

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FTALOSİYANİN-SUBFTALOSİYANİN KONJUGE
BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FATİH DEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2022

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FTALOSİYANİN-SUBFTALOSİYANİN
KONJUGE BİLEŞİKLERİN
FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FATİH DEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT DURMUŞ
II. DANIŞMANI
DR. ESRA NUR KAYA

GEBZE

2022

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

**INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL
AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES
OF PHTHALOCYANINE-
SUBPHTHALOCYANINE CONJUGATED
COMPOUNDS**

FATİH DEMİR

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MAHMUT DURMUŞ
II. THESIS SUPERVISOR
DR. ESRA NUR KAYA

GEBZE

2022



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/02/2022 tarih ve 2022/08 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02/03/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Fatih DEMİR'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Melike FIRLAK

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Cem GÖL

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

ÖZET

Çağımızın en tehlikeli sağlık sorunlarından biri de kanserdir. Kanser tedavisinde, birçok avantaja sahip olmasından dolayı fotodinamik tedavi (PDT) önemli bir yer edinmiştir. PDT, özellikle Niels Finsen tarafından on dokuzuncu yüzyılın sonunda geliştirilmiş ve bu çalışmaları Niels Finsen'e Nobel ödülü kazandırmıştır. PDT, temel olarak bakıldığında üç faktörden oluşur; ışık, ışığa duyarlı madde (fotosensitizer) ve oksijen. PDT yönteminde, yüksek dalga boylarında absorpsiyon yetenekleri, triplet durumda uzun süre kalabilmeleri ve fazla miktarda singlet oksijen üretmeleri nedeniyle ışığa duyarlı madde (fotosensitizer) olarak ftalosiyeninler kullanılmaktadır. Ftalosiyeninler çeşitli gruplarla süstitüe edilerek özellikleri PDT için daha uygun hale getirilebilir. Bu gruplardan biri de subftalosiyeninlerdir. Ayrıca subftalosiyeninler ve ftalosiyeninler enerji transferi kapasiteleri sayesinde ışık hasatı sistemlerinde de kullanılabilirler.

Bu tez çalışmasında fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenecek olan ftalosiyenin-subftalosiyenin konjuge bileşiklerinin sentezi için öncelikle terminal etinil grupları içeren azaftalosiyenin ve ftalosiyenin bileşikleri literatürde verilen yöntemlere göre sentezlenmiştir. Diğer taraftan aksiyel pozisyonunda azid grubu içeren subftalosiyenin bileşiği de yine literatürde verilen yöntemlere göre sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen terminal etinil içeren azaftalosiyenin veya ftalosiyenin bileşikleri aksiyel azidoetanol süstitüe subftalosiyenin ile “klik” reaksiyonu yardımıyla birleştirilerek hedeflenen ftalosiyenin-subftalosiyenin konjuge yapılar elde edilmiştir. Saflaştırma ve yapı aydınlatma (FT-IR, UV-Vis, Kütle, NMR yöntemleri) işlemleri tamamlandıktan sonra sentezleri yapılan bileşiklerin fotofiziksel (floresans kuantum ile enerji transfer kuantum verimleri ve floresans ömürleri) ve fotokimyasal (singlet oksijen ve fotobozunma kuantum verimleri) çalışmaları da yapılarak PDT’de ışığa duyarlaştırıcı (fotosensitizer) olarak kullanılabilme özellikleri ve güneş pilleri gibi yapay ışık hasadı sistemlerinde kullanılabilirlikleri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyenin (Pc), Subftalosiyenin (SubPc), Fotofiziksel, Fotokimyasal, Enerji Transferi.

SUMMARY

One of the most dangerous health problems of our age is cancer. Photodynamic therapy (PDT) has an important place in cancer treatment due to its many advantages. PDT was developed especially by Niels Finzen at the end of the nineteenth century. PDT consists of three factors; light, photosensitizer and oxygen. In PDT, phthalocyanines are used as photosensitizers due to their absorption ability at high wavelengths, to stay in the triplet state for a long time, their large amount of singlet oxygen production. Phthalocyanines can be substituted with various groups to make their properties more suitable for PDT. One of these groups is subphthalocyanines. In addition, subphthalocyanines and phthalocyanines can be used in light harvesting systems due to their energy transfer capacities.

In this thesis, azaphthalocyanine and phthalocyanine compounds containing terminal ethynyl groups were synthesized according to the methods given in the literature for the synthesis of phthalocyanine-subphthalocyanine conjugated compounds. And subphthalocyanine compound containing azide group at the axial position will also be synthesized according to the methods given in the literature. Then, the targeted compounds were obtained by combining the synthesized terminal ethynyl-containing azaphthalocyanine or phthalocyanine compounds with axial azidoethanol-substituted subphthalocyanine by the “click” reaction. After purification and structure illumination (using methods FT-IR, UV-Vis, Mass, NMR) studies were completed, the photophysical (fluorescence quantum yields and lifetimes, energy transfer quantum yields) and photochemical (singlet oxygen quantum yields and photodecay quantum yields) measurements were evaluated and their usability as photosensitizers for PDT and their usability in artificial light harvesting systems were also investigated.

Key Words: Phthalocyanine (Pc), Subphthalocyanine (SubPc), Photophysical, Photochemical, Energy Transfer.

TEŞEKKÜR

İlk olarak, yüksek lisansım boyunca ve akademik eğitimimde desteğini ve yardımını hiçbir zaman esirgmeden bilgisiyle bu tezin meydana gelmesinin yolunu açan danışmanım Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ’a,

İkinci danışmanım, yol göstericim ve aynı zamanda arkadaşım Dr. Esra Nur KAYA’ya,

Bütün yüksek lisans sürecinde yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, maddi ve manevi bütün imkânlarını seferber eden değerli çalışma arkadaşlarıma,

Göstermiş olduğu desteklerinden ve her koşulda yanımda olmalarından dolayı sevgili eşim Elif OVAZ DEMİR’ e, oğlum Ömer DEMİR’ e ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. FTALOSİYANİNLER	3
2.1. Ftalosiyanınlerin Adlandırılması	5
2.2. Ftalosiyanınlerin Özellikleri	6
2.2.1. Ftalosiyanınlerin Kimyasal Özellikleri	6
2.2.2. Ftalosiyanınlerin Fiziksel Özellikleri	7
2.2.3. Ftalosiyanınlerin Spektral Özellikleri	9
2.3. Ftalosiyanınlerin Türleri	11
2.3.1. Metalsiz Ftalosiyanınler	11
2.3.2. Metalli Ftalosiyanınler	11
2.3.3. Subftalosiyanınler	12
2.3.4. Diğer Ftalosiyanınler	15
3. FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLER	17
3.1. Fotofiziksel Özellikler	19
3.1.1. Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü	19
3.1.2. Enerji Transferi	20
3.2. Fotokimyasal Özellikler	24
3.2.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi	24
3.2.2. Fotobozunma Kuantum Verimi	29
4. FOTODİNAMİK TERAPİ	32
4.1. Fotodinamik Terapinin Etki Mekanizması	34

4.2. Fotodinamik Terapinin Bileşenleri	35
4.2.1. Oksijen	35
4.2.2. Işık	35
4.2.3. Fotosensitizerler	37
4.2.3.1. Fotosensitizerlerin Sahip Olması Gereken Özellikler	39
5. KONUSU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	41
6. DENEYSEL KISIM	45
6.1. Yapılan Sentezler	48
6.1.1. 2,6-Bis(metilbromür)- <i>p</i> -krezol Bileşiğinin (1) Sentezi	48
6.1.2. 2,6-Bis(metilproparjil)- <i>p</i> -krezol Bileşiğinin (2) Sentezi	48
6.1.3. 4,5-Bis (4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi) metil) fenoksi) ftalonitril Bileşiğinin (3) Sentezi	49
6.1.4. 5,6-Bis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi) metil) fenoksi) pirazin-2,3-dikarbonitril Bileşiğinin (4) Sentezi	50
6.1.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi)metil)fenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) Bileşiğinin (5) Sentezi	51
6.1.6. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi) metil) fenoksi) tetrapirazinoporfirazinato çinko (II) Bileşiğinin (6) Sentezi	52
6.1.7. Aksiyel(azidoetoksi) Subftalosiyanimato Bileşiğinin (7) Sentezi	53
6.1.8. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis(((1,2,3-triazol etoksi) subftalosiyanimato) metil) fenoksi) ftalosiyanimato çinko(II) Bileşiğinin (8) Sentezi	54
6.1.9. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis(((1,2,3-triazol etoksi) subftalosiyanimato) metil) fenoksi) tetrapirazinoporfirazinato çinko(II) Bileşiğinin (9) Sentezi	55
7. DENEYSEL BULGULAR	56
7.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Karakterizasyonu	56
7.1.1. 3 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu	56
7.1.2. 4 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu	59
7.1.3. 5 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu	62
7.1.4. 6 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu	66

7.1.5. 7 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu	70
7.1.6. 8 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu	73
7.1.7. 9 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu	76
7.2. Sentezlenen Bileşiklerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri	79
7.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin Değişik Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumlarının İncelenmesi	80
7.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin Agregasyon Özelliklerinin İncelenmesi	81
7.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	83
7.2.3.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri	83
7.2.3.2. Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri	85
7.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	86
7.2.4.1. Floresans Spektrumları	87
7.2.4.2. Floresans Ömür Spektrumları	89
7.2.4.3. Enerji Transfer Kuantum Verimi Ölçümleri	91
8. SONUÇLAR ve YORUMLAR	93
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	108
EKLER	109

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar Kısaltmalar

α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama
λ	: Lamda
ε	: Epsilon
δ	: Kimyasal kayma
o	: Orto
s	: Singlet
d	: Dublet
m	: Multiplet
dd	: Double dublet
t	: Triplet
π	: Pi bağı moleküler orbitali
n	: Bağ yapmamış moleküler orbitali
^3O	: Triplet (Moleküler) oksijen
^1O	: Singlet oksijen
nm	: Nanometre
cm	: Santimetre
mL	: Mililitre
g	: Gram
mg	: Miligram
dak	: Dakika
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
rt	: Oda koşulları
M	: Metal
AzaPc	: Azaftalosiyenin
CsF	: Sezyum Florür
DCM	: Diklorometan

DMEA	: N,N-Dimetiletanolamin
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DPBF	: 1,3-Difenilizobenzofuran
EtOAc	: Etil Asetat
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
HBr	: Hidrobromik Asit
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
MeOH	: Metil Alkol
NaH	: Sodyum Hidrür
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
Pc	: Ftalosiyanin
PDT	: Fotodinamik terapi
ppm	: Milyonda bir
SubPc	: Subftalosiyanin
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
THF	: Tetrahidrofuran
UV-vis	: Ultraviyole spektroskopisi
Zn(OAc) ₂	: Çinko Asetat

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Ftalosiyanın ve subftalosiyanın örnekleri.	1
2.1: Ftalosiyanın, porfirin, hemoglobin ve klorofil-A yapıları.	3
2.2: Metalsiz ve metalli ftalosiyanın.	4
2.3: Ftalosiyanın sentezi için bazı başlangıç maddeleri.	5
2.4: Ftalosiyanınların isimlendirilmesi.	6
2.5: Ftalosiyanınların kristal yapıları.	8
2.6: Ftalosiyanın simetri yapılarının gösterimi. a) kare düzlem, b) kare düzlemsel piramidal, c) tetragonal, d) 8 koordinasyonlu sistem.	8
2.7: Ftalosiyanınların süstitüe edilebilir noktaları.	9
2.8: Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların elektronik geçişleri.	10
2.9: Subftalosiyanın yapısı.	12
2.10: Subftalosiyanın molekölünün UV-VİS spektrumu.	13
2.11: Subftalosiyanın sentez yöntemi.	14
2.12: Subftalosiyanınların kimyasal reaktivite konumları.	14
2.13: Naftaftalosiyanın yapıları.	15
2.14: Süperftalosiyanın sentez yöntemi.	16
2.15: Piromellitik tetranitrilin (PMTN) metallerle reaksiyon ürünleri.	16
3.1: Jablonski şeması.	17
3.2: Förster ve Dexter enerji transfer mekanizmaları.	21
3.3: Förster tipi (FRET) enerji transferinin şematik gösterimi.	21
3.4: Verici ve alıcı moleküller için enerji seviyesi şeması.	22
3.5: Dexter tipi enerji transferinin şematik gösterimi.	23
3.6: Fotokimyasal ölçüm düzeneği.	24
3.7: Moleküler oksijenin singlet ve triplet halinin moleköl orbital diyagramı.	25
3.8: Tip I ve tip II mekanizmalarının şematik gösterimi.	26
3.9: Tip I mekanizması için muhtemel reaksiyonlar.	26
3.10: Tip II mekanizması için muhtemel reaksiyonlar.	27
3.11: Singlet oksijen üretimi.	27

3.12:	DPBF ve singlet oksijenin reaksiyonu.	28
3.13:	Ftalosiyanın singlet oksijen ölçümünde UV spektrumu değişimi.	28
3.14:	Ftalosiyanın bileşiğinin singlet oksijenle fotobozunması.	30
4.1:	Fotodinamik terapinin bileşenleri.	32
4.2:	Fotodinamik terapinin tarihsel gelişimi.	33
4.3:	Işığın doku içindeki ilerleyişinin dalga boylarına göre değişimi.	36
4.4:	Fototerapötik pencere.	37
5.1:	Ftalosiyanın-subftalosiyanın konjuge bileşikler.	41
5.2:	Ftalosiyanın-subftalosiyanın konjuge bileşiği.	42
5.3:	Ftalosiyanın-subftalosiyanın ve porfirin-ftalosiyanın-subftalosiyanın konjuge bileşikler.	42
5.4:	Ftalosiyanın-subftalosiyanın konjuge bileşiği.	43
5.5:	SWCNT-subftalosiyanın-ftalosiyanın hibrit sistemi.	43
5.6:	Ftalosiyanın-subftalosiyanın aksiyal konjuge bileşikler.	44
5.7:	Porfirin-ftalosiyanın-subftalosiyanın konjuge sistemi.	44
6.1:	2,6-Bis(metilbromür)- <i>p</i> -krezol (1) sentezi.	48
6.2:	2,6-Bis(metilproparjil)- <i>p</i> -krezol (2) sentezi.	48
6.3:	4,5-Bis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi) metil) fenoksi) ftalonitril bileşiğinin (3) sentezi.	49
6.4:	5,6-Bis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi)metil)fenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril bileşiğinin (4) sentezi.	50
6.5:	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi) metil)fenoksi) ftalosiyanınato çinko (II) bileşiğinin (5) sentezi.	51
6.6:	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi) metil) fenoksi) tetrapirazinoporfirazinato çinko (II) bileşiğinin (6) sentezi.	52
6.7:	Aksiyel(azidoetoksi) subftalosiyanın bileşiğinin (7) sentezi.	53
6.8:	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis(((1,2,3-triazol etoksi) subftalosiyanın) metil) fenoksi) ftalosiyanınato çinko(II) bileşiğinin sentezi.	54

6.9:	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis(((1,2,3-triazol etoksi) subftalosiyenin) metil) fenoksi) tetrapirazinoporfirazinato çinko(II) bileşiğinin sentezi.	55
7.1:	3 numaralı bileşiğinin yapısı.	56
7.2:	3 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	56
7.3:	3 numaralı bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	57
7.4:	3 numaralı bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.	58
7.5:	3 numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.	59
7.6:	4 numaralı bileşiğinin yapısı.	59
7.7:	4 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	60
7.8:	4 numaralı bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	60
7.9:	4 numaralı bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.	61
7.10:	4 numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.	62
7.11:	5 numaralı bileşiğinin yapısı.	62
7.12:	5 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	63
7.13:	5 numaralı bileşiğinin DMF içerisinde 1x10 ⁻⁵ M derişimdeki UV- Vis spektrumu.	63
7.14:	5 numaralı bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	64
7.15:	5 numaralı bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.	65
7.16:	5 numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.	66
7.17:	6 numaralı bileşiğinin yapısı.	66
7.18:	6 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	67
7.19:	6 numaralı bileşiğinin DMF içerisinde 1x10 ⁻⁵ M derişimdeki UV- Vis spektrumu.	67
7.20:	6 numaralı bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	68
7.21:	6 numaralı bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.	69
7.22:	6 numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.	70
7.23:	7 numaralı bileşiğinin yapısı.	70
7.24:	7 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	71
7.25:	7 numaralı bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	71
7.26:	7 numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.	72
7.27:	8 numaralı bileşiğinin yapısı.	73
7.28:	8 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	73

7.29:	8 numaralı bileşğin DMSO içerisinde $5 \times 10^{-6} \text{M}$ derişimdeki UV-Vis spektrumu.	74
7.30:	8 numaralı bileşğin ^1H -NMR spektrumu	75
7.31:	9 numaralı bileşğin yapısı.	76
7.32:	9 numaralı bileşğin FT-IR spektrumu.	76
7.33:	9 numaralı bileşğin DMSO içerisinde $5 \times 10^{-6} \text{M}$ derişimdeki UV-Vis spektrumu.	77
7.34:	9 numaralı bileşğin ^1H -NMR spektrumu	78
7.35:	9 numaralı bileşğin kütle spektrumu	79
7.36:	8 numaralı bileşğin değişik çözücüler içerisindeki normalize edilmiş UV-Vis spektrumları.	80
7.37:	9 numaralı bileşğin değişik çözücüler içerisindeki normalize edilmiş UV-Vis spektrumları.	81
7.38:	8 numaralı bileşğin DMSO çözücünde değişik derişimlerdeki UV-Vis spektrumları.	82
7.39:	9 numaralı bileşğin DMSO çözücünde değişik derişimlerdeki UV-Vis spektrumları.	82
7.40:	8 numaralı bileşğin Q_{Δ} ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu grafikleri.	84
7.41:	9 numaralı bileşğin Q_{Δ} ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu grafikleri.	84
7.42:	8 numaralı bileşğin Q_d ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu grafikleri.	85
7.43:	9 numaralı bileşğin Q_d ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu grafikleri.	86
7.44:	8 numaralı bileşğin absorbsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{\text{ex}}=650 \text{ nm}$).	87
7.45:	8 numaralı bileşğin absorbsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{\text{ex}}=530 \text{ nm}$).	87
7.46:	9 numaralı bileşğin absorbsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{\text{ex}}=530 \text{ nm}$).	88
7.47:	9 numaralı bileşğin absorbsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{\text{ex}}=605 \text{ nm}$).	88

7.48:	8 numaralı bileşimin ftalosiyanın bölgesine ait floresans ömür spektrumu ($\lambda_{ex}=674$ nm, $\lambda_{em}=693$ nm).	89
7.49:	8 numaralı bileşimin subftalosiyanın bölgesine ait floresans ömür spektrumu ($\lambda_{ex}=390$ nm, $\lambda_{em}=580$ nm).	89
7.50:	8 numaralı bileşimin subftalosiyanın bölgesine ait floresans ömür spektrumu ($\lambda_{ex}=390$ nm, $\lambda_{em}=693$ nm).	90
7.51:	9 numaralı bileşimin subftalosiyanın bölgesine ait floresans ömür spektrumu ($\lambda_{ex}=390$ nm, $\lambda_{em}=578$ nm).	90
7.52:	9 numaralı bileşimin subftalosiyanın bölgesine ait floresans ömür spektrumu ($\lambda_{ex}=390$ nm, $\lambda_{em}=642$ nm).	91
7.53:	8, azidosubftalosiyanın ve standart çinko ftalosiyanın floresans spektrumları karşılaştırması ($\lambda_{ex}=530$ nm).	92
7.54:	9, azidosubftalosiyanın ve standart çinko ftalosiyanın floresans spektrumları karşılaştırması ($\lambda_{ex}=530$ nm).	92
8.1:	8 ve 9 numaralı bileşiklerin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumları.	94
8.2:	5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı bileşiklerin renk karşılaştırması.	94
8.3:	StdZnPc absorpsiyonu ile 7 numaralı bileşimin emisyonunun spektral örtüşmesi.	98
8.4:	6 numaralı bileşimin absorpsiyonu ile 7 numaralı bileşimin emisyonunun spektral örtüşmesi.	98

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: Fotodinamik terapide kullanılan onaylı fotosensitizerler.	38
6.1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.	45
6.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.	47
8.1: Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon değerleri.	95
8.2: Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikler.	96

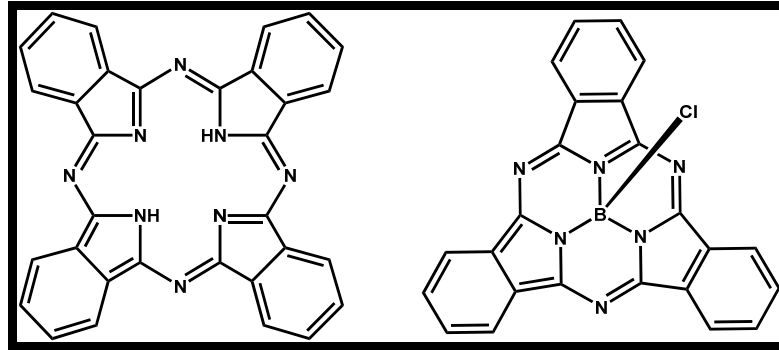


1. GİRİŞ

Ftalosiyenin bileşikleri mavi-yeşil renkli makrosiklik bileşiklerdir. Periyodik tabloda var olan birçok metal elementi ile koordinasyon bileşiği oluşturabilirler. Bu değişik metaller ile oluşturulan bileşiklerin her biri farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Faydalı kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle ftalosiyenin bileşiklerinin birçok alanda kullanımları mevcuttur.

Yüksek temel hal kuantum verimleri, temel halde durma sürelerinin uzun olması (lifetime), yüksek dalga boyunda (~700 nm) absorpsiyona sahip olmaları ve etkili bir biçimde singlet oksijen üretebilme yetenekleri, ışık olmadığında toksik etki göstermemeleri gibi özellikleri sayesinde ftalosiyenler, fotodinamik terapi (PDT) yönteminin kullanıldığı kanser tedavi yönteminde yararlanılabilecek bileşiklerdir. Ftalosiyenlerin PDT yönteminde kullanılabilecek özelliklerinin tespit edilebilmesi amacıyla fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin farklı analitik işlemler yapılarak ortaya çıkarılması önemlidir.

Subftalosiyenler ftalosiyenler ile karşılaştırıldığında bir iminoisoindol halkası eksik ve merkezi atom olarak bor atomu bulunduran makrosiklik yapılardır. Subftalosiyenin halkası merkezde bulunan bor atomunun etkisiyle düzlemsellikten sapmaktadır. Makrohalkanın periferik pozisyonlarından süstitüsyonların yanısıra aksiyel pozisyonda Br, Cl ve bu atomların çeşitli nükleofillerle yer değiştirmesiyle farklı aksiyel süstitüe subftalosiyenler de elde edilebilir. Subftalosiyenler özellikte sentetik açıdan asimetrik ftalosiyenlerin sentezi için başlangıç bileşikler olarak da kullanılmaktadır.



Şekil 1.1: Ftalosiyenin ve subftalosiyenin örnekleri.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez kapsamında fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenen ftalosiyanin-subftalosiyanin konjuge bileşiklerinin sentezi için öncelikle terminal etinil grupları içeren azaftalosiyanin ve ftalosiyanin bileşikleri literatürde verilen yöntemlere göre sentezlenmiştir. Diğer taraftan aksiyel pozisyonunda azid grubu içeren subftalosiyanin bileşiği de yine literatürde verilen yöntemlere göre sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen terminal etinil içeren azaftalosiyanin veya ftalosiyanin bileşikleri aksiyel azidoetanol süstitüe subftalosiyanin ile “klik” reaksiyonu yardımıyla birleştirilerek hedeflenen ftalosiyanin-subftalosiyanin konjuge yapılar elde edilmiştir. Saflaştırma ve yapı aydınlatma (FT-IR, UV-Vis, Kütle, NMR yöntemlerle) işlemleri tamamlandıktan sonra sentezleri yapılan bileşiklerin fotofiziksel (floresans kuantum ile enerji transfer kuantum verimleri ve floresans ömürleri,) ve fotokimyasal (singlet oksijen ve fotobozunma kuantum verimleri) çalışmaları da yapılarak PDT’de ışığa duyarlaştırıcı (fotosensitizer) olarak kullanılabilme özellikleri belirlenmiştir. Bunun yanında enerji hasadı sistemlerinde kullanılabilirliklerinin tespiti amacıyla floresans kuantum verimleri ve emisyon ölçümleriyle enerji transfer yetenekleri incelenmiştir.

Bu tez kapsamında hedeflenen ftalosiyanin-subftalosiyanin konjuge bileşikleri ilk defa literatüre kazandırılmıştır. Bu konjuge bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri yine tez kapsamında belirlenerek bu bileşiklerin fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde fotosensitizer ajanı olarak kullanılabilirlikleri, ayrıca enerji hasadı sistemlerinde kullanılabilirliklerinin tespiti amacıyla enerji transfer yetenekleri araştırılmıştır.

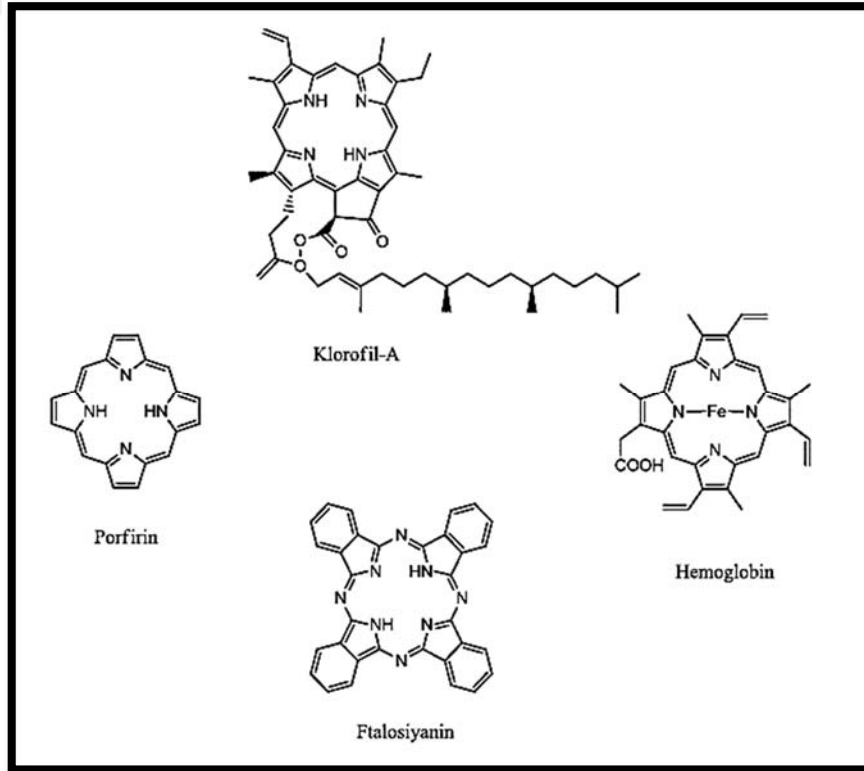
Bu tez çalışması sonucunda subftalosiyaninin azaftalosiyanine konjuge edildiği bir bileşik ilk defa sentezlenerek literatüre kazandırılmış, literatürde ftalosiyanin ile ilgili çok fazla çalışma olmasına rağmen sınırlı sayıda bulunan ftalosiyanin-subftalosiyanin konjuge sistemlerine bir yenisi eklenmiş, ayrıca literatürde bulunan ftalosiyanin-subftalosiyanin örnekleri asimetrik sistemlerdir, tez kapsamında sentezlenen bileşikler subftalosiyaninin ftalosiyanine full süstitüe edildiği simetrik sisteme ilk örnekler olarak literatüre kazandırılmıştır.

2. FTALOSİYANİNLER

Ftalosiyanimler (Pc) ve bunların heteroatom eşleri olan azaftalosiyanimlerin (AzaPc), eşsiz fiziko-kimyasal ve termal özellikleri vardır ve bu da onları değerli bir bileşik sınıfı haline getirir [1].

Ftalosiyanimler, $18-\pi$ elektron sistemli düzlemsel yapılar olup dört iminoisoindolin biriminin kondenzasyonundan oluşurlar. Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da bilinen ftalosiyanim adının kökeni Yunancadaki mineral yağ anlamında olan nafta ve koyu mavi anlamında olan siyanin kelimelerine dayanmaktadır. 1907 yılında Braun ve Tscherniac tarafından rastlantı sonucu bulunmuştur [2].

Ftalosiyanimler porfirin, hemoglobin, klorofil, B₁₂ vitamini benzeri doğal makrosikliklere benzerler fakat doğal halde bulunmazlar, yapay olarak sentezlenebilirler (Şekil 2.1) [3]. Porfirin ve benzer bileşiklerin aksine ftalosiyanimlerde 4 adet pirol yapısına ekli benzenler vardır ve bu 4 yapı birbirine aza köprüleriyle bağlıdır.

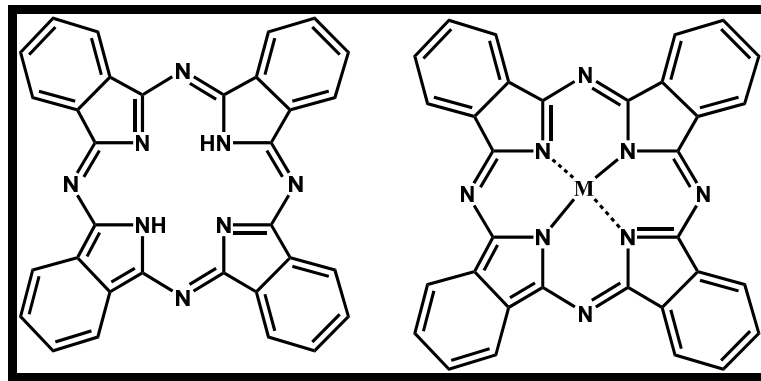


Şekil 2.1: Ftalosiyanim, porfirin, hemoglobin ve klorofil-A yapıları.

En önemli özelliği, güçlü oksitleyici reaktif maddelerden başka ışığa ve kimyasal maddelere karşı direnci olan ftalosiyanınlar yapılarında bulundurdıkları delokalize 18π elektron nedeniyle genellikle koyu mavi-yeşil renkli bileşiklerdir [4].

1907’ de Braun ve Tcherniac ftalosiyanınları ftalimit ile asetik asitten *o*-siyanobenzamid sentezi yaparken, yan ürün olarak rastlantı sonucu ilk kez sentezlemiştir. Ayrıca 1927’ de Diesbach ile Van Der Weid bakır siyanürle *o*-dibromobenzenin piridinde 200 °C’de ısıtılmasıyla mavi renge sahip ürün olan bakır ftalosiyanını sentezlemişler fakat yapıyı belirleyememişlerdir. 1929 senesinden 1933 senesine kadar Linstead ve ekibinin gerçekleştirdiği çalışmalar neticesinde ftalosiyanınların yapısı ortaya çıkarılmıştır. Linstead ftalosiyanınlar ile ilgili gerçekleştirdiği farklı fizikokimyasal ölçümler ile yapılarını kanıtlamış, X-ışını ya da elektron mikroskobu benzeri yöntemlerle de ftalosiyanınların düzlemselliğini ortaya koymuştur [5].

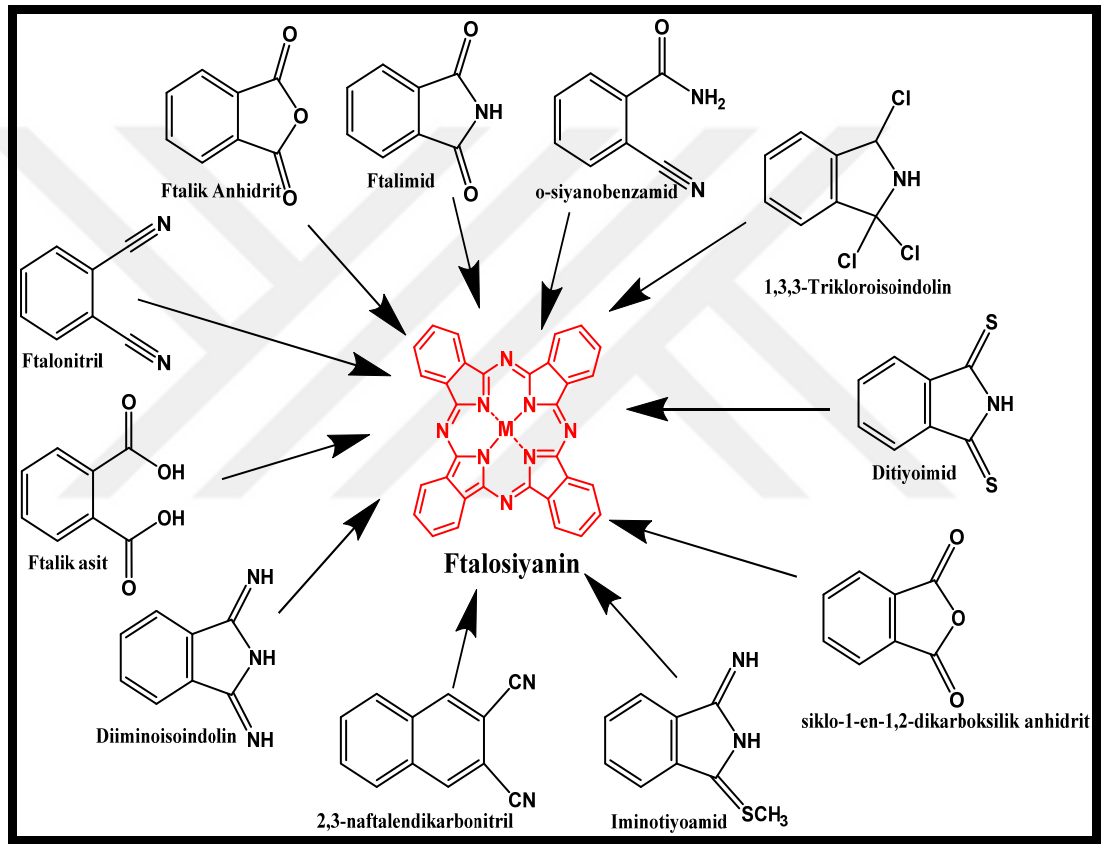
Teknolojik ürünler sınıfına giren metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar (Şekil 2.2) günümüzde çok önem kazanmıştır. Ftalosiyanınlar periferel veya non-periferel pozisyondaki substitüe grupları, mavi yeşil renkleri ve elektronik özellikleri sebebiyle çok önemli bileşiklerdir. Ftalosiyanınların kimyasal sensörler, güneş pili, sıvı kristaller, optik veri depolama, elektrokromik ekran, doğrusal olmayan optikler, kanserin fotodinamik tedavisi (PDT) gibi farklı alanlarda birçok potansiyel uygulaması vardır [6].



Şekil 2.2: Metallsiz ve metalli ftalosiyanın.

Ftalosiyeninlerin keşfinden günümüze kadar birçok sentez yöntemi geliştirilmiştir fakat şu anda en çok kullanılan sentez metodu ftalonitril ve iminoisoindolin başlangıç maddelerinden elde edilmesidir.

Ftalosiyeninler, ftalonitril, ftalimid vb. türevlerinin yüksek kaynama noktalı çözücü içinde veya direkt olarak ısıtılmasıyla sentezlenir. Ftalosiyeninlerin sentezinden önce istenilen sübstitüentlerin halkadaki yerleri (periferal veya nonperiferal) ve sayıları (tetra veya okta) göz önünde bulundurulur ve uygun başlangıç maddeleri seçilerek sentezler gerçekleştirilir (Şekil 2.3).



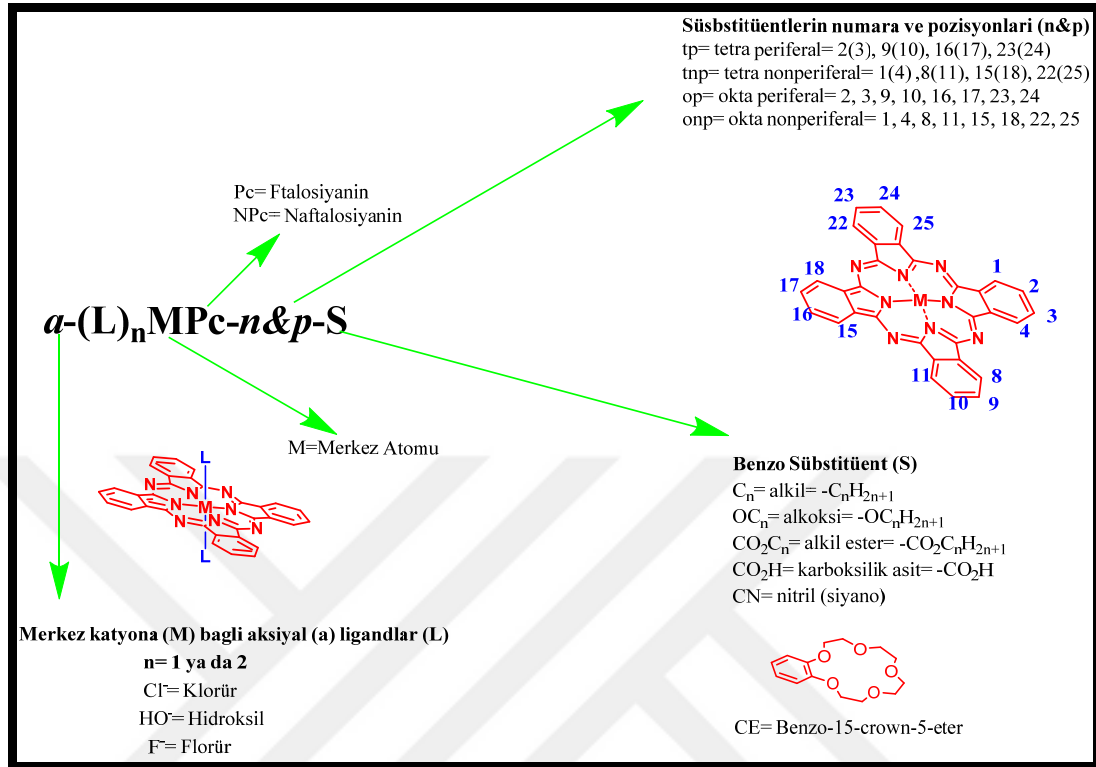
Şekil 2.3: Ftalosiyenin sentezi için bazı başlangıç maddeleri.

2.1. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyeninlerde adlandırma işlemi $a-(L)_nMPc-n\&p-S$ formülü kullanılarak Şekil 2.4’de gösterildiği gibi yapılır.

Ftalosiyeninde kabul gören numaralandırma Şekil 2.4’ de gösterildiği gibidir [7]. Dört benzen halkasında sübstitüsyon için 16 farklı konum bulunur. 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 olarak numaralandırılan karbon atomları, “non-periferal” (np) yani çevresel

olmayan konumlar, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 olarak numaralandırılan karbon atomları ise “periferal” (p) yani çevresel konumlar olarak adlandırılır [8].



Şekil 2.4: Ftalosiyaninlerin isimlendirilmesi.

2.2. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

2.2.1. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Yapısında dört iminoisindol çekirdeği bulunan ftalosiyanin molekülü bir hayli gerilmiş yapıdadır. Merkezde metal atomuna sahip ftalosiyaninlerin sentezi esnasında reaksiyon ortamında yer alan metal iyonu template (kalıp, şablon) etkisi yapar ve bu etki ftalosiyaninin verimini yükseltir. Bu template etkisi sayesinde ftalosiyanin sentezinde metalli ftalosiyaninlerin verimi metallsiz olanlara göre daha yüksektir [9].

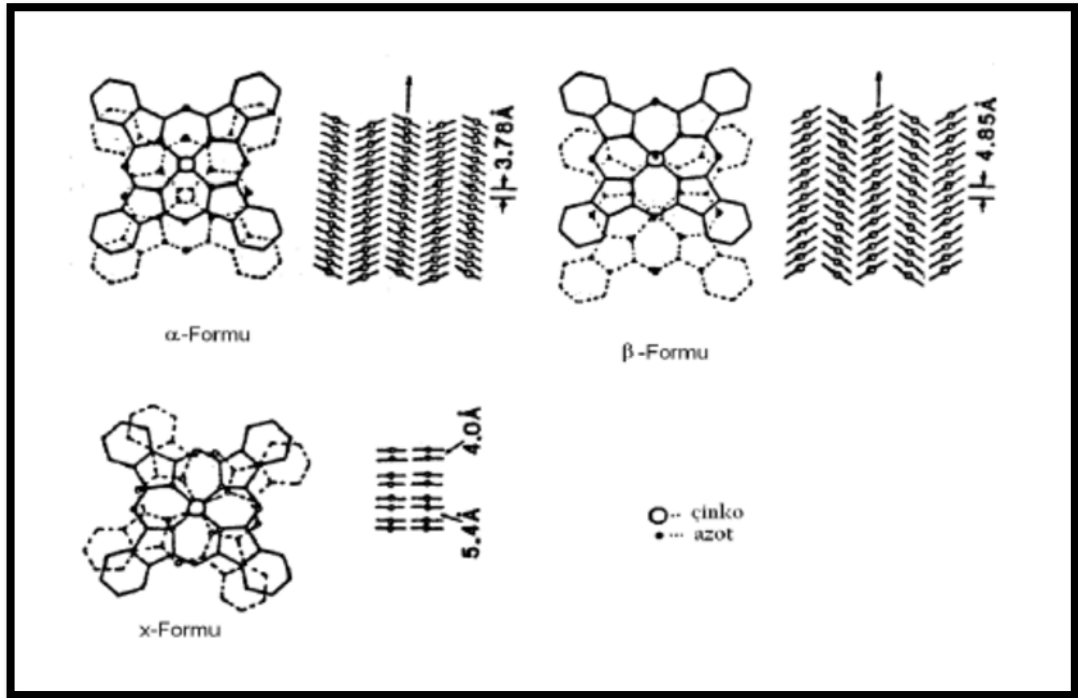
Metal içeren ftalosiyaninlerin sentezinde, ftalosiyanin bileşiğinin merkezinde yer alan iminoisindolin hidrojen atomları metal iyonlarıyla çok kolayca yer değiştirerek metalli ftalosiyaninlerin sentezlenmesi sağlanmış olur. Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri ise büyük ölçüde merkezlerinde bulunan metal atomuna bağlıdır. Metalli ftalosiyaninlerin genelde, kovalent ve elektrovalent olmak üzere iki çeşidi

vardır. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metalleri bulundururlar, organik solventlerde çözünmeyip vakumda yüksek sıcakta süblüme olmazlar, su, sulu alkol ve seyreltik anorganik asitlere maruz bırakıldıklarında metal iyonu rahatça molekülünden ayrıldığından genellikle metalsiz ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılırlar. İkinci tür olan kovalent ftalosiyaninler ise metal atomu ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok kuvvetli olmasından ve bütün yapının yalancı aromatik karakter taşımasından dolayı elektrovalent olanlara kıyasla daha karardır. Bazı türleri inert ortamda 400-500° C sıcaklıkta bozulmaya uğramadan süblime olabilirler, anorganik asitlere (nitrik asit hariç) maruz bırakıldıklarında yapılarında bir değişiklik olmaz. Ftalosiyanin komplekslerinin karardılığı merkezdeki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygunluğu ile orantılıdır, metal iyonunun çapı merkezdeki oyukun çapından büyük ölçüde farklı olduğunda metal ftalosiyanin kavitesinden ayrılabilir [9], [10].

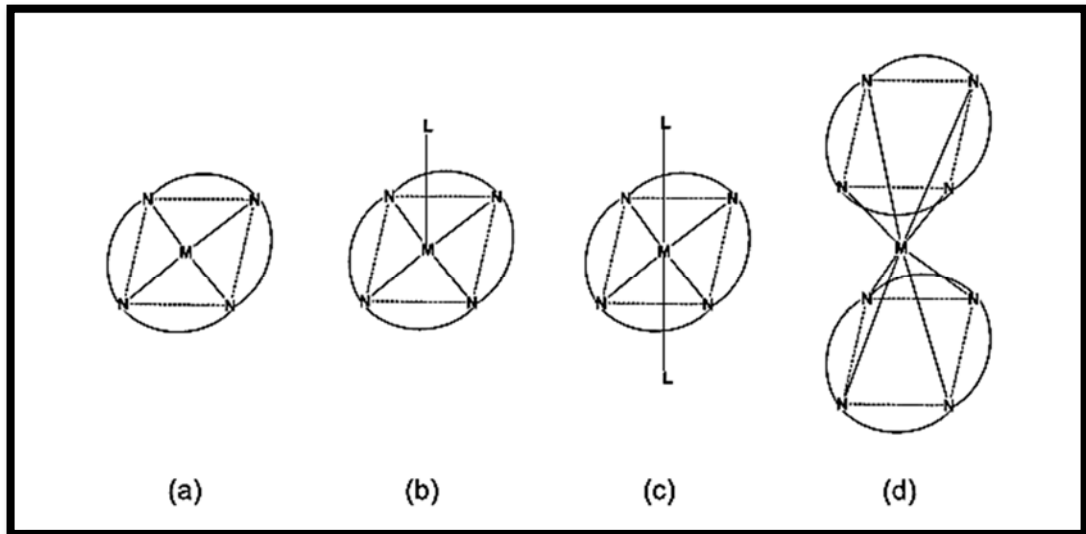
2.2.2. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninlerin fiziksel anlamda en önemli özellikleri kendilerine has renkleri ve sahip oldukları yüksek karardılıklardır. Renkleri kimyasal ve kristal yapılarına göre maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Sübstitüe edilmemiş ftalosiyaninlerin en önemli iki yapısı α -formu ve β -formudur, bunların yanında x-formu da bulunmaktadır. β -formu, α -formuna kıyasla daha karardır ve daha fazla bulunmaktadır. α -formu yüksek sıcaklığa ısıtılır veya polar çözücülere maruz bırakılırsa β -formuna dönüşür, x-formu ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir (Şekil 2.5) [11].

Ftalosiyanin bileşiklerinin birçoğunda makrosiklik halkanın düzlemsel olduğu, düzlemsellikten sapmanın ise ancak 0.3 Å kadar olduğu anlaşılmıştır. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerde simetri farklıdır, metallilerde D_{4h} simetrisi görülürken metalsizlerde D_{2h} simetrisi görülmektedir. Metalli ftalosiyaninlerde, merkezde bulunan metal atomuna bağlı olarak farklı simetriler görülebilmektedir; ftalosiyaninler kare düzlemsel (4 koordinasyonlu), metale aksiyal olarak bağlanan çeşitli moleküller nedeniyle kare düzlemsel piramidal (5 koordinasyonlu), tetragonal (6 koordinasyonlu) simetriye sahip olabilirler. Ayrıca ftalosiyanin bileşiği lantanit grubu bir metal ile bir bileşik oluşturduğunda 8 koordinasyonlu bir sistem oluşur (Şekil 2.6) [12].



