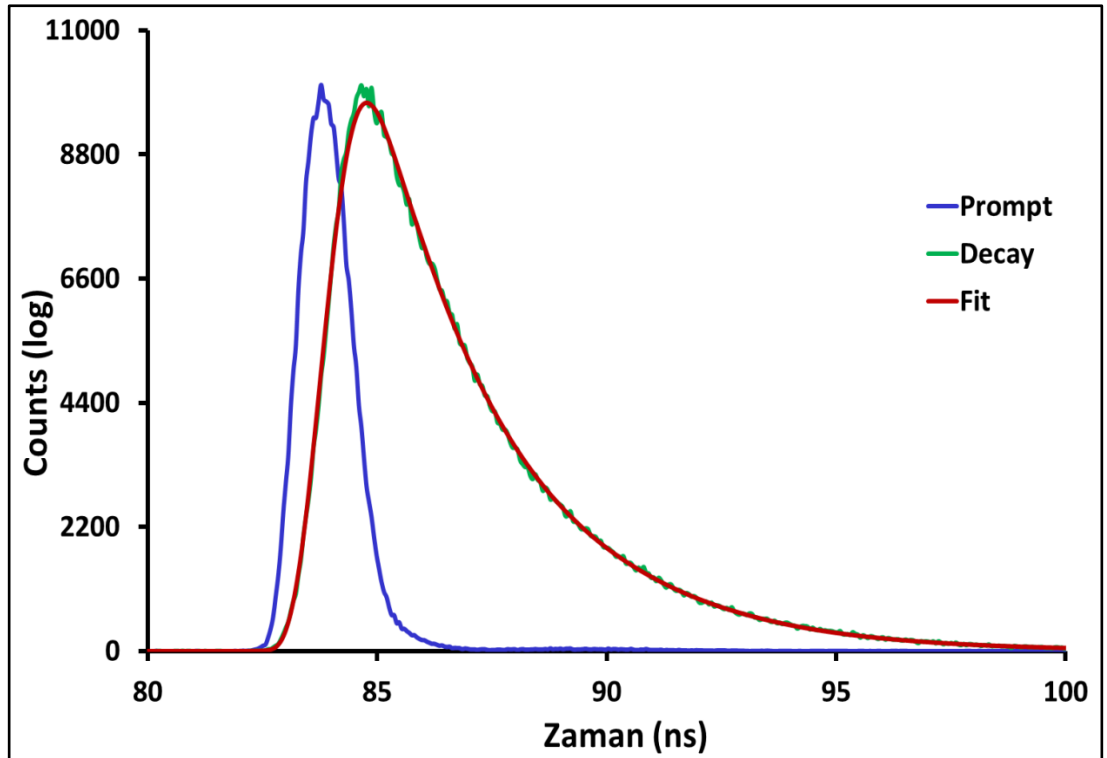
Şekil 4.137: 20 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.



