

**T.C.  
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ TÜR FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Caner Yahya BOYAR**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KİMYA PROGRAMI**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Meryem ÇAMUR**

**MAYIS 2018**



**T.C.  
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ TÜR FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Caner Yahya BOYAR  
(1158205105)**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KİMYA PROGRAMI**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Meryem ÇAMUR**



**MAYIS 2018**





Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **1158205105** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **CANER YAHYA BOYAR** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YENİ TÜR FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Doç. Dr. Meryem ÇAMUR**  
Kırklareli Üniversitesi

  
.....  


**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN**  
Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

  
.....

**Dr. Öğr. Üyesi Emel PELİT**  
Kırklareli Üniversitesi

**Teslim Tarihi : 22 Mayıs 2018**  
**Savunma Tarihi : 04 Haziran 2018**

## ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Kırklareli Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi. Yüksek Lisans Tez Konusu olan bu çalışma 7-hidroksi-4-(piridin-3-il) kumarin bileşiği kullanılarak yeni tür metali ftalosiyanın türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılmasını içerir.

Bu Yüksek Lisans tezinin hazırlanması ve tamamlanması sürecinde, benden desteğini bilgi ve birikimini esirgemeyen, bana güvenip, sabır gösteren saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Meryem ÇAMUR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma sırasında bana yardımcı olan Kırklareli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Mustafa ARSLAN, Arş. Gör. Nihat AKKURT, Arş. Gör. Dr. Osman ÜNER'e, desteklerini esirgemeyen Kırklareli Üniversitesi Turizm Fakültesi Fakülte Sekreterleri Bengi ŞENOYMAK ve Nabi Sinan AKGÜN'e ve değerli laboratuvar ve mesai arkadaşlarıma;

Bana her zaman güvenen ve maddi, manevi desteklerini esirgemeyen, beni bugünlere binbir türlü emek ve zahmetle getiren AİLEM'e sonsuz teşekkürler ederim.

Mayıs 2018

Caner Yahya BOYAR  
(Fen Bilgisi Öğretmeni)

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>v</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>vii</b>
<b>SEMBOLLER</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>x</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xvii</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xix</b>
<b>YENİLİK BEYANI</b> .....	<b>xxi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı .....	2
<b>2. KUMARİN</b> .....	<b>3</b>
2.1 Kumarinlerin Yapısı ve Tarihi .....	3
2.2 Kumarinlerin Sınıfları .....	5
2.2.1 Basit Kumarinler .....	5
2.2.2 Furanokumarinler .....	5
2.2.3 Piranokumarinler .....	6
2.2.4 Piron-süstitüe Kumarinler .....	6
2.3 7-Hidroksikumarin .....	7
2.4 Piridin Süstitüe Kumarinler .....	7
2.5 Kumarinlerin Spektral Özellikleri .....	9
<b>3. FTALOSİYANİN</b> .....	<b>11</b>
3.1 Ftalosiyanın Yapısı .....	11
3.2 Ftalosiyanın Sentezi .....	12
3.3 Ftalosiyanın Kullanım Alanları .....	13
3.4 Ftalosiyanın Çözünürlüğü .....	14
3.5 Ftalosiyanın Özellikleri .....	15
3.6 Ftalosiyanın Spektral Özellikleri .....	17
<b>4. FOTODİNAMİK TERAPİ (PDT)</b> .....	<b>19</b>
4.1 Fotoduyarlı Maddeler (Fotosensitizer, PS) .....	23
4.2 Işığa Duyarlı (Fotosensitizer) Bileşiklerin Özellikleri .....	23
4.3 Fotodinamik Terapinin Uygulamaları Ve Sonuçları .....	24
<b>5. MATERYAL VE METOD</b> .....	<b>27</b>
<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>29</b>
6.1 Ftalonitril Sentezleri .....	29
6.1.1 3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1) Sentezi .....	29
6.1.2 4-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (2) Sentezi .....	32
6.2 Ftalosiyanın Sentezleri .....	35
6.2.1 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyaninato kobalt(II) (3) sentezi .....	35
6.2.2 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyaninato bakır(II) (4) sentezi .....	36

6.2.3 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) (5) sentezi.....	37
6.2.4 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum(II) (6) klorür sentezi .....	39
6.2.5 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum(II) (7) sentezi .....	40
6.2.6 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) sülfat tuzunun (5a) sentezi .....	42
6.2.7 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum(II) klorür sülfat tuzunun (6a) sentezi.....	43
6.2.8 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum(II) sülfat tuzunun (7a) sentezi .....	44
6.2.9 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato kobalt(II) (8) sentezi .....	46
6.2.10 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato bakır(II) (9) sentezi .....	47
6.2.11 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) (10) sentezi.....	48
6.2.12 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum(II) klorür (11) sentezi .....	49
6.2.13 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum(II) (12) sentezi .....	50
6.2.14 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) sülfat tuzu (10a) sentezi .....	52
6.2.15 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum(II) klorür sülfat tuzu (11a) sentezi .....	52
6.2.16 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum(II) sülfat tuzu (12a) sentezi..	53
<b>7. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME .....</b>	<b>55</b>
7.1 SONUÇLAR.....	55
7.2 DEĞERLENDİRME .....	107
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>111</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>119</b>

## KISALTMALAR

<b>ADMA</b>	: Antrasenedil-bis(metilen)dimalonik asit
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	: <sup>13</sup> C Nükleer Magnetik Rezonans
<b>DBU</b>	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
<b>DMF</b>	: Dimetilformamid
<b>DMS</b>	: Dimetil sülfat
<b>DMSO</b>	: Dimetilsülfoksit
<b>DPBF</b>	: Difenilisobenzofuran
<b>FT-IR</b>	: Kızılötesi Spektroskopisi
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: <sup>1</sup> H Nükleer Magnetik Rezonans
<b>H<sub>2</sub>Pc</b>	: Metalsiz Ftalosiyenin
<b>MPc</b>	: Metalli Ftalosiyenin
<b>Pc</b>	: Ftalosiyenin
<b>PDT</b>	: Fotodinamik terapi
<b>PS</b>	: Foto duyarlı
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>TLC</b>	: İnce Tabaka Kromatografisi
<b>TX</b>	: Triton X 100
<b>UV/VIS</b>	: Morötesi/Görünür Bölge Spektroskopisi

## SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat Derece
$E_x$	: Uyarma
$E_m$	: Emisyon
$M$	: Metal veya Molarite
$\text{nm}$	: Nanometre
$\text{ns}$	: Nanosaniye
$W$	: Watt
$\lambda$	: Dalga boyu
$\epsilon$	: Molar Absorptivite
$\Phi_F$	: Floresans Kuantum Verimi
$\Phi_{\Delta}$	: Singlet Oksijen Kuantum Verimi
$\Phi_d$	: Fotobozunma Kuantum Verimi
$\tau_F$	: Floresans Ömrü
$\tau_0$	: Doğal Işıma Ömrü
$k_F$	: Floresans Oran Sabiti
$S_0$	: Temel Hal
$S_1$	: Uyarılmış Hal
$T_1$	: Uyarılmış Triplet Hal
$^1\text{O}_2$	: Singlet Oksijen
$^3\text{O}_2$	: Triplet Oksijen
$\nu$	: Frekans
$\delta$	: Kimyasal Kayma
$m/z$	: Kütle / Yük
$\lambda_{em}$	: Emisyon Dalga Boyu
$\lambda_{ex}$	: Uyarma Dalga Boyu
$\Delta_{\text{Stokes}}$	: Stokes Kayması
$s$	: singlet (tekli)
$d$	: doublet (ikili)
$dd$	: double doublet (çift ikili)
$m$	: multiplet (çoklu)
$Zn$	: Çinko
$In$	: İndiyum
$Mg$	: Magnezyum
$Co$	: Kobalt
$Cu$	: Bakır

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 4.1</b> : Kabul Görmüş PS'ler ve onkoloji de kullanım alanları .....	26
<b>Çizelge 6.1</b> : Ftalosiyanınlerin fotokimyasal ve fotofiziksel parametreleri.....	105
<b>Çizelge 6.2</b> : Ftalosiyanınlerin absorpsiyon, emisyon ve uyarma parametreleri.....	106



## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Kumarin yapısı .....	1
Şekil 1.2 : Piridin yapısı.....	1
Şekil 1.3 : Ftalosiyanın yapısı.....	2
Şekil 2.1 : Kumarin ve $\alpha$ -piron yapıları .....	3
Şekil 2.2 : Perkin reaksiyonuyla kumarin sentezi.....	4
Şekil 2.3 : Pechmann reaksiyonuyla 7-hidroksi-4-metil kumarin sentezi .....	4
Şekil 2.4 : Basit kumarin yapıları .....	5
Şekil 2.5 : Furanokumarin yapıları .....	6
Şekil 2.6 : Piranokumarin yapıları .....	6
Şekil 2.7 : Piron-süstitüe kumarin yapıları .....	6
Şekil 2.8 : 7-Hidroksikumarin yapısı.....	7
Şekil 2.9 : (I)3-(2- ve 4-piridil) ve (II)4-(3-piridil) kumarinler .....	8
Şekil 3.1 : Porfirin, tetrabenzoporfirin, porfirazin, ve ftalosiyanın arasındaki yapısal ilişki.....	11
Şekil 3.2 : Galyum ve indiyum klorür içeren periferel pozisyonlarda okta-süstitüe fenoksi ve ter-bütülfenoksi ftalosiyanın sentezi .....	13
Şekil 4.1 : 1900'den günümüze fotodinamik terapi (PDT)'nin tarihi.....	19
Şekil 4.2 : F.Meyer-Betz hematoporfirin deneyinin etkileri.....	20
Şekil 4.3 : Hematoporfirinin yapısı.....	20
Şekil 4.4 : Işık ile tedavi uygulamaları .....	21
Şekil 4.5 : Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi.....	22
Şekil 4.6 : PDT uygulama yöntemi.....	22
Şekil 4.7 : Verteporfin (BPD-MA) .....	25
Şekil 5.1 : 3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1) sentezi .....	29
Şekil 5.2 : 3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1) FT-IR spektrumu .....	30
Şekil 5.3 : 3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	30
Şekil 5.4 : 3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (aromatik bölge) .....	31
Şekil 5.5 : 3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (aromatik bölge) devamı .....	31
Şekil 5.6 : 4-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (2) sentezi .....	32
Şekil 5.7 : 4-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (2) FT-IR spektrumu .....	33
Şekil 5.8 : 4-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (2) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	33
Şekil 5.9 : 4-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (2) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (aromatik bölge) .....	34



<b>Şekil 5.10</b> : 4-[2-Okso-4-(piridin3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril ( <b>2</b> ) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (aromatik bölge) devamı .....	34
<b>Şekil 5.11</b> : Non-periferel süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.....	35
<b>Şekil 5.12</b> : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato kobalt(II) ( <b>3</b> ) FT-IR spektrumu.....	36
<b>Şekil 5.13</b> : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato bakır(II) ( <b>4</b> ) FT-IR spektrumu .....	37
<b>Şekil 5.14</b> : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) ( <b>5</b> ) FT-IR spektrumu.....	38
<b>Şekil 5.15</b> : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) ( <b>5</b> ) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	38
<b>Şekil 5.16</b> : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) ( <b>5</b> ) MALDI-TOF spektrumu.....	39
<b>Şekil 5.17</b> : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum (II)klorür ( <b>6</b> ) FT-IR spektrumu .....	40
<b>Şekil 5.18</b> : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum(II) ( <b>7</b> ) FT-IR spektrumu .....	41
<b>Şekil 5.19</b> : Non-periferel süstitüe ftalosiyenin tuzları sentezi.....	41
<b>Şekil 5.20</b> : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) sülfat tuzu ( <b>5a</b> ) FT-IR spektrumu .....	42
<b>Şekil 5.21</b> : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) sülfat tuzu ( <b>5a</b> ) MALDI-TOF spektrumu .....	43
<b>Şekil 5.22</b> : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum (II)klorür sülfat tuzu ( <b>6a</b> ) FT-IR spektrumu .....	44
<b>Şekil 5.23</b> : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum (II) sülfat tuzu ( <b>7a</b> ) FT-IR spektrumu .....	45
<b>Şekil 5.24</b> : Periferel süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.....	45
<b>Şekil 5.25</b> : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato kobalt(II) ( <b>8</b> ) FT-IR spektrumu.....	46
<b>Şekil 5.26</b> : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato bakır(II) ( <b>9</b> ) FT-IR spektrumu .....	47
<b>Şekil 5.27</b> : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>10</b> ) FT-IR spektrumu.....	48
<b>Şekil 5.28</b> : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) ( <b>10</b> ) MALDI-TOF spektrumu.....	49
<b>Şekil 5.29</b> : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum(II) klorür ( <b>11</b> ) FT-IR spektrumu .....	50
<b>Şekil 5.30</b> : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum(II) ( <b>12</b> ) FT-IR Spektrumu.....	51
<b>Şekil 5.31</b> : Periferel süstitüe ftalosiyenin tuzlarının sentezi.....	51
<b>Şekil 5.32</b> : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) sülfat tuzu ( <b>10a</b> ) FT-IR spektrumu .....	52
<b>Şekil 5.33</b> : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum(II) klorür sülfat tuzu ( <b>11a</b> ) FT-IR spektrumu .....	53

<b>Şekil 5.34</b> : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum(II) sülfat tuzu ( <b>12a</b> ) FT-IR spektrumu .....	54
<b>Şekil 6.1</b> : (3) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	57
<b>Şekil 6.2</b> : (4) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	58
<b>Şekil 6.3</b> : (5) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	58
<b>Şekil 6.4</b> : (5) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	59
<b>Şekil 6.5</b> : (5) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	59
<b>Şekil 6.6</b> : (5) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :656nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M) .....	60
<b>Şekil 6.7</b> : (6) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	60
<b>Şekil 6.8</b> : (6) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	61
<b>Şekil 6.9</b> : (6) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	61
<b>Şekil 6.10</b> : (6) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :661nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M) .....	62
<b>Şekil 6.11</b> : (7) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	62
<b>Şekil 6.12</b> : (7) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	63
<b>Şekil 6.13</b> : (7) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	63
<b>Şekil 6.14</b> : (7) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :656 nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M) .....	64
<b>Şekil 6.15</b> : (8) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	64
<b>Şekil 6.16</b> : (9) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	65
<b>Şekil 6.17</b> : (4) ve (9) bileşiğinin DMSO Ve DMF çözücüleri içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu (Derişim : $1 \times 10^{-5}$ M) .....	65
<b>Şekil 6.18</b> : (10) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	66
<b>Şekil 6.19</b> : (10) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	66
<b>Şekil 6.20</b> : (10) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	67
<b>Şekil 6.21</b> : (10) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :645 nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M) .....	67
<b>Şekil 6.22</b> : (11) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	68
<b>Şekil 6.23</b> : (11) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	68

<b>Şekil 6.24 : (11)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	69
<b>Şekil 6.25 : (11)</b> bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :647 nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M).....	69
<b>Şekil 6.26 : (12)</b> bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	70
<b>Şekil 6.27 : (12)</b> bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	70
<b>Şekil 6.28 : (12)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	71
<b>Şekil 6.29 : (12)</b> bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :642 nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M).....	71
<b>Şekil 6.30 : (5a)</b> bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	72
<b>Şekil 6.31 : (5a)</b> bileşiğinin farklı derişimlerde Su içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	72
<b>Şekil 6.32 : (5a)</b> bileşiğinin farklı derişimlerde Su+TX içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	73
<b>Şekil 6.33 : (5a)</b> bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	73
<b>Şekil 6.34 : (5a)</b> bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: Su, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	74
<b>Şekil 6.35 : (5a)</b> bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü:Su+TX, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	74
<b>Şekil 6.36 : (5a)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	75
<b>Şekil 6.37 : (5a)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	75
<b>Şekil 6.38 : (5a)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su+TX, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	76
<b>Şekil 6.39 : (5a)</b> bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :656 nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M).....	76
<b>Şekil 6.40 : (5a)</b> bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :657 nm) (Çözücü : Su+TX, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M).....	77
<b>Şekil 6.41 : (6a)</b> bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	77
<b>Şekil 6.42 : (6a)</b> bileşiğinin farklı derişimlerde Su içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	78
<b>Şekil 6.43 : (6a)</b> bileşiğinin farklı derişimlerde Su+TX içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	78
<b>Şekil 6.44 : (6a)</b> bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	79
<b>Şekil 6.45 : (6a)</b> bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: Su, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	79
<b>Şekil 6.46 : (6a)</b> bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü:Su+TX, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	80
<b>Şekil 6.47 : (6a)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	80
<b>Şekil 6.48 : (6a)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	81

<b>Şekil 6.49 : (6a)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su+TX, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	81
<b>Şekil 6.50 : (6a)</b> bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :652 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M) .....	82
<b>Şekil 6.51 : (6a)</b> bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :663 nm) (Çözücü : Su+TX, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M) .....	82
<b>Şekil 6.52 : (7a)</b> bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	83
<b>Şekil 6.53 : (7a)</b> bileşiğinin farklı derişimlerde Su içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	83
<b>Şekil 6.54 : (7a)</b> bileşiğinin farklı derişimlerde Su+TX içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	84
<b>Şekil 6.55 : (7a)</b> bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	84
<b>Şekil 6.56 : (7a)</b> bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: Su, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	85
<b>Şekil 6.57 : (7a)</b> bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü:Su+TX, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	85
<b>Şekil 6.58 : (7a)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	86
<b>Şekil 6.59 : (7a)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	86
<b>Şekil 6.60 : (7a)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su+TX, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	87
<b>Şekil 6.61 : (7a)</b> bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :652 nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M) .....	87
<b>Şekil 6.62 : (7a)</b> bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :652 nm) (Çözücü : Su+TX, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M).....	88
<b>Şekil 6.63 : (10a)</b> bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	88
<b>Şekil 6.64 : (10a)</b> bileşiğinin farklı derişimlerde Su içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	89
<b>Şekil 6.65 : (10a)</b> bileşiğinin farklı derişimlerde Su+TX içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu .....	89
<b>Şekil 6.66 : (10a)</b> bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	90
<b>Şekil 6.67 : (10a)</b> bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	90
<b>Şekil 6.68 : (10a)</b> bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: Su+TX, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	91
<b>Şekil 6.69 : (10a)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	91
<b>Şekil 6.70 : (10a)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M).....	92
<b>Şekil 6.71 : (10a)</b> bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su+TX, Derişim: $1 \times 10^{-5}$ M) .....	92
<b>Şekil 6.72 : (10a)</b> bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :642 nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M) .....	93
<b>Şekil 6.73 : (10a)</b> bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :646 nm) (Çözücü : Su+TX, Derişim: $2 \times 10^{-6}$ M).....	93

<b>Şekil 6.74 : (11a) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu</b> .....	94
<b>Şekil 6.75 : (11a) bileşiğinin farklı derişimlerde Su içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu</b> .....	94
<b>Şekil 6.76 : (11a) bileşiğinin farklı derişimlerde Su+TX içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu</b> .....	95
<b>Şekil 6.77 : (11a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: DMF, Derişim: <math>1 \times 10^{-5}</math> M)</b> .....	95
<b>Şekil 6.78 : (11a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: Su, Derişim: <math>1 \times 10^{-5}</math> M)</b> .....	96
<b>Şekil 6.79 : (11a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: Su+TX, Derişim: <math>1 \times 10^{-5}</math> M)</b> .....	96
<b>Şekil 6.80 : (11a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim: <math>1 \times 10^{-5}</math> M)</b> .....	97
<b>Şekil 6.81 : (11a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim: <math>1 \times 10^{-5}</math> M)</b> .....	97
<b>Şekil 6.82 : (11a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su+TX, Derişim: <math>1 \times 10^{-5}</math> M)</b> .....	98
<b>Şekil 6.83 : (11a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (<math>\lambda_{ex}</math>:651 nm) (Çözücü : DMF, Derişim:<math>2 \times 10^{-6}</math> M)</b> .....	98
<b>Şekil 6.84 : (11a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (<math>\lambda_{ex}</math>:651 nm) (Çözücü : Su+TX, Derişim:<math>2 \times 10^{-6}</math> M)</b> .....	99
<b>Şekil 6.85 : (12a) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu</b> .....	99
<b>Şekil 6.86 : (12a) bileşiğinin farklı derişimlerde Su içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu</b> .....	100
<b>Şekil 6.87 : (12a) bileşiğinin farklı derişimlerde Su+TX içerisinde alınan UV-VIS Spektrumu</b> .....	100
<b>Şekil 6.88 : (12a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: DMF, Derişim: <math>1 \times 10^{-5}</math> M)</b> .....	101
<b>Şekil 6.89 : (12a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: Su, Derişim: <math>1 \times 10^{-5}</math> M)</b> .....	101
<b>Şekil 6.90 : (12a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: Su+TX, Derişim: <math>1 \times 10^{-5}</math> M)</b> .....	102
<b>Şekil 6.91 : (12a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim: <math>1 \times 10^{-5}</math> M)</b> .....	102
<b>Şekil 6.92 : (12a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim: <math>1 \times 10^{-5}</math> M)</b> .....	103
<b>Şekil 6.93 : (12a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su+TX, Derişim: <math>1 \times 10^{-5}</math> M)</b> .....	103
<b>Şekil 6.94 : (12a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (<math>\lambda_{ex}</math>:638 nm) (Çözücü : DMF, Derişim:<math>2 \times 10^{-6}</math> M)</b> .....	104
<b>Şekil 6.95 : (12a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları (<math>\lambda_{ex}</math>:635 nm) (Çözücü : Su+TX, Derişim:<math>2 \times 10^{-6}</math> M)</b> .....	104



## YENİ TÜR FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

### ÖZET

Yüzyıllardır bilinen kumarin ve türevleri, yapılarına bağlanan çeşitli süstitüentlerle farklı biyolojik ve farmokolojik özellikler gösteren, heterosiklik moleküllerdir. Kristal beyaz renkli bir katı olan kumarin anti-kanserojen, antiviral, antioksidan, anti-inflamatuvar, antitrombotik ve antimikrobiyal özellikler gösterir. Piridin ve türevleri de azot (N) içeren heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfı olarak, antikanserojen, antiviral, antioksidan, antidiyabetik, antibakteriyel v.b. biyolojik ve farmakolojik aktiviteler göstermektedir. Kumarinlere çeşitli süstitüentler bağlanarak kumarin türevlerinin fotofiziksel ve spektroskopik özelliklerinin değişmesiyle birlikte, farklı uygulamalara uyarlanabilmeleri de kolaylaşmaktadır. 7- pozisyonunda elektron veren ve 3-, 4- pozisyonlarına elektron çeken süstitüentler bağlanan kumarin türevlerinin güçlü emisyon sergiledikleri araştırmalarda ortaya konmuştur.

Ftalosiyanimler ilk sentezlerinden itibaren boyaların ve pigmentlerin önemli bir sınıfı olmuşturlardır. Bunların yanında günümüzde kataliz, fotodinamik terapi (PDT), kimyasal sensörler, doğrusal olmayan optik materyaller v.b. birçok uygulamalı bilimlerde kullanım alanları bulunmaktadır. Ftalosiyanimlerin çözünürlükleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri, sentezlendikleri ligand ve liganda bağlı süstitüentlerin yanında, ftalosiyanimin merkezinde yer alan metal iyonuna bağlı olarak da değişmektedir. Son yıllarda ftalosiyanimlerin ikinci nesil fotoduyarlı maddeler olarak bir kanser tedavisi olan PDT’de kullanılması önem kazanmış ve araştırmalar bu alan üzerine yoğunlaşmıştır. PDT’de suda çözünebilen ftalosiyanimlerin doğrudan kan dolaşımına enjekte edilip, plazma proteinler tarafından istenen hücreye iletilmesinin kolaylaşması sebebiyle ftalosiyanimlerin suda çözünürlükleri araştırmalarda önem kazanmıştır.

Bu bilgilerden yola çıkarak bu çalışmada piridin süstitüe 7-hidroksi-4-(piridin-3-il)kumarin kullanılarak yeni metalli ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir. Ftalosiyanınların sentezinde bakır (Cu), kobalt (Co), çinko (Zn), indiyum (In) ve magnezyum (Mg) metalleri kullanılmıştır.

Çalışmada ilk olarak 7-hidroksi-4-(piridin-3-il)kumarin, sırasıyla 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril ile ayrı ayrı reaksiyona sokularak, 3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril ve 4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril sentezlendi. Sentezlenen bu ligandlarla, uygun çözücüler ve metal tuzları kullanılarak metalli ftalosiyanın kompleksleri sentezlendi. Ftalonitril kullanılarak ftalosiyanın sentezlenmesi en yaygın kullanılan yöntemdir. Sentezlenen ftalosiyanınlar çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen Zn, In ve Mg metalli ftalosiyanınlar, dimetil sülfat ile tepkimeye sokularak, metalli ftalosiyanınların N-metilpiridinyum sülfat tuzları sudaki çözünlüklerinin incelenmesi için sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, MALDI-TOF spektrumları ve fotofiziksel / fotokimyasal özelliklerinin araştırılmasında UV/VIS ve floresans spektrofotometre kullanıldı.

**Anahtar Kelimer :** Metalli Ftalosiyanınlar, Piridinyum tuzları, Singlet oksijen, Fotofiziksel özellikler, Fotobozunma, Piridin, Kumarin,



# **THE INVESTIGATION OF SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF NOVEL PHTHALOCYANINES**

## **SUMMARY**

Coumarin and its derivatives that have been known for centuries are heterocyclic molecules exhibiting different biological and pharmacological properties with various substituents attached to structures. Coumarin, a crystalline white solid, exhibits anti-carcinogenic, antiviral, antioxidant, anti-inflammatory, antithrombotic and antimicrobial properties. Pyridine and its derivatives are also important classes of heterocyclic compounds containing nitrogen (N) and it exhibits such as anticancer, antiviral, antioxidant, antidiabetic, antibacterial, etc. biological and pharmacological activities. It is also facilitated to adapt to different applications by changing the photophysical and spectroscopic properties of the coumarin derivatives obtained by coupling the substituents to the coumarins. Substituents electron-donating in the 7-position and electron-withdrawing to the 3-, 4- position are revealed in studies in which substitute coumarin derivatives exhibiting strong emission.

Phthalocyanines are an important class of pigments and dyes since their first syntheses. Nowadays besides these, they are used in many applied sciences such as catalysis, photodynamic therapy (PDT), chemical sensors, non-linear optical materials etc. The solubility, physical and chemical properties of the phthalocyanines vary depending on the ligand and ligand bound, as well as the metal ion at the center of the phthalocyanine. In recent years, the use of photodynamic therapy, a cancer treatment, has become important as second generation photosensitizers of phthalocyanines and studies have focused on this area. Water solubility of phthalocyanines in photodynamic therapy has also gained importance in research, as water-soluble phthalocyanines are injected directly into the bloodstream and facilitated by plasma proteins to the desired cell.

Considering the relevant information, new metallophthalocyanine complexes were synthesized using pyridine substituted 7-hydroxy-4-(pyridine-3-yl)coumarin compound in this study. Copper (Cu), cobalt (Co), zinc (Zn), indium (In) and magnesium (Mg) metals are used in the synthesis of metallophthalocyanines.

As the first step of the study, 7-hydroxy-4-(pyridine-3-yl) coumarin has reacted with 3-nitrophthalonitrile and 4-nitrophthalonitrile, respectively. Two new ligands "3-[2-oxo-4-(pyridine-3-yl)-2H-chromen-7-yloxy]phthalonitrile and 4-[2-oxo-4-(pyridine-3-yl)-2H-chromen-7-yloxy]phthalonitrile" were obtained.

Metallophthalocyanines were synthesized using these ligands, appropriate solvents and metal salts. Synthesis of phthalocyanine using phthalonitrile is the most widely used method. The synthesized phthalocyanines were purified by washing with different solvents.

The obtained Zn, In and Mg metallophthalocyanines were reacted with dimethyl sulfate to examine the aqueous solubilities of the N-methyl pyridinium sulphate salts of the metallophthalocyanines.

FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and MALDI-TOF spectra were used to elucidate structures of the synthesized compounds. UV / VIS and fluorescence spectrophotometry were used to investigate the photophysical / photochemical properties of phthalocyanines.

**Keywords** : Metallophthalocyanines, Pyridinium salts, Singlet oxygen, Photophysical properties, Photodegradation, Pyridine, Coumarin

## YENİLİK BEYANI

### YENİ TÜR FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Bu yüksek lisans tezi sürecinde, 7-hidroksi-4-(piridin-3-il) kumarin başlangıç maddesi 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak sırasıyla 3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril **(1)** ve 4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril **(2)** sentezlendi. Daha sonra **(1)** bileşiği kullanılarak,

- 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato kobalt (II) **(3)**,
  - 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato bakır (II) **(4)**,
  - 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) **(5)**,
  - 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum (II) klorür **(6)**,
  - 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum (II) **(7)**,
- (2)** bileşiği kullanılarak,
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato kobalt (II) **(8)**,
  - 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato bakır (II) **(9)**,
  - 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) **(10)**,

- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum (II) klorür (**11**),
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum(II) (**12**);

Metalli ftalosiyanimler (**5,6,7,10,11,12**) kullanılarak da,

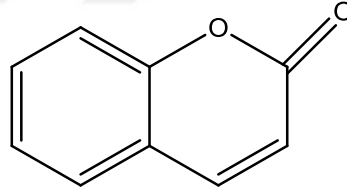
- 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) sülfat tuzu (**5a**),
- 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum (II) klorür sülfat tuzu (**6a**),
- 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum (II) sülfat tuzu(**7a**),
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) sülfat tuzu (**10a**),
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum (II) klorür sülfat tuzu (**11a**),
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum (II) sülfat tuzu (**12a**),

bileşikleri ilk olarak bu çalışma kapsamında sentezlenmiş olup, bu çalışmaya özgün bileşiklerdir.

## 1. GİRİŞ

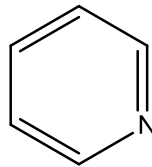
Kumarin ve türevleri yüzyıllardır bilinen heterosiklik moleküllerdir. 19. yy. başlarında keşfedilmiş olup; 19. yy. ortalarından itibaren sentezlenmeye başlanmıştır. Kumarinlerin antibakteriyel özellikleri ise ilk kez 20. yy. ortalarında incelenmeye başlanmıştır. Yapılarına bağlanan çeşitli süstitüentler sayesinde farklı biyolojik ve farmakolojik özellikler gösterebilirler. Kristal beyaz renkli bir katı olan kumarinler anti-kanserojen, antiviral, antioksidan, anti-inflamatuvar, antitrombotik ve antimikrobiyal özellikler gösterirler.[1-8]

Kumarinler benzopiran ailesinin üyeleri olarak sınıflandırılan bir grup bileşiktir. Kumarin molekülü, farklı heterosiklik bileşikler sınıflarıyla bir araya getirilebilir. Bunlar dört ana gruba ayrılabilir: yapısal olarak basit kumarinler (hidroksillenmiş, alkoksillenmiş ve alkillenmiş), furanokumarinler, pironokumarinler ve piron süstitüe kumarinler.[9-10]



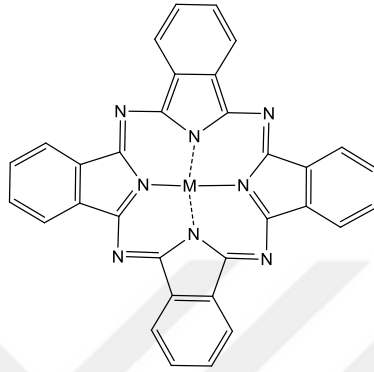
**Şekil 1. 1 :** Kumarin yapısı

Azot (N) içeren heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfı olan piridin ve türevleri de antikanserojen, antiviral, antioksidan, antidiyabetik, antibakteriyel v.b. biyolojik ve farmakolojik aktiviteler göstermektedir.[11]



**Şekil 1. 2 :** Piridin yapısı

Ftalosiyanimler dört izoindol biriminden oluşan, delokalize edilmiş  $18\pi$  elektronlu bir aromatik bulut olan düzlemsel aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanimler 20. yy. başlarında sentezlenmelerinden itibaren boyaların ve pigmentlerin önemli bir sınıfı olmuşlardır. Günümüzde ilgi çeken diğer kullanım alanları, kataliz, kimyasal sensörler, elektrokromizm, fotodinamik terapi (PDT), doğrusal olmayan optik materyal (NLO) ve sıvı kristallerdir.[12]



**Şekil 1.3** : Ftalosiyanim yapısı

### 1.1 Tezin Amacı

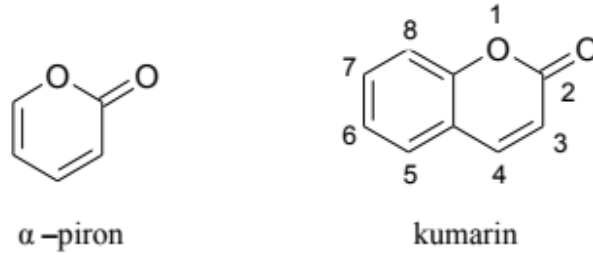
Ftalosiyanimlerin çözünürlükleri, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi için çok önemlidir. Özellikleri sadece sentezlendikleri liganda bağlı süstitüentlere değil, aynı zamanda ligandın merkezinde yer alan metal iyonuna da bağlıdır. Ftalosiyanimlerin çözünürlükleri alkil, alkoksi, fenoksi ve makrosiklik gruplar gibi çözünürlük artırıcı süstitüentlerin ftalosiyanim halkasına eklenmesiyle geliştirilebilir.[13]

Ftalosiyanimler, PDT uygulamaları için bilinen en iyi ışığa duyarlılaştırıcılardan (fotosensitizer) biridir. Kumarinler de farmasötik özelliklerinden dolayı önemli bileşiklerdir.[7] Piridin ve türevleri de antikanserojen, antiviral, antioksidan, antidiyabetik, antibakteriyel v.b. biyolojik ve farmakolojik aktivitelerinden dolayı azot (N) içeren heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfıdır.[13] Bu sebeplerle, bu çalışmada piridin içeren kumarin bileşiği ile hem suda hem de organik çözücülerde çözünebilir yeni tip ftalosiyanim bileşikleri sentezlenerek, sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

## 2. KUMARİN

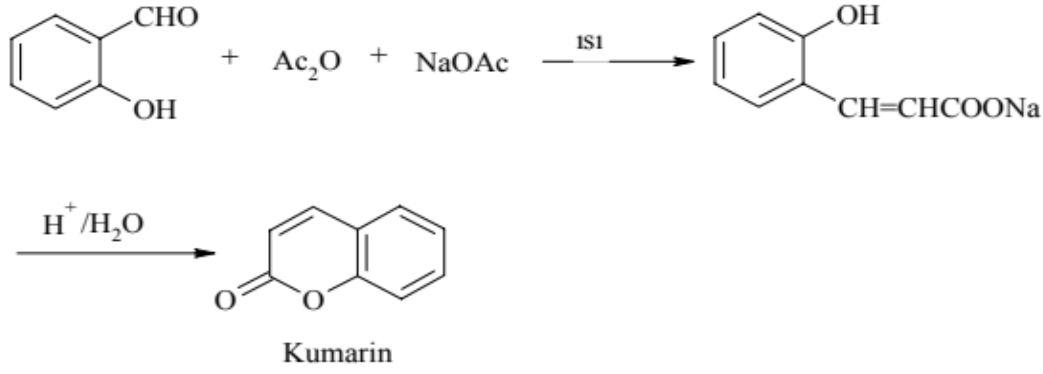
### 2.1 Kumarinlerin Yapısı ve Tarihi

Kumarin ve türevleri yüzyıllardır bilinen ilginç heterosiklik moleküllerdir. Kristal beyaz renkli bir katı olan kumarin,  $C_9H_6O_2$  yapı formülüne sahip, lakton halkasına kaynaşmış bir aromatik halkadan oluşan moleküldür. Kumarinin mol kütlesi 146,15 g/mol olup, kaynama noktası 297-299 °C, erime noktası 68-70°C arasındadır. Kumarin etanol, kloroform, dietil eter ve yağlarda rahat bir şekilde çözünürken, suda çok az çözünür.[9]

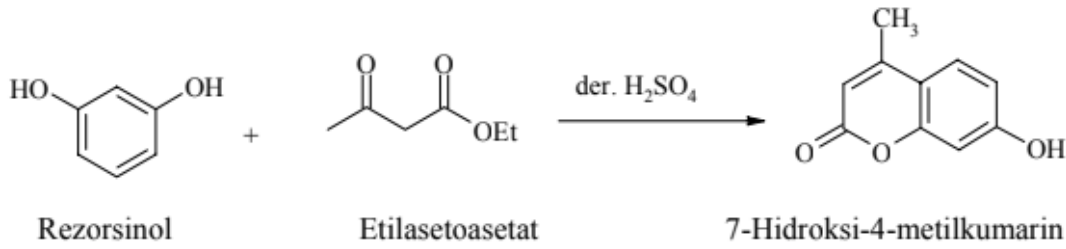


Şekil 2.1 : Kumarin ve  $\alpha$ -piron yapıları

Doğal ve sentetik kumarin türevleri organik kimyada büyük ilgi görmektedir. Doğal kumarin bileşiği ilk olarak Vogel tarafından 1822 yılında Tonka fasulyelerinden izole edilmiştir (coumarouna: kaynağı melilotus alba olan, Fransızlar tarafından bilinen tropik fasulye).[2-3] Kumarinler maydonozgiller, papatyagiller, baklagiller, gülgiller, kökboyasıgiller, sedef otugiller, patlıcangiller gibi birçok bitki ailesinde bulunur.[3] Kumarin sentezinin tarihi 19. yy. ortalarında Perkin'in kendi adını taşıyan ünlü tepkimesiyle başlar. Perkin'in kumarin sentezini keşfetmesinden on beş yıl sonra Von Pechmann alternatif bir yöntem bulmuştur.[1]



**Şekil 2.2 :** Perkin reaksiyonuyla kumarin sentezi



**Şekil 2.3 :** Pechmann reaksiyonuyla 7-hidroksi-4-metil kumarin sentezi

Kumarin ve türevleri, Perkin ve Pechmann reaksiyonları dışında, Knoevenagel, Wittig ve Reformatsky reaksiyonlarını içeren çeşitli yöntemlerle de sentezlenebilir. Fakat bunların arasında Pechmann reaksiyonu, çok basit başlangıç maddelerinden ilerlediği ve çeşitli süstitüe kumarinlerin sentezlerinde yüksek verimler verdiği için, süstitüe kumarinlerin sentezinden yaygın olarak kullanılan yöntemdir. [14]

Kumarinler anti-kanserojen, antiviral, antioksidan, anti-inflamatuvar, antitrombotik ve antimikrobiyal özellikler gösterirler.[6] Ayrıca kumarinler mükemmel fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklere sahiptir. Bu da onları optik beyazlatıcılar, lazer ışınları, güneş enerjisi toplayıcıları, floresan alıcılar, biyoloji ve tıp gibi çeşitli uygulamalarda kullanışlı hale getirir.[7] Kumarinlerin yüksek kuantum verimlerinin yanında, yüksek floresan yoğunluğu, güçlü ışık kararlılığı, iyi çözünürlüğü, kolay sentezlenmesi ve yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahip olmaları da çeşitli uygulamalarda kullanılmalarını sağlamaktadır.[8]

Kumarinler, son otuz yılda biyolojik olarak kullanılabilen antiviral ajanların keşfi için öncü yapılar olarak dikkat çekmişlerdir.[4] Kumarinler yapılarına bağlanan süstitüentlerle genellikle düşük toksisiteye sahip çeşitli biyokimyasal ve farmakolojik özellikler gösterebilirler.[5]

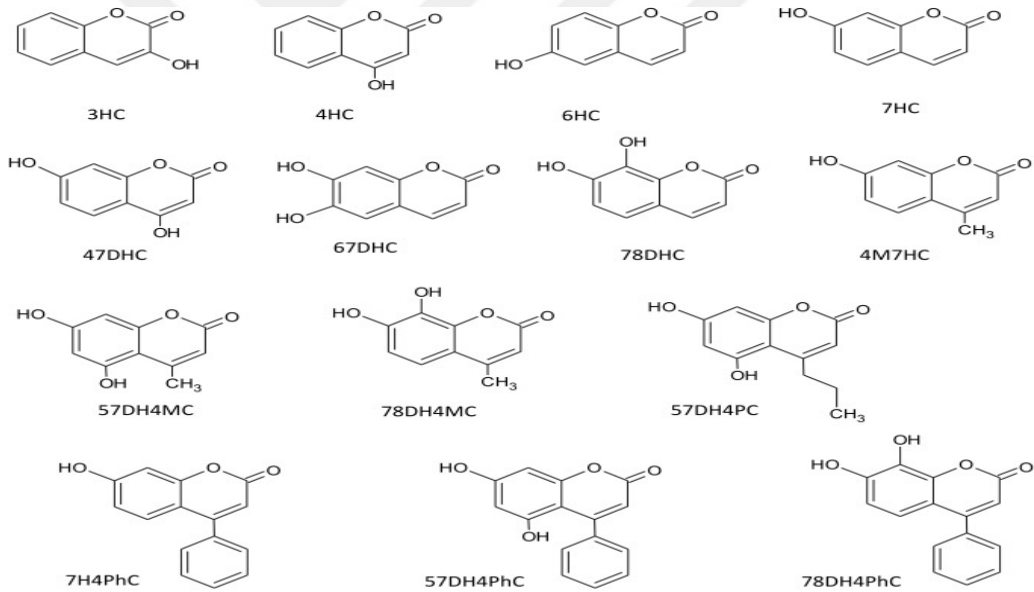


## 2.2 Kumarinlerin Sınıfları

Kumarin molekülü, farklı heterosiklik bileşik sınıflarıyla bir araya getirilebilir. Örneğin furan ile kumarinin bir araya gelmesi, benzen veya lakton halkaları üzerinde gerçekleştirilebilir ve böylece furanokumarinler üretilirler.[10] Kumarinler dört ana gruba ayrılabilir: yapısal olarak basit kumarinler (hidroksillenmiş, alkoksillenmiş ve alkillenmiş), furanokumarinler, piranokumarinler ve piron sübtitüe kumarinler.[15]

### 2.2.1 Basit Kumarinler

Kumarin ana yapısına hidroksi, alkoksi ve alkil gruplarının bağlanmasıyla ortaya çıkan kumarinlere denir. Kumarin halkasına farklı sübtitüentlerin bağlanması sonucunda mono-, di-, tri- sübtitüe kumarinler ortaya çıkar.[16] En aktif kumarin türevleri, kumarin iskeletine, alkil, amin, flor, klor v.b. gibi grupların bağlanmasıyla elde edilir.[17]



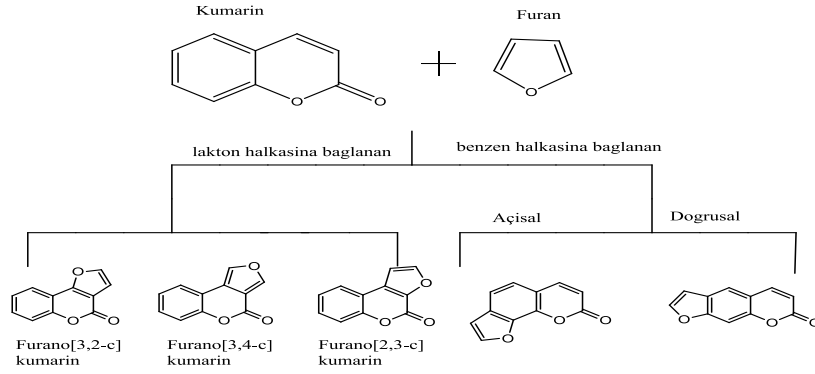
(H: hidroksi, C: kumarin, DH: dihidroksi, M: metil, P: propil, Ph: fenil)

Şekil 2.4 : Basit kumarin yapıları

### 2.2.2 Furanokumarinler

Kumarin benzen halkasına bağlanan furan halkasıyla oluşan furanokumarinler antikanserojen, anti-inflamatuar özelliklere sahip olduğu gibi, kumarin lakton halkasına bağlanan furan halkasına sahip furanokumarinler de çeşitli fizyolojik aktivitelere sahiptir.[18] Furanokumarinler, şaşırtıcı farmokolojik aktiviteye, optik özelliklere ve gelecek vaadeden terapötik umutlara sahip olan, doğal olarak oluşan bileşiklerin büyük bir sınıfını oluşturur.[19]

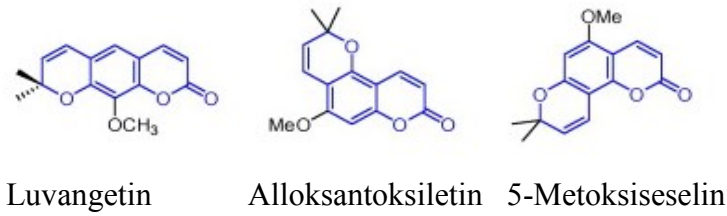
Furanokumarinler psoralenler olarak da adlandırılırlar. Sedef hastalağı ve vitaligo gibi hastalıkların tedavisinde kullanılırlar.[20]



Şekil 2.5 : Furanokumarin yapıları

### 2.2.3 Piranokumarinler

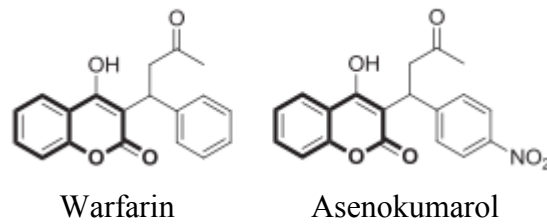
Kumarin türevleri arasında piranokumarinler doğal ve sentetik moleküllerde ayrıcalıklı yapılardır ve geniş biyolojik aktiviteye sahiptirler: antibakteriyel, anti-HIV, anti-HBV, antiviral, v.b. Doğada yaygın olarak bulunmaları ve ilaç endüstrisindeki ilgi çekici özellikleri nedeniyle piranokumarinlerin sentezi organik kimyada önemlidir.[21]



Şekil 2.6 : Piranokumarin yapıları

### 2.2.4 Piron-süstitüe Kumarinler

Piron-süstitüe kumarinlerden warfarin ve asenokumarol K vitaminini bağlayarak kan sulandırıcı özellik gösterirler.[22]

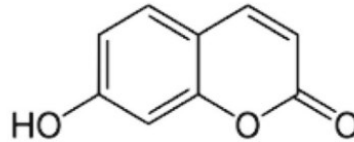


Şekil 2.7 : Piron-süstitüe kumarin yapıları

### 2.3 7-Hidroksikumarin

Umbelliferon olarak da isimlendirilen 7-hidroksikumarin, altın elma, havuç, kişniş, melekotu ve fare kulağı otu gibi bitkilerde, köklerde ve yenilebilir meyvelerde bulunur.[23] Beyaz, tatsız kristal yapıda bileşiktir ve UV ışığını yoğun olarak 300 – 325 nm arasında absorbe eder. 7-Hidroksikumarin türevleri bu özellikleri nedeniyle güneşte kullanılan krem ve losyonlarda kullanılırlar.[24] Bu kumarin türünün biyolojik aktiviteleri çok çeşitlilik gösterir. Örnek olarak insanlarda lenf ödemi azalttığı, fareler üstünde kandaki yüksek şeker düzeyini normale indirme (antihiperglisemi) etkisi gösterdiği bilinmektedir.[23] 7-Hidroksikumarinin özel olarak diğer biyolojik aktiviteleri antioksidan, antiviral ve antibakteriyel özellikler göstermesidir.[25]

7-Hidroksikumarinin ultraviyole aktivitesi, güneşten koruyucu ajan ve tekstil için optik parlatici olarak kullanılmasını sağlar.[26] 7-Hidroksikumarin türevlerinin in-vitro denemelerde bir dizi kötü huylu insan hücrelerinin çoğalmasını durdurduğu ve farklı türde hayvan tümörlerine karşı da aktivite sergilediği rapor edilmiştir. Ayrıca klinik araştırmalarda bu bileşiklerin, prostat kanseri, kötü huylu cilt kanseri, metastatik böbrek hücresi kanserlerine karşı aktivite gösterdiği de raporlanmıştır.[27]



Şekil 2.8 : 7-Hidroksikumarin yapısı

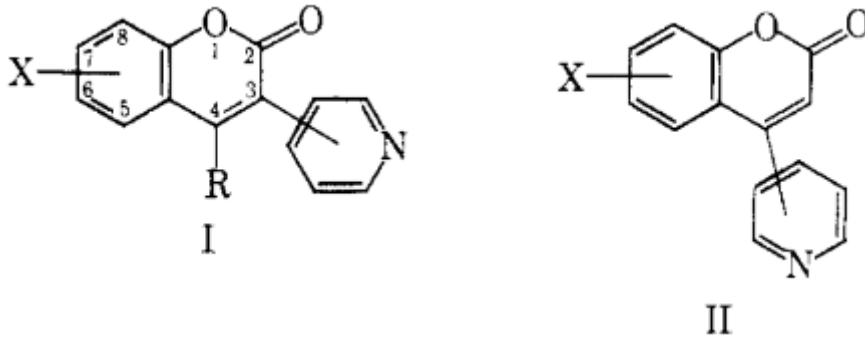
### 2.4 Piridin Sübstitüe Kumarinler

Yapısında azot (N) bulunan heterosiklik bileşikler, endüstriyel, farmasötik ve kimyasal uygulamalar için dikkate değer potansiyele sahip önemli bir kimyasal bileşik sınıfıdır. Doğal veya sentetik olsun, ilginç biyolojik özelliklerinden dolayı, biyolojik süreçlerde anahtar bileşen olarak sıklıkla yer almaktadırlar.[28] Piridin ve türevleri, umut veren biyolojik ve farmakolojik aktiviteleri nedeniyle N içeren heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfıdır.[13] Piridin yapıları, çok sayıda doğal bileşikde bulunur; ayrıca sıklıkla fonksiyonel malzemelerde kullanılır.[29] Piridin halkası potansiyel biyolojik aktivitesi sayesinde farmasötik kimyada önemli bir

bileşik olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu sebeple hem kumarin hem de piridin içeren moleküler yapının, biyolojik ve moleküler çeşitlilik bakımından büyük ilgi göreceği düşünülmektedir.[30] Piridin, aynı zamanda vitaminler, antibiyotikler, ilaçlar, alkaloidler, metabolik ürünler gibi bir takım biyolojik olarak aktif bileşiklerin yapısal parçası olarak da ilgi çekicidir.[31]

Kumarin türevlerinin fotofiziksel ve spektroskopik özellikleri çeşitli sübstitüentlerin ana kumarine bağlanmasıyla kolayca değişebilir. Örneğin kumarin 3-pozisyonuna piridil bağlanan kumarinler, sadece çeşitli fizyolojik faaliyetleri için değil, aynı zamanda yüksek kuantum verimleri ve üstün fotokararlılık da dahil olmak üzere seçkin optik özelliklere sahiptirler.[32]

7-Hidroksikumarin'e 3- ve 4- pozisyonundan birçok farklı sübstituent bağlanarak türevleri sentezlenmesine rağmen, bu pozisyonlara piridil bağlanarak çok az çalışma yapılmıştır. Pacheco ve Gotto, Pechmann tepkimesini düzenleyerek birkaç hidroksil-sübstitüe-4-(3-piridil) kumarini sentezlemişlerdir; Bragg ve Wiberley'de, Knoevenagel tepkimesiyle 3-(2- ve 4-piridil) kumarinleri sentezlemişlerdir.[33]



**Şekil 2.9 :** (I)3-(2- ve 4-piridil) ve (II)4-(3-piridil) kumarinler

7- pozisyonunda elektron veren ve 3-, 4- pozisyonlarına elektron çeken sübstitüentler bağlanan kumarin türevlerinin güçlü emisyon sergiledikleri araştırmalarda ortaya konmuştur.[34] Yapısında N bulunduran heterosiklik bileşikler içeren ftalosiyaniinlerin sentezi için yeni ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi, akademik çevrelerin ve endüstrinin üzerinde durduğu önemli bir araştırma alanıdır.[28]

## 2.5 Kumarinlerin Spektral Özellikleri

Kumarin en düşük uyarılmış singlet ( $S_1$ ) halde elektron karakterine sahipken  $n-\pi^*$  geçişi yüzünden, apolar çözücülerde floresan gözlemlemek zor olur. Fakat kumarin iskeletine uygun bir fonksiyonel grup eklendiğinde,  $S_1$  karakteri  $n-\pi^*$  geçişinden  $\pi-\pi^*$  geçişine kolayca değişkenlik gösterir ve mavi yeşil bölgede floresan gözlemlenir.[35] 7-Hidroksikumarinler IR Spektrumu'nda karakteristik 3153 (-OH), 3080-3040 (Ar C-H), 1699 (C=O lakton), 1600 (C=C) frekanslarını verir.[36]

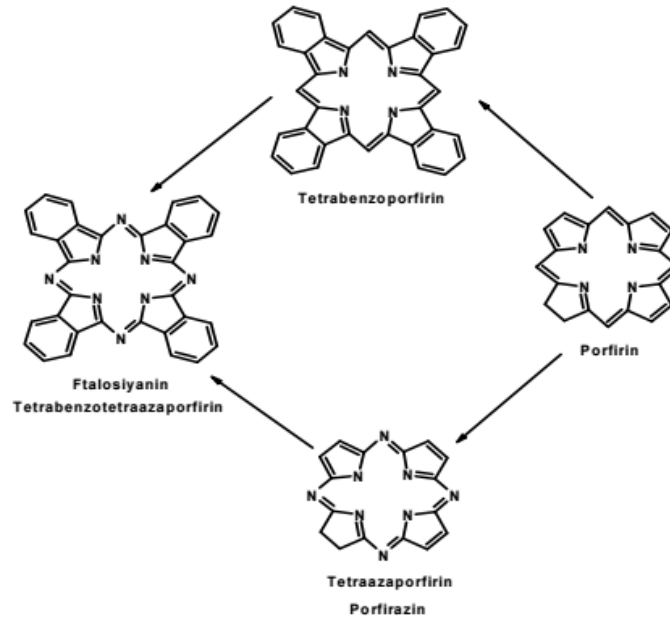
Kumarinler UV-VIS spektrumlarında 310 nm'de tek bir bant veren maksimum emilim gösterirler. Bu 7-hidroksi kumarinde -OH grubundan dolayı 320 nm civarında gelmektedir.[37] 7-hidroksi kumarinin -OH bandı  $^1\text{H NMR}$  spektrumunda geniş singlet olarak 9,32 ppm de ortaya çıkmaktadır. Yine kumarin üstündeki lakton halkasının protonu 8,35 ppm de singlet olarak görülür.[36]



### 3. FTALOSİYANİN

#### 3.1 Ftalosiyanın Yapısı

Ftalosiyanimler (Pc), doğada ve canlı yapılarında bulunan porfirinlerin sentetik türevleridir.[38] Ftalosiyanimler di-anyonik ( $Pc^{2-}$ ) makrosiklik halkadan oluşan koordineli kompleksler veya organometalik komplekslerin bir sınıfıdır. Di-anyonik halka, metalli ftalosiyanim kompleksleri oluşturmak için uygun metal iyonları kullanılarak kompleksleştirilebilir. Bu nedenle ftalosiyanimler, ilginç fizikokimyasal özellikler gösteren metalli ftalosiyanimler (MPc) ve metallsiz ftalosiyanimler ( $H_2Pc$ ) olarak iki yapıda sentezlenebilirler.[39] Ftalosiyanimler uygulamalı bilimlerde potansiyel önemi olan özelliklere sahip makrosiklik bileşiklerdir. Bazı kanser türlerinin PDT ile tedavisinde mükemmel bir potansiyele sahiptirler.[40] Ftalosiyanimlerin ikinci nesil fotoduyarlı olarak tercih edilmesinin sebepleri, kırmızı görünür bölge de yüksek absorpsiyonu, singlet oksijen oluşumundaki güçlü verimi, kolay kimyasal modifikasyonu ve karanlıkta düşük toksisitesidir.[40]



Şekil 3.1 : Porphirin, tetrabenzoporphirin, porfirazin, ve ftalosiyanim arasındaki yapısal ilişki

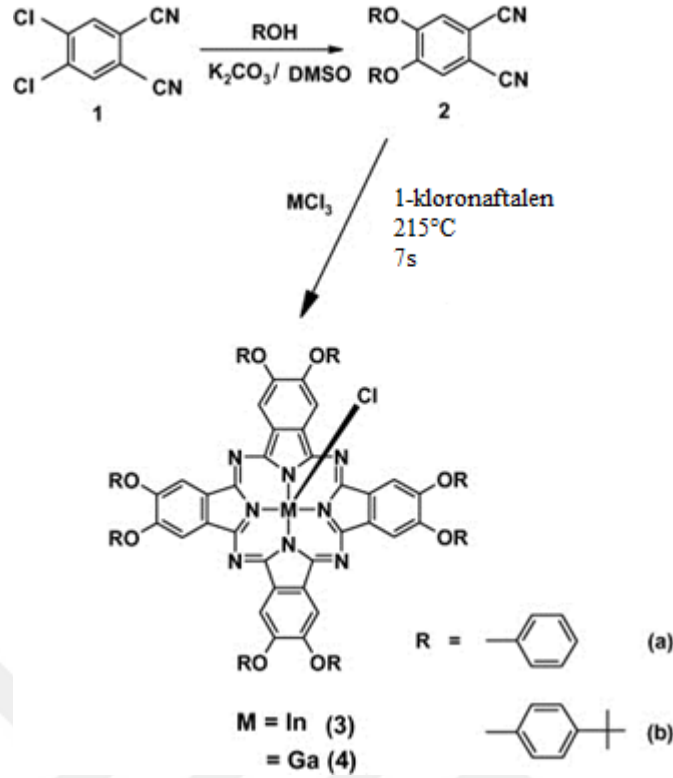
Ftalosiyanimler,  $18\pi$  elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşurlar ve tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da bilinirler. Yapısal olarak porfirinlere benzer yapıda olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B<sub>12</sub> gibi doğal olarak bulunmazlar.[41] Ftalosiyanimlerin  $18\pi$  elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşan yapısı güçlü konjügasyona neden olmaktadır. Ftalosiyanim halkasının her yanına yayılmış bu kuvvetli konjügasyon, ftalosiyanimlere termal kararlılık ve fotokararlılık, düzlemsellik ve görünür ışığın kırmızı bölgesinde yüksek molar absorpsiyon katsayısı gibi birçok önemli özelliği sağlar. Bunlara ek olarak, bu konjügasyonun ftalosiyanim komplekslerine ilginç redoks özellikleri sağladığı iyi bilinmektedir. Ftalosiyanimlerin bu ilginç özellikleri, bilim insanlarını bu bileşiklerin yeni alanlardaki uygulamalarını keşfetmeye teşvik etmektedir.[42]

### **3.2 Ftalosiyanimlerin Sentezi**

1907 yılında ftalosiyanimlerin keşfedilmesiyle, bilim insanlarının ftalosiyanim bileşiklerinin sentezi için yöntemler geliştirmesi önem kazandı. Genellikle ftalik anhidritin veya ftalonitrilin yüksek sıcaklık siklotetramerizasyon prosesleri ile hazırlanmaktadır ve kalıp etkisi uygun bir metal katyonu tarafından sağlanmaktadır.[43](Örneğin Şekil 3.2)

Fonksiyonelleşmiş ftalonitriller, klasik reaksiyon yaklaşımları kullanılarak önceden mevcut ftalonitrillerin yapısı değiştirilerek hazırlanır; ve bunlar ftalosiyanimlerin sentezi için en çok kullanılan öncülerdir.[44]





**Şekil 3.2 :** Galyum ve indiyum klorür içeren periferel pozisyonlarda okta-süstitüe fenoksi ve ter-bütülfenoksi ftalosiyanın sentezi

2007 yılında Chauke ve çalışma arkadaşları 4,5-bis(fenoksi)-1,2-disiyanobenzenftalonitril ve 4,5-bis(tert-bütülfenoksi)-1,2-disiyanobenzenftalonitril kullanarak, fenoksi ve tert-bütülfenoksi süstitüe indiyum ftalosiyanın bileşiklerini sentezlemişler ve bu bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini incelemişler. Sentezledikleri bileşiklerin PDT’de kullanım açısından uygun olduğu sonucuna varmışlardır.[45]

### 3.3 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyaninler koyu yeşil-mavi renginin sonucunda, tekstilde boya maddesi olarak, metal ve plastikler içinde renklendirici olarak ticari kullanımda önemli bir kimyasal bileşiktir. Ftalosiyaninler bunlara ek olarak kimyasal sensörler, güneş pilleri, optik kayıt malzemeleri, katalizör ve fotovoltaiik gibi alanlarda da kullanılmaktadır.[46]

Ftalosiyanın merkez boşluğunda yer alan metal iyonlarının özellikleri, sentezlenecek metalli ftalosiyanınların (MPc) özellikleri, tepkimeleri ve uygulamaları açısından hayati rol oynamaktadır. Metalli ftalosiyanınlar endüstriyel, teknolojik ve tıbbi alanlarda geniş bir uygulama çeşitliliği sergilemektedir.[47] Metalli ftalosiyanınların özellikle kolay çözünebilen periferel sübsitüe türevleri, özgün spektroskopik ve elektrokimyasal özellikleri ile bağlantılı geniş bir uygulama alanı bulmuşlardır. Bu özellikler metal iyonlarına ve bu komplekslerdeki büyük konjuge  $\pi$  sistemleri ile ilgilidir.[48] Yapısal esneklikleri, yüksek termal, kimyasal ve fotokimyasal kararlılıkları yaygın uygulamalar için kullanışlı olmalarını sağlar. Elektronikler ve optoelektroniklerde yeni moleküler malzemelerin üretimi için, boyalar, pigmentler ve yapı taşları olarak kullanılmalarının yanı sıra, çeşitli tıbbi durumların fotodinamik tedavisi (PDT) ve fotodinamik tanısı (PDD) için potansiyel foto-duyarlı maddeler (PS) olarak araştırılmaktadırlar.[49]

### 3.4 Ftalosiyanınların Çözünürlüğü

Birçok ftalosiyanının organik çözücülerde ve suda çözünürlüğü az olmakla birlikte, bu bileşiklerin çözünürlükleri uygulamalarda kullanılmaları için önemlidir.[46] Ftalosiyanınlar hidrofobik özellikleri, büyük yapıları ve  $\pi$ -bağlarının üstüste gelmesi sebebiyle birçok çözücüde agrege olabilirler. Bu da bileşiklerin hem çözünürlüğünü azaltır hem de uyarılmış durumu kendiliğinden ortadan kaldırdığı için daha zayıf reaktif oksijen verimine sebep olur.[50] Sübsitüent bulundurmayan ftalosiyanınlar yaygın organik çözücülerde çözünmezken, iyonik olmayan periferel ve non-periferel ftalosiyanınlar esas olarak dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), piridin ve tetrahidrofuran (THF)'de çözünmekle birlikte, metanol, etanol ve kloroformda çok az çözünürler. Suda ise çözünmezler. İstisna olarak polietilenglikol, karbonhidrat ve polihidroksilat sübsitüe ftalosiyanınlar suda çözünürler.[51]

Ftalosiyanınların kararlılıklarının yanında, kolay sentezlenebilmeleri de endüstriyel uygulamalarda kullanılmalarını cazip hale getirmektedir.[52] Aynı zamanda ftalosiyanınların çözünürlükleri kimyasal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi içinde önemlidir. Özellikleri sadece sentezlendikleri liganda bağlı sübsitüentlere değil, aynı zamanda ligandın merkezinde yer alan metal iyonuna da bağlıdır.

