

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İÇ TUZ YAPILI SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU OPTİK VE
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Senem ÇOLAK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ

Haziran 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İÇ TUZ YAPILI SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU OPTİK VE
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Senem ÇOLAK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

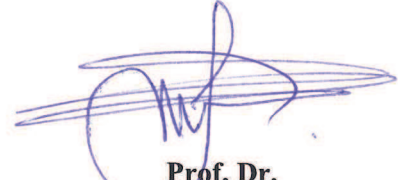
Bu tez 15 / 06 /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Serkan YEŞİLOT
Jüri Başkanı



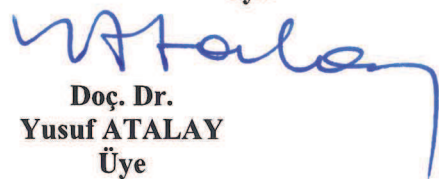
Prof. Dr.
Mahmut DURMUŞ
Üye



Prof. Dr.
Salih Zeki YILDIZ
Üye



Prof. Dr.
Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU
Üye



Doç. Dr.
Yusuf ATALAY
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Senem ÇOLAK

15.06.2015

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca deneyimi ve bilgilerini her daim paylaşan, hiçbir şeyi kendisine saklamayıp öğrencilerinin aydınlanması için kullanan tez danışmanım Prof. Dr. Salih Zeki Yıldız'a bana ve tezime katkıları için teşekkür ederim.

Yanı başımda bir kaynağın varlığını bana hissettiren hocalarım Prof. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMĞLU'na, Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ'a, Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a ve Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA'ya çok teşekkür ederim.

Yardımlarını benden esirgemeyen, tez sürecimin gülen yüzü, saygı ve sevgi bağımızın kopmamasını ve bir an önce kendilerinin de bu duyguyu tatmasını istediğim Emre KATIRCI, Cansu YİĞİT, Ertuğ YILDIRIM, Büşra GENÇOĞLU, Esra KARABULUT ve Seçkin DERİN'e çok teşekkür ederim. Ölçümler sırasında yardımını benden esirgemeyen Deniz YILMAZ'a teşekkür ederim.

Son olarak bugüne gelmemdeki en önemli pay sahibi, tek kaynağım olan aileme teşekkür ederim. Canım babam varlığıyla hep bir destek ve azim kaynağım olmuştur. Canım annem sevgi pınarım, dert ortağım, motivasyon kaynağım. Seda, bu süreçte her türlü yükümü taşıyan can yoldaşım, arkadaşım, kardeşim. Oğulcan, yaşından beklenmeyen olgunluk ve anlayışla arkadaşım, kardeşim, ağaç kakan vudim...

Siz olmasanız her şey eksik kalırdı....

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2014-50-02-027) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
TABLOLAR LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xx

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

GENEL BİLGİLER	3
2.1. Misel Oluşumu ve Kritik Misel Konsantrasyonu.....	3
2.2. İç Tuz YAM ler.....	7
2.2.1. Betainler ve Sultainler (Sülfobetainler).....	7
2.2.1.1. Betainlerin genel sentez yöntemleri.....	8
2.2.1.2. Sultainlerin (Sülfobetainlerin) genel sentez yöntemleri.....	9
2.2.2. N-Oksitler.....	10
2.2.2.1. N-Oksitlerin genel sentez yöntemleri.....	11
2.2.3. Betain, Sultain (Sülfobetainler) ve N-Oksitlerin kullanım alanları.....	12
2.3. Ftalosiyaninler.....	14
2.3.1. Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri.....	17
2.3.2. Ftalosiyaninlerin saflaştırılma yöntemleri.....	18

2.3.3. Ftalosiyaninlerin karakterizasyonu.....	20
2.3.3.1. UV-vis spektroskopisi	20
2.3.3.2. FT-IR spektroskopisi	21
2.3.3.3. NMR spektroskopisi	22
2.3.4. Ftalosiyaninlerin uygulama alanları.....	23
2.3.5. Ftalosiyaninlerin çözünürlük ve agregasyon özellikleri.....	24
2.4. Son Dönemde Yapılan Benzer Çalışmalar.....	27
BÖLÜM 3.	
ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI.....	34
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOT.....	37
4.1. Kullanılan Cihazlar.....	37
4.2. Kullanılan Kimyasallar.....	38
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL KISIM.....	39
5.1. 4-Nitroftalonitril Sentezi.....	39
5.1.1. Ftalimit sentezi.....	39
5.1.2. 4-Nitroftalimid sentezi.....	40
5.1.3. 4-Nitroftalamid sentezi.....	40
5.1.4. 4-Nitroftalonitril sentezi.....	41
5.2. Başlangıç maddelerinin sentezi.....	42
5.2.1. 2- Hidroksietil-N-((3-dimetilamino)propil)karbamat (1)'in sentezi.....	42
5.2.2. 2-Hidroksietil-N-((3-morfolino)propil)karbamat (2)'in sentezi.....	45
5.3. Ftalonitril Türevlerinin Sentezi.....	48
5.3.1. 4-(2-(N-((3-dimetilamino)propil)karbamat) oksietil)ftalonitril (3)'in sentezi.....	48

5.3.2. 4-(2-(N-((3-morfolino)propil)karbamat)	
oksietil)ftalonitril (4)'in sentezi.....	52
5.3.3. 4-(4-Karboksifenoksi) ftalonitril sentezi.....	55
5.3.4. 4-(4-(N-((3-dimetilamino)propil)amid)	
fenoksi) ftalonitril (5)'in sentezi.....	56
5.4. Amidoamid süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	60
5.4.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N-((3-	
dimetilamino)propil)karbamat)oksietil]	
ftalosiyanimato çinko (II) (6)'nin sentezi.....	60
5.4.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N-((3-	
dimetilamino)propil)karbamat)oksietil]	
ftalosiyanimato kobalt (II) (7)'in sentezi.....	64
5.4.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N-((3-	
dimetilamino)propil)karbamat)oksietil]	
ftalosiyanimato nikel (II) (8)'in sentezi.....	64
5.4.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N-((3-	
morfolino)propil)karbamat)oksietil]ftalosiyanimato	
çinko (II) (9)'nun sentezi.....	65
5.4.5. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N-((3-	
morfolino)propil)karbamat)oksietil]ftalosiyanimato	
kobalt (II) (10)'in sentezi.....	69
5.4.6. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N-((3-	
morfolino)propil)karbamat)oksietil]ftalosiyanimato	
nikel (II) (11)'in sentezi.....	69
5.4.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[4-(N-((3-	
dimetilamino)propil)amid)fenoksi]ftalosiyanimato	
çinko(II) (12)'nun sentezi.....	70
5.4.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(N-((3-	
dimetilamino)propil)amid)fenoksi]ftalosiyanimato	
kobalt (II) (13)'in sentezi.....	74
5.4.9. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(N-((3-	
dimetilamino)propil)amid)fenoksi]ftalosiyanimato	

nikel (II) (14)'in sentezi.....	74
5.5. Kuaternize Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi.....	75
5.5.1. Sülfobetain türevlerinin genel sentez yöntemi (15- 17), (24-26), (33-35).....	77
5.5.1.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2- oksietil(3-(N,N-dimetil-N-(3-sülfopropil) amonyum) propil)karbamat] ftalosiyanimato çinko (II) (15)'nin sentezi.....	77
5.5.1.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2- oksietil(3-(N,N-dimetil-N-(3-sülfopropil) amonyum)propil)karbamat] ftalosiyanimato kobalt (II) (16)'ın sentezi.....	81
5.5.1.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2- oksietil(3-(N,N-dimetil-N-(3-sülfopropil) amonyum)propil)karbamat] ftalosiyanimato nikel (II) (17)'in sentezi.....	81
5.5.1.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N- ((3-(N-propansülfonikasit)morfolino) propil)karbamat)oksietil] ftalosiyanimato çinko (II) (24)'nun sentezi.....	82
5.5.1.5. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N- ((3-(N-propansülfonikasit)morfolino) propil)karbamat)oksietil] ftalosiyanimato kobalt (II) (25)'in sentezi.....	86
5.5.1.6. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N- ((3-(N-propansülfonikasit)morfolino) propil)karbamat)oksietil] ftalosiyanimato nikel (II) (26)'in sentezi.....	86
5.5.1.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3- (N,N-dimetil-N-(3-sülfopropil)amonyum) propil)fenoksi] ftalosiyanimato çinko (II) (33)'nun sentezi.....	87

5.5.1.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3-(N,N-dimetil-N-(3-sülfopropil)amonyum)propil)fenoksi] ftalosiyanimato kobalt (II) (34)'in sentezi.....	91
5.5.1.9. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3-(N,N-dimetil-N-(3-sülfopropil)amonyum)propil)fenoksi] ftalosiyanimato nikel (II) (35)'nin sentezi.....	91
5.5.2. Betain türevlerinin genel sentez yöntemi (18-20), (27-29), 36-37).....	92
5.5.2.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-oksietil(3-(N,N-dimetil-N-(3-asetat)amonyum)propil)karbamat] ftalosiyanimato çinko (II) (18)'nin sentezi.....	92
5.5.2.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-oksietil(3-(N,N-dimetil-N-(3-asetat)amonyum)propil)karbamat] ftalosiyanimato kobalt (II) (19)'in sentezi.....	96
5.5.2.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-oksietil(3-(N,N-dimetil-N-(3-asetat)amonyum)propil)karbamat] ftalosiyanimato nikel (II) (20)'in sentezi.....	96
5.5.2.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-(N-asetat)morfolino)propil)karbamat)oksietil] ftalosiyanimato çinko (II) (27)'nun sentezi.....	97
5.5.2.5. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-(N-asetat)morfolino)propil)karbamat)oksietil] ftalosiyanimato kobalt (II) (28)'in sentezi.....	101
5.5.2.6. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-(N-asetat)morfolino)propil)karbamat)	

oksietil] ftalosiyanimato nikel (II) (29)'in sentezi.....	101
5.5.2.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3- (N,N-dimetil-N-(3-asetat)amonyum)propil) fenoksi] ftalosiyanimato çinko (II) (36)'nun sentezi.....	102
5.5.2.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3- (N,N-dimetil-N-(3-asetat)amonyum)propil) fenoksi] ftalosiyanimato kobalt (II) (37)'in sentezi.....	106
5.5.2.9. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(N- (3-propilbetain)amid)fenoksi] ftalosiyanimato nikel (II) (38)'in sentezi.....	106
5.5.3. N-Oksit türevlerinin genel sentez yöntemi (21-23), (30-32), (39-41).....	107
5.5.3.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N- (3-dimetilamin-oksit)propil)karbamat) oksietil] ftalosiyanimato çinko (II) (21)'nun sentezi.....	107
5.5.3.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N- (3-dimetilamin-oksit)propil)karbamat) oksietil] ftalosiyanimato kobalt (II) (22)'in sentezi.....	111
5.5.3.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N- (3-dimetilamin-oksit)propil)karbamat) oksietil] ftalosiyanimato nikel (II) (23)'in sentezi.	111
5.5.3.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N- (3-morfolin-N-oksit)propil)karbamat) oksietil] ftalosiyanimato çinko (II) (30)'nun sentezi.....	112
5.5.3.5. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N- (3-morfolin-N-oksit)propil)karbamat)	

oksietil] ftalosiyanimato kobalt (II) (31)'in sentezi.....	115
5.5.3.6. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N- (3-morfolin-N-oksit)propil)karbamat) oksietil] ftalosiyanimato nikel (II) (32)'in sentezi.....	116
5.5.3.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3- (N,N-dimetil-aminoksit)propil)fenoksi] ftalosiyanimato çinko(II) (39)'nin sentezi.....	116
5.5.3.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3- (N,N-dimetil-aminoksit)propil)fenoksi] ftalosiyanimato kobalt (II) (40)'nin sentezi.....	119
5.5.3.9. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3- (N,N-dimetil-aminoksit)propil)fenoksi] ftalosiyanimato nikel (II) (41)'nin sentezi.....	120
5.6. İç Tuz Yapılı Ftalosiyanimin Türevlerinin Misel Oluşturma Özelliklerinin İncelenmesi.....	121
5.6.1. Sentezlenen iç tuz yapılı maddelerin (15-41) yüzey gerilimlerinin ölçülmesi.....	121
5.7. Fotofiziksel Ve Fotokimyasal Ölçümler.....	122
5.7.1. Konsantrasyon çalışması.....	122
5.7.2. Floresans kuantum verimleri ve yaşam süreleri.....	123
5.7.3. Singlet oksijen kuantum verimleri.....	123
BÖLÜM 6.	
SONUÇ VE TARTIŞMA.....	125
6.1. Sentez ve Karakterizasyon.....	125
6.1.1. Başlangıç maddelerinin (1, 2) sentezi ve karakterizasyonu.....	125
6.1.2. Ftalonitril bileşiklerinin (3-5) sentezi ve karakterizasyonu.....	126
6.1.3. Amidoamin süstitüe ftalosiyaniminlerin (6-14) sentezi	

ve karakterizasyonu.....	128
6.1.4. İç tuz yapıları ftalosiyanın türevlerinin (15-41) sentezi, karakterizasyonu.....	134
6.1.4.1. 6-8 bileşiklerinden sentezlenen iç tuz yapıları ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu.....	134
6.1.4.2. 9-11 bileşiklerinden sentezlenen iç tuz yapıları ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu.....	139
6.1.4.3.12-14 bileşiklerinden sentezlenen iç tuz yapıları ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu.....	141
6.2. İç Tuz Yapılı Ftalosiyanın Türevlerinin (15-41) KMK Değerlerinin Hesaplanması.....	145
6.3. Fotofiziksel Ve Fotokimyasal Ölçümler.....	148
6.3.1. Konsantrasyon çalışması sonuçları.....	149
6.3.2. Floresans kuantum verimleri ve yaşam süreleri sonuçları.....	152
6.3.3. Singlet oksijen kuantum verim sonuçları.....	154
KAYNAKLAR.....	161
EKLER.....	177
ÖZGEÇMİŞ.....	232

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Absorbans
Ar	: Aromatik
Alif.	: Alifatik
¹³ C-NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
CHCl ₃	: Kloroform
CH ₃ I	: Metil İyodür
Co (II) asetat	: Kobalt Asetat
CoPc	: Kobalt Ftalosiyenin
DPBF	: 1,3-difenilizobenzofuran
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCM	: Diklormetan
DMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DMSO-d ₆	: Dötero Dimetil Sülfoksit
e.n	: Erime Noktası
EtOCOCl	: Etilkloroformat
EtOH	: Etil Alkol
FT-IR	: Fourier Dönüslümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
HCl	: Hidroklorik Asit
H ₂ O	: Su
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
J	: Jiromanyetik Sabit
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat

KMK	: Kritik Misel Konsantrasyonu
M	: Molarite
[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki
MALDI-TOF	: Matriks Destekli Lazer Desorpsiyonu/İyonizasyonu
MeOH	: Metanol
mL	: Mililitre
µL	: Mikrolitre
mmol	: Milimol
MPc(s)	: Metalli Ftalosiyanın(ler)
MS	: Kütle Spektroskopisi
NaHCO ₃	: Sodyum Bikarbonat
NaCl	: Sodyum Klorür
NH ₃	: Amonyak
Na ₂ SO ₄	: Sodyum Sülfat
Pc(s)	: Ftalosiyanın(ler)
PDT	: Fotodinamik Terapi
P ₂ O ₅	: Fosfor Pentaoksit
SOCl ₂	: Tiyonil Klorür
TEA	: Trietilamin
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TX-100	: TritonX-100
UV-Vis	: Morötesi-Görünür Bölge
YAM	: Yüzey Aktif Madde
ZnCl ₂	: Çinko (II) Klorür
Zn (II) asetat	: Çinko Asetat
ZnPc	: Çinko Ftalosiyanın
Φ _Δ	: Singlet oksijen kuantum verimi
Φ _F	: Floresans kuantum verimi
τ _o	: Doğal ışımaya ömrü
k _F	: Floresans sabiti
τ _F	: Floresans ömrü

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Anyonik, katyonik, noniyonik ve zwitter iyonik YAM örnekleri	4
Şekil 2.2. KMK üstünde sulu ortamda misel oluşumu	5
Şekil 2.3. Misel oluşumu (KMK'den sonra) ile birlikte meydana gelen fiziksel özelliklerdeki değişiklikler.....	6
Şekil 2.4. YAM monomer miktarının misel oluşumuna etkisi	7
Şekil 2.5. Glisin betain (betain)	8
Şekil 2.6. Metil sülfobetain	8
Şekil 2.7. N-hekzadesil dimetilamin ile sodyumkloro asetatın reaksiyonu sonucu N-hekzadesil betain sentezi.....	9
Şekil 2.8. Sülfobetain türevi gemini YAM sentezi	9
Şekil 2.9. Setil dimetil hidroksil sülfobetain sentezi.....	10
Şekil 2.10. Tersiyer aminoksit ve pridin amin oksit kimyasal yapısı	10
Şekil 2.11. Tersiyer ve sekonder aminlerin oksidasyon reaksiyonu	11
Şekil 2.12. Mono N-Oksit oluşum reaksiyonu.....	12
Şekil 2.13. Porfirin, porfirazin ve ftalosiyanin bileşiklerinin yapıları	15
Şekil 2.14. a) Metalsiz b) Metalli ftalosiyanin c) Metalsiz d) Metalli ftalosiyaninin 3 boyutlu gösterimi	17
Şekil 2.15. Ftalosiyanin halkasının oluşum mekanizması	18
Şekil 2.16. Ftalosiyaninlerde gözlenen agregasyon türleri	25
Şekil 2.17. a) ZnPc'nin 6 farklı çözücüdeki UV-vis spektrumu b) DCM, DMF, DMSO, EtOH, MeOH, THF	26
Şekil 2.18. Çakır, V. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşikler.....	28
Şekil 2.19. Xu, H. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik.....	29
Şekil 2.20. Karaoglu, H.R. P. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik... ..	29
Şekil 2.21. Barak, R. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik.....	30
Şekil 2.22. Durmuş, M. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik	30

Şekil 2.23. Özçemeci, M. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik	31
Şekil 2.24. Zhang, L. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik	32
Şekil 2.25. Zhang, L. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik	32
Şekil 2.26. Göl, C. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik	33
Şekil 5.1. Ftalimit sentezi.....	39
Şekil 5.2. 4-Nitroftalimid sentezi	40
Şekil 5.3. 4-Nitroftalamid sentezi	40
Şekil 5.4. 4-Nitroftalonitril sentezi.....	41
Şekil 5.5. Başlangıç maddelerinin sentezi (1, 2).....	42
Şekil 5.6. 1 bileşiğine ait IR spektrumu	43
Şekil 5.7. 1 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	44
Şekil 5.8. 1 bileşiğine ait ¹³ C spektrumu.....	44
Şekil 5.9. 1 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu	45
Şekil 5.10. 2 bileşiğine ait IR spektrumu	46
Şekil 5.11. 2 bileşiğine ait ¹ H spektrumu.....	47
Şekil 5.12. 2 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu.....	47
Şekil 5.13. 2 bileşiğine ait LCMS-MS (ESI ⁺) kütle spektrumu.....	48
Şekil 5.14. Amidoamin sübstitüe ftalonitril bileşiklerinin sentezi (3, 4)	48
Şekil 5.15. 3 bileşiğine ait IR spektrumu	50
Şekil 5.16. 3 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	50
Şekil 5.17. 3 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu.....	51
Şekil 5.18. 3 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu	51
Şekil 5.19. 4 bileşiğine ait IR spektrumu	53
Şekil 5.20. 4 bileşiğine ait ¹ H spektrumu.....	53
Şekil 5.21. 4 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu.....	54
Şekil 5.22. 4 bileşiğine ait LCMS-MS (ESI ⁺) kütle spektrumu.....	54
Şekil 5.23. 4-(3,4-disyanofenoksi)benzoik asit'e ait IR spektrumu.....	55
Şekil 5.24. Amidoamin sübstitüe ftalonitril bileşiğinin sentezi (5)	56
Şekil 5.25. 5 bileşiğine ait IR spektrumu	57
Şekil 5.26. 5 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	58
Şekil 5.27. 5 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu.....	58
Şekil 5.28. 5 bileşiğine ait LCMS-MS (ESI ⁺) kütle spektrumu.....	59

Şekil 5.29. Amidoamin sübstitüe ftalosiyaninlerin (6-14) sentezi.....	60
Şekil 5.30. 6 bileşiğine ait UV-vis spektrumu (1.10^{-5} M).....	62
Şekil 5.31. 6 bileşiğine ait IR spektrumu	62
Şekil 5.32. 6 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	63
Şekil 5.33. 6 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu	63
Şekil 5.34. 9 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	67
Şekil 5.35. 9 bileşiğine ait IR spektrumu	67
Şekil 5.36. 9 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	68
Şekil 5.37. 9 bileşiğine ait LCMS-MS (ESI ⁺) kütle spektrumu.....	68
Şekil 5.38. 12 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	72
Şekil 5.39. 12 bileşiğine ait IR spektrumu	72
Şekil 5.40. 12 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	73
Şekil 5.41. 12 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu	73
Şekil 5.42. Kuaternize ftalosiyanin türevlerinin (15-41) sentezi	75
Şekil 5.43. (Devamı)	76
Şekil 5.44. 15 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	78
Şekil 5.45. 15 bileşiğine ait IR spektrumu	79
Şekil 5.46. 15 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	79
Şekil 5.47. 15 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu	80
Şekil 5.48. 15 bileşiğine ait KMK grafiği	80
Şekil 5.49. 24 numaralı maddeye ait UV-vis spektrumu	83
Şekil 5.50. 24 numaralı maddeye ait IR spektrumu	84
Şekil 5.51. 24 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	84
Şekil 5.52. 24 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu	85
Şekil 5.53. 24 bileşiğine ait KMK grafiği	85
Şekil 5.54. 33 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	88
Şekil 5.55. 33 bileşiğine ait IR spektrumu	89
Şekil 5.56. 33 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	89
Şekil 5.57. 33 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu	90
Şekil 5.58. 33 bileşiğine ait KMK grafiği	90
Şekil 5.59. 18 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	93
Şekil 5.60. 18 bileşiğine ait IR spektrumu	94

Şekil 5.61. 18 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	94
Şekil 5.62. 18 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu	95
Şekil 5.63. 18 bileşiğine ait KMK grafiği	95
Şekil 5.64. 27 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	98
Şekil 5.65. 27 bileşiğine ait IR spektrumu	99
Şekil 5.66. 27 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	99
Şekil 5.67. 27 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu	100
Şekil 5.68. 26 bileşiğine ait KMK grafiği	100
Şekil 5.69. 36 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	103
Şekil 5.70. 36 bileşiğine ait IR spektrumu	104
Şekil 5.71. 36 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	104
Şekil 5.72. 36 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu	105
Şekil 5.73.36 bileşiğine ait KMK grafiği	105
Şekil 5.74. 21 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	108
Şekil 5.75. 21 bileşiğine ait IR spektrumu	109
Şekil 5.76. 21 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	109
Şekil 5.77. 21 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu	110
Şekil 5.78. 21 bileşiğine ait KMK grafiği	110
Şekil 5.79. 30 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	113
Şekil 5.80. 30 bileşiğine ait IR spektrumu	114
Şekil 5.81. 30 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	114
Şekil 5.82. 30 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu	115
Şekil 5.83. 39 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	117
Şekil 5.84. 39 bileşiğine ait IR spektrumu	118
Şekil 5.85. 30 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	118
Şekil 5.86. 39 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu	119
Şekil 5.87. 39 bileşiğine ait KMK grafiği	119
Şekil 5.88. a) Yüzey gerilim tayin cihazı bölümleri b) Kopma deneyinin yapıldığı tank.....	122
Şekil 5.89. Fotokimyasal ölçüm sistemi şeması	123
Şekil 5.90. DPBF (1,3-difenilizobenzofuran)	123
Şekil 6.1. 6, 7, 8 bileşiklerine ait UV-vis spektrumu (DMSO, 0.5 × 10 ⁻⁵ M)	129

Şekil 6.2. 9, 10, 11 bileşiklerine ait UV-vis spektrumu (DMSO, 1×10^{-5} M)	131
Şekil 6.3. 12, 13, 14 bileşiklerine ait UV-vis spektrumu (DMSO, 1×10^{-5} M)	133
Şekil 6.4. a) 15-17 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları su, 1.10^{-5} M. b) DMSO, 1.10^{-5} M.....	135
Şekil 6.5. 18, 19, 10 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları (su, 1.10^{-5} M).....	136
Şekil 6.6. a) 21-23 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları DMSO, 1.10^{-5} M b) su, 1.10^{-5} M.....	137
Şekil 6.7. 15-23 iç tuz yapılu sultain, betain ve N-Oksit türevlerinin UV-vis spektrumları su, 1.10^{-5} M	138
Şekil 6.8. Fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümü yapılan 6, 15, 18, 21 numaralı ftalosiyeninler.....	149
Şekil 6.9. 6 bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M).....	150
Şekil 6.10. 15 bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M).....	150
Şekil 6.11. 18 bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M).....	151
Şekil 6.12. 21 bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M).....	151
Şekil 6.13. 6 bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbans değişimi.....	155
Şekil 6.14. 15 bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbans değişimi.....	156
Şekil 6.15. 18 bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbans değişimi.....	156
Şekil 6.16. 21 bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbans değişimi.....	157

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Yaygın olarak kullanılan N-Oksit ve betain türevi YAM'ler ve kullanım alanları.....	14
Tablo 6.1. 6, 7, 8 bileşiklerine ait UV-vis spektrumunda elde edilen Q ve B band değerleri. DMSO, 0.5×10^{-5} M	130
Tablo 6.2. 9, 10, 11 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri. DMSO, 1×10^{-5}	131
Tablo 6.3. 12, 13, 14 bileşiklerine ait UV-vis spektrumunda elde edilen Q ve B band değerleri. DMSO, 1×10^{-5}	133
Tablo 6.4. 24, 25, 26 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri Konsantrasyon:.....	139
Tablo 6.5. 27, 28, 29 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri Konsantrasyon:.....	140
Tablo 6.6. 30, 31, 32 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri Konsantrasyon:.....	141
Tablo 6.7. 33, 34, 35 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri Konsantrasyon:.....	142
Tablo 6.8. 36, 37, 38 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri Konsantrasyon:.....	143
Tablo 6.9. 39, 40, 41 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri Konsantrasyon:.....	144
Tablo 6.10. İç tuz yapılı YAM'lerin KMK değerleri.....	146
Tablo 6.11. Yaygın olarak kullanılan iç tuz yapılı YAM'ler ve KMK değerleri.....	147
Tablo 6.12. 6, 15, 18, 21 bileşiklerine ait Q band, $\log \epsilon$, uyarılma ve stokes kayma değerleri.....	157
Tablo 6.13. 6, 15, 18, 21 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm sonuçları özet tablo	158

Tablo 6.14. 9, 24, 27, 30 bileşiklerine ait Q band, $\log \epsilon$, uyarılma ve stokes kayma değerleri.....	158
Tablo 6.15. 9, 24, 27, 30 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm sonuçları özet tablo	159
Tablo 6.16. 12, 33, 36, 39 bileşiklerine ait Q band, $\log \epsilon$, uyarılma ve stokes kayma değerleri.....	159
Tablo 6.17. 12, 33, 36, 39 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm sonuçları özet tablo	160

ÖZET

Anahtar kelimeler: Suda çözünür ftalosiyanimler, sentez, çözelti özellikleri, kritik misel konsantrasyonu, floresans, singlet oksijen verimi.

Bu tez çalışmasında farklı türde amido propil amin grubu içeren suda çözünür ftalosiyanim bileşiklerinin birinci sıra geçiş metal (Zn, Co, Ni) kompleksleri sentezlenmiş, yapı aydınlatma çalışmaları gerçekleştirilmiş, kritik misel konsantrasyonları belirlenmiş, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

İlk aşama olarak, karbamat türevi propil amin grubu içeren başlangıç maddeleri (**1**, **2**) sentezlenmiştir. Başlangıç maddelerinin 4-nitroftalonitril bileşiği ile nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucu sonraki basamaklarda ftalosiyanim bileşiklerinin sentezinde öncül bileşik olarak kullanılacak olan ftalonitril bileşikleri (**3**, **4**) sentezlendi. Bir diğer ftalonitril türevi olan başlangıç maddesi (**5**) literatür prosedürüne göre hazırlanan 4-karboksifenoksi grubunu taşıyan başlangıç maddesinin N,N-dimetil-1,3-propandiamin ile kondenzasyonundan hazırlandı. Ftalonitril bileşiklerinin yüksek kaynama noktalı bir çözücünde (n-pentanol, DMAE) metal tuzu varlığında baz katalizliğinde halka kapanması yöntemiyle amidoamin süstitüe ftalosiyanim bileşikleri (**6-14**) elde edildi. Hedef moleküller olan suda çözünür ftalosiyanim bileşiklerinin (**15-41**) sentezi için amido amin gruplarının tersiyer aminlerinin sodyum kloroasetat, 1,3-propansulton ve hidrojen peroksit ile katılma reaksiyonları sonucu iç tuz oluşumları gerçekleştirildi.

Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları, UV-vis, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, LC-MS/MS, MALDI-TOF kütle spektroskopisinden elde edilen verilerin kombinasyonu ve elementel analiz ölçümleri ile aydınlatıldı. **15-41** bileşikleri için kritik misel konsantrasyonları belirlendi. Tüm hazırlanan Zn (II) ftalosiyanim türevleri (**6**, **15**, **24**, **33**), (**9**, **18**, **27**, **36**) ve (**12**, **21**, **30**, **39**) için fotofiziksel ve fotokimyasal özellikler incelendi.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF OPTICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF ZWITTER IONIC SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Keywords: Water soluble phthalocyanines, synthesis, solution properties, critical micelle concentration, fluorescence, singlet oxygen quantum yield

In this study, different type amido propyl amine group containing water soluble phthalocyanines have been synthesized as first row transition metal (Zn, Co, Ni) complexes, the characterization studies have been performed, critical micelle concentration values and photophysical and photochemical properties of synthesized complexes have been investigated.

For the first step, carbamate derivative starting materials which are containing propyl amine groups (**1**, **2**) have been synthesized. As a result of nucleophilic aromatic substitution reactions between the prepared starting materials and 4-Nitrophthalonitrile compound, the phthalonitrile derivatives (**3**, **4**) were synthesized as the starting materials for the phthalocyanine derivatives which would be synthesized in the following steps. The other phthalonitrile derivative (**5**) was synthesized from the condensation reaction of the phthalonitrile compound bearing 4-Carboxyphenoxy group and synthesized according to the literature procedure with N,N-Dimethyl-1,3-propanediamine. Amidoamine substituted phthalocyanine compounds (**6-14**) were prepared by the cyclization reactions of phthalonitrile compounds in presence of metal salts, high boiling point solvents (n-pentanol, DMAE) and steric base catalysis. For synthesis of target water soluble phthalocyanine compounds (**15-41**), the addition reaction of the tertiary amines of amidoamine groups with sodium chloroacetate, 1,3-Propanesultone and hydrogen peroxide were performed for zwitter ion formations.

Synthesized compounds were characterized by the combination of UV-vis, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, LC-MS/MS, MALDI-TOF mass spectroscopic data and elemental analysis measurements. Critical micelle concentration values were measured for compounds **15-41**. Photophysical and photochemical properties were investigated for all the synthesized zinc (II) phthalocyanine derivatives (**6**, **15**, **24**, **33**), (**9**, **18**, **27**, **36**) and (**12**, **21**, **30**, **39**).

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yüzey aktif maddeler günlük hayatta pek çok kullanım alanı bulunan, buldukları ortamın yüzey ve ara yüzey gerilimini düşüren, doğal ve sentetik türleri olan kimyasal maddelerdir. Yüzey aktif maddelerin seyreltik çözeltileri normal elektrolit gibi davranırken belli bir konsantrasyonun üstünde fiziksel (osmotik basınç, iletkenlik, arayüzey gerilimi, bulanıklık gibi) ve elektriksel özelliklerinde ani bir değişim görülür. Bu değişim yüzey aktif madde türlerinin kritik misel konsantrasyonu olarak bilinen bir konsantrasyonun üzerinde kümeleşerek misel adı verilen kolloidal kümeleri oluşturması sonucu meydana gelmektedir. Bu oluşumlarda moleküllerin taşıdığı hidrofilik özellikli baş gruplar ve hidrofobik özellikli uzun alkil zincirleri veya aromatik halkalardan oluşmuş kuyruk kısımları etkili olmaktadır. Baş gruplar ise iyonik yapılı veya polar noniyonik grup topluluklarından oluşur.

Yüzey aktif maddeler yapıdaki baş grubun karakterine göre anyonik, katyonik, noniyonik ve zwitter iyonik olarak sınıflandırılmaktadır. Zwitter iyonik yüzey aktif maddelerin özellikle asit ve bazlara karşı dayanıklı olmaları kullanım alanlarını arttıran bir özelliktir.

Ftalosiyanın ismi ise literatürde, metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar ve bu bileşiklerin türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmaktadır. Ftalosiyanınlar kuvvetli asit ve bazlara, kimyasal maddelere ve ısıya karşı dayanıklı maddelerdir. Bu tür ftalosiyanınların, tekstil ve kâğıt endüstrisinde boyar madde kullanımları yaygındır. Ftalosiyanınların yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları, ısı, ışık ve asitlere karşı dayanıklı olması uygulama alanlarını arttırırken, non-süstitüe ftalosiyanınların polar ve apolar çözücülerde çözünmemesi ve kolay agregasyona uğramaları bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Çözünürlük, bu gruba ait ftalosiyanınların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesini,

karakterizasyonunu ve uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmaların çoğu yeni çözümler ftalosiyanın türlerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulama alanlarının araştırılması konusuna yoğunlaşmıştır. Organik çözümlerde çözümlülüğü arttırmak amacıyla, periferal konumlarda hacimli süstitüentler, alkil zincirleri, alkoksi veya fenoksi grupları içeren ftalosiyanın türevleri sentezlenmektedir. Hazırlanan çözümler ftalosiyanın langmuir-blodget filmlerde, fotokopi makinelerinde ve lazer yazıcılarda, elektrokromik görüntüleme aletlerinde, kanserin fotodinamik tedavisinde (PDT), antioksidant uygulamalarında, optik disklerde ve bilgi depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında ve yakıt pillerinde elektro katalizör olarak fotovoltajik hücrelerde olmak üzere pek çok uygulama alanında kullanıldığı bilinmektedir.

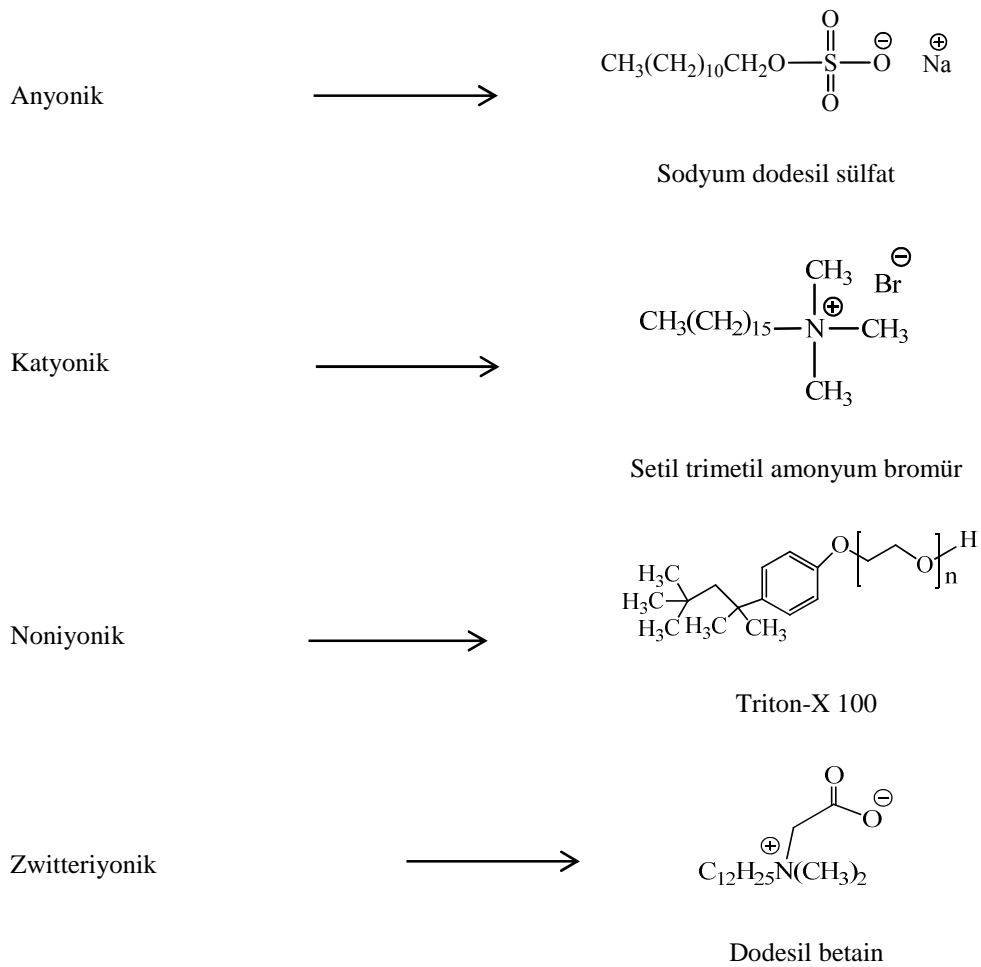
Suda çözümler ftalosiyanınler son yıllarda yukarıda bahsedilen uygulamalar açısından giderek önem kazanmaktadırlar. Suda çözümler türevlerin eldesi ftalosiyanın moleküllerinin periferal konumlarının sülfonlanması, tersiyer aminlerin kuaternize edilmesi ya da fosfat türevlerinin yapıya bağlanması yöntemleri ile mümkün olmaktadır. Suda çözümler ftalosiyanın türevlerinin deterjan sanayinde katalizör olarak da kullanımı bulunmakta olup, antioksidant uygulamaları, kanserin fotodinamik tedavisinde fotouyarıcı olarak kullanımları üzerinde çalışmaların devam ettiği yeni uygulama alanlarıdır.

Bu tez çalışmasında zwitter iyonik uç gruplar içeren suda çözümler ftalosiyanın türevleri yıldız tipinde yüzey aktif maddeler olarak sentezlenmiş, misel oluşturma özellikleri, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Misel Oluşumu ve Kritik Misel Konsantrasyonu

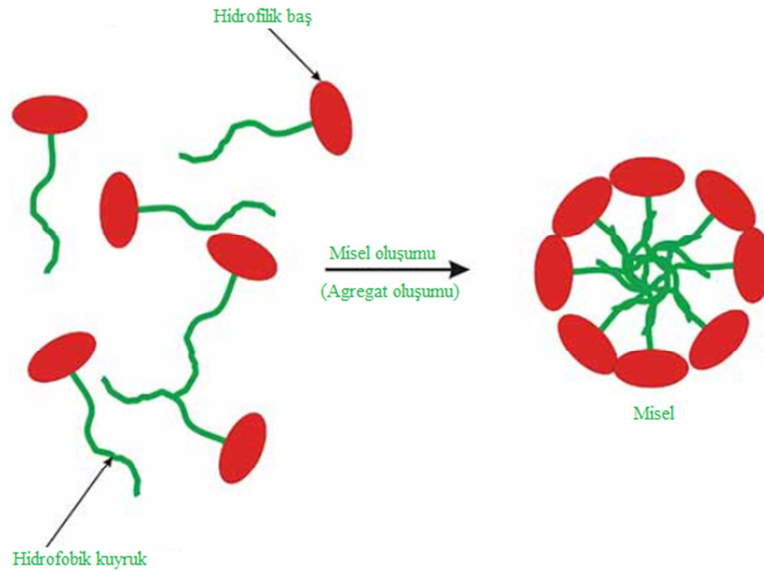
Yüzey aktif maddeler (YAM), ortamın yüzey veya ara yüzey gerilimini düşüren surfaktant olarak da bilinen önemli bir bileşik grubudur. Bu maddeler karakteristik polar ve apolar kısımlardan oluşmaktadır. YAM'ler elektrokimyasal davranışlarına göre anyonik, katyonik, noniyonik veya zwitter iyonik (iç tuz) yapılı olabilirler [1, 2]. Betain, sülfobetain, N-Oksit türevleri iç tuz yapılı YAM'ler, sentetik olarak da elde edilebilen ve endüstride birçok kullanım alanı bulunan YAM sınıfı bileşiklerdir [3-5]. Şekil 2.1.'de yaygın olarak kullanılan anyonik, katyonik, noniyonik ve zwitter iyonik YAM sınıfına ait örnekler verilmiştir. Maddelerin yüzey aktivitesi en ayrıntılı olarak sulu sistemlerde incelenmiştir.



Şekil 2.1. Anyonik, katyonik, noniyonik ve zwitter iyonik YAM örnekleri

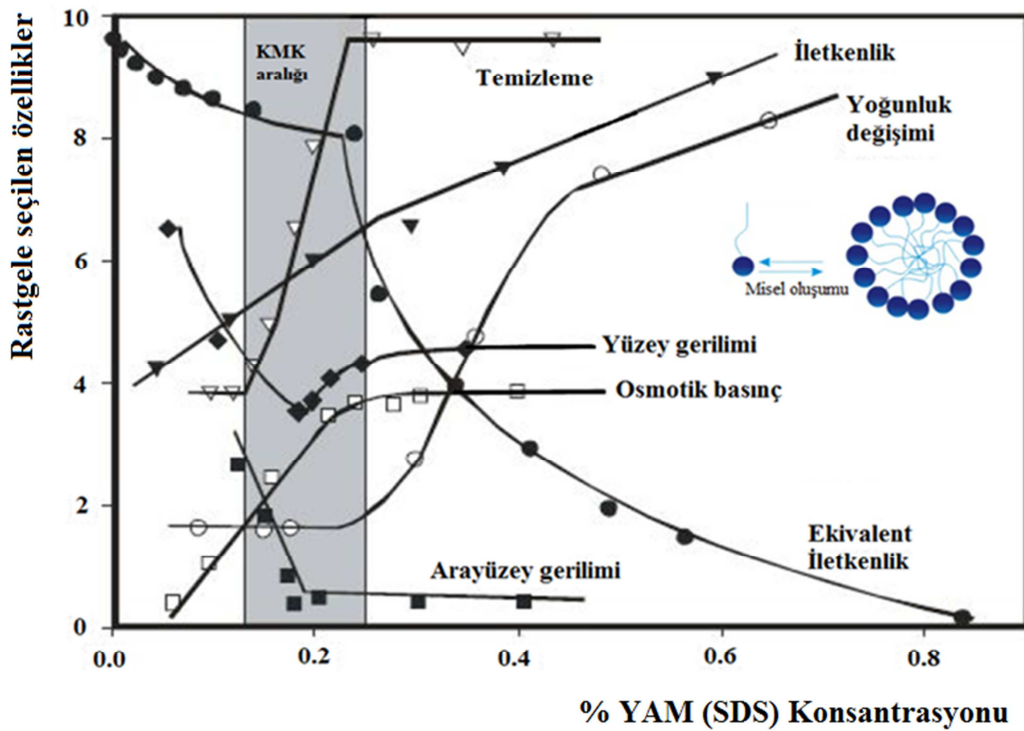
YAM'ler belirli konsantrasyonunun altında veya üstünde dikkat çekici şekilde değişen fizikokimyasal özelliklere sahiptirler. Tüm kimyasal sistemlerin minimum serbest enerjili hale geçme eğilimleri vardır ve yalın moleküllerin kümeleşip misel oluşturması serbest enerjide azalmaya neden olmaktadır. Bu nedenle YAM'ler misel oluşturma eğilimindedir. YAM moleküllerinin kümeleşerek (agregat olarak) misel (agregat) haline dönüştükleri YAM konsantrasyonuna kritik misel konsantrasyonu (KMK) denir. Bu durum YAM özelliği gösterebilen maddelerin belli bir KMK değerine sahip olmaları sonucunu doğurmaktadır. Fiziksel olarak sulu sistemlerde misel oluşumu, YAM molekülünün hidrofobik kısımlarının içe, hidrofilik kısımlarının ise sulu ortamla temasta olacak şekilde dışa yönelmesiyle gerçekleşir

(Şekil. 2.2.). KMK değeri pH, sıcaklık, iyonik güç ve çözücü etkisine bağlı olarak değişebilen bir özelliktir [6].



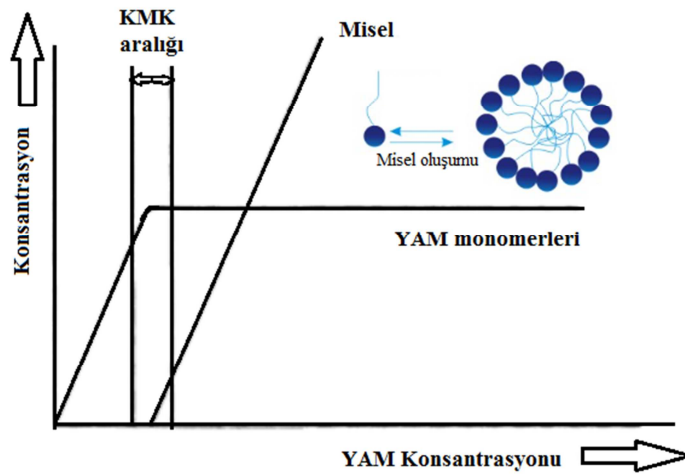
Şekil 2.2. KMK üstünde sulu ortamda misel oluşumu

KMK değerinin, YAM'lerin kullanıldığı özellikle deterjan ve ilaç sanayinde, organik sentezlerde ve biyolojik alanlarda önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri temsil ettiği bilinmektedir (Şekil 2.3.) [7, 8]. KMK değerinin üzerindeki konsantrasyonlara sahip çözeltilerde iletkenlik, yoğunluk gibi özelliklerde artış gözlenirken yüzey gerilimi, arayüzey gerilimi, temizleme özelliği ve osmotik basınç sabit kalmaktadır. Ekvivalent iletkenlik ise çözeltinin KMK değerine ulaşmasıyla ani bir düşüş gösterir. Söz konusu değişimler ölçümü yapılan çözelti konsantrasyonunun KMK değerine ulaşması ile gözlenen özelliklerdir. Örneğin deterjan sanayinde kullanılan bir YAM'nin temizleme özelliği gösterebilmesi için KMK değerinin üstünde bir konsantrasyonda YAM ile çalışılması gerekmektedir.



Şekil 2.3. Misel oluşumu (KMK'den sonra) ile birlikte meydana gelen fiziksel özelliklerdeki değişiklikler

Şekil 2.4.'te YAM monomer miktarının misel oluşumuna etkisi gösterilmiştir. Ortamda bulunan YAM miktarı KMK değerine ulaştığında misel oluşumu başlamakta ve ortamın fiziksel özelliklerinde ani değişiklikler gözlenmektedir. KMK'nun üzerindeki konsantrasyonlara denk gelecek YAM ilavesi ile misel oluşumunda belirli bir noktaya kadar artış gözlenir. Ortama eklenen YAM'nin aşırısı misel oluşturmayarak ortamda monomerler olarak bulunur. Bu durum KMK değerinin çok üstündeki konsantrasyonlarda YAM çözeltilerinin kullanılmasının ortama bir etkisi olmadığını göstermektedir. Bu nedenle KMK değerinin hesaplanarak, maksimum etki ile istenen fiziksel değişimin gerçekleşmesini sağlanabilecek YAM miktarı bulunabilmektedir.



Şekil 2.4. YAM monomer miktarının misel oluşumuna etkisi

YAM'lerin KMK değeri birçok farklı teknikle ölçülebilmektedir [9-18]. Bu teknikler şu şekilde sıralanabilir;

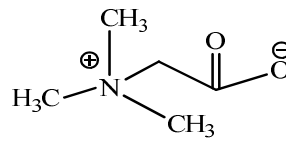
- 1) UV-vis. Spektroskopisi
- 2) IR Spektroskopisi
- 3) Floresans Spektroskopisi
- 4) Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
- 5) Kalorimetri
- 6) Yüzey Gerilimi
- 7) Voltametri

2.2. İç Tuz Yapılı YAM'ler

2.2.1. Betainler ve Sultainler (Sülfobetainler)

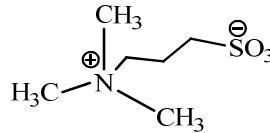
Betain ismi ilk olarak literatürde $[(CH_3)[(CH_3)_3NCH_2COO_2]$, IUPAC adı: trimetilamonyum asetat, amino asit glisin metilat türevi olan, yaygın olarak bitki ve hayvan dokularında bulunan ve doğal olarak oluşan iç tuz yapılı bir iyon için kullanılmıştır. Betain hayvanlar ve bitkilerde bulunan, kabuklu deniz ürünleri, ıspanak, buğday ve şeker pancarı gibi birçok gıdanın da yapısında bulunan önemli bir

bileşendir. Bu zwitter iyon kuaterner amonyum bileşiğidir ve trimetilglisin, glisin betain ve lizin olarak da bilinir [19]. Kimyasal olarak sentezlenen ürünlerde Şekil 2.5.'te gösterilen grubu içeren bileşikler genel olarak betain sınıfı bileşikler olarak adlandırılmaktadırlar. Fosfobetainler, sulfobetainler, karboksibetainler gibi birçok iç tuz yapılı betain türevi jellerin; mükemmel kimyasal kararlılık, iyi biyo-uyumluluk, düşük kirlenme ve mükemmel mekanik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir [20]. Betain türevlerinin fizyolojik önemi yanında deterjan sanayinde de aktif ajanlar olarak kullanıldığı bilinmektedir.



Şekil 2.5. Glisin betain (betain)

Sülfobetainler, molekülde katyonik kuaterner amonyum ve anyonik sülfonik grup içeren özellikleri betainlere benzeyen iç tuz yapılı maddelerdir (Şekil 2.6.). Sülfobetainler son dönemlerde keşfedilen, ilaç ve deterjan sanayinde kullanılan ve her geçen gün yeni uygulama alanları keşfedilen kimyasal maddelerdir [21].

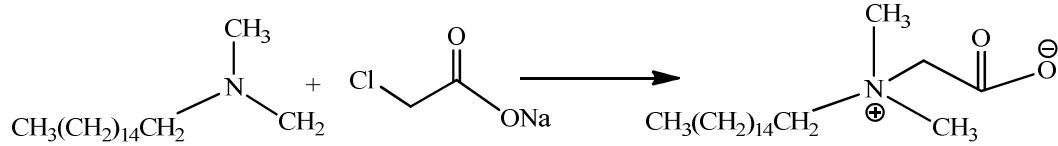


Şekil 2.6. Metil sülfobetain

2.2.1.1. Betainlerin genel sentez yöntemleri

Perine, JW. ve arkadaşları 1992 yılında farklı fonksiyonel özelliklere sahip katı betain formlarının sentez yöntemlerini içeren bir patent yayınlamışlardır. İlgili çalışmada tersiyer aminlerle klor, brom ve iyot içeren halo alkanolatların sodyum, potasyum, lityum, magnezyum, kalsiyum ve baryum tuzları ile reaksiyonu sonucu betain türevlerinin elde edilebileceği vurgulanırken en fazla tercih edilen halo alkanolat türevinin sodyum kloro asetat olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada N-hekzadesil dimetilamin ile sodyumkloro asetatın uygun bir çözücü varlığında 8 saat

geri soğutucu altında kaynatılması sonucu bir N-hekzadesil betain %95 verimle sentezlenmiştir (Şekil 2.7.).

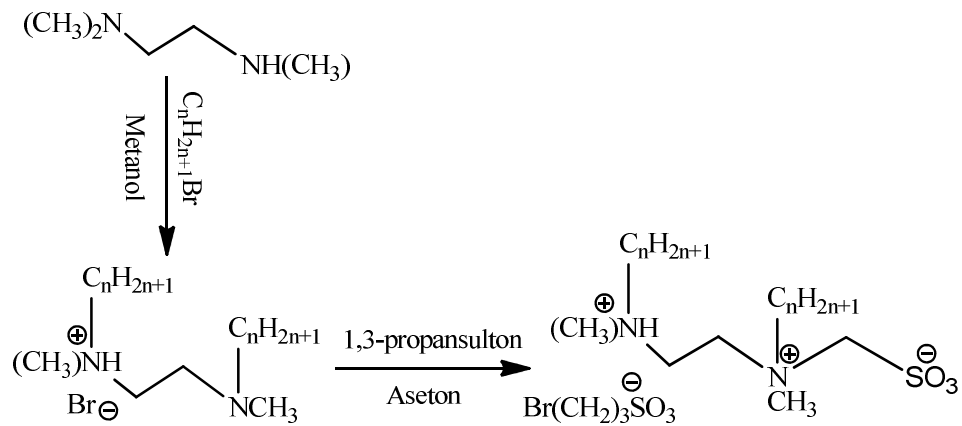


Şekil 2.7. N-hekzadesil dimetilamin ile sodyumkloroasetatın reaksiyonu sonucu N-hekzadesil betain sentezi

Sentezlenen betain türevlerinin birçoğu tersiyer aminlerin sodyumkloroasetat vb. türevlerin etilasetat veya etilalkol içinde geri soğutucu altında kaynatılması yöntemiyle elde edilmektedir [22-24]. Pridin betain hariç, en çok bilinen betain türevleri hidroskopiktirler ve genellikle bir ve birden fazla su molekülü yapıya bağlı şekilde kristallenirler [25, 26].

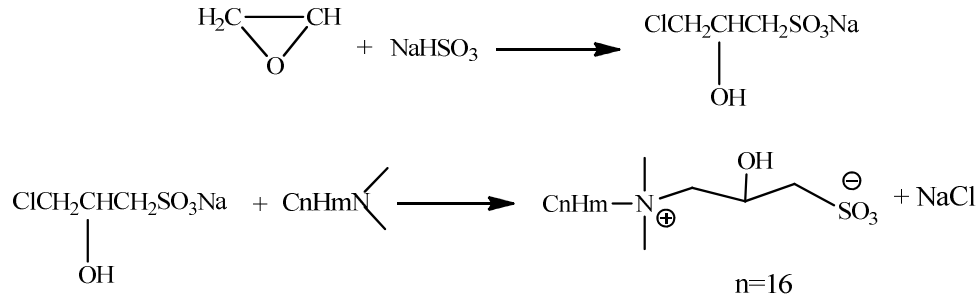
2.2.1.2. Sultainlerin (Sülfobetainlerin) genel sentez yöntemleri

1,3-propansultonun tersiyer aminlerle nükleofilik halka açılma reaksiyonları sülfobetain tip bileşiklerin oluşumunu sağlar (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Sülfobetain türevi gemini YAM sentezi

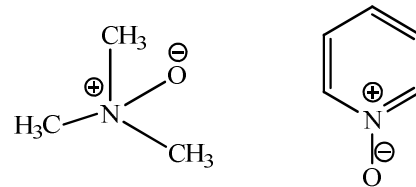
Jiang, P. ve arkadaşları bir tür hidroksilsülfobetain türevini sodyum bisülfid ilavesi ile başlangıç maddelerinin 90 °C'de 4-7 saat karıştırılması sonucu iki basamaklı reaksiyonu ile elde etmişlerdir (Şekil 2.9.) [27].



Şekil 2.9. Setil dimetil hidroksil sülfobetain sentezi

2.2.2. N-Oksitler

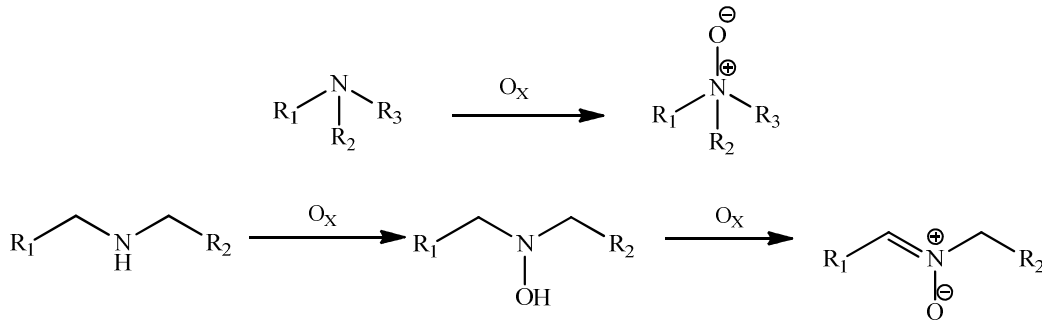
N-Oksitler, amin N-Oksit veya amin oksit olarak da bilinen iç tuz yapılı bir bileşik sınıfı olup, $\text{R}_3\text{N}^+\text{O}^-$ genel formülü ile gösterilirler. Primer, sekonder ve tersiyer aminlerden oluşan N-O grubu içeren maddeler genel olarak N-Oksitler olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.10.). $\text{R}_3\text{N}^+\text{O}^-$ yapıları uzun yıllardır kapsamlı olarak incelenen kimyasal maddelerdir. N→O bağının yüksek dipol momente sahip olması ve N-Oksitlerin hidrojen bağı yapma karakterlerinden dolayı pek çok amin N-Oksit suda oldukça iyi çözünür. Bu özellikler uzun alkil zincirlere sahip iç tuz yapılı tersiyer N-Oksitlerin deterjan sanayinden tekstil sanayisine kadar birçok endüstriyel anlamda kullanılabilmelerinin temelini oluşturmaktadır [28, 29].



Şekil 2.10. Tersiyer aminoksit ve pridin amin oksit kimyasal yapısı

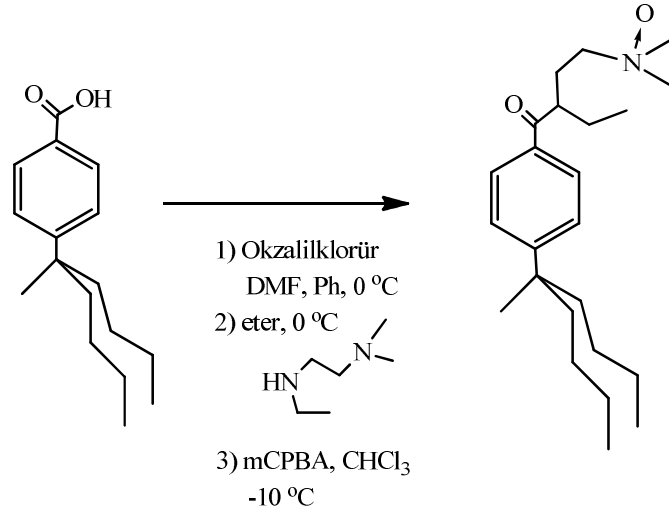
2.2.2.1. N-Oksitlerin genel sentez yöntemleri

N-Oksit türevleri organik oksidantlar ve katalitik yöntemleri içeren reaksiyonlarla elde edilebilen bileşiklerdir. O_2 ve H_2O_2 bulunma kolaylığı, ucuz olmalarının yanında reaksiyon sonunda yan ürün olarak su oluşumu nedeniyle doğa dostu bir süreç üzerinden N-Oksit olumunu sağlayan reaksiyonlarda oksidant olarak tercih edilmektedirler. mCPBA (metakloroperbenzoik asit) üzerinden yürüyen reaksiyonlarda yüksek verimle, düşük safsızlık oranı içeren ürünler edilmektedir. Ancak reaksiyonların yüksek maliyeti olması mCPBA kullanım alanını kısıtlamaktadır. N-Oksit oluşumu birçok farklı oksidant ile sağlanabilmekte olup, primer, sekonder ve tersiyer aminlerde tercih edilen oksidantlar farklılık göstermektedir. Örneğin, tersiyer aminlerin oksidasyonu için perasitler, 2-sülfoniloksaziridine, α -azohidrojenperoksitler, dioksiranlar da kullanılabilir. Tersiyer aminlerin oksidasyonu ile bir basamakta N-Oksitler elde edilebilirken sekonder aminlerin reaksiyonu iki basamaklı olarak gerçekleşir ve hidroksilamin türevi ara ürünler oluşur (Şekil 2.11.) [30-37].



Şekil 2.11. Tersiyer ve sekonder aminlerin oksidasyon reaksiyonu

Mono N-Oksit oluşumunda mCPBA, H_2O_2 'den daha hızlı ve daha yüksek verimle, saf madde oluşumunu sağlamaktadır McQuade, DT. ve arkadaşları 2001 yılında amfifilik deterjanlar ve sentezi hakkında bilgi içeren bir patent yayınlamışlardır (Şekil 2.12.) [38].



Şekil 2.12. Mono N-Oksit oluşum reaksiyonu

2.2.3. Betain, Sultain (Sülfobetainler) ve N-Oksitlerin kullanım alanları

Betain ve sülfobetain türevleri pozitif ve negatif yüklü baş grupları içeren iç tuz yapılı bileşiklerdir. İç tuz yapılı maddeler, dengeli yük, minimize dipol moment ve elektrostatik etkileşimlerinin yanı sıra yüksek hidrofilik karakterleriyle süper düşük kirlenme özelliği gösteren mükemmel adaylardır [39]. Günümüzde özellikle deterjan sanayinde uzun alifatik zincirlere sahip betain ve sülfobetain tip iç tuz yapılı YAM'ler kullanılmaktadır. İç tuz yapılı YAM'ler, molekülün hidrofilik baş kısmında negatif ve pozitif yükü birlikte içerdiklerinden amfoterik ajanlar olarak da bilinirler. Birçok zwitter iyonik YAM için katyonik kısım, pozitif yükü geniş bir pH aralığında muhafaza eden katyonik kuaterner amonyum grubundan oluşmaktadır. Anyonik kısım olarak ise karboksilik asit, sülfonik asit, sülfürik asit esteri ve fosforik asit esterleri kullanılabilir. Amfoterik yapı, moleküle yüksek pH'ta anyonik özellik kazandırıp, düşük pH'ta ise katyonik özellik gösterebilme durumu kazandırmaktadır. Aynı zamanda kuaterner amonyum içeren sülfobetain tip iç tuz yapılı maddelerin, geniş bir pH aralığında elektriksel olarak nötral oldukları da bilinmektedir. Amfoterik YAM'lerin pH değişimi ile yükünde meydana gelen değişim doğal olarak köpük oluşturma, ıslatma ve temizleme gibi bazı özelliklerini etkilemektedir. Hidrofobik filmler oluşturmadan her pH'ta yüzeyin yükünü absorplarlar ve deterjan formülasyonlarında kullanılırlar. Birçok iç tuz yapılı maddeler YAM şampuan ve deterjanlar gibi tüketici ürünlerinde kullanılmaktadır

[40]. Birçok iyonik YAM ile karşılaştırıldığında göz ve deriye karşı hassastırlar ve düşük toksisite gösterirler. Ayrıca iç tuz yapılı YAM'ler modern YAM sistemlerinde aranan özelliklerden doğa dostu ve doğada kolay ayrışma özelliklerine sahip türevlerdir [41, 42]. Mükemmel suda çözünürlükleri, geniş izoelektrik aralıkları, cilt ve gözlerle aşırı duyarlılık, yüksek köpük kararlılığı, tuz ve sıcaklık gibi dış etkenlere olan kararlılıklarıyla endüstride önemli uygulama alanına sahip olmalarına neden olmuştur.

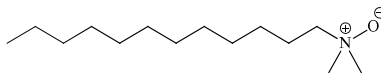
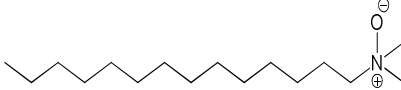
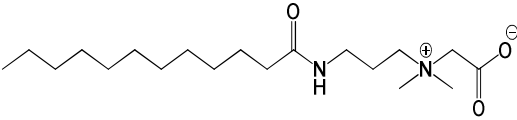
Yüzey modifikasyonlarına ek olarak deterjan olmayan sülfobetain benzeri zwitter iyonik bileşikler enzimler ve antibiyotikler gibi proteinlerin yeniden katlanmasına yardımcı olmak ve hatta proteinlerin termal kararlılığını arttırmak için kullanışlı katkı maddeleri olarak gösterilmişlerdir.

Literatürlerde sülfobetain monomerlerinin, kopolimerler için sentetik tekstil lifleri ve koruyucu kolloidler gibi fonksiyonel monomerler olarak kullanım alanları olduğu da görülmektedir. Sülfobetain ve karboksi betainler içeren zwitter iyonik polimerlerle işlevselleştirilen yüzeylerin protein adsorpsiyonu ve biofilm oluşumuna dirençli olduğunu bilinmektedir [43-47].

Aminler gibi azot içeren yapılar oksidasyon proseslerinde önemli substratlardır. N-Oksitlerin stokiyometrik oksidantlar ve özellikle son dönemlerde Lewis Baz katalizörleri olarak kullanımları bilinmektedir. Tersiyer aminoksitler 19 yy'dan bu yana üzerinde çalışılan önemli kimyasal yapılardır. Bu ilginin en önemli nedeni deterjan ve polimer endüstrisinden, kemoterapiye kadar birçok kullanım alanına sahip olmalarıdır. Alifatik tersiyer aminoksitler şampuanlarda ve deterjanlarda kullanım alanına sahip olmakla beraber, N-Oksitler sabunlar, diş macunları, deterjanlar, şampuanlar, kozmetik ve birçok biyolojik sistemin ana bileşenleri arasındadır. Söz konusu kullanım alanları nedeniyle, araştırmacılar aminoksitlerin reaksiyon mekanizması ve biyokimyasal uygulamaları üzerine çalışmalara ağırlık vermektedir.

Yaygın olarak kullanılan betain ve N-Oksit türevi YAM'ler ve kullanım alanları Tablo 2.1.'de verilmiştir. Betain türevlerinden kokoamidopropilbetain, köpük arttırıcı olarak deterjan sanayinde, temizleyici olarak ıslak mendillerde, antimikrobiyal ve köpük arttırıcı olarak şampuanlarda emülsiyon ajanı ve kıvamlaştırıcı olarak kozmetikte ve cilt beyazlaştırıcı ürünlerde kullanılmaktadır [48-50]. Yine yaygın olarak kullanılan N-Oksit türevlerinden miristil aminoksit benzer kullanım alanlarına sahip bir ajan olarak kozmetik ve deterjan sanayinde karşımıza çıkan bir üründür [51-53].

Tablo 2.1. Yaygın olarak kullanılan N-Oksit ve betain türevi YAM'ler ve kullanım alanları

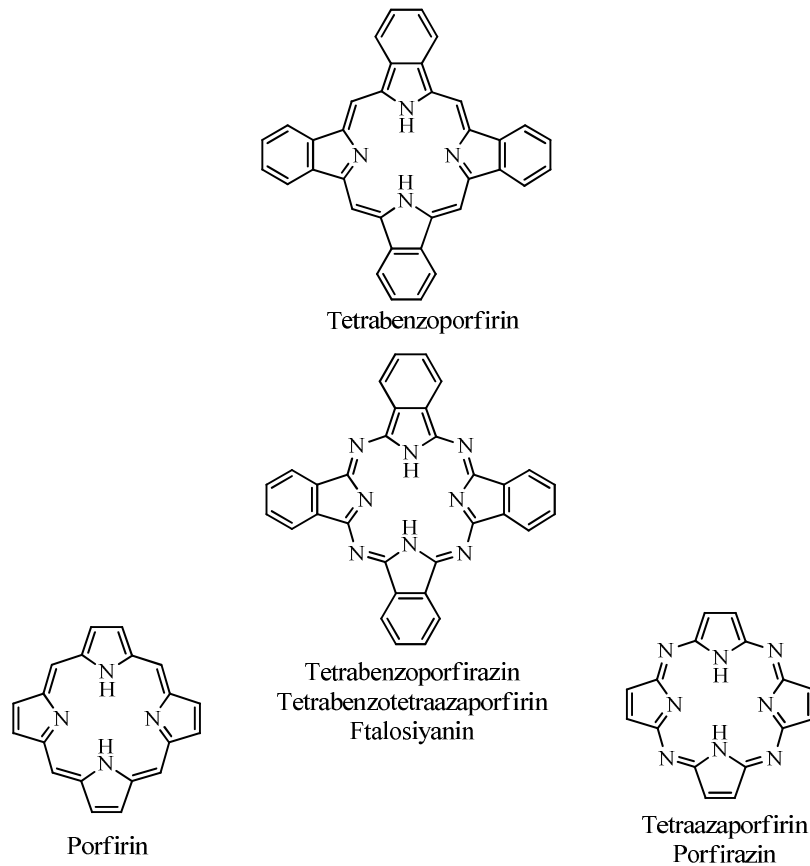
Karakter	Adı	Açık yapısı	Kullanım alanı
Noniyonik	Laurilami noksit		Deterjan Hammaddeleri, Kozmetik Hammaddeleri
Noniyonik	Miristila minoksit		Deterjan Hammaddeleri, Kozmetik Hammaddeleri
Noniyonik	Kokoami dopropilb etain		Deterjan Hammaddeleri, Kozmetik Hammaddeleri, Saç Bakımı Kimyasallar

2.3. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler 18- π elektron sistemine sahip, merkez boşluğuna birçok metal iyonu bağlanabilen, çeşitli sübstitüentlerle her geçen gün yeni bir uygulama alanı keşfedilen, dört iminoizoindolin ünitesinden oluşan simetrik makrohalkalardır [54-56]. Ftalosiyanimler doğal olarak bulunmazlar ancak sentetik olarak üretilen bu makrohalkalar, doğal porfirinlere benzemekte olup, yapısal olarak porfirin

gruplarının kararlı, yüksek delokalize π elektronlarına sahip tetraazatetrabenzo analoglarıdır ve tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da bilinmektedirler (Şekil 2.13.) [57, 58].

Çalışmanın amacına göre sentezlenen ftalonitril türevlerinin bir veya iki süstitüent taşımasına bağlı olarak ftalosiyanınlerin tetra veya okta süstitüe olarak sentezi mümkündür. Tetra süstitüe ftalosiyanınler, genelde 3-nitro veya 4-nitro ftalonitril türevlerinden sentezlenmektedir. Ftalosiyanınler genellikle dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluşturmaktadır.



Şekil 2.13. Porfirin, porfirazin ve ftalosiyanın bileşiklerinin yapıları

Ftalosiyanınlerin yüksek koordinasyon sayısına sahip metallerle oktahedral veya kare piramit kompleksler oluşturduğu da bilinmektedir. Ayrıca halkaya bağlı süstitüentlerin aynı veya farklı olması ftalosiyanınleri simetrik veya asimetric

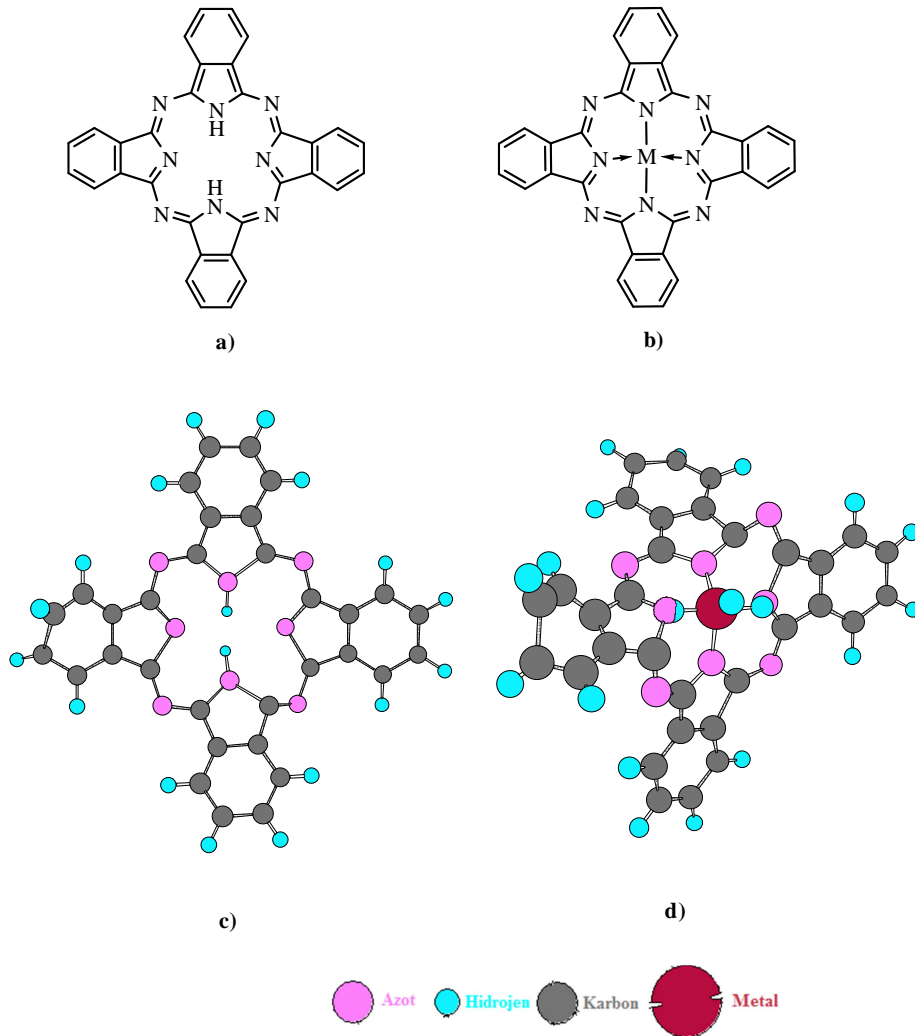
süstitüe olarak ayırmaktadır. Simetri ftalosiyanın yapılarının çözünürlük ve agregasyon özelliklerine etki eden bir kavramdır.

Ftalosiyanınler metalli ve metalsiz olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Metal atomu, molekülün elektronik delokalizasyonunu ve aromatik karakterini arttırmaktadır. Metal iyonunun çapının ftalosiyanın halka boşluk çapına uygunluğu molekülün kararlılığına etki etmektedir. Merkez atomu ayrıca singlet oksijen üretimine, kuantum verimine ve nonlineeriteye etki eden bir unsurdur [59-61].

Ftalosiyanın ve türevleri mavi ve yeşil renklerinden dolayı boya ve pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Bir kısım MnPc molekülü bilinen ftalosiyanın renklerinin dışında kahverengi olarak elde edilmiştir. Kobalt ve mangan ftalosiyanın kompleksleri özellikle katalizör uygulamalarında dikkat çekmektedir [62-63]. Bu ve benzer uygulamaların yanı sıra ftalosiyanınler karakteristik π -konjugasyonlarından dolayı elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özelliklerinin amaca göre değiştirilebilmesi, elektrokromik görüntüleme aletlerinde, kanserin fotodinamik tedavisinde (PDT) ve optik disklerde non-lineer optik malzeme gibi birçok alanda kullanım imkânı sağlamaktadır [64-66].

2.3.1. Ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri



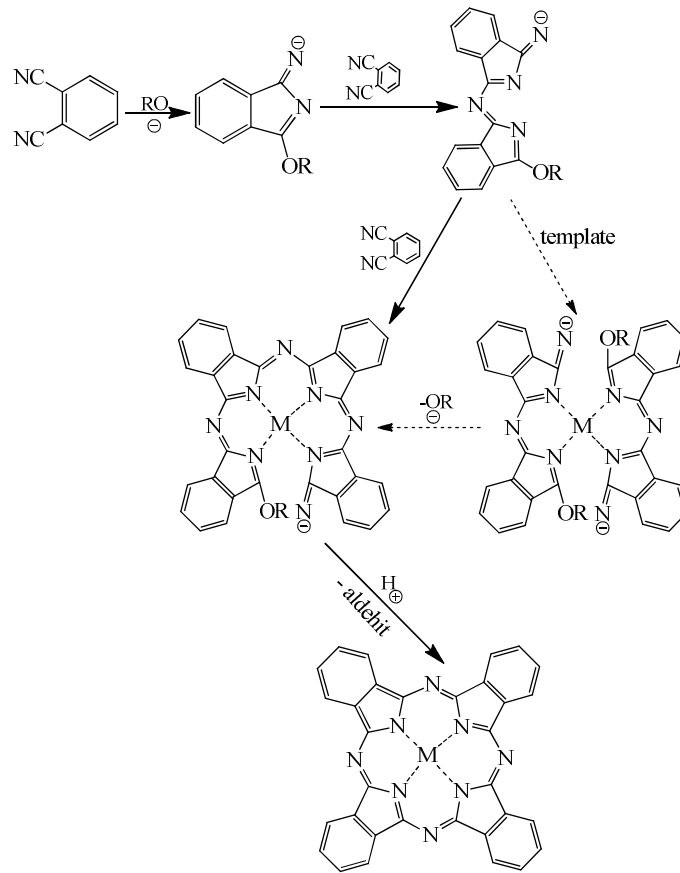
Şekil 2.14. a) Metallsiz b) Metalli ftalosiyenin c) Metallsiz d) Metalli ftalosiyenin 3 boyutlu gösterimi (M=Mangan)

Ftalosiyenin türevleri amaca uygun olarak, ftalik anhidrit, ftalimit gibi ftalik asit türevlerinden, ftalik asit ve ftalonitrilden, diiminoisindolin, o-siyano benzamid gibi aromatik orto-dikarboksilik asitlerden sentezlenebilmektedir. Fonksiyonel grup içeren birçok ftalosiyenin molekülü yine amaca uygun olarak seçilen veya sentezlenen orto-süstitüe bir başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu ile elde edilebilmektedir. Ftalosiyeninlerin sentezinde öncül bileşik olarak orto-süstitüe ftalonitril türevlerinin tercih edilmesi yüksek verimle madde sentezini mümkün kılmaktadır. Ftalik anhidrit ve diğer başlangıç maddelerinden yola çıkılarak yapılan

sentezlerde düşük maliyet bir avantajken sentezi gerçekleştirilen ftalosiyaninle birlikte elde edilen yüksek safsızlık bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

Metalli ftalosiyaninlerin sentezinde farklı metal tuzları kullanılarak metale bağlı yeni fonksiyonlar içeren ftalosiyanin yapıları elde etmek mümkündür (Şekil 2.14.) [67-70].