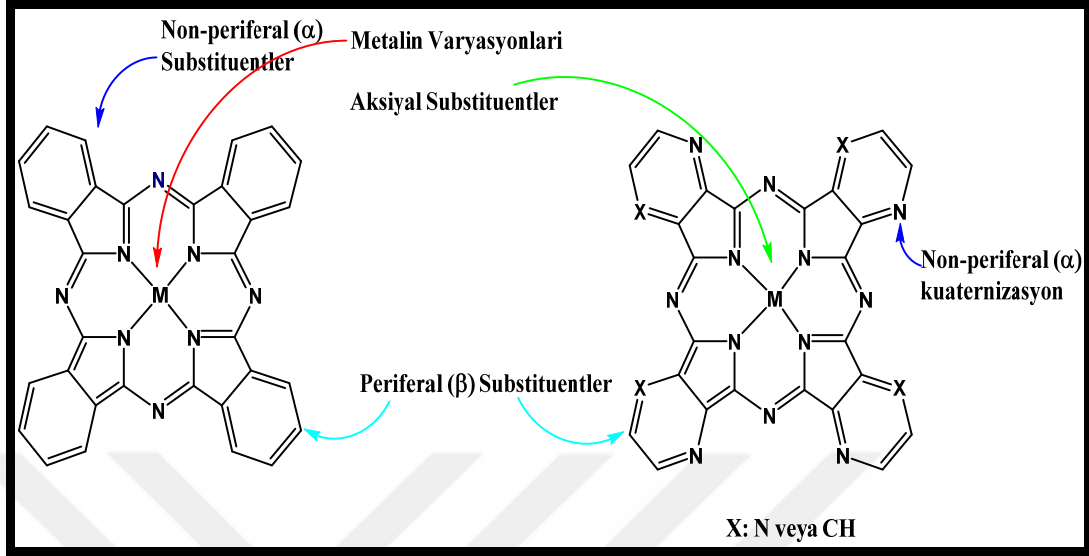
Şekil 2.5: Ftalosiyanın kristal yapıları.



Şekil 2.6: Ftalosiyanın simetri yapılarının gösterimi. a) kare düzlem, b) kare düzlemsel piramidal, c) tetragonal, d) 8 koordinasyonlu sistem.

Birçok ftalosiyanın suda ve organik çözücülerde çözünürlüğü çok azdır. Bu bileşiklerin içsel yapısı, süstitüe edilmediklerinde onları hemen hemen tüm çözücülerde çözünmez hale getirir ancak uygun süstitüsyon modeli bu sorunun üstesinden gelmeye yardımcı olur. Aslında, çözünür ftalosiyaninleri sentezlemek için önemli noktalar, metal seçiminin yanı sıra süstitüsyon modelidir (makrosiklik

ve/veya eksenel) (Şekil 2.7). İzindol alt birimlerine bir veya iki azot atomunun eklenmesi özelliklerin uyarlanmasına izin veren başka bir noktadır [13].

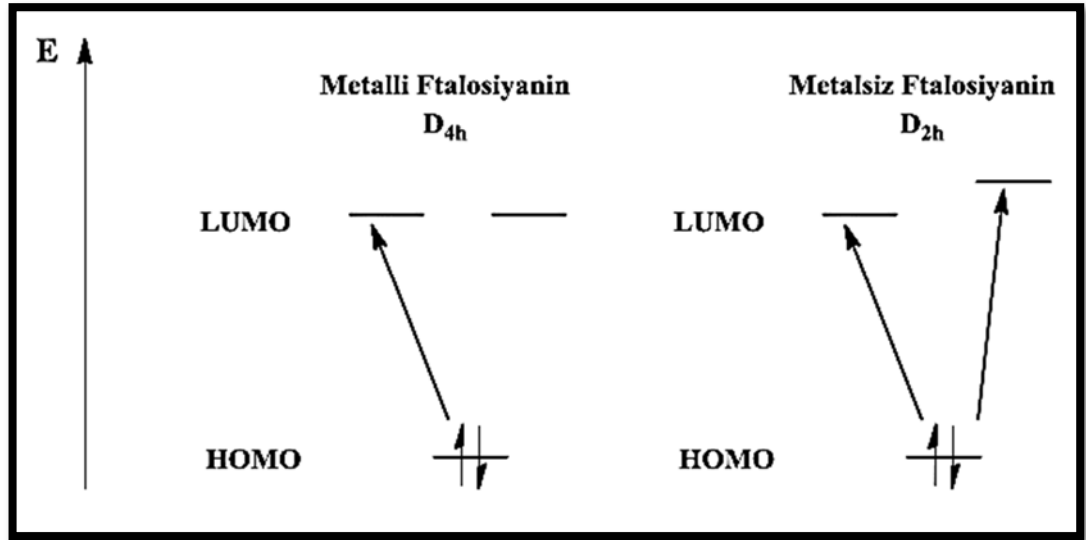


Şekil 2.7: Ftalosiyanın süstitüe edilebilir noktaları.

2.2.3. Ftalosiyanın Spektrel Özellikleri

Bütün karakterizasyon yöntemleri ftalosiyanın yapılarının aydınlatılması için kullanılabilir (UV-Vis Spektroskopisi, FT-IR, elementel analiz, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektroskopisi, Floresans Spektroskopisi vb.). Fakat ftalosiyanın oluşup oluşmadıkları ve yapıları hakkında UV-Vis spektroskopisi oldukça değerli bilgiler verir.

Ftalosiyaninler 18π elektron sistemine sahip renkli maddeler olduklarından UV-Vis spektroskopisinde $n - \pi^*$ ya da $\pi - \pi^*$ geçişlerine karşılık olan, kendilerine has bantlara sahiplerdir. 600-700 nm civarına denk gelen bölgede Q bandı olarak adlandırılan şiddetli $\pi - \pi^*$ geçişlerinden kaynaklı bant görünmektedir. Q bandı metalli ve metalsiz ftalosiyanın ayırt edilmesi için oldukça karakteristiktir. Metalli ftalosiyaninler Q bandında şiddetli tek bir bant gösterirken, metalsiz ftalosiyaninler çift bant vermektedir. Bunun sebebi ise metalli ftalosiyaninler D_{4h} simetrisine sahipken, metalsiz ftalosiyaninlerin D_{2h} simetrisine sahip olması ve LUMO' da oluşan dejenerasyon sebebiyle orbitalin farklı enerjide iki izinli geçiş yapmasına neden olması olarak açıklanabilir. $n - \pi^*$ geçişleri için ise 300-400 nm civarında, Soret bandı (B bandı) denen ikinci bir bant gözlenir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Metalli ve metallsiz ftalosiyenin elektronik geçişleri.

UV-Vis Spektrumunda çözücü konsantrasyonu ve polaritesinin, metal iyonunun, sübstitüentin ve sübstitüentin bağlanma yerinin Q bandı absorpsiyonu üzerinde etkisi vardır.

Ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumlarında fazla sayıda bant gözlenmesi ve makrosiklik yapının büyük olması bantların karakterizasyonunu zorlaştırıyor olsa da ftalosiyenin sentezinde kullanılan başlangıç maddelerinin tamamının harcanıp harcanmadığının anlaşılması ve metalli, metallsiz ftalosiyeninlerin ayırt edilmesinde kullanılabilir. Örneğin ftalosiyenin eldesinde kullanılan dinitril bileşikler ortamda tükenmiş ise 2230 cm^{-1} bölgesindeki keskin pik kaybolur. Metallsiz ftalosiyenlerde -NH bağının 3200 cm^{-1} de titreşim bandı görülürken (primer veya sekonder amin bulunduranlar hariç), metalli ftalosiyenlerde bu bant gözlenmez.

Çeşitli sübstitüent ilaveleri ve farklı metaller sayesinde organik solventlerde çözünebilir hale getirilen ftalosiyenler $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisinin ftalosiyenin yapısının aydınlatılmasında kullanılabilmesi mümkün olmuştur. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi de FT-IR gibi metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin ayırt edilmesinde kullanılabilir. Ayrıca $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi de hem ftalosiyenin yapısındaki C-N bağları hem de ftalosiyenine bağlanan sübstitüenlere ait aromatik ve/veya alifatik C atomlarının belirlenmesinde kullanılabilir.

Ftalosiyenler yapılarına ilave edilen sübstitüentler sayesinde oldukça yüksek molekül ağırlıklarına sahip olabilirler, hedeflenen ftalosiyenin ve ilave edilen

sübstitüentlerin bilinen moleköl ağırlıkları sayesinde kütle spektroskopisi yöntemleri karakterizasyon işlemlerinde kullanılabilmektedir.

2.3. Ftalosiyinin Türleri

2.3.1. Metalsiz Ftalosiyininler

Çoğunlukla solventin kullanılıp kullanılmamasıyla ftalonitrillerden metalsiz ftalosiyininler (H_2Pc) elde edilebilir. Genellikle kullanılan solventler DMAE (2-(N,N-dimetilamino)etanol) ve n-pentanol benzeri hidrojen verici solventlerdir.

Ftalosiyinin bileşiklerinin önemli bir üyesi olarak, metal içermeyen ftalosiyininler, organik fotoiletken (OPC), organik güneş pilleri (OSC), fotodinamik terapi (PDT) ve benzeri organik optoelektronik alanlarında ışığa duyarlı malzemeler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. H_2Pc , dört izoindol biriminden oluşan, yüksek oranda delokalize iki boyutlu 18 π elektron konjugasyon sistemi içeren, neredeyse düzlemsel bir moleköl yapıya sahiptir. Bu özel moleköl yapı, H_2Pc 'nin görünür ve yakın kızıl ötesi bölgede düşük toksisite, yüksek termal ışık kararlılığı ve mükemmel ışığa duyarlılık avantajlarına sahip olmasını sağlar [14].

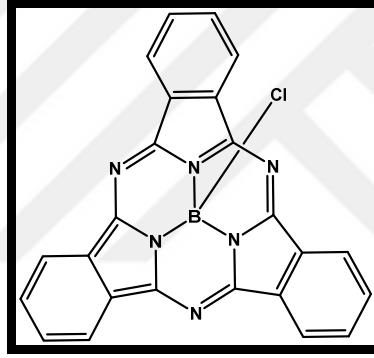
2.3.2. Metalli Ftalosiyininler

Metalli ftalosiyininler (MPc) metalin template etkisi sayesinde metalsiz ftalosiyininlere göre daha yüksek verimlerle ve daha kolay sentezlenebilmektedir. Metalli ftalosiyininler metal tuzu ile beraber yüksek kaynama noktalı çözücü ve alkollerle diiminoizoindolin, ftalonitril, ftalimid gibi maddelerin siklotetramerizasyonu ile sentezlenirler. Metalli ftalosiyininlerin istenilen süsbstitüsyonu elde edecek şekilde kolayca sentezlenebilmeleri, kristal ve moleköl yapılarının rahatlıkla değıştirilebilmesi, ilginç iletkenlikleri, katalitik, fotovoltaik ve elektrokromik özellikleri nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmektedir [15].

2.3.3. Subftalosiyaninler

Ftalosiyanin ailesine dahil olan subftalosiyaninler (SubPc), nitrojen atomları ile üç diminoizoindoline bağlanan merkezi bor atomu nedeniyle düzlemsel olmayan, içbükey şekilli makrosikliklerdir (Şekil 2.10). Ftalosiyanin molekülünün en düşük homologu olan subftalosiyaninlerin en önemli ortak özelliği 14- π elektron aromatik çekirdeğe sahip olmalarıdır [16].

SubPc, işlevselleştirilmiş organik malzemeler, fotovoltaiik cihazlar için duyarlılık, optik veri depolama, kimyasal sensörler, doğrusal olmayan optikler, supramoleküler kimya ve fotodinamik terapi (PDT) gibi birçok alanda önemli olan ilginç fotoelektrik özelliklerle karakterize edilen çok yönlü işlevsel organik malzemeler olarak kabul edilir [17].



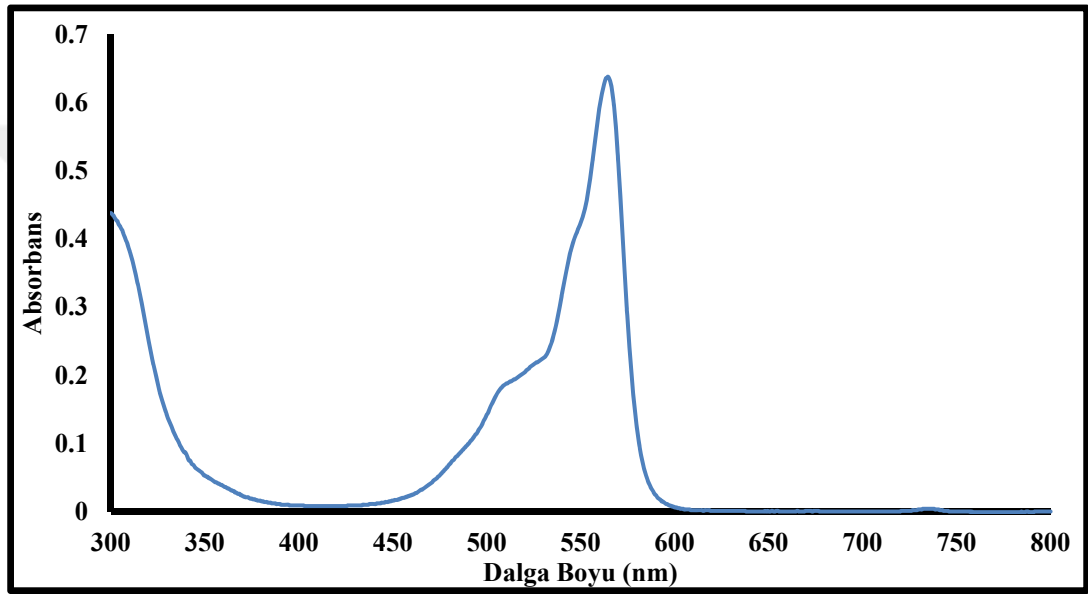
Şekil 2.9: Subftalosiyanin yapısı.

Görünür bölgede (500-700 nm) gösterdikleri güçlü absorpsiyon özellikleri, bu bileşik sınıfının önemli fotofiziksel avantajıdır. Bu özellik de onların yapay fotosentetik sistemlerde verimli bir ışık hasatı malzemesi olarak kullanılmasına olanak sağlar. Ayrıca, elektronik olarak zengin n-konjuge sistemleri ve oksidasyon potansiyellerinin düşük olması, onları çözücü ile işlenmiş küçük molekülü organik fotovoltaiiklerin üretimi için mükemmel bir malzeme haline getirir [18].

Subftalosiyaninler 14- π elektron sistemleri nedeniyle UV-Vis spektrumunda ~305 ve ~565 nm de Soret ile Q bandına benzeyen absorbans pikleri verirler (Şekil 2.11). Subftalosiyaninlerin periferel pozisyonlarına süstitüe edilen elektron verici veya alıcı gruplar sayesinde bu absorpsiyon bölgeleri daha uzun dalga boylarına kaydırılabilir. Bu bantlar 14- π elektron sistemine sahip subftalosiyaninlerin 18- π elektron sistemine sahip ftalosiyaninlere kıyasla π -konjugasyonundaki azalma

nedeniyle kısa dalga boyuna (maviye) kaymıştır. Subnaftaftalosiyeninler subftalosiyeninlerin bir başka türüdür ve delokalize olmuş $20-\pi$ elektron sistemine sahiptirler. Subnaftaftalosiyeninler ise UV-Vis’ de ~ 302 ve ~ 667 nm’de pikler verirler [19].

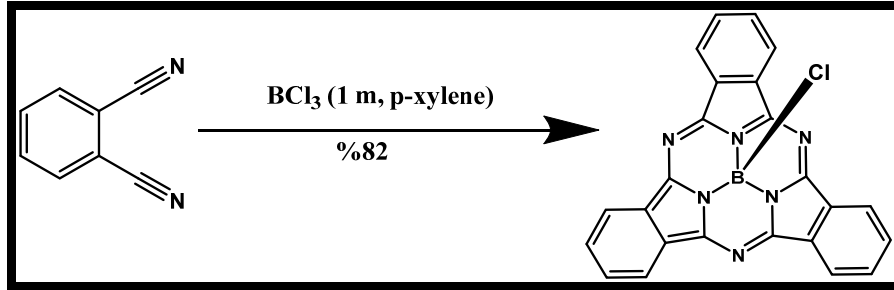
Subftalosiyeninler hem kimyasal hem de termal yönden kararlıdır, ayrıca 500-700 nm aralığında güçlü absorpsiyon kapasiteleri ve agregasyona uğramamalarından dolayı optoelektronik çalışmalarda ve yapay fotosentetik sistemlerde son yıllarda dikkate değer ışık absorblama fotosensörleri olmuştur [20].



Şekil 2.10: Subftalosiyenin molekülünün UV-Vis spektrumu.

SubPc çerçevesinin sentezinde kullanılan yöntem, Meller ve Ossko'dan bu yana gelişime uğramıştır: SubPc, bir ftalonitril türevinin bor bazlı bir Lewis asidi varlığında siklotrimerizasyon reaksiyonu ile sentezlenir (Şekil 2.12). Şimdiye kadar, SubPc’ nin değişik merkezi atomlarla veya metalsiz sentezleme denemeleri başarısız olmuştur. Ayrıca, daha iyi esneklik sağlaması beklenen SubPc'nin aşamalı sentezi hala bir zorluk olmaya devam etmektedir. SubPc sentezinde şimdiye kadar kullanılmış olan en popüler bor reaktifleri, kolaylıkla temin edilebilen ve yeterince reaktif olan BCl_3 ve BBr_3 'tür. Bunlar ftalonitril ile reaksiyona girdiklerinde karşılık gelen kloro- ve bromoboron SubPc'yi oluştururlar. BCl_3 ve BBr_3 arasında seçim yapmak gerekirse, BBr_3 'ten daha az reaktif olması ve ayrıca B-Br bağına göre B-Cl bağının daha yüksek stabiliteye sahip olması nedeniyle daha kararlı kloroboron SubPc'ye yol açtığı için BCl_3 tercih edilmelidir. Son zamanlarda SubPc’ lerin organik güneş pilleri için

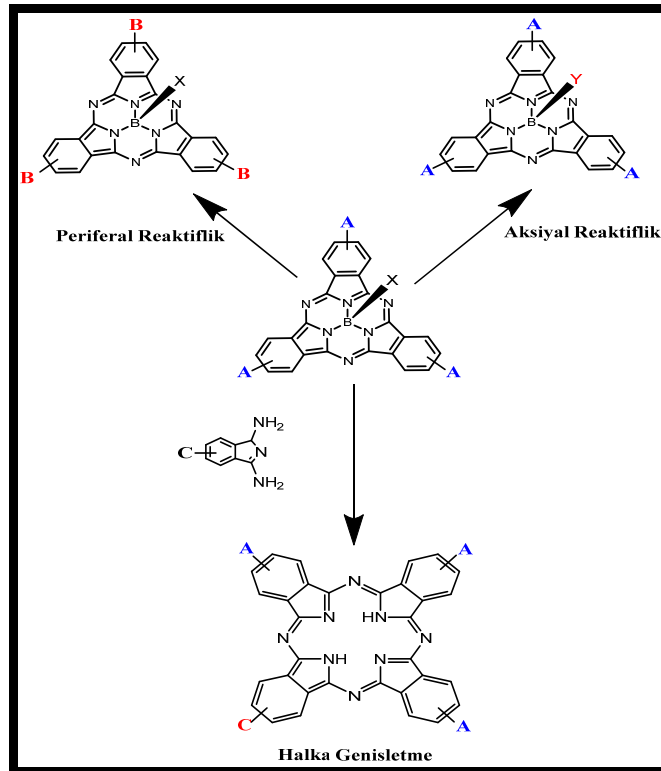
araştırıldığı birçok önemli araştırma gerçekleştirilmiştir. Ayrıca subftalosiyenin organik güneş pillerinde hem alıcı hem de verici molekülü olarak, görünür bölgede güçlü absorpsiyon yapmaları ve kimyasal özelliklerinin belirlenen kullanma amacı için istenilen şekilde değiştirilebilmesinden dolayı, kullanılabilirler [21].



Şekil 2.11: Subftalosiyenin sentez yöntemi.

Subftalosiyeninler genelde aksiyal ve periferel iki konumdan kimyasal reaksiyonlara girerler ve süstitüe edilirler. Ayrıca ftalosiyenin sentezinin yapılabilmesi için halka genişletme reaksiyonunda da kullanılır (Şekil 2.13).

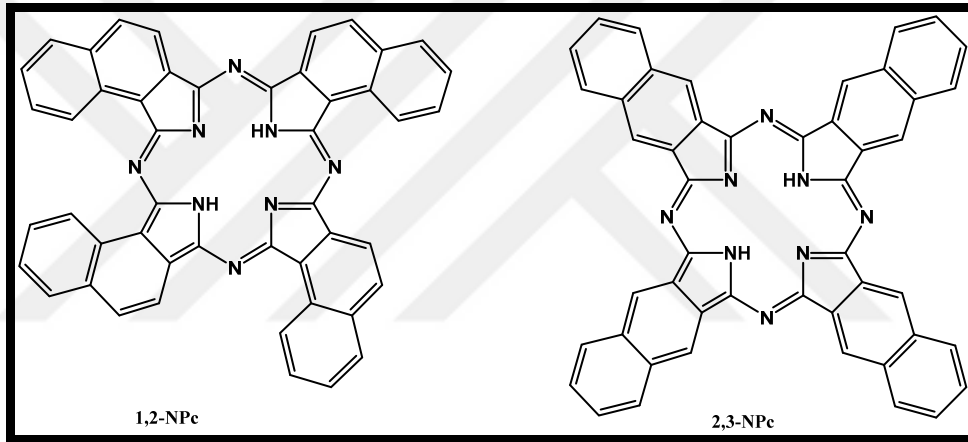
Subftalosiyeninler hakkında son yıllarda güneş pillerinde kullanılabilirlikleri ve enerji transfer kapasiteleri hakkında birçok çalışma yapılmıştır [22]-[29].



Şekil 2.12: Subftalosiyeninlerin kimyasal reaktivite konumları.

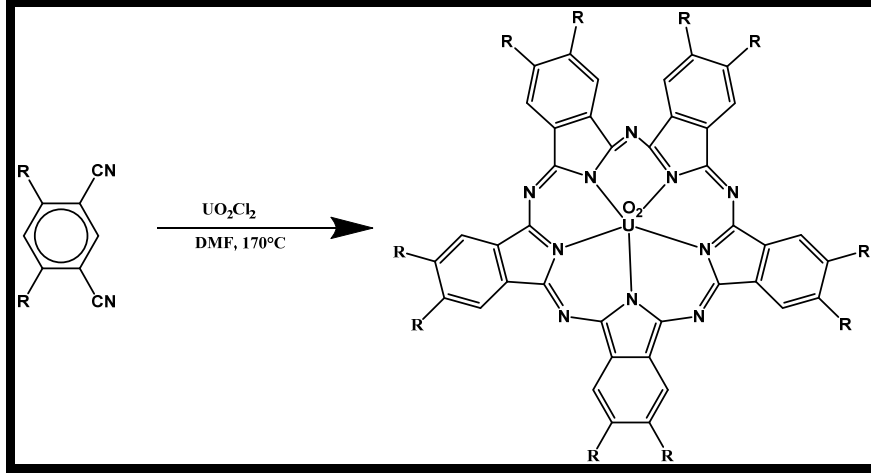
2.3.4. Diğer Ftalosiyaninler

Naftaftalosiyaninler (NPc); izoindollere bir benzen halkasının eklenmesiyle elde edilen, ftalosiyaninlerin diğer bir türevidir (Şekil 2.9). Spektrumda Q bandına ait ~740-780 nm’de güçlü absorbands bantları vardır. Koyu yeşil renkli, genişletilmiş π -elektron sistemine sahip ftalosiyanin türevi olan naftalosiyaninler bu özellikleri nedeniyle ilgi odağıdır. Bu tür bileşikler, PDT için fotosensitizer, NIR görüntüleme bileşenleri, optoelektronik malzemeler, doğrusal olmayan optikler gibi alanlarda kullanılırlar. Naftaftalosiyaninlerin daha geniş uygulamalarının önündeki ana engellerden biri, düşük çözünürlüğe ve bozulmuş fotofiziksel özelliklere yol açan yüksek agregasyon eğilimleridir [30].



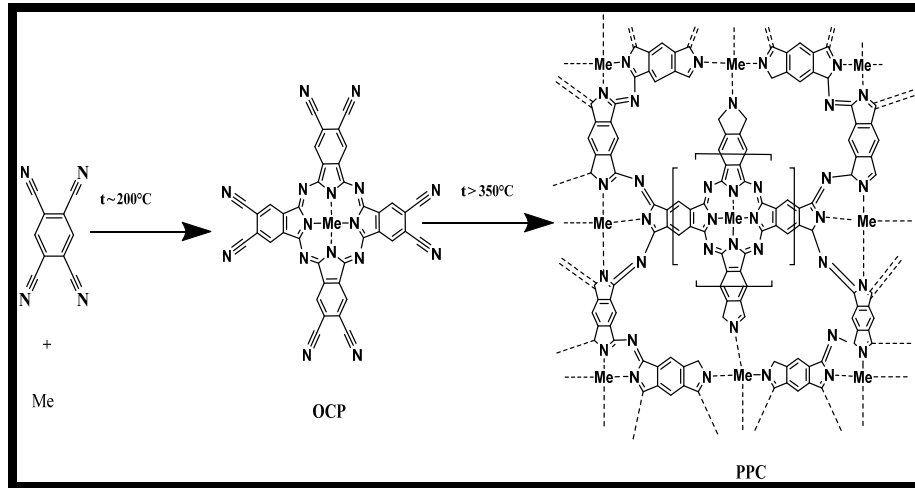
Şekil 2.13: Naftaftalosiyanin yapıları.

Süperftalosiyaninler; Hückel kuralına ($4n+2$) uyarak aromatik özellik gösteren ve $22-\pi$ elektron sistemine sahip olan süperftalosiyaninler susuz uranil diklorür (UO_2Cl_2) ve bir *o*-disiyanobenzen türevinin DMF’de ısıtılmasıyla elde edilebilirler (Şekil 2.14). Süperftalosiyaninler (SuperPc) uranyum atomu etrafında pentagonal-bipiramidal koordinasyon geometrisine sahip beş izoindolin alt biriminden oluşur. Uranil grubu etrafındaki 20 atomun "iç halkasında" bulunan sterik gerilimden dolayı yapının düzlemsellikten sapma görülmektedir. Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumları genellikle 914 nm’de yoğun bir bant, 810 nm’de bir omuz ve 420 nm’de ikinci bir yoğun banttan oluşur [31].



Şekil 2.14: Süperftalosiyaninin sentez yöntemi.

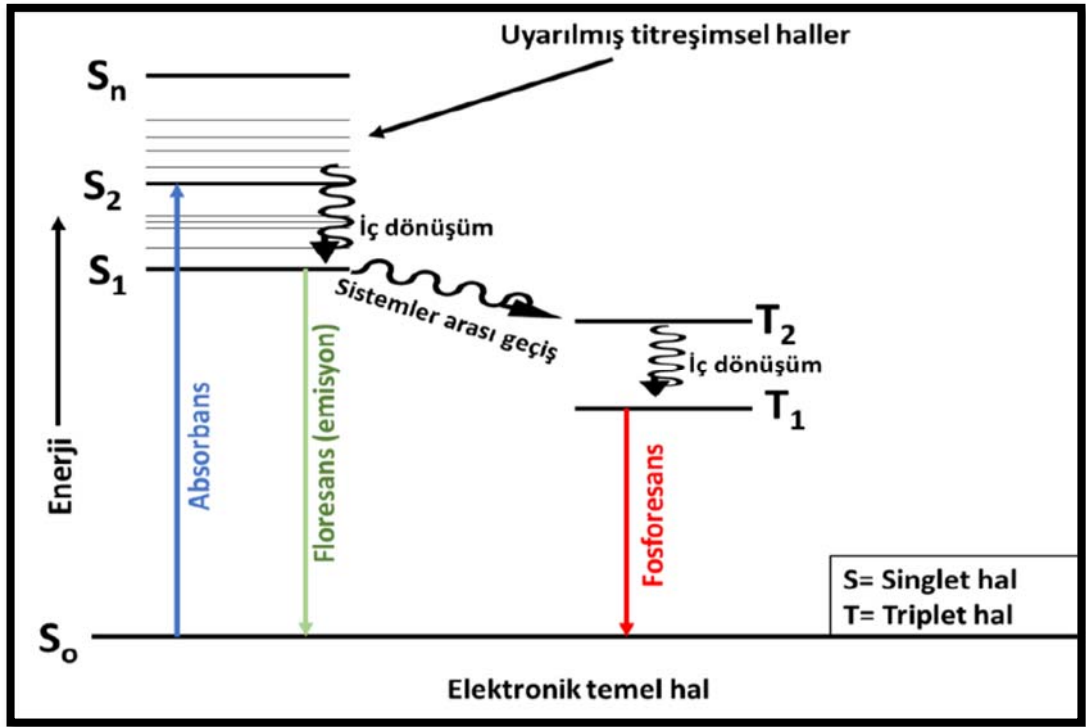
Polimerik ftalosiyaninler; diğer ftalosiyaninlere oranla çok daha yüksek molekül ağırlığına sahiplerdir. Polimerik ftalosiyaninler 500 °C'ye kadar termal karalılığa sahiplerdir. Piromellitik tetranitrilin (PMTN) metallerle reaksiyonu yoluyla polimerik ftalosiyaninleri sentezleme girişimleri 1950'lerin sonlarına kadar uzanmaktadır. O zamandan beri, birçok çalışmada yapılmıştır. Özellikle sıcaklığa bağlı olarak reaksiyonun iki şekilde ilerleyebileceği gösterilmiştir: yaklaşık 200°C'de ana ürün oktasiyano ftalosiyanindir (OCP), 2D polimerizasyon ise 350°C'nin üzerinde önemli ölçüde daha yüksek sıcaklıklar gerektirir (Şekil 2.15) [32].



Şekil 2.15: Piromellitik tetranitrilin (PMTN) metallerle reaksiyon ürünleri.

3. FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLER

Madde ile ışığın etkileşimiyle ilgilenen fotokimya kimyanın alt bilim dalıdır. Işık ve madde etkileşiminde meydana gelen fiziksel prosesler ise fotofizik olarak tanımlanabilir. Moleküllere ışık absorpsiyonuyla aktivasyon enerjisi sağlanmasıyla titreşim, elektronik enerji ve dönme seviyelerinden birinin yükselmesi sonucu gerçekleşenler ise fotokimya olarak adlandırılabilir. Bir molekülün ışık absorplama yeteneği atom çekirdeğinin etrafındaki elektronların düzenlenmesiyle ilgilidir. Işık absorplayan moleküldeki elektron yüksek enerji seviyesili orbitale aktarılır ve molekül uyarılmış hale geçer ve bu halde kararlı değildir. Uyarılmış halin sonlanmasıyla ilgili birkaç senaryo vardır ve şekil 3.1 de verilen Jablonski Şeması ile anlatılabilir [33].



Şekil 3.1: Jablonski şeması.

Genellikle, bir bileşiğin elektronik durumlarının ve bu durumlar arasındaki geçişlerin grafiksel bir tasviri olan Jablonski şeması adını Polonyalı fizikçi Aleksander Jabłoński'den almaktadır. Grafiğin dikey eksen, alttan (temel durum veya S_0) tepeye (singlet ve triplet uyarılmış durumlar veya S_n ve T_n) artan enerjiyi temsil eder. Durumlar arasındaki geçişler (uyarma, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş vb.)

oklar (ışımaz geçişler için dalgalı oklar, ışımalı geçişler için düz oklar) olarak gösterilir. Jablonski diyagramı genellikle organik moleküller ve onların singlet ve triplet durumları için ifade edilir, ancak inorganik kompleksler için de kullanılabilir [34], [35].

Jablonski şeması, moleküle ait enerji düzeylerinin bağlı lokasyonlarının sadeleştirilmiş şemasıdır. Temel seviyedeki (S_0) molekül ışık soğurduğunda uyarılmış singlet duruma (S_1) yükselir. Uyarılmış molekül etrafındaki moleküllerle çarpışır ve fazla enerjisini ısıya yapmadan aktarırken, vibrasyon düzeylerinden aşağı giderek elektronik şekilde uyarılmış durumdan en düşük vibrasyon düzeylerine iner. Etraftaki bileşikler, bileşiği S_0 düzeyine döndürmek için gereken yüksek enerjiyi temin edemeyebilirler. Bu sebepten elektronik şekilde uyarılmış molekül kendi kendine ısıya yapmak için gereken ömrü elde eder ve ekstra enerjiyi ısıya yaparak yayar. Bunun adı floresanstır. Singlet (S_1) ve triplet (T_1) uyarılmış durumlar potansiyel enerji eğrilerinin kesiştiği yerde ortak bir geometriye sahiptirler. Bundan dolayı, elektronların spin (dönme) eşlenmesini bitirmeye yönelik sistem mevcutsa, şöyle ki S_1 ' den T_1 ' e geçiş olası ise, madde sistemler arası geçiş yapar ve triplet duruma geçer. Uyarılmış triplet durumdaki madde ekstra enerjiyi moleküllerle çarpışmalar esnasında vibrasyon enerjisine çevirerek T_2 düzeyine yükselir veya ışın yayma yoluyla vererek temel duruma geçer. Bu da fosforesans olarak adlandırılır. Üçüncü usülse sahip olduğu enerjiyi $^3O_2$ molekülüne aktararak $^1O_2$ (singlet oksijen) oluşturmaktır [36]. Triplet duruma uyarılmış elektronun spini temel durumdaki elektronun spini ile eşleşmemiş olduğundan triplet duruma direkt uyarılma gözlenmez, buna yasaklanmış geçiş de denir.

Floresans ve fosforesans olayları ışın yaymalı geçişlerken sistemler arası geçiş (intersystem crossing: ISC), iç dönüşüm (internal conversion: IC) ve titreşimsel durulma (vibrational relaxation: VR) ışın yaymasız geçişlerdir. IC, aynı spinli durumlar arasındaki molekül içi olaylarla gerçekleşen ışın yaymasız geçiştir ve floresans ile yarışır. ISC, uyarılmış elektronun spininin ters olduğu bir geçiştir. En alt singlet titreşim düzeyi ile triplet durumun enerji düzeylerinin örtüşmesi sayesinde gerçekleşir. Böylece spin durumunda değişme görülebilmektedir ve fosforesans ile yarışır. VR, birçok molekül için en çok görülen geçiştir. Elektronik uyarılma esnasında molekül birçok titreşim düzeyinden herhangi birine uyarılabilmektedir [37].

3.1. Fotofiziksel Özellikler

3.1.1. Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü

Absorpsiyonu yapılan ışık kimyasal olayların dışında, Jablonski Diyagramında da görüldüğü üzere floresans ve fosforesans benzeri fotofiziksel hadiseler, moleküller arası enerji transferine yol açmaktadır. Beraber gerçekleşen bu hadiselerden birinin şiddetinin absorpsiyonu yapılan ışık şiddetine kıyası, vuku bulan hadise için kuantum verimi şeklinde adlandırılmıştır. Fotokimyasal hadiselerde kuantum verimi tepkime süratinin absorpsiyonu yapılan ışık şiddetine kıyası olarak kabul edilir, genel olarak 1' den küçüktür [38].

Floresans moleküllerin, absorblanan foton miktarına oranı olarak tanımlanan floresans kuantum verimi (Φ_F) uyarılmış singlet durumdan temel duruma geçerken meydana gelen emisyonu ölçmek için kullanılır. Unsubstitüe çinko ftalosiyanınin (ZnPc) kuantum verimi DMSO içerisinde 0,20' dir [39] ve bu bilinen kuantum verimi kullanılarak eşitlik 3.1' den istenilen herhangi bir molekülün floresans kuantum verimi belirlenebilir [40].

$$\Phi_F = \Phi_{F(Std)} \frac{F \cdot A_{Std} \cdot \eta^2}{F_{Std} \cdot A \cdot \eta_{Std}^2} \quad (3.1)$$

- Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi.
- $\Phi_{F(Std)}$: Standart bileşiğin floresans kuantum verimi.
- F : Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.
- F_{Std} : Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.
- A : Numunenin absorbansı.
- A_{Std} : Standart bileşiğin absorbansı.
- n : Numunenin çözöldüğü çözücünün refraktif indisi.
- n_{Std} : Standart bileşiğin çözöldüğü çözücünün refraktif indisi.

Uyarılmış haldeki molekül ömrü (lifetime, τ_F) baştaki derişiminin 1/2 miktarına azalması için gerekli süredir. Floresans ömürleri (lifetime), floresans kuantum verimi ve doğal radiatif ömürleriyle formül (3.2) veya zaman taramalı NANOLED'e ve R928

PMT detektörüne sahip tek foton sayımı (TCSPC) methodu kullanan FLUOROLOG-3 spektrofloreometre (Horiba JobinYvon, Edison, NJ) aracılığıyla belirlenebilir [41].

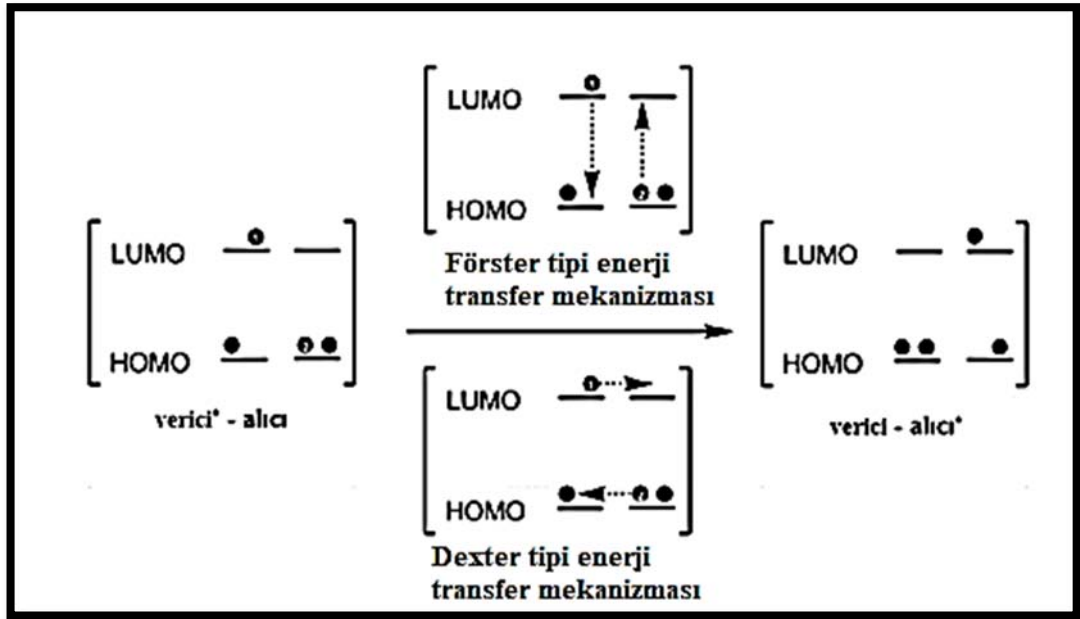
$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \quad (3.2)$$

- Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi.
- τ_F : Floresans ömürleri (Actual radiative lifetime).
- τ_0 : Numunenin doğal ışıma ömürleri (Natural radiative lifetime).

Φ_F , yüksek konsantrasyonlarda kendiliğinden sönme ve kendiliğinden absorpsiyon yapmasından dolayı negatif sapma gösterir. Bu sebepten floresans kuantum verim hesaplamaları düşük derişimlerde gerçekleştirilmektedir. Bunun yanı sıra molekül yapısı, sıcaklık ile viskozite/polarite ve refraktif indeks gibi solvent özellikleri de Φ_F değerini değıştirmektedir [42].

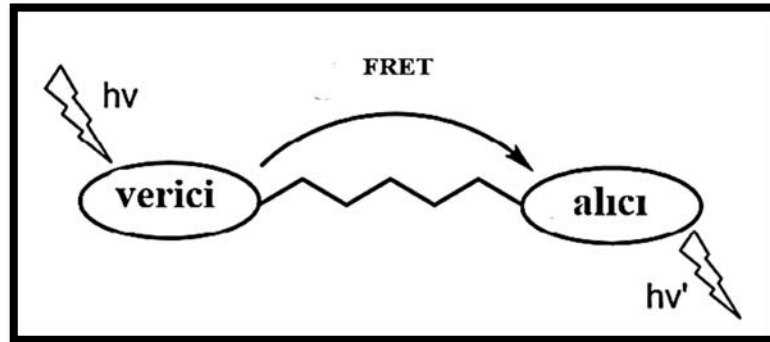
3.1.2. Enerji Transferi

Enerji transferi, elektronik olarak uyarılmış bir verici molekül ile bir alıcı molekül arasında meydana gelen ve sonunda verici molekülün ömrünün azalmasına neden olan fotofiziksel bir süreçtir. İki tip enerji transferi (Förster ve Dexter) vardır. Förster tipi mekanizma (Coulombic enerji transferi) olarak da adlandırılan endüktif rezonans mekanizması uzun menzilli bir mekanizmadır, buna karşın Dexter tipi mekanizma olarak da adlandırılan değışim mekanizmasında, verici ve alıcı moleküller arasındaki mesafenin sadece 10 Å' den az olması önemlidir. Her iki enerji aktarım mekanizmasının yörünge yönleri Şekil 3.2' de görünmektedir [43].



Şekil 3.2: Förster ve Dexter enerji transfer mekanizmaları.

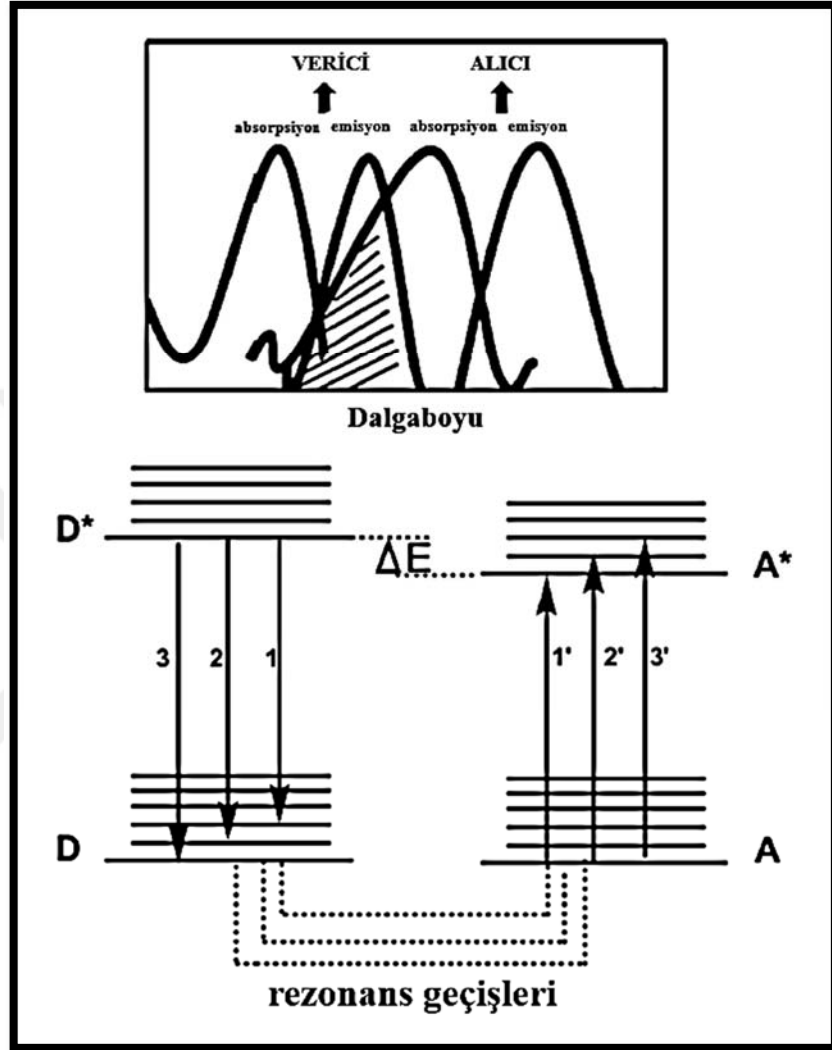
Floresans Rezonans Enerji Transferi (FRET) olarak da adlandırılan Förster tipi enerji transferi uyarılmış haldeki vericisinin (Donör, D) enerjisi uzamsal olarak yakın bir temel haldeki alıcıya (Akseptör, A) aktardığı ve alıcının floresansının gözlemlendiği ışınımsız bir süreçtir (Şekil 3.3) [44].



Şekil 3.3: Förster tipi (FRET) enerji transferinin şematik gösterimi.

Bu mekanizmada, alıcı molekülün HOMO' sundaki bir elektron, verici LUMO' sundaki elektronun temel durumuna gevşemesi sırasında salınan enerji ile uyarılır. Alıcı, vericinin emisyon dalga boyundaki enerjisiyi absorbe etmelidir (spektral örtüşme vardır). Eğer verici molekülün emisyon spektrumu ile alıcı molekülün absorpsiyon spektrumu örtüşürse, verici ve alıcı arasındaki enerji transferi mümkün olabilir. (Şekil 3.4). Enerji transfer hızı, spektral örtüşmenin derecesi, geçiş dipollerinin nispi

oryantasyonu ve donör ve alıcı moleküller arasındaki mesafe gibi birçok faktöre bağlıdır. FRET genellikle çoğu biyolojik makromolekülün boyutlarıyla karşılaştırılabilir mesafelerde meydana gelir, yani yaklaşık 10 ila 100 Å [45].

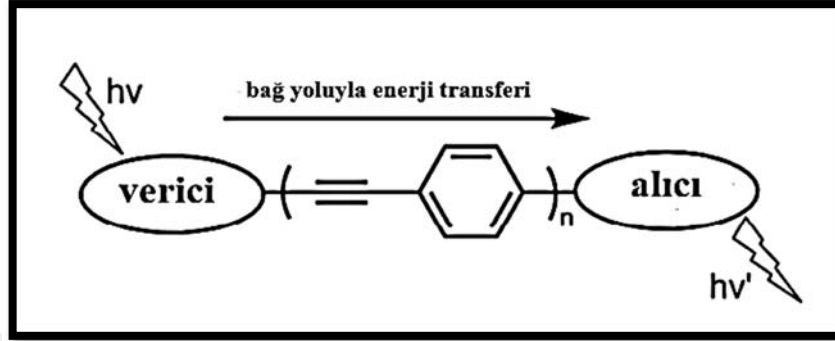


Şekil 3.4: Verici ve alıcı moleküller için enerji seviyesi şeması.

Son 50 yılda, Förster enerji transferinin kullanımı, ışık frekansı dönüşümü, kademeli sistemler, yapay fotosentetik anten, singlet oksijen üretimi ve moleküler makinelerde anahtarlama elemanı dahil olmak üzere çok çeşitli alanlarda uygulamalar bulmuştur [45].

Dexter tipi enerji transferinde ise; verici ve alıcı birimler bir konjuge bağlayıcı ile bağlı durumdadır enerji transferi bağ aracılığıyla gerçekleşir. Dexter tipi mekanizma, doğrudan veya köprü ile sağlanabilen donör-alıcı orbital örtüşmesini gerektirir. Bu nedenle kısa menzilli (<10 Å) bir etkileşimdir ve mesafe ile katlanarak

azalır. Bağ yoluyla enerji transferinde vericinin emisyon spektrumu ile alıcının absorpsiyonu arasındaki örtüşme gerekli değildir. Förster mekanizmasının aksine, konjuge sistemler aracılığıyla ne kadar enerji aktarımının gerçekleştiğini belirlemek mümkün olmayabilir. Yine de toplam enerji transfer oranları ölçülebilir [45], [46].



Şekil 3.5: Dexter tipi enerji transferinin şematik gösterimi.

Şekil 3.5’de görüldüğü üzere Dexter tipi enerji transferinde alıcı-verici kromofor grupları arasında konjugasyon vardır. Haliyle enerji transferi bağ üzerinden gerçekleşmektedir. Orbital örtüşmesi, 10 Å° dan kısa mesafelerdeki enerji transferini kısıtlamasına rağmen alıcı-verici gruplar arasındaki enerji transferinin anahtar parametresidir. Alıcı-verici kromofor grupların ve bağlantı biriminin yapısı, alıcı-verici kromofor grupların düzenlenmesi enerji transfer hızını etkileyen etkenlerdir [46].