Bu nedenle ftalosiyanın çözünürlükleri alkil, alkoksi, fenoksi ve makrosiklik gruplar gibi çözünürlük arttırıcı süstitüentlerin ftalosiyanın halkasına eklenmesiyle geliştirilebilir.[13] Ftalosiyanın halkasına periferel ve aksiyel pozisyonunda bağlanan elektron alan (-F, -Cl, -Br, -NO<sub>2</sub>, -CN, vb.) ve elektron veren (-NH<sub>2</sub>, -Ar, -S, -RO, vb.) süstitüentler organik çözücülerde çözünürlüğü arttırılabilir.[53] Aksiyel pozisyona eklenen süstitüentlerin yapısı, çözünürlük, agregasyon davranışı, elektronik absorpsiyon, fotofiziksel, fotokimyasal, elektrokimyasal özellikleri gibi ftalosiyanın temel özelliklerini güçlü bir şekilde etkileyebilir.[54] Bunlara ek olarak tetra süstitüe ftalosiyanınler, yüksek dipol momentleri ve çevrelerindeki simetrik olmayan düzenlemelerden kaynaklanan yapısal izomerler oluşumu nedeniyle, genellikle okta süstitüe ftalosiyanınlere göre daha fazla çözünürler.[43] Ayrıca bu bileşiklerin sudaki çözünürlüğü karbonhidrat, sülfonat veya kuaterner amonyum gibi hidrofilik grupların ilavesiyle arttırılabilir.[55] Suda çözünür ftalosiyanınlerde agregasyonun artması ve  $\pi$  bağlarının bastırılması sorunu ortaya çıkmaktadır. Ancak bu tür ftalosiyanınlerin elde edilmesi yeşil kimya süreçleri ve teknolojisi açısından önemlidir.[56] Bununla birlikte ftalosiyanınlerin suda çözünürlüğü özellikle PDT için önemlidir; çünkü suda çözünebilen ftalosiyanınler doğrudan kan dolaşımına enjekte edilip, plazma proteinler tarafından taşınarak kolayca vücut içerisinde istenen hücreye iletilebilirler.[13]

### 3.5 Ftalosiyanınlerin Özellikleri

Metalli ftalosiyanın komplekslerinin görünür ışığın kırmızı bölgesinde yoğun soğurmaları nedeniyle PDT için oldukça umut verici foto-duyarlı maddeler oldukları kanıtlanmıştır. Yüksek triplet durum kuantum verimleri ve uzun triplet ömürleri, bunların verimli foto duyarlı maddeler olması için gereklidir.[6] Ftalosiyanınlerin, yüksek termal kararlılığa, yarı iletkenliğe, fotoiletkenliğe sahip organik materyaller olarak ilgi görmektedir. Ftalosiyanınlerin yüksek terapötik etkinliğe sahip olması için uyması gereken ana özellikler şu şekilde sıralanabilir; karanlıkta düşük toksisite, ışık olduğunda yüksek foto toksisite, hedef tümör için yüksek seçicilik ve özgüllük, vücuttan hızlı atılım, singlet oksijen üretiminin yüksek kuantum verimi, su bazlı çözelti içinde çözünürlük, fizyolojik koşullar altında kararlılık, biyolojik dokuların optik iletim penceresinde emilimi.[57]

Ftalosiyenin bileşiklerinin tamamının erime noktası yoktur. 500 °C'ye kadar havada bozunmaya uğramazlar. Vakumlu ortamda metalli ftalosiyeninlerin büyük bir kısmı 900 °C den önce ayrışmazlar. Ftalosiyenin halkası kuvvetli oksidantların etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur.[58]

Son zamanlarda ftalosiyenin üzerine yapılan çalışmalarda farklı kumarin türevleriyle sentezlenen bileşiklerin floresans davranışı göstermekle birlikte yüksek singlet oksijen verimine sahip oldukları tespit edilmiştir.[59] Ftalosiyeninlerin merkezinde veya dışında ağır atomların varlığı, spin yörünge bağlaması yoluyla triplet duruma geçişleri arttırır. Yüksek spin yörünge bağlama değerleri, farklı dönme durumları arasındaki radyal ve radyal olmayan geçişlerin kinetiğini güçlendirir. Sistemler arası geçiş, daha çok, ağır atom etkisi olarak bilinen bir olgu olan yüksek atom numaralı elementler içeren sistemlerde gözlemlenir. Metalli ftalosiyeninler (MPc) ve konjuge nanopartiküller içindeki merkezi metalin, bahsedildiği üzere triplet duruma geçen sistemler arası geçişi destekleyen ağır atom etkisi nedeniyle ftalosiyeninlerin triplet ve singlet oksijen verimlerinin arttığı gözlemlenmektedir.[60]

Birçok metal iyonu ftalosiyenin halkasındaki boşluğa bağlanabilir, bu nedenle birçok metalli ftalosiyenin sentezlenmektedir. Ftalosiyenin türevlerinin fotofiziksel özellikleri, merkezi metal iyonun yapısı ve varlığından güçlü bir şekilde etkilenir. Geçiş metali içeren metaller kısa triplet ömürleri verirler. Merkeze bağlanan metal iyonu diamanyetik ve geçişsiz olduğunda, metalli ftalosiyenin türevleri fotoaktif olurlar ve ışığaduyarlı yapılar olarak kullanılabilirler. Metalli ftalosiyenin türevlerinin etkili bir duyarlılık için yüksek triplet durum kuantum verimi ve uzun triplet ömre sahip olması gereklidir. Örneğin  $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$  ve  $Si^{4+}$  ftalosiyenin komplekslerine yüksek triplet verimi ve uzun ömür gibi mükemmel özellikler verir. Özellikle de çinko metalli ftalosiyeninler yüksek kırmızı görünür bölge emilimine ve yüksek singlet ve triplet verimlerine sahip olur; bu da onları PDT uygulamaları için önemli fotoduyarlı maddeler haline getirir.[61] Kumarin türevlerinin, ftalosiyenin halkasının periferel ve non-periferel pozisyonlarına girmesinin, ftalosiyeninlerin fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerini arttırdığı gözlenmiştir. [36]

### 3.6 Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyeninler iki absorpsiyon bölgesinde tipik elektronik spektrum gösterirler. Bunlardan bir tanesi UV bölgesinde 300-350 nm'de B bandı, diğeri de görünür bölgede 600-700 nm'de Q bandıdır. Q bandı ftalosiyenin halkasının en yüksek dolu moleküler orbitalinden (HOMO) en düşük boş molekül orbitaline (LUMO) elektron geçişiyle oluşan  $\pi - \pi^*$  geçişi sonucunda ortaya çıkan banda verilen addır. B bandı olarak adlandırılan diğeri band ise daha derin  $\pi$  seviyelerinden LUMO'ya doğru ortaya çıkar.[62]

FT-IR spektrumlarında ftalonitrillerde  $2200 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilmesi ftalosiyeninlerde gözlenmez. Sentezlenen ftalosiyenin komplekslerinde  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ve üzerinde aromatik CH gerilmeleri karakteristik olarak gözlemlenir. [63] Metalsiz ftalosiyeninlerin infrared spektrumlarında yaklaşık  $3300 \text{ cm}^{-1}$ 'lerde görülen N-H gerilme bandı ( $\nu$  N-H),  $\text{D}_2\text{O}$  ile yer değiştirme sonunda kaybolur. Aynı şekilde  $1540 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki N-H eğilme bandı ( $\beta$  N-H) yok olur ve aynı band  $1144 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkar.  $1650\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görülen diğeri bandlar ise C-C ve C-N titreşimlerine aittir.[64]

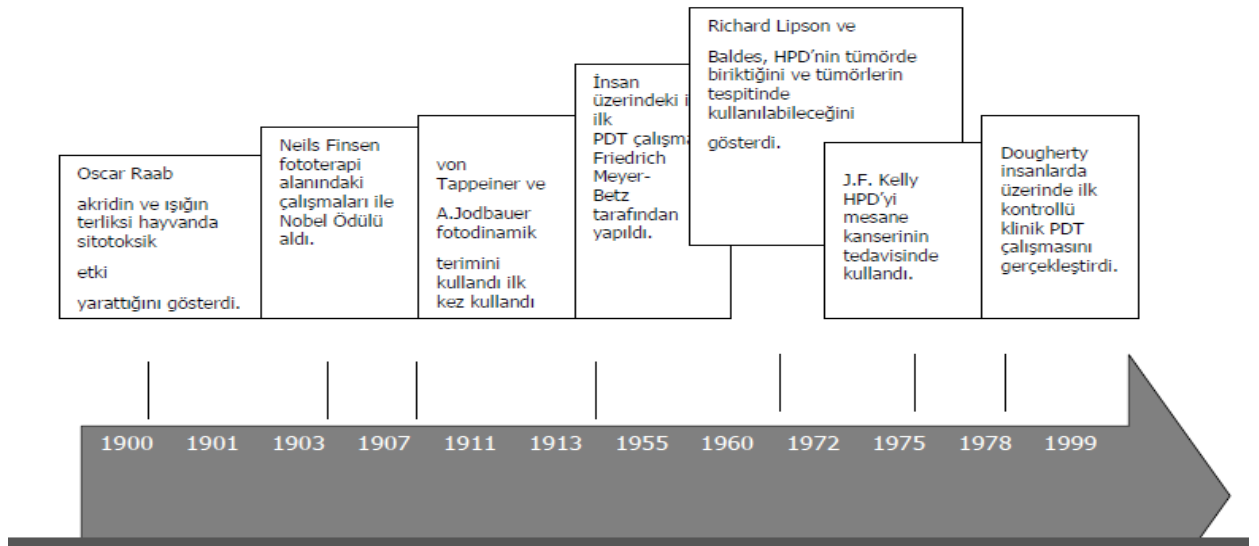
Tetra-süstitüe ftalosiyenin komplekslerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları, ftalonitril türevlerinininkiyle karşılaştırıldığında geniş absorpsiyonlara sahiptir. Bu tür metalli ftalosiyenin kompleksleri yapısındaki izomerlerin varlığından dolayı ftalosiyenin halka protonlarını çözünmemiş multiplerler olarak gösterir. Periferal süstitüe edilmiş kompleksler için ftalosiyenin halkasının aromatik protonları 7-9 ppm arasından gözlenir. NMR ölçümleri için kullanılan derişimlerde izomerlerin yanı sıra ftalosiyenin agregasyonun varlığı da aromatik sinyallerin genişlemesine yol açar.[65]



#### 4. FOTODİNAMİK TERAPİ (PDT)

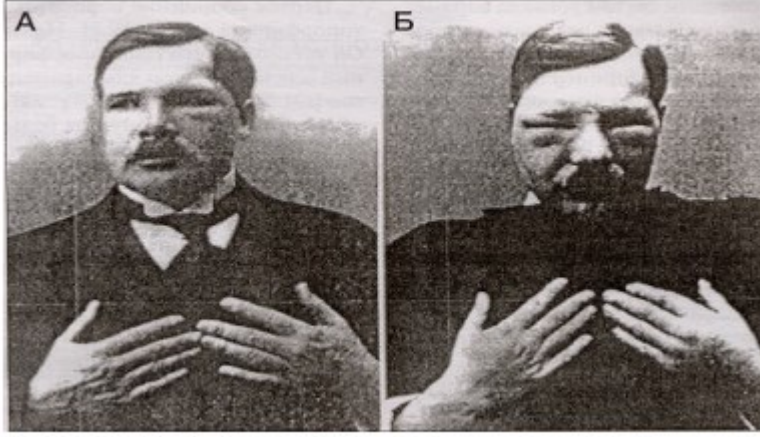
Işığa duyarlı tedavi yöntemleri 1900' lü yılların başından itibaren ağırlık kazanmakla beraber, farklı amaçlarla M.Ö. 6. yy.'dan itibaren ışık, özellikle de güneş ışığı tedavi amaçlı kullanılmıştır. Fototerapiyi bilimsel yöntem olarak ilk kez kullanan Niels Finsen olmuştur. 19. yy. sonlarında Finsen, kırmızı ışık kullanılarak çiçek hastalığını tedavi etmeyi başarmış, ayrıca kırmızı ışığın sivilcelerin cerahat toplamasını engellediğini göstermiştir. Güneşten elde ettiği UV ışığını kullanarak lupus vulgaris (deri tüberkülozu)'i tedavi etmeyi başaran Finsen, bu çalışmasıyla Nobel Ödülü almıştır.[66]

1900' lü yılların başında güneş ışığı ile bazı kimyasalların birlikte kullanımının bazı hücrelerin ölümüne neden olduğu anlaşılmıştır. Işık, ışığa duyarlı bir madde ve oksijen varlığında gerçekleşen kimyasal tepkimeleri ifade etmek üzere fotodinamik etki (photodynamic action) terimini ilk defa kullanan da von Tappeiner olmuştur[66]

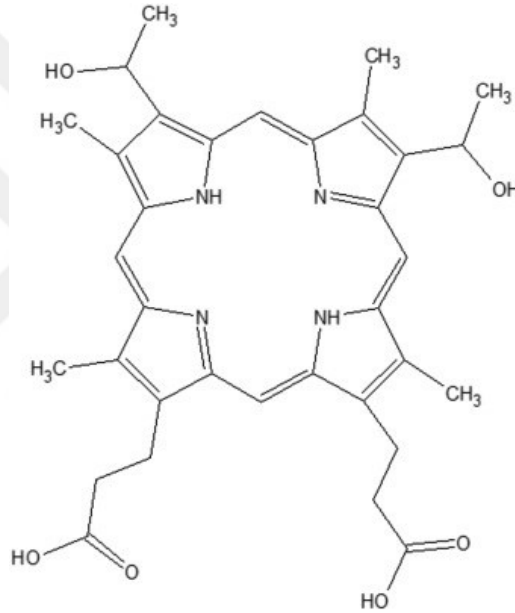


Şekil 4.1 : 1900'den günümüze fotodinamik terapi (PDT)'nin tarihi

F. Meyer Betz hematorporfirinin etkilerini denemiştir. 1912 yılında Betz ilk denemeyi yapmış 0,2 g hematorporfirini damar içi olarak kendine enjekte etmiş, fotoduyarlılık gösterene kadar güneş ışığına maruz kalmıştır. Güneş ışınları ödem ve lekenmelere neden olmuştur. (Şekil 4.2) [67]



**Şekil 4.2 :** .F.Meyer-Betz hematoporfirin deneyinin etkileri



**Şekil 4.3 :** Hematoporfirin yapısı

Ultraviyole (UV) bölge, görünür bölge veya görünür bölgeye yakın ışığın kullanıldığı tüm tedavi uygulamaları fototerapi olarak adlandırılır. Işığa duyarlı bir ajanın kullanıldığı fototerapi uygulamaları için foto-kemoterapi terimi kullanılmaktadır. Fotodinamik terapi ise foto-kemoterapinin bir alt dalıdır.[67] (Şekil 4.4)

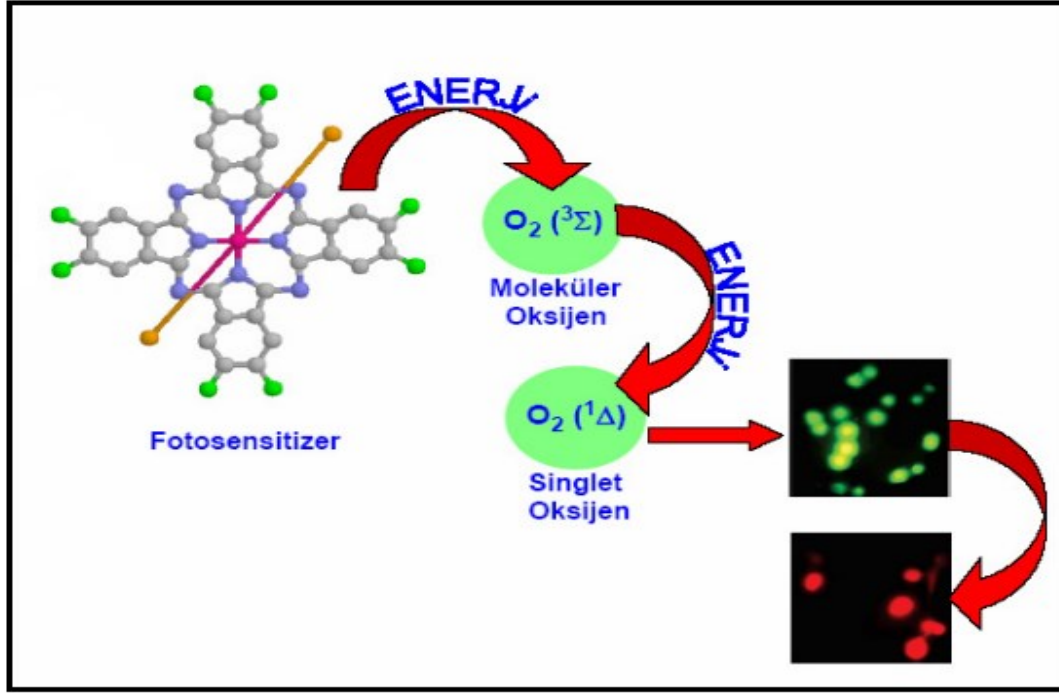




**Şekil 4.4** : Işık ile tedavi uygulamaları

Yeni nesil bir kanser tedavisi olan PDT en basit haliye vücuda verilen ışığa duyarlı bileşiğin kanserli hücreyi öldürmesidir. PDT’de ışığa duyarlı moleküllere fotoduyarlı, toksik etki yaratan oksijene de singlet oksijen ( $^1O_2$ ) denir. Işık, normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda daha uzun süre kalabilir. Işığa duyarlı ilaç tarafından soğurulduğunda gerçekleşen tepkimeler sonucunda, açığa çıkan aşırı reaktif ve son derece toksik singlet oksijen ( $^1O_2$ ), sadece o bölgede hücre ölümüne (nekroz) neden olur.[66]

Işığa duyarlı maddenin vücuda verilmesinin ardından hedef dokuda birikimi ve fotokimyasal etki oluşumu için hedef bölgede maddenin ışık yardımıyla aktifleştirilmesi tedavinin iki ana basamağıdır. PDT’de ortaya çıkan singlet oksijen, süperoksit, hidroksil ve diğer serbest radikaller; nükleik asitler, enzimler ve hücre zarlarını hedef alarak doku tahribatını sağlarlar. Çoğunlukla Tip I ve Tip II tepkime mekanizmaları birlikte yürürken, doku tahribatından daha çok Tip II mekanizma sorumludur. Her iki mekanizmanın da ortaya çıkabilmesi için hedef dokuda yeterli miktarda oksijen bulunması gerekmektedir.[68]



**Şekil 4.5 :** Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi

$^1\text{O}_2$ 'in dokudaki ömrü çok kısa ve lokaldir. Böylece çevre dokuya zarar vermeden tümörlü bölgedeki hücrelerin ölmesini sağlar.[69] PDT'de zaman zaman kullanılan fotoduyarlı maddeler normal dokuda da birikebilir. Bu gibi durumlarda hastanın güneş ışığına bir süre çıkması engellenir.



**Şekil 4.6 :** PDT uygulama yöntemi

PDT'de hastaya damar yoluyla verilen(1) ışığa-duyarlı ilaç belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir(2) daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç(3) sadece bulunduğu bölgedeki dokunun nekrozuna neden olur.(4)

PDT yaşa bağlı makular dejenerasyondan (bir tür görme bozukluğu), pre-malign (tümör benzeri yapılar) dermatolojik bir hastalık olan aktinik keratozisin (deride kanser öncesi tümörler) tedavisine kadar farklı hastalıklar için kabul görmüş bir tedavi şekli olmakla birlikte deneysel çalışmalar, PDT'nin kanser tedavisinde kullanımı üzerine odaklanmıştır.[66]

#### 4.1 Fotoduyarlı Maddeler (Fotosensitizer, PS)

Fotoduyarlı maddelerin fizikokimyasal nitelikleri, PDT'nin etkinliği konusunda belirleyicidir. Fotoduyarlı demek, ışığa duyarlı bileşik demektir. Ortamdaki ışığı absorplayarak dokunun tahribatı için gerekli bir ajandır.[70]

PS'lerin uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılmaları sonucunda yüksek sitotoksik özelliği olan singlet oksijen ve oksijen radikalleri oluşurlar.[71] İdeal olarak, dokuda biriken PS'ler ışığı 600-800 nm aralığında absorbe ederler, ve buna ek olarak ışık olmadan düşük toksisite gösterirler ve genel ışıkta hasta için fotoduyarlı özellik göstermezler.[72]

PDT'de ilk olarak kullanılan PS, hematoporfirin türevleridir (HpD). 1961 yılında Lipson tarafından tanımlanmıştır ve birinci nesil PS olarak bilinmektedir. 1980'lerin başına kadar hematoporfirin türevleri PDT araştırmalarında PS olarak kullanılmıştır.[70]

HpD'lerin vücuttan zor uzaklaştırılması, seçicilik özelliğinin az olması, aktivitesinin yeterli olmaması, aynı özellikte benzerlerinin tekrar sentezlenmesinin zor olması gibi sebeplerle ikinci nesil PS'ler sentezlenmişlerdir. İkinci nesil PS örnekleri hematorporfirin türevleri ve diğer porfirin PS'ler, klorin ve bakterioklorin türevleri (doğal kaynaklardan), sentetik klorin, ftalosiyeninler (Pc), benzoporfirin türevi ve aminolaevulinik asit'dir (ALA). [70]

#### 4.2 Işığa Duyarlı (Fotosensitizer) Bileşiklerin Özellikleri

Fotoduyarlı maddelerin özelliklerini toplayacak olursak;

- Maksimum absorpsiyon 600-800 nm arasında olmalıdır.
- 400-600 nm bölgesinde absorpsiyon minimum olmalıdır.
- $^1O_2$ 'nin yüksek kuantum verimi olmalıdır.
- Fotokararlı olmalıdır. Işığa duyarlı madde fotobozunmaya,  $^1O_2$  tarafından yükseltgenmeye veya diğer reaktif türlerine karşı doku içinde dayanıklı olmalıdır.
- Toksik ve fototoksik olmamalıdır.
- Kötü huylu dokuyu seçebilmelidir.

- Saf madde olmalıdır.
- Floresans vermelidir. Fakat düşük olmalıdır.
- Çözünürlüğü yüksek olmalıdır.[73]

### 4.3 Fotodinamik Terapinin Uygulamaları Ve Sonuçları

Tedaviye yönelik çok fazla sayıda fotoduyarlı ajan üretilmiş ve halen üretilmeye çalışılmaktadır. Ancak bunların en başında gelen ve klinik tedavilerde uygulanmaya başlananan, Amerika Kanser Derneği (American Cancer Society=ACS 2007) tarafından belirlenen birkaç PS bulunmaktadır.[74]

Bunlar;

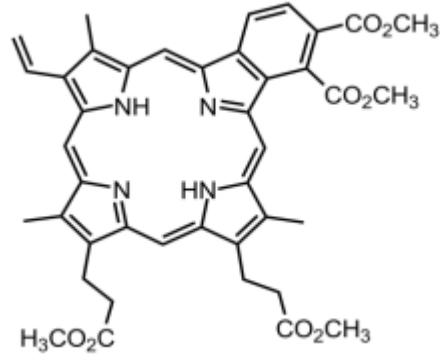
- Porfimer Sodyum (photofrin)
- Aminolevulinik Asit (ALA ya da Levulan)
- Aminolevulinik Asit'in Metil Esteri (Metvixia)
- Meso-tetra-hidroksifenil-klorin (mTHPC)
- Verteporfirin (Visudin)'dir

Bu PS'lerde Porfimer Sodyumun (photofrin) kullanıldığı en bilindik kanser çeşidi özofagus (yemek borusu) kanseridir. Ayrıca mesane kanseri üzerine de çalışmalar mevcuttur.[74]

ALA ya da Levulan ise aktinik keratosis tedavisinde kullanılır. Aktinik keratoz genellikle güneş maruziyetinden kaynaklanan bir cilt kanseridir. ALA'nın metil ester formu ALA'nın geliştirilen birçok formundan biridir. ALA'ya göre kanser hücreleri üzerine etki etme süresi çok daha hızlıdır. Farklı kanser türleri üzerinde etkileri araştırılmıştır. FDA tarafından 2004 yılında kullanılmaya başlanmıştır.[74]

mTHPC-termoporfirin (meso-tetra-hidroksifenil-klorin) 2001 yılında baş ve boyun kanserinden doğan problemlerin yatıştırılmasında kullanılmıştır. Bu PS çok aktiftir ve Photofrin'e göre daha düşük dozda kullanılması uygun bulunmuştur. İlacın kullanılmasından ancak 4 gün sonra ışık uygulaması yapılabilir.[74]

Verteporfin ( benzoporfirin türevi monoasit, BPD-MA) porfirin türevi ikinci kuşak yüksek PS bir ilaç olup iki regioisomerin 1:1 oranında birleşmesinden oluşan bir moleküldür. Formülü  $C_{41}H_{42}N_4O_8$  olup molekül ağırlığı 718.81'dir. Verteporfin kullanılarak yapılan PDT için en etkili ışık kaynağı  $689\pm 3$  nm dalga boyunda çalışabilen non-termal diod lazerdir.[68]



Şekil 4.7 : Verteporfin (BPD-MA)

Göğüs kanseri ve deri tümörlerinin klinik tedavisinde kullanılmıştır. Bu bileşik ile ilgili birçok dezavantaj vardır. Bunlardan biri toksisitedir . Yeni nesil PS geliştirme çalışmalarında ayrıca önemli bir role sahiptir. [75]

**Çizelge 4.1 : Kabul Görmüş PS'ler ve onkoloji de kullanım alanları**

<b>PS'in Kimyasal Adı</b>	<b>PS'in Ürün Adı</b>	<b>PS'in Kabul Edilme Tarihi ve Kabul Gördüğü Ülkeler</b>	<b>Kullanıldığı Hastalıklar</b>
Hematoporfirin türevi, polihematoporfirin	Porfimer Sodyum	1995; 40'dan fazla ülke	İlerlemiş ve başlangıç aşamasındaki akciğer kanseri, yüzeysel mide kanseri, özofagal adenokarsinoma(mukus salgılayan bezlerin içinde oluşan bir tümör), servikal (rahim ağzı) kanser, mesane kanseri
Metil-tetrahidroksifenilklorin	Temoporfin	2001; A.B.,Norveç, İzlanda	Baş ve boyun kanserleri
5-Aminolevulinik asit	Aminolevulinik asit	1999; ABD	Aktinik keratozis(cilt ve deri kanser tümörleri)
Metil 5-aminolevulinat	Metil aminolevulinat	2001; Avrupa Ülkeleri	Aktinik keratozis, bazal hücre karsinoması(cildin en dış tabakasında görülen kanser)
Silikonftalosiyenin 4	PC-4	Faz I denemeleri	Deri kanseri
Taloporfin Sodyum	LS11	Faz I ve II denemeleri	Karaciğer ve Kolon kanseri
Pd-bacteriopheophorbide	Tookad	Faz I denemeleri	Prostat kanseri
Motexafin Lutetium	Mlu, Lutex, Lutrin	Faz I denemeleri	Prostat kanseri, Damar tıkanıklığı

## 5. MATERYAL VE METOD

Çalışmamızda sentezlenen bileşiklerin erime noktaları; Kırklareli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Stuart smp10 erime noktası tayin cihazı ile tespit edilmiştir.

Infrared spektrumları, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin-Elmer Spectrum 100 cihazında alınmıştır. UV/VIS Spektrumları Kırklareli Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi Spektrofotometre Laboratuvarı'nda bulunan SHIMADZU UV-2600 UV-VIS Spektrofotometre cihazında DMF, DMSO, saf su çözücüleri kullanılarak alınmıştır. <sup>1</sup>H-NMR spektrumları, Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Varian UNITY INOVA 500 MHz NMR Spektrometre cihazında d-DMSO çözücüsü ile alınmıştır. MALDI-TOF MS analizleri Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS cihazı kullanılarak alınmıştır. Floresans spektrumları ise Kırklareli Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi Spektrofotometre Laboratuvarı'nda bulunan Photon Technology International (PTI), QM30 spektrofotometre cihazıyla alınmıştır.

Ftalosiyenin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullandığımız 7-hidroksi-4-(piridin-3-il) kumarin Apollo Scientific firmasından satın alınmıştır. 3-Nitroftalonitril [76] ve 4-nitroftalonitril [77] bileşikleri prosüdere göre sentezlenmiştir.





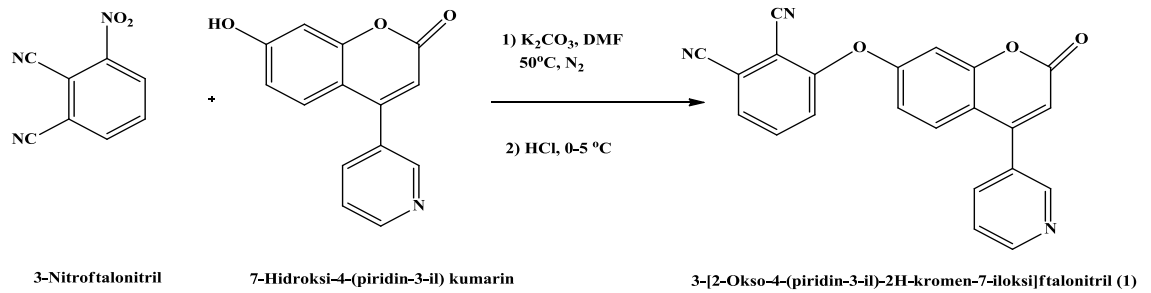
## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1 Ftalonitril Sentezleri

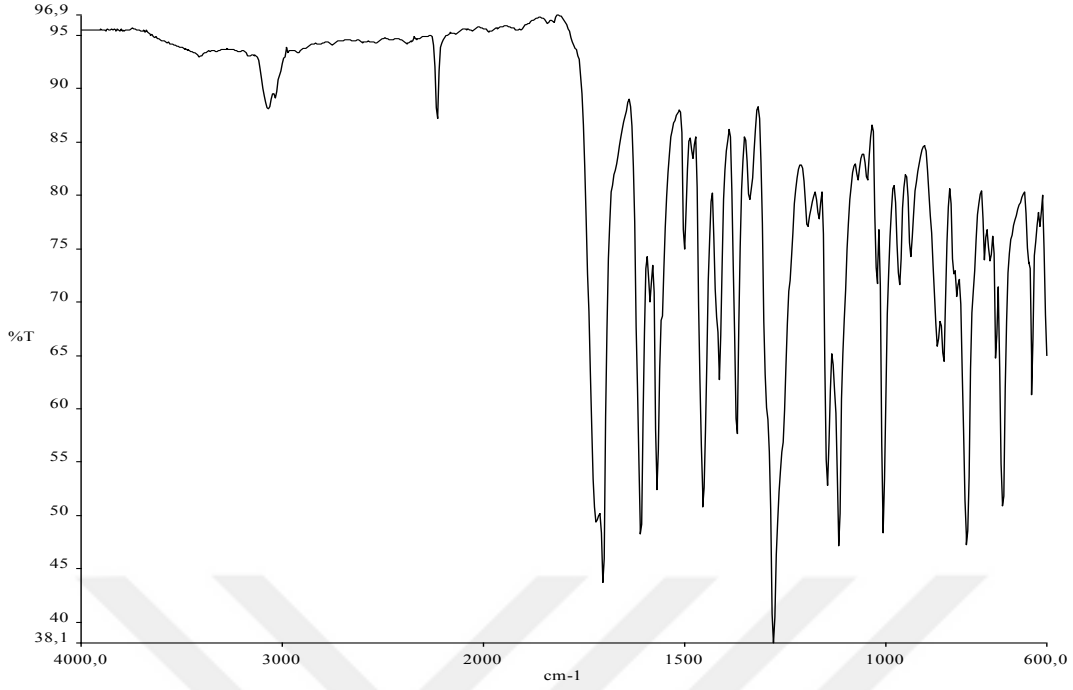
#### 6.1.1 3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1) Sentezi

3-Nitroftalonitril 0,724 g (4,184 mmol), 7-hidroksi-4-(piridin-3-il) kumarin 1 g (4,184 mmol), potasyum karbonat 0,866 g (6,276 mmol) ve 5 mL kuru DMF kalın cidarlı bir tüpe alınır. Tepkime karışımı vakumlanan tepkime tüpünde, manyetik karıştırıcı üstünde 50°C'ye ısıtılarak 5 gün karıştırılır. İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile izlenen tepkime sonlandırılır ve oluşan ürün buz içerisinde %10 HCl ile çöktürülür. Çöken ham ürün süzülür, nötralleşene kadar suyla yıkanır ve kurutulur. Etil alkolden kristallendirilen saf ürün desikatörde kurutulur.

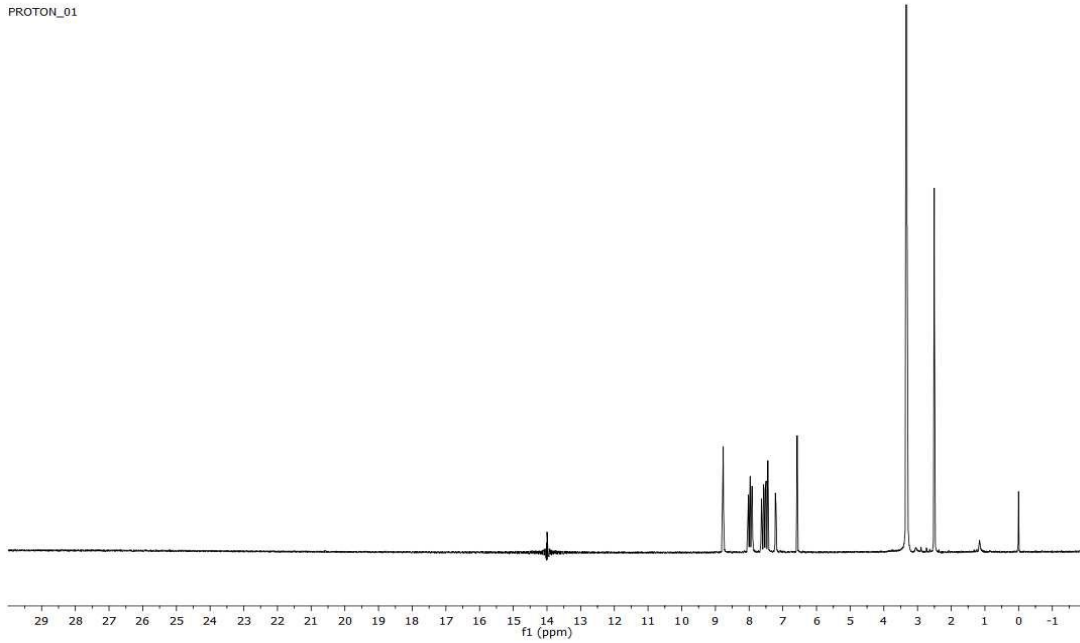
**Verim:** 1,315 g (% 86), **E.N.:** 201-204°C. **FT-IR (ATR),  $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$ :** 3098-3052 (Ar-CH), 2212 (-C≡N), 1712 (C=O lakton), 1612 (C=C), 1585 (C=N), 1573-1459 (Ar C=C), 1284 (Ar-O-Ar), 1170-1075 (Ar-O-C). **<sup>1</sup>H NMR (d-DMSO, 500 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ :** 8.77 (s, 2H, Ar-H<sub>I</sub>), 8.03 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H<sub>H</sub>), 7.98 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H<sub>G</sub>), 7.91 (t, J=8 Hz, 1H, Ar-H<sub>F</sub>), 7.64 (d, J=6 Hz, 1H, Ar-H<sub>E</sub>), 7.57 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H<sub>D2</sub>), 7.50 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H<sub>D1</sub>), 7.44 (s, 1H, Ar-H<sub>C</sub>), 7.21 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H<sub>B</sub>), 6.57 (s, 1H, lakton 3-H<sub>A</sub>).



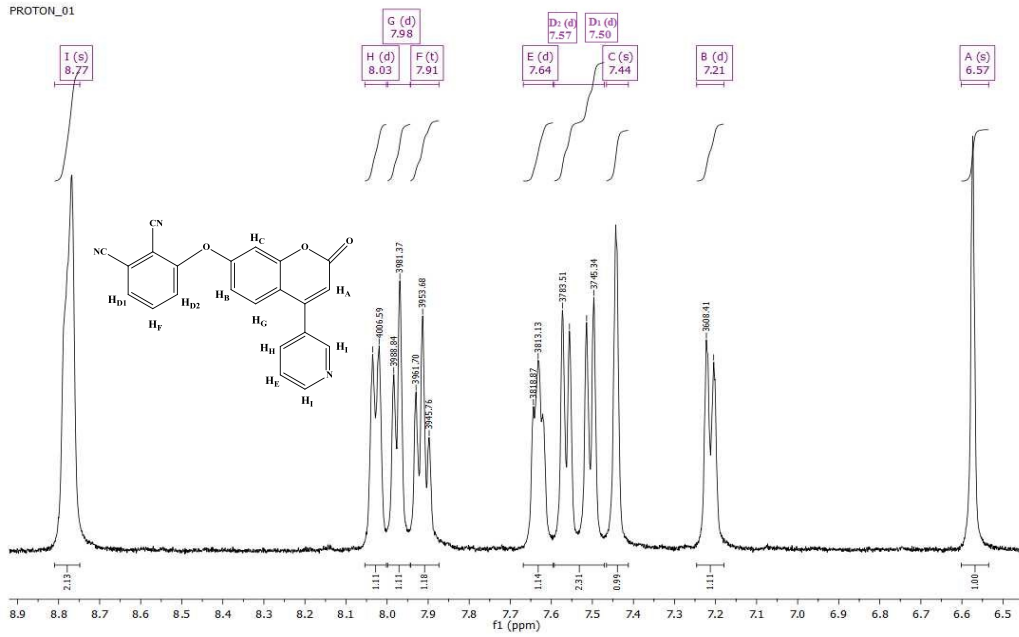
**Şekil 5.1 :** 3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1) sentezi



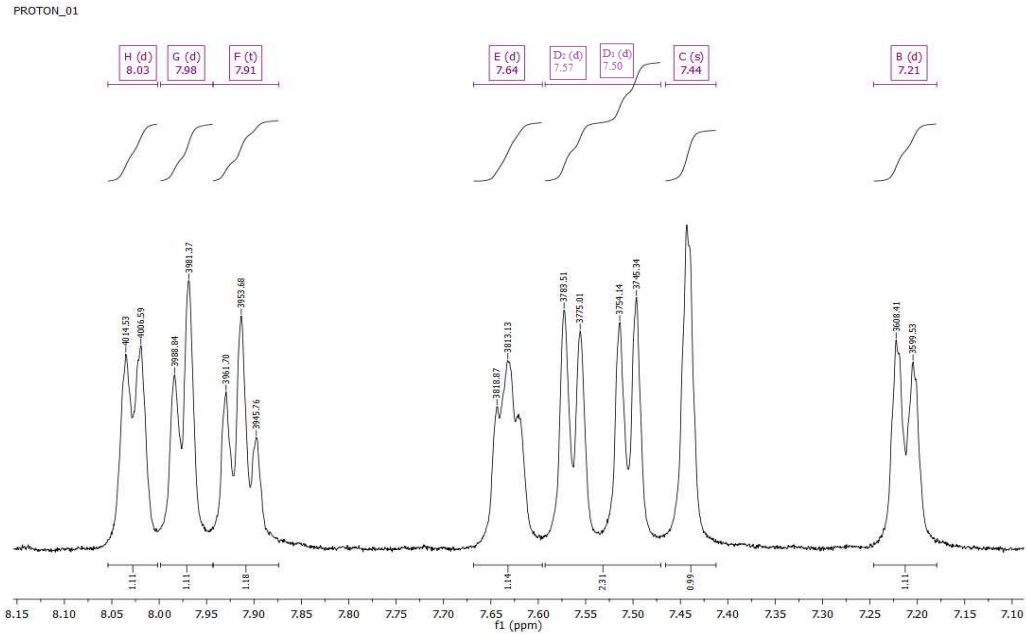
**Şekil 5.2 :** 3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (**1**) FT-IR spektrumu



**Şekil 5.3 :** 3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (**1**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 5.4 : 3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (aromatik bölge)

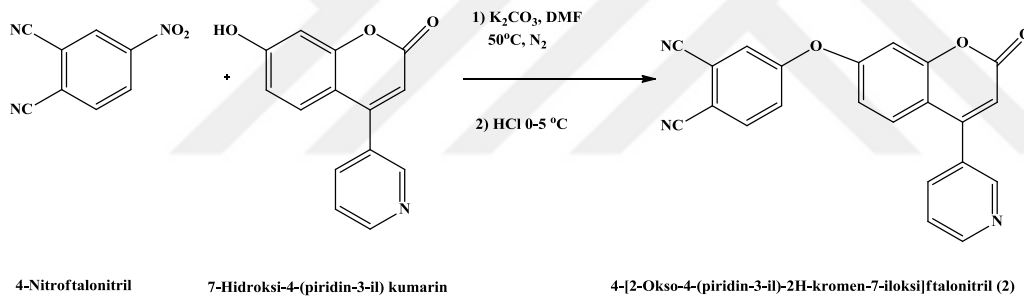


Şekil 5.5 : 3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (aromatik bölge) devamı

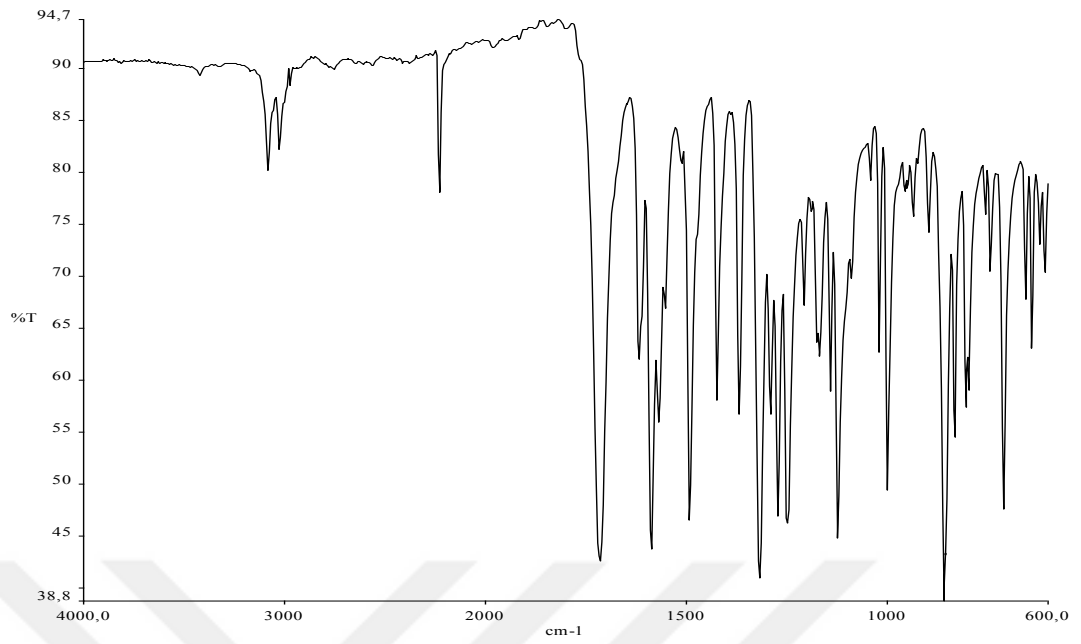
### 6.1.2 4-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (2) Sentezi

4-Nitroftalonitril 0,724 g (4,184 mmol), 7-hidroksi-4-(piridin-3-il) kumarin 1 g (4,184 mmol), potasyum karbonat 0,866 g (6,276 mmol) ve 5 mL kuru DMF kalın cidarlı bir tüpe alınır. Tepkime karışımı vakumlanan tepkime tüpünde, manyetik karıştırıcı üstünde 50°C'ye ısıtılarak 5 gün karıştırılır. TLC ile izlenen tepkime sonlandırılır ve oluşan ürün buz içerisinde %10 HCl ile çöktürülür. Çöken ham ürün süzülür, nötraleşene kadar suyla yıkanır ve kurutulur. Etil alkolden kristallendirilen saf ürün desikatörde kurutulur.

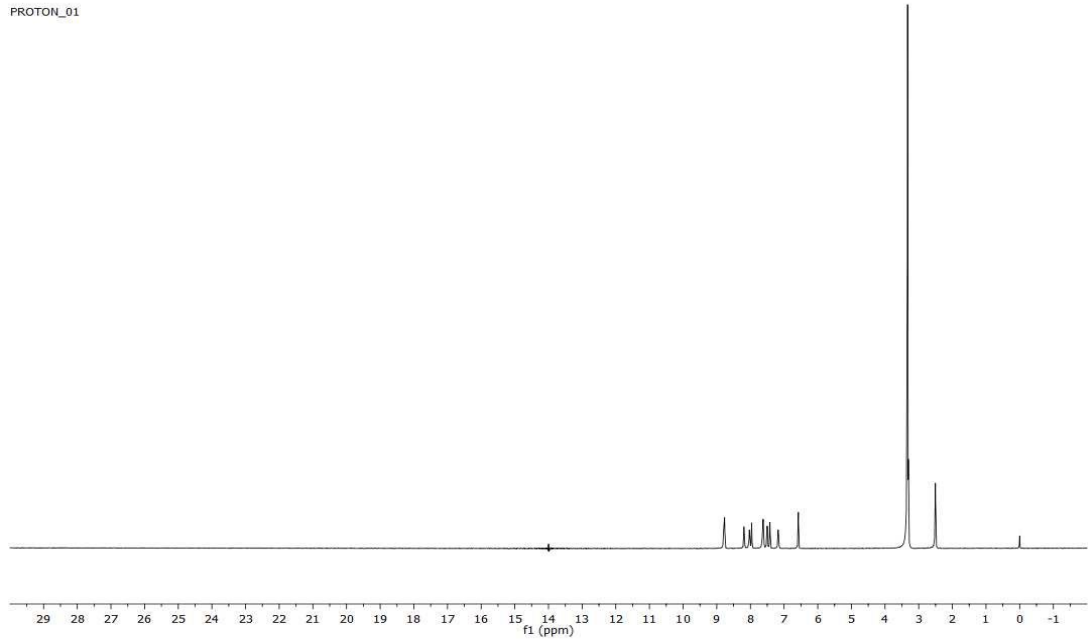
**Verim:** 1,407 g (% 92), **E.N.:** 253-255°C. **FT-IR (ATR),  $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$ :** 3085-2980 (Ar-CH), 2217 (-C≡N), 1710 (C=O lakton), 1613 (C=C), 1585 (C=N), 1568-1454 (Ar C=C), 1280 (Ar-O-Ar), 1168-1070 (Ar-O-C).  **$^1\text{H NMR}$  (d-DMSO, 500 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ :** 8.78 (m, 2H, Ar-H<sub>H</sub>), 8.18 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H<sub>G</sub>), 8.03 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H<sub>F2</sub>), 7.95 (s, 1H, Ar-H<sub>F1</sub>), 7.62 (dd, J=8 ve 3 Hz, 2H, Ar-H<sub>E</sub>), 7.50 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H<sub>D</sub>), 7.42 (s, 1H, Ar-H<sub>C</sub>), 7.17 (d, J=8 Hz, 1H, Ar-H<sub>B</sub>), 6.58 (s, 1H, lakton 3-H<sub>A</sub>).



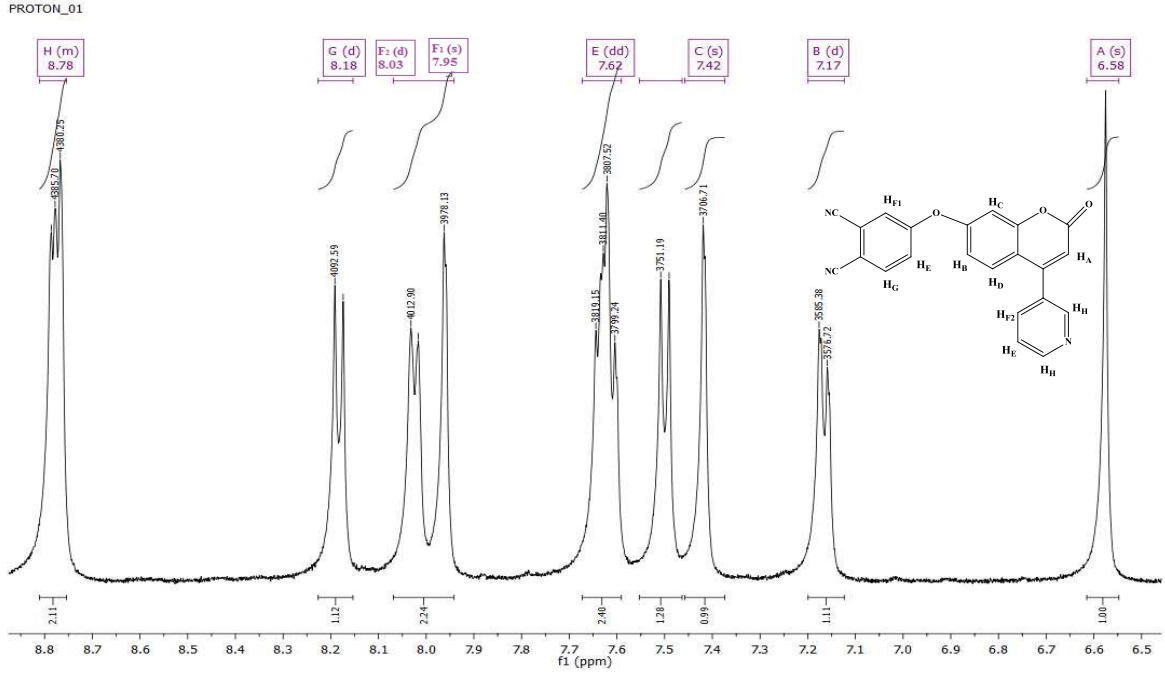
**Şekil 5.6 :** 4-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (2) sentezi



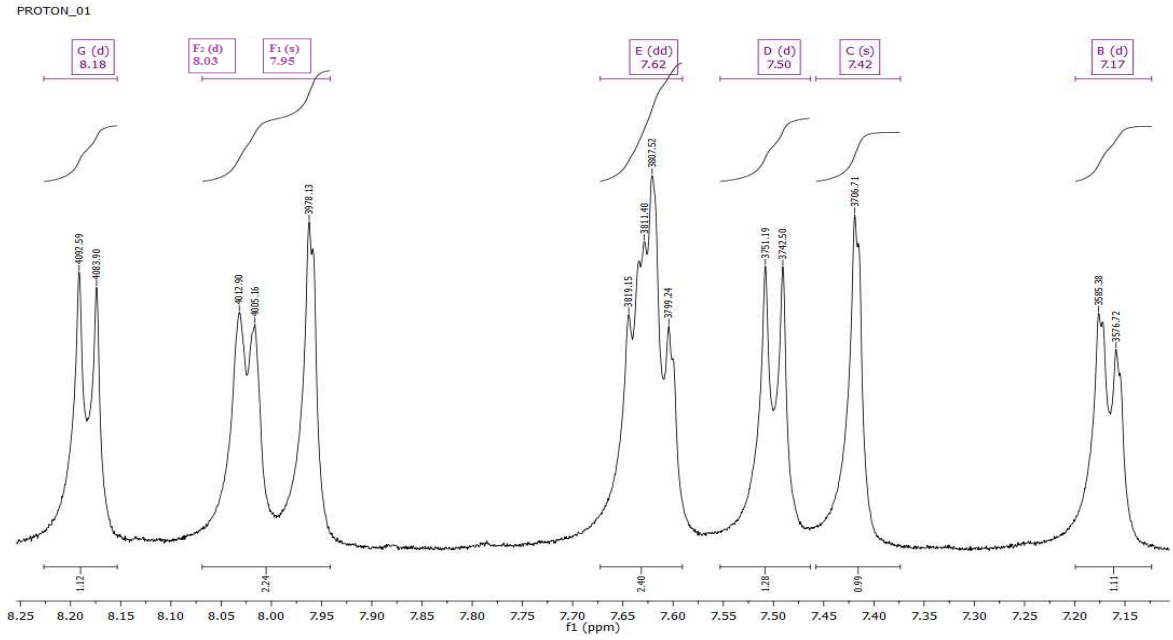
**Şekil 5.7 :** 4-[2-Okso-4-(piridin3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (2) FT-IR spektrumu



**Şekil 5.8 :** 4-[2-Okso-4-(piridin3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (2) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

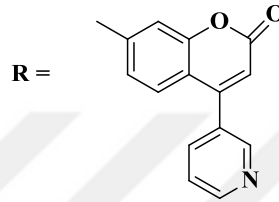
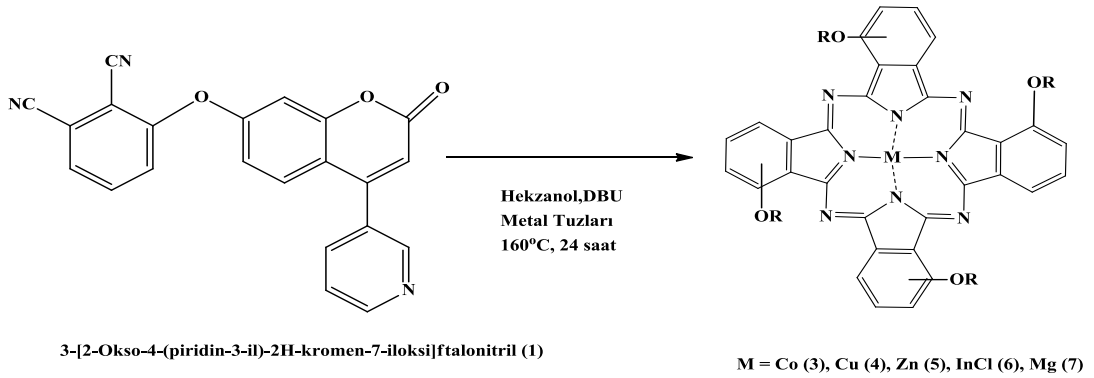


Şekil 5.9 : 4-[2-Okso-4-(piridin3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (2) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (aromatik bölge)



Şekil 5.10 : 4-[2-Okso-4-(piridin3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (2) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (aromatik bölge) devamı

## 6.2 Ftalosiyanın Sentezleri

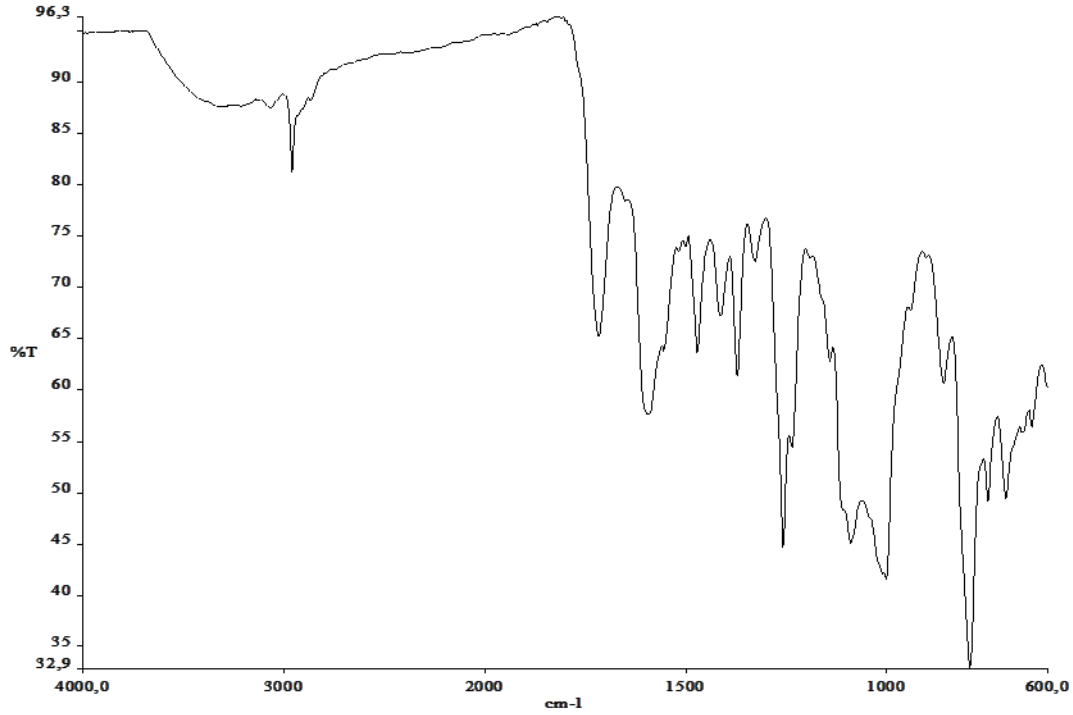


Şekil 5.11 : Non-periferal süstitüe ftalosiyanınların sentezi

### 6.2.1 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanınato kobalt(II) (3) sentezi

3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1) 0,100 g (0,274 mmol) ile  $\text{CoCl}_2$  0,009 g (0,069 mmol) 5 mL heksanol ve 2-3 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) birlikte kalın cidarlı bir tepkime tüpüne alınır. Vakumlanan tepkime karışımı, manyetik karıştırıcı üstünde 160°C'ye kadar ısıtılarak 24 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı aseton ile çöktürülür. Aseton, metanol, etanol, THF ve etil asetat ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurumaya bırakılır.