Ftalosiyaninlerin bilinen oluşum mekanizması Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15. Ftalosiyanin halkasının oluşum mekanizması

2.3.2. Ftalosiyaninlerin saflaştırılma yöntemleri

Ftalosiyanin ve türevlerinin saflaştırılmasında kullanılan yöntemlerin başında kromatografi gelmektedir. Kromatografik ayırma yönteminde maddenin kolonda

bozunması veya silikaya yapışıp tekrar izole edilememesi bu yöntemin en büyük dezavantajlarındanır.

Unsüstitüe ftalosiyeninler ve metalli türevleri için kullanılan saflaştırma yöntemleri;

1) Süblimasyon yöntemiyle,

2) H_2SO_4 ve benzeri güçlü asitlere karşı dayanıklı olduklarından öncelikle ftalosiyani asit içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme, (Bu yöntem metalli ftalosiyenin türevlerinde metal iyonunun yapıdan ayrılmasına ve metalsiz türevlerin elde edilmesine neden olduğu için fazla tercih edilmemektedir. Ayrıca sülfürik asit kullanımı ftalosiyenin halkasındaki meso-azotların protonlanmasına yol açarak optik ve redoks özelliklerinde değişikliklere neden olmaktadır. Yine sülfürik asit kullanımı halkanın uç gruplarının sülfolanmasını sağlayabilmekte ve işlem sonunda suda çözünür farklı bir tür ftalosiyenin elde edilebilmektedir. Bir diğer sorun asit olarak HNO_3 kullanıldığında ortaya çıkmaktadır. Ftalosiyenin molekülleri nitrik asit ile muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşmektedir.

Süstitüe ftalosiyeninler için kullanılan saflaştırma yöntemleri;

1) Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyenin molekülünü, kendisinin çözünmediği, çeşitli çözücülerde yıkayarak çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak veya tersi işlem uygulama,

2) Çözünen süstitüe ftalosiyeninlerin ekstraksiyonu ve daha sonra çözücünün buharlaştırılması,

3) Amino süstitüe ftalosiyeninlerde derişik HCl içinde çözme ve daha sonra bazik ortamda çöktürme,

4) Asimetrik ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında, Silikajel ve Alümina gibi dolgu maddeleri üzerinde kolon kromatografisi uygulama,

- 5) Derişik H₂SO₄ içinde çözüme ve yeniden soğuk su ya da buzda çöktürme,
- 6) Süblimasyon metotları,

2.3.3. Ftalosiyanınların karakterizasyonu

2.3.3.1. UV-vis spektroskopisi

Anorganik kimyada UV-vis spektroskopisi ile en fazla ilişkili araştırma alanı, renkli geçiş metal kompleksleridir. Belirli oksidasyon durumlarındaki geçiş metallerinin kompleksleri benzer renktedir. Örneğin, çoğu Cu (II) kompleksleri mavi ve pek çok demir (II) ve nikel (II) kompleksleri yeşil renklidir. Gözlenen renk metalin oksidasyon durumundaki değişimle çarpıcı bir şekilde değişebilir. Örneğin yeşil renkli demir (II) kompleksleri, demir (III) formunda turuncu/kahverengi olarak gözlenmektedir. Bunun sebebi, rengin, metale ve metalin sahip olduğu d-elektronlarının sayısı yani oksidasyon durumu ile ilgili olmasıdır. Ftalosiyanınların yaygın olarak görülen mavi-yeşil renk oluşumlarının sebebi düzlemsel aromatik 18- π -elektronuna sahip ftalosiyanınların elektronca zengin olmaları nedeniyle görünür bölgede verdikleri şiddetli absorpsiyon pikleri ve ftalosiyanın bileşiminin geometrik yapısı ile ftalosiyanın halkasına süstitüe olan ligandların kimyasal özellikleridir [71, 72].

Ftalosiyanınların saflık ve renk derinliği eşsiz bir özellik olarak yaklaşık 670 nm’de kırmızı bölgede görünür bölgenin sonunda, genelde 10⁻⁵ M lık derişimlerinde 4-5 civarında yüksek ϵ değerleri ortaya çıkmaktadır. Örneğin, 500 nm civarında ortaya çıkan bantlar metal ve ftalosiyanın halkasındaki yük transfer geçişleri renk tonu değişikliğini sağlamaktadır [58].

MPC(-2)’in UV-vis spektrumunda Q, B, N, L ve C temel olmak üzere 5 adet $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bandı sırasıyla 660, 320, 275, 245 ve 210 nm civarında gözlenmektedir. Ana yapıdaki ftalosiyanın halkasında yer alan, metal ile bağ yapabilen eşdeğer 4 adet azot atomu yer aldığından metalli ftalosiyanınlar D_{4h} simetrisine sahiptir. Bu durum

metalli ftalosiyanimlerde 650-700 nm'de yer alan Q bandı bölgesinde keskin tek pik görülmesine neden olmaktadır. Bu durumun aksine metallsiz ftalosiyanimlerde iki tane NH grubu yer almaktadır ve bu molekülün simetrisinde bir değişmeye neden olmaktadır. Böylece metallsiz ftalosiyanimler indirgenmiş D_{2h} simetrisine sahip oldukları için Q bandında bir yarılma meydana gelir ve neredeyse eşdeğer yarılmış halde iki pik (splitting band) görülür [55, 73-76]. Ek olarak ftalosiyanim yapılarının UV-vis spektrumunda merkezi metal iyonunun yarıçapı arttıkça, süstitüsyon ve çözücü etkisine de bağlı olarak Q bandı absorpsiyonun dalga boyu kırmızıya (batokromik etki) kayabilmektedir [77, 78].

Ftalosiyanimlerin spektral özelliklerini etkileyen başlıca etkenler; merkez metal atomu, çözücü, agregasyon, π konjugasyonu, molekülün simetrisi ve ftalosiyanim halkasına bağlı gruplardır. Non-periferel konumdaki süstitüentler, Q bandında kırmızıya kaymaya ve periferel konumdaki süstitüentlere göre daha fazla agregasyona neden olurlar. Halkanın periferel konumlarına elektron verici alkoksi veya ariloksi grupları bağlanırsa makro halkanın mesafesi kısalır ve Q bandında güçlü bir kırmızıya kayma görülür [79].

Yüksek konsantrasyonlara çıkılması veya polar çözücülerin kullanılması Q bandının solunda bir omuz oluşmasına ve dolayısıyla Q bandının şiddetinde bariz bir azalma gözlenmesine neden olur.

Tüm bu bilgiler ışığında UV-vis spektroskopik ölçüm sonucu, sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanimin metalli ya da metallsiz olduğuna dair net bilgi vermekle beraber, çözücü içindeki agregasyonu, madde saflığı, olası rengi ve daha önce sentezlenmiş ise aynı yapı olup olmadığı ile ilgili olarak araştırmacıyı büyük ölçüde aydınlatmaktadır.

2.3.3.2. FT-IR spektroskopisi

Kırmızı ötesi spektrumları, organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupların varlığının tespiti ve iki organik bileşiğin aynı olup olmadığı hakkında olmak üzere

araştırmacıya iki türlü bilgi sağlamaktadır. IR spektrumlarında, spektrum düzlemi “fonksiyonel grup bölgesi” ve “parmak izi bölgesi” olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Fonksiyonel grup bölgesi 4000-1300 cm^{-1} arasındaki kısa dalga boyu bölgesidir ve OH, NH, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ gibi önemli fonksiyonel grupların karakteristik gerilme pikleri bu bölgede ortaya çıkmaktadır. Parmak izi bölgesi ise spektrumun 1300–909 cm^{-1} bölgesine denk gelir ve söz konusu bölgede elde edilen titreşimler moleküle özgüdür.

Diğer birçok moleküle kıyasla ftalosiyanın yapılarının IR spektrumlarını yorumlamak daha kolaydır. Metalsiz ftalosiyanınlar ile metalli ftalosiyanınlar arasındaki temel fark 3300 cm^{-1} civarında görülen N-H gerilim titreşim bandıdır. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların her ikisinde de aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3000-3050 cm^{-1} civarında, C-C gerilme titreşim bandı 1450-1600 cm^{-1} civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları 750-800 cm^{-1} arasında gözlenmektedir [80, 81].

2.3.3.3. NMR spektroskopisi

IR spektroskopisi bir molekülde bulunan fonksiyonel grupların (-COR, -COOR, -CN, -NO₂, SO₂R, vb.) varlığını ortaya koyarken, bu grupların nereye ve ne şekilde bağlandığı hakkında bilgi sağlamaz. Bu bilgilerinin tamamlanması Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) ile mümkün olmaktadır. NMR ile bir bileşikte atomların birbirine bağlanışının (konstitüsyon tayini) yanı sıra konfigürasyon ve konformasyon tayini yapmak da mümkündür [82].

Süstitüe olmayan ftalosiyanınlarda periferel ve non-periferel pozisyondaki protonlar eşit şiddette sinyal vermektedir. Halkaya eklenen süstitüentler ve eksenel konumdaki ligantlarla metalli ftalosiyanınların ¹H-NMR spektrumu daha da karmaşık hale gelir. Süstitüentlerin yapısına ve konumuna göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak süstitüe elektron verici gruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici gruplar kuvvetli alana kaydırır. Tetrasüstitüe ftalosiyanınlar genelde izomer karışımı halinde

bulduklarından ilgili bileşik grubuna ait net bir NMR spektrumu gözlemek her zaman mümkün olmamaktadır. Tetrasüstitüe ftalosiyanın NMR spektrumlarında gözlenen pikler oktasüstitüe olan türevlerine göre daha yayvan çıkmaktadır.

2.3.4. Ftalosiyanın uygulama alanları

Yüksek termal kararlılık, kimyasal dayanıklılık, yüksek renklendirme özelliği, yarı-iletkenlik, fotoiletkenlik, katalitik aktivite gibi üstün özellikleri nedeniyle ftalosiyanın ve türevleri detaylı bir şekilde incelenmiş ve çok farklı alanlardaki olası uygulamaları tespit edilmiştir [83-95]. Ftalosiyanın, tekstil ve kâğıt endüstrisinde boyar madde, langmuir-blodget filmlerde, fotokopi makinelerinde ve lazer yazıcılarda, elektrokromik görüntüleme aletlerinde, kanserin fotodinamik tedavisinde (PDT), antioksidan uygulamalarında, optik disklerde ve bilgi depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında, yakıt pillerinde elektro katalizör olarak fotovoltaiik hücrelerde olmak üzere pek çok uygulama alanında kullanıldığı bilinmektedir [96-102].

Suda çözünür ftalosiyanın canlı metabolizmada dağılma özelliği gösteren türevler olup fotodinamik terapi’de etkin fotoalgılayıcılar olarak kullanılmaktadır [103, 104]. Ftalosiyanın PDT uygulamaları son dönemde ilgi çekici hale gelmiştir. PDT, özellikle kanser ve bulaşıcı hastalıkların tedavisinde kullanılan, istenmeyen hücrenin tahribi için, görünür veya yakın-kızılötesi radyasyon ve oksijen üreten foto uyarıcı kullanan bir tedavi yöntemidir. Foto uyarıcılarda aranan ilk özellik kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermesi ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmesidir. Bunun yanında kolay sentezlenebilmesi, sadece ışığın varlığında singlet oksijen üretimi (toksik etki göstermesi), fotokararlılık ve çözelti ortamında minimum agregasyon foto uyarıcılarda aranan özelliklerdendir. Uzun uyarılmış yaşam ömürleri nedeniyle metalli ftalosiyandan diamanyetik metal içeren Zn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} ve suda çözünür türevler özellikle tercih edilmektedir [105-110].

2.3.5. Ftalosiyeninlerin çözünürlük ve agregasyon özellikleri

Ftalosiyenin halkasının periferal ve non-periferal konumlarına farklı hacimli fonksiyonel grup içeren süstitüentler bağlanarak çözünür ftalosiyeninler sentezlenmektedir. Yaygın olarak sentezlenen ftalosiyenin yapılarında 4 (tetrasüstitüe) veya 8 (oktasüstitüe) süstitüent bulunmaktadır. Halkaya bağlı süstitüentlerin boyutu ve yapısı dışında, simetride yapacağı değişiklik çözünürlüğü önemli derecede değiştirmektedir. Periferal pozisyonlarındaki süstitüentlerin simetrik olmayan dizilişlerinden dolayı yüksek dipol momente sahip olmaları ve 4 farklı yapısal izomer karışımından oluşmaları nedeniyle tetrasüstitüe ftalosiyeninler aynı süstitüentleri içeren oktasüstitüe olanlara göre organik çözücülerde daha iyi çözünürlük özelliği göstermektedirler. Alkil zincirleri, ariloksi yapıları, eterler, aminler, tiyoller ve çeşitli asidik basit yapılar da çözünürlüğü arttırmak için kullanılmaktadır [111].

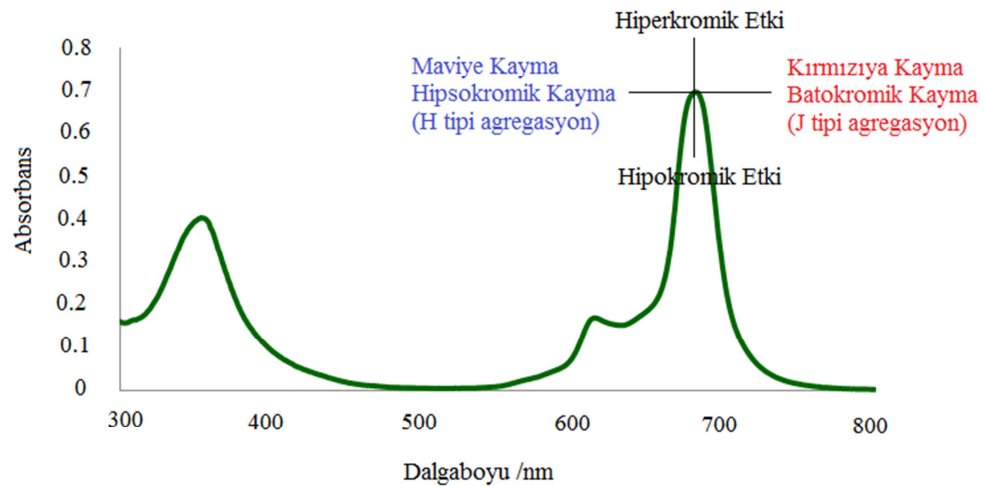
Periferal pozisyonlara bağlanan hacimli gruplar kristal haldeki moleküller arası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünürlüğü arttırmaktadır. Uzun alkil, alkoksi veya alkiltiyo zincirleri ftalosiyeninlerin apolar çözücülerde çözünürlüğü arttırmırlar.

Bir ftalosiyenin halkasını suda çözünür yapmanın en kolay yollarından biri yapıya –SO₃H, –SO₃Na ve –COOH gibi basit süstitüent gruplarını bağlamaktır. Kuaterner amonyum veya sülfo grupları geniş bir pH aralığında su içindeki çözünürlüğünü arttırmaktadır [112]. Kuaternize edilmiş amonyum grupları hidrofilik karakter gösterdikleri için sulu ortamda iyi çözünürken DMF ve DMSO dışındaki organik çözücülerde çözünmediği bilinmektedir. Çakır, V. ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada sentezi gerçekleştirilen kuaternize ftalosiyenin türevlerinin metanol ve etanol gibi organik çözücülerde agregasyona uğramadan çözünürlük gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır [113].

Çözünürlük ve agregasyon birbirleri ile ters orantılı durumlardır. Ftalosiyeninler 18 π elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılı moleküllerdir. π -konjuge

sistemlerde p-orbitallerinin moleküller arasında örtüşmesi π - π etkileşimlerine neden olmaktadır ve π -elektron sayısı arttıkça etkileşimler de daha güçlü hale gelmektedir. π - π etkileşimleri, çok sayıda delokalize π -elektronları bulunmasından dolayı antrasen, trifenilen, koronen ve ftalosiyanimler gibi aromatik yapılarda güçlü etkiye sahiptir. Ftalosiyanimin makrohalkasının mesafesini azaltarak π istiflenmesine (agregasyon) neden olan bu güçlü konjuge π -elektron sistemidir [114]. Ftalosiyanimlerde agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanim halkasının moleküler arası çekim kuvvetleri ile istiflenmesi sonucu oluşur.

π - π^* istiflenme geçiş dipollerinin yönüne bağlı olarak ftalosiyanimin moleküllerinde, H-tipi agregasyon (hipsokromik kaymaya ve daha geniş bir Q band oluşumuna neden olur) ve J tipi agregasyon (batokromik kaymaya neden olur) olmak üzere tek boyutlu ve iki tiptir (Şekil 2.16.). Birbirlerinden oldukça farklı olan bu iki tip agregasyondan J-tipi daha nadir olarak gözlenmektedir. Hidrofilik türevler, karboksilatlar, sülfonatlar, amonyum, polioksietilen, glikoz ve fosfonatları içeren ftalosiyanimlerin sulu çözeltilerinin yüksek H-tipi agregasyon gösterdiği bilinmektedir. Bu yüksek agregasyon tipi ftalosiyanimin moleküllerinin birçok çözücüdeki çözünürlüğünü azaltarak, ışık absorplama, floresans kuantum verimleri gibi fotokimyasal özelliklerinin de azalmasına neden olmaktadır [115-118].

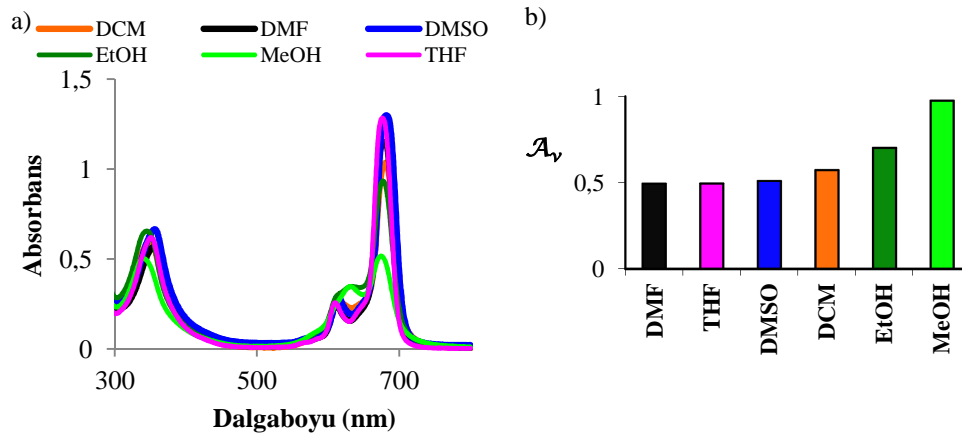


Şekil 2.16. Ftalosiyanimlerde gözlenen agregasyon türleri

Ftalosiyenin yapılarının çözelti ortamındaki agregasyon derecelerini belirleyen “agregasyon değeri” tanımlaması daha önce yaptığımız bir çalışmada literatüre kazandırılmıştır. Söz konusu “agregasyon değeri” maksimum B bandı değerinin maksimum Q bandı değerine oranını olup “ \mathcal{A}_v ” ile tanımlanmış ve ilgili eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır (Denklem 2.1).

$$\mathcal{A}_v = A_{B_{max}} / A_{Q_{max}} \quad (2.1)$$

Şekil 2.17’de tez kapsamında sentezlenen amidoamin süstitüe çinko ftalosiyenin bileşiğinin (9) agregasyonuna çözücü etkisi ölçülmüş ve farklı çözücü varlığında agregasyonları “agregasyon değeri eşitliği” ile hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir. Bu eşitlik ile aynı koşullardaki bir değişkenin (sıcaklık, konsantrasyon, pH, çözücü ve iyonik gerilim gibi) agregasyona etkisi basit şekilde hesaplanabilmektedir [119].



Şekil 2.17. a) ZnPc’nin 6 farklı çözücüdeki UV-vis spektrumu b) DCM, DMF, DMSO, EtOH, MeOH, THF çözücülerindeki Agregasyon değeri (\mathcal{A}_v) (Konsantrasyon= 1×10^{-5} M)

Ftalosiyenin moleküllerinde agregasyona neden olan etkenler; çözücü, konsantrasyon, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonunun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonunun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması, metallsiz ya da metalli ftalosiyenin oluşu ve çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının etkisi şeklinde sıralanabilir [120].

Periferal pozisyondaki hacimli gruplar, crown eter, tert-bütül grupları siterik engel oluşturup moleküller arası mesafeyi arttırdığından ftalosiyanın agregasyon seviyesini minimize ederler [116, 117]. Altı koordinasyonlu metali ftalosiyanın komplekslerinde aksel ligantların sterik engelinden dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerde ise agregasyon bilinen bir durumdur. Bununla beraber çözücü sistemine DMSO ve DMF çözücülerinin eklenmesi de agregasyonu azaltmaktadır. Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) ya da dielektrik sabiti büyüdükçe de agregasyon artar.

Güçlü agregasyona uğrayan ftalosiyanın molekülünün spektroskopik davranışlarında farklılıklar ortaya çıkar. Örneğin, ^1H ve ^{13}C NMR spektrumunun ölçümü mümkün olmamakta, floresans verimlerinde azalmalar oluşmakta ve UV-vis spektrumlarında absorpsiyon maksimumlarında yayvanlaşmalar ve dalga boylarında kaymaların ortaya çıkması gibi. Amin, eter, tioeter gibi elektron verici gruplar UV-vis spektrumunda gözlenen Q bandında kırmızı bölgeye kaymaya, amonyum, nitro ve ester gibi gruplar ise mavi bölgeye kaymaya neden olurlar [120, 121].

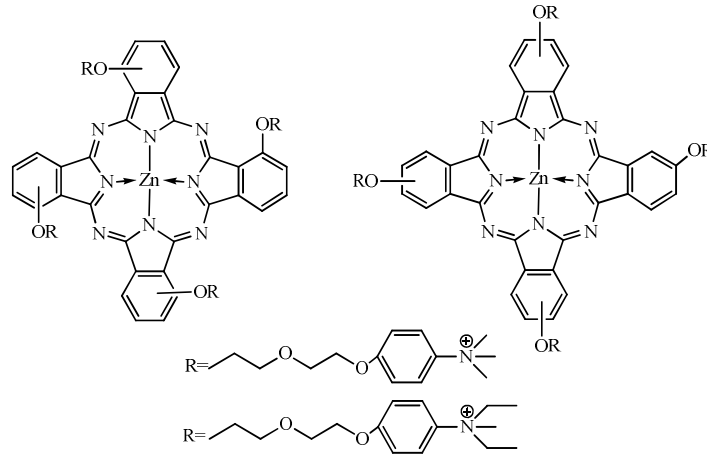
Sıcaklık ve agregasyon ters çalışan kavramlardır. Sıcaklık azaldığı zaman agregasyon artmaktadır. Lever ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, ftalosiyanın moleküllerinin oda sıcaklığında Q bandlarını 670 ve 720 nm civarında tekli pikler halinde gözlemişlerdi. Sıcaklık $-180\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşürüldüğünde ise ftalosiyanın Q bandlarını 650 nm civarında pik yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemişlerdir [117].

2.4. Son Dönemde Yapılan Benzer Çalışmalar

Ftalosiyanın son dönemde kullanım alanlarından öne çıkanı foto dinamik terapi (PDT) uygulamalarıdır. Ftalosiyanın (Pc) bileşiklerinin, PDT uygulamalarında foto uyarıcı (foto sensitizer) olarak kullanılmasının önündeki en büyük dezavantaj, ftalosiyanın makro halkasının hidrofobik karakterinden dolayı su ve polar çözücülerdeki güçlü agregasyon eğilimi ve çözünürlük problemidir. Ftalosiyanın agregasyon, floresans ve singlet oksijen kuantum verimlerinin

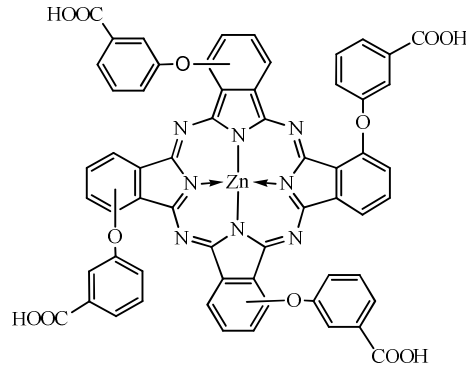
azalmasına neden olur ve sonuç olarak ilgili yapının foto sensitizer aktivitesi azalır. Agregasyonu azaltarak, çözünürlüğü ve biyolojik etkinliği arttırabilmek için uygulanan yöntemlerden biri ftalosiyanın halkasına bağlı amin grupları içeren süstitüentleri kuaternize etmektir.

Çakır, V. ve arkadaşları 2015 yılındaki yaptıkları bir çalışmada Pc halkasına bağlı süstitüentlerin amin gruplarını kuaternize ederek tetrasüstitüe çinko ftalosiyanınleri sentezlemiş, hayvan kanı serum albüminine ve DNA ya bağlama özelliklerini incelemişler ve söz konusu türevlerin PDT uygulamalarında kullanılabileceği sonucuna ulaşmışlardır (Şekil 2.18.) [122].



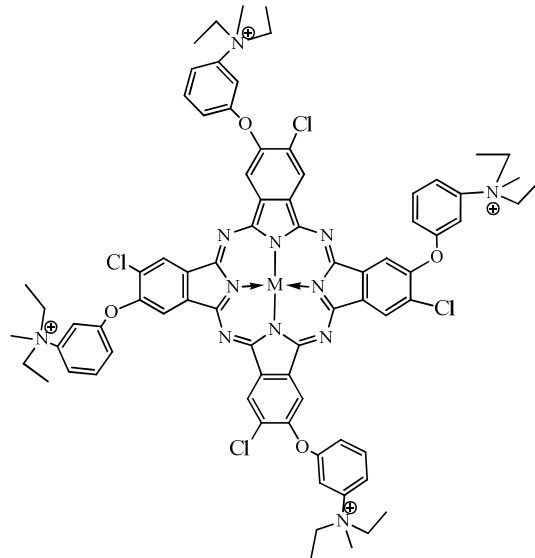
Şekil 2.18. Çakır, V. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşikler

Xu, H. ve arkadaşları 2015 yılında yayınladıkları bir makalede PDT'i temel alınarak geliştirilen sonodinamik tedavi için suda çözünür Pc moleküllerinin, sonosensitörler olarak kullanımlarını incelemişler ve aktivite gösterdikleri sonucuna ulaşmışlardır (Şekil 2.19.) [123].



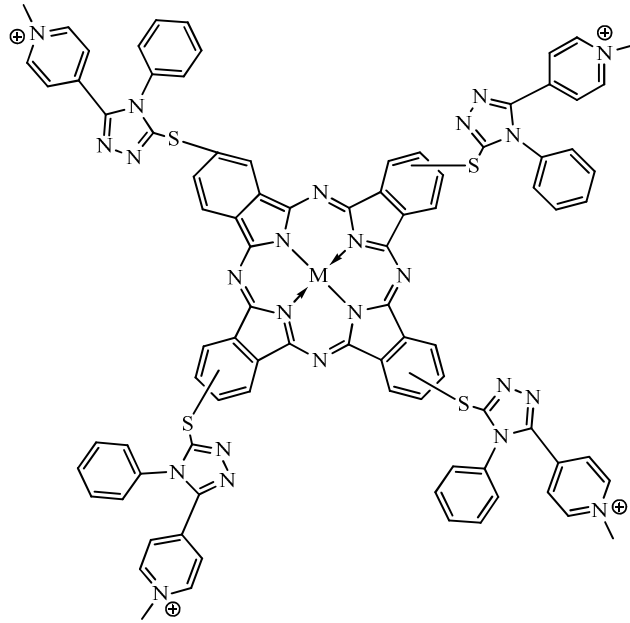
Şekil 2.19. Xu, H. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik

Karaoğlu, H.R.P. ve arkadaşları 2012 yılında yayınladıkları bir makalede Pc halkasına bağlı hacimli sübstitüentlerin amin gruplarını kuaternize ederek oluşturdukları suda çözünebilir ftalosiyanın türevlerinin elektrokimyasal ve spektro elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.20.) [114].



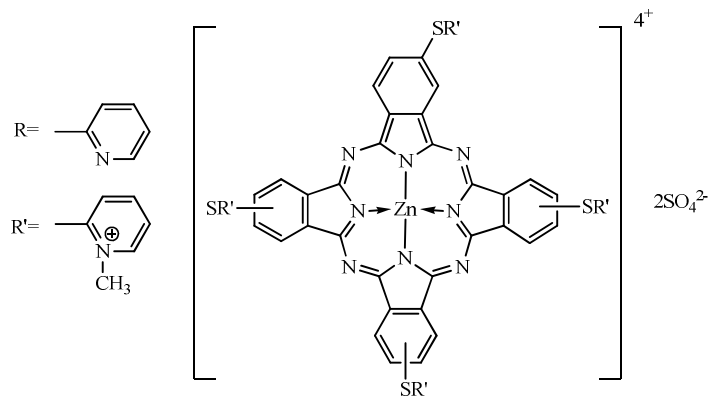
Şekil 2.20. Karaoglu, H.R. P. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik

Barak, R. ve arkadaşları 2012 yılında suda çözünebilir kuaternize ftalosiyanın türevleri sentezleyerek karakterizasyonlarını yapmış ve gram pozitif ve gram negatif bakterileri kullanarak anti bakteriyel özelliklerini inlemişlerdir. Yapılan çalışmada çinko ftalosiyanın türevinin metal içermeyen, bakır ve mangan içeren türevlerine göre çok daha iyi anti bakteriyel özellik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 2.21.) [124].



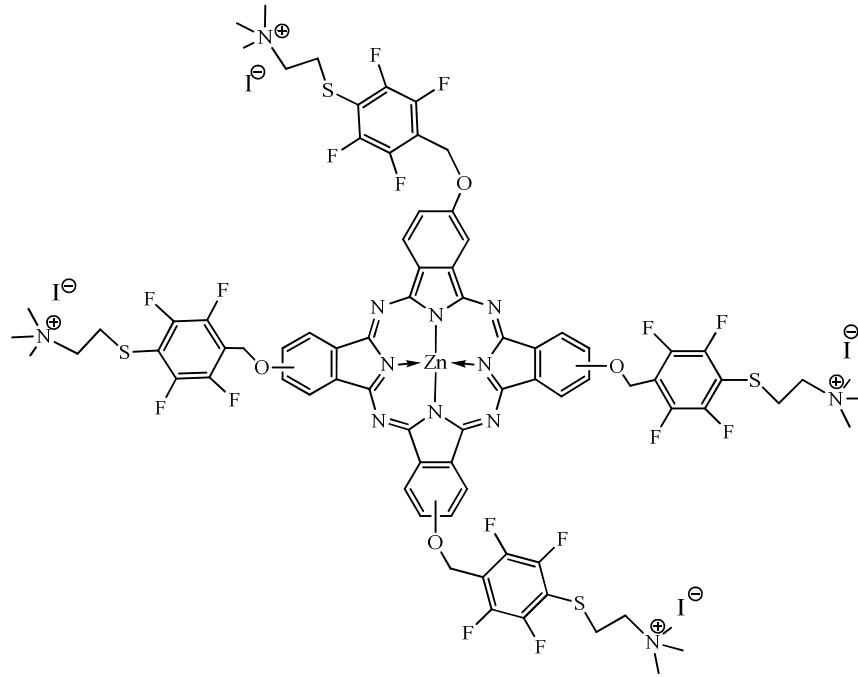
Şekil 2.21. Barak, R. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik

Durmuş, M. ve arkadaşları 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada suda çözünebilir kuaternize merkaptopridin süstitüe çinko ftalosiyaninler sentezleyerek, fotofiziksel, fotokimyasal ve hayvan kanı serum albuminine bağlama özelliklerini incelemiştir. Kuaternizasyon işleminde dimetilsülfat kullanılmıştır. Söz konusu çalışma da sentezlenen tüm ftalosiyanin türevlerinin DMSO’da agregasyon göstermedikleri ve su içerisinde yığınlar oluşturdukları (agregе oldukları) bulunmuş ve ilgili moleküllerin PDT uygulamalarında kullanılabileceği gösterilmiştir (Şekil 2.22.) [125].



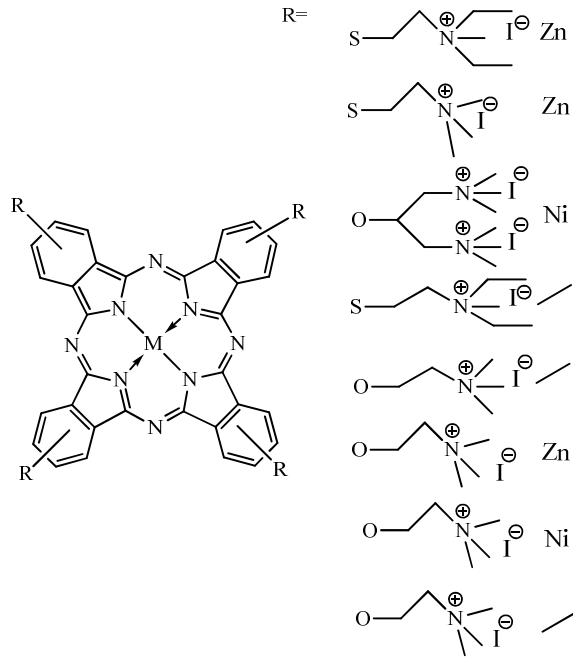
Şekil 2.22. Durmuş, M. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik

Özçemeci, M. ve arkadaşları 2013 yılında yapmış oldukları bir çalışmada tetrakuarternize ftalosiyanın türevleri sentezlemiş ve PDT kullanımını incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda periferal pozisyonlarındaki süstitüentlere bağlı flor atomları, ftalosiyanın moleküllerinin çözünürlüğü, elektrokimyasal, spektrokimyasal ve optik özellikleri arttırması nedeniyle tercih edilmiştir (Şekil 2.23.) [126].



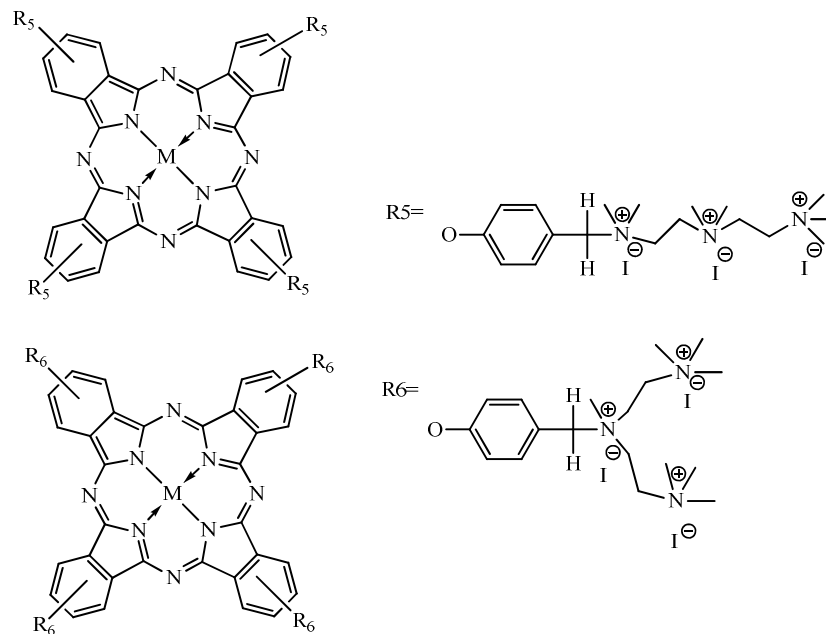
Şekil 2.23. Özçemeci, M. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik

Zhang, L. ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan bir çalışmada katyonik ftalosiyanın türevleri sentezlenmiş ve telomeraz enzim inhibitörü olarak kullanımı incelenmiştir (Şekil 2.24.) [127].



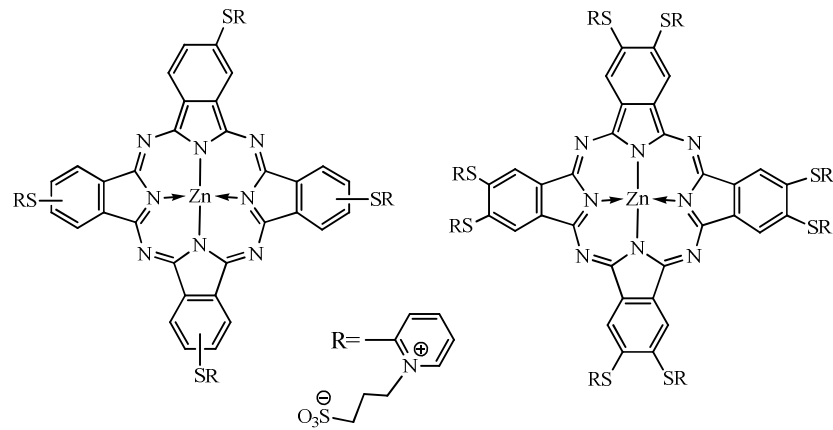
Şekil 2.24. Zhang, L. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik

Zhang, L. ve arkadaşları tarafından yine 2015 yılında yapılan çalışmada kuaterner amonyum gruplarının sayı ve dizilişinin fotofiziksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda kuaterner amonyum gruplarının sayısının ve düz zincir şeklinde sıralanmasının agregasyonu azalttığı, floresans ve singlet oksijen üretimi yoğunluğunu arttırdığı bulunmuştur (Şekil 2.25.) [128].



Şekil 2.25. Zhang, L. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik

Göl, C. ve arkadaşları 2011 yılında 1,3-propansulton ile zwitter iyonik ftalosiyanın türevleri sentezlemişler ve ilgili yapıların PDT uygulamalarında fotosensitörler olarak kullanımını araştırmışlardır. Söz konusu çalışmada amino gruplarının kuaternizasyonu ile ilgili karboksilatlar, sülfonatlar, karboksilatlar gibi gruplardan yararlanılabileceği veya azot atomlarının dimetilsülfat, metiliodür ve metilbromür ile kuaternize edilebileceğinin yanında zwitter iyonik türevlerinde nasıl hazırlanabileceğinden bahsedilmiş olup 1,3-propansulton aracılığıyla azot atomu kuaternize edilmiş ve suda çözünebilir zwitter iyonik ftalosiyanın türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.26.) [129].



Şekil 2.26. Göl, C. ve arkadaşları tarafından sentezlenen hedef bileşik

BÖLÜM 3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Procter & Gamble (P&G) Firmasına ait Avrupa Teknik Merkezi 1976 yılında kumaşların yıkanması ve ağartılması işlemlerinde fotoaktivatör olarak suda çözülebilen sübtitüe ftalosiyanın türevlerini Zn (II), Ca (II), Cd (II), Mg (II), Sc (III), Al (III) veya Sn (IV) metal komplekslerinin porfirin ve tetraazaporfirinler olarak anyonik, katyonik veya noniyonik sübtitüentler yardımı ile suda çözünen moleküller olarak tescillemişlerdir. Bu tarihten sonra benzer moleküller geliştirilmiş ve aynı şirket tarafından özellikle deterjanlarda ışık etkisi ile ağartma ajanı (photobleach agent) olarak kullanmışlardır. Günümüzde hala yüksek kaliteli deterjan formülasyonlarında benzer moleküllerin kullanımı devam etmektedir. Bu tür molekülleri geliştirip kullanan veya ticarileştiren şirketler, ürünlerini deterjan sektöründe ağartma sistemlerinde kullanılacak kimyasallar olarak lanse etmektedirler. Bu bileşikler şu şekilde özetlenebilirler; P&G firması 1975 yılında alınan U.S. 3,925,967 no lu Amerikan patentinde organik alkali deterjanlarda bir seri foto aktivatör olarak ortam oksijeni eşliğinde kumaşların lekelerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Burada aktivatör olarak eosin, rose bengal, fluoresein, klorofil, metalsiz porfirin, sülfonlanmış ftalosiyanın ve sülfonlanmış çinko ftalosiyanın molekülleri seçilmiştir. 1979 da Ciba-Geigy Koor. U.S. 4,033,718 nolu patent de ışıkla etkinleştirilen ağartma ajanlarını tescillemişlerdir. Bunun için Al (III) iyonunun sülfonlanmış ftalosiyanın kompleksini kullanılmıştır. 1981 de P&G katyonik yüzey aktifler eşliğinde meso sübtitüe suda çözülebilen ftalosiyanınleri ve bunların farklı metal komplekslerini deterjan formüllerinde foto ağartıcı sistem olarak tescillemişler ve ticari olarak ürettikleri deterjanlarda kullanmışlardır. Unilever 1982 yılında EP 54922 nolu patent de suda çözülebilen porfirinleri ve ftalosiyanınleri foto katalizör olarak deterjanların ağartma sistemleri için tescillemişlerdir. 1987 de Ciba-Geigy Koorp. U.S. 4,657,554 nolu patentle farklı ve karışık sübtitüentleri içeren ve sinerjik etki oluşturan Al (III), Zn (II), Ge (IV) veya

Sn (IV) iyonlarını suda çözünen ftalosiyanın örneklerini benzer amaç için önermişlerdir. 1992 de Imp. Chem. Inds PLC EP 484027 nolu patente polisülfonlanmış ftalosiyanınleri söz konusu amaca yönelik olarak önermiş ve tescilemişlerdir. Günümüzde benzer patent çalışmalarına örnekler ise; Ciba 2001 yılında U.S. 6,291,412 nolu patent ile katyonik kuaterner amin ve sülfonamit substitue suda çözülür ftalosiyanın türelerinin ve bunların kombinasyonlarından oluşan formülasyonları foto ağartıcı tanecikler olarak deterjanlarda kullanılmak üzere tescillemiştir. Fuji Foto Film Koop. U.S. 7,219,988 nolu patent de farklı sülfonamit gruplarını farklı pozisyonlarda sübstituent olarak içeren ftalosiyanın türevlerini farklı metal iyonlarının kompleksi şeklinde suda çözünür ozona karşı renklilik özellikleri iyileştirilmiş mürekkep pigmentleri olarak tescillemişlerdir. 2013 yılında Japonya Ulusal Materyal Enstitüsünden bir grup Sb (V) iyonunun periferel, nonperiferel ve meso sübstitüe suda çözülen ftalosiyanın türevlerini foto ağartıcı olarak patentlemişlerdir (U.S. 8,524,890). P&G 2014 yılında son olarak yaptığı U.S. 8,809,251 nolu patent başvurusu ile siklo triazin sübstitue sülfonik asit ve sülfonamit grupları içeren suda çözünür ftalosiyanınleri ve bunların farklı metaloftalosiyanın türevlerini yine çamaşır deterjanları için foto ağartıcı katalizörler olarak önermektedirler [130-132].

Bu tez çalışmasında iç tuz yapılı yıldız tip ftalosiyanınler sentezlenerek YAM özelliği taşıyan yeni tip bir ürün grubu literatüre kazandırılmıştır. Çalışmanın başlangıcında 3 farklı ftalonitril (3-5) yapısından yola çıkılmış olup hidrofilik ve hidrofobik karakterlerin yüzey aktivitesine etkisi incelenmiştir. Ftalonitril yapılarının amin grupları ftalosiyanın oluşumları gerçekleştirildikten sonra yapıya YAM özelliği kazandıracak ve sülfobetain, betain ve N-Oksit gibi türevleri oluşturacak sübstitüentler ilave edilerek türev moleküller hazırlanmıştır.

Şimdiye kadar sentezlenmiş ftalosiyanınlerin suda çözünürlük özelliği kazandırılması önemli bir sorun olarak kullanım alanlarını kısıtlamıştır. İlk zamanlarda sudaki çözünürlük ftalosiyanın molekülündeki benzen halkalarının sülfürik asit ile sülfonik asit türevine dönüştürülmesi ile sağlanmış ve ticari kullanım boyutuna ulaşılmıştır. Bununla birlikte yine de moleküler çözünürlük konusunda zorluklar yaşanmakta ve

özellikle agregasyon problemlerinin giderilmesi konusunda bilimsel çalışmalar artarak devam etmektedir. Bu konuda sağlanacak gelişmeler endüstriyel uygulamaları önemli ölçüde artıracaktır. Günümüzde ftalosiyanın moleküllerinin amaca uygun olarak farklı metal kompleksleri hazırlanmakta ve çözünürlük problemleri benzen halkalarının dış (periferal) ve dış olmayan (non-periferal) pozisyonlarına veya aksiyal olarak merkezdeki metale koordine olan süstituentler sayesinde organik çözücülerdeki agregasyonları azaltılıp çözünürlüklerinin artırılması yolu ile çözülmeye çalışılmaktadır. Bununla birlikte sudaki çözünürlüklerinin artırılması için yapılan çalışmalar süstitüe amin birleşiklerinin kuaternizasyonu ve karboksilik asit türevlerinin tuzlarının hazırlanması çalışmaları olarak yoğunlaşmıştır. Ancak yapılan çalışmalar endüstriyel anlamdaki kullanımları sağlayacak derecede problemi çözmeyi başaramamaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı, iç tuz süstitüe grupları içeren suda çözünebilir ftalosiyanınlar sentezlemek ve yeni kullanım alanlarını araştırmak maksadı ile sahip oldukları fiziksel özellikleri belirlemektir.

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kullanılan Cihazlar

Erime Noktası Cihazı	: Barnstead-Electrothermal 9200
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi	: Shimadzu UV-2600 spek. : Shimadzu UV-2401 Pc-spek.
Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer Spektrum-Two : Shimadzu FTIR IRPrestige-21 spek.
^1H NMR ve ^{13}C Spektrometresi	: Varian Mercury Plus 300 MHz spek Varian Gemini 400 MHz
Elementel Analiz	: LECO, CHNS-932 : Costech ECS 4010
Kütle Spektrometresi	: Micro-Mass Quatro LC/ULTIMA LC-MS/MS spek. : AB Sciex LC-MS/MS
MALDI-TOF Spektrometresi	: Bruker micrOTOF (Germany) kütle spek.
pH Ölçümü	: PHM210 Standard pH metre
Yüzey Gerilim Cihazı	: Attension Tensiometer, One Attension Model (BiolinScientific, Sweden) Hayat Kimya

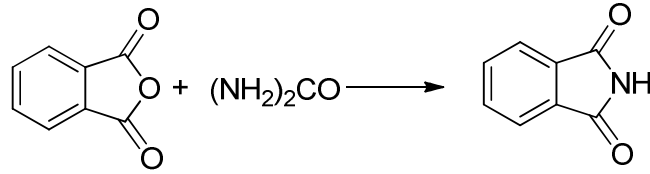
4.2. Kullanılan Kimyasallar

Asetonitril	Merck
Diklormetan	Merck
Dimetil sülfoksit	Merck
Etanol	Merck
Etil asetat	Merck
Hidroklorik Asit	Merck
Hidrojen Peroksit	Teknik
Kloroform	Merck
Metanol	Merck
Moleküler Elek	Merck
N,N-dimetilformamid	Merck
N-hekzan	Merck
N-pentanol	Merck
Sülfürik asit	Merck
Silikajel 60 (kolon kromatografisi için)	Merck
Tetrahidrofur	Merck
Tiyonil Klorür	Merck
TLC Kartı (SiO ₂)	Sigma-Aldrich
1,3-propansulton	Sigma-Aldrich
1,3-difenilizobenzofuran	Sigma-Aldrich
1,8 diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en	Sigma-Aldrich
Co (II) asetat	Sigma-Aldrich
Ftalik anhidrit	Sigma-Aldrich
Potasyum Karbonat	Sigma-Aldrich
Sodyum kloroasetat	Teknik
ZnCl ₂	Sigma-Aldrich

BÖLÜM 5. DENEYSEL KISIM

5.1. 4-Nitroftalonitril Sentezi

5.1.1. Ftalimit sentezi



Şekil 5.1. Ftalimit sentezi

Ftalimit bileşiği literatür prosedürüne göre sentezlenmiştir. Sentez işlemi sonunda elde edilen FT-IR spektrumu ve erime noktası değerleri ftalimit bileşiğine ait literatürde verilen değerler ile uyumludur [133-136].

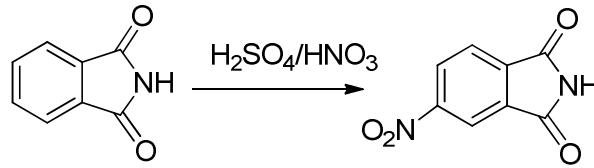
Uzun boyunlu bir balonda ftalik anhidrit (45 g, 0.3 mol) ve üre (9 g, 0.15 mol) karıştırılarak erime sıcaklığı olan 138 °C'ye kadar ısıtıldı. Gaz çıkışı başlayınca karışım ilk hacminin yaklaşık iki katı haline gelerek sıvılaştı ve bu sırada sıcaklık 166 °C olarak ölçüldü. Katılaşıp reaksiyon karışımı ısıtıcıdan uzaklaştırılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Soğuyan ürüne 45 mL su ilave edildi, baget yardımı ile karıştırılarak dispers vakum altında süzüldü. Bol su ile yıkanarak temizlenen ürün vakumda kurutuldu.

Verim: 40.6 g (%92.3).

e.n. 236 °C.

IR, ν_{\max} (cm⁻¹): 3182, 3060, 2714, 1770, 1749, 1464, 1306, 1050, 711.

5.1.2. 4-Nitroftalimid sentezi



Şekil 5.2. 4-Nitroftalimid sentezi

4-Nitroftalimid bileşiği literatür prosedürüne göre sentezlenmiştir. Sentez işlemi sonunda elde edilen FT-IR spektrumu ve erime noktası değerleri 4-nitroftalimide ait literatürde verilen değerler ile uyumludur [134-136].

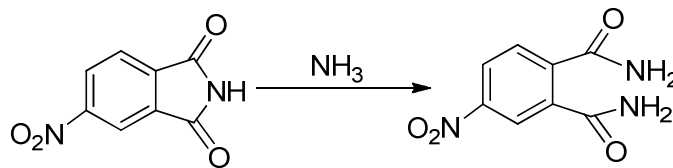
Buz banyosunda soğutulmakta olan 500 mL balon içerisine 200 mL H_2SO_4 koyuldu ve karıştırılarak üzerine 60 mL dumanlı HNO_3 yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı, yarım saat karıştırıldı ve buz banyosundan uzaklaştırılarak oda sıcaklığına getirildi. 40 g (0.27 mol) ftalimit porsiyonlar halinde yaklaşık 1 saatte reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı ilave işlemi bittikten sonra $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat karıştırıldı. Karışım, sıcaklık $15\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstüne çıkmayacak şekilde 1000 mL buzlu suya dökülerek çöktürüldü. Açık sarı ürün vakum altında süzüldü, bol soğuk su ile yıkandı ve vakum adlında kurutuldu.

Verim: 29.2 g (%55.9).

e.n. 194-196 $^\circ\text{C}$.

IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3315, 3110, 3056, 1788, 1658, 1622, 1543, 1345, 1302, 1111, 1075, 715.

5.1.3. 4-Nitroftalamid sentezi



Şekil 5.3. 4-Nitroftalamid sentezi

4-Nitroftalamid bileşiği literatür prosedürüne göre sentezlenmiştir ve elde edilen FT-IR spektrumu ve erime noktası değerleri ilgili maddeye ait literatürde verilen değerleri ile uyumludur [134-136].

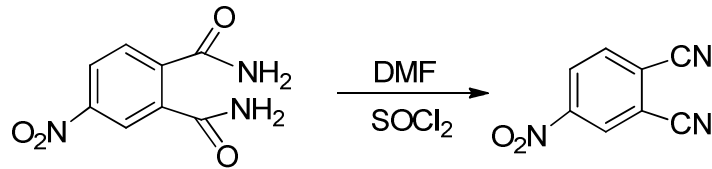
500 mL'lik üç boyunlu balona 280 mL %25'lik NH₃ çözeltisi koyuldu ve 28 g (0.15 mol) ftalimid küçük porsiyonlar halinde ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra karıştırıcılı manyetik ısıtıcı üzerinde su banyosu termometre ve NH₃ girişı tertibatı ve geri soğutucu bulunan sistemde reaksiyon karışımına yaklaşık 2 saat NH₃ gazı verildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Elde edilen katı ürün vakum filtresinden süzöldü, bol soğuk su ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 19.6 g (%64.5).

e.n. 197 °C.

IR, v_{max} (cm⁻¹): 3427, 3308, 3200, 3078, 1662, 1608, 1518, 1385, 1345, 798.

5.1.4. 4-Nitroftalonitril sentezi



Şekil 5.4. 4-Nitroftalonitril sentezi

4-Nitroftalonitril bileşiği literatür prosedürüne göre sentezlenmiştir. Elde edilen saf ürüne ait FT-IR spektrumu ve erime noktası değerleri literatürde verilen 4-Nitroftalonitril bileşiğine ait değerler ile uyumludur [134-136].

Argon atmosferinde, buz banyosunda 2 boyunlu 250 mL'lik balona 140 mL kuru DMF kondu ve üzerine 14.2 mL SOCl₂ yavaş yavaş ilâve edilerek manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırıldı. 4-Nitroftalamid 18.6 g (89 mmol) küçük porsiyonlar halinde hazırlanan karışıma ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra 2 saat daha karıştırılan reaksiyon karışımı, 400 g buzun üzerine ilave edilerek çöktüröldü. Elde edilen katı madde, vakum filtresinden süzöldü ve sırasıyla bol

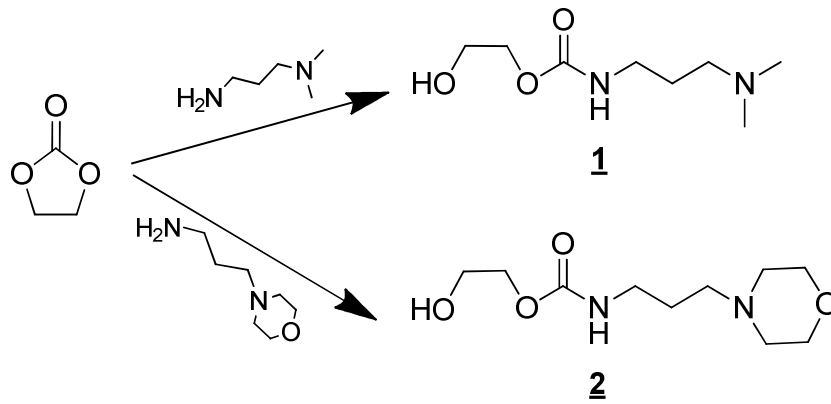
soğuk su ve %5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle yıkandı. Oda sıcaklığında kurutulan ham ürün EtOH'ta kristallendirildi.

Verim: 14.0 g (%90.9).

e.n. 141 °C.

IR, ν_{\max} (cm⁻¹): 3114, 3085, 3042, 2242, 1608, 1532, 1352, 1298, 801.

5.2. Başlangıç maddelerinin sentezi



Şekil 5.5. Başlangıç maddelerinin sentezi (1, 2)

5.2.1. 2- Hidroksietil-N-((3-dimetilamino)propil)karbamat (1)'in sentezi

Etilen karbonat (4.6 g, 52.2 mmol) 100 mL lik iki boyunlu balon içerisinde kontrollü olarak 45 °C'ye ısıtılarak eritildi. Termometre yardımıyla sıcaklık gözlenerek erime işlemi tamamlandığında ısıtıcı kapatıldı. Damlatma hunisine alınan N,N-Dimetil-1,3-propandiamin (5.9 g, 57.7 mmol) yaklaşık 40 dakikada eriyik haldeki etilen karbonatın içine damla damla ilave edildi. Ekleme işlemi devam ederken, reaksiyon sıcaklığının 75 °C'ye ulaştığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 15 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda viskoz sıvı şeklinde olan reaksiyon karışımı diklormetanda (250 mL) çözüldü ve organik faz, doymuş NaCl çözeltisi (2 x 125 mL) ile yıkandı, Na₂SO₄ ile kurutuldu. Organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve elde edilen madde vakum altında kurutuldu. Saf ürün renksiz viskoz sıvı şeklinde elde edildi.

Verim: 9.04 g (%91).

Elementel analiz hesaplanan $C_8H_{18}N_2O_3$ (190.2 g/mol) (%): C, 50.51; H, 9.54; N, 14.73. **Bulunan (%):** C, 51.19; H, 9.76; N, 15.05.

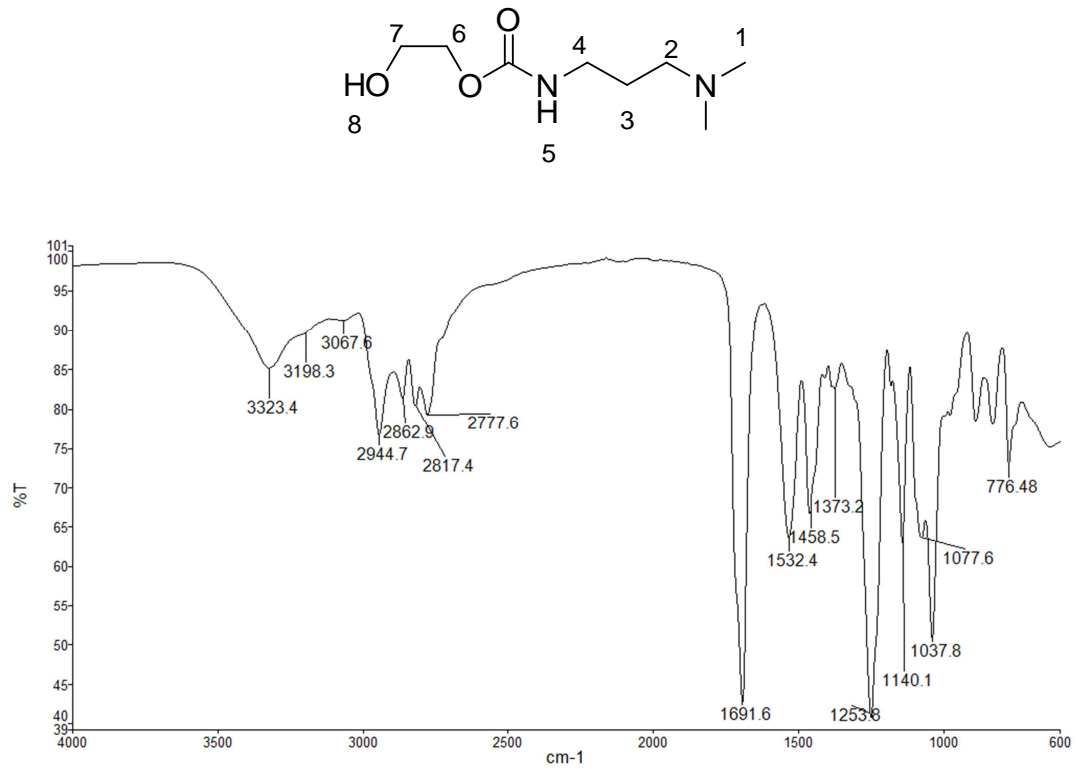
IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3323 (O-H), 3198 (N-H), 2944-2778 (C-H), 1691 (C=O), 1532 (N-H) 1458-1373 (C-C), 1253 (COO), 1140, 1077, 1037.

1H NMR ($CDCl_3$), (δ : ppm): 6.16 (s, 1H, NH), 4.52 (s, 1H, OH), 3.91 (t, 2H, CH_2), 3.51 (t, 2H, CH_2), 2.96 (q, 2H, CH_2), 2.10 (t, 2H, CH_2), 1.99 (s, 6H, CH_3), 1.44 (t, 2H, CH_2).

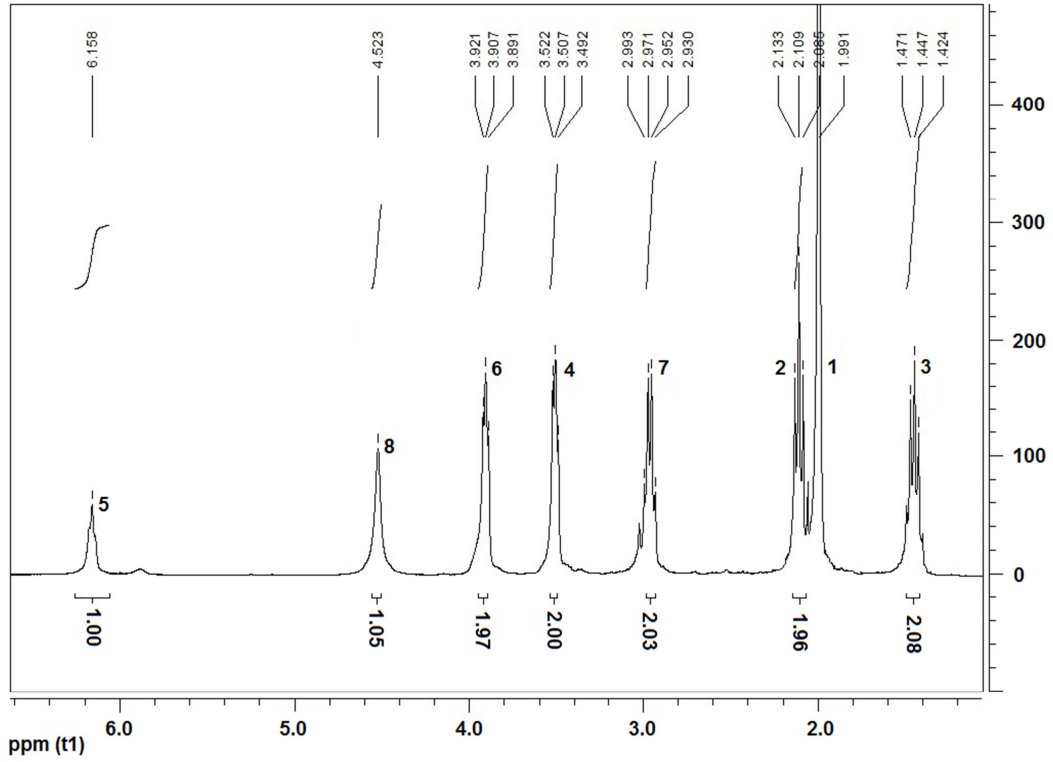
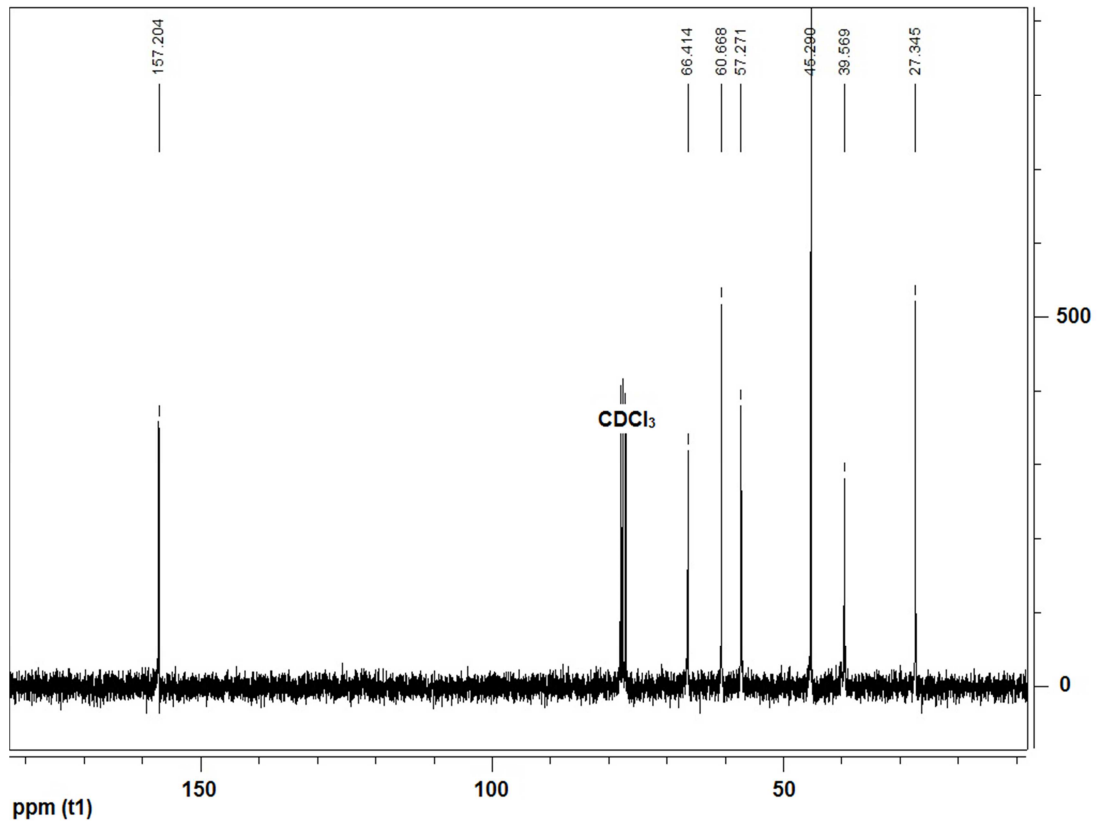
^{13}C NMR ($CDCl_3$), (δ : ppm): 157.2, 66.4, 60.7, 57.3, 45.3, 39.6, 27.3.

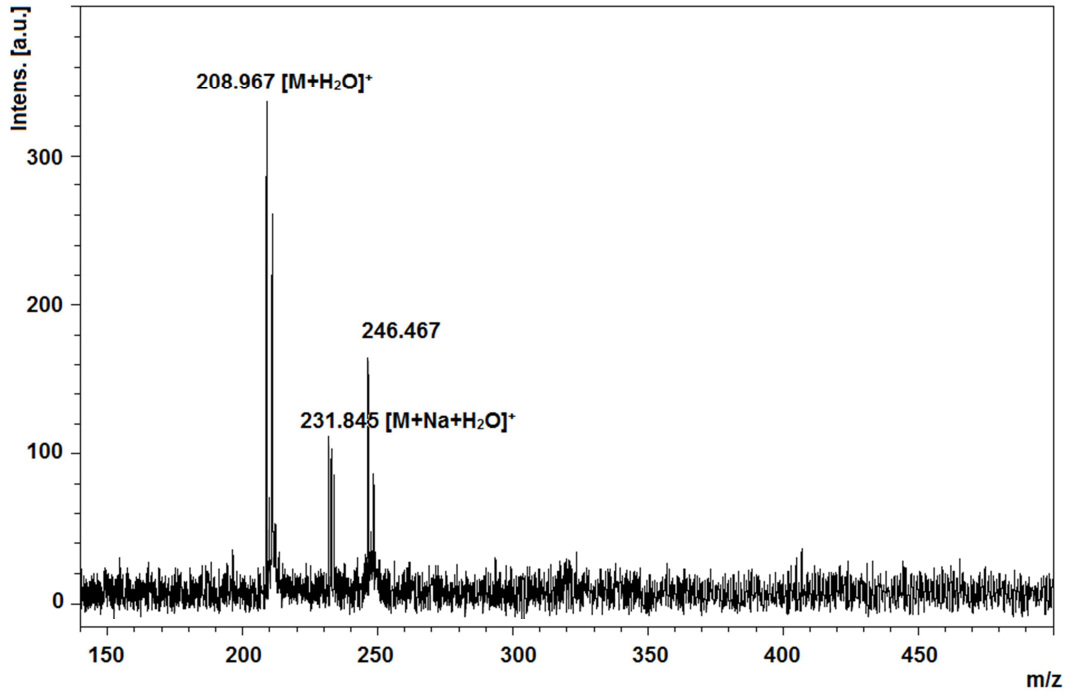
MALDI-TOF-MS: m/z: 231 $[M+Na+H_2O]^+$, 208 $[M+H_2O]^+$.

İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.6. 1 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.7. 1 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumuŞekil 5.8. 1 bileşiğine ait ^{13}C spektrumu



Şekil 5.9. 1 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu

5.2.2. 2-Hidroksietil-N-((3-morfolino)propil)karbamat (2)'in sentezi

4-(3-Aminopropil)morfolin (6.56 g, 45.5 mmol), 45 °C de erimiş haldeki etilenkarbonat (4.00 g, 45.5 mmol) içerisine yaklaşık 40 dakikada damlatma hunisi aracılığıyla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen sarı viskoz sıvı şeklindeki ham ürün, diklormetanda (150 mL) çözülerek organik faz doygun NaCl çözeltisi (2 x 50 mL) ile yıkandı ve Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı, ele geçen ürün vakum altında kurutuldu. Açık sarı renkli viskoz sıvı olarak elde edilen ürün yeterli saflıkta olup;

Verim: 8.3 g (%73).

Elementel Analiz Hesaplanan C₁₀H₂₀N₂O₄.H₂O (250.3 g/mol) (%): C, 47.99; H, 8.86; N, 11.19. **Bulunan (%):** C, 47.27; H, 8.49; N, 11.01.

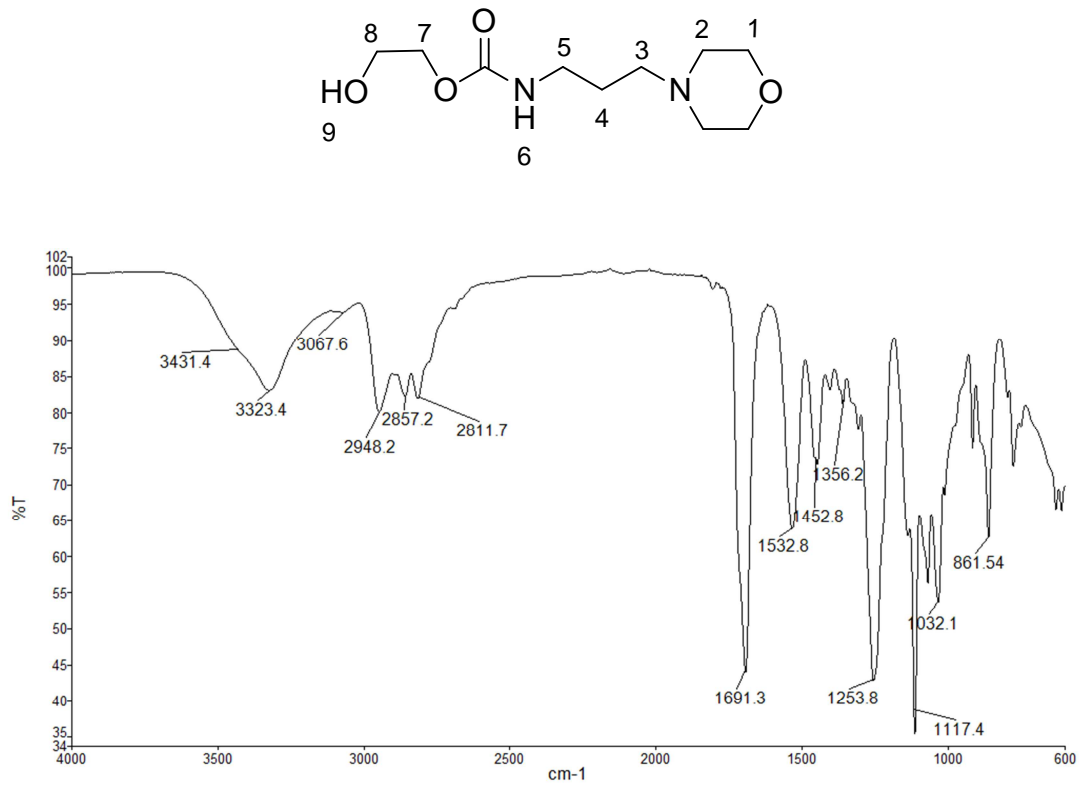
IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3431 (O-H), 3323 (N-H), 3067 (Ar-H), 2948-2811 (C-H), 1691 (C=O), 1532-1356 (C-C), 1253 (COO), 1117-1032 (C-O), 861.

^1H NMR (CDCl_3), (δ : ppm): 6.07 (s, 1H, NH), 4.54 (s, 1H, OH), 4.16 (t, 2H, CH_2), 3.76 (t, 2H, CH_2), 3.71 (t, 4H, CH_2), 3.26-3.20 (m, 2H, CH_2), 2.44-2.39 (m, 6H, CH_2), 1.73-1.64 (m, 2H, CH_2).

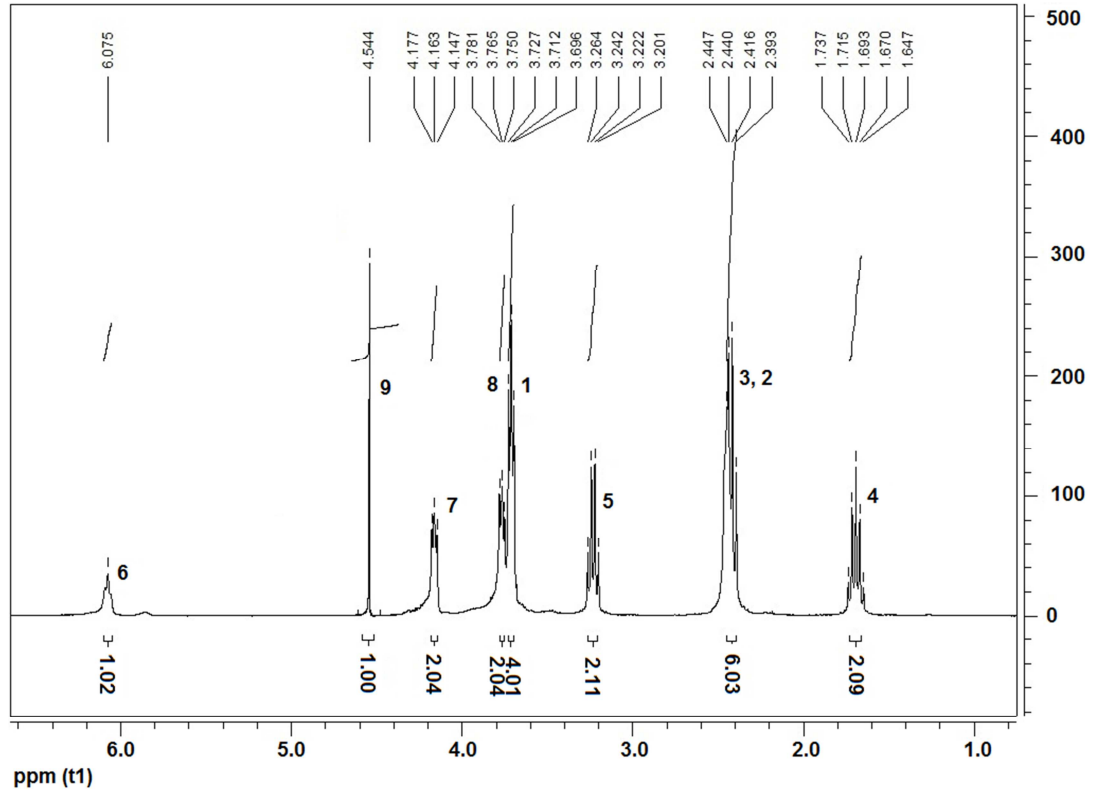
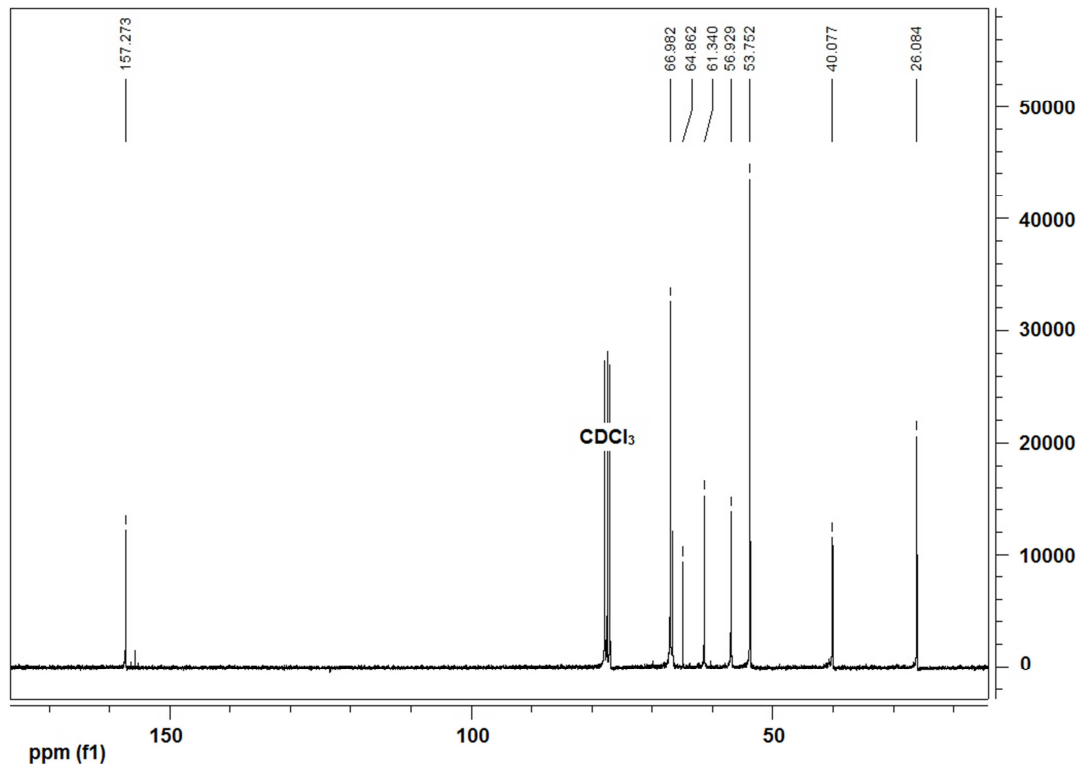
^{13}C NMR (CDCl_3), (δ : ppm): 157.2, 66.9, 64.8, 61.3, 56.9, 53.7, 40.0, 26.0.