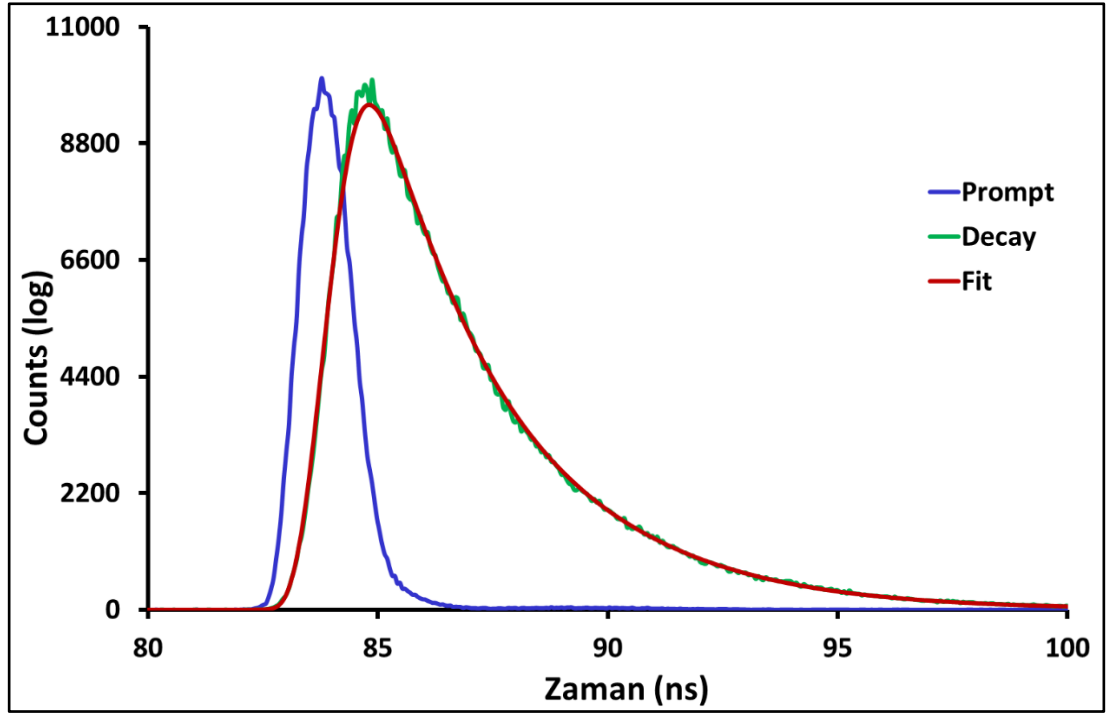
Şekil 4.138: 22 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.



Şekil 4.139: 23 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.



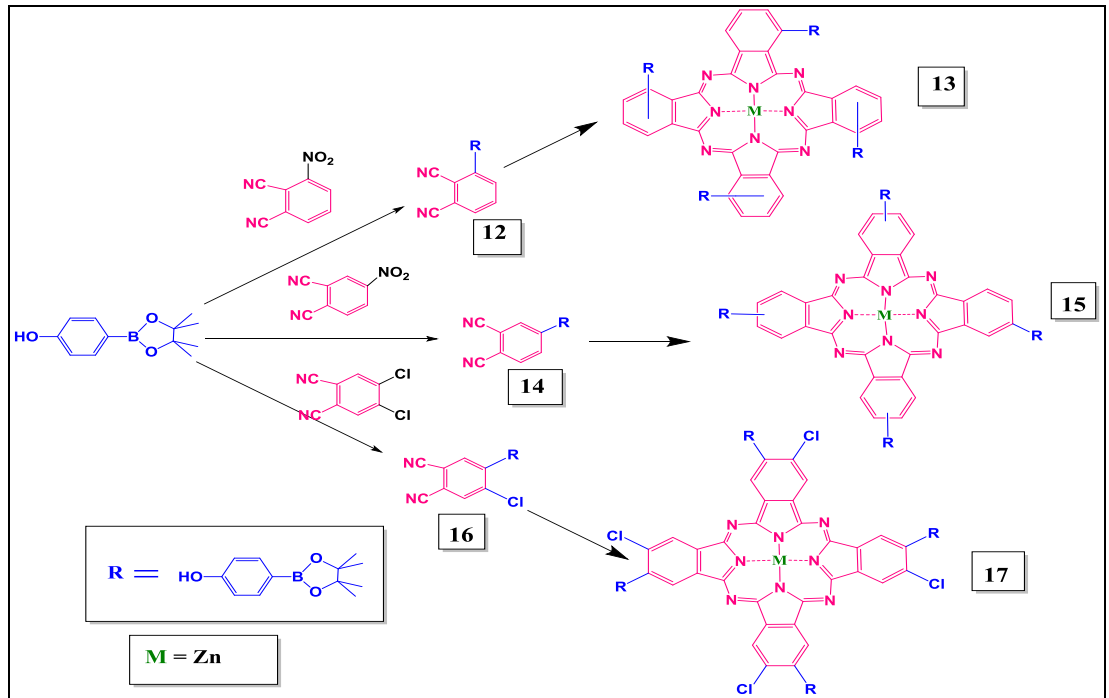
Şekil 4.140: 25 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.