**Verim:** 0,059 g (% 57), **E.N.** >300°C. **FT-IR (ATR),  $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$ :** 3065-2990 (Ar-CH), 1713(C=O, lakton), 1617(C=C), 1572-1465(Ar C=C), 1261 (Ar-O-Ar), 1176(Ar-O-C).



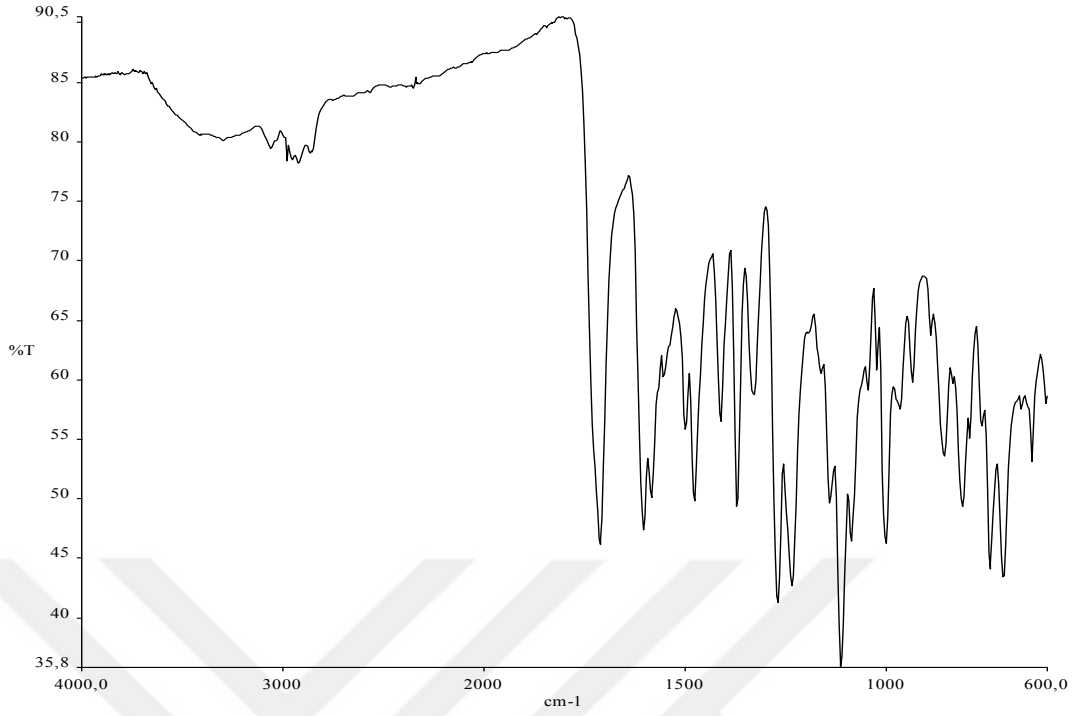
**Şekil 5.12** : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato kobalt(II) (**3**) FT-IR spektrumu

### 6.2.2 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato bakır(II) (**4**) sentezi

3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (**1**) 0,100 g (0,274 mmol) ile  $\text{CuCl}_2$  0,009 g (0,069 mmol), 5 mL heksanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı bir tepkime tüpüne alınır. Vakumlanan tepkime karışımı, manyetik karıştırıcı üstünde  $160^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılarak 24 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı aseton ile çöktürülür. Aseton, metanol, etanol, THF ve etil asetat ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurumaya bırakılır.

**Verim:** 0,078 g (% 74), **E.N.**  $>300^\circ\text{C}$ . **FT-IR (ATR),  $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$ :** 3080-2990(Ar-CH), 1710 (C=O, lakton), 1610 (C=C), 1582(C=N), 1564–1462(Ar C=C), 1275(Ar-O-Ar), 1184(Ar-O-C).



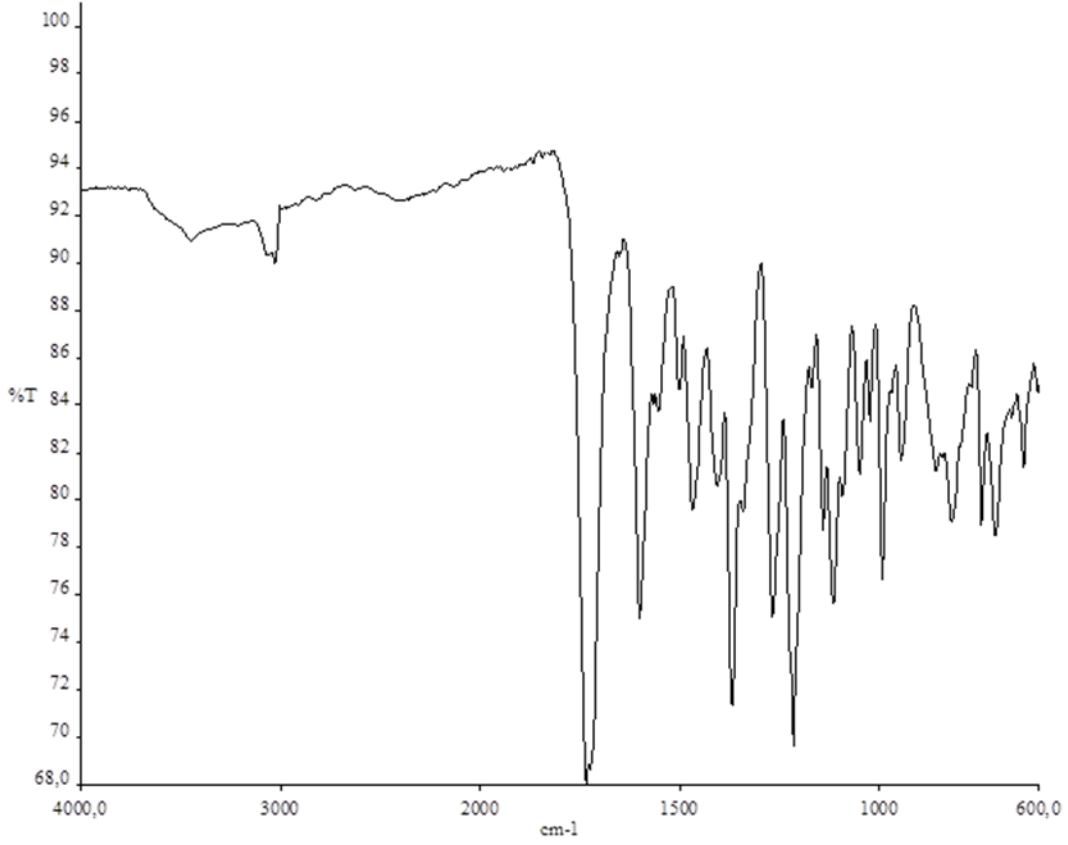


**Şekil 5.13** : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato bakır(II) (**4**) FT-IR spektrumu

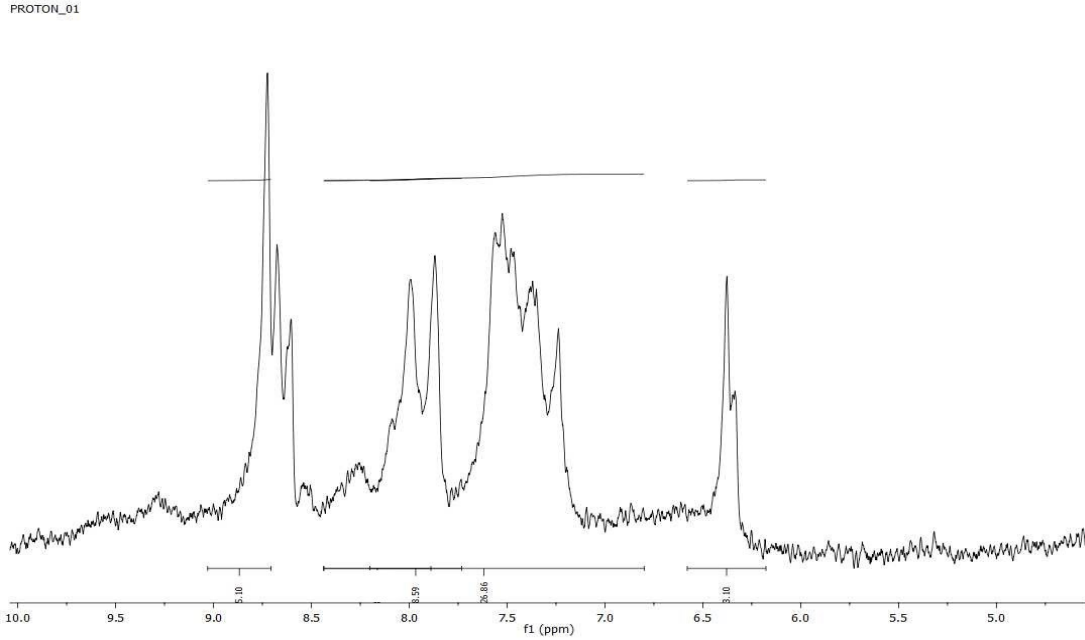
### 6.2.3 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) (**5**) sentezi

3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (**1**) 0,100 g (0,274 mmol) ile Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 0,015 g (0,069 mmol), 5 mL heksanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı bir tepkime tüpüne alınır. Vakumlanan tepkime karışımı, manyetik karıştırıcı üstünde 160°C'ye kadar ısıtılarak 24 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı aseton ile çöktürülür. Aseton, metanol, etanol, THF ve etil asetat ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurumaya bırakılır.

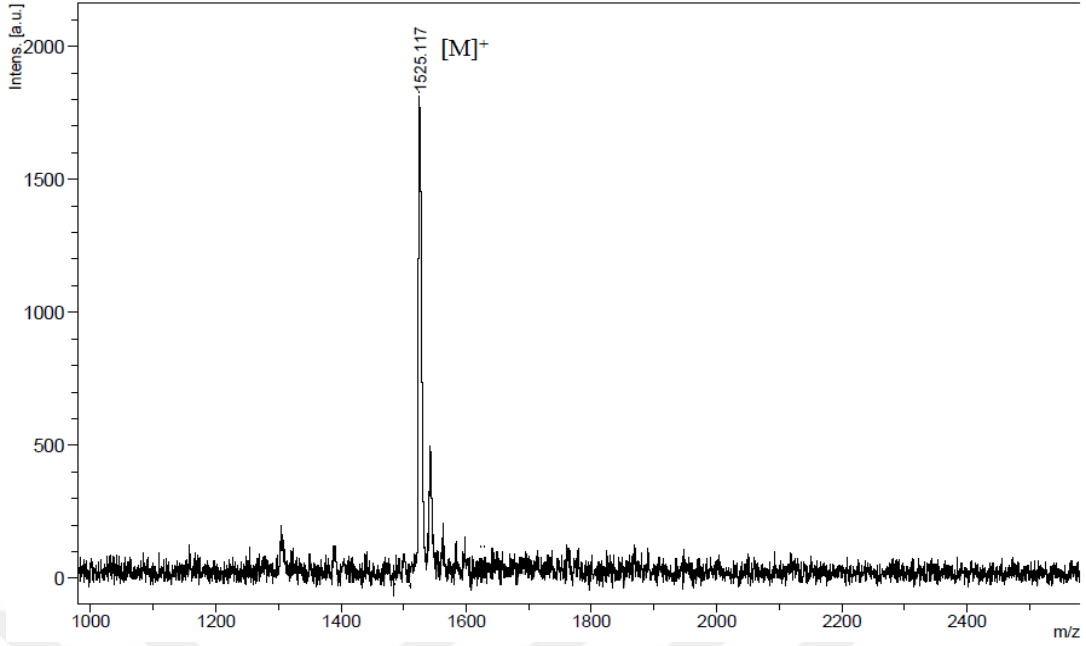
**Verim:**0,0414 g (% 39), **E.N.:**>300 °C. **FT-IR (ATR),**  $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$ :3074-2995 (Ar-CH), 1715 (C=O, lakton), 1600 (C=C), 1568–1452(Ar C=C), 1268 (Ar–O–Ar), 1176 (Ar-O-C). **<sup>1</sup>H NMR (d-dMSO, 500 MHz)**  $\delta_{\text{H}}$ :6.30-9.00 (m, 44H, Ar-H). **MS (MALDI-TOF)**  $m/z$ :1525.117 [M]<sup>+</sup>.



**Şekil 5.14 :** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) (**5**) FT-IR spektrumu



**Şekil 5.15 :** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) (**5**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

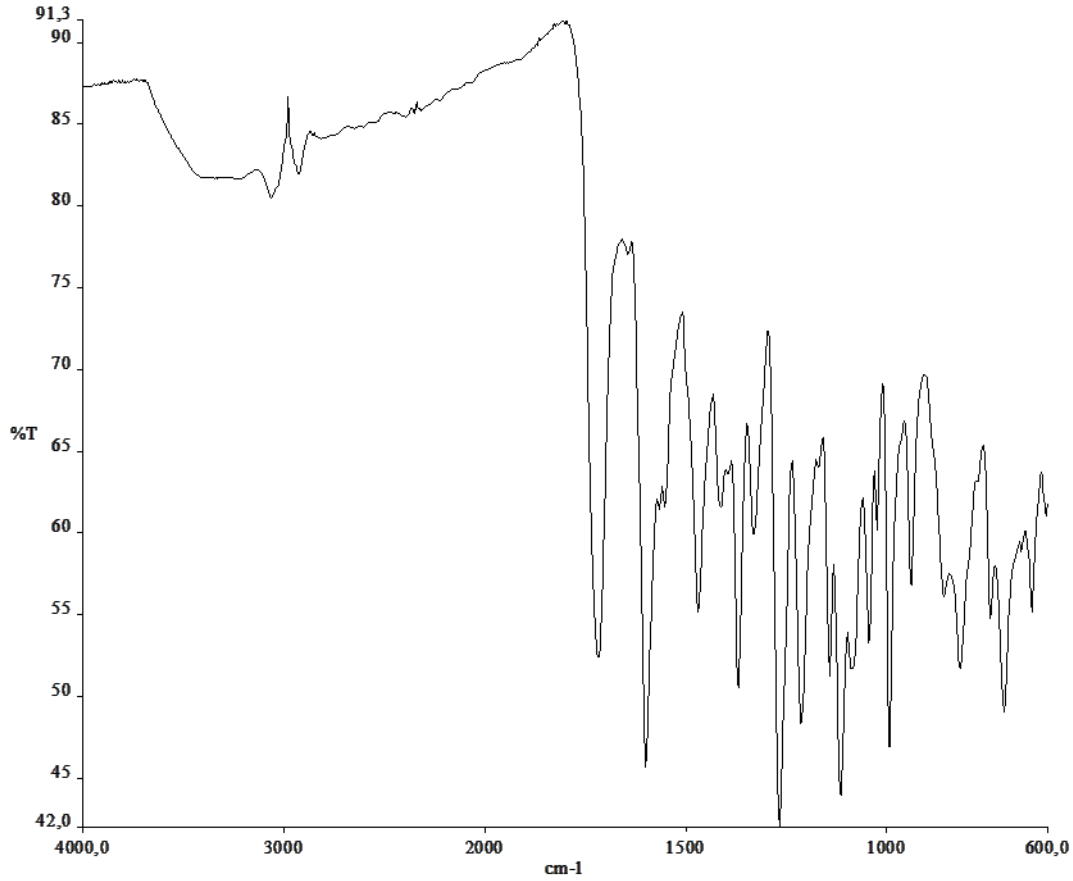


**Şekil 5.16 :** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) (**5**) MALDI-TOF spektrumu

#### 6.2.4 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum(II) (**6**) klorür sentezi

3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (**1**) 0,100 g (0,274 mmol) ile InCl<sub>3</sub> 0,015 g (0,069 mmol), 5 mL heksanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı bir tepkime tüpüne alınır. Vakumlanan tepkime karışımı, manyetik karıştırıcı üstünde 160°C'ye kadar ısıtılarak 24 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı aseton ile çöktürülür. Aseton, metanol, etanol, THF ve etil asetat ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurumaya bırakılır

**Verim:**0,0252 g (% 23), **E.N.**>300 °C. **FT-IR (ATR),**  $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$ :3080-2994 (Ar-CH), 1717 (C=O, lakton), 1608 (C=C), 1557-1448 (Ar C=C), 1265 (Ar-O-Ar), 1170(Ar-O-C).

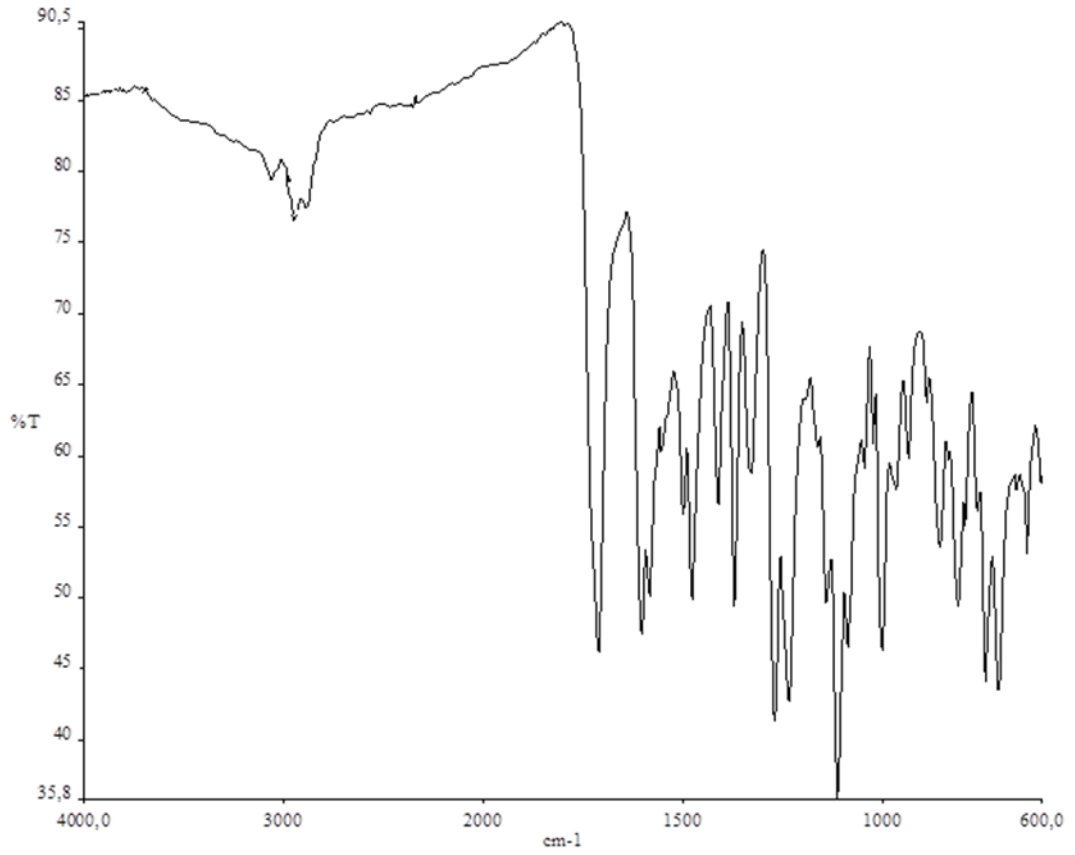


**Şekil 5.17 :** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum (II)klorür (6) FT-IR spektrumu

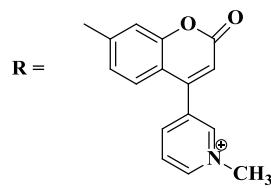
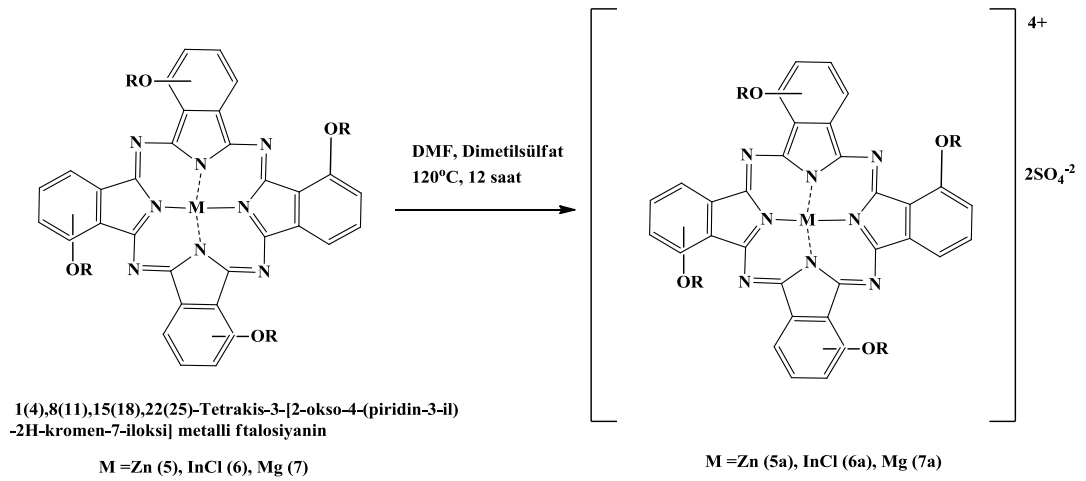
### 6.2.5 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum(II) (7) sentezi

3-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (1) 0,100 g (0,274 mmol) ile  $MgCl_2$  0,007 g (0,069 mmol), 5 mL heksanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı bir tepkime tüpüne alınır. Vakumlanan tepkime karışımı, manyetik karıştırıcı üstünde  $160^\circ C$ 'ye kadar ısıtılarak 24 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı aseton ile çöktürülür. Aseton, metanol, etanol, THF ve etil asetat ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurumaya bırakılır.

**Verim:**0,0452 g (% 45), **E.N.:** $>300^\circ C$ . **FT-IR (ATR),  $\nu_{max}/(cm^{-1})$ :**3082-2988 (Ar-CH), 1713 (C=O, lakton), 1605 (C=C), 1587 (C=N), 1518–1452(Ar C=C), 1266 (Ar-O-Ar), 1172 (Ar-O-C).



**Şekil 5.18 :** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyaninato magnezyum(II) (7) FT-IR spektrumu

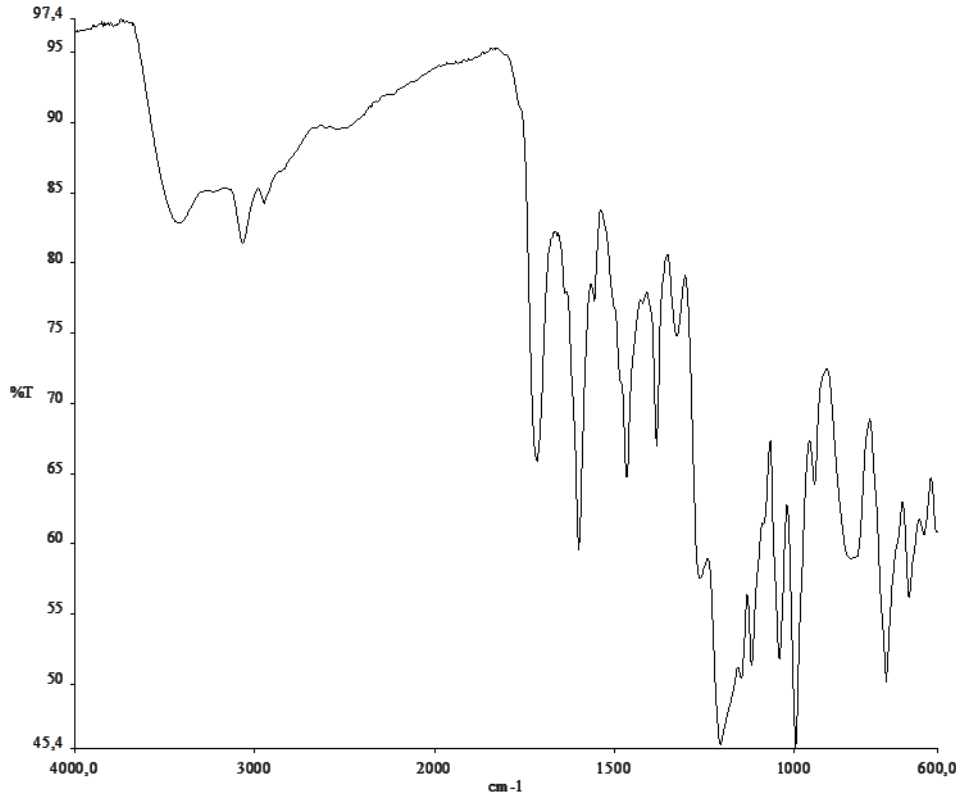


**Şekil 5.19 :** Non-periferal süstitüe ftalosiyanin tuzları sentezi

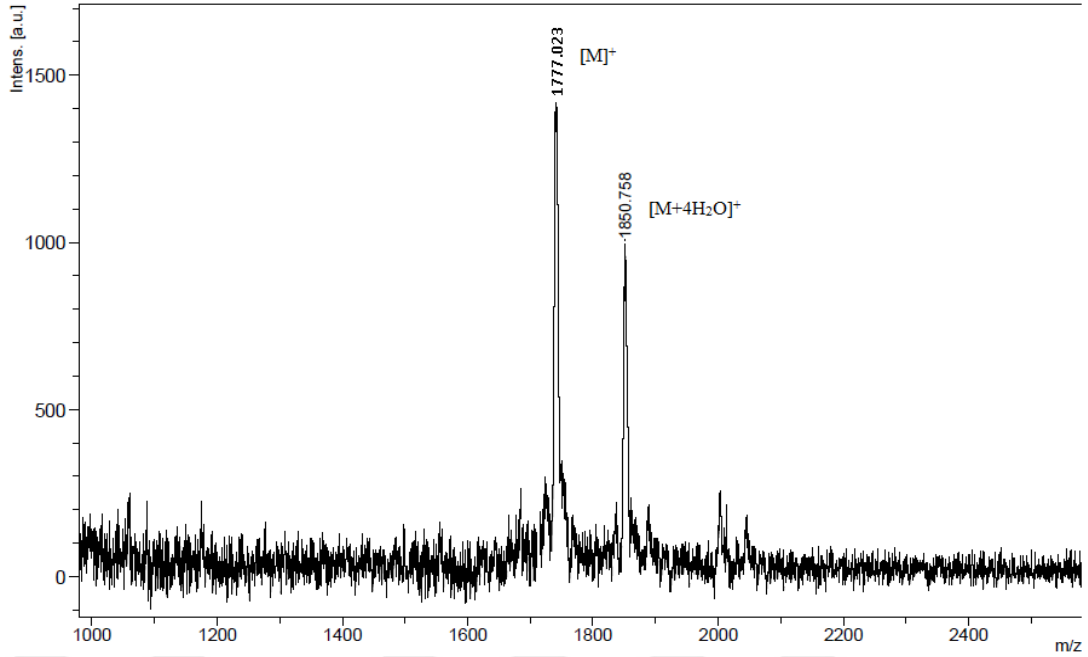
### 6.2.6 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) sülfat tuzunun (5a) sentezi

Non-periferal süstitüe çinko metalli ftalosiyanim (5) (0,010 g), dimetil sülfat (DMS) (0,5 mL) ve kuru DMF (2 mL) tepkime tüpüne alınarak vakumlanır. Tepkime karışımı geri soğutucu altında 12 saat 120<sup>0</sup>C'de manyetik karıştırıcıyla karıştırılır. Ürün asetonda çöktürülerek sırasıyla aseton, metanol, etanol, THF ve etilasetat ile yıkanarak desikatörde kurutulur.

**Verim:**0,008 g (% 68), **E.N.:**>300 °C. **FT-IR (ATR),  $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$ :**3080-3012 (Ar-CH), 2987-2975 (-CH), 1711 (C=O, lakton), 1586 (C=C), 1508-1442 (Ar C=C), 1279 (S=O), 1194 (S=O), 606 (S-O). **MS (MALDI-TOF) m/z:**1777.023 [M]<sup>+</sup>, 1850.758 [M+4H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>



**Şekil 5.20 :** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) sülfat tuzu (5a) FT-IR spektrumu

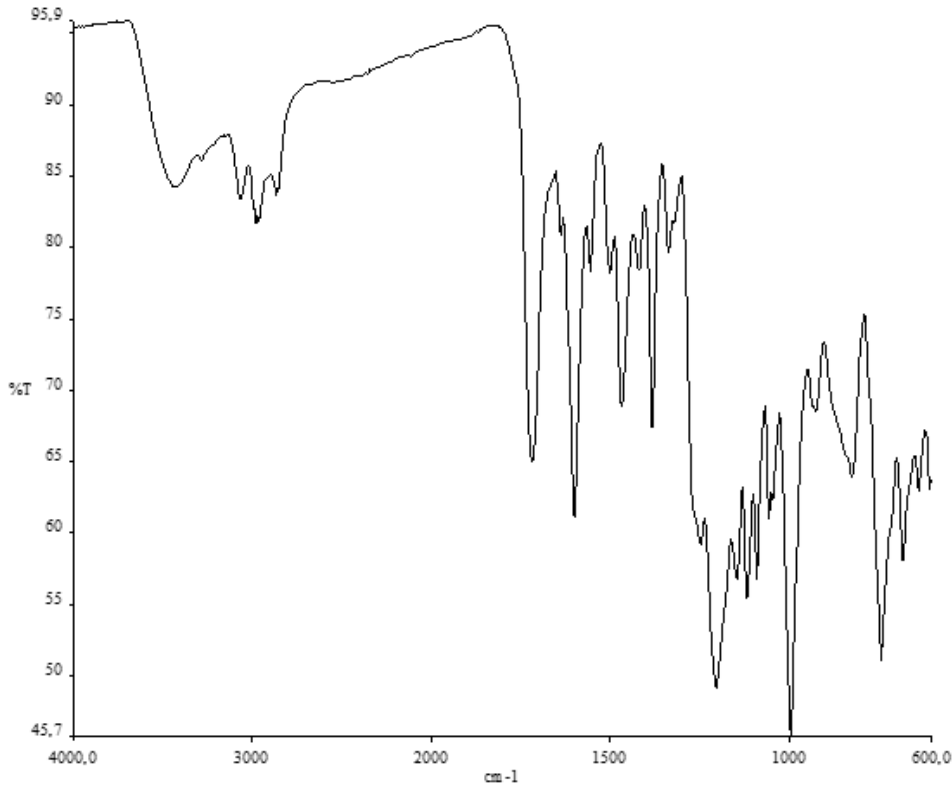


**Şekil 5.21** : 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) sülfat tuzu (**5a**) MALDI-TOF spektrumu

### 6.2.7 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum(II) klorür sülfat tuzunun (**6a**) sentezi

Non-periferal süstitüe indiyum metalli ftalosiyanimato (**6**) (0,010 g), DMS (0,5 mL) ve kuru DMF (2 mL) tepkime tüpüne alınarak vakumlanır. Tepkime karışımı geri soğutucu altında 12 saat 120<sup>0</sup>C’de manyetik karıştırıcıyla karıştırılır. Ürün asetonda çöktürülerek sırasıyla aseton, metanol, etanol, THF ve etilasetat ile yıkanarak desikatörde kurutulur.

**Verim:**0,004 g (% 35), **E.N.:**>300 °C. **FT-IR (ATR),**  $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$ :3088-2981 (Ar-CH), 2985-2962 (-CH), 1715 (C=O, lakton), 1576 (C=C), 1536–1468 (Ar C=C), 1264 (S=O), 1091 (S=O), 615 (S–O).



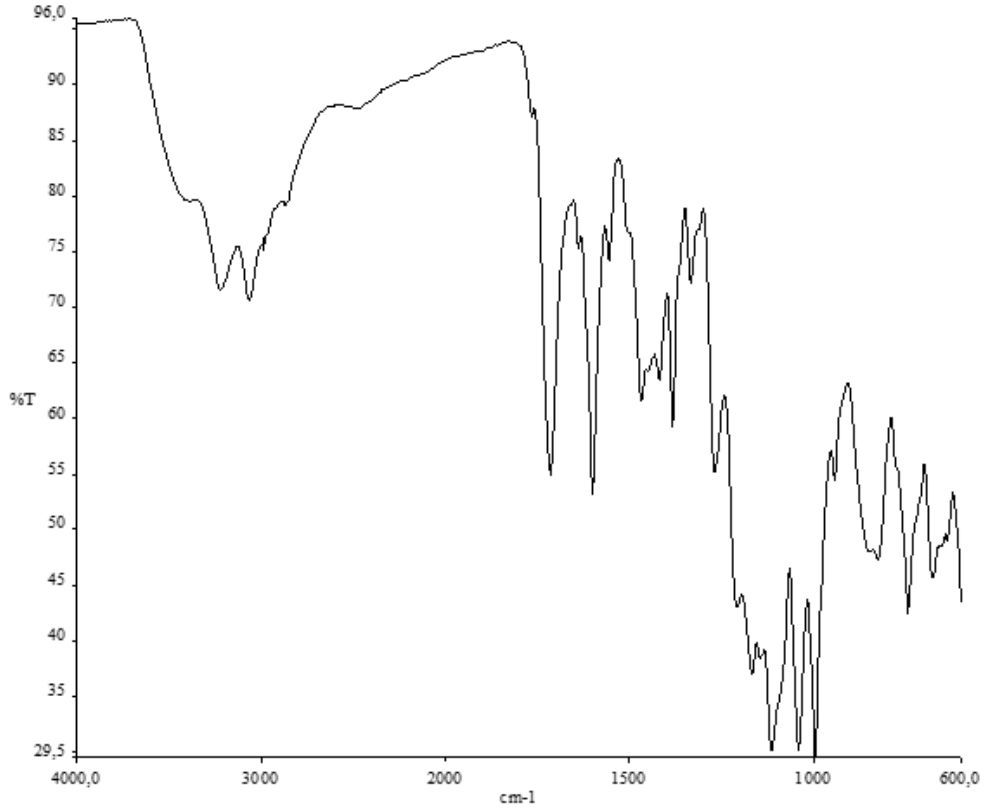
**Şekil 5.22 :** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum (II)klorür sülfat tuzu (**6a**) FT-IR spektrumu

### 6.2.8 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum(II) sülfat tuzunun (**7a**) sentezi

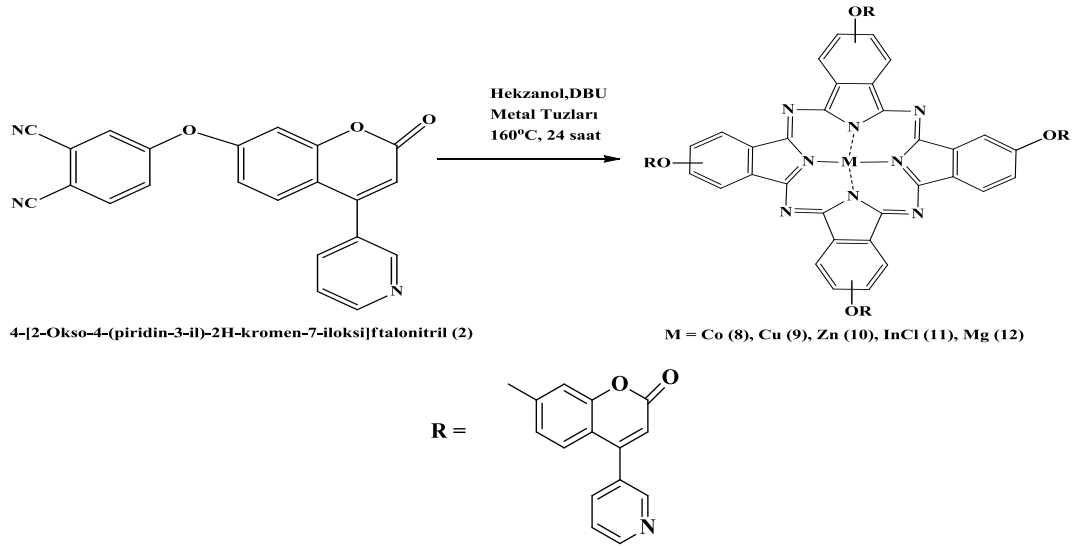
Non-periferal süstitüe magnezyum metalli ftalosiyanim (**7**) (0,015 g), dimetilsülfat, DMS (0,5 mL)ve kuru DMF (2 mL) tepkime tüpüne alınarak vakumlanır. Tepkime karışımı geri soğutucu altında 12 saat 120<sup>0</sup>C'de manyetik karıştırıcıyla karıştırılır. Ürün asetonda çöktürülerek sırasıyla aseton, metanol, etanol, THF ve etilasetat ile yıkanarak desikatörde kurutulur

**Verim:**0,0038 g (% 22), **E.N.**>300 °C. **FT-IR (ATR),  $\nu_{max}/(cm^{-1})$ :**3073-2994 (Ar-CH), 2982-2968 (-CH), 1708 (C=O, lakton), 1592 (C=C), 1514–1458 (Ar C=C), 1278 (S=O), 1141 (S=O), 618 (S–O).





**Şekil 5.23 :** 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyaninato magnezyum (II) sülfat tuzu (**7a**) FT-IR spektrumu

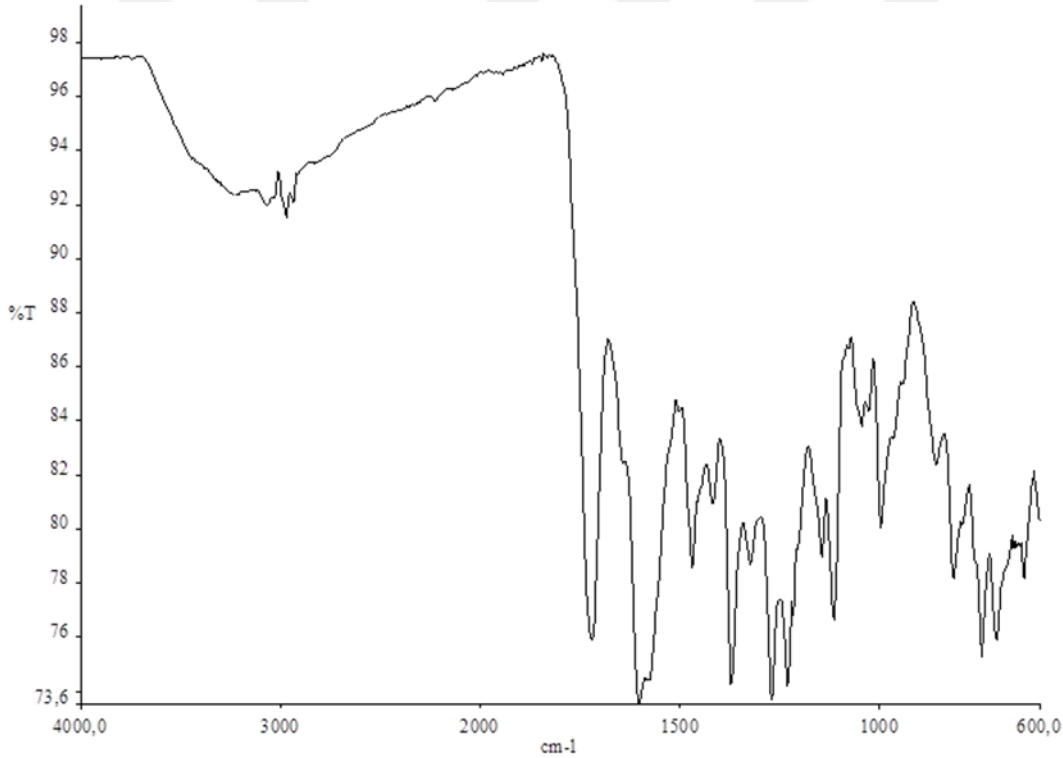


**Şekil 5.24 :** Periferal süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

### 6.2.9 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyaniato kobalt(II) (8) sentezi

4-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (2) 0,100 g (0,274 mmol) ile  $\text{CoCl}_2$  0,009 g (0,069 mmol), 5 mL heksanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı bir tepkime tüpüne alınır. Vakumlanan tepkime karışımı, manyetik karıştırıcı üstünde 160 C'ye kadar ısıtılarak 24 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı aseton ile  okt r l r. Aseton, metanol, etanol, THF ve etil asetat ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurumaya bırakılır.

**Verim:**0,053 g (% 51), **E.N.**>300  C. **FT-IR (ATR),  $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$ :**3070-2985 (Ar-CH), 1717 (C=O, lakton), 1610 (C=C), 1575-1465 (Ar C=C), 1260 (Ar-O-Ar), 1163 (Ar-O-C).

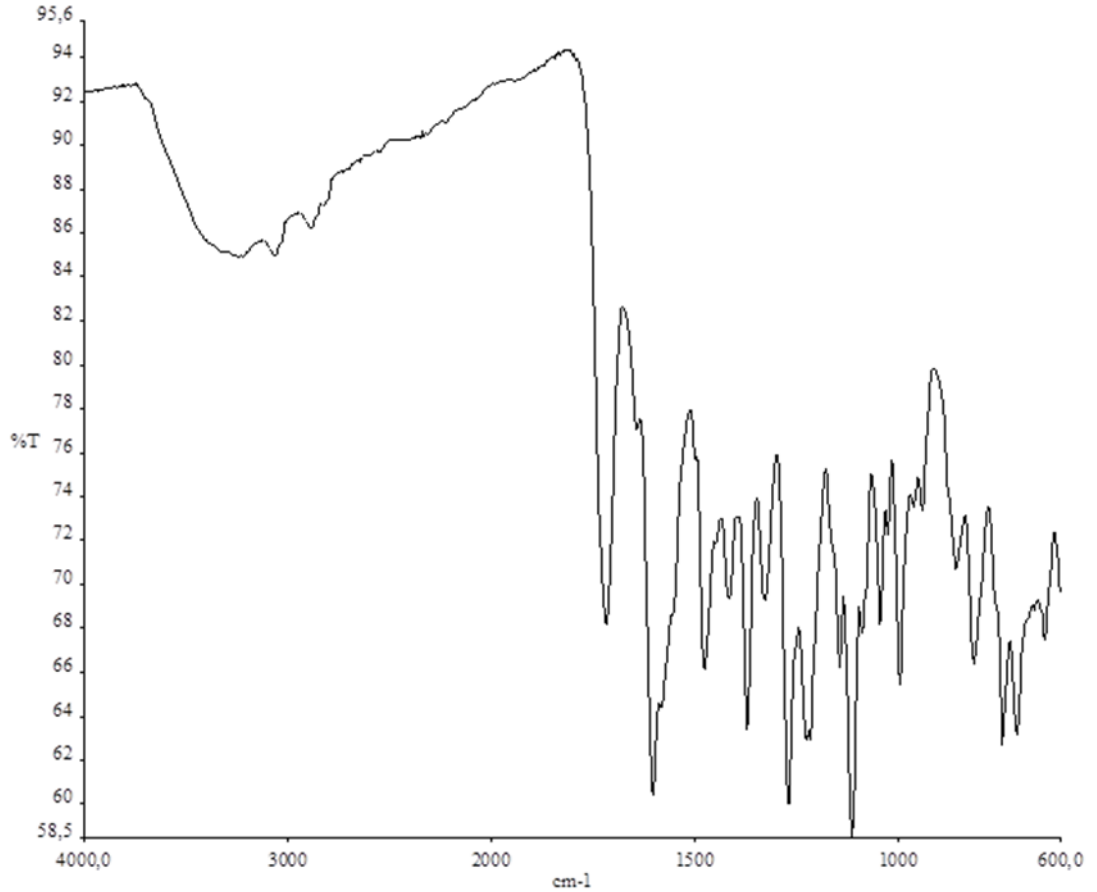


**Şekil 5.25 :** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyaniato kobalt(II) (8) FT-IR spektrumu

### 6.2.10 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato bakır(II) (9) sentezi

4-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (2) 0,100 g (0,274 mmol) ile  $\text{CuCl}_2$  0,009 g (0,069 mmol), 5 mL heksanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı bir tepkime tüpüne alınır. Vakumlanan tepkime karışımı, manyetik karıştırıcı üstünde  $160^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılarak 24 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı aseton ile çöktürülür. Aseton, metanol, etanol, THF ve etil asetat ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurumaya bırakılır.

**Verim:**0,049 g (% 47), **E.N.**>300 °C. **FT-IR (ATR),  $\nu_{\text{max}}/(\text{cm}^{-1})$ :**3065-2990 (Ar-CH), 1720 (C=O, lakton), 1620 (C=C), 1560–1470 (Ar C=C), 1258 (Ar-O-Ar), 1150 (Ar-O-C).

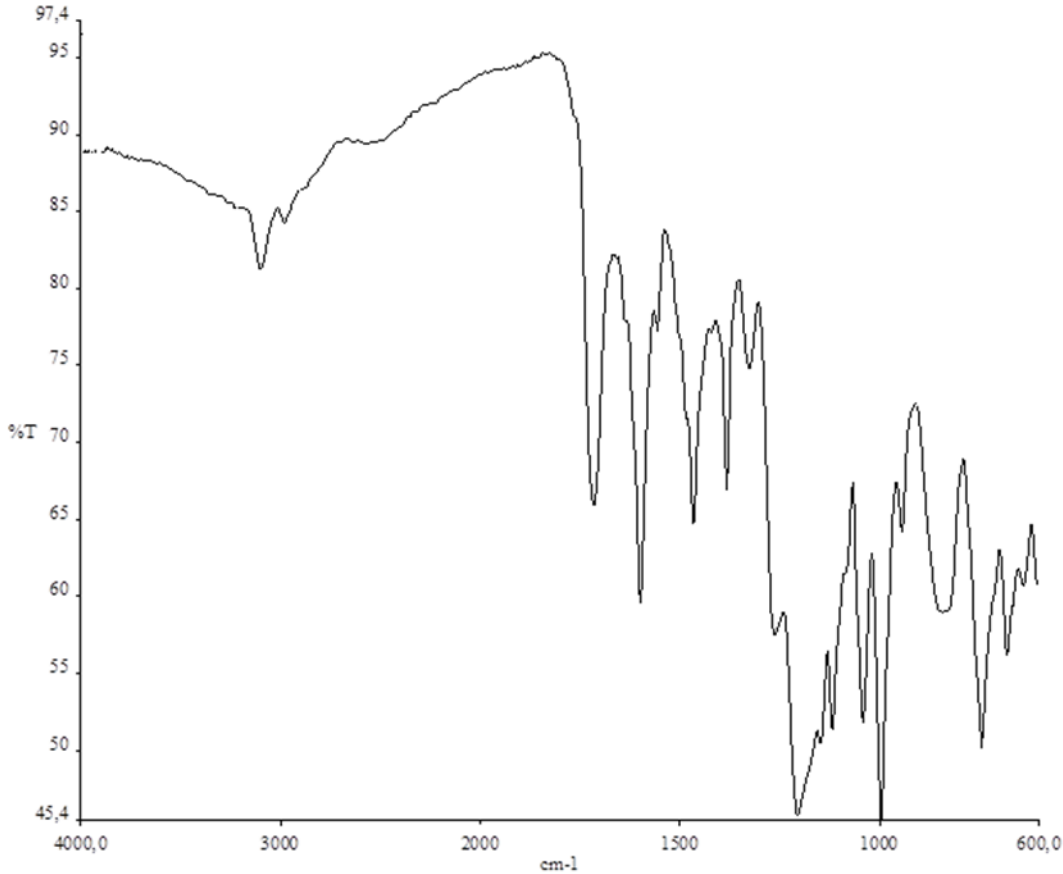


**Şekil 5.26 :** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato bakır(II) (9) FT-IR spektrumu

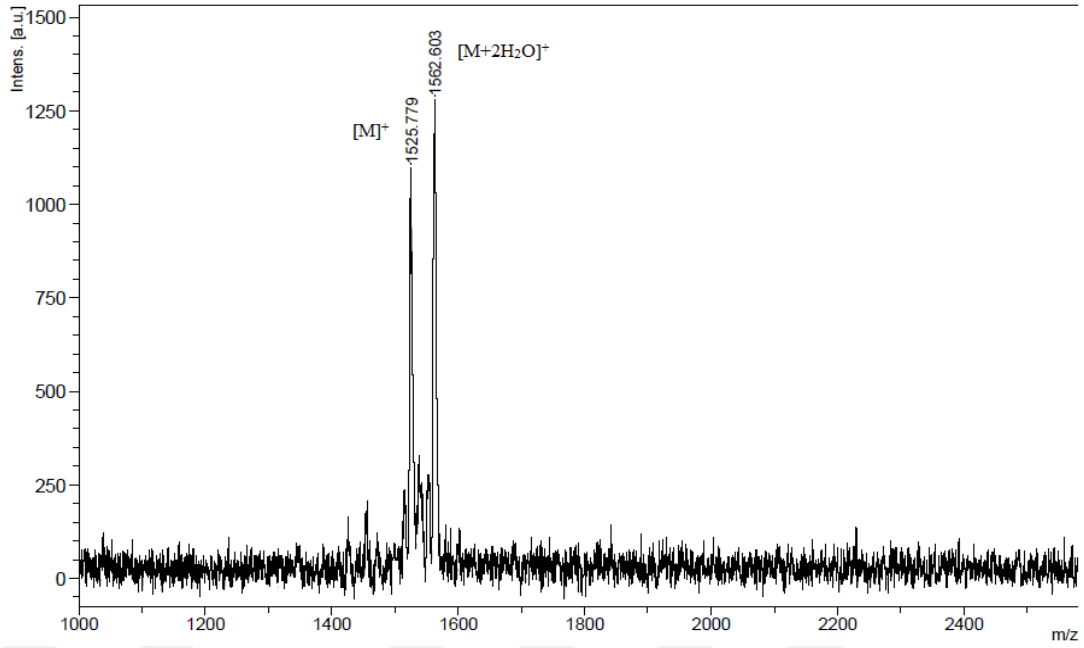
### 6.2.11 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyaniato çinko(II) (10) sentezi

4-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (**2**) 0,100 g (0,274 mmol) ile Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 0,015 g (0,069 mmol), 5 mL heksanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı bir tepkime tüpüne alınır. Vakumlanan tepkime karışımı, manyetik karıştırıcı üstünde 160°C'ye kadar ısıtılarak 24 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı aseton ile  ç kt r l r. Aseton, metanol, etanol, THF ve etil asetat ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurumaya bırakılır.

**Verim:**0,045 g (% 43), **E.N.**>300  C. **FT-IR (ATR),  $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$ :**3065-2984 (Ar-CH), 1712 (C=O, lakton), 1603 (C=C), 1528-1446 (Ar C=C), 1270 (Ar-O-Ar), 1056 (Ar-O-C). **MS (MALDI-TOF) m/z:**1525.779 [M]<sup>+</sup>, 1562.603 [M+2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>.



**Şekil 5.27 :** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyaniato çinko(II) (**10**) FT-IR spektrumu

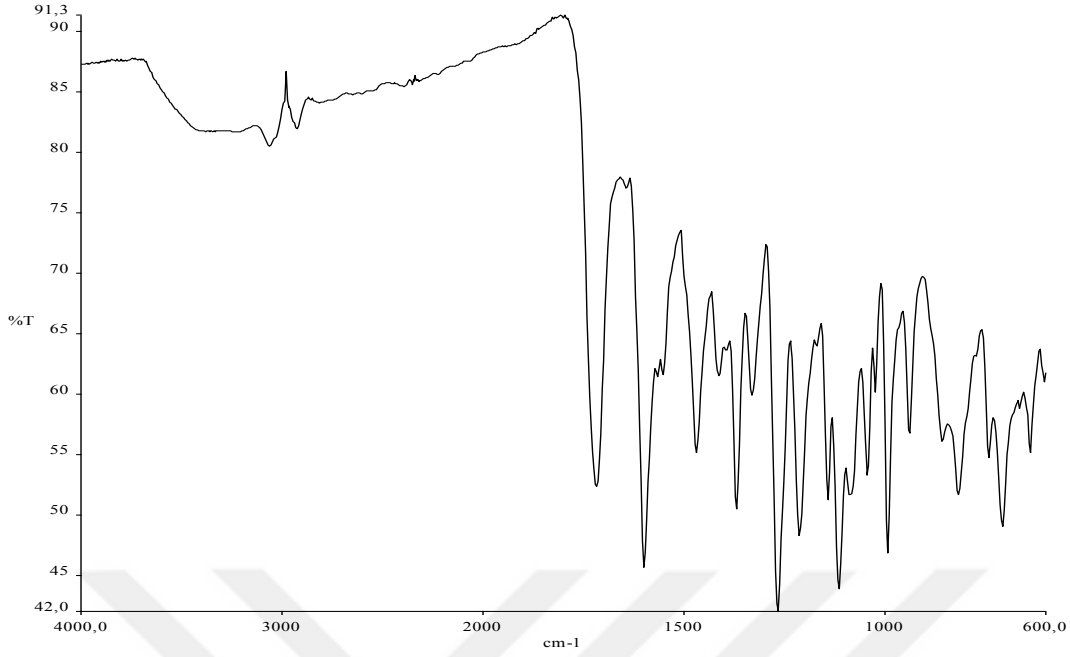


**Şekil 5.28 :** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) (**10**) MALDI-TOF spektrumu

#### 6.2.12 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum(II) klorür (**11**) sentezi

4-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (**2**) 0,100 g (0,274 mmol) ile InCl<sub>3</sub> 0,015 g (0,069 mmol), 5 mL heksanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı bir tepkime tüpüne alınır. Vakumlanan tepkime karışımı, manyetik karıştırıcı üstünde 160°C'ye kadar ısıtılarak 24 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı aseton ile çöktürülür. Aseton, metanol, etanol, THF ve etil asetat ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurumaya bırakılır.

**Verim:**0,032 g (% 29), **E.N.**>300 °C. **FT-IR (ATR),**  $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$ :3067-2985 (Ar-CH), 1709 (C=O, lakton), 1605 (C=C), 1530–1460 (Ar C=C), 1268 (Ar–O–Ar), 1150 (Ar-O-C).

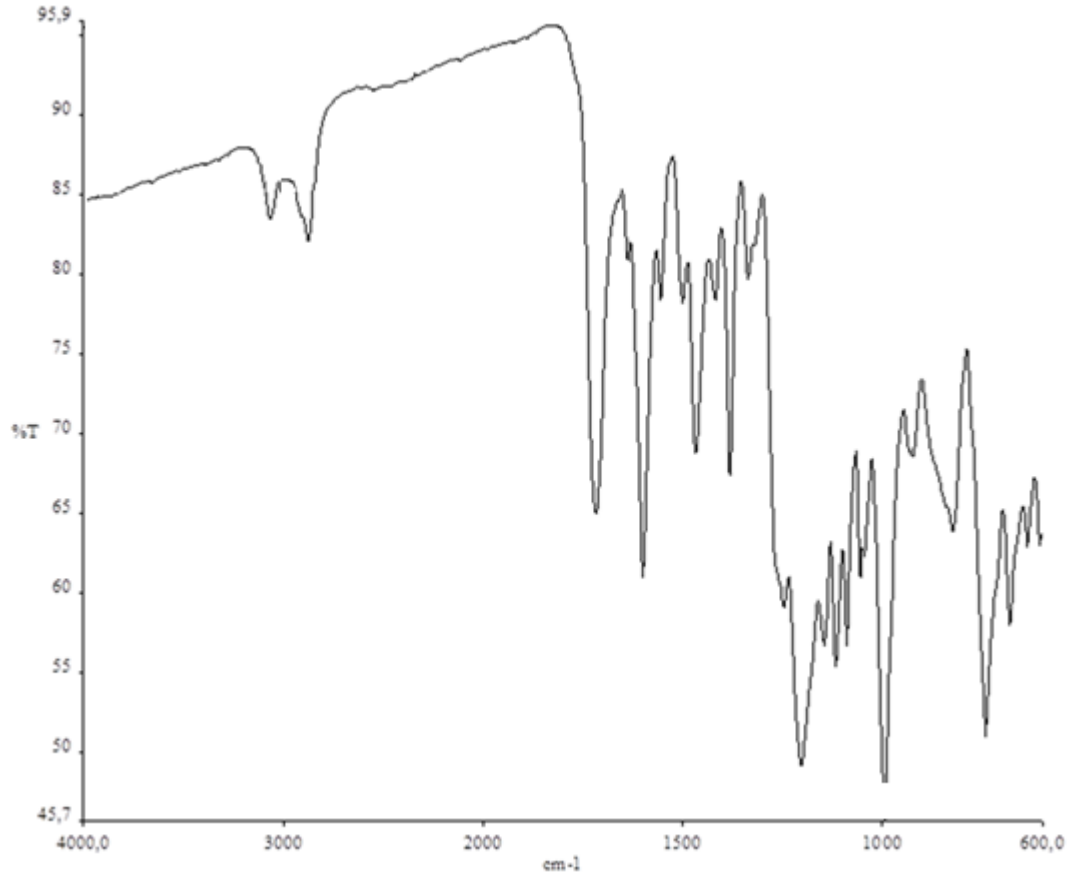


**Şekil 5.29 :** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum(II) klorür (**11**) FT-IR spektrumu

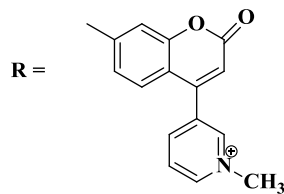
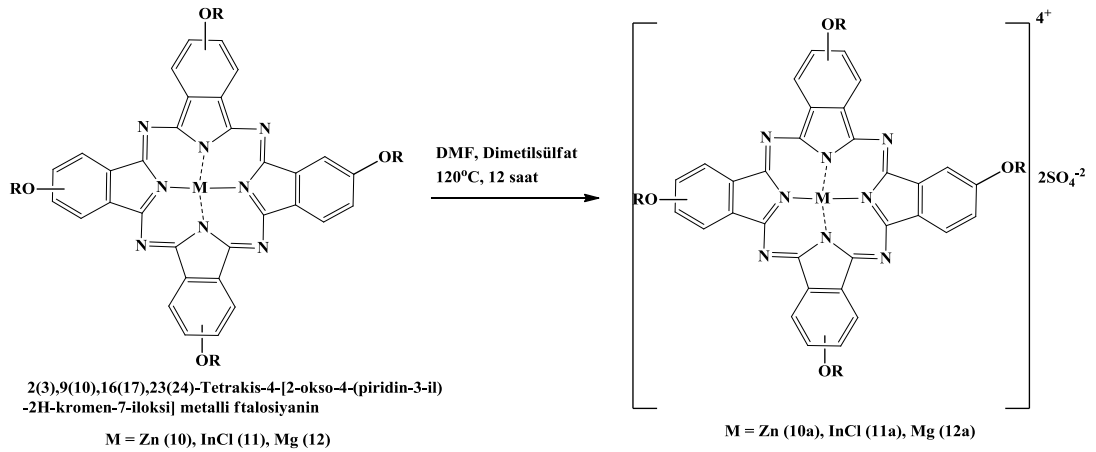
### 6.2.13 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum(II) (**12**) sentezi

4-[2-Okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (**2**) 0,100 g (0,274 mmol) ile  $MgCl_2$  0,007 g (0,069 mmol), 5 mL heksanol ve 2-3 damla DBU birlikte kalın cidarlı bir tepkime tüpüne alınır. Vakumlanan tepkime karışımı, manyetik karıştırıcı üstünde  $160^\circ C$ 'ye kadar ısıtılarak 24 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli katı aseton ile çöktürülür. Aseton, metanol, etanol, THF ve etil asetat ile yıkanarak temizlenen ürün desikatörde kurumaya bırakılır.