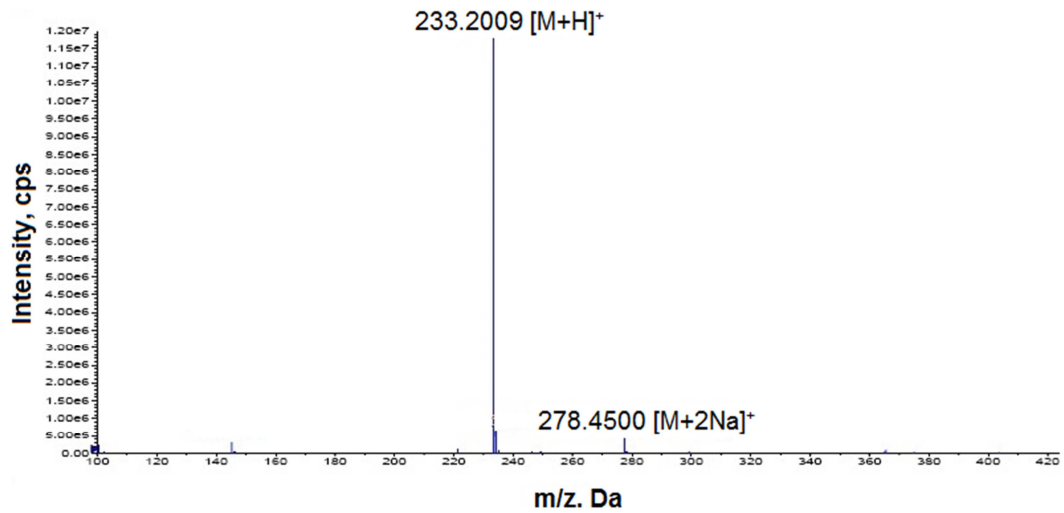
LCMS-MS (ESI^+), (m/z): 233 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.



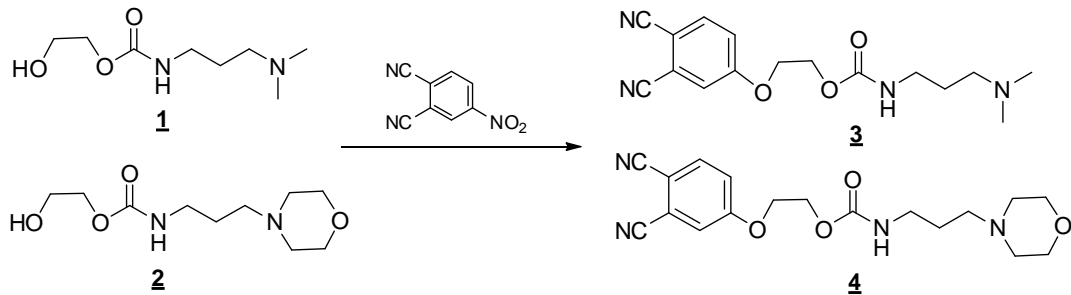
Şekil 5.10. 2 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.11. 2 bileşiğine ait ^1H spektrumuŞekil 5.12. 2 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.13. 2 bileşiğine ait LCMS-MS (ESI⁺) kütle spektrumu

5.3. Ftalonitril Türevlerinin Sentezi



Şekil 5.14. Amidoamin süstitüe ftalonitril bileşiklerinin sentezi (3, 4)

5.3.1. 4-(2-(N-((3-dimetilamino)propil)karbamat)oksietil)ftalonitril (3)'in sentezi

2-Hidroksietil-N-((3-dimetilamino)propil)karbammat (1) (8.00 g, 42.0 mmol) kuru DMSO (50 mL) içerisinde çözüldü. 4-Nitroftalonitril (5.00 g, 28.9 mmol) ve K₂CO₃ (5.5 g, 39.79 mmol) hazırlanan çözeltiye eklendi ve oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. Reaksiyon karışımına 3. ve 24. saatlerde ilave K₂CO₃ (5.5 g, 39.79 mmol) eklendi ve karışım oda sıcaklığında, toplam 3 gün karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi, çözücüsü sistemi olarak %90 THF, %8 metanol, %3 NH₃'ün kullanıldığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Reaksiyon sonunda 50 mL su ilavesi ile reaksiyon karışımı seyreltildi ve ürün etil asetatla (3 x 30 mL) ekstrakte edildi. Organik faz,

doygun NaCl çözeltisi (2 x 20 mL) ile yıkandı ve Na₂SO₄ ile kurutuldu. Organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar buharlaştırılarak ham ürün elde edildi. Saflaştırma işlemi metanol/TEA karışımının mobil faz olarak kullanıldığı silikajel ile doldurulmuş kolon kromatografisi yöntemiyle tamamlandı. Kahverengi viskoz sıvı şeklindeki ürün P₂O₅ yanında vakum altında kurutuldu.

Verim: 6.35 g (%70).

Elementel analiz hesaplanan C₁₆H₂₀N₄O₃ (316.3 g/mol) (%): C, 60.75; H, 6.37; N, 17.71. **Bulunan (%):** C, 60.93; H, 5.95; N, 17.87.

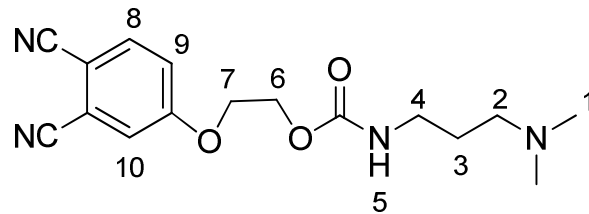
IR, ν_{\max} (cm⁻¹): 3317 (N-H), 3079-3033 (Ar-CH), 2948-2777 (C-H), 2231 (C≡N), 1703 (C=O), 1595-1560 (C=C), 1492-1435 (C-C), 1248 (COO), 1102, 1100, 1043.

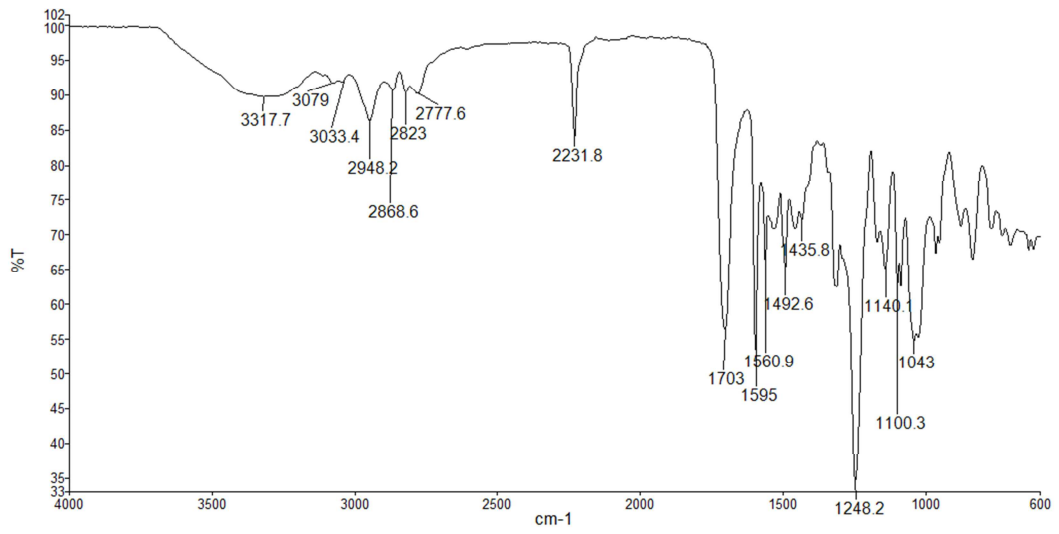
¹H NMR (CDCl₃), (δ : ppm): 7.66 (d, 1H, Ar-H), 7.26 (s, 1H, Ar-H), 7.17 (d, 1H, Ar-H), 5.95 (s, 1H, N-H), 4.36 (t, 2H, O-CH₂), 4.21 (t, 2H, O-CH₂), 3.16 (t, 2H, N-CH₂), 2.56 (s, 6H, N-CH₃), 2.26 (t, 2H, NH-CH₂), 1.84-1.54 (m, 2H, -CH₂-).

¹³C NMR (CDCl₃), (δ : ppm): 161.9, 156.3, 135.5, 120.1, 119.6, 117.5, 115.9, 115.5, 107.6, 67.8, 62.3, 58.1, 45.6, 41.1, 27.0.

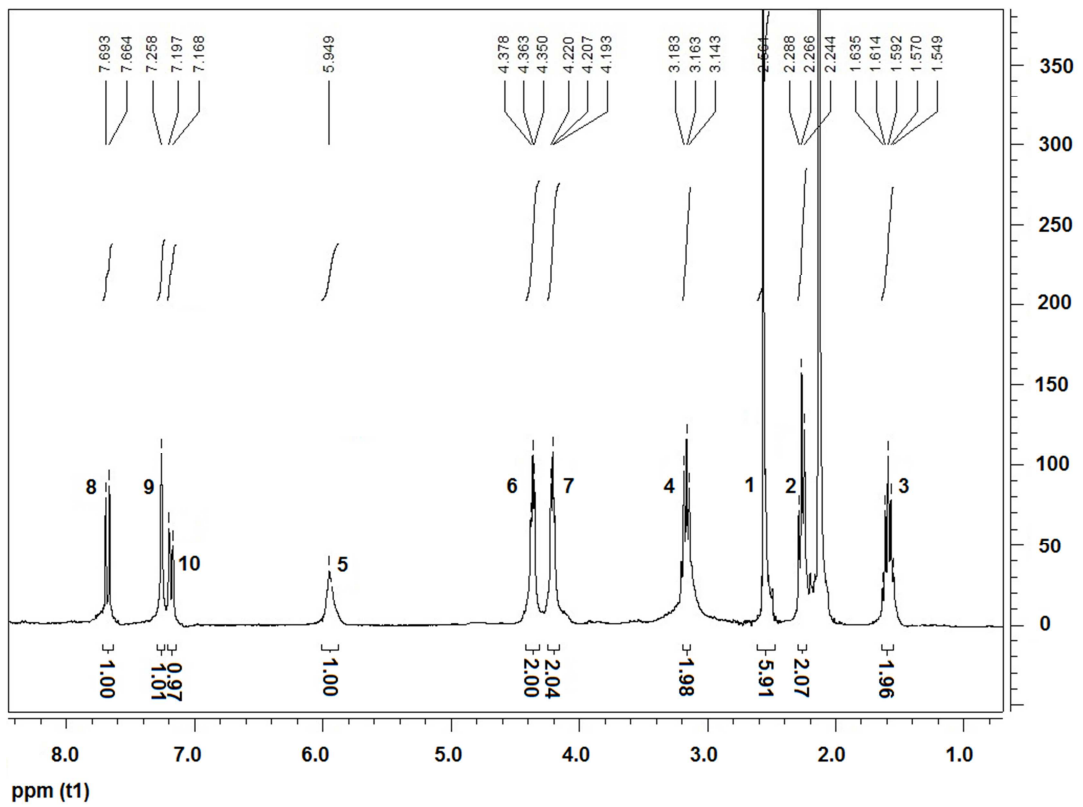
MALDI-TOF-MS: m/z: 334 [M+H₂O]⁺, 316 [M]⁺.

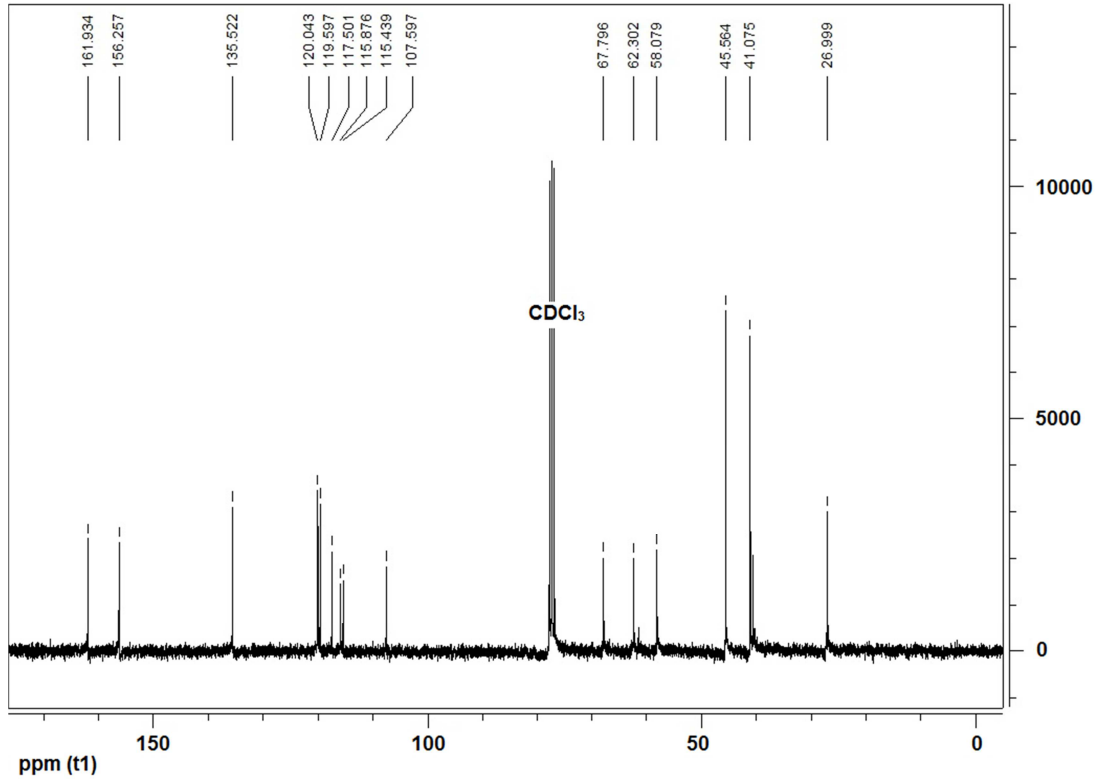
İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.



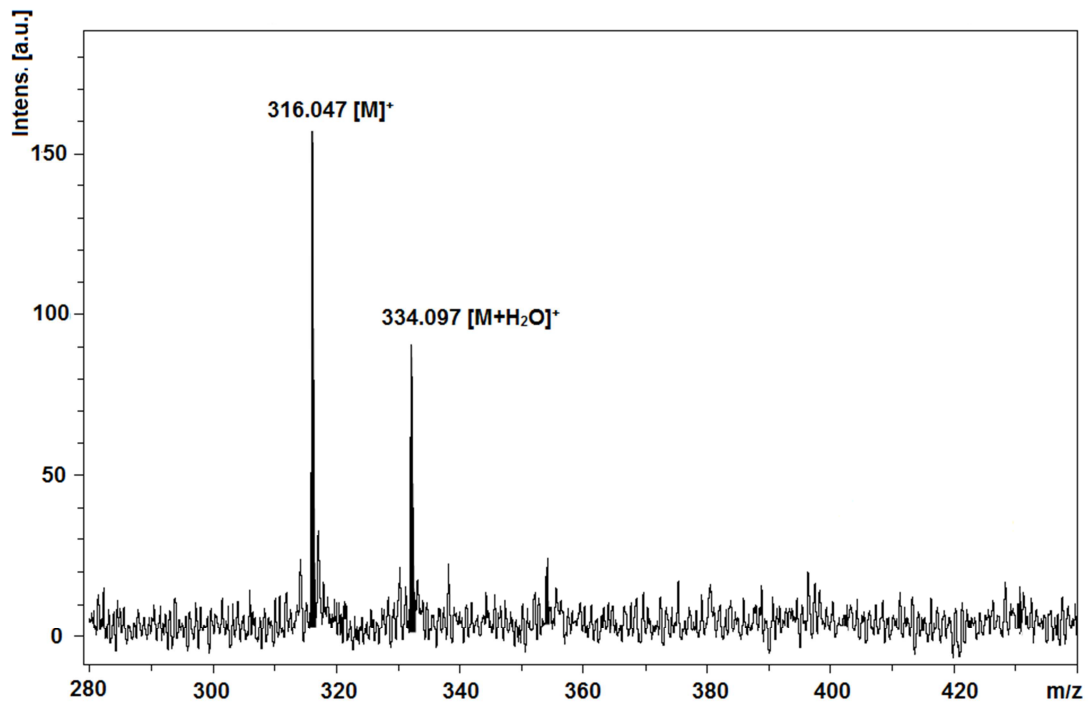


Şekil 5.15. 3 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.16. 3 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 5.17. 3 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu



Şekil 5.18. 3 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu

5.3.2. 4-(2-(N-((3-morfolino)propil)karbamat)oksietil)ftalonitril (4)'in sentezi

2-Hidroksietil-N-((3-morfolino)propil)karbamat (2) (8.00 g, 31.96 mmol) kuru DMSO (70 mL) içinde çözüldü. Karışıma sırasıyla 4-Nitroftalonitril (5.4 g, 31.41 mmol) ve K₂CO₃ (13.8 g, 100.17 mmol) eklendi ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi çözücü sistemi olarak THF/hekzanın (3/4) kullanıldığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. 72 saat sonunda yeşil-kahve reaksiyon karışımı buzlu suya (250 mL) dökülerek çöktürüldü. Elde edilen ham ürün süzülme ve kurutuldu. Ham ürün etanolde yeniden çözüldü ve çözünmeyen yeşil safsızlıklar süzülerek ayrıldı. Kahverengi süzüntü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar distile edildi. Açık kahverengi ürün metanolde kristallendirildi.

Verim: 5.14 g (%46).

Elementel analiz hesaplanan C₁₈H₂₂N₄O₄.H₂O (376.4 g/mol) (%): C, 57.44; H, 6.43; N, 14.88. **Bulunan (%):** C, 57.09; H, 6.23; N, 14.65.

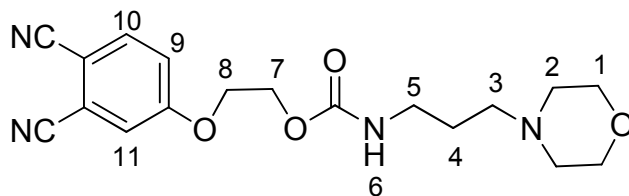
IR, v_{max} (cm⁻¹): 3304 (N-H) 3085-3045 (Ar, C-H), 2966-2815 (Alif., C-H), 2231 (C≡N), 1687 (C=O), 1594-15558 (C=C), 1468-1406 (C-C), 1255 (COO), 1136 (C-O), 963, 837.

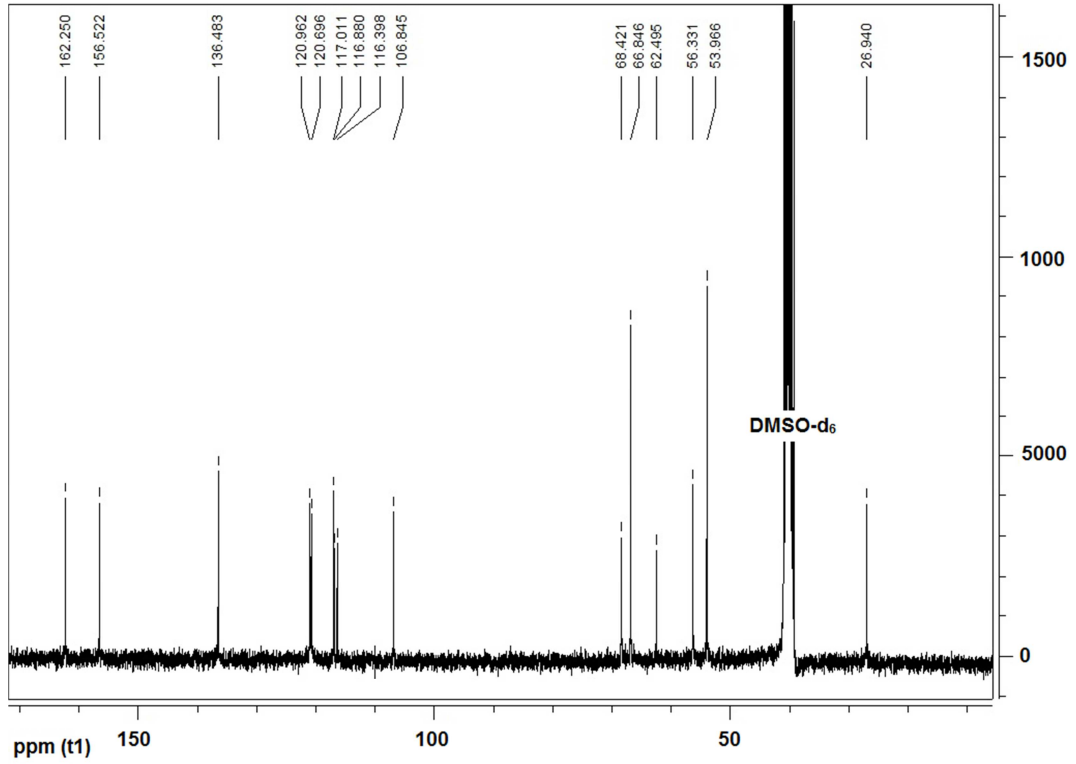
¹H NMR (DMSO-d₆), (δ: ppm): 8.06 (d, 1H, Ar-H), 7.79 (s, 1H, NH), 7.49 (d, 1H, Ar-H), 7.30 (s, 1H, Ar-H), 4.34-4.28 (m, 4H, O-CH₂), 3.54 (t, 4H, -CH₂) 3.03-2.96 (m, 2H, -CH₂), 2.51-2.21 (m, 6H, -CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, -CH₂).

¹³C NMR (DMSO-d₆), (δ: ppm): 162.2, 156.5, 136.4, 120.9, 120.6, 117.0, 116.8, 116.3, 106.8, 68.4, 66.8, 62.4, 56.3, 53.9, 26.4.

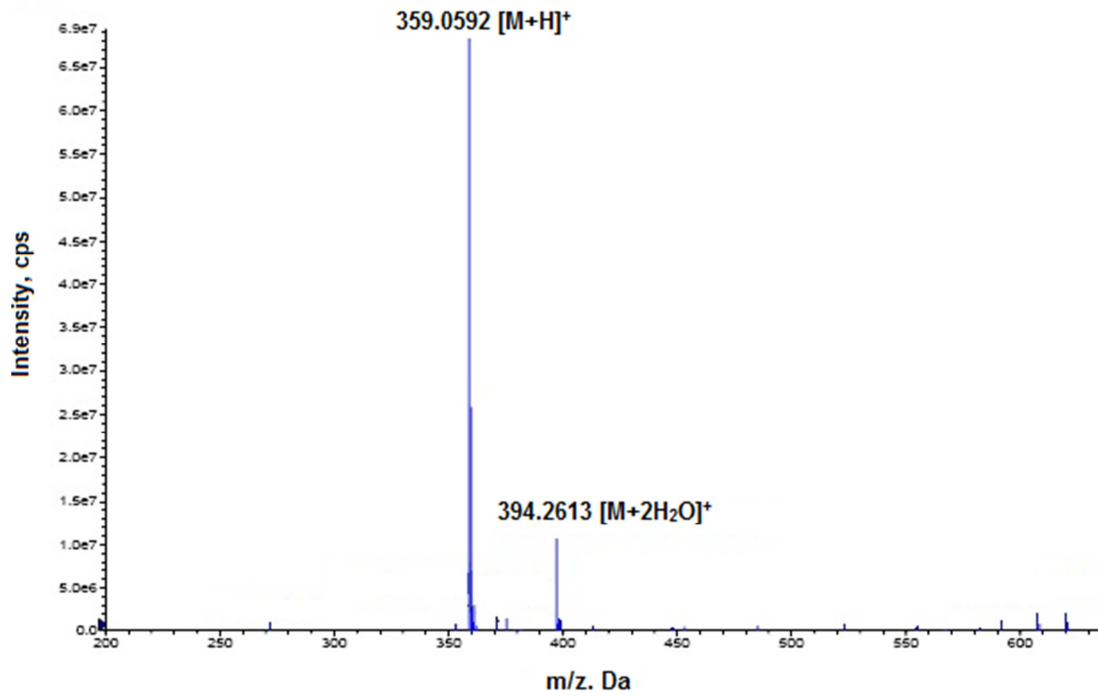
LCMS-MS (ESI⁺), (m/z): 394 [M+2H₂O]⁺, 359 [M+H]⁺.

İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.





Şekil 5.21. 4 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.22. 4 bileşiğine ait LCMS-MS (ESI⁺) kütle spektrumu

5.3.3. 4-(4-Karboksifenoksi) ftalonitril sentezi

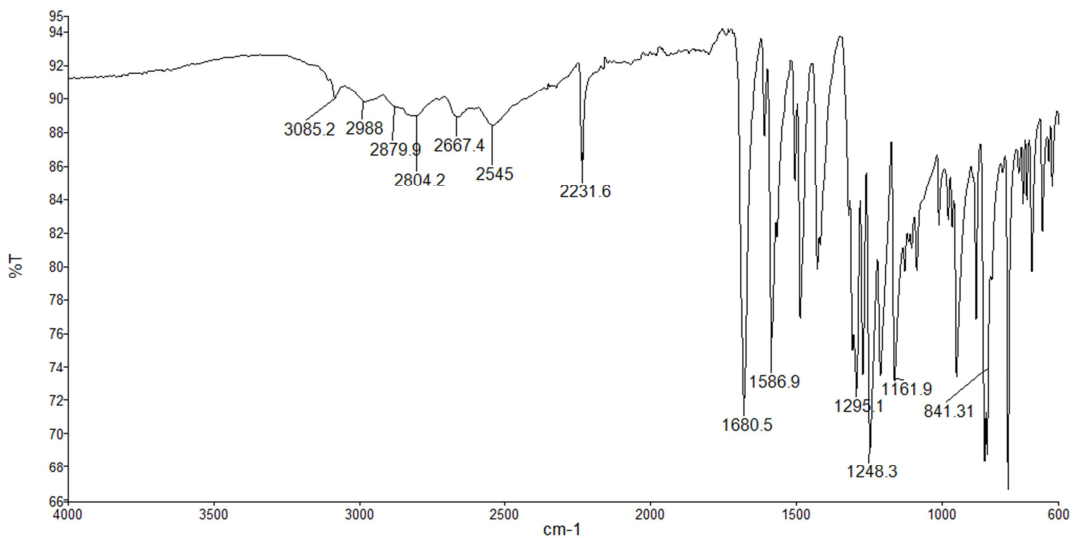
4-(4-Karboksifenoksi) ftalonitril literatür prosedürüne göre sentezlenmiştir [137-140]. 4-Hidroksibenzoik asit (2.36 g, 17.1 mmol) ve 4-Nitroftalonitril (2 g, 11.5 mmol) kuru DMSO (30 mL) içinde çözüldü. Reaksiyon karışımına K_2CO_3 (3.5 g, 25 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında karıştırıldı. 3. ve 24. saatlerde reaksiyon ortamına ilave K_2CO_3 (3.5 g, 25 mmol) eklendi ve 4 gün oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon sonunda manyetik karıştırıcıdan alınan reaksiyon karışımı, 180 mL buzlu suya döküldü ve pH metre ile kontrollü olarak pH=1 olana kadar HCl ilavesi ile çöktürüldü. pH değişikliğiyle birlikte oluşan beyaz çökelek süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Ham ürün metanolde kristallendirildi, kristaller P_2O_5 yanında vakum altında 50 °C’de kurutuldu.

Verim: 2.4 g (%79).

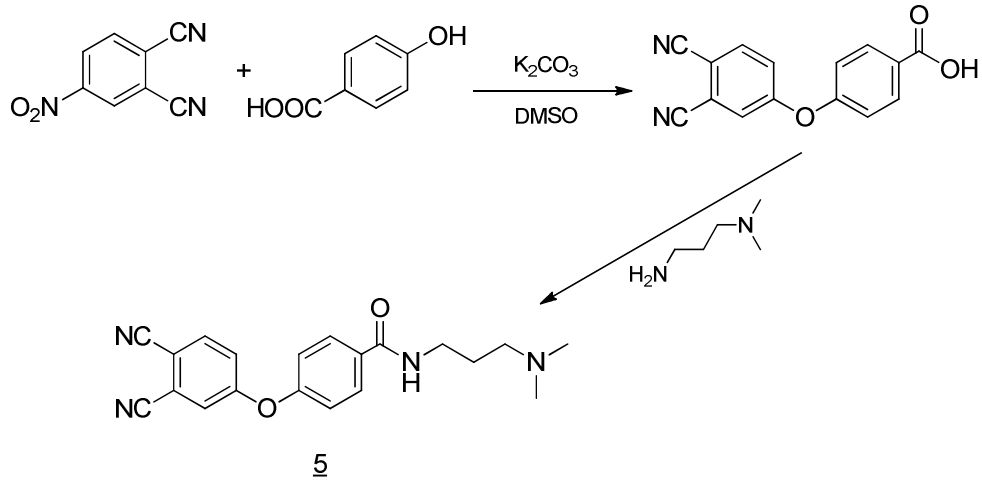
e.n ≥ 260 °C.

IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3085, 2988-2545, 2231, 1680, 1586, 1295, 1248, 1165, 841.

İlgili grafik aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.23. 4-(3,4-disyanofenoksi)benzoik asit'e ait IR spektrumu



Şekil 5.24. Amidoamin süstitüe ftalonitril bileşiğinin sentezi (5)

5.3.4. 4-(4-(N-((3-Dimetilamino)propil)amid)fenoksi)ftalonitril (5)'in sentezi

4-(4-Karboksifenoksi) ftalonitril (2.3 g, 8.71 mmol), CHCl_3 (26 mL) ilavesi ile çözüldü ve 5 dakika karıştırıldı. Reaksiyon karışımına trietilamin (TEA, 1.55 mL, 11 mmol) eklendi, yaklaşık 15 dakika buz banyosunda karıştırıldı. Aynı bir yerde hazırlanan etilkloroformatın (EtOCOCl , 0.60 mL) CHCl_3 (30 mL) içindeki karışımı, damlatma hunisi yardımı ile yaklaşık 40 dakikada reaksiyon karışımına eklendi. İlave işlemi bittikten 1 saat sonra buz banyosundaki reaksiyon karışımına N,N-dimetil-1,3-propandiamin (0.89 g, 8.71 mmol) damla damla eklendi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon gidişatı çözücü sistemi olarak metanolün kullanıldığı ince tabaka kromatografisi yöntemi ile kontrol edildi ve reaksiyon 24 saat sonra sonlandırıldı. Reaksiyon çözücüsü düşük basınçta döner buharlaştırıcı yardımıyla buharlaştırıldı. Elde edilen viskoz sıvı şeklindeki kalıntıya su eklendi (25 mL) ve ürün reaksiyon ortamından etil asetatla (3 x 25 mL) ekstrakte edildi. Organik faz, %5'lik NaHCO_3 ve NaCl çözeltileri ile yıkandı ve Na_2SO_4 ile kurutuldu. Organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcı da kuruluğa kadar distile edilerek, ham ürün mobil faz olarak diklormetanın kullanıldığı silikajel ile doldurulmuş kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Saf ürün THF' de yeniden kristallendirildi ve P_2O_5 yanında vakum altında kurutuldu.

Verim: 2.2 g (%74).

Elementel analiz hesaplanan $C_{20}H_{20}N_4O_2 \cdot H_2O$ (366.4 g/mol) (%): C, 65.56; H, 6.05; N, 15.29. **Bulunan (%):** C, 65.04; H, 6.18; N, 14.88.

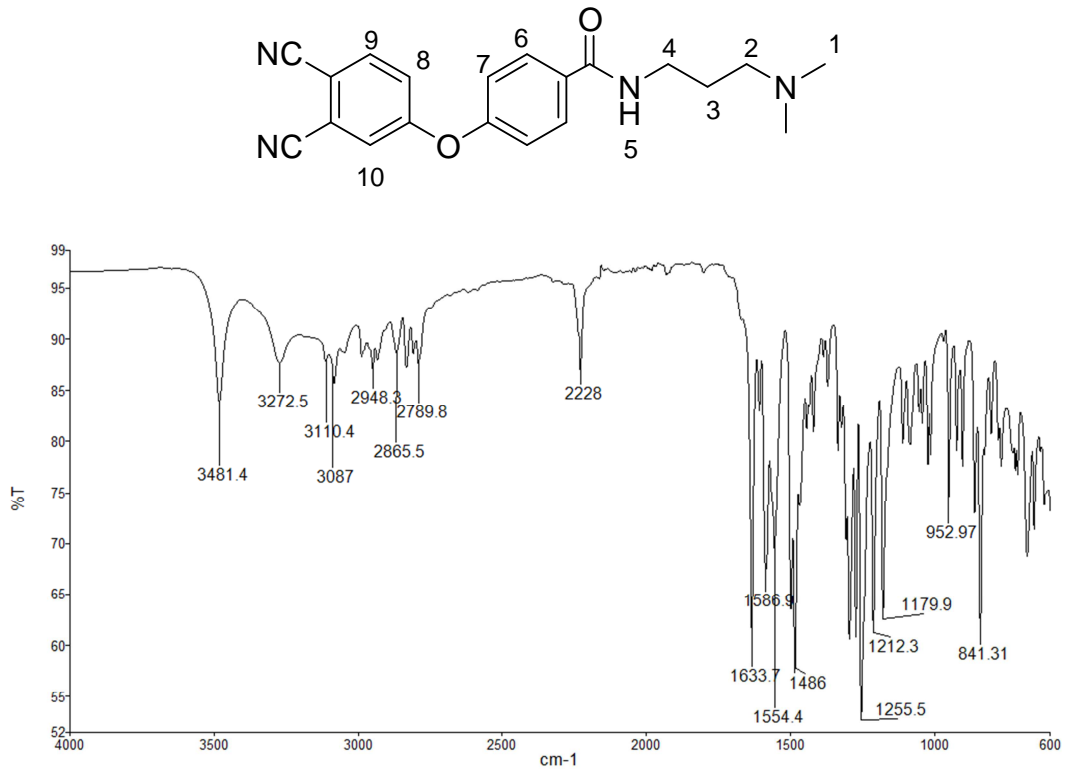
IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3481 (N-H), 3272 (OH), 3087 (Ar-CH), 2948-2790 (Alif, C-H), 2228 (C \equiv N), 1634 (C=O), 1587-1554 (C=C), 1486 (C-C), 1255 (Ar-O-Ar), 1212, 1179, 952, 841.

1H NMR (DMSO- d_6), (δ : ppm): 8.55 (s, 1H, NH), 8.12-8.01 (d, 1H, Ar-H), 7.94-7.91 (q, 2H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, Ar-H), 7.47-7.43 (d, 1H, Ar-H), 7.25-7.22 (q, 2H, Ar-H), 3.27 (t, 2H, -CH $_2$), 2.24 (t, 2H, -CH $_2$), 2.11 (s, 6H, -CH $_3$), 1.68-1.58 (m, 2H, -CH $_2$).

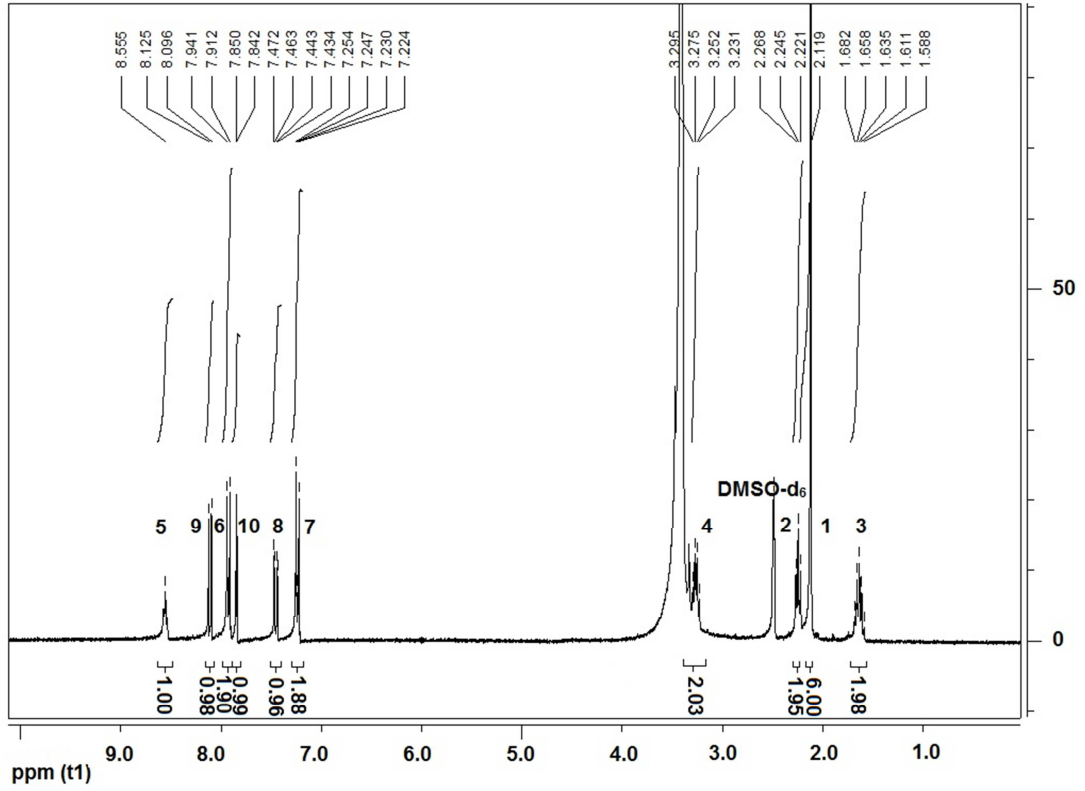
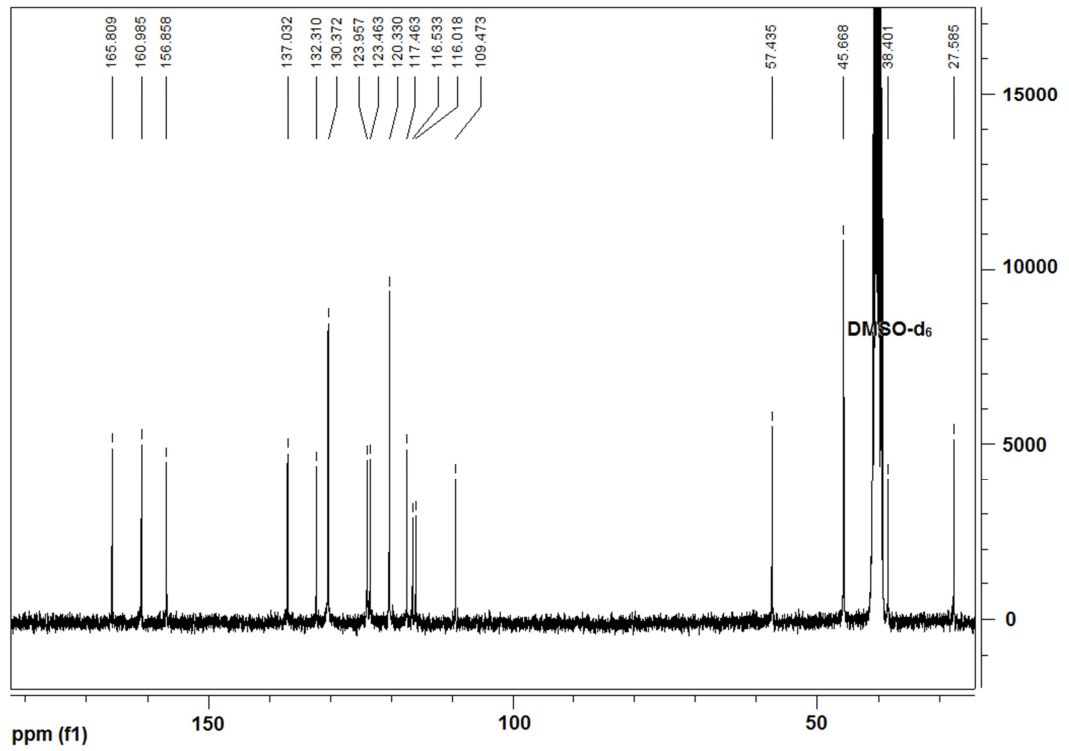
^{13}C NMR (DMSO- d_6), (δ : ppm): 165, 160, 156, 137, 132, 130, 124, 123, 120, 117, 116, 116, 109, 57, 45, 38, 27.

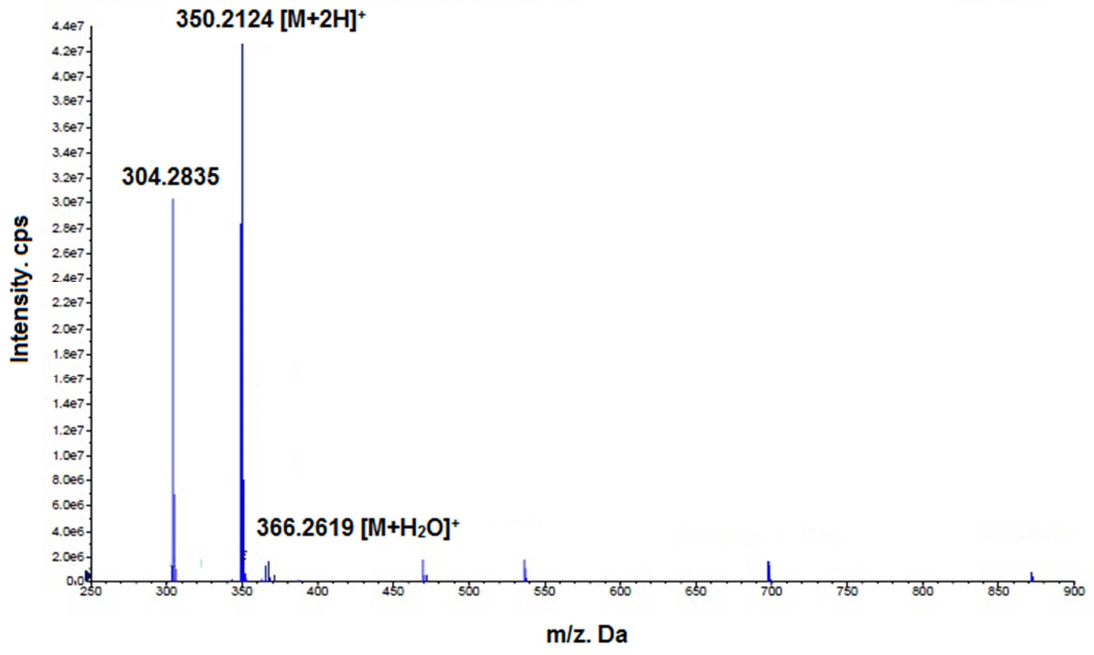
LCMS-MS (ESI $^+$), (m/z) : 366 [M+H $_2O$] $^+$, 350 [M+2H] $^+$.

İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.



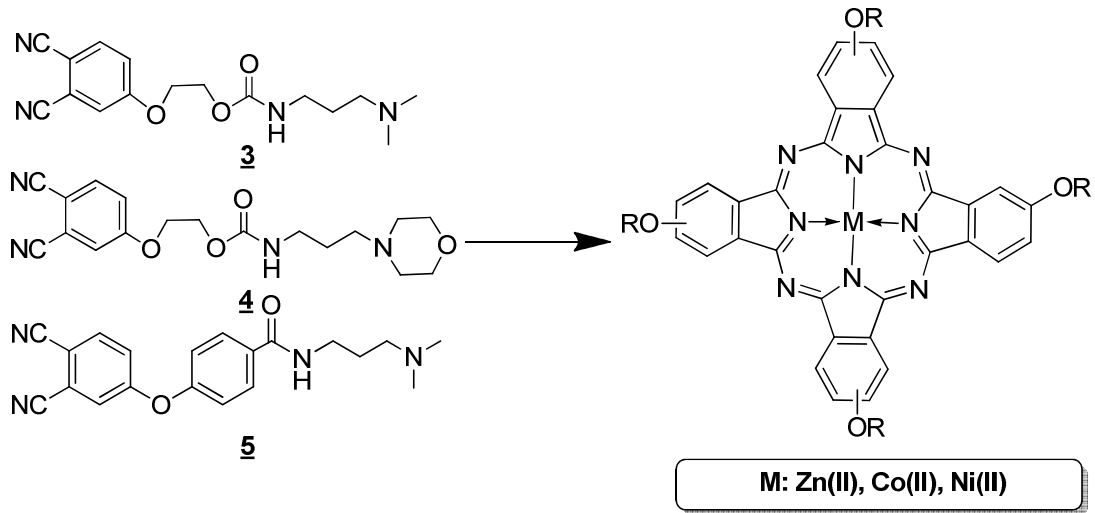
Şekil 5.25. 5 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.26. 5 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumuŞekil 5.27. 5 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.28. 5 bileşiğine ait LCMS-MS (ESI⁺) kütle spektrumu

5.4. Amidoamin süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi



R	M		
	Zn (II)	Co (II)	Ni (II)
	6	7	8
	9	10	11
	12	13	14

Şekil 5.29. Amidoamin süstitüe ftalosiyeninlerin (6-14) sentezi

5.4.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N-((3-dimetilamino)propil)

karbamat)oksietil]ftalosiyanimato çinko (II) (6)'nin sentezi

4-(2-(N-((3-dimetilamino)propil)karbamat)oksietil)ftalonitril (**3**) (2.00 g, 6.32 mmol) kuru DMAE (10 mL) içinde yaklaşık 50 °C'de karıştırılarak çözüldü. İlgili karışıma kuru ZnCl₂ (0.215 g, 1.58 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 145 °C'de argon atmosferinde, geri soğutucu altında kaynatılarak 5 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan, yeşil renkli reaksiyon karışımı suya (75 mL) döküldü ve karışımın pH'ı derişik NH₃ çözeltisi kullanılarak pH~ 9-10'a ayarlandı. Oluşan katı madde santrifüjlenerek sıvı kısımdan ayrıldı. Katı ürün 1/1 oranında seyreltik HCl (75 mL)

ilavesi ile çözüldü ve çözünmeyen kısım santrifüjlenerek ayrıldı. Yeşil renkli madde 1/1 seyreltik NH_3 çözeltisi ile pH~9-10'a kadar bazikleştirildi. Oluşan çökelek saf amidoamin süstitüe ftalosiyanın olup santrifüjlenerek ayrıldı. Elde edilen ürün, seyreltik NH_3 ve aseton ile yıkandı ve THF'te yeniden kristallendirildi. Saf ürün P_2O_5 yanında vakum altında kurutuldu.

Çözünür: DCM, EtOH, THF, MeOH, DMF, DMSO.

Çözünmez: Asetonitril.

Verim: 0.76 g (%36).

Elementel analiz hesaplanan $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{N}_{16}\text{O}_{12}\text{Zn}$ (1330.8 g/mol) (%): C, 57.76; H, 6.06; N, 16.84. **Bulunan (%):** C, 56.97; H, 6.46; N, 16.15.

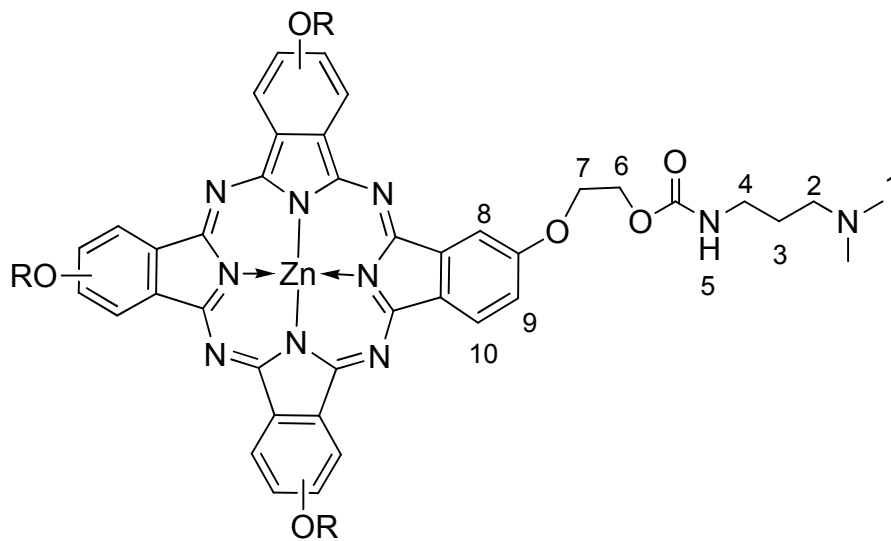
UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ): 682.0 (4.84), 614.5 (4.23), 354.0 (4.61).

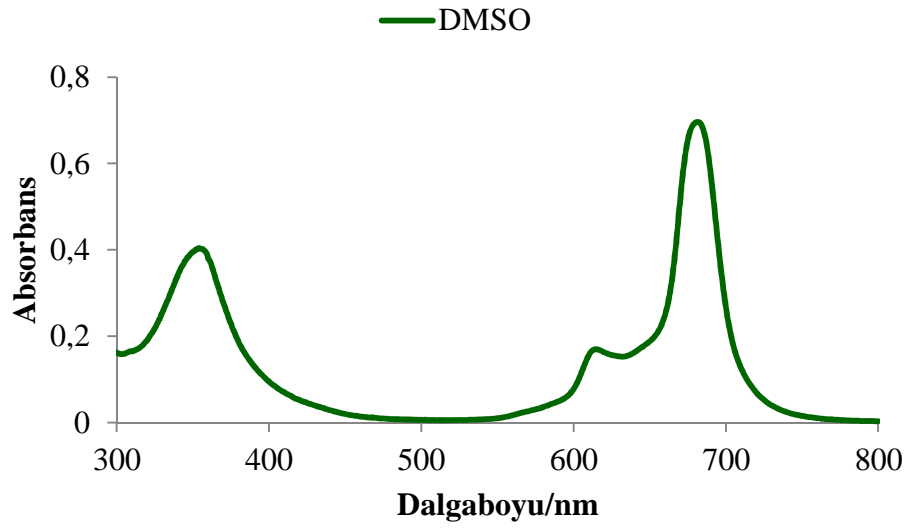
IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3290 (N-H), 3067 (Ar-CH), 2952-2861 (C-H), 1716 (C=O), 1597 (C=C), 1468-1392 (C-C), 1230 (COO), 1158, 1093, 1043, 942.

^1H NMR (DMSO- d_6), (δ : ppm): 8.88-7.57 (m, 12H, Ar-H), 7.47-7.44 (m, 4H, CON-H), 4.71-4.56 (m, 8H, O- CH_2), 4.18-4.10 (m, 8H, O- CH_2), 3.43-3.15 (m, 8H, N- CH_2), 2.27-2.24 (m, 8H, NH- CH_2), 2.12 (m, 24H, N- CH_3), 1.64-1.61 (m, 8H, - CH_2 -).

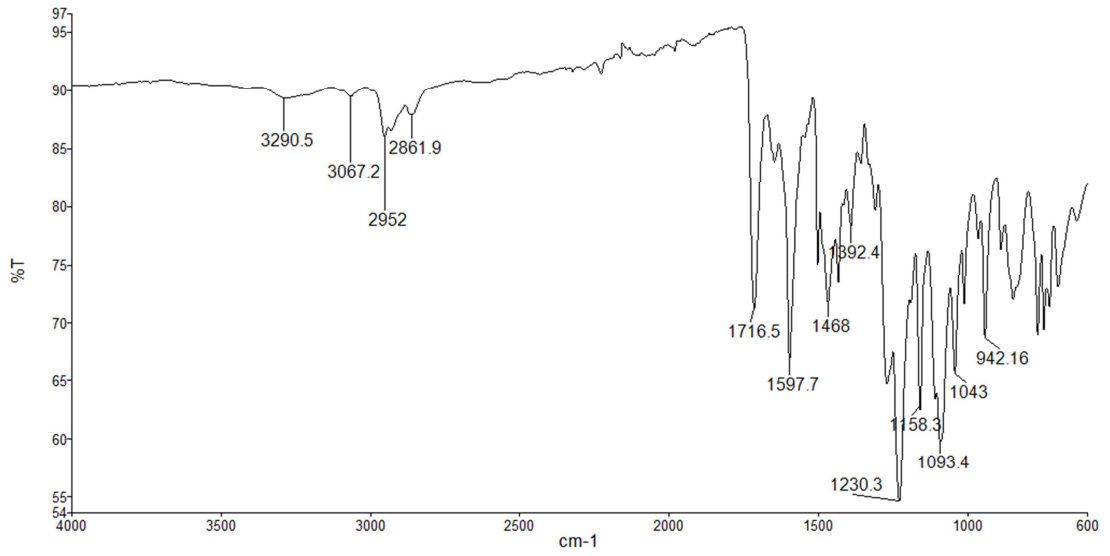
MALDI-TOF-MS: m/z: 1331 $[\text{M}]^+$.

İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.

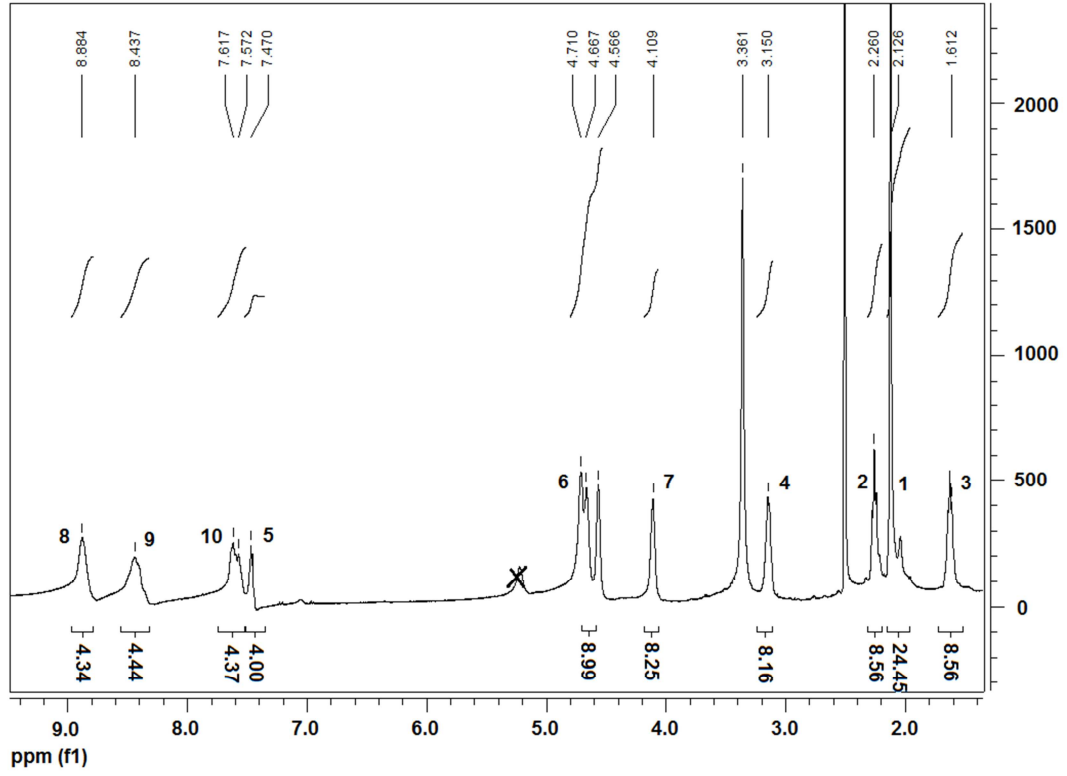
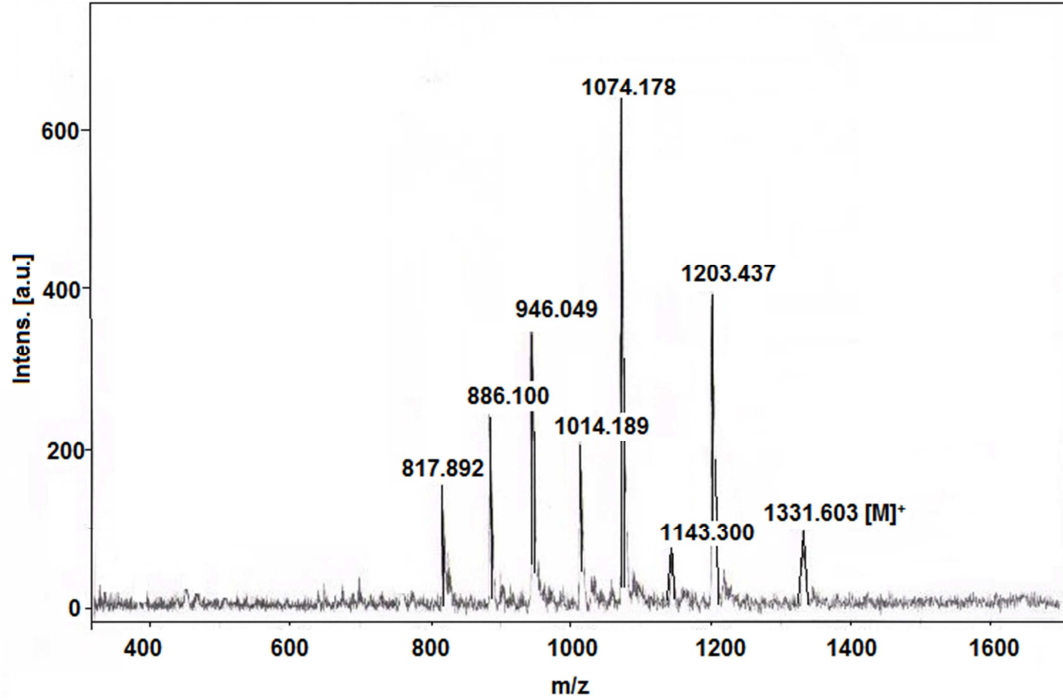




Şekil 5.30. 6 bileşiğine ait UV-vis spektrumu ($1 \cdot 10^{-5}$ M)



Şekil 5.31. 6 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.32. 6 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

Şekil 5.33. 6 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu

5.4.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N-((3-dimetilamino)propil) karbamat)oksietil]ftalosiyanimato kobalt (II) (7)'ın sentezi

4-(2-(N-((3-dimetilamino)propil)karbamat)oksietil)ftalonitril (**3**) (2.00 g, 6.32 mmol), Co (II) asetat (0.28 g, 1.58 mmol) kuru DMAE (7.5 mL) içinde çözüldü ve 150 °C'de argon atmosferinde, geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon ilerleyişi çözücü sistemi olarak THF/hekzan (3/4)'ın kullanıldığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. 15 saat sonunda elde edilen mavi renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve saf su (50 mL) içine döküldü. Karışımın pH'ı derişik NH₃ çözeltisi kullanılarak 9-10'a ayarlanarak çöktürüldü. Ham ürün ZnPc (**6**) ile aynı yöntemle saflaştırıldı.

Çözünür: DCM, EtOH, THF, MeOH, DMF, DMSO.

Çözünmez: Asetonitril, H₂O.

Verim: 1.46 g (%70).

Elementel analiz hesaplanan C₆₄H₈₀N₁₆O₁₂Co (1324.4 g/mol) (%): C, 58.04; H, 6.09; N, 16.92. **Bulunan (%):** C, 57.41; H, 5.72; N, 15.96.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 661.5 (4.76), 606.0 (4.23), 333 (4.64).

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max}/cm⁻¹: 3325 (N-H), 3062(Ar-CH), 2943, 2872(C-H), 1699(C=O), 1608 (C=C), 1521-1338 (C-C), 1230 (COO), 1126, 1093, 1056, 960.

LCMS-MS (ESI⁺),(m/z): 1324 [M]⁺.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.4.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N-((3-dimetilamino)propil) karbamat)oksietil]ftalosiyanimato nikel (II) (8)'in sentezi

4-(2-(N-((3-dimetilamino)propil)karbamat)oksietil)ftalonitril (**3**) (2.00 g, 6.32 mmol) ve kuru NiCl₂ (0.204 g, 1.58 mmol) kuru DMAE (10 mL) içinde çözüldü ve reaksiyon karışımı 145 °C'de argon atmosferinde, 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Mavi-yeşil renkli reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına soğutuldu ve doymuş NaCl çözeltisi (50 mL) ile çöktürüldü. Santrifüjle toplanan madde bol su ile yıkandı

ve kurutuldu. Daha sonra sırasıyla asetonitril ve aseton ile yıkanan madde yürütücü faz olarak THF'in kullanıldığı silikajel ile doldurulmuş olan kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Kolondan toplanan fazın çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Saf ürün P_2O_5 yanında vakum altında kurutuldu.

Çözünür: DCM, EtOH, THF, MeOH, DMF, DMSO.

Çözünmez: Asetonitril, H_2O .

Verim: 0.83 g (%40).

Elementel analiz hesaplanan $C_{64}H_{80}N_{16}O_{12}Ni.3H_2O$ (1376.6 g/mol) (%): C, 55.78; H, 6.29; N, 16.26. **Bulunan (%):** C, 56.05; H, 6.66; N, 16.35.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ) 675.0 (4.30), 628.0 (4.18), 385.0 (3.82).

IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3308-3207 (N-H), 3067 (Ar-CH), 2941-2775 (C-H), 1698 (C=O), 1608-1532 (C=C), 1457-1338 (C-C), 1226 (COO), 1125, 1089, 963.

MALDI-TOF-MS: m/z: 1376 $[M + 3H_2O]^+$.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.4.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-morfolino)propil)karbamat) oksietil] ftalosiyanimato çinko (II) (9)'nun sentezi

4-(2-(N-((3-morfolino)propil)karbamat)oksietil)ftalonitril (4) (1.5 g, 4.19 mmol) n-pentanol (6 mL) de çözüldü, üzerine kuru $ZnCl_2$ (0.14 g, 1.04 mmol) ve DBU (iki damla) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 135 °C'de 7 saat argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözelti karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol/su (1/1) ile çöktürüldü. Yeşil renkli ham ürün santrifüjle toplanarak metanol/su (1/1) ile birkaç defa yıkandı ve kurutuldu. Ürün safsızlıklardan kurtarmak için asetonitril (80 mL) ile soxhlet ekstraksiyonu yapıldı. Saf ürün 50°C'de P_2O_5 yanında vakum altında kurutuldu.

Çözünür: DCM, EtOH, THF, MeOH, DMF, DMSO.

Çözünmez: Asetonitril, H_2O .

Verim: 0.71 g (%45).

Elementel analiz hesaplanan $C_{72}H_{88}N_{16}O_{16}Zn$ (1498.9 g/mol) (%): C, 57.69; H, 5.92; N, 14.95. **Bulunan (%):** C, 57.99, H, 6.04, N, 14.30.

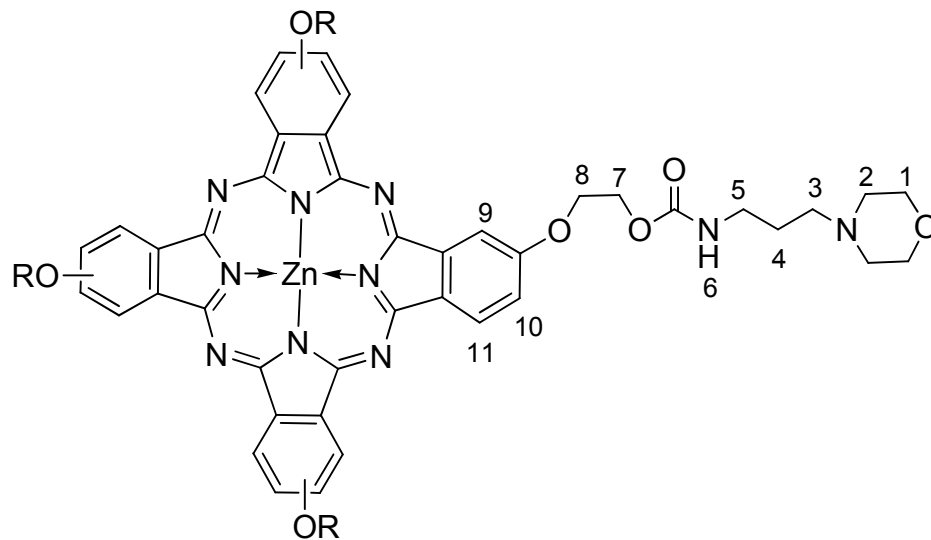
UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ) 682 (4.66), 614 (4.02), 356 (4.19).

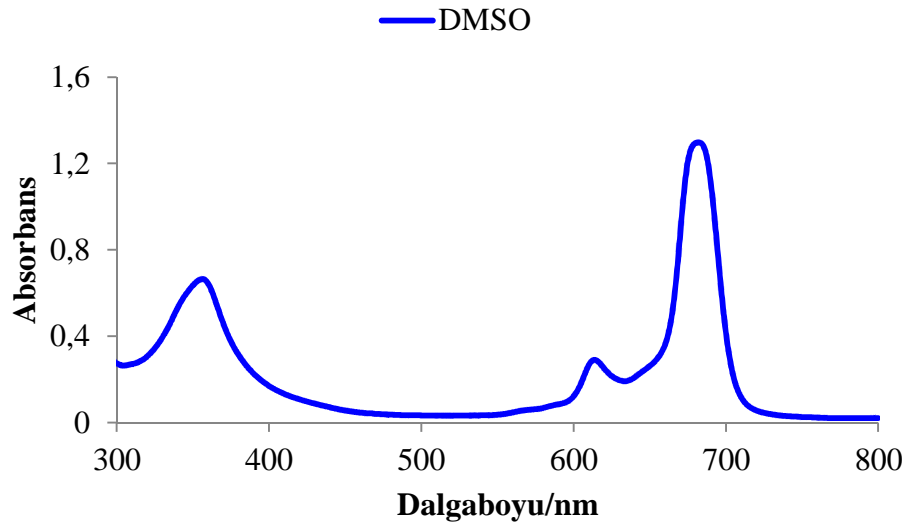
IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3312 (N-H), 3067 (Ar-CH), 2948–2811 (C-H), 1698 (C=O), 1608–1529 (C=C), 1486–1334 (C-C), 1223, 1114, 1039, 956, 744.

1H NMR (DMSO- d_6), (δ : ppm): 9.23-7.42 (m, 16H, Ar-H ve CONH), 4.73-4.58 (m, 16H, O- CH_2), 4.04 (m, 16H, CH_2), 3.54 (m, 8H, CH_2), 3.35 (m, 24H, CH_2) ve 2.32-2.24 (m, 8H, CH_2).

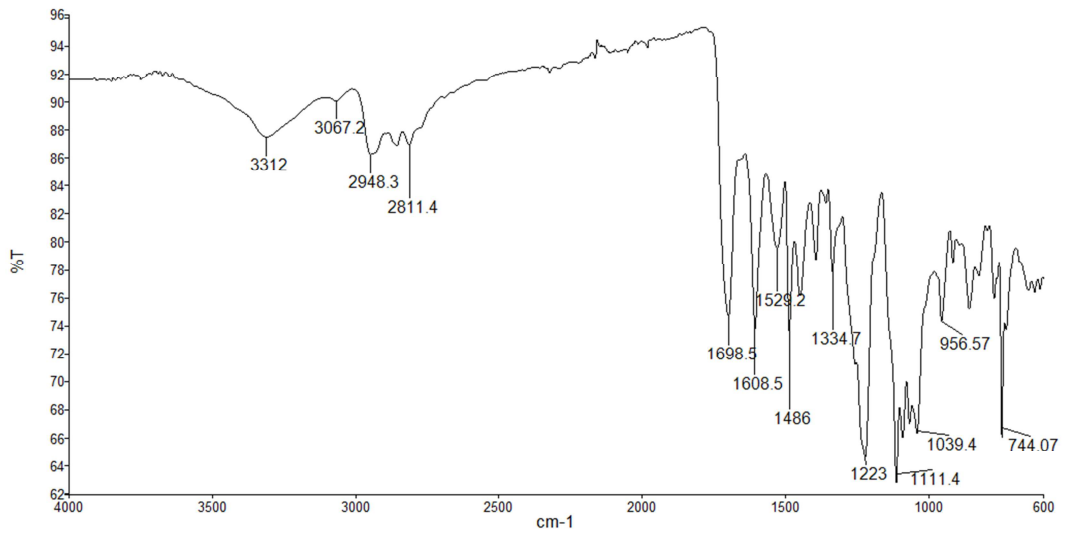
LCMS-MS (ESI $^+$), (m/z) : 1498 [M] $^+$.

İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.

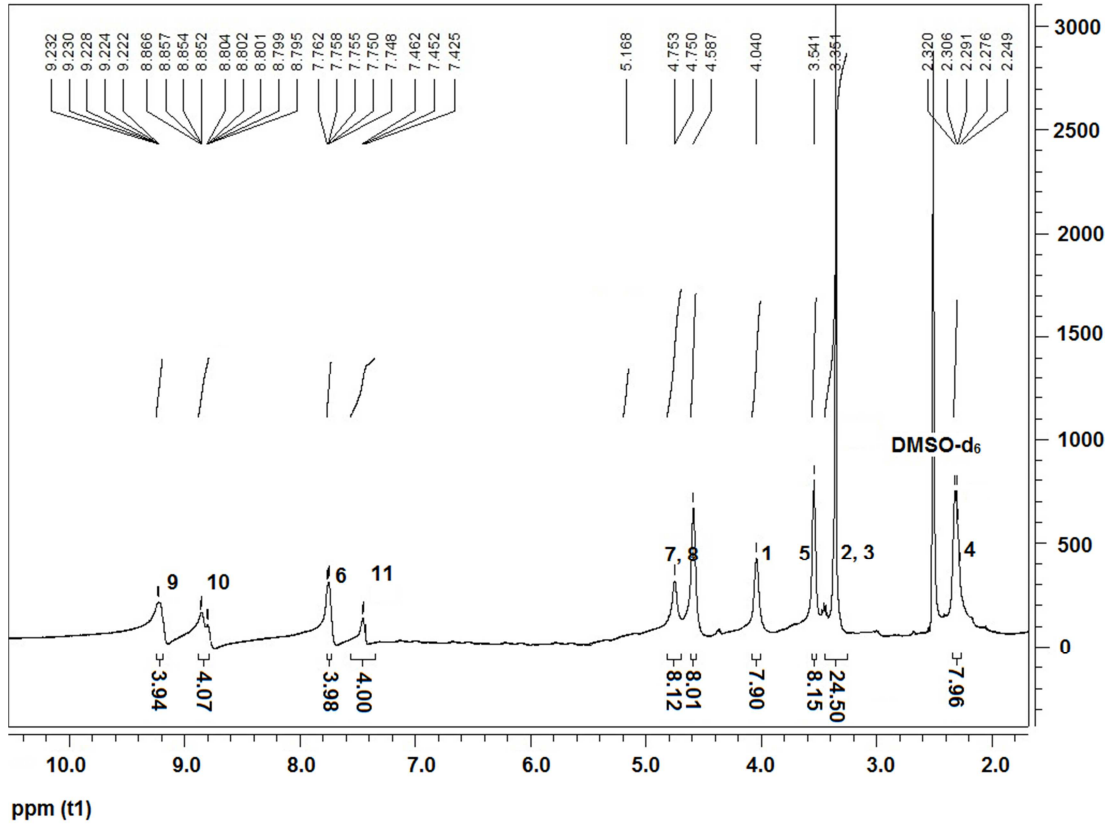
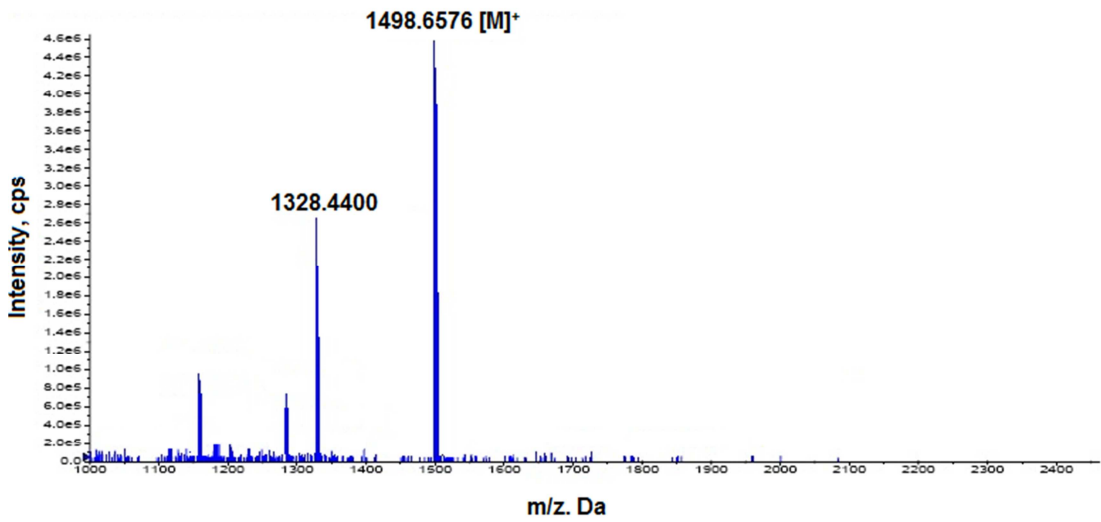




Şekil 5.34. 9 bileşiğine ait UV-vis spektrumu



Şekil 5.35. 9 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.36. 9 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumuŞekil 5.37. 9 bileşiğine ait LCMS-MS (ESI⁺) kütle spektrumu

5.4.5. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-morfolino)propil)karbamat) oksietil] ftalosiyanimato kobalt (II) (10)'ın sentezi

4-(2-(N-((3-morfolino)propil)karbamat)oksietil)ftalonitril (**4**) (1.5 g, 4.19 mmol) n-pentanolde (10 mL) çözüldü ve 25 mL lik şilifli reaksiyon tüpüne alındı. Üzerine kuru Co (II) asetat (0.19 g, 1.07 mmol) ve DBU ilave edildi. Reaksiyon karışımı 135 °C'de 7 saat argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve suya (25 mL) döküldü, etilasetatla ekstrakte edildi (3x15 mL). Ekstraksiyon sonunda elde edilen etil asetat fazı derişik NaCl çözeltisi (2x25 mL) ile yıkandı ve Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Organik fazın çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve mavi renkli kalıntı elde edildi. Mavi renkli katı ürün etanolde (50 mL) çözüldü ve etanolün kaynama sıcaklığında yarım saat karıştırılarak çözünmeyen safsızlıklar süzüldü. Etanol döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Saf ürün sırasıyla su ve asetonitrille yıkandı ve 50°C'de P₂O₅ yanında vakum altında kurutuldu.

Çözünür: DCM, EtOH, THF, MeOH, DMF, DMSO.

Çözünmez: Asetonitril, H₂O.

Verim: 0.703 g (%45).

Elementel analiz hesaplanan C₇₂H₈₈N₁₆O₁₆Co (1492.5 g/mol) (%): C, 57.94; H, 5.94; N, 15.02. **Bulunan (%):** C, 57.09; H, 5.12; N, 14.78.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 680 (4.30), 618 (4.15), 342 (4.22).

IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3294 (N-H), 3067 (Ar-CH), 2930–2815 (Alif. C-H), 1713 (C=O), 1608-1522 (C=C), 1486-1345(C-C), 1233, 1064, 963, 819.

LCMS-MS (ESI⁺), (m/z) : 1493 [M+H]⁺.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.4.6. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-morfolino)propil)karbamat) oksietil]ftalosiyanimato nikel (II) (11)'in sentezi

4-(2-(N-((3-morfolino)propil)karbamat)oksietil)ftalonitril (**4**) (0.9 g, 2.51 mmol) DMAE'de (6 mL) çözüldü ve 25 mL lik şilifli reaksiyon tüpüne alındı. Üzerine kuru

NiCl₂ (16 mg, 1.25 mmol) ve DBU ilave edildi. Reaksiyon karışımı 145 °C’de 18 saat argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı doymuş NaCl çözeltisi ile çöktürüldü. Çöken madde santrifüj ile toplandı. Elde edilen katı madde birkaç defa su ile yıkandı ve kurutuldu. Yeşil renkli katı ürün kolon kromatografisi yöntemiyle silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü faz olarak THF kullanılarak saflaştırıldı. Kolondan toplanan fazın çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve elde edilen saf madde 50°C’de P₂O₅ yanında vakum altında kurutuldu.

Çözünür: Asetonitril, DCM, EtOH, THF, MeOH, DMF, DMSO.

Çözünmez: H₂O.

Verim: 0.52 g (%55.9).

Elementel analiz hesaplanan C₇₂H₈₈N₁₆O₁₆Ni (1490.6 g/mol) (%): C, 57.95; H, 5.94; N, 15.02. **Bulunan (%):** C, 57.21; H, 5.18; N, 14.66.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 674.5 (4.33), 626.5 (4.05), 257 (4.49).

IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3254 (N-H), 3106 (Ar-CH), 2933–2811 (Alif. C-H), 1709 (C=O), 1644-1529 (C=C), 1486-1356 (C-C), 1237 (COO), 1115, 981, 862.

MALDI-TOF-MS: m/z: 1491 [M+H]⁺.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.4.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[4-(N-((3-dimetilamino)propil)amid)fenoksi]ftalosiyanimato çinko(II) (12)’nun sentezi

4-(4-(N-((3-dimetilamino)propil)amid)fenoksi)ftalonitril (**5**) (0.6 g, 1.72 mmol) 25 mL lik şilifli reaksiyon tüpünde DMAE (5 mL) içinde çözüldü. Üzerine kuru Zn (II) asetat (0.15 g, 0.86 mmol) ve DBU ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında 145 °C’de 18 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı doymuş NaCl çözeltisi ile çöktürüldü. Ham katı ürün santrifüjle toplandı. Elde edilen yeşil katı ürün bol su ve aseton ile yıkandı, kurutuldu. Saflaştırma işlemi metanol/TEA (9/1) karışımının mobil faz olarak kullanıldığı silikajel ile doldurulmuş kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak yapıldı. Kolondan toplanan fazın

çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve elde edilen saf ürün 50 °C'de P₂O₅ yanında vakum altında kurutuldu.

Çözünür: DCM, EtOH, THF, MeOH, DMF, DMSO.

Çözünmez: Asetonitril, aseton, H₂O.

Verim: 0.52 mg (%84).

Elementel analiz hesaplanan C₈₀H₈₀N₁₆O₈Zn (1456.6 g/mol) (%): C, 65.86; H, 5.53; N, 15.36. **Bulunan (%):** C, 65.24; H, 5.84; N, 15.82.