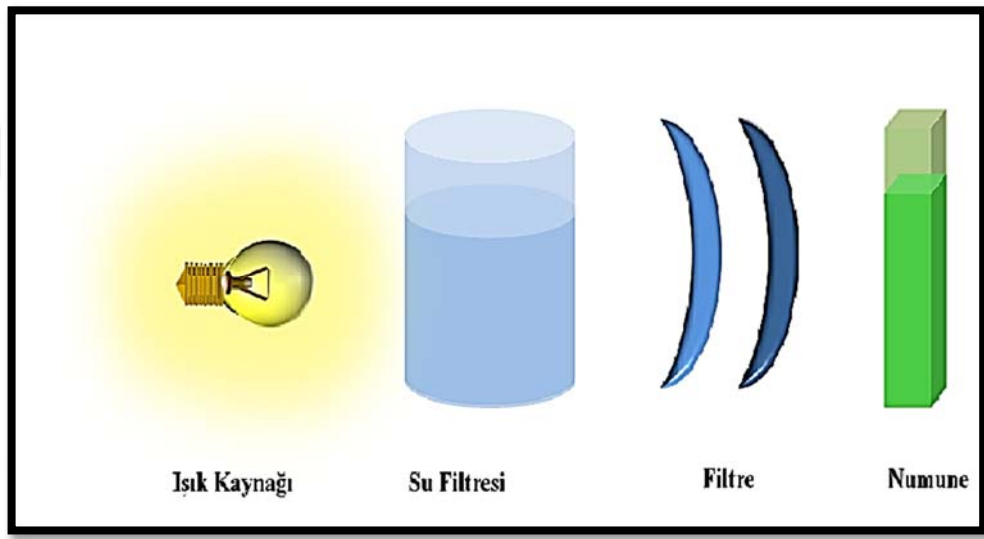
Enerji transferi verimi floresans kuantum verimi veya floresans emisyon yoğunluğu kullanılarak aşağıdaki formüller aracılığıyla (3.3) kolaylıkla hesaplanabilir [47], [48], [49].

$$\Phi_{ENT} = \frac{\Phi_{DA}}{\Phi_D} = \frac{F}{F_0} \quad (3.3)$$

- Φ_{ENT} : Enerji transfer verimi.
- Φ_D : Alıcı grubun bulunmadığı durumdaki floresans kuantum verimi.
- Φ_{DA} : Alıcı grubun bulunduğu durumdaki floresans kuantum verimi.
- F : Alıcı grubun bulunduğu durumdaki floresans emisyon yoğunluğu
- F_0 : Alıcı grubun bulunmadığı durumdaki floresans emisyon yoğunluğu

3.2. Fotokimyasal Özellikler

Fotokimyasal ölçümleri yapmak için Şekil 3.6’ da gösterilen sistem kullanılmıştır. Bu düzeneğin temel prensibi; 300Watt’lık General Electric quartz lambadan elde edilen ışık infrared ve ultraviyole radyasyonların filtrasyonu için su filtresinden ve 600 nm’ lik filtreden geçtikten sonra ölçümü yapılan maddenin UV-Vis spektrumunda Q bandının gözlemlendiği dalga boyuna uygun dalga boyunda ikinci bir filtreden geçirilerek numune üzerine düşürülür.

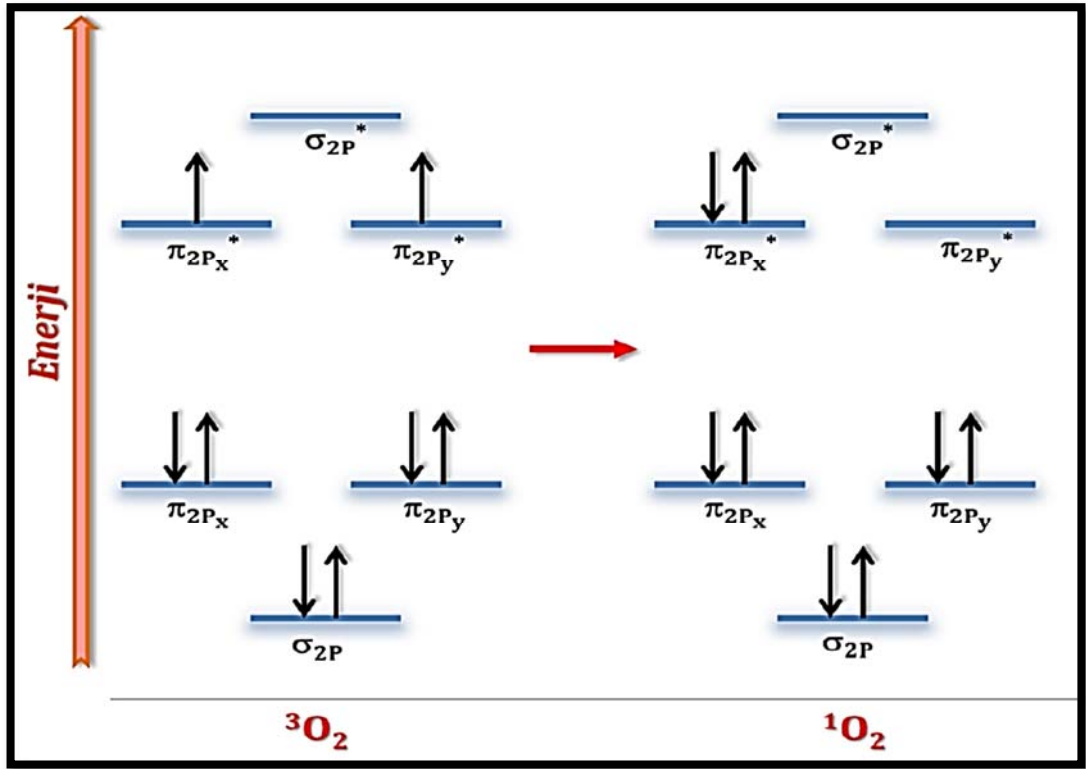


Şekil 3.6: Fotokimyasal ölçüm düzeneği.

3.2.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi

Singlet oksijen ($^1\text{O}_2$), elektronik temel halde moleküler oksijenden daha az kararlı olan triplet oksijenin (dioksijen molekülünün en düşük uyarılmış hali) elektronik olarak uyarılmış bir durumunun ortak adıdır [50].

Moleküler oksijenin temel haliyle singlet oksijenin elektron dizilimi karşılaştırıldığında moleküler oksijende iki elektronun farklı orbitallerde aynı yönde olduğu fakat singlet oksijende aynı orbitalde farklı yönlerde eşleşmiş olduğu görülür (Şekil 3.7). Bu elektron dağılımıyla moleküler oksijenin oldukça reaktif olması beklenebilir fakat spin kısıtlaması nedeniyle aktivitesi düşüktür.

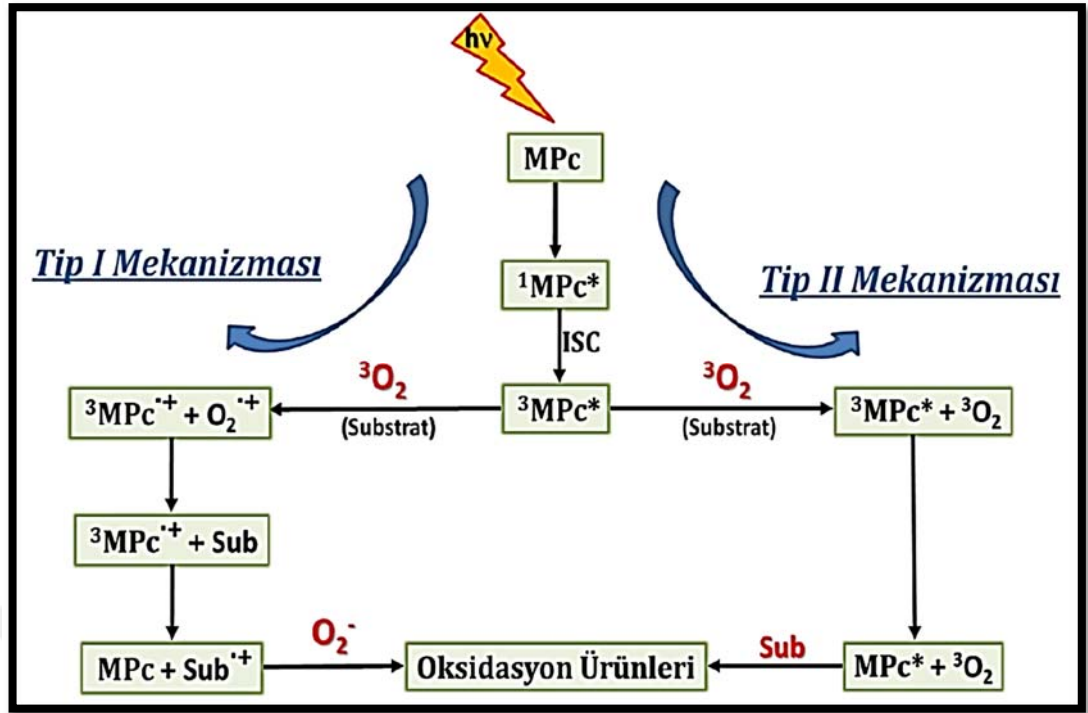


Şekil 3.7: Moleküler oksijenin singlet ve triplet halinin molekül orbital diyagramı.

Direkt olarak ışıık ile moleküler oksijen ya da oksijen içeren organik molekülün uyarılması sonucu singlet oksijen oluşur. Singlet oksijen yüksek reaktiviteye sahip olmasına rağmen verimi düşük olduğundan uygulamada kullanımı zordur.

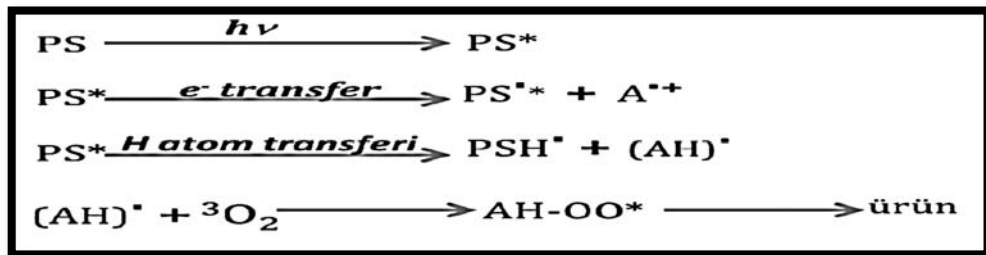
Işığın absorpsiyonunu takiben, fotosensitizerin (PS) kısa ömürlü uyarılmış singlet hali aracılığıyla temel halden (singlet) elektronik olarak uyarılmış bir hale (triplet) dönüştürülür.

Uyarılmış PS iki tür reaksiyona girebilir; oksijen ile etkileşimden sonra oksijenli ürünler üretebilen radikaller ve radikal iyonlar oluşturmak için hidrojen atomu veya elektron transferi yoluyla substrat veya çözücü ile doğrudan reaksiyona girebilir (Tip I reaksiyonu) ya da enerjisini doğrudan oksijene aktararak oldukça reaktif, oksidatif bir tür olan singlet oksijen oluşturabilir (Tip II reaksiyonu) (Şekil 3.8) [51].



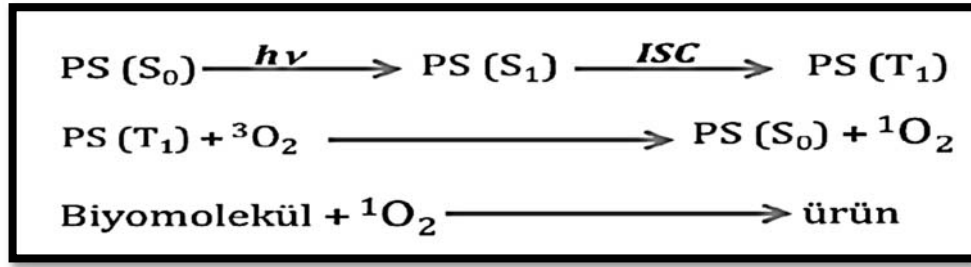
Şekil 3.8: Tip I ve tip II mekanizmalarının şematik gösterimi.

Tip I (elektron transferi); uyarılmış haldeki fotosensitizer, elektron transferi yaparak ya da hidrojen atomunu vererek oldukça reaktif anyonik radikaller (hidrojen peroksit, hidroksil v.b.) oluşturur. Radikaller ise temel durumdaki moleküler oksijenle etkileşim sayesinde fotodinamik olayları başlatır (Şekil 3.9).



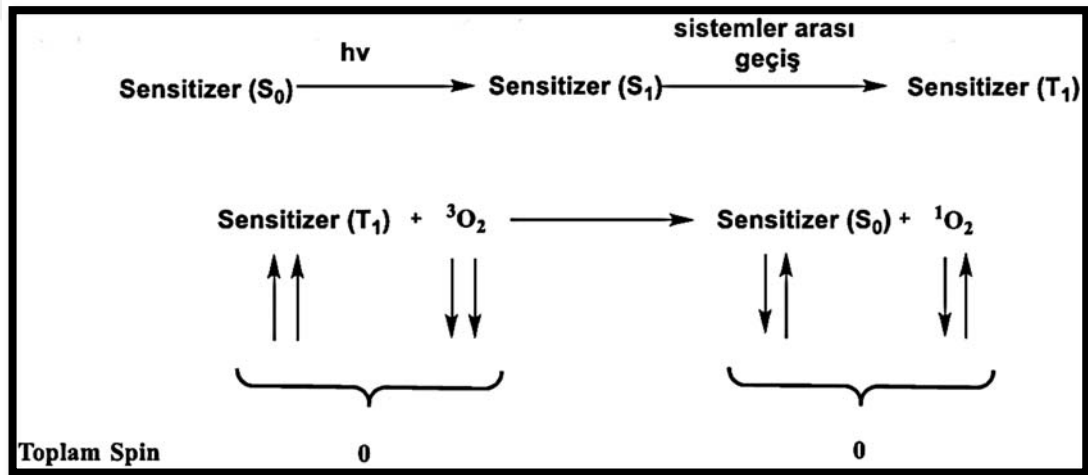
Şekil 3.9: Tip I mekanizması için muhtemel reaksiyonlar.

Tip II (enerji transferi); uyarılmış haldeki fotosensitizer, enerjisini direkt olarak moleküler oksijene verir ve singlet oksijen oluşumunu sağlar (Şekil 3.10) [52].



Şekil 3.10: Tip II mekanizması için muhtemel reaksiyonlar.

En önemli singlet oksijen üretim yolu, fotodinamik terapide (PDT) kullanılacak olan uygun fotosensitizerden elektronik uyarılmayla enerji transferidir (Şekil 3.11) [53].

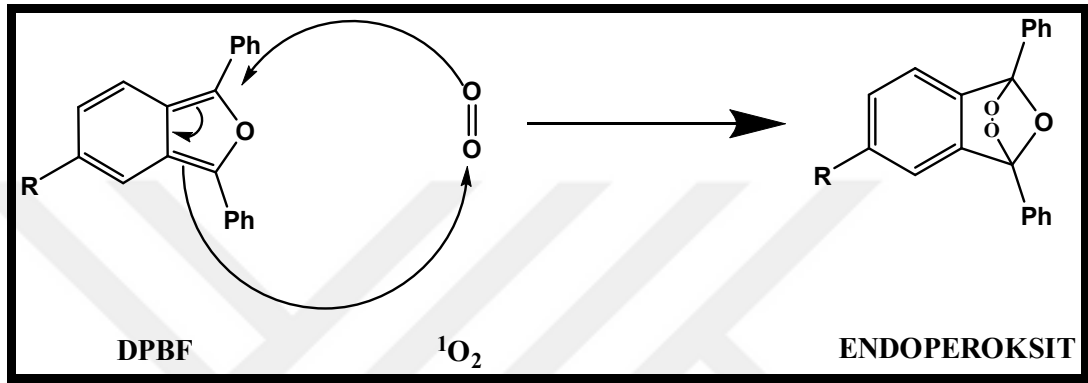


Şekil 3.11: Singlet oksijen üretimi.

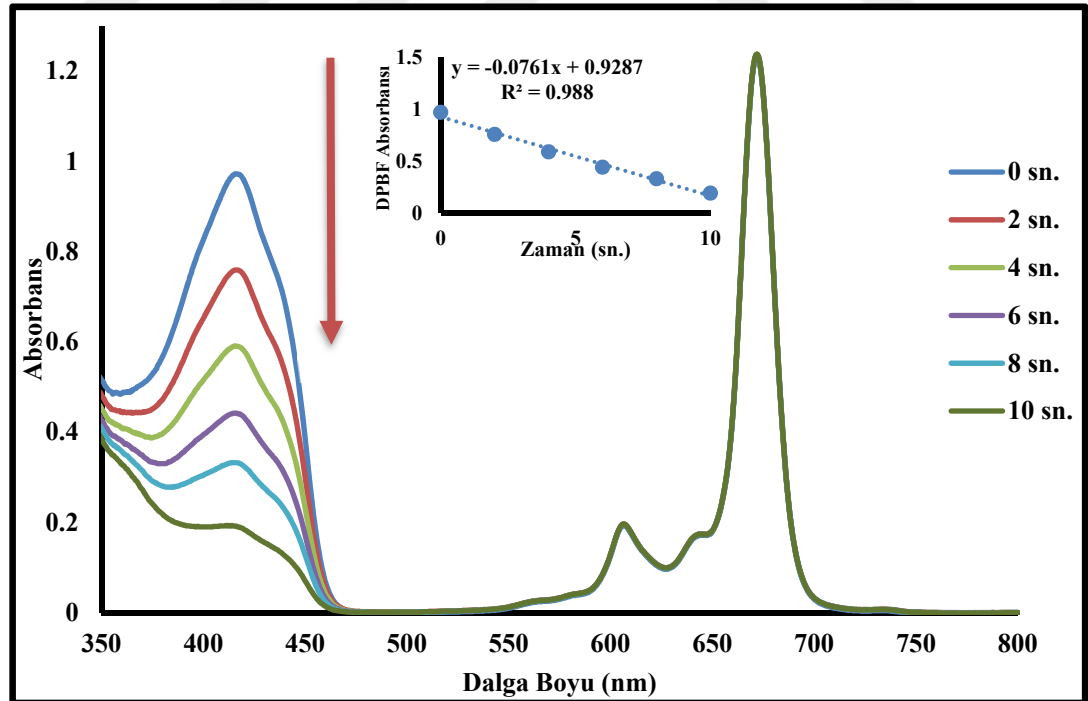
Fotosensitizerin kullanılmasıyla meydana çıkan singlet oksijenin fotokimyasal verimi, singlet oksijen kuantum verimi (Q_Δ) ile hesaplanır. Q_Δ , teorikte meydana gelen ${}^1\text{O}_2$ mol miktarının absorpsiyonu yapılan fotonun mol miktarına oranlanmasıdır. Pratik olarak genellikle, singlet oksijen kuantum verimini hesaplamak için doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki farklı yol vardır. Bunlar; singlet oksijen için kimyasal quencher (söndürücü) denilen maddelerin fotooksidasyonu (dolaylı) ya da singlet oksijenin fotolüminesansının 1270 nm'de doğrudan ölçümüdür (doğrudan). Dolaylı yolda, ışık ile fotosensitizerin uyarılması sonucunda meydana gelen singlet oksijen, 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF), tetrasodyum antrasen-9,10-bismetilmalonat (ADMA), keroten, askorbat ve histidin gibi singlet oksijeni sönmöleyen bileşikler ile reaksiyona girerek peroksit oluşturması ve UV-Vis spektrumdaki azalma incelenerek

belirlenebilir. Uygun söndürücü ölçümü yapılacak fotosensitizerin yapısı, çözücü gibi özellikler göz önünde bulundurularak seçilir. Örneğin DPBF suda çözünmezken ADMA suda çözünebilir.

Singlet oksijen, DPBF ile reaksiyona girerek endoperoksit molekülünü meydana getirir (Şekil 3.12) [54]. DPBF molekülünün ışık ile sönmelenmesi esnasında oluşan değişim 417 nm’ de DPBF’ e ait olan UV-Vis spektrumunda gözlenen pikin azalması ile net bir şekilde gözlenebilir (Şekil 3.13).



Şekil 3.12: DPBF ve singlet oksijenin reaksiyonu.



Şekil 3.13: Ftalosiyanın singlet oksijen ölçümünde UV spektrumu değişimi.

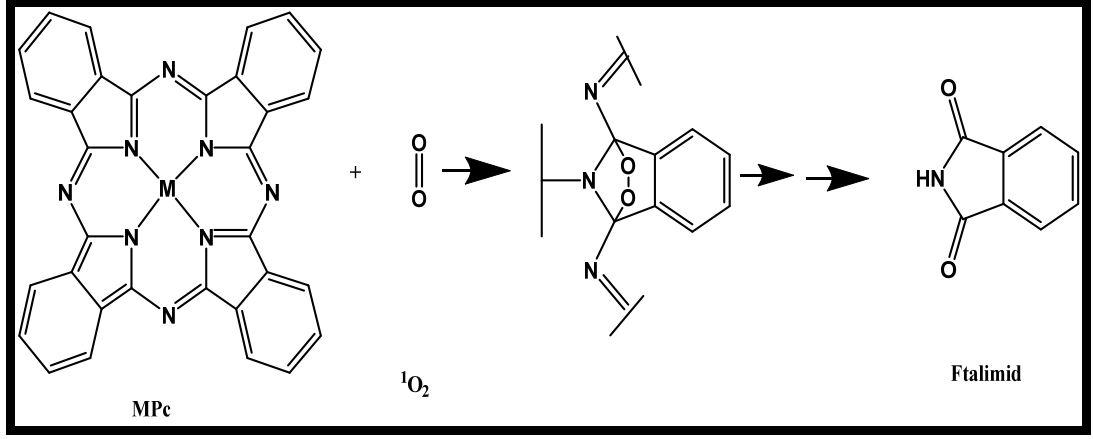
Q_{Δ} hesaplamak için, Q_{Δ} değeri bilinen referans bir maddeyle söndürücünün spektral özellikleri kıyaslanır. Bu işlemde referans ile söndürücü için belli konsantrasyon aralıklarında yapılmış kalibrasyon grafiklerinin eğimleri oranı kullanılır. Belirlenen standart, numunenin spektroskopik özellikleriyle uyumlu olmalıdır yani, kullanılan standardın ölçümü yapılan maddenin dalga boyuna yakın bir dalga boyunda absorpsiyon yapması gerekir. Ftalosiyanınlar için genellikle standart madde olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın (ZnPc) bileşigi kullanılır. Örneğin ZnPc' nin dimetil sülfoksit çözeltisindeki $Q_{\Delta}=0.67$ ' dir. ZnPc referans olarak kullanılıp formül 3.4 ile ölçümü yapılan maddenin Q_{Δ} ' si hesaplanabilmektedir [53].

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{Std} \frac{R \cdot I_{abs}^{Std}}{R_{Std} \cdot I_{abs}} \quad (3.4)$$

- Φ_{Δ} : Numunenin singlet oksijen kuantum verimi.
- Φ_{Δ}^{Std} : Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi.
- R : DPBF bileşiginin numune varlığında absorbans değışimi.
- R_{Std} : DPBF bileşiginin standart varlığında absorbans değışimi.
- I_{abs} : Numunenin absorpladığı ışık miktarı.
- I_{abs}^{Std} : Standart maddenin absorpladığı ışık miktarı.

3.2.2. Fotobozunma Kuantum Verimi

Fotokimyasal bir olay olan fotobozunmada (Q_d) absorplanan ışık (enerji), moleküllerin dehidrojenasyon, dehidrometilasyon ve depolimerizasyon gibi ayrılma tepkimeleri vermelerine sebep olmaktadır. Ftalosiyanınların ışık (enerji) ile fotobozunmaları esnasında ortaya çıkan singlet oksijen ftalosiyanine katılarak depolimerizasyona sebep olur ve ayrılma gerçekleşir. Ftalosiyanınlerde gerçekleşen bu tepkime bir Diels-Alder tepkimesidir. Reaksiyonun mekanizmasından da anlaşılacağı üzere ftalosiyanın bir dien, singlet oksijen de dienofil gibi davranmaktadır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14: Ftalosiyanin bileşiğinin singlet oksijenle fotobozunması.

Fotobozunmaya uğrayan molekülün yapısında bulunan sübstitüentlerin elektronik yapıları ve çözücü fotobozunma tepkimelerini etkileyen en mühim iki faktördür. Yapıda bulunan sübstitüentlerin elektron verici özellikte olması singlet oksijen ile kolayca yükseltgenmeye sebep olduğundan fotobozunma hızlı gerçekleşir. Yapıdaki sübstitüentlerin elektron çekici olması durumunda ise fthalosiyaninin oksidasyonu zor olur ve bu da fotobozunmanın yavaş olmasına sebebiyet verir.

Fotobozunma kuantum verimi (Φ_d), molekülün ışık ile etkileştiğinde gösterdiği dirençtir, yani ışığa maruz kaldığında bozunmaya uğramadan kalabilme kabiliyetidir. Ayrıca bir kuantum enerji biriminin bozunmaya uğrattığı molekül sayısı olarak da tanımlanabilir. Maddenin fotobozunması, UV-Vis spektrumunda ortaya çıkan değişimin analiz edilmesiyle belirlenebilir. Fthalosiyaninin fotobozunması, Q bandında ortaya çıkan düşüş sayesinde gözlenmektedir. Belli süre aralıklarında oluşturulan kalibrasyon eğrilerinin eğimleri sayesinde aşağıda verilen formül 3.5 yardımı ile hesaplanabilmektedir [55], [56].

$$\Phi_d = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V \cdot N_A}{I_{abs} \cdot S \cdot t} \quad (3.5)$$

- Φ_d : Numunenin fotobozunma kuantum verimi.
- C_0 : Numunenin ışık uygulamadan önceki konsantrasyonu.
- C_t : Numunenin ışık uygulandıktan sonraki konsantrasyonu.
- V : Kullanılan hacim.

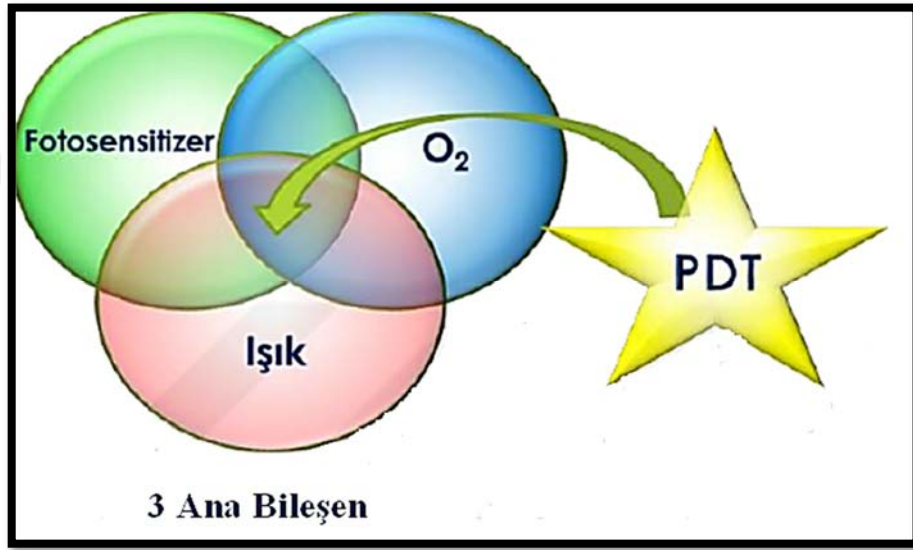
- N_A : Avagadro sabiti.
- t : Işınlama zamanı.
- S : Işınlama için kullanılan UV küvetinin alanı.
- I_{abs} : Kullanılan ışığın gücü.



4. FOTODİNAMİK TERAPİ

Fotodinamik terapi (PDT), klinik olarak onaylanmış ve hızla gelişen oksijen, ışığa hassas madde (fotosensitizer) ve ışık gibi üç bileşenin beraber oluşturduğu etkiye dayanan bir kanser tedavi yöntemidir (Şekil 4.1) [57].

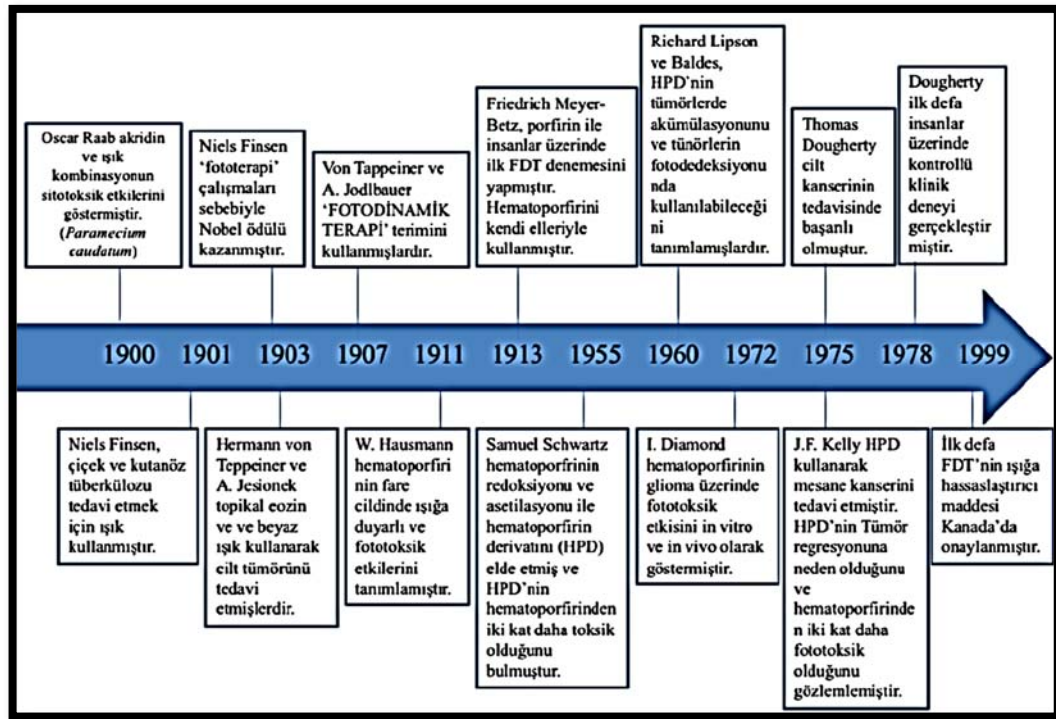
PDT, oksijene bağımlı bir şekilde hücrel ve doku etkilerini indüklemek için birleştirilen iki ayrı toksik olmayan bileşen içerir. PDT' nin ilk bileşeni bir hedef hücre ve/veya dokuya lokalize olan ışığa duyarlı bir molekül olan fotosensitizerdir. İkinci bileşen, fotosensitizeri aktive eden belirli bir dalga boyundaki ışığın uygulanmasını içerir. Fotosensitizer, reaktif oksijen türleri (ROS) üretmek için enerjiyi ışıktan moleküler oksijene aktarır. Bu reaksiyonlar ışık soğuran fotosensitizerin bulunduğu bölgede meydana gelir. Bu nedenle fotosensitizer verilen biyolojik tepkiler yalnızca ışığa maruz kalan belirli doku alanlarında aktive edilir [58].



Şekil 4.1: Fotodinamik terapinin bileşenleri.

Işık, üç bin yıldan fazla bir süredir tedavi amaçlı kullanılmaktadır. Eski Mısır, Hint ve Çin uygarlıkları ışığı sedef hastalığı, raşitizm, vitiligo ve cilt kanseri dahil olmak üzere çeşitli hastalıkları tedavi etmek için kullandılar. Danimarka'da on dokuzuncu yüzyılın sonunda Niels Finsen tedavi için 'fototerapi'yi veya ışığın kullanımını daha da geliştirdi ve kırmızı ışığa maruz kalmanın çiçek hastalığı keseciklerinin oluşumunu ve boşalmasını önlediğini ve bu hastalığı tedavi etmek için kullanılabileceğini buldu. Ayrıca kutanöz tüberkülozu tedavi etmek için güneşten

gelen ultraviyole ışığını kullandı. Bu, modern ışık terapisinin başlangıcıydı ve 1903'te Finsen, keşiflerinden dolayı Nobel Ödülü'ne layık görüldü. 100 yıldan daha uzun bir süre önce araştırmacılar, ışık ve belirli kimyasalların bir kombinasyonunun hücre ölümüne neden olabileceğini de gözlemlediler. 1900'de Alman tıp öğrencisi Oscar Raab, akridin varlığında belirli dalga boylarının infusoria (bir Paramecium türü de dahil olmak üzere) için öldürücü olduğunu bildirdi. Aynı yıl Fransa'da J.Prime adlı bir nörolog, oral Eosin ile tedavi edilen epilepsi hastalarının güneşe maruz kalan bölgelerde dermatit geliştirdiğini buldu. Daha sonra Herman Von Tappeiner ve A. Jesionek, 1903'te topikal olarak uygulanan eosin ve beyaz ışıkla cilt tümörlerini tedavi ettiler; bu işlemi 'Fotodinamik Eylem' olarak tanımladılar. Modern fotodinamik terapinin başlangıcı Amerika Birleşik Devletlerinde Dr. Thomas Dougherty'nin 1970'lerdeki çalışmalarıyla başladığı kabul edilebilir. Suda çözünebilen porfirin karışımı (hematoporfirin) ilk fotosensitizerdir. Daha sonra ise saflaştırılan formu olan Photofrin dünyada hala çoğunlukla kullanılan fotosensitizerlerdendir. Fotodinamik terapide birçok önemli ilerleme kaydedilmiş ve farklı kanser türleri için onaylanmış PDT ilaçları geliştirilmiş olup bu gelişimin tarihlere göre ilerleyişi Şekil 4.2' de verilmiştir [59], [60], [61].



Şekil 4.2: Fotodinamik terapinin tarihsel gelişimi.

4.1. Fotodinamik Terapinin Etki Mekanizması

PDT'nin bir avantajı, ışığa duyarlılaştırıcının damar yoluyla enjeksiyon veya cilde topikal uygulama gibi çeşitli yollarla uygulanabilmesidir ancak bunlar biyolojik dağılımını etkiler. Biyolojik dağılım zamanla değiştiğinden, ışığa maruz kalmanın zamanlaması PDT' nin etkilerini düzenlemenin başka bir yoludur. Daha önce bölüm 3.2.1' de de anlatıldığı üzere; ışık absorpsiyonunun ardından fotosensitizer, kısa ömürlü bir uyarılmış singlet durumu aracılığıyla temel durumundan (singlet durum) nispeten uzun ömürlü elektronik olarak uyarılmış bir duruma (triplet durum) dönüştürülür. Uyarılmış triplet iki tür reaksiyona girebilir (Şekil 3.8). Birincisi, hücre zarı veya bir molekül gibi bir substrat ile doğrudan reaksiyona girebilir ve radikaller oluşturmak için bir hidrojen atomu (elektron) transfer edebilir. Bu radikaller oksijenli ürünler üretmek için oksijenle etkileşirler (tip I reaksiyon). Triplet alternatif olarak, yüksek oranda ROS (tip II reaksiyonu) olan singlet oksijeni oluşturmak için enerjisini doğrudan oksijene aktarabilir. Hemen hemen tüm PDT ilaçlarının etkileri oksijene bağımlı olduğundan, ışığa duyarlılaşma tipik olarak dokunun oksijensiz alanlarında meydana gelmez [51], [62].

Hem tip I hem de tip II reaksiyonlar aynı anda meydana gelir ve bu prosesler arasındaki oran, kullanılan sensitizer tipine, substrat ve oksijen konsantrasyonlarına ve ayrıca sensitizerin substrat için bağlanma yatkınlığına bağlıdır. ROS' un yüksek reaktivitesi ve kısa yarı ömrü nedeniyle, yalnızca ROS üretim alanına (fotosensitizerin lokalizasyon alanları) yakın olan hücreler PDT' den doğrudan etkilenir. Biyolojik sistemlerde singlet oksijenin yarı ömrü $<0.04 \mu s$ ' dir ve bu nedenle singlet oksijenin etki yarıçapı $<0.02 \mu m$ ' dir. Fotohasarin ve sitotoksitenin kapsamı çok faktörlüdür ve sensitizerin tipine, hücre dışı ve hücre içi lokalizasyonuna, uygulanan toplam doza, toplam ışığa maruz kalma dozuna, ışık akış hızına, oksijen mevcudiyeti ve ilacın uygulanması ile ışığa maruz kalma arasındaki süreye bağlıdır. Bu faktörlerin tümü birbirine bağlıdır [59].

4.2. Fotodinamik Terapinin Bileşenleri

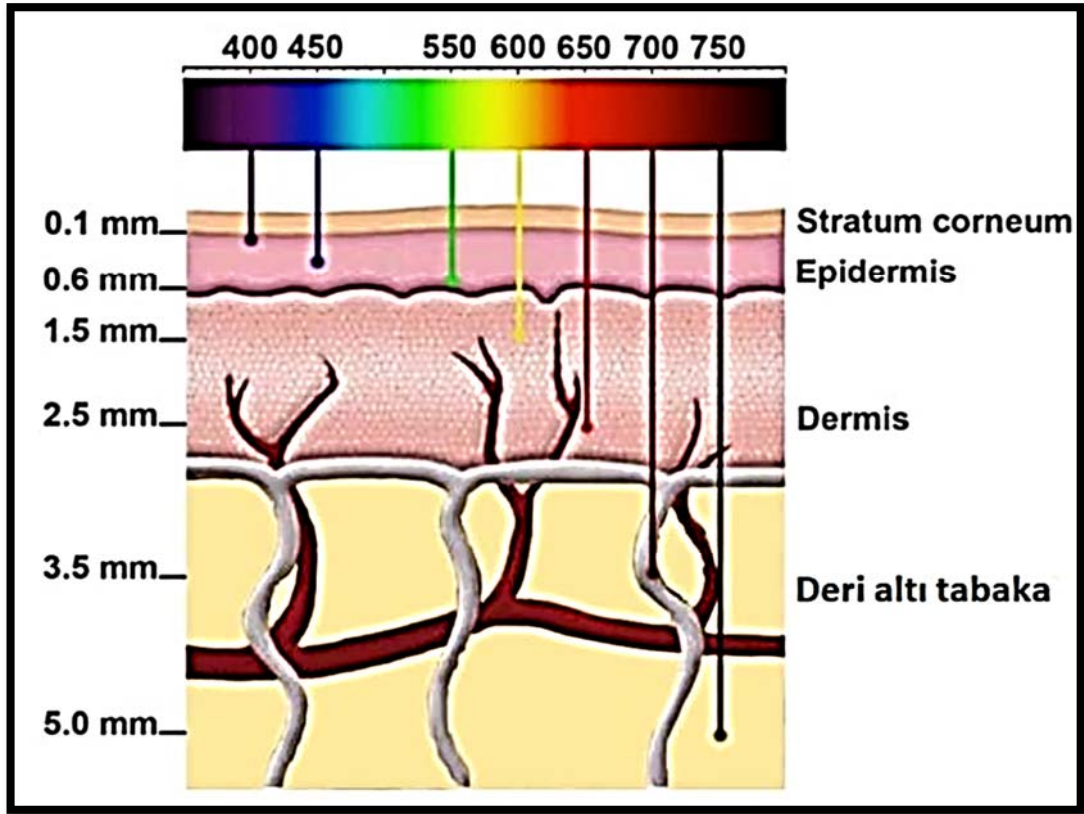
4.2.1. Oksijen

Fotodinamik terapinin üç sacayağından biri olan oksijenin önemi temel haldeki oksijenin singlet formuna dönebilmesinden kaynaklanmaktadır. Moleküler oksijenin dış orbitallerinde bulunan elektronların spinleri için üç farklı elektronik yapılandırma bulunabilmektedir; iki elektron yukarı yönlü, ikisi de aşağı yönlü ve biri aşağı diğeri yukarı yönlü halde. Bu üç olasılıktan dolayı, temel haldeki oksijen triplet olarak adlandırılır. Triplet haldeki oksijen elektronlarından birisi enerji alarak yer değiştirmesiyle spininin aksi yönündeki başka bir orbitale geçer ve singlet oksijen oluşur [63].

Singlet oksijen hakkında detaylı bilgi Bölüm 3.2.1’ de verilmiştir. Singlet oksijenin temel haldeki (triplet) oksijenden farkı Şekil 3.7’ de görülebileceği üzere; triplet haldeki oksijenin dış yörüngedeki farklı orbitallerde aynı yönlü, eşleşmemiş iki elektron bulunurken singlet oksijende tek bir orbitalde ters yönlü olarak eşleşmiş iki elektron bulunmasıdır.

4.2.2. Işık

Fotodinamik terapinin üç sacayağından bir diğeri olan ışığın türü tedavide kullanılırken oldukça önemlidir. Çünkü seçilecek ışığın dalga boyu hem kullanılacak fotosensitizerin absorpsiyon yaptığı dalga boyuna uygun olmalı hem de uygulama yapılacak tümörün bulunduğu doku bölgesi derinliğine ulaşabilmelidir. Işığın hücreler gibi mikro yapılar tarafından kırınıma uğraması ile su, hemoglobin, melanin benzeri bazı kromoforlar tarafından absorplanması da penetrasyonu etkileyerek kullanılan ışığın derinlere ulaşmasını engelleyebilmektedir. Hemoglobinin 400 ile 600 nm aralığındaki dalga boylarında ışığı absorblama özelliği vardır, bu da penetrasyonun düşmesine neden olur. Mavi ışık (400 nm) dokuda daha düşük penetrasyona sahipken kırmızı ışık (600-700 nm) daha derinlere nüfuz edebilir (Şekil 4.3).

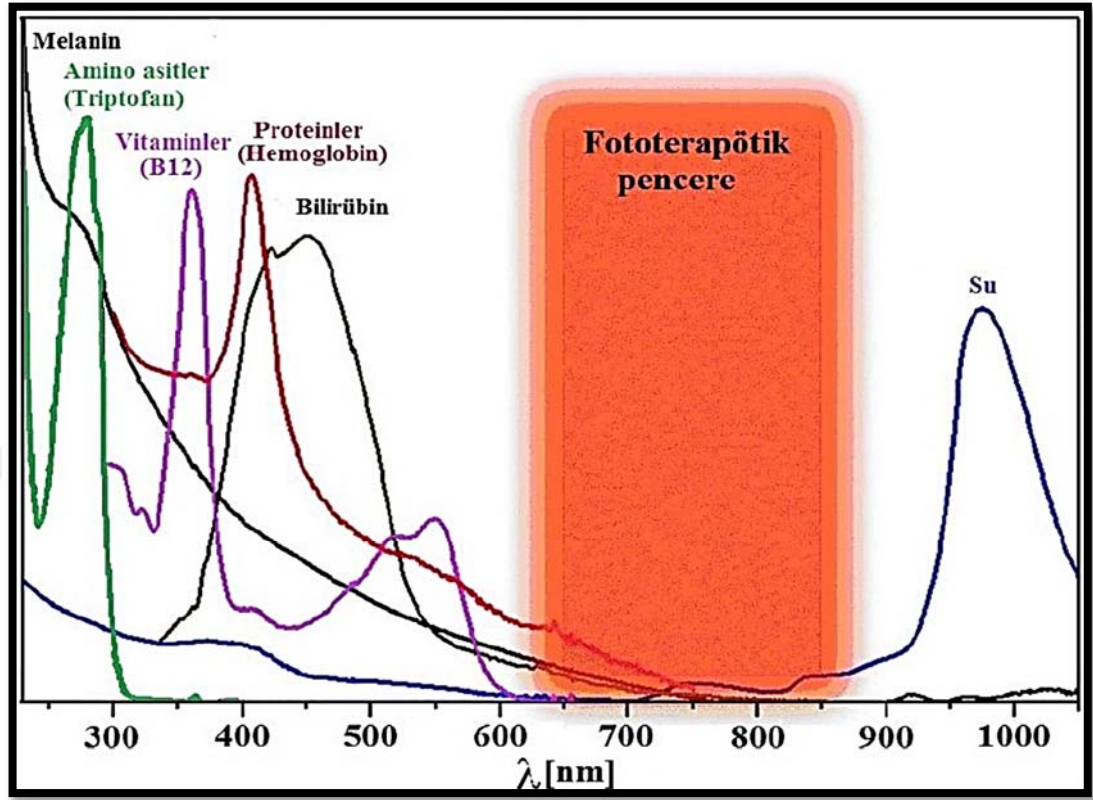


Şekil 4.3: Işığın doku içindeki ilerleyişinin dalga boylarına göre değişimi.

Dalga boyu ile ışık fotonlarının enerjisi ters orantılıdır. Bundan dolayı 850 nm’ den daha yüksek dalga boylarında singlet oksijen oluşumuna yetecek foton enerjisi meydana gelmez, ayrıca 850 nm’ den daha yüksek dalga boylarındaki ışığı su absorplayıp fotosensitizere ulaşmasını engelleyecektir. Bu sebeple 650 ile 850 nm aralığı PDT için en uygun dalga boyu aralığı olduğu belirtilmiş ve bu aralığa “Fototerapötik pencere” ismi verilmiştir (Şekil 4.4) [64].

PDT uygulamasında kullanılan ana ışık kaynakları; ışık yayan diyotlar (LED), akkor lambalar ve lazerlerdir. Fotosensitizerin uyarılmasında kolay kullanıma sahip ve ucuz olan ark lambaları da kullanılabilir fakat bu ışık kaynakları geniş dalga boyu aralıklarında ışık yayarlar. Bundan dolayı hem ısınmayı engellemek hem de fotosensitizerin absorpsiyon bölgesine uygun ışık için UV ve IR filtrelerinin kullanımı gerekir. Lazerlerin en büyük avantajı ise monokromatik (tek dalga boyuna sahip) olmalarıdır, bu sayede fotosensitizere özel dalga boyunda ışık elde edilebilir fakat bu sistemler hem pahalı hem hantal hem de klinik ortamda çalışmak için güvenilir değildir. Lazerlerden daha küçük boyutlara sahip, düşük maliyetli ve geniş ışınma alanı

oluşturabilen ışık kaynakları olan LED'ler ise özellikle dermatolojik PDT uygulamalarında tercih edilmektedirler [65].



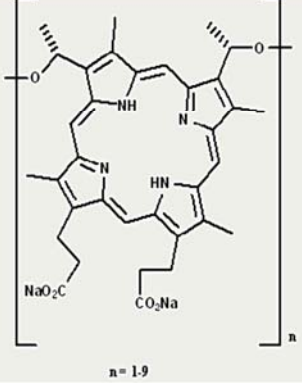
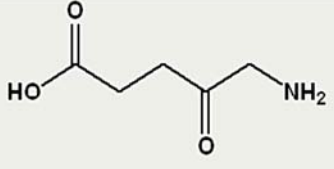
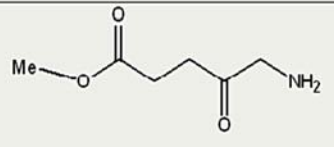
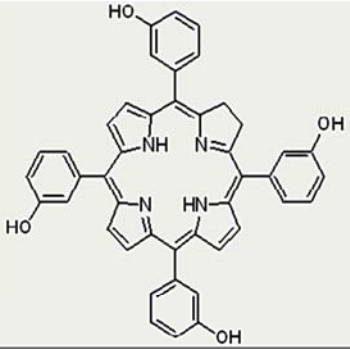
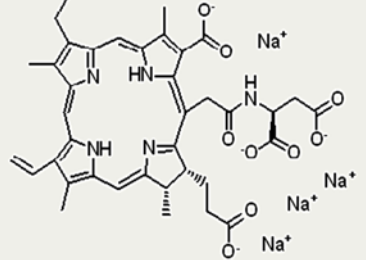
Şekil 4.4: Fototerapötik pencere.