**Verim:**0,058 g (% 57), **E.N.**>300 °C. **FT-IR (ATR),  $\nu_{max}/(cm^{-1})$ :**3084-2980 (Ar-CH), 1706 (C=O, lakton), 1610 (C=C), 1528-1479 (Ar C=C), 1270 (Ar-O-Ar), 1050 (Ar-O-C).



**Şekil 5.30 :** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyaninato magnezyum(II) (**12**) FT-IR Spektrumu

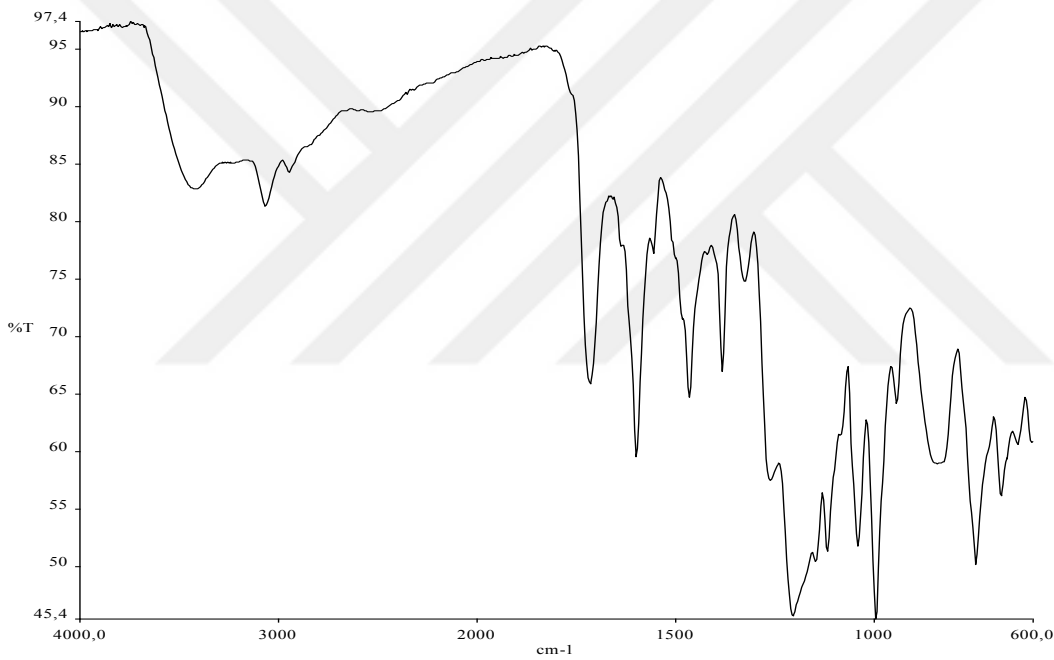


**Şekil 5.31 :** Periferel süstitüe ftalosiyanin tuzlarının sentezi

#### 6.2.14 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) sülfat tuzu (10a) sentezi

Periferal süstitüe çinko metalli ftalosiyanim (10) (0,025 g), DMS (0,5 mL)ve kuru DMF (2 mL) tepkime tüpüne alınarak vakumlanır. Tepkime karışımı geri soğutucu altında 12 saat 120<sup>0</sup>C'de manyetik karıştırıcıyla karıştırılır. Ürün asetonda çöktürülerek sırasıyla aseton, metanol, etanol, THF ve etilasetat ile yıkanarak desikatörde kurutulur.

**Verim:**0,0245 g (% 84), **E.N.**>300 °C. **FT-IR (ATR),  $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$ :**3087-2998 (Ar-CH), 2985-2960 (-CH), 1705 (C=O, lakton), 1597 (C=C), 1518–1454 (Ar C=C), 1275 (S=O), 1041 (S=O), 608 (S–O).



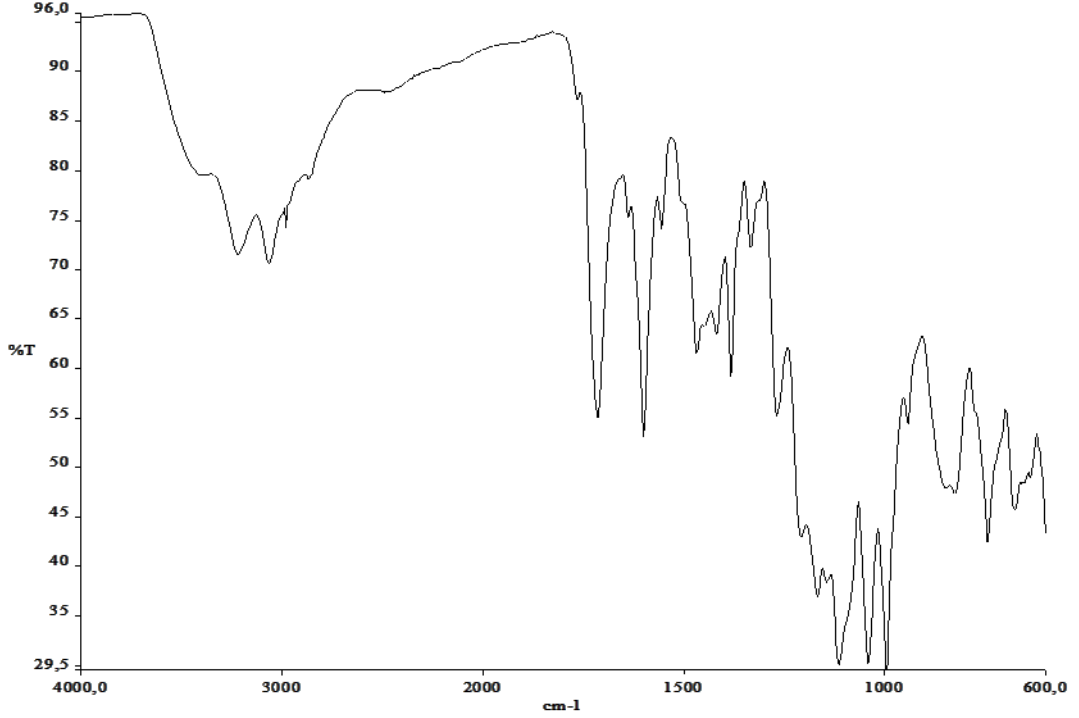
**Şekil 5.32 :** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko(II) sülfat tuzu (10a) FT-IR spektrumu

#### 6.2.15 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum(II) klorür sülfat tuzu (11a) sentezi

Periferal süstitüe indiyum metalli ftalosiyanim (11) (0,025 g), DMS (0,5 mL)ve kuru DMF (2 mL) tepkime tüpüne alınarak vakumlanır. Tepkime karışımı geri soğutucu altında 12 saat 120<sup>0</sup>C'de manyetik karıştırıcıyla karıştırılır. Ürün asetonda çöktürülerek sırasıyla aseton, metanol, etanol, THF ve etilasetat ile yıkanarak desikatörde kurutulur.



**Verim:**0,021 g (% 72), **E.N.**>300 °C. **FT-IR (ATR),  $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$ :**3095-3010 (Ar-CH), 2988-2967 (-CH), 1710 (C=O, lakton), 1605 (C=C), 1527–1468 (Ar C=C), 1275 (S=O), 1038 (S=O), 610 (S–O).

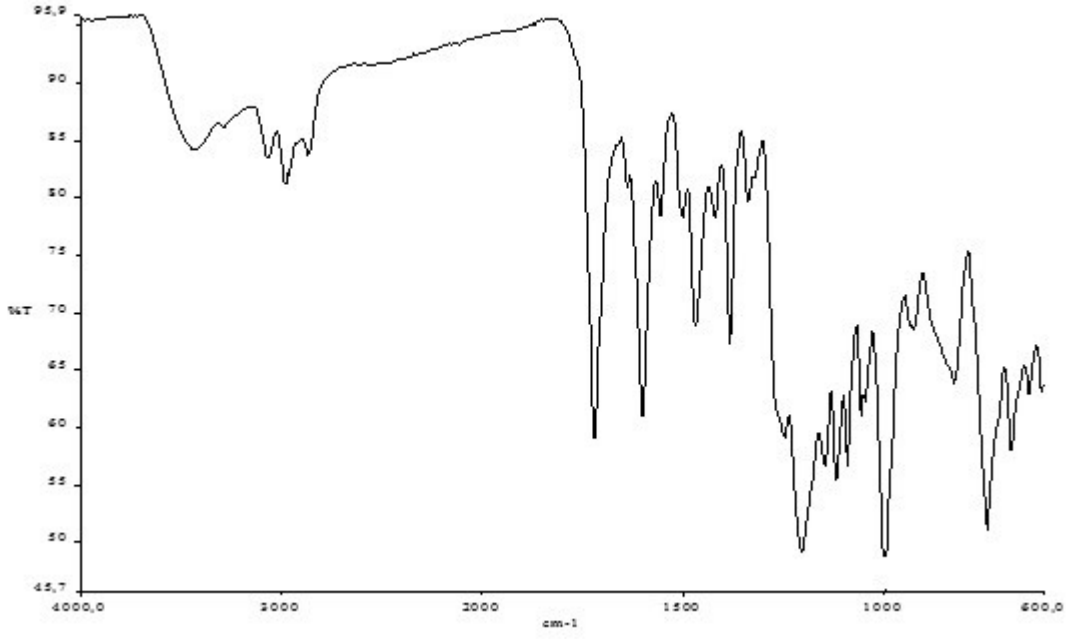


**Şekil 5.33 :** 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum(II) klorür sülfat tuzu (**11a**) FT-IR spektrumu

#### **6.2.16 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum(II) sülfat tuzu (12a) sentezi**

Periferal sübstitüe magnezyum metalli ftalosiyanimato (**12**) (0,020 g), DMS (1 mL) ve kuru DMF (2 mL) tepkime tüpüne alınarak vakumlanır. Tepkime karışımı geri soğutucu altında 12 saat 120<sup>0</sup>C’de manyetik karıştırıcıyla karıştırılır. Ürün asetonda çöktürülerek sırasıyla aseton, metanol, etanol, THF ve etilasetat ile yıkanarak desikatörde kurutulur.

**Verim:**0,0068 g (% 29), **E.N.**>300 °C. **FT-IR (ATR),  $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$ :**3087-3015 (Ar-CH), 2983-2974 (-CH), 1711 (C=O, lakton), 1607 (C=C), 1510–1451 (Ar C=C), 1268 (S=O), 1091 (S=O), 610 (S–O).



**Şekil 5.34** : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyaninato magnezyum(II) sülfat tuzu (**12a**) FT-IR spektrumu

## 7. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

### 7.1 SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tezi sürecinde, 7-hidroksi-4-(piridin-3-il) kumarin başlangıç maddesi 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak sırasıyla 3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (**1**) ve 4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalonitril (**2**) sentezlendi ve saflaştırıldı. Daha sonra (**1**) bileşiği kullanılarak,

- 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato kobalt (II) (**3**),
- 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato bakır (II) (**4**),
- 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) (**5**),
- 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum (II) klorür (**6**),
- 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum (II) (**7**),

(**2**) bileşiği kullanılarak,

- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato kobalt (II) (**8**),
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato bakır (II) (**9**),
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) (**10**),

- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum (II) klorür (**11**),
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(piridin-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum(II) (**12**),

metalli ftalosiyanimleri sentezlendi ve saflaştırıldı.

Metalli ftalosiyanimler (**5,6,7,10,11,12**) kullanılarak da,

- 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) sülfat tuzu (**5a**),
- 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum (II) klorür sülfat tuzu (**6a**),
- 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-3-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum (II) sülfat tuzu(**7a**),
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato çinko (II) sülfat tuzu (**10a**),
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato indiyum (II) klorür sülfat tuzu (**11a**),
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-4-[2-okso-4-(N-metilpiridinyum-3-il)-2H-kromen-7-iloksi]ftalosiyanimato magnezyum (II) sülfat tuzu (**12a**),

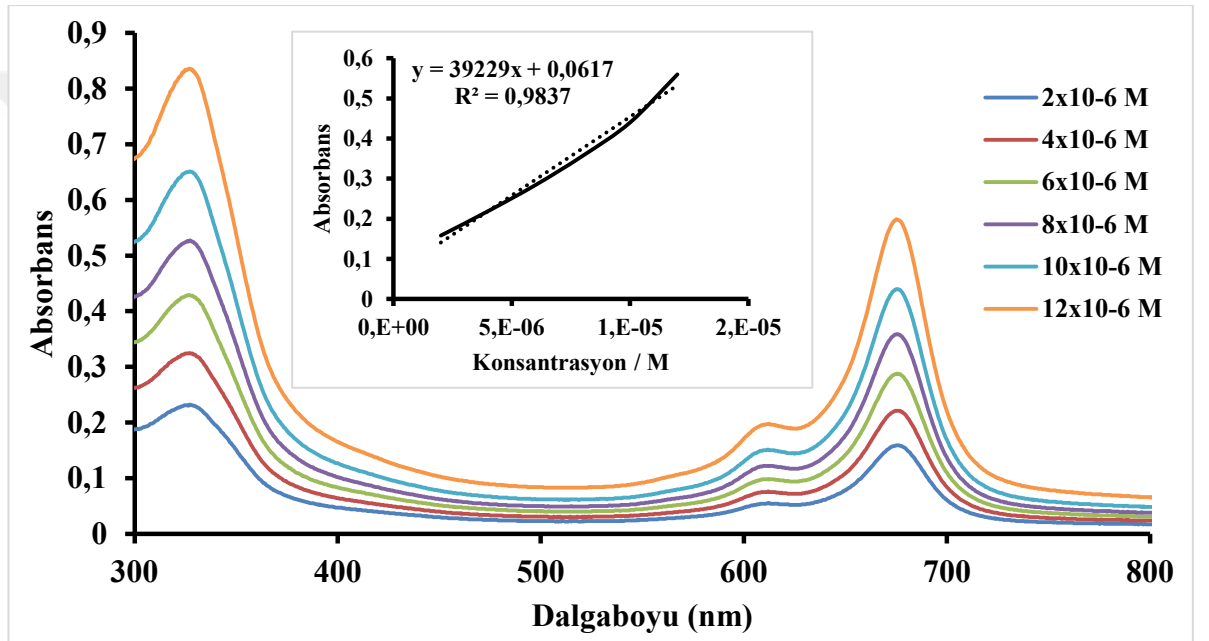
sentezlendi ve saflaştırıldı.

Elde edilen ftalonitril ve ftalosiyanim türevlerinin karakterizasyonları ve özelliklerinin araştırılmasında UV-VIS, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, MALDI-TOF ve floresan spektrofotometre kullanılmıştır. Bu bileşiklerden Zn, In, Mg metalli ftalosiyanimlerin, singlet oksijen kuantum verimi, foto bozunma kuantum verimi ve floresan kuantum verimi ölçümleri DMF çözücüsü içerisinde yapılmış; metalli ftalosiyanimlerin tuzlarının ölçümlerinde ise çözücü olarak DMF, su ve su+triton-X ile çalışılmıştır. Singlet oksijen kuantum verimi için  $1 \times 10^{-5}$  M derişimde hazırlanan ftalosiyanim türevlerinin (**5,6,7,10,11,12**) içine  $3 \times 10^{-5}$  M derişimde hazırlanan singlet oksijene duyarlı bir floresans söndürücü olan Difenilisobenzofuran (DPBF) kullanılırken, ftalosiyanim tuzları (**5a,6a,7a,10a,11a,12a**) için çözücü olarak su ile çalışıldığında floresan söndürücü Antrasenedil-bis(metilen)dimalonik asit (ADMA) kullanılmıştır.

Singlet oksijen kuantum verimi ve foto bozunma kuantum verimi ölçümleri için ışık kaynağı olarak 300 Watt'lık General Electric Quartz lamba, su filtresi ve 670 nm ile 600 nm'lik iki filtre kullanılmıştır.

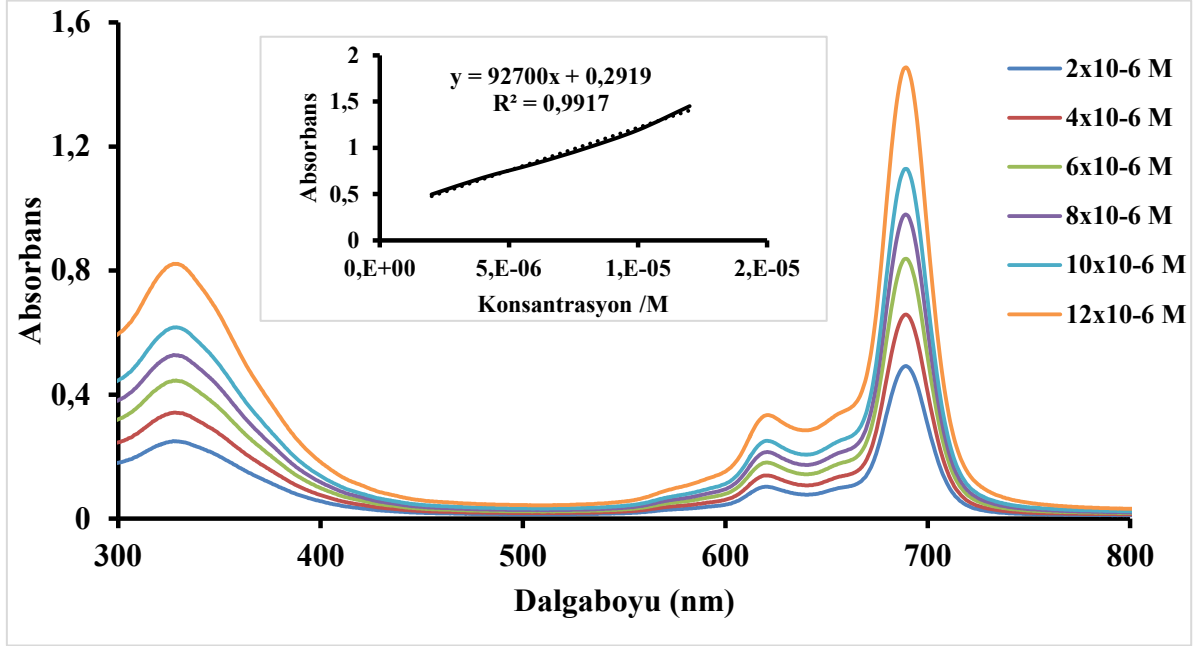
Bu çalışma ile ftalosiyanın halkasına kumarin ve piridin gibi farklı grup süstitüe edilmiş ve bunların farklı metalli (Co, Cu, Zn, In, Mg) ftalosiyanın türevleri ve suda çözünür tuzları sentezlenerek karakterizasyonları yapılmış, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

(3) bileşiğinin karakterizasyonu ve agregasyon incelemesi için Şekil 6.1'deki UV-VIS spektrumu alınmıştır.



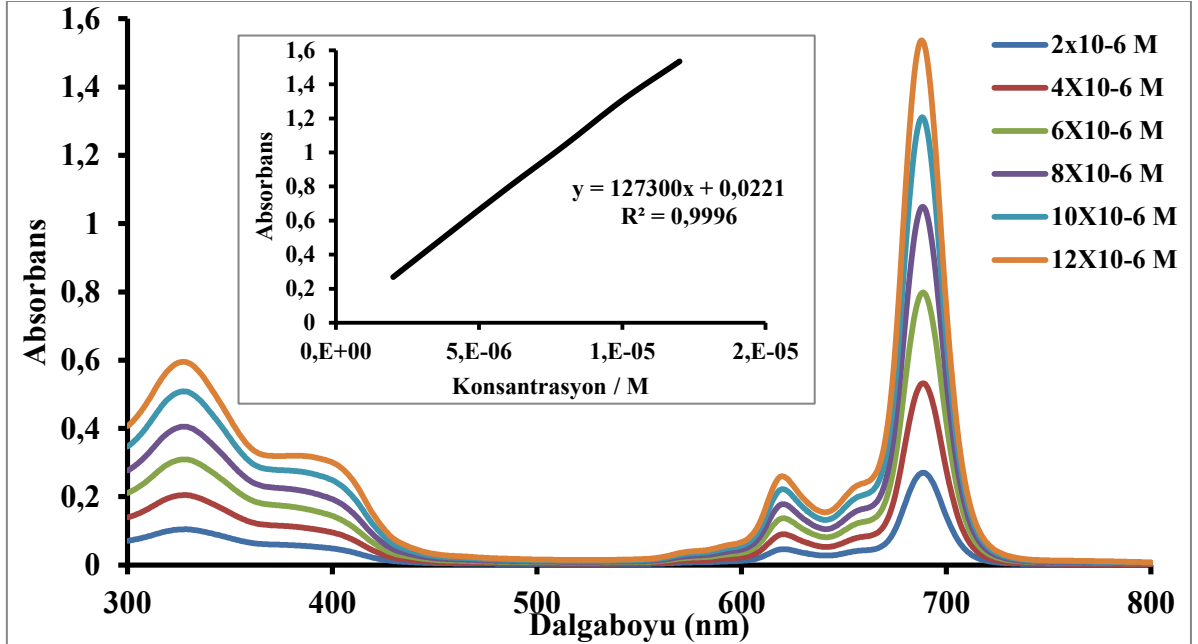
Şekil 6.1 : (3) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu

(4) bileşiminin karakterizasyonu ve agregasyon için Şekil 6.2, 6.17,'daki UV-VIS spektrumları alınmıştır.

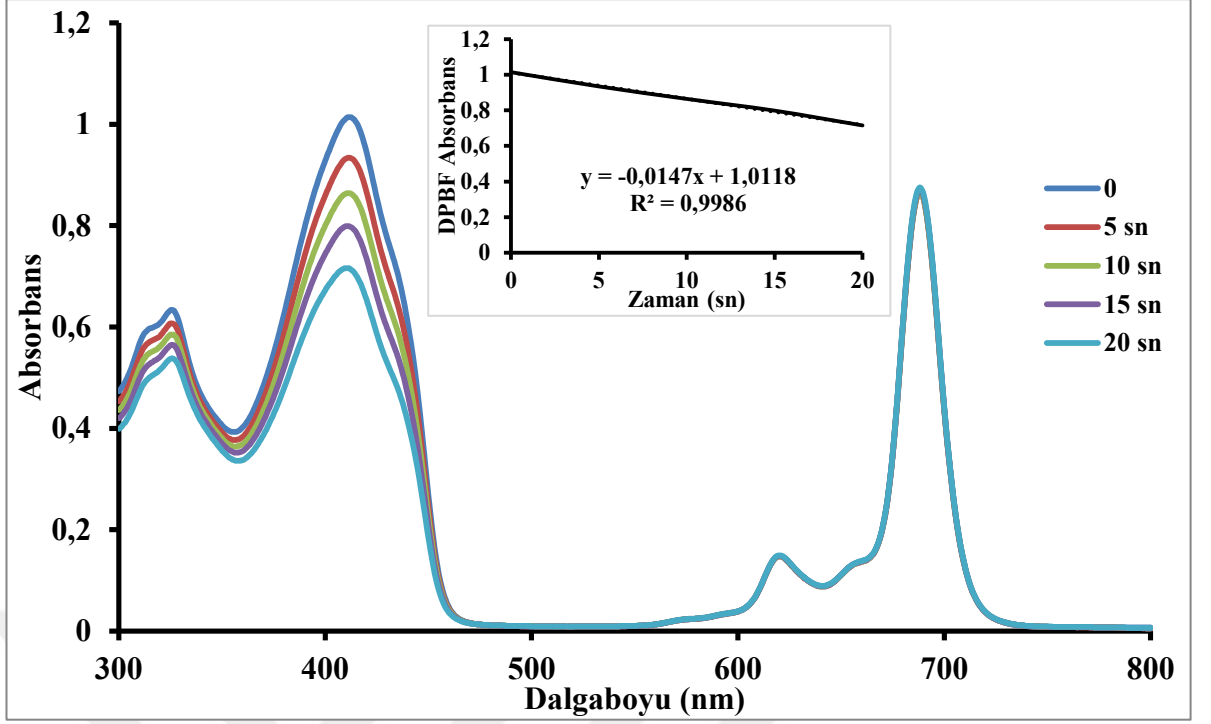


Şekil 6.2 : (4) bileşiminin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu

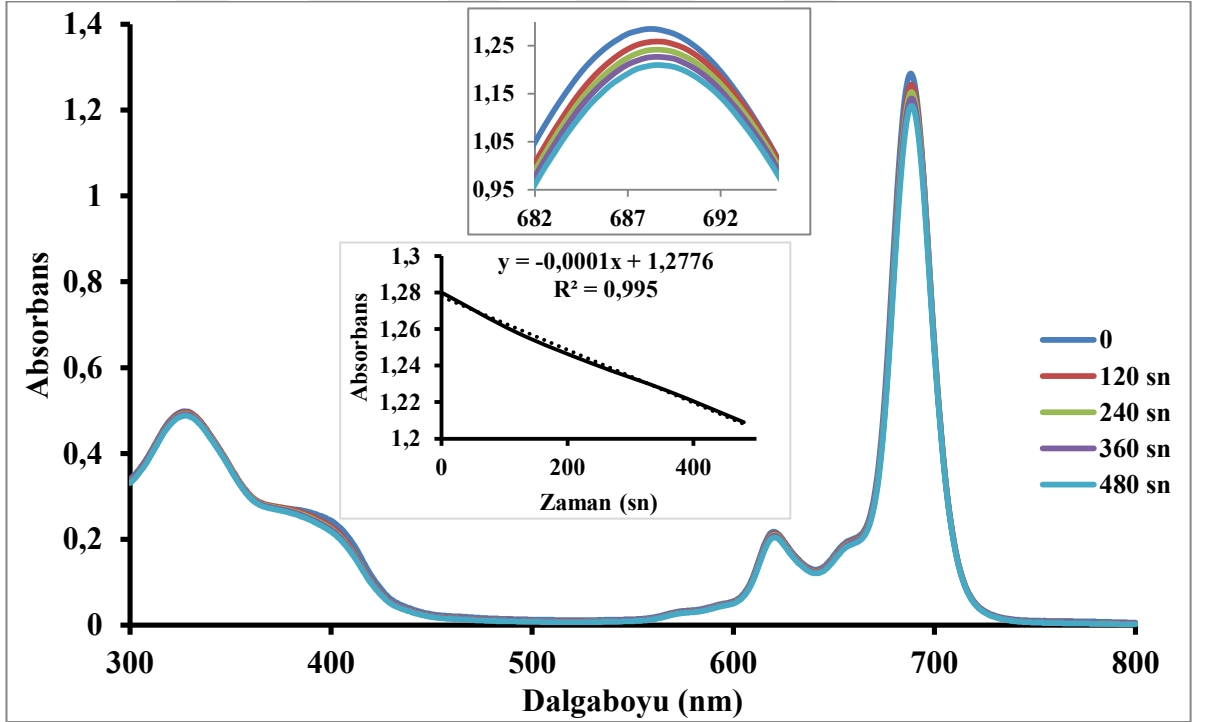
(5) bileşiminin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmesi için Şekil 6.3, 6.4, 6.5, 6.6'daki spektrumlar alınmıştır.



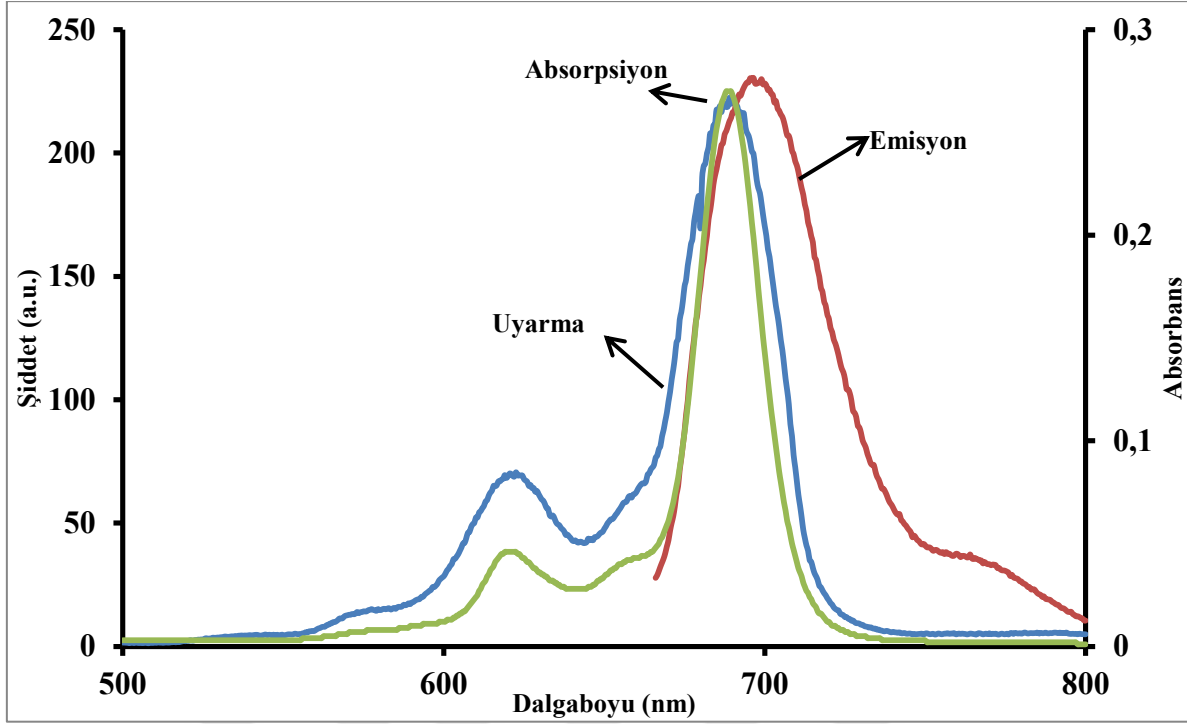
Şekil 6.3 : (5) bileşiminin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



Şekil 6.4 : (5) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5} M$ )

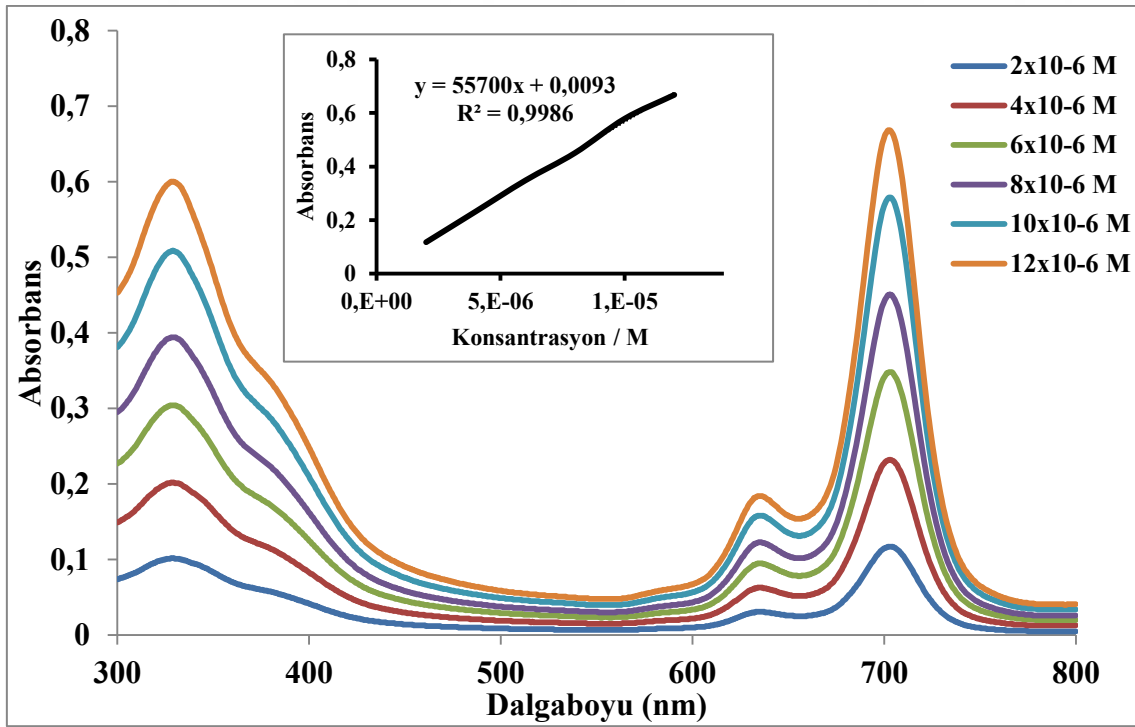


Şekil 6.5 : (5) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5} M$ )



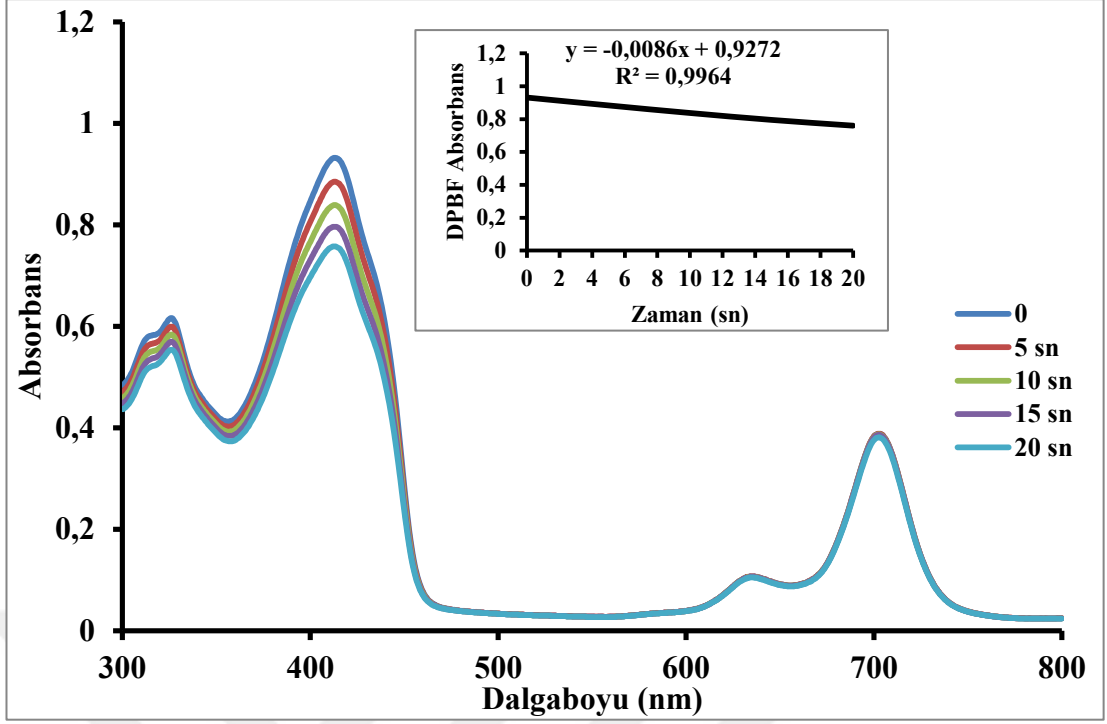
Şekil 6.6 : (5) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :656nm)  
(Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

(6) bileşiğinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmesi için Şekil 6.7, 6.8, 6.9, 6.10'daki spektrumlar alınmıştır.

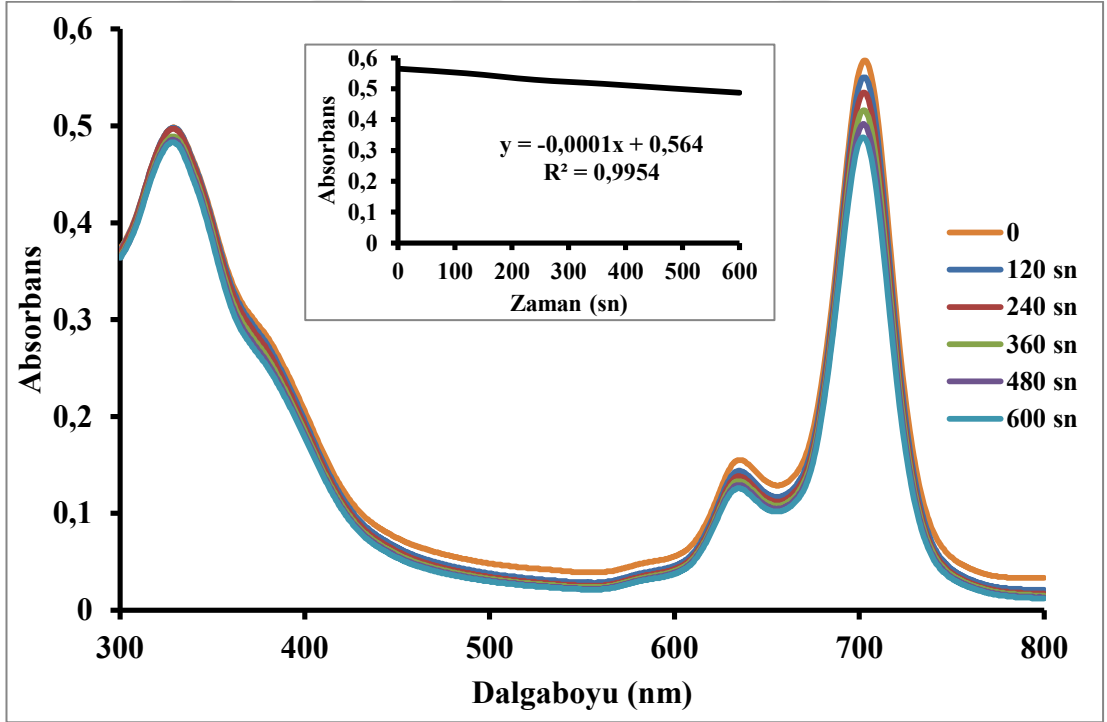


Şekil 6.7 : (6) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu

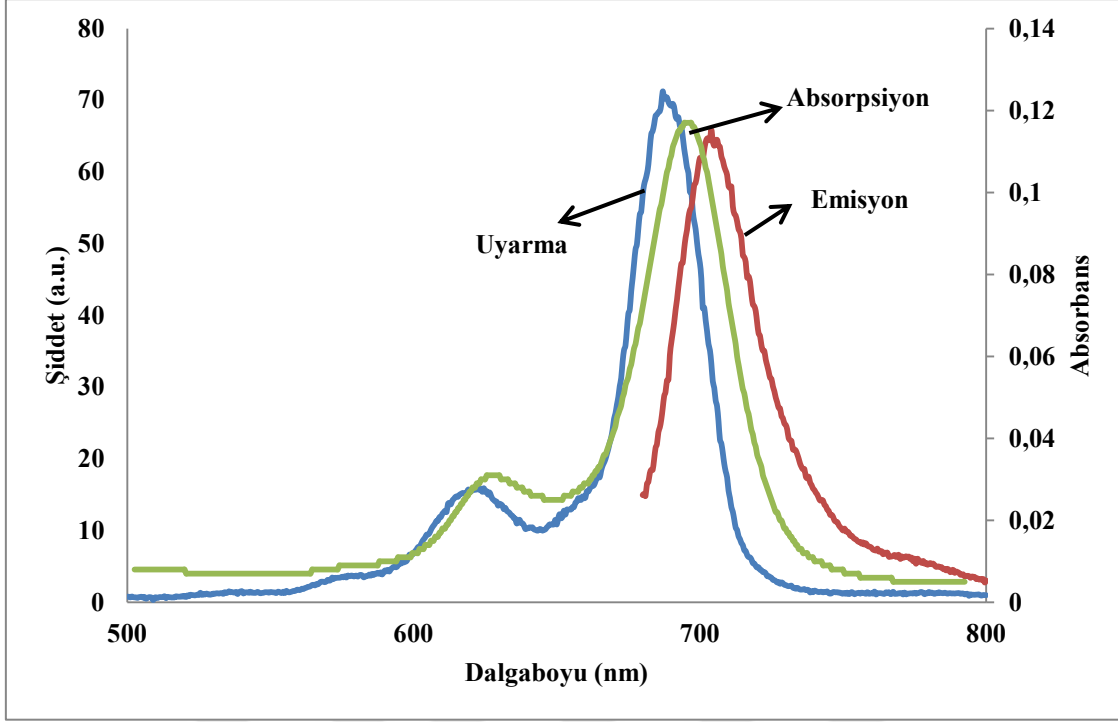




Şekil 6.8 : (6) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ )

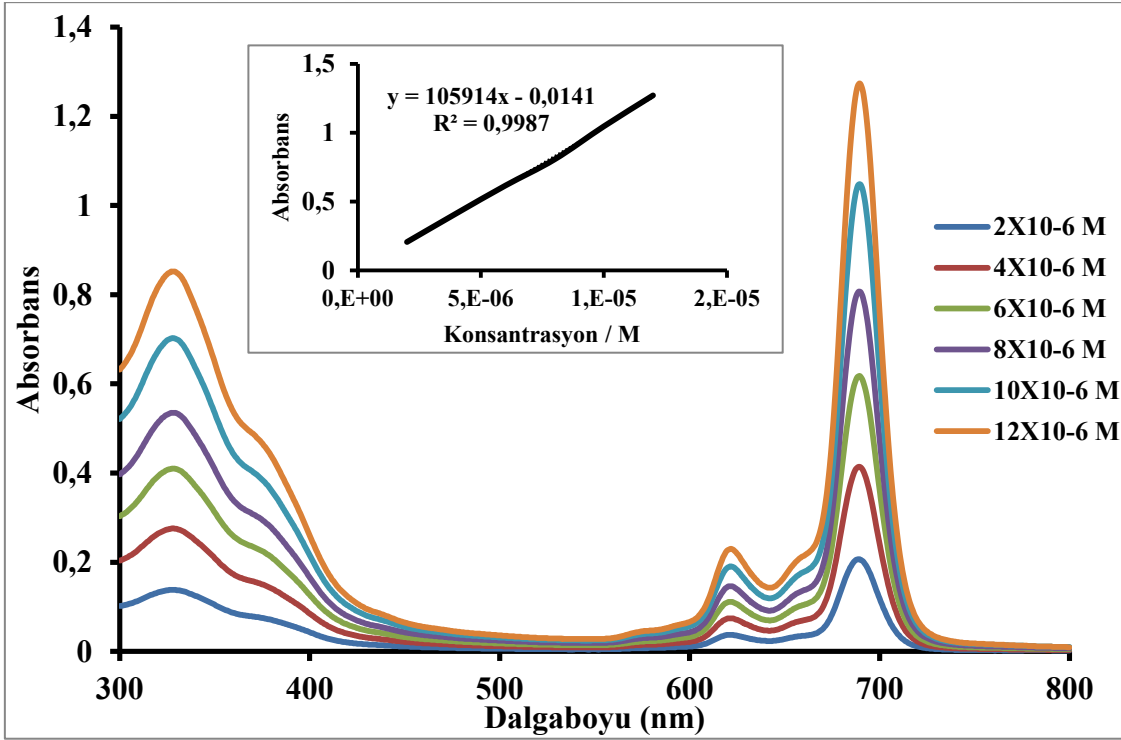


Şekil 6.9 : (6) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ )

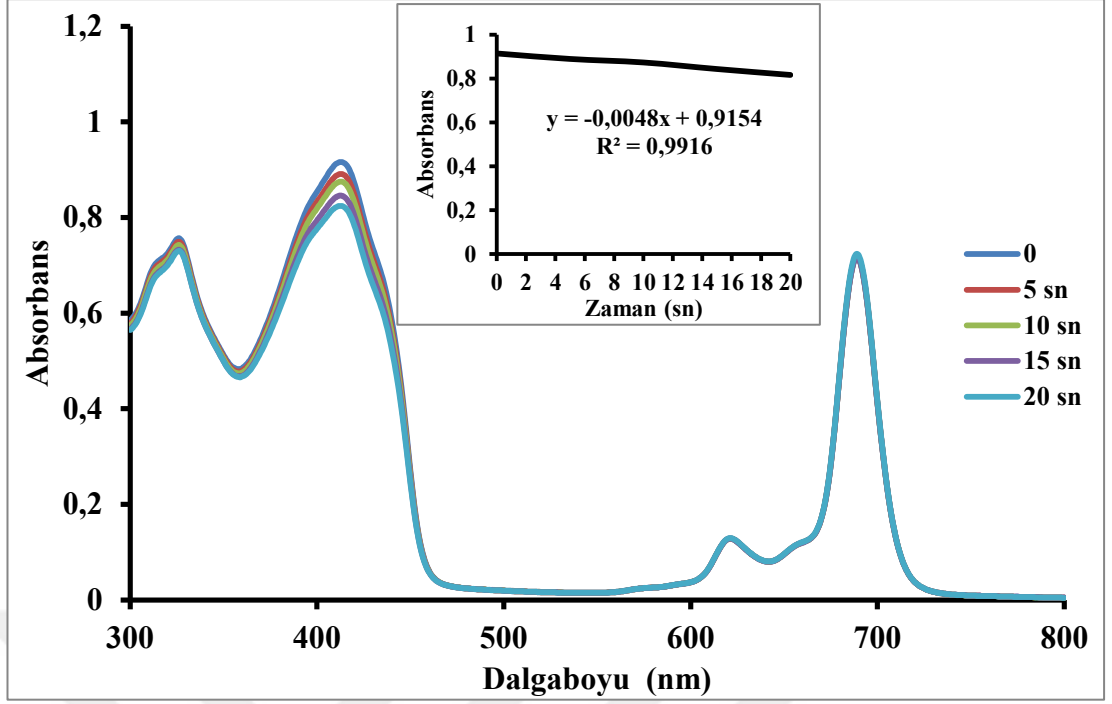


Şekil 6.10 : (6) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :661nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

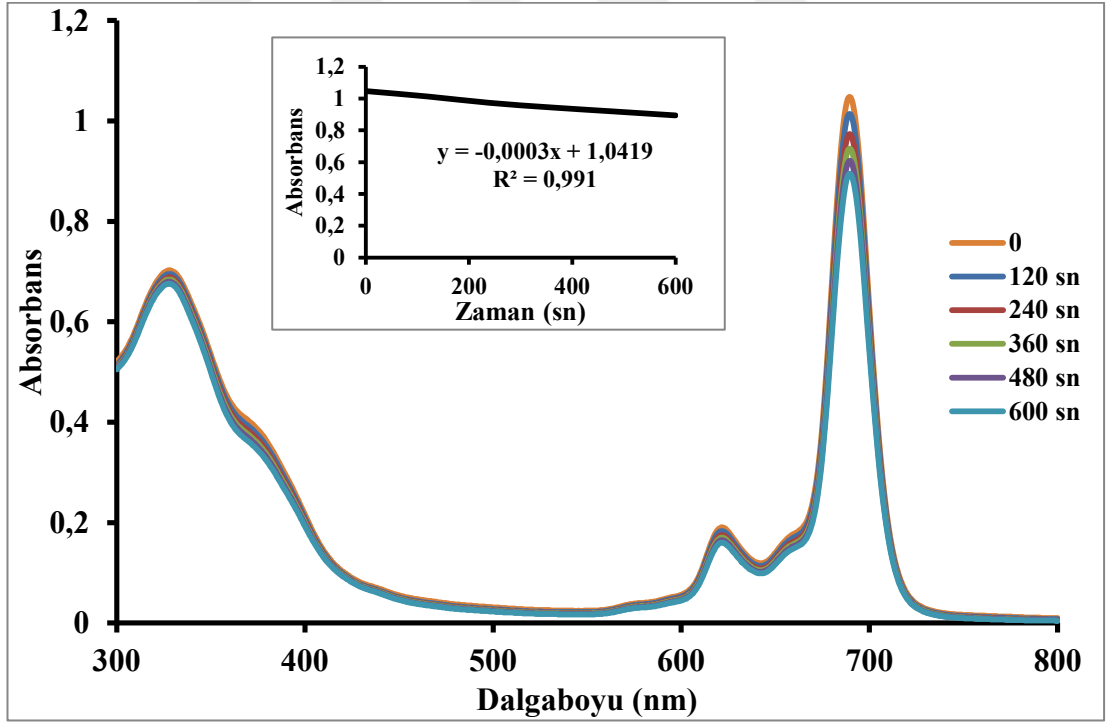
(7) bileşiğinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmesi için Şekil 6.11, 6.12, 6.13, 6.14'daki spektrumlar alınmıştır.



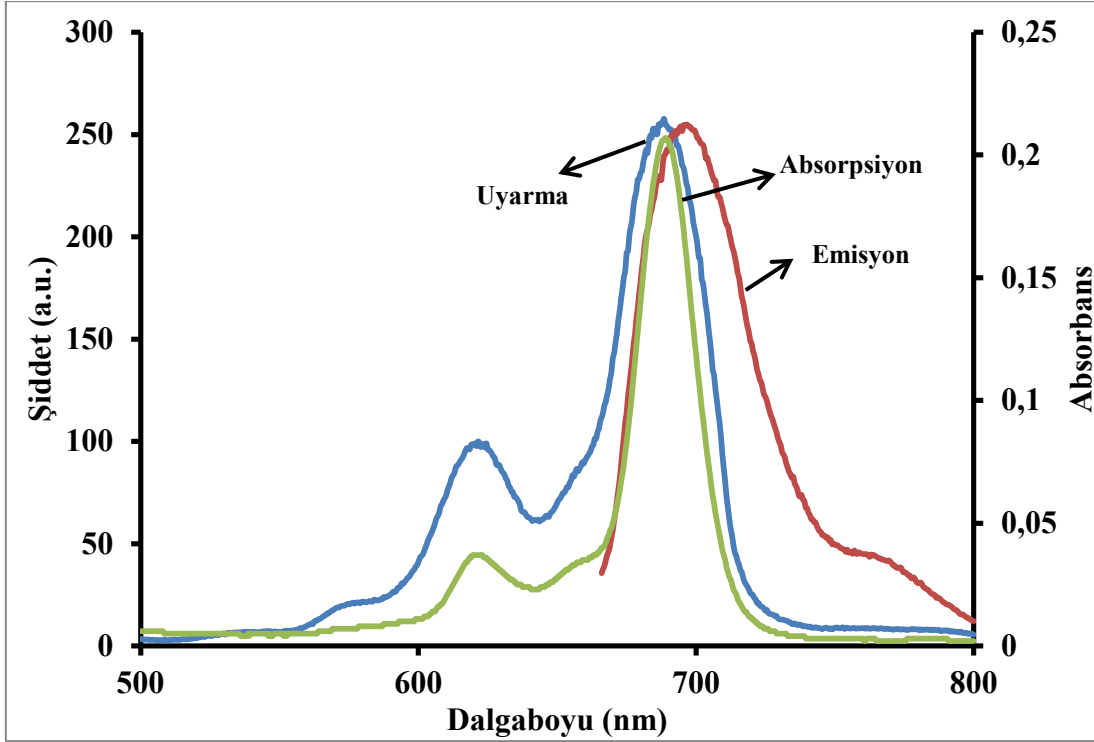
Şekil 6.11 : (7) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



Şekil 6.12 : (7) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ )

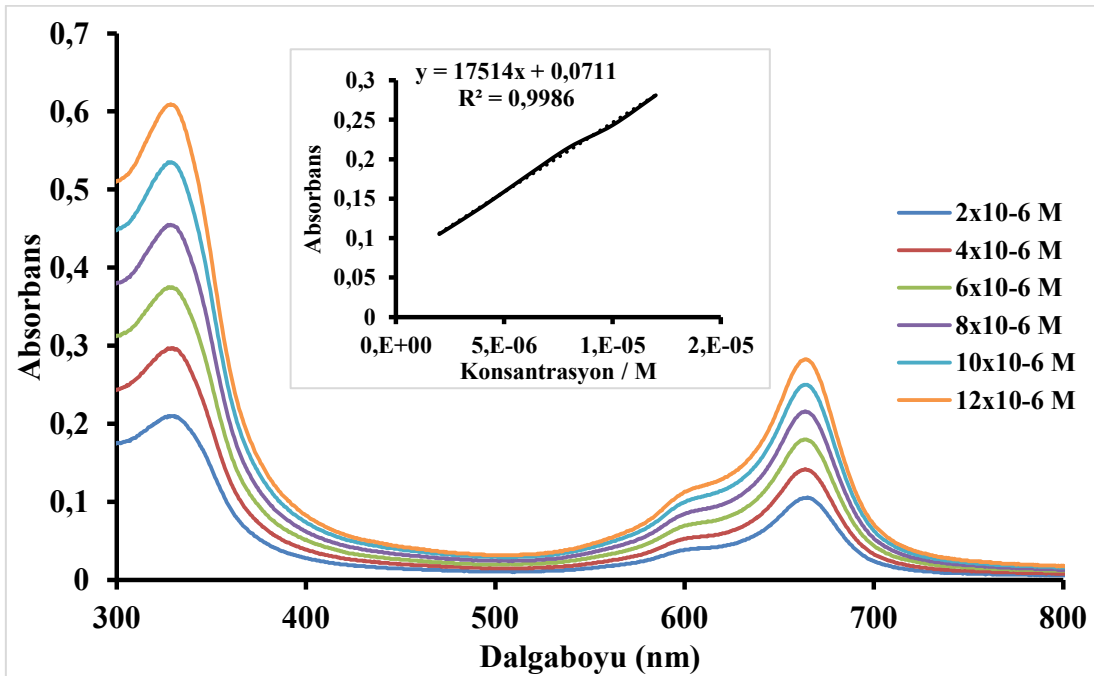


Şekil 6.13 : (7) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ )



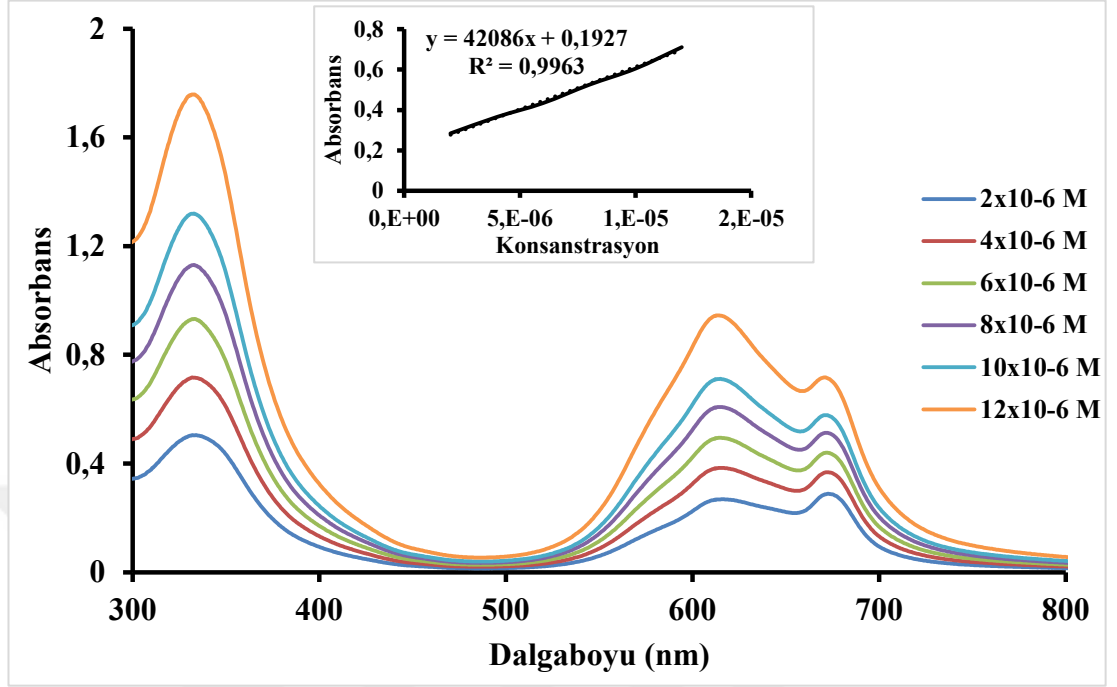
Şekil 6.14 : (7) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :656 nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

(8) bileşiğinin karakterizasyonu ve agregason incelemesi için Şekil 6.15'deki UV-VIS spektrumu alınmıştır.

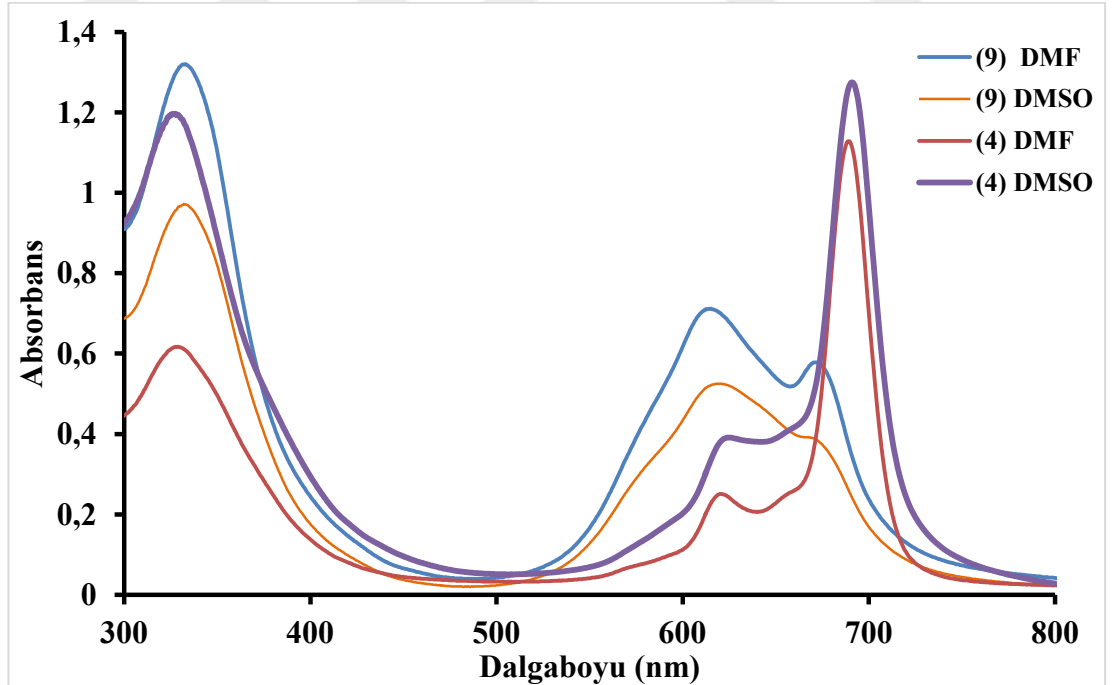


Şekil 6.15 : (8) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu

(9) bileşiminin karakterizasyonu ve agregasyon incelemesi için Şekil 6.16, 6.17'deki UV-VIS spektrumu alınmıştır.