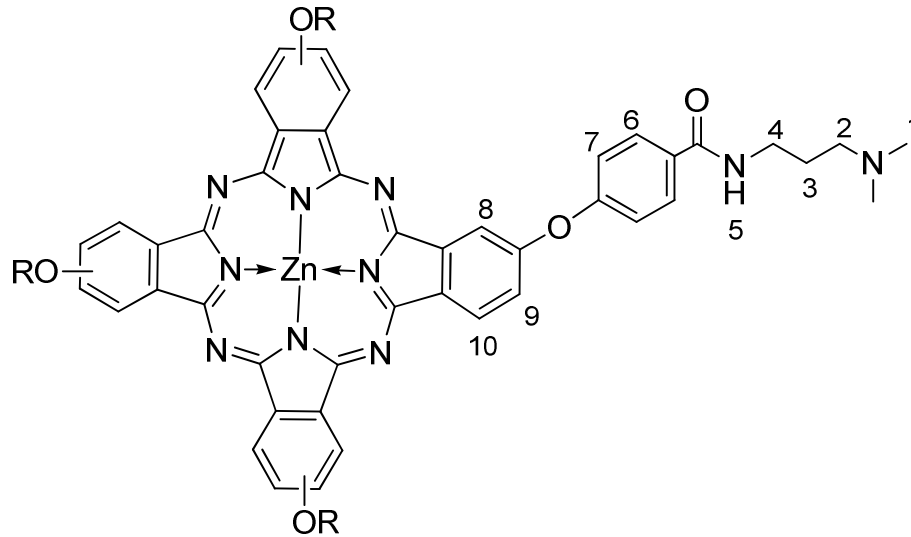
UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 679.0 (4.38) ,612.0 (3.06), 357.0 (4.06).

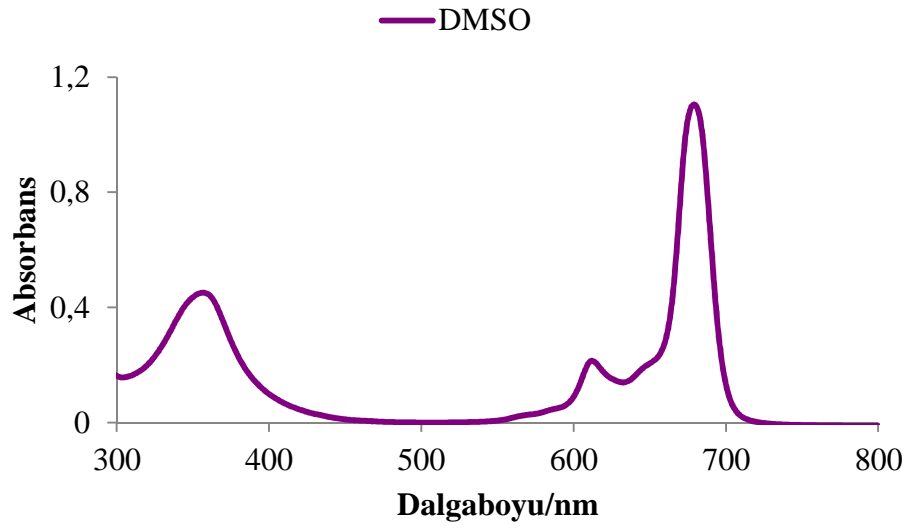
IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3286 (N-H), 3063 (Ar, C-H), 2937-2779 (Alif, C-H), 1633 (C=O), 1597 (C=C), 1468-1313 (C-C), 1226, 1169, 1046, 942, 844.

¹H NMR (DMSO-d₆), (δ: ppm): 9.36-8.00 (m, 28H, Ar-H), 7.50-7.37 (m, 4H, CON-H), 3.38-3.36 (m, 8H, N-CH₂), 2.42-2.38 (m, 8H, NH-CH₂), 2.25-2.24 (m, 24H, N-CH₃), 1.76-1.71 (m, 8H, -CH₂-).

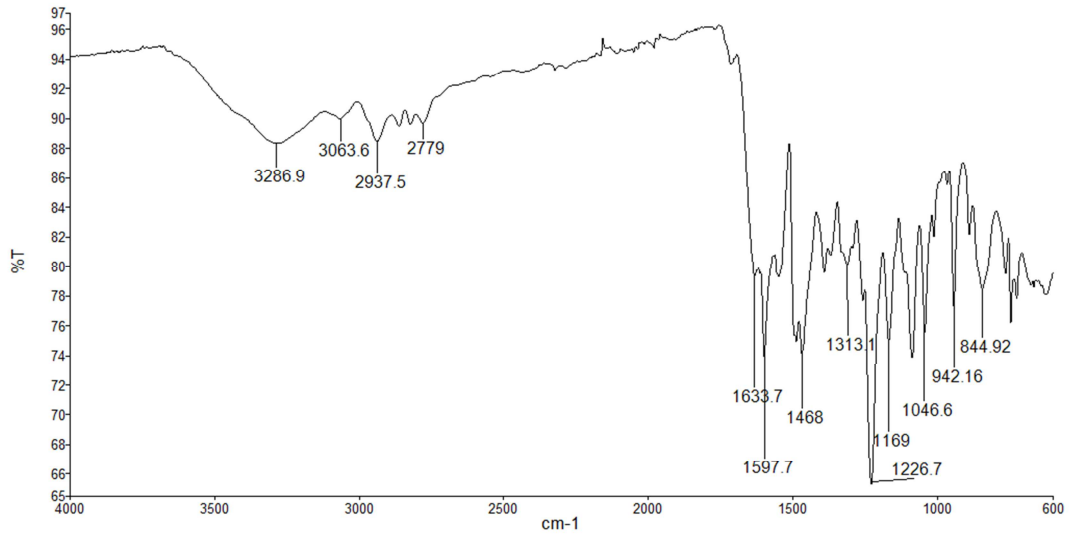
MALDI-TOF-MS: m/z: 1457 [M+H]⁺.

İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.

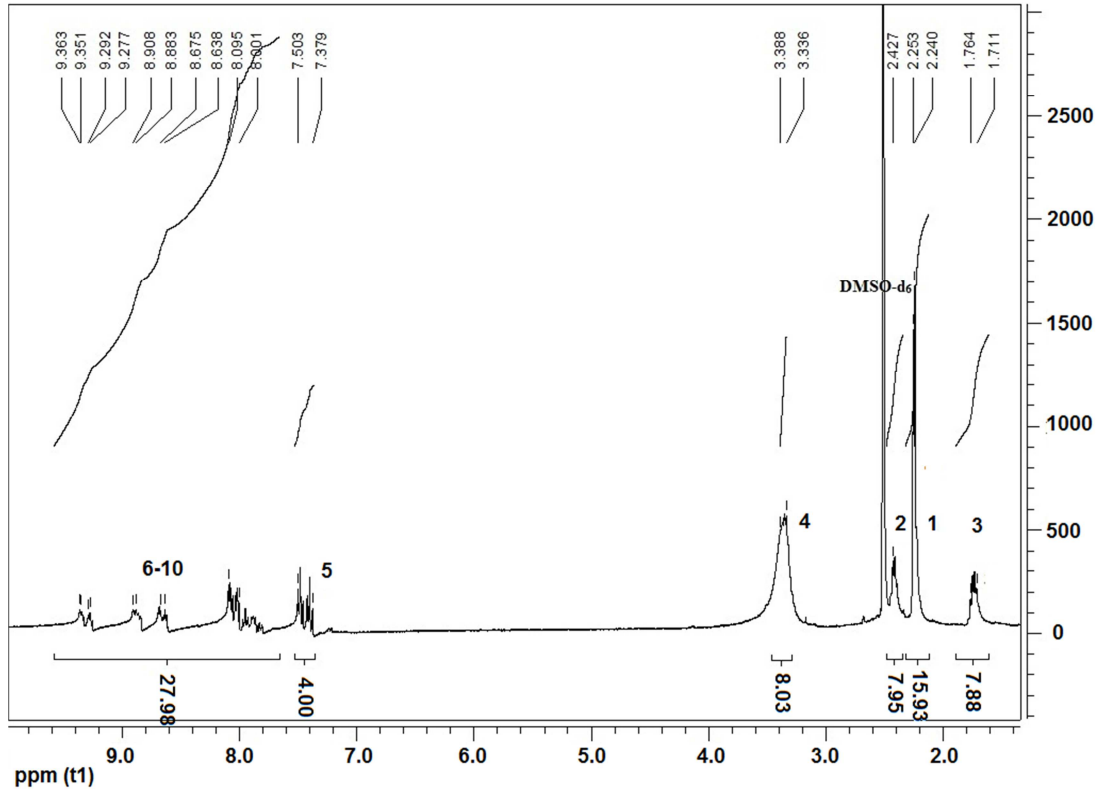




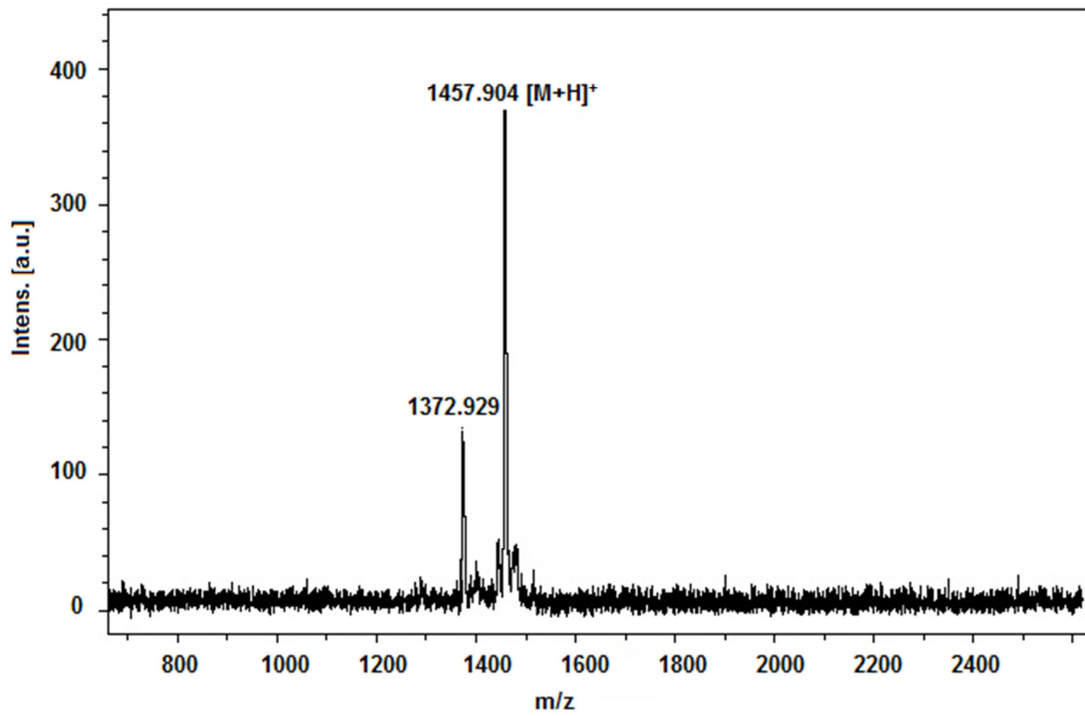
Şekil 5.38. 12 bileşiğine ait UV-vis spektrumu



Şekil 5.39. 12 bileşiğine ait IR spektrumu



Şekil 5.40. 12 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.41. 12 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu

5.4.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(N-((3-dimetilamino)propil)amid)fenoksi]ftalosiyanimato kobalt (II) (13)'in sentezi

4-(4-(N-((3-dimetilamino)propil)amid)fenoksi)ftalonitril (**5**) (0.6 g, 1.72 mmol), kuru Co (II) asetat (0.15 g, 0.86 mmol) DMAE'de (8 mL) çözüldü. Üzerine DBU ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında 145 °C'de 18 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı doygun NaCl çözeltisi ile çöktürüldü ve oluşan katılar santrifüjle toplandı. Elde edilen katı madde bol su ve asetonitril ile yıkandı, kurutuldu. Saflaştırma işlemi kloroformun mobil faz olarak kullanıldığı silikajel ile doldurulmuş kolon kromatografisi yöntemi ile yapıldı. Kolondan toplanan fazın çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen mavi renkli saf ürün 50 °C'de P₂O₅ yanında vakum altında kurutuldu.

Çözünür: DCM, EtOH, THF, MeOH, DMF, DMSO.

Çözünmez: Asetonitril, aseton, H₂O.

Verim: 0.54 g (%87).

Elementel analiz hesaplanan C₈₀H₈₀N₁₆O₈Co (1452.5 g/mol) (%): C, 66.15; H, 5.55; N, 15.43. **Bulunan (%):**C, 65.52; H, 4.85; N, 15.30.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 661.0 (4.18), 600.5 (3.18), 336.0 (4.02).

IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3286 (N-H), 3063 (Ar, C-H), 2941-2779 (Alif, C-H), 1633 (C=O), 1597 (C=C), 1468-1324 (C-C), 1233, 1165, 1093, 844.

MALDI-TOF-MS: m/z: 1452 [M]⁺.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.4.9. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(N-((3-dimetilamino)propil)amid)fenoksi]ftalosiyanimato nikel (II) (14)'in sentezi

4-(4-(N-((3-dimetilamino)propil)amid)fenoksi)ftalonitril (**5**) (0.6 g, 1.72 mmol) ve kuru NiCl₂ (0.12 g, 0.92 mmol) DMAE'de (8 mL) çözüldü. Üzerine DBU ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında 145 °C'de 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı doygun NaCl çözeltisi ile çöktürüldü ve katı madde santrifüjle toplandı. Elde edilen mavi-yeşil renkli katı ürün bol su ve

asetonitril ile yıkandı, kurutuldu. Saflaştırma işlemi metanolün mobil faz olarak kullanıldığı silikajel ile doldurulmuş kolon kromatografisi yöntemiyle tamamlandı. Kolondan toplanan fazın çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Yeşil renkli saf ürün 50 °C’de P₂O₅ yanında vakum altında kurutuldu.

Çözünür: EtOH, THF, MeOH, DMF, DMSO.

Çözünmez: Asetonitril, aseton, H₂O.

Verim: 0.49 g (%78).

Elementel analiz hesaplanan C₃₀H₃₀N₁₆O₈Ni (1452.3 g/mol) (%): C, 66.16; H, 5.55; N, 15.43. **Bulunan (%):**C, 65.87; H, 4.96; N, 14,72.

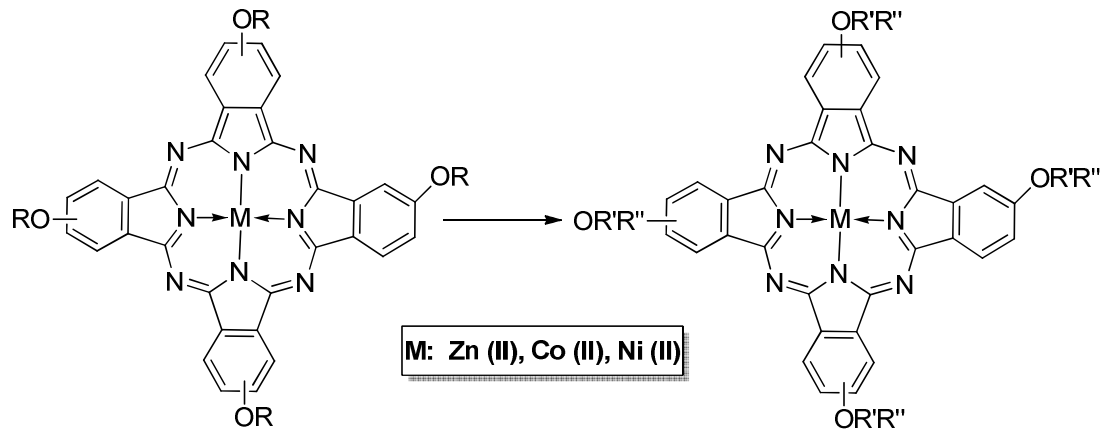
UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 673.0 (4.52), 606.5 (3.18), 381.5 (3.85).

IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3279 (N-H), 3067 (Ar, C-H), 2933-2775 (Alif, C-H), 1713 (C=O), 1633 (C=C), 1496-1370 (C-C), 1230, 1169, 1093, 956.

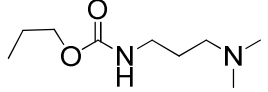
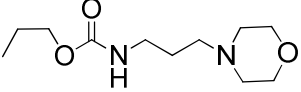
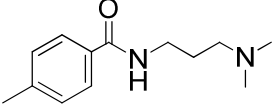
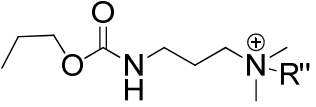
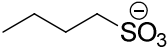
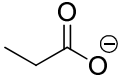

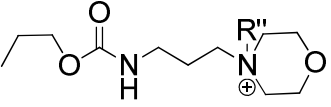
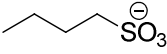
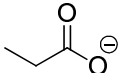

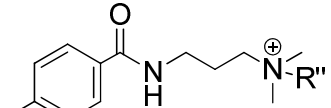
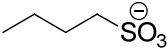
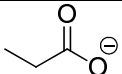

MALDI-TOF-MS: m/z: 1453 [M+H]⁺.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5. Kuaternize Ftalosiyanin Türevlerinin Sentezi



Şekil 5.42. Kuaternize ftalosiyanin türevlerinin (15-41) sentezi

R'	R R''			
		M: Zn (15) Co (16) Ni (17)		
		M: Zn (18) Co (19) Ni (20)		
		M: Zn (21) Co (22) Ni (23)		
			M: Zn (24) Co (25) Ni (26)	
			M: Zn (27) Co (28) Ni (29)	
			M: Zn (30) Co (31) Ni (32)	
				M: Zn (33) Co (34) Ni (35)
				M: Zn (36) Co (37) Ni (38)
				M: Zn (39) Co (40) Ni (41)

Şekil 5.43. (Devamı)

5.5.1. Sülfobetain türevlerinin genel sentez yöntemi (15-17), (24-26), (33-35)

Sülfobetain sentezi gerçekleştirilecek olan ftalosiyanın (6-14), DMF'de çözüldü. Ftalosiyanın-DMF çözeltisine 1,3-propansultonun aşırısı ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50-70 °C'de, 22-48 saat argon atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve DCM ilavesi ile çöktürüldü. Çöktürme işlemi sonunda elde edilen katı madde santrifüjle toplandı. Elde edilen katı ürün DCM ve aseton ile birkaç defa yıkanarak temizlendi ve kurutuldu. Katı madde suda çözüldü, çözünmeyen kısımlar santrifüjle ayrıldı, çözelti aseton ilavesi ile yeniden çöktürüldü. Çöken yeşil-mavi renkli ürün santrifüjle toplandı. Saf ürün P₂O₅ yanında 70 °C'de vakum altında kurutuldu.

5.5.1.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-oksietil(3-(N,N-dimetil-N-(3-sülfopropil)amonyum)propil)karbamat] ftalosiyanimato çinko (II) (15)'nin sentezi

ZnPc (6) (0.1 g, 7.5.10⁻² mmol) DMF'de (5 mL) çözüldü ve üzerine 1,3-propansulton (1.46 g, 12 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 70 °C'de argon atmosferi altında 22 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, MeOH.

Verim: 0.12 g (%89).

Elementel analiz hesaplanan C₇₆H₁₀₄N₁₆O₂₄S₄Zn.3H₂O (1873.4 g/mol) (%): C, 48.72; H, 5.92; N, 11.96. **Bulunan (%):** C, 49.55; H, 6.13; N, 12.18.

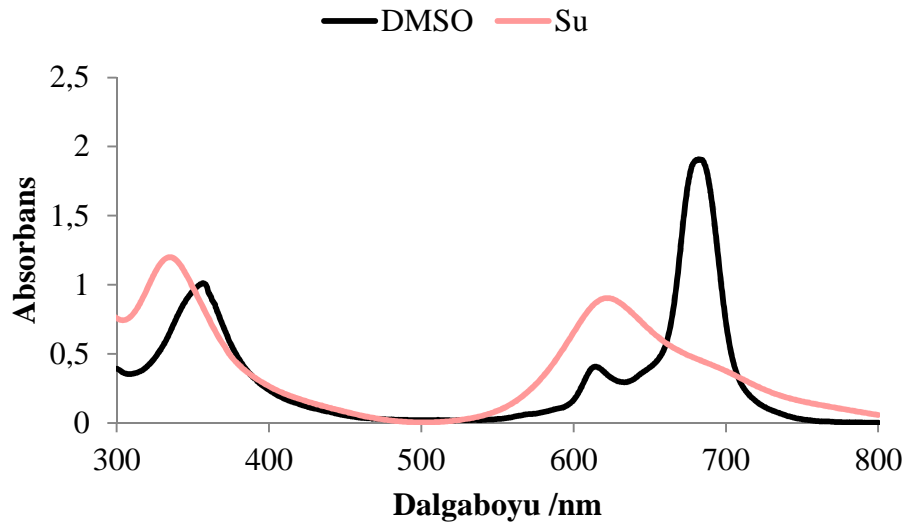
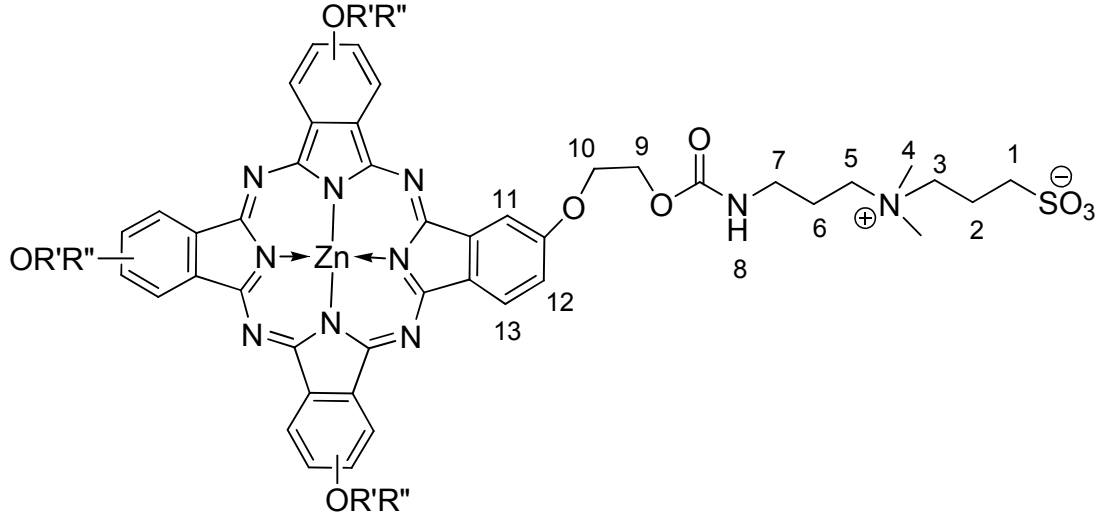
UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 683.0 (5.24) , 667.0 (2.80), 356.5 (4.01).

IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3391 (N-H), 3056 (Ar-CH), 2952-2813 (Alif. CH), 1702 (C=O), 1604 (C=C), 1540, 1338 (S=O_{asim}), 1158 (S=O_{sim}), 1032 (COO), 956, 891.

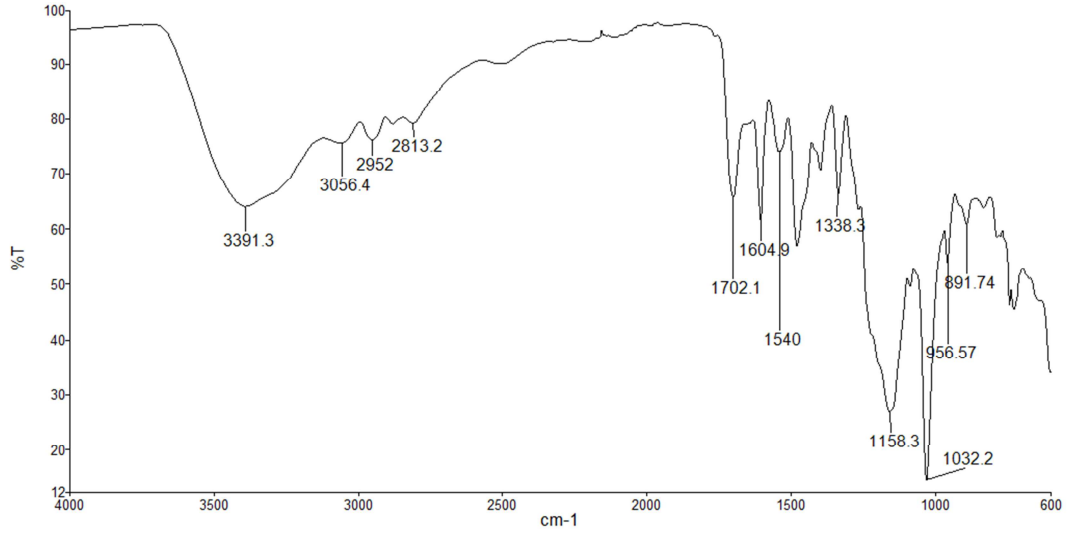
¹H NMR (DMSO-d₆), (δ: ppm): 9.39-7.55 (m, 12H, Ar-H), 7.28-7.02 (m, 4H, CON-H), 4.68-4.11 (m, 16H, O-CH₂), 3.77-2.77 (m, 24H, N-CH₃), (m, 16H, -CH₂-), (m, 8H, NH-CH₂), 1.93-1.67 (m, 24H, -CH₂).

MALDI-TOF-MS: m/z: 1819 [M]⁺.

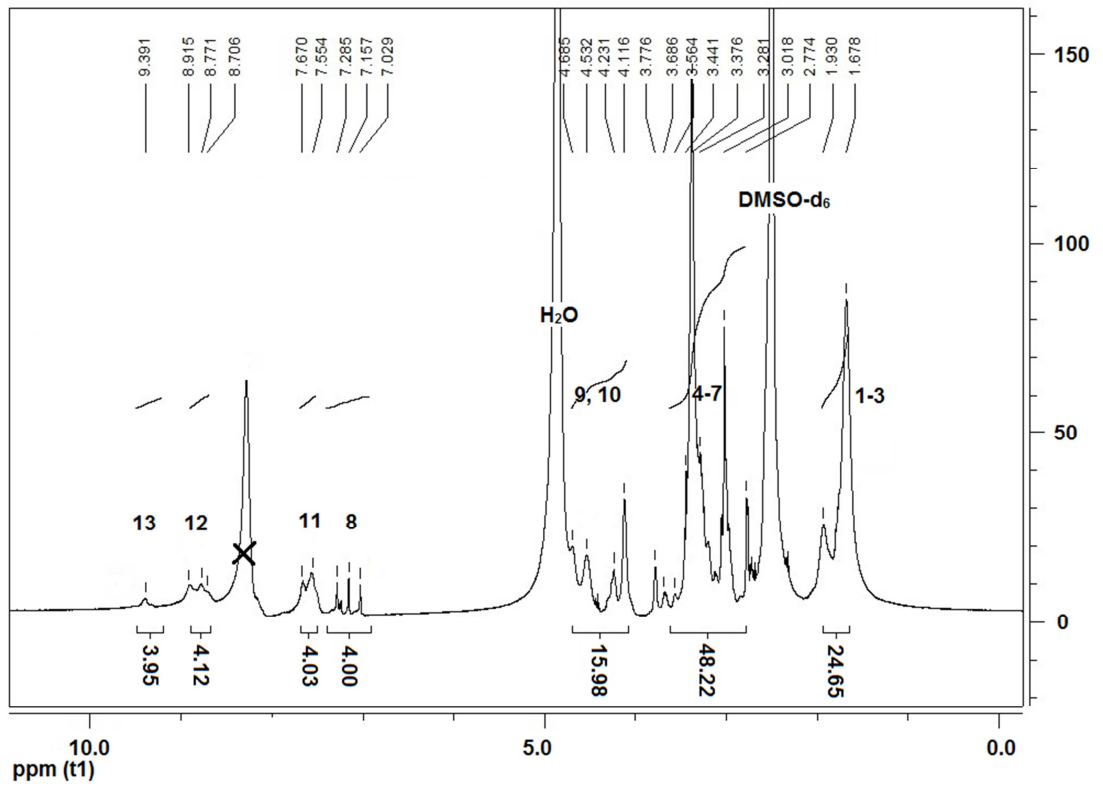
İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.

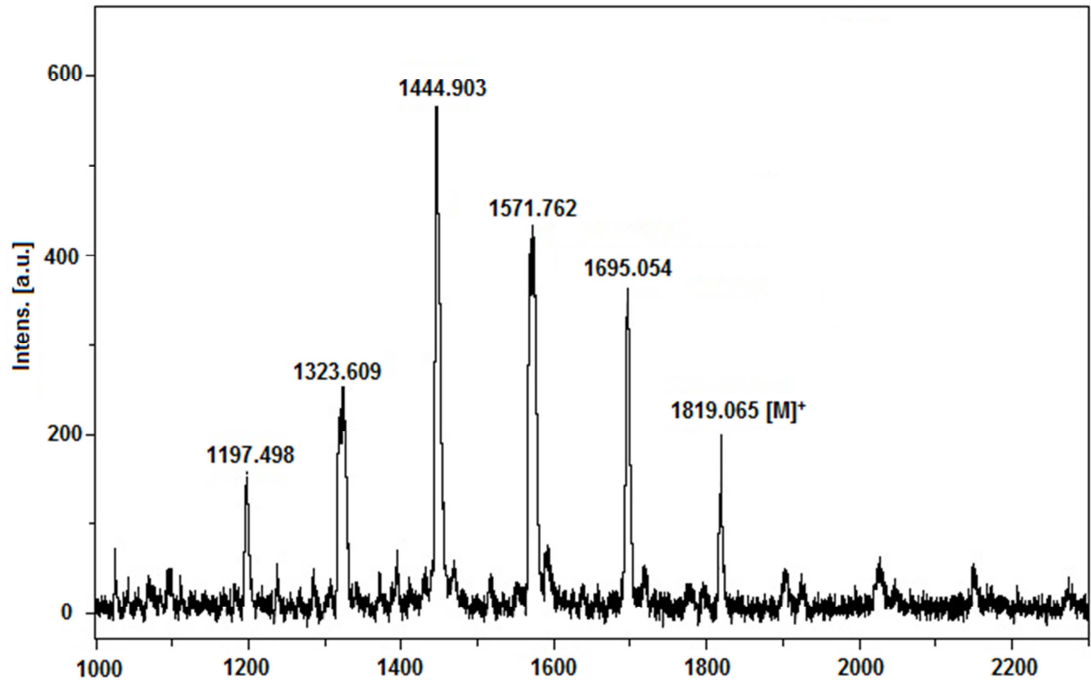


Şekil 5.44. 15 bileşiğine ait UV-vis spektrumu

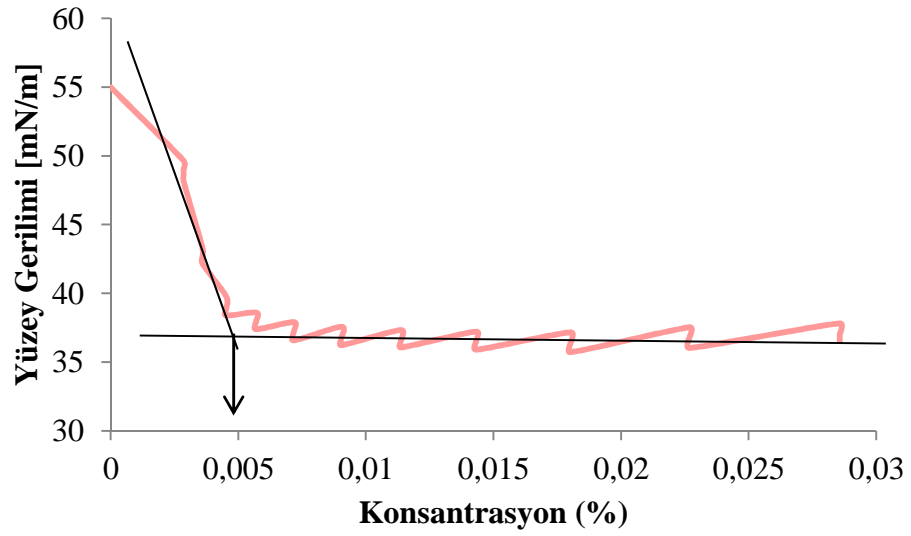


Şekil 5.45. 15 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.46. 15 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.47. 15 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu



Şekil 5.48. 15 bileşiğine ait KMK grafiği

5.5.1.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-oksietil(3-(N,N-dimetil-N-(3-sülfopropil)amonyum)propil)karbamat] ftalosiyanimato kobalt (II) (16)'ın sentezi

CoPc (7) (0.1 g, $75 \cdot 10^{-2}$ mmol) DMF'de (3 mL) çözüldü ve üzerine 1,3-propansulton (1 g, 8.18 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 24 saat argon atmosferi altında karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, THF, MeOH.

Verim: 0.11 g (%81.75).

Elementel analiz hesaplanan C₇₆H₁₀₄N₁₆O₂₄S₄Co (1812.9 g/mol) (%): C, 50.35; H, 5.78; N, 12.36. **Bulunan (%):** C, 49.35; H, 6.13; N, 11.76.

UV/vis (DMSO): λ_{\max} (log ϵ) 667 (4.39) ,607 (2.82), 335 (4.10).

IR, ν_{\max} (cm⁻¹): 3322 (N-H), 3052 (Ar-CH), 2930-2872 (Alif. CH), 1698 (C=O), 1608-1522 (C=C), 1329 (S=O_{asim}), 1179 (S=O_{sim}), 1032 (COO), 960, 902.

MALDI-TOF-MS: m/z: 602 (M)⁺³, 453 (M)⁺⁴.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.1.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-oksietil(3-(N,N-dimetil-N-(3-sülfopropil)amonyum)propil)karbamat] ftalosiyanimato nikel (II) (17)'in sentezi

NiPc (8) (0.1 g, $75 \cdot 10^{-2}$ mmol) DMF'de (2 mL) çözüldü. Üzerine 1,3-propansulton (1 g, 8.18 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 70 °C'de 48 saat argon atmosferi altında karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: EtOH, MeOH, DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, THF.

Verim: 0.12 g (%85).

Elementel analiz hesaplanan $C_{76}H_{104}N_{16}O_{24}S_4Ni.6H_2O$ (1918.63 g/mol) (%): C, 47.52; H, 6.09; N, 11.67. **Bulunan (%):** C, 46.87; H, 5.70; N, 10.96.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ) 674 (4.33), 626 (2.96), 280 (4.38).

IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3395 (N-H), 3056 (Ar-CH), 2959-2793 (CH), 1698 (C=O), 1612 (C=C), 1349 (S=O_{asim}), 1129 (S=O_{sim}), 1093, 1035 (COO), 963, 855.

MALDI-TOF-MS: m/z: 559 [(M)⁺⁴+6H₂O].

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.1.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-(N-propansülfonikasit) morfolino)propil)karbamat)oksietil] ftalosiyaninato çinko (II) (24)'nun sentezi

ZnPc (9) (0.15 g, 0.1 mmol) DMF'de (6 mL) çözüldü. Üzerine 1,3-propansulton (1.22 g, 10 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 70 °C'de 22 saat argon atmosferi altında karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, MeOH.

Verim: 0.175 g (%88).

Elementel analiz hesaplanan $C_{84}H_{112}N_{16}O_{28}S_4Zn.2H_2O$ (2023.5 g/mol) (%): C, 49.86; H, 5.78; N, 11.07. **Bulunan (%):** C, 49.97; H, 6.01; N, 10.83.

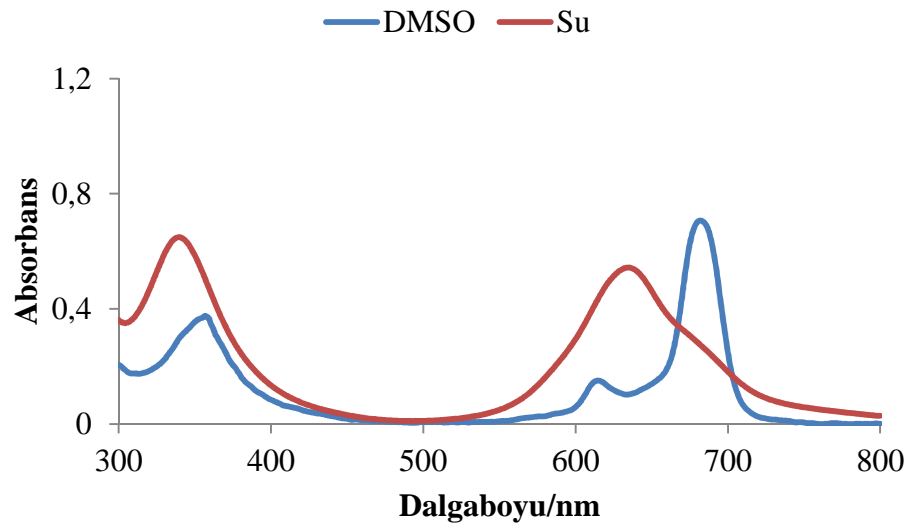
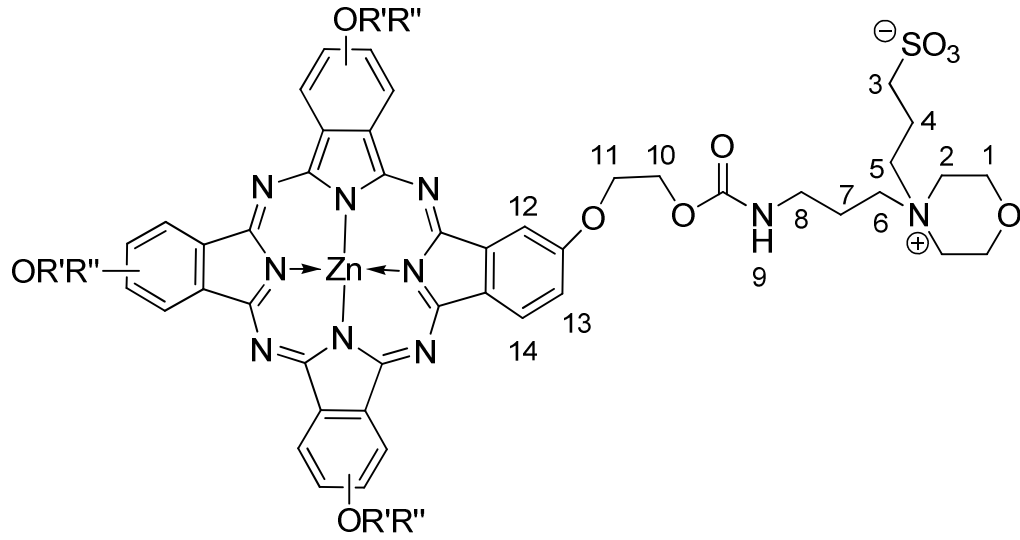
UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ) 681.5 (4.23), 667.0 (3.20), 356.5 (4.01).

IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3387 (N-H), 3060 (Ar-CH), 2944-2872 (Alif. CH), 1702 (C=O), 1608-1542 (C=C), 1482 (C-C), 1338 (S=O_{asim}), 1151 (S=O_{sim}), 1033 (COO), 960, 873.

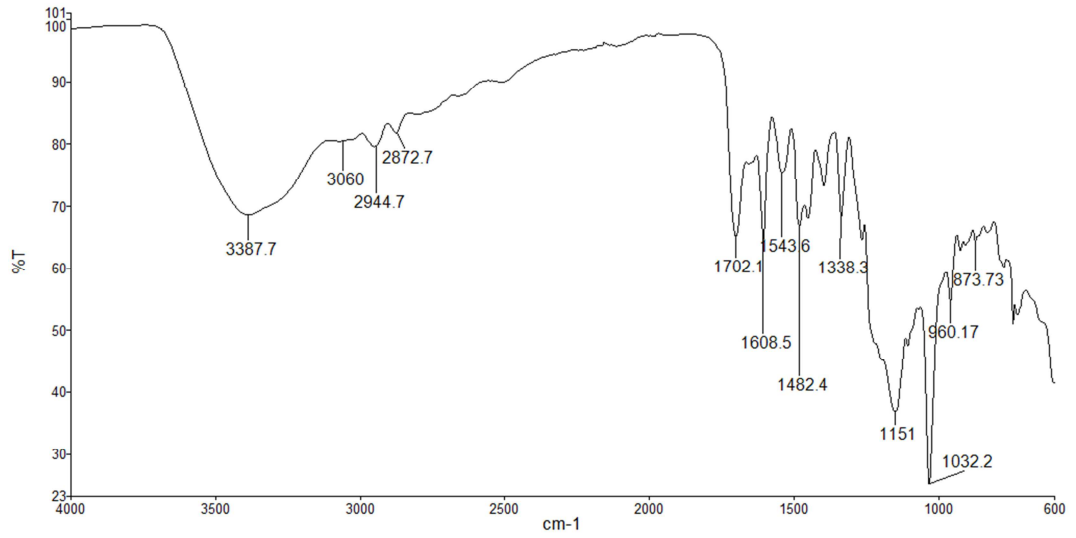
¹H NMR (DMSO-d₆), (δ : ppm): 8.86-7.58 (m, 12H, Ar-H), 7.28-7.01 (m, 4H, CONH), 4.69-4.55 (m, 8H, O-CH₂), 4.13-4.12 (m, 8H, O-CH₂), 3.95-3.65 (m, 8H, CH₂), 3.45-3.03 (m, 48H, -CH₂) ve 1.93-1.69 (m, 24H, -CH₂).

MALDI-TOF-MS: m/z: 562 [(M)⁺⁴+H₂O+2Na], 533 [(M)⁺⁴+2H₂O].

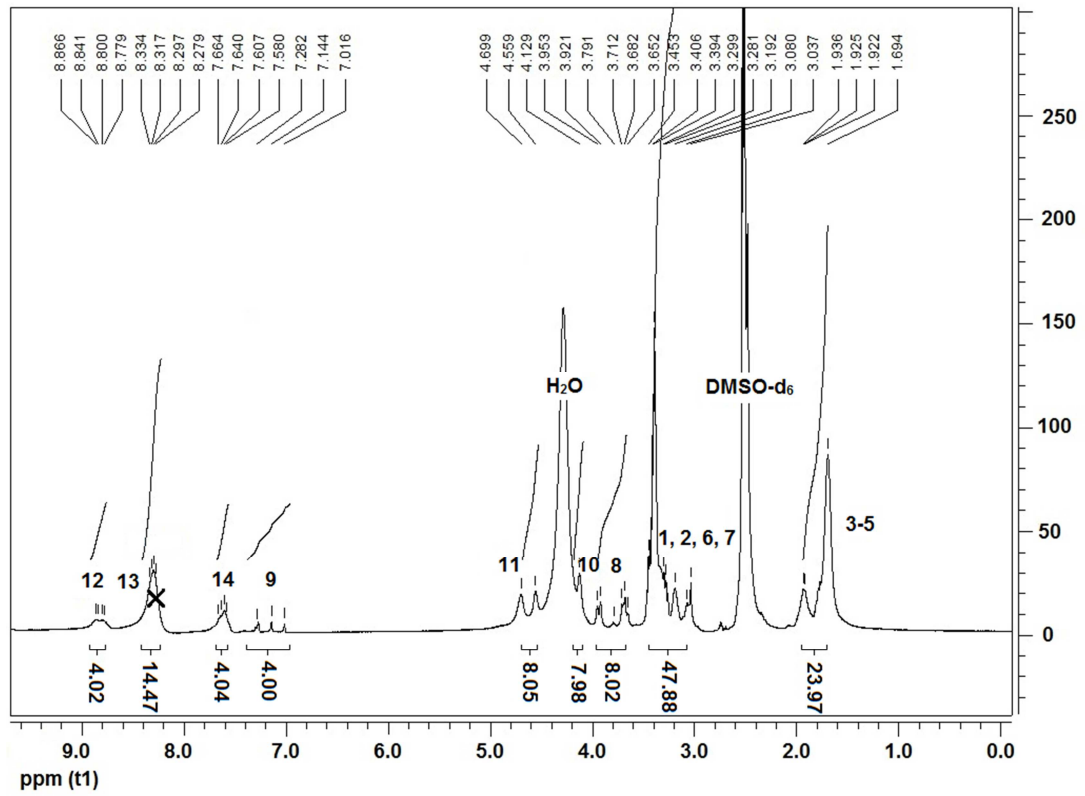
İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.



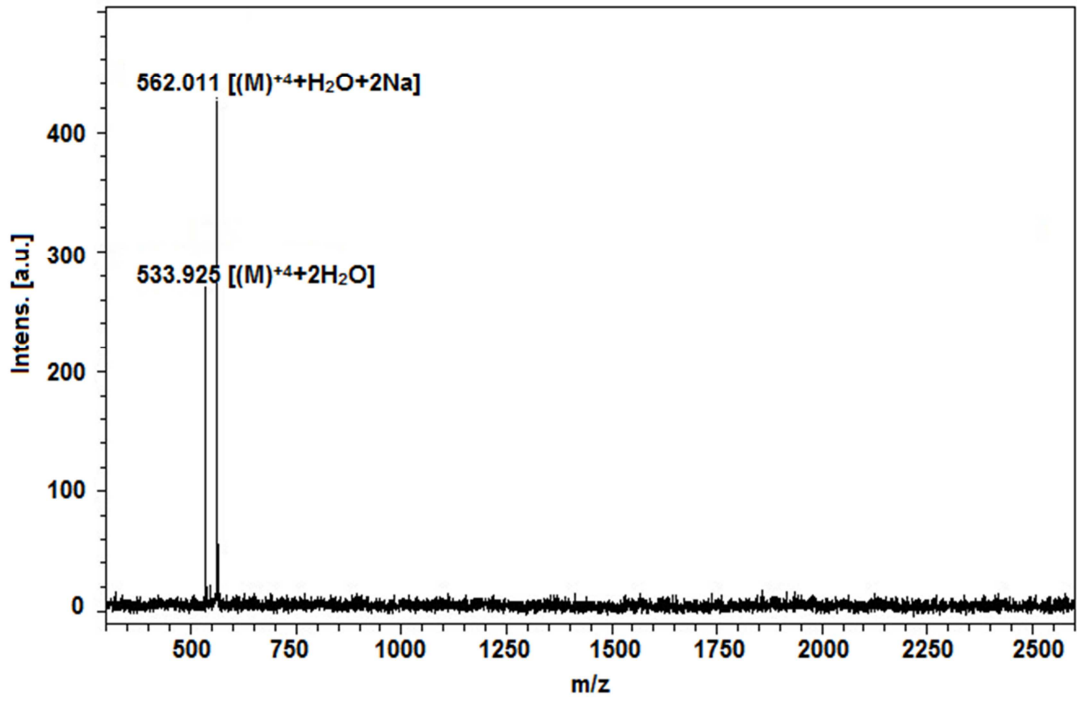
Şekil 5.49. 24 numaralı maddeye ait UV-vis spektrumu



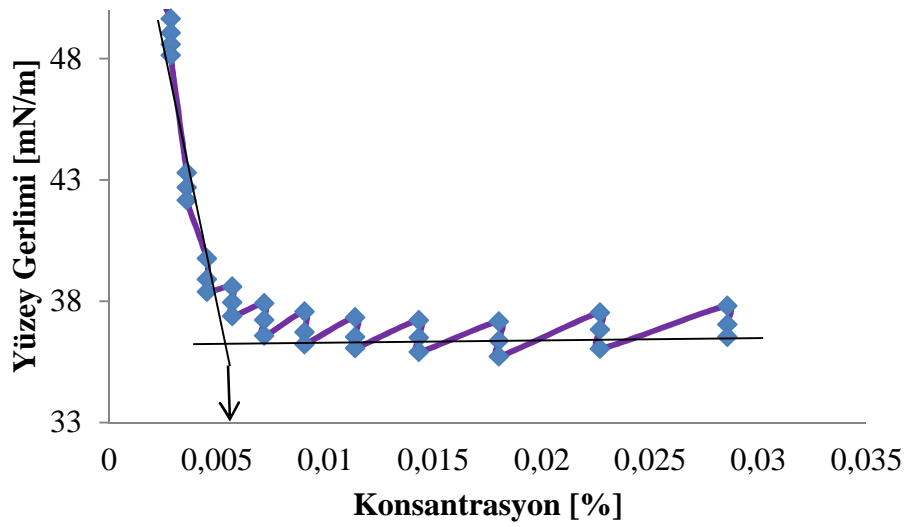
Şekil 5.50. 24 numaralı maddeye ait IR spektrumu



Şekil 5.51. 24 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 5.52. 24 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu



Şekil 5.53. 24 bileşiğine ait KMK grafiği

5.5.1.5. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-(N-propansülfonikasıit) morfolino)propil)karbamat)oksietil] ftalosiyanimato kobalt (II) (25)'ın sentezi

CoPc (**10**) (0.2 g, 0.13 mmol) DMF'de (7 mL) çözüldü. Çözelti karışımına 1,3-propansulton (1.6 g, 13 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 24 saat argon atmosferi altında karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, MeOH.

Verim: 0.18 g (%69).

Elementel analiz hesaplanan C₈₄H₁₁₂N₁₆O₂₈S₄Co.H₂O (1999.1 g/mol) (%):C, 50.47; H, 5.75; N, 11.21 **Bulunan (%):** 50.28; H, 5.30; N, 10.98.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 675.0 (4.33) , 612.5 (3.08), 338.0 (4.03).

IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3391 (N-H), 3067 (Ar-CH), 2941–2807 (C-H), 1713 (C=O), 1608-1536 (C=C), 1471 (C-C), 1334 (S=O_{asim}), 1158 (S=O_{sim}), 1032 (COO), 920, 830.

LCMS-MS (ESI⁺), (m/z): 2018 [M+2H₂O]⁺, 513 [(M)⁺⁴+H₂O].

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.1.6. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-(N-propansülfonikasıit) morfolino)propil)karbamat)oksietil] ftalosiyanimato nikel (II) (26)'in sentezi

NiPc (**11**) (0.1 g, 0.067 mmol) DMF'de (5 mL) çözüldü. Üzerine 1,3-propansulton (0.98 g, 8.05 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 24 saat argon atmosferi altında karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, MeOH.

Verim: 0.12 g (%91).

Elementel analiz hesaplanan $C_{34}H_{112}N_{16}O_{28}S_4Ni$ (1980.8 g/mol) (%): C, 50.93; H, 5.70; N, 11.31. **Bulunan (%):**C, 50.34; H, 5.46; N, 10.80.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ) 675.5 (4.45) , 613.5 (3.87), 326.5 (4.32).

IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3384 (N-H), 3070 (Ar-CH), 2952–2872 (Alif. CH), 1702 (C=O), 1608 (C=C), 1453–1417 (C-C), 1345 (S=O_{asim}), 1143 (S=O_{sim}), 1032 (COO), 909, 783.

MALDI-TOF-MS: m/z: 519 [(M)⁺⁴+Na].

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.1.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3-(N,N-dimetil-N-(3-sülfopropil)amonyum)propil)fenoksi] ftalosiyanimato çinko (II) (33)'nun sentezi

ZnPc (12) (0.06 g, 0.04 mmol) DMF'de (5 mL) çözüldü. Üzerine 1,3-propansulton (1.2 g, 9.8 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 24 saat argon atmosferi altında karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, MeOH.

Verim: 0.068 g (%85).

Elementel analiz hesaplanan $C_{92}H_{104}N_{16}O_{20}S_4Zn.4H_2O$ (2019.6 g/mol) (%): C, 54.71; H, 5.59; N, 11.10. **Bulunan (%):** C, 54.25; H, 5.66; N, 11.58.

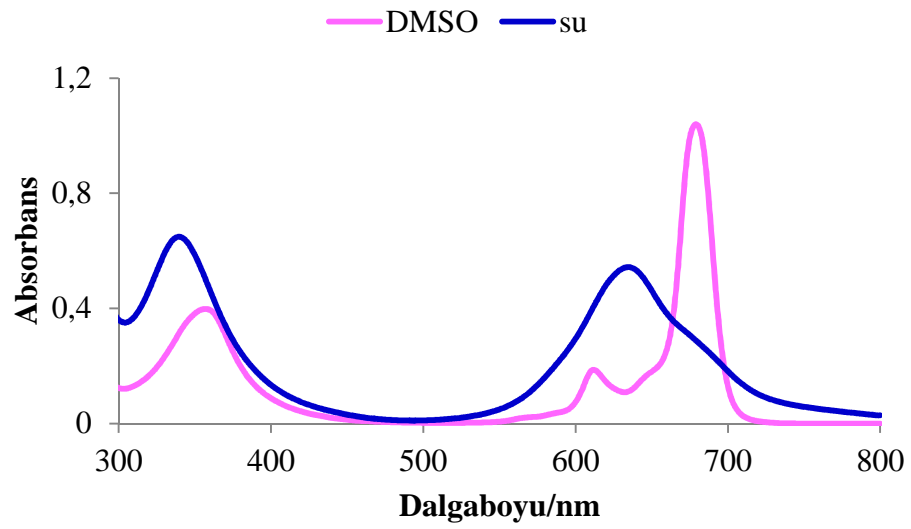
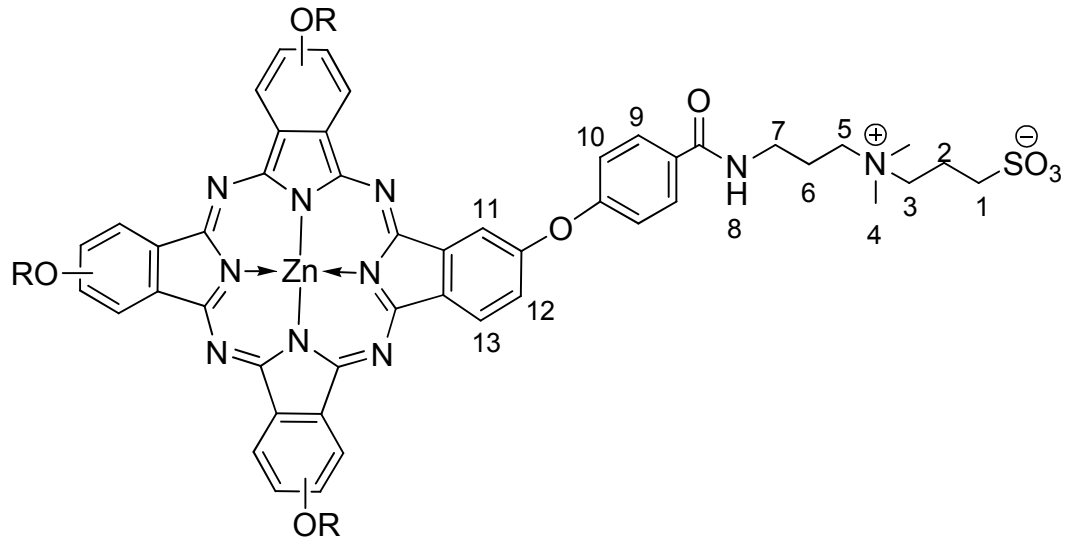
UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ) 679.0 (4.45) , 612.0 (2.92), 357.0 (3.68).

IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3395 (N-H), 3056 (Ar-CH), 2952-2807 (Alif. CH), 1716 (C=O), 1644 (C=C), 1496–1396 (C-C), 1338 (S=O_{asim}), 1158 (S=O_{sim}), 1035, 960.

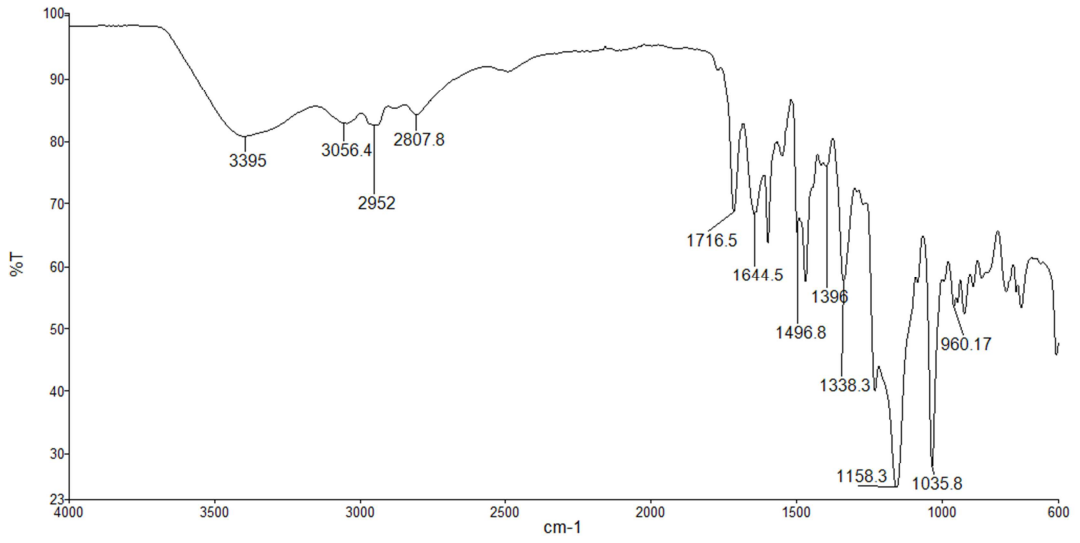
¹H NMR (DMSO-d₆), (δ : ppm): 9.41-7.38 (m, 28H, Ar-H), 7.25-7.00 (m, 4H, CON-H), 3.39 (m, 24H, -CH₃), 3.32-2.76 (m, 24H, -CH₂), 2.02-1.95 (m, 8H, N-CH₂) ve 1.69 (m, 16H, -CH₂).

MALDI-TOF-MS:m/z: 666 [(M)⁺³+H₂O], 487 (M)⁺⁴.

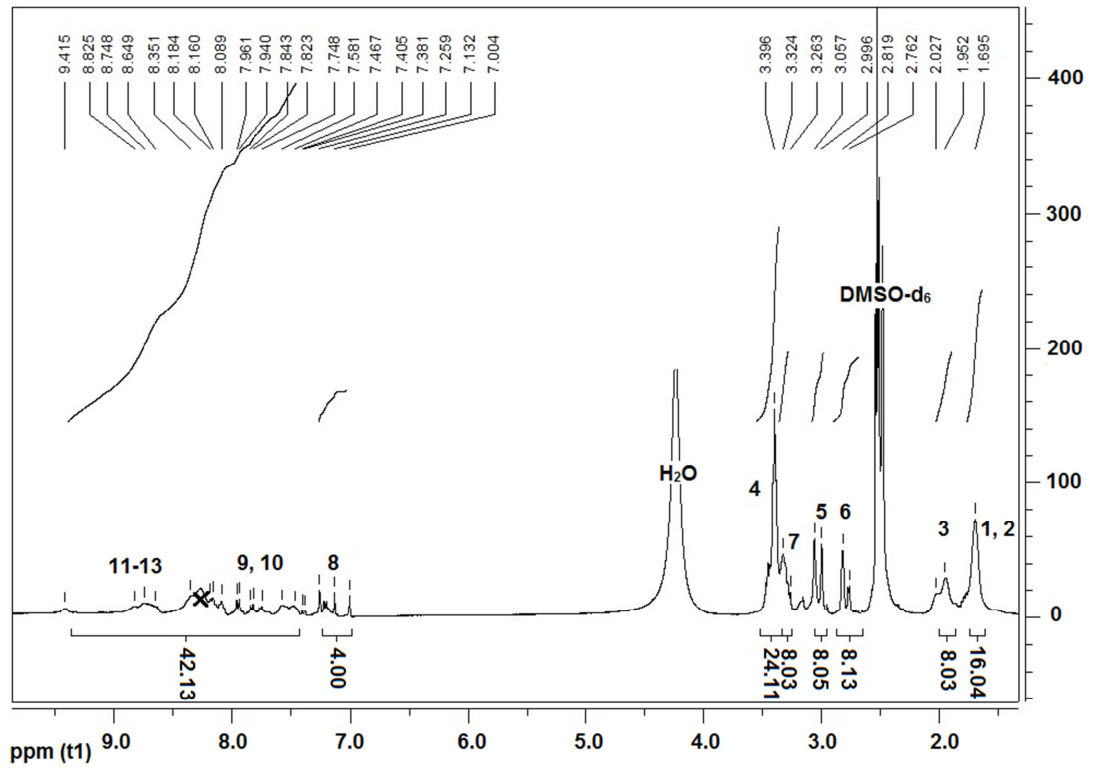
İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.

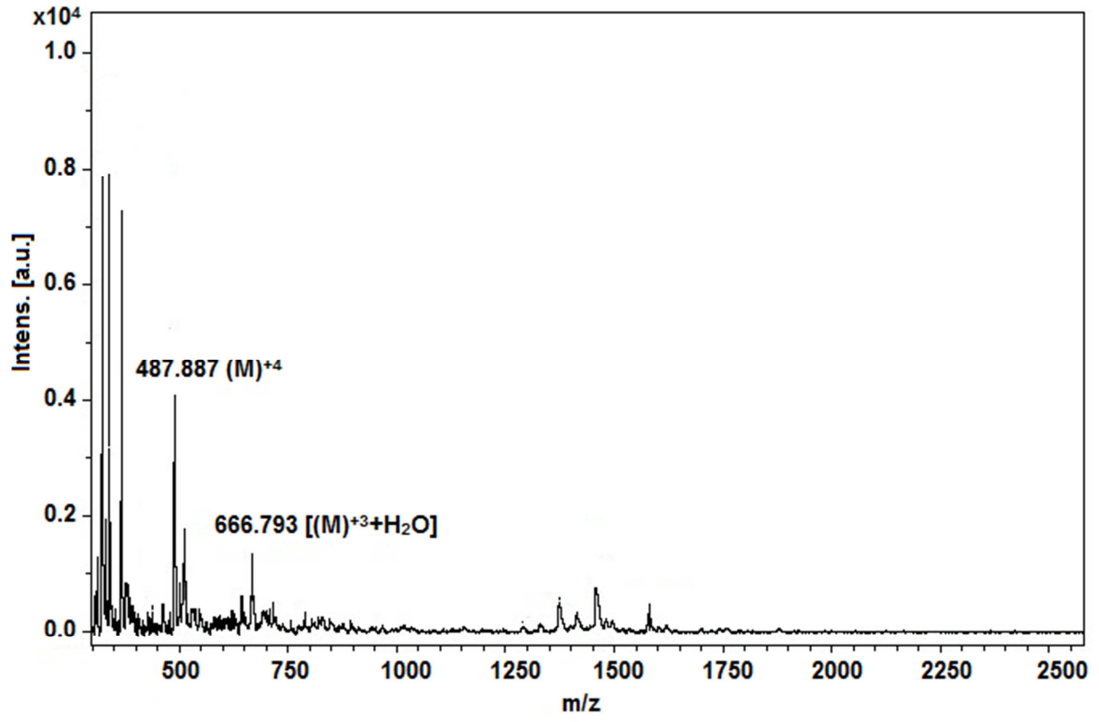


Şekil 5.54. 33 bileşiğine ait UV-vis spektrumu

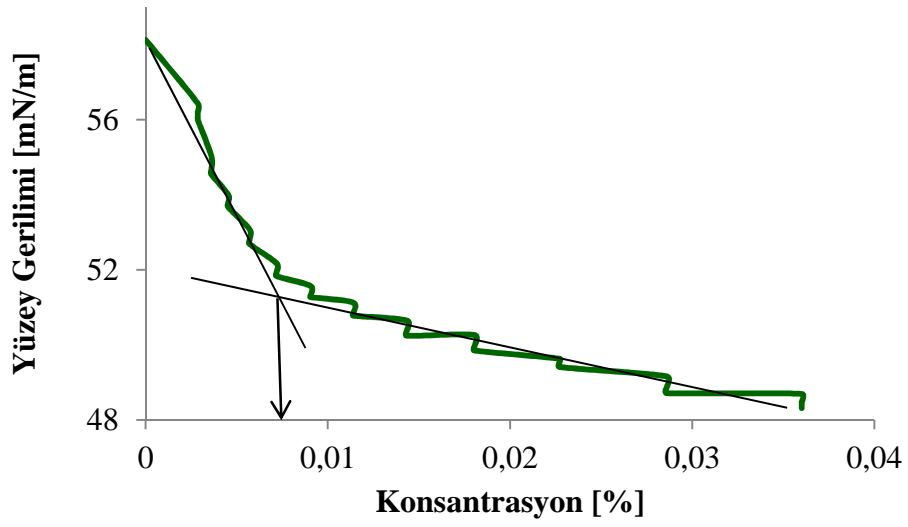


Şekil 5.55. 33 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.56. 33 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.57. 33 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu



Şekil 5.58. 33 bileşiğine ait KMK grafiği

5.5.1.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3-(N,N-dimetil-N-(3-sülfopropil)amonyum)propil)fenoksi] ftalosiyanimato kobalt (II) (34)'ın sentezi

CoPc (13) (0.06 g, 0.04 mmol) DMF'de (5 mL) çözüldü. Üzerine 1,3-propansulton (1.2 g, 9.8 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 24 saat argon atmosferi altında karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, MeOH.

Verim: 0.072 g (%90.5).

Elementel analiz hesaplanan C₉₂H₁₀₄N₁₆O₂₀S₄Co.3H₂O (1995.1 g/mol) (%): C, 55.38; H, 5.56; N, 11.23. **Bulunan (%):** C, 55.54; H, 6.11; N, 10.87.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 668.0 (4.66) , 607.0 (3.40), 338.5 (4.26).

IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3391 (N-H), 3056 (Ar-CH), 2944-2813 (Alif. CH), 1716 (C=O), 1640 (C=C), 1500-1417 (C-C), 1327 (S=O_{asim}), 1158 (S=O_{sim}), 1032, 924.

MALDI-TOF-MS:m/z: 666 [(M)⁺³+H₂O], 485 (M)⁺⁴.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.1.9. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3-(N,N-dimetil-N-(3-sülfopropil)amonyum)propil)fenoksi] ftalosiyanimato nikel (II) (35)'nin sentezi

NiPc (14) (0.06 g, 0.04 mmol) DMF'de (3 mL) çözüldü. Üzerine 1,3-propansulton (2.46 g, 20 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 24 saat argon atmosferi altında karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, MeOH, DMF, DMSO.

Verim: 0.072 g (%90.2).

Elementel analiz hesaplanan $C_{92}H_{104}N_{16}O_{20}S_4Ni \cdot 4H_2O$ (2012.9 g/mol) (%): C, 54.89; H, 5.61; N, 11.13. **Bulunan (%)**: C, 55.41; H, 6.04; N, 10.95.

UV/vis (su): λ_{max} (log ϵ) 678.5 (3.46) , 616.0 (4.13), 334 (4.52).

IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3402 (N-H), 3060 (Ar-CH), 2941–2807 (Alif. CH), 1716 (C=O), 1655-1601 (C=C), 1471-1388 (C-C), 1342 (S=O_{asim}), 1158 (S=O_{sim}), 1035, 924.

MALDI-TOF-MS:m/z: 569 [(M)⁺⁴+2H₂O+2Na], 540 [(M)⁺⁴+3H₂O].

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.2. Betain türevlerinin genel sentez yöntemi (18-20), (27-29), 36-37)

Betain sentezi gerçekleştirilecek olan ftalosiyanin (6-14), metanolde çözüldü. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımına her bir deney için aşağıda verilen stokiometrilere sodyum kloroasetat eklendi. Reaksiyon karışımı 50-76 °C’de, 12-36 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve reaksiyon sırasında oluşan çökelti santrifüjle toplanarak atıldı. Çözünmüş yeşil-mavi renkli reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı ürün THF ve kloroformla yıkanarak temizlendi. Saf ürün P₂O₅ yanında 70 °C’de vakum altında kurutuldu.

5.5.2.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-oksietil(3-(N,N-dimetil-N-(3-asetat)amonyum)propil)karbamat] ftalosiyaninato çinko (II) (18)’nin sentezi

ZnPc (6) (0.08 g, 6.10⁻² mmol) oda sıcaklığında metanolde (8 mL) çözüldü. Üzerine sodyum kloroasetat (0.033 g, 28.10⁻² mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 76 °C’de 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: EtOH, MeOH, DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitrit, aseton.

Verim: 0.086 g (%92).

Elementel analiz hesaplanan $C_{72}H_{88}N_{16}O_{20}Zn$ (1562.9 g/mol) (%): C, 55.33; H, 5.68; N, 14.34. **Bulunan (%):** C, 55.03; H, 6.21; N, 14.45.

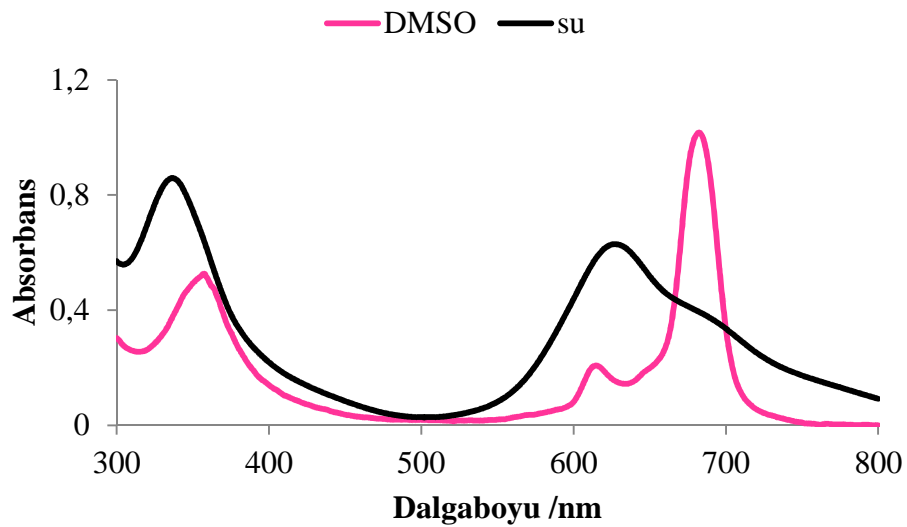
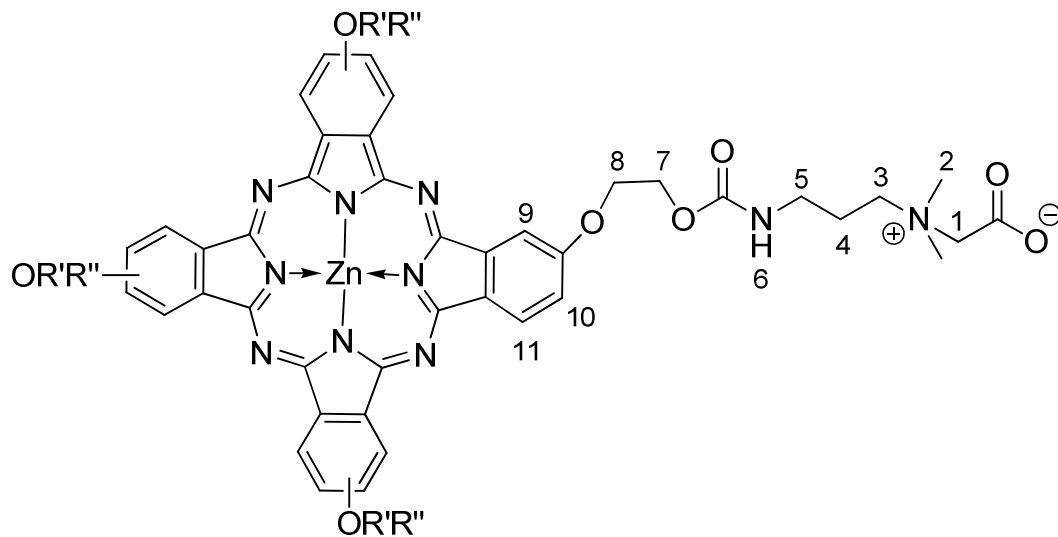
UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ): 683.0 (4.61), 624.0 (3.96), 357.5 (4.05).

IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3362 (N-H), 3056 (Ar-CH), 2955-2876 (Alif. CH), 1713 (C=O), 1597 (C=OO), 1558 (C=C), 1486-1338 (C-C), 1230 (COO), 1050, 956.

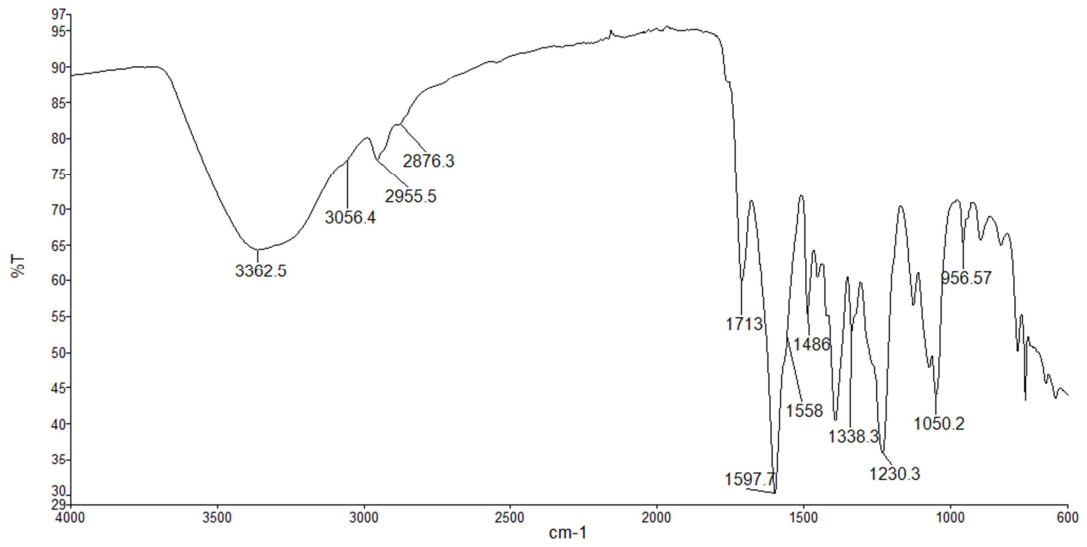
1H NMR (DMSO- d_6), (δ : ppm): 9.25–7.46 (m, 12H, Ar-H), 7.30-7.28 (m, 4H, CON-H), 4.75-4.72 (m, 8H, O-CH₂), 4.29-4.18 (m, 8H, O-CH₂), 3.99-3.57 (m, 8H, -CH₂-), (m, 24H, N-CH₃), 3.09-3.08 (m, 16H, -CH₂) ve 1.82-1.73 (m, 8H, -CH₂-).

MALDI-TOF-MS: m/z: 390 (M)⁺⁴.

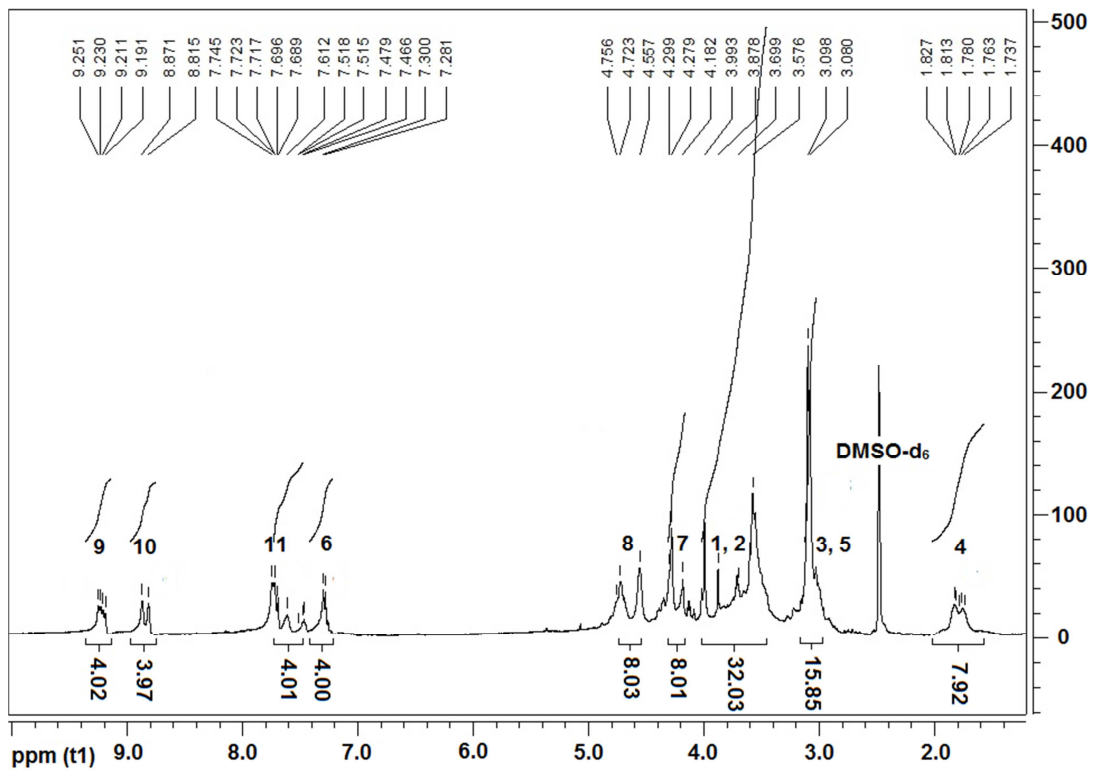
İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.