4.2.3. Fotosensitizerler

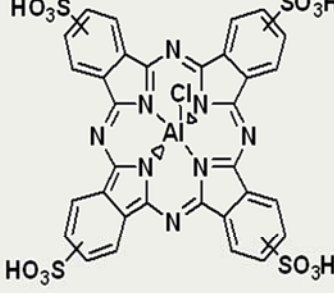
Fotosensitizerler, oksijenli ortamda absorpsiyon yaptığı bölgeye uygun dalga boyuna sahip ışıkla etkileştirildiğinde, reaktif oksijen türleri meydana getirirler. Biyolojik sistemlerde, meydana gelen bu reaktif oksijen hücre ölümü ile sonuçlanan bazı biyokimyasal cevapların oluşumunu sağlar [66].

PDT' de kullanılan fotosensitizerlerin önemli bir kısmı, hemoglobin yapısında bulunan protoporfirine benzer bir yapı olan tetrapirel omurgasına dayanmaktadır. Etkili fotosensitizerlerin dalga boyu 600 ile 800 nm arasında olmalıdır. Ftalosyaninler, naftalosiyeninler, klorinler gibi 600-800 nm aralığında güçlü absorpsiyonları olan ajanlar, dalga boyunun artması ile ışığın dokuya nüfuzu arttığından çok verimli fotosensitizerlerdir. Fotodinamik terapide kullanılan fotosensitizerler Tablo 4.1'de özetlenmiştir [67], [68].

Tablo 4.1: Fotodinamik terapide kullanılan onaylı fotosensitizerler.

Kimyasal isimlendirme (Marka)	Yapısı	Uyarma Dalga Boyu(nm)	Detaylar	Kanser Türü
Porfimer sodyum (Photofrin)		630	Hematoporfirin türevlerinin bir karışımı olan birinci nesil bir fotosensitizer ilacıdır. Sınırlı doku penetrasyonu (<5 mm) vardır.	Bazal hücreli deri kanseri, Meksanc kanseri, Servikal kanser, Gastrit kanser
5-Aminolevulinik asit -ALA (Levulan)		635	Protoporfirin IX'un içinde enzimatik olarak dönüştürülmüş bir ön ilacıdır.	Aktinik keratoz, Bazal hücreli karsinom, Bowens hastalığı
Metil ester 5-ALA (Metvix, Metvixia)		635	5-ALA'ya kıyasla daha az yan etkisi ve artan doku penetrasyonu vardır.	Aktinik keratoz
Meta-tetrahidroklifenilklorin (m-THPC) (Foscan)		652	Geçici ağrı ve ışığa karşı duyarlılığa sahip bilinen en güçlü fotosensitizer ilaçlarından biridir.	Baş-boyun kanserleri
Taporfin sodyum (Talaporfin), mono-(L)-aspartylchlorin-e6 (MACE, NPc6, LS11) (Laserphyrin)		664	Klorin e6 ve L aspartik asitten oluşan suda çözünür bir fotosensitizerdir.	Akciğer kanseri

Tablo 4.1: Devam.

Alüminyum sülfonat ftalosiyenin (Photosense)		675	Sülfonatlanmış alüminyum ftalosiyenin sodyum tuzlarının sulu bir çözeltisi. Farklı sülfonasyon dereceleri- ne sahip bir alüminyum ftalosiyenin bileşimi. Nispeten hidrofilik bir PS'dir.	Deri, vulva, oral, özefagu- s, mide kansere- ri ile meme metazta- ları
--	---	-----	--	---

4.2.3.1. Fotosensitizerlerin Sahip Olması Gereken Özellikler

PDT' de tedavide başarı elde edilebilmesi için fotosensitizerin bazı özelliklerinin olması gereklidir. Bazı ana özellikler şunlardır [69];

- Kimyasal olarak saf, kolay sentezlenebilir ve kararlı yapıya sahip bir bileşik olmalıdır.
- Işıktaki toksik olup karanlıkta toksik etki göstermemelidir.
- Hedef dokuya rahat ulaşabilmeli ve özellikle hedef dokuda birikmelidir.
- Uygulama sonrası hedef dokuda birikme süresi kısa olmalı ve vücuttan kolayca atılabilmelidir, aksi bir durumda ciltte ışık hassasiyetine sebep olabilir.
- Agregasyon (yığılma) yapmamalıdır.
- Singlet oksijen kuantum verimi yüksek olmalıdır.
- 600-800 nm aralığında güçlü absorpsiyon yapmalıdır. Bu aralıkta ışık dokuda daha derinlere ulaşabilmektedir ve singlet oksijen üretebilmek için ışığın dalga boyu yeterli enerjiye sahiptir.

Ayrıca son kullanıcı (hasta) ve üretici açısından bakılacak olursa;

- Dünya çapında ulaşılabilir şekilde ticari olarak piyasaya sunulmalı,

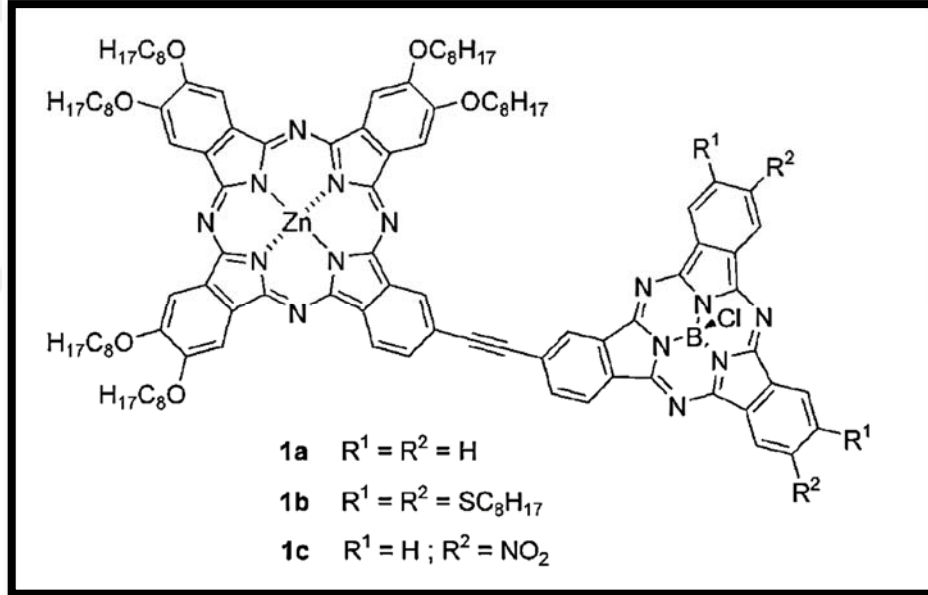
- Tekrarlanabilir üretime izin verecek standartlarda ve yüksek verimde, düşük maliyetle üretilebilmeli,
- Uygulama toksisite veya ağrı olmaksızın ayakta tedavi ortamında mümkün olmalıdır.



5. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

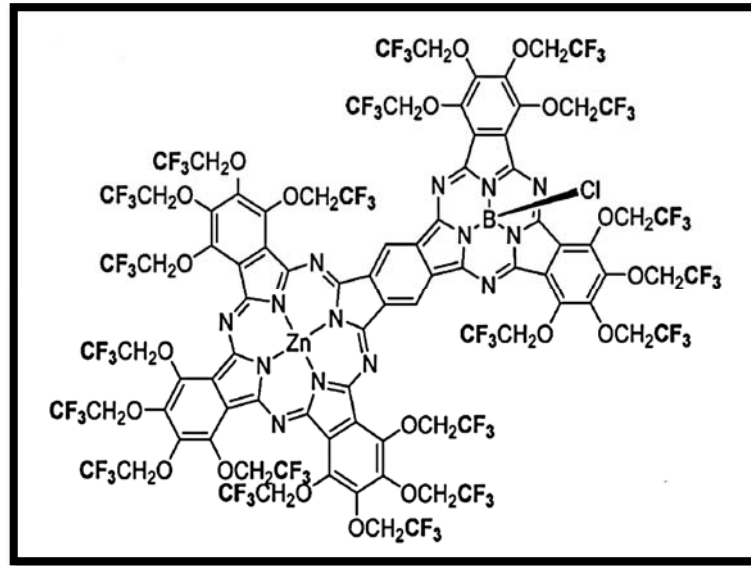
Ftalosiyanın ve subftalosiyanın her ikisi de hem fotodinamik terapi hem de güneş enerjisi gibi yapay ışık hasadı sistemlerinde kullanılabilirlikleri için çalışılan moleküllerdir. Özellikle ftalosiyanın için literatürde çok fazla sayıda çalışma olmasına rağmen ftalosiyanın ile subftalosiyanınin konjuge edildiği sistemler ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır, ayrıca azaftalosiyanın ile subftalosiyanınin konjuge edildiği herhangi bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

2005 yılında Gonzalez-Rodriguez D. ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ftalosiyanın-subftalosiyanın konjuge bileşikler sentezlenmiş ve enerji, elektron transfer çalışmaları yapılmıştır (Şekil 5.1) [24].



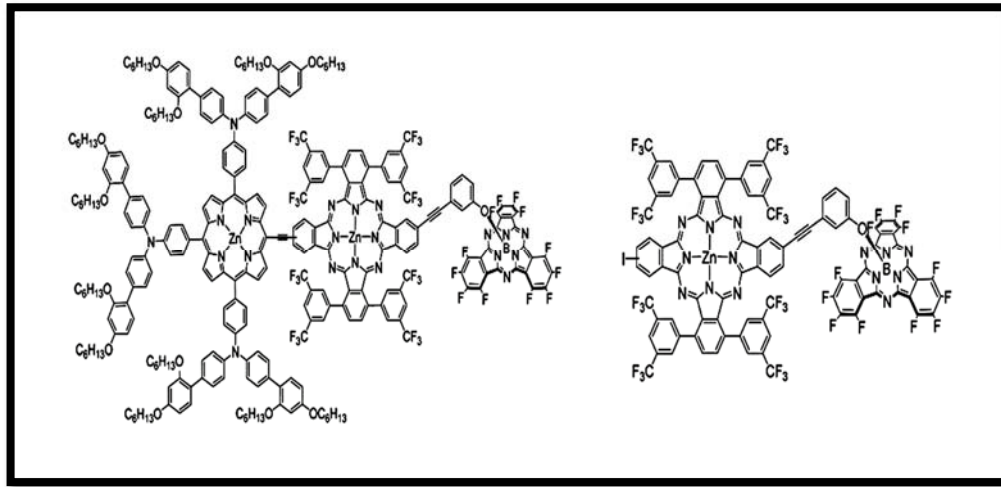
Şekil 5.1: Ftalosiyanın-subftalosiyanın konjuge bileşikler.

2014 yılında yapılan bir başka çalışmada Shibata N. ve arkadaşları tarafından ftalosiyanın-subftalosiyanın konjuge bileşiği sentezlenmiş ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir (Şekil 5.2) [70].



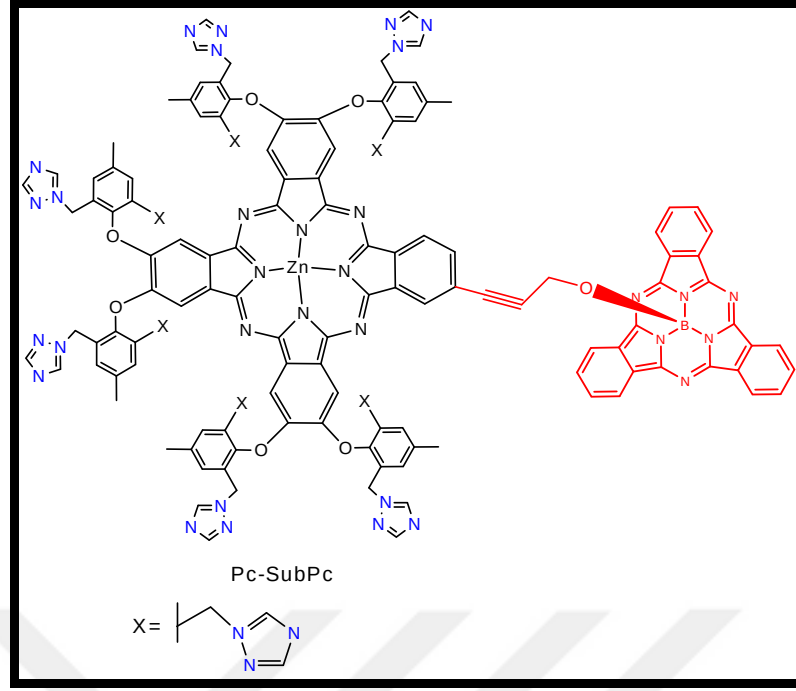
Şekil 5.2: Ftalosiyenin-subftalosiyenin konjuge bileşiği.

2018 yılında yapılan bir başka çalışmada ise Fazio E. ve arkadaşları tarafından ftalosiyenin-subftalosiyenin ve porfirin-ftalosiyenin-subftalosiyenin konjuge bileşikler sentezlenmiş ve enerji transfer özellikleri incelenmiştir (Şekil 5.3) [28].



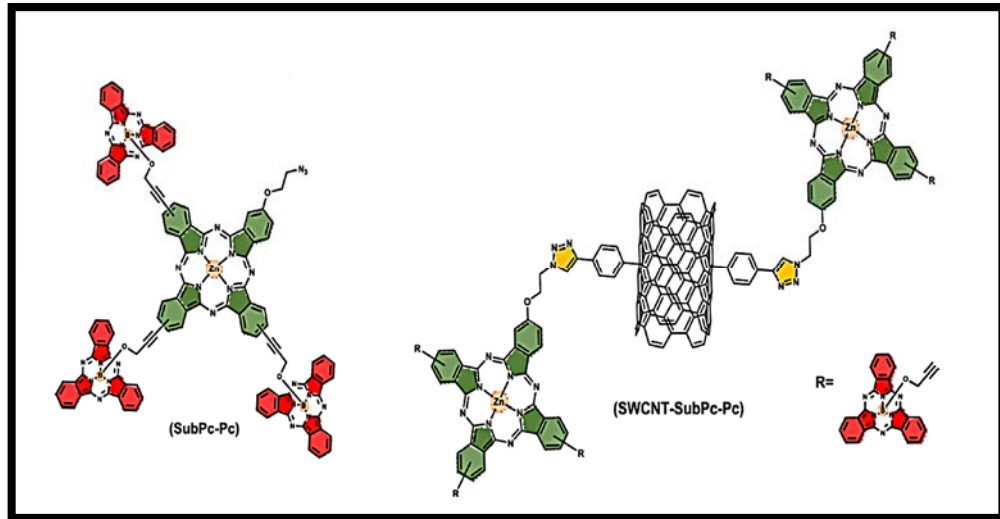
Şekil 5.3: Ftalosiyenin-subftalosiyenin ve porfirin-ftalosiyenin-subftalosiyenin konjuge bileşikler.

2020 yılında yapılan bir çalışmada Makhseed S. ve arkadaşları tarafından ftalosiyenin-subftalosiyenin konjuge konjuge bileşiği sentezlenmiş ve fotofiziksel, fotokimyasal ve enerji transfer özellikleri incelenmiştir (Şekil 5.4) [17].



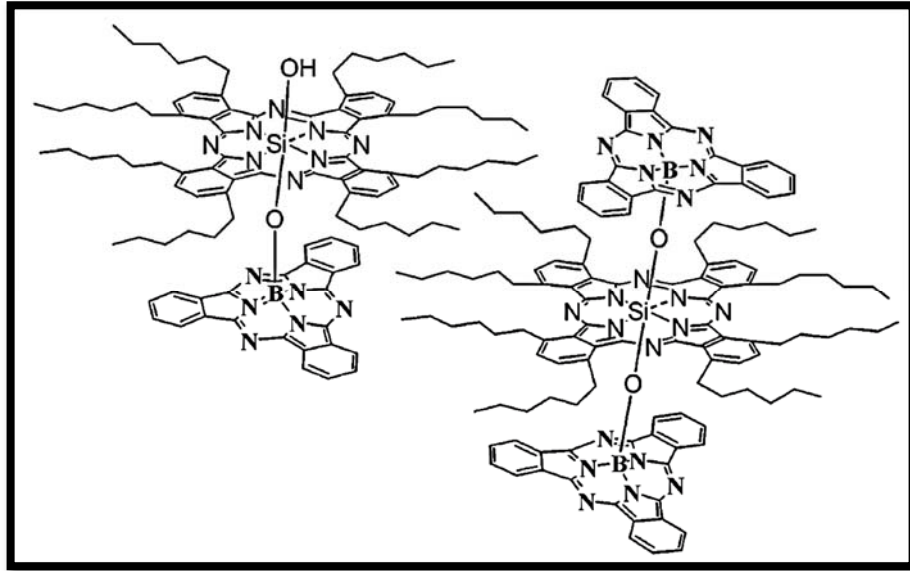
Şekil 5.4: Ftalosiyenin-subftalosiyenin konjuge bileşiği.

2021 yılında yapılan bir çalışmada Köksoy B. Ve arkadaşları tarafından öncelikle ftalosiyenin-subftalosiyenin konjuge bileşiği sentezlenmiş, daha sonra bu bileşik ile tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) hibrit sistemi oluşturulmuş ve bu hibrit sistemin kimyasal sensör özellikleri incelenerek pestisitler için elektrokimyasal sensör olarak kullanılabilirliği bildirilmiştir (Şekil 5.5) [71].

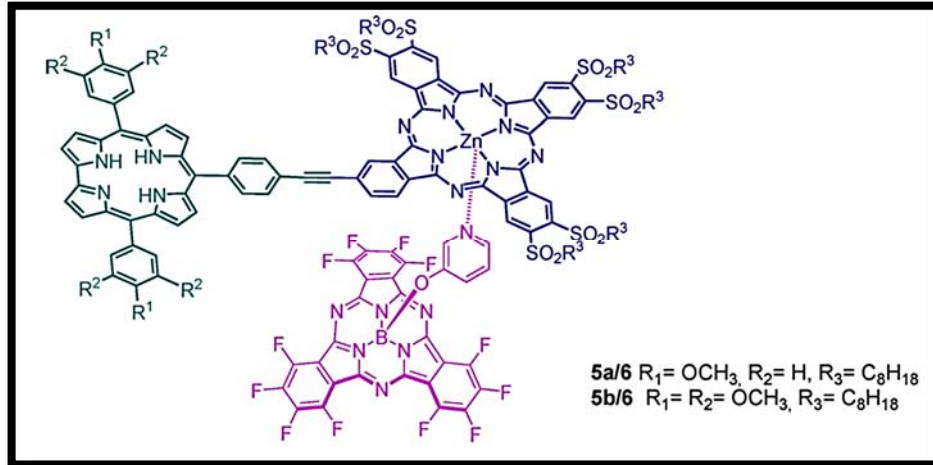


Şekil 5.5: SWCNT-subftalosiyenin-ftalosiyenin hibrit sistemi.

2009 yılında yapılan bir çalışmada Zhao Z. ve arkadaşları tarafından ftalosiyanın-subftalosiyanın konjuge bileşikler sentezlenmiş ve bu bileşikler için güneş pillerinde potansiyel kullanım öngörülmüştür. Diğerlerinden farklı olarak bu çalışmada subftalosiyanın ftalosiyanine aksiyal pozisyonundan süstitüe edilmiştir (Şekil 5.6) [72].



Şekil 5.6: Ftalosiyanın-subftalosiyanın aksiyal konjuge bileşikler.



Şekil 5.7: Porphirin-ftalosiyanın-subftalosiyanın konjuge sistemi.

2020 yılında yapılan bir çalışmada Berna B. B. ve arkadaşları tarafından porfirin-ftalosiyanın-subftalosiyanın konjuge sistemi sentezlenmiş ve enerji transfer çalışmaları yapılmıştır. Burada diğerlerinden farklı olarak porfirin grubu donör (verici) ftalosiyanın ve subftalosiyanın grupları alıcı pozisyonundadır (Şekil 5.7) [29].

6. DENEYSEL KISIM

Bu tez çalışmasında subftalosiyenin süstitüe ftalosiyenin (Pc-SubPc, **8**) ve subftalosiyenin süstitüe azaftalosiyenin (AzaPc-SubPc, **9**) bileşiklerini sentezlemek için ilk önce başlangıç bileşikleri literatürde verilen yöntemlerle sentezlenmiştir. Sentezlenen her bileşiğin karakterizasyonu FT-IR, UV-Vis, MALDI ve NMR spektrumları alınarak yapılmıştır.

Tez bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu, fotofiziksel, fotokimyasal ve enerji transferi özelliklerinin incelenmesi sırasında kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 6.1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.

Bileşiğin Adı	Üretici Firma	CAS-No
Aseton	VWR	67-64-1
Asetonitril	CARLO ERBA	75-05-8
Bakır sülfat pentahidrat	SIGMA-ALDRICH	7758-99-8
Çinko Asetat	MERCK	557-34-6
2,6-Bis(hydroxymethyl)- <i>p</i> -cresol	MERCK	91-04-3
Diklorometan	SIGMA-ALDRICH	75-09-2
2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-pirazin	TCI	56413-95-7
4,5-Dikloroftalonitril	TCI	139152-08-2
Dimetilformamid	VWR	68-12-2
Dimetilsulfoksit	FISHER CHEMICAL	67-68-5
Etanol	SIGMA-ALDRICH	64-17-5

Tablo 6.1: Devam.

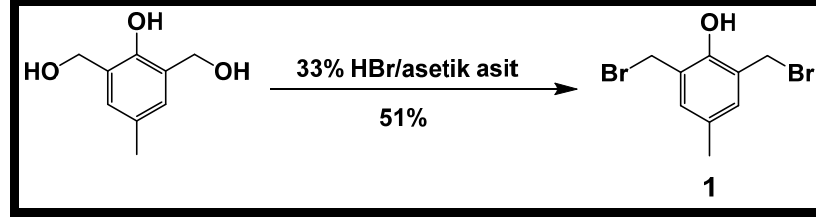
Etil Asetat	MERCK	141-78-6
Glasiyel Asetik Asit	MERCK	64-19-7
Hekzan	MERCK	110-54-3
Hidrobromik Asit	MERCK	10035-10-6
Kloroform	VWR	67-66-3
Klorosubftalosiyenin	SIGMA-ALDRICH	36530-06-0
Metanol (Metil Alkol)	VWR	67-56-1
N.N-Dimetiletanolamin	SIGMA-ALDRICH	108-01-0
Pentanol	SIGMA-ALDRICH	71-41-0
Potasyum karbonat	FISHER CHEMICAL	584-08-7
Proparjil Alkol	MERCK	107-19-7
Sezyum Florür	SIGMA-ALDRICH	13400-13-0
Silika jel	SIGMA-ALDRICH	7631-86-9
Sodyum Hidrür	SIGMA-ALDRICH	7646-69-7
Sodyum askorbat	SIGMA-ALDRICH	134-03-2
Tetrahidrofuran	VWR	109-99-9
Toluen	MERCK	108-88-3

Tablo 6.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Teknik Üniversitesi
FT-Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrofotometresi	Bruker DPX 600	Kuveyt Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF ESI-TOF	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	GC-MS (Thermo)	Kuveyt Üniversitesi
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2101 UVPc	Gebze Teknik Üniversitesi
Floresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse	Gebze Teknik Üniversitesi
Floresans Spektrofotometresi	FLUOROLOG-3	Gebze Teknik Üniversitesi
Santrifüj	Hettich Rotafox 32A	Gebze Teknik Üniversitesi

6.1. Yapılan Sentezler

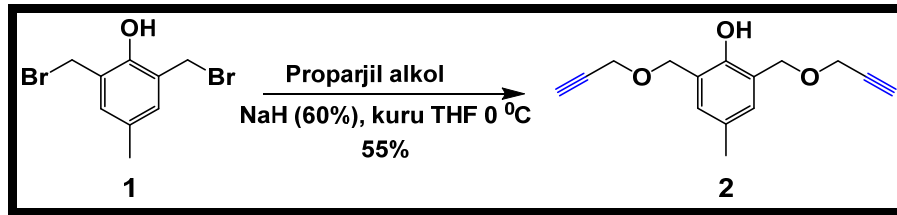
6.1.1. 2,6-Bis(metilbromür)-*p*-krezol Bileşiğinin (1) Sentezi



Şekil 6.1: 2,6-Bis(metilbromür)-*p*-krezol (1) sentezi.

Glasiyal asetik asit içinde %33' lük HBr (60 mL), 2,6 bis(hidroksimetil)-*p*-krezole (10 g, 6.0 mmol) eklendi ve karışım oda koşullarında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 100 mL soğuk suyla seyreltilerek çöktürüldü. Elde edilen ham katı Buhner hunisi kullanılarak süzüldü ve (1:2) DCM/hekzan solvent sistemi kullanılarak kristallendirildi. Kapalı formülü $C_9H_{10}Br_2O$ olan bileşiğin erime noktası $123,6^{\circ}C$ olup literatürde verilen değer ile [73] uyumludur, bu bileşikten 9 g (verim: %51) elde edildi.

6.1.2. 2,6-Bis(metilproparjil)-*p*-krezol Bileşiğinin (2) Sentezi

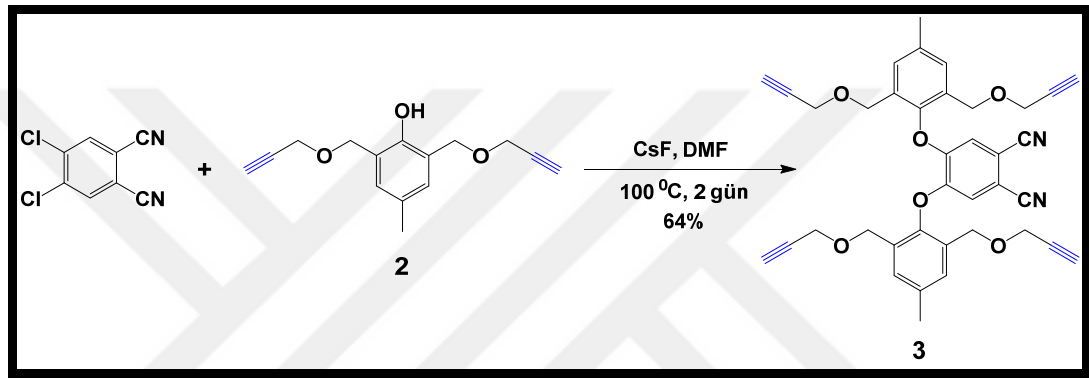


Şekil 6.2: 2,6-Bis(metilproparjil)-*p*-krezol (2) sentezi.

%60' lık NaH (4.1 g, 102 mmol), 100 mL $0^{\circ}C$ ' de THF' ye yavaş yavaş ilave edildi. Daha sonra çözeltiye damla damla propargil alkol (7.8 mL, 136 mmol) ilave edildi ve reaksiyon karışımı $0^{\circ}C$ 'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra, 50 mL kuru THF içindeki 1 numaralı bileşiğin çözeltisi (10 g, 34.0 mmol) eklendi ve reaksiyonun oda koşullarında 12 saat karışması sağlandı. Bu süre sonunda, reaksiyon karışımı MeOH kullanılarak sonlandırıldı ve solvent karışımı indirgenmiş basınç altında

konsantre edildi. Ham karışım, 100 mL su ile yıkandı ve EtOAc (2 x 50 mL) kullanılarak ekstrakte edildi ve birleştirilen organik faz toplandı ve susuz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Elde edilen ham ürün, çözücü olarak (1:9) EtOAc/heksan solvent sistemi kullanılan kolon kromatografisiyle saflaştırıldı ve uçuk sarı bir yağ halinde 2,6-bis(metilpropargil)-*p*-kresol (2) elde edildi. Kapalı formülü C₁₅H₁₆O₃ olan bileşikten 4,6 g (verim: %55) elde edildi.

6.1.3. 4,5-Bis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi)metil)fenoksi)ftalonitril Bileşiğinin (3) Sentezi

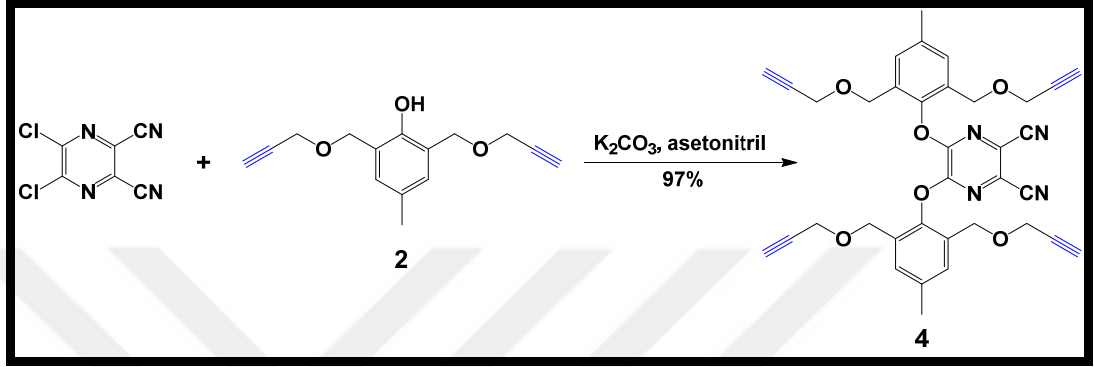


Şekil 6.3: 4,5-Bis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi)metil)fenoksi)ftalonitril bileşiğinin (3) sentezi.

2 numaralı bileşik (3.0 g, 12.2 mmol), 40 mL susuz DMF içinde çözüldü. Bu çözeltiye susuz CsF (3.1 g, 20.2 mmol) ilave edildi ve karışım, oda sıcaklığında 10 dakika karışmaya bırakıldı. Daha sonra 10 mL susuz DMF içindeki 4,5-dikloroftalonitril (1.0 g, 5.1 mmol) solüsyonu ilave edilerek reaksiyon karışımı 48 saat boyunca 100°C' de ısıtıldı. Bu süre sonunda oluşan toz katı, Buhner hunisi kullanılarak süzüldü, ham karışım 100 mL su içinde seyreltildi ve DCM (2 x 50 mL) ile ekstrakte edildi. DCM daha sonra indirgenmiş basınç altında konsantre edildi ve elde edilen ham ürün (2:8) EtOAc/hekzan çözücü sistemi kullanılan kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Beyaz katı halde saf madde elde edildi. Kapalı formülü C₃₈H₃₂N₂O₆ olan bileşiğin erime noktası 117,7°C olup literatürde verilen değer ile [73] uyumludur. Bu bileşikten 2 g (verim: %64) elde edildi. C₃₈H₃₂N₂O₆ için elementel analiz hesaplanan (%): C, 74.49; H, 5.26; N, 4.57; Bulunan: C, 74.66; H, 6.01; N, 4.26; FT-IR, ν_{max} /cm⁻¹ 3289-3263 ($\equiv$ C-H), 3053 (Aromatik-CH), 2870 (Alifatik-CH), 2230 (-C $\equiv$ N), 2126 (-C $\equiv$ C); ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 2.39 (s, 6H), .3.45 (t, *J* = 2.6 Hz, 4H), 4.08 (d, *J* = 2.6 Hz, 8H), 4.44 (s, 8H), 6.99 (s, 2H), 7.35 (s, 4H); ¹³C-NMR

(150 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ = 20.5, 57.1, 65.6, 77.2, 79.7, 108.8, 115.6, 119.2, 130.2, 130.7, 136.0, 146.1, 150.4; HRMS $[M + Na]^+$ C₃₈H₃₂N₂O₆Na için hesaplanan: 635.2158, bulunan: 635.2122.

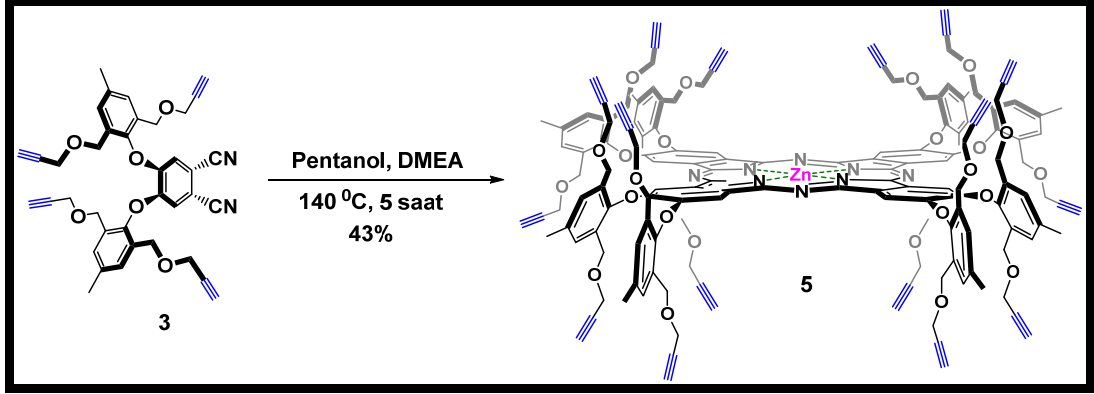
6.1.4. 5,6-Bis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi)metil)fenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril Bileşiğinin (4) Sentezi



Şekil 6.4: 5,6-Bis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi)metil)fenoksi)pirazin-2,3-dikarbonitril bileşiğinin (4) sentezi.

2 numaralı bileşik (3.0 g, 12.1 mmol), 40 mL susuz asetonitril içinde çözüldü. Bu çözeltiye susuz K₂CO₃ (2.8 g, 20.0 mmol) ilave edildi ve karışım oda sıcaklığında 10 dakika karışmaya bırakıldı. Daha sonra, 10 mL susuz asetonitril içindeki 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-pirazin (1.0 g, 5.1 mmol) çözeltisi 5 dakikalık bir süre zarfında damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında gece boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan toz katı, Buhner hunisi kullanılarak süzüldü ve asetonitril indirgenmiş basınç altında ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün, (1:9) EtOAc/hekzan çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Beyaz katı halde saf madde elde edildi. Kapalı formülü C₃₆H₃₀N₄O₆ olan bileşiğin erime noktası 168,9°C olup literatürde verilen değer ile [73] uyumludur, bu bileşikten 3 g (verim: %97) elde edildi. C₃₆H₃₀N₄O₆ için elementel analiz hesaplanan (%): C, 70.35; H, 4.92; N, 9.12; Bulunan: C, 69.61; H, 5.01; N, 8.99; FT-IR, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3293-3281 ($\equiv\text{C-H}$), 3000 (Aromatik-CH), 2925-2877 (Alifatik-CH), 2240 (-C $\equiv$ N), 2129 (-C $\equiv$ C); ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ_{ppm} = 2.39 (s, 6H), 3.42 (t, J = 2.6 Hz, 4H), 4.05 (d, J = 2.3 Hz, 8H), 4.49 (s, 8H), 7.32 (s, 4H); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ = 20.5, 56.8, 66.2, 77.2, 79.8, 113.5, 123.7, 129.8, 130.2, 136.5, 145.4, 151.1; HRMS $[M + Na]^+$ C₃₆H₃₀N₄O₆Na için hesaplanan: 637.2063, bulunan: 637.2037.

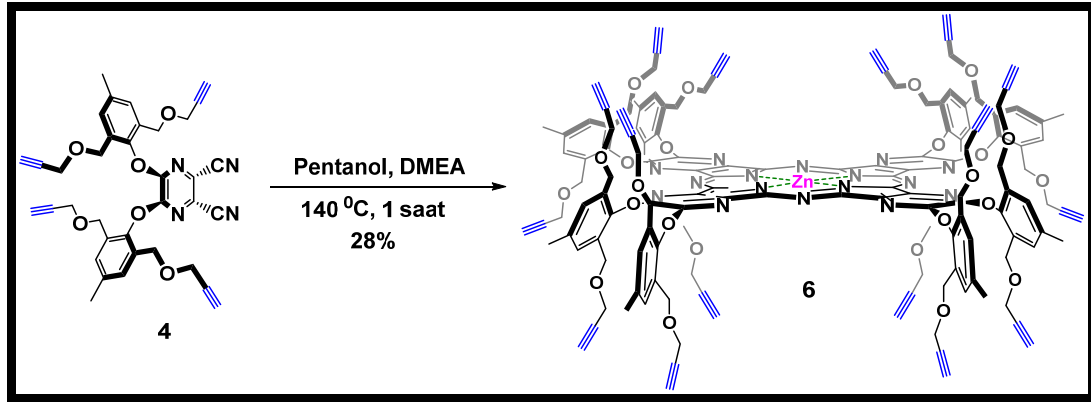
6.1.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi) metil)fenoksi) ftalosiyanimato çinko(II) Bileşiğinin (5) Sentezi



Şekil 6.5: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi) metil)fenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin (5) sentezi.

3 numaralı bileşik (2.5 g, 4.0 mmol) ve Zn(OAc)₂ (187.4 mg, 1.0 mmol) karışımı 3 mL pentanol içinde çözüldü. Daha sonra çözeltiye katalitik miktarda N,N-dimetiletanolamin ilave edildi ve reaksiyon karışımı 5 saat 140⁰C' de ısıtıldı. Reaksiyon karışımı daha sonra metanolde çöktürüldü ve katı madde Buhner hunisi kullanılarak süzüldü. Ham ürün, koyu yeşil renkli bir katı olan **5** numaralı ürünü elde etmek için (1:19) EtOAc/DCM çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Kapalı formülü C₁₅₂H₁₂₈N₈O₂₄Zn olan bileşiğin erime noktası 284⁰C olup literatürde verilen değer ile [73] uyumludur. Bu bileşikten 1,1 g (verim: %43) elde edildi. C₁₅₂H₁₂₈N₈O₂₄Zn için elementel analiz hesaplanan (%): C, 72.56; H, 5.13; N, 4.45; Bulunan: C, 71.90; H, 5.21; N, 4.17; UV-Vis, nm (log ε) (DMF): 677 (5.33), 611(4.38), 362 (4.80); FT-IR, ν_{max}/cm⁻¹ 3281-3265 (≡C-H), 3000 (Aromatik-CH), 2920-2859 (Alifatik -CH), 2118 (-C≡C); ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 25 ⁰C): δ(ppm) = 2.69 (s, 24H), 3.15 (t, J = 2.7 Hz, 16H), 4.15 (d, J = 2.4 Hz, 32H), 4.69 (s, 32H), 7.53 (s, 16H), 8.06 (s, 8H); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 25 ⁰C): δ = 21.1, 57.2, 65.6, 77.3, 79.7, 107.4, 129.7, 130.9, 132.2, 135.4, 147.4, 149.3, 152.1; MS (MALDI-TOF:HCCAP: m/z = C₁₅₂H₁₂₈N₈O₂₄Zn için hesaplanan: 2513.836 [M]⁺, bulunan: 2513.783.

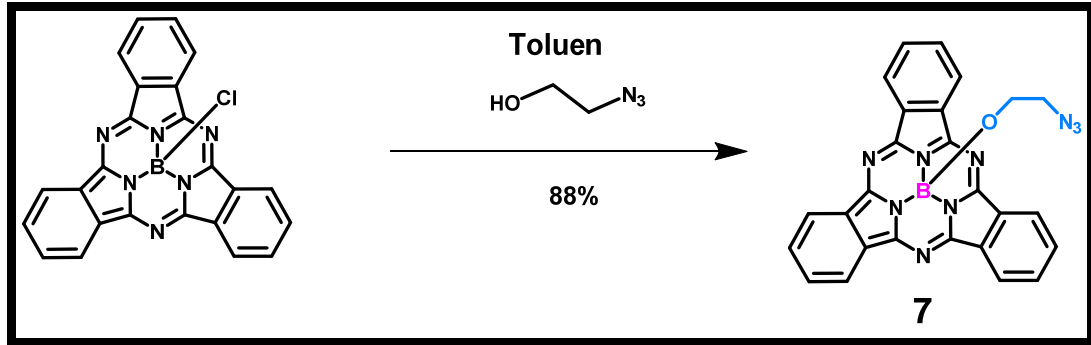
6.1.6. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi) metil)fenoksi) tetrapirazinoporfirazinato çinko(II) Bileşiğinin (6) Sentezi



Şekil 6.6: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi) metil) fenoksi) tetrapirazinoporfirazinato çinko (II) bileşiğinin (6) sentezi.

4 numaralı bileşik (2.5 g, 4.1 mmol) ve $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (186.3 mg, 1.0 mmol) karışımı 3 mL pentanol içinde çözüldü. Daha sonra çözeltiye katalitik miktarda N,N-dimetiletanolamin eklendi ve reaksiyon karışımı 1 saat 140°C 'ye ısıtıldı. Reaksiyon karışımı daha sonra metanolde çöktüldü ve katı malzeme Buhner hunisi kullanılarak süzüldü. Ham ürün, koyu yeşil renkli bir katı olan 6 numaralı ürünü elde etmek için (1:19) EtOAc/DCM çözücü sistemi kullanılan kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Kapalı formülü $\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Zn}$ olan bileşiğin erime noktası 282°C olup literatürde verilen değer ile [73] uyumludur. Kapalı formülü $\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Zn}$ olan bileşikten 710 mg (verim: %28) elde edildi. $\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Zn}$ için elementel analiz hesaplanan (%): C, 68.52; H, 4.79; N, 8.88; Bulunan: C, 66.84; H, 4.73; N, 8.53; UV-Vis, nm (log ϵ) (DMF): 629 (5.07), 573 (4.18), 369 (4.78); FT-IR, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3285-3266 ($\equiv\text{C-H}$), 3000 (Aromatik-CH), 2918-2855 (Alifatik -CH), 2115 ($-\text{C}\equiv\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): $\delta_{(\text{ppm})}$ = 2.72 (s, 24H), 2.77 (t, J = 2.1 Hz, 16H), 4.13 (d, J = 2.7 Hz, 32H), 4.78 (s, 32H), 7.52 (s, 16H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ = 21.1, 52.9, 66.2, 76.8, 80.0, 129.6, 130.8, 135.7, 142.1, 146.6, 148.9, 150.9; MS (MALDI-TOF:HCCA): m/z = $\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Zn}$ hesaplanan 2523.8188 $[\text{M}]^+$, Bulunan: 2523.4560.

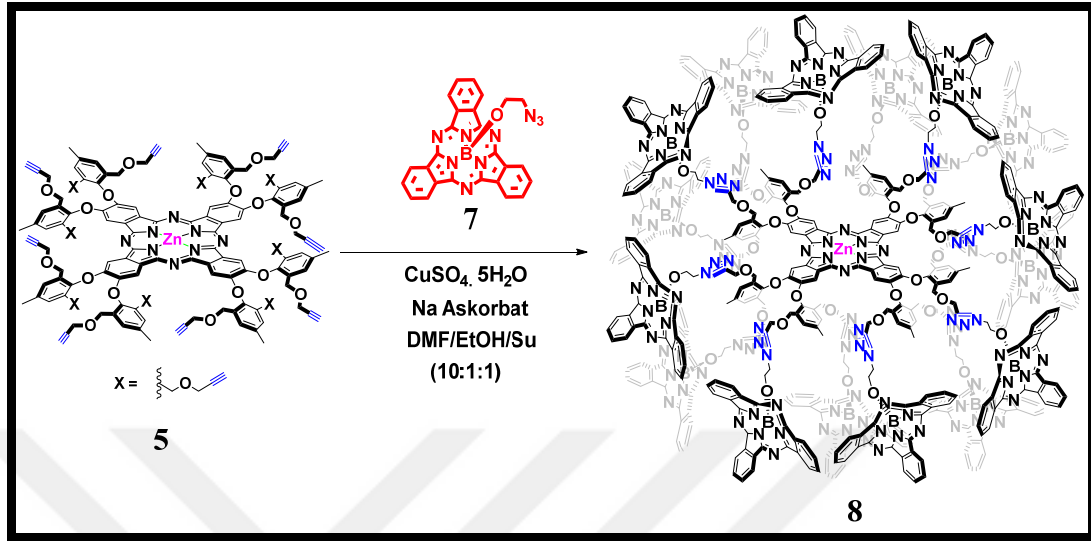
6.1.7. Aksiyel(azidoetoksi) Subftalosiyanin Bileşiğinin (7) Sentezi



Şekil 6.7: Aksiyel(azidoetoksi) subftalosiyanin bileşiğinin (7) sentezi.

Öncelikle azido etanol literatürde verilen prosedüre göre sentezlendi ve karakterize edildi [74] ve klorosubftalosiyanin bileşiği ticari olarak temin edildi. Klorosubftalosiyanin (100 mg, 0.23 mmol) ve azidoetanol (101 mg, 1.16 mmol) karışımı 10 mL tolüen içinde 110°C'ye ısıtıldı, daha sonra argon atmosferi altında 72 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda tolüen indirgenmiş basınç altında buharlaştırıldı ve pembe katı ürün elde edildi. Bu ham ürün, çözücü olarak diklorometanın kullanıldığı silika jel kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Saf ürün, koyu pembe katı olarak elde edildi [75]. Kapalı formülü C₂₆H₁₆BN₉O olan üründen 97.4 mg, (verim: %88) elde edildi. Elementel Analiz: C₂₆H₁₆BN₉O için hesaplanan: C 64.88, H 3.35, N 26.19%; Bulunan: C 65.01, H 3.23 N 26.49%. UV-vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 566 (4.74). FT-IR ν_{max}/cm⁻¹: 3061 (Aromatik -CH), 2922-2853 (Alifatik-CH), 2089 (N=N=N), 1643, 1613, 1455, 1431, 1378, 1350, 1286, 1230, 1192, 1173, 1125, 1081, 865, 780, 736, 696. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ_(ppm) = 8.88-8.85 (m, 6H), 7.91-7.89 (m, 6H), 2.34 (t, *J* = 5.54 Hz, 2H), 1.68 (t, *J* = 5.56 Hz, 2H). MALDI-TOF-MS, dithranol m/z: C₂₆H₁₆BN₉O için hesaplanan: 481.28, Bulunan: 481.301 [M]⁺.

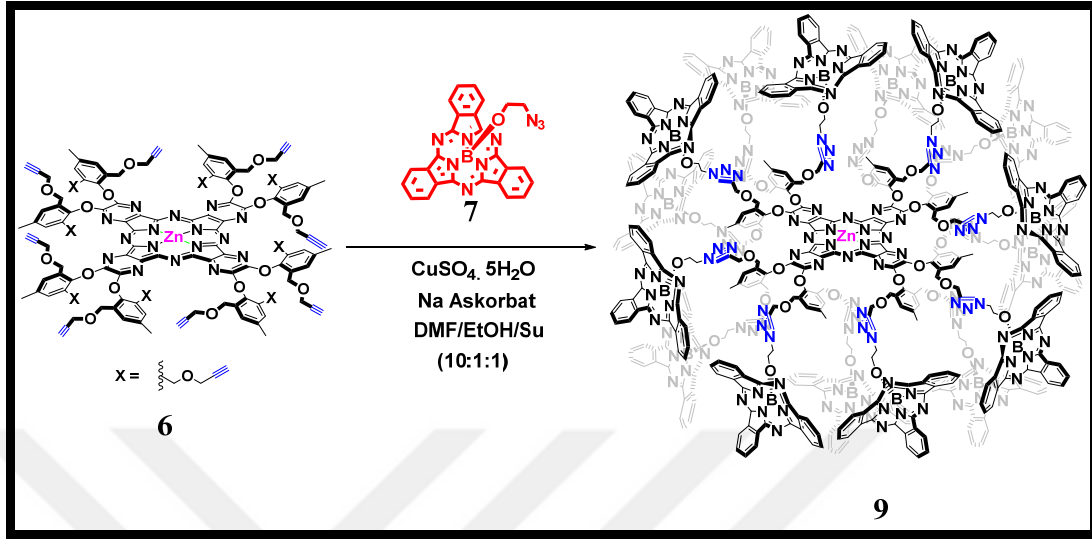
6.1.8. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis(((1,2,3-triazol etoksi)subftalosiyenin)metil)fenoksi)ftalosiyeninato çinko(II) Bileşiğinin (8) Sentezi



Şekil 6.8: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis(((1,2,3-triazol etoksi)subftalosiyenin)metil)fenoksi)ftalosiyeninato çinko(II) bileşiğinin (8) sentezi.