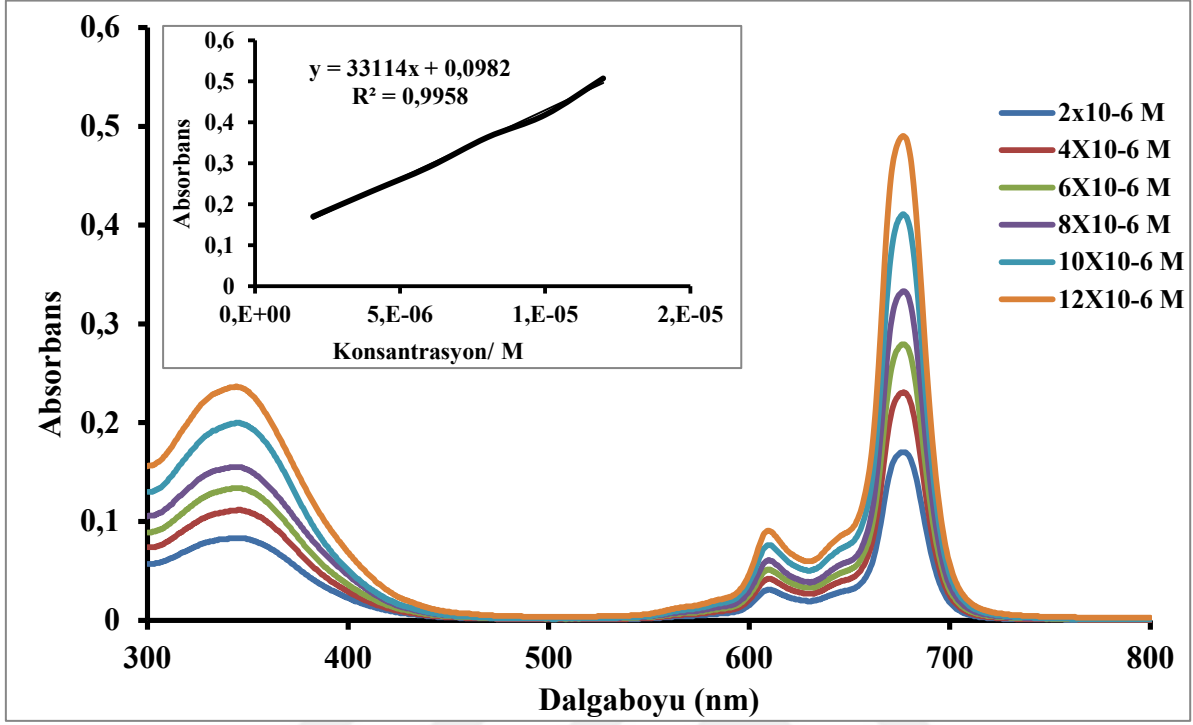


Şekil 6.16 : (9) bileşiminin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu

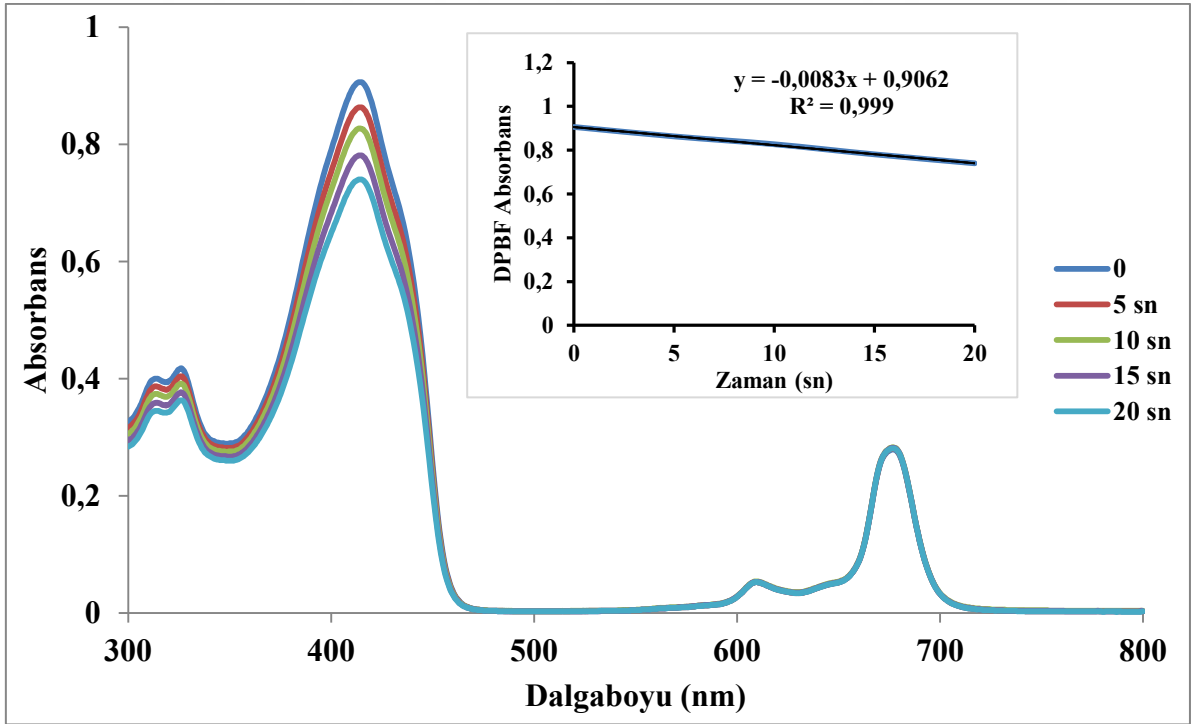


Şekil 6.17 : (4) ve (9) bileşiminin DMSO Ve DMF çözücülerinde alınan UV-VIS spektrumu (Derişim :  $1 \times 10^{-5}$  M)

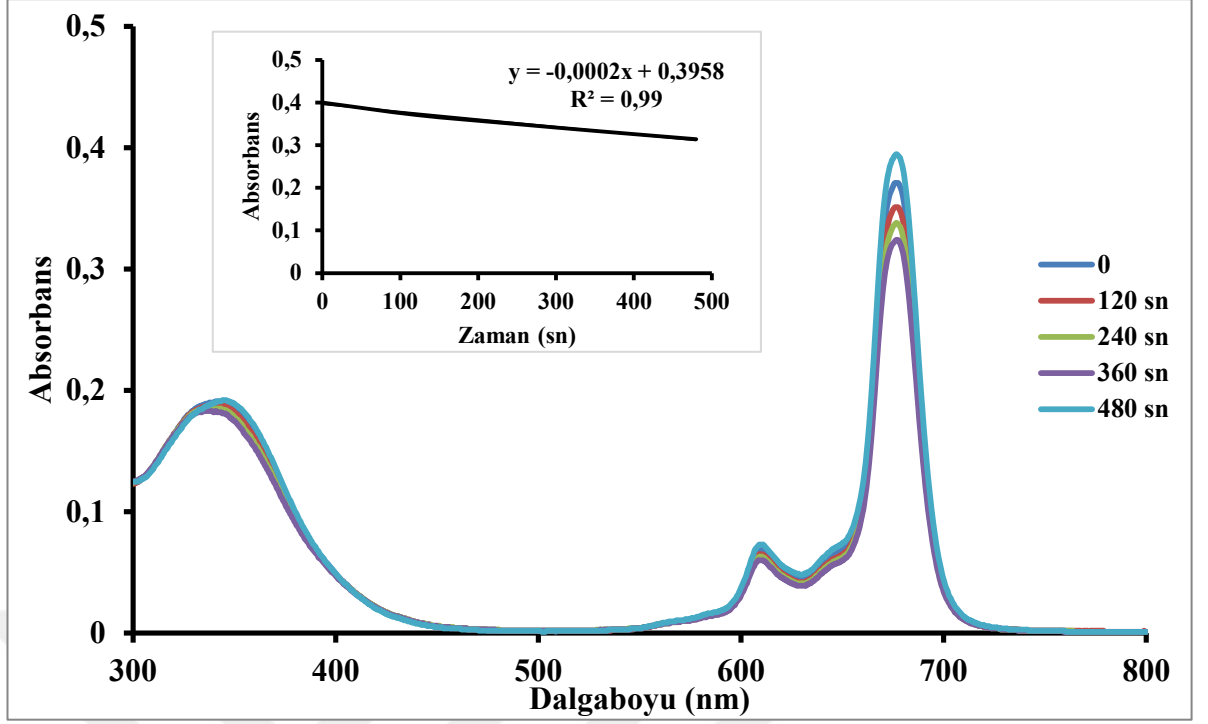
(10) bileşiminin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmesi için Şekil 6.18, 6.19, 6.20, 6.21'deki spektrumlar alınmıştır.



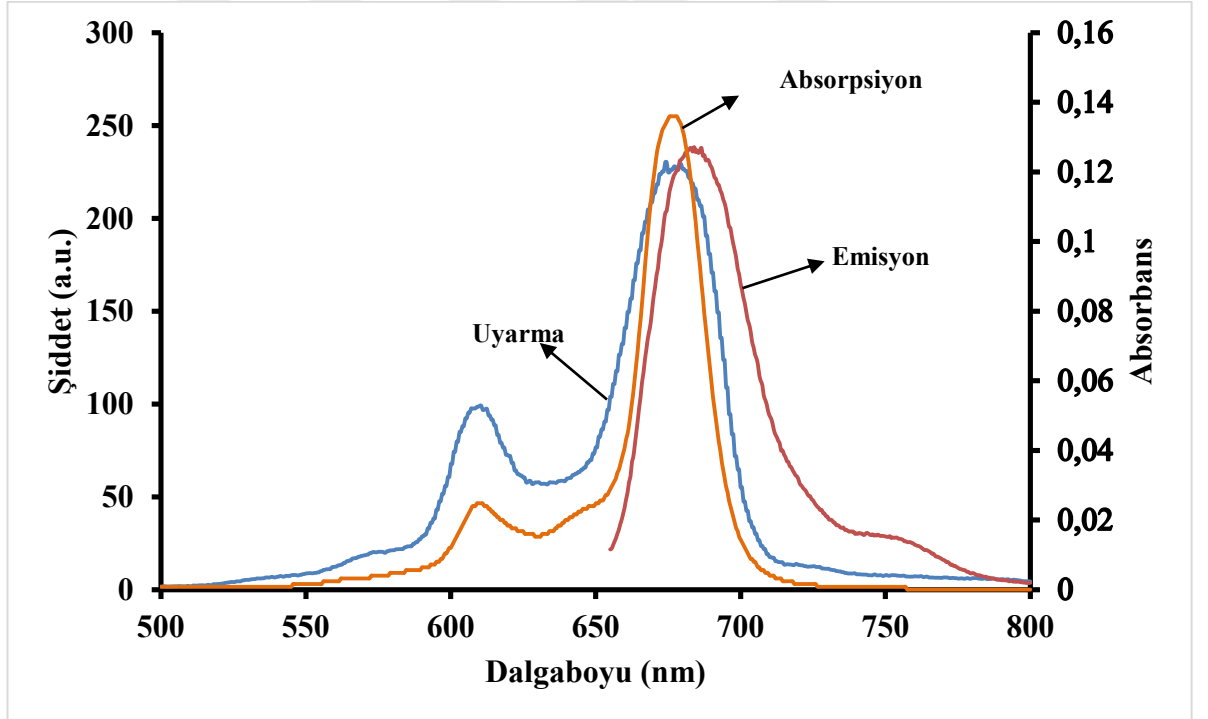
Şekil 6.18 : (10) bileşiminin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



Şekil 6.19 : (10) bileşiminin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)

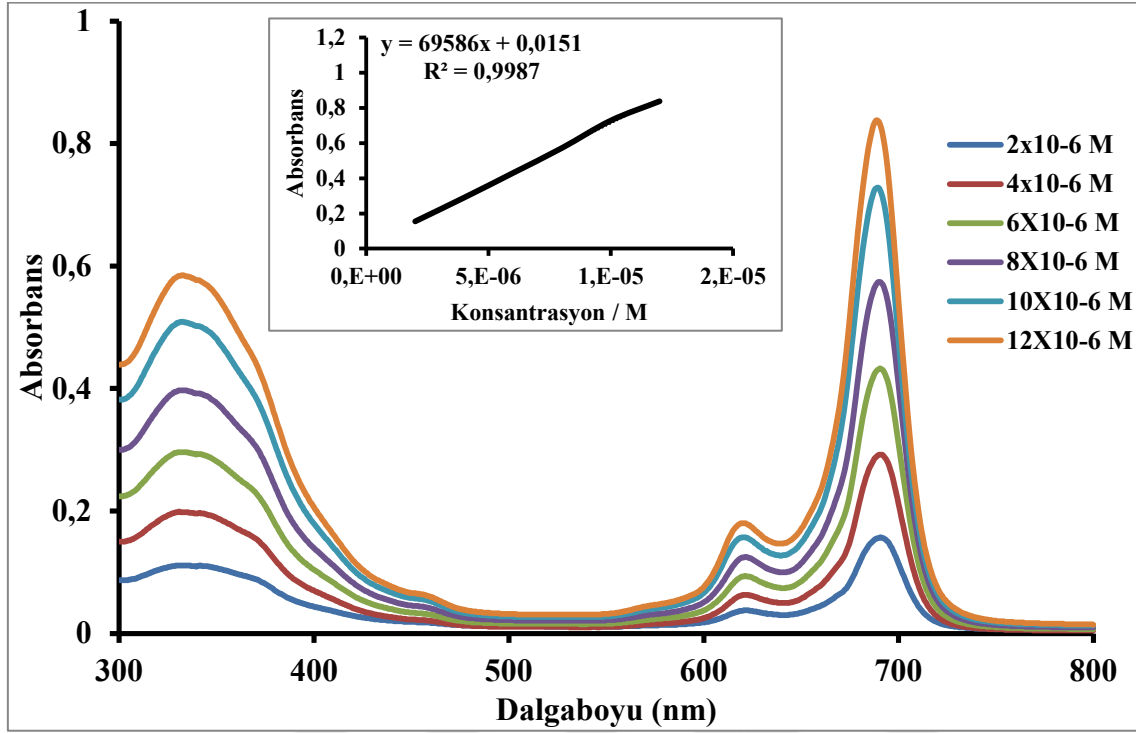


Şekil 6.20 : (10) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)

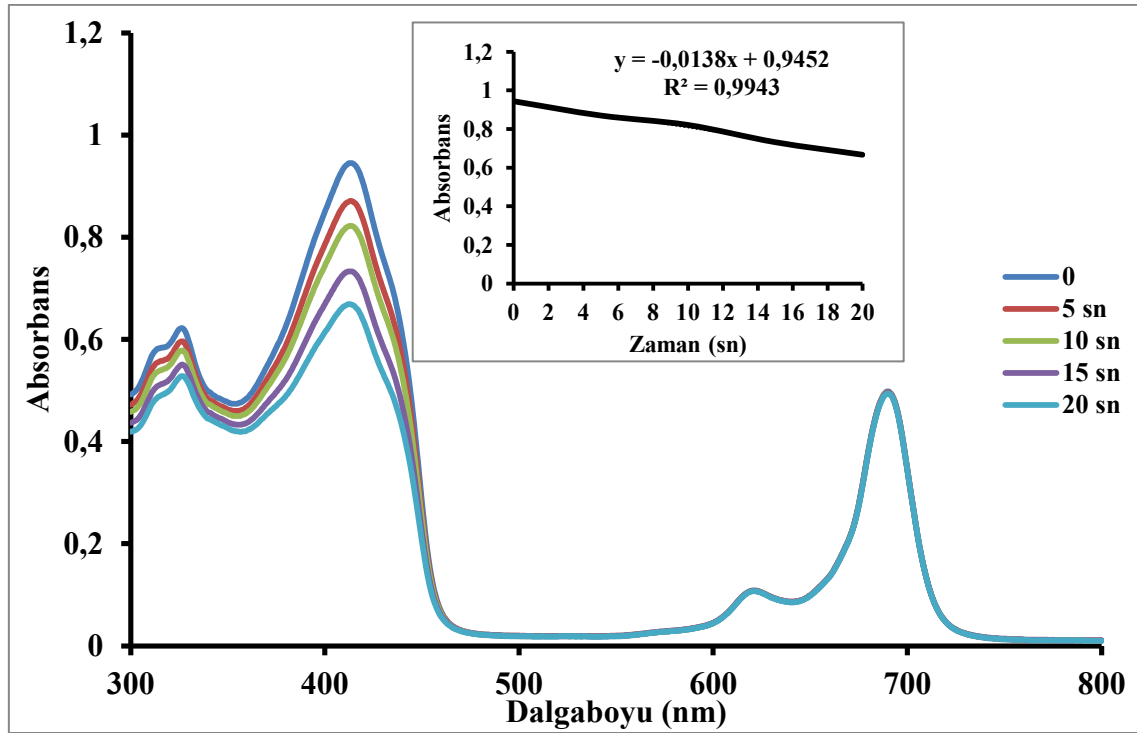


Şekil 6.21 : (10) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :645 nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

(11) bileşiminin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmesi için Şekil 6.22, 6.23, 6.24, 6.25'deki spektrumlar alınmıştır.

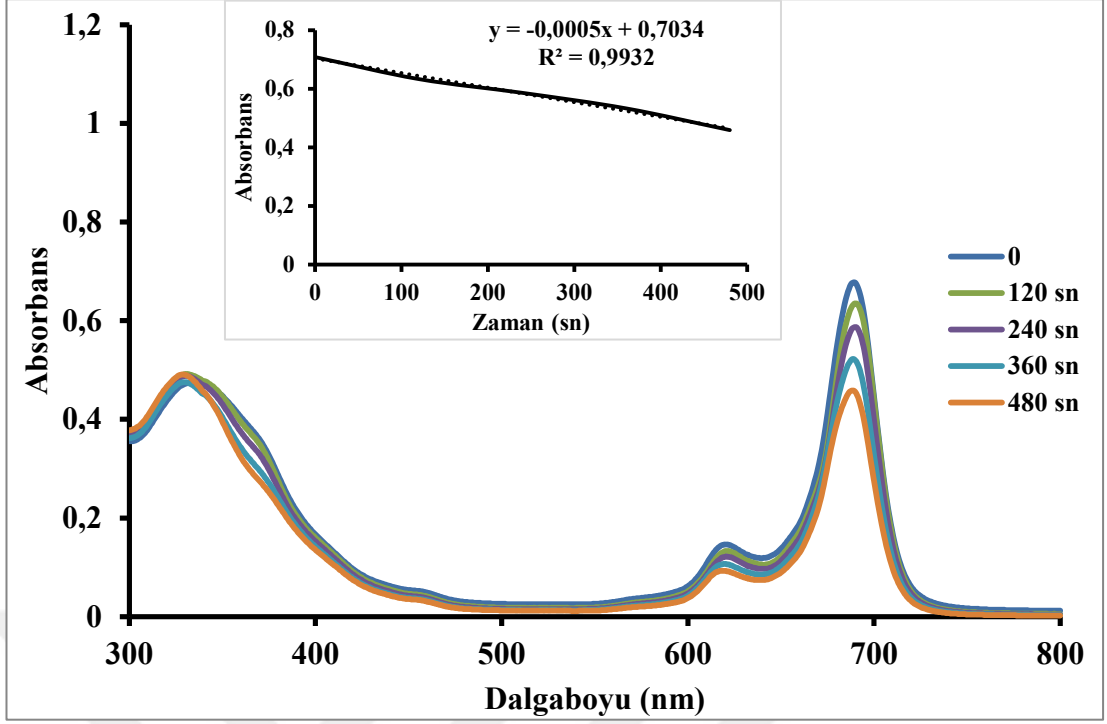


Şekil 6.22 : (11) bileşiminin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu

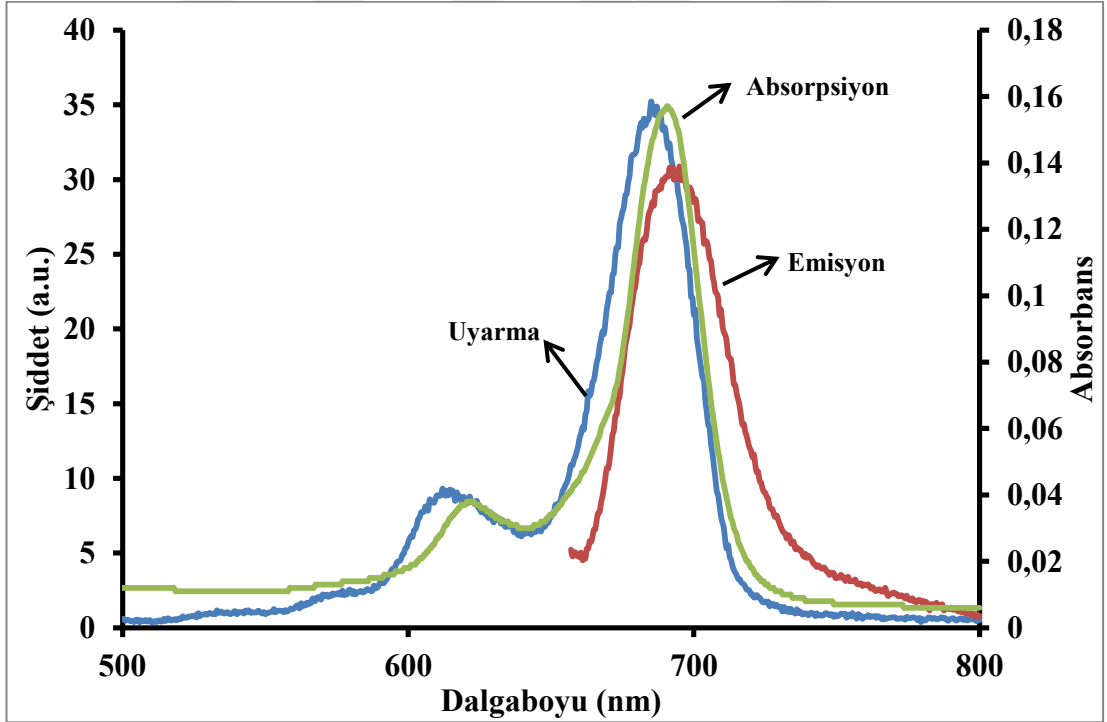


Şekil 6.23 : (11) bileşiminin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1x10<sup>-5</sup> M)



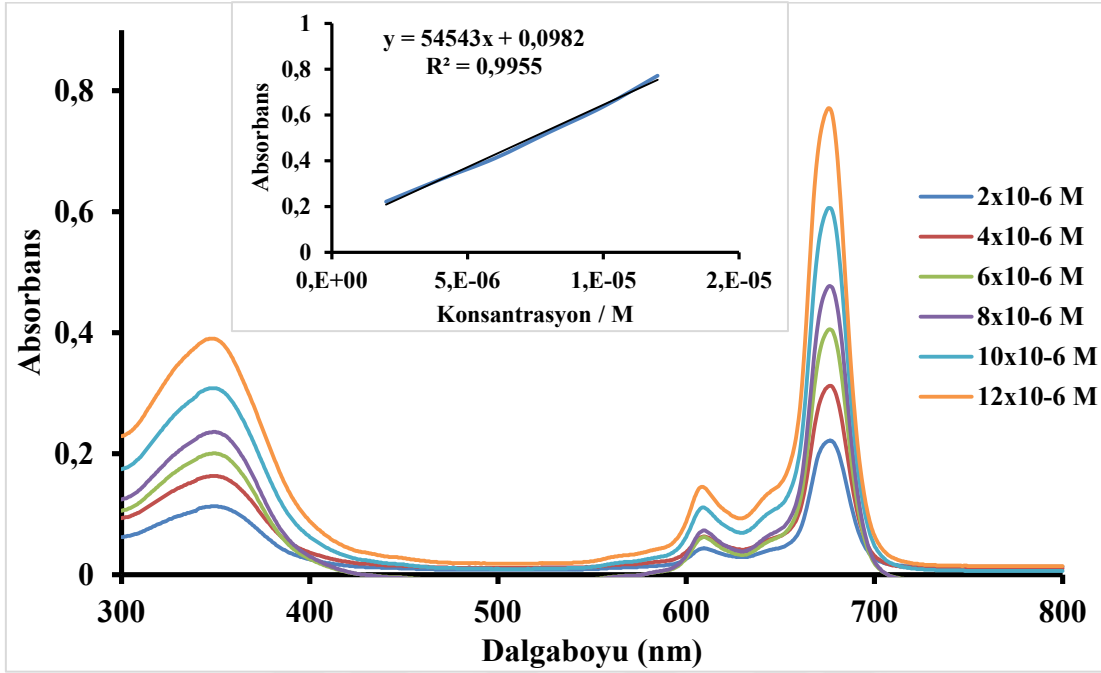


Şekil 6.24 : (11) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)

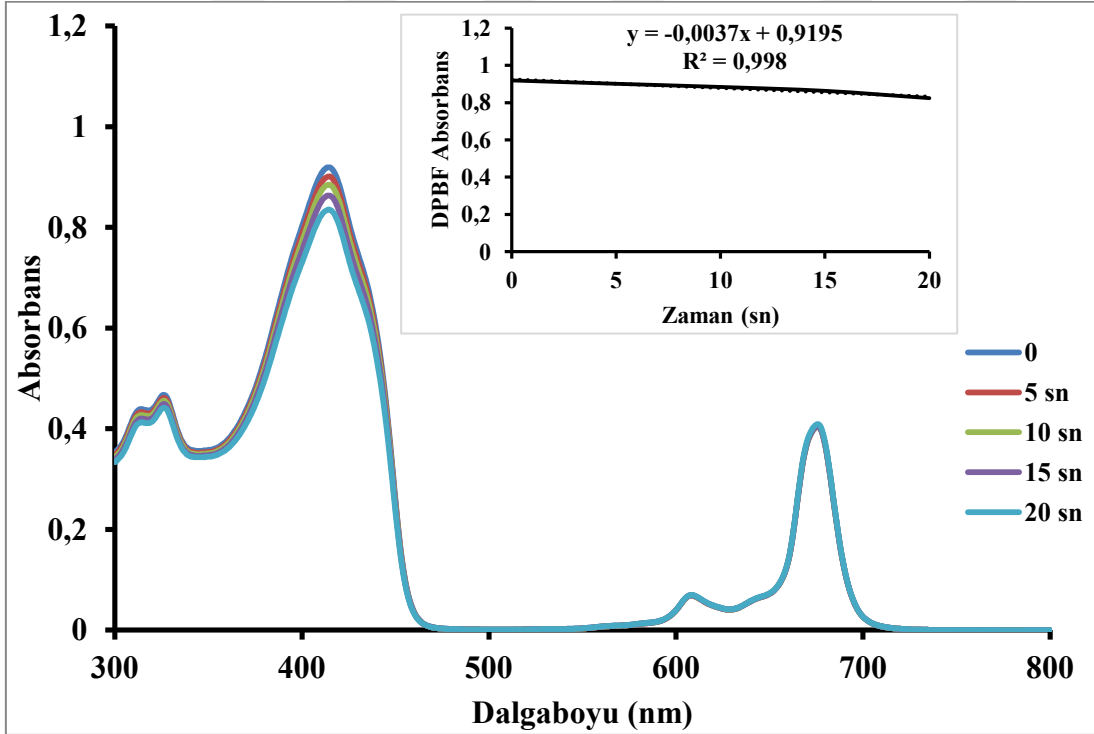


Şekil 6.25 : (11) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :647 nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

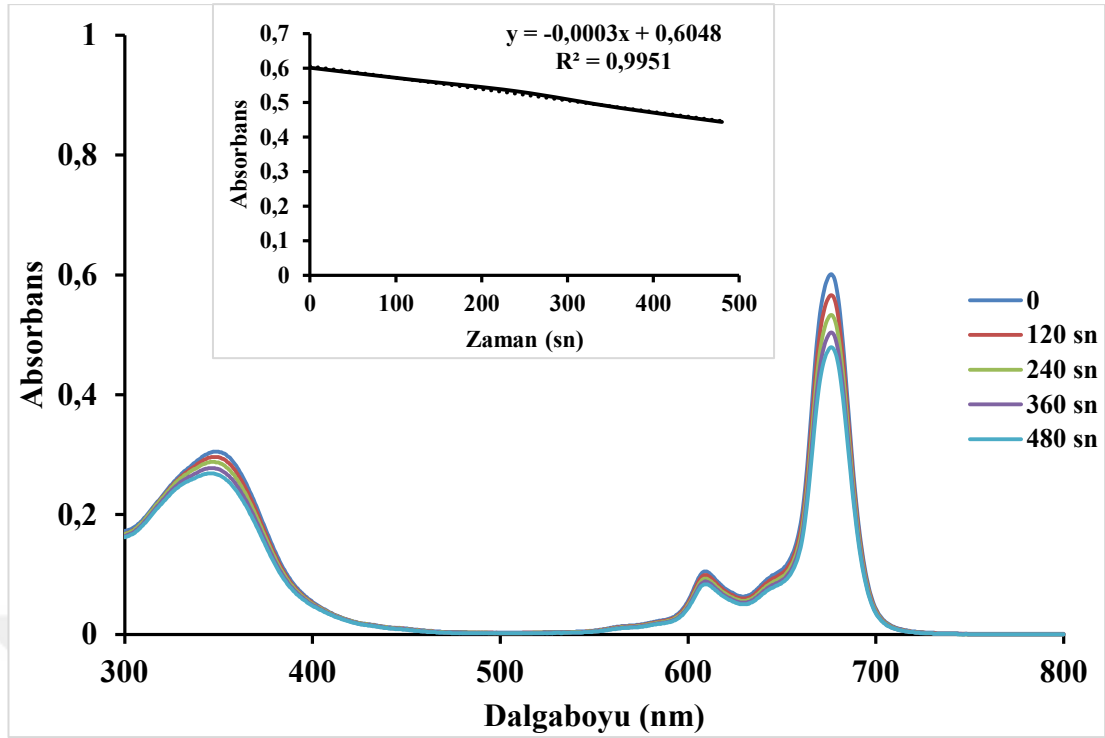
(12) bileşiminin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmesi için Şekil 6.26, 6.27, 6.28, 6.29'daki spektrumlar alınmıştır.



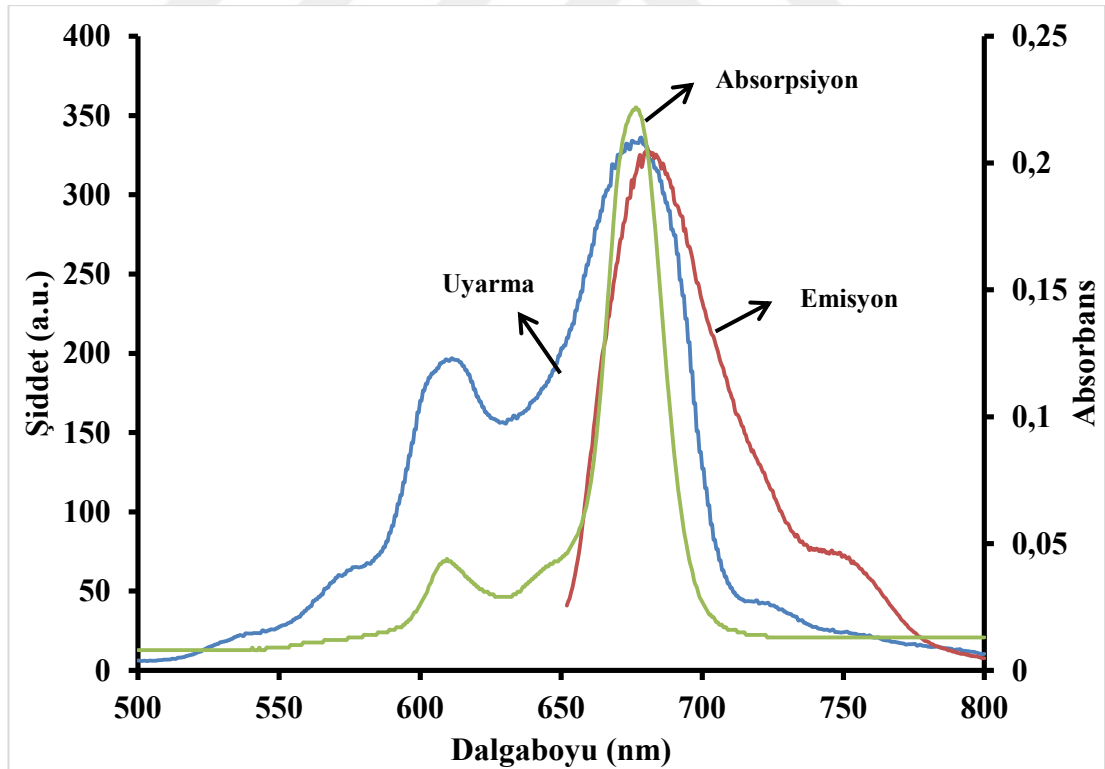
Şekil 6.26 : (12) bileşiminin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



Şekil 6.27 : (12) bileşiminin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1x10<sup>-5</sup> M)

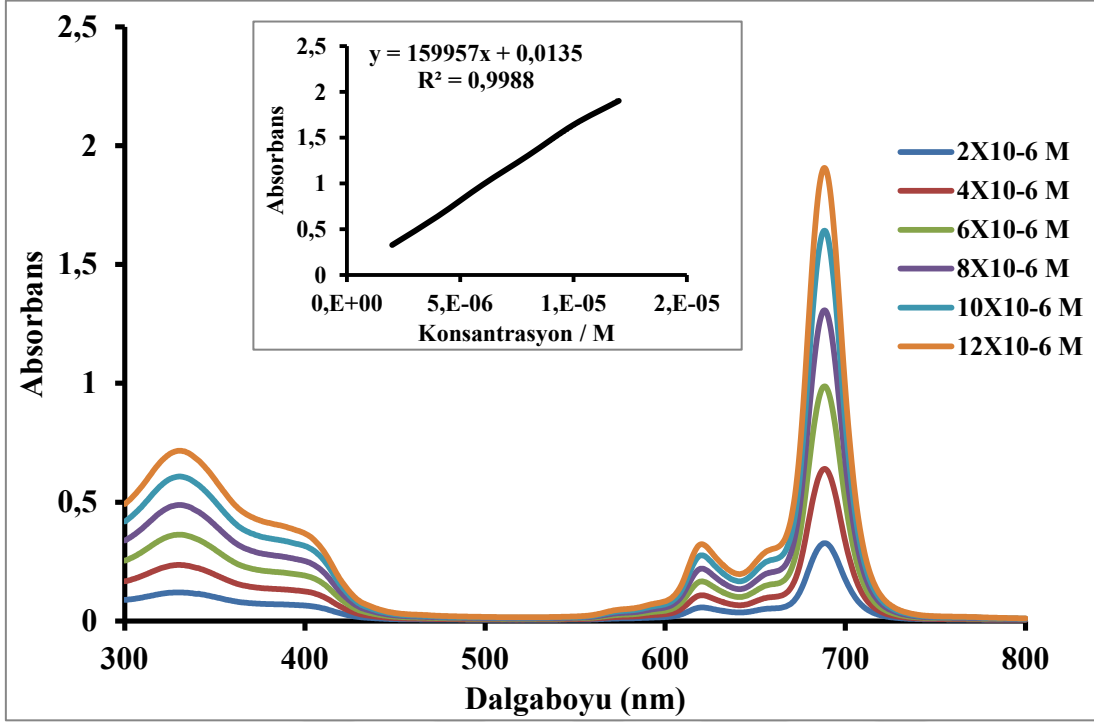


Şekil 6.28 : (12) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)

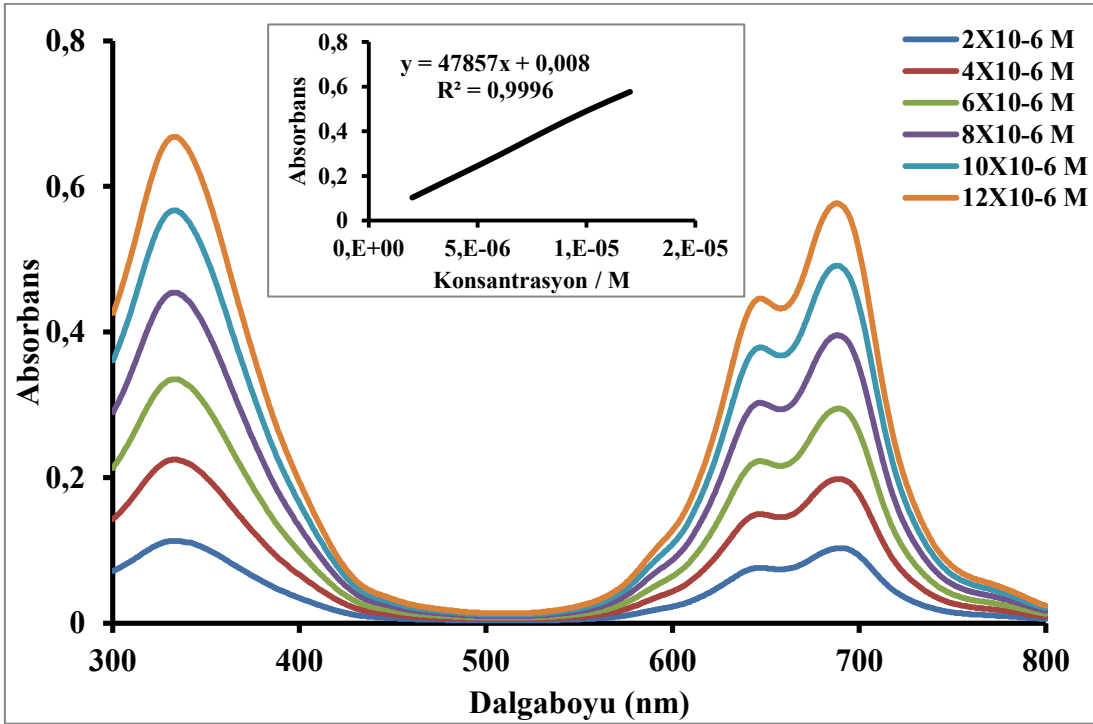


Şekil 6.29 : (12) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{\text{ex}}$ :642 nm) (Çözücü : DMF, Derişim:  $2 \times 10^{-6}$  M)

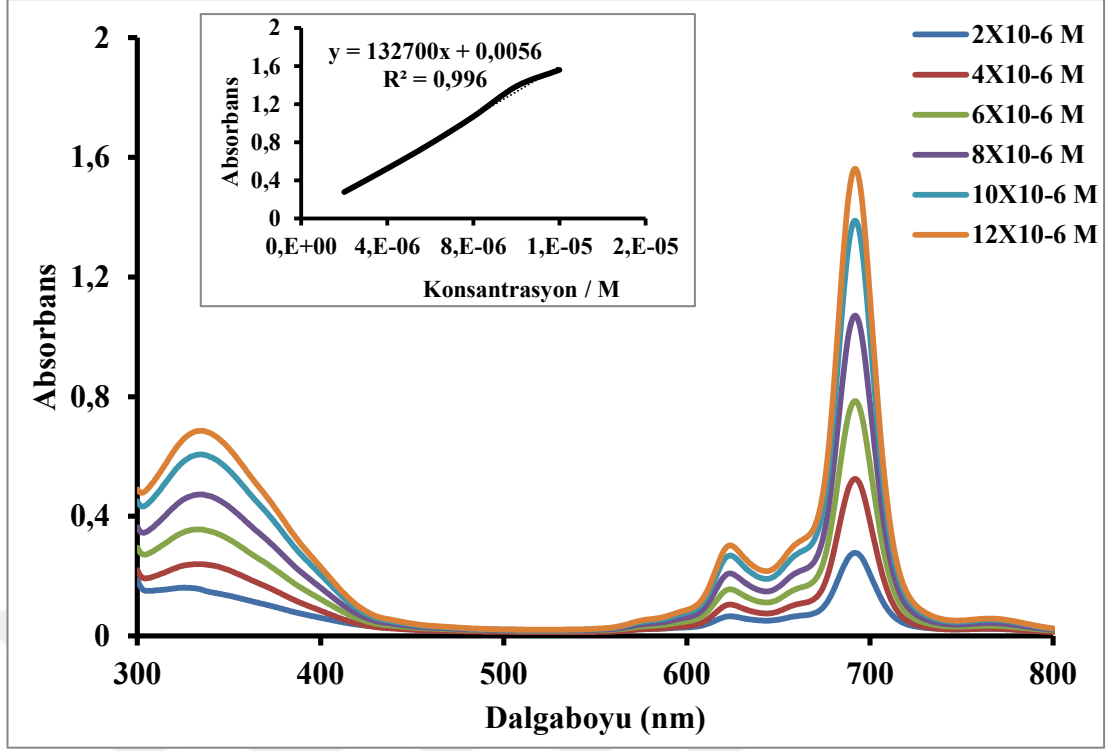
(5a) bileşiminin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmesi için Şekil 6.30-6.40'daki spektrumlar alınmıştır.



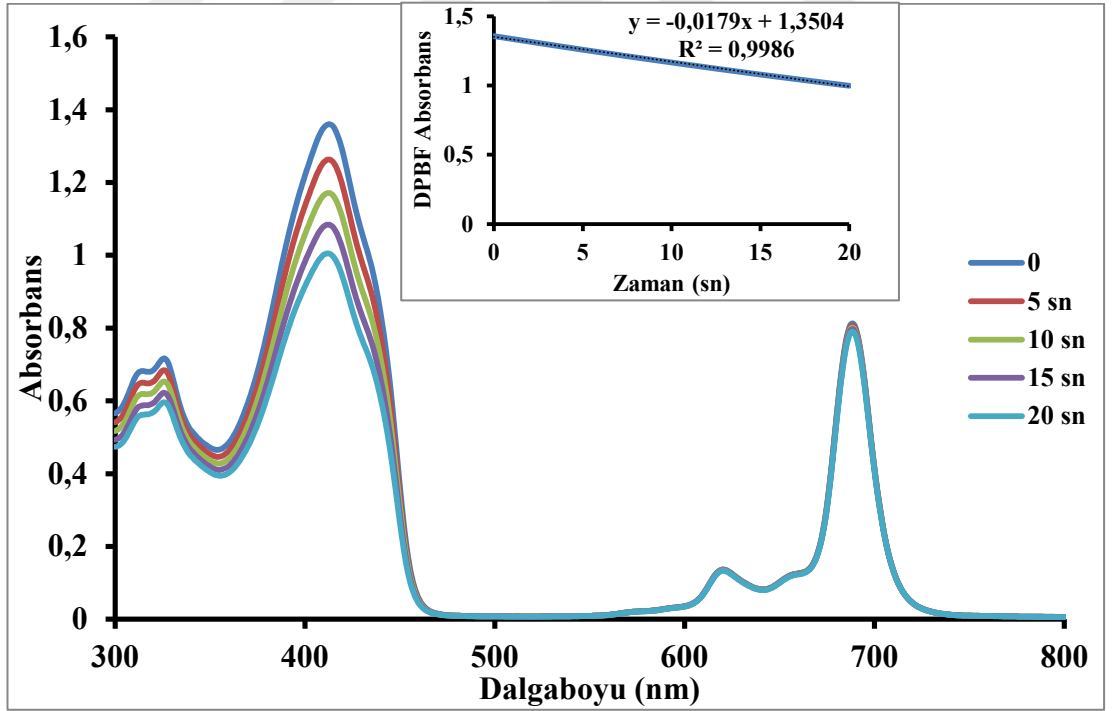
Şekil 6.30 : (5a) bileşiminin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



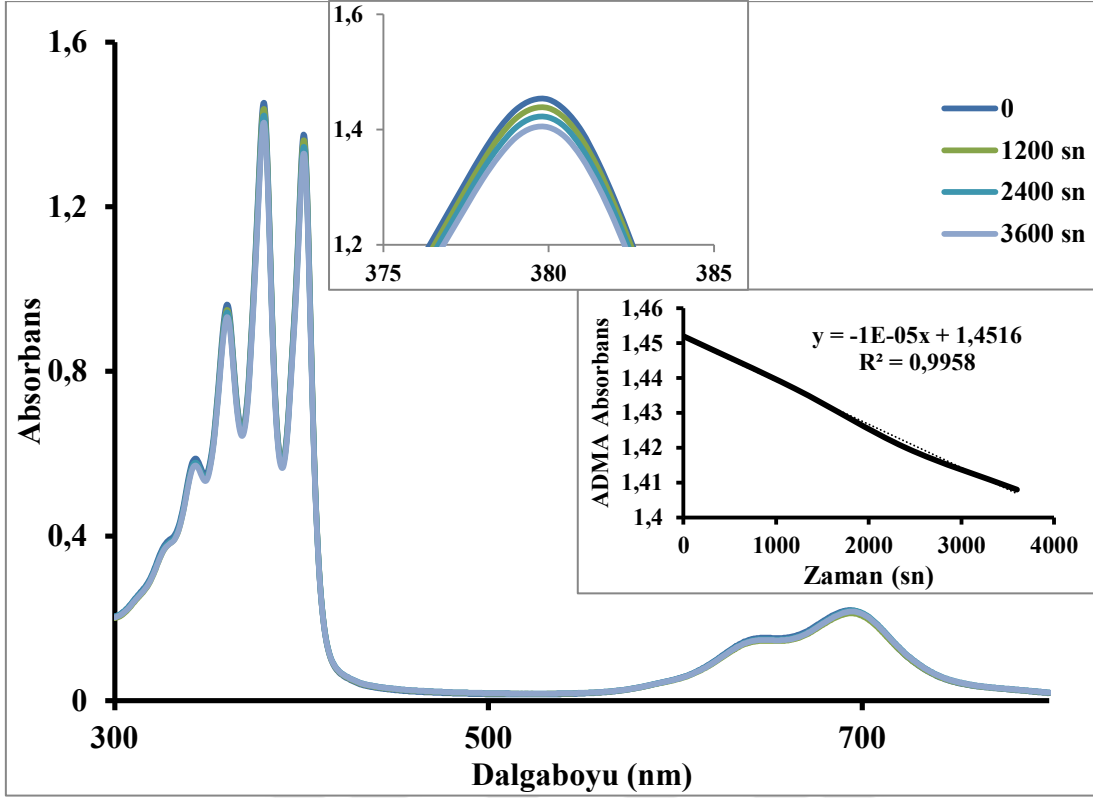
Şekil 6.31 : (5a) bileşiminin farklı derişimlerde Su içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



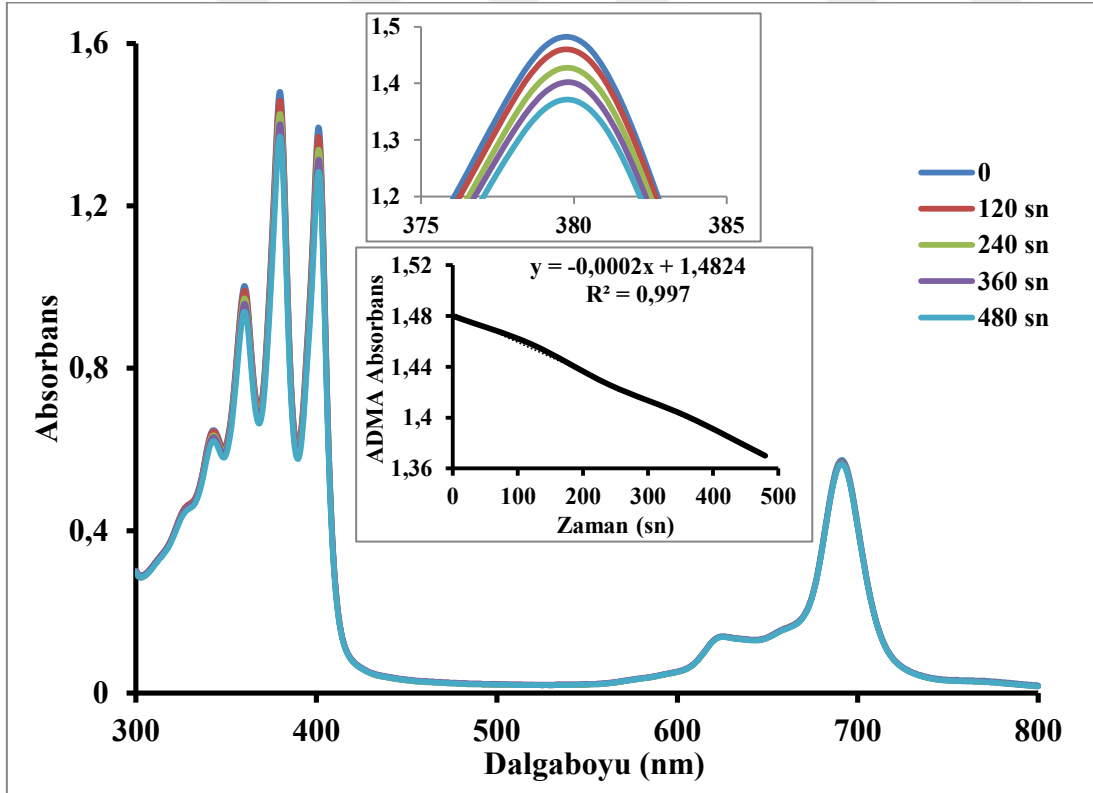
Şekil 6.32 : (5a) bileşiğinin farklı derişimlerde Su+TX içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



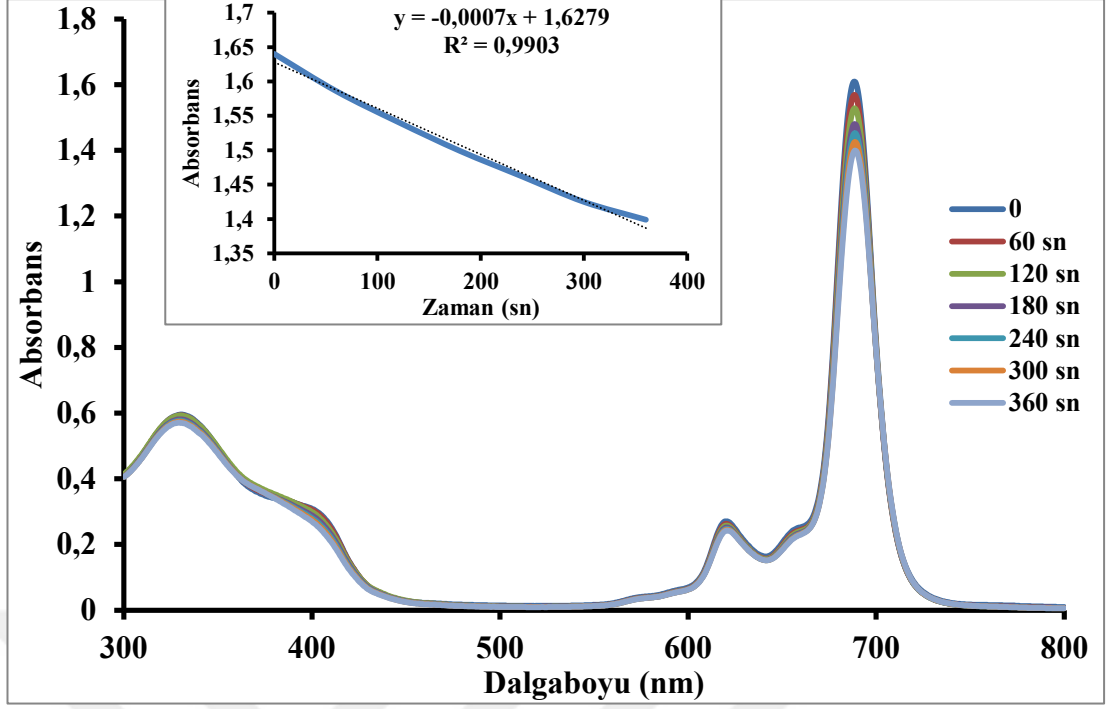
Şekil 6.33 : (5a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



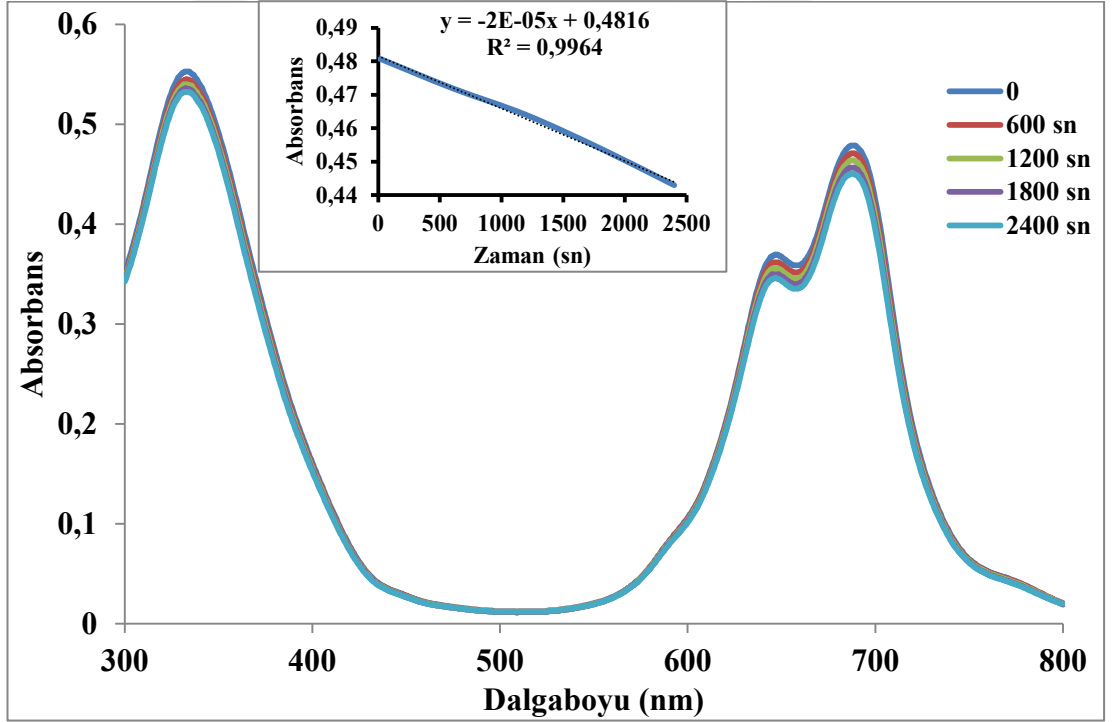
Şekil 6.34 : (5a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: Su, Derişim:  $1 \times 10^{-5} M$ )



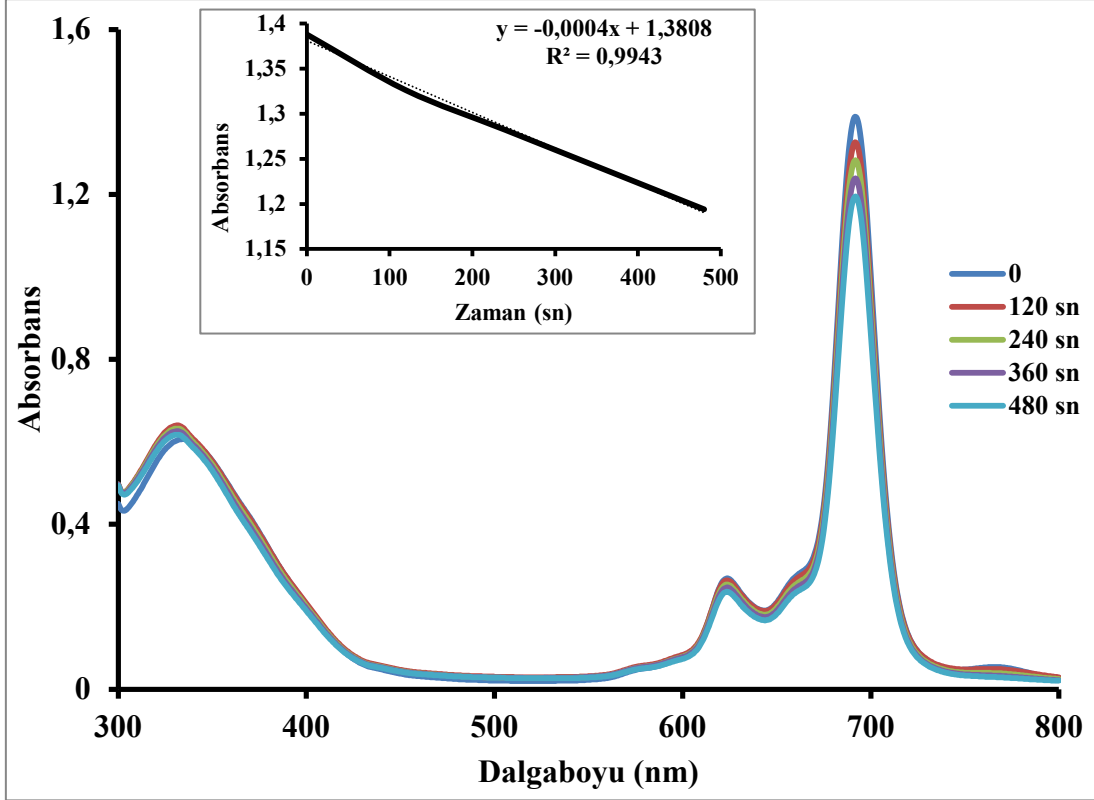
Şekil 6.35 : (5a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: Su+TX, Derişim:  $1 \times 10^{-5} M$ )



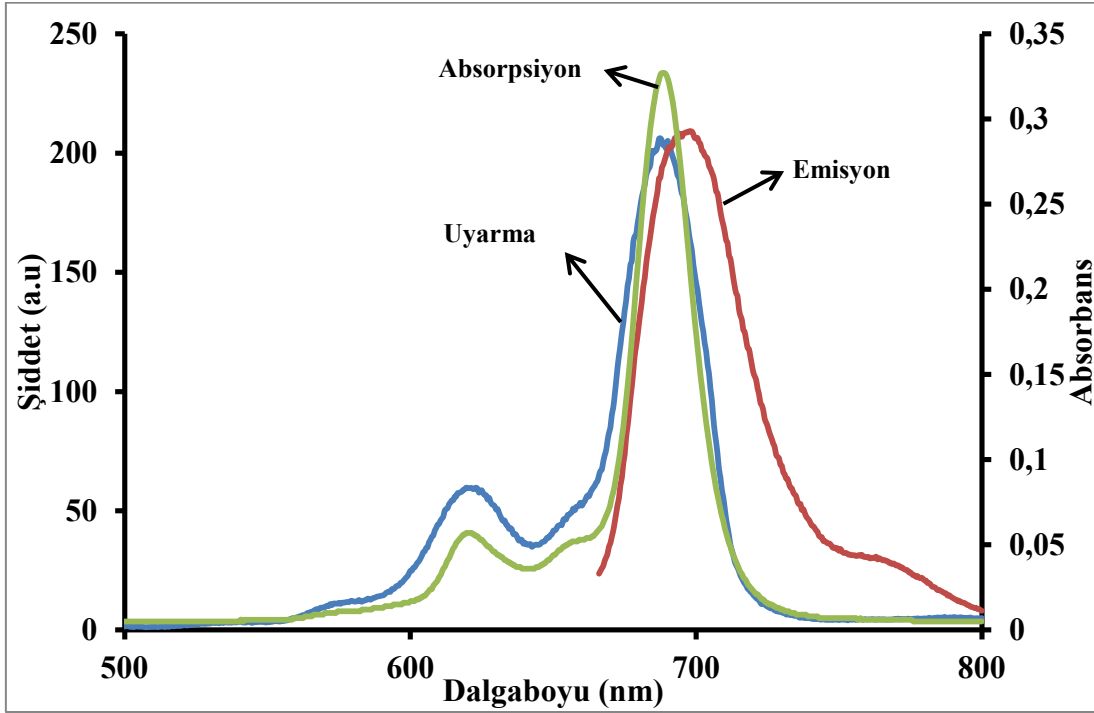
Şekil 6.36 : (5a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