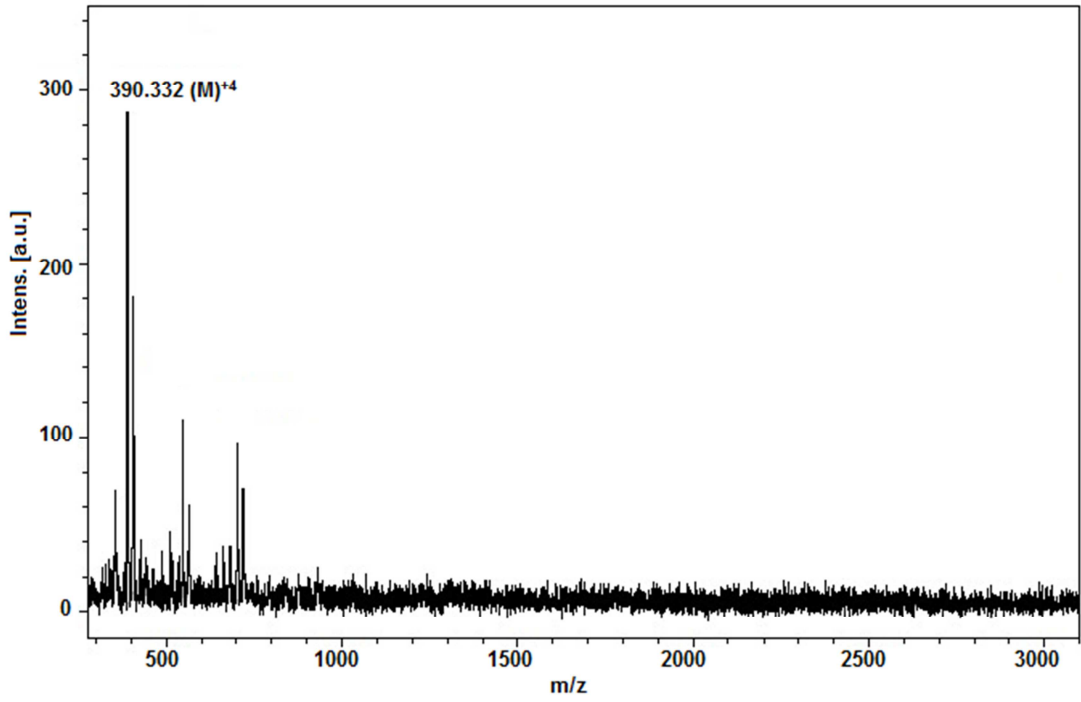


Şekil 5.59. 18 bileşiğine ait UV-vis spektrumu

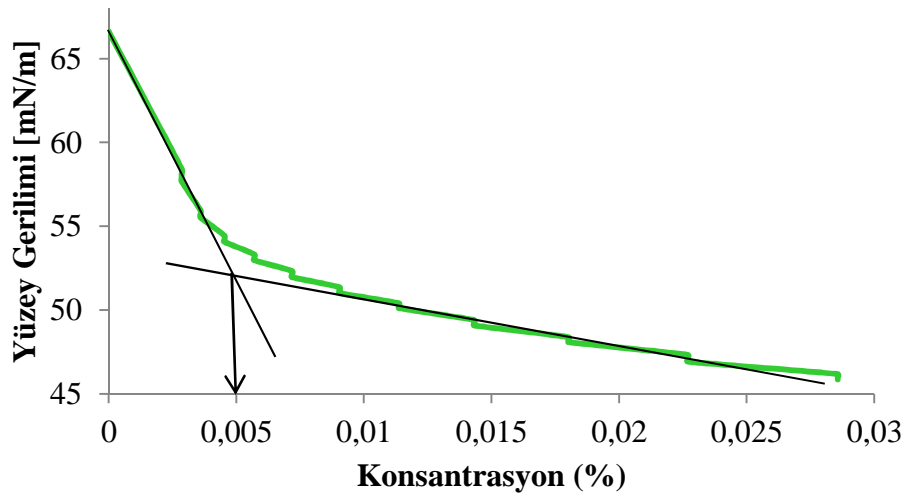


Şekil 5.60. 18 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.61. 18 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 5.62. 18 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu



Şekil 5.63. 18 bileşiğine ait KMK grafiği

5.5.2.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-oksietil(3-(N,N-dimetil-N-(3-asetat)amonyum)propil)karbamat] ftalosiyanimato kobalt (II) (19)'in sentezi

CoPc (7) (0.1 g, $7.6 \cdot 10^{-2}$ mmol) metanolde (12 mL) çözüldü ve üzerine sodyum kloroasetat (0.04 g, $34 \cdot 10^{-2}$ mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 76 °C'de 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, MeOH, DMF, DMSO.

Verim: 0.102 g (%86.8).

Elementel analiz hesaplanan C₇₂H₈₈N₁₆O₂₀Co-3C₂H₂O₂ (1382.4 g/mol) (%): C, 57.34; H, 5.98; N, 16.21. **Bulunan (%):** C, 56.78; H, 6.18; N, 16.76.

UV/vis (su): λ_{\max} (log ϵ) 684.0 (2.86), 601.0 (3.75), 376.0 (3.65).

IR, ν_{\max} (cm⁻¹): 3283 (N-H), 3070 (Ar-CH), 2952-2876 (Alif. CH), 1702 (C=O), 1604 (C=O), 1522 (C=C), 1482 (C-C), 1233 (COO), 1093, 963.

MALDI-TOF-MS: m/z: 615 [(M)⁺⁴ + C₁₄H₁₀O₃(matriks)], 388 (M)⁺⁴.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.2.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-oksietil(3-(N,N-dimetil-N-(3-asetat)amonyum)propil)karbamat] ftalosiyanimato nikel (II) (20)'in sentezi

NiPc (8) (0.1 g, $75 \cdot 10^{-2}$ mmol), metanolde (4 mL) çözüldü. Üzerine sodyum kloroasetat (0.05 g, $43 \cdot 10^{-2}$ mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 76 °C'de 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: MeOH, H₂O.

Çözünmez: DCM, CH₃CN, C₃H₆O, DMF, DMSO.

Verim: 0.105 g (%89).

Elementel analiz hesaplanan $C_{72}H_{88}N_{16}O_{20}Ni$ (1556.3 g/mol) (%): C, 55.57; H, 5.70; N, 14.40. **Bulunan (%):**C, 55,97; H, 5,86; N, 14,65.

UV/vis (su): λ_{max} (**log ϵ**) 681.0 (2.77) , 605.5 (3.68), 385.0 (4.08).

IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3283 (N-H), 3063 (Ar-CH), 2955-2872 (Alif. CH), 1702 (C=O), 1597 (C=OO), 1532 (C=C), 1482-1396 (C-C), 1233 (COO), 1093, 931.

MALDI-TOF-MS: m/z: 389 (M)⁺⁴.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.2.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-(N-asetat) morfolino)propil)karbamat)oksietil] ftalosiyaninato çinko (II) (27)'nün sentezi

ZnPc (9) (0.06 g, 0.04 mmol) metanolde (5 mL) çözüldü. Üzerine sodyum kloroasetat (0.02 g, 0.17 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 76 °C'de 18 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonytril, aseton, DMSO.

Verim: 0.063 g (%90.9).

Elementel analiz hesaplanan $C_{80}H_{96}N_{16}O_{24}Zn$ (1731.1 g/mol) (%): C, 55.51; H, 5.59; N, 12.95. **Bulunan (%):** C, 55.08; H, 5.78; N, 12.54.

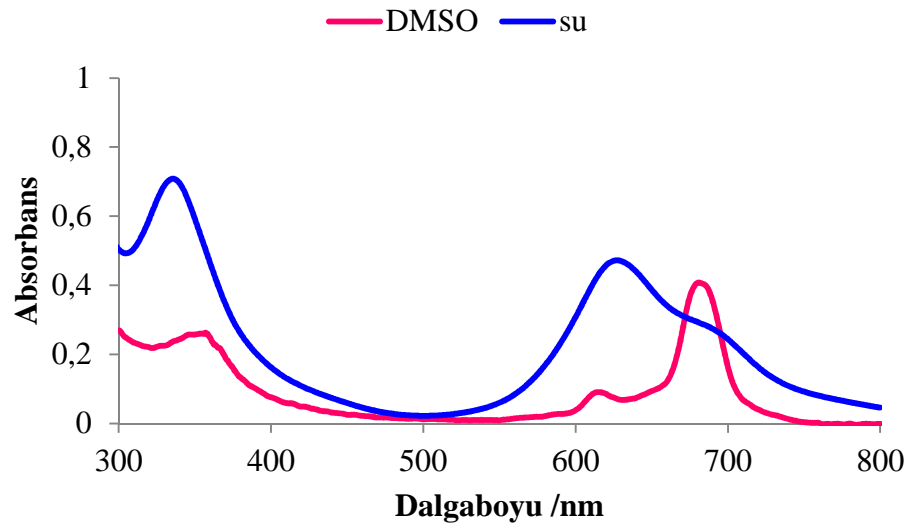
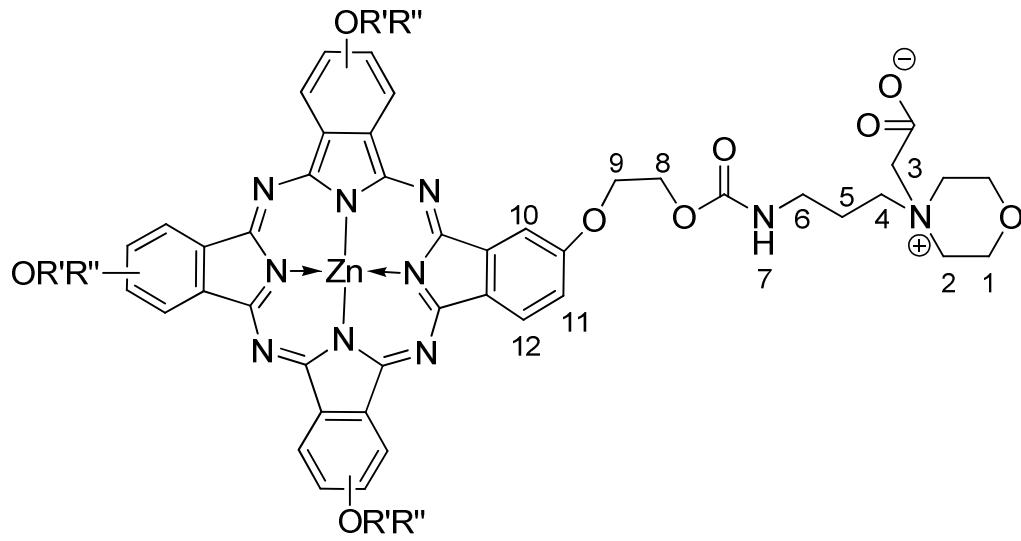
UV/vis (DMSO): λ_{max} (**log ϵ**) 681.0 (4.01) , 667.0 (3.25), 356.5 (3.85).

IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3218 (N-H), 3056 (Ar-CH), 2959-2869 (Alif. CH), 1767 (C=O), 1713 (C=O), 1648-1529 (C=C), 1237 (COO), 1068, 981.

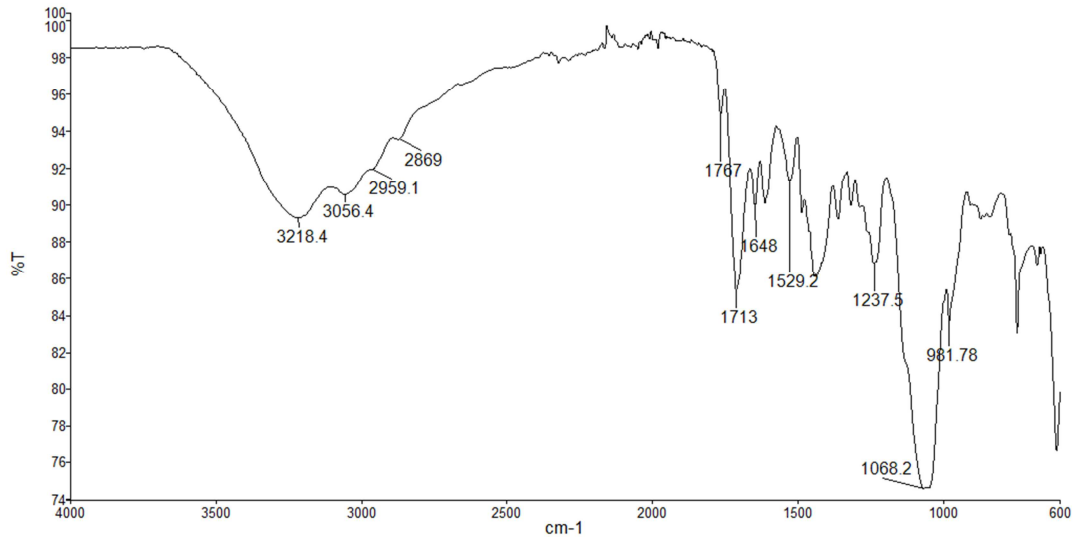
¹H NMR (DMSO-d₆), (δ : ppm): 9.50-7.27 (m, 12H, Ar-H), 7.03 (m, 4H, CONH), 4.73-4.01 (m, 16H, O-CH₂), 3.71 (m, 48H, -CH₂) ve 2.27-1.51 (m, 16H, CH₂).

MALDI-TOF-MS: m/z: 1554 [M-3C₂H₂O₂]⁺.

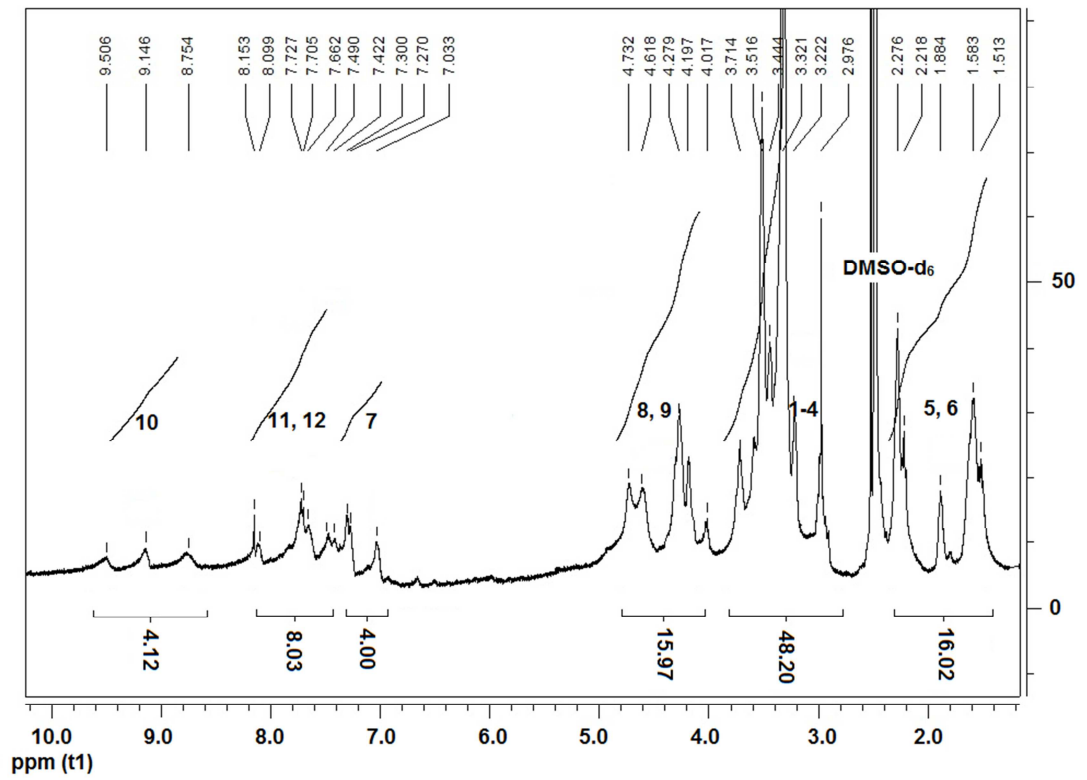
İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.

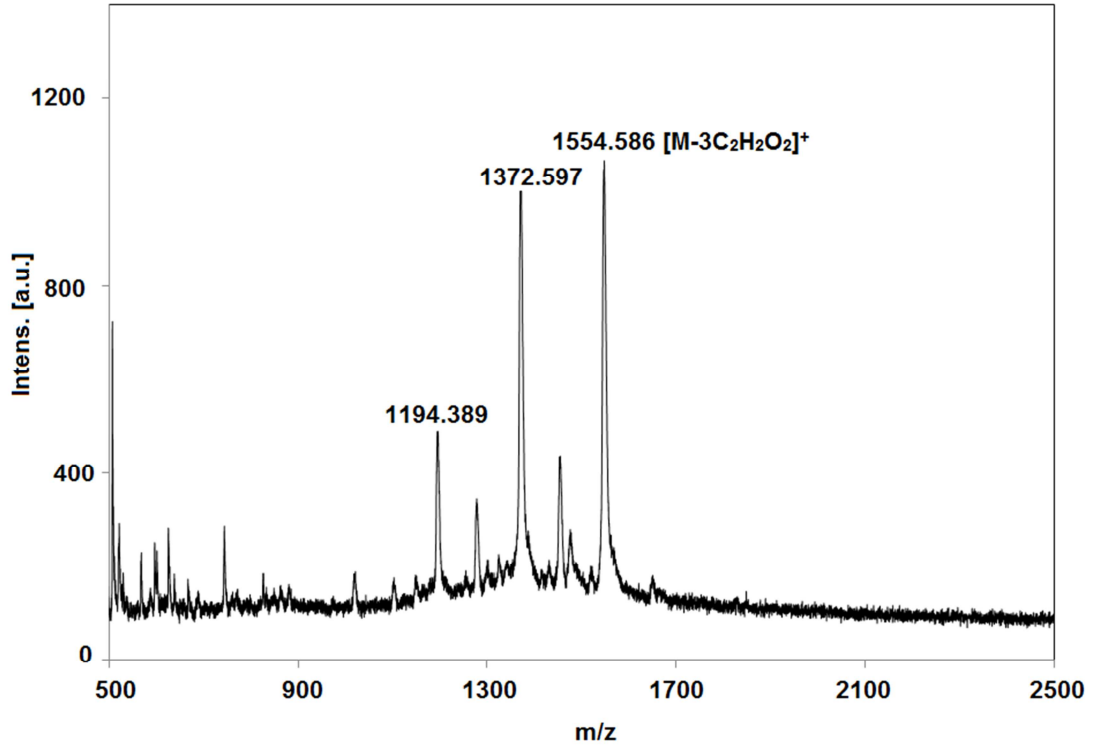


Şekil 5.64. 27 bileşiğine ait UV-vis spektrumu

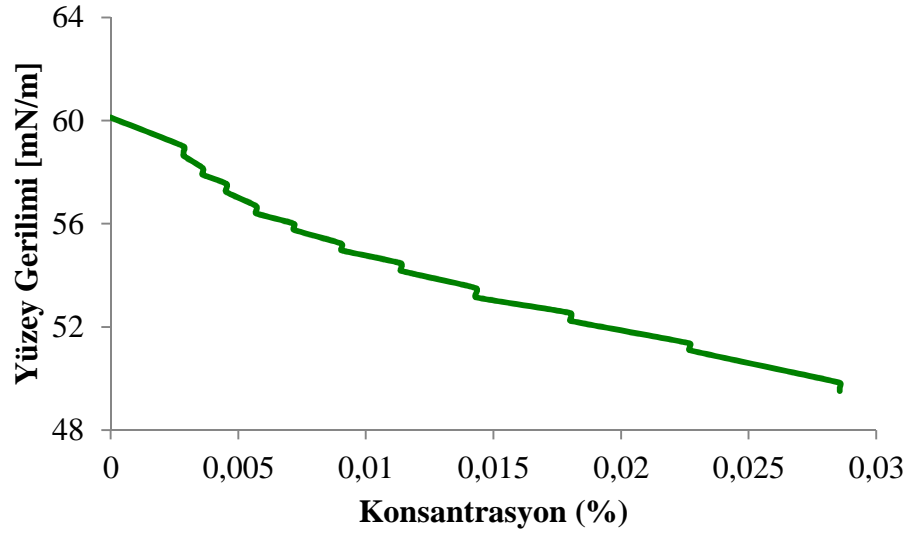


Şekil 5.65. 27 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.66. 27 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.67. 27 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu



Şekil 5.68. 26 bileşiğine ait KMK grafiği

5.5.2.5. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-(N-asetat)morfolino) propil)karbamat)oksietil] ftalosiyanimato kobalt (II) (28)'ın sentezi

CoPc (**10**) (0.06 g, 0.04 mmol) metanolde (5 mL) çözüldü. Üzerine sodyum kloroasetat (0.02 g, 0.17 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 76 °C'de 28 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, MeOH.

Verim: 0.065 g (%94.2).

Elementel analiz hesaplanan C₈₀H₉₆N₁₆O₂₄Co (1724.6 g/mol) (%): C, 55.71; H, 5.61; N, 12.99. **Bulunan (%):** 50.28; H, 5.30; N, 10.98.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 662.5 (4.14), 605.0 (3.18), 334.0 (3.96).

IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3301 (N-H), 3063 (Ar-CH), 2944-2811 (Alif. CH), 1763 (C=O), 1705 (C=O), 1597 (C=C), 1414 (C-C), 1248 (COO), 1093, 931.

MALDI-TOF-MS: m/z: 1550 [M-3C₂H₂O₂]⁺.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.2.6. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-(N-asetat)morfolino) propil)karbamat)oksietil] ftalosiyanimato nikel (II) (29)'in sentezi

NiPc (**11**) (0.1 g, 0.067 mmol) tamamen çözüneneye kadar oda sıcaklığında metanolde (7 mL) karıştırıldı. Üzerine sodyum kloroasetat (0.03 g, 0.27 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 76 °C'de 28 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, MeOH.

Verim: 0.091 g (%79).

Elementel analiz hesaplanan $C_{80}H_{96}N_{16}O_{24}Ni$. $(HO)_2C_6H_3CO_2H$ (1894.5 g/mol)
 (%): C, 55.63; H, 5.47; N, 11.93. **Bulunan (%)**: C, 55.38; H, 5.66; N, 11.97.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ) 673.0 (4.40) , 625.0 (4.20), 388.0 (3.62).

IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3319 (N-H), 3076 (Ar-CH), 2944-2811 (Alif. CH), 1705 (C=O),
 1597 (C=O), 1532 (C=C), 1457-1352 (C-C), 1244 (COO), 1115, 1093, 934.

MALDI-TOF-MS: m/z: 1551 $[M-3C_2H_2O_2]^+$.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.2.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3-(N,N-dimetil-N-(3-asetat) amonyum)propil)fenoksi] ftalosiyanimato çinko (II) (36)'nun sentezi

ZnPc (**12**) (0.06 g, 0.04 mmol) ve sodyum kloroasetat (0.01 g, 0.085 mmol) metanolde (5 mL) çözüldü. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 6 saat karıştırıldı. Üzerine ilave sodyum kloroasetat (0.01 g, 0.85 mmol) eklendi ve 50 °C'de 12 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, MeOH, DMF, DMSO.

Verim: 0.058 g (%84.1).

Elementel analiz hesaplanan $C_{88}H_{88}N_{16}O_{16}Zn$ (1691.1 g/mol) (%): C, 62.50; H,
 5.24; N, 13.25. **Bulunan (%)**: C, 61,78; H, 4,61; N, 12,87.

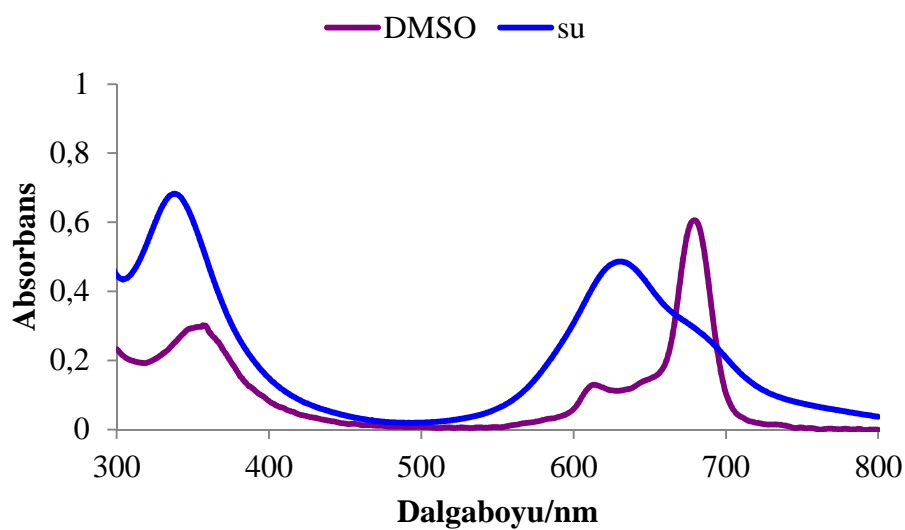
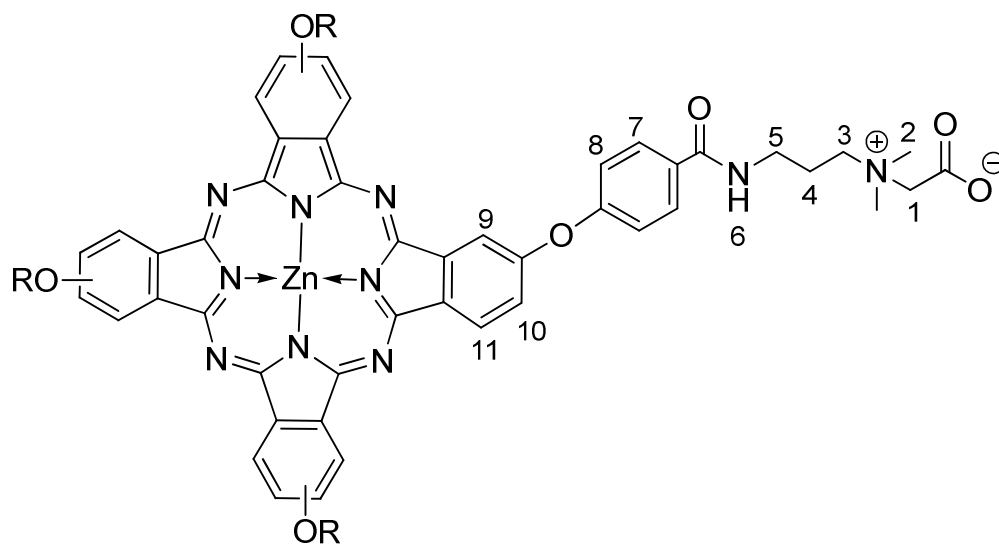
UV/vis (su): λ_{max} (log ϵ) 680.5 (3.21), 630.5 (4.15), 338 (4.22).

IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3294 (N-H), 3060 (Ar-CH), 2948-2854 (Alif. CH), 1713 (C=O),
 16266 (C=O), 1601 (C=C), 1471-1320 (C-C), 1161, 1043, 942.

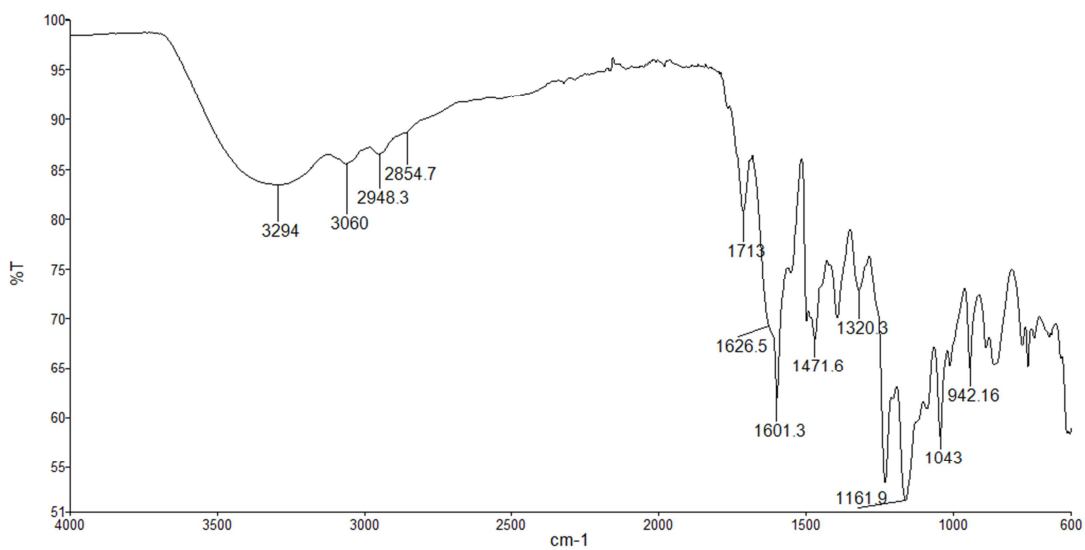
¹H NMR (DMSO-d₆), (δ : ppm): 8.87 -7.39 (m, 28H, Ar-H), 7.22-7.13 (m, 4H,
 CON-H), 3.61-3.55 (m, 8H, N-CH₂), 3.32-3.08 (m, 24H, N-CH₃), (m, 16H,-CH₂) ve
 1.95-1.85 (m, 8H, -CH₂-).

MALDI-TOF-MS:m/z: 531 $[(M)^{+4}+6H_2O]$.

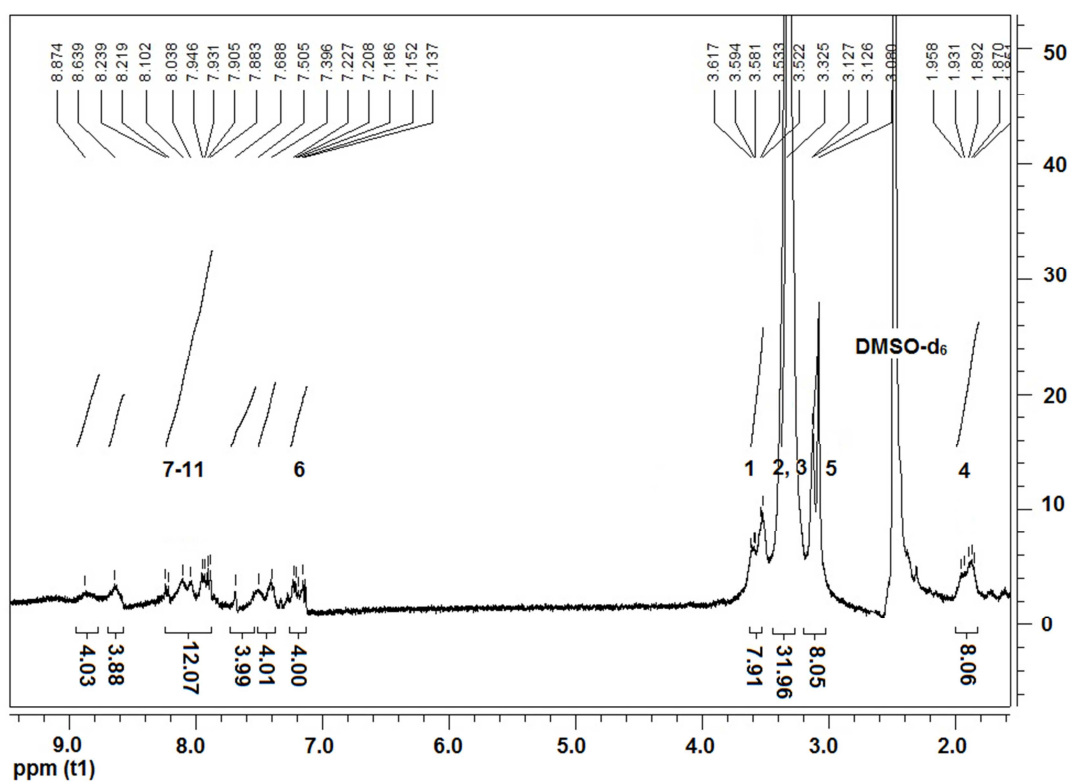
İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.

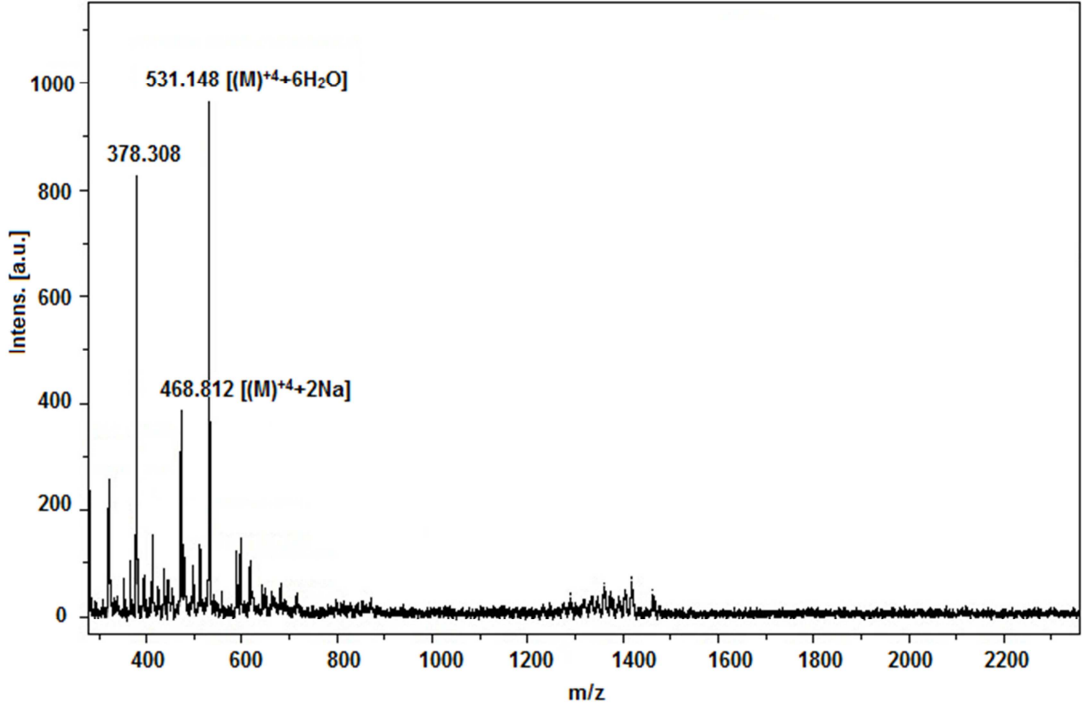


Şekil 5.69. 36 bileşiğine ait UV-vis spektrumu

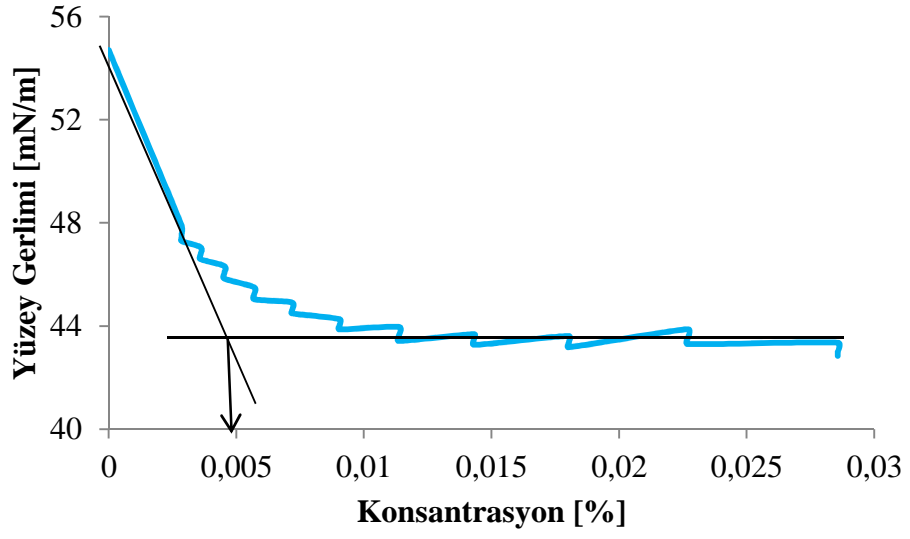


Şekil 5.70. 36 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.71. 36 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 5.72. 36 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu



Şekil 5.73.36 bileşiğine ait KMK grafiği

5.5.2.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3-(N,N-dimetil-N-(3-asetat) amonyum)propil)fenoksi] ftalosiyanimato kobalt (II) (37)'ın sentezi

CoPc (13) (0.06 g, 0.04 mmol) ve sodyum kloroasetat (0.02 g, 0.17 mmol) metanolde (5 mL) çözüldü. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 36 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, MeOH.

Verim: 0.062 g (%89.9).

Elementel analiz hesaplanan C₈₈H₈₈N₁₆O₁₆Co.6H₂O (1792.7 g/mol) (%): C, 58.96; H, 5.62; N, 12.50. **Bulunan (%):** C, 58.33; H, 5.85; N, 12.80.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 662.0 (4.34) , 604.5 (3.17), 334.5 (4.22).

IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3351 (N-H), 3056 (Ar-CH), 2952-2854 (Alif. CH), 1713 (C=O), 1597 (C=O), 1496-1392 (C-C), 1233, 1169, 1093, 942.

MALDI-TOF-MS:m/z: 421 (M)⁺⁴.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.2.9. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3-(N,N-dimetil-N-(3-asetat) amonyum)propil)fenoksi] ftalosiyanimato nikel (II) (38)'in sentezi

NiPc (14) (0.06 g, 0.04 mmol) ve (0.02 g, 0.17 mmol) soldyum kloroasetat metanolde (5 mL) çözüldü. Reaksiyon karışımı 76 °C'de 15 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, MeOH, DMF, DMSO.

Verim: 0.065 g (%95).

Elementel analiz hesaplanan C₈₈H₈₈N₁₆O₁₆Ni. (HO)₂C₆H₃CO₂H (1838.5 g/mol) (%): C, 62.06; H, 5.15; N, 12.19. **Bulunan (%):** C, 61.95; H, 5.36; N, 11.82.

UV/vis (su): λ_{max} (log ε) 680.5 (3.46) , 620.5 (3.20), 340.0 (3.68).

IR, ν_{\max} (cm^{-1}): 3276 (N-H), 3063 (Ar-CH), 2937-2854 (Alif. CH), 1709 (C=O), 1615 (C=O), 1597 (C=C), 1500-1392 (C-C), 1230, 1169, 1093, 945.

MALDI-TOF-MS:m/z: 575 [(M)⁺ + (HO)₂C₆H₃CO₂H (matriks)].

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.3. N-Oksit türevlerinin genel sentez yöntemi (21-23), (30-32), (39-41)

N-Oksit sentezi gerçekleştirilecek olan ftalosiyanın (6-14) metanolde çözüldü. Üzerine reaksiyon için gereken sitokiyometride %30'luk H₂O₂ ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50-76 °C'de, 15-48 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına MnO₂ eklendi ve yaklaşık 5 dakika karıştırıldı. MnO₂ ve reaksiyona girmeyerek çöken başlangıç maddesi santrifüjlenerek reaksiyon ortamından ayrıldı. Yeşil-mavi renkli reaksiyon çözeltisinin çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün THF ve kloroform ile yıkanarak temizlendi. Saf ürün 70 °C'de P₂O₅ yanında vakum altında kurutuldu.

5.5.3.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N-((3-dimetilamin-oksit) propil)karbamat)oksietil] ftalosiyanimato çinko (II) (21)'nin sentezi

ZnPc (6) (0.02 g, 0.15 mmol) MeOH'de (15 mL) çözüldü. Üzerine %30'luk H₂O₂ (0.7 mL, 23.8 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 76 °C'de 15 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: EtOH, THF, MeOH, DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton.

Verim: 0.19 g (%89).

Elementel analiz hesaplanan C₆₄H₈₀N₁₆O₁₆Zn (1394.8 g/mol) (%): C, 55.11; H, 5.78; N, 16.07. **Bulunan (%):** C, 54.96; H, 4.95; N, 15.68.

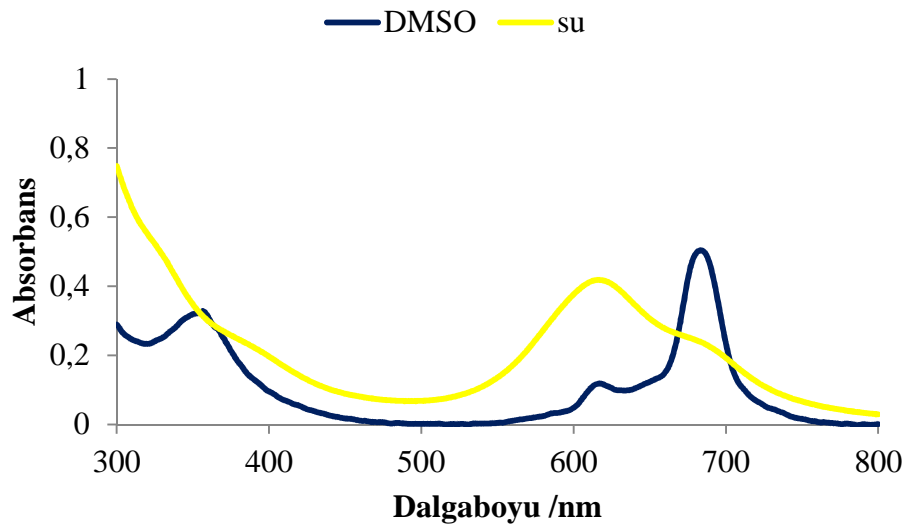
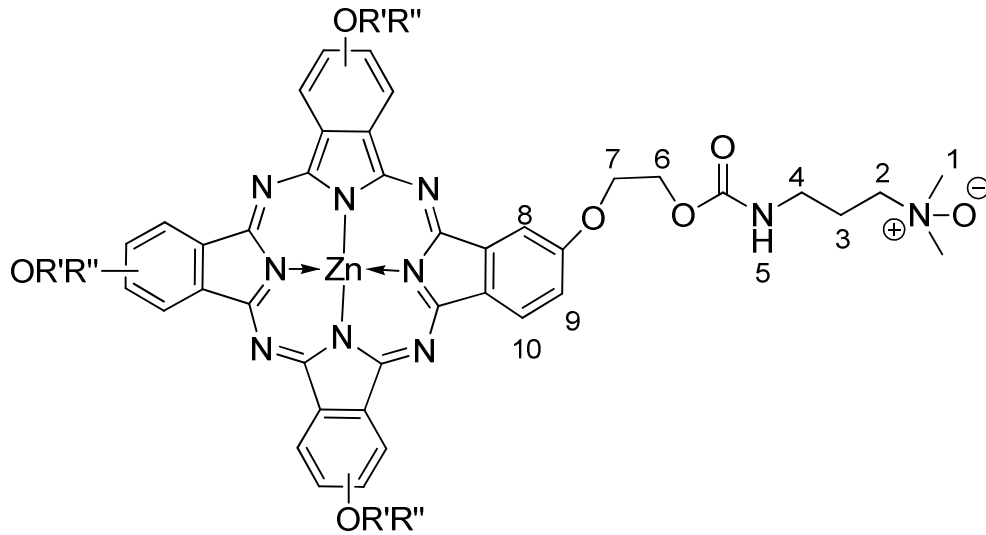
UV/vis (DMSO): λ_{\max} (log ϵ): 684.0 (3.98), 616.5 (3.05), 355.5 (3.49).

IR, ν_{\max} (cm^{-1}): 3284 (N-H), 3070 (Ar-CH), 2944-2876 (C-H), 1709 (C=O), 1601 (C=C), 1482-1450 (C-C), 1284 (N-O), 1233 (COO), 1046, 956, 747.

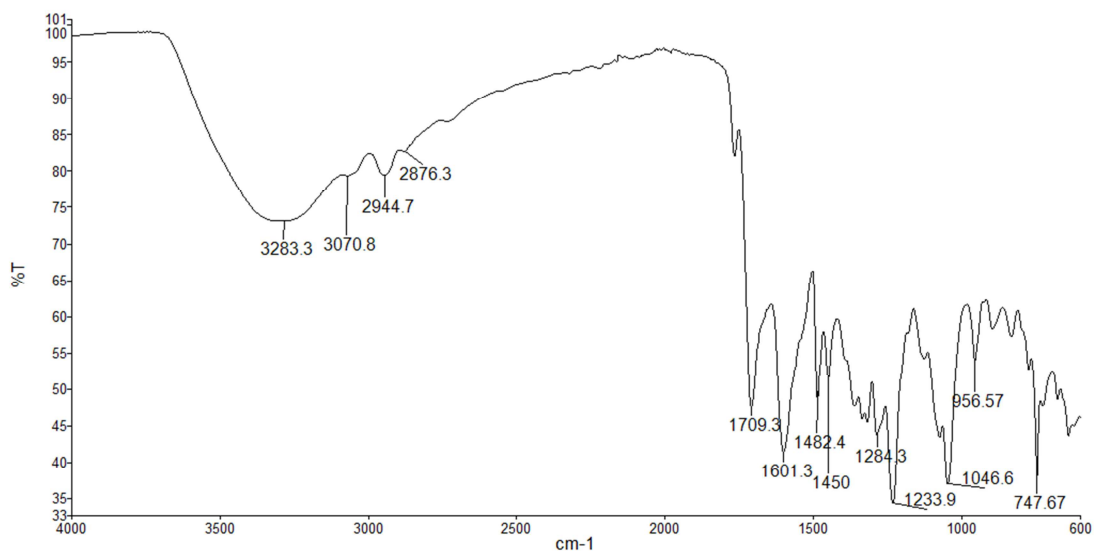
$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$), (δ : ppm): 8.98–7.29 (m, 12H, Ar-H), 6.73 (m, 4H, CON-H), 4.71-4.54 (m, 16H, O-CH₂), 4.14-4.06 (m, 8H, N-CH₂), 3.32 (m, 24H, N-CH₃), 3.16-2.66 (m, 8H, NH-CH₂) ve 1.80-1.78 (m, 8H, -CH₂-).

MALDI-TOF-MS: m/z: 385 [(M)⁺⁴+2H₂O], 348 (M)⁺⁴.

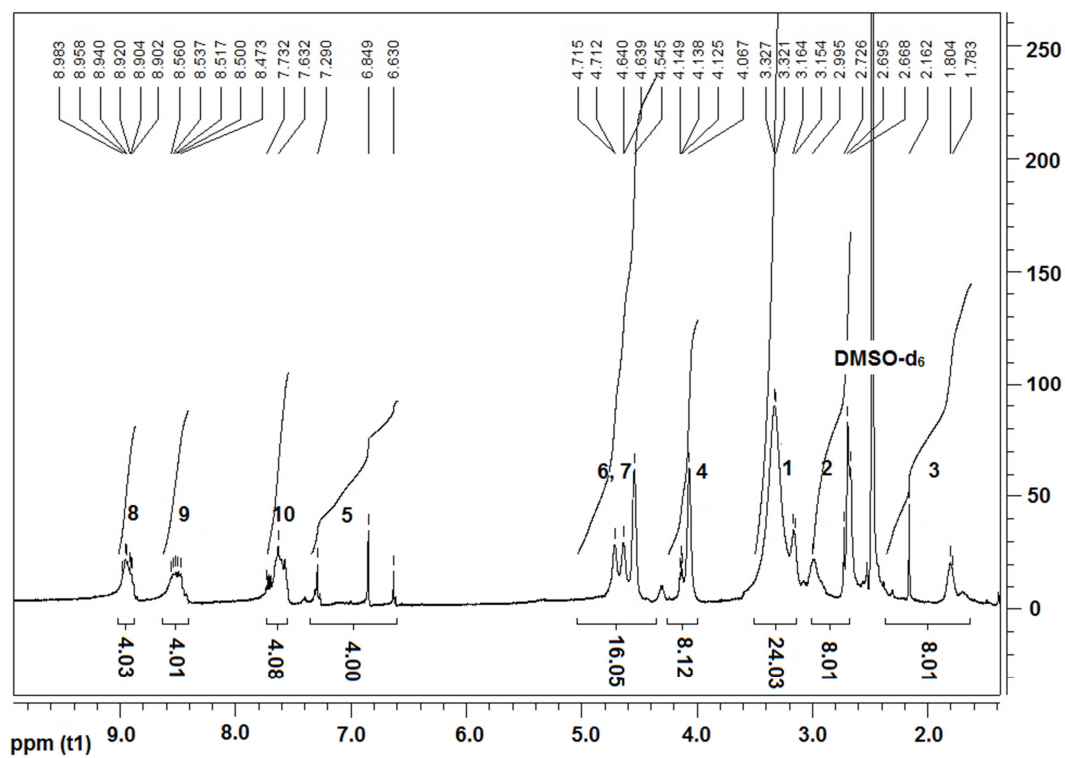
İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.

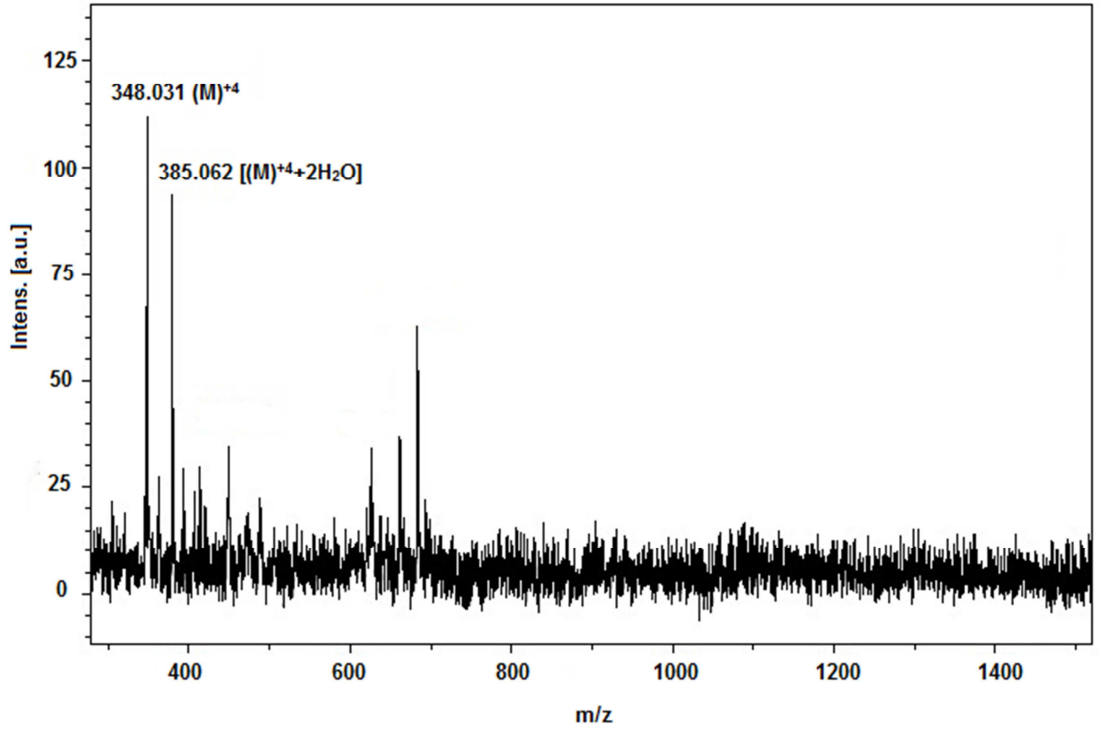


Şekil 5.74. 21 bileşiğine ait UV-vis spektrumu

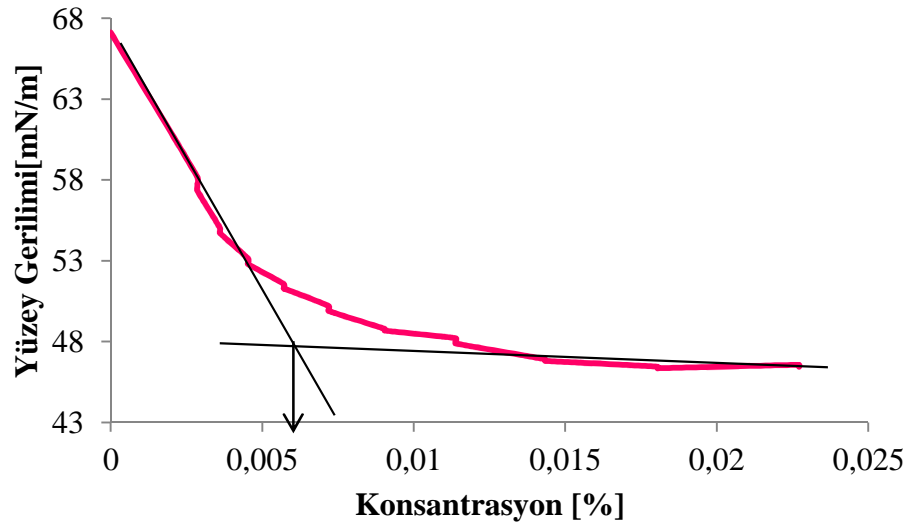


Şekil 5.75. 21 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.76. 21 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 5.77. 21 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu



Şekil 5.78. 21 bileşiğine ait KMK grafiği

5.5.3.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N-((3-dimetilamin-oksit) propil)karbamat)oksietil] ftalosiyanimato kobalt (II) (22)'in sentezi

CoPc (7) (0.2 g, 0.15 mmol) MeOH'de (12 mL) çözüldü. Üzerine %30'luk H₂O₂ (0.7 mL, 23.8 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 76 °C'de 15 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: EtOH, THF, MeOH, DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton.

Verim: 0.14 g (%68).

Elementel analiz hesaplanan C₆₄H₈₀N₁₆O₁₆Co.Na⁺ (1411.3 g/mol) (%): C, 54.46; H, 5.71; N, 15.88. **Bulunan (%):** 55.01; H, 6.03; N, 15.78.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 679.0 (4.22), 614.0 (4.01), 270.0 (5.12).

IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3301 (N-H), 3070 (Ar-CH), 2937-2775 (Alif. CH), 1698 (C=O), 1608 (C=C), 1482-1410 (C-C), 1273 (N-O), 1230 (COO), 1125, 960.

MALDI-TOF-MS: m/z: 370 [(M)⁺+Na].

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.3.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[2-(N-((3-dimetilamin-oksit) propil)karbamat)oksietil] ftalosiyanimato nikel (II) (23)'in sentezi

NiPc (8) (0.08 g, 0.060 mmol) MeOH'de (6 mL) çözüldü. Üzerine %30'luk H₂O₂ (0.2 mL, 6.9 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 76 °C'de 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: MeOH, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, DMF, DMSO.

Verim: 0.075 g (%89.2).

Elementel analiz hesaplanan C₆₄H₈₀N₁₆NiO₁₆.2H₂O (1424.1 g/mol) (%): C, 53.98; H, 5.95; N, 15.74. **Bulunan (%):** C, 54.45; H, 6.28; N, 15.06.

UV/vis (DMSO): λ_{\max} (**log ϵ**) 670.5 (4.03), 619.5 (4.12), 278.5 (4.56).

IR, ν_{\max} (cm^{-1}): 3327 (N-H), 3070 (Ar-CH), 2955-2847 (CH), 1698 (C=O), 1604 (C=C), 1486-1421 (C-C), 1300 (N-O), 1230 (COO), 1147, 1035, 996.

MALDI-TOF-MS: m/z: 427 [(M)⁺⁴+2H₂O+2Na], 365 [(M)⁺⁴+H₂O].

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.3.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-morfolin-N-oksit)propil) karbamat)oksietil] ftalosiyaninato çinko (II) (30)'nun sentezi

ZnPc (9) (0.06 g, 0.040 mmol) MeOH'de (5 mL) çözüldü. Üzerine %30'luk H₂O₂ (0.1 mL, 3.4 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 76 °C'de 15 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, THF, MeOH, DMF, DMSO.

Verim: 0.055 g (%88.7).

Elementel analiz hesaplanan C₇₂H₈₈N₁₆O₂₀Zn.2H₂O (1598.9 g/mol) (%): C, 54.08; H, 5.80; N, 14.02. **Bulunan (%):** C, 54.24; H, 6.38; N, 14.75.

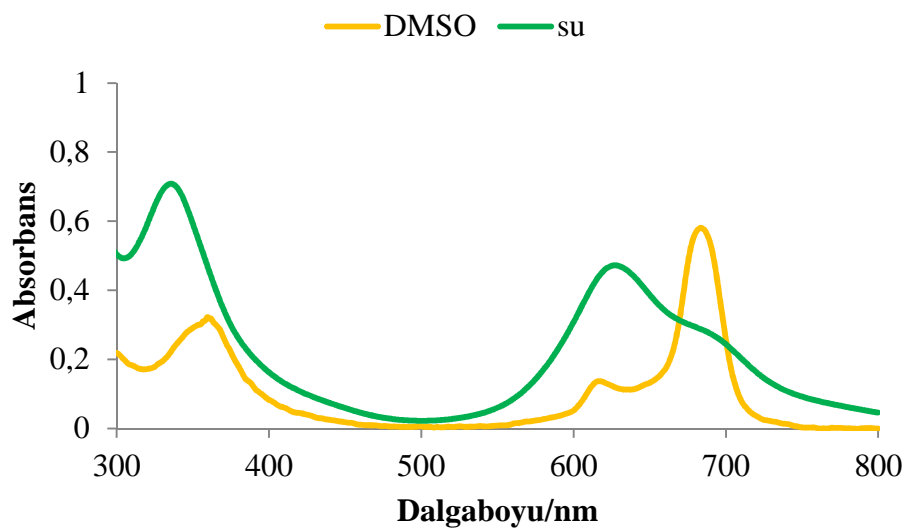
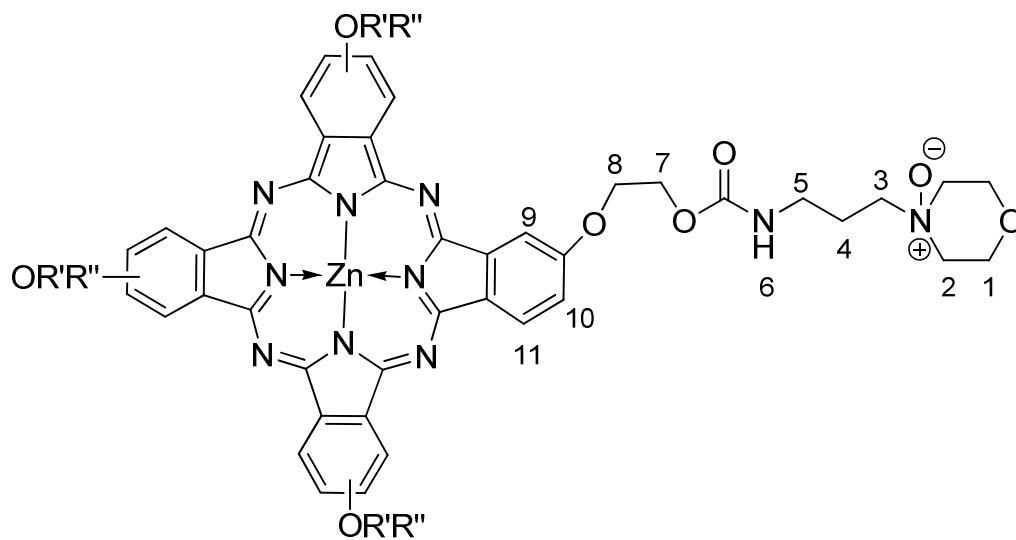
UV/vis (su): λ_{\max} (**log ϵ**) 684.0 (3.98), 616.5 (3.05), 355.5 (3.49).

IR, ν_{\max} (cm^{-1}): 3265 (N-H), 3060 (Ar-CH), 2933-2876 (Alif. CH), 1698 (C=O), 1604 (C=C), 1450-1363 (C-C), 1262 (N-O), 1230 (COO), 1118, 952, 859.

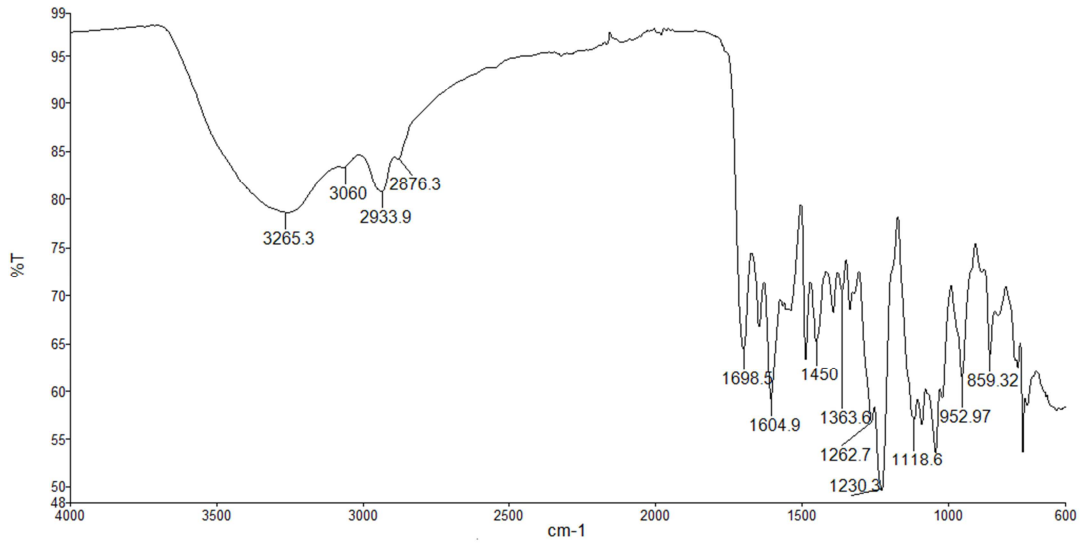
¹H NMR (DMSO-d₆), (δ : ppm): 9.14-7.44 (m, 12H, Ar-H), 7.32-7.04 (m, 4H, CONH), 4.73-4.60 (m, 16H, O-CH₂), 4.31-4.19 (m, 16H, CH₂), 3.35-3.11 (m, 24H, CH₂), 3.00-2.99 (m, 8H, CH₂) ve 1.59-1.57 (m, 8H, CH₂).

MALDI-TOF-MS: m/z: 408 [(M)⁺⁴+H₂O], 390 (M)⁺⁴.

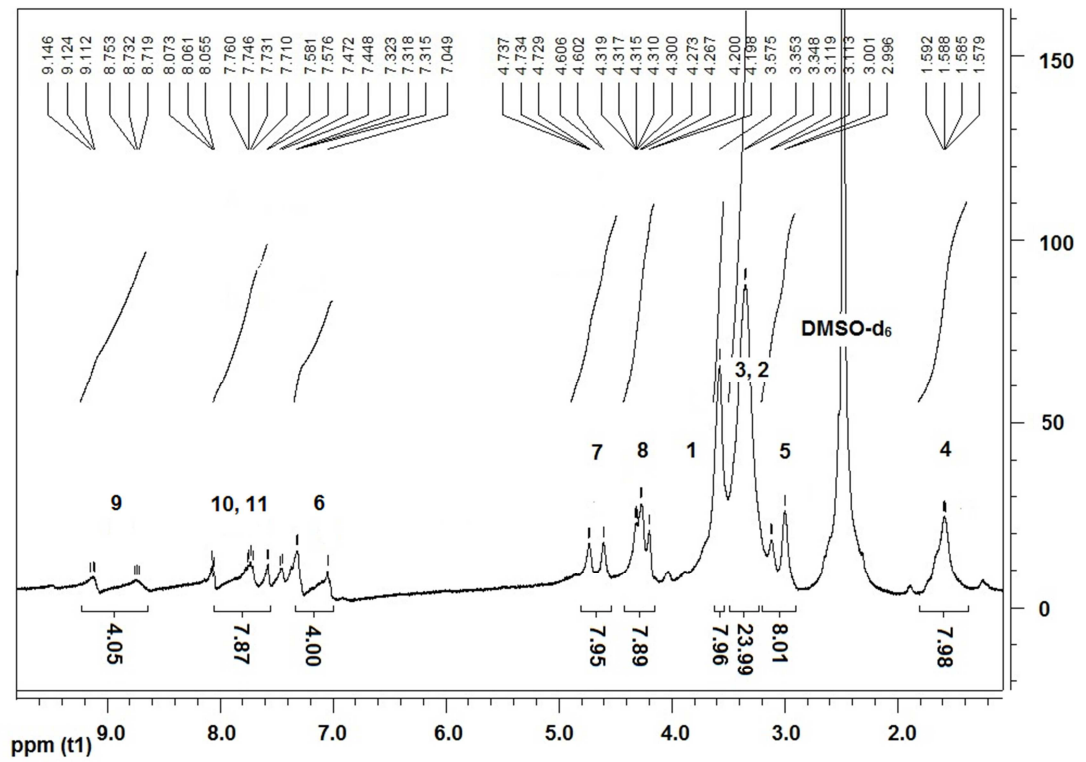
İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.

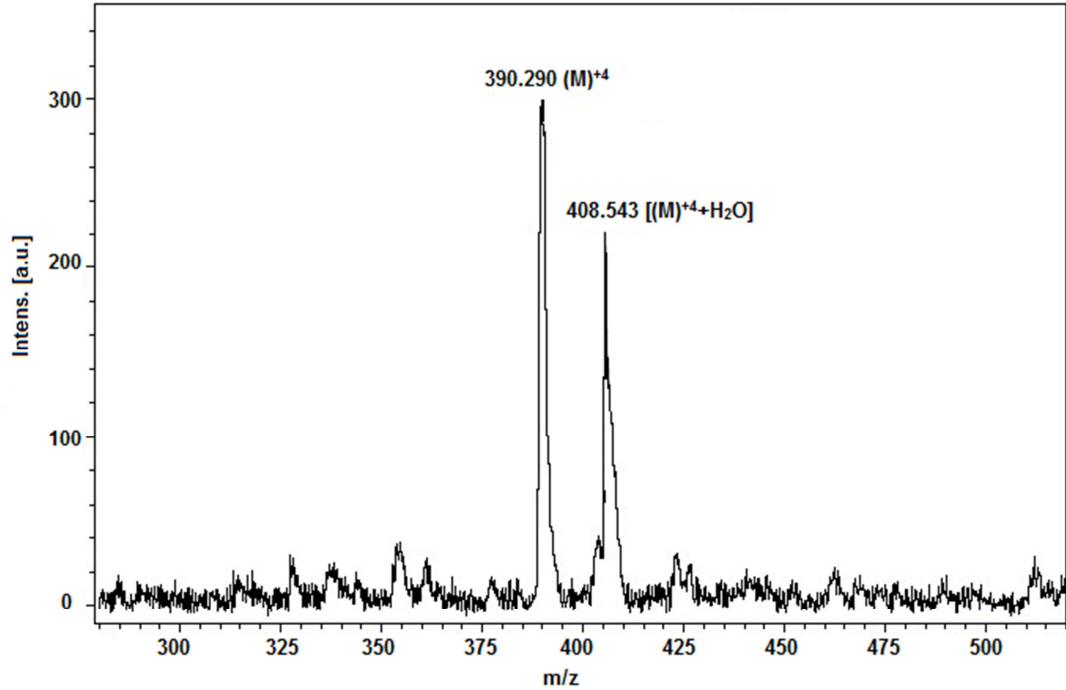


Şekil 5.79. 30 bileşiğine ait UV-vis spektrumu



Şekil 5.80. 30 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.81. 30 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 5.82. 30 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu

5.5.3.5. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-morfolin-N-oksit)propil) karbamat)oksietil] ftalosiyanimato kobalt (II) (31)'ın sentezi

CoPc (**10**) (0.1 g, 0.067 mmol) MeOH'de (5 mL) çözüldü. Üzerine %30'luk H₂O₂ (0.2 mL, 6.8 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 76 °C'de 15 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, THF, MeOH.

Verim: 0.08 g (%77).

Elementel analiz hesaplanan C₇₂H₈₈N₁₆O₂₀Co (1556.5 g/mol) (%): C, 55.56; H, 5.70; N, 14.40. **Bulunan (%):** C, 55.96; H, 5.63; N, 15.81.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε): 663.5 (4.38), 609.5 (3.55), 335.0 (4.16).

IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3391 (N-H), 3070 (Ar-CH), 2944-2879 (Alif. C-H), 1702 (C=O), 1608 (C=C), 1482-1410 (C-C), 1273 (N-O), 1233 (COO), 1125, 1061, 963.

MALDI-TOF-MS: m/z: 389 (M)⁺⁴.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.3.6. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[2-(N-((3-morfolin-N-oksit)propil) karbamat)oksietil] ftalosiyanimato nikel (II) (32)'in sentezi

NiPc (11) (0.1 g, 0.067 mmol) MeOH'de (8 mL) çözüldü. Üzerine %30'luk H₂O₂ (0.2 mL, 6.8 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 15 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımına ilave H₂O₂ (0.1 mL, 3.4 mmol) eklendi ve 50 °C'de 9 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, THF, MeOH.

Verim: 0.084 g (%80).

Elementel analiz hesaplanan C₇₂H₈₈N₁₆O₂₀Ni (1556.3 g/mol) (%): C, 55.57; H, 5.70; N, 14.40. **Bulunan (%):** C, 55.87; H, 5.95; N, 14.18.

UV/vis (DMSO): λ_{max} (log ε) 670.5 (3.67), 619.5 (3.74), 384.5 (3.18).

IR, ν_{max} (cm⁻¹): 3301 (N-H), 3070 (Ar-CH), 2937-2815 (Alif. CH), 1698 (C=O), 1612 (C=C), 1457-1417 (C-C), 1262 (N-O), 1233 (COO), 1115, 1093, 963, 859.

MALDI-TOF-MS: m/z: 551 [(M)⁺+9H₂O], 389 (M)⁺.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.3.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3-(N,N-dimetil-aminoksit) propil)fenoksi] ftalosiyanimato çinko(II) (39)'nin sentezi

ZnPc (12) (0.06 g, 0.04 mmol) MeOH'de (5 mL) çözüldü. Üzerine %30'luk H₂O₂ (0.1 mL, 3.4 mmol) ilave edildi ve reaksiyon karışımı 60 °C'de 48 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonitril, aseton, EtOH, THF, MeOH DMF, DMSO.

Verim: 0.051 g (%82.3).

Elementel analiz hesaplanan C₈₀H₈₀N₁₆O₁₂Zn (1522.9 g/mol) (%): C, 63.09; H, 5.29; N, 14.72. **Bulunan (%):**C, 62,75; H, 5,48; N, 14.14.

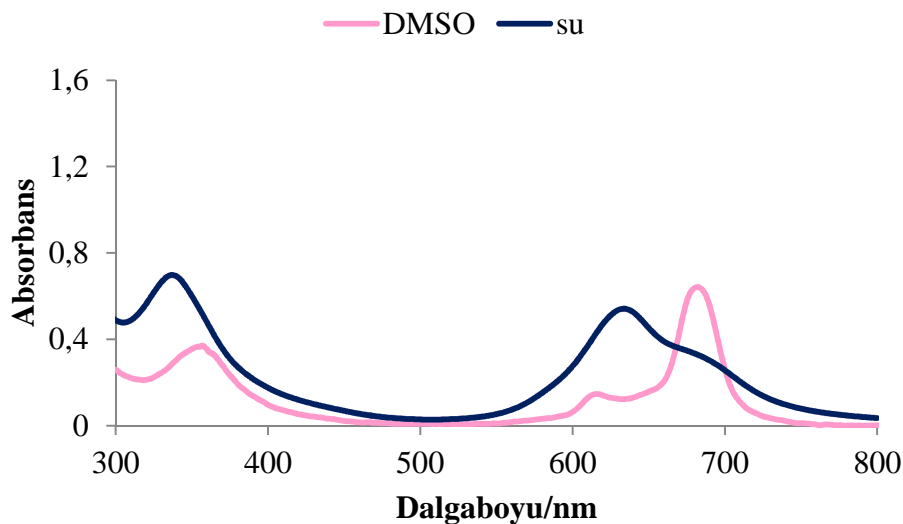
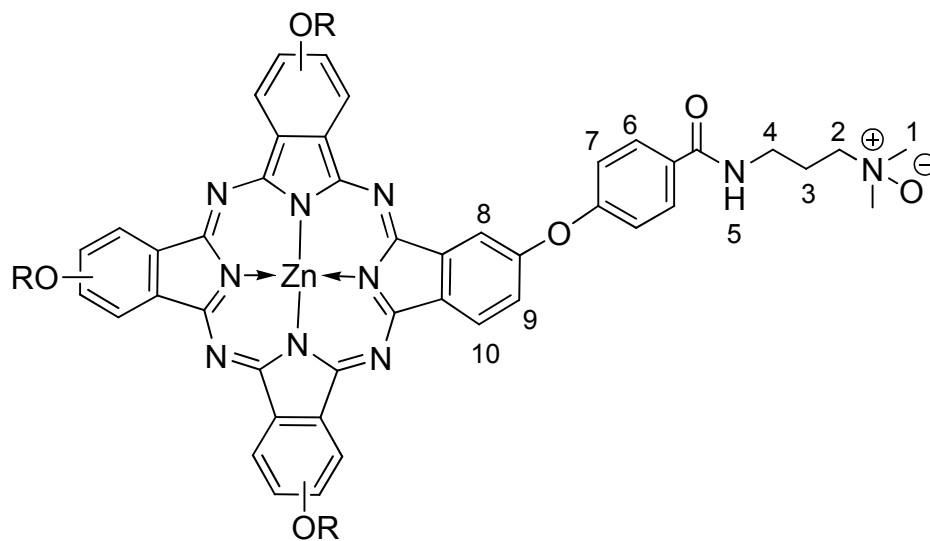
UV/vis (su): λ_{max} (log ε): 684.0 (3.96), 634.0 (4.08), 337.0 (4.28).

IR, ν_{\max} (cm^{-1}): 3258 (N-H), 3060 (Ar-CH), 2952-2782 (Alif. CH), 1698 (C=O), 1604 (C=C), 1489-1392 (C-C), 1262 (N-O), 1226, 1043, 956.

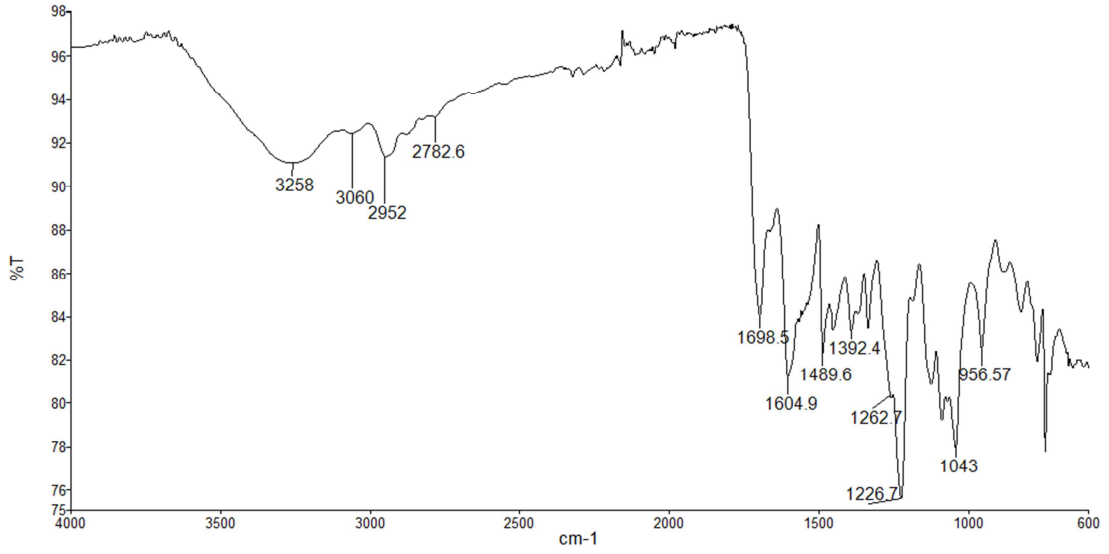
^1H NMR (DMSO- d_6), (δ : ppm): 8.81 -7.39 (m, 28H, Ar-H), 7.18 (m, 4H, CON-H), 3.59-3.10 (m, 32H, $-\text{CH}_2$) ve 1.58-1.23 (m, 16H, $-\text{CH}_2$ -).

MALDI-TOF-MS:m/z: 381 (M) $^{+4}$.

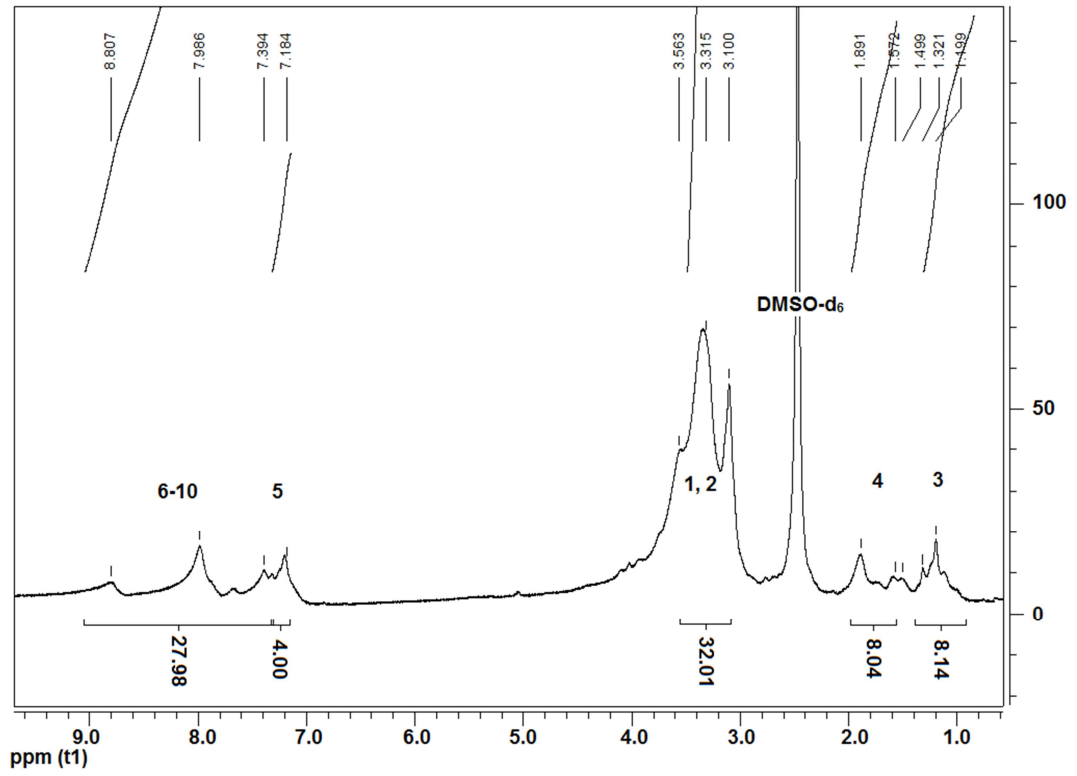
İlgili grafikler aşağıda verilmiştir.