5 numaralı bileşik (25 mg, 0.01 mmol), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2.48 mg, 0.01 mmol) ve sodyum askorbat (3.94 mg, 0.02 mmol), 10:1:1'lik bir DMF:EtOH:su çözücü karışımı içinde çözüldü. Reaksiyon karışımı, 0°C 'de soğutuldu. Daha sonra bu karışıma bileşik 7 (96 mg, 0.20 mmol) eklendi ve gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, metanol içine damlatılarak çöktüldü. Mor katı ürün birkaç kez metanol ve aseton ile yıkandı. Ham ürün, mor renkli bir katı olan 8 numaralı ürünü elde etmek için (1:19) EtOH/DCM çözücü sistemi kullanılan kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Verim: 13 mg (%12); $\text{C}_{568}\text{H}_{384}\text{B}_{16}\text{N}_{152}\text{O}_{40}\text{Zn}$ için elementel analiz hesaplanan: C: 66.78, H: 3.79, N: 20.84 %. Bulunan: C: 66,56 H: 3.72, N: 20.91%. UV-vis (DMSO): λ_{max} , nm (log ϵ) 684 (5,29), 566 (5,71); FT-IR (ATR, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3059 (Aromatik-CH), 2937-2866 (Alifatik-CH), 1665 (C=N), 1612 (Aromatik-C=C), 1287 (-CN), 1129, 1087, 1050, 1024 (B-O); $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO): $\delta_{\text{(ppm)}}$ = 8.25 (brd, 96H), 7.83 (s, 16H), 7.66 (brd, 8H), 7.39 (brd, 96H), 6.99 (brd, 16H), 4.49 (brd, 32H), 4.05 (brd, 32H), 3.12 (brd, 32H), 2.53 (s, 24H), 1.48 (brd, 32H).

6.1.9. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis(((1,2,3-triazol etoksi) subftalosiyenin) metil) fenoksi) tetrapirazinoporfirazinato çinko(II) Bileşiğinin (9) Sentezi



Şekil 6.9: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis(((1,2,3-triazol etoksi) subftalosiyenin) metil) fenoksi) tetrapirazinoporfirazinato çinko(II) bileşiğinin (9) sentezi.

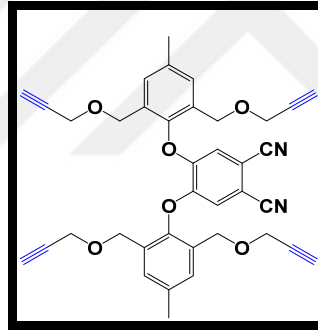
6 numaralı bileşik (25 mg, 0.01 mmol), CuSO₄.5H₂O (2.48 mg, 0.01 mmol) ve sodyum askorbat (3.94 mg, 0.02 mmol), 10:1:1'lik bir DMF:EtOH:su çözücü karışımı içinde çözüldü. Reaksiyon karışımı, 0°C'de soğutuldu. Daha sonra bu karışıma bileşik **7** (96 mg, 0.20 mmol) eklendi ve gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, metanol içine damlatılarak çöktüldü. Mor katı ürün birkaç kez metanol ve aseton ile yıkandı. Ham ürün, mor renkli bir katı olan **9** numaralı ürünü elde etmek için (1:19) EtOH/DCM çözücü sistemi kullanılan kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Verim: 10 mg (10%); C₅₆₀H₃₇₆B₁₆N₁₆₀O₄₀Zn için elementel analiz hesaplanan: C: 65.78, H: 3.71, N: 21.92 %. Bulunan: C: 65.45; H: 3.91, N: 21.75%. UV-vis (DMSO): λ_{max}, nm (log ε) 634 (4.99), 566 (5.56); FT-IR (ATR, ν_{max}/cm⁻¹): 3059 (Aromatik-CH), 2925-2866 (Alifatik-CH), 1639 (C=N), 1604 (Aromatik-C=C), 1289 (-CN), 1129, 1089, 1052 (B-O); ¹H-NMR δ_H (d₆-DMSO): 8.27 (brd, 96H), 7.83 (s, 16H), 7.42 (brd, 96H), 7.06 (brd, 16H), 4.57 (brd, 32H), 4.11 (brd, 32H), 3.16 (brd, 32H), 2.53 (s, 24H), 1.54 (brd, 32H); MALDI-TOF (*m/z*) hesaplanan. 10224.38, Bulunan:10223.207 [M]⁺.

7. DENEYSEL BULGULAR

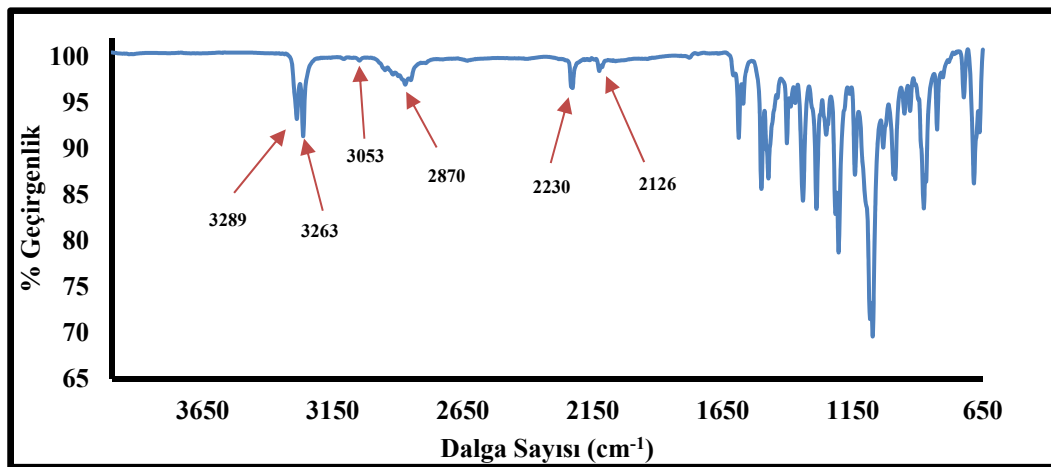
Tez çalışması kapsamında sentezleri yapılan bileşiklerin (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) yapı karakterizasyonları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, MALDI-TOF spektroskopi yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Sentezleri yapılan 8 ve 9 numaralı bileşiklerin saflaştırma ve karakterizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra bu bileşiklerin fotodinamik terapiye uygunluğunu tespit edebilmek için fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin ışık hasatı sistemlerinde kullanılabilirliklerinin belirlenmesi amacıyla enerji transferi özellikleri de incelenmiştir.

7.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Karakterizasyonu

7.1.1. 3 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu

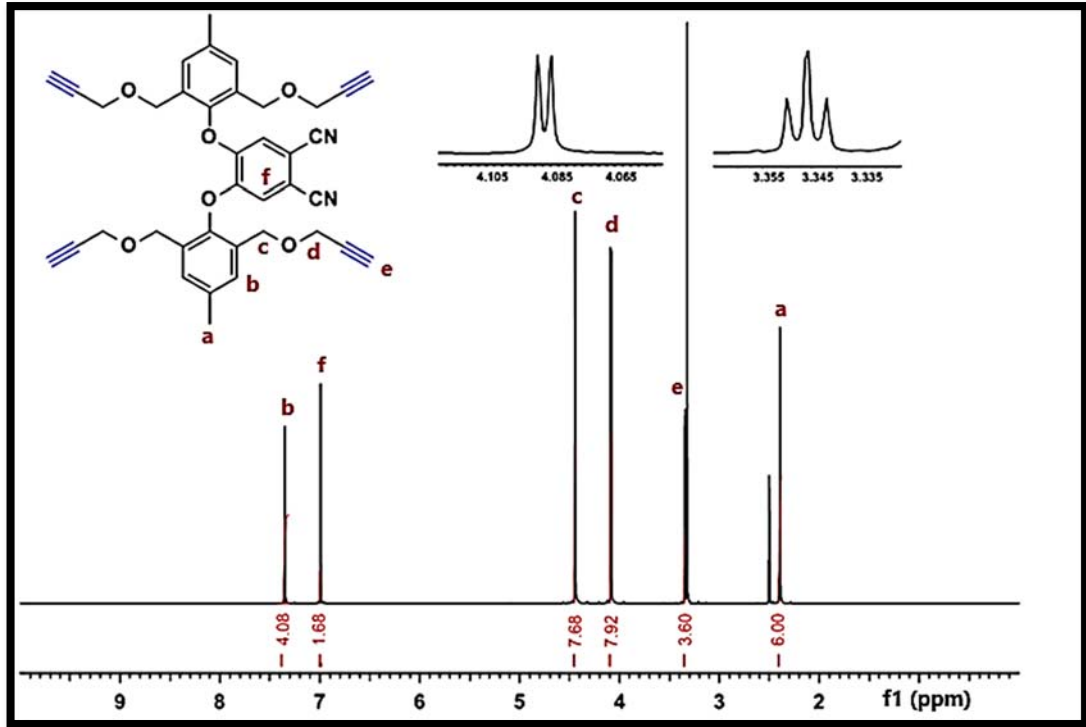


Şekil 7.1: 3 numaralı bileşiğin yapısı.



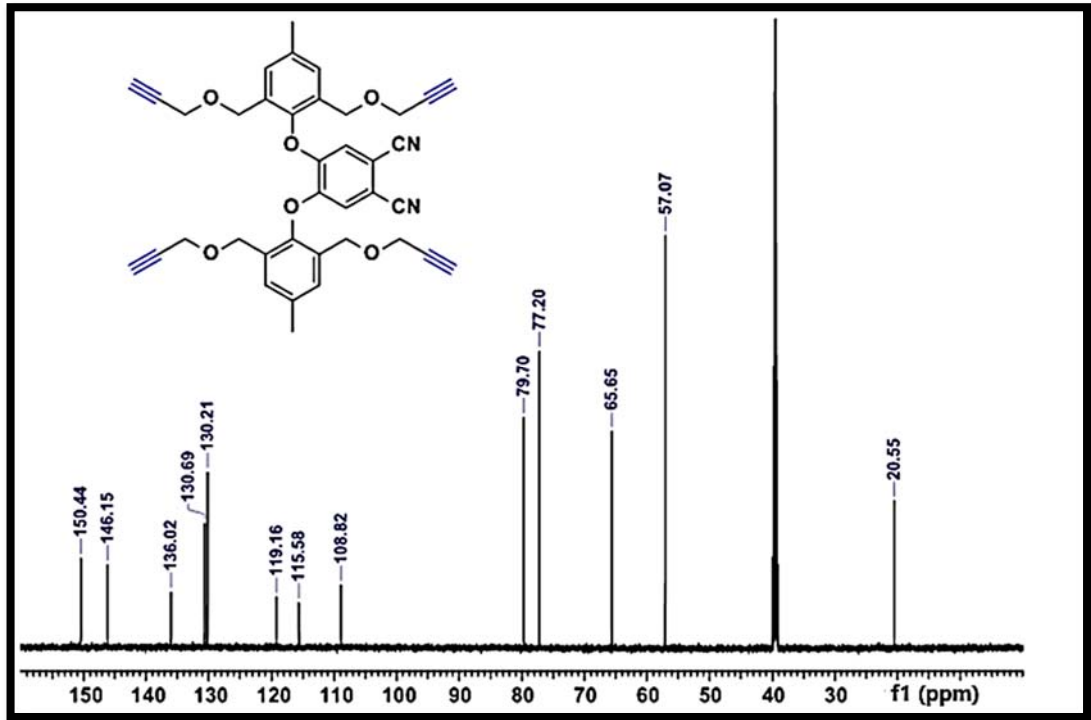
Şekil 7.2: 3 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

FT-IR spektrumunda, $\equiv\text{C-H}$ gerilmesi molekülün uzaydaki yöneliminden dolayı 3289 ve 3263 cm^{-1} 'de iki pik olarak, 3053 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ gerilmesi, 2870 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}$ gerilmesi, 2230 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi, 2126 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{C}$ gerilmesi gözlemlenmiştir (Şekil 7.2).



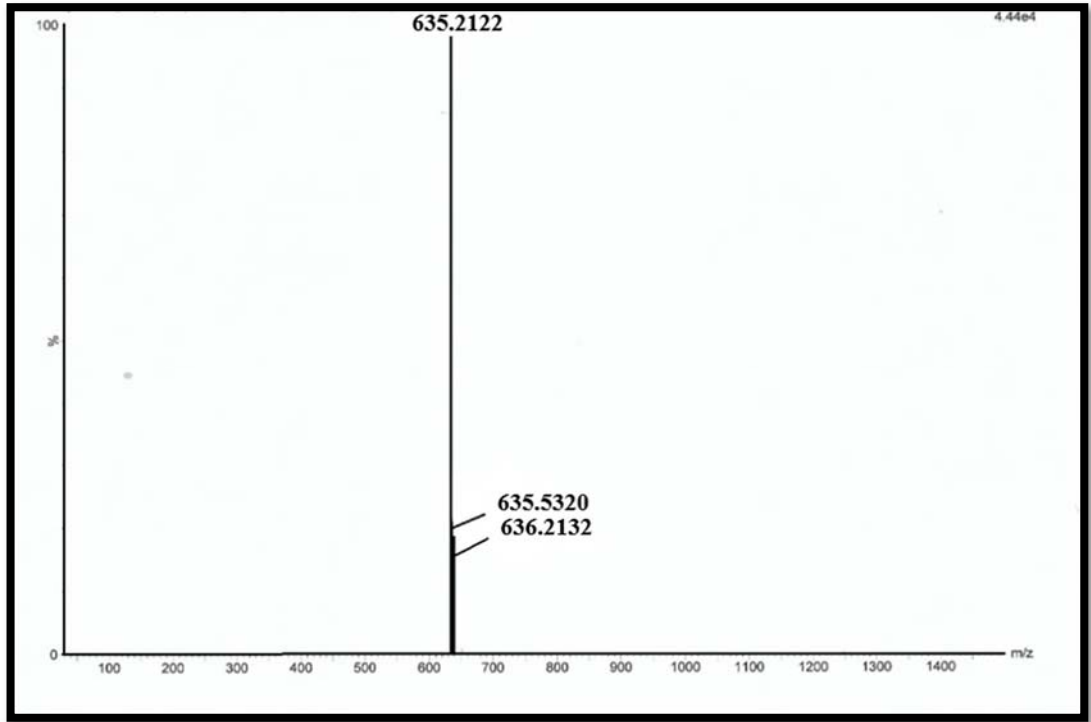
Şekil 7.3: 3 numaralı bileşiğin ^1H -NMR spektrumu.

3 numaralı bileşiğin, d_6 -DMSO çözücü kullanılarak alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde benzenler üzerindeki metil gruplarına ait H_a protonları 2.39 ppm'de gözlenmiştir. Benzenler üzerinde bulunan H_b aromatik protonları 7.35 ppm'de gözlenmiştir. Benzen halkasına yakın olan 8 adet alifatik H_c protonu 4.44 ppm'de, benzen halkasına uzak olan 8 adet H_d protonu ise 4.08 ppm'de gözlenmiştir. Uç alkin gruplarında bulunan H_e protonlarına ait pik ise 3.45 ppm'de gözlenmiştir. $-\text{CN}$ süstitüe benzen halkası üzerinde bulunan H_f protonları ise 6.99 ppm'de gözlemlenmiştir. 3 numaralı bileşik için gözlemlenen tüm kimyasal kayma (δ) ve integrasyon verileri, eşleşme sabitleri (J) yapının doğruluğuna kanıttır (Şekil 7.3).



Şekil 7.4: **3** numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu.

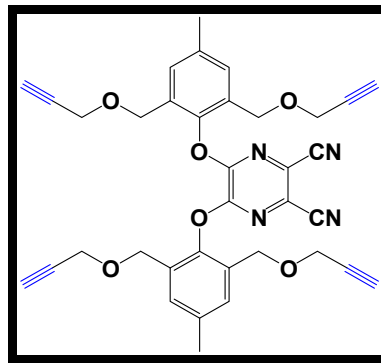
3 numaralı bileşiğin, d_6 -DMSO çözücü kullanılarak alınan ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde 20.5, 57.1, 65.6, 77.2, 79.7, 108.8, 115.6, 119.2, 130.2, 130.7, 136.0, 146.1, 150.4 ppm’de bulunmak üzere 13 adet pik gözlemlenmiştir (Şekil 7.4).



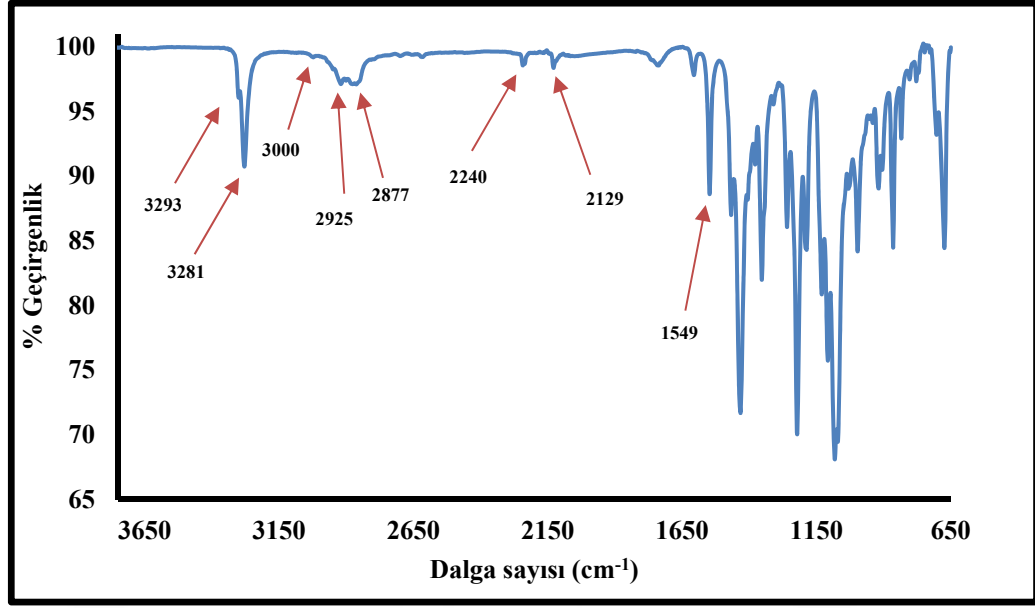
Şekil 7.5: 3 numaralı bileşiğin kütle spektrumu.

3 numaralı bileşiğin kütle spektrumu Şekil 7.5’ de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde kapalı formülü $C_{38}H_{32}N_2O_6$ ve hesaplanan moleküler ağırlığı 635.2158 g/mol olan 3 bileşiğinin 635.2122 m/z’de $[M]^+$ moleküler iyon piki gözlenmesi beklenen yapının oluştuğunu desteklemektedir.

7.1.2. 4 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu

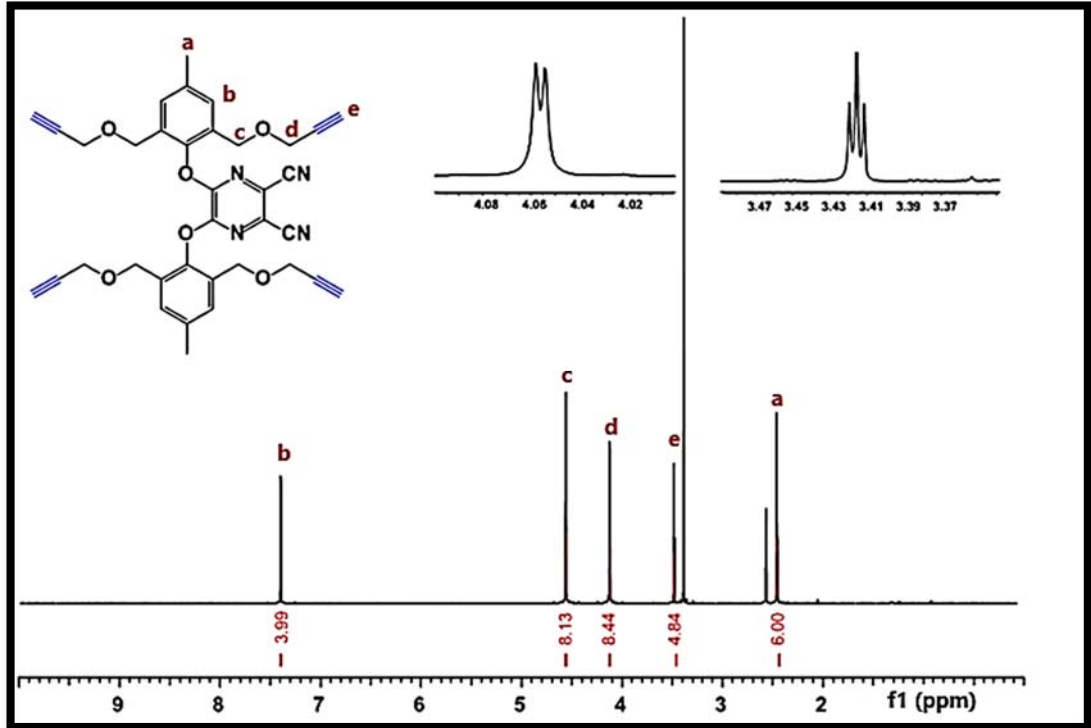


Şekil 7.6: 4 numaralı bileşiğin yapısı.

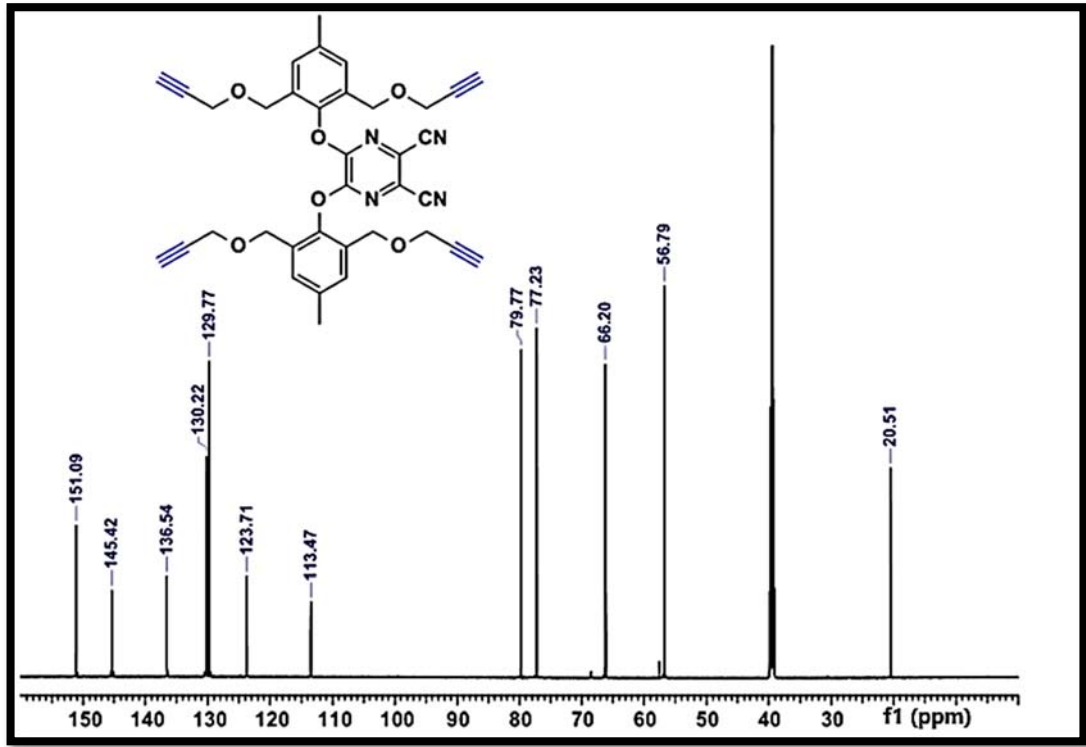


Şekil 7.7: 4 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

FT-IR spektrumunda, $\equiv\text{C-H}$ gerilmesi molekülün uzaydaki yöneliminden dolayı 3293 ve 3281 cm^{-1} 'de iki pik olarak, 3000 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ gerilmesi, 2925-2877 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}$ gerilmesi, 2240 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi, 2129 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{C}$ gerilmesi, 1549 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{N}$ gerilmesi gözlemlenmiştir (Şekil 7.7).



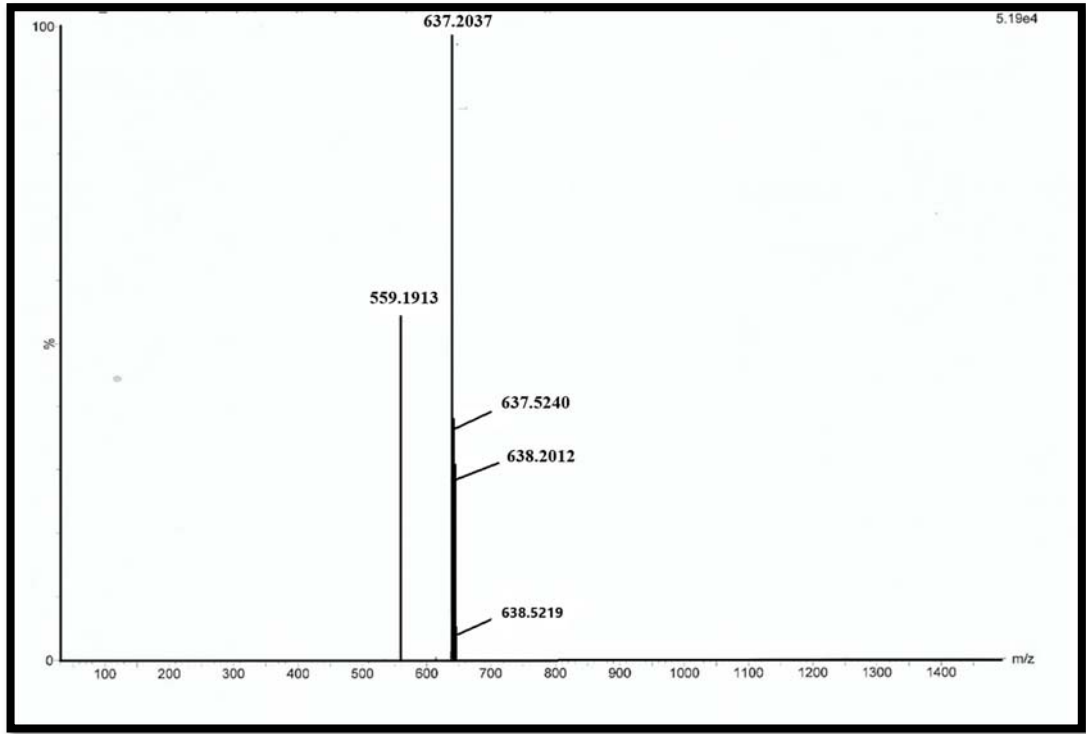
Şekil 7.8: 4 numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 7.9: 4 numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu.

4 numaralı bileşiğin, d_6 -DMSO çözücü kullanılarak alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde benzen halkaları üzerindeki metil gruplarına ait H_a protonları 2.39 ppm’de gözlenmiştir. Benzen halkaları üzerinde bulunan H_b aromatik protonları 7.32 ppm’ de gözlenmiştir. Benzen halkasına yakın olan 8 adet alifatik H_c protonu 4.49 ppm’de, benzen halkasına uzak olan 8 adet H_d protonu ise 4.05 ppm’ de gözlenmiştir. Uç alkin gruplarında bulunan H_e protonlarına ait pik ise 3.42 ppm’ de gözlemlenmiştir. 4 numaralı bileşik için gözlemlenen tüm kimyasal kayma (δ) ve integrasyon verileri, eşleşme sabitleri (J) yapının doğruluğuna kanıttır (Şekil 7.8).

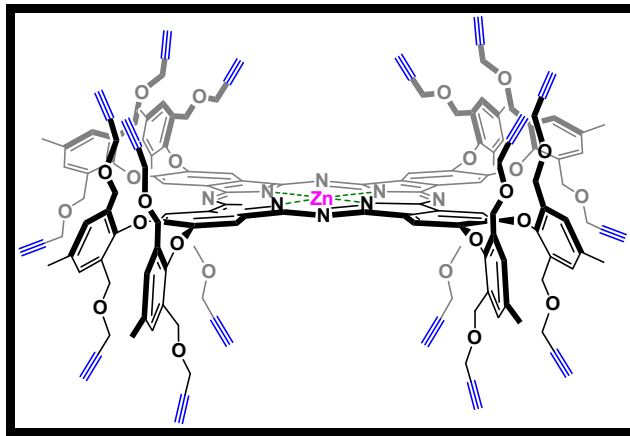
4 numaralı bileşiğin, d_6 -DMSO çözücü kullanılarak alınan ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde 20.5, 56.8, 66.2, 77.2, 79.8, 113.5, 123.7, 129.8, 130.2, 136.5, 145.4, 151.1 ppm’de bulunmak üzere 12 adet pik gözlemlenmiştir (Şekil 7.9).



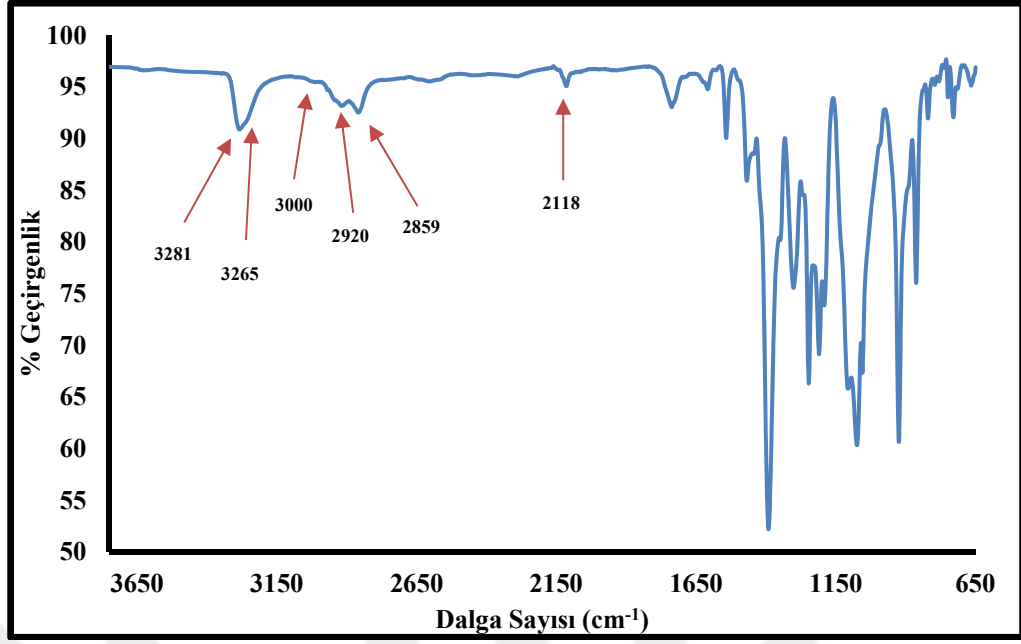
Şekil 7.10: 4 numaralı bileşiğin kütle spektrumu.

4 numaralı bileşiğin kütle spektrumu Şekil 7.10’ da verilmiştir. Spektrum incelendiğinde kapalı formülü $C_{36}H_{30}N_4O_6$ ve hesaplanan moleküler ağırlığı 637.2063 g/mol olan 4 numaralı bileşiğin 637.2037 m/z’de $[M]^+$ moleküler iyon piki gözlenmesi beklenen yapının oluştuğunu desteklemektedir.

7.1.3. 5 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu

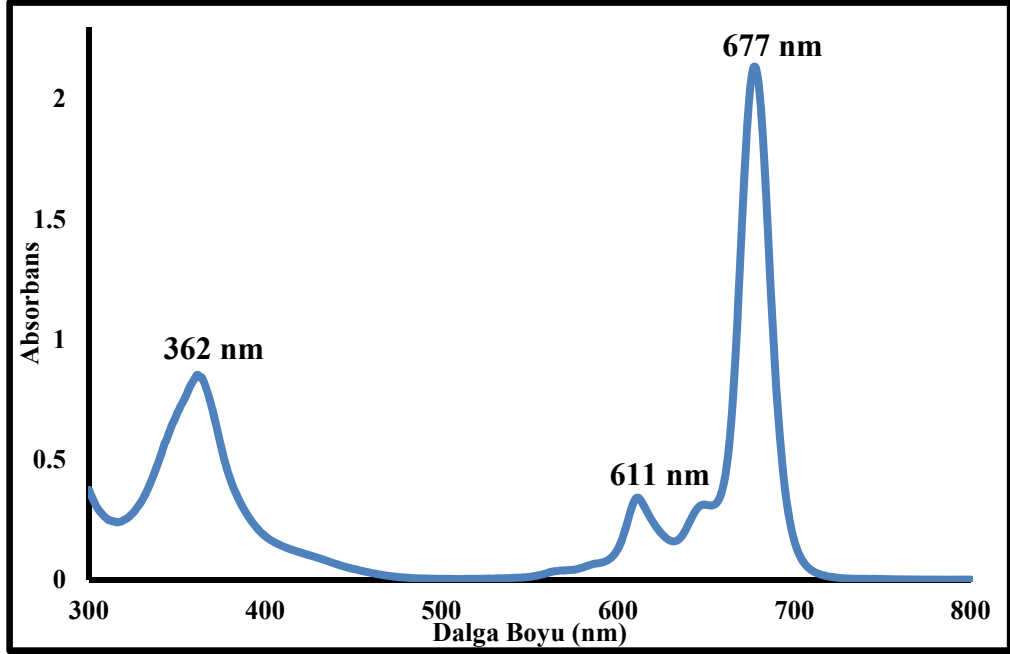


Şekil 7.11: 5 numaralı bileşiğin yapısı.



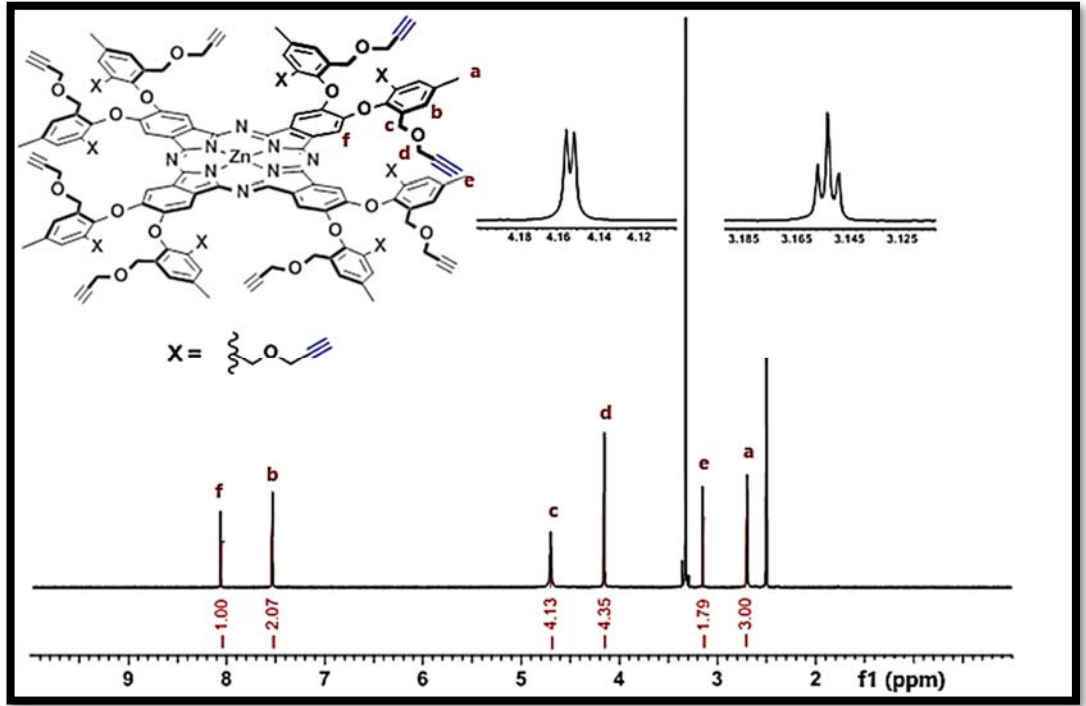
Şekil 7.12: 5 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

FT-IR spektrumunda, $\equiv\text{C-H}$ gerilmesi molekülün uzaydaki yöneliminden dolayı 3281 ve 3265 cm^{-1} 'de iki pik olarak, 3000 cm^{-1} 'de aromatik-CH gerilmesi, 2920-2859 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}$ gerilmesi, 2118 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{C}$ gerilmesi gözlenmiştir (Şekil 7.12).



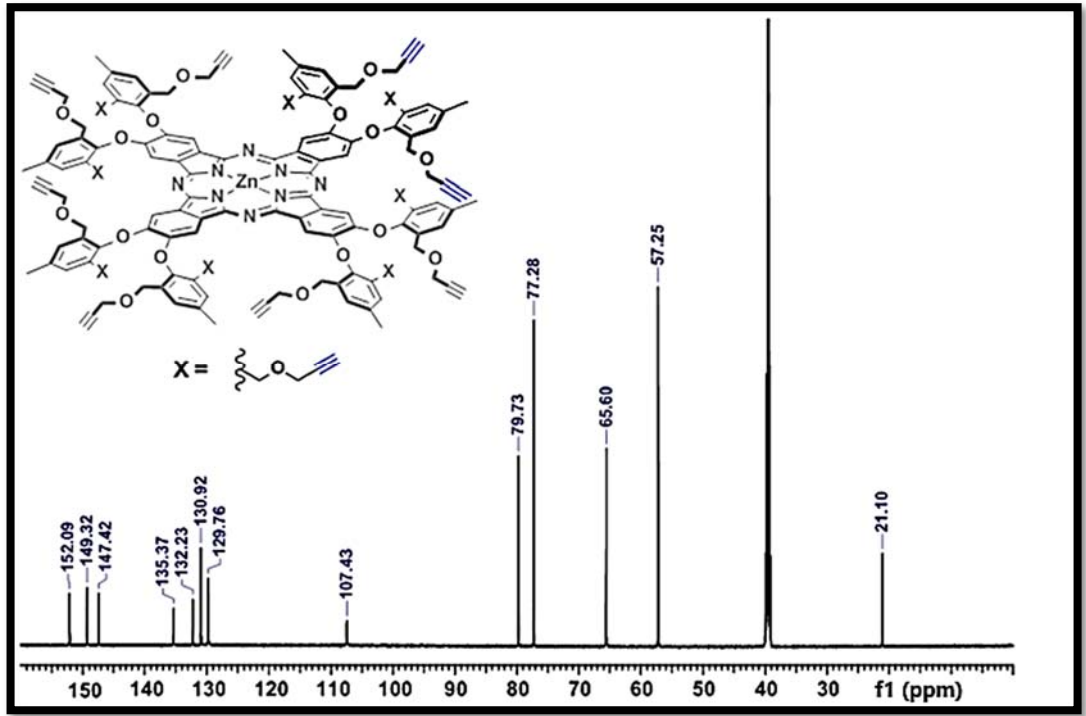
Şekil 7.13: 5 numaralı bileşiğin DMF içerisinde 1×10^{-5} M derişimdeki UV-Vis spektrumu.

5 numaralı bileşiğin 1×10^{-5} M derişimde DMF içerisinde çekilen UV-Vis spektrumu gözden geçirildiğinde ftalosiyanine ait 677 nm’de bir adet Q bandı, 611 nm’ de bir omuz, 362 nm’de ise soret bandı gözlemlenmiştir. Bulunan dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ve bu dalga boylarına karşılık molar ekstinksiyon katsayılarının (ϵ) logaritmik değerleri Q bandı bölgesinde 677 nm’ de ($\log \epsilon = 5.33$), 611 nm’ de ($\log \epsilon = 4.38$), B bandı bölgesinde 362 nm’ de ($\log \epsilon = 4.80$) şeklindedir. Bu bantlar ftalosiyanın için karakteristiktir ve yapıyla uyumludur (Şekil 7.13).



Şekil 7.14: **5** numaralı bileşiğin ^1H -NMR spektrumu.

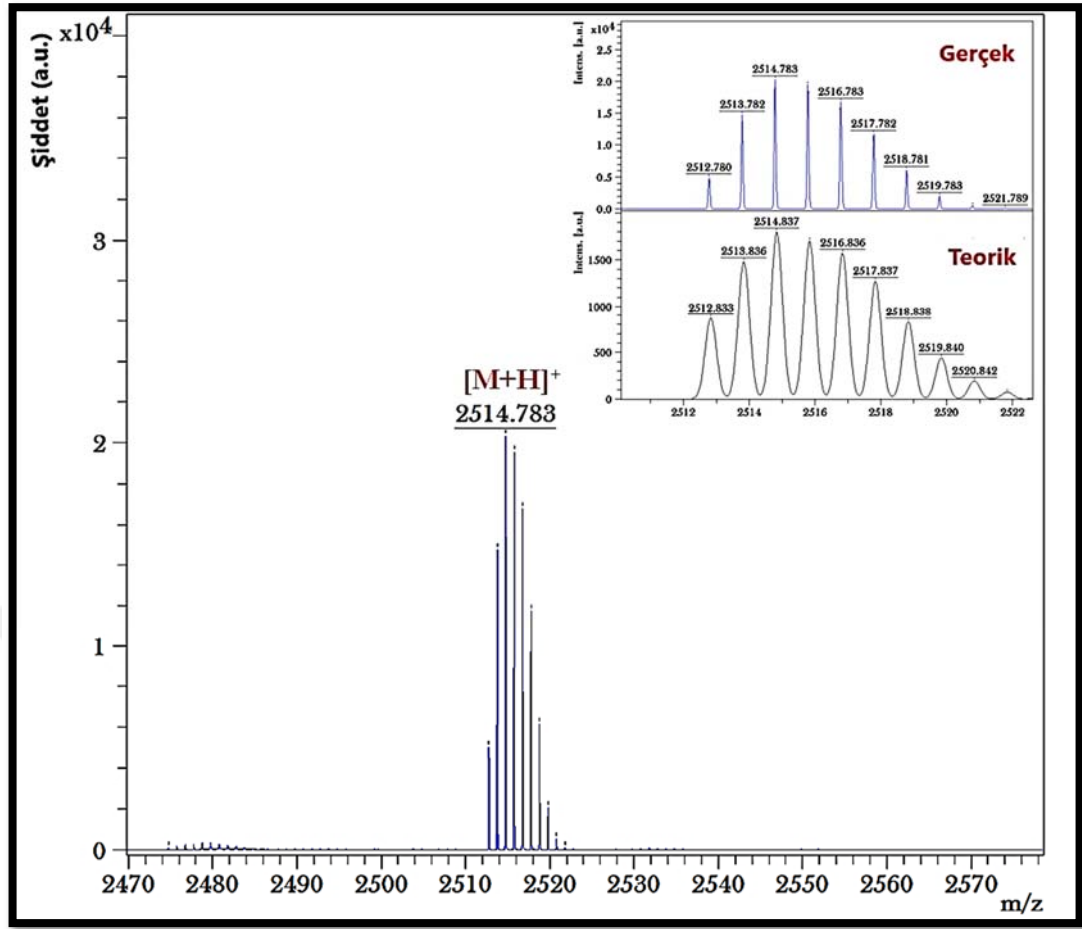
5 numaralı bileşiğin, d_6 -DMSO çözücü kullanılarak alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde benzen halkaları metil gruplarına ait H_a protonları 2.69 ppm’de gözlenmiştir. Benzen halkaları üzerinde bulunan H_b aromatik protonları 7.53 ppm’ de gözlenmiştir. Benzen halkasına yakın olan 32 adet alifatik H_c protonu 4.69 ppm’de, benzen halkasına uzak olan 32 adet H_d protonu ise 4.15 ppm’ de gözlenmiştir. Uç alkin gruplarında bulunan H_e protonlarına ait pik ise 3.15 ppm’ de gözlenmiştir. Ftalosiyanın halkası üzerinde bulunan H_f protonları ise 8.06 ppm’ de gözlemlenmiştir. **5** numaralı bileşik için gözlemlenen tüm kimyasal kayma (δ) ve integrasyon verileri, eşleşme sabitleri (J) yapının doğruluğuna kanıttır (Şekil 7.14).



Şekil 7.15: 5 numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu.

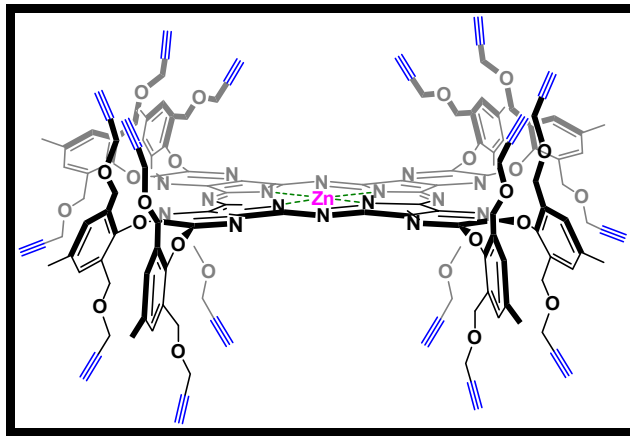
5 numaralı bileşiğin, d_6 -DMSO çözücü kullanılarak alınan ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde 21.1, 57.2, 65.6, 77.3, 79.7, 107.4, 129.7, 130.9, 132.2, 135.4, 147.4, 149.3, 152.1 ppm’de bulunmak üzere 13 adet pik gözlemlenmiştir (Şekil 7.15).

5 numaralı bileşiğin kütle spektrumu Şekil 7.16’ da verilmiştir. Spektrum incelendiğinde kapalı formülü $\text{C}_{152}\text{H}_{128}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{Zn}$ ve hesaplanan moleküler ağırlığı 2514.84 g/mol olan 5 numaralı bileşiğin 2514.783 m/z’de $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki gözlenmesi beklenen yapının oluştuğunu desteklemektedir.