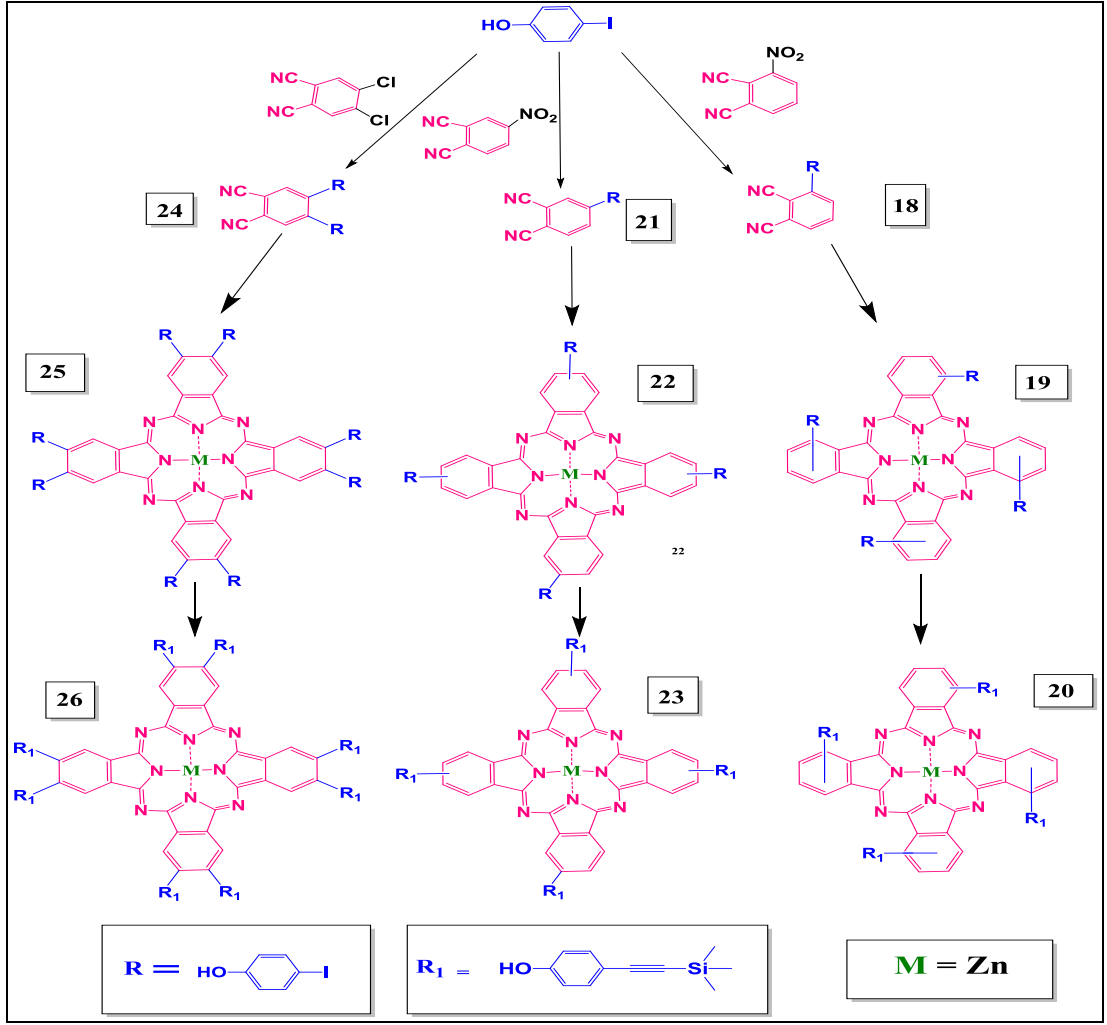
Şekil 4.141: 26 Numaralı Bileşiğin Floresans Ömür Spektrumu.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu tez çalışmasında, literatürde bulunmayan yeni 3-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi) ftalonitril (**12**), 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-[4-(4-(4, 4, 5, 5-tetrametil-1, 3, 2-dioksaborolan-2-il)fenoksi)] ftalosiyaninato çinko (II) (**13**), (4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi) ftalonitril (**14**), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-yl) fenoksi)] ftalosiyaninato çinko (II) (**15**), 4-kloro-5-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi) ftalonitril (**16**), 2,9,16,23-tetrakloro-3,10,17,24-tetrakis(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (**17**), 3-(4-iyodofenoksi)ftalonitril (**18**), 2,9,16,23-tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (**19**), 2,10,16,24-tetrakis(4-((trimetilsilil)etil)fenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (**20**) 4-(4-iyodofenoksi)ftalonitril (**21**), 1,8,15,22-tetrakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (**22**), 1,8,15,22-tetrakis(4-((trimetilsilil)etini)fenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (**23**), 4,5-bis(iyodofenoksi)ftalonitril (**24**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(4-iyodofenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (**25**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(4-((trimetilsilil)etil)fenoksi)ftalosiyaninato çinko (II) (**26**) bileşikler sentezlenmiştir.