Şekil 6.37 : (5a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)

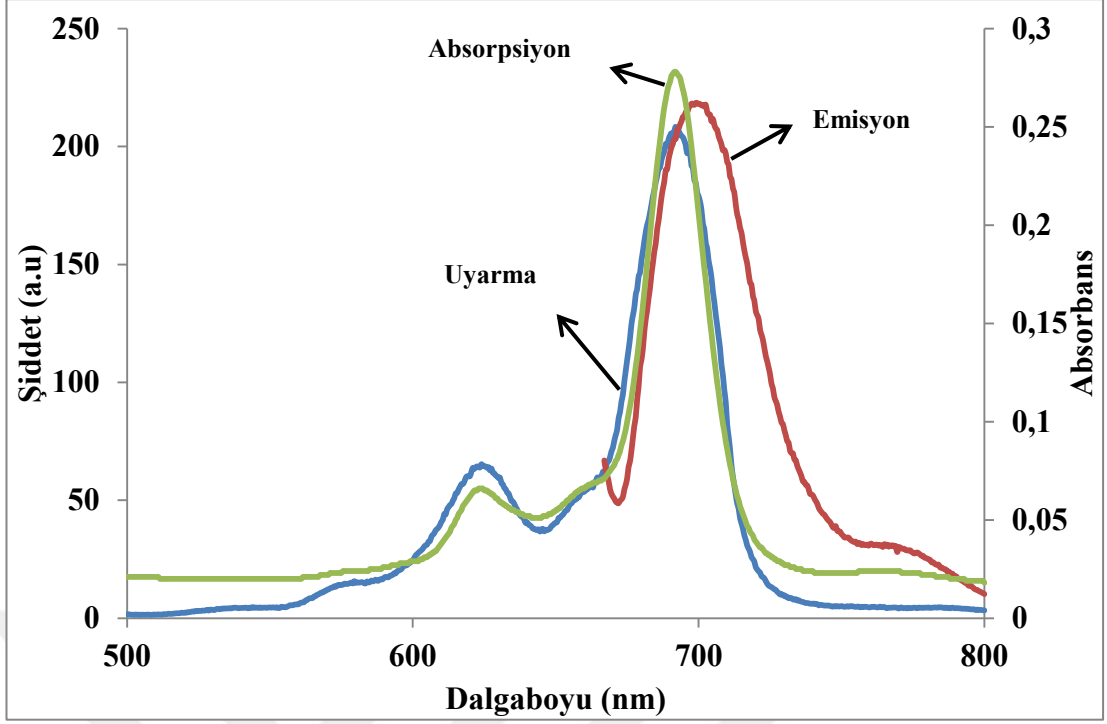


Şekil 6.38 : (5a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: Su+TX, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



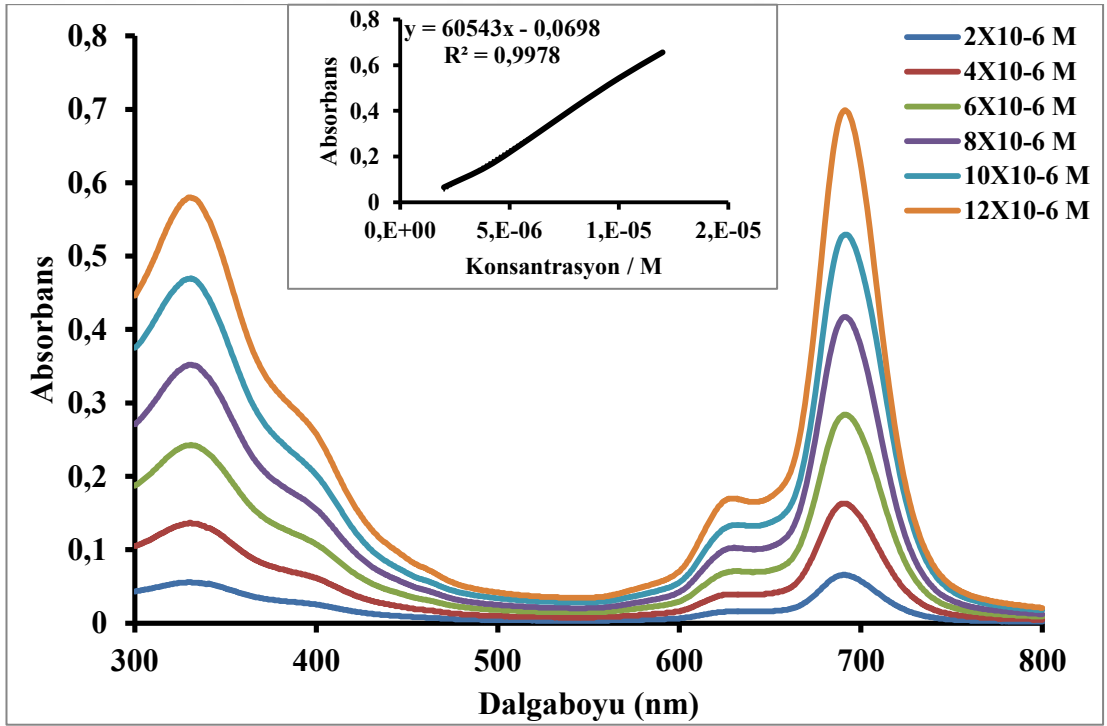
Şekil 6.39 : (5a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ : 656 nm) (Çözücü : DMF, Derişim:  $2 \times 10^{-6}$  M)



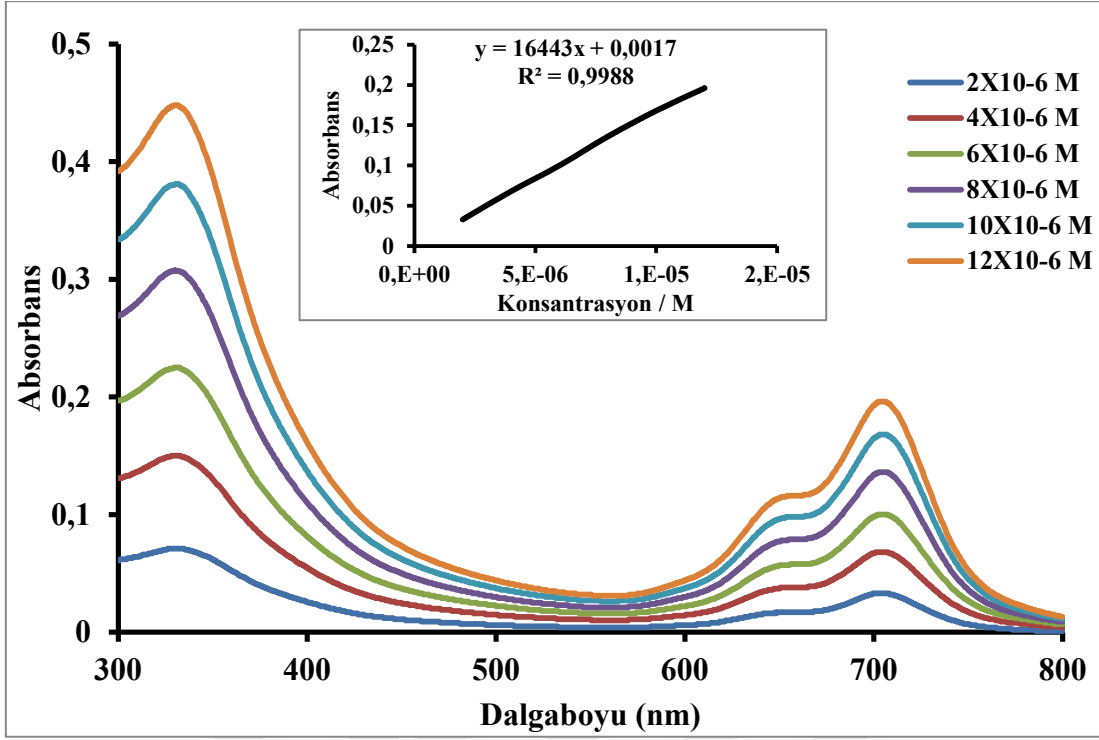


Şekil 6.40 : (5a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :657 nm) (Çözücü : Su+TX, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

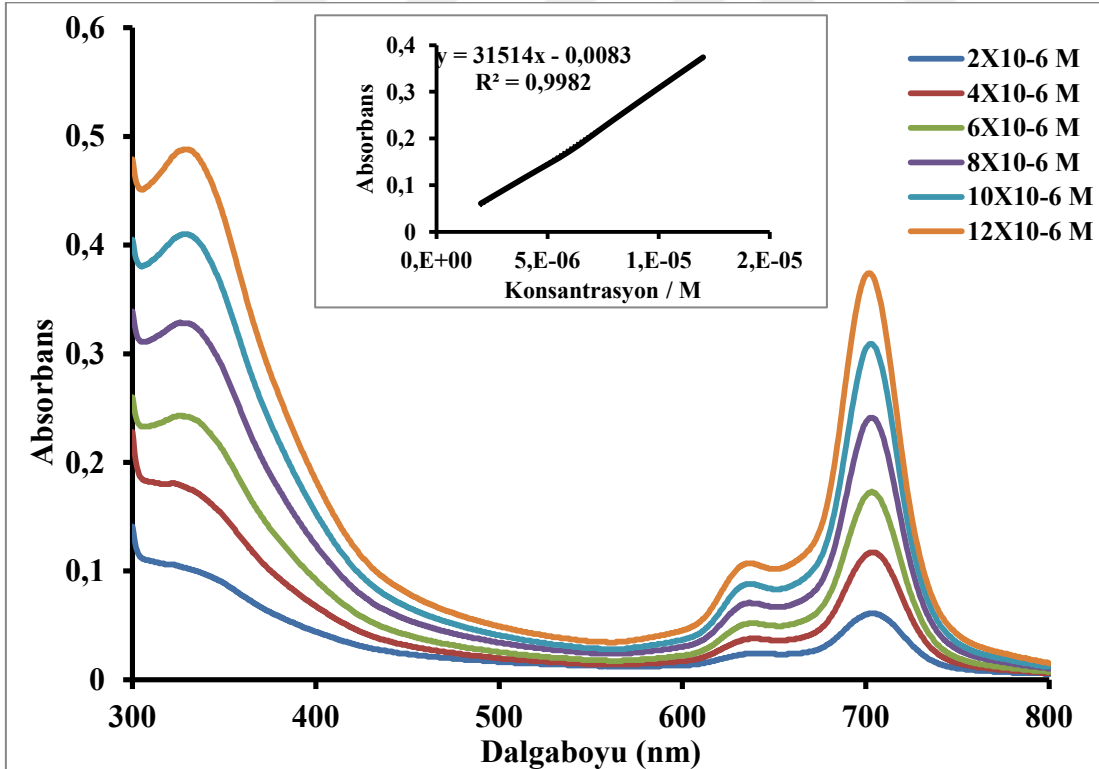
(6a) bileşiğinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmesi için Şekil 6.41-6.51'deki spektrumlar alınmıştır.



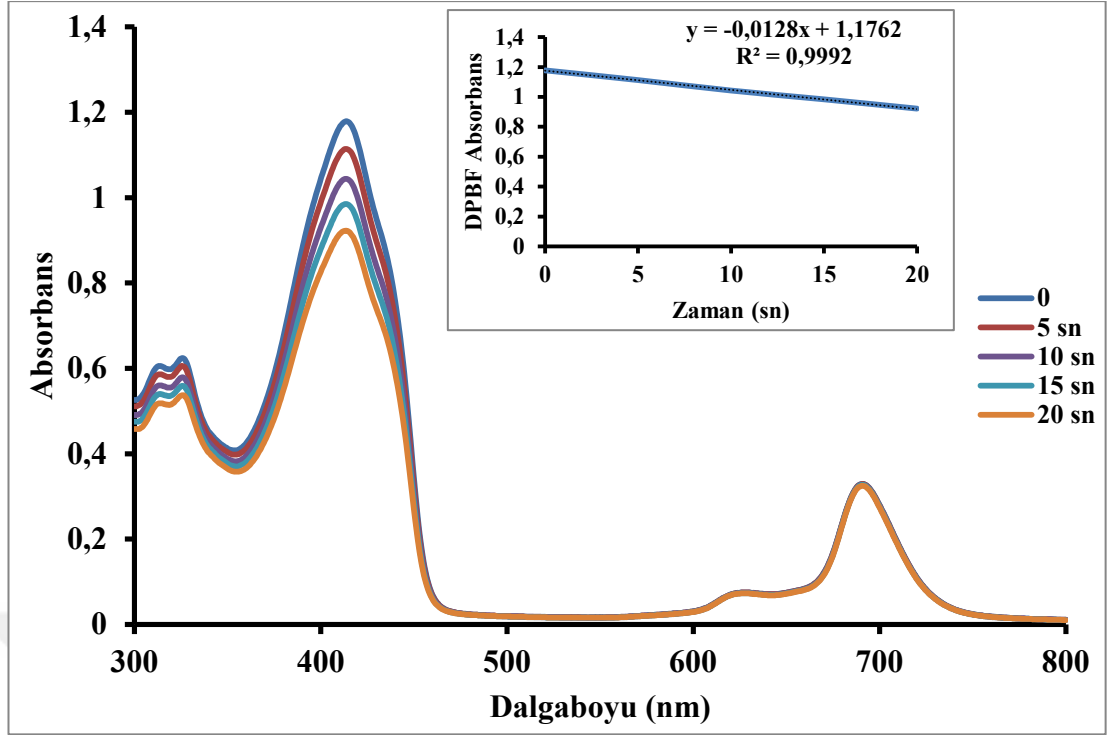
Şekil 6.41 : (6a) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



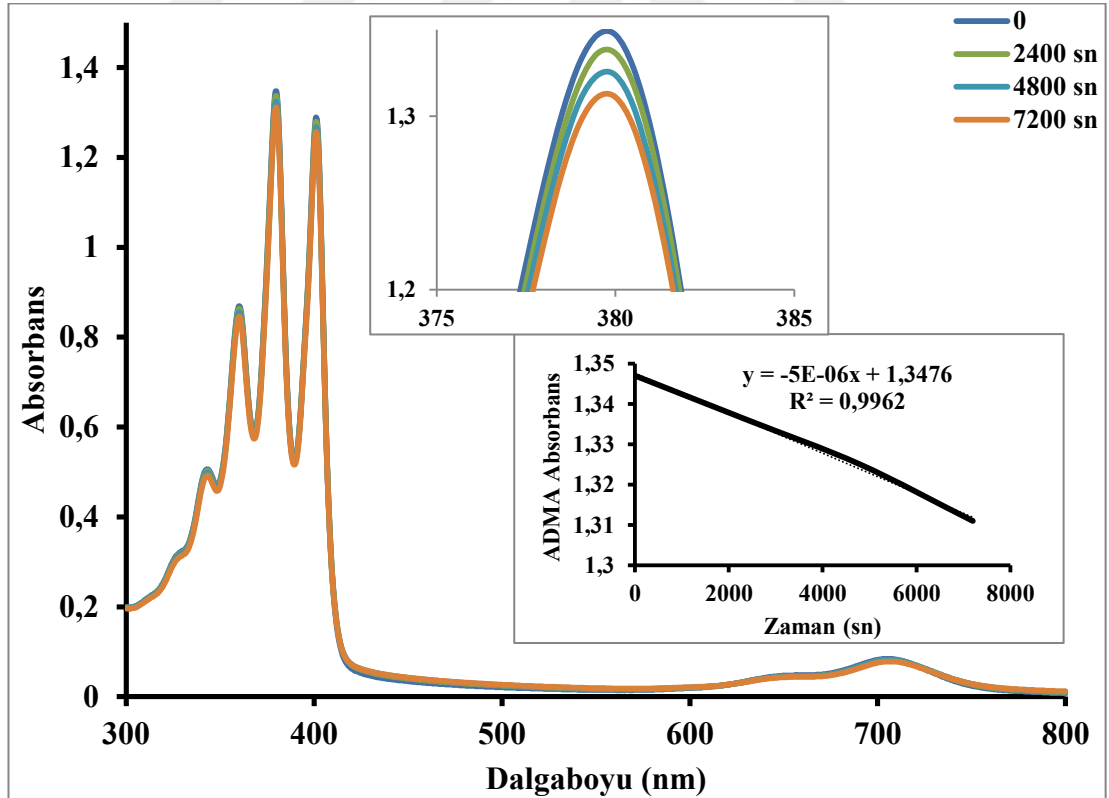
Şekil 6.42 : (6a) bileşiminin farklı derişimlerde Su içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



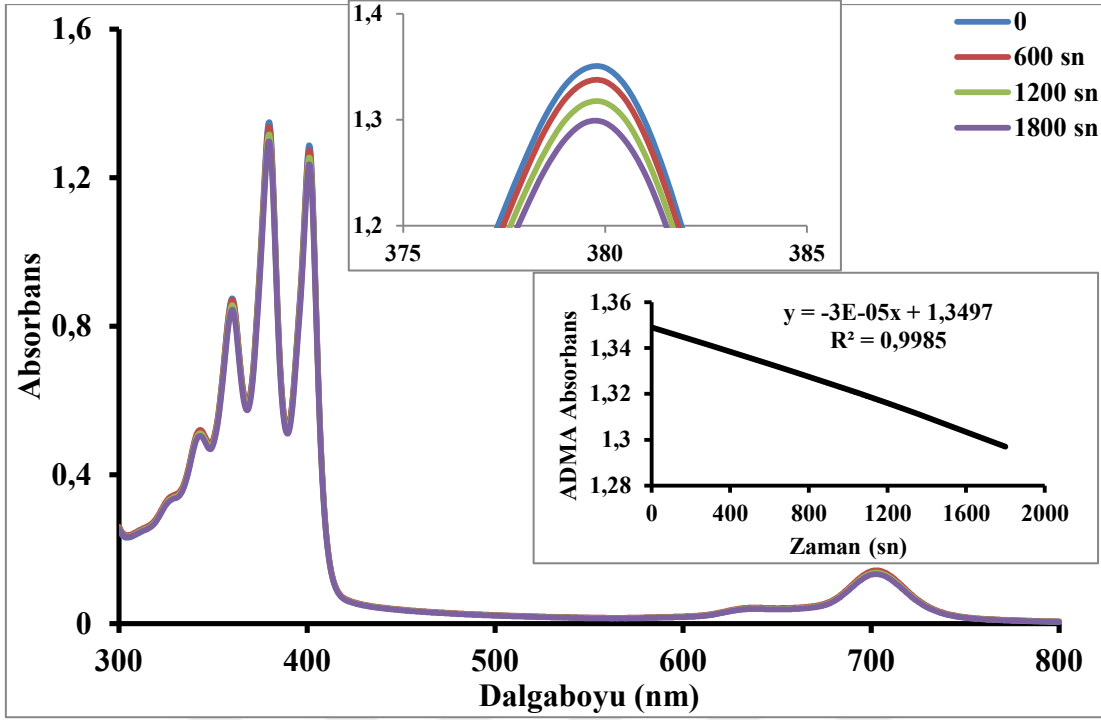
Şekil 6.43 : (6a) bileşiminin farklı derişimlerde Su+TX içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



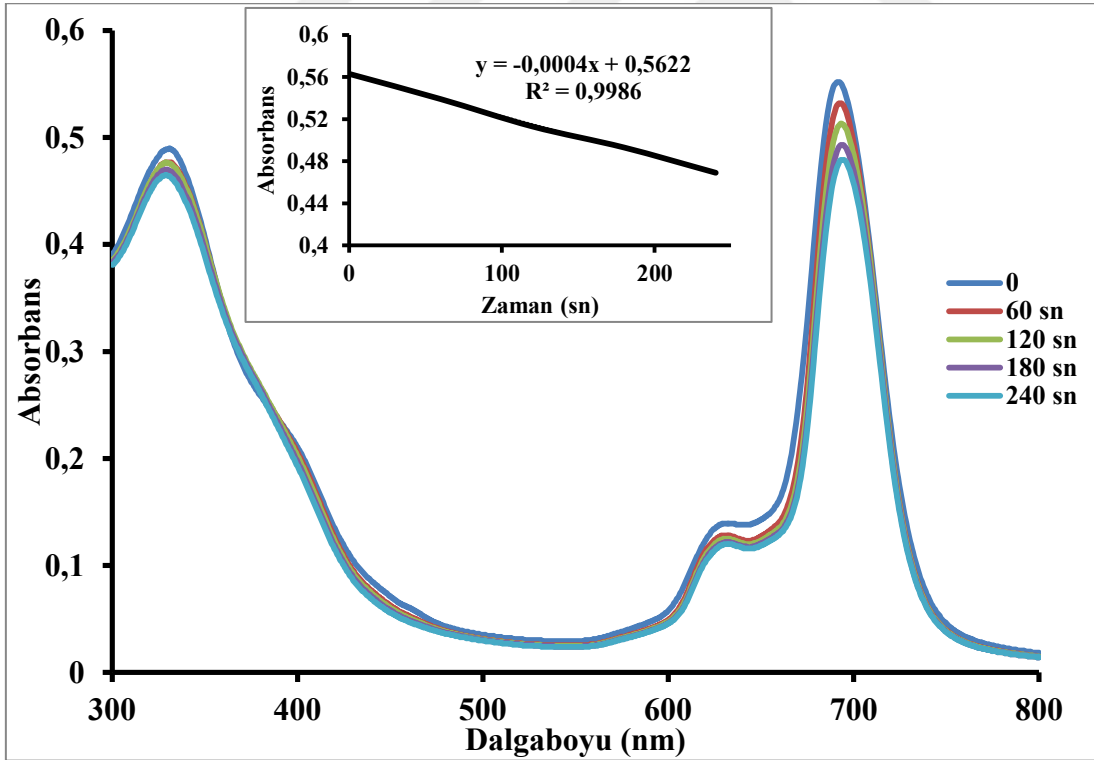
Şekil 6.44 : (6a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5} M$ )



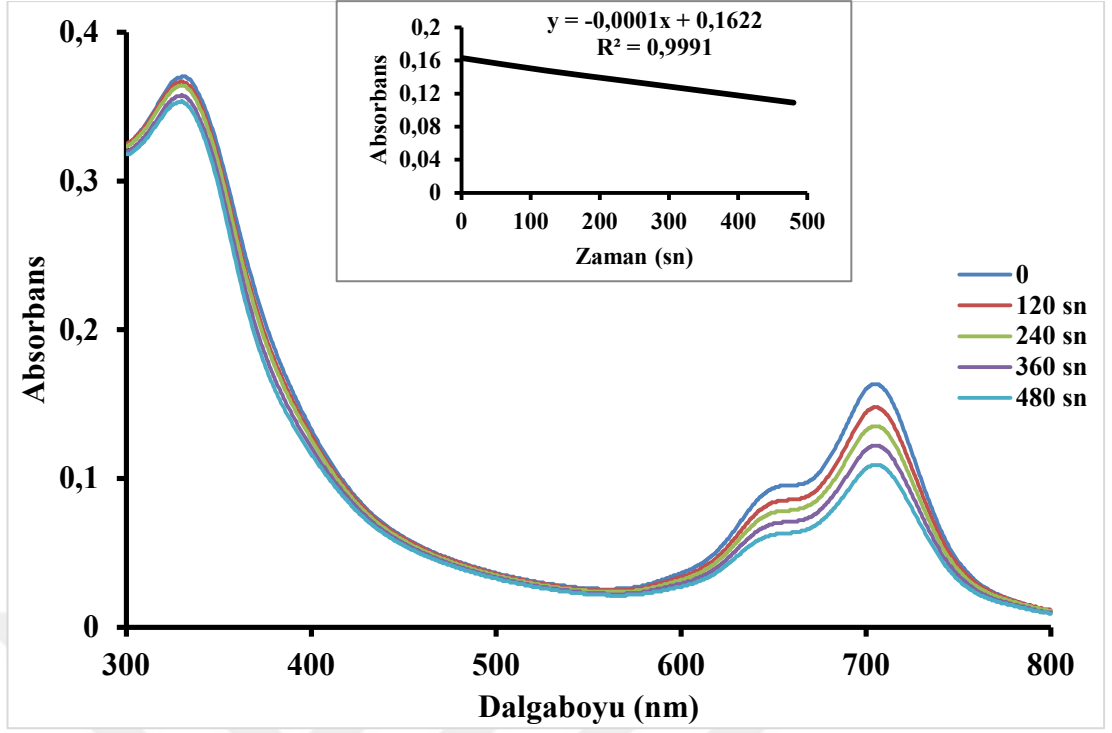
Şekil 6.45 : (6a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: Su, Derişim:  $1 \times 10^{-5} M$ )



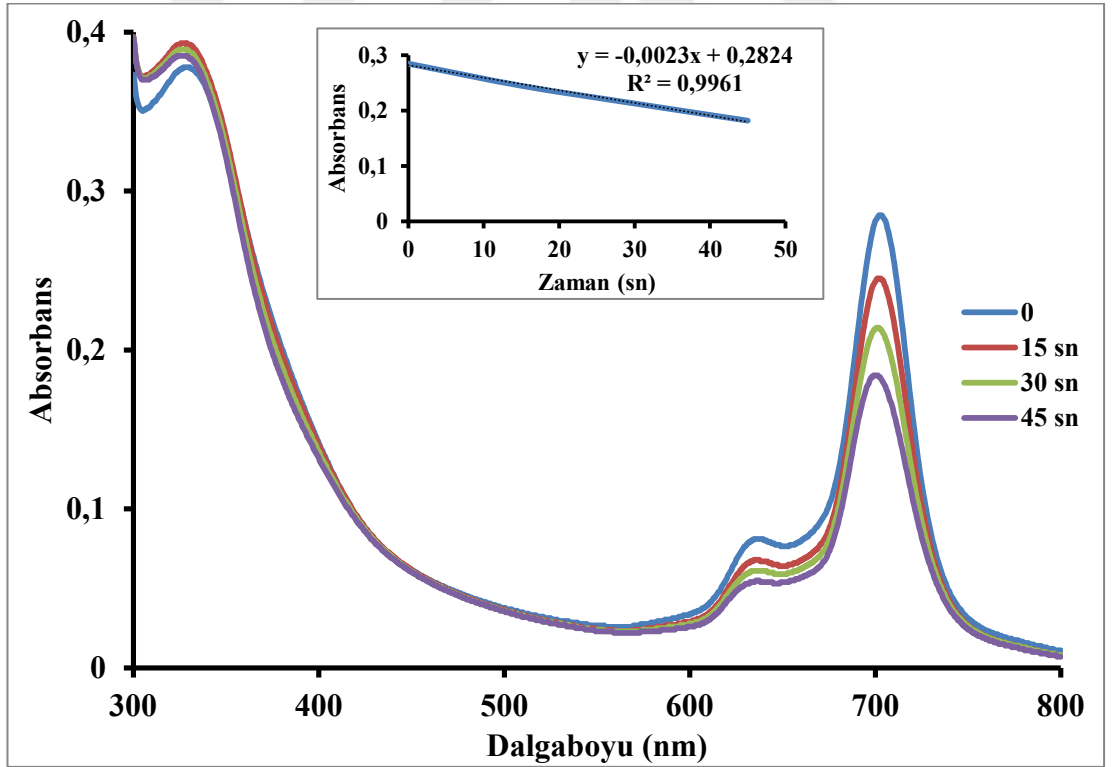
Şekil 6.46 : (6a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü:Su+TX, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



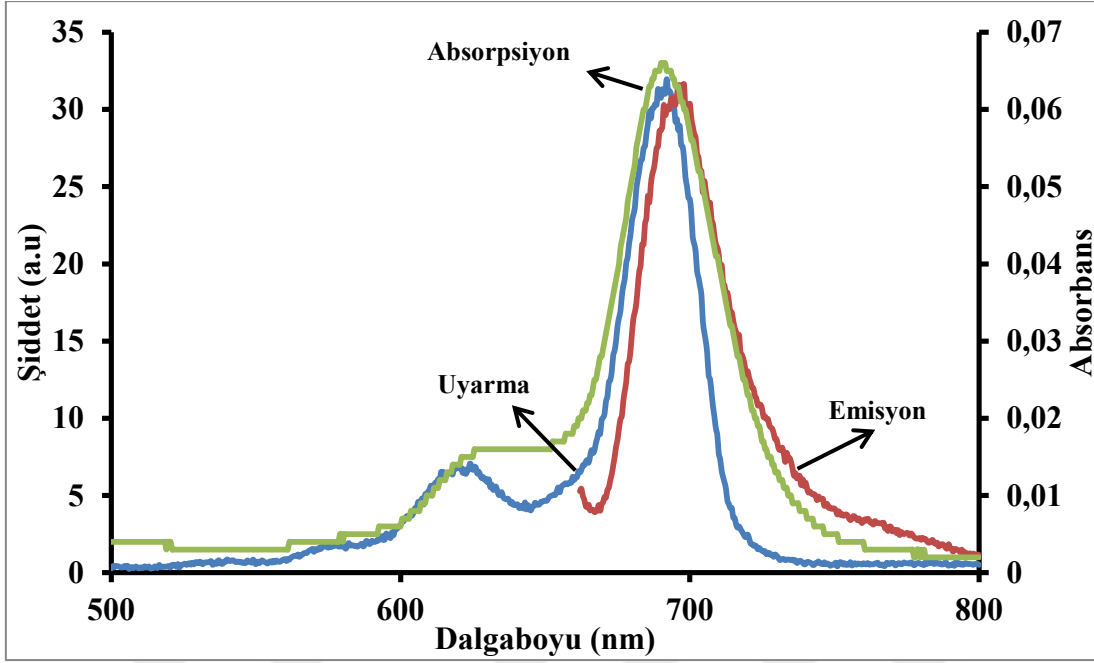
Şekil 6.47 : (6a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



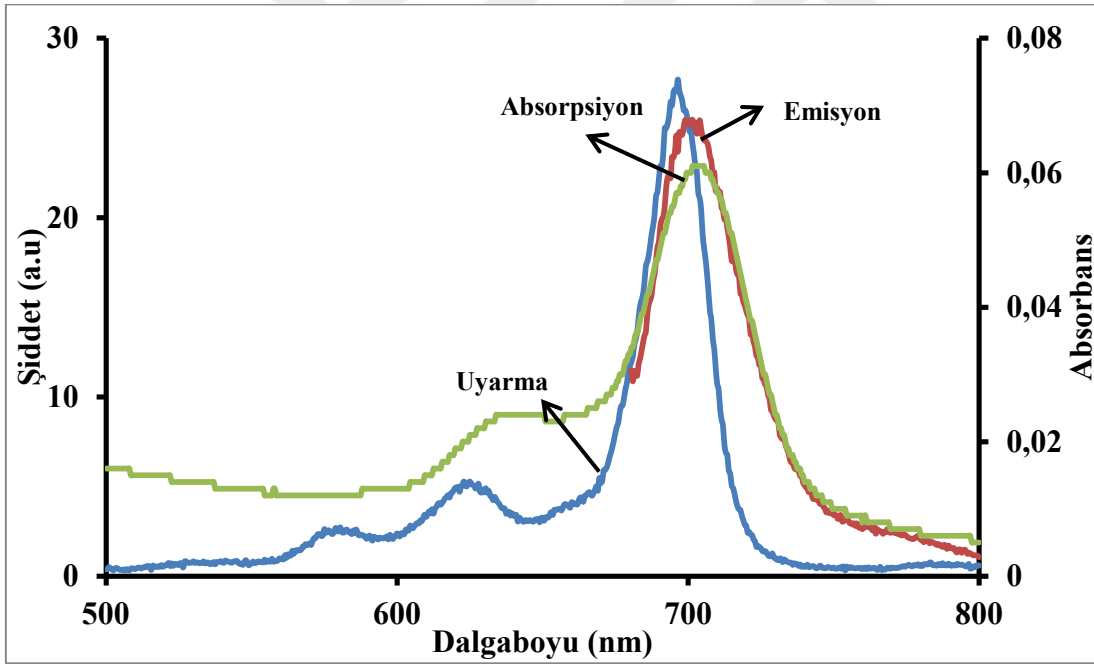
Şekil 6.48 : (6a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



Şekil 6.49 : (6a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su+TX, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)

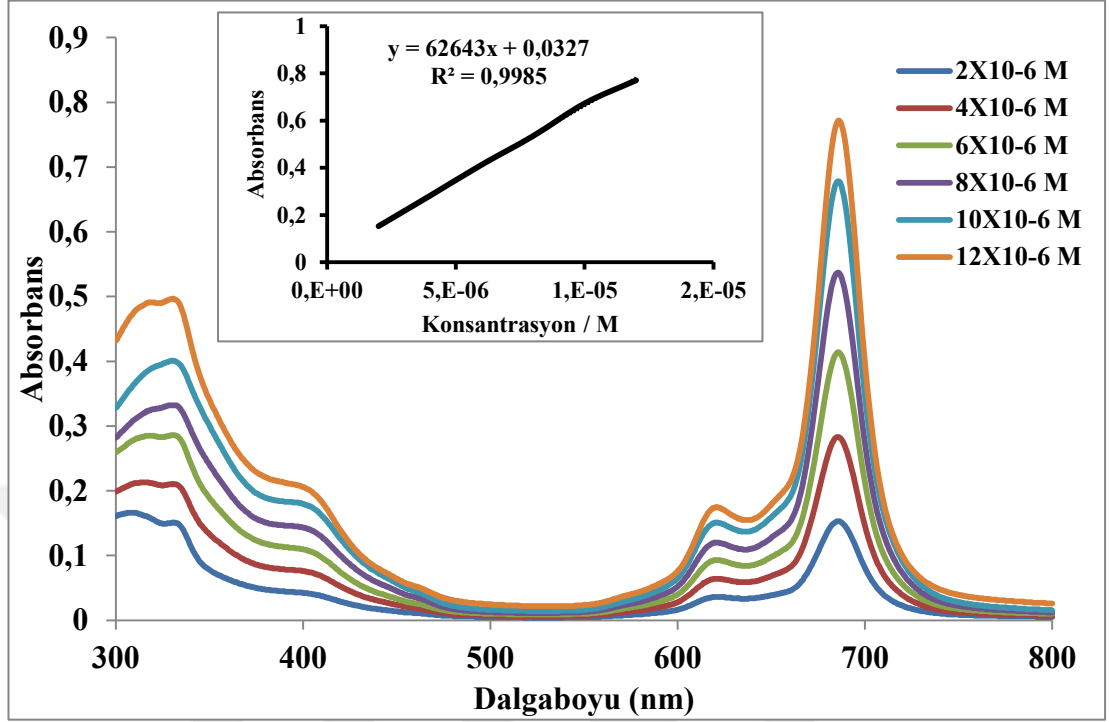


Şekil 6.50 : (6a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :652 nm) (Çözücü: DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

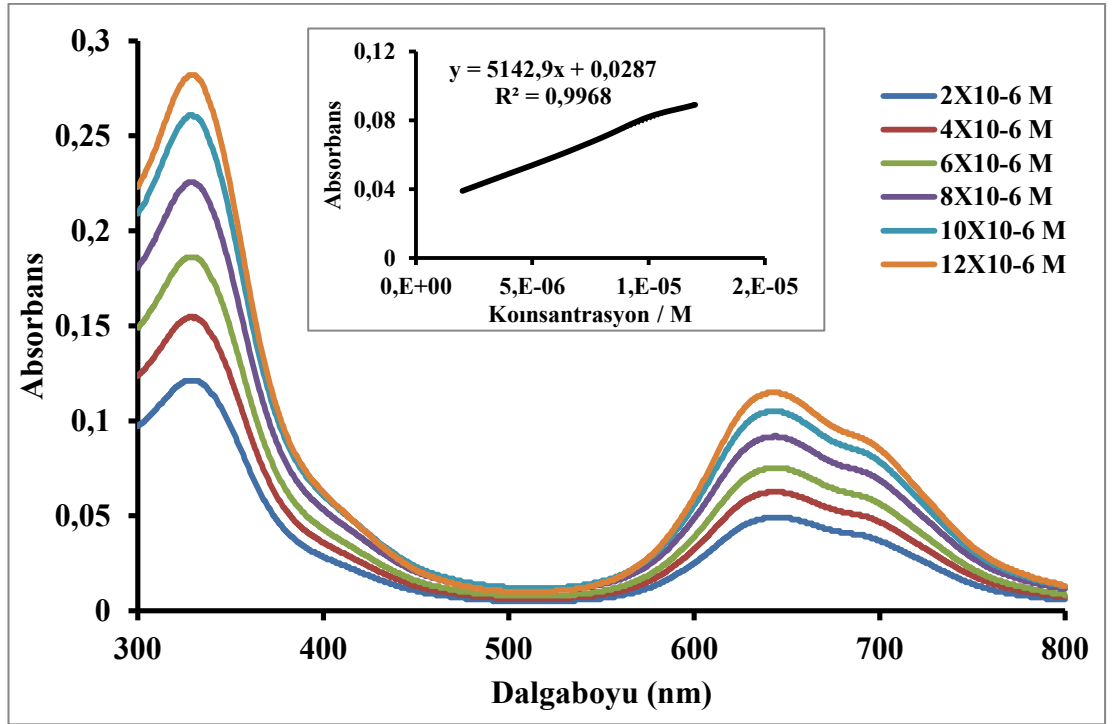


Şekil 6.51 : (6a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :663 nm) (Çözücü : Su+TX, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

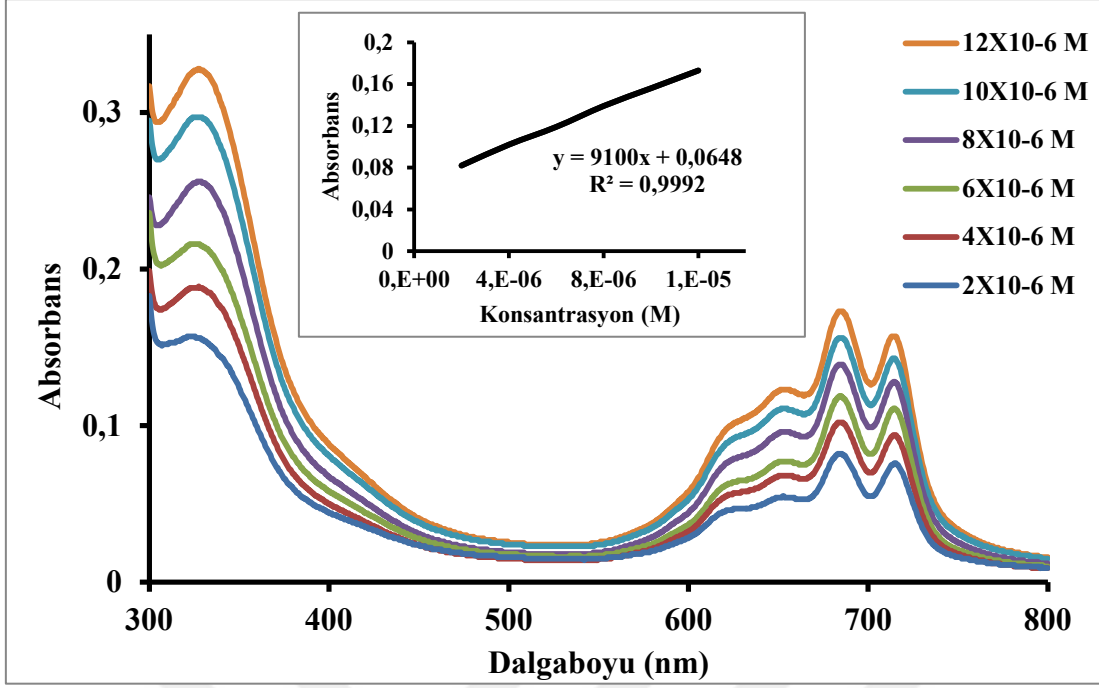
(7a) bileşiminin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmesi için Şekil 6.52-6.62'deki spektrumlar alınmıştır.



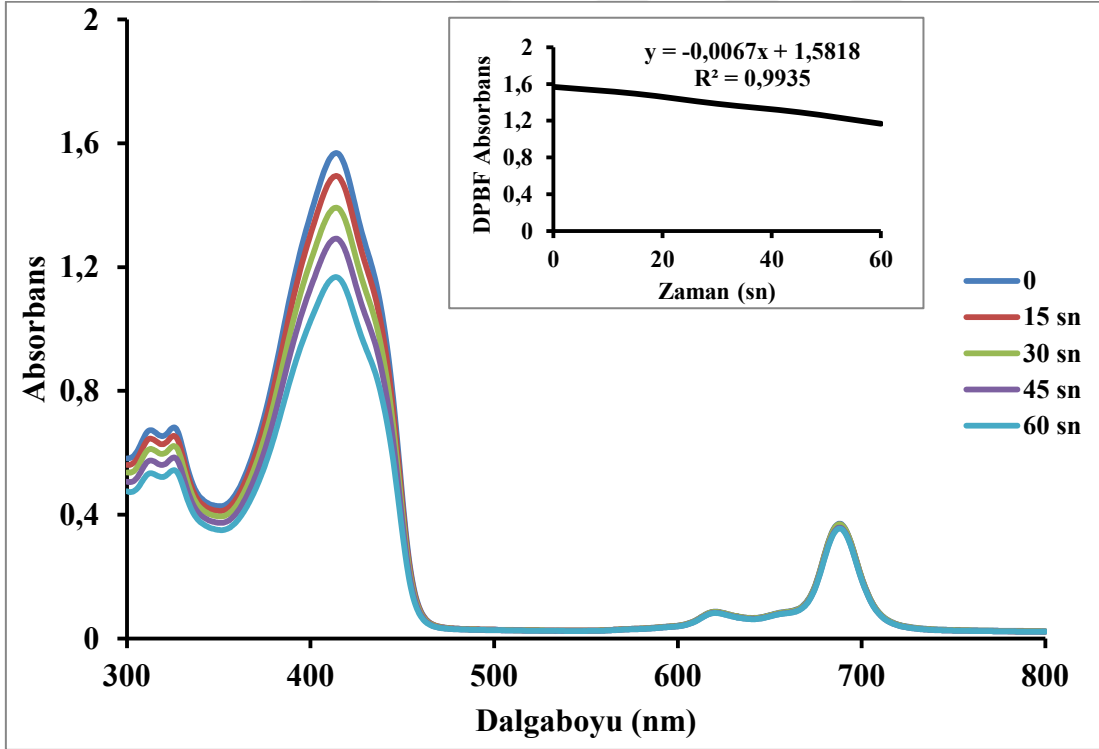
Şekil 6.52 : (7a) bileşiminin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



Şekil 6.53 : (7a) bileşiminin farklı derişimlerde Su içerisinde alınan UV-VIS spektrumu

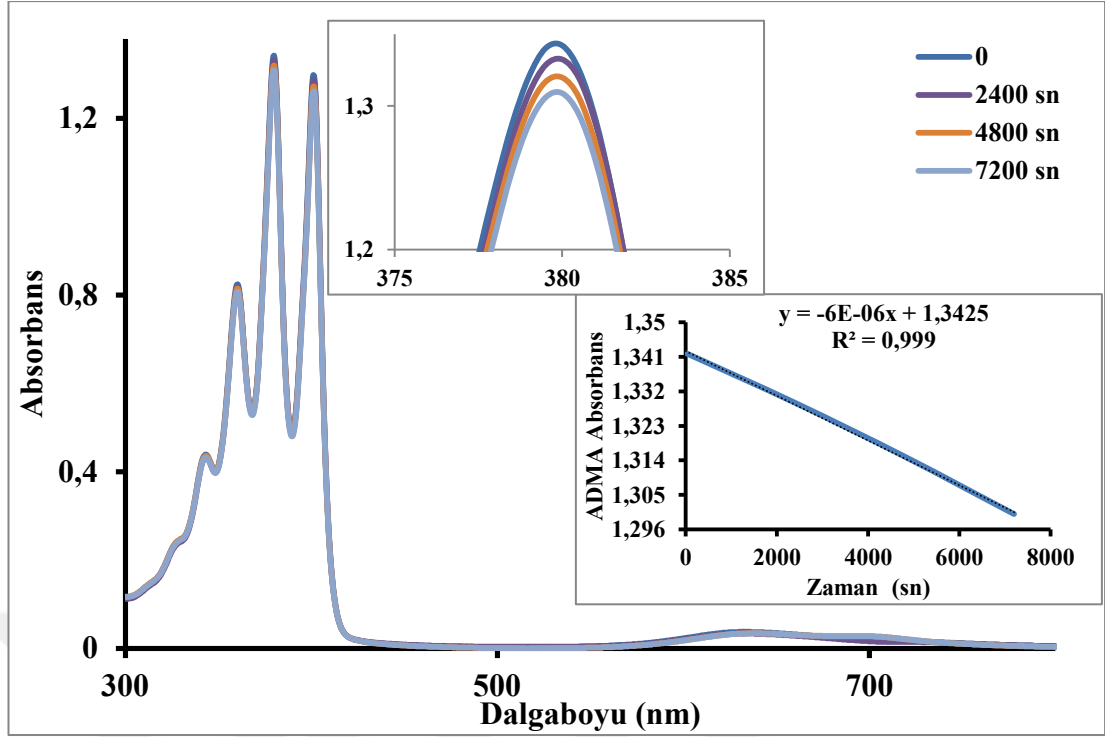


Şekil 6.54 : (7a) bileşiğinin farklı derişimlerde Su+TX içerisinde alınan UV-VIS spektrumu

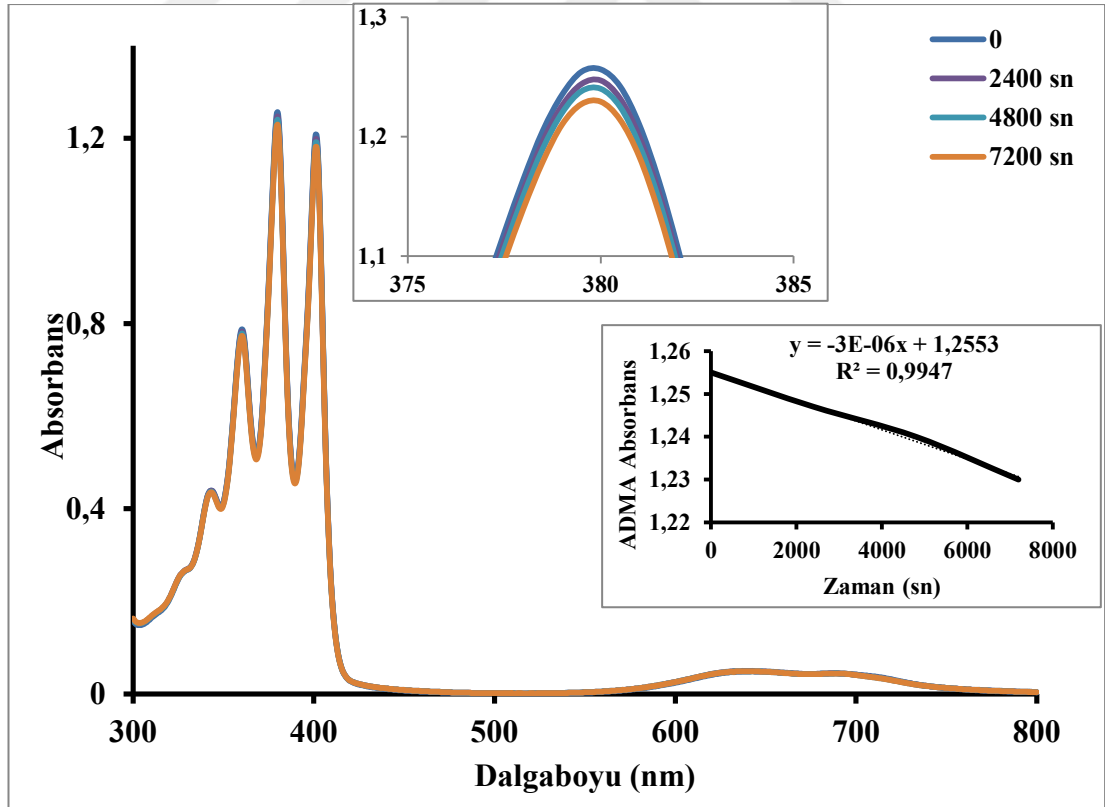


Şekil 6.55 : (7a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: DMF, Derişim: 1x10<sup>-5</sup>M)

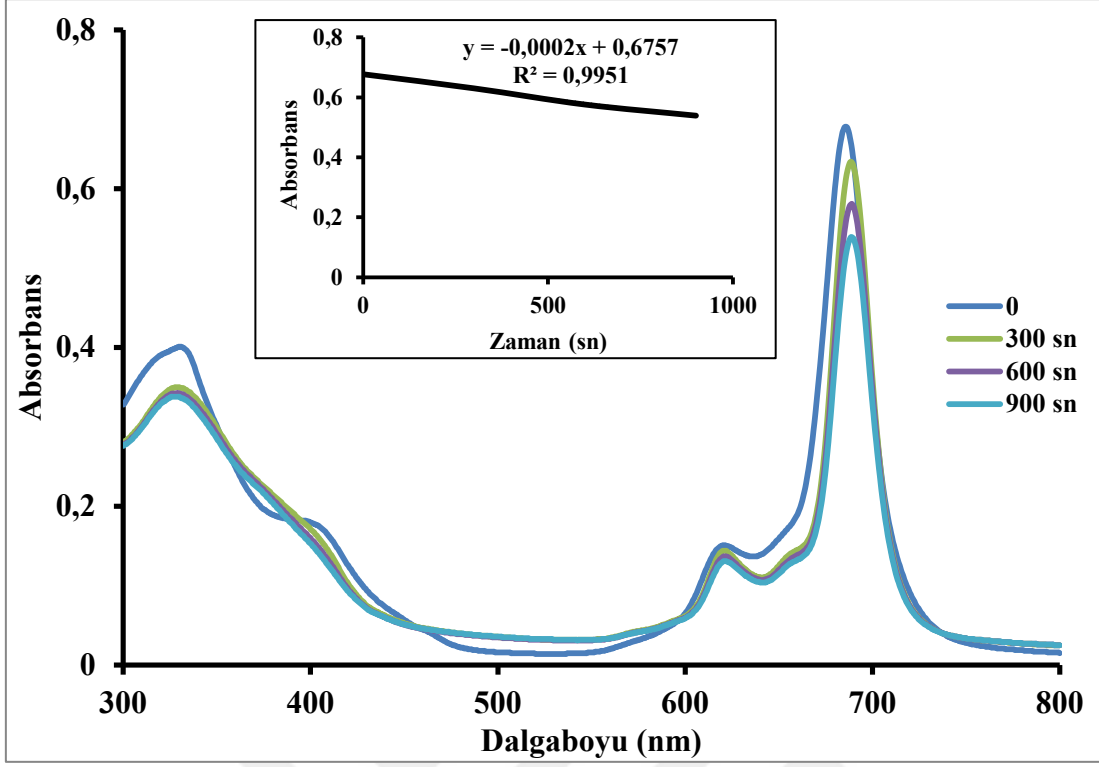




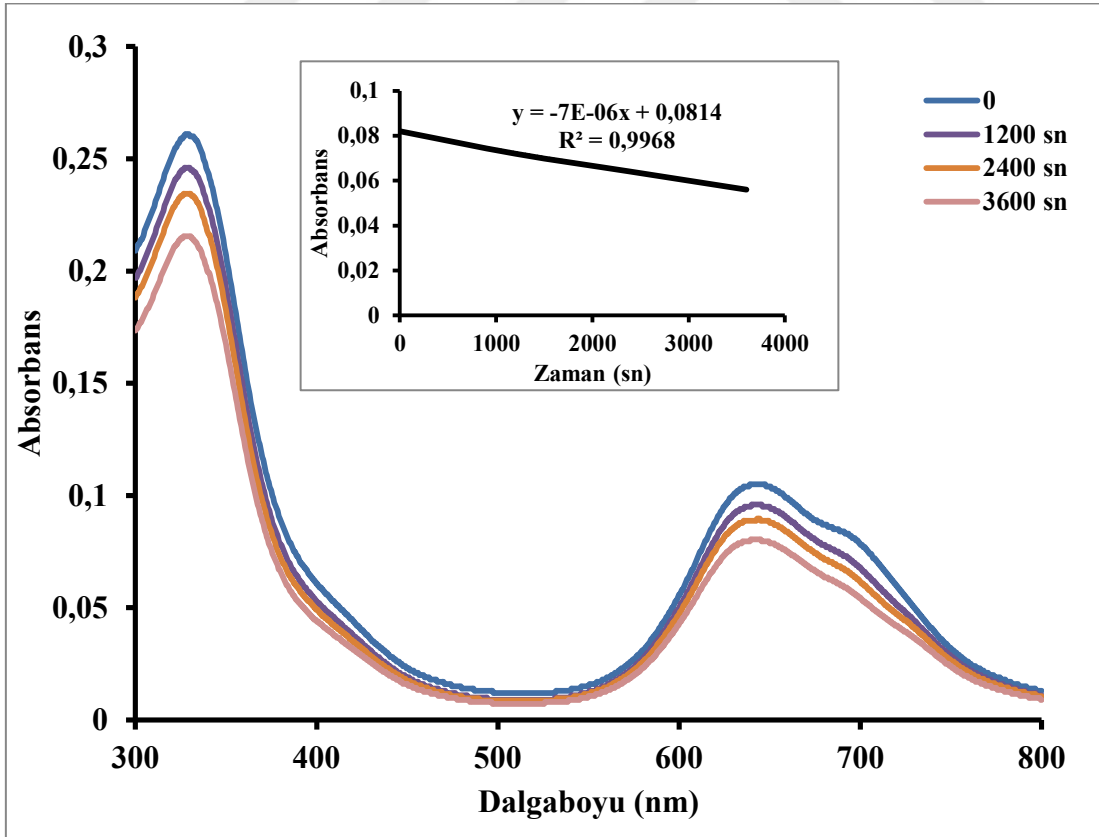
Şekil 6.56 : (7a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: Su, Derişim:  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ )



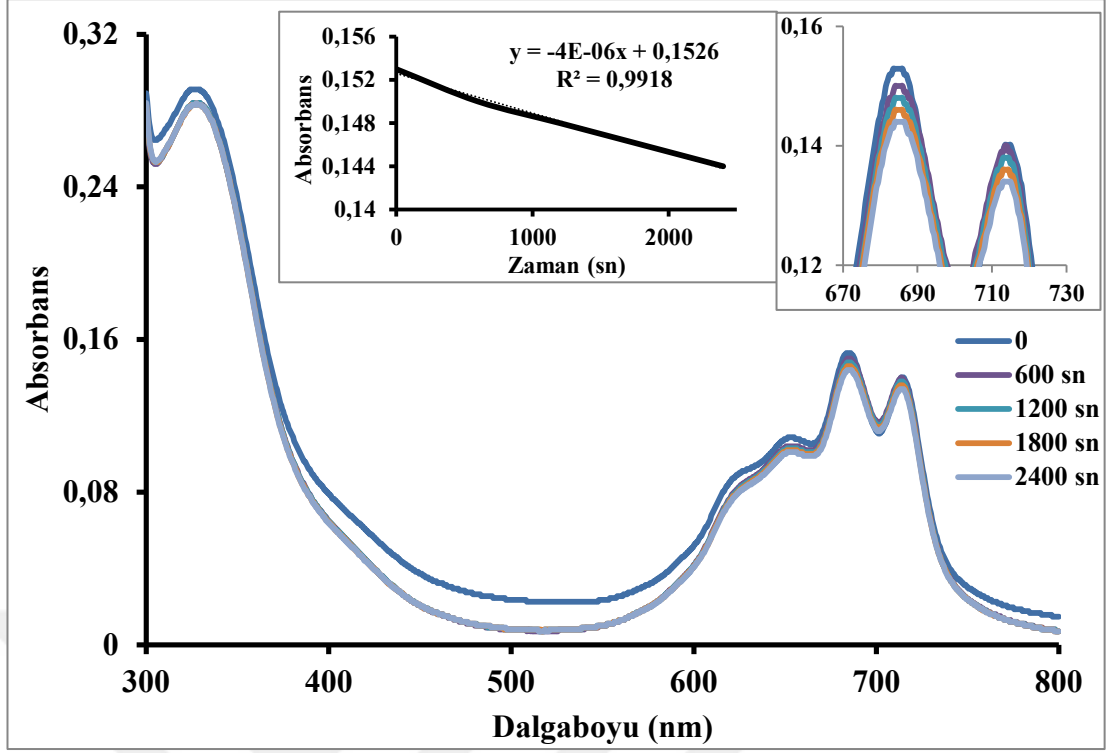
Şekil 6.57 : (7a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (Çözücü: Su+TX, Derişim:  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ )



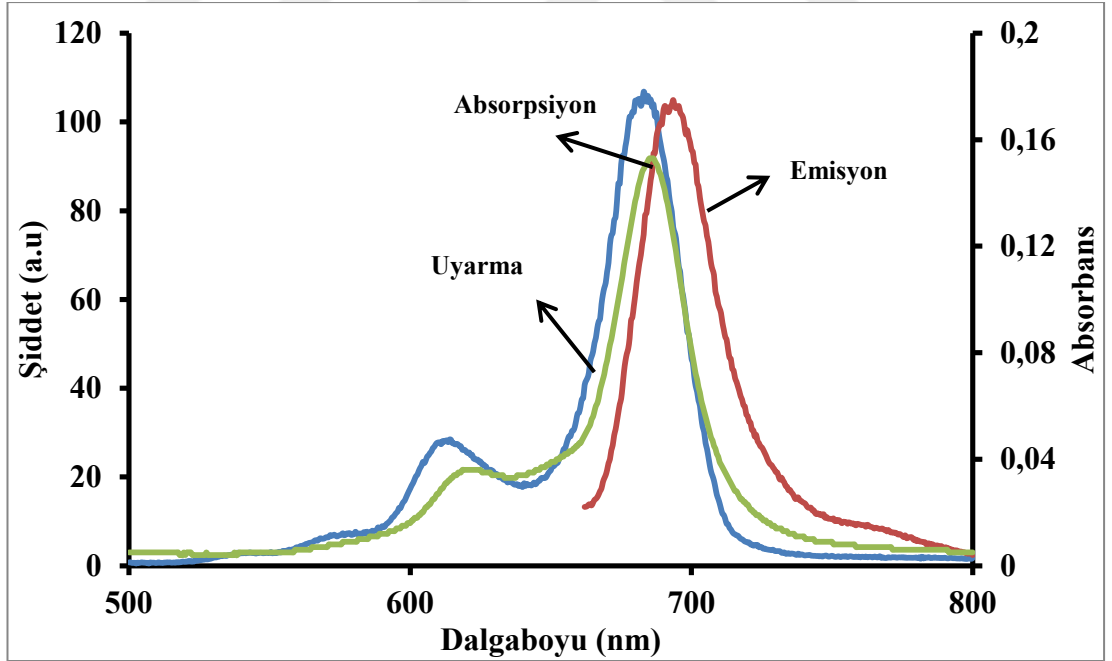
Şekil 6.58 : (7a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