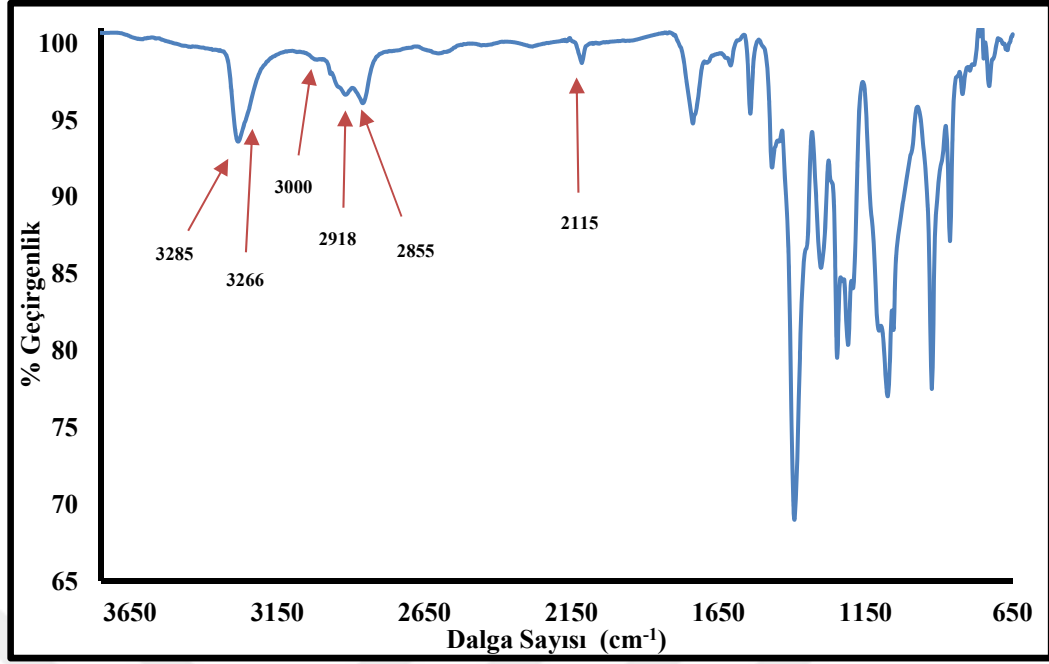


Şekil 7.16: 5 numaralı bileşiğin kütle spektrumu.

7.1.4. 6 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu

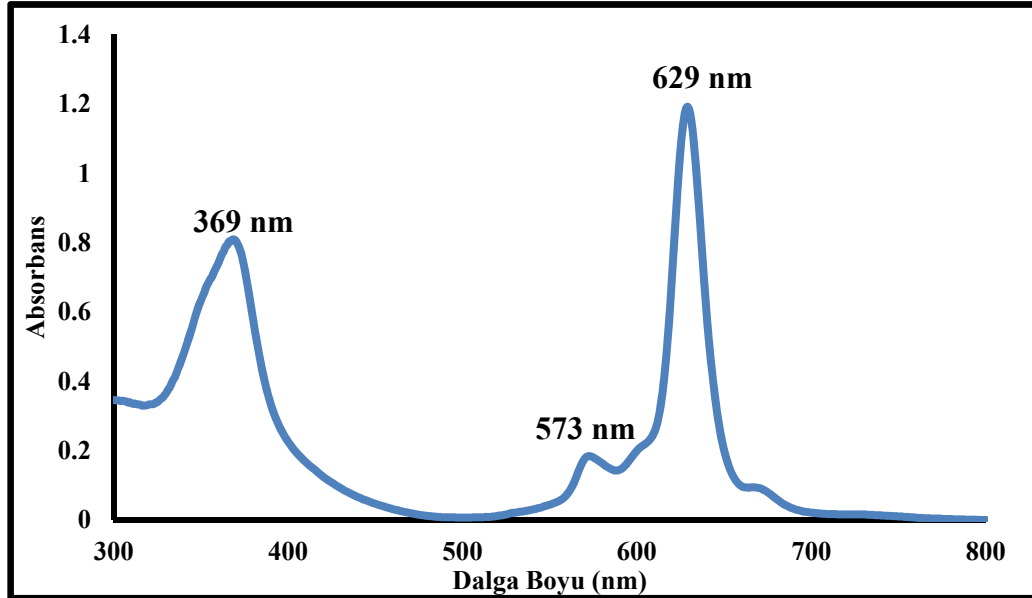


Şekil 7.17: 6 numaralı bileşiğin yapısı.



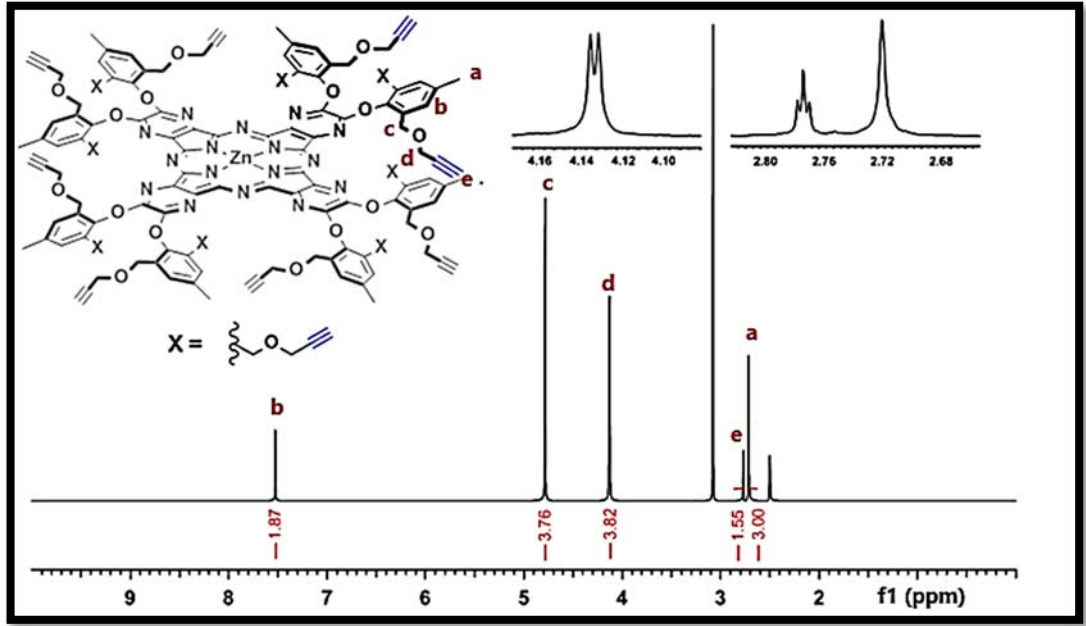
Şekil 7.18: 6 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

FT-IR spektrumunda, $\equiv\text{C-H}$ gerilmesi molekülün uzaydaki yöneliminden dolayı 3285 ve 3266 cm^{-1} 'de iki pik olarak, 3000 cm^{-1} 'de aromatik-CH gerilmesi, 2918-2855 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}$ gerilmesi, 2115 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{C}$ gerilmesi gözlenmiştir (Şekil 7.18).



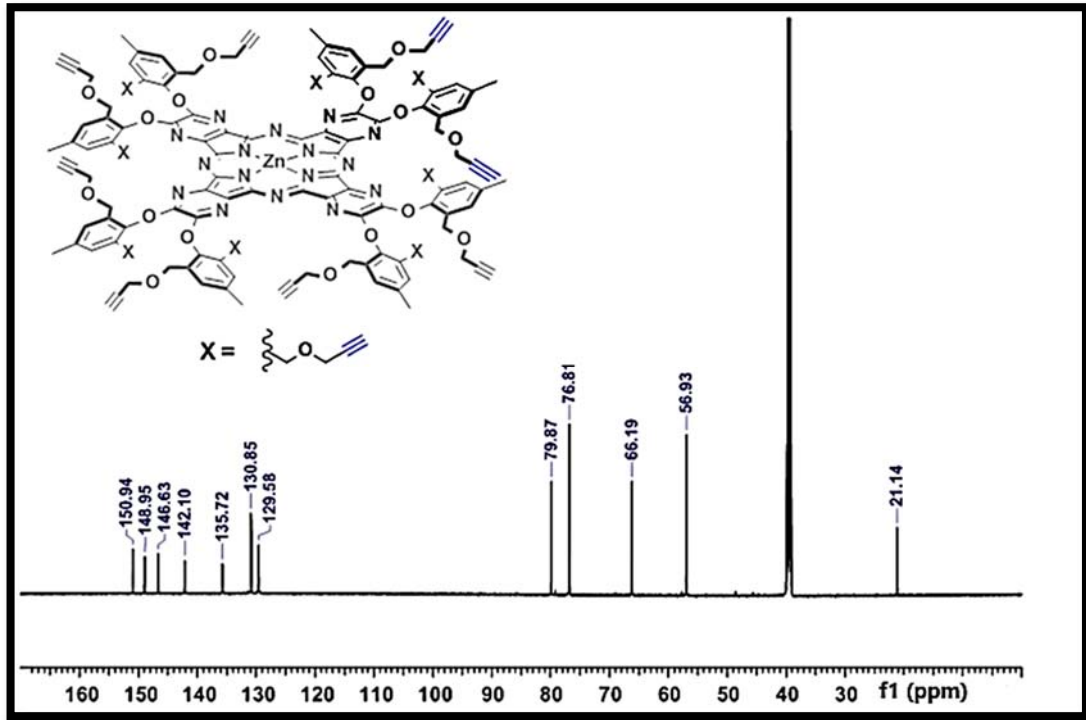
Şekil 7.19: 6 numaralı bileşiğin DMF içerisinde 1×10^{-5} M derişimdeki UV-Vis spektrumu.

6 numaralı bileşiğin 1×10^{-5} M derişimde DMF içerisinde çekilen UV-Vis spektrumu gözden geçirildiğinde azaftalosiyanine ait 629 nm’de bir adet Q bandı, 573 nm’ de bir omuz, 369 nm’de ise soiret bandı gözlemlenmiştir. Bulunan dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ve bu dalga boylarına karşılık molar ekstinksiyon katsayılarının (ϵ) logaritmik değeri Q bandı bölgesinde 629 nm’ de ($\log \epsilon = 5.07$), 573 nm’ de ($\log \epsilon = 4.18$), B bandı bölgesinde 369 nm’ de ($\log \epsilon = 4.78$) şeklindedir. Bu ftalosiyanın için karakteristiktir ve yapıyla uyumludur (Şekil 7.19).



Şekil 7.20: 6 numaralı bileşiğin ^1H -NMR spektrumu.

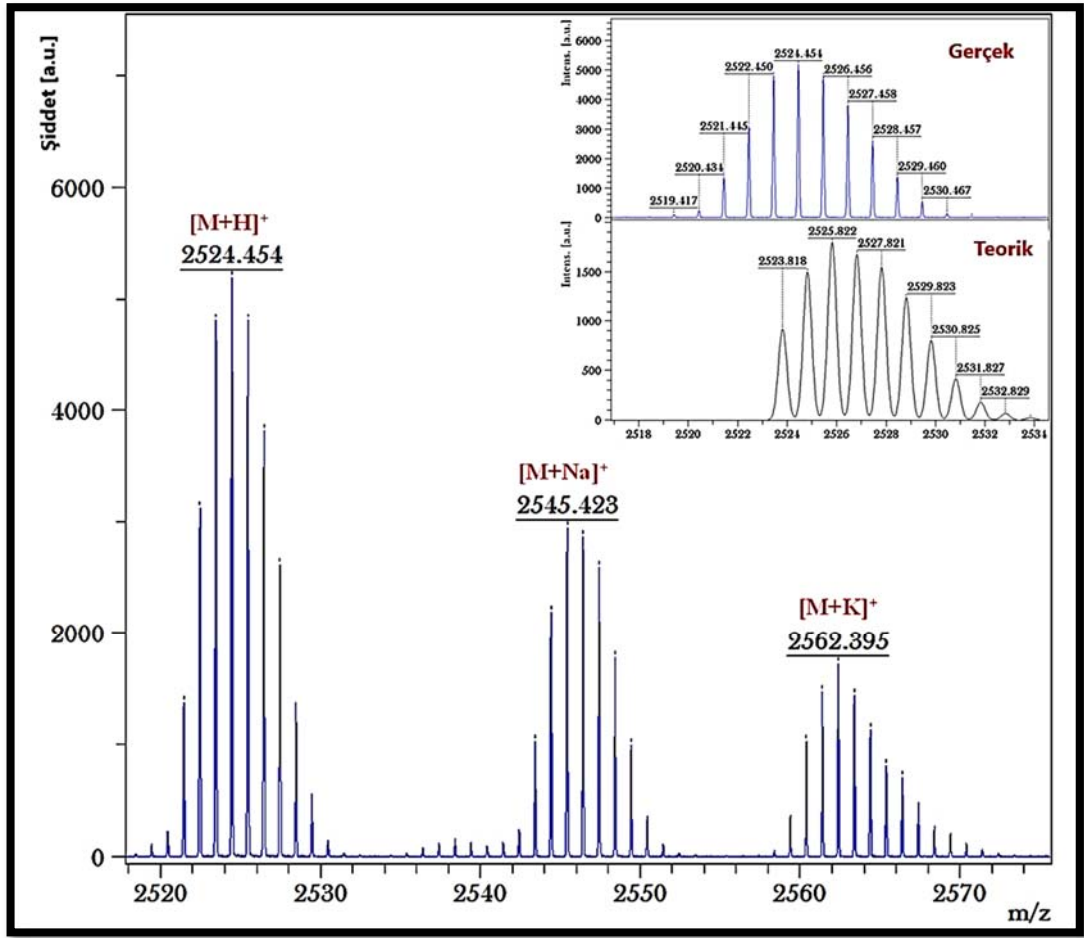
6 numaralı bileşiğin, d_6 -DMSO çözücü kullanılarak alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde benzen halkaları üzerindeki metil gruplarına ait H_a protonları 2.72 ppm’de gözlenmiştir. Benzen halkaları üzerinde bulunan H_b aromatik protonları 7.52 ppm’ de gözlenmiştir. Benzen halkasına yakın olan 32 adet alifatik H_c protonu 4.78 ppm’de, benzen halkasına uzak olan 32 adet H_d protonu ise 4.13 ppm’ de gözlenmiştir. Uç alkin gruplarında bulunan H_e protonlarına ait pik ise 2.77 ppm’ de gözlemlenmiştir. 6 numaralı bileşik için gözlemlenen tüm kimyasal kayma (δ) ve integrasyon verileri, eşleşme sabitleri (J) yapının doğruluğuna kanıttır (Şekil 7.20).



Şekil 7.21: 6 numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu.

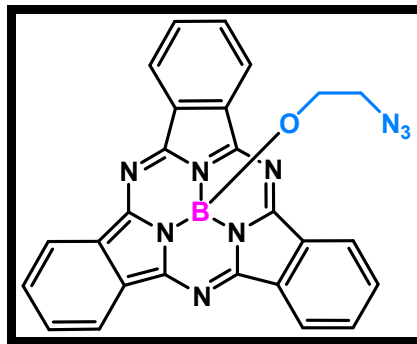
6 numaralı bileşiğin, d_6 -DMSO çözücü kullanılarak alınan ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde 21.1, 52.9, 66.2, 76.8, 80.0, 129.6, 130.8, 135.7, 142.1, 146.6, 148.9, 150.9 ppm'de bulunmak üzere 12 adet pik gözlemlenmiştir (Şekil 7.21).

6 numaralı bileşiğin kütle spektrumu Şekil 7.22' de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde kapalı formülü $\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Zn}$ ve hesaplanan moleküler ağırlığı 2523.9664 g/mol olan 6 numaralı bileşiğin 2524.4539 m/z'de $[\text{M}+\text{H}]^+$, 2545.423 m/z'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 2562.395 m/z'de $[\text{M}+\text{K}]^+$ moleküler iyon pikleri gözlenmesi beklenen yapının oluştuğunu desteklemektedir.

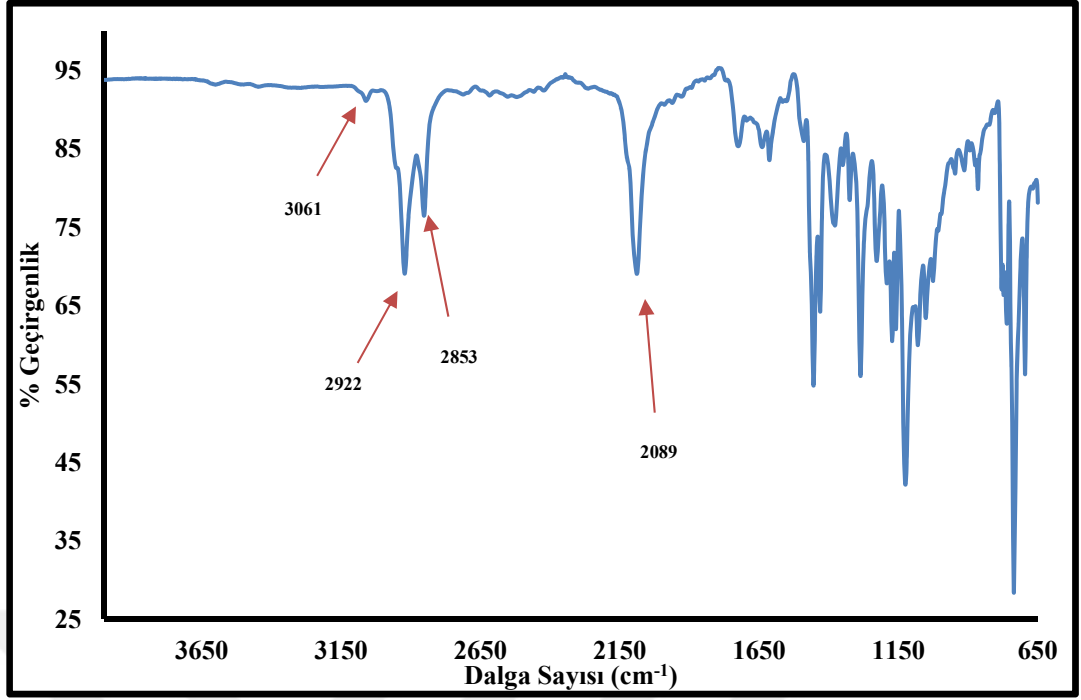


Şekil 7.22: 6 numaralı bileşiğin kütle spektrumu.

7.1.5. 7 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu

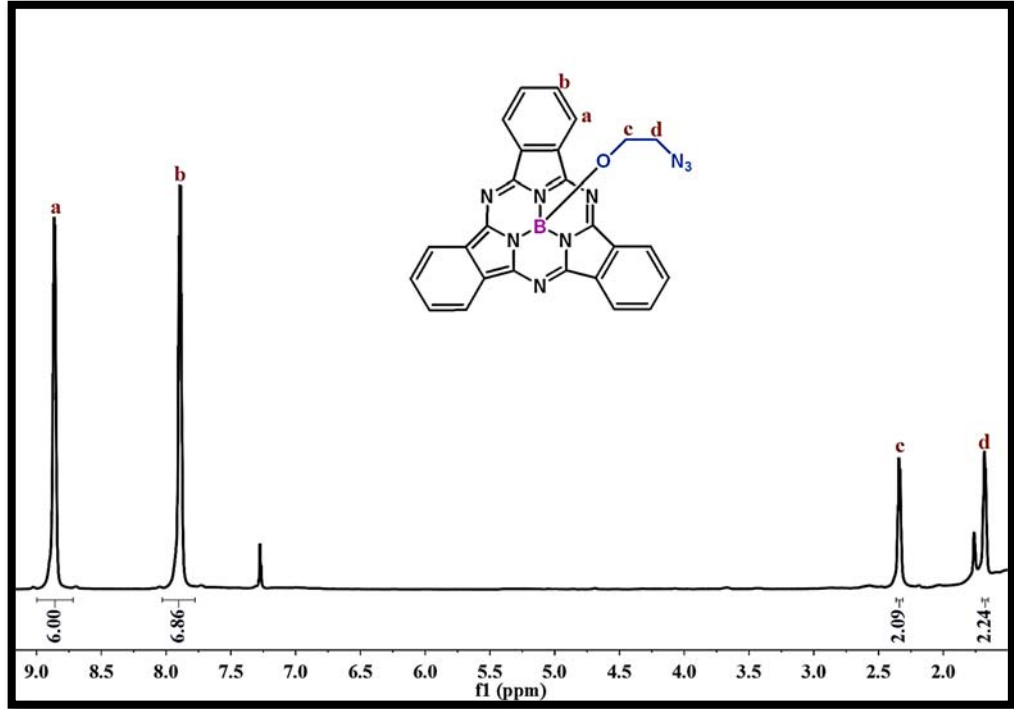


Şekil 7.23: 7 numaralı bileşiğin yapısı.



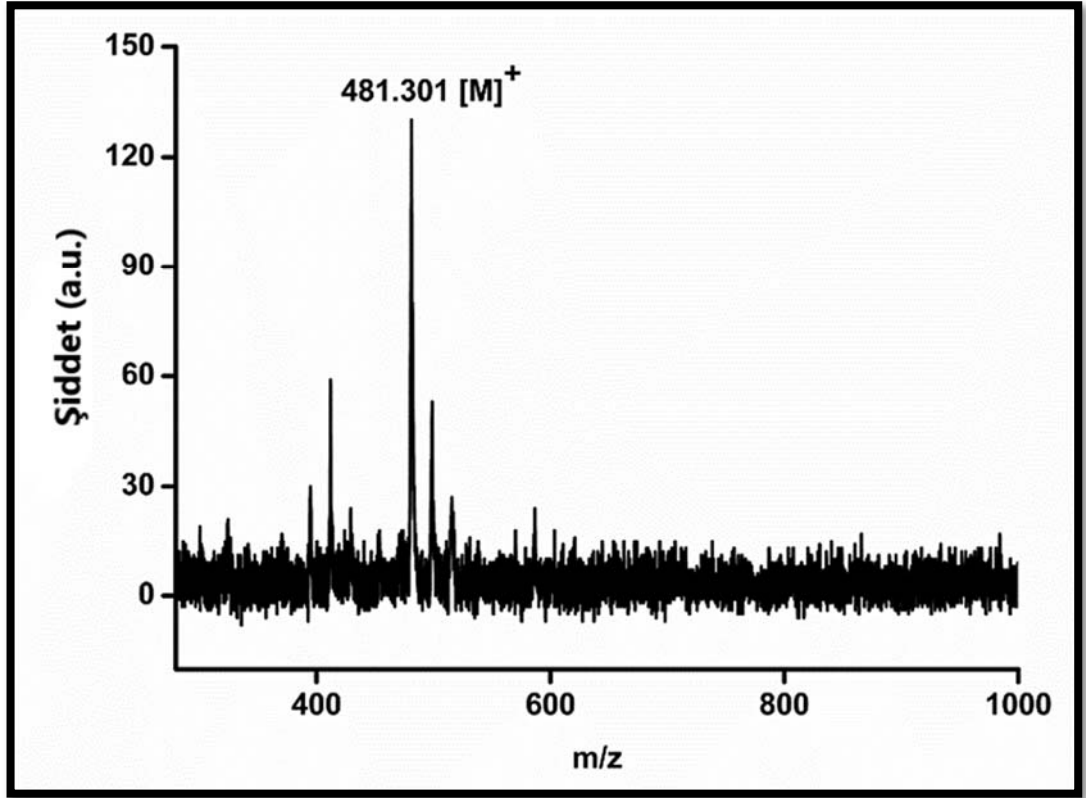
Şekil 7.24: 7 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

FT-IR spektrumunda, 3061 cm^{-1} 'de aromatik -CH gerilmesi, 2922 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} 'de alifatik -CH gerilmesi, 2089 cm^{-1} 'de $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ gerilmesi gözlemlenmiştir (Şekil 7.24).



Şekil 7.25: 7 numaralı bileşiğin ^1H -NMR spektrumu.

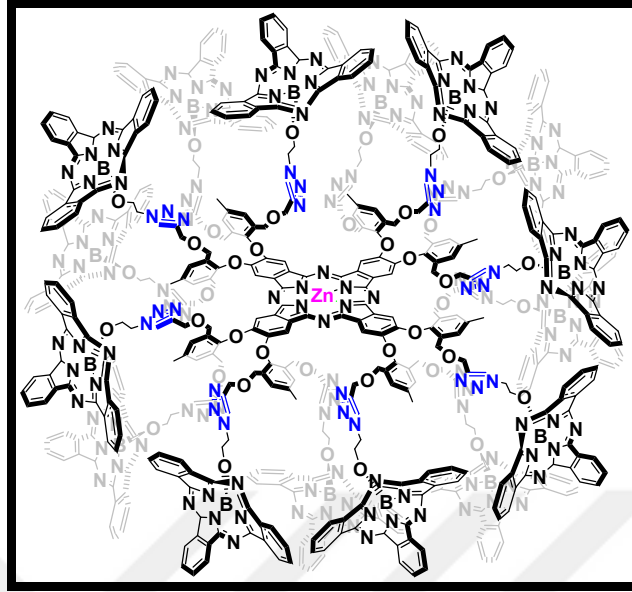
7 numaralı bileşiğin, CDCl_3 çözücü kullanılarak alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde aromatik H_a ve H_b protonları sırasıyla 8.88 ve 7.89 ppm'de gözlenmiştir. $-\text{CH}_2$ gruplarına ait H_c ve H_d protonları ise sırasıyla 2.34 ve 1.68 ppm'de gözlenmiştir. 7 numaralı bileşik için gözlemlenen tüm kimyasal kayma (δ) ve integrasyon verileri, eşleşme sabitleri (J) yapının doğruluğuna kanıttır (Şekil 7.25).



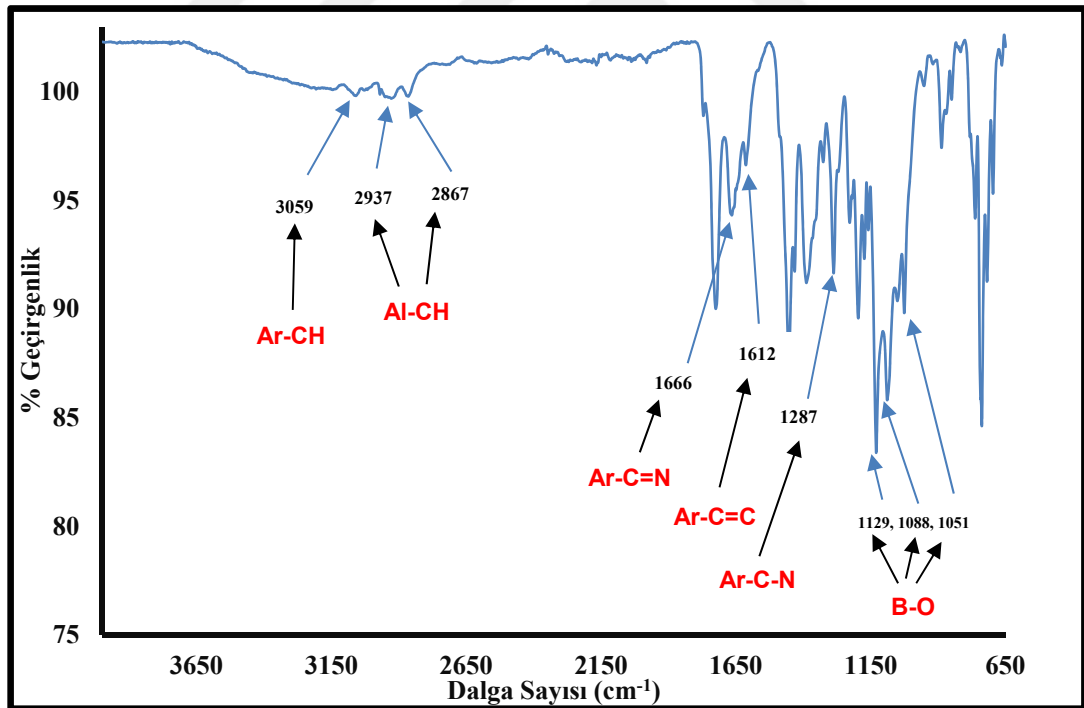
Şekil 7.26: 7 numaralı bileşiğin kütle spektrumu.

7 numaralı bileşiğin kütle spektrumu incelendiğinde kapalı formülü $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{BN}_9\text{O}$ ve hesaplanan moleküler ağırlığı 481.28 g/mol olan 7 numaralı bileşiğin 481.301 m/z'de $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki gözlenmesi beklenen yapının oluştuğunu desteklemektedir (Şekil 7.26).

7.1.6. 8 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu



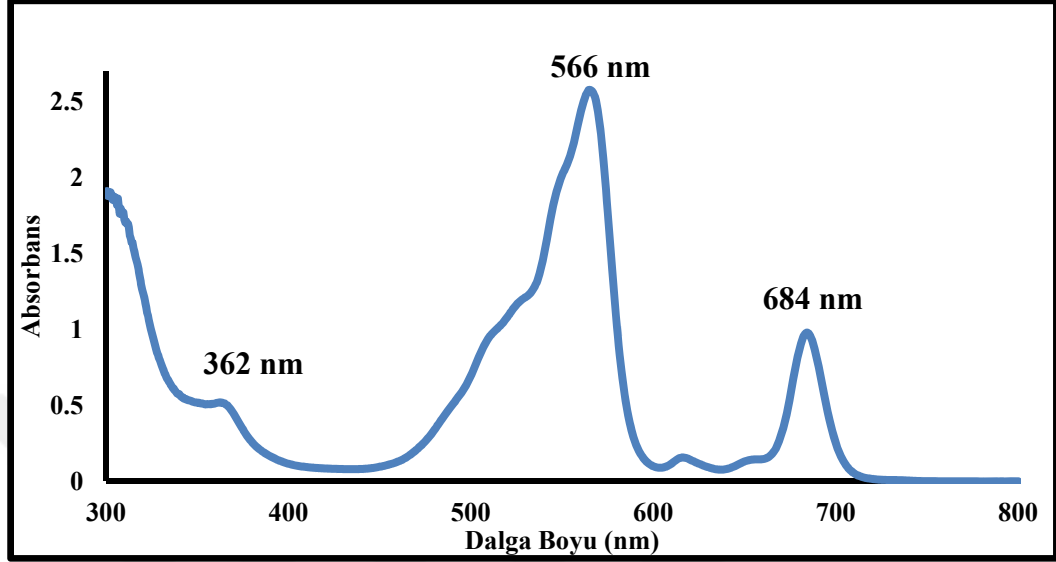
Şekil 7.27: 8 numaralı bileşiğin yapısı.



Şekil 7.28: 8 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

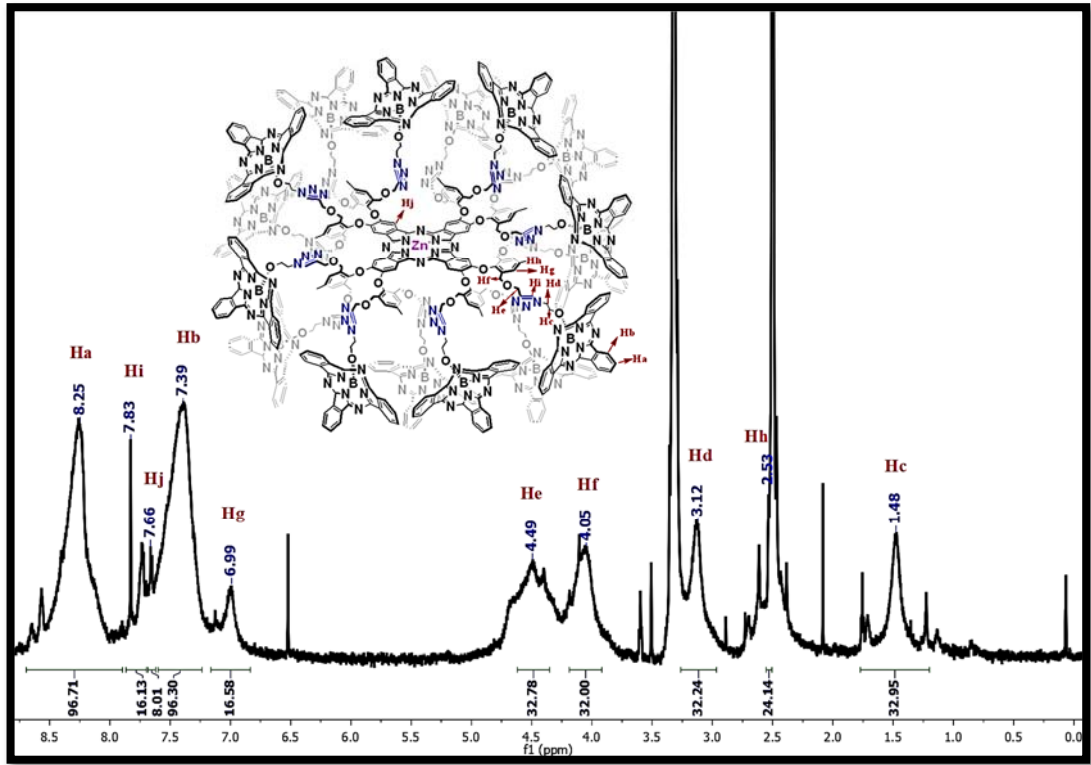
FT-IR spektrumunda, 3059 cm⁻¹'de aromatik -CH gerilmesi, 2937 cm⁻¹ ve 2867 cm⁻¹'de alifatik -CH gerilmesi, 1666 cm⁻¹'de aromatik -C=N gerilmesi, 1612 cm⁻¹ 'de aromatik-C=C- gerilmesi, 1287 cm⁻¹'de aromatik -CN gerilmesi, 1129 cm⁻¹, 1088 cm⁻¹

ve 1051 cm^{-1} ’de B-O gerilmesi gözlemlenmiştir. Spektrumda $\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ ’de $\text{-C}\equiv\text{C}$ gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, **5** numaralı bileşiğinin ortamda bulunmadığı ve **8** numaralı bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 7.28).



Şekil 7.29: **8** numaralı bileşiğin DMSO içerisinde 5×10^{-6} M derişimdeki UV-Vis spektrumu.

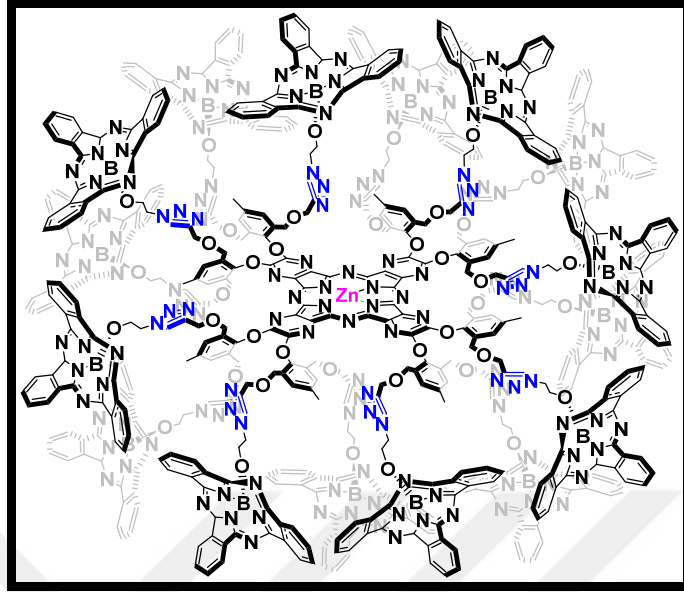
8 numaralı bileşiğinin 5×10^{-6} M derişimde DMSO içerisinde çekilen UV-Vis spektrumu gözden geçirildiğinde ftalosiyanine ait 684 nm’de ve subftalosiyanine ait 566 nm’de olmak üzere iki adet Q bandı, Soret bandı ise 362 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalga boyları (λ_{max}) ve bu dalga boylarına karşılık molar ekstinksiyon katsayılarının (ϵ) logaritmik değerleri Q bandı bölgesinde 566 nm’ de ($\log \epsilon = 5.71$) ve 684 nm’ de ($\log \epsilon = 5.29$), B bandı bölgesinde 362 nm’ de ($\log \epsilon = 4.07$) şeklindedir. Bu bantlar hem ftalosiyanın hem de subftalosiyanın için karakteristiktir ve yapıyla uyumludur (Şekil 7.29).



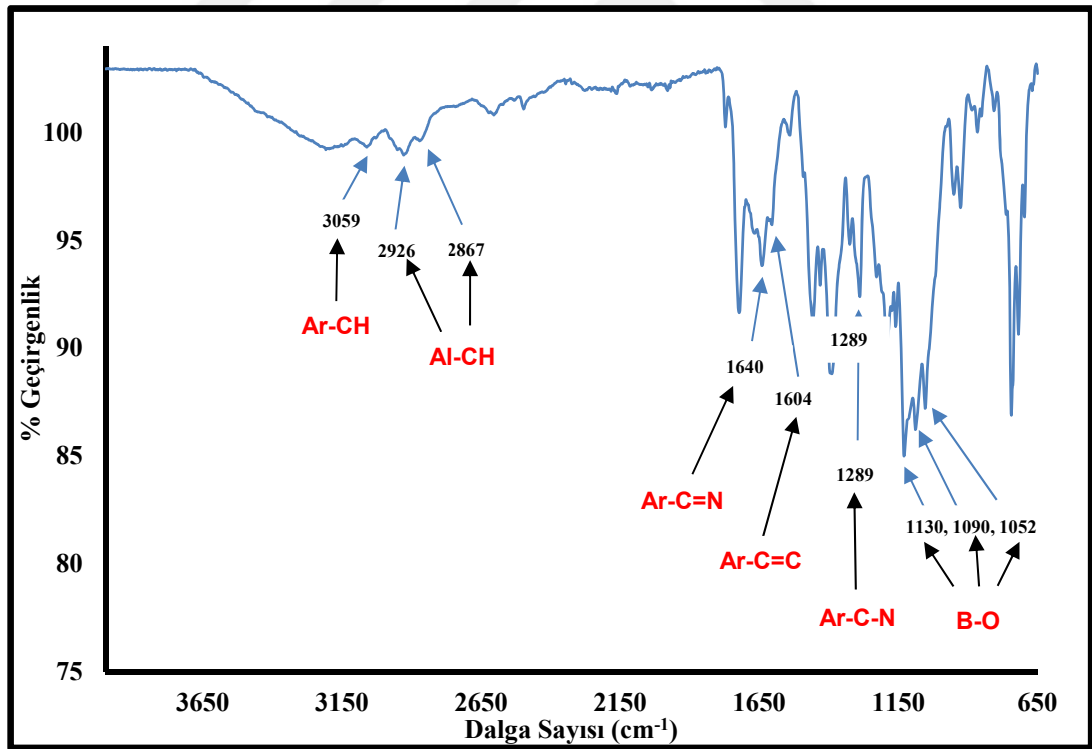
Şekil 7.30: **8** numaralı bileşiğin ^1H -NMR spektrumu

Subftalosiyanın süstitüe çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin d_6 -DMSO çözücü içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde **H_a**, **H_j**, **H_b** ve **H_g** aromatik protonları sırasıyla 8.25, 7.66, 7.39 ve 6.99 ppm’de gözlemlenmiştir. **H_i** triazol protonu 7.83 ppm’ de gözlenmiştir. **H_c**, **H_d**, **H_e** ve **H_f** alifatik protonları 4.49-1.48 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Benzen halkası üzerinde bulunan metil protonları **H_h** 2.53 ppm’de gözlemlenmiştir. **8** numaralı bileşik için gözlemlenen tüm kimyasal kayma (δ) ve integrasyon verileri yapının doğruluğuna kanıttır (Şekil 7.30).

7.1.7. 9 Numaralı Bileşiğin Yapı Karakterizasyonu



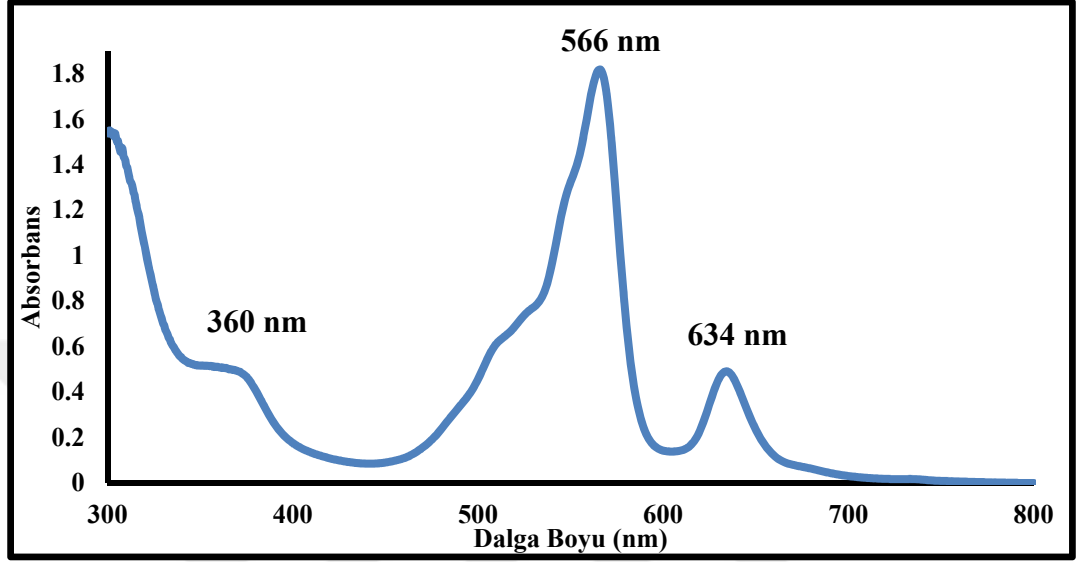
Şekil 7.31: 9 numaralı bileşiğin yapısı.



Şekil 7.32: 9 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

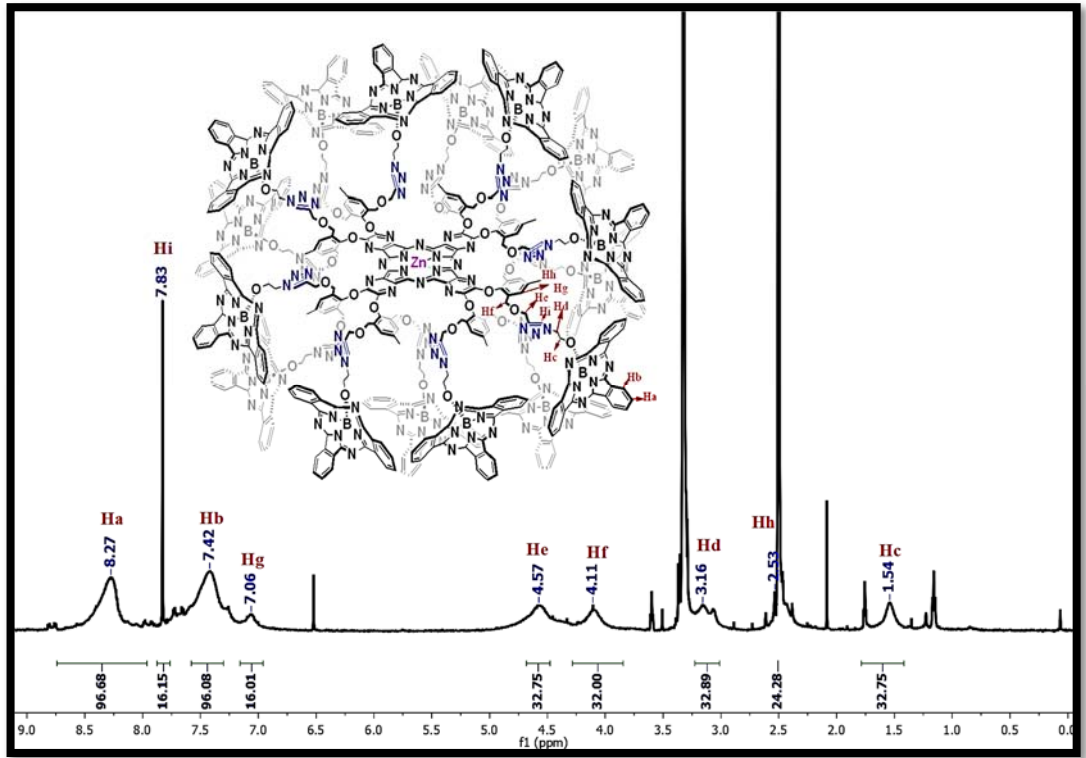
FT-IR spektrumunda, 3059 cm⁻¹'de aromatik -CH gerilmesi, 2926 cm⁻¹ ve 2867 cm⁻¹'de alifatik -CH gerilmesi, 1640 cm⁻¹'de aromatik -C=N gerilmesi, 1604 cm⁻¹

'de aromatik -C=C- gerilmesi, 1289 cm^{-1} 'de aromatik -CN gerilmesi, 1130 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} ve 1052 cm^{-1} ' de B-O gerilmesi gözlenmiştir. Spektrumda ~2200 cm^{-1} 'de -C≡C gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi, 6 numaralı bileşiğin ortamda bulunmadığı ve 9 bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 7.32).



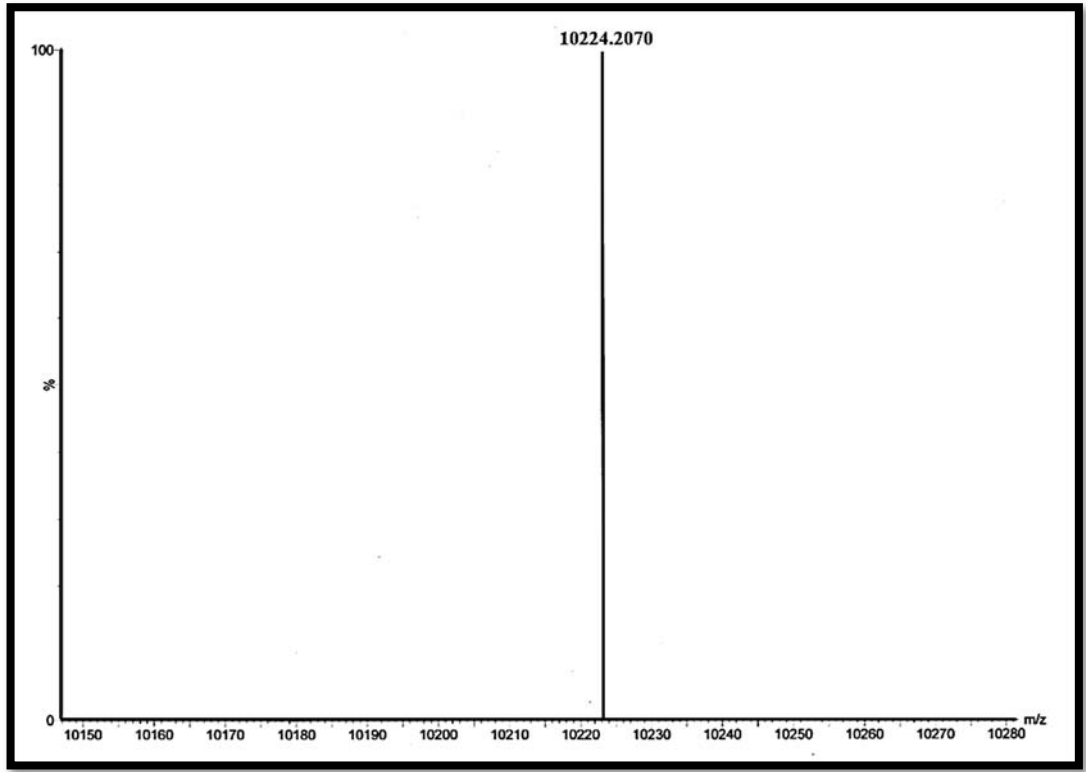
Şekil 7.33: 9 numaralı bileşiğin DMSO içerisinde 5×10^{-6} M derişimdeki UV-VIS spektrumu.

Subftalosiyanin süstitüe çinko (II) azaftalosiyanin bileşiğinin 5×10^{-6} M derişimde DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde ftalosiyanine ait 634 nm'de ve subftalosiyanine ait 566 nm'de olmak üzere iki adet Q bandı, 360 nm'de ise Soret bandı gözlenmiştir. Bulunan dalga boyları (λ_{max}) ve bu dalga boylarına karşılık molar ekstinksiyon katsayılarının (ϵ) logaritmik değerleri Q bandı bölgesinde 566 nm' de ($\log \epsilon = 5.56$) ve 634 nm' de ($\log \epsilon = 4.99$), B bandı bölgesinde 362 nm' de ($\log \epsilon = 4.07$) şeklindedir. Bu bantlar hem azaftalosiyanin hem de subftalosiyanin için karakteristiktir ve yapıyla uyumludur (Şekil 7.33).