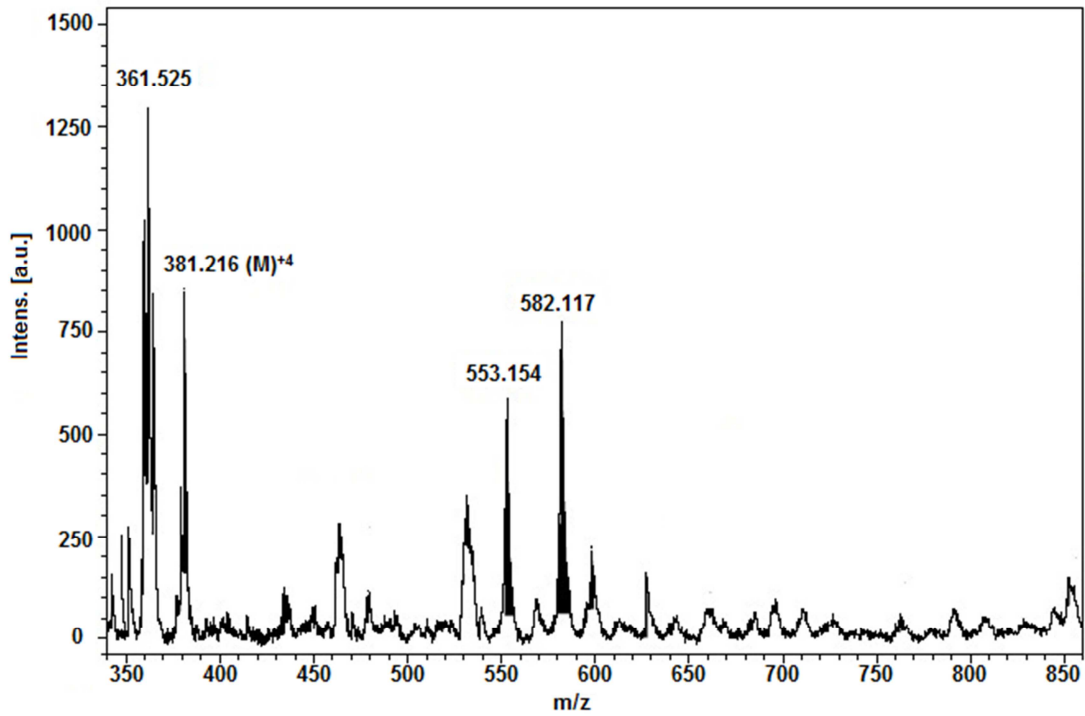


Şekil 5.83. 39 bileşiğine ait UV-vis spektrumu

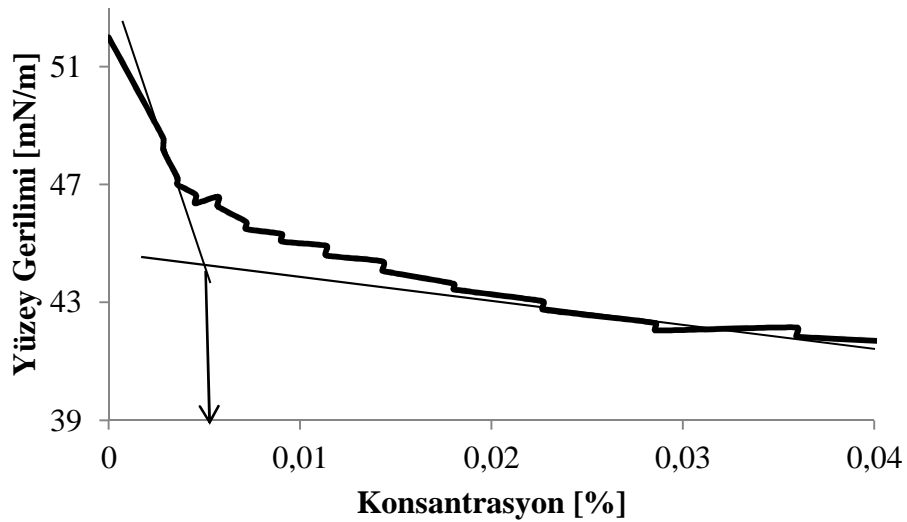


Şekil 5.84. 39 bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 5.85. 30 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 5.86. 39 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu



Şekil 5.87. 39 bileşiğine ait KMK grafiği

5.5.3.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3-(N,N-dimetil-aminoksit) propil)fenoksi] ftalosiyanimato kobalt (II) (40)'nin sentezi

CoPc (**13**) (0.06 g, 0.040 mmol) MeOH'de (5 mL) çözüldü. Üzerine %30'luk H₂O₂ (0.1 mL, 3.4 mmol) ilave edildi ve reaksiyon karışımı 76 °C'de 15 saat geri soğutucu

altında kaynatıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: DMF, DMSO, H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonytril, aseton, EtOH, THF, MeOH.

Verim: 0.048 g (%77.4).

Elementel analiz hesaplanan C₈₀H₈₀N₁₆O₁₂Co.9H₂O (1678.6 g/mol) (%): C, 57.24; H, 5.88; N, 13.35. **Bulunan (%):** C, 56.88; H, 5.71; N, 13.10.

UV/vis (DMSO): λ_{\max} (**log ϵ**): 664.5 (4.59), 606.5 (3.46), 462 (2.94).

IR, ν_{\max} (cm⁻¹): 3361 (N-H), 3067 (Ar-CH), 2955-2869 (Alif. CH), 1716 (C=O), 1633 (C=C), 1496-1406 (C-C), 1262 (N-O), 1230, 1169, 1097, 1010, 848.

MALDI-TOF-MS:m/z: 564 [(M)⁺⁴ + 9H₂O+Na], 380 (M)⁺⁴.

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.5.3.9. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis-[4-(3-(N,N-dimetil-aminoksit) propil)fenoksi] ftalosiyaninato nikel (II) (41)'nin sentezi

NiPc (14) (0.06 g, 0.040 mmol) MeOH'de (5 mL) çözüldü. Üzerine %30'luk H₂O₂ (0.1 mL, 3.4 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 76 °C'de 15 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen ürün genel sentez yönteminde verildiği gibi saflaştırıldı.

Çözünür: H₂O.

Çözünmez: DCM, asetonytril, aseton, EtOH, THF, MeOH, DMF, DMSO.

Verim: 0.051g (%82.3).

Elementel analiz hesaplanan C₈₀H₈₀N₁₆O₁₂Ni (1516.5 g/mol) (%): C, 61.19 ; H, 5.52; N, 14.27. **Bulunan (%):**C, 59.89 ; H, 5.33; N, 14.68.

UV/vis (DMSO): λ_{\max} (**log ϵ**): 678.5 (4.40), 630.0 (4.21), 393 (3.73).

IR, ν_{\max} (cm⁻¹): 3373 (N-H), 2945 (Ar-CH), 2885 (C-H), 1709 (C=O), 1603 (C=C), 1487-1450 (C-C), 1285 (N-O), 1235 (COO), 1123, 1050, 957, 881.

MALDI-TOF-MS:m/z: 553 [(M)⁺⁴+6Na⁺+2H₂O], 379 [(M)⁺⁴].

İlgili grafikler ekler kısmında verilmiştir.

5.6. İç Tuz Yapılı Ftalosiyanın Türevlerinin Misel Oluşturma Özelliklerinin İncelenmesi

5.6.1. Sentezlenen iç tuz yapılı maddelerin (15-41) yüzey gerilimlerinin ölçülmesi

Sentezlenen iç tuz yapılı maddelerin (15-41) sulu çözeltilerinin yüzey gerilimleri ölçülerek kritik misel konsantrasyonları belirlendi. Ölçümler 298 K ($25 \pm 0,2$ °C) sabit sıcaklığında yapıldı. Maddelerin yüzey gerilimleri yüzey gerilim cihazında halka koparma yöntemi ile ölçüldü. Ölçümlerde Platinyum/iridyum du Noüy halkası kullanıldı. Her ölçme işleminden önce, du Noüy halkası bunsen beki alevi ile temizlendi. Cihazda otomatik hesaplama metodu seçilerek ölçüm yapıldı. Cihaz prensibine göre Du Noüy halkasının cam kap içerisindeki iç tuz yapılı madde çözeltisine batırılıp, halkanın çözeltilerden kopma anında ölçüm alınmakta ve değerler konsantrasyona karşı yüzey gerilimi (mN/m) olarak grafiğe geçirilmektedir.

Ölçüm yöntemi;

Ölçümü yapılacak olan ftalosiyanınların (15-41) ultra saf suda (50 mL) ağırlıkça % 0.1'lik çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler yüzey gerilim tayin cihazının (Şekil 5.88.) numune haznesine kondu. Cihazın numuneyi şırıngaya doldurması sağlandı. Kopma deneyinin yapılacağı tanka 50 mL ultra saf su konuldu. Deneye başlandığında cihazın, her 5 dakikada bir şırınga ile ölçüm yapılacak tanka numune enjekte ederek ilgili konsantrasyona denk gelen yüzey gerilim değerini ölçmesi sağlandı. Ortalama 10 ölçüm sonunda elde edilen değerler cihaz tarafından otomatik olarak grafiğe geçirdi.



Şekil 5.88. a) Yüze gerilim tayin cihazı bölümleri b) Kopma deneyinin yapıldığı tank

5.7. Fotofiziksel Ve Fotokimyasal Ölçümler

Bu tez çalışmasında sentezlenen çinko ftalosiyanınların (6, 15, 24, 33), (9, 18, 27, 36), (12, 21, 30, 39) absorpsiyon, uyarılma ve emisyon ölçümleri oda sıcaklığında 1 cm uzunluğunda küvetler kullanılarak ölçülmüştür. ZnPc bileşiklerinin DMSO içerisinde fotofiziksel özellikleri arasında floresans kuantum verimleri ve ömürleri, fotokimyasal özellikleri arasında ise singlet oksijen kuantum verimleri hesaplanarak, sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu özelliklerin incelenmesi ve hesaplanması sırasında UV-vis ve floresans spektrofotometre ölçümlerinden yararlanıldı.

5.7.1. Konsantrasyon çalışması

Çinko ftalosiyanın türevleri (6, 15, 24, 33), (9, 18, 27, 36), (12, 21, 30, 39) hassas terazide belirli miktarlarda tartıldı (0.85-1.30 mg). Tartılan katı madde 10 mL DMSO'da çözüldü. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerden DMSO ilavesi ile sırasıyla 1.2×10^{-5} , 1.0×10^{-5} , 0.8×10^{-5} , 0.6×10^{-5} , 0.4×10^{-5} ve 0.2×10^{-5} M konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin UV-vis

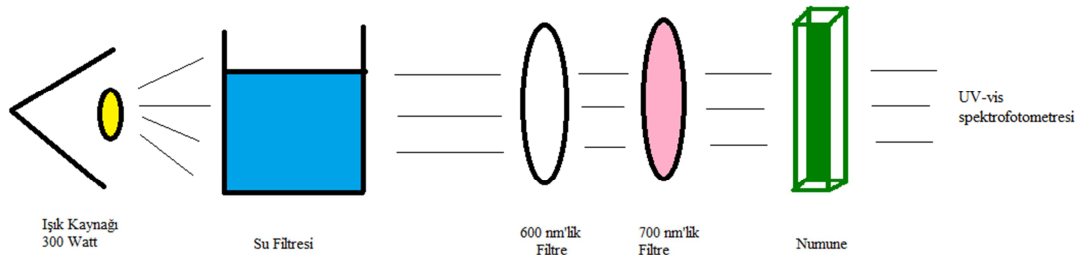
spektrofotometresi ile 300-800 nm arasında spektrumları ölçüldü ve sonuçlar grafiğe geçirildi.

5.7.2. Floresans kuantum verimleri ve yaşam süreleri

Çinko ftalosiyanın türevinin (6, 15, 24, 33), (9, 18, 27, 36), (12, 21, 30, 39) floresans ölçümü, konsantrasyon çalışmalarının sonunda ölçümü yapılan 0.2×10^{-5} M konsantrasyonlardaki çözeltiler ile gerçekleştirildi.

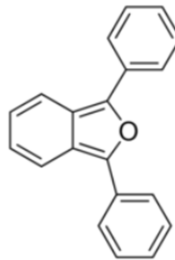
5.7.3. Singlet oksijen kuantum verimleri

Tüm ölçümler karanlık ortamda gerçekleştirildi. Işık kaynağı olarak 300 Watt'lık General Electric Quartz lamba, Ultraviyole ve infrared radyasyonları filtre etmek için 600 nm'lik bir filtre kullanıldı. Deneyde kullanılan sistemin şeması Şekil 5.89.'de görülmektedir.



Şekil 5.89. Fotokimyasal ölçüm sistemi şeması

Tüm ölçümlerde çözücü olarak DMSO, singlet oksijen söndürücü (quencher) olarak ise DPBF (1,3-difenilizobenzofuran) kullanılmıştır (Şekil 5.90.).



Şekil 5.90. DPBF (1,3-difenilizobenzofuran)

Ölçümü yapılacak **6, 15, 24, 33, 9, 18, 27, 36, 12, 21, 30, 39** numaralı ftalosiyantinler DMSO'da çözümlenerek 1.10^{-5} M konsantrasyonda çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltilere 2/1 (V/V) oranında DPBF'nin ($\sim 3 \times 10^{-5}$ M) DMSO'da hazırlanan çözeltisi eklendi. Elde edilen ftalosiyantin/DPBF çözelti karışımları beşer saniye 15 kV ışığa maruz bırakıldı ve çözeltilerin UV-vis spektrofotometresi ile 300-800 nm arasında spektrumları ölçüldü. UV-vis spektroskopik ölçümler sonunda DPBF bileşiğine ait 417 nm'de gözlenen absorpsiyonunun değişimi incelenerek sonuçlar grafiğe geçirildi.

BÖLÜM 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

6.1. Sentez ve Karakterizasyon

Sentez çalışmaları başlangıç maddelerinin sentezi (**1**, **2**), amidoamin süstitüe ftalonitrillerin sentezi (**3-5**), amidoamin süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi (**6-14**) ve iç tuz yapılı ftalosiyeninlerin sentezi (**15-41**) olmak üzere dört aşamada gerçekleştirildi. Maddelerin karakterizasyonları bileşiğin türüne göre UV-vis, FT-IR, NMR, kütle spektroskopileri ve elementel analiz yöntemiyle yapıldı. İç tuz yapılı ftalosiyeninlerin kütle spektrumlarında, çok yüklü iyon pikleri m/z değerleri olarak farklı katyon iyonlar için gözlemiş olup, bu durum iç tuz yapılı moleküllerin analiz sırasında kolaylıkla iyonlaştığını göstermektedir. Bu tez çalışmasında çok yüklü iyon pikleri metin içinde ve grafiklerde +4 yüklü bir katyon için $(M)^{+4}$ şeklinde gösterilmiş olup, +4 yüklü bir katyona farklı bir madde bağlı olması durumunda ise $[(M)^{+4}+Na]$ şeklinde gösterilmiştir [141]. Sentezi gerçekleştirilen sultain türevi ftalosiyeninlerin 1H NMR spektrumlarında δ : 8.30 ppm civarında safsızlık olduğu düşünülen ve çarpı işareti ile gösterilen yeni bir pik gözlenmiştir. İlgili değerlerin sultain türevlerine özgü yapıya bağlı su molekülleri olabileceği düşünülürken net karakterizasyonu ayrıntılı bir NMR çalışmasıyla yapılabilir [142].

6.1.1. Başlangıç maddelerinin (**1**, **2**) sentezi ve karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında başlangıç olarak 2-Hidroksietil-N-((3-dimetilamino)propil) karbamat (**1**) bileşiğinin sentezi yapılmıştır. **1** bileşiği Etilenkarbonatın 45 °C deki eriyiği üzerine N,N-dimetil-1,3-propandiamininin damla damla ilavesi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 15 saat karıştırılması ile gerçekleşen katılma reaksiyonu sonucunda hazırlandı. Açık sarı renkli viskoz sıvı şeklindeki saf ürün %91 verimle elde edilerek, karakterizasyonu, FT-IR, NMR, kütle spektroskopileri ve elementel

analiz yöntemiyle yapıldı. **1** maddesine ait FT-IR spektrumunda, alifatik O-H, amit N-H'ı ve amit karbonil titreşimleri sırasıyla 3323, 3198, 1691 cm^{-1} 'de gözlemlendi. ^1H NMR spektrumunda heteroatoma bağlı N-H protonu δ : 6.16 ppm'de singlet 1H değerinde gözlemlenirken O-H protonu ise δ : 4.52 ppm'de singlet ve 1H değerinde gözlemlendi. Yapıya ait alifatik protonlar 16H değerinde δ : 3.91–1.49 ppm'de 4 triplet, 1 kuartet ve 1 singlet olarak gözlemlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda **1** bileşiğine ait 7 pik gözlemlenmiştir. **1** bileşiğine ait MALDI-TOF-MS ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$ 208 m/z'de görülmektedir ve hesaplanan değerle uyum göstermektedir. Ayrıca elementel analiz sonuçları da önerilen yapıyı destekler niteliktedir.

2-Hidroksietil-N-((3-morfolino)propil)karbamat (**2**) bileşiğinin sentezi 45 °C'de eriyik haldeki etilenkarbonat'ın üstüne 4-(3-aminopropil)morfolin'in damla damla ilavesi ile başladı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Açık sarı renkli viskoz sıvı şeklindeki madde (**2**) %73 verimle elde edildi. FT-IR spektrumunda alifatik O-H, amid N-H'ı ve amit karbonili sırasıyla 3431, 3323, 1691 cm^{-1} 'de gözlemlendi. **2** bileşiğine ait ^1H NMR spektrumunda hetero atoma bağlı N-H protonu δ : 6.07 ppm'de singlet 1H değerinde ve O-H protonu ise δ : 4.54 ppm'de singlet ve 1H değerinde gözlemlendi. Ayrıca ^{13}C NMR spektrumunda gözlemlenen 8 pik önerilen yapıyı destekler. **2** bileşiğine ait ESI⁺ (Elektron Sprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{H}]^+$ 233 m/z' de görülmektedir ve önerilen molekül yapısı için hesaplanan değerle örtüşmektedir. Elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyumludur.

6.1.2. Ftalonitril bileşiklerinin (3-5) sentezi ve karakterizasyonu

4-(2-(N-((3-dimetilamino)propil)karbamat)oksietil)ftalonitril (**3**) bileşiği, **1** bileşiğinin 4-Nitroftalonitril ile nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Reaksiyon sırasında 4-Nitroftalonitril bileşiği ile etkileşecek baz olarak K_2CO_3 kullanılmıştır [143]. Reaksiyon sonunda izole edilen **3** bileşiği %70 verimle elde edildi ve sentez yöntemleri yaptığımız makale çalışmalarında uluslararası dergilerde yayımlandı. **3** bileşiğine ait FT-IR spektrumunda amit grubu

NH¹, aromatik CH ve alifatik CH titreşimleri sırasıyla 3317, 3079-3033, 2948-2777 cm⁻¹ değerlerinde gözlemlendi. 2231 cm⁻¹'de gözlenen keskin pik nitril grubuna özgü karbon azot üçlü bağa ait olup ftalonitril yapısının oluşumunu desteklemiştir. **3** bileşiğine ait ¹H NMR spektrumunda aromatik protonlar δ: 7.66–7.17 ppm'de 2 dublet ve 1 singlet olarak 3H değerinde, amit grubuna ait NH protonu δ: 5.95 ppm'de singlet ve 1H değerinde, alifatik CH₂ gruplarına ait protonlar toplam 10H değerinde δ: 4.36-3.16 ve 2.26-1.54 ppm'de 4 triplet, 1 multipl olarak gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumunda ftalonitril türevlerine özgü karbon azot üçlü bağa ait karbon atomu δ: 115.9 ppm'de gözlenmiş olup aromatik bölgede δ: 161.9-107.6 ppm aralığında 9 karbon atomuna ait pik, alifatik bölgede ise δ: 67.8-26.9 ppm'de 6 karbon piki olmak üzere gözlenen onbeş pik ilgili yapının oluşumunu destekler. **3** bileşiğine ait MALDI-MS (matriks destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki [M]⁺ 316 m/z' de görülmektedir ve hesaplanan teorik değerle uyum göstermektedir. Elementel analiz sonuçları da önerilen yapıyı destekler.

4-(2-(N-((3-morfolino)propil)karbamat)oksietil)ftalonitril (**4**) bileşiği, 2-Hidroksietil-N-((3-morfolino)propil)karbamat (**2**) ve 4-Nitroftalonitril bileşiğinin, K₂CO₃ katalizörlüğünde nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonu sonucu 3 gün oda sıcaklığında argon atmosferi altında karıştırılmasıyla %46 verimle elde edildi. Maddenin erime noktası 146 °C olarak ölçüldü. Maddeye ait FT-IR spektrumunda 3304 cm⁻¹'de N-H, 3085-3045 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2966–2815 cm⁻¹ aralığında ise alifatik C-H titreşimleri gözlemlendi. C≡N gerilme titreşimine ait değer ise 2231 cm⁻¹'de yer almaktadır. **4** bileşiğine ait ¹H NMR spektrumunda δ: 8.06, 7.49, 7.30 ppm'de aromatik protonlar yer alırken, amit grubuna ait N-H protonu δ: 7.79 ppm'de, gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumunda aromatik bölgede; benzen halkasına ait 6, C≡N grubuna ait 2, amit grubuna bağlı C=O grubuna ait 1 tane olmak üzere δ: 162.2-106.8 ppm aralığında toplam 9 karbon atomuna ait pik gözlenmiştir. Alifatik karbon atomlarına ait 6 pik ise spektrumun δ: 68.4-26.4 ppm değer aralığında yer almaktadır. **4** bileşiğine ait ESI⁺ (Elektron Sprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki [M+H]⁺ 359 m/z' de görülmektedir ve

hesaplanan değerle uyum göstermektedir. Ayrıca elementel analiz sonuçları da önerilen yapı oluşumunu destekler.

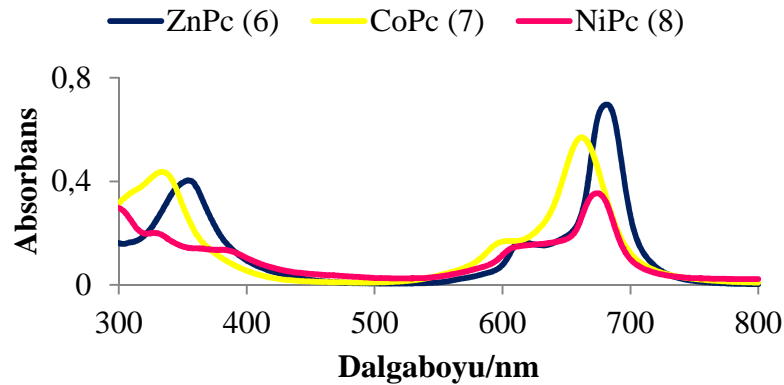
4-(4-(N-((3-dimetilamino)propil)amid)fenoksi)ftalonitril (**5**) bileşiği, literatür prosedürüne göre sentezlenen 4-(4-Karboksifenoksi)ftalonitril'in N,N-dimetil-1,3-propandiamin ile reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Saf ürün, %74 verimle elde edildi. FT-IR spektrumunda amit grubuna ait N-H, aromatik CH ve alifatik CH gerilim titreşimleri sırasıyla 3481, 3087, 2948-2790 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. İlgili spektrumda nitril grubuna özgü karbon azot üçlü bağ gerilim titreşimine ait şiddetli pik 2228 cm^{-1} değerinde gözlenirken karbon oksijen çifte bağ gerilimi 1634 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. **5** bileşiğine ait ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar δ : 8.12-7.22 ppm aralığında gözlenirken, amit grubuna ait N-H protonu δ : 8.55 ppm'de, alifatik CH_2 protonları ise δ : 3.27-1.58 ppm aralığında bulunmaktadır. Maddenin ^{13}C NMR spektrumunda yapıdaki benzen bileşiklerine ait karbon atomları ve nitril grubu karbonları aromatik bölgede δ : 165-109 ppm aralığında 13 pik olarak alifatik karbonlar ise δ : 57-27 ppm aralığında 4 pik olarak gözlenmiş olup spektral veriden elde edilen toplam 17 pik önerilen yapı oluşumunu destekler. **5** bileşiğine ait ESI^+ (Elektron Sprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[\text{M}+2\text{H}]^+$ 350 m/z ' de görülmektedir ve beklenen teorik değerle uyum göstermektedir. Elementel analiz sonucuna göre madde 1 tane H_2O bağlı şekilde bulunmuş olup ilgili değer IR spektrumunda 3247 cm^{-1} 'de gözlenen değerin su molekülüne ait O-H gerilme titreşimden kaynakladığını göstermektedir.

6.1.3. Amidoamin süstitüe ftalosiyeninlerin (6-14) sentezi ve karakterizasyonu

Sentezi gerçekleştirilecek olan ftalosiyenin maddesinin öncül bileşiği (**3-5**) yüksek kaynama noktalı bir çözücüde (DMAE, n-pentanol) çözüldü. **3** bileşiğinden yola çıkılarak yapılan sentezlerde çözücü olarak bazik bir çözücü olan DMAE kullanıldığından reaksiyon ortamına ekstra bir baz ilavesi yapılmazken, **4,5** bileşiklerinden n-pentanolde yapılan sentezlerde çözelti ortamına katalitik miktarda organik bir baz olan DBU eklendi. Çözelti karışımına sentezi gerçekleştirilecek metalli ftalosiyanine ait metal tuzu (ZnCl_2 , Zn (II) asetat, Co (II) asetat, NiCl_2)

eklendi. Reaksiyonlar 130-155 °C’de 5-15 saat argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılarak gerçekleştirildi ve maddeler ortamdaki çöktürülerek izole edildi. Ortamdan izole edilen maddeler yeniden çöktürme ve kromatografi yöntemleri kullanılarak saflaştırıldı.

Ftalosiyanın bileşiklerinin sentezine, **3** numaralı ftalonitril bileşiğinden Zn (II) (**6**), Co (II) (**7**) ve Ni (II) (**8**) ftalosiyanınların senteziyle başlandı. İzolasyon işlemleri sonunda **6** bileşiği %36, **7** bileşiği %70 ve **8** bileşiği %40 verimle elde edildi. Co (II) ftalosiyanın %70 gibi yüksek bir verimle elde edilerek literatür prosedürüne kazandırılmıştır. Metalli ftalosiyanın bileşiklerinin karakterizasyonunun ilk basamağı olan UV-vis spektrumunda, ftalosiyanın molekülünün ikili dejenere durumdan kaynaklanan D_{4h} simetrisindeki Q band absorpsiyonu genellikle 650-700 nm civarında şiddetli bir absorpsiyon piki olarak gözlenmektedir. **6**, **7** ve **8** bileşiklerine ait UV-vis spektrumunda (Şekil 6.1.) görünür bölgede sinyal veren $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait Q bandları sırasıyla λ_{max} : 682.0 (4.84), 661.5 (4.76) ve 675.0 (4.30) nm’de şiddetli absorpsiyonlar şeklinde, ikincil pikler ise zayıf absorpsiyonlar olarak gözlenmiştir. Bileşiklerin Soret bandlarına ait absorpsiyon pikleri ise sırasıyla λ_{max} : 354.0 (4,61), 333.0 (4,64) ve 385.0 (3.82) nm’de yer almaktadır (Tablo 6.1.) ve ilgili pikler metalli ftalosiyanın oluşumunu destekler.



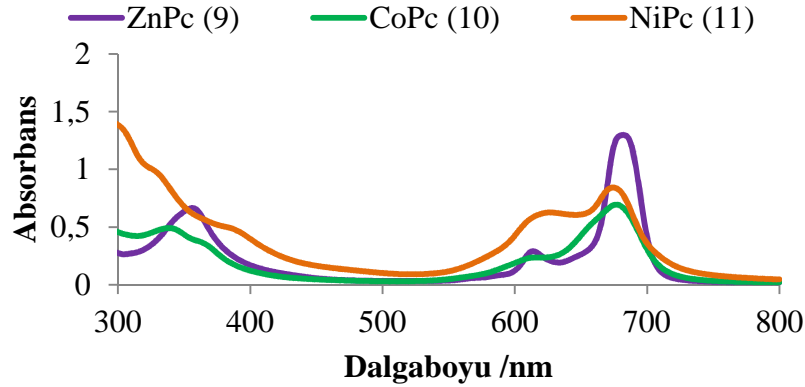
Şekil 6.1. **6**, **7**, **8** bileşiklerine ait UV-vis spektrumu (DMSO, 0.5×10^{-5} M)

Tablo 6.1. 6, 7, 8 bileşiklerine ait UV-vis spektrumunda elde edilen Q ve B band değerleri. DMSO, 0.5×10^{-5} M

Bileşik	ZnPc (6)	CoPc (7)	NiPc (8)
Q band λ_{\max} (nm)(log ϵ)	682.0 (4.84)	661.5 (4.76)	675.0 (4.30)
B band λ_{\max} (nm)(log ϵ)	354.0 (4.61)	333.0 (4.64)	385.0 (3.82)

Sentezi gerçekleştirilen Zn (II) ftalosiyenin (6), kobalt (II) ftalosiyenin (7) ve Ni (II) ftalosiyenin (8) IR spektrumları oldukça benzerdir. Amit grubuna ait N-H titreşimleri $3325-3208 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenirken, aromatik yapıya ait C-H titreşimleri $3067-3062 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Karbonil grubu gerilme titreşimleri ise $1716-1698 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiş olup ilgili değerler amidoamin süstitüe ftalosiyenin oluşumunu destekler. Kobalt ftalosiyenin (7) paramanyetik Co (II) iyonlarını bulundurması sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu alınamamıştır. Monosüstitüe ftalonitril bileşiklerinden sentezlenen tetrasüstitüe ftalosiyeninler 4 yapısal izomerden (D_{2h} , C_{2v} , C_{4h} , C_s) oluşmaktadır [144]. ZnPc ftalosiyeninlerin çözünürlüklerinin çok iyi olmaması nedeniyle ^{13}C NMR spektrumları incelenememiştir. Zn (II) (6) ftalosiyanine ait proton NMR spektrumunda, beklenen toplam 80 protona ait kimyasal kayma değerlerine göre aromatik protonlar δ : 8.88-7.57 ppm'de, amit grubuna ait proton δ : 7.47-7.44 ppm'de gözlenirken, alifatik $-\text{CH}_2$ protonları δ : 4.71-1.61 ppm aralığında metil grubu protonları ise yine alifatik bölgede δ : 2.12 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik ve alifatik proton sinyallerinin integral oranlarının uygunluğu yapının doğruluğunu teyit etmektedir. MALDI-TOF ve LCMS-MS (ESI^+) teknikleri ile alınan kütle spektrumunda sırasıyla $1331 [\text{M}]^+$ (6), $1324 [\text{M}]^+$ (7), $1376 [\text{M} + 3\text{H}_2\text{O}]^{++}$ da (8) moleküler iyon pikleri gözlenmiştir ve bu değerler bileşiklerin önerilen yapısını desteklemektedir. Ayrıca bileşiklere ait deneysel elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumu gözlenmiş olup ilgili sonuçlar yeni bileşiklerin önerilen yapısını desteklemektedir.

Bir diğer öncül bileşik olan **4** numaralı ftalonitril bileşiğinin bazik bir çözücü varlığında argon atmosferi altında kaynatılması yöntemiyle, ftalonitril bileşiğinin tetramerizasyonu sonucu **9**, **10** ve **11** numaralı Zn (II), Co (II) ve Ni (II) ftalosiyanın türevleri sentezlendi. Zn (II), Co (II) ve Ni (II) ftalosiyanın (**9**, **10**, **11**) bileşiklerinin oda sıcaklığında DMSO içinde alınan UV-vis spektrumunda π - π^* geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q band değerleri sırasıyla, λ_{\max} : 682.0 (4.66), 680.0 (4.30), 674.5 (4.33) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve ikincil pikler zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir, Soret bandına ait pikler daha zayıf şiddette olmak üzere sırasıyla λ_{\max} : 356.5 (4,19), 342.0 (4.22), 257.0 (4.49) nm'de gözlenmiştir (Şekil 6.2.) (Tablo 6.2.).



Şekil 6.2. 9, 10, 11 bileşiklerine ait UV-vis spektrumu (DMSO, 1×10^{-5} M)

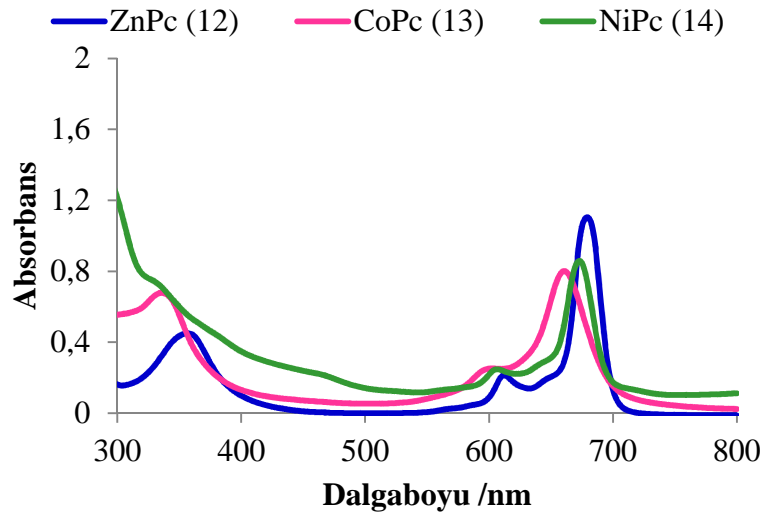
Tablo 6.2. 9, 10, 11 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri. DMSO, 1×10^{-5} M

Bileşik	ZnPc (9)	CoPc (10)	NiPc (11)
Q band λ_{\max} (nm)(log ϵ)	682.0 (4.66)	680.0 (4.30)	674.5 (4.33)
B band λ_{\max} (nm)(log ϵ)	356.5 (4,19)	342.0 (4.22)	257.0 (4.49)

Sentezi gerçekleştirilen (**9**, **10**, **11**) ftalosiyanınların IR spektrumları oldukça benzerdir. Başlangıç maddesinde (**4**) 3304 cm^{-1} 'de gözlenen amit grubuna ait keskin N-H gerilim titreşimi tetramerizasyon sonucu broad pikler halinde sırasıyla 3312 , 3294 ve 3254 cm^{-1} (**9**, **10**, **11**) gözlenmiştir. Yine başlangıç maddesine ait 2231 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait değerinin ftalosiyanınlerde gözlenmemesi ilgili

grubun farklı bir forma dönüşümünü desteklemektedir. Zn (II) (**9**) ftalosiyanın bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ : 9.23-7.74 ppm'de, amit protonu δ : 7.42 ppm'de gözlenmiştir. Alifatik $-\text{CH}_2$ protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise δ : 4.73-2.24 ppm aralığında yer almaktadır. MALDI-TOF ve LCMS-MS (ESI^+) teknikleri ile alınan kütle spektrumunda sırasıyla 1498 $[\text{M}]^+$ (**9**), 1493 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (**10**), 1491 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 'da (**11**) moleküler iyon pikleri gözlenmiştir ve ilgili değerler önerilen yapıyı destekler. Ayrıca elementel analiz sonuçları da teorik verilerle uyumlu olup yapı oluşumlarını desteklemektedir.

Zn (II) (**12**), Co (II) (**13**) ve Ni (II) (**14**) ftalosiyanın kompleksleri, 4-Karboksifenoksi grubunu taşıyan başlangıç maddesinin N,N-dimetil-1,3-propandiamin ile kondenzasyonu sonucu elde edilen **5** numaralı ftalonitril bileşiğinin ilgili metal tuzlarının (Zn (II) asetat, Co (II) asetat ve NiCl_2) DMAE ve DBU'lu ortamdaki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Zn (II), Co (II) ve Ni (II) ftalosiyanınların (**12**, **13**, **14**) oda sıcaklığında DMSO içinde alınan UV-vis spektrumunda $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q band değerleri sırasıyla, λ_{max} : 679.0 (4.38), 661.0 (4.18), 673.0 (4.52) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve ikincil pikler zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir, Soret bandına ait pikler daha zayıf şiddette olmak üzere sırasıyla λ_{max} : 357.0 (4.06), 336.0 (4.02), 381.5 (3.85) nm'de gözlenmiştir (Şekil 6.3.) (Tablo 6.3.).



Şekil 6.3. 12, 13, 14 bileşiklerine ait UV-vis spektrumu (DMSO, 1×10^{-5} M)

Tablo 6.3. 12, 13, 14 bileşiklerine ait UV-vis spektrumunda elde edilen Q ve B band değerleri. DMSO, 1×10^{-5}

Bileşik	ZnPc (12)	CoPc (13)	NiPc (14)
Q band λ_{\max} (nm)(log ϵ)	679.0 (4.38)	661.0 (4.18)	673.0 (4.52)
B band λ_{\max} (nm)(log ϵ)	357.0 (4.06)	336.0 (4.02)	381.5 (3.85)

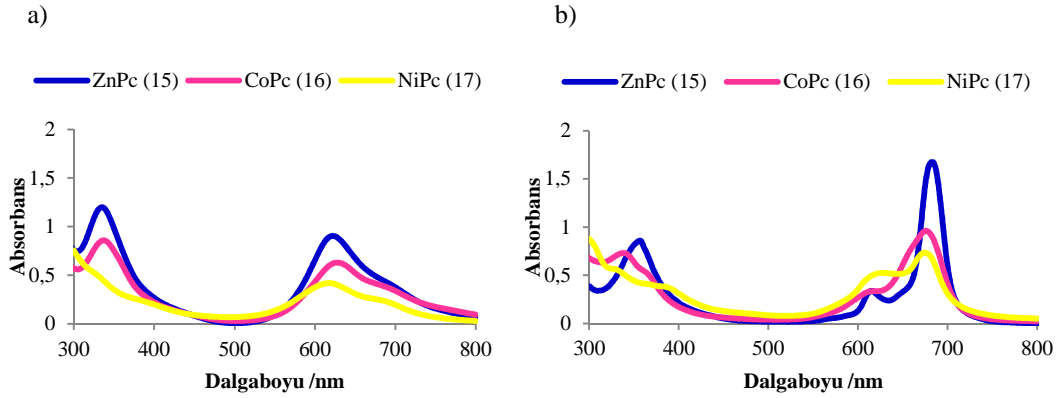
12, **13** ve **14** bileşiklerinin IR spektrumları benzer olup amit grubuna ait N-H gerilim titreşimi $3286-3279 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Zn (II) (**12**) ftalosiyanın bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ : 9.36-7.83 ppm'de, amit protonu δ : 750-7.37 ppm'de gözlenmiştir. **12** bileşiğine ait alifatik protonlar δ : 3.38-2.38 ppm aralığında $-\text{CH}_2$ protonları, δ : 2.25-2.24 ppm aralığında $-\text{CH}_3$ protonları, δ : 1.76-1.71 ppm'de ise yine $-\text{CH}_2-$ protonları gözlenmiştir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda sırasıyla $1457 [\text{M}+\text{H}]^+$ (**12**), $1452 [\text{M}]^+$ (**13**), $1453 [\text{M}+\text{H}]^+$ da (**14**) moleküler iyon pikleri gözlenmiştir ve ilgili değerler önerilen yapıyı destekler. Ayrıca elementel analiz sonuçları da teorik verilerle uyumlu olup yapı oluşumlarını destekler.

6.1.4. İç tuz yapılı ftalosiyanın türevlerinin (15-41) sentezi, karakterizasyonu

6.1.4.1. 6-8 bileşiklerinden sentezlenen iç tuz yapılı ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu

6-14 bileşiklerinin amido amin gruplarının uygun bir çözücü varlığında sodyum kloroasetat, 1,3-propansulton ve hidrojen peroksit varlığında katılma reaksiyonları sonucu suda çözünür iç tuz yapılı ftalosiyanınler (**15-41**) sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları UV-vis, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, MALDI-TOF kütle spektroskopisi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bir çeşit, sülfobetain türevi ftalosiyanın daha önce ÇAMUR, M. ve arkadaşları tarafından ftalosiyanınin molekülünün 1,3-propansultonun aşırısı ile DMF’li ortamda argon atmosferi altında karıştırılmasıyla elde edilmiştir [145]. İç tuz yapılı sülfobetain türevi **15-17** bileşikleri **6-8** bileşiklerinin 1,3-propansulton ile kuaternizasyonu sonucu elde edildi. Kuaternizasyon sonucu elde edilen iç tuz yapılı türevler suda çözünür özellik göstermektedir. **15-17** bileşiklerinin oda sıcaklığında DMSO içinde alınan UV-vis spektrumunda $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q band değerleri sırasıyla, λ_{max} : 683.0 (5.24), 667 (4.39), 674 (4.11) nm’de şiddetli bir absorpsiyon ve ikincil pikler λ_{max} : 667.0 (2.80), 607 (2.82), 626 (2.96) nm değerinde zayıf bir omuz bandı şeklinde gözlenmiştir (Şekil. 6.4.). Sülfobetain oluşumunun **15** ve **16** bileşiklerinde batokromik kaymaya neden olduğu gözlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanınlerin (**15-17**) DMSO ve suda alınan UV-vis ölçümleri ZnPc (**15**)’in maksimum çözünürlüğe ve minimum agregasyona uğradığını göstermiştir.

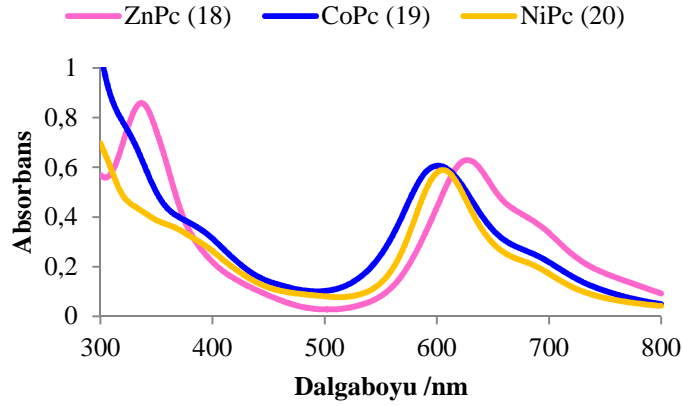


Şekil 6.4. a) 15-17 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları su, 1.10^{-5} M. b) DMSO, 1.10^{-5} M

ZnPc (**15**), CoPc (**16**), NiPc (**17**) sülfobetain türevi ftalosiyanınların IR spektrumları birbirine benzerdir. Spektrumlarında sülfobetain oluşumuna bağlı $1349-1129\text{ cm}^{-1}$ değeri aralığında asimetrik ve simetrik S=O gerilme titreşimleri yeni bir bant olarak gözlenmiştir ve ilgili oluşum IR spektrumu açısından önerilen yapıların oluşumunu destekler. Zn (II) ftalosiyanınin (**15**) DMSO içinde alınan ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ : 9.39-7.75 ppm aralığında multipler ve 12H değerinde gözlenirken amit protonu δ : 7.28-7.02 ppm'de 4H değerinde alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise δ : 4.68-1.67 ppm aralığında gözlenmiştir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda sırasıyla 1819 [M]^+ (**15**), 453 (M)^{+4} (**16**), $559\text{ [(M)}^{+4}+6\text{H}_2\text{O}]$ (**17**) 'de moleküler iyon pikleri gözlenmiş olup elde edilen değerler önerilen yapıların oluşumunu destekler. Sülfobetain türevlerinin yapıya su molekülü bağlı şekilde kristallendikleri bilinen özelliklerindedir. Elementel analiz sonuçlarında NiPc (**17**) yapısına ait sonuçlar 6 tane H_2O molekülü bağlamış olarak bulunmuş olup teorik verilerle uyumludur ve yapı oluşumlarını destekler.

6-8 bileşiklerinin metanolde çözülerek stokiometrik oranda sodyumkloroasetat ile geri soğutucu altında kaynatılması sonucu betain türevi iç tuz yapıları bileşikler (**18-20**) sentezlendi. ZnPc (**18**), CoPc (**19**), NiPc (**20**) moleküllerinin oda koşullarında suda alınan UV-vis spektrumlarında $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q band değerleri sırasıyla, λ_{max} : 683.0 (4.61), 684.0 (2.86), 681.0 (2.77) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve ikincil pikler λ_{max} : 624.0 (3.96), 601.0 (3.75), 605.5 (3.68) nm değerinde zayıf bir omuz bandı şeklinde gözlenmiştir (Şekil. 6.5.). Elde edilen

spektrumları betain türevlerinin sulu çözeltilerde yüksek agregasyona uğradıklarını göstermiştir.

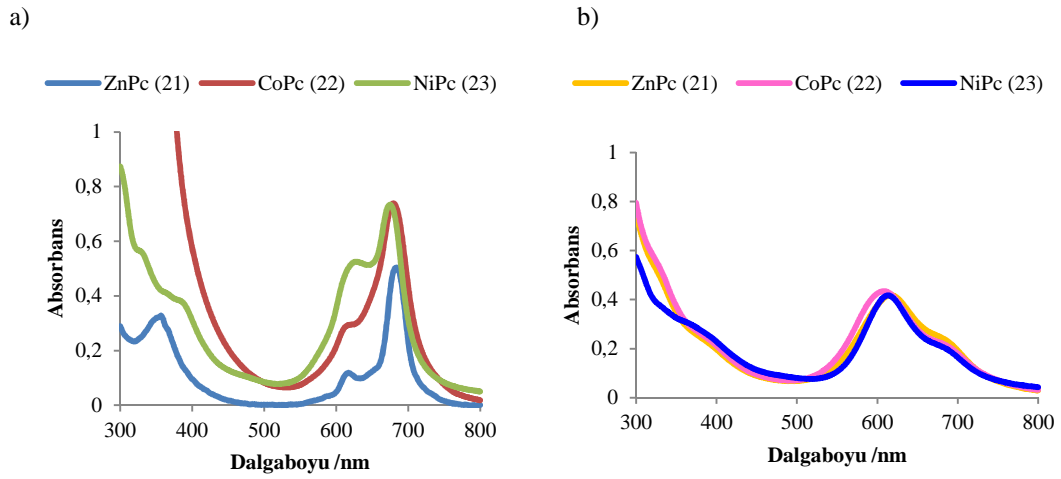


Şekil 6.5. 18, 19, 20 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları (su, 1.10^{-5} M)

ZnPc (**18**), CoPc (**19**), NiPc (**20**) bileşiklerinin IR spektrumları yönünden oldukça benzerdir. Betain oluşumunun sonucu olarak ilgili bileşiklerin IR spektrumlarında $1604-1597\text{ cm}^{-1}$ aralığında C=O gerilim titreşimine ait yeni bir pik gözlenmiştir. Elde edilen veriler IR spektrumu açısından madde oluşumunu destekler. Zn (II) (**18**) bileşiğinin DMSO’da alınan ^1H NMR’ı alifatik ve aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri açısından yapı oluşumunu destekler. **18** bileşiğine ait ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar δ : 9.25–7.46 ppm aralığında gözlenirken amit grubuna ait proton δ : 7.30-7.28 ppm’de gözlenmiştir. Alifatik protonlar ise farklı kimyasal çevrelere sahip protonlar olup δ : 4.75-1.73 ppm aralığında gözlenmiştir. ZnPc (**18**), CoPc (**19**), NiPc (**20**) bileşiklerinin kütle spektrumlarında deneysel değerler sırasıyla 390 (M)^{+4} , $615\text{ [(M)}^{+4}+\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{(matriks)]}$, 389 (M)^{+4} olarak bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları da ayrıca teorik verilerle uyumlu olup madde oluşumlarını destekler.

6-8 bileşiklerinin metanolde çözülerek çözelti karışımına H_2O_2 ’nin stokiometrik oranının fazlası eklenerek reaksiyon karışımının geri soğutucu altında kaynatılması sonucu N-Oksit (**21**, **22**, **23**) oluşumları gerçekleştirildi. ZnPc (**21**), CoPc (**22**), NiPc (**23**) bileşiklerinin UV-vis spektrumları başlangıç maddelerinin UV-vis spektrumlarında gözlenen değerlere benzerdir. Bu durum N-Oksit oluşumunun net bir spektral kaymaya neden olmadığını kanıtı olmakla beraber, N-Oksit oluşumları

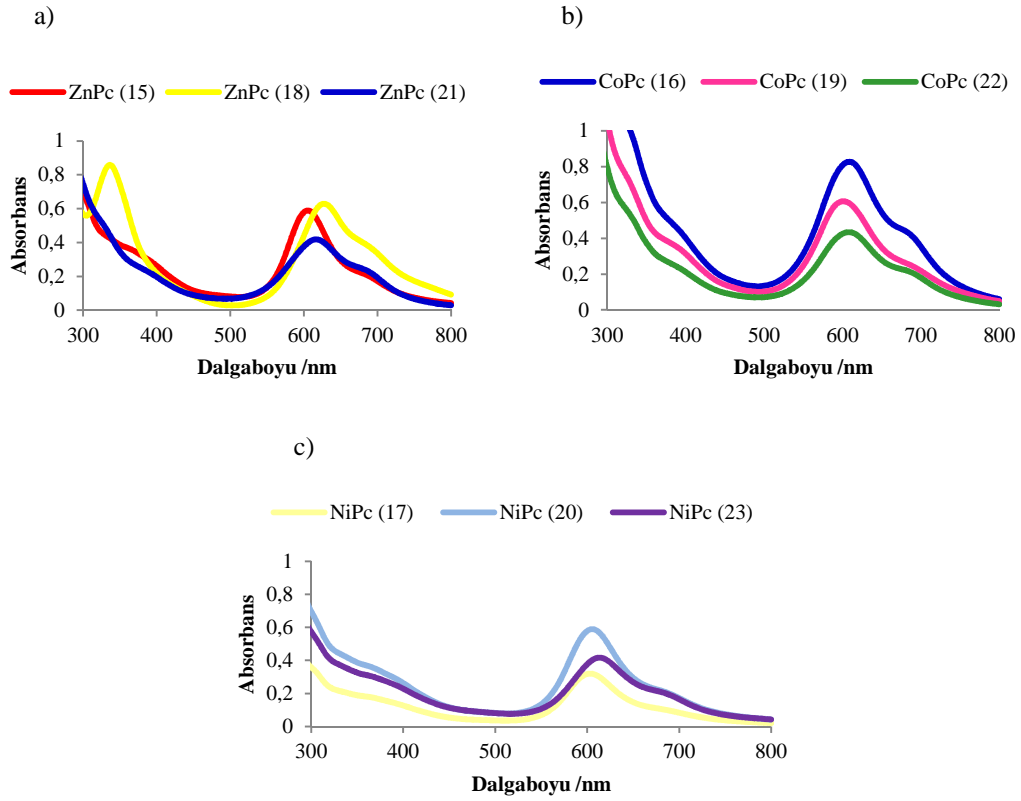
maddelere iç tuz oluşumuna bağlı suda çözünürlük özelliği kazandırmıştır. ZnPc (**21**), CoPc (**22**), NiPc (**23**)'e ait oda sıcaklığında DMSO'da alınan UV-vis spektrumlarında gözlenen Q band değerleri sırasıyla λ_{max} : 684.0 (3.98), 679.0 (4.22), 670.5 (4.18) nmde gözlenirken ikincil omuzlar sırasıyla 616.5 (2.05), 614.0 (2.76), 619.5 (4.04) nm değerindedir. π -düzeyle/LUMO geçişlerinden kaynaklanan Soret band değerleri ise ZnPc (**21**), CoPc (**22**), NiPc (**23**) bileşikleri için sırasıyla λ_{max} : 355.5 (2.68), 270.0 (5.12), 278.5 (4.56) nm olarak bulunmuştur (Şekil 6.6.). Elde edilen spektral sonuçlar aynı koşullar ve aynı çözücü içinde alınan ölçümler N-Oksit türevi 3 ftalosiyanın için $A_v = A_{Bmak} / A_{Qmak}$ eşitliğine göre DMSO ve suda NiPc (**23**)'ün maksimum agregasyona uğradığını göstermiştir.



Şekil 6.6. a) 21-23 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları DMSO, 1.10^{-5} M b) su, 1.10^{-5} M

21, **22** ve **23** maddelerine ait IR spektrumları başlangıç maddelerinin spektrumlarına benzer olup en büyük fark sırasıyla 1284, 1273 ve 1230 cm^{-1} 'de oluşan N-O gerilim bandı değeridir. Zn (II) (**21**) ftalosiyanine ait ^1H NMR aromatik yapıya ait protonlar δ : 8.98–7.29 ppm'de multiyet ve 12H değerinde gözlenmiştir. Ftalosiyanın haklasına bağlı süstitüente ait amit protonu δ : 6.73 ppm'de gözlenirken alifatik ptotonlar δ : 4.71-1.78 ppm aralığında gözlenmiştir. N-Oksit türevlerinin kütle spektrumları hesaplanan verilerle uyumlu olup ZnPc (**21**) için $348 (\text{M})^{+4}$, CoPc (**22**) için $370 [(\text{M})^{+4}+\text{Na}]$ ve NiPc (**23**) için $365 [(\text{M})^{+4}+\text{H}_2\text{O}]$ değerindedir. N-Oksit oluşumlarının yüksek su tutma kapasiteleri bilinmekte olup elementel analiz verileri sulu değerleri ile uyumludur ve önerilen yapı oluşumlarını destekler.

İç tuz yapıları ZnPc, CoPc ve NiPc türevlerinin sudaki çözünürlüğü ve agregasyonları karşılaştırıldığında, sülfobetain ve betain türevinin N-Oksit türevine oranla suda daha iyi çözüldüğü ve az agregat olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu durum hacimli sübtütientlerin agregasyonu azaltması sonucu ortaya çıkan bir özelliktir (Şekil 6.7.).



Şekil 6.7. 15-23 iç tuz yapıları sultain, betain ve N-Oksit türevlerinin UV-vis spektrumları su, 1.10^{-5} M

Aynı fonksiyonel grupları içeren ftalosiyanın yapılarının çözünürlük ve agregasyon özellikleri merkez metal iyonuna bağlı olarak karşılaştırıldığında maksimum çözünürlük Zn (II) metalinin bulunduğu ftalosiyanın türevlerinde gözlenirken agregasyon sıralamasının Ni (II) > Co (II) > Zn (II) olduğu görülmüştür. Bu durum çinko metalinin yüksek çözünürlük özelliğine sahip olması ve nikel metalinin ise oktahedral yapı oluşturma eğiliminden dolayı yüksek agregasyon göstermesi sonucu ortaya çıkan bir özelliktir.

6.1.4.2. 9-11 bileşiklerinden sentezlenen iç tuz yapıları ftalosiyanın sentezi, karakterizasyonu

Bu tez çalışmasının birinci basamağında sentezlenen 4-(2-(N-((3-morfolino)propil)karbamat)oksietil)ftalonitril (**4**) bileşiğinden **9-11** numaralı ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir. Bu basamakta ise **9-11** maddelerinden yola çıkarak ilgili yapıların türev molekülleri olan sultain, betain ve N-Oksit (**24-32**) yapılarının sentezi gerçekleştirildi. ZnPc (**24**), CoPc (**25**), NiPc (**26**)'e ait oda sıcaklığında DMSO'da alınan UV-Vis spektrumunda gözlenen Q band değerleri ve π -düzeyleri/LUMO geçişlerinden kaynaklanan Soret band değerleri Tablo 6.4'da verilmiş olup ilgili değerler D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyanın değerleri ile uyumludur.

Tablo 6.4. 24, 25, 26 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri Konsantrasyon: 1.10^{-5} M

Bileşik	ZnPc (24)	CoPc (25)	NiPc (26)
Q band λ_{max} (nm)(log ϵ) (DMSO)	681.5 (4.23)	675.0 (4.33)	675.5 (4.45)
	667.0 (3.20)	612.5 (3.08)	613.5 (3.87)
B band λ_{max} (nm)(log ϵ) (DMSO)	356.5 (4.01)	338.0 (4.03)	326.5 (4.32)
Q band λ_{max} (nm)(log ϵ) (su)	709.0 (3.48)	687.0 (4.81)	693.0 (2.41)
	639.0 (4.26)	626.0 (4.11)	614.5 (3.12)
B band λ_{max} (nm)(log ϵ) (su)	341.0 (3.96)	305.0 (4.54)	337.5 (3.25)

Sultain türevlerinin IR spektrumları incelendiğinde sülfobetain oluşumuna bağlı asimetric ve simetric S=O gerilimleri $1345-1143\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni birer band olarak gözlemlendi. **24** bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H NMR spektrumunda alifatik protonlar 8.86-7.58 ppm aralığında gözlenirken amit grubuna ait protonlar δ : 7.28-7.01 ppm aralığında gözlenmiştir. ZnPc (**24**)'ye alifatik protonlar ise δ : 4.69-1.69 ppm aralığında gözlenmiştir. **24-26** bileşiklerine ait kütle spektrumu verileri ise sırasıyla $[(M)^{+4}+2\text{H}_2\text{O}]$ 533, $[(M)^{+4}+\text{H}_2\text{O}]$ 513 ve $[(M)^{+4}+\text{Na}]$ 519 m/z değerinde olup ilgili yapıların oluşumlarını destekler. Elementel analiz sonuçları da teorik değerlerle uyumludur.

9-11 bileşiklerinden sentezlenen betain türevlerinin (**27-29**) UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri Tablo 6.5.'da verilmiş olup ilgili değerler başlangıç maddelerinin verileriyle karşılaştırıldığında betain oluşumunun agregasyonu artırdığı gözlenmiştir. Benzer şekilde iç tuz oluşumu yapılarada suda çözünürlük özelliği kazandırmıştır.

Tablo 6.5. 27, 28, 29 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri Konsantrasyon: 1.10^{-5} M

Bileşik	ZnPc (27)	CoPc (28)	NiPc (29)
Q band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (DMSO)	681.0 (4.01)	662.5 (4.14)	673.0 (4.40)
	667.0 (3.25)	605.0 (3.18)	625.0 (4.20)
B band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (DMSO)	361.5 (3.85)	334.0 (3.96)	388.0 (3.62)
	697.0 (3.54)	711.0 (2.30)	698.0 (3.11)
Q band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (su)	627.0 (4.14)	624.0 (3.40)	613.0 (4.04)
	343.5 (4.40)	341.0 (3.53)	347.0 (3.88)

Betain türevlerinin IR spektrumlarında ZnPc (**27**), CoPc (**28**), NiPc (**29**) bileşiklerine ait C=O titreşimi sırasıyla 1712, 1705, 1597 cm^{-1} 'de yeni birer pik olarak gözlenmiştir. Zn (II) ftalosiyanine (**27**) ait ^1H NMR spektrumunda aromatik ve alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri madde oluşumunu destekler. **27** bileşiğine ait ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar ve amit grubu protonlar δ : 9.50-7.03 ppm aralığında gözlenirken alifatik $-\text{CH}_2$ protonları δ : 4.73-1.51 ppm aralığında gözlenmiştir. Maddelerin (**27-29**) kütle spektrumunda moleküllere ait fragment pikleri sırasıyla $[\text{M}-3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2]^+$ 1554, $[\text{M}-3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2]^+$ 1550, $[\text{M}-3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2]^+$ 1551 m/z ' de görülmektedir ve sonuçlar hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir. Ayrıca elementel analiz sonuçları da önerilen yapıları desteklemektedir.

İlgili seriye ait N-Oksit türevleri (**30-32**) bir önceki seriye benzer şekilde çinko ve kobalt türevlerine göre düşük çözünürlük ve yüksek agregasyon göstermiştir. ZnPc (**30**), CoPc (**31**), NiPc (**32**) bileşiklerine ait Q ve Soret band değerleri Tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.6. 30, 31, 32 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri Konsantrasyon: 1.10^{-5} M

Bileşik	ZnPc (30)	CoPc (31)	NiPc (32)
Q band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (DMSO)	683.0 (4.04)	663.5 (4.38)	670.5 (3.67)
B band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (DMSO)	355.5 (3.49)	335.0 (4.16)	384.5 (3.18)
Q band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (su)	703.5 (3.13)	705.0 (3.23)	695.5 (2.89)
B band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (su)	343.0 (4.20)	336.0 (4.10)	368.0 (3.85)

ZnPc (30), CoPc (31), NiPc (32) bileşiklerinin IR spektrumları benzerdir ve yeni gözlenen N-O gerilim bandına ait değer ilgili yapı oluşumlarını destekler. 30 maddesinin DMSO içinde alınan ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar δ : 9.14–7.44 ppm’de amit grubuna ait protonlar δ : 7.32-7.04 ppm’de gözlenmiştir. İlgili yapıya ait alifatik protonlar ise farklı kimyasal çevrelere sahip olup δ : 4.73-1.57 ppm aralığındadır. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda sırasıyla $(\text{M})^{+4}$ 390 (30), $(\text{M})^{+4}$ 389 (31), $(\text{M})^{+4}$ 389 (32) m/z’de moleküler iyon pikleri gözlenmiş olup ilgili değerler hesaplanan değerlerle uyumludur. Elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyumlu olup önerilen yapı oluşumlarını destekler.

6.1.4.3. 12-14 bileşiklerinden sentezlenen iç tuz yapılı ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu

Sentez çalışmaları 12-14 bileşiklerinden iç tuz yapılı 33-41 bileşiklerinin sentezi ile sonlandırıldı. 4-(4-(N-((3-dimetilamino)propil)amid)fenoksi)ftalonitril (5) bileşiği sentezi gerçekleştirilen başlangıç maddelerinden hidrofobik karakteri en yüksek olan bileşik olup bu basamakta sentezi gerçekleştirilen sultain, betain ve N-Oksit oluşumlarına hidrofobik karakterin etkisi de incelenmiştir. Bu seriye ait sentez çalışmalarına propil amin grubunun katılma reaksiyonu sonucu sultain oluşumları ile başlandı. Reaksiyonlar sonunda saf ftalosiyanın türevleri için sırasıyla Zn (II) (33) %85.0 Co (II) (34) %90.5, Ni (II) (35) %90.2 gibi yüksek verimlerle elde edildi. ZnPc (33) ve CoPc (34) e ait DMSO da ve NiPc (35)’e ait suda oda sıcaklığında

alınan UV-vis spektrumunda gözlenen π -düzeyleri/LUMO geçişlerinden kaynaklanan Q band değerleri ve Soret band değerleri Tablo 6.7’de verilmiş olup ilgili değerler D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyanınların oluşum değerleri ile uyumludur. NiPc (**35**)’nin sulfobetain oluşumundan sonra su dışındaki çözücülerdeki çözünürlüğü azalmıştır. Bu nedenle hesaplamalarda sadece sudaki sonuçlar kullanılmıştır.

Tablo 6.7. 33, 34, 35 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri Konsantrasyon: 1.10^{-5} M

Bileşik	ZnPc (33)	CoPc (34)	NiPc (35)
Q band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (DMSO)	679.0 (4.45) 612.0 (2.92)	668.0 (4.66) 607.0 (3.40)	-
B band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (DMSO)	357.0 (3.68)	338.5 (4.26)	-
Q band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (su)	654.0 (3.06) 641.5 (3.96)	705.0 (2.27) 607.5 (3.13)	678.5 (3.46) 616.0 (4.13)
B band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (su)	345.0 (4.14)	343.0 (3.14)	334.0 (4.52)

Sultain türevlerin IR spektrumları oldukça benzer olup asimetric ve simetric S=O bandları yeni birer pik olarak spektrumlarda gözlenmiştir. Karakteristik olarak sulfobetain türevi Zn (II) ftalosiyanınin (**33**) IR spektrumunda amit grubu 3395 cm^{-1} ’de gözlenirken, aromatik ve alifatik CH grupları sırasıyla 3056 cm^{-1} ve 2952-2807 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Yine çinko ftalosiyanine ait sultain oluşumuna bağlı asimetric S=O gerilim titreşimleri 1338 cm^{-1} ’de simetric S=O gerilim titreşimleri ise 1158 cm^{-1} ’de başlangıç maddesinde (**12**) bulunmayan yeni bir değer olarak gözlenmiştir. Aynı seriye ait Co (II) (**34**) ve Ni (II) (**35**) ftalosiyanınlerde de alifatik ve aromatik gerilim titreşimleri benzer bölgelerde gözlenmiş olup asimetric gerilim titreşimleri sırasıyla 1327, 1342 cm^{-1} ’de simetric gerilim titreşimleri ise 1158, 1158 cm^{-1} ’de yeni birer band olarak gözlenmiş olup ilgili değerler önerilen yapı oluşumlarını desteklemektedir. **33** bileşiğine ait ^1H NMR spektrumunda gözlenen kimyasal kayma değerleri; aromatik bölgede δ : 9.41-7.38 ppm’de 28 proton değerinde amit grubu protonu ise δ : 7.25-7.00 ppm aralığında gözlenmiştir. Metil grubuna ait protonlar δ :

3.39 ppm'de multipler ve 24H değerinde gözlenirken alifatik sülfobetain oluşumundan sonra gözlenen protonlar toplam 24H değerinde δ : 2.02-1.69 ppm'de gözlenmiştir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikleri sırasıyla 487 (M)⁺⁴ (**33**), 485 (M)⁺⁴ (**34**), 540 [(M)⁺⁴+3H₂O]'de (**35**) gözlenmiş olup ilgili sonuçlar hesaplanan değerlerle uyumludur. Ayrıca elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyumlu olup önerilen yapı oluşumlarını destekler niteliktedir.

Betainlerin yapılarının sentez çalışmaları (**36-38**) serisinin sentezi ile sonlandırıldı. Metonollü ortamda sodyum kloroasetatla yapılan sentez çalışmalarında maddeler sırasıyla Zn (II) (**36**) %84.1 Co (II) (**37**) %89.9, Ni (II) (**38**) %95.0 verimlerle elde edildi. ZnPc (**36**) ve NiPc (**38**)'nin CoPc (**37**) DMSO ve suda alınan UV-vis spektrumunda gözlenen Q band ve Soret band değerleri Tablo 6.18'de yer almaktadır.

Tablo 6.8. 36, 37, 38 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri Konsantrasyon: 1.10⁻⁵ M

Bileşik	ZnPc (36)	CoPc (37)	NiPc (38)
Q band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (DMSO)	679.0 (4.07) 635.0 (3.09)	662.0 (4.34) 604.5 (3.17)	-
B band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (DMSO)	345.0 (2.37)	334.5 (4.22)	-
Q band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (su)	680.5 (3.21) 630.5 (4.15)	692.0 (2.86) 626.0 (3.77)	680.5 (3.46) 620.5 (3.20)
B band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (su)	338.0 (4.22)	338.0 (3.92)	340.0 (3.68)

Betain türevlerinin IR spektrumları oldukça bezer olup, spektrumlarda betain oluşumuna bağlı yeni bir C=O gerilim titreşim değeri gözlenmiştir. **36** bileşiğine ait ¹H NMR spektrumunda ftalosiyanın halkasına ve benzene ait aromatik protonlar δ : 8.87-7.39 ppm aralığında multipler ve 28H değerinde gözlenmiştir. Betain oluşumuna bağlı oluşan -CH₂- protonları ise δ : 3.61-3.55 ppm aralığında yer almaktadır. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikleri sırasıyla 531 [(M)⁺⁴+6H₂O] (**36**), 421 (M)⁺⁴ (**37**), 575 [(M)⁺⁴+

(HO)₂C₆H₃CO₂H (matriks)] de gözlenmiş olup ilgili sonuçlar hesaplanan değerlerle uyumludur. Ayrıca elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyumlu olup önerilen yapı oluşumlarını destekler.

39-41 bileşikleri iç tuz yapıları N-Oksit türevi bileşiklerdir. İlgili bileşiklerin UV-vis spektrumunda gözlenen Q ve Soret band değerleri metali ftalosiyanın oluşumunu destekler (Tablo 6.13.). Zn (II) (**39**), Co (II) (**40**) ve Ni (II) (**41**) ftalosiyanın IR spektrumları başlangıç maddelerinin IR spektrumlarına oldukça benzerdir. 1262, 1262, 1285 cm⁻¹'de gözlenen zayıf N-O gerilim titreşim değeridir. Çözünürlük nedeniyle Zn (II) (**39**) ftalosiyanına ait net bir ¹H NMR spektrumu elde edilememiştir. **39** bileşiğine ait NMR spektrumunda aromatik protonlar δ : 8.93 -7.18 aralığında gözlenirken alifatik protonlarda net pikler elde edilememiş ve δ : 3.59-1.23 ppm aralığında yayvan pikler gözlenmiştir.

Tablo 6.9. 39, 40, 41 bileşiklerine ait UV-vis spektrumundan elde edilen Q ve B band değerleri Konsantrasyon: 1.10⁻⁵ M

Bileşik	ZnPc (39)	CoPc (40)	NiPc (41)
Q band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (DMSO)	681.5 (4.14) 622.0 (2.60)	664.5 (4.59) 606.5 (3.46)	678.5 (4.40) 630.0 (4.21)
B band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (DMSO)	363.0 (3.52)	462 (2.94)	393 (3.73)
Q band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (su)	684.0 (3.96) 634.0 (4.08)	693.0 (3.23) 617.0 (3.99)	688.5 (2.93) 620.5 (3.81)
B band λ_{\max} (nm)(log ϵ) (su)	337.0 (4.28)	353.0 (4.92)	333.0 (4.02)

MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikleri sırasıyla 381 (M)⁺⁴ (**39**), 380 (M)⁺⁴ (**40**), 379 (M)⁺⁴ (**41**) de gözlenmiş olup ilgili sonuçlar hesaplanan değerlerle uyumludur. Ayrıca elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyumlu olup önerilen yapı oluşumlarını destekler.

Bileşiklere ait spektrumlar deneysel kısımda ve ekler kısmında verilmiştir.

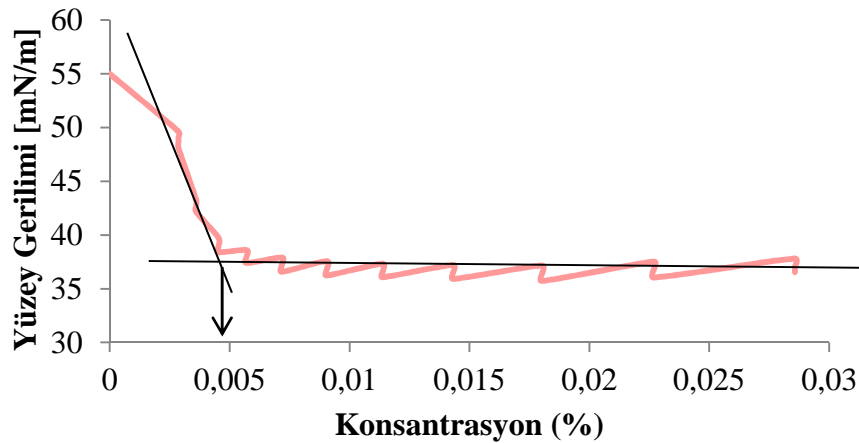
6.2. İç Tuz Yapılı Ftalosiyanın Türevlerinin (15-41) KMK Değerlerinin Hesaplanması

KMK değeri hesaplanırken kullanılan yöntem;

Aşağıda **15** numaralı sülfobetain tip ftalosiyanine ait KMK hesabı örnek olarak verilmiştir.

Yaptığımız çalışmada iç tuz yapısında sentezlenen ftalosiyanın türevlerinin KMK değerleri, halka koparma yöntemi kullanılarak yüzey gerilimi tayin cihazı ile ölçülmüştür.

15 numaralı sultain yapılı Zn(II)ftalosiyanın molekülüne ait yüzey gerilim tayin cihazından okunan yüzey gerilime karşı konsantrasyon verileri grafiğe geçirilmiş ve Şekil. 6.8'de gösterilmiştir. YAM madde konsantrasyonu KMK değerine ulaştığında yüzey gerilim değerinde ani bir değişiklik gözlenmektedir. Şekil 6.8'de yer alan grafikte gözlenen keskin değişim bize **15** numaralı sülfobetain tip bileşiğin KMK değerini vermektedir. Buna göre sülfobetain türevinin grafikten KMK değeri 0.047 g/L olarak okunmuş ve daha sonra μM cinsinden hesaplanarak verilmiştir.



Şekil 6.8. 15 bileşiğine ait KMK grafiği

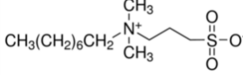
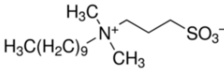
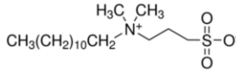
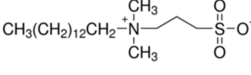
Sentezi gerçekleştirilen tüm iç tuz yapılı ftalosiyanın yapılarına ait KMK değerleri aynı şekilde hesaplanarak sonuçlar Tablo 6.10'da verilmiştir.

Tablo 6.10. İç tuz yapılı YAM'lerin KMK değerleri

Madde	KMK Değeri (µM)	Madde	KMK Değeri (µM)	Madde	KMK Değeri (µM)
15	25.0	24	92.5	33	152.0
18	32.0	27	30.0	36	92.2
21	30.2	30	-	39	125.9
16	116.9	25	24.7	34	86.1
19	133.3	28	32.2	37	98.1
22	142.5	31	33.4	40	-
17	32.1	26	28.9	35	114.9
20	85.1	29	80.4	38	85.2
23	120.2	32	81.6	41	96.1

Deterjan sanayinde kullanılan iç tuz yapısındaki bazı YAM'lerin KMK değerleri 0.1-330 µM değerlerinde olup Tablo 6.11'de verilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında iç tuz yapılı ftalosiyanın KMK değerleri 25-152 µM aralığında bulunmuştur ve ilgili değerlerin aktif olarak deterjan sanayinde kullanılan iç tuz yapılı türevlerin değer aralığında olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 6.11. Yaygın olarak kullanılan iç tuz yapılı YAM'ler ve KMK değerleri

Adı	Kimyasal Yapısı	KMK Değeri (μM)
3-(N,N-Dmetiloktilamino)propansülfonat iç tuzu (SB 3-8)		330
3-(Desildimetilamino)propansülfonat iç tuzu (SB 3-10)		25-40
3-(Dodesidimetilamino)propansülfonat iç tuzu		2-4
3-(N,N-Dimetaminomiristilamino)propansülfonat		0.1-0.4

Sentezlenen türevler karşılaştırıldığında propilamin grubu içeren **3** numaralı başlangıç maddesinden yola çıkılarak sentezi gerçekleştirilen iç tuz yapılı maddelerden sülfobetain türevleri Zn (II) (**15**) ve Ni (II) (**17**) ftalosiyanimler için KMK değerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Co(II) (**16**)'de en yüksek KMK değerine sahip olduğu görülmüştür. Aynı fonksiyonel gruplara sahip sultain türevlerinin KMK değerleri metallere göre karşılaştırıldığında Zn (II) (**15**) < Ni (II) (**17**) < Co (II) (**16**) olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Betain ve N-Oksit türevlerine bakıldığında yine en düşük KMK değerlerine Zn (II) ftalosiyanim bileşiklerinin (**18**, **21**) sahip olduğu ortaya çıkmaktadır.

4 numaralı morfolino propil amin grubunun hidrofobik karakteri **3** bileşiğine göre daha fazla olup bu durumun misel oluşumuna etkisi incelenmiştir. **4** numaralı başlangıç maddesinden sentezlenen sultain yapılarında KMK sıralaması Co (II) (**25**) < Ni (II) (**26**) < Zn (II) (**24**) olarak bulunmuştur. Betain türevlerinde ise Zn (II) (**27**) en düşük KMK değerine sahipken Ni (II) (**29**) en yüksek KMK değerine sahiptir. **4**

numaralı başlangıç maddesinden sentezlenen N-Oksit yapılı iç tuz oluşumlarında ise Zn (II) (30) türevinin KMK değeri hesaplanamamıştır. Çalışılan konsantrasyon aralığında söz konusu bileşiğin misel oluşturacak kadar kümeleşmediği düşünülmüştür. Co (II) (31) ve Ni (II) (32) ftalosiyanimler karşılaştırıldığında kobalt ftalosiyaniminin misel oluşturma özelliğinin daha düşük konsantrasyonlarda gözleendiği sonucuna ulaşılmıştır.

Bu tez çalışmasında sentezlenen başlangıç maddelerinden hidrofobik karakteri en yüksek olan 5 bileşimidir. 5 maddesinden sentezlenen iç tuz yapılı ftalosiyanimlerden N-Oksit türevi Co (II) (40) çalışılan konsantrasyonda misel oluşturma özelliği göstermemiştir. Sultain türevlerin KMK değerleri Co (II) (34) < Ni (II) (35) < Zn (II) (33) olarak bulunmuştur. Betain türevlerinde ise KMK değeri en düşük ftalosiyanim Ni (II) (38) betain türevi olarak bulunmuştur.

3-5 bileşiklerinden sentezlenen iç tuz yapılı türevler karşılaştırıldığında genel olarak 4 numaralı başlangıç maddesinden sentezi gerçekleştirilen iç tuz türevlerinde misel oluşumlarının daha düşük konsantrasyonda başladığını görülmüştür. Ftalosiyanim halkasına bağlı süstitüentlerin hidrofilik karakteri arttıkça misel olumu kolaylaşırken, hidrofobik karakterin artması sonucu sterik engel nedeniyle misel oluşumunu zorlaşmaktadır. Bu nedenle hidrofobik özelliği yüksek olan 5 başlangıç maddesine ait türevler 3 ve 4 maddelerinden sentezlenen türevlere göre daha yüksek konsantrasyonlarda misel oluşturmuştur. Başlangıç maddelerin karakteri yanında metal etkisi de incelenmiş olup metalin karakterine göre misel oluşumunda sistematik bir değişiklik gözlenmemiştir.