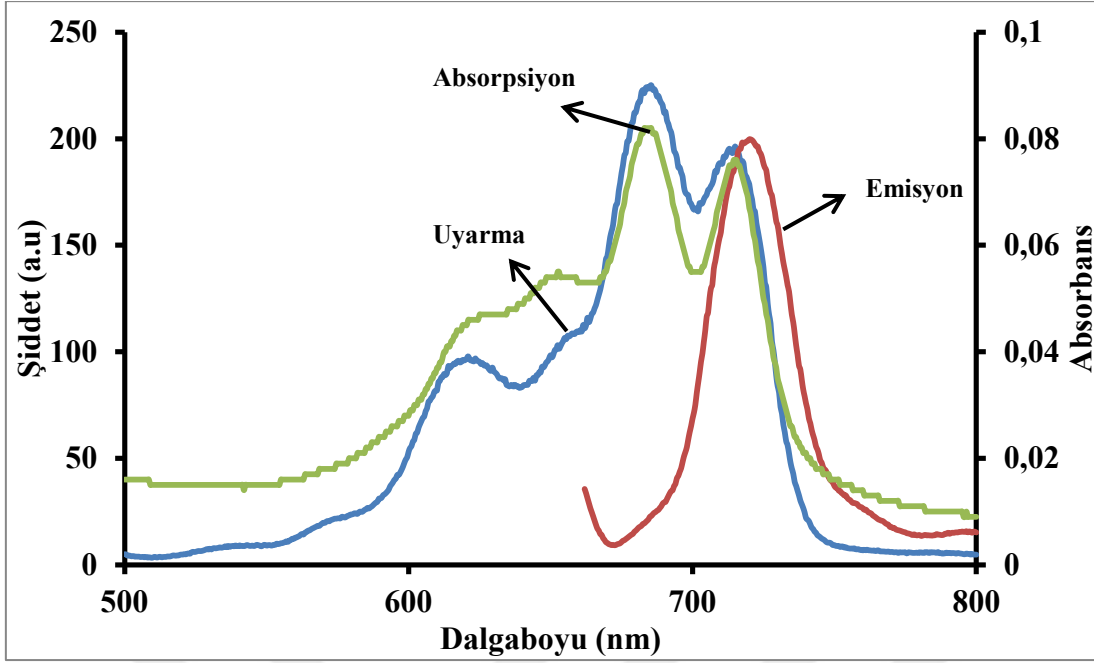
Şekil 6.59 : (7a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



Şekil 6.60 : (7a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su+TX, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)

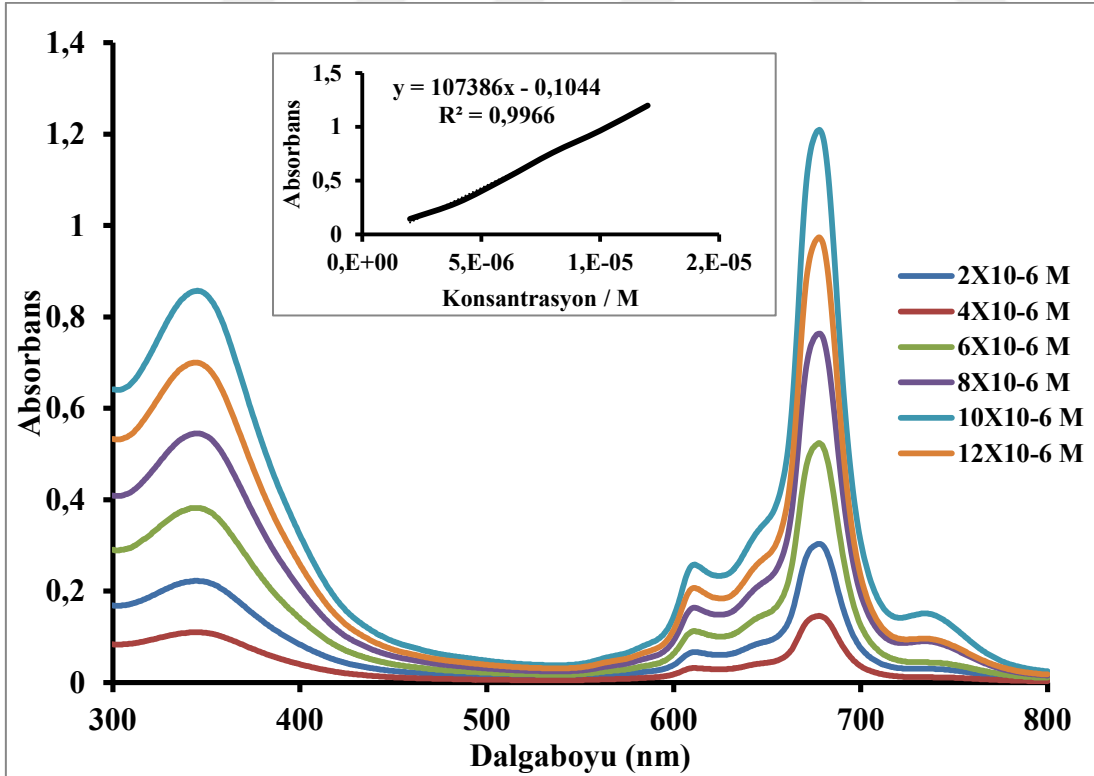


Şekil 6.61 : (7a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :652 nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

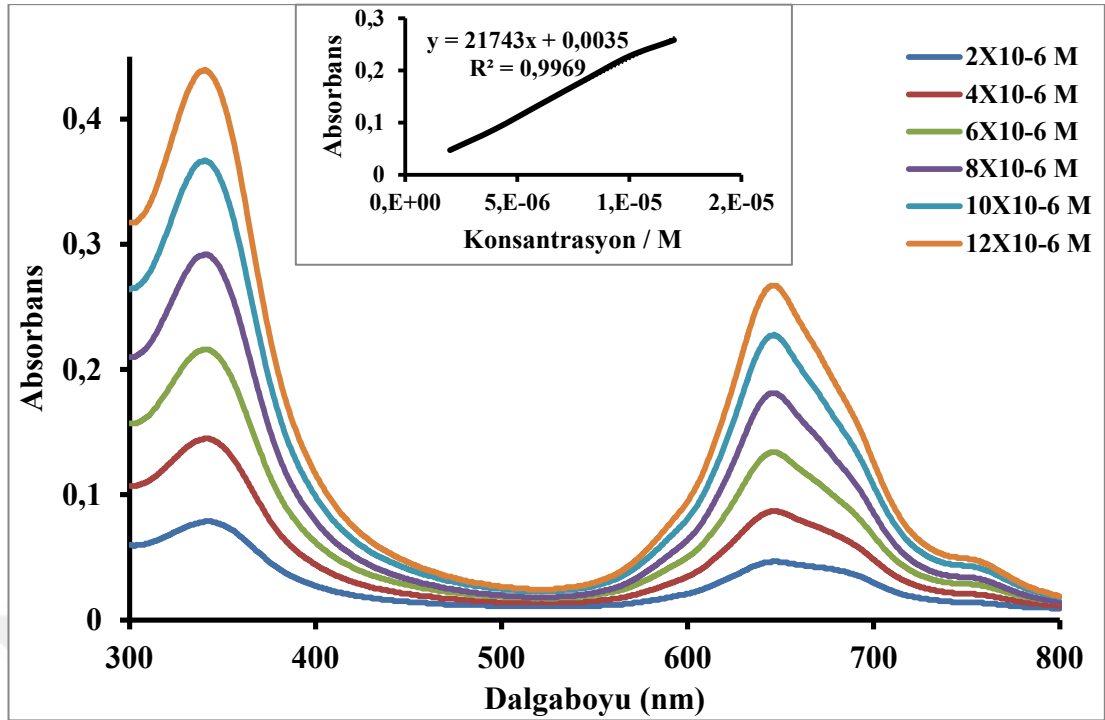


Şekil 6.62 : (7a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :652 nm) (Çözücü : Su+TX, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

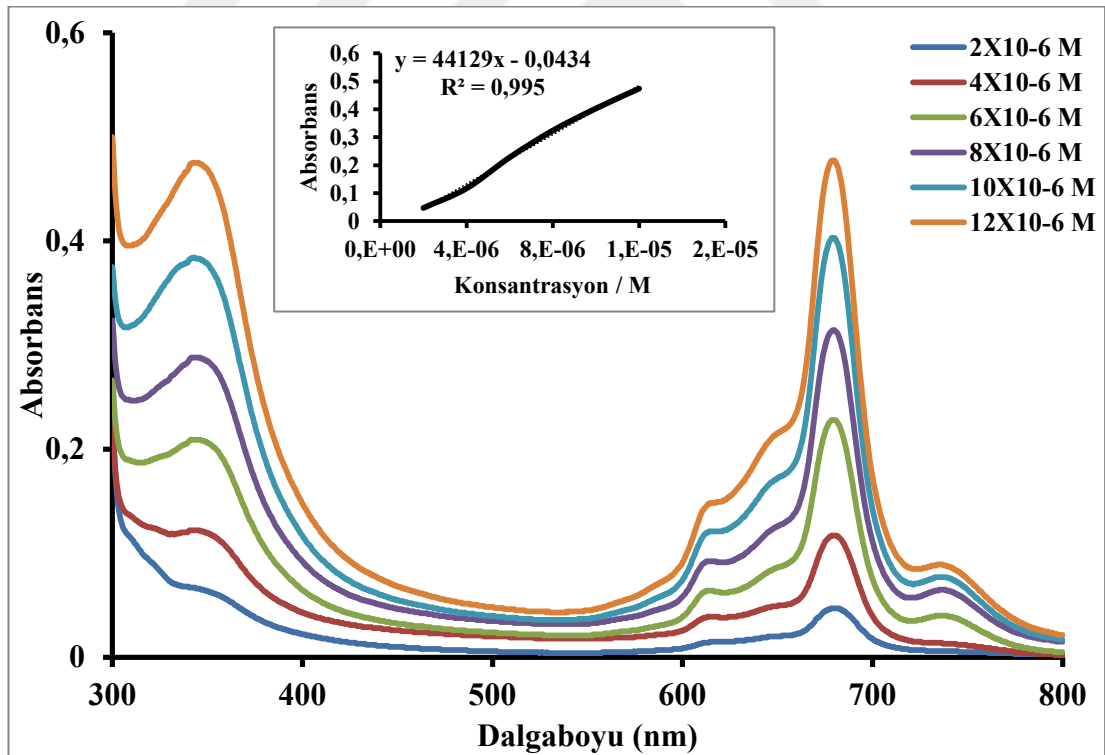
(10a) bileşiğinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmesi için Şekil 6.63-6.73'daki spektrumlar alınmıştır.



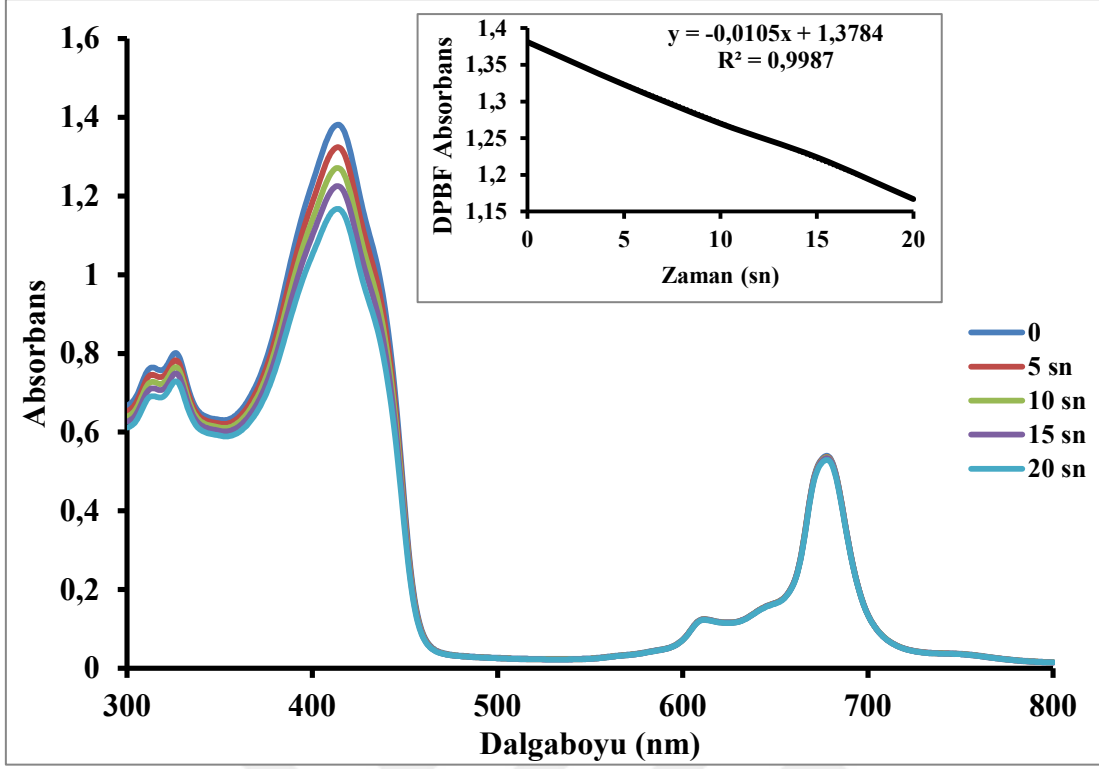
Şekil 6.63 : (10a) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



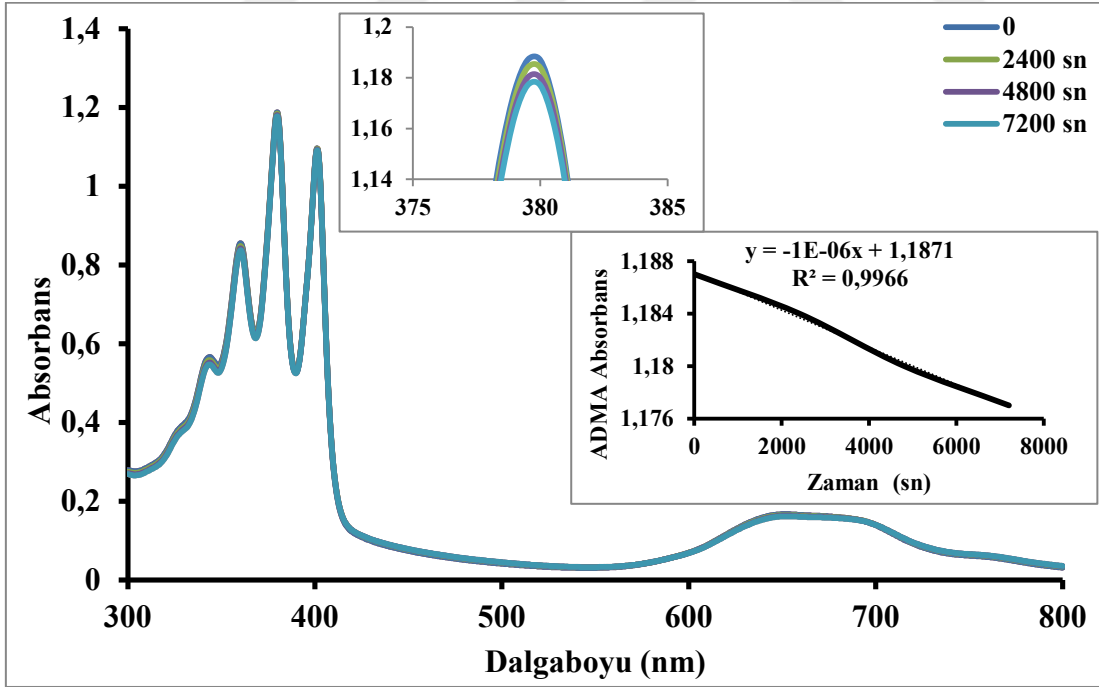
Şekil 6.64 : (10a) bileşiğinin farklı derişimlerde Su içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



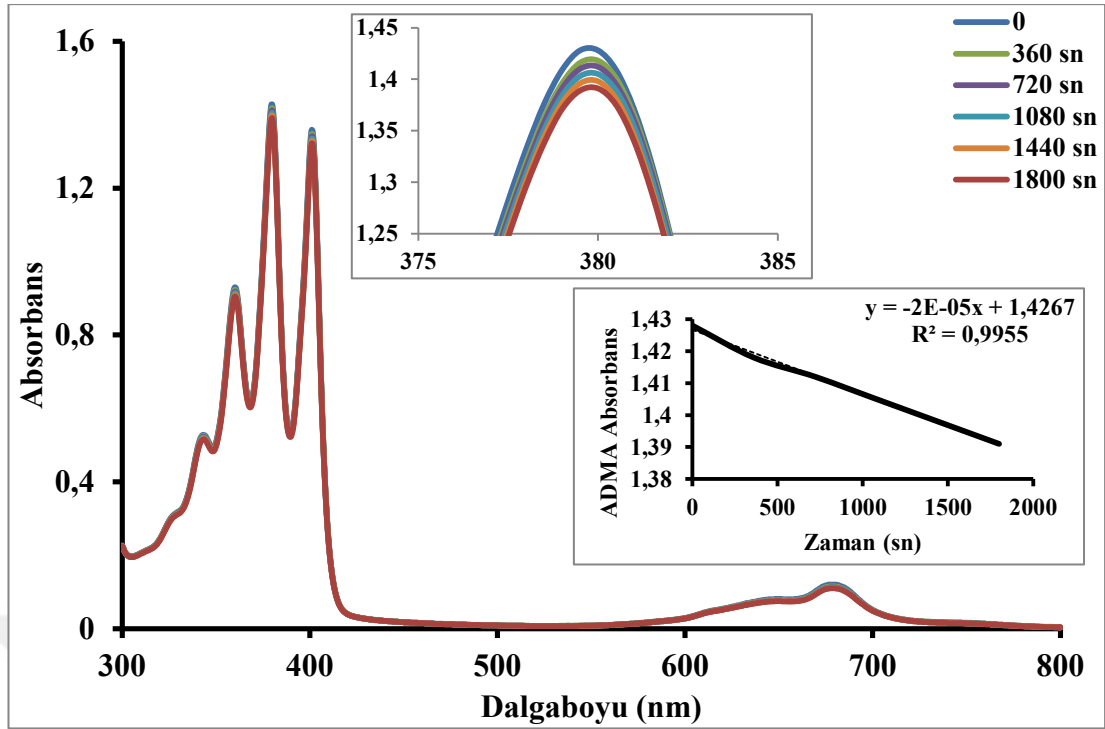
Şekil 6.65 : (10a) bileşiğinin farklı derişimlerde Su+TX içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



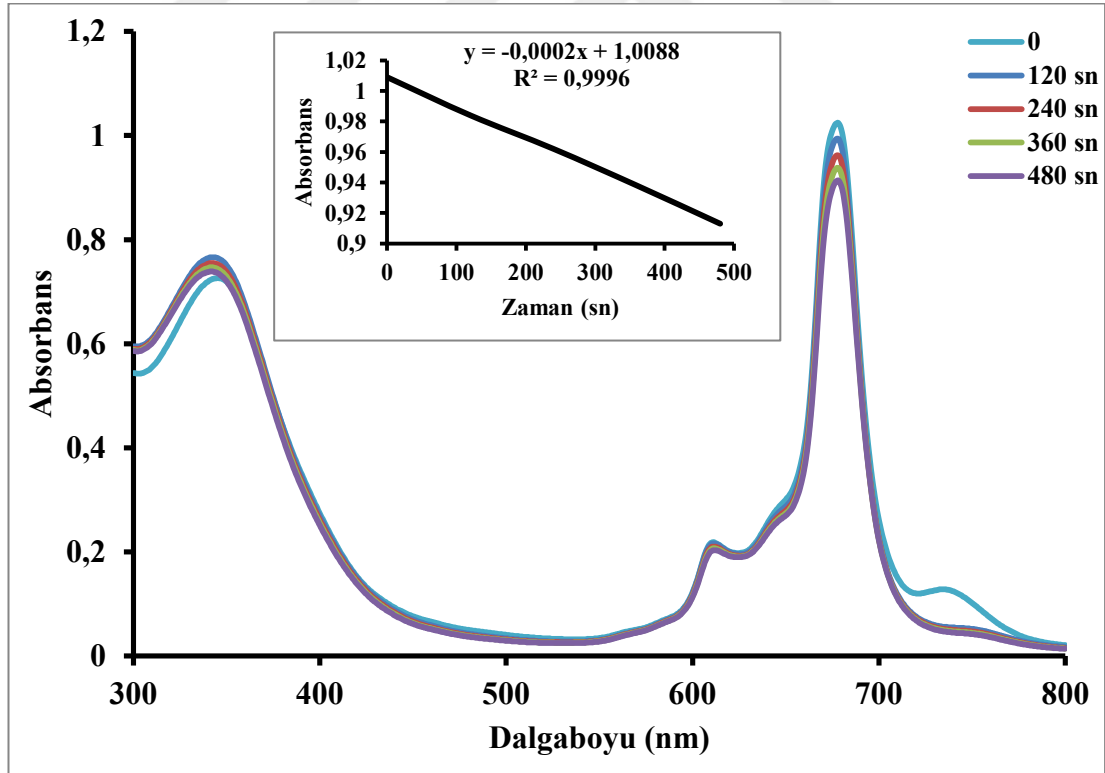
Şekil 6.66 : (10a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



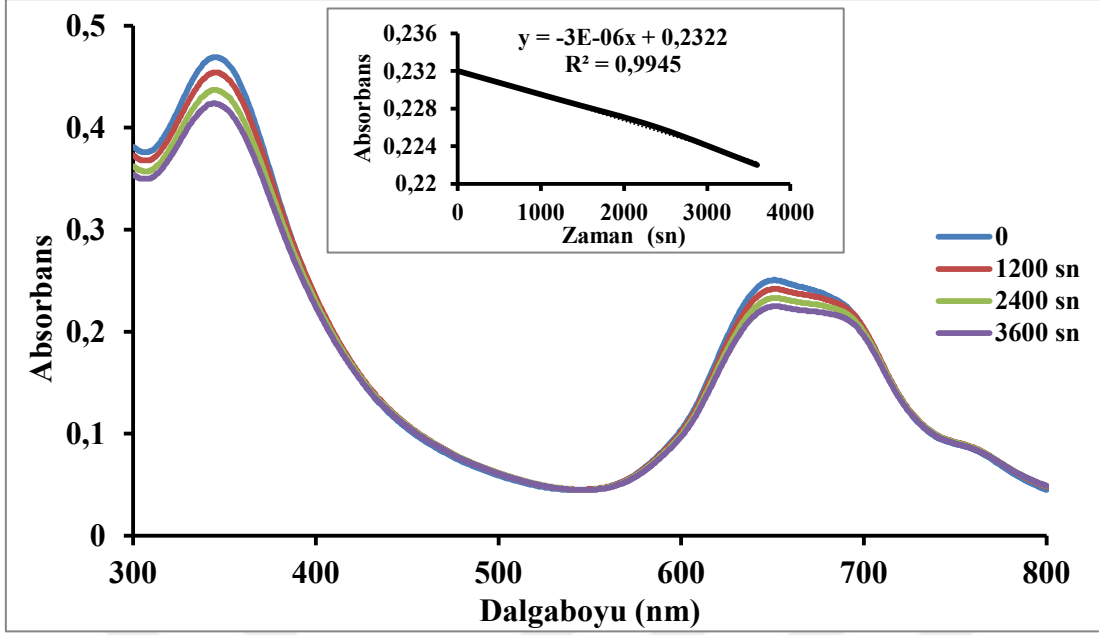
Şekil 6.67 : (10a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



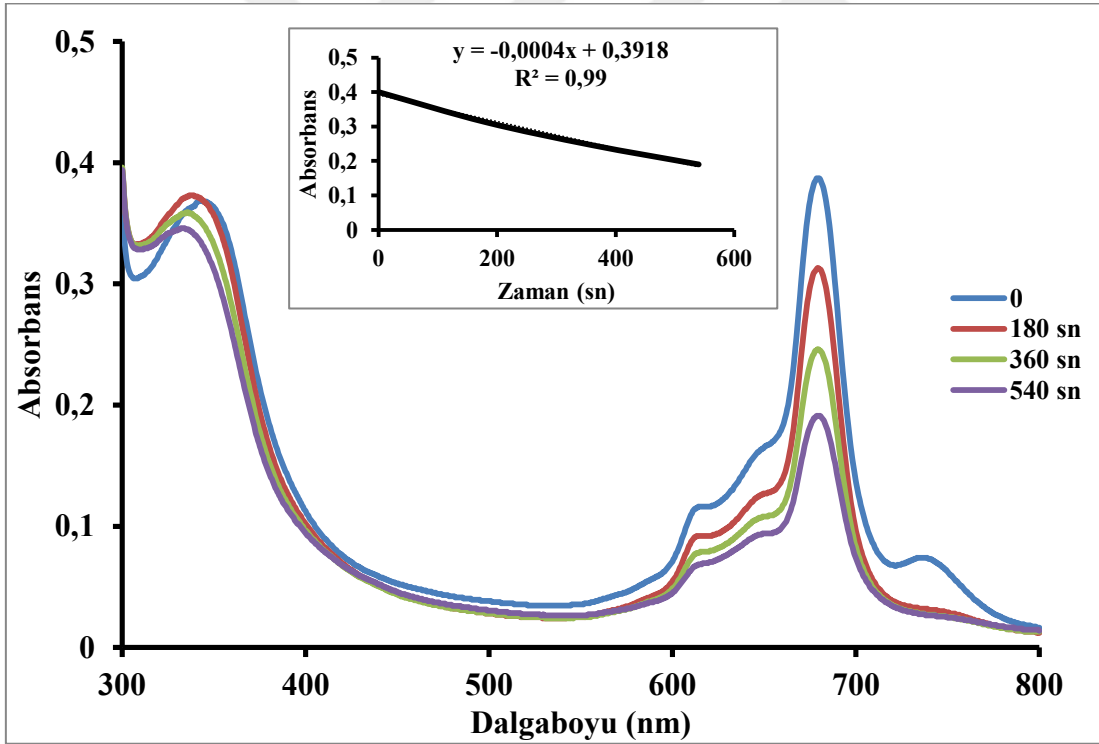
Şekil 6.68 : (10a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: Su+TX, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



Şekil 6.69 : (10a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)

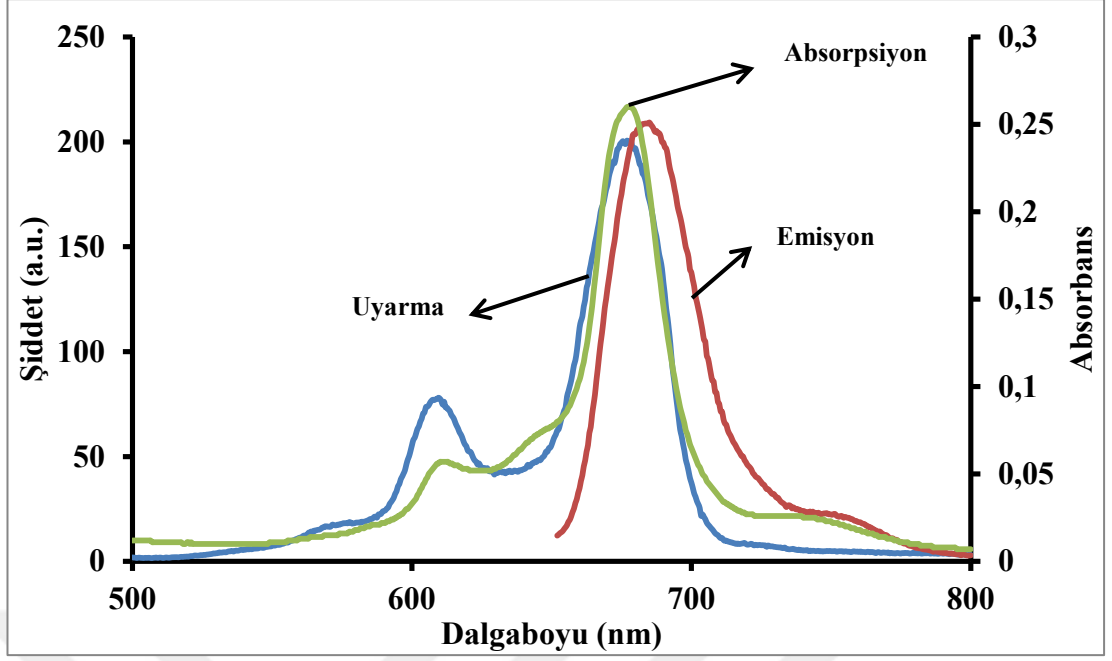


Şekil 6.70 : (10a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)

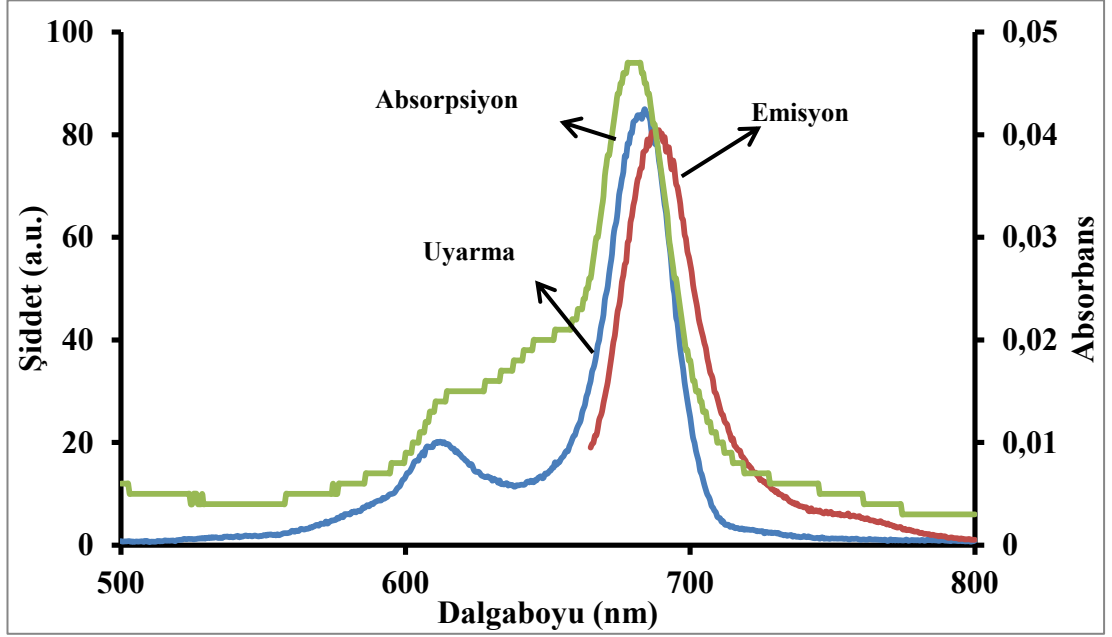


Şekil 6.71 : (10a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su+TX, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



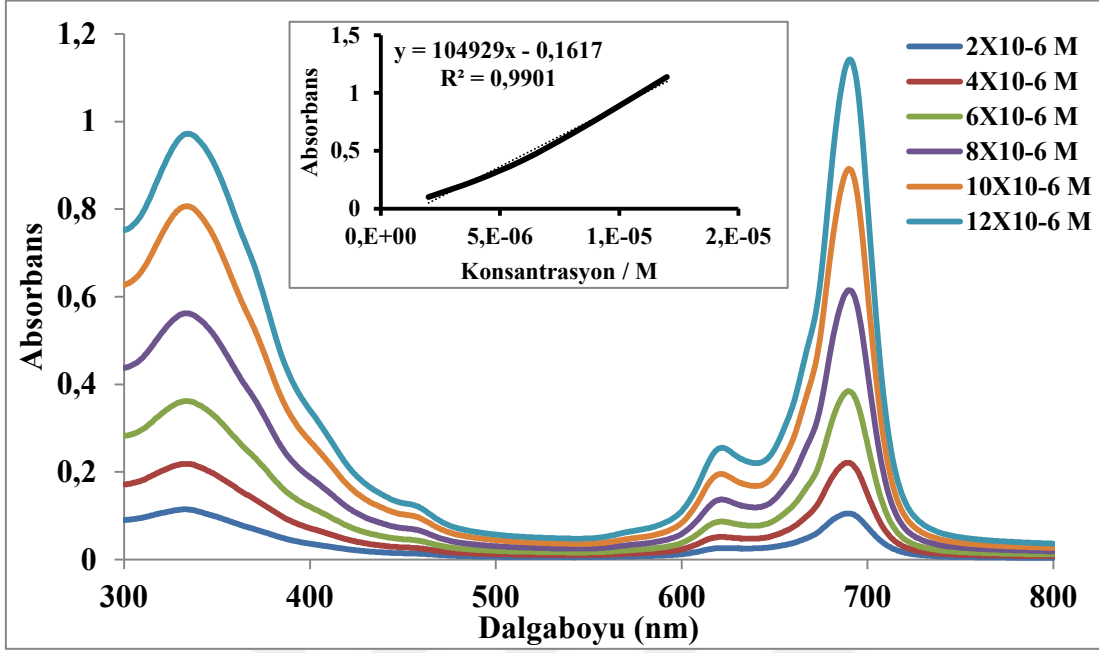


Şekil 6.72 : (10a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :642 nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

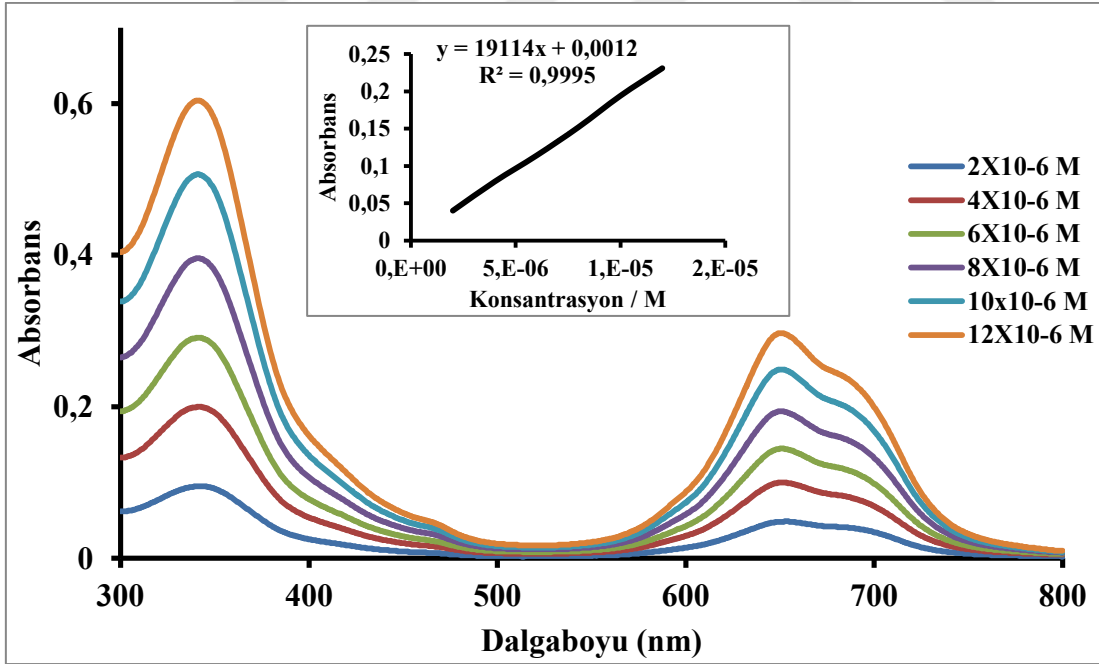


Şekil 6.73 : (10a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :646 nm) (Çözücü : Su+TX, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

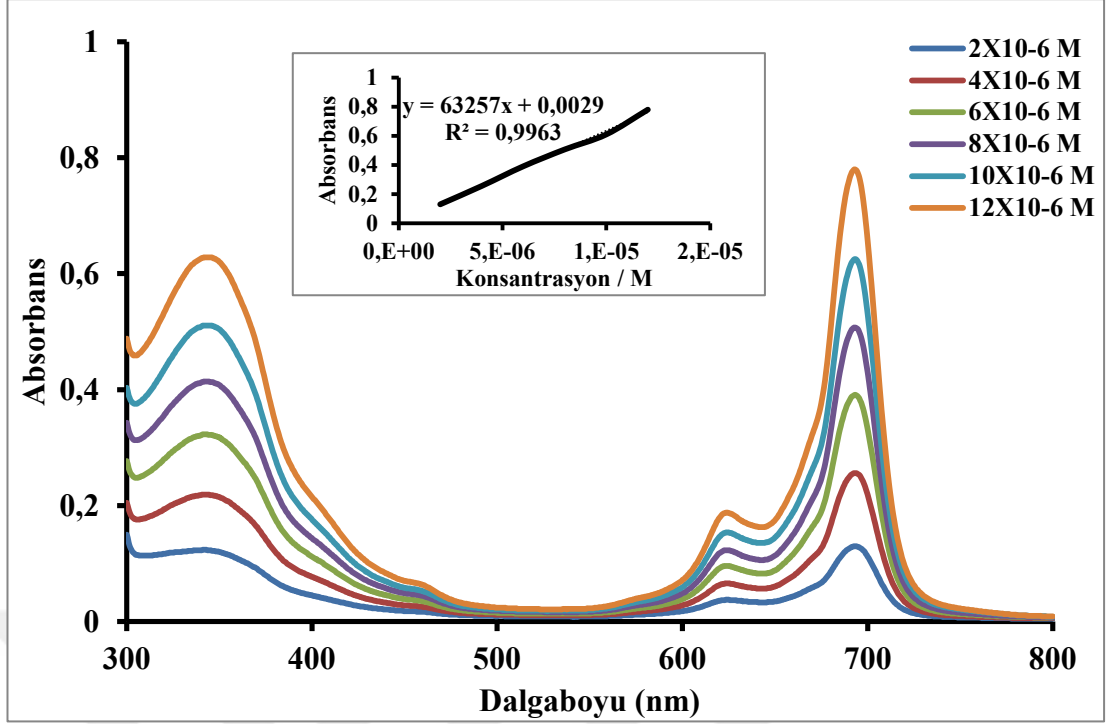
(11a) bileşiminin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmesi için Şekil 6.74-6.84'daki spektrumlar alınmıştır.



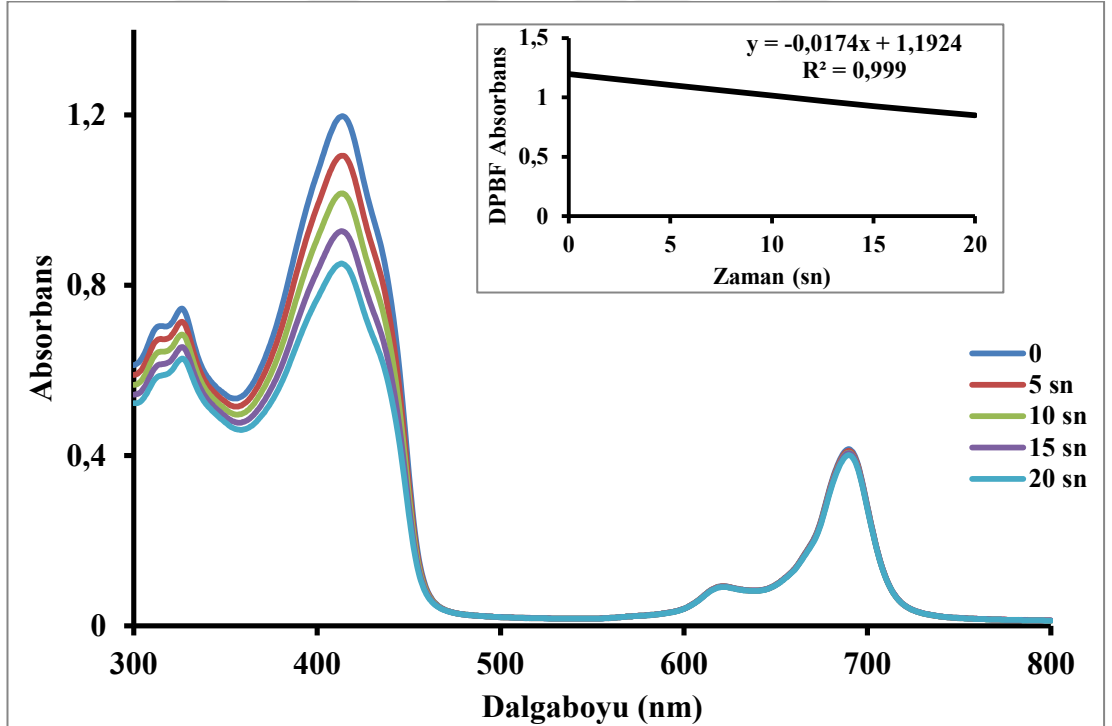
Şekil 6.74 : (11a) bileşiminin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



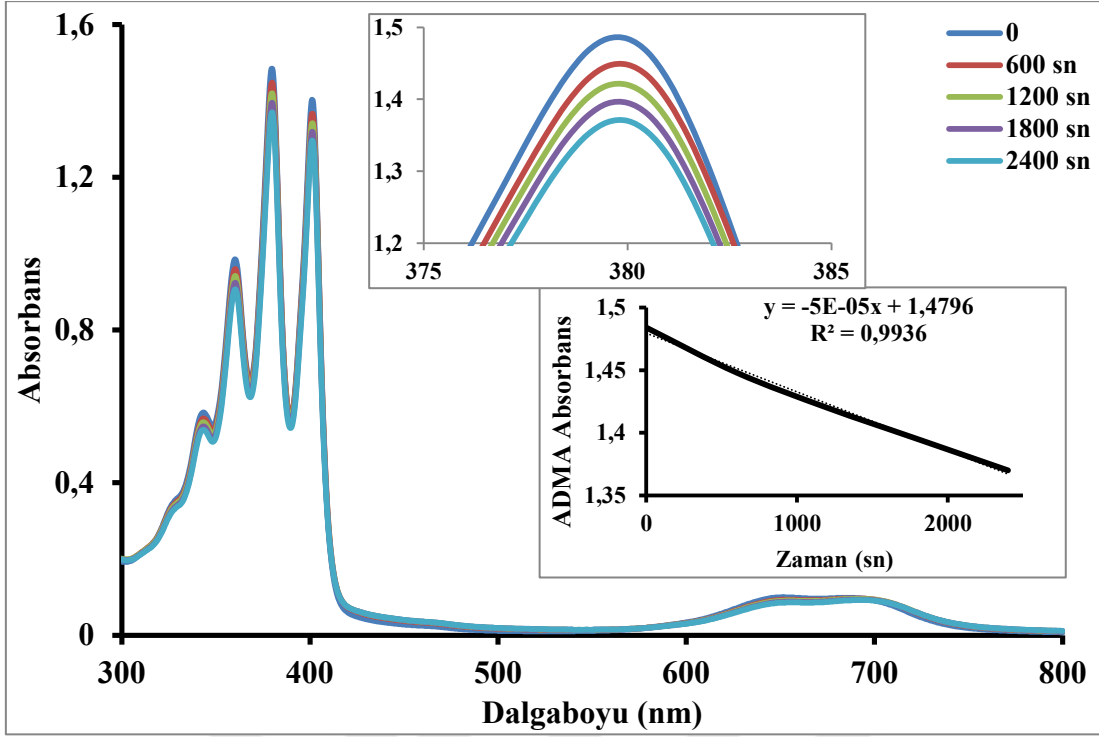
Şekil 6.75 : (11a) bileşiminin farklı derişimlerde Su içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



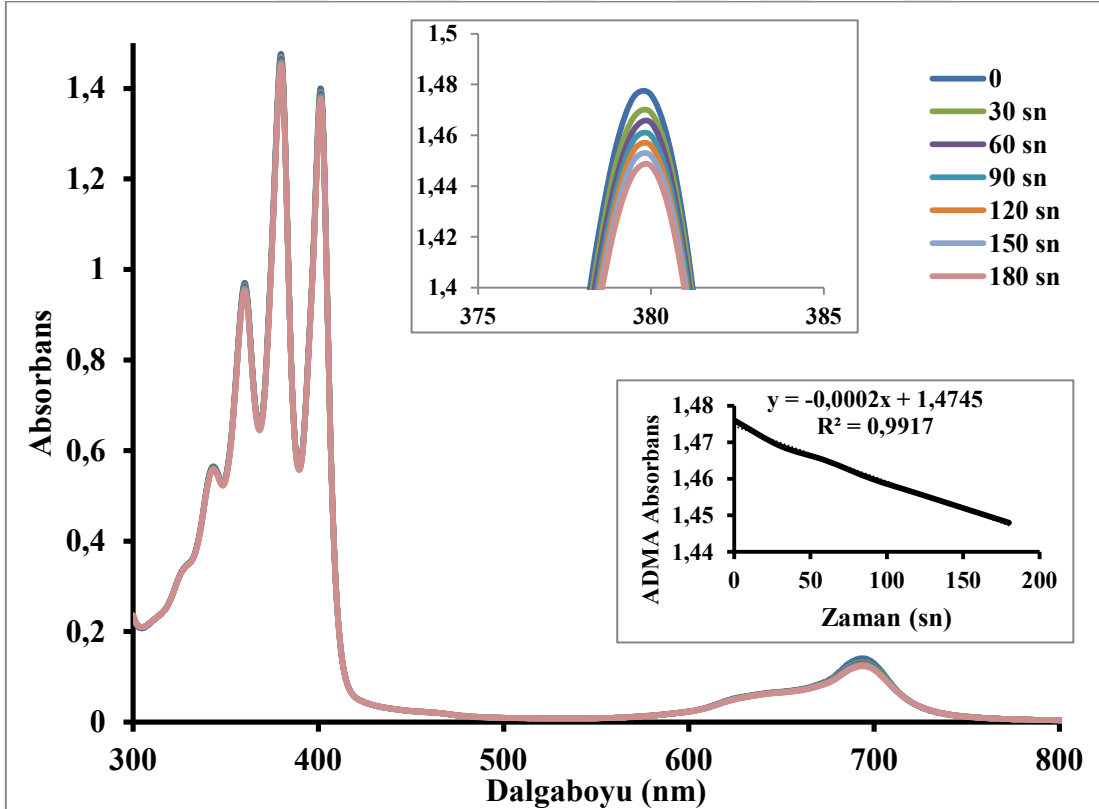
Şekil 6.76 : (11a) bileşiminin farklı derişimlerde Su+TX içerisinde alınan UV-VIS spektrumu



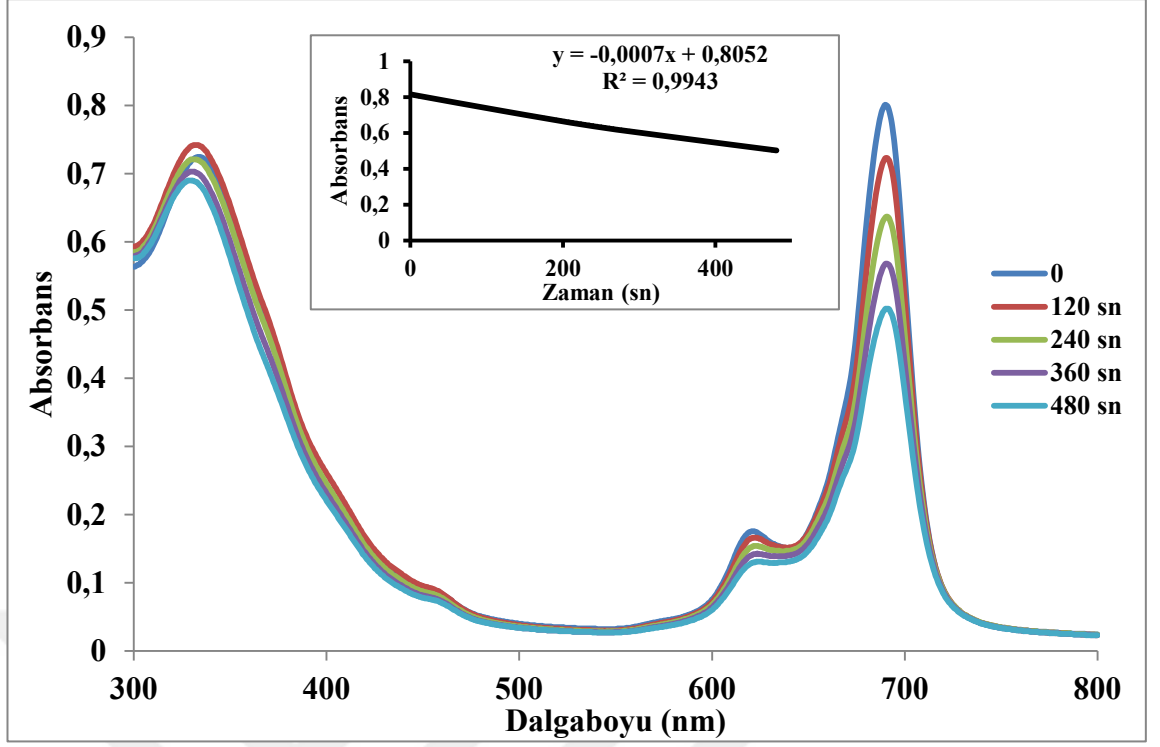
Şekil 6.77 : (11a) bileşiminin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



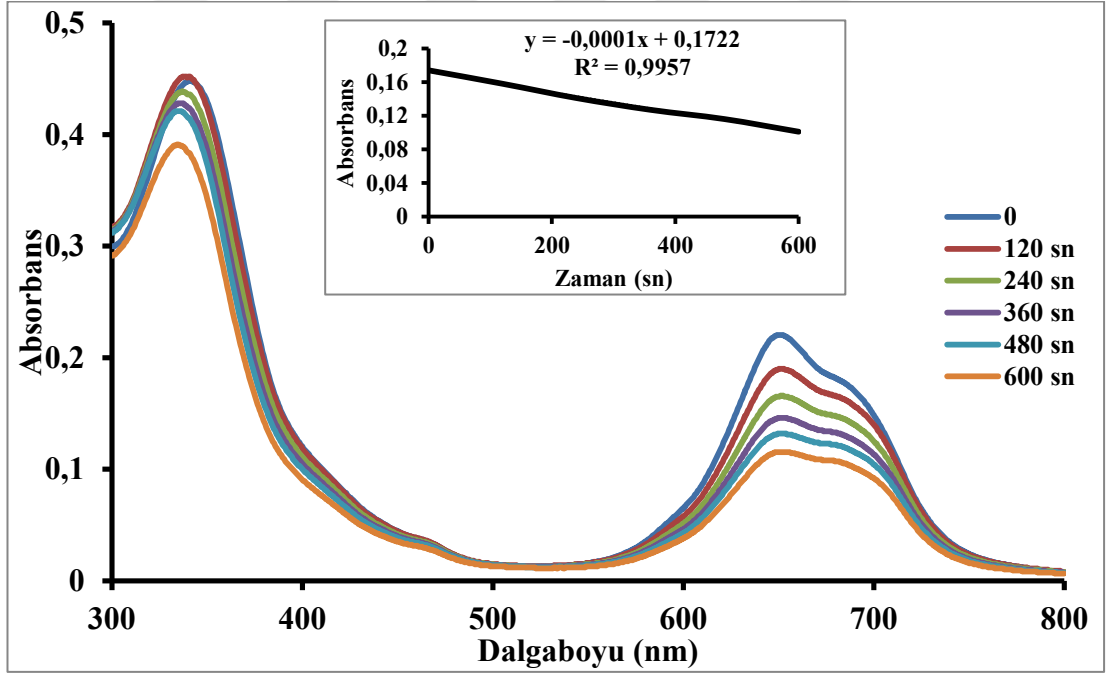
Şekil 6.78 : (11a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: Su, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



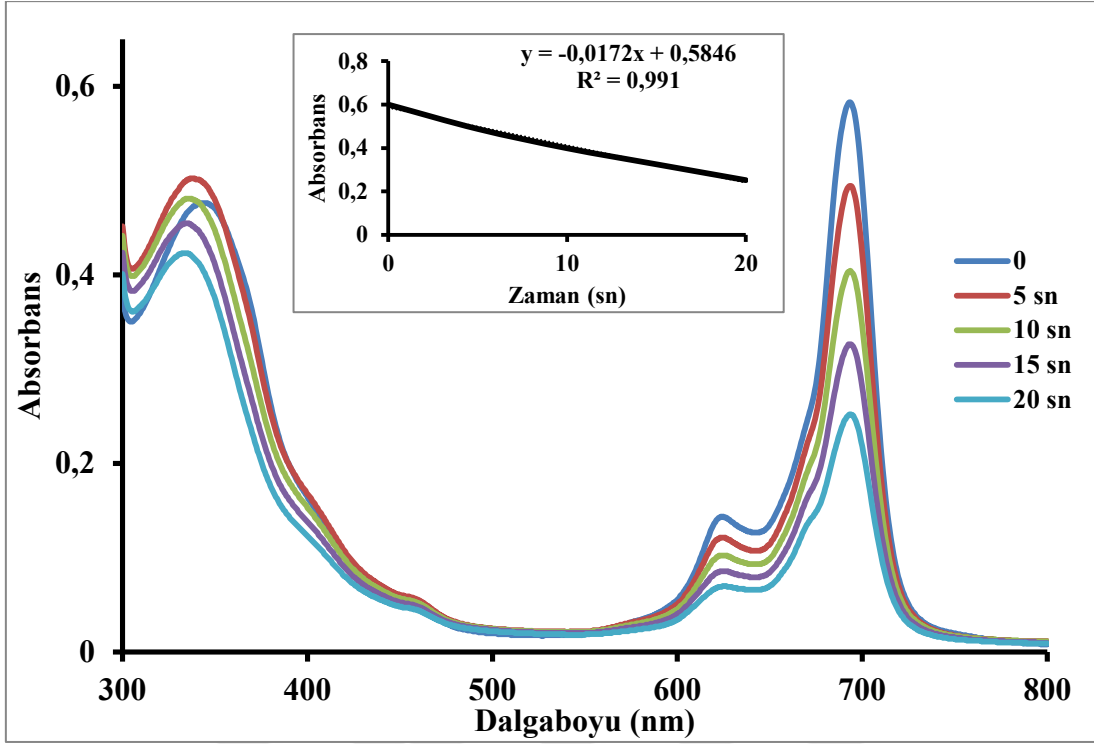
Şekil 6.79 : (11a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: Su+TX, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



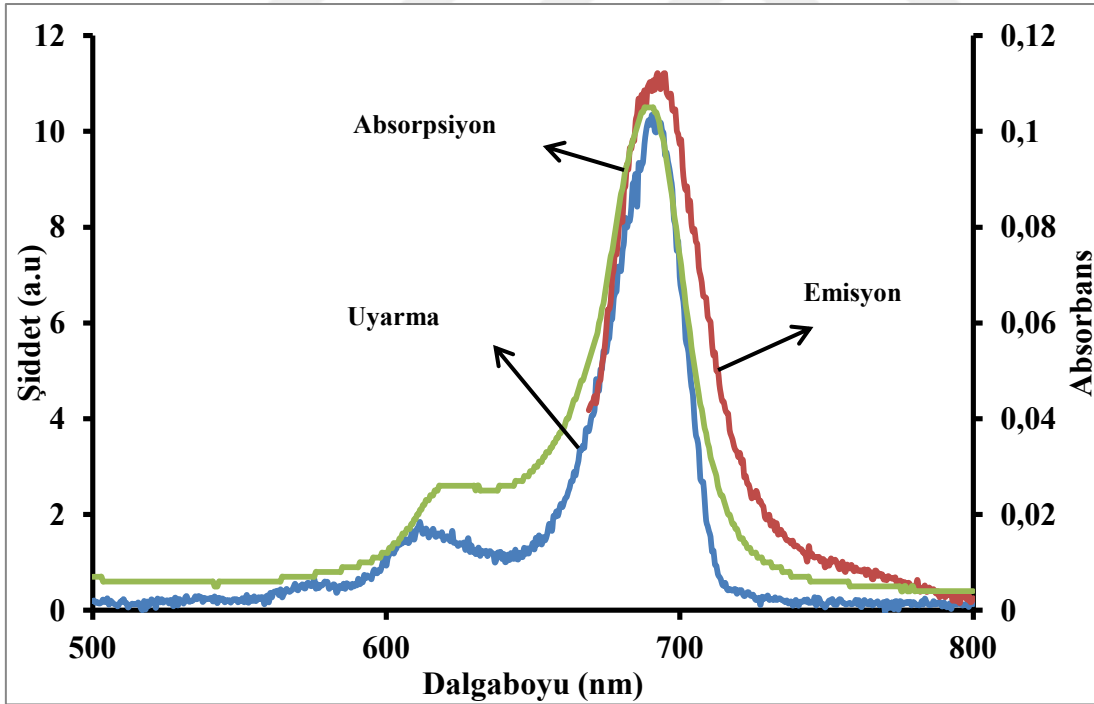
Şekil 6.80 : (11a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



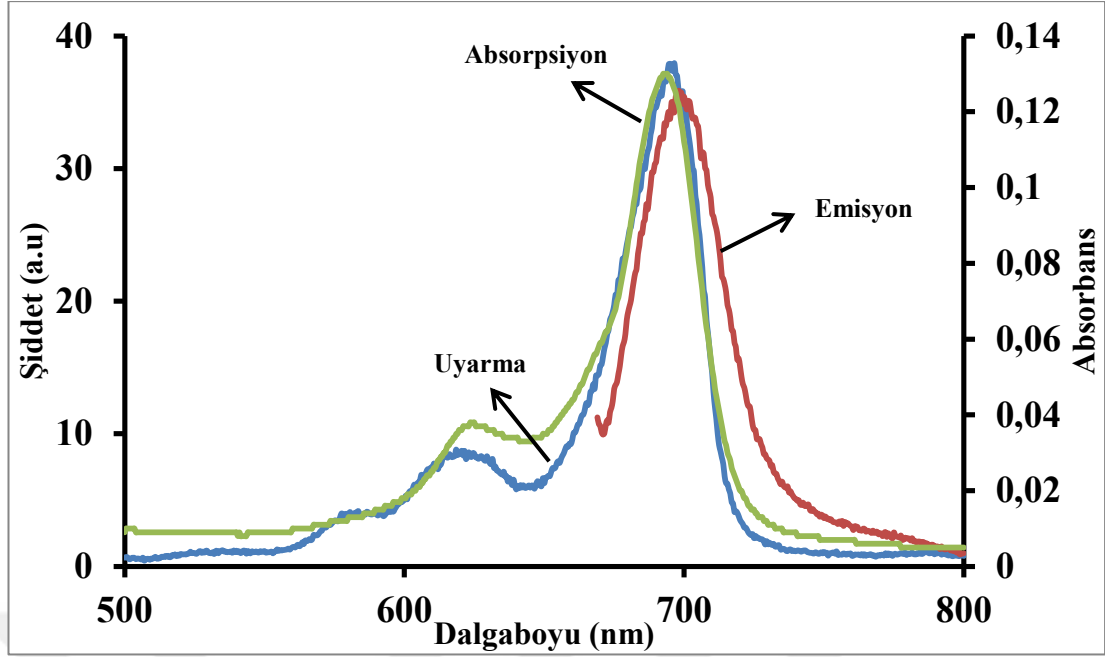
Şekil 6.81 : (11a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



Şekil 6.82 : (11a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su+TX, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)

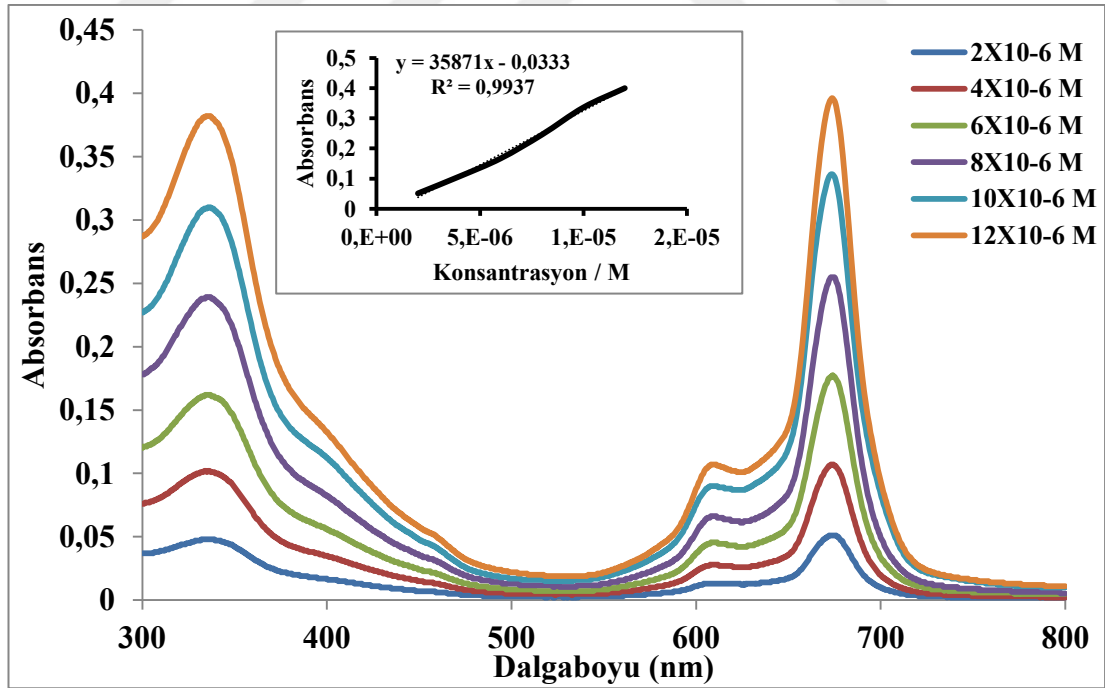


Şekil 6.83 : (11a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{\text{ex}}$ :651 nm) (Çözücü : DMF, Derişim:  $2 \times 10^{-6}$  M)

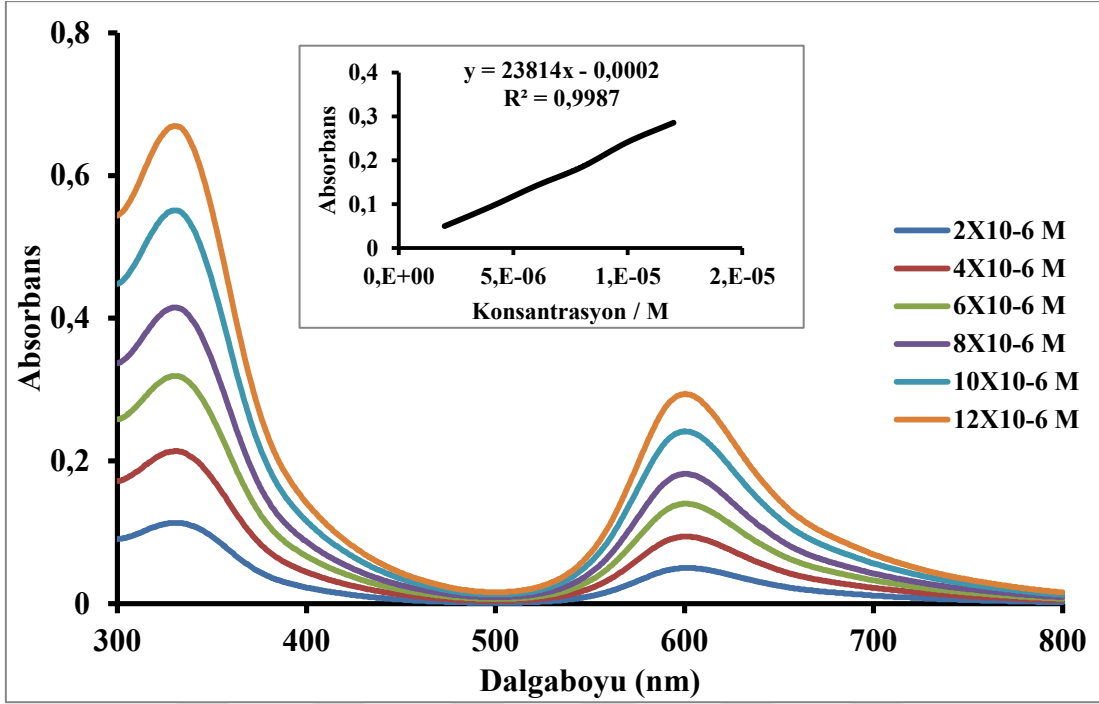


Şekil 6.84 : (11a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :651 nm) (Çözücü : Su+TX, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

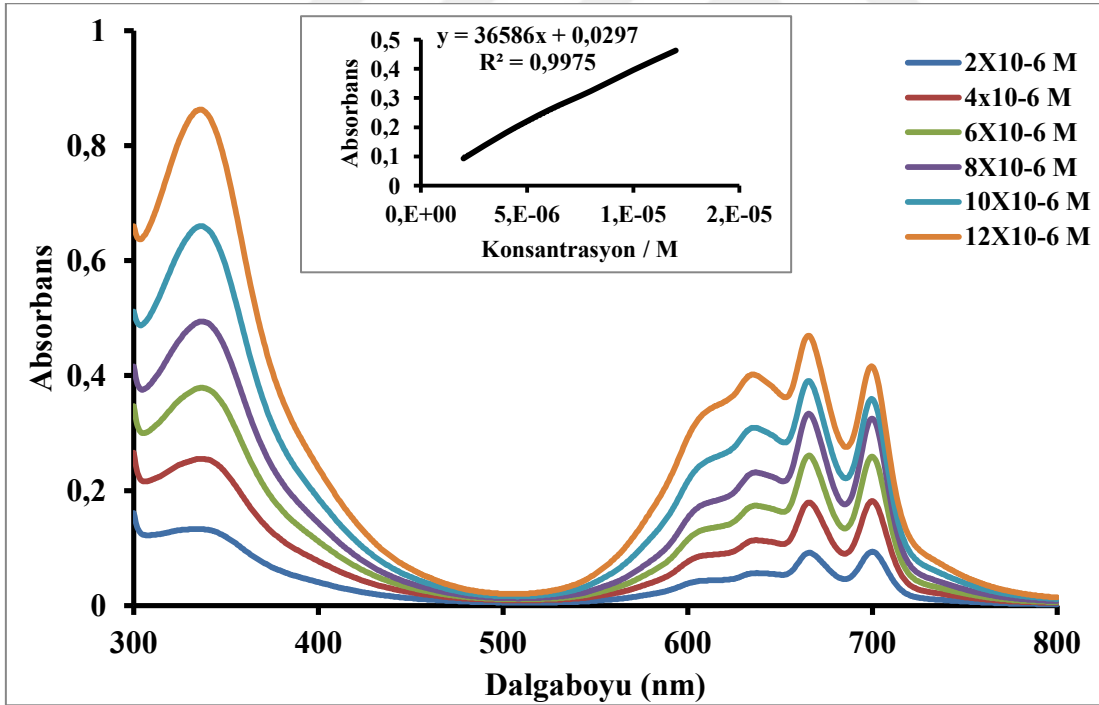
(12a) bileşiğinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmesi için Şekil 6.85-6.95'deki spektrumlar alınmıştır.