Şekil 7.34: 9 numaralı bileşiğin ^1H -NMR spektrumu

Subftalosiyanın sübstitüe çinko (II) azaftalosiyanın bileşiğinin d_6 -DMSO çözücü içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde H_a , H_b ve H_g aromatik protonları 8.27, 7.42 ve 7.06 ppm'de gözlemlenmiştir. H_i triazol protonu 7.83 ppm' de gözlemlenmiştir. H_c , H_d , H_e ve H_f alifatik protonları 1.54-4.57 ppm aralığına gözlemlenmiştir. Benzen halkası üzerinde bulunan metil protonları H_h 2.53 ppm'de gözlemlenmiştir. 9 numaralı bileşik için gözlemlenen tüm kimyasal kayma (δ) ve integrasyon verileri yapının doğruluğuna kanıttır. (Şekil 7.34).



Şekil 7.35: 9 numaralı bileşiğin kütle spektrumu.

9 numaralı bileşiğin kütle spektrumu incelendiğinde kapalı formülü $C_{560}H_{376}B_{16}N_{160}O_{40}Zn$ ve hesaplanan moleküler ağırlığı 10224.38 g/mol olan 9 numaralı bileşiğin 10224.207 m/z'de $[M]^+$ moleküler iyon piki gözlenmesi beklenen yapının oluştuğunu desteklemektedir (Şekil 7.35).

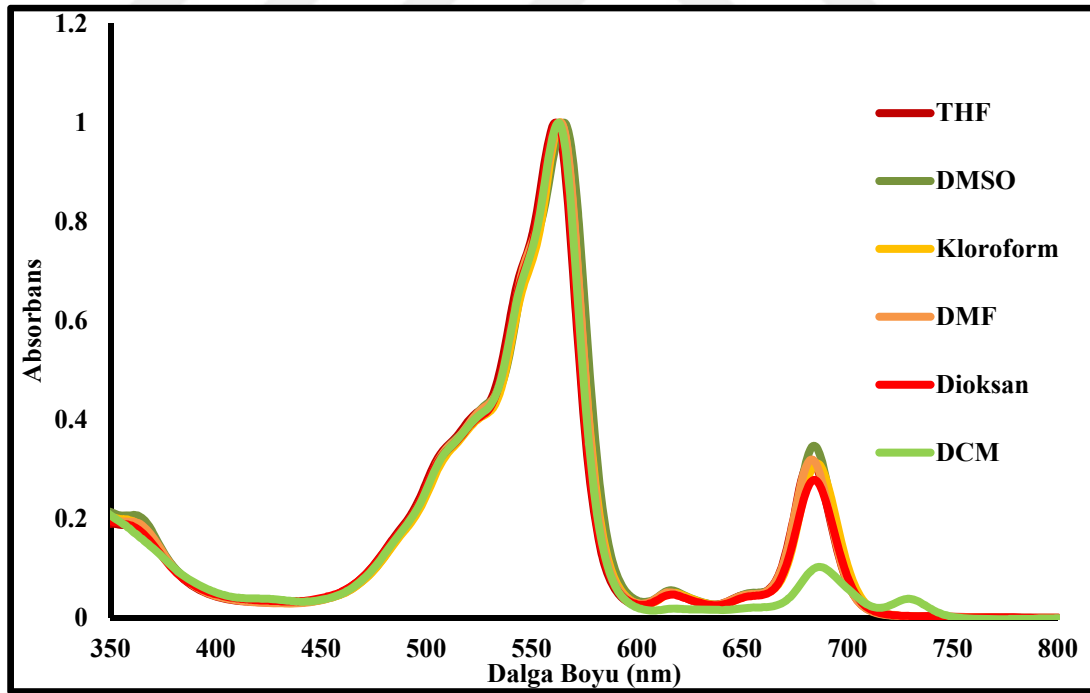
7.2. Sentezlenen Bileşiklerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri

Yapılan bu tez çalışmasında sentezleri yapılan 8 ve 9 numaralı bileşiklerin saflaştırma ve yapı karakterizasyon çalışmalarının tamamlanmasından sonra sentezlenen 8 ve 9 numaralı bileşiklerin fotofiziksel (floresans kuantum verimleri ve ömürleri, enerji transfer verimleri) ve fotokimyasal (singlet oksijen kuantum verimleri, fotobozunma kuantum verimleri) özellikleri incelenmiştir. Bu işlemler esnasında UV-Vis ve floresans spektrofotometre cihazları kullanılmıştır.

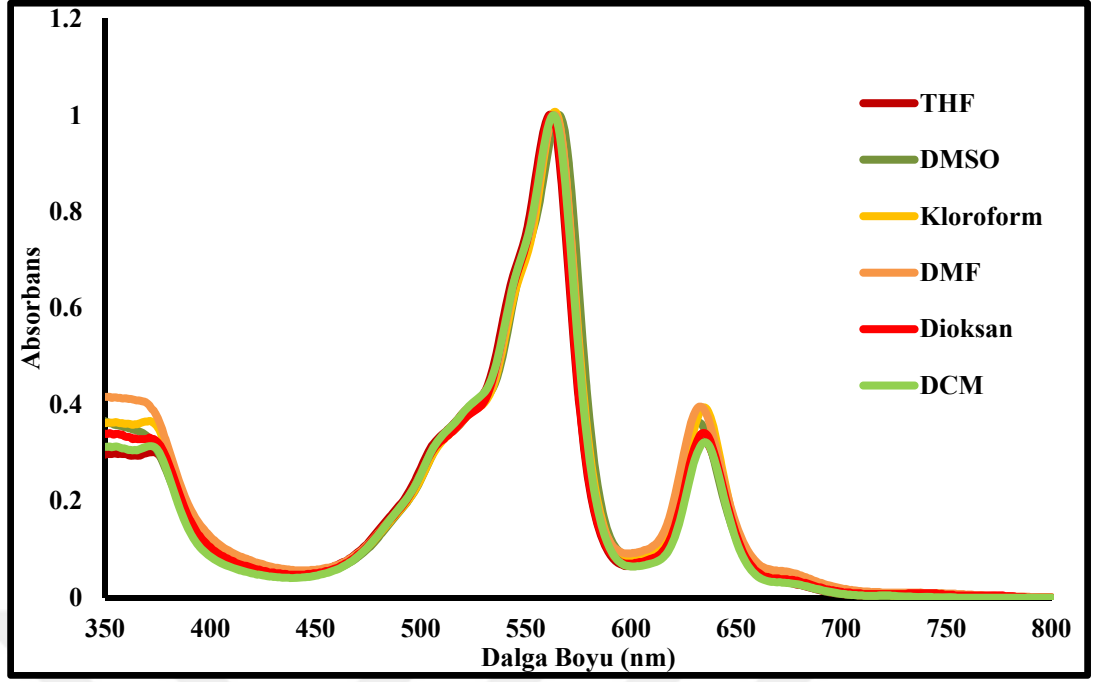
7.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin Değişik Çözücülerdeki UV-Vis Spektrumlarının İncelenmesi

Tez dâhilinde sentezleri yapılan bileşiklerin değişik çözücülerdeki davranışlarını görmek adına apolar ve polar çözücülerde hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında gözlemlenen dalga boyu değişimleri incelenmiştir (Şekil 7.36, 7.37). Özellikle PDT çalışmalarında fotosensitizeri çözebilmesi, vücutta toksik etki göstermemesi gibi özelliklerden dolayı seçilecek çözünün çok büyük önemi vardır. Bu sebepten ötürü, değişik çözücülerde gerçekleştirilen bu çalışmalar incelenen bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellik analizlerinin hangi çözücüde gerçekleştirilebileceği hususunda bilgiler vermektedir.

Sentezleri yapılan bileşiklerin değişik çözücülerdeki davranışları gözlemlendiğinde subftalosiyanın, ftalosiyanın Q bandlarının ve Soret bantlarında farklı çözücülerde çok dikkate değer farklar olmadığı gözlenmiştir. Bu sebepten fotofiziksel ve fotokimyasal özellik analizlerinin yapılması için toksisite değeri düşük olan dimetil sülfoksit (DMSO) çözücü olarak tercih edilmiştir.



Şekil 7.36: 8 numaralı bileşiğin değişik çözücüler içerisindeki normalize edilmiş UV-Vis spektrumları.

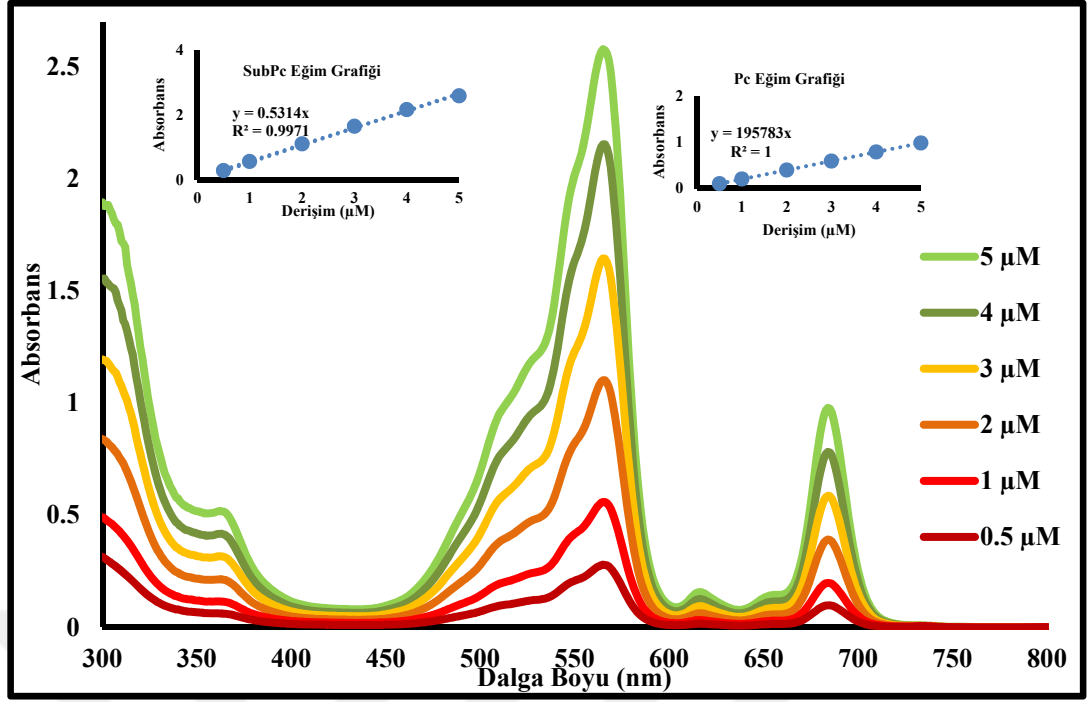


Şekil 7.37: 9 numaralı bileşiğin değişik çözücüler içerisindeki normalize edilmiş UV-Vis spektrumları.

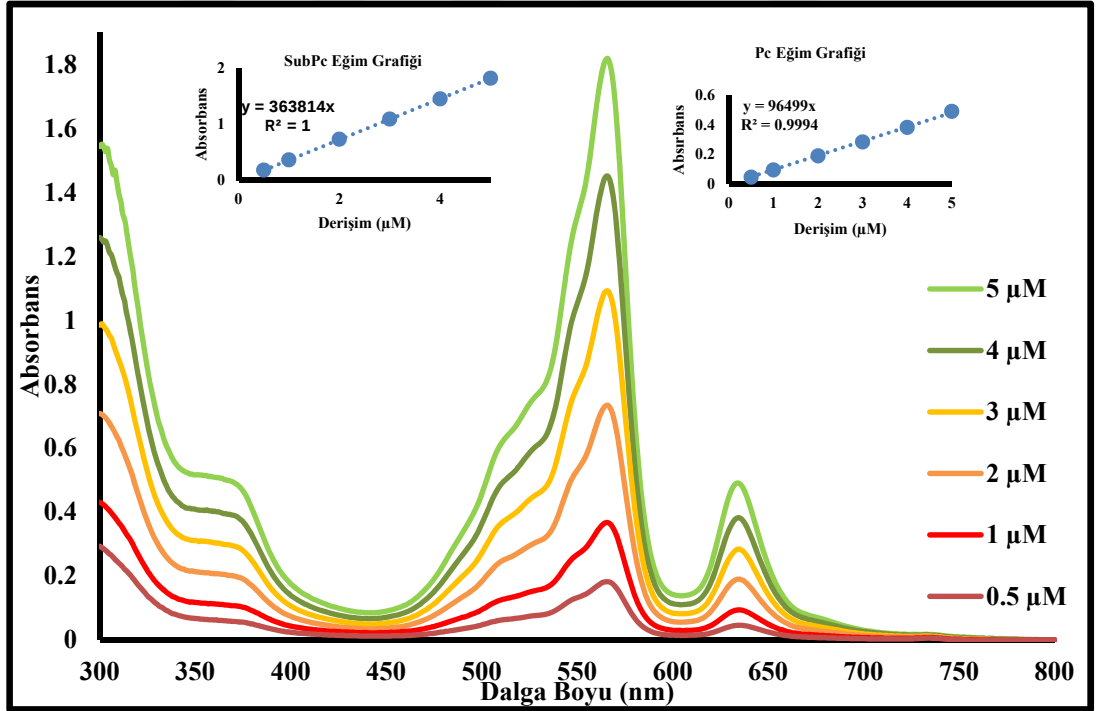
7.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin Agregasyon Özelliklerinin İncelenmesi

Tez dâhilinde sentezleri gerçekleştirilen bileşiklerin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki (5×10^{-6} - 5×10^{-7} M) absorpsiyon bandları analiz edilerek agregasyon (yığılma) özellikleri incelenmiştir (Şekil 7.38, 7.39). Agregasyon özelliği çözücüye, ölçüm alınan sıcaklığa, ftalosiyanın merkezinde bulunan metal atomuna, süstitüent sayısına, süstitüentün pozisyonuna ve süstitüentün yapısına bağlı olarak değişiklik gösterebilir.

Bileşiklerin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumları 5×10^{-6} - 5×10^{-7} M konsantrasyon aralığında, hem dalga boylarında daha düşük dalga boyuna kayma (maviye kayma) hem de derişim arttıkça absorpsiyon miktarında tersine olarak düşüş olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra konsantrasyon ile maksimum dalga boyundaki absorpsiyon arasındaki grafiğe bakıldığında bu grafiğin Lambert-Beer yasasına uygun olarak değişim gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu sebepten ötürü bu bileşiklerinin DMSO içerisinde 5×10^{-6} - 5×10^{-7} M (5-0.5 μ M) konsantrasyon aralığında agregasyon (yığılma) özelliği göstermedikleri sonucu çıkarılmıştır.



Şekil 7.38: 8 numaralı bileşiğin DMSO çözücünde değişik derişimlerdeki UV-Vis spektrumları.



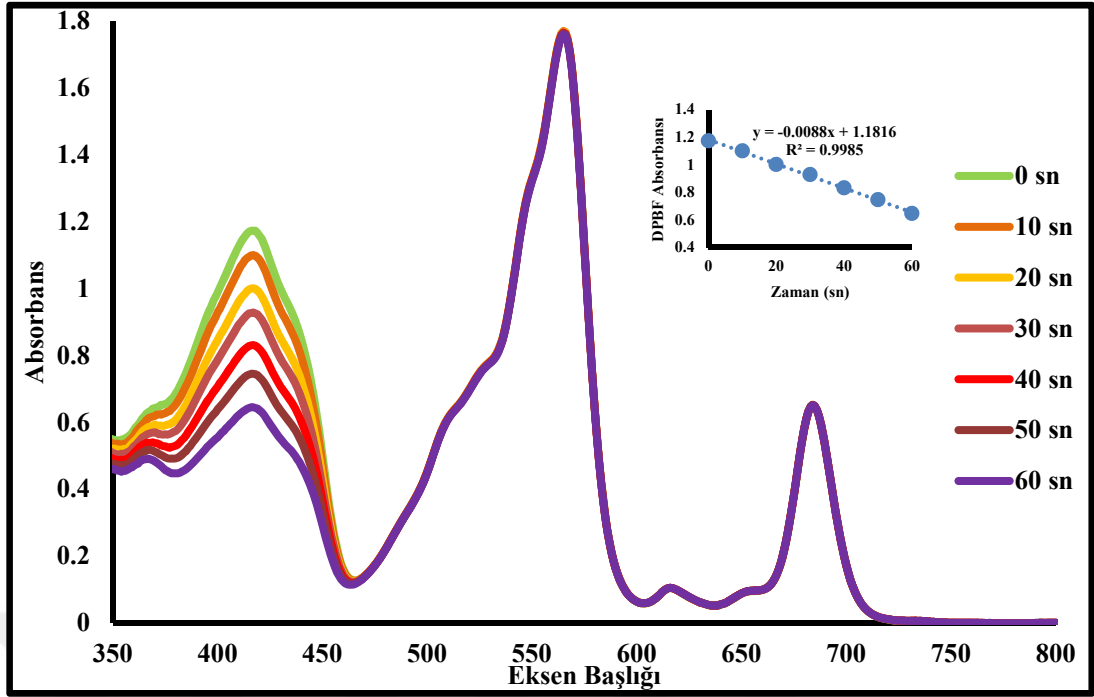
Şekil 7.39: 9 numaralı bileşiğin DMSO çözücünde değişik derişimlerdeki UV-Vis spektrumları.

7.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

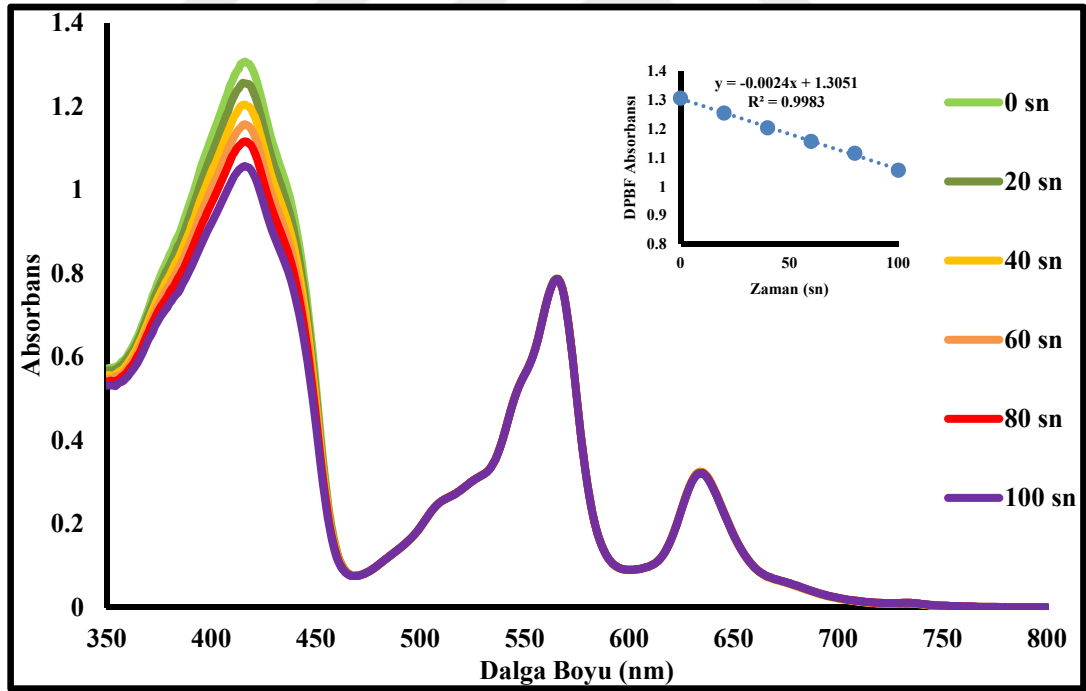
Tez dâhilinde sentezlenen ftalosiyenin ve azaftalosiyenin bileşiklerinin fotokimyasal ölçümleri için Şekil 3.6’da verilen düzenden faydalanılmıştır. Ultraviyole ve infrared radyasyonlarını filtrelemek amacıyla su filtresi, 600 nm’lik bir optik filtre, ayrıca ölçümleri yapılacak ftalosiyenin veya azaftalosiyenin fotosensitizer bileşiklerinin dalga boyuyla uyumlu olan (ör. 670 nm) bir optik filtreden daha yararlanılmıştır. Işık için 300W General Electric Quartz ampul kullanılmıştır.

7.2.3.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi Ölçümleri

Öncelikle DPBF (1,3-difenilisobenzofuran) bileşiği ışığa karşı çok hassas olduğundan tüm singlet oksijen kuantum verimi (Q_{Δ}) ölçümleri karanlık ortamda yapıldı. Singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri için, sentezlenen **8** ve **9** numaralı subftalosiyenin süstitüe ftalosiyenin ve azaftalosiyenin bileşikleri DMSO içerisinde çözdürülerek 5×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlandıktan sonra içerisine singlet oksijen sönmüleyici (quencher) bileşik olan DPBF 3×10^{-5} M konsantrasyonda eklendi. Daha sonra bu fotosensitizer ve DPBF karışımı sabit sürelerde $2,115 \times 10^{15}$ photons $s^{-1} cm^{-2}$ şiddetindeki ışıkla muamele edildi ve akabinde UV-Vis spektrumları alındı. Fotosensitizer ışıkla aktif hale gelerek singlet oksijen ürettiğinden DPBF bileşiği ortamda bulunan singlet oksijen ile tepkimeye girerek endoperoksit adı verilen başka bir moleküle dönüştüğü (Şekil 3.12) için çözelti içerisinde bulunan DPBF miktarı azalır ve DPBF’ e ait absorbans düşer. Bu prensipten hareketle DPBF bileşiğine ait ~ 417 nm’deki absorpsiyonunun zamana karşı alınan grafiğinden bileşiklerin (**8** ve **9**) singlet oksijen verimlerinin ölçümleri gerçekleştirildi (Şekil 7.40, Şekil 7.41). Bileşiklerin singlet oksijen kuantum verimlerinin hesaplanması için Eşitlik 3.4 kullanıldı.



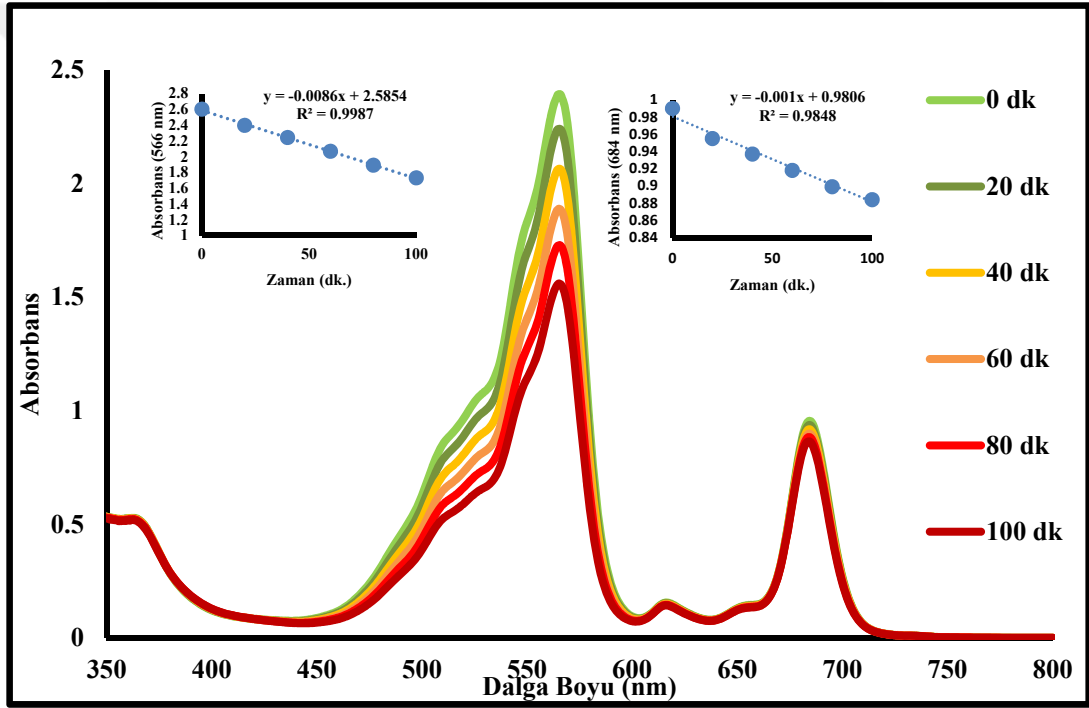
Şekil 7.40: 8 numaralı bileşiğin Q_{Δ} ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu grafikleri.



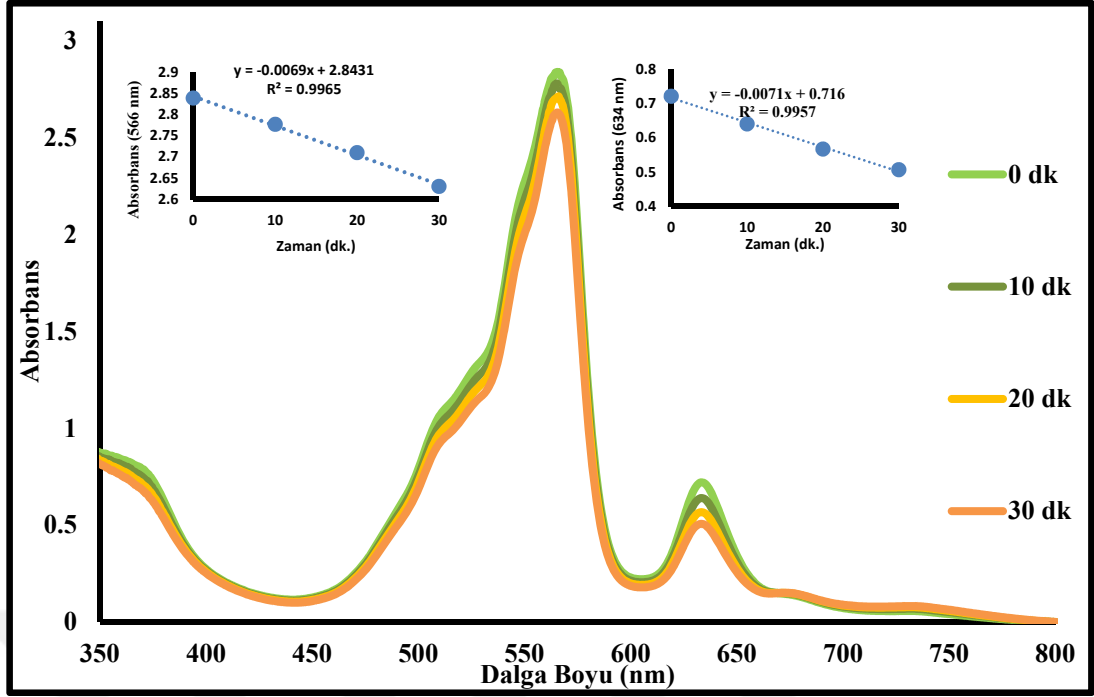
Şekil 7.41: 9 numaralı bileşiğin Q_{Δ} ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu grafikleri.

7.2.3.2. Fotobozunma Kuantum Verimi Ölçümleri

Fotobozunma kuantum verimlerinin ölçülmesindeki amaç ftalosiyanınlerin ışığa karşı duyarlılıklarının ölçülmesidir. Şekil 3.6’da verilen fotokimyasal ölçüm düzeneği fotobozunma kuantum verimi ölçümlerinin yapılması için de kullanılmıştır. Sentezlenen subftalosiyanın süstitüe ftalosiyanın ve azaftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisinde çözündürülerek 5×10^{-6} M derişimde hazırlanmasının akabinde belirli sabit sürelerde, $7,05 \times 10^{15}$ foton $s^{-1}cm^{-2}$ ışıqla muamele edilip UV-Vis spektrum ölçümleri yapıldı ve Q bandlarındaki azalma incelendi (Şekil 7.42, Şekil 7.43) Bileşiklerin fotobozunma kuantum verimleri Eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplandı.



Şekil 7.42: 8 numaralı bileşiğin Q_d ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu grafikleri.

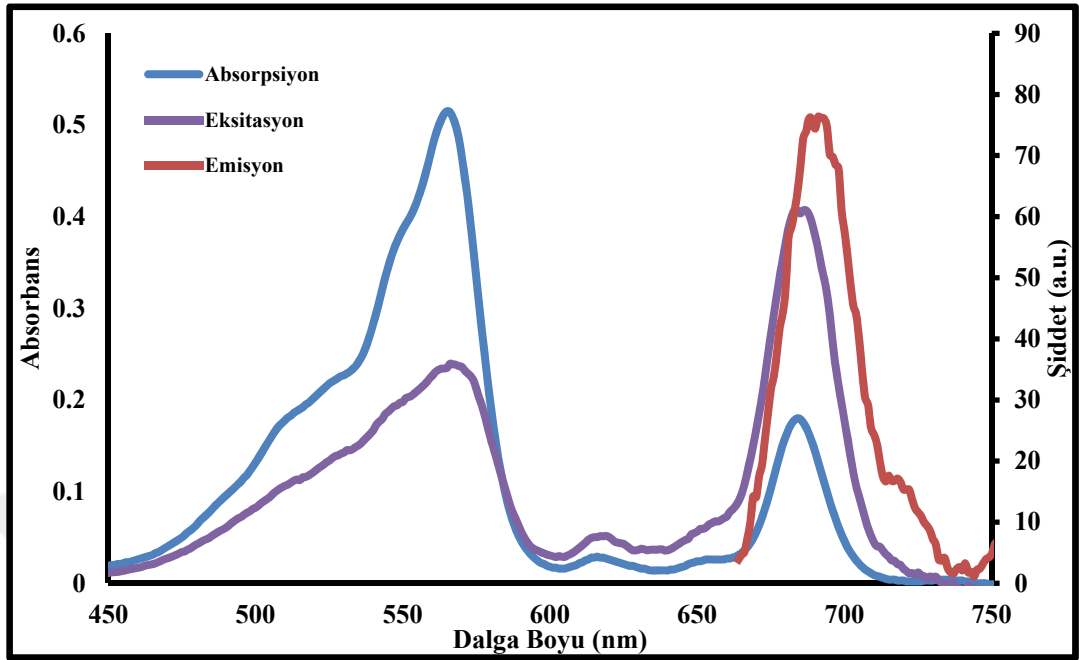


Şekil 7.43: 9 numaralı bileşiğin Q_d ölçümleri esnasındaki UV-Vis spektrumu grafikleri.

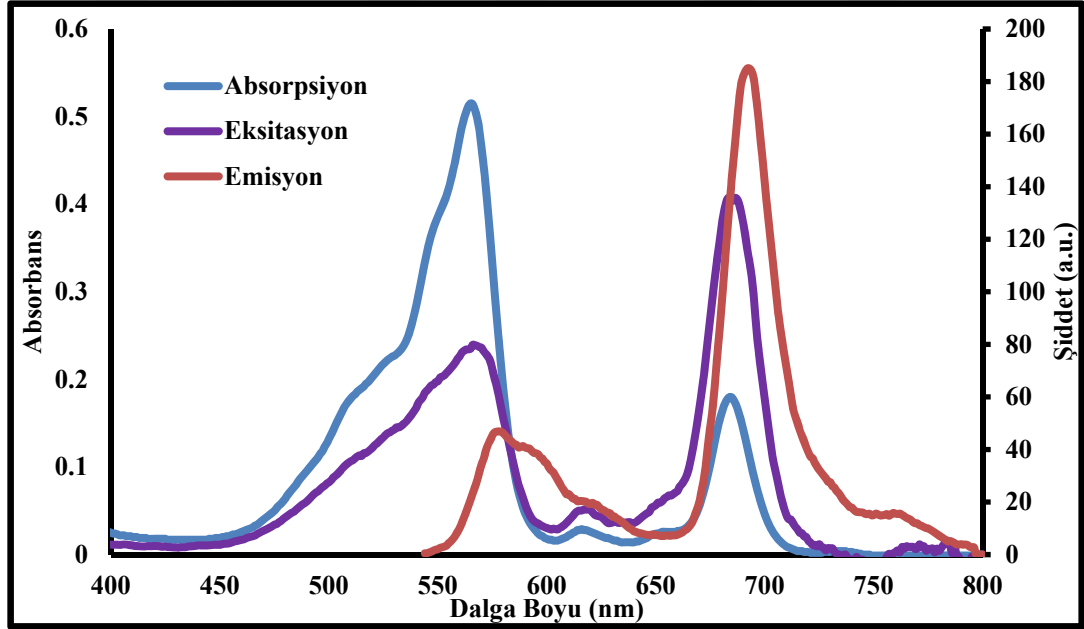
7.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen 8 ve 9 numaralı bileşiklerin fotofiziksel ölçümlerinin yapılması için floresans spektrum ölçümleri yapıldı (Şekil 7.44-47). Alınan bu floresans spektrumları ile floresans kuantum verimleri literatürde bulunan standart maddelerin floresans spektrumlarından faydalanılarak sentezlenen bileşiklerin floresans kuantum verimleri Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplandı. Bu hesaplamalar DMSO çözücü içerisinde, standart olarak Pc kısmı için unsüstitüye çinko ftalosiyanın ($\Phi_F=0.20$ [39]), SubPc kısımları için kloro subftalosiyanın ($\Phi_F=0.24$ [75]) kullanıldı. Sentezlenen bileşikler ftalosiyanın bölgesinden uyarıldıklarında 8 numaralı subftalosiyanın süstitüe ftalosiyanın bileşiğinin emisyonunun olduğu, 9 numaralı subftalosiyanın süstitüe azaftalosiyanın bileşiğinin emisyonunun olmadığı gözlemlenmiş olup bileşikler subftalosiyanın kısımlarından uyarıldıklarında her iki bileşiğin de floresans emisyonu olduğu görülmüştür. Ayrıca sentezleri yapılan bileşiklerin floresans ömürlerinin ölçümleri, standart hava soğutmalı R928 PMT dedektör ve NanoLED donanımlı, zaman bağımlı tek foton sayabilen FLUOROLOG-3 spektrofotometresinde (Horiba JobinYvon, Edison, NJ) yapılmıştır (Şekil 7.48-52).

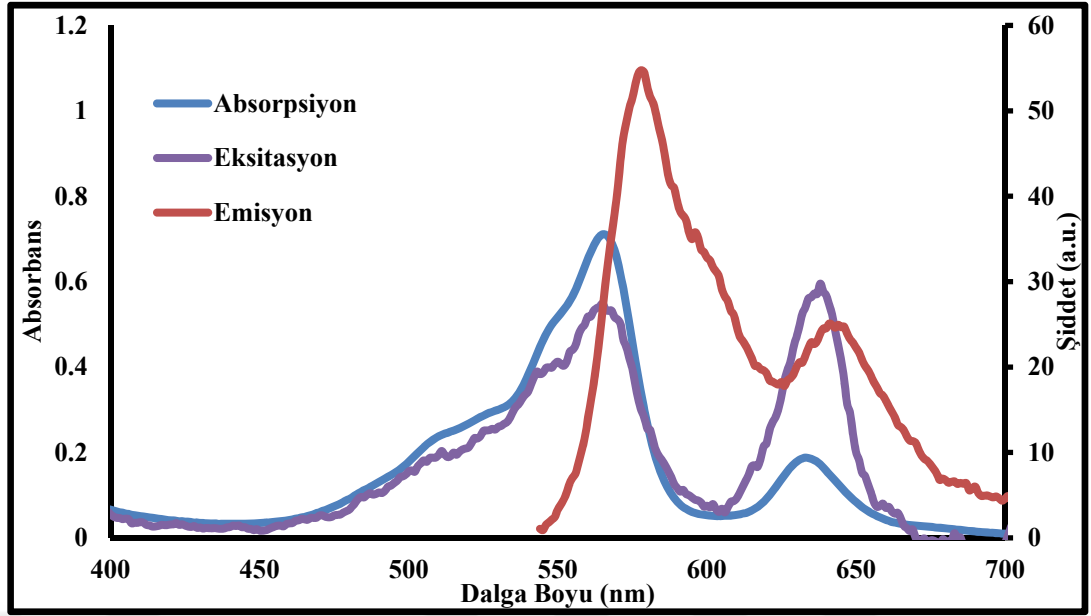
7.2.4.1. Floresans Spektrumları



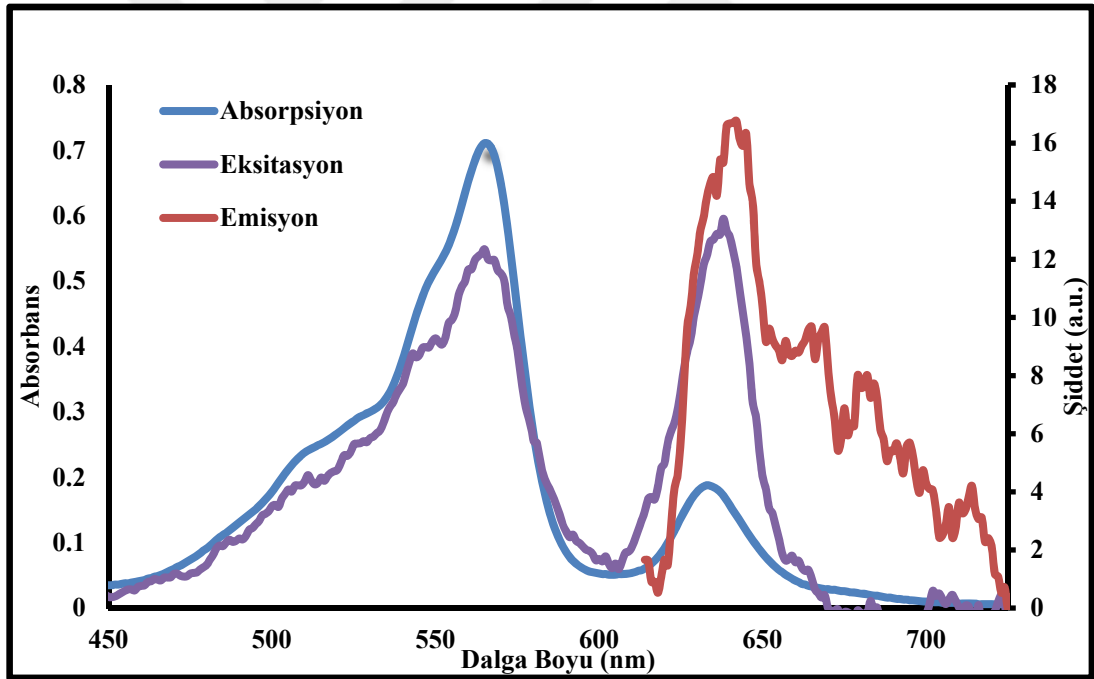
Şekil 7.44: 8 numaralı bileşiğin absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{ex}=650$ nm).



Şekil 7.45: 8 numaralı bileşiğin absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{ex}=530$ nm).

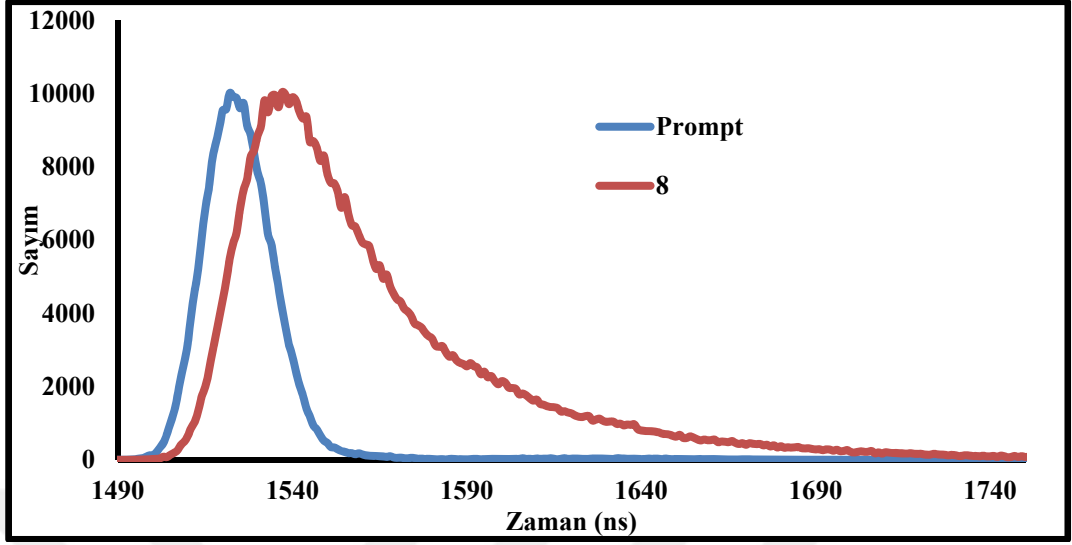


Şekil 7.46: 9 numaralı bileşiğin absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{ex}=530$ nm).

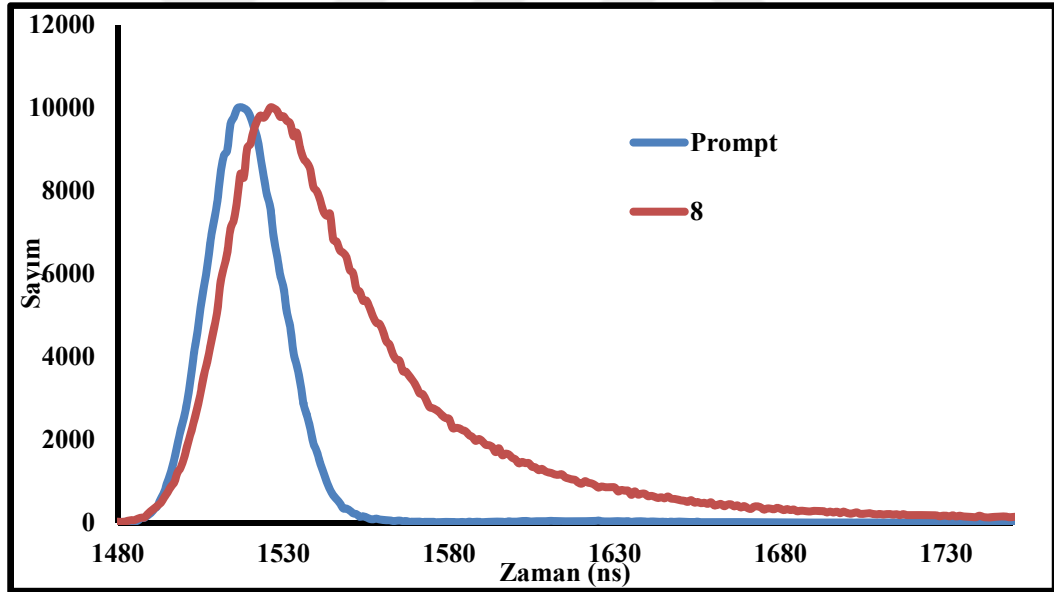


Şekil 7.47: 9 numaralı bileşiğin absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{ex}=605$ nm).

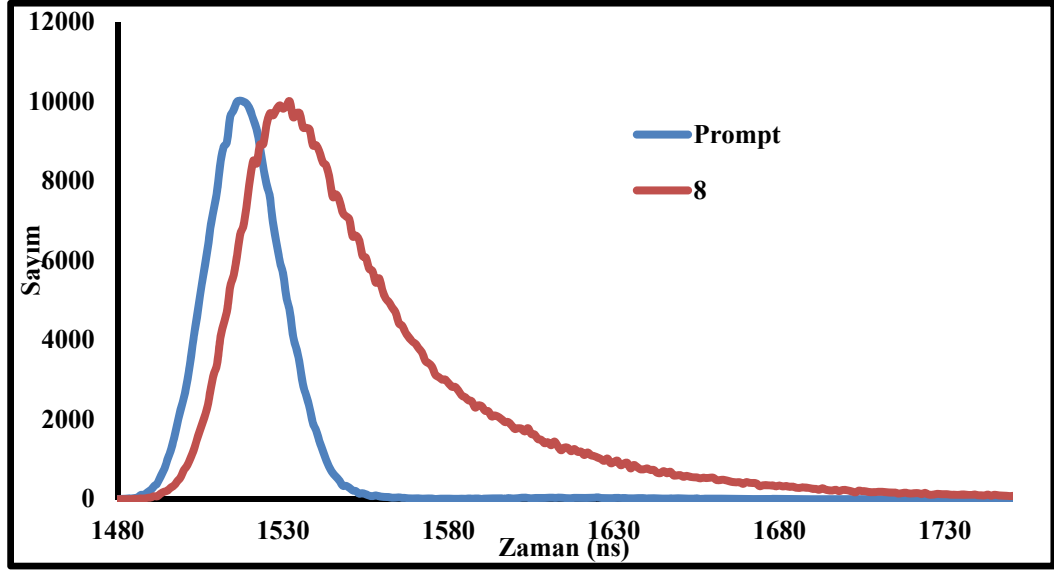
7.2.4.2. Floresans Ömür Spektrumları



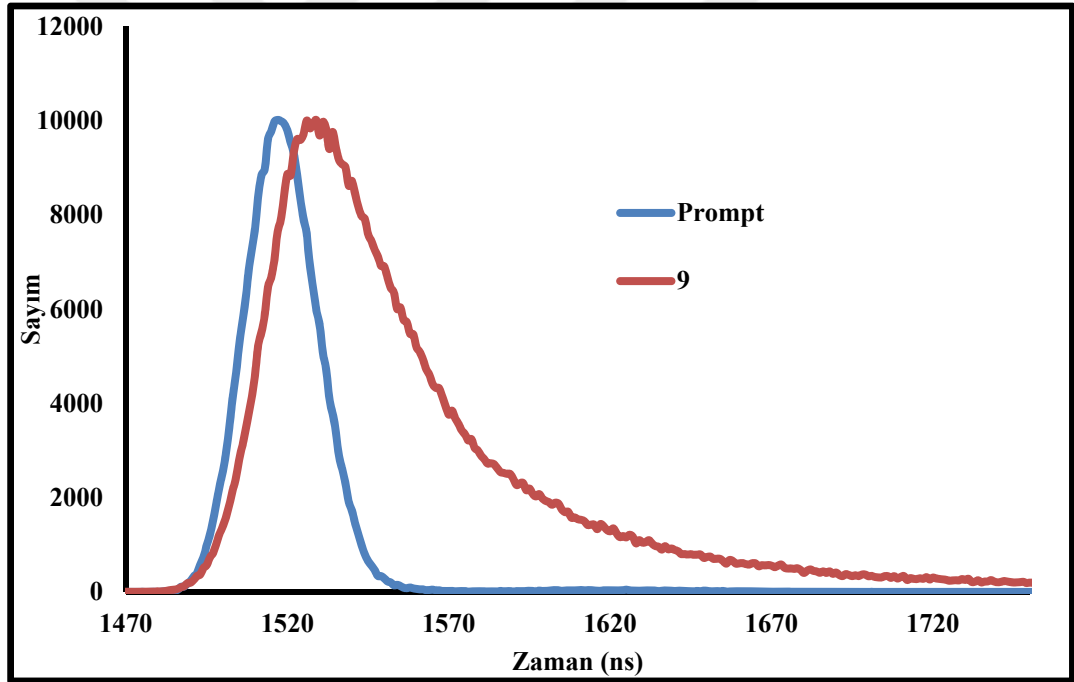
Şekil 7.48: 8 numaralı bileşiğin ftalosiyani bölgesine ait floresans ömür spektrumu ($\lambda_{\text{ex}}=674$ nm, $\lambda_{\text{em}}=693$ nm).