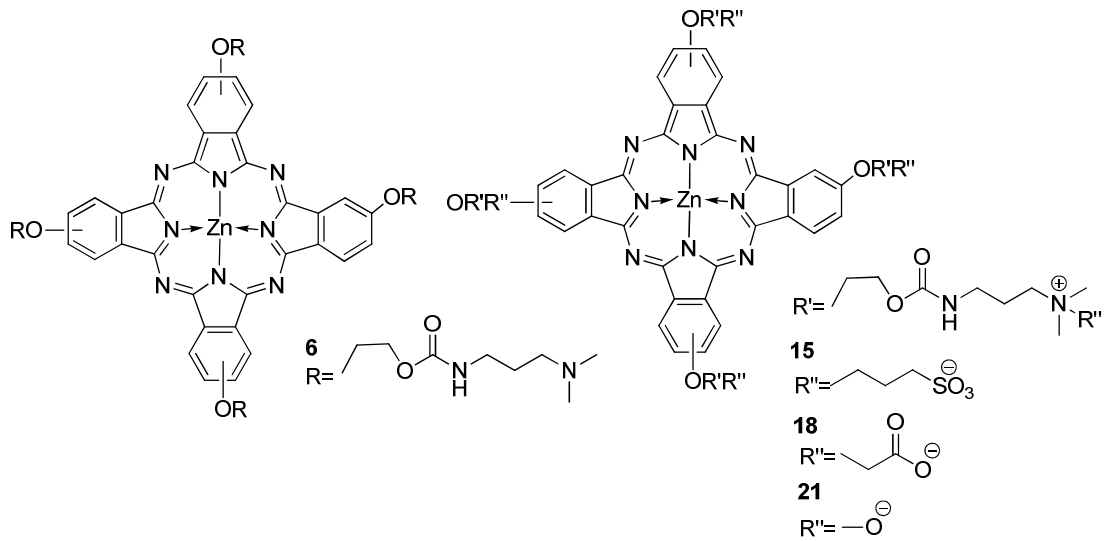
6.3. Fotofiziksel Ve Fotokimyasal Ölçümler

Merkez atomu olarak diyamanyetik atomları (Zn^{+2} , Al^{+3} ve Ga^{+3}) içeren ftalosiyanim komplekslerinin singlet oksijen verimlerinin yüksek olması nedeniyle tez çalışması kapsamında sadece çinko ftalosiyanim türevlerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

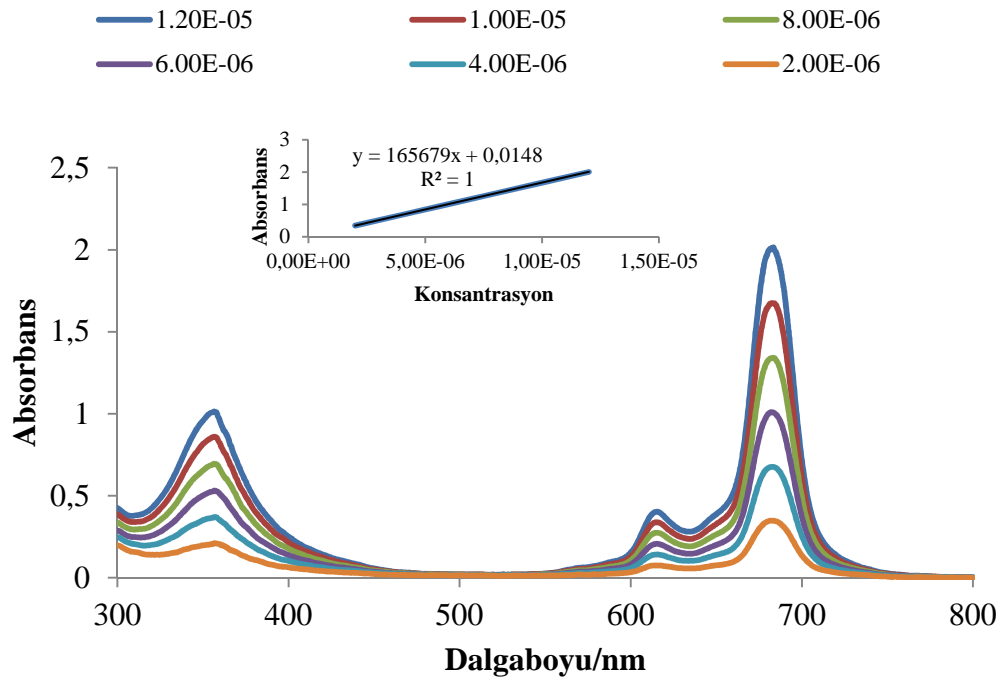
6.3.1. Konsantrasyon çalışması sonuçları

Çinko ftalosiyanın türevlerinin DMSO içinde $0.2 \cdot 10^{-5}$ - $1.2 \cdot 10^{-5}$ M konsantrasyonlarda UV-vis spektroskopik ölçüm sonuçları grafiğe geçirildi. Elde edilen grafiklerden maksimum absorpsiyonun yapıldığı Q bandı absorpsiyonlarına karşı konsantrasyon grafikleri çizilerek eğimleri hesaplandı. Hesaplama sonucu elde edilen konsantrasyon değişiminin Beer-Lambert kanununa uygunluğu göstermektedir.

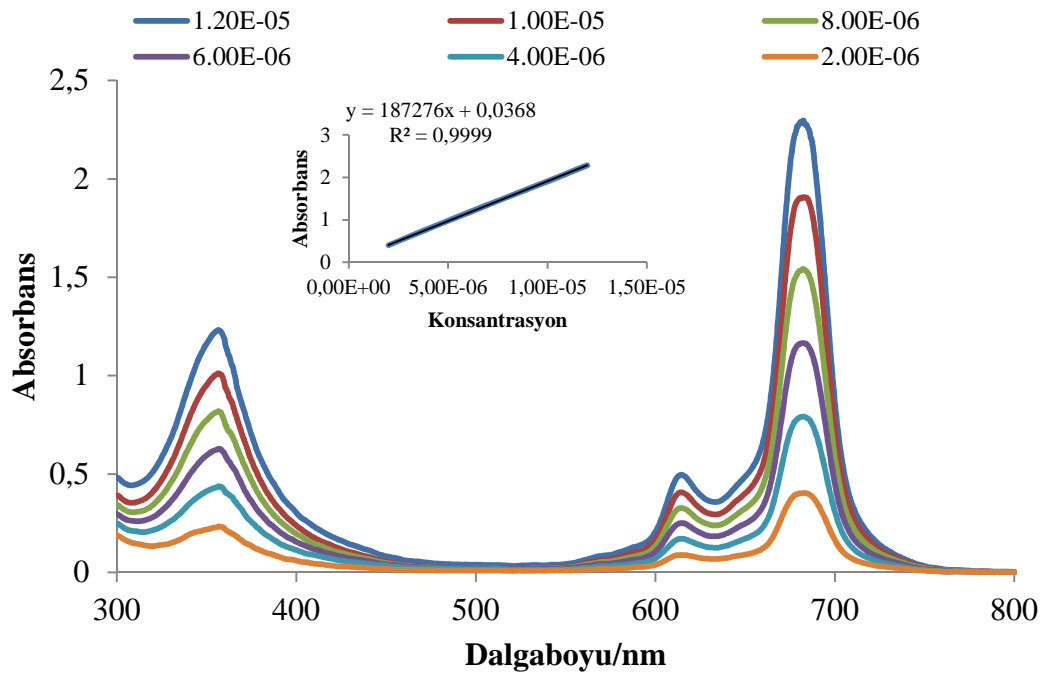
Elde edilen sonuç aynı zamanda ölçümü yapılan çinko ftalosiyaninler için çözücü olarak DMSO kullanıldığında konsantrasyon değişimi sonucu meydana gelen agregasyonun ihmal edilebilir olduğunu göstermektedir. **6** bileşiği ve onun kuaternize türevlerine (**15**, **18**, **21**) (Şekil 6.8.) ait konsantrasyon çalışma grafikleri örnek olarak aşağıda verilmiştir (Şekil 6.9-Şekil 6.12.). Diğer türevlerin konsantrasyon grafikleri ise ekler bölümünde yer almaktadır.



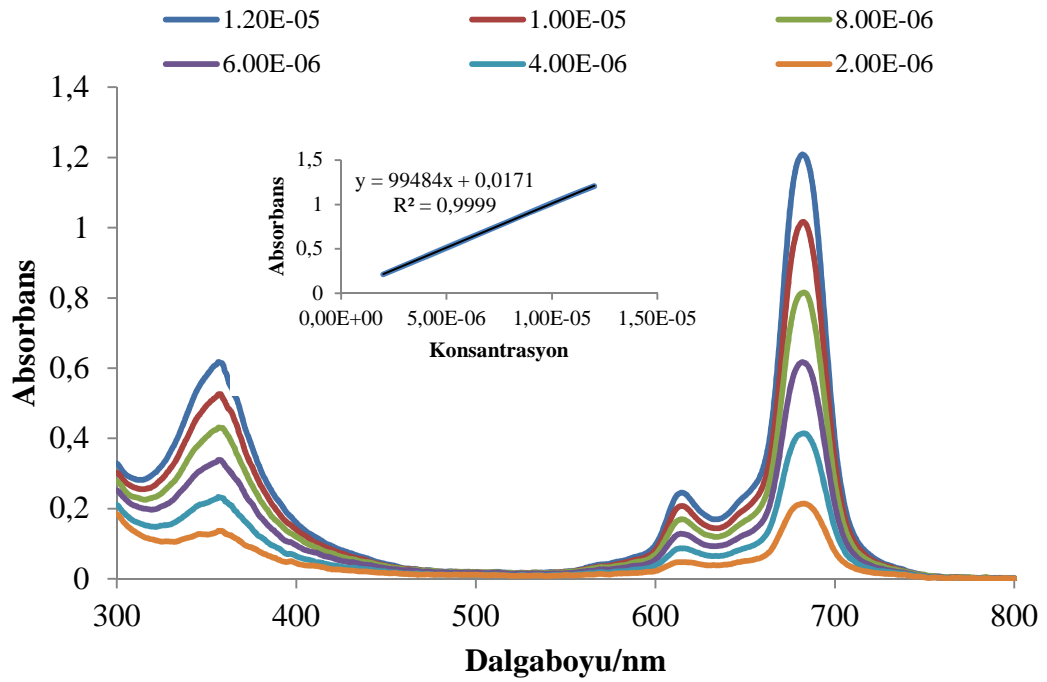
Şekil 6.8. Fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümü yapılan 6, 15, 18, 21 numaralı ftalosiyaninler



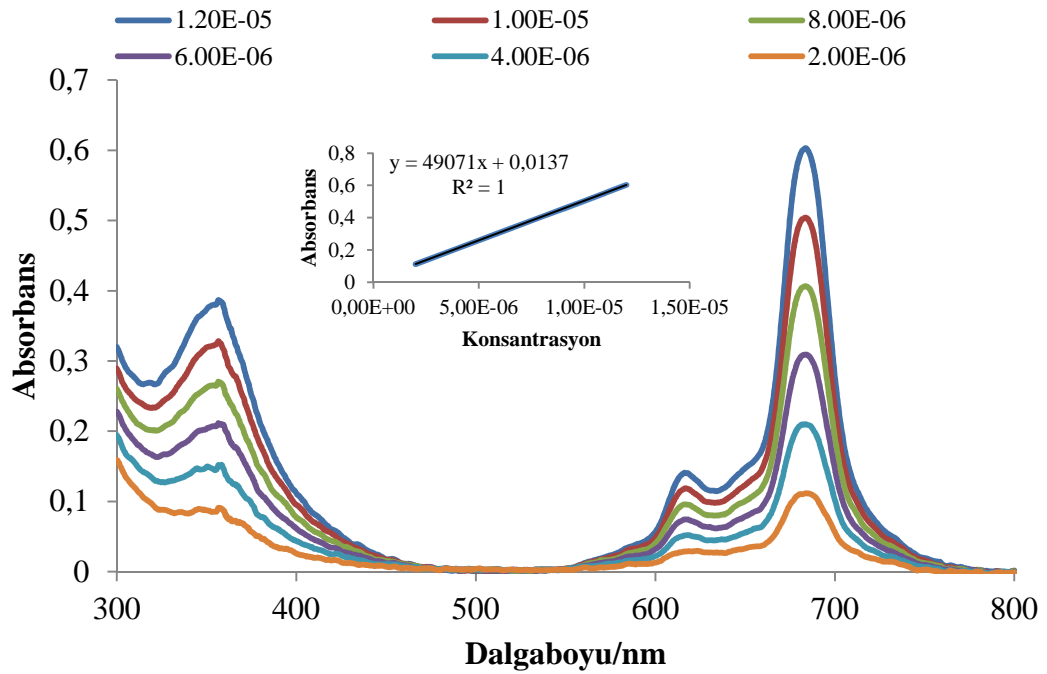
Şekil 6.9. 6 bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



Şekil 6.10. 15 bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



Şekil 6.11. 18 bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



Şekil 6.12. 21 bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M).

6.3.2. Floresans kuantum verimleri ve yaşam süreleri sonuçları

Çinko ftalosiyenin türevlerinden (**6**, **15**, **18**, **21**), (**9**, **24**, **27**, **30**), (**12**, **33**, **36**, **39**) elde edilen floresans emisyon grafiği kullanılarak floresans kuantum verimleri (Φ_F) **denklem 6.1** yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\Phi_F = \Phi_F(\text{Std}) \frac{F \times A_{\text{Std}} \times n^2}{F_{\text{Std}} \times A \times n_{\text{Std}}^2} \quad (6.1)$$

Bu denklemde;

Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimini

$\Phi_F(\text{std})$: Standart bileşiğin floresans kuantum verimini

F : Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alanını

F_{Std} : Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alanını

A : Numunenin absorbansını

A_{Std} : Standart bileşiğin absorbansını

η : Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indisini

η_{Std} : Standart bileşiğin çözüldüğü çözücünün refraktif indisini tanımlamaktadır.

Tüm hesaplamalar süstitüe olmamış çinko ftalosiyanine kıyasla ($\Phi_F = 0.20$) hesaplanmış ve literatürdeki değeriyle karşılaştırılmıştır. **6** bileşiğine ait Φ_F değeri 0.18 olarak hesaplanmış ve süstitüe olmamış ftalosiyanine göre düşük bir değer elde edilmiştir. **15** bileşiğine ait Φ_F değeri 0.17, **18** bileşiği değeri 0.17 ve **21** bileşiğinde ise 0.15 olarak bulunmuştur. Söz konusu değerler süstitüe olmamış ftalosiyaninlerle süstitüe ftalosiyanin yapıları karşılaştırıldığında periferal ve nonperiferal süstitüentlerin floresans ölçümüne etkisi konusunda bilgi sağlamaktadır. Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlara göre süstitüentlerin floresans kuantum verimlerine etkisi N-Oksit (**21**) > betain (**18**) = sülfobetain (**15**) > çinko ftalosiyanin (**6**) olarak bulunmuştur.

Floresans yaşam süreleri (τ_F) uyarılmış bir molekülün ortalama yaşam süresini göstermektedir. Daha uzun floresans yaşam süresi daha yüksek floresans kuantum

verimi anlamına gelmektedir. Fonksiyonel grupların ilave edilmediği **6**, **9** ve **12** numaralı ftalosiyanimlerde floresans yaşam süreleri **denklem 6.2** ve **denklem 6.3** kullanılarak hesaplandığında sırası ile 3.34, 3.61 ve 3.17 olarak bulunmuştur. Kuaternizasyondan sonra hesaplanan τ_F değerlerinin 3.05-3.39 arasında değiştiği görülmüştür. Bu tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanimlerin floresans yaşam sürelerinin referans olarak kullanılan unsüstitüe çinko ftalosiyaniminin floresans yaşam süresine kıyasla yaklaşık 3 kat fazla olduğu görülmüştür. **6** numaralı başlangıç ftalosiyanimini ve ondan türetilen seriye ait çinko ftalosiyanimlerin yaşam süreleri karşılaştırıldığında Zn (II) (**15**) > Zn (II) (**6**) > Zn (II) (**18**) > Zn (II) (**21**) sonucuna ulaşılmış olup, çinko ftalosiyanim (**6**) oluşumundan sonra iç tuz oluşumları için eklenen süstitüentlerin ftalosiyanimlerin yaşam sürelerini fazla etkilemediği görülmüştür.

$$k_F = \Phi_F / \tau_F \quad (6.2)$$

$$\Phi_F = \tau_F / \tau_o \quad (6.3)$$

Bu denklemlerde;

k_F : Floresans sabitini

Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimini

τ_F : Floresans ömürlerini

τ_o : Numunenin doğal radiatif ömürlerini tanımlamaktadır.

9, **24**, **27**, **30** serisine ait sonuçlarda ise **9** numaralı başlangıç ftalosiyanimini 3.61 değerindeki yaşam süresi ile maksimum değere sahiptir. Bu durum morfolin halkası içeren gruba ilave edilen süstitüentlerin floresans yaşam süresini azalttığı ve sönmülemeyi arttırdığını göstermektedir. İlgili seriye ait floresans yaşam süresi sıralaması ise Zn (II) (**9**) > Zn (II) (**27**) > Zn (II) (**24**) > Zn (II) (**30**) şeklinde bulunmuştur. N-Oksit oluşumunda ortaya çıkan radikalik yapıdan dolayı N-Oksit türevi en düşük floresans yaşam süresine sahip bulunmuştur.

12, 33, 36, 39 serisi incelendiğinde ise yine sülfobetain türevinin maksimum τ_F değerine sahip olduğu görülmüştür. Tüm türevlerin floresans yaşam süresi sıralaması ise Zn (II) (**33**) > Zn (II) (**12**) > Zn (II) (**39**) > Zn (II) (**36**) olarak bulunmuştur.

6.3.3. Singlet oksijen kuantum verim sonuçları

Foto uyarıcı olarak davranan ftalosiyanın floresansı ile enerji transferi sayesinde ışık aktivasyonu sonucu oluşan reaktif oksijen radikale singlet oksijen adı verilir. Söz konusu uyarılma ile fotouyarıcı, ya bir substrat ile reaksiyona girerek serbest radikaller oluşturur (tip 1 reaksiyon) veya enerjisini moleküler oksijene transfer ederek yüksek derecede reaktif olan tekil oksijen (1O_2) meydana getirir (tip 2 reaksiyon). PDT’de daha çok tip 2 reaksiyonu kullanılmaktadır. Uyarılmış oksijenin yaşam süresinin kısa olması nedeniyle belli bölgeyi etkiler ve daha uzaktaki sağlıklı doku etkilenmez [146-152].

Yapmış olduğumuz çalışmada tip 2 reaksiyonu kullanılmıştır. Kullandığımız ftalosiyanın molekülleri harici olarak vermiş olduğumuz ışığı absorplayarak singlet oksijen oluşumunu sağlamıştır. Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda üretilen singlet oksijen miktarına bağlı olarak UV-vis spektrumunda DPBF molekülüne ait 417 nm civarında yer alan absorbans değerinin gittikçe azaldığı gözlenirken, ölçümü yapılan tüm ftalosiyanın moleküllerinde Q bandı değerlerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu durum çalışılan ftalosiyanın moleküllerinin singlet oksijen oluşumu sırasında bozunmaya uğramadığının bir göstergesidir. Yapılan ölçümlerde çözücü olarak DMSO kullanıldığından tuzak molekülü olarak DPBF kullanılmıştır. Farklı çözücüler için farklı tuzak molekülleri kullanılmaktadır [153-155].

Her molekülün farklı çözücülerdeki singlet oksijen kuantum verimi değişmekte olup, ilgili çalışmalar DMSO içerisinde gerçekleştirildiğinden hesaplamalarda unsüstitüe çinko ftalosiyanınin DMSO içinde hesaplanan singlet oksijen kuantum verimi ($\Phi_D=0.67$) kullanılmıştır. Söz konusu ftalosiyanınlerin ürettikleri singlet oksijene bağlı olarak, DPBF molekülü endoperoksit molekülüne dönüşmüş olup bu değişimin

DPBF molekülüne ait UV-vis spektrumundaki değişikliği gözlenmiştir (Şekil 6.13.- Şekil 6.16.).

Sırasıyla ölçümü yapılan ftalosiyenin moleküllerine ait singlet oksijen kuantum verimleri (Φ_{Δ}) **denklem 6.4**'e göre hesaplanmıştır.

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{\text{Std}} \frac{R \times I_{\text{abs}}^{\text{Std}}}{R_{\text{Std}} \times I_{\text{abs}}} \quad (6.4)$$

Bu denklemde;

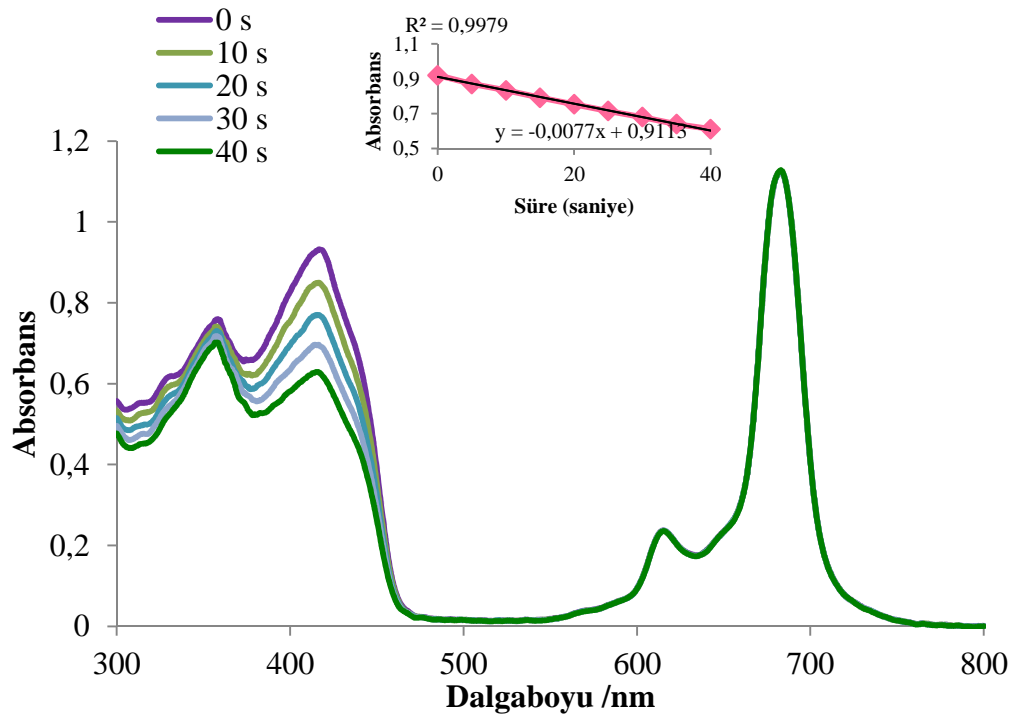
Φ_{Δ} : Numunenin singlet oksijen kuantum verimini

$\Phi_{\Delta}^{\text{Std}}$: Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimini (Standart olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyenin bileşiği kullanılır)

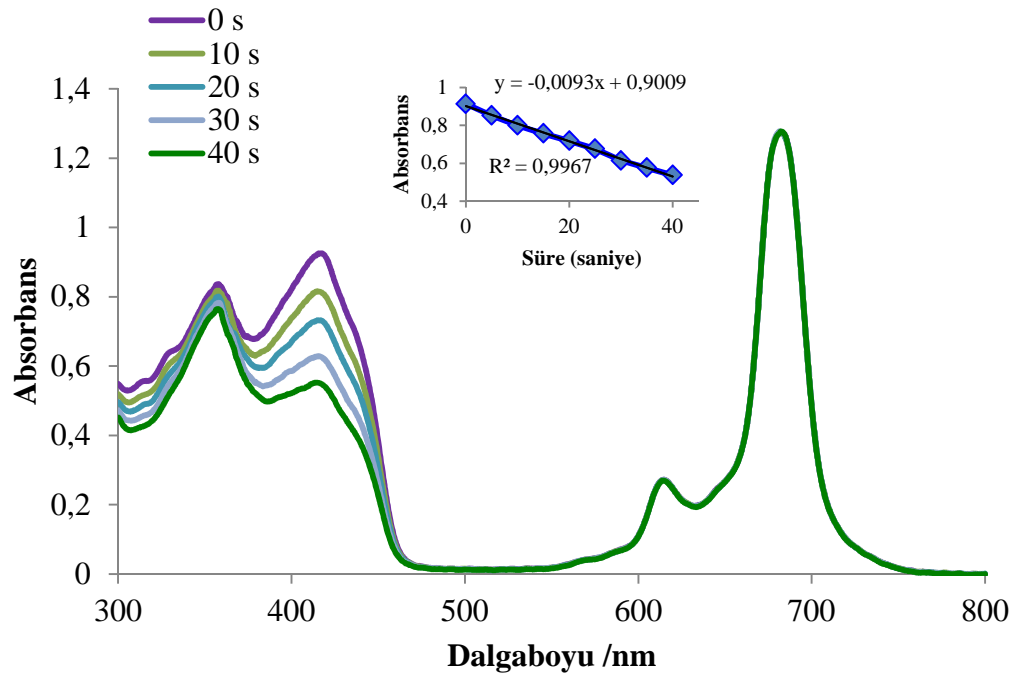
R: DPBF bileşiğinin numune varlığında absorbans değişimini

R_{Std} : DPBF bileşiğinin standart varlığında absorbans değişimini

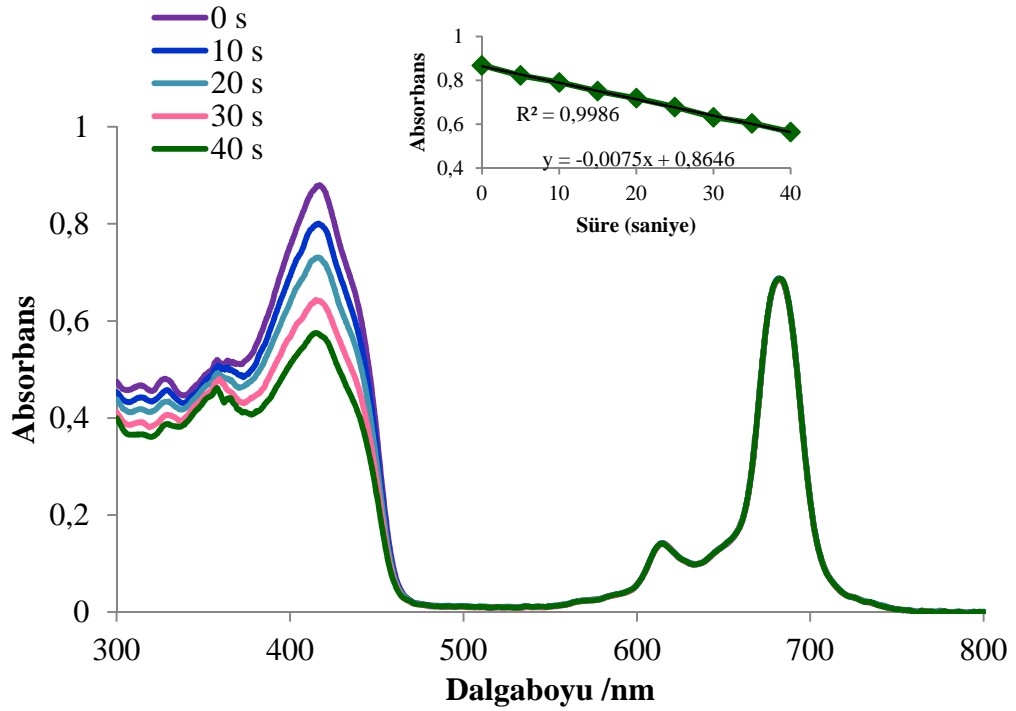
I_{abs} : Numunenin absorpladığı ışık miktarını tanımlamaktadır [156].



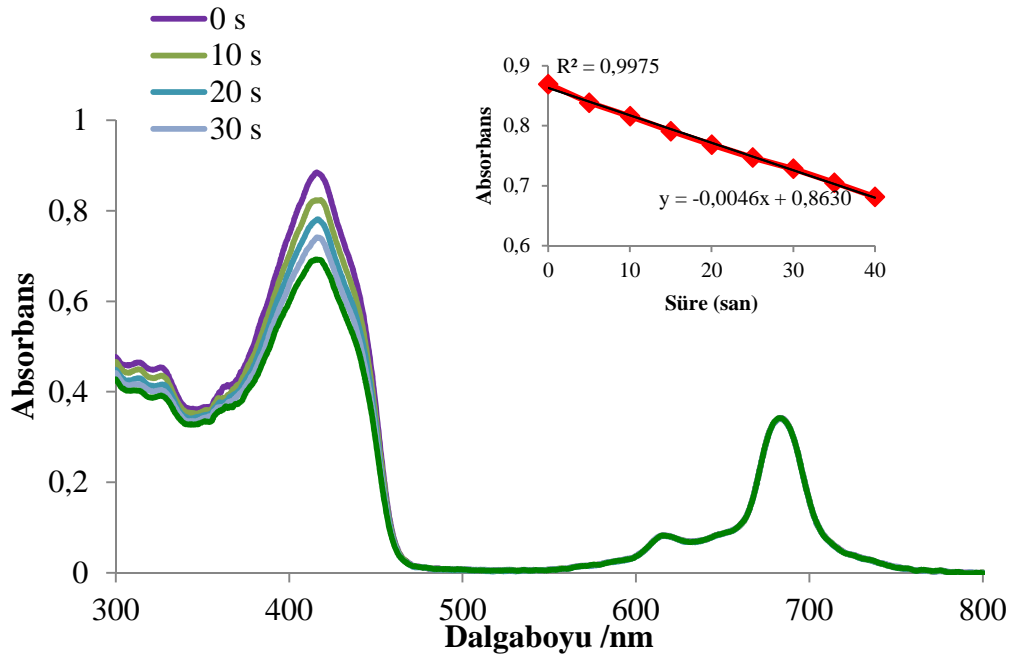
Şekil 6.13. 6 bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbans değişimi



Şekil 6.14. 15 bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorban değışimi



Şekil 6.15. 18 bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorban değışimi



Şekil 6.16. 21 bileşğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbans değışimi

6, 15, 18, 21 serisine ait singlet oksijen kuantum verimleri sırasıyla 0.76, 0.84, 0.82 ve 0.76 olarak bulunmuştur. İlgili değerler süstitüe olmamış ftalosiyanınin singlet oksijen kuantum verimi değerinden (0.67) daha yüksek olup, süstitüent ilavesi singlet oksijen oluşumunu artırmıştır (Tablo 6.12, Tablo 6.13.).

Tablo 6.12. 6, 15, 18, 21 bileşiklerine ait Q band, log ϵ , uyarılma ve stokes kayma değerleri

Bileşik	Q band λ_{\max} , (nm)	log ϵ	Uyarılma λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes kayma Δ_{Stokes} , (nm)
ZnPc(6)	682	4.84	684	694	10
Sülfobetain(15)	683	5.24	685	694	9
Betain(18)	683	4.61	684	693	9
N-oksit(21)	684	3.98	686	693	7
Std-ZnPc	672	4.96	670	679	9

Tablo 6.13. 6, 15, 18, 21 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm sonuçları özet tablo

Bileşik	Φ_F	τ_F (ns)	τ_0 (ns)	k_F (s ⁻¹)	Φ_Δ
ZnPc(6)	0.18	3.34	0.053	5.38×10^{11}	0.76
Sülfobetain(15)	0.16	3.39	0.050	5.01×10^{11}	0.83
Betain(18)	0.17	3.24	0.052	5.24×10^{11}	0.82
N-oksit(21)	0.15	3.13	0.048	4.79×10^{11}	0.76
Std-ZnPc ¹²⁹	0.20	1.22	6.80	1.47×10^8	0.67

9, 24, 27, 30 serisine ait singlet oksijen kuantum verim hesabı sonucu elde edilen veriler unsüstitüe çinko ftalosiyanine kıyasla süstitüent ilavesinin singlet oksijen oluşumunu artırdığını göstermiştir. Maksimum singlet oksijen kuantum verimi sülfobetain (**24**) tip ftalosiyaninde gözlenmiştir (Tablo 6.14, Tablo 6.15.).

Tablo 6.14. 9, 24, 27, 30 bileşiklerine ait Q band, log ϵ , uyarılma ve stokes kayma değerleri

Bileşik	Q band λ_{max} , (nm)	log ϵ	Uyarılma λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes kayma Δ_{Stokes} , (nm)
ZnPc(9)	682	4.66	686	693	7
Sülfobetain(24)	681.5	4.23	686	694	8
Betain(27)	681	4.01	684	693	9
N-oksit(30)	683	4.04	687	695	8
Std-ZnPc	673	4.51	670	679	9

Tablo 6.15. 9, 24, 27, 30 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm sonuçları özet tablo

Bileşik	Φ_F	τ_F (ns)	τ_0 (ns)	$k_F(s^{-1})$	Φ_Δ
ZnPc(9)	0.19	3.61	19	5.26×10^{11}	0.57
Sülfobetain(24)	0.22	3.20	14.54	6.87×10^{11}	0.77
Betain(27)	0.19	3.28	17.26	5.79×10^{11}	0.64
N-oksit(30)	0.15	3.14	20.9	4.77×10^{11}	0.68
Std-ZnPc ¹²⁹	0.20	1.22	6.80	1.47×10^8	0.67

12, 33, 36, 39 ftalosiyenin hesaplanan singlet oksijen kuantum verimleri 0.49-0.57 aralığında olup unsüstitüe ftalosiyenin singlet oksijen kuantum verim değerine çok yakındır. Bu durum halkanın hidrofobik karakterinin çözünürlüğe bağlı olarak molar absorptivite katsayılarını azaltarak singlet oksijen verimlerini de azalttığı yönde yorumlanabilir (Tablo 6.16, Tablo 6.17.).

Tablo 6.16. 12, 33, 36, 39 bileşiklerine ait Q band, log ϵ , uyarılma ve stokes kayma değerleri

Bileşik	Q band λ_{max} , (nm)	log ϵ	Uyarılma λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes kayma Δ_{Stokes} , (nm)
ZnPc(12)	679	4.38	680	689	9
Sülfobetain(33)	679	4.45	676	686	10
Betain(36)	679	4.07	680	689	9
N-oksit(39)	681.5	4.14	685	693	8
Std-ZnPc	673	4.51	670	679	9

Tablo 6.17. 12, 33, 36, 39 bileşiklerine ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm sonuçları özet tablo

Bileşik	Φ_F	τ_F (ns)	τ_0 (ns)	$k_F(s^{-1})$	Φ_Δ
ZnPc(12)	0.18	3.17	17.6	5.67×10^{11}	0.49
Sülfobetain(33)	0.34	3.19	9.38	1.06×10^{10}	0.56
Betain(36)	0.20	3.05	15.25	6.55×10^{11}	0.57
N-oksit(39)	0.16	3.14	19.63	5.09×10^{11}	0.57
Std-ZnPc ¹²⁹	0.20	1.22	6.80	1.47×10^8	0.67

Elde edilen sonuçlar tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen tüm çinko ftalosiyenin yapılarının foto uyarıcı olarak önerilebileceğini göstermektedir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda;

Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyenin moleküllerinin organik çözücülerde ve sudaki çözünürlüklerinin artırılması için hedef moleküllere YAM özelliği kazandıracak ve sülfobetain, betain ve N-Oksit gibi türevleri oluşturacak sübstitüentler ilave edilerek türev moleküller hazırlanmış, karakterize edilmiş ve yeni kullanım alanlarına yönelik olarak fiziksel, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, iç tuz yapılı maddelerin KMK değerleri endüstride kullanılan YAM'lerin KMK değer aralığında bulunmuş olup, tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen iç tuz yapılı maddelerin endüstride kullanılan YAM'lere alternatif olarak sunulabileceğini göstermiştir.

Sentezi gerçekleştirilen çinko ftalosiyeninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm sonuçlarına göre PDT tedavide kullanılmak üzere foto uyarıcılar olarak önerilebilir.

Sonuç olarak tez çalışması kapsamında YAM ve foto uyarıcı olarak önerilebilecek farklı iç tuz yapılı maddeler sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] SCHRAMM, LL., Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Cambridge University Press, 1, 2000.
- [2] COLAK, S., Miselli Ortamlarda Cu (II) Üçlü Kompleksi Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, 2009.
- [3] NYUTA, K., YOSHIMURA, TO., ESUMI, K., Surface Tension and Micellization Properties of Heterogemini Surfactants Containing Quaternary Ammonium Salt and Sulfobetaine Moiety. Journal of Colloid and Interface Science., 301: 267–273, 2006.
- [4] CHATTOPADHYAY, A., HARIKUMAR, KG., Dependence of Critical Micelle Concentration of a Zwitterionic Detergent on Ionic Strength" Implications In Receptor Solubilization. Federation of European Biochemical Societies Letters., 391: 199-202, 1996.
- [5] BRINCHI, L., GERMANI, R., PROFIO, PD., MARTE, L., SAVELLI, G., ODA, R., BERTI, D., Viscoelastic Solutions Formed By Worm-Like Micelles of Amine Oxide Surfactant. Journal of Colloid and Interface Science., 346: 100–106, 2010.
- [6] LI, M., RHARBI, Y., WINNIK, MA., HAHN, KG., Aggregation Behavior of Nonionic Surfactants Synperonic A7 and A50 in Aqueous Solution. Journal of Colloid and Interface Science., 240: 284–293, 2001.
- [7] http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Surfactant_phases. Erişim Tarihi: 12.03.2015.
- [8] RANGEL-YAGUI, CO., PESSOA-JR, A., TAVARES, LC., Micellar solubilization of drugs. Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences (www.cspscanada.org) 8(2):147-163, 2005.
- [9] AYDIN, BM., Pyronin Y Bileşiğinin Sıvı Ve Misel İçeren Ortamlardaki Fotofiziksel Özellikleri Ve Fotodinamiği. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, 2011.
- [10] <http://193.255.140.91:8080/jspui/bitstream/1/149/1/0080371.pdf>, Erişim Tarihi: 15.03.2015.

- [11] ABSALAN, G., ALIPOUR, Y., A Novel Methodology for Analysis of Enantiomers Through Determination of Their critical Micelle Concentrations Using Spectrophotometric Method. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.*, 83: 96– 100, 2013.
- [12] BHAISSARE, ML., PANDEY, S., KHAN, MS., TALIB, A., WU H., Fluorophotometric Determination of Critical Micelle Concentration (CMC) of Ionic and Non-Ionic Surfactants With Carbon Dots Via Stokes Shift. *Talanta.*, 132: 572–578, 2015.
- [13] BRAUN, AC., VE ARKADAŞLARI., Predicting Critical Micelle Concentration and Micelle Molecular Weight Of Polysorbate 80 Using Compendial Methods, doi: 10.1016/j.ejpb.2014.12.015.
- [14] ANAND, U., JASH, C., MUKHERJEE, S., Spectroscopic Determination of Critical Micelle Concentration In Aqueous And Non-Aqueous Media Using a Non-Invasive Method. *Journal of Colloid and Interface Science.*, 364: 400–406, 2011.
- [15] TAŞCIOĞLU, S., Micellar Solutions as Reaction Media. *Tetrahedron.*, 52: 11113-11152, 1996.
- [16] PAMUK, S., Miselli Ortamlarda Bakır (II) İyonunun Spektrofotometrik Yöntemle Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [17] BAYKUT, S., BIRAN, M., “Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyasi” Fatih Yayınevi Matbaasi, İstanbul, Türkiye, 63, 1996.
- [18] TOPEL, Ö., ÇAKIR, BA, BUDAMA, L., HODA, NUMAN., Determination of Critical Micelle Concentration of Polybutadiene-Block-Poly(Ethyleneoxide) Diblock Copolymer By Fluorescence Spectroscopy and Dynamic Light Scattering. *Journal of Molecular Liquids.*, 177: 40–43, 2013.
- [19] OL, KK., Prenatal ve Postnatal Alkol Kullanımı Sonucunda Rat Beyinlerinde Oluşan Nörodejenerasyonun Betain Ve/Veya Omega-3 Uygulanmasıyla Önlenmesinin Araştırılması. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, T.C. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Doktora Tezi, 2014.
- [20] NINGRUM, EO., OHFUKA, Y., GOTOH, T., SAKOHARA, S., Effects Of Specific Anions On The Relationship Between The Ionadsorption Properties Of Sulfobetaine Gel And Its Swelling Behavior. *Polymer.*, 59: 144-154, 2015.

- [21] CAI, MENG TAN., VE ARKADAŞLARI., Synthesis of Amphiphilic Copolymers Containing Zwitterionic Sulfobetaine As pH And Redox Responsive Drug Carriers. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.*, 126: 1–9, 2015.
- [22] PERINE, JW., SAUER, JD., SMITH, KR., BORLAND, JE., Process for Preparing Solid Betaines. US5120873 A, Ethyl Corporation, 9 Haz 1992.
- [23] CHRISTIAN, B., REINHARD, B., AXEL, CARSTENS., Process for Preparing Betaines. WO 2001/010818, 15.02.2001.
- [24] KOUMOTO, K., OCHIAI, H., SUGIMOTO, N., Structural Effect of Synthetic Zwitterionic Cosolutes on the Stability Of DNA Duplexes. *Tetrahedron.*, 64: 168-174, 2008.
- [25] DEGA-SZAFRAN, Z., KOSTURKIEWICZ, Z., DULEWICZ, E., SZAFRAN, M., Conformational Analysis of N-Methylpiperidine Betaine Studied By X-Ray Diffraction, FTIR Spectroscopy and Ab Initio Calculations. *Journal of Molecular Structure.*, 478: 49–55, 1999.
- [26] LI, N., ZHANG, G., GE, J., ZHANG, L., LIU, X., WANG, J., Ultra-Low Interfacial Tension Between Heavy Oil and Betaine-Type Amphoteric Surfactants. *Journal of Dispersion Science and Technology.*, 33: 258–264, 2012.
- [27] JIANG, P., LI, N., GE, J., ZHANG, G., WANG, Y., CHEN, L., ZHANG, L., Efficiency Of A Sulfobetaine-Type Surfactant on Lowering IFT at Crudeoil–Formation Water Interface, Interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 443: 141– 148, 2014.
- [28] ÇALIŞKAN, H., Amin, Piridin ve Enamin Oksitlerin Dimetiltiyokarbamatlarının Reaksiyonları. Fen Bilimleri Enstitüsü, T.C. Trakya Üniversitesi, Doktora Tezi, 2010.
- [29] BELICKA, M., Molecular And Component Volumes of N,N-Dimethyl-N-Alkylaminen-Oxides In DOPC Bilayers Pavol Balgavy. *Chemistry and Physics of Lipids.*, 180: 1–6, 2014.
- [30] LIMNIO, A., KOKOTOS, CG., 2,2,2-Trifluoroacetophenone as An Organocatalyst for the Oxidation of Tertiary Amines and Azines to N-Oxides. *Chemistry - A European Journal.*, 20: 559 – 563, 2014.
- [31] KROUWER, JS., RICHMOND, JP., Synthesis and Reactions of Enamine N-Oxides. *The Journal of Organic Chemistry.*, 43: 12, 1978.

- [32] COLLADON, M., SCARSO, A., STRUKUL, G., Mild Catalytic Oxidation of Secondary and Tertiary Amines to Nitrones and N-Oxides With H₂O₂ Mediated by Pt(II) Catalysts. *Green Chemistry.*, 10: 793–798, 2008.
- [33] CHOUDARY, BM., REDDY, CV., PRAKASH, BV., BHARATHI, B., KANTAM, M.L., Oxidation of Secondary and Tertiary Amines by a Solid Base Catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, 217: 81–85, 2004.
- [34] BALAGAM, B., RICHARDSON, DE., The Mechanism of Carbon Dioxide Catalysis In the Hydrogen Peroxide N-Oxidation of Amines. *Inorganic Chemistry.*, 47: 1173–1178, 2008.
- [35] CHAE, PS., GUZEI, IA., GELLMAN, SH., Crystallographic Characterization of N-Oxide Tripod Amphiphiles. *Journal of the American Chemical Society.*, 132: 1953–1959, 2010.
- [36] LEE, HH., WILSON, WR., FERRY, DM., ZIJL, PV., PULLEN, SM., DENNY, WA., Hypoxia-Selective Antitumor Agents. 13. Effects of Acridine Substitution on the Hypoxia-Selective Cytotoxicity and Metabolic Reduction of the Bis-bioreductive Agent Nitracrine N-Oxide. *Journal of Medicinal Chemistry.*, 39: 2508-2517, 1996.
- [37] PIASECKIA, A., KARCZEWSKI, S., SYPER, L., Synthesis and Surface Properties of N-Dodecyl-N,N-bis[3-(aldonamido)propyl]amine-N-oxides. *Journal of Surfactants and Detergents.*, 4: 349-353, 2001.
- [38] MCQUADE, DT., GELLMAN, SH., Amphiphilic agents For Membrane Protein Solubilization. US 6,172,262B 1 Wisconsin Alumni Research Foundation, Jan. 9, 2001.
- [39] KIM G, YOO C. E, KIM M, KANG H. J, PARK D, LEE M, HUH N, Noble Polymeric Surface Conjugated with Zwitterionic Moieties and Antibodies for the Isolation of Exosomes from Human Serum. *Bioconjugate Chem.*, 23: 2114–2120, 2012.
- [40] HAN, D., GONG, M., Zwitterionic Sulfobetaine-Containing Polyelectrolyte for Controlling Humidity-Sensitivity. *Sensors and Actuators B: Chemical.*, 145: 254–258, 2010.
- [41] MAHAJAN R.K., VOHRA K.K., SHAHEEN A., ASWAL V.K., Investigations on Mixed Micelles of Binary Mixtures of Zwitterionic Surfactants and Triblock Polymers: A Cyclic Voltammetric Study. *Journal of Colloid and Interface Science.*, 326: 89-95, 2008.

- [42] JAYACHANDRAN, JP., WANG, M., Synthetic Communications. An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry. Synthetic Communication., 33: 2463–2468, 2003.
- [43] NATRAJAN A, SHARPE D, WEN D, Synthesis and Properties Of Chemiluminescent Acridinium Ester Labels With Fluorous Tags. Organic & Biomolecular Chemistry., 10: 1883–1895, 2012.
- [44] DONG, S., LI, YUN-LING., SONG, Y., ZHI, L., Synthesis, Characterization and Performance of Unsaturated Long-Chain Carboxybetaine and Hydroxy Sulfobetaine. Journal of Surfactants and Detergents., 16: 523–529, 2013.
- [45] ZAKANDA, FN., LAURENT, P., PAQUOT, M., MVUMBILELO, G., DELEU, M., Alkylbetainate chlorides: Synthesis And Behavior Of Monolayers At The Air–Water Interface. Thin Solid Films., 520: 344–350, 2011.
- [46] YOSHIMURA, T., ICHINOKAWA T., KAJI M., ESUMI K., Synthesis and Surface-Active Properties of Sulfobetaine-Type Zwitterionic Gemini Surfactants. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects., 273, 208, 2006.
- [47] LIU, G., GU, D., LIU, H., DING, W., LUAN, H., LOU, Y., Thermodynamic Properties Of Micellization of Sulfobetaine-Type Zwitterionic Gemini Surfactants In Aqueous Solutions – A free energy perturbation study. Journal of Colloid Interf. Sci., 375, 148-153, 2012.
- [48] PENNY, GS., BIAN, Y., PURSLEY, JT., Surfactant Formulations for Foam Flooding. WO2013158567A1, CesiChemical, Inc., 24 Eki 2013.
- [49] DURDEN C., Wipe With Improved Cleansing. US6641826B2, Playtex Products, Inc., 4 Kas 2003.
- [50] PENA L. E. , PETERS J. L., Self-Preserving Conditioning Shampoo Formulation. US4938953 A, The Upjohn Company, 3 Tem 1990.
- [51] BERBEL, M., Rinse-Off Skin Care Compositions Containing Alkyl Amidopropyl Betaine Surfactants. WO2014052179 A2, Johnson & Johnson Consumer Companies, Inc., 3 Nis 2014.
- [52] HOWELL, GM., Urfer, AD., Nonionic Fine Fabric Detergent Composition. WO 1987002051 A1, Staley Mfg Co A E, 9 Nis 1987.
- [53] COONEY, EM., Cleaning Compositions Thickened With N-Alkyl-N-Acyl Amino Acids And Myristyl/Cetyl Dimethyl Amine Oxides. EP 0765377 B1, Reckitt Benckiser Inc., 5 Eki 2005.

- [54] MACK, J., STILLMAN, MJ., Assignment Of The Optical Spectra Of Metal Phthalocyanines Through Spectra Band Deconvolution Analysis and ZINDO Calculations. *Coordination Chemistry Reviews.*, 219-221: 993–1032, 2001.
- [55] ÖZÇEŞMECİ, İ., TEKİN, A., GÜL, A., Synthesis and aggregation behavior of zinc phthalocyanines substituted with bulky naphthoxy and phenyl azonaphthoxy groups: An experimental and theoretical study. *Synthetic Metals*, 189: 100–110, 2014
- [56] GÜMRÜKÇÜ, G., KARAOĞLAN, GK., ERDOĞMUŞ, A., GÜL, A., AVCIATA, ULVİ., A Novel Phthalocyanine Conjugated With Four Salicylideneimino Complexes: Photophysics and Fluorescence Quenching Studies. *Dyes and Pigments.*, 95: 280-289, 2012.
- [57] MORTIMER, RJ., DYER, AL., REYNOLDS, JR., Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications. *Displays.*, 27: 2–18, 2006.
- [58] MORTIMER, RJ., Organic Electrochromic Materials. *Electrochimica Acta.*, 44: 2971-2981, 1999.
- [59] NAS, A., KANTEKİN, H., DURMUŞ, M., GÜMRÜKÇÜOĞLU, N., Unmetallated and Metallated Phthalocyanines Bearing Oxadiazole Groups: Synthesis, Photophysical and Photochemical Studies. *Journal of Luminescence.*, 154: 15–21, 2014.
- [60] AKTAŞ, A., DURMUŞ, M., DEĞİRMENCİOĞLU, İ., Self-Assembling Novel Phthalocyanines Containing A Rigid Benzothiazoleskeleton with a 1,4-Benzene Linker: Synthesis, Spectroscopic and Spectral Properties, And Photochemical/Photophysical Affinity. *Polyhedron.*, 48: 80–91, 2012.
- [61] CHEN, X., ZHANG, J., WEI, W., JIANG, Z., ZHANG, Y., Synthesis and Third-Order Optical Nonlinearities of Hyperbranched Metal Phthalocyanines. *European Polymer Journal.*, 53: 58–64, 2014.
- [62] KANDAZ, M., KOCA, A., Synthesis, In Situ Spectroelectrochemical, In Situelectrocolorimetric and Electrocatalytic Investigation of Brown-Manganese Phthalocyanine. *Polyhedron.*, 28: 2933–2942, 2009.
- [63] GHASEMI, M., DAUD, WRW., RAHIMNEJAD, M., REZAYI, M., FATEMI, A., JAFARI, Y., SOMALU, MR., MANZOUR, A., Copper-Phthalocyanine and Nickel Nanoparticles As Novel Cathode Catalysts In Microbial Fuel Cells. *International Journal of Hydrogenenergy.*, 38: 9533-9540, 2013.

- [64] CHEBOTAREVA, N., NYOKONG, T., First-Row Transition Metal Phthalocyanines As Catalysts For Water Electrolysis: A Comparative Study. *Electrochimica Acta.*, 42(23-24) 3519-3524, 1997.
- [65] KAYA, EN., VE ARKADAŞLARI., Effect of Pyrene Substitution on the Formation and Sensor Properties of Phthalocyanine-Single Walled Carbon Nanotube Hybrids. *Sensors and Actuators B.*, 199: 277–283, 2014.
- [66] NYOKONG, T., ANTUNES, E., Influence of Nanoparticle Materials on the Photophysical Behavior of Phthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews.*, 257: 2401– 2418, 2013.
- [67] GÜZEL, E., ATSAY, A., VE ARKADAŞLARI., Synthesis, Characterization and Photodynamic Activity of a New Amphiphilic Zinc Phthalocyanine. *Dyes and Pigments*, 97: 238-243, 2013.
- [68] UCHIDA, H., REDDY, PY., NAKAMURA, S., TORU, T., Novel Efficient Preparative Method for Phthalocyanines from Phthalimides and Phthalic Anhydride with HMDS. *Journal of Organic Chemistry.*, 68: 8736-8738, 2003.
- [69] JUNG, S., CHOI, J., YANG, S., CHO, W., HA, C., Syntheses and Characterization of Soluble Phthalocyanine Derivatives for Organic Electroluminescent Devices. *Materials Science and Engineering.*, B85: 160–164, 2001.
- [70] CUI, L., YANG, J., FU, Q., ZHAO, B., TIAN, L., YU, H., Synthesis, Crystal Structure and Characterization of a New Zinc Phthalocyanine Complex. *Journal of Molecular Structure*, 827: 149–154, 2007.
- [71] ÇAKIR, V., Tetra Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi Ve Elektropolimerizasyon Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.
- [72] AKKURT, HYY., Feriferal Donör Gruplar İçeren Ftalosiyeninlerle Multimeta Kompleksler. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [73] UĞUR, AL., ERDOĞMUŞ, A., KOCA, A., AVCIATA, U., Synthesis, Spectroscopic, Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of Metal Free, Manganese, and cobalt phthalocyanines bearing Peripherallyoctakis-[4-(Thiophen-3-Yl)Phenoxy]Substituents. *Polyhedron*, 29: 3310–3317, 2010.

- [74] SEVİM, M., YARAŞIR, MN., KOCA, A., KANDAZ, M., Novel Scorpion Type Phthalocyanine Chemosensors for Detection of Selective-Metal Ion by Inducing H- And J-Aggregations in Solution: Synthesis, Characterization and Electrochemistry. *Dyes and Pigments.*, 111: 190-201, 2014.
- [75] NAS, A., KANTEKİN, H., DURMUŞ, M., GÜMRÜKÇÜOĞLU, N., Unmetallated and Metallated Phthalocyanines Bearing Oxadiazolegroups: Synthesis, Photophysical and Photochemical Studies. *Journal of Luminescence.*, 154, 15–21, 2014.
- [76] DURMUŞ, M., Yeni Tip Periferel ve Non-Periferel Alkoksü Süstitüe Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Doktora Tezi, GYTE, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
- [77] GÜMRÜKÇÜ, G., Yeni Mono ve Bis Ftalosiyanınların Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [78] AKPE, V., BRISMAR, H., NYOKONG, T., OSADEBE, PO., Photophysical and Photochemical Parameters of Octakis (Benzylthio)Phthalocyaninato Zinc, Aluminium and tin: Red Shiftindex Concept in Solvent Effect on the Ground State Absorption of Zinc Phthalocyanine Derivatives. *Journal of Molecular Structure.*, 984: 1–14, 2010.
- [79] AKINBULU, IA., NYOKONG, T., The Effects of Point of Substitution on the Electrochemical Behavior of New Manganese Phthalocyanines, Tetra-Substituted with Diethylamino Ethane Thiol. *Inorganica Chimica Acta.*, 363: 3229–3237, 2010.
- [80] ERDİK, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitapevi, Sayfa numarası, 2007.
- [81] BAYKUT, F., APAK, R., TOR, İ., Analitik Kimyada Kavramlar ve Problemler. İstanbul Üniversitesi yayınları., 272, 1987.
- [82] BALCI, M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi. ODTÜ Yayincılık, 3, 2011.
- [83] YAKUPHANOGLU, F., DURMUŞ, M., OKUTAN, M., KÖYSAL, O., AHSEN, V., The Refractive Index Dispersion and the Optical Constants of Liquid Crystal Metal-Free and Nickel(II) Phthalocyanines. *Physica B: Condensed Matter.*, 373: 262–266, 2006.
- [84] GURSEL, YH., SENKAL, BF., KANDAZ, M., YAKUPHANOGLU, F., Synthesis and Liquid Crystal Properties of Phthalocyanine Bearing A Star Polytetrahydrofuran Moiety. *Polyhedron.*, 28: 1490–1496, 2009.

- [85] LEE, W., VE ARKADAŞLARI., Synthesis and Characterization of Solubility Enhanced Metal-Free Phthalocyanines for Liquid Crystal Display Black Matrix Of Low Dielectric Constant. *Dyes and Pigments*, 92: 942-948, 2012.
- [86] YUKSEL, F., ATILLA, D., AHSEN, V., Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines. *Polyhedron*., 26: 4551–4556, 2007.
- [87] COGAL, S., ERTEN-ELA S., OCAKOGLU, K., OKSUZ, AU., Asymmetric Phthalocyanine Derivatives Containing 4-Carboxyphenyl Substituents for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments*., 113: 474-480, 2015.
- [88] YAN, X., VE ARKADAŞLARI., Synthesis of an Octathienyl-Fused Phthalocyanine as a Donor Material for Organic Solar Cells. *Dyes and Pigments*., 114: 124-128, 2015.
- [89] HAN, M., ZHANG, X., ZHANG, X., LIAO, C., ZHU, B., LI, Q., Azocoupled Zinc Phthalocyanines: Towards Broad Absorption and Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Polyhedron* 85: 864–873, 2015.
- [90] YU, L., SHI, W., LIN, L., GUO, Y., LI, R., PENG, T., Asymmetric Zinc Phthalocyanines with Large Steric Hindrance as Efficient Red/Near-IR Responsive Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments*., 114: 231-238, 2015.
- [91] JIN, L., CHEN, D., Enhancement in Photovoltaic Performance of Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells by Attapulgite Nanoparticles. *Electrochimica Acta*., 72: 40–45, 2012.
- [92] SARKER, AK., KANG, MG., HONG, J., A Near-Infrared Dye for Dye-Sensitized Solar Cell: Catecholate-Functionalized Zinc Phthalocyanine. *Dyes and Pigments*., 92: 1160-1165, 2012.
- [93] FITL, P., VRNATAA, M., KOPECKYA, D., VLCEKA, J., SKODOVAA, J., BULIR, J., NOVOTNY, M., POKORNY, P., Laser deposition of sulfonated phthalocyanines for gas sensors. *Applied Surface Science*., 302: 37–41, 2014.
- [94] SIZUNA, T., BOUVET, M., CHENA, Y., SUISSEA, J., BAROCHI, G., ROSSIGNOL J., Differential study of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B*, 159: 163–170, 2011.

- [95] MANI, V., DEVA SENATHIPATHY, R., CHEN, S., GU, J., HUANG, S., Synthesis and Characterization of Graphene-Cobalt Phthalocyanines and Graphene-Iron Phthalocyanine Composites and Their Enzymatic Fuel Cell Application. *Renewable Energy.*, 74: 867-874, 2015.
- [96] CHEN, X., LI, Y., WANG, A., ZHOU, L., LU, S., ZHOU, J., LIN, Y., WEI, S., Protonation Salt Derivative With Heavy-Atom Effect On Phthalocyanine for Enhanced In Vitro Photodynamic Therapy. *Dyes and Pigments*, 114: 93-104, 2015.
- [97] CHENG, H., CHOU, S., CHEN, S., YU, C., Photoassisted Fenton Degradation of Phthalocyanine Dyes from Waste Water of Printing Industry Using Fe(II)/ Γ -Al₂O₃ catalyst in Up-Flow Fluidized-Bed. *Journal of Environmental Sciences.*, 26: 1307–1312, 2014.
- [98] ZHANG, Q., HUANG, D., LIU, Y., Preparation of Langmuir-Blodgett Films of Phthalocyanines and Investigation by Atomic Force Microscope. *Synthetic Metals.*, 137: 989–990, 2003.
- [99] WILLIAMS, G., DAFYDD, HAL., WATTS, A., MCMURRAY, N., Latent finger mark visualisation using reduced-pressure sublimation of copper phthalocyanine. *Forensic Science International.*, 204: 28–31, 2011.
- [100] AMARAL, GP., VE ARKADAŞLARI., The Antioxidant Properties of Different Phthalocyanines. *Toxicology in Vitro.*, 26: 125–132, 2012.
- [101] SHI, J., LUAN, L., FANG, W., ZHAO, T., LIU, W., CUI, D., High-Sensitive Low-Temperature NO₂ Sensor Based on Zn (II) Phthalocyanine With Liquid Crystalline Properties. *Sensors and Actuators B.*, 204: 218–223, 2014.
- [102] XU, M., LI, C., REN, H., DING, L., XU, K., GENG, J., Carbon-Supported Co-Phthalocyanine Modified With Pyridine, 2-Acid Pyridine and 2-Methylpyridine as Novel Cathode Catalysts for Alkaline PEM Fuel Cells. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, 390: 69–75, 2014.
- [103] LI, B., ZHOU, X., WANG, X., LIU, B., LI, B., Hybrid Binuclear-Cobalt-Phthalocyanine as Oxygen Reduction Reaction Catalyst in Single Chamber Microbial Fuel Cells. *Journal of Power Sources.*, 272: 320-327, 2014.
- [104] ZORLU, Y., DUMOULIN, F., BOUCHU, D., AHSEN, V., LAFONT, D., Monoglycoconjugated Water-Soluble Phthalocyanines. Design and Synthesis of Potential Selectively Targeting PDT Photosensitisers. *Tetrahedron Letters.*, 51: 6615–6618, 2010.

- [105] GÖKSEL, M., DURMUŞ, M., ATİLLA, D., Amino-functionalized Water-Soluble Zinc Phthalocyanines: Synthesis, Photophysical, Photochemical and Protein Binding Properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 266: 37–46, 2013.
- [106] ÇAKIR, D., GÖL, C., ÇAKIR, V., DURMUŞ, M., BIYIKLIOĞLU, Z., KANTEKİN, H., Water Soluble {2-[3-(Diethylamino)Phenoxy]Ethoxy} Substituted Zinc(II) Phthalocyanine Photosensitizers. *Journal of Luminescence.*, 159: 79–87, 2015.
- [107] DURMUŞ, M., AHSEN, V., Water-soluble Cationic Gallium(III) and Indium(III) Phthalocyanines for Photodynamic Therapy. *Journal of Inorganic Biochemistry.*, 104: 297–309, 2010.
- [108] CHEN, Z., XU, P., CHEN, J., CHEN, H., HUA, P., CHEN, X., LIN, L., HUANG, Y., ZHENG, K., ZHOU, S., LI, R., CHEN, S., LIU, J., XUE, J., HUANG, M., Zinc Phthalocyanine Conjugated with the Amino-Terminal Fragment of Urokinase for Tumor-Targeting Photodynamic Therapy. *Acta Biomaterialia.*, 10: 4257–4268, 2014.
- [109] JIANG, Z., SHAO, J., YANG, T., WANG, J., JIA, L., Pharmaceutical Development, Composition and Quantitative Analysis of Phthalocyanine As The Photosensitizer For Cancer Photodynamic Therapy. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.*, 87: 98–104, 2014.
- [110] FILIPPIS, MPD., DEI, D., FANTETTI, L., RONCUCCI, G., Synthesis of a New Water-Soluble Octa-Cationic Phthalocyanine Derivative for PDT. *Tetrahedron Letters.*, 41: 9143–9147, 2000.
- [111] GONZÁLEZ-SANTIAGO, B., LUZ, V., COAHUILA-HERNÁNDEZ, MI., ROJAS, F., TELLO-SOLIS, S.R., CAMPERO, A., GARCIA-SÁNCHEZ, M.A., Insitu physical or Covalent Trapping of Phthalocyanine Macrocycles. *Polyhedron.*, 30: 1318–1323, 2011.
- [112] KOODLUR, LS., Layer-By-Layer Self Assembly of a Water-Soluble Phthalocyanine on Gold. Application to the Electrochemical Determination of Hydrogenperoxide. *Bioelectrochemistry.*, 91: 21–27, 2013.
- [113] ÇAKIR, V., ÇAKIR, D., PİŞKİN, M., DURMUŞ, M., BIYIKLIOĞLU, Z., Water Soluble Peripheral and Non-Peripheral Tetrasubstituted Zinc Phthalocyanines: Synthesis, Photochemistry and Bovine Serum Albumin Binding Behavior. *Journal of Luminescence.*, 154: 274–284, 2014.

- [114] KARAOĞLU, HRP., KOCA, A., KOÇAK, MB., Synthesis, Electro Chemical and Spectroelectro Chemical Characterization of Novel Soluble Phthalocyanines Bearing Chloro And Quaternizable Bulky Substituents on Peripheral Positions. *Dyes and Pigments.*, 92: 1005-1017, 2012.
- [115] HUANG, X., ZHAO,F., LI, Z.,TANG, Y., ZHANG,F., TUNG, C., Self-Assembled Nanowire Networks of Aryloxy Zinc Phthalocyanines Based on Zn-O Coordination. *Langmuir.*, 23: 5167-5172, 2007.
- [116] BIYIKLIOĞLU, Z., ÇAKIR, V., ÇAKIR, D., KANTEKİN, H., Crownether-Substituted Water Soluble Phthalocyanines and Their Aggregation, *Electrochemical Studies. Journal of Organometallic Chemistry.*, 749: 18-25, 2014.
- [117] KAYA, EÇ., Yeni Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [118] BİRSÖZ, B., Tıbbi Uygulamalar İçin Bor İçeren Ftalosiyaninler. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü., 2013.
- [119] ÇOLAK, S., YILDIZ, SZ., New soluble amidoamine substituted phthalocyanines: synthesis, characterization, and investigation of their solution properties, *Journal of Turkish Chemistry*, 38: 1153-1165, 2014.
- [120] YILDIZ, SZ., ÇOLAK, S., TUNA, M., Non-İonic Peripherally Substituted Soluble Phthalocyanines: Synthesis Characterization and Investigation of Their Solution Properties. *Journal of Molecular Liquids.*, 195: 22–29, 2014.
- [121] KARAOĞLAN, GK, GÜMRÜKÇÜ, G., KOCA, A., GÜL, A., The Synthesis, Characterization, Electrochemical and Spectroelectro chemical Properties of A Novel, Cationic, Water-Soluble Zn Phthalocyanine with Extended Conjugation. *Dyes and Pigments.*, 88: 247-256, 2011.
- [122] ÇAKIR, V., ÇAKIR, D., GÖKSEL, M., DURMUŞ, M., BIYIKLIOGLU, Z., KANTEKİN, H., Synthesis, Photochemical, Bovine Serum Albumin And DNA Binding Properties of Tetrasubstituted Zinc Phthalocyanines And Their Water Soluble Derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 299: 138–151, 2015.
- [123] XU, H., VE ARKADAŞLARI., Preparation and Sonodynamic Activities of Water-Soluble Tetra-A-(3-Carboxyphenoxy) Zinc(II) Phthalocyanine and Its Bovine Serum Albumin Conjugate. *Ultrasonics Sonochemistry.*, 22: 125–131, 2015.

- [124] BAYRAK, R., AKÇAY, HT., BERİS, FS., ŞAHİN, E., BAYRAK, H., DEMİRBAŞ, Ü., 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, 2014.
- [125] DURMUŞ, M., YAMAN, H., GÖL, C., AHSEN, V., NYOKONG, T., Water-Soluble Quaternized Mercaptopyridine-Substituted Zinc-Phthalocyanines: Synthesis, Photophysical, Photochemical and Bovine Serum Albumin Binding Properties. *Dyes and Pigments.*, 91: 153-163, 2011.
- [126] ÖZÇESMECİ, M., ECEVİT, ÖB., SÜRGÜN, S., HAMURYUDAN, E., Tetracationic Fluorinated Zinc (II) Phthalocyanine: Synthesis, Characterization and DNA-Binding Properties. *Dyes and Pigments.*, 96: 52-58, 2013.
- [127] ZHANG, L., HUANG, J., REN, L., BAI, M., WU, L., ZHAI, B., ZHOU, X., Synthesis And Evaluation Of Cationic Phthalocyanine Derivatives as Potential Inhibitors Of Telomerase. *Bioorganic & Medicinal Chemistry.*, 16: 303–312, 2008.
- [128] ZHANG, L., VE ARKADAŞLARI., The Influences of The Number of The Ammonium Groups and Their Arrangement Manner on the Photophysical Properties of the Quaternized Zinc Phthalocyanines. doi: 10.1016/j.inoche.2015.01.009.
- [129] GÖL, C., DURMUŞ, M., Investigation Of Photophysical, Photochemical and Bovine Serum Albumin Binding Properties of Novel Water-Soluble Zwitterionic Zinc Phthalocyanine. *Complexes, Synthetic Metals.*, 162 605– 613, 2012.
- [130] YAQUB, SN., Composition Containing A Cationic Substance And A Photoactivator For Improved Washing And Bleaching Of Fabrics. Patent 3,927,967. The Procter & Gamble Company, 09.01.79.
- [131] WIERS, BH., Photoactivated Bleach-Compositions. Patent 734,891, The Procter & Gamble Company, 22.10.1976.
- [132] REINACH, PK., BLODELSHEIM, PD., Water-Soluble Granules Of Phthalocyanine Compounds. Patent US 6,291,412 B1, Ciba Specialty Chemicals Corporation, 18.9.2001.
- [133] ERDİK, E., OBALI, M., YÜKSEKİŞİK, N., ÖKTEMER, A., PEKEL, T., *Denel Organik Kimya. 4: Gazi Kitapevi Tic. LTD. ŞTİ. 741, Ankara, Ocak 2007.*

- [134] SUMNER, M.J., High Performance Materials Containing Nitrile Groups. Doctor Of Philosophy, Department of Chemistry Virginia Polytechnic Institute And State University, 2003.
- [135] YAHYAZADEH, A., AZIMI, V., Synthesis of Phthalocyanine Derivatives By Synergistic Effect of two Catalysts On Zeolites Under Solvent Conditions. *Elixir Applied Chemistry.*, 49: 9991-9993, 2012.
- [136] YOUNG, JG.: ONYEBUAGU, W., Synthesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines. *Journal of Organic Chemistry.*, 55: 2155-2159, 1990.
- [137] WU, D., ZHAO, Y., ZENG, K., YANG, G., A Novel Benzimidazole-Containing Phthalonitrile Monomer with Unique Polymerization Behavior. *Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.*, 50: 4977–4982, 2012.
- [138] ZHANG, X., MAO, L., ZHANG, D., ZHANG, L., Synthesis, Characterization and Electrochemistry of Novel Unsymmetrical Zinc Phthalocyanines Sensitizer with Extended Conjugation. *Journal of Molecular Structure.*, 1022: 153–158, 2012.
- [139] ZUGLE, R., LITWINSKI, C., TORTO, N., NYOKONG, T., Photophysical and Photochemical Behavior of Electrospun Fibers of a Polyurethane Polymer Chemically Linked to Lutetium Carboxyphenoxy Phthalocyanine. *New Journal of Chemistry.*, 35: 1588–1595, 2011.
- [140] CHIDAWANYIKA, W., NYOKONG, T., The Synthesis and Photophysicochemical Properties of Low-Symmetry Zinc Phthalocyanine Analogues. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 206: 169–176, 2009.
- [141] ÇAKIR, D., ÇAKIR, V., BIYIKLIOĞLU, Z., DURMUŞ, M., KANTEKIN, H., New water soluble cationic zinc phthalocyanines as potential for photodynamic therapy of cancer. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 745-746: 423-431, 2013.
- [142] WU, J., LIN, W., WANG, Z., CHEN, S., Inverstigation of the Hydrogene of Nonfouling Material Poly(sulfobetaine methacrylate) by Low-Field Nuclear Magnetic Resonance. *Langmuir.*, 28: 7436-7441, 2012.
- [143] ACAR, İ., BIYIKLIOĞLU, Z., DURMUŞ, M., KANTEKİN, H., Synthesis, Characterization and Comparative Studies on the Photophysical and Photochemical Properties of Peripherally and Non-Peripherally Tetra-Substituted Zinc (II) Phthalocyanines. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 708-709: 65-74, 2012.

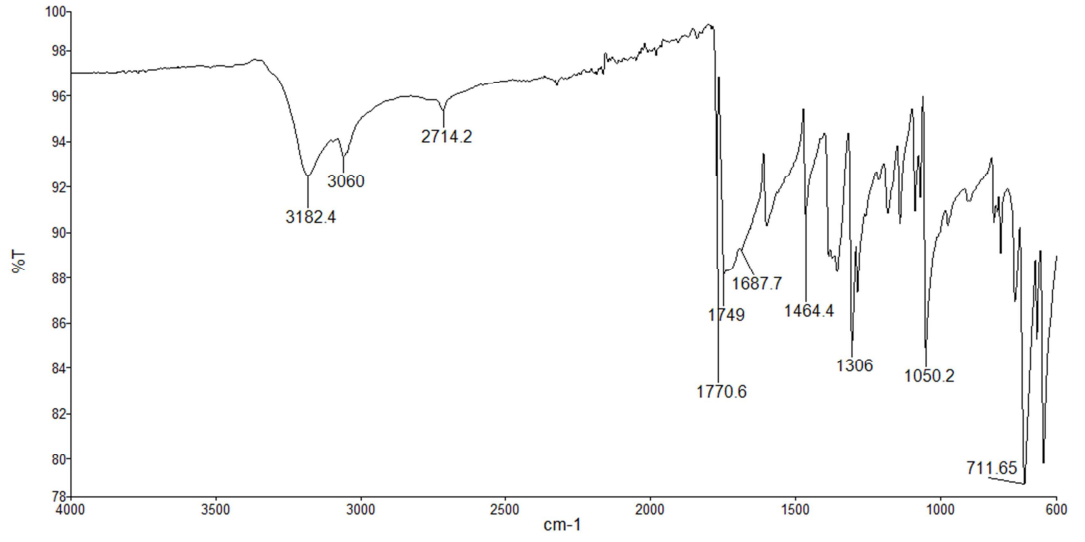
- [144] AYHAN, MM., DURMUŞ, M., GÜREK, AG., AHSEN, V., The Role of the Linker Heteroatom and the Position of the Substituents on the Mesogenic Properties of Nickel (II) Phthalocyanines. *Synthetic Metals*, 195: 83–90, 2014.
- [145] ÇAMUR, M., AHSEV, M., DURMUŞ, M., First Comparison of Photophysical and Photochemical Properties of Non-Ionic, Ionic and Zwitterionic Gallium (III) and Indium (III) Phthalocyanines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 219, 217–227, 2011.
- [146] ROSSETTI, FC., LOPES, LB., VE ARKADAŞLARI., Delivery system to avoid self-aggregation and to improve in vitro and in vivo skin delivery of a phthalocyanine derivative used in the photodynamic therapy. *Journal of Controlled Release*, 155: 400–408, 2011.
- [147] VITTAR, NBR., PRUCCAA, CG., STRASSERT, C., AWRUCH, J., RIVAROLA, VA., Cellular inactivation and antitumor efficacy of a new zinc phthalocyanine with potential use in photodynamic therapy. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 40: 2192–2205, 2008.
- [148] ÇAMUR, M., DURMUŞ, M., BULUT, M., Highly singlet oxygen generative water-soluble coumarin substituted zinc(II) phthalocyanine photosensitizers for photodynamic therapy. *Polyhedron*, 41: 92–103, 2012.
- [149] KOLAROVA, H., NEVRELOVA, P., BAJGAR, R., JIROVA, D., KEJLOVA, K., STRNAD, M., In vitro photodynamic therapy on melanoma cell lines with phthalocyanine. *Toxicology in Vitro*, 21: 249–253, 2007.
- [150] TAPAJOS., ECC., LONGO, JP., SIMIONI, AR., LACAVA, ZGM., SANTOS, MFMA., MORAIS, PC., TEDESCO, AC., AZEVEDO, RB., In vitro photodynamic therapy on human oral keratinocytes using chloroaluminum-phthalocyanine. *Oral Oncology*, 44: 1073– 1079, 2008.
- [151] TEKDAŞ, DA., DURMUŞ, M., YANIK, H., AHSEN, V., Photodynamic therapy potential of thiol-stabilized CdTe quantum dot-group 3A phthalocyanine conjugates (QD-Pc). *Spectrochimica Acta Part A*, 93: 313– 320, 2012.
- [152] ODA, K., OGURA, S., OKURA, I., Preparation of a water-soluble fluorinated zinc phthalocyanine and its effect for photodynamic therapy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 59: 20–25, 2000.