Şekil 6.85 : (12a) bileşiğinin farklı derişimlerde DMF içerisinde alınan UV-VIS spektrumu

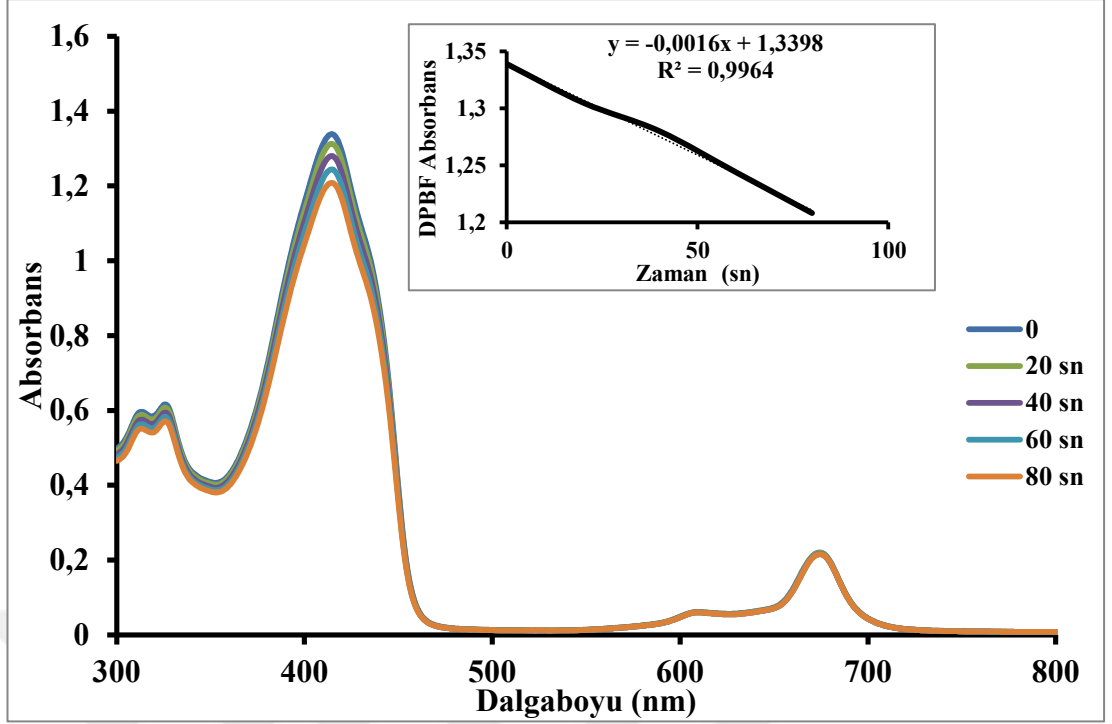


Şekil 6.86 : (12a) bileşiğinin farklı derişimlerde Su içerisinde alınan UV-VIS spektrumu

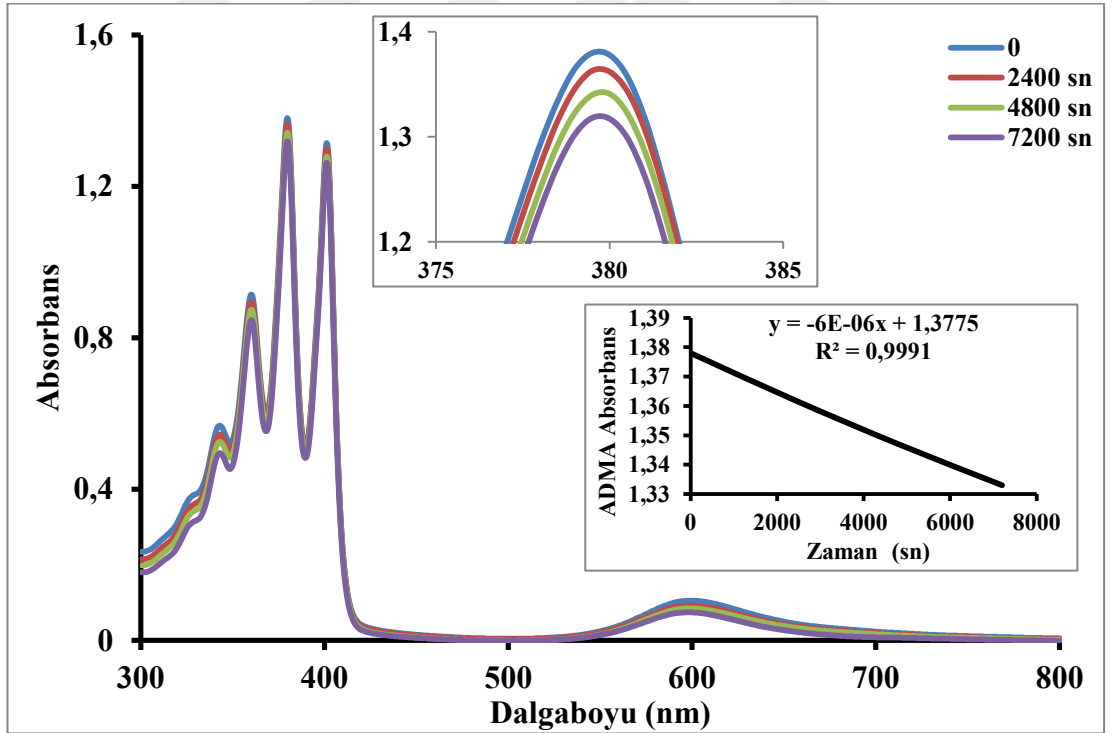


Şekil 6.87 : (12a) bileşiğinin farklı derişimlerde Su+TX içerisinde alınan UV-VIS spektrumu

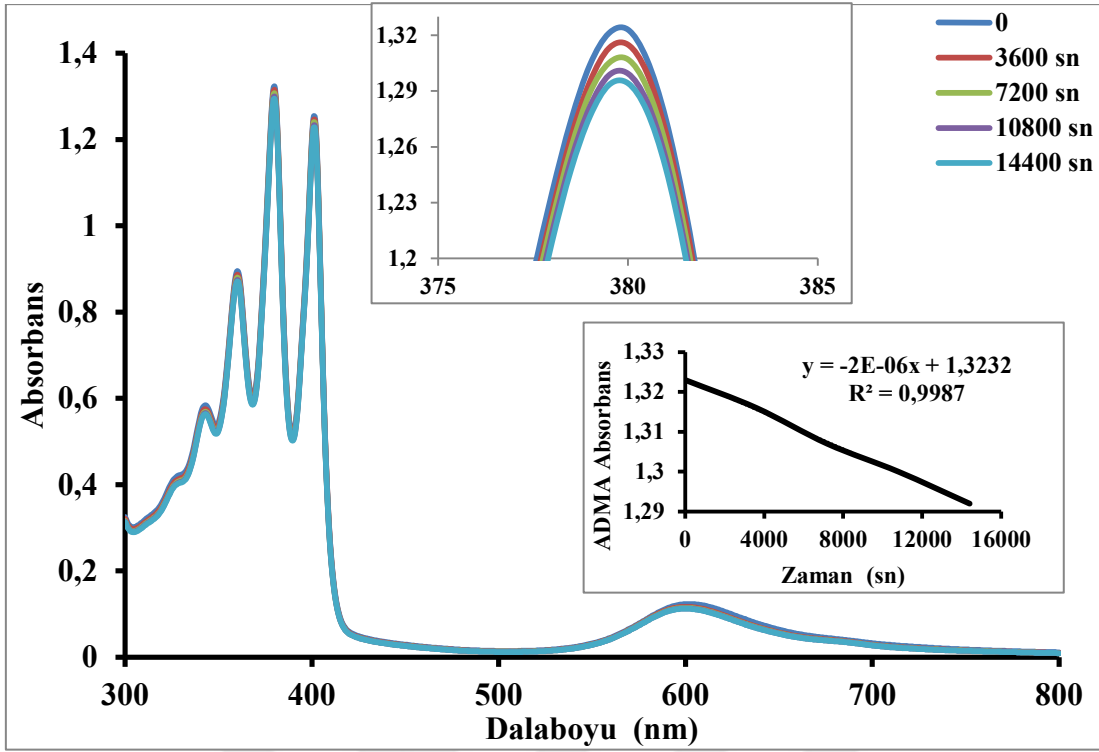




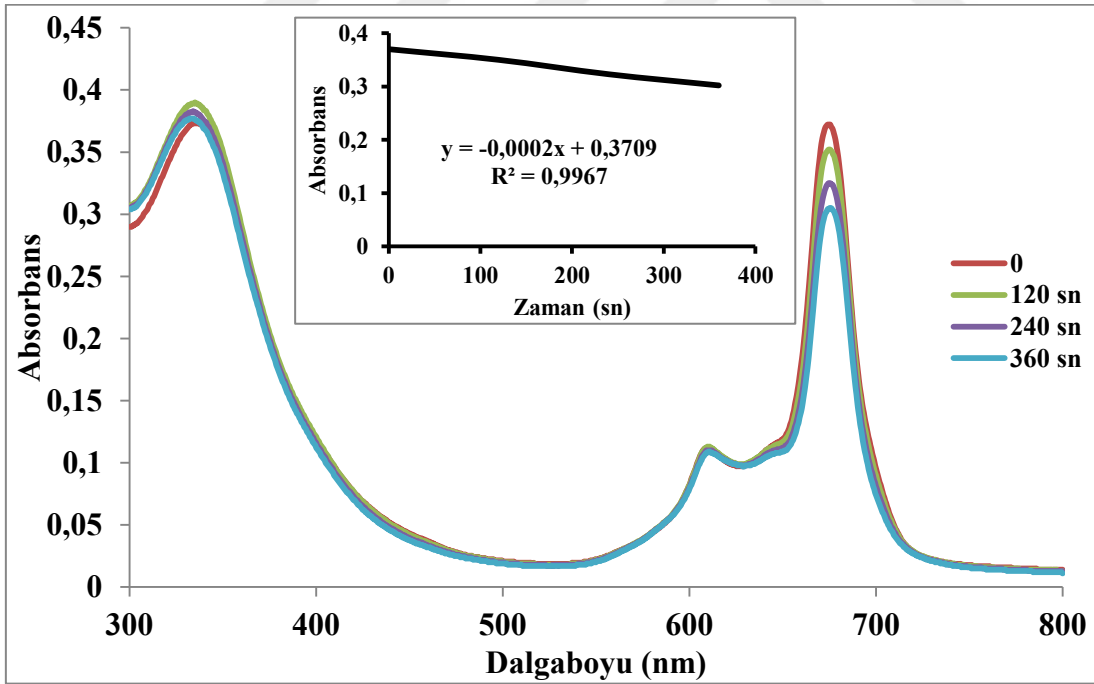
Şekil 6.88 : (12a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



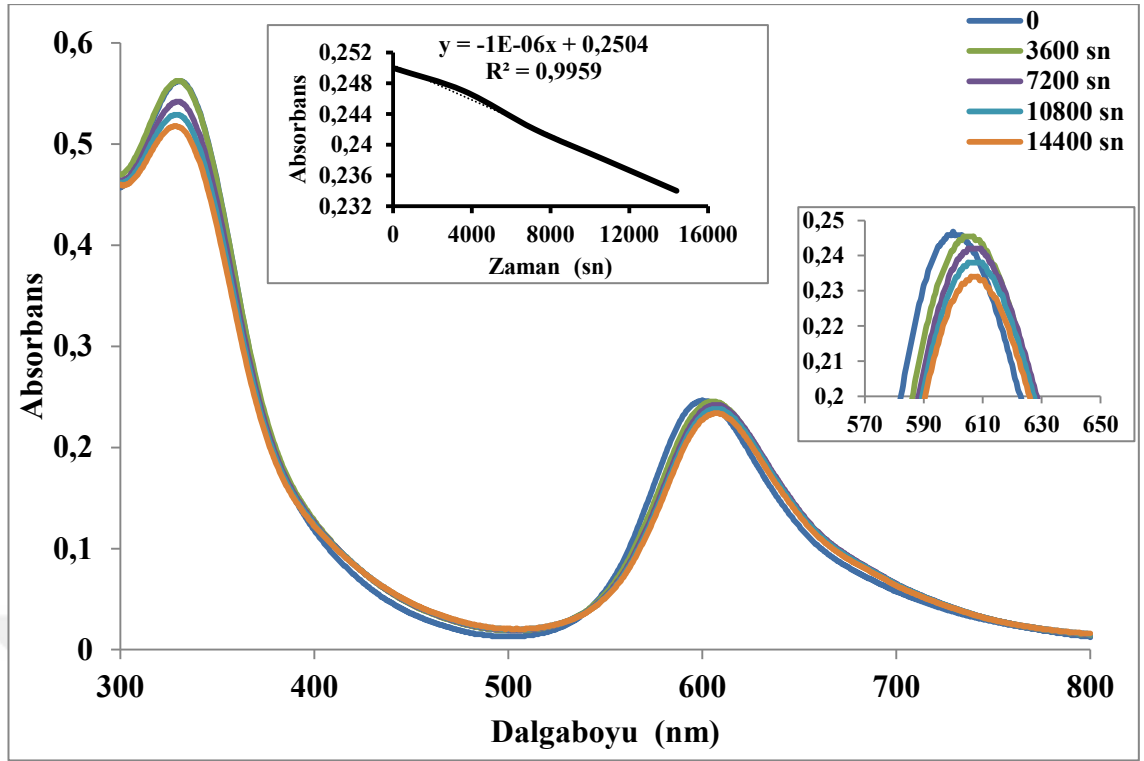
Şekil 6.89 : (12a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: Su, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



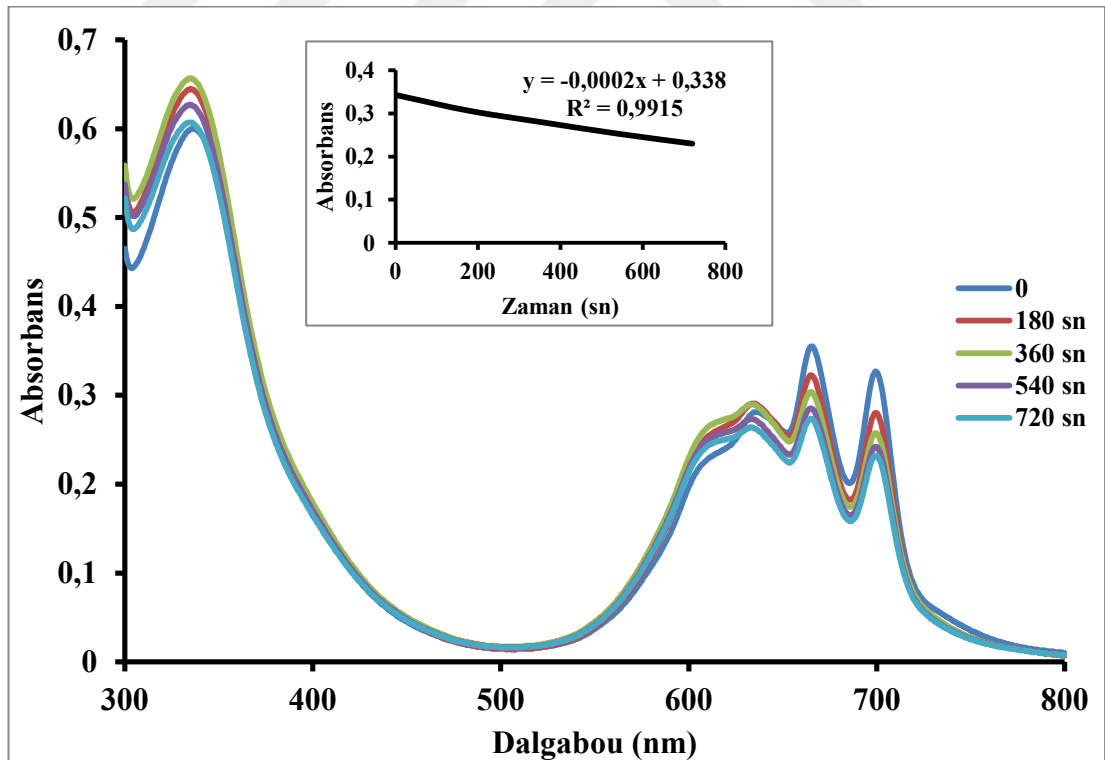
Şekil 6.90 : (12a) bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü: Su+TX, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



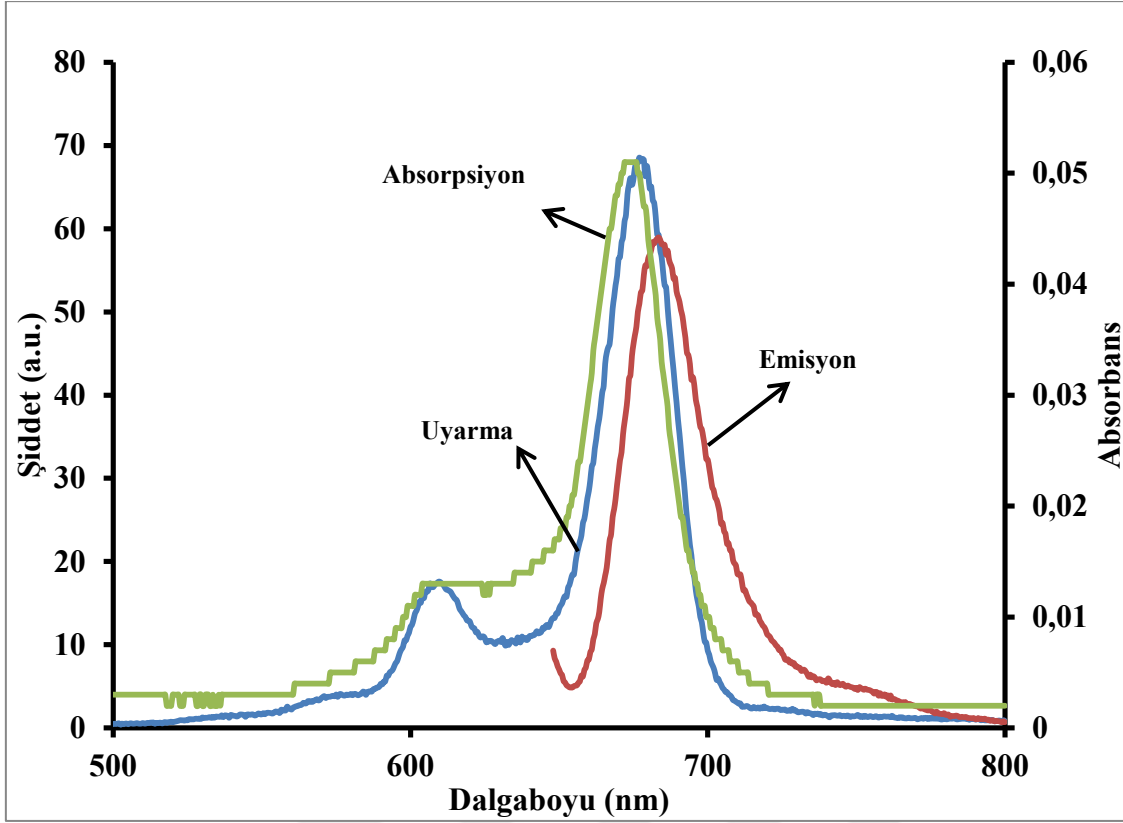
Şekil 6.91 : (12a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:DMF, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



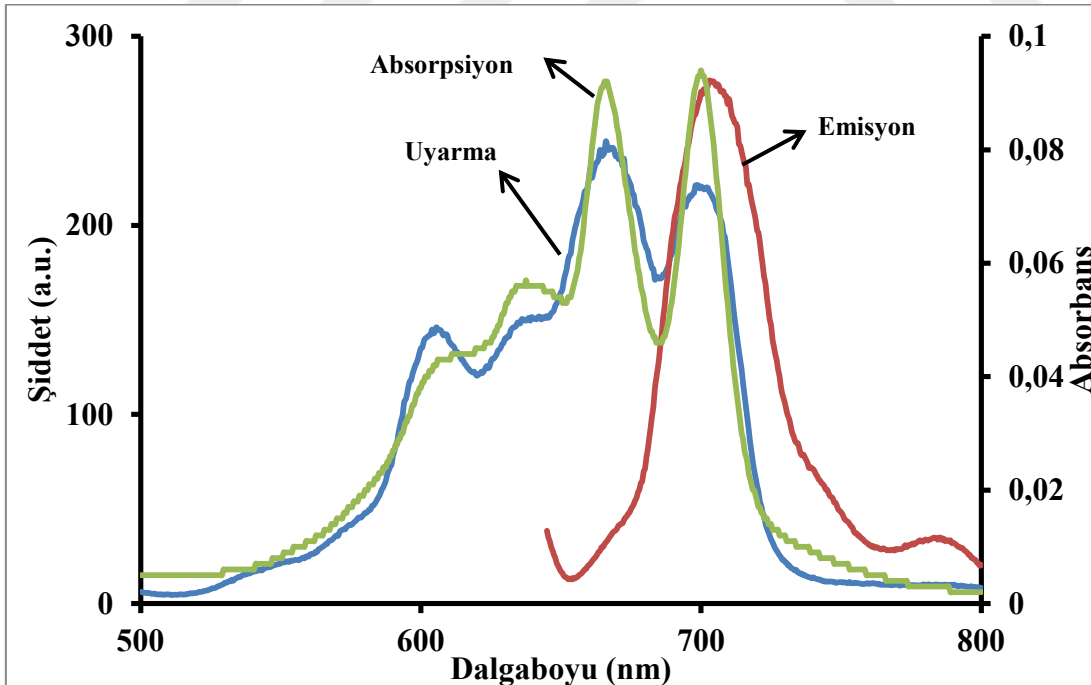
Şekil 6.92 : (12a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



Şekil 6.93 : (12a) bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-VIS spektrum değişimi (çözücü:Su+TX, Derişim:  $1 \times 10^{-5}$  M)



Şekil 6.94 : (12a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{\text{ex}}$ :638 nm) (Çözücü : DMF, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)



Şekil 6.95 : (12a) bileşiğinin emisyon, uyarma ve absorpsiyon spektrumları ( $\lambda_{\text{ex}}$ :635 nm) (Çözücü : Su+TX, Derişim: $2 \times 10^{-6}$  M)

**Çizelge 6.1 : Ftalosiyanın fotokimyasal ve fotofiziksel parametreleri**

<b>Bileşik</b>	<b>Çözücü</b>	$\Phi_F$	$\tau_F$ (ns)	$\tau_0$ (ns)	$k_F$ ( $\times 10^8$ )( $s^{-1}$ )	$\Phi_d$ ( $\times 10^{-4}$ )	$\Phi_\Delta$
<b>5</b>	DMF	0.16	2.05	12.40	0.80	0.36	0.25
<b>6</b>	DMF	0.06	1.02	17.73	0.56	1.41	0.25
<b>7</b>	DMF	0.23	3.36	14.20	0.70	1.46	0.09
<b>10</b>	DMF	0.27	11.84	43.21	0.23	3.83	0.18
<b>11</b>	DMF	0.03	0.38	14.97	0.66	3.79	0.26
<b>12</b>	DMF	0.27	6.10	22.29	0.44	2.79	0.07
<b>5a</b>	DMF	0.11	1.07	9.31	1.07	1.88	0.28
<b>5a</b>	Su	-	-	-	-	0.20	0.06
<b>5a</b>	Su+TX	0.06	0.67	10.44	0.95	1.36	0.92
<b>6a</b>	DMF	0.04	0.71	14.84	0.67	0.97	0.27
<b>6a</b>	Su	-	-	-	-	7.73	0.08
<b>6a</b>	Su+TX	0.02	0.50	29.63	0.34	7.98	0.41
<b>7a</b>	DMF	0.06	1.05	17.49	0.57	1.79	0.13
<b>7a</b>	Su	-	-	-	-	1.86	0.10
<b>7a</b>	Su+TX	0.05	4.37	87.58	0.11	0.50	0.04
<b>10a</b>	DMF	0.07	0.72	9.75	1.02	0.69	0.13
<b>10a</b>	Su	-	-	-	-	0.10	0.01
<b>10a</b>	Su+TX	0.06	1.29	23.47	0.43	5.69	0.15
<b>11a</b>	DMF	0.01	0.09	9.39	1.06	3.09	0.29
<b>11a</b>	Su	-	-	-	-	4.06	0.48
<b>11a</b>	Su+TX	0.04	0.65	18.45	0.54	1.67	0.93
<b>12a</b>	DMF	0.09	2.66	28.69	0.34	3.69	0.03
<b>12a</b>	Su	-	-	-	-	0.06	0.09
<b>12a</b>	Su+TX	0.08	1.93	23.55	0.42	3.34	0.02
<b>Std ZnPc<sup>78</sup></b>	DMF	0.17	1.03	6.05	1.65	0.23	0.56
<b>Std InClPc<sup>79</sup></b>	DMF	0.02	0.90	50.20	0.19	0.34	0.61
<b>Std MgPc<sup>80</sup></b>	DMF	0.23	4.58	19.94	0.50	3.27	0.28

**Çizelge 6.2 : Ftalosiyanınların absorpsiyon, emisyon ve uyarma parametreleri**

Bileşik	Çözücü	Q band $\lambda_{max}$ , (nm)	log $\epsilon$	Uyarma $\lambda_{Ex}$ , (nm)	Emisyon $\lambda_{Em}$ , (nm)	Stokes Kayması $\Delta_{Stokes}$ , (nm)
3	DMF	675	4.64	-	-	-
4	DMF	690	5.07	-	-	-
5	DMF	688	5.12	689	698	10
6	DMF	703	4.76	698	707	4
7	DMF	689	5.02	688	697	8
8	DMF	665	4.38	-	-	-
9	DMF	672	4.78	-	-	-
10	DMF	677	4.62	677	684	7
11	DMF	689	4.86	686	693	4
12	DMF	675	4.80	677	682	7
5a	DMF	689	5.21	689	697	8
5a	Su	687	4.69	-	-	-
5a	Su+TX	692	5.14	692	700	8
6a	DMF	690	4.73	690	696	6
6a	Su	704	4.23	-	-	-
6a	Su+TX	697	4.49	697	701	4
7a	DMF	686	4.83	685	693	7
7a	Su	694	3.91	-	-	-
7a	Su+TX	685	4.19	685	720	35
10a	DMF	677	4.98	677	684	7
10a	Su	679	4.36	-	-	-
10a	Su+T X	679	4.61	681	688	9
11a	DMF	690	4.95	690	693	3
11a	Su	689	4.29	-	-	-
11a	Su+TX	693	4.79	696	699	6
12a	DMF	675	4.53	677	683	8
12a	Su	600	4.38	-	-	-
12a	Su+TX	699	4.60	702	704	5
Std ZnPc <sup>78</sup>	DMF	670	5.37	670	676	6
Std InClPc <sup>79</sup>	DMF	686	4.46	689	700	14
Std MgPc <sup>80</sup>	DMF	669	5.03	675	681	12

## 7.2 DEĞERLENDİRME

Bu yüksek lisans çalışmasında 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril bileşikleri ile 7-hidroksi-4-(piridin-3-il)kumarin bileşiğinin elektrofilik aromatik süstitüsyon tepkimeleri sonucunda piridin süstitüe kumarin içeren ftalonitriller sentezlenmiş olup, bu ftalonitrillerden non-periferal ve periferal süstitüe Co, Cu, Zn, In ve Mg metalli ftalosiyenin türevleri hazırlanarak saflaştırılmıştır. Elde edilen metalli ftalosiyeninler DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Bu ftalosiyeninlerin DMS ile tepkimesinden suda oldukça iyi çözünen Zn, In ve Mg metalli ftalosiyeninler hazırlanmıştır.

Elde edilen ftalonitril bileşiklerinin **(1,2)**, FT-IR spektrumlarında  $2200\text{ cm}^{-1}$  civarında verdikleri pik ( $\text{-C}\equiv\text{N}$ ) nitril gruplarının varlığını kanıtlamaktadır. Ayrıca kumarin yapısında bulunan karbonil grubu ( $\text{C}=\text{O}$  lakton)  $1700\text{ cm}^{-1}$  civarında pik vermiştir. d-DMSO içinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda **(1)** için 6,57 ppm, **(2)** için 6,58 ppm'de görülen tekli pik kumarin 3 pozisyonundaki protona aittir. **(1)** için 8,77-7,21 ppm arasında, **(2)** için 8,78-7,14 ppm arasında görülen pikler aromatik protonların pozisyonunu ve sayısını kanıtlamaktadır.

Ftalonitril bileşiklerinden **(1,2)** yola çıkarak sentezlenen ftalosiyeninlerin **(3,4,5,6,7,8,9,10,11,12)** tamamında  $2200\text{ cm}^{-1}$  civarında nitril pikinin ( $\text{-C}\equiv\text{N}$ ) kaybolması bize ftalonitril bileşiklerinden **(1,2)** ftalosiyeninlerin sentezlendiğini göstermektedir. Elde edilen ftalosiyenin bileşiklerinin **(3,4,5,5a,6,6a,7,7a,8,9,10,10a,11,11a,12,12a)** FT-IR spektrumlarında  $3000\text{ cm}^{-1}$  civarında Ar-H,  $1700\text{ cm}^{-1}$  civarında lakton ( $\text{C}=\text{O}$ ) ve  $1610\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) frekanslarının varlığı bize ftalosiyeninlerin yapılarını aydınlatması bakımından önemli veriler olmuştur. Ftalosiyeninlerinin **(5,5a,10)** MALDI-TOF kütle spektrumlarında mol ağırlıklarında iyon pikleri gözlenmiştir. Suda çözünür ftalosiyeninlerin **(5a,6a,7a,10a,11a,12a)** FT-IR spektrumlarında  $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  aralığında ( $\text{S}=\text{O}$ ) bağlarının verdiği titreşimler N-piridinyum sülfat tuzlarının oluştuğunu bize kanıtlamaktadır. Agregasyon sebebiyle ftalosiyeninlerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında pikler net olarak elde edilememektedir; çalışmamızda kapalı formülü  $\text{C}_{88}\text{H}_{44}\text{O}_{12}\text{N}_{12}\text{Zn}$  olan Zn metalli ftalosiyenin **(5)** türevinin 44 aromatik protonuna ait pikler 6,30 - 9 ppm arasında geniş bir alanda çoklu pikler olarak gözlenmiştir.

Sentezlenen ftalosiyeninlerin absorbans spektrumları  $2 \times 10^{-6}$  -  $12 \times 10^{-6}$  M aralığında çeşitli derişimlerde DMF içinde alınmıştır. Metalli ftalosiyenin yapısına uygun olarak tekli Q ve B bandları gözlenmiştir. Periferal süstitüe Cu metalli ftalosiyenin agregasyon gösterirken diğer metalli ftalosiyeninlerde agregasyon görölmemiştir. Suda çözünür Pc'ler suda agrege olurken Triton-X ilavesi ile agregasyon azalmıştır. DMF'de ise agregasyon gözlenmemiştir.

Sentezlediğimiz ftalosiyeninlerden non-periferal süstitüe olan ftalosiyeninler **(3,4,5,6,7)**, periferal süstitüe ftalosiyeninlere **(8,9,10,11,12)** göre daha düşük alanda Q bandı vererek kırmızıya kayma (Batokromik kayma) göstermişlerdir. Ayrıca In metalli ftalosiyeninler **(6,11)** diğer metalli ftalosiyeninlere göre kırmızıya kayma göstermiştir. Metalli ftalosiyenin tuz bileşiklerinde de **(6a,11a)** kırmızıya kayma gözlenmektedir. In ve Zn metali bulunduran ftalosiyeninler **(5,5a,6,6a,10,10a,11,11a)**, Mg metalli ftalosiyeninlere **(7,7a,12,12a)** göre standartlara yakın singlet oksijen verimleri göstermişlerdir. Bunun sebebi olarak In ve Zn metali gibi atom numarası yüksek metallerin ftalosiyenin merkez boşluğunu tam doldurması gösterilebilir.[60,61] Suda çözünür Zn metalli ftalosiyenin **(5a)** ve In metalli ftalosiyenin **(11a)** su+TX karışımında (sırasıyla  $\Phi_{\Delta} = 0,92$  ve  $0,93$ ) en yüksek singlet oksijen kuantum verimlerini vermişlerdir. Ayrıca tüm ftalosiyenin türevlerinin foto bozunma değerleri standart değerler içinde sonuçlar vermiştir. Cu ve Co metalli ftalosiyeninlerin **(3,4,8,9)** singlet oksijen kuantum verimleri ve foto bozunma kuantum verimleri yapılarının çok fazla agregasyon göstermesi sebebiyle incelenmemiştir. Floresans kuantum verimleri incelendiğinde ise Zn metalli ftalosiyeninler **(5 ve 10)** DMF içinde en iyi verimlere (sırasıyla  $\Phi_{F} = 0,16$  ve  $0,27$ ) sahiptir. In metalli Pc'ler **(6,11,6a,11a)** yine yüksek floresans kuantum verimleri göstermiştir [6 için  $\Phi_{F} = 0,06$  (DMF), 11 için  $\Phi_{F} = 0,03$  (DMF), 6a için  $\Phi_{F} = 0,04$  (DMF), 0,02 (Su+TX) ve 11a için  $\Phi_{F} = 0,04$  (Su+TX)]. Mg metalli Pc'ler **(7 ve 12)** DMF içinde yüksek floresans kuantum verimine sahiptir (sırasıyla  $\Phi_{F} = 0,23$  ve  $0,27$ ). Ayrıca suda çözünür ftalosiyeninler **(5a,6a,7a,10a,11a,12a)** yüksek agregasyon göstermeleri nedeniyle suda florensans vermemişlerdir. Sentezlenen ftalosiyeninlerin  $\Phi_{F}$  değerleri bütün ftalosiyeninler için DMF ve Su+TX çözücülerinde çalışıldığında iyi değerler vermiştir.



Ortaya çıkan veriler ışığında yüksek lisans tez çalışmasından elde edilen Zn ve In metalli ftalosiyanimlerin **(5,5a,6,6a,10,10a,11,11a)** PDT’de potansiyel fotoduyarlı madde olarak kullanım alanı bulabileceği görülmektedir. Mg metalli ftalosiyanimlerin **(7,7a,12,12a)** ise özellikle singlet oksijen kuantum verimlerinin düşük olması sebebiyle PDT’de uygulama alanı bulamayacağı düşünülmektedir.





## KAYNAKLAR

- [1] **Parvez, A. ve öte.** (2010). Pharmacophores modeling in terms of prediction of theoretical physico-chemical properties and verification by experimental correlations of novel coumarinderivatives produced via Betti's protocol, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 4370-4378.
- [2] **Maggi, F. ve öte.** (2011). HPLC quantification of coumarin in bastard balm (*Melittismelissophyllum L.*, Lamiaceae), *Fitoterapia.*, 82, 1215-1221.
- [3] **Smyth, T. ve öte.** (2009). A study of the antimicrobial activity of selected naturally occurring and synthetic coumarins, *International Journal of Antimicrobial Agents*, 33, 421-426.
- [4] **Hassan, M. Z., ve öte.** (2016). Therapeutic potential of coumarins as antiviral agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 123, 236-255.
- [5] **Leonetti, F. ve öte.** (2004). Design, synthesis, and 3D QSAR of novel potent and selective aromatase inhibitors, *J. Med. Chem.*, 47, 6792-6803.
- [6] **Çamur, M. ve öte.** (2012). Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of crown ether bearing coumarin substituted phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta*, 383, 287-299.
- [7] **Akgün Köksoy, M. ve öte.** (2016). Preparation, characterization and photophysicochemical properties of novel tetra 7-(diethyl 2-methylmalonatoxy)-3-(p-oxyphenyl ) coumarin-substituted zinc(II) and indium(III) chloride phthalocyanines, *Journal of Organometallic Chemistry*, 822, 125-134.
- [8] **Guangjie, H. ve öte.** (2018). Synthesis and application of a highly selective copper ions fluorescent probe based on the coumarin group, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190, e0148026.
- [9] **Lake, B. G.** (1999). Coumarin metabolism, toxicity and carcinogenicity: relevance for human risk assessment, *Food and Chemical Toxicology*, 37, 423-453.
- [10] **Rajabi, M. ve öte.** (2015). Synthesis of a new class of furo[3,2-c]coumarins and its anticancer activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 148, 66-72.
- [11] **Keleş, T ve öte.** (2017). A comparative study on DNA/BSA binding, DNA photocleavage and antioxidant activities of water soluble peripherally and non-peripherally tetra-3-pyridin-3-ylpropoxy-substituted Mn(III), Cu(II) phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 139, 575-586.

- [12] **Çamur, M. ve öte.** (2012). Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of crownether bearing coumarin substituted phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta*, 383, 287-299.
- [13] **Odabaş, Z. ve öte.** (2012). Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel b 7-oxy-4-(4-methoxyphenyl)-8-methylcoumarin substituted metal-free, Zn(II) and Co(II) phthalocyanines, *Polyhedron*, 39, 38-47.
- [14] **Palaniappan, S. ve öte.** (2004). Synthesis of 7-hydroxy-4-methyl coumarin using polyaniline supported acid catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209, 117-124.
- [15] **Woźniakiewicz, M. ve öte.** (2017). Separation of 20 coumarin derivatives using the capillary electrophoresis method optimized by a series of doehlert experimental designs, *Talanta*, 167, 714-724.
- [16] **Çamur, M.** (2005). Bazı 4-Hidroksifenilasetikasit Türevi Ftalosiyenin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi.
- [17] **Alemdar, A. ve öte.** (2010). Preparation, characterization, electrochemistry and in situspectro electrochemistry of novel-tetra[7-oxo-3-(2-chloro-4-fluorophenyl)coumarin]-substituted metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines, *Synthetic Metals*, 160, 1556-1565.
- [18] **Kaneria, R. A. ve öte.** (2017). Microwave assisted synthesis and biological activity of 3-aryl-furo[3,2-c] coumarins, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1100-1104.
- [19] **Wang, C. ve öte.** (2016). Synthesis and fluorescent study of 5-phenyl furocoumarin derivatives as vasodilatory agents, *Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters*, 26, 640-644.
- [20] **Serano-Perez, J. J. ve öte.** (2008). Photosensitization and phototherapy with furocoumarins: aquantum-chemicalstudy, *Chemical Physics*, 347, 422-435.
- [21] **Siddiqui, Z. N.** (2014). Sulfamicacid catalysed synthesis of pyranocoumarins in aqueousmedia, *Tetrahedron Letters*, 55, 163-168.
- [22] **Zhang, R.-R. ve öte.** (2016). Microwave-assisted synthesis and antifungal activity of novel coumarin derivatives: Pyrano[3,2-c]chromene-2,5-diones, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 116, 76-83.
- [23] **Kabeya, L. M. ve öte.** (2013). 7-Hydroxycoumarin modulates the oxidative metabolism, degranulation and microbial killing of human neutrophils, *Chemico-Biological Interactions*, 206, 63-75.
- [24] **Sousa, C. C. S. ve öte.** (2011). Calorimetric and computational study of 7-hydroxycoumarin, *J. Chem. Thermodynamics*, 43, 1435-1440.
- [25] **Symeonidis, T. ve öte.** (2009). Synthesis of hydroxycoumarins and hydroxybenzo[f]- or [h]coumarinsas lipid peroxidation inhibitors, *Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters*, 19, 1139-1142.
- [26] **Chakraborty, M. ve öte.** (2012). Effect of colloidsilica on the spectral behaviour of 7-hydroxycoumarinin aqueousmedium, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 722-727.

- [27] **Pişkin, M. ve öte.** (2011). Highly soluble 7-oxy-3-(4-methoxyphenyl) coumarin bearing zinc phthalocyanines: Synthesis and investigation of photophysical and photochemical properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 223, 37-49.
- [28] **Tuncer, S. ve öte.** (2017). Non-peripherally tetrasubstituted phthalocyanines: Synthesis, characterization and, photophysical investigation, *Journal of Organometallic Chemistry*, 827, 78-85.
- [29] **Kenchappa, R. ve öte.** (2017). Synthesis of some 2, 6-bis (1-coumarin-2-yl)-4-(4-substituted phenyl) pyridine derivatives as potentbiologicalagents, *Arabian Journal of Chemistry*, 10,1336-1344.
- [30] **Xiang, H. ve öte.** (2014). Cascade synthesis of novel functionalized pyridine fused coumarins in aqueous medium, *Royal Society of Chemistry*, 4, 16132-16135.
- [31] **Ovchenkova, E. N. ve öte.** (2016). New soluble octakis-substituted Co(II) phthalocyanines: Synthesis, spectra, supramolecular chemistry, *Dyes and Pigments*, 128, 263-270.
- [32] **Da, Y. X. ve öte.** (2010). 3-(Pyridin-2-yl) coumarin, *Acta Crystallographica*, E66, o2872.
- [33] **Moffett, R. B.** (1964). Central nervous system depressants. VII. pyridil coumarins, *Journal of Medicinal Chemistry*, 7, 446-449.
- [34] **Tianzhi, Y. ve öte.** (2012). Synthesis and fluorescence properties of 7-hydroxy-3-(2-pyridyl) coumarin derivatives, *Reschemintermed*, 38, 215-222.
- [35] **Yamaji, M. ve öte.** (2018). Synthesis of isomeric coumarin-fluorene hybrids by photocyclization and the photophysical features, *Tetrahedron Letters*, 59, 1216-1219.
- [36] **Erdoğan, T. ve öte.** (2015). Novel phthalocyanines bearing 7-oxy-3-(3,5-difluorophenyl) coumarin moieties: Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 300, 6-14.
- [37] **Çakıcı, H. ve öte.** (2008). Synthesis and characterization of novel phthalocyanines bearing quaternizable coumarin, *Polyhedron*, 27, 3625-3630.
- [38] **Taşkın, G.C.** (2014). Fotodinamik Terapi Uygulamaları İçin Işığa Duyarlı Yeni Silisyum Ftalosiyanınler, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislikve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [39] **Mwanza, D. ve öte.** (2017). Tetra (4-propargyloxyphenoxy) phthalocyanines: Facile synthesis, fluorescence and thermal properties, *Polyhedron*, 134, 263-274.
- [40] **Çamur, M. ve öte.** (2012). Highly singlet oxygen generative water-soluble coumarin substituted zinc(II) phthalocyanine photosensitizers for photodynamic therapy, *Polyhedron*, 41, 92-103.

- [41] **Yanık, H.** (2010). Yeni İndiyum Ftalosiyanın Bileşiklerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı.
- [42] **Demirbaş, Ü. ve öte.** (2018). Electrochemical and spectroelectrochemical study on novel nonperipherally tetra 1,2,4-triazole substituted phthalocyanines, *Journal of Molecular Structure*, 1155, 380-388.
- [43] **Aydın, M. ve öte.** (2017). Synthesis, characterization, aggregation, fluorescence and antioxidant properties of bearing (4-(methylthio)phenylthio) tetra substituted phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta*, 464, 1-10.
- [44] **Bartolomeu, A. A. ve öte.** (2018). Multicomponent reactions mediated by NbCl<sub>5</sub> for the synthesis of phthalonitrile-quinoline dyads: Methodology, scope, mechanistic insights and applications in phthalocyanine synthesis, *Dyes and Pigments*, 151, 391-402.
- [45] **Chauke, V. ve öte.** (2007). Photochemistry, photophysics and nonlinear optical parameters of phenoxy and tert-butylphenoxy substituted indium(III) phthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 192, 179-187.
- [46] **Çakır, D. ve öte.** (2013). New water soluble cationic zinc phthalocyanines as potential for photodynamic therapy of cancer, *Journal of Organometallic Chemistry*, 745-746, 423-431.
- [47] **Durmuş, M. ve öte.** (2009). The synthesis and photophysicochemical behaviour of novel water-soluble cationic indium (III) phthalocyanine, *Dyes and Pigments*, 82, 244-250.
- [48] **Mızrak, B. ve öte.** (2017). Synthesis, characterization and partition coefficients for VOC vapor adsorption onto novel pyridine derivatives Co(II) phthalocyanines, *Progress in Organic Coatings*, 109, 92-96.
- [49] **Osati, S. ve öte.** (2015). Synthesis and spectral properties of phthalocyanine–BODIPY conjugates, *Tetrahedron Letters*, 56, 2049-2053.
- [50] **Tillo, A. ve öte.** (2016). Phthalocyanines with bulky substituents at non-peripheral positions e Synthesis and physico-chemical properties, *Dyes and Pigments*, 127, 110-115.
- [51] **Bayrak, R. ve öte.** (2014). Synthesis, aggregation and spectroscopic studies of novel water soluble metal free, zinc, copper and magnesium phthalocyanines and investigation of their anti-bacterial properties, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 272-280.
- [52] **Maurice, L. H. ve öte.** (2016). A water soluble zinc phthalocyanine: physicochemical, electrochemical studies and electropolymerization, *Electrochimica Acta*, 213, 655-662.
- [53] **Alemdar, A. ve öte.** (2009). Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines, *Polyhedron*, 28, 3788-3796.

- [54] **Baş, H. ve öte.** (2015), Non-aggregated axially naphthoxazin group substituted silicon phthalocyanines: Synthesis and electrochemistry, *Journal of Organometallic Chemistry*, 791, 238-243.
- [55] **Aktaş A. ve öte.** (2016). Synthesis of polyfluoro substituted Co(II), Fe(II) phthalocyanines and their usage as catalysts for aerobic oxidation of benzyl alcohol, *Journal of Organometallic Chemistry*, 815-816, 1-7.
- [56] **Filippova, A. ve öte.** (2017). Novel Co (II) phthalocyanines of extended periphery and their watersoluble derivatives. Synthesis, spectral properties and catalytic activity, *Journal of Molecular Structure*, 1149, 17-26.
- [57] **Fadda, A. A. ve öte.** (2018). Synthesis, characterization, antioxidant and antitumor evaluation of new phthalocyanines containing peripherally functionalized fused heterocyclic compounds, *Dyes and Pigments*, 155, 300-312.
- [58] **Çamur, M.** (2005). Bazı 4-Hidroksifenilasetikasit Türevi Ftalosiyanın Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü.
- [59] **Soyer, Can O. ve öte.** (2017). Synthesis and characterization of 6,8-di-tert-butyl-3-[p-(propynyl) phenoxy]coumarin substituted phthalocyanines and investigation of their photophysical and photochemical properties, *Inorganica Chimica Acta*, 465, 31-37.
- [60] **Dube, E. ve öte.** (2017). Investigation of photophysicochemical properties of zinc phthalocyanines conjugated to metallic nanoparticles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 349, 148 – 161.
- [61] **Durmuş, M. ve öte.** (2011). Water-soluble quaternized mercaptopyridine-substituted zinc-phthalocyanines: Synthesis, photophysical, photochemical and bovine serum albumin binding properties, *Dyes and Pigments*, 91, 153-163.
- [62] **Sen, P. ve öte.** (2018). Peripherally tetra-benzimidazole units-substituted zinc(II) phthalocyanines: Synthesis, characterization and investigation of photophysical and photochemical properties, *Journal of Luminescence*, 194, 123-130.
- [63] **Günsel, A. ve öte.** (2018). Peripherally and non-peripherally tetra-HBME (4-hydroxybenzyl methyl ether) substituted metal-free and zinc(II) phthalocyanines: Synthesis, characterization, and investigation of photophysical and photochemical properties, *Inorganica Chimica Acta*, 477, 199-205.
- [64] **Hanack, M. ve öte.** (1998). Six-membered and larger hetero-rings with maximum unsaturation, *Methods of Organic Chemistry*, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, USA, E9, 714-846.
- [65] **Erdoğan, A. ve öte.** (2013). Synthesis, spectral and photophysical properties of novel phthalocyanines bearing bulky phenantroxy moiety, *Journal of Luminescence*, 134, 483-490.

- [66] **Tunçer, S.** (2007). Yeni Sentezlenmiş Işığa Duyarlı Maddeler (Fotosensitayzırlar) Kullanarak Uygulanan Fotodinamik Terapinin Serviks Epitelyal Karsinoma ve Mezotelyoma Hücrelerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [67] **Özçil, F.** (2014). Perilendiimid Turevlerinin Yeni Fotosensitizerler Sentezlenerek Fotodinamik Terapideki Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü.
- [68] **Dr. Öztürk, T.A.** (2009). Yaşa Bağlı Makula Dejenerasyonu Tedavisinde İntravitreal Pegaptanib Sodyum Uygulaması ile Fotodinamik Terapi ve Düşük Doz Fotodinamik Terapi Kombinasyonlarının Karşılaştırılması, Uzmanlık Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Göz Hastalıkları Ana Bilim Dalı.
- [69] **Yaşa, G.** (2012). Fotodinamik Terapi Amaçlı Çözünür Yeni Ftalosiyanın Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [70] **Namlı, M.** (2013). Bazı İzokinolin İçeren Ftalosiyanınların Mikrodalga Yardımıyla Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotosensitizer Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı.
- [71] **Woodburn, K. W. ve öte.** (1998). Photodynamic therapy of B16F10 murine melanoma with lutetium texaphyrin, *The Journal of Investigative Dermatology*, 110-5,746-751.
- [72] **Davies, S.K. ve öte.** (2016). Extended rhodamine photosensitizers of photodynamic therapy of cancer cells, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, S0968-0896(16)30357-1.
- [73] **Ruy, CMC F. ve öte.** (2011). Chemiluminescence as a PDT light source for microbial control, *Journal of Photochemistry and Photobiology B. Biology*, 103, 87-92.
- [74] **Görgülü, A.** (2008). Boradiazaindasen Türevi Yeni Fotodinamik Terapi Reaktifinin Tasarım, Sentez ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [75] **Kucharova, B. Ve öte.** (2015). Potentiation of hypericin-mediated photodynamic therapy cytotoxicity by MK-886: Focus on ABC transporters, GDF-15 and redox status, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 12, 490-503.
- [76] **George, R. D. Snow, A.W.** (1995). Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra-alpha-substituted phthalocyanines, *J. Heterocyclic Chem.* 32, 495-498.
- [77] **Young, J. G. Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and characterization of di-substituted phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, 55, 2155-2159.
- [78] **Zorlu, Y. ve öte.** (2010). Comparative studies of photophysical and photochemical properties of solketal substituted platinum(II) and zinc(II) phthalocyanine sets, *Tetrahedron*, 66, 3248-3258.

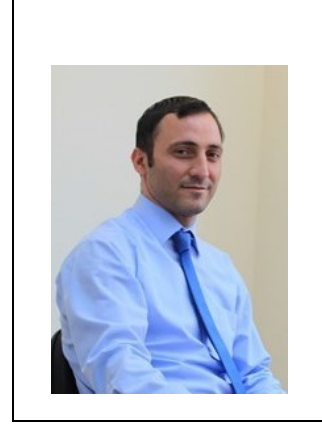


- [79] **Durmuş, M. ve öte.** (2007). Synthesis, photophysical and photochemical properties of tetraand octa-substituted gallium and indium phthalocyanines, *Polyhedron*, 26, 3323-335.
- [80] **Taştemel, A. ve öte.** (2015). Photophysical and photochemical properties of novel metallophthalocyanines bearing 7-oxy-3-(m-methoxyphenyl) coumarin groups, *Journal of Luminescence*, 168, 163-171.





## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad** : Caner Yahya BOYAR

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Konya 23.01.1985

**E-Posta** : yhyboyar@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** :2007, Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi, İ.Ö. Fen Bilgisi Öğretmenliği

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Çamur M., Boyar C.Y., 2017. 7-Hidroksi-4-(piridin-3-il) kumarin grupları içeren ftalosiyanınler. Trakya Üniversiteler Birliği İkinci Lisansüstü Öğrenci Kongresi 15-16 Mayıs 2017 Edirne.
- Çamur M., Boyar C.Y., 2017. Yeni Tür Ftalosiyanınlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özelliklerinin Araştırılması. Uluslararası Katılımlı XV. Ulusal Spektroskopi Kongresi 17-19 Mayıs2017 Yalova.
- Çamur M., Boyar C.Y., 2017, Synthesis and Spectroscopic Properties of Tetra 7-oxy-4-(pyridine-3-yl) coumarin Substituted Cobalt (II) and Copper (II) Phthalocyanines, The 8th International Advanced Technologies Symposium (IATS 2017), 19-21 Ekim 2017, Elazığ.

### PROJELER

- Çamur M., Boyar C.Y. 2017. Yeni Tür Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özelliklerinin Araştırılması, 11072017119 nolu KLUBAP projesi.