Şekil 5.1: Tez kapsamında sentezlenen bileşikler.



Şekil 5.2: Tez kapsamında sentezlenen diğer bileşikler.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapıları FT-IR, MALDI-TOF, UV-Vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{11}B -NMR spektroskopisi gibi spektroskopik teknikler kullanılarak yapılan analiz sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca nitril bileşiklerinin yapıları Tek Kristal X-ışınının kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

Tez çalışmaları sırasında **12**, **13**, **14**, **15**, **16** ve **17** numaralı bileşiklerde bulunan boronik ester yapısı [19,20] literatürde de belirttiği gibi suya karşı çok duyarlı olması bu moleküllerin sentezlenmesini zorlaştırmış fakat pH değeri ayarlandığında bu duyarlılığın önüne geçilmiştir. Aynı zamanda nemden etkilenen boronik ester süstitüe ftalonitrillerin vakum altında kurutulması önerilmektedir. Bunun yanında **16** ve **17** numaralı bileşiklerde sentez gerçekleşirken 4,5-dikloroftalonitril üzerinde aktif olan klorlardan birisi ile reaksiyona giren ligand, ikinci klorun aktivitesini düşürmüş ve ligand da elektron çekici grupların olmayışı ikinci ligandın bağlanmasını zorlaştırmıştır bu sebeplerden dolayı okta türevi 4,5-bis(4-(4,4,5,5-

tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi) ftalonitril sentezlenememiş, 4-kloro-5-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) fenoksi) ftalonitril **(16)** olarak sentezlenebilmiştir.

Sentez sırasında karşılaşılan bir diğer durum ise **20**, **23**, ve **26** numaralı bileşiklerde bulunan silil grubun uzaklaştırılması gerçekleştirilememiştir. Yapılan silil uzaklaştırma çalışmalarında oluşan yapı dimere gitmiş ve çözünmeyen bir katı elde edilmiştir. Ftalosiyanimden gidilerek uzaklaştırılamayan silil grupları ftalonitril üzerinden de denenmiş fakat çalışma sonuç vermemiştir.

Çekirdek moleküller olarak tanımladığımız ve literatürde bulunmayan süstitüe ftalosiyanim bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasının yanında fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri, bu bileşiklerin PDT’de kullanılmaya uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda moleküllerin PDT’ye uyumlu oldukları gözlenmiştir.

Tablo 5.1: Bileşiklerin absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon değerleri.