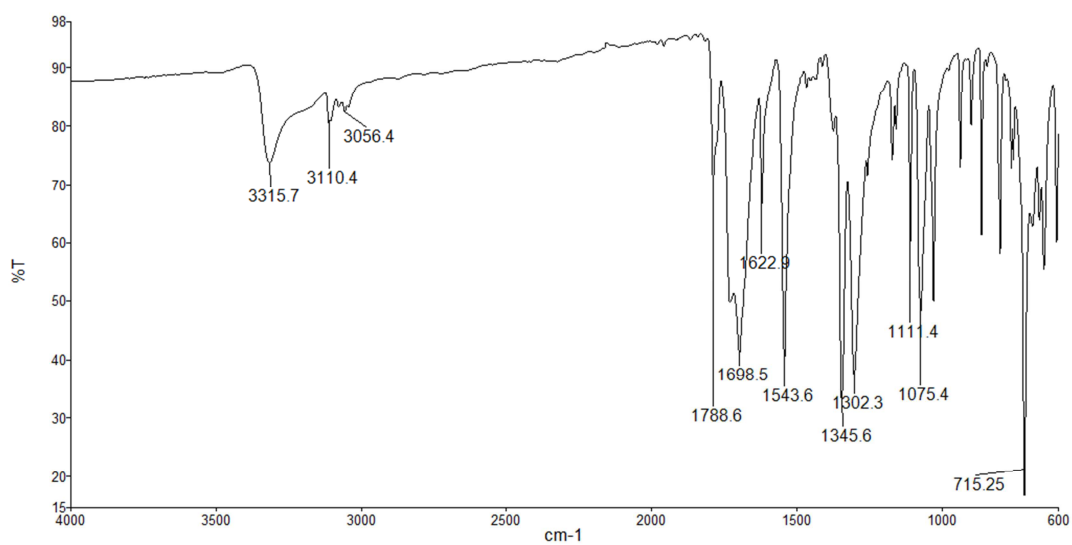
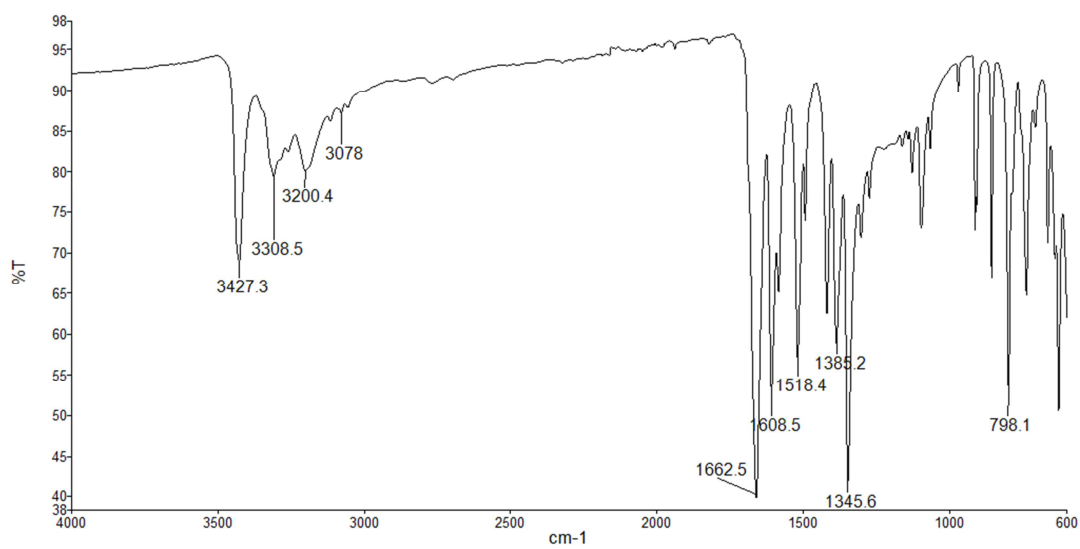
- [153] ZHANGA, X., WANGA, Y., NIU, LIHONG., Titanyl phthalocyanine and its soluble derivatives: Highly efficient photosensitizers for singlet oxygen production. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 209: 232–237, 2010.
- [154] NASCIMENTO, F.B., MANIERI, TM., CERCHIARO, G., RIBEIRO, AO., Synthesis of unsymmetrical phthalocyanine derivatives and their interaction with mammary MCF7 cells. *Dyes and Pigments.*, 99: 316–322, 2013.
- [155] MULI, DK., RAJAPUTRA, P., YOU, Y., MCGRATH, DV., Asymmetric ZnPc–rhodamine B conjugates for mitochondrial targeted photodynamic therapy. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.*, 24: 4496–4500, 2014.
- [156] ZORLU, Y., Solketal ve Gliserol Süstitüe Ftalosiyeninler. Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü., 2010.

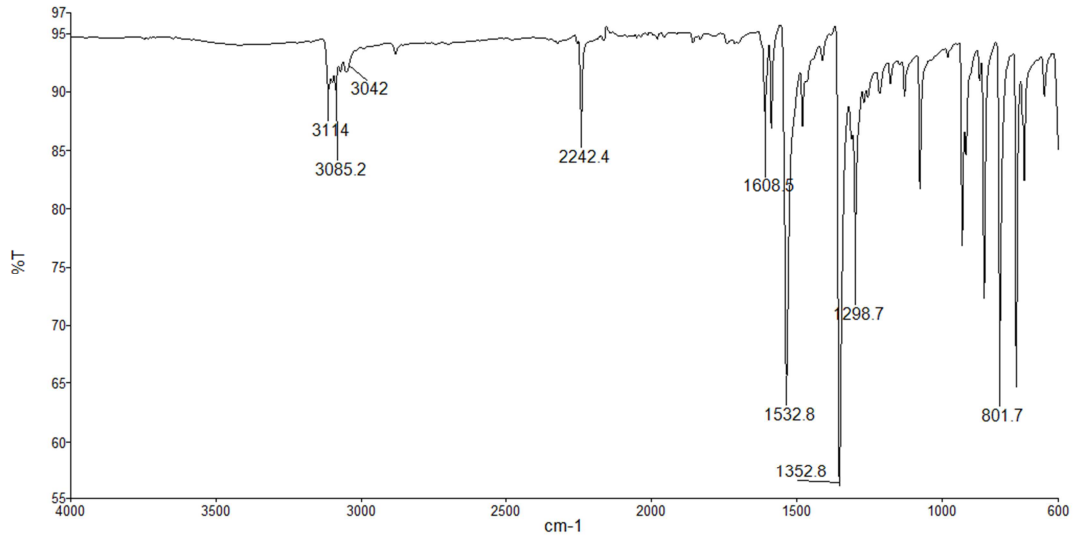
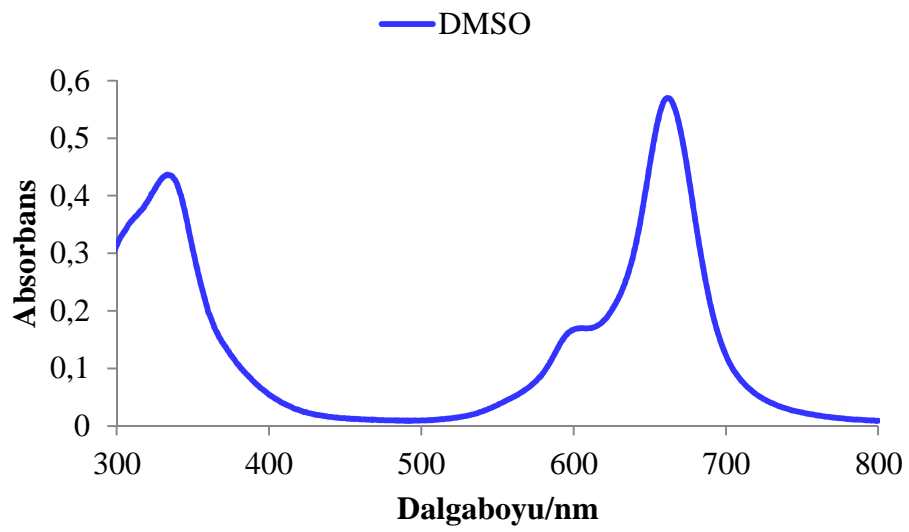
EKLER

EK A: 4-Nitroftalonitril Sentezine Ait Spektrumlar

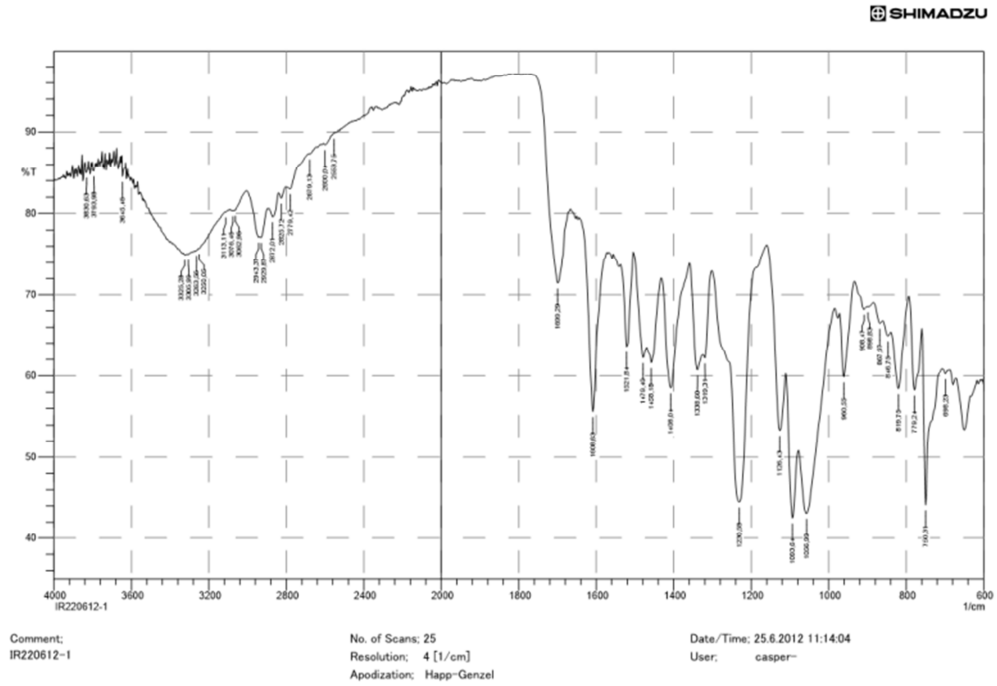
EK A1. Ftalimit'e ait IR spektrumu



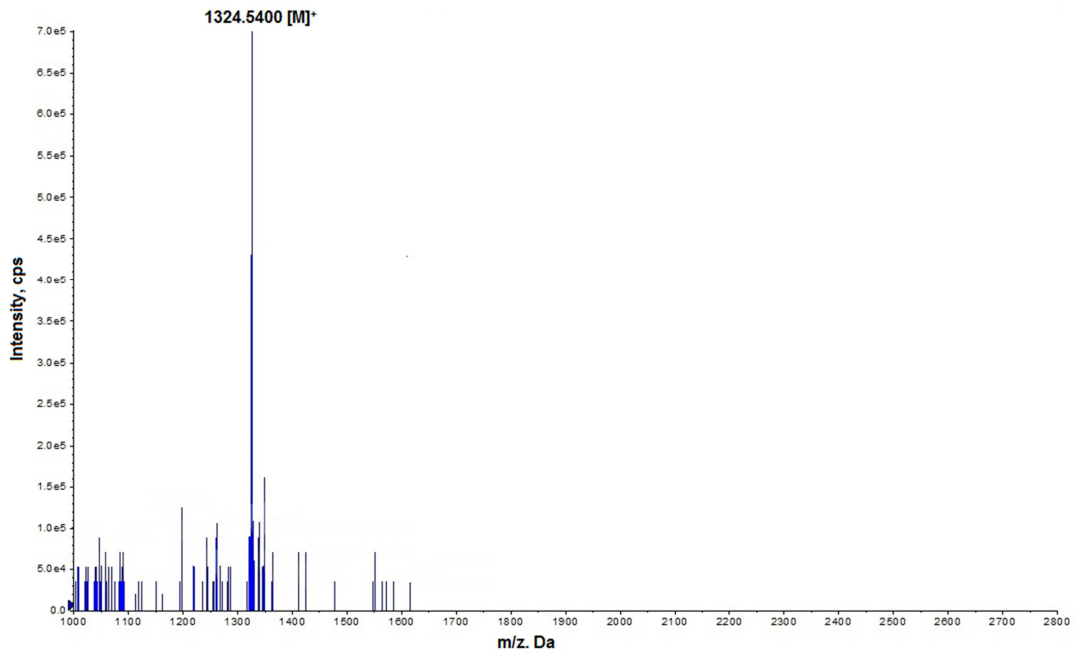
EK A2. 4-Nitroftalimid ait IR spektrumu**EK A3. 4-Nitroftalamid ait IR spektrumu**

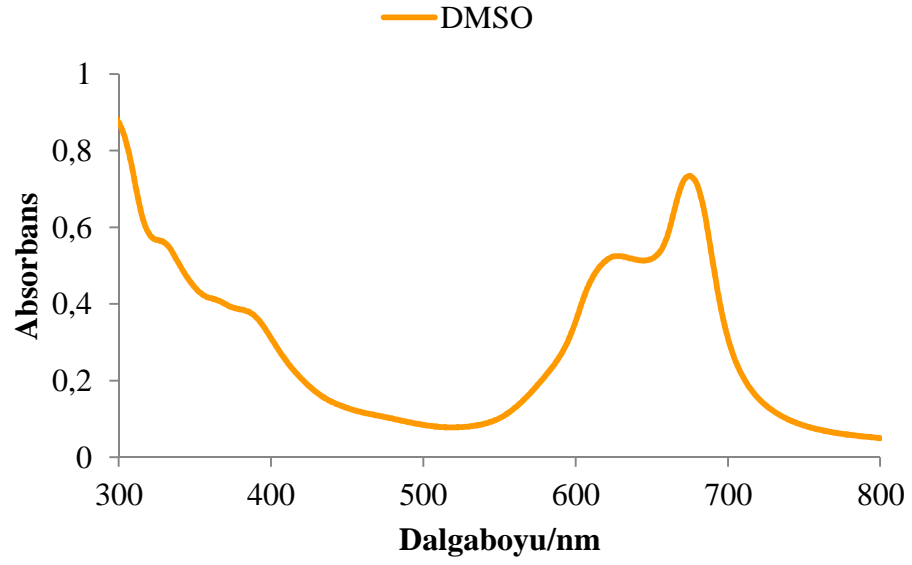
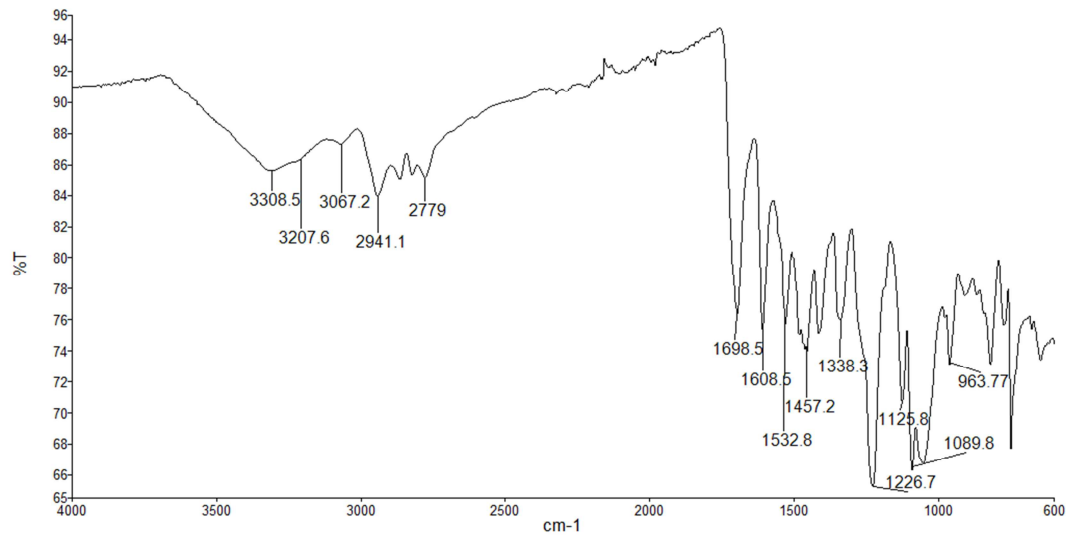
EK A4. 4- Nitroftalonitril ait IR spektrumu**EK B: Tez Çalışması Kapsamında Sentezlenen Maddelere (1-41) Ait Spektrumlar****EK B1. 7 bileşiğine ait UV-vis spektrumu**

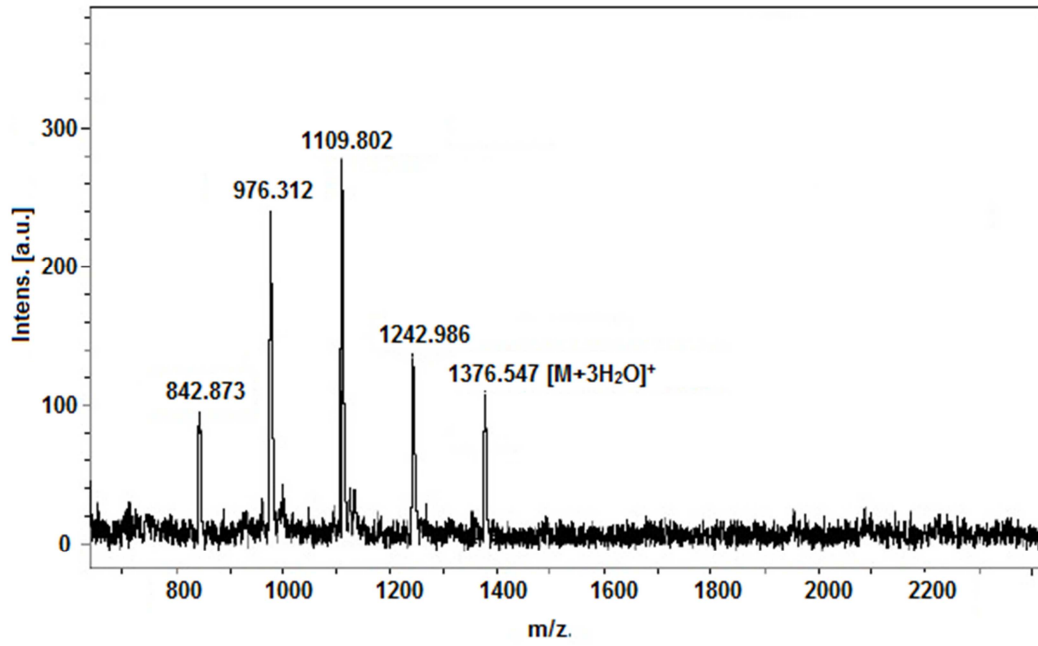
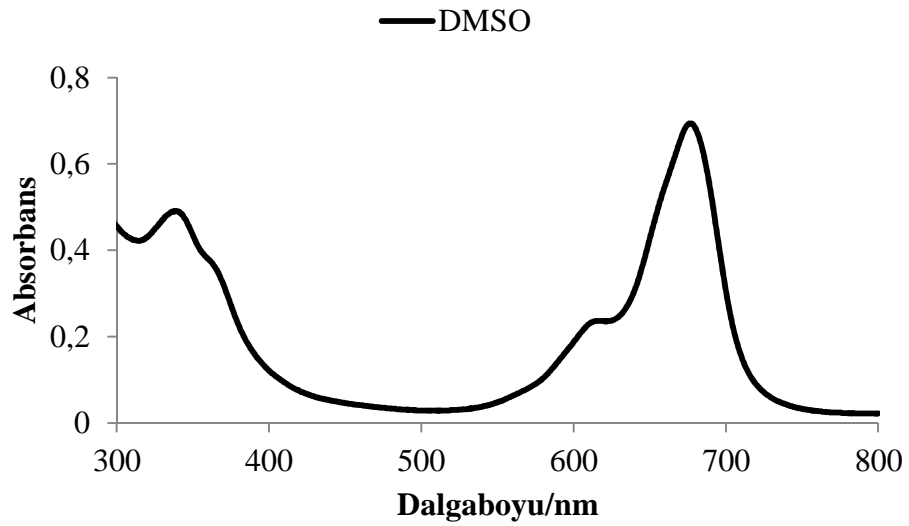
EK B2. 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

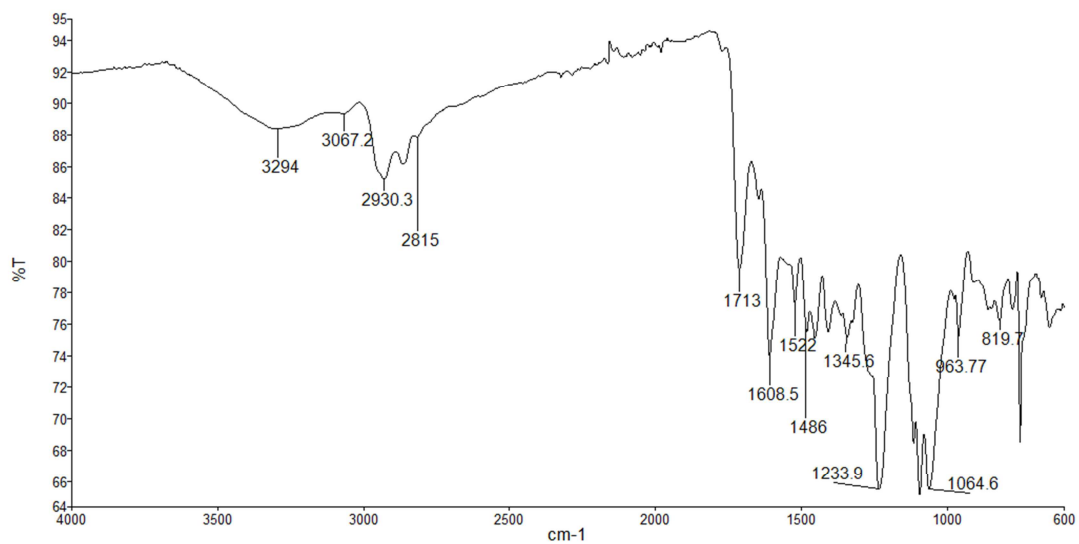
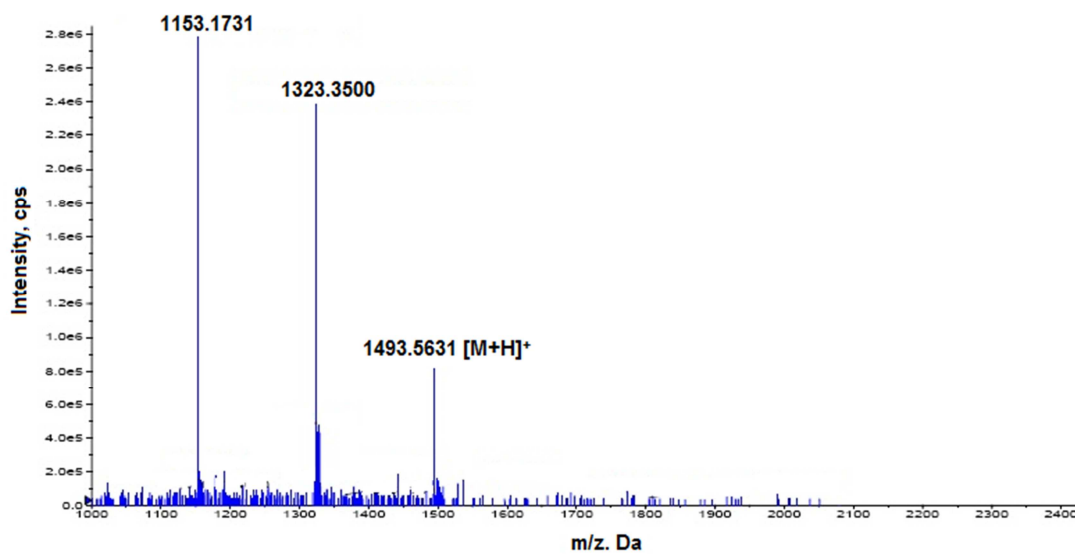


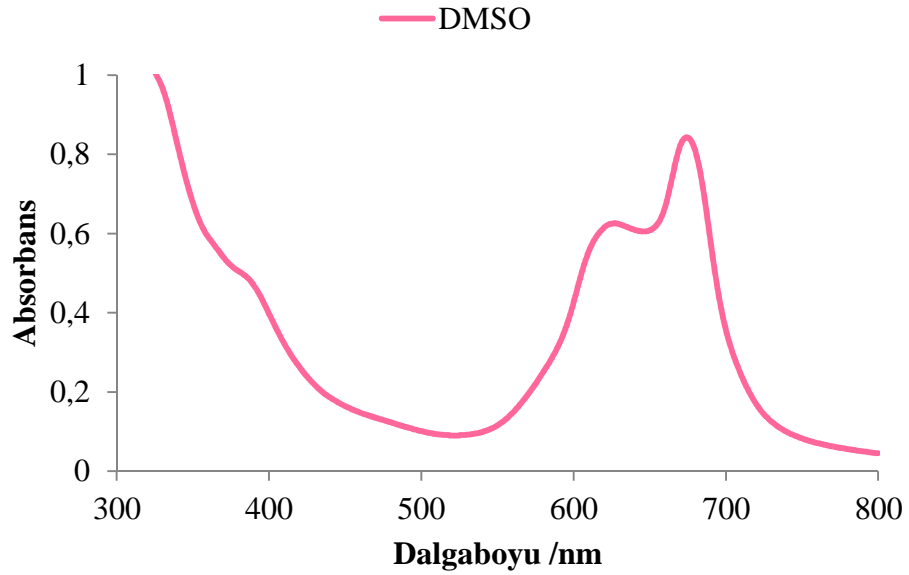
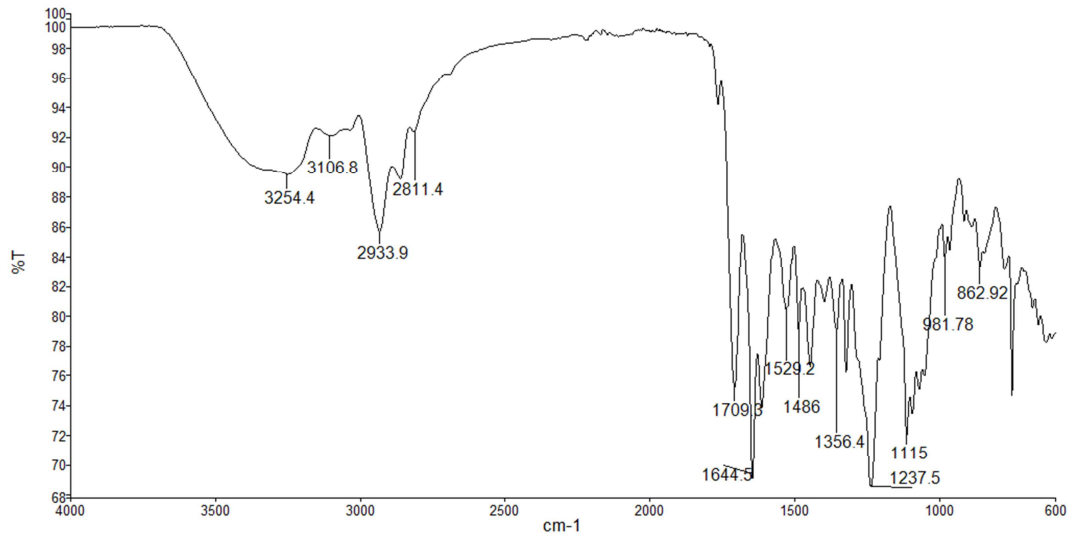
EK B3. 7 bileşiğine ait LCMS-MS (ESI⁺) kütle spektrumu

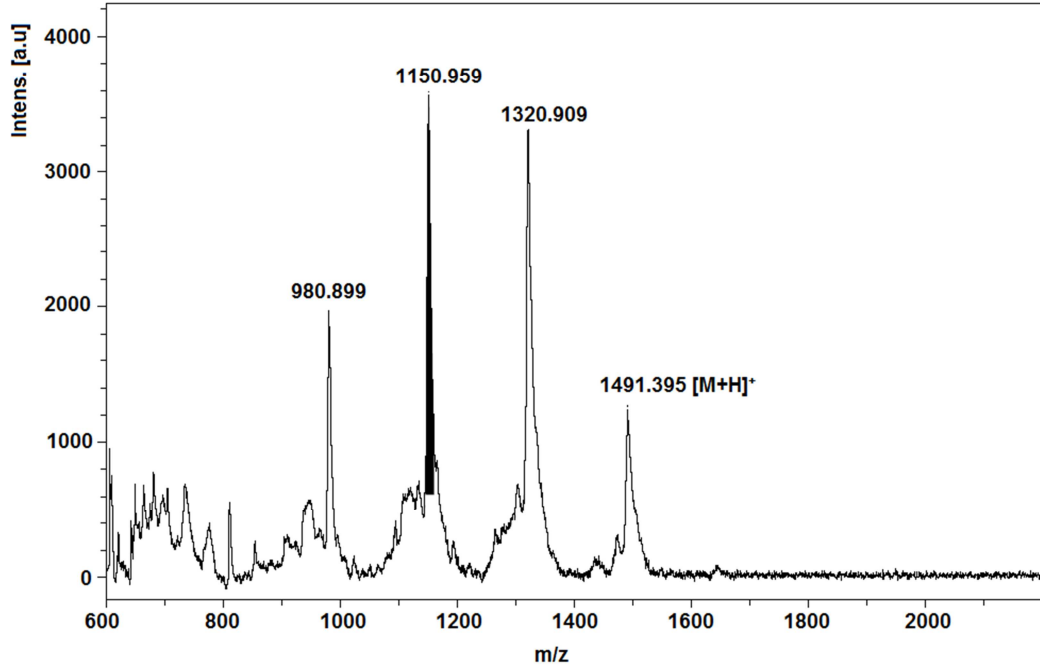
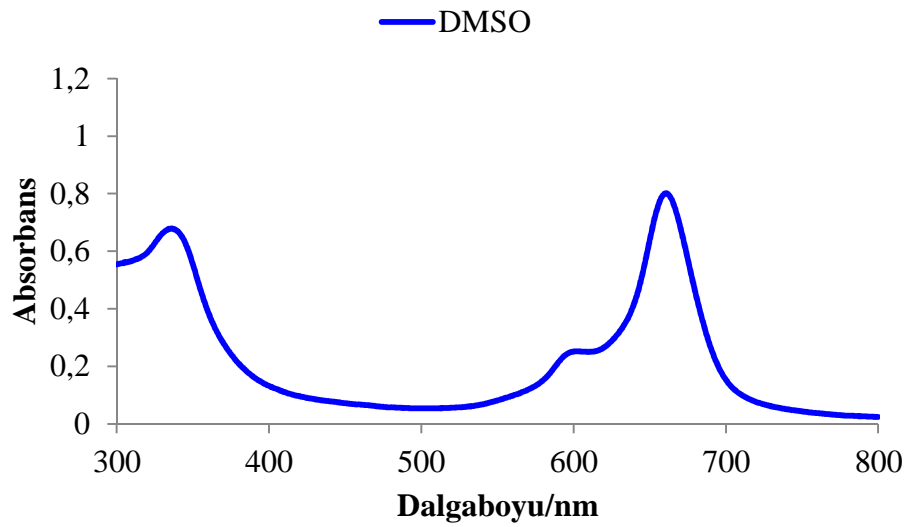


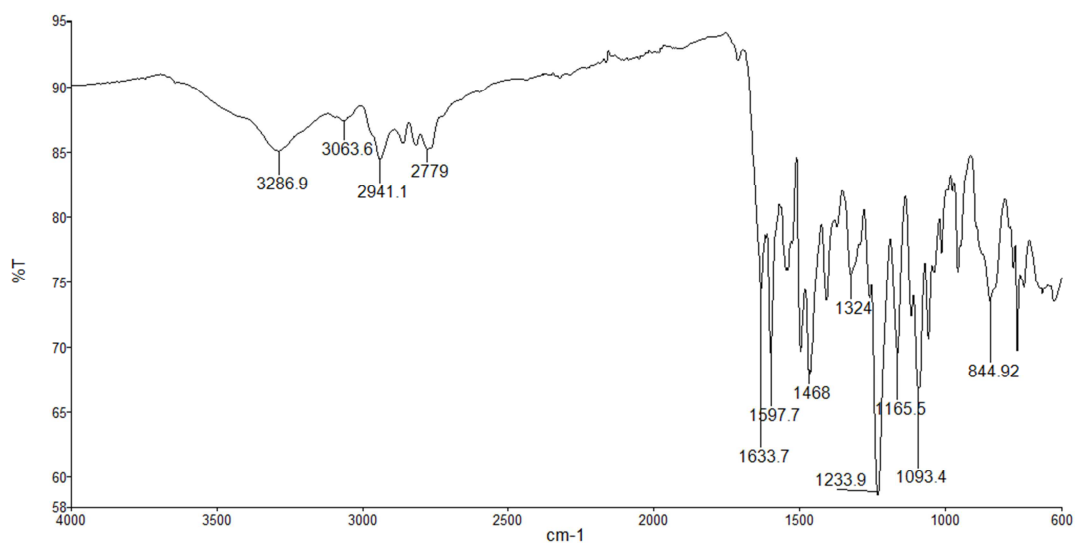
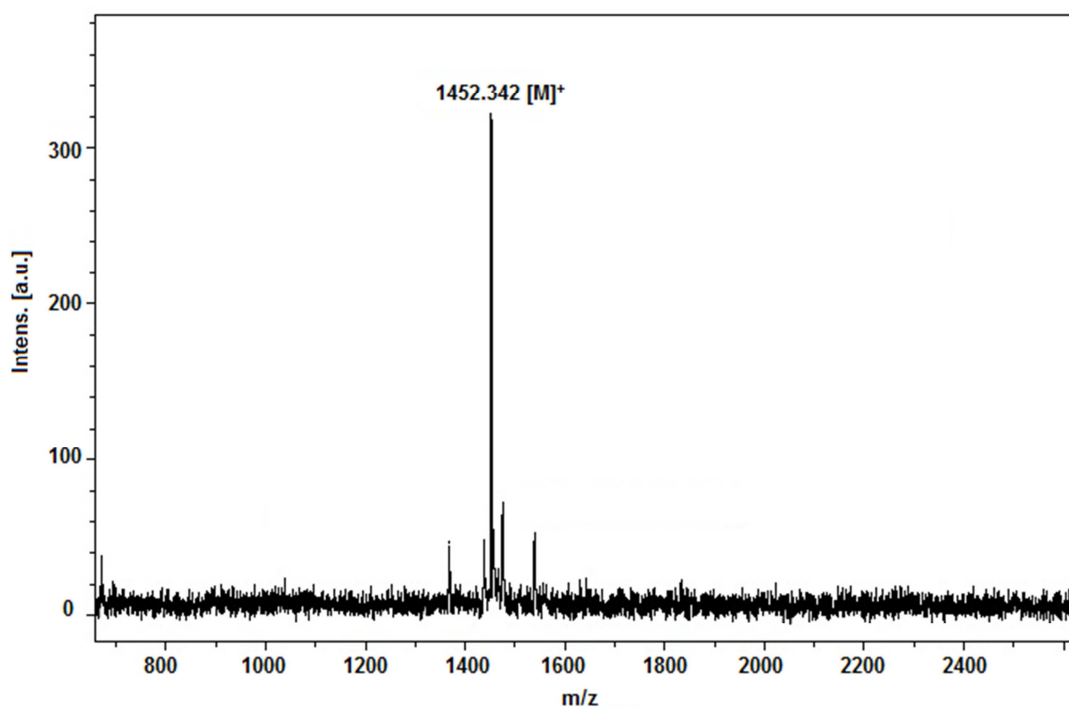
EK B4. 8 bileşğine ait UV-vis spektrumu**EK B5. 8 bileşğine ait FT-IR spektrumu**

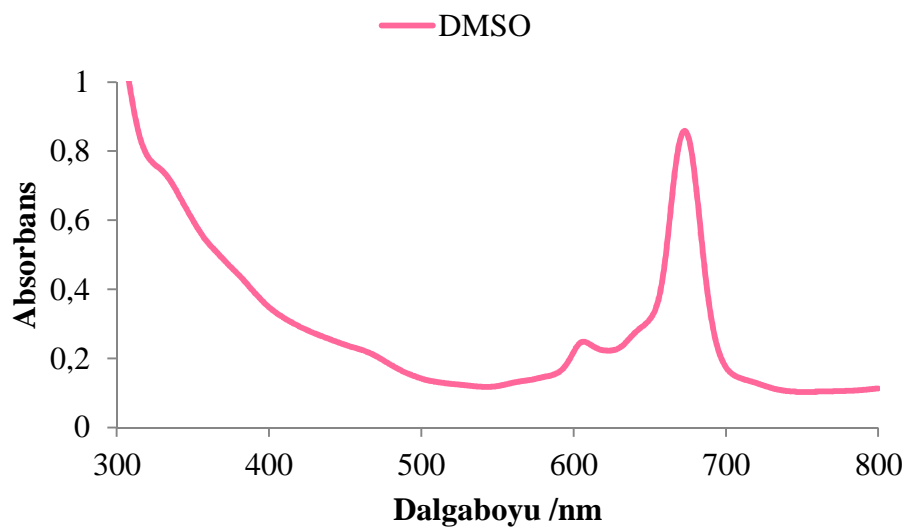
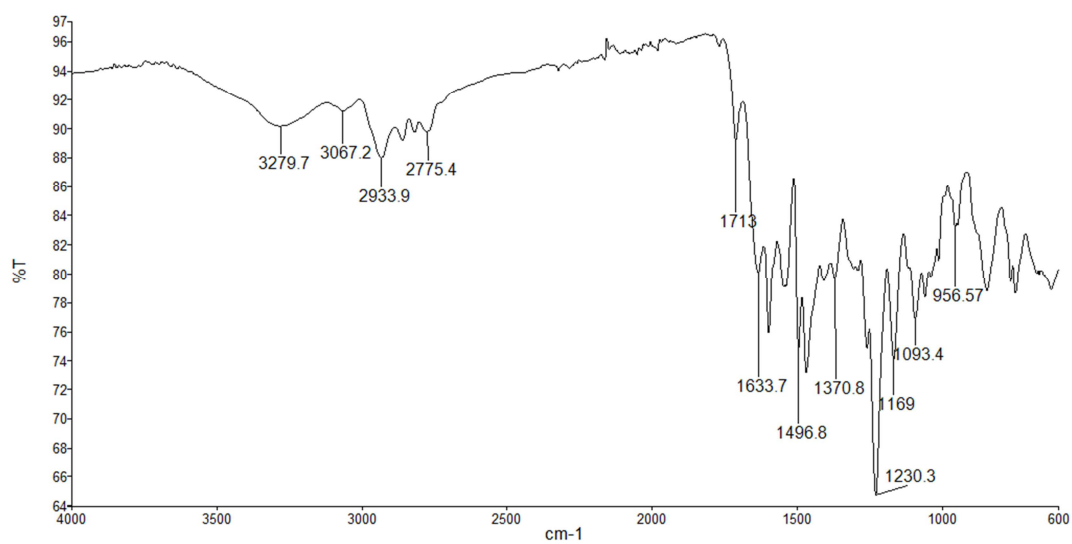
EK B6. 8 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**EK B7. 10 bileşğine ait UV-vis spektrumu**

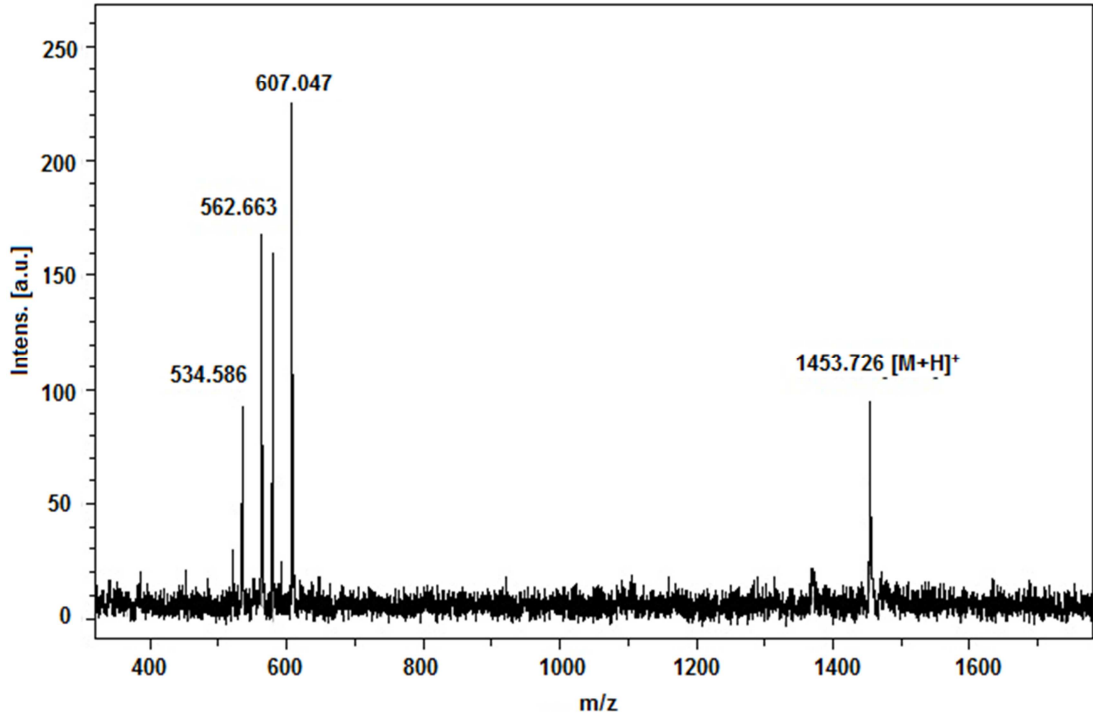
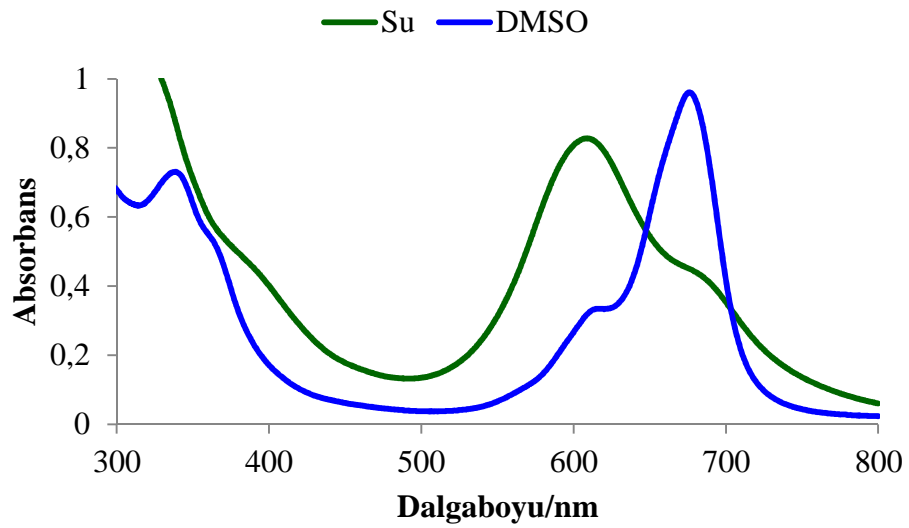
EK B8. 10 bileşğine ait IR spektrumu**EK B9. 10 bileşğine ait LCMS-MS (ESI⁺) kütle spektrumu**

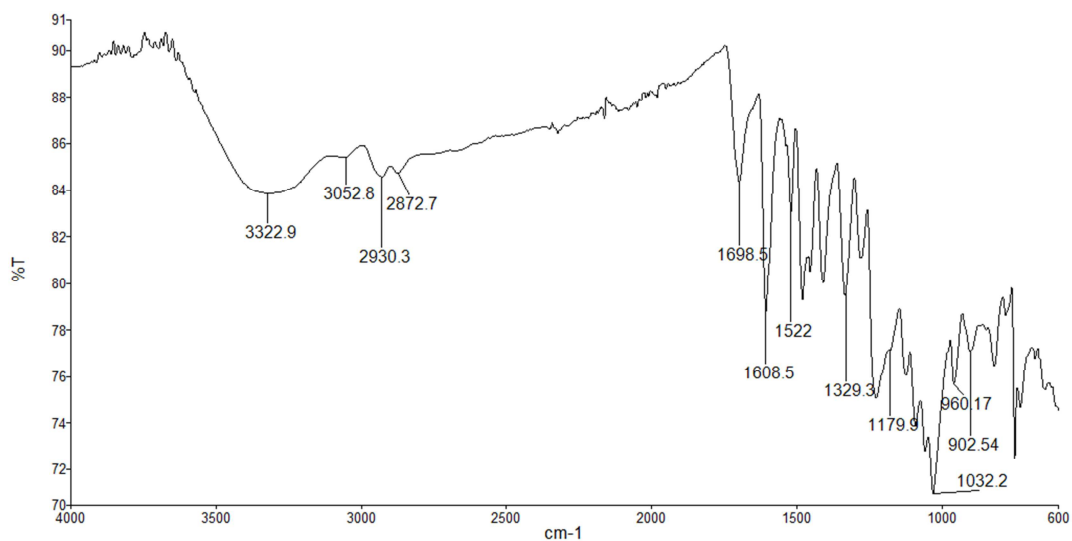
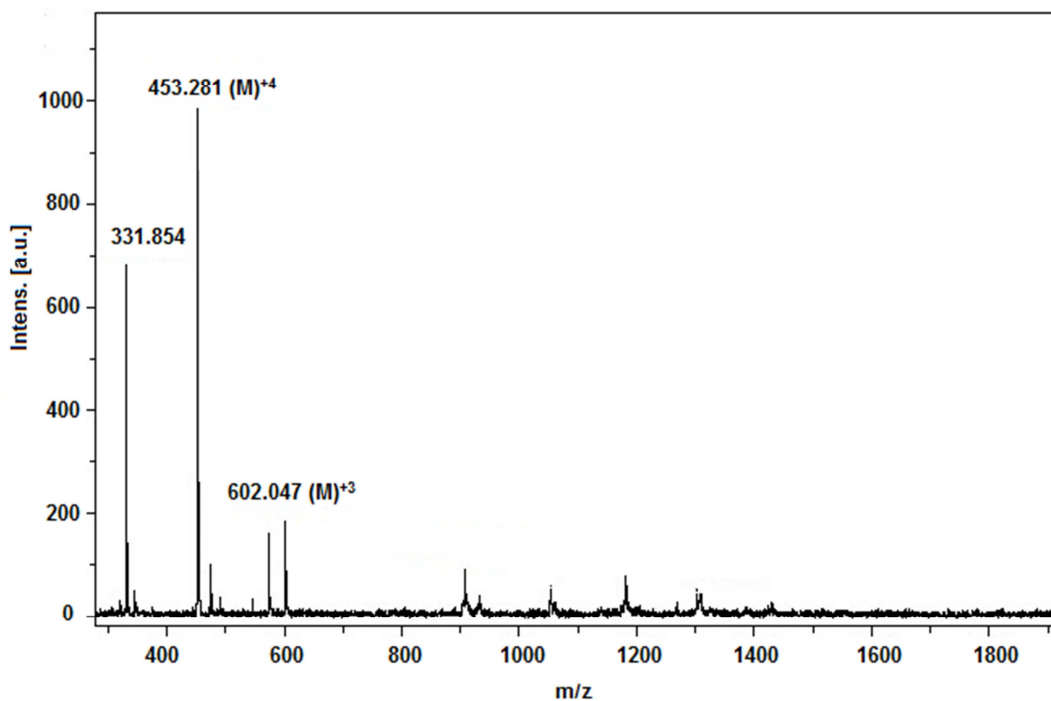
EK B10. 11 bileşğine ait UV-vis spektrumu**EK B11. 11 bileşğine ait IR spektrumu**

EK B12. 11 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**EK B13. 13 bileşğine ait UV-vis spektrumu**

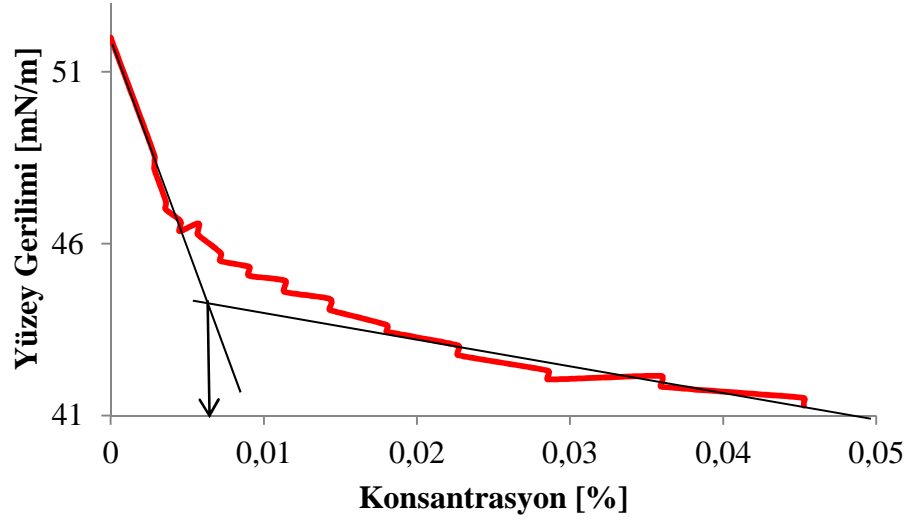
EK B14. 13 bileşğine ait IR spektrumu**EK B15. 13 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

EK B16. 14 bileşğine ait UV-vis spektrumu**EK B17. 14 bileşğine ait IR spektrumu**

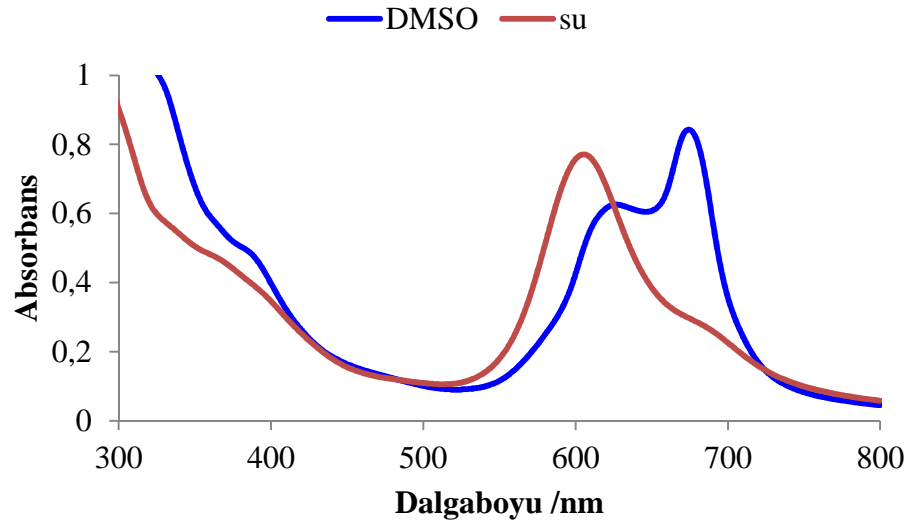
EK B18. 14 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**EK B19. 16 bileşğine ait UV-vis spektrumu**

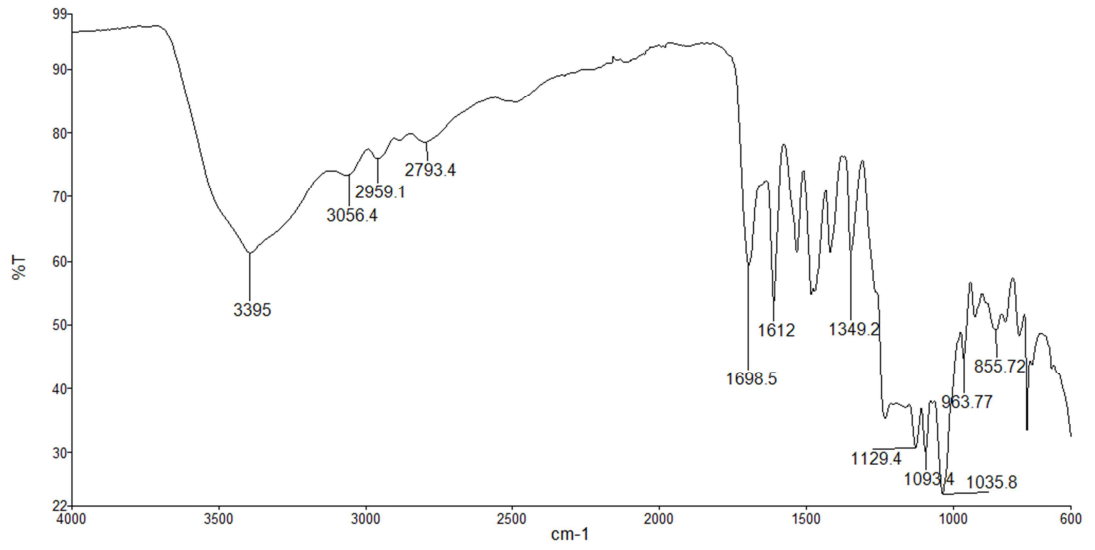
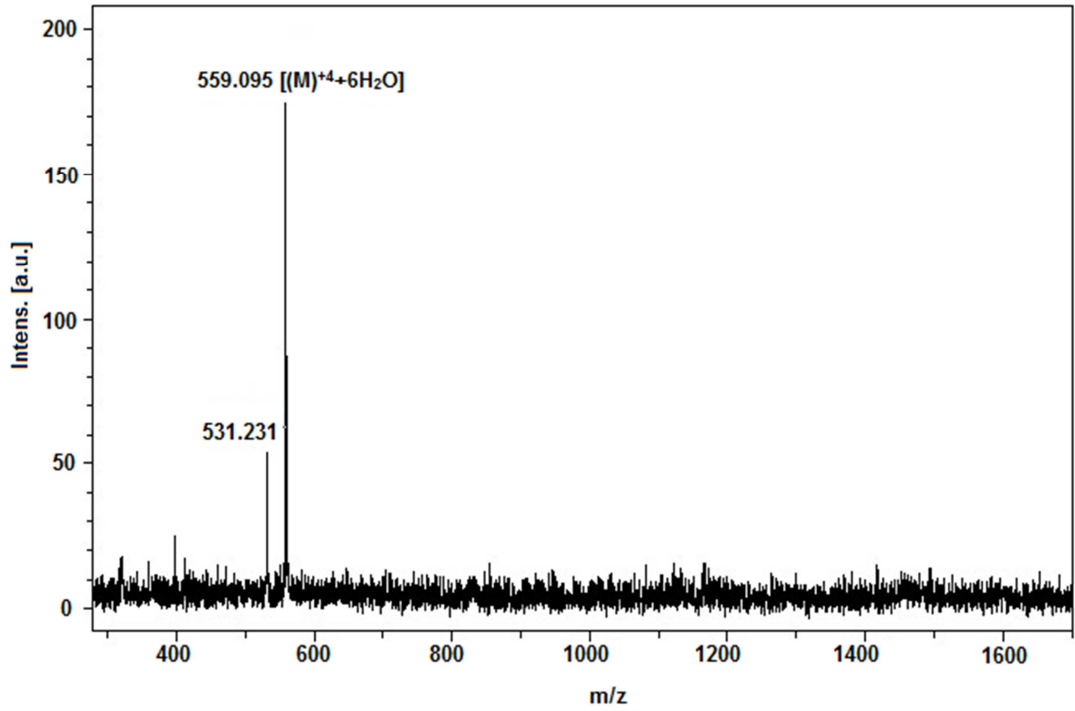
EK B20. 16 bileşğine ait IR spektrumu**EK B21. 16 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

EK B22. 16 bileşğine ait KMK grafiği

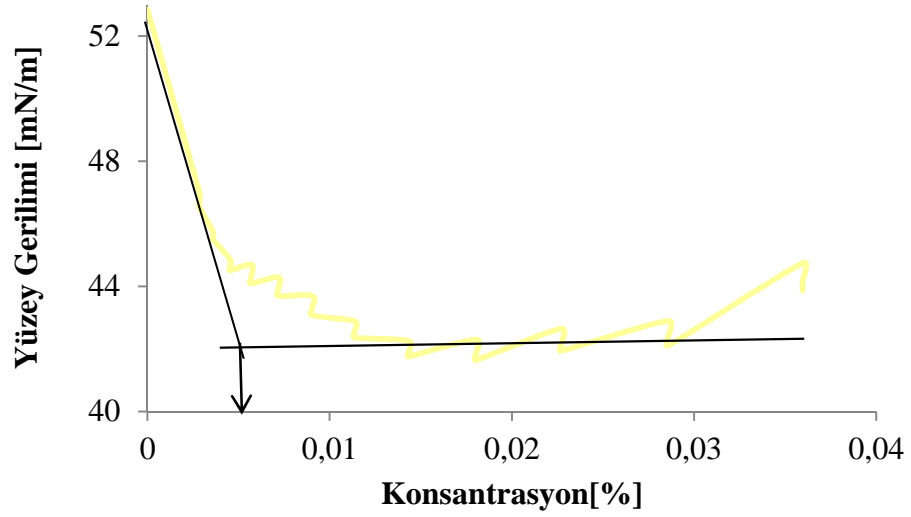


EK B23. 17 bileşğine ait UV-vis spektrumu

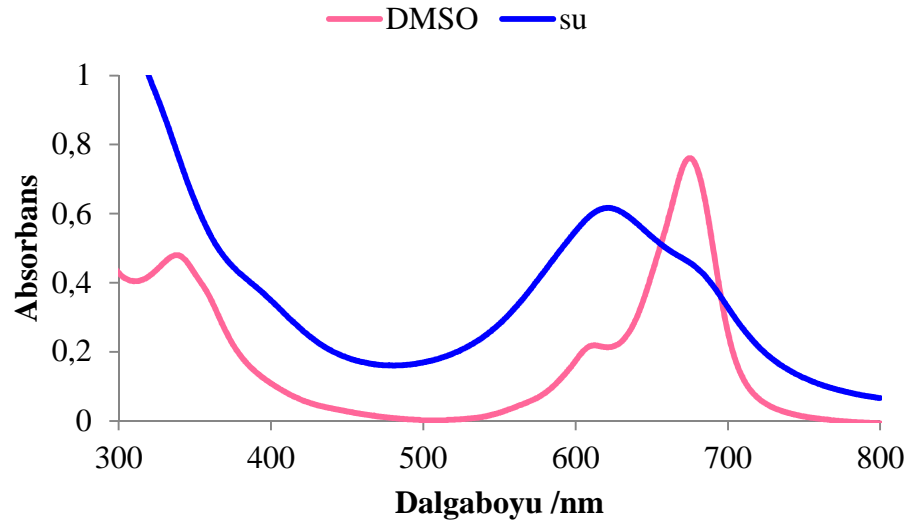


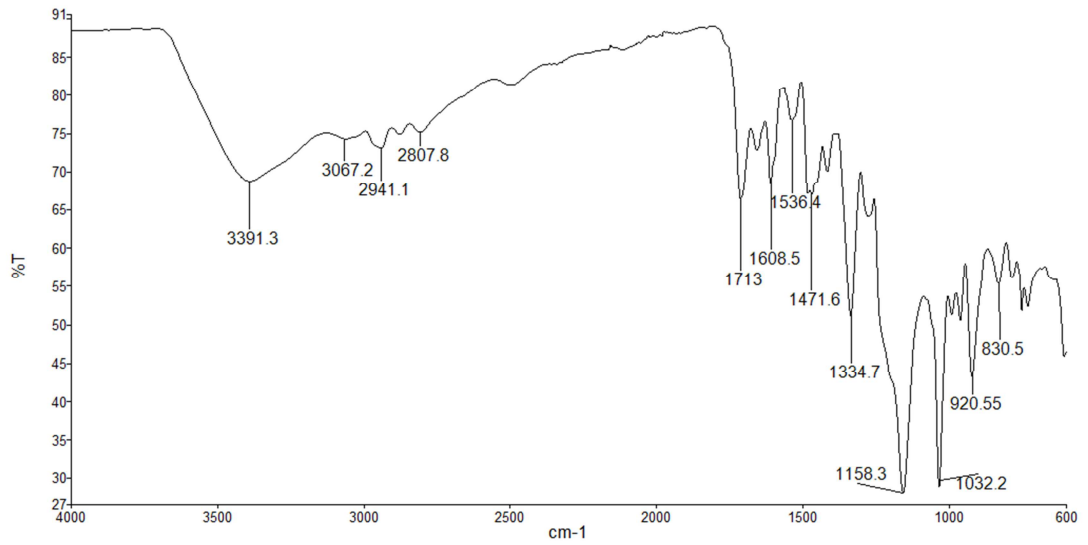
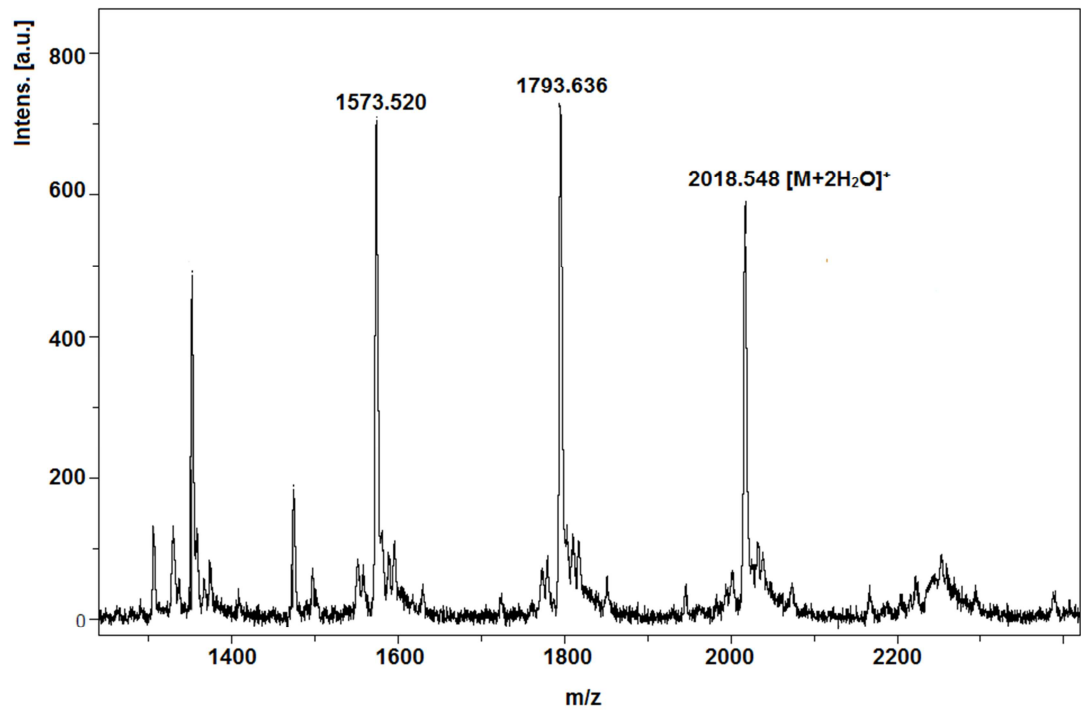
EK B24. 17 bileşğine ait IR spektrumu**EK B25. 17 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

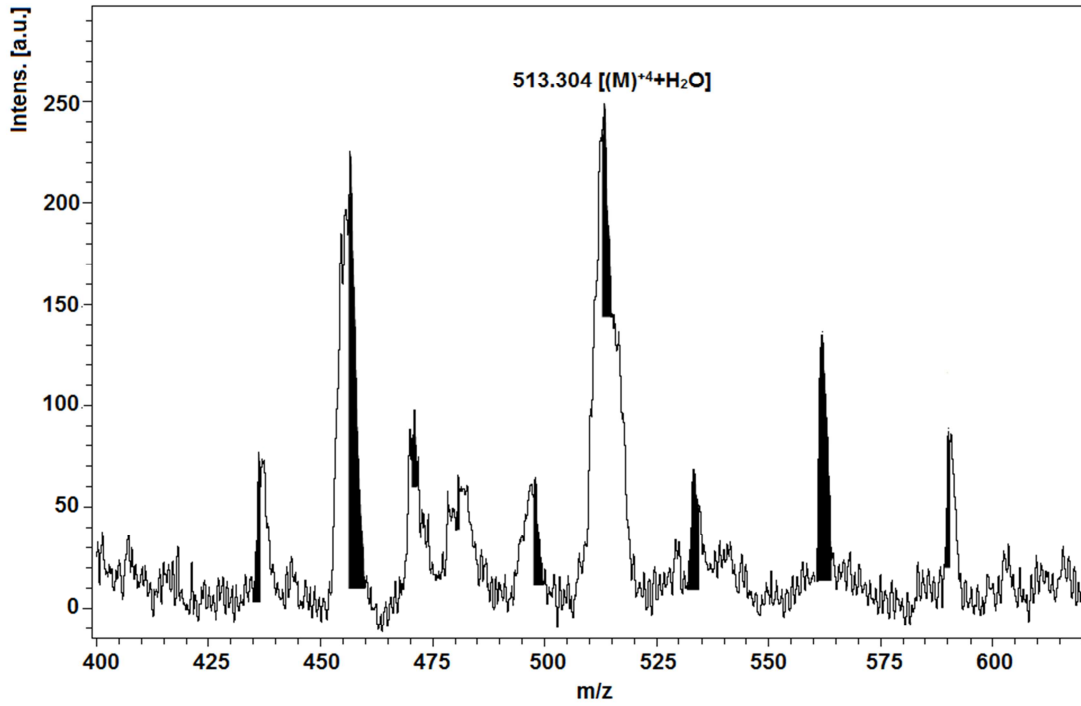
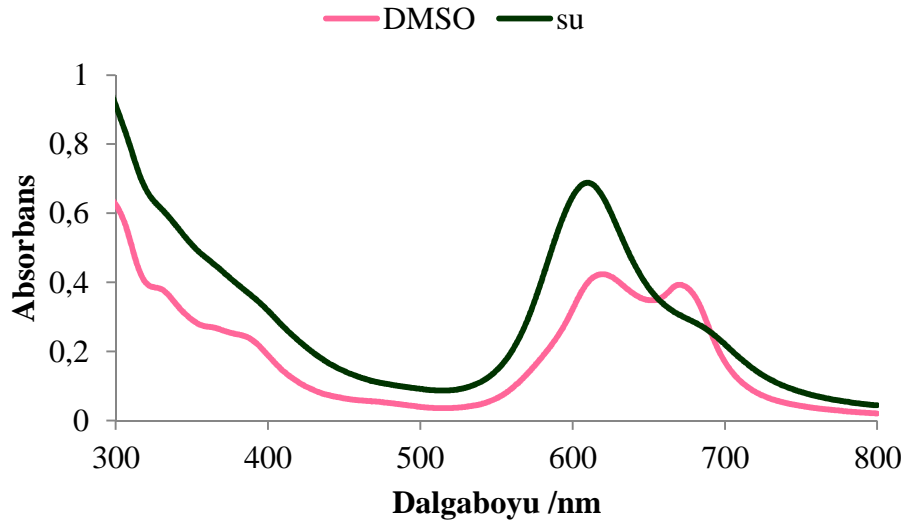
EK B26. 17 bileşğine ait KMK grafiği

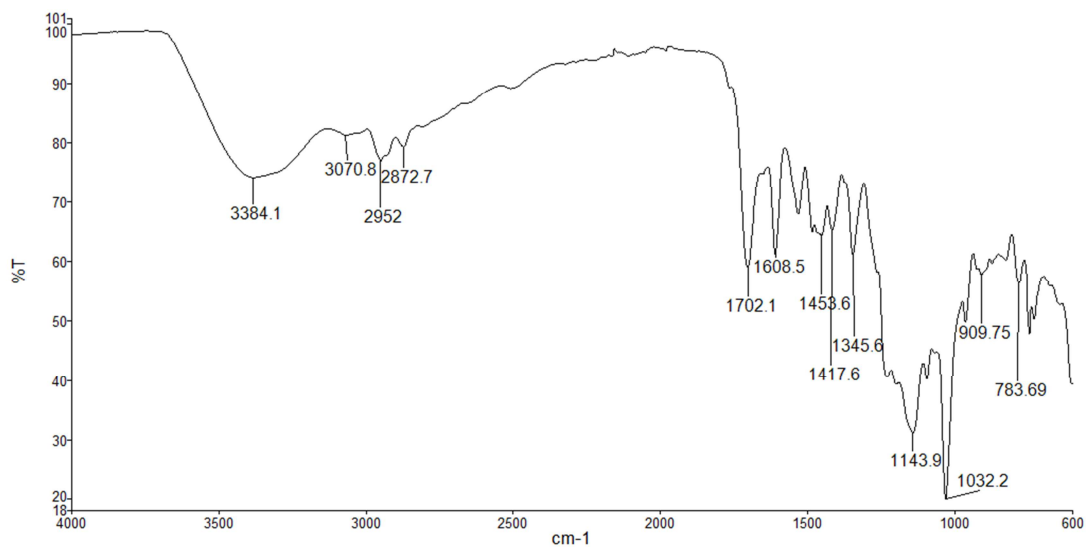
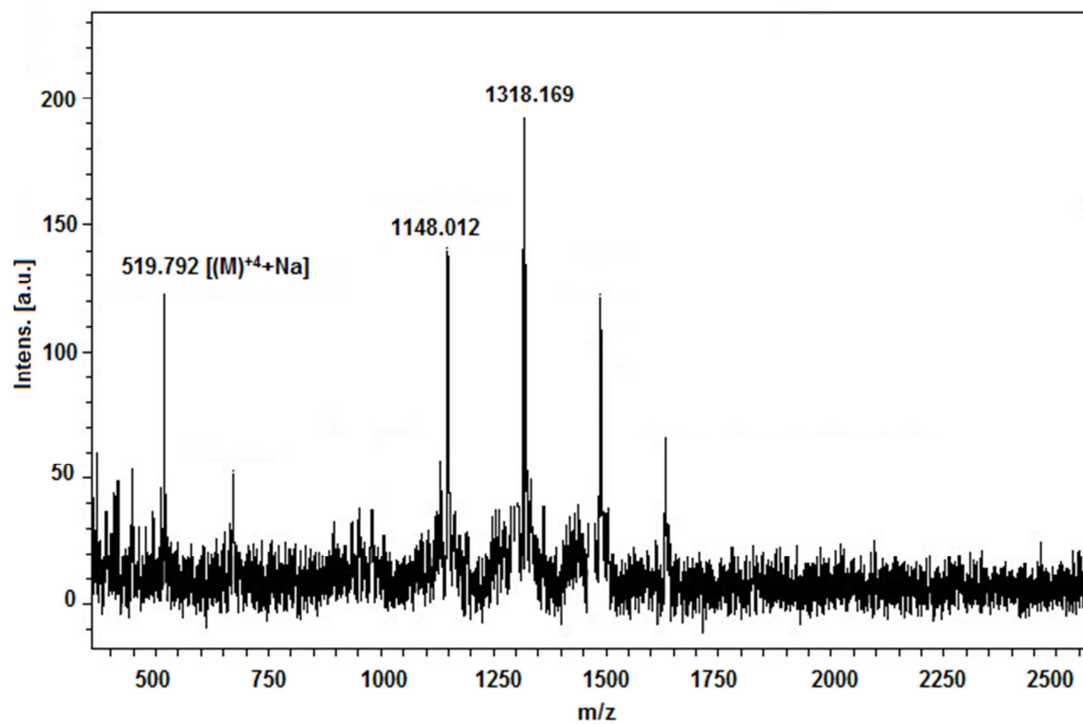


EK B27. 25 bileşğine ait UV-vis spektrumu

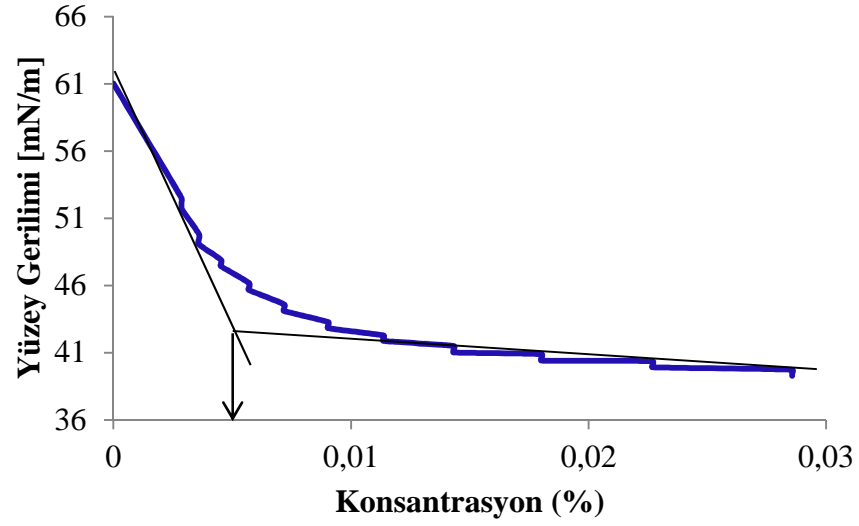


EK B28. 25 bileşğine ait IR spektrumu**EK B29. 25 bileşğine ait LCMS-MS (ESI⁺) kütle spektrumu**

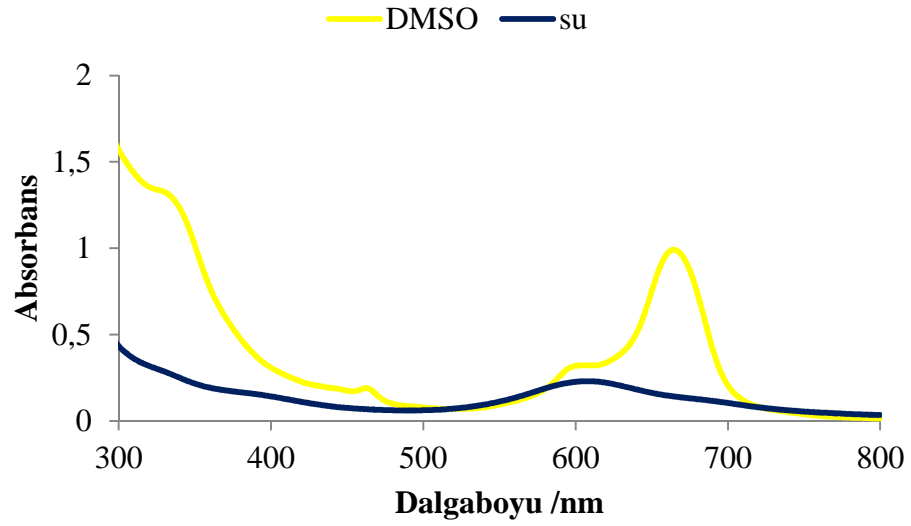
EK B29. 25 bileşğine ait LCMS-MS (ESI⁺) kütle spektrumu (devamı)**EK B30. 26 bileşğine ait UV-vis spektrumu**

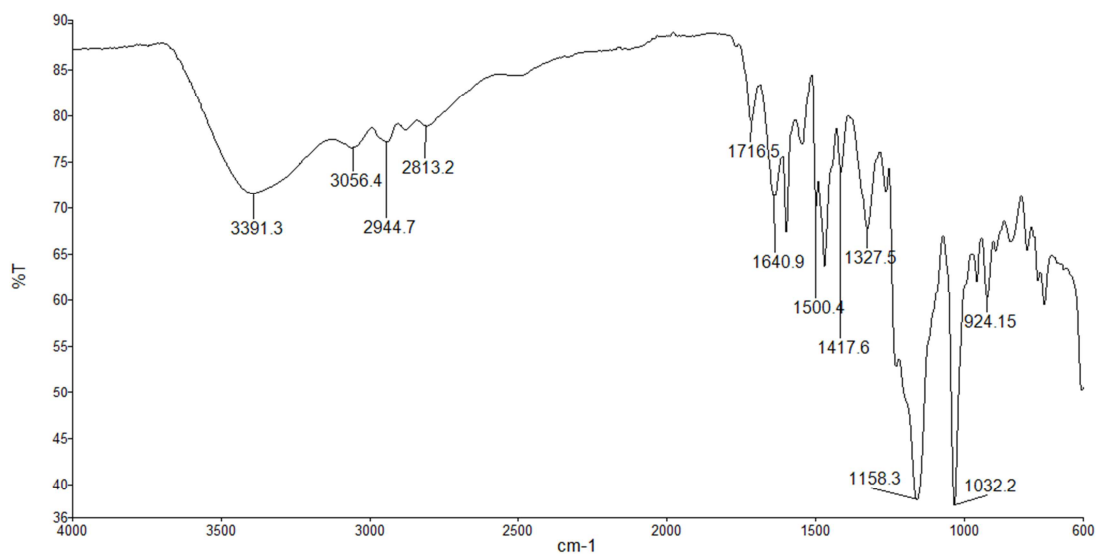
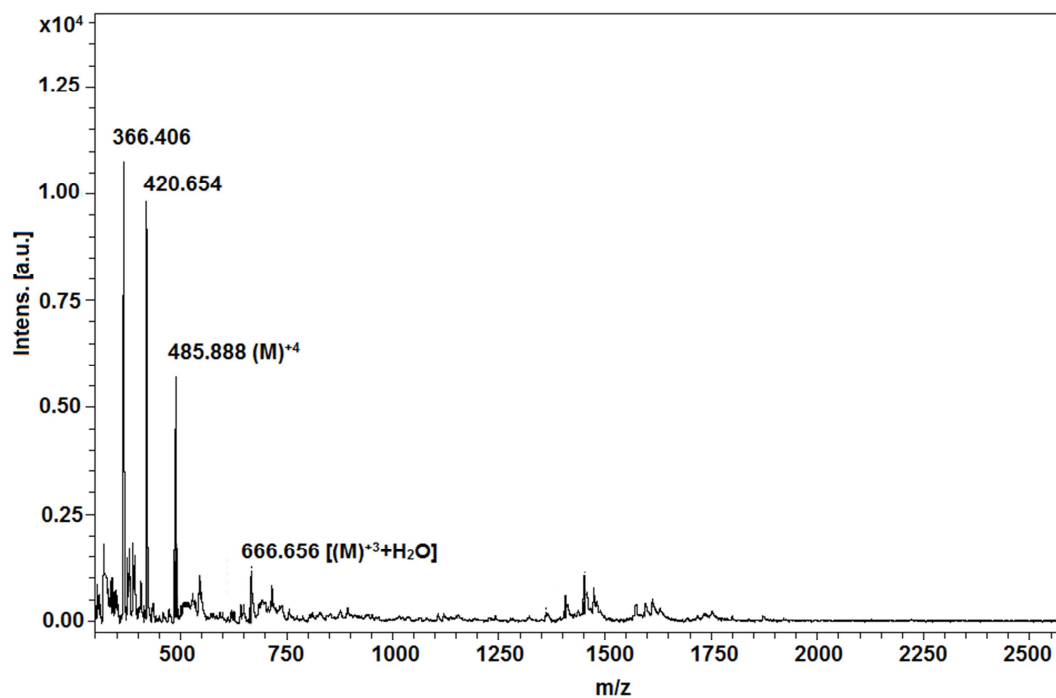
EK B31. 26 bileşğine ait IR spektrumu**EK B32. 26 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

EK B33. 26 bileşğine ait KMK grafiği