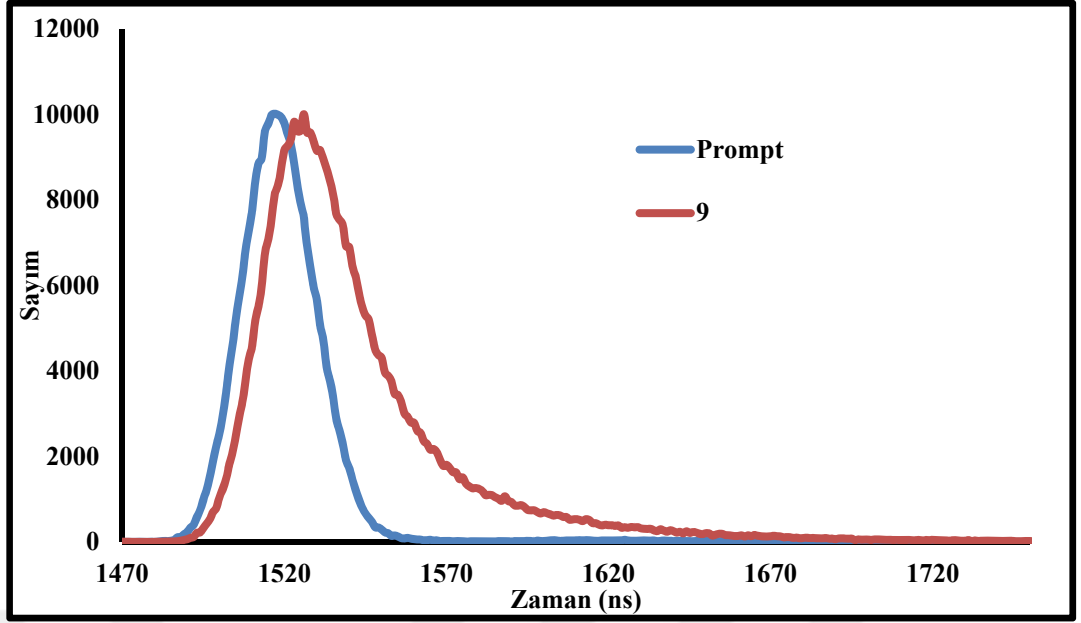
Şekil 7.49: 8 numaralı bileşiğin subftalosiyani bölgesine ait floresans ömür spektrumu ($\lambda_{\text{ex}}=390$ nm, $\lambda_{\text{em}}=580$ nm).



Şekil 7.50: **8** numaralı bileşiğin subftalosiyanin bölgesine ait floresans ömür spektrumu ($\lambda_{\text{ex}}=390$ nm, $\lambda_{\text{em}}=693$ nm).



Şekil 7.51: **9** numaralı bileşiğin subftalosiyanin bölgesine ait floresans ömür spektrumu ($\lambda_{\text{ex}}=390$ nm, $\lambda_{\text{em}}=578$ nm).

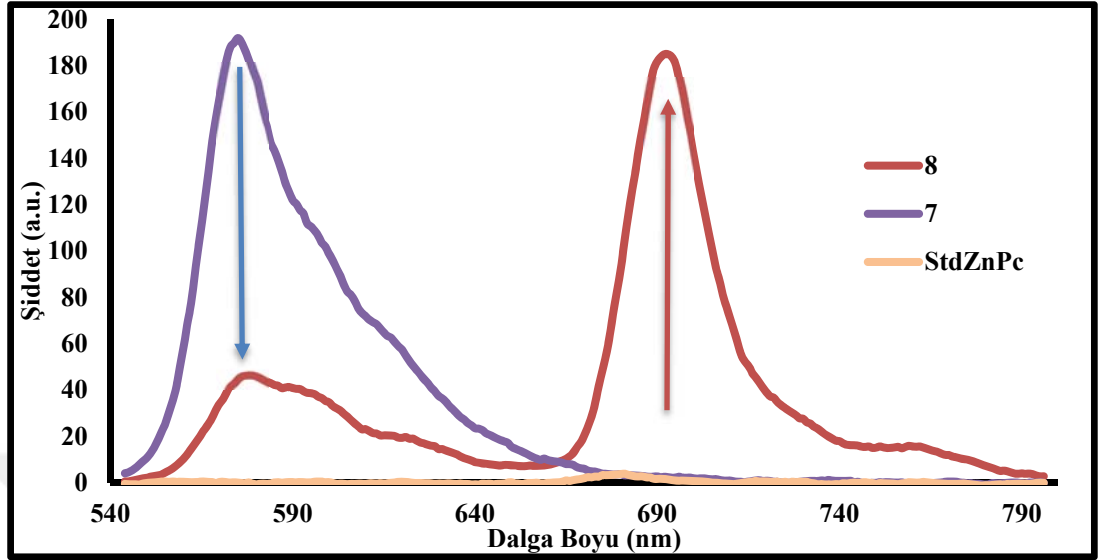


Şekil 7.52: 9 numaralı bileşiğin subftalosiyanin bölgesine ait floresans ömür spektrumu ($\lambda_{ex}=390$ nm, $\lambda_{em}=642$ nm).

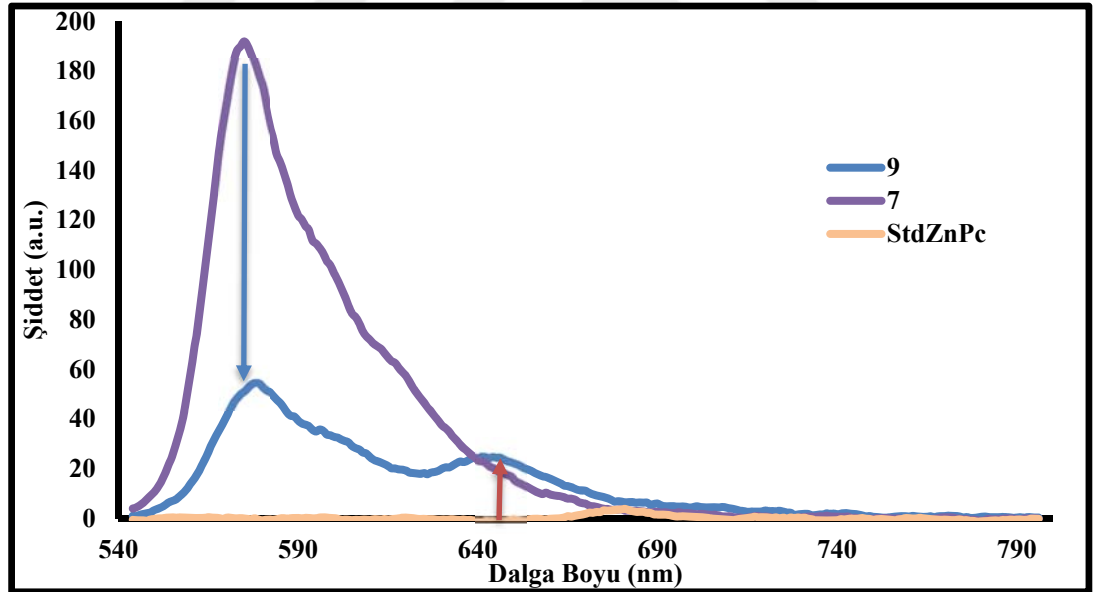
7.2.4.3. Enerji Transfer Kuantum Verimi Ölçümleri

Sentezlenen subftalosiyanin süstitüe ftalosiyanin ve azaftalosiyanin bileşiklerinin enerji transfer kuantum verimlerinin ölçülebilmesi için öncelikle her iki bileşiğin (8 ve 9) başlangıç maddeleri olan, standart çinko ftalosiyaninin ve azido subftalosiyaninin floresans emisyon spektrumları alındı. Dört bileşikte 530 nm den uyarıldı, standart çinko ftalosiyanin bu dalga boyunda uyarıldığında herhangi bir emisyon yapmadığı halde tez kapsamında sentezlenen bileşikler bu dalga boyunda uyarıldığında subftalosiyanin bölgesindeki emisyonun azaldığı ve ftalosiyanin ya da azaftalosiyanin bölgelerinde emisyon bantları olduğu gözlemlendi (Şekil 7.53, Şekil 7.54). Ayrıca standart çinko ftalosiyaninin absorpsiyonu ile subftalosiyanin emisyonu ve azaftalosiyanin absorpsiyonu ile subftalosiyanin emisyonu arasında spektral örtüşmeler (Şekil 8.3, Şekil 8.4) olduğu gözlemlendi. Hem Bölüm 3.1.2.' de anlatıldığı üzere spektral örtüşme hem de standart çinko ftalosiyaninin subftalosiyanin bölgesinden (530 nm) uyarıldığında emisyon yapmıyor olmasına rağmen subftalosiyanin süstitüe edilmiş 8 ve 9 numaralı bileşikler subftalosiyanin bölgesinden (530 nm) uyarıldıklarında ftalosiyanin ve azaftalosiyanin bölgelerinden emisyon yapıyor olmaları sentezlenen bileşiklerde uyarılmış subftalosiyanin (verici) bölgesinden ftalosiyanin (alıcı) bölgesine bir enerji transferi olduğunun kanıtıdır.

Sentezlenen bileşiklerin enerji kuantum verimleri Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.



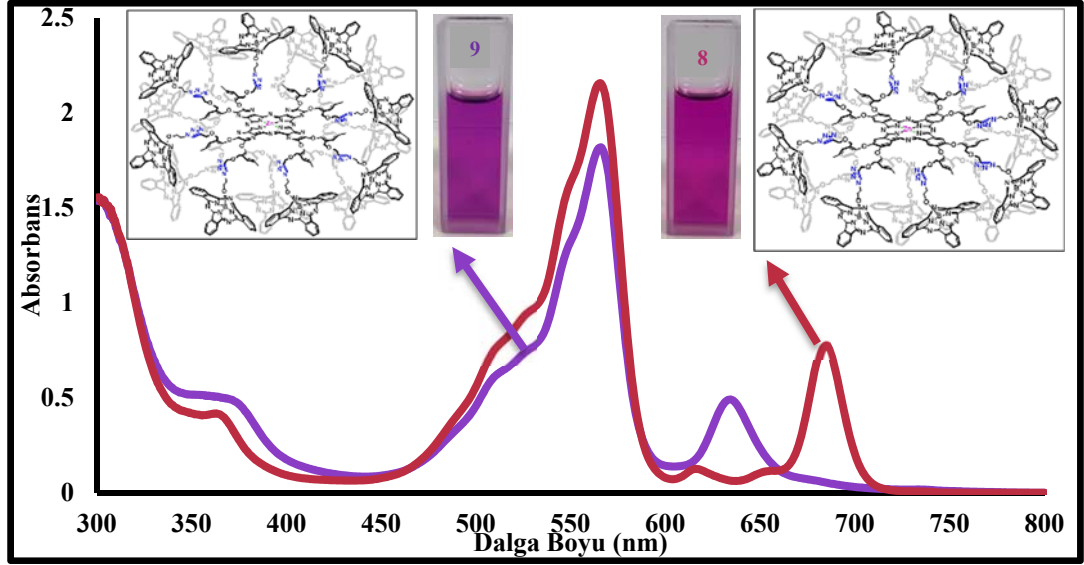
Şekil 7.53: 8, 7 ve StdZnPc floresans spektrumları karşılaştırması ($\lambda_{\text{ex}}=530$ nm).



Şekil 7.54: 9, 7 ve StdZnPc floresans spektrumları karşılaştırması ($\lambda_{\text{ex}}=530$ nm).

8. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu tez kapsamında; sübstitüe ftalosiyenin ve azaftalosiyenin sentezlenebilmesi için 2,6 bis(hidroksilmetil)-*p*-krezolden başlayarak ilk önce 2,6-bis(metilbromür)-*p*-krezol (**1**) sentezlendi, daha sonra **1** numaralı bileşikten 2,6-bis(metilproparjil)-*p*-krezol (**2**) sentezlendi, **2** numaralı bileşikten yola çıkarak ise 4,5-bis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-yloxy)metil)fenoksi)ftalonitril bileşiği (**3**) ve 5,6-bis (4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-yloxy)metil)fenoksi) pirazin-2,3-dikarbonitril bileşiğinin (**4**) sentezleri yapıldı. **3** numaralı bileşikten başlanılarak 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi) metil)fenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğinin (**5**) ve **4** numaralı bileşikten yola çıkarak da 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis((prop-2-in-1-iloksi) metil) fenoksi) tetrapirazinoporfirazinato çinko (II) bileşiğinin (**6**) sentezleri yapıldı. Aynı zamanda azido etanol literatürde verilen prosedüre göre sentezlendi [74] ve klorosubftalosiyenin bileşiği ile reaksiyon gerçekleştirilerek azidosubftalosiyenin bileşiğinin (**7**) sentezi gerçekleştirildi. Başlangıç maddelerinin sentezleri tamamlandıktan sonra **5** ile **7** bileşikleri ve **6** ile **7** bileşikleri “klik” reaksiyonu yöntemiyle sübstitüe edilerek 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis(((1,2,3-triazoletoksi) subftalosiyenin) metil) fenoksi) ftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin (**8**) ve 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(4-metil-2,6-bis(((1,2,3-triazol etoksi) subftalosiyenin) metil) fenoksi) tetrapirazinoporfirazinato çinko(II) bileşiğinin (**9**) sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen **8** ve **9** numaralı bileşiklerinin FT-IR, ¹H-NMR ve UV-Vis spektroskopi yöntemleri ile yapı aydınlatmaları yapıldıktan sonra, fotodinamik terapi için kullanılmaya uygun olup olmadıklarını tespit etmek amacıyla fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelenmiş, ayrıca enerji hasadı sistemlerinde kullanılabilirliklerinin tespiti amacıyla floresans kuantum verimleri ve emisyon ölçümleriyle enerji transfer yetenekleri incelenmiştir.



Şekil 8.1: 8 ve 9 numaralı bileşiklerin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumları.

Tez dâhilinde sentezleri gerçekleştirilen 8 ve 9 numaralı bileşiklerin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırması yapıldığında subftalosiyanın bölgelerine ait Q bantlarının dalga boyları aynı olmakla birlikte 9 numaralı bileşiğin ftalosiyanın bölgesine ait Q bandının yapısında bulunan azot (N) atomlarının etkisiyle maviye kaydığı gözlenmiştir. (Şekil 8.1).



Şekil 8.2: 5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı bileşiklerin renk karşılaştırması.

Sentezlenen bileşiklerin renkleri gözlemlendiğinde ftalosiyaninlerin klasik mavi-yeşil renginin aksine **8** ve **9** numaralı bileşiklerin renklerinin mor oldukları anlaşılmıştır. Bu durumun sebebinin merkezinde bor (B) atomu bulunduran pembe renkli subftalosiyanin ile mavi-yeşil renkli ftalosiyanin ve azaftalosiyanin bileşiklerinin birleşmesinden kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca **8** numaralı bileşik ile **9** numaralı bileşiğin renkleri karşılaştırıldığında ise **9** numaralı bileşiğin renginin bir derece kadar daha koyu mor olduğu görülmektedir, buna sebep olan durumun ise **9** numaralı bileşiğin yapısında bulunan azaftalosiyaninin yapısındaki N atomları sebebiyle UV-Vis spektrumunda absorbands bandının maviye kayması olduğu düşünülmektedir.

Tablo 8.1: Absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon değerleri (DMSO içerisinde).

Bileşik	Absorbans $\lambda_{\max}$ (nm) log (ε)	Emisyon $\lambda_{\max}$ (nm)		Eksitasyon $\lambda_{\max}$ (nm)		Stok kayması Δstokes , (nm)	
		λ_{exc} 530 nm	λ_{exc} 650 nm	λ_{em} 578 nm	λ_{em} 691 nm	SubPc Bölgesi	Pc Bölgesi
8	566, 684 (5,71), (5,29)	578, 692	691	565	566, 686	13	5
9	566, 634 (5,56), (4,99)	λ_{exc} 530 nm	λ_{exc} 605 nm	λ_{em} 578 nm	λ_{em} 642 nm		
		578, 642	642	565	565, 638	13	4
7	566	576		565		11	
StdZnPc	672 ^[39]	682 ^[39]		672 ^[39]		10 ^[39]	

Sentezleri gerçekleştirilen **8** ve **9** numaralı bileşiklerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde ise; AzidoSubPc' nin Q bandı (566) ile sentezleri gerçekleştirilen hem **8** hem de **9** numaralı bileşiklere ait spektrumda SubPc bölgesine denk gelen Q bantlarının aynı dalga boyunda (566) olduğu gözlenmiş dolayısıyla yapıda herhangi bir bozulma olmadığı anlaşılmıştır. Ftalosiyanin bölgesine ait Q bantları incelendiğinde ise; **9** numaralı bileşiğin Q bandının StdZnPc' ye oranla maviye kaymasının sebebinin daha önce azaftalosiyaninin yapısında fazladan bulunan N atomlarından kaynaklı olduğunu belirtmiştik, **8** numaralı bileşiğin Q bandı ise StdZnPc ile kıyaslandığında hafif bir kırmızıya kayma göstermiştir, bunun sebebinin ise yapıda konjuge olarak bulunan on altı adet subftalosiyanin olduğu söylenebilir.

Tablo 8.2: Fotofiziksel ve fotokimyasal özellikler (DMSO içerisinde).

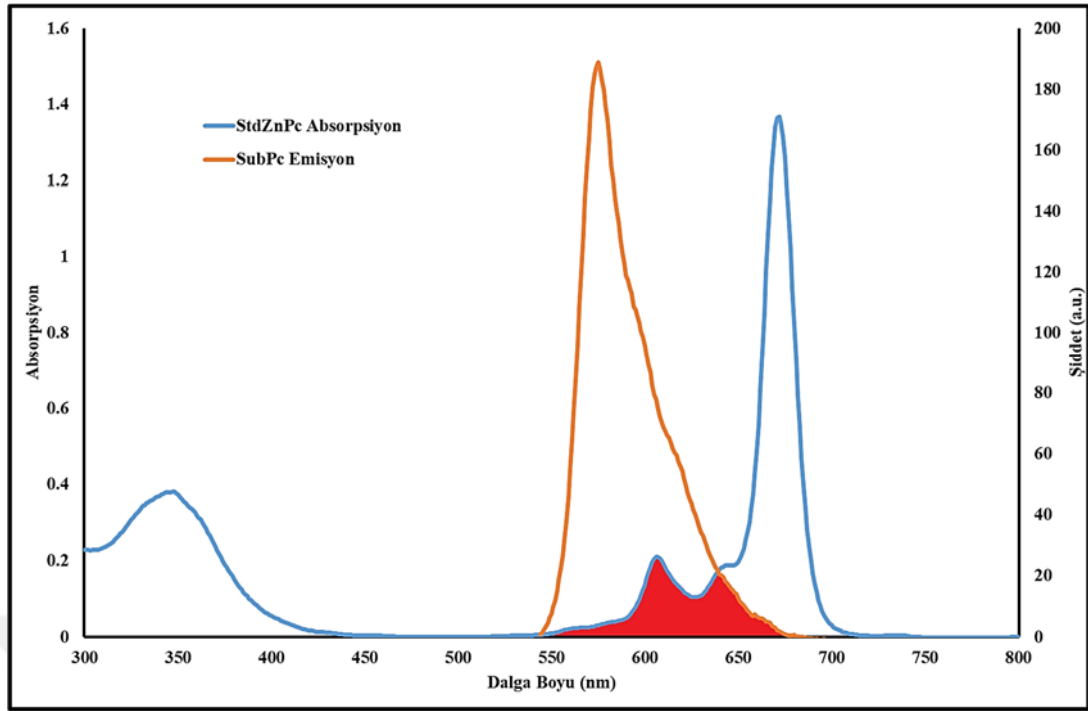
Bileşik	Φ_F	Φ_F (Φ_{ENT} için)	τ_F (ns)		Φ_A	Φ_d ($\times 10^{-3}$)	Φ_{ENT}
	λ_{exc} 650 nm	λ_{exc} 530 nm	λ_{exc} 390 nm	λ_{exc} 650 nm			
8	0.064	0.0062	$\lambda_{em}=578$ nm 1.74 (% 87.34), 7.99 (% 12.66)	1.20 (% 41.28), 2.71 (% 58.72)	0.52	0.18	0.96
			$\lambda_{em}=692$ nm 1.41 (% 56.39), 3.09 (% 43.61)				
9	λ_{exc} 605 nm	λ_{exc} 530 nm	$\lambda_{em}=578$ nm	-	0.15	3.6	0.93
	0.019	0.0095	2.02 (% 86.5), 10.34 (% 13.5)				
7	λ_{exc} 530 nm	0.14 ^[75]	$\lambda_{em}=642$ nm 0.61 (% 55.75), 2.08 (% 44.25)				
StdZnPc	0.20 ^[39]		3.99 ^[76]		0.67 ^[41]	0.026 ^[41]	-

Tez dâhilinde sentezleri gerçekleştirilen **8** ve **9** numaralı bileşiklerin singlet oksijen kuantum verimi çalışmaları, singlet oksijen söndürücü (quencher) madde olan DPBF eşliğinde UV-Vis absorpsiyon ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir (Tablo 8.2). **8** ve **9** numaralı bileşiklerin singlet oksijen kuantum verimlerinin karşılaştırması yapıldığında; **8** numaralı subftalosiyanin sübstitüe ftalosiyanin bileşiğinin singlet oksijen kuantum veriminin **9** numaralı subftalosiyanin sübstitüe azaftalosiyanin bileşiğinin üç katından fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca floresans kuantum verimleri karşılaştırıldığında da **8** numaralı bileşiğin floresans kuantum veriminin **9** numaralı bileşiğin floresans kuantum veriminin üç katından fazla olduğu görülmüştür.

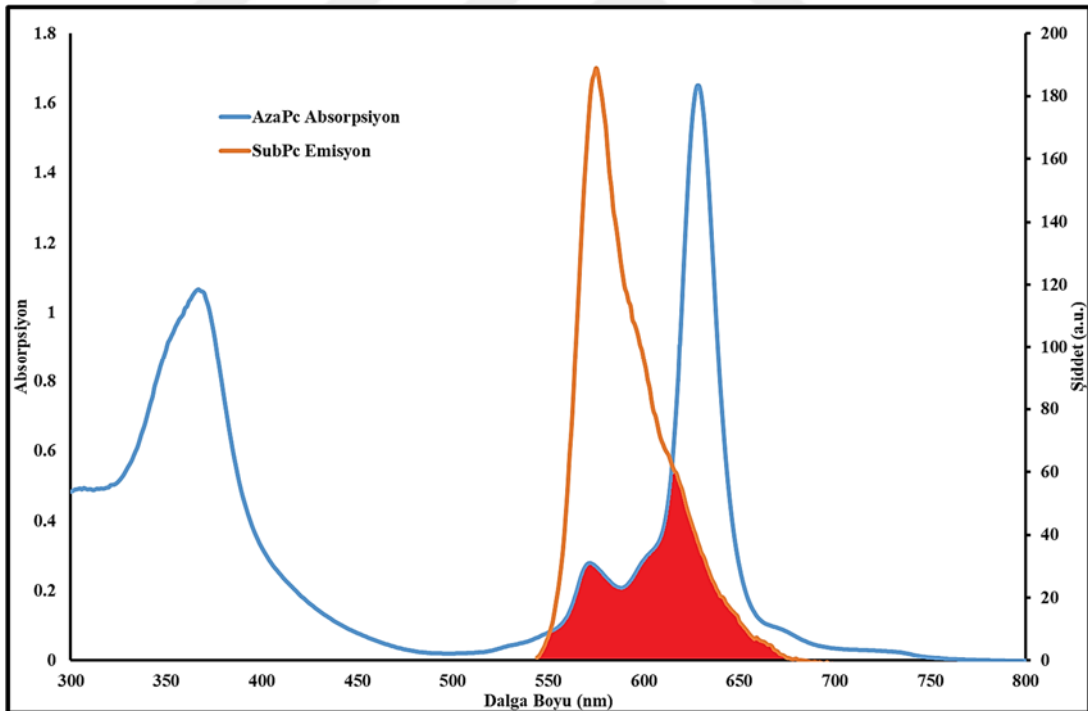
Her iki bileşiğin floresans kuantum verimlerinin de düşük olmasının sebebinin enerji transferi olduğu düşünülmekle birlikte [77] **9** numaralı bileşiğin hem floresans kuantum verimi hem de singlet oksijen kuantum verimi **8** numaralı bileşikten oldukça düşüktür. Bu durumun sebebi araştırıldığında; Normal şartlarda süstitüe edilmemiş azaftalosiyenin floresans ve singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olduğu fakat AzPc' ler donör bir molekül ile süstitüe edildiklerinde meydana gelen enerji transferi nedeniyle enerjinin sönmüldüğü ve floresans kuantum verimi ile singlet oksijen kuantum veriminin düştüğüne dair literatürde çeşitli çalışmaların olduğu görülmüştür [78-80]. Özellikle kükürt veya oksijen bağlarına sahip türevler, yüksek floresans ve singlet oksijen kuantum verimine sahipken, azot heteroatomlarının varlığının bu parametreleri neredeyse sıfıra düşürdüğü, bir azot atomunun periferik veya merkezi bir alifatik süstitüentin bir parçası olduğu zaman kuantum verimlerinin güçlü bir şekilde azaldığı gözlenmiştir [81]. Düşük floresans kuantum verimi özelliklerinden dolayı azaftalosiyenin içeren sistemler için literatürde yapılmış birçok sensör ya da dark quencher (floresans sönmüleyici) çalışması olduğu görülmüştür [82-84].

Diğer bir neden olarak da Şekil 8.3 ve Şekil 8.4' de verilen spektrumlar incelendiğinde; AzaPc' nin absorpsiyon spektrumunun SubPc bileşiğinin emisyon spektrumu ile yaptığı çakışmanın StdZnPc' nin absorpsiyon spektrumunun SubPc bileşiğinin emisyon spektrumundaki çakışmadan daha fazla olduğu söylenebilir.

Sentezleri yapılan her iki bileşiğin floresans ve singlet oksijen kuantum verimleri karşılaştırıldığında **9** numaralı bileşiğin kuantum verimlerinin düşük olması ve absorpsiyon yaptığı dalga boylarının (SubPc bölgesi için 566 nm, Pc bölgesi için 634 nm) fototerapötik penceresinin (650 ila 850 nm, Şekil 4.4) dışında kalması da göz önünde bulundurulduğunda **8** numaralı bileşiğin PDT uygulamalarında fotosensitizer olarak kullanılmak için daha uygun bir aday olduğu düşünülmektedir.



Şekil 8.3: StdZnPc absorpsiyonu ile SubPc emisyonunun spektral örtüşmesi.



Şekil 8.4: AzaPc absorpsiyonu ile SubPc emisyonunun spektral örtüşmesi.

Şekil 7.53, 7.54, 8.3 ve 8.4 birlikte değerlendirildiğinde sentezleri yapılan **8** ve **9** numaralı bileşiklerde SubPc (verici) birimlerinden Pc ve AzaPc (alıcı) birimlerine doğru bir enerji transferi söz konusu olabileceği anlaşılmaktadır. Her iki bileşik de

SubPc bölgesinden (530 nm) uyarıldıklarında SubPc bölgesinde gözlenen emisyon şiddetinin azaldığı Pc veya AzaPc bölgesinde emisyon gözleendiği fakat **8** numaralı bileşiğin Pc bölgesinde yaptığı emisyonun **9** numaralı bileşiğin AzaPc bölgesinde yaptığı emisyonu göre çok daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Bu durumun sebebinin ise daha önce de anlatıldığı üzere AzaPc'lerin donör bir molekül ile substitüe edildiklerinde meydana gelen enerji transferi nedeniyle enerjinin sönmüldüğü ve floresans kuantum verimi ile singlet oksijen kuantum verimlerinin düştüğü hususu olduğu düşünülmektedir. Şekil 8.3 ve Şekil 8.4' de verilen absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının üst üste çakışan alanları değerlendirildiğinde **9** numaralı bileşiğin enerji transferinin hesaplanan aksine **8** numaralı bileşikten daha yüksek çıkması beklenmesine rağmen **8** numaralı bileşikte enerji transferi **9** numaralı bileşiğe kıyasla çok az da olsa yüksek hesaplanmıştır. Bunun nedeninin SubPc ile Pc/AzaPc arasındaki uzaysal etkileşimler olduğu düşünülmektedir. Sentezlenen bileşiklerde gözlenen enerji transferi ve UV-Vis spektrumunda geniş alanlarda absorpsiyon yapmaları sebebiyle her iki bileşiğin de güneş enerjisi gibi yapay ışık hasadı sistemlerinde kullanılabilir oldukları düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Husain A., Ganesan A., Ghazal B., Makhseed S., (2020), “Multivalent Allyl-Substituted Macrocycles as Nonaggregating Building Blocks”, *The Journal of Organic Chemistry*, 85, 8055–8061.
- [2] Braun, A., Tcherniac, J, (1907), “Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*”, 40, 2907-2914.
- [3] Köksoy B., (2015), “Polar Gruplar İçeren Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi.
- [4] Leznoff C.C., Lever A.B.P. (1989), “Synthesis of metal-free substituted phthalocyanines”, VCH, Weinheim, 1, 5-50.
- [5] Linstead, R. P., Lowe, A. R., (1934), “Phthalocyanines. Part III. Preliminary Experimentson the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile”, *Journal of the Chemical Society*, 1022-1027.
- [6] Bıyıklıoğlu Z., (2015), “Electrochemical and Aggregation Properties of Newly Synthesized Dendritic Axially Morpholine-disubstituted Silicon Phthalocyanine, Mono-substituted Subphthalocyanine and Their Quaternized Derivatives”, *Inorganic Chemistry Communications*, 55, 60–64.
- [7] Yanık H., (2010), “Yeni İndiyum Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [8] Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G., Maitrot, M., (1987), “A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals”, *Journal of the American Chemical Society*, 109, 5119-5122.
- [9] Leznoff C. C., Lever A. B. P., (1993), “Phthalocyanines Properties and Applications”, Vol 1-4, 1st Edition, VCH Publishing.
- [10] Gürek G. A., (1996), “Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyaninler”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [11] Hoshino A., Takenaka Y., Miyaji H., (2003), “Redetermination of the crystal structure of α -copper phthalocyanine grown on KCl”, *Acta Crystallographica Section B*, 59, 393-403.
- [12] McKeown N. B., (1998), “Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function”, 1st Edition, Cambridge University Pres.

- [13] Dumoulin F., Durmus M., Ahsen V., Nyokong T., (2010), "Synthetic Pathways to Water-soluble Phthalocyanines and Close Analogs", *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2792–2847.
- [14] Li X., Feng Y., Li C., Han H., Hu X., Ma Y., Yang Y., (2021), "One-step Preparation of Metal-free Phthalocyanine with Controllable Crystal Form", *Green Processing and Synthesis*, 10, 95–100,
- [15] Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M., Bekaroğlu, Ö., (1988), "Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivatives of A Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 401-406.
- [16] Shimizu S., (2016), "Recent Advances in Subporphyrins and Triphyrin Analogues: Contracted Porphyrins Comprising Three Pyrrole Rings", *Chemical Reviews*, 117, 2730–2784.
- [17] Makhseed S., Ghazal B., Durmuş M., (2020), "Purple subphthalocyanine phthalocyanine dyad: Synthesis, photophysical properties and DFT study", *Applied Organometallic Chemistry*, 34, 5780.
- [18] Ince, M., Medina, A. Yum, J.-H., Yella, A., Claessens, C. G. Martinez-Diaz, M. V., Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K., Torres, T., (2014), "Peripherally and Axially Carboxylic Acid Substituted Subphthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells", *Chemistry—A European Journal*, 7, 2016-2021.
- [19] Day V.W., Marks T.J., Wachter W.A., (1975), "Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-Iminoisoindoline)", *Journal of the American Chemical Society*, 97, 4519-4527.
- [20] D. González-Rodríguez, T. Torres, D. M. Guldi, J. Rivera, L. Echegoyen, (2002), "Energy Transfer Processes in Novel Subphthalocyanine–Fullerene Ensembles", *Organic Letters*, 4, 335-338.
- [21] Claessens, C. G., González-Rodríguez, D., Rodríguez-Morgade, M. S., Medina, A., Torres T., (2014), "Subphthalocyanines, Subporphyrazines, and Subporphyrins: Singular Nonplanar Aromatic Systems", *Chemical Reviews*, 114 (4), 2192–2277.
- [22] Verreet B., Rand B. P., Cheyins D., Hadipour A., Aernouts T., Heremans P., Medina A., Claessens C. G., Torres T., (2011), "A 4% Efficient Organic Solar Cell Using a Fluorinated Fused Subphthalocyanine Dimer as an Electron Acceptor", *Advanced Energy Materials*, 1, 565-568.
- [23] Jin F., Chu B., Li W., Su Z., Yan X., Wang J., Li R., Zhao B., Zhang T., Gao Y., Lee C.S., Wu H., Hou F., Lin T., Song Q., (2014), "Highly efficient organic tandem solar cell based on SubPc:C70 bulk heterojunction", *Organic Electronics*, 15, 3756-3760.

- [24] Gonzalez-Rodriguez D., Claessens C. G., Torres T., Liu S., Echegoyen L., Vila N. Nonell S., (2005), "Tuning Photoinduced Energy- and Electron-Transfer Events in Subphthalocyanine-Phthalocyanine Dyads", *Chemistry—A European Journal*, 11, 3881–3893.
- [25] Klaus D., Knecht R., Dragasser A., Keil C., Schlettwein D., (2009), " (Photo-) conduction measurements during the growth of evaporated bulk heterojunctions of a subphthalocyanine donor and a perfluorinated phthalocyanine acceptor", *Physica Status Solidi A* 206, No. 12, 2723–2730.
- [26] Menting R., Lau J. T. F., Xu H., Ng D. K. P., Röder B., Ermilov E. A., (2012), "Formation and photoinduced processes of a self-assembled subphthalocyanine-porphyrin-phthalocyanine supramolecular complex", *Chemical Communications*, 48, 4597–4599.
- [27] Menting R., Ng D. K. P., Röder B., Ermilov E. A., (2012), "Sequential energy and charge transfer processes in mixed host-guest complexes of subphthalocyanine, porphyrin and phthalocyanine chromophores", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 14573–14584.
- [28] Fazio E., Winterfeld K. A., López-Pérez A., Torres T., Guldi D. M., Torre G. d. l., (2018), "Synergy of light harvesting and energy transfer as well as short-range charge shift reactions in multicomponent conjugates", *Nanoscale*, 2018, 10, 22400.
- [29] Berna B. B., Platzer B., Wolf M., Lavarda G., Nardis S., Galloni P., Torres T., Guldi D. M., Paolesse R., (2020), "Panchromatic Light Harvesting and Stabilizing Charge-Separated States in Corrole-Phthalocyanine Conjugates through Coordinating a Subphthalocyanine", *Chemistry—A European Journal*, 26, 13451 – 13461.
- [30] Evgeniya A. S., Alexander G. M., Marina A. P., Elena A. U., Vadim V. M., Yulia G. G., Aslan Yu. T., (2020), "5,8-Disubstituted Crown-Naphthalonitriles as a Platform for Highly Soluble Naphthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 180, 108484.
- [31] Jasat, A., Dolphin, D., (1997), "Expanded Porphyrins and Their Heterologs", *Chemical Reviews*, 97(6): 2267–2340.
- [32] Vitaly I. Korepanov, Daria M. Sedlovets, (2019), "Spectroscopic identification of 2D conjugated polyphthalocyanines", *Materials Research Express*, 6, 055317.
- [33] Durmuş M., Yaman H., Göl C., Ahsen V., Nyokong T., (2011), "Water-soluble quaternized mercaptopyridine-substituted zinc-phthalocyanines: Synthesis, photophysical, photochemical and bovine serum albumin binding properties", *Dyes and Pigments*, 91, 153-163
- [34] Sipos R., Sima J., (2020), "Jablonski Diagram Revisited", *Revista Cubana de Física* 37, 125.

- [35] Web 1, (2021), https://en.wikipedia.org/wiki/Jablonski_diagram, (Eriřim Tarihi: 15/08/2021).
- [36] Stepp, H., (2003), “Principles of clinical photodynamic therapy” ACTA Endoscopia., Vol.33.
- [37] Kim, Y.K., Kang, H-J., Jang, Y.W., Lee, S.B., Lee, S.M., Jung, K.S., Lee, J.K., Kim, M.R., (2008), “Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of Soluble TiOPc Derivatives”, International Journal of Molecular Sciences, 9, 2745-2756.
- [38] Fu J., Li X.Y., Ng D.K.P., Wu C., (2002), “Encapsulation of Phthalocyanines In Biodegradable Poly(Sebacic Anhydride) Nanoparticles”, Langmuir, 18, 3843-3847.
- [39] Göl C., Malkoç M., Yeřilot S., Durmuş M., (2014), “Novel zinc(II) phthalocyanine conjugates bearing different numbers of BODIPY and iodine groups as substituents on the periphery”, Dyes and Pigments, 111, 81-90.
- [40] Fery-Forgues S., Lavabre D., (1999), “Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products”, Journal of Chemical Education, Vol. 76, No. 9.
- [41] Ogunsipe A., Chen J.Y., Nyokong T., (2004), “Photophysical and photochemical studies of zinc(II) phthalocyanine derivatives—effects of substituents and solvents”, New Journal of Chemistry, 28, 822–827.
- [42] Du H., Fuh R A., Li J., Corkan A., Lindsey J S., (1998), “PhotochemCAD: A computer-aided design and research tool in photochemistry”, Photochemistry and Photobiology, 68, 141-142.
- [43] N. J. Turro, (1991), “Modern molecular photochemistry” University Science Books, Sausalito.
- [44] Guliyev R., (2013), “Kimyasal Algılayıcıların Tasarımları ve Bunların Moleküler Mantık Kapılarındaki Uygulamaları”, Doktora Tezi, Bilkent Üniversitesi.
- [45] Guliyev R., (2008), “Enerji Donör Etkinlięi Modülasyonu ile Orantısız Moleküler Algılayıcıların Rasyonel Tasarımı”, Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi.
- [46] Dexter D. L., (1953), “A theory of sensitized luminescence in solid”, The Journal of Chemical Physics, 21, 836-850.
- [47] Göl C., Malkoç M., Yeřilot S., Durmuş M., (2014), “A first archetype of boron dipyrromethenephthalocyanine pentad dye: design, synthesis, and photophysical and photochemical properties”, Dalton Transactions, 43, 7561–7569.
- [48] İbişoğlu H., Kılıç Z., Yüksel F., Tümay S. O., (2020), “Synthesis, characterization, photophysical and intramolecular energy transfer properties of

oxy-naphthylchalcone appended cyclotriphosphazene cores”, *Journal of Luminescence*, 222 , 117125.

- [49] Guo R., Chen K., Yu Z., Ye Q., Xiao W., Huang B., Guan X., Peng Y., (2020), “Fluorinated/non-fluorinated bisphenoxy benzyl ether zinc(II) phthalocyanine: Synthesis, photoinduced intramolecular electron transfer and intermolecular energy transfer”, *Journal of Luminescence*, 222,117163.
- [50] Sokolovski S. G., Rafailov E. U., Abramov A. Y., Angelova P. R., (2021), “Singlet oxygen stimulates mitochondrial bioenergetics in brain cells”, *Free Radical Biology and Medicine*, 163, 306–313.
- [51] Henderson B. W., DOUGHER T. J., (1992), “How Does Photodynamic Therapy Work?”, *Photochemistry and Photobiology Vol. 55, No. 1*, pp, 145-157.
- [52] Dougherty, T.J., Marcus, S. L., (1992), “Photodynamic Therapy”, *European Journal of Cancer*, 28A, 1734-1742.
- [53] Demirbaş Ü., Ömeroğlu İ., Akçay H. T., Durmuş M., Kantekin H., (2021), “Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties of peripherally tetra benzodioxane substituted metal-free phthalocyanine and its zinc(II) and magnesium(II) derivatives”, *Journal of Molecular Structure*, 1223, 128992.
- [54] Kaya E.N., (2020), “Fotodinamik Terapi ile Kanser Tedavisine Yönelik Çok Fonksiyonlu Fotosensitizerlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, *Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi*.
- [55] Idowu M., Nyokong T., (2007), “Photophysical and Photochemical Properties of Zinc and Aluminum Phthalocyanines In The Presence of Magnetic Fluid”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188(2-3), 200-206.
- [56] Ogunsipe A., Maree D., Nyokong T., (2003), “Solvent Effects On The Photochemical and Fluorescence Properties of Zinc Phthalocyanine Derivatives” *Journal of Molecular Structure*, 650,131-140.
- [57] Nowis D., Makowski M., Stoklosa T., Legat M., Issat T., Golab J., (2005), “Direct tumor damage mechanisms of photodynamic therapy”, *Acta Biochimica Polonia*, 52(2), 339-352.
- [58] Wang J., Wang, T. T., Gao, P. F., Huang, C. Z., (2014), “Biomolecules-conjugated nanomaterials for targeted cancer therapy”, *Journal of Materials Chemistry B*, 48 (2), 8452-8465.
- [59] Dolmans D.E.J.G.J., Fukumura D., Jain R.K., (2003), “Photodynamic Therapy for Cancer”, *Nature Reviews*, 3, 380-387.
- [60] Abrahamse H., Hamblin M. R., (2016), “New photosensitizers for photodynamic therapy”, *Biochemical Journal*, 473, 347–364.

- [61] Roguin, L. P., Chiarante N., Vior M. C. G., Marino J., (2019), "Zinc(II) phthalocyanines as photosensitizers for antitumor photodynamic Therapy", *International Journal of Biochemistry and Cell Biology*, 114, 105575.
- [62] Dougherty T.J., Gomer C.J., Henderson B. W., Jori G., Kessel D., Korbelik M., Moan J., Peng Q., (1998), "Photodynamic Therapy", *Journal of the National Cancer Institute*, Vol. 90, No. 12.
- [63] Uslan C., (2012), "Yeni Silisyum Ftalosiyanın Sentezi ile Fotokimyasal ve Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [64] Sibata C.H., Colussi V.C., Oleinick N.L., Kinsella T.J., (2000), "Photodynamic therapy: a new concept in medical treatment", *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 33, 869-880.
- [65] Mang T. S., (2004), "Lasers and light sources for PDT: past, present and future" *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 1, 43-48.
- [66] Brown, S., B., Brown, A., E., and Walker, I., (2004), "The present and future role of photodynamic therapy in cancer treatment", *Oncology*, 5, 497-508.
- [67] Anand S., Ortel B. J., Pereira S. P., Hasan T., Maytin E. V., (2012), "Biomodulatory approaches to photodynamic therapy for solid tumors", *Cancer Letters*, 326, 8-16.
- [68] Allison R. R., Downie G. H., Cuenca R., Hu X-H., Childs C. JH., Sibata C. H., (2004), "Photosensitizers in clinical PDT", *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 1, 27-42.
- [69] Allison R. R., Sibata C. H., (2010), "Oncologic photodynamic therapy photosensitizers: A clinical review", *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 7, 61-75.
- [70] Shibata N., Mori S., Hayashi M., Umeda M., Tokunaga E., Shiro M., Sato H., Hoshic T., Kobayashi N., (2014), "A phthalocyanine-subphthalocyanine heterodinuclear dimer: comparison of spectroscopic properties with those of homodinuclear dimers of constituting units", *Chemical Communications*, 50, 3040—3043.
- [71] Köksoy B., Akyüz D., Şenocak A., Durmuş M., Demirbaş E., (2021), "Novel SWCNT-hybrid nanomaterial functionalized with subphthalocyanine substituted asymmetrical zinc (II) phthalocyanine conjugate: Design, synthesis, characterization and sensor properties for pesticides", *Sensors and Actuators: B. Chemical* 329,129198.
- [72] Zhao Z., N. C. Andrew, J. C. Michael, (2009), "Towards black chromophores: μ -oxo linked phthalocyanine-porphyrin dyads and phthalocyanine-subphthalocyanine dyad and triad arrays", *Chemical Communications*, 7530–7532.

- [73] Husain A., Ganesan A., Ghazal B., Durmuş M., Zhang X-F, Makhseed S., (2019), "Dual-directional alkyne-terminated macrocycles: Enroute to non-aggregating molecular platforms", *Organic Chemistry Frontiers*, 6, 3192–3204.
- [74] N. Hooper, L.J. Beeching, J.M. Dyke, A. Morris, J.S. Ogden, A.A. Dias, M.L. Costa, M.T. Barros, M.H. Cabral, A.M.C. Moutinho, (2002), "A Study of the Thermal Decomposition of 2-Azidoethanol and 2-Azidoethyl Acetate by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy and Matrix Isolation Infrared Spectroscopy" *The Journal of Physical Chemistry*, 106, 9968-9975.
- [75] Göktuğ Ö., Göl C., Durmuş M., (2017), "Synthesis of novel dimeric subphthalocyanines via azidealkyne Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition and palladiumcatalyzed Glaser–Hay coupling reactions", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 21, 540–546.
- [76] Çakır V., Göksel M., Durmuş M., Bıyıklıoğlu Z., (2016), "Synthesis and photophysicochemical properties of novel water soluble phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 125, 414–425.
- [77] Yanık H., (2016), "Bor Dipirometen (Bodipy) Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi", *Doktora Tezi*, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [78] Novakova V., Zimcik P., Kopecky K., Miletin M., Kunes J., Lang K., (2008), "Self-Assembled Azaphthalocyanine Dimers with Higher Fluorescence and Singlet Oxygen Quantum Yields than the Corresponding Monomers", *European Journal of Organic Chemistry*, 3260–3263.
- [79] Miletin M., Zimcik P., Novakova V., (2018), "Photodynamic properties of aza analogues of phthalocyanines", *Photochemical and Photobiological Sciences*, 17, 1749–1766.
- [80] Novakova V., Hladik P., Filandrova T., Zajicova I., Krepsova V., Miletin M., Lenco J., Zimcik P., (2014), "Structural factors influencing the intramolecular charge transfer and photoinduced electron transfer in tetrapyrazinoporphyrazines", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 5440.
- [81] Novakova V., Zimcik P., Miletin M., Vachova L., Kopecky K., Lang K., Chabera P., Polivka T., (2010), "Ultrafast intramolecular charge transfer in tetrapyrazinoporphyrazines controls the quantum yields of fluorescence and singlet oxygen", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 2555–2563.
- [82] Lochman L., Svec J., Roh J., Novakova V., (2015), "The role of the size of aza crown recognition moiety in azaphthalocyanine fluorescence sensors for alkali and alkaline earth metal cations", *Dyes and Pigments*, 121, 178-187.
- [83] Kopecky K., Satinsky D., Novakova V., Miletin M., Svoboda A., Zimcik P., (2011), "Synthesis of mono-, di-, tri- and tetracarboxy azaphthalocyanines as potential dark quenchers", *Dyes and Pigments*, 91, 112-119.

- [84] Kopecky K., Novakova V., Miletin M., Kucera R., Zimcik P., (2011), "Synthesis of new azaphthalocyanine dark quencher and evaluation of its quenching efficiency with different fluorophores", *Tetrahedron*, 67, 5956-5963.



ÖZGEÇMİŞ

Fatih DEMİR 2003 yılında başladığı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2007 yılında mezun oldu. 2019 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladı. 2015 yılından bu yana Sağlık Bakanlığı Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumuna Ürün Denetmeni olarak çalışmaktadır.



EKLER

Demir F., Kaya N. E., Durmuş M., (2021), “Ftalosiyanin-Subftalosiyanin Konjuge Bileşiklerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi”, Gebze Teknik Üniversitesi 5. Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, 10-11 Haziran, Gebze, Türkiye, Poster sunumu.