Bileşik	Absorbans $\lambda_{\max}$, (nm)	(log ϵ)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Eksitasyon λ_{Ex} , (nm)	Stokes Kayması Δ_{Stokes} , (nm)
13	680	4.79	687	682	7
15	694	5.06	700	696	6
17	678	4.78	687	680	9
19	680	5.34	688	681	8
20	679	4.38	687	682	8
22	693	5.38	704	694	11
23	692	5.22	701	695	9
25	679	4.61	686	680	7
26	679	4.90	686	681	7

Tablo 5.2: Sentezlenen Bileşiklerin DMSO içerisindeki Fotofiziksel ve Fotokimyasal özellikleri.

Bileşik	Φ_F	τ_F (ns)	Φ_A	Φ_d (10 ⁻⁴)
13	0.18	2.92	0.76	9.49
15	0.11	2.28	0.88	4.45
17	0.20	2.74	0.65	7.38
19	0.15	2.91	0.69	1.97
20	0.26	2.98	0.54	0.30
22	0.12	2.57	0.56	0.50
23	0.13	2.51	0.75	1.09
25	0.32	2.81	0.64	2.25
26	0.15	2.87	0.68	0.50
ZnPc	0.20	3.99	0.67	

Sentezlenen çinko ftalosiyanın bileşiklerinin absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon değerleri iki grup olarak incelendiğinde (içerdikleri fonksiyonel gruplar dikkate alındığında; I.Grup: **13**, **15** ve **17** numaralı ftalosiyanınlar kendi aralarında, II.Grup **19**, **20**, **22**, **23**, **25** ve **26** numaralı ftalosiyanınlar kendi aralarında

değerlendirilmiştir) I.Gruptaki ftalosiyaninlerde en yüksek absorpsiyon dalga boyuna sahip bileşiğin **15** numaralı bileşik olduğu gözlenirken II.Grup ftalosiyaninlerde **22** numaralı bileşiğin en yüksek absorpsiyon dalga boyuna sahip olduğu gözlenmiştir ve I.Grupta **17** numaralı bileşik iken II.Grupta **25** ve **26** numaralı okta ftalosiyanin türevlerinin en düşük emisyon dalga boyuna sahip olduğu gözlenmiştir.

Bileşiklerin floresans ömür (life time) değerleri karşılaştırıldığında I.Grupta **13** numaralı bileşik iken II.Grupta (silil grubu içeren nonperiferal çinko ftalosiyanin) **20** numaralı bileşiğin en yüksek değere sahip olduğu ve yine I.Grupta (periferal çinko ftalosiyanin) **15** numaralı bileşik en düşük life time değerine sahip iken II.Grupta **23** numaralı bileşik olduğu gözlenmiştir.

Floresans kuantum verimleri incelendiğinde ise I.Grupta en yüksek verimin **17** numaralı bileşiğe, II.Grupta ise **25** numaralı ait olduğu, **20** numaralı iyot süstitüe edilmiş ftalosiyaninin floresans kuantum veriminin **15** numaralı pinokol ester süstitüe edilmiş bileşikten yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum iyottan kaynaklanan ağır atom etkisi ile açıklanabilir.

Ftalosiyanin bileşiklerinin fotokimyasal özelliklerinden singlet oksijen kuantum verimi ölçümlerinde, singlet oksijen tutucu özelliğinden dolayı DPBF bileşiği kullanılmış ve DPBF'in 417 nm 'deki absorpsiyon değişimleri UV-Vis spektrometresi cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. Bileşiklere ait olan singlet oksijen verimleri karşılaştırıldığında (Tablo 5.2); I.Grupta **15** numaralı bileşiğin II.Grupta ise **23** numaralı bileşiğin en yüksek singlet oksijen verimine sahip olduğu gözlenmiştir. Buradan yola çıkarak **15** numaralı pinokol ester süstitüe bileşiğin **23** numaralı iyot süstitüe bileşikten daha yüksek singlet oksijen ürettiği gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Leznoff C.C., Lever A.B.P. (1989) ‘‘Synthesis of metal-free substituted phthalocyanines’’, VCH, Weinheim,1, 5-50
- [2] McKeown N.B.(1998), ‘‘Phthalocyanine materials synthesis, structure and Function’’. Cambridge University Press, Cambridge.
- [3] Leznoff C.C., Lever A.B.P.(1989, 1993, 1996) ‘‘Phthalocyanines:Properties and Applications’’, Vol.1-4, New York,.
- [4] Bayır Z. A., Hamuryudan E., Bekaroğlu Ö., (1999), ‘‘Synthesis and characterization of phthalocyanines containing four 11-membered triaza macrocycles’’, Journal of Chemical Research, Synopses, 12, 702-703.
- [5] McKeown N. B., (1998), ‘‘Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function’’, 1st Edition, Cambridge University Pres.
- [6] Çerlek H., (2005), ‘‘Farklı Süstitüent İçeren Kurşun Ftalosiyaninler’’, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [7] Göl C., (2016), ‘‘Fotodinamik Terapi Amaçlı Direkt Konjuge Ftalosiyanin-Bodipy Fotosensitizerlerin Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi’’, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [8] Göktuğ Ö., (2016), ‘‘Suda Çözünür Ftalosiyanin Bileşiklerinden Nanotel Yapıdaki Malzemelerin Eldesi ve Özelliklerinin İncelenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [9] Sun Y. S., Chow S., Zhao P. L., (2017), ‘‘A cell-selective glutathione-responsive tris(phthalocyanine) as a smart photosensitiser for targeted photodynamic therapy’’, Dalton Trans.
- [10] Mauriello-Jimenez C., Henry M., Aggad D., Raehm L., Charnay C., X., Cattoen M., Alpugan S., Ahsen V., Tarakc D. K., Maillard P., Maynadier M., Garcia M., Dumoulin F., Gary-Bobo M., Coll J. V., Durand J., (2017), ‘‘Porphyrin- or phthalocyanine-bridged silsesquioxane nanoparticles for two-photon photodynamic therapy or photoacoustic imaging’’, Nanoscale.
- [11] Özta B., Akyüz D., Koca A., (2017), ‘‘ Immobilization of alkynyl functionalized manganese phthalocyanine via click electrochemistry for electrocatalytic oxygen evolution reaction’’, Phys. Chem. Chem. Phys.
- [12] Wilma K., Unger T., Kostakoglu S. T., Hollfelder M., Hunger C., Lang A., Gurek A. G., Thelakkat M., Kohler J., Kohler A., Geklee S., Hildner R., (2017),‘‘Excited state dynamics and conformations of a Cu(II)-phthalocyanine-perylenebisimide dyad’’, Phys.Chem.Chem.Phys., 19, 22169.

- [13] Ke Chi-S., Jia-Ying Yan C. F., Tseng Po-J., Pyle J.R., Chen C., Lin S., Chen J., Zhang X., Chan Yang-H., (2017) "Molecular Engineering and Design of Semiconducting Polymer Dots with Narrow-Band, Near-Infrared Emission for in Vivo Biological Imaging", *ACS Nano* 11, 3166–3177.
- [14] Szuwarzyński M., Wolski K., Pomorska A., Uchacz T., Gut A., Łapok Ł., Zapotoczny S., (2017), "Photoactive Surface-Grafted Polymer Brushes with Phthalocyanine Bridging Groups as an Advanced Architecture for Light Harvesting", *Chem. Eur. J.* 02-737.
- [15] Yanık H., Yeşilot S., Durmuş M., (2017), "Synthesis and properties of octadistyryl-BODIPY substituted zinc(II) phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 01-024.
- [16] Ali H., Van Lier J. E., (2009), "Phthalocyanine-boronates: a synthon for the preparation of molecular assemblies", *Tetrahedron Letters* 50, 337–339.
- [17] Kuivila H.G., Keough A.H., Soboczinski E.J., (1954), "Areneboronates from diols and polyols", *J. Org. Chem.* 8, 780.
- [18] Bowie R.A., Musgrave O.C., (1963), "Organoboron compounds. Part V. The hydrolysis of cyclic phenylboronates", *J. Chem. Soc.* 3945.
- [19] Lazarova T.I., Jin L., Rynkiewicz M., Gorga J.C., Bibbins F., Meyers H.V., Babine R., Strickler J., (2006), "Synthesis and in vitro biological evaluation of aryl boronic acids as potential inhibitors of factor XIa", *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 16, 5022.
- [20] Inglis S.R., Zeryosen A., Woon E. C., Gerards T., Teller N., Fischer D.S., Luxen A., (2009), "Synthesis and Evaluation of 3-(Dihydroxyboryl)benzoic Acids as d,d-Carboxypeptidase R39 Inhibitors", *C.J. Schofield, J. Med. Chem.* 52, 6097.
- [21] Achilli C., Ciana A., Fagnoni M., Balduini C., Minetti G., (2013), "Susceptibility to hydrolysis of phenylboronic pinacol esters at physiological pH" *Cent. Eur. J. Chem.* 11(2), 137-139.
- [22] Göl C., (2016), "Fotodinamik Terapi Amaçlı Direkt Konjuge Ftalosiyenin-Bodipy Fotosensitizerlerin Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi", *Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.*
- [23] Yanık H., (2016), "Bor Dipirometen (BODIPY) Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi", *Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.*
- [24] Young J.G., Onyebuagu W., (1990), "Synthesis and characterization of didisubstituted phthalocyanines", *J. Org. Chem.* 55, 2155-2159.

- [25] George R.D., Snow A.W., (1995), ‘‘Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra-alphasubstituted phthalocyanines’’, J. Heterocyclic Chem. 32, 495-498.
- [26] 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 2, 194-196.
- [27] Leznoff C.C., Li Z., Isago H., D’ascanio A., Terekhov D., (1999), ‘‘Syntheses of Octaalkynylphthalocyanines from Halophthalonitriles’’, 406-416.
- [28] Tekdaş A. D., (2017), ‘‘Fotodinamik Terapi ve Manyetik Rezonans görüntüleme Kontrast Ajanı Olarak Teranostik Amaçlı Ftalosiyaninlerin Sentezi’’
- [29] Yanık H., (2016), ‘‘Bor Dipirometen (BODIPY) Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi’’, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Gebze’de doğan Ayşe YETGİN, ilk, orta ve lise eğitimini Gebze’de tamamlamıştır. 2016 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun olmuştur. 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. 2017 yılında ACC Kimya SAN. Ve DIŞ TİC. LTD. ŞTİ şirketin Laboratuvar ve Arge Sorumlusu Kimyager olarak çalışmaya başlamıştır. 2018 yılında TÜBİTAK tarafından desteklenen 7161134 nolu 1501-Sanayi Araştırma Teknoloji Geliştirme ve Yenilik Projesi ve “Alüminyum Metalinin Potansiyel İşlenme Kolu Basınçlı Alüminyum Döküm Sektöründe Kullanılan Kalıp Ayırıcıların Bor Teknolojisi ile Geliştirilmesi ve Pilot Ölçekli Üretimi” başlıklı projede proje asistanı olarak çalışmıştır. 2018 yılında TOKAT AR-GE PROJE PAZARI’nda 7161134 nolu proje ile 3.’lük ödülü almıştır. Özel sektör ve akademik kariyerine devam etmektedir.

EKLER

Ek A: YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Yetgin A., Durmus M. (2018), ‘’Synthesis of Novel Phthalocyanines Bearing Functional Grups and Their Properties’’, *IV.Organic Chemistry International Congress* , October 04-07,Antalya, Turkey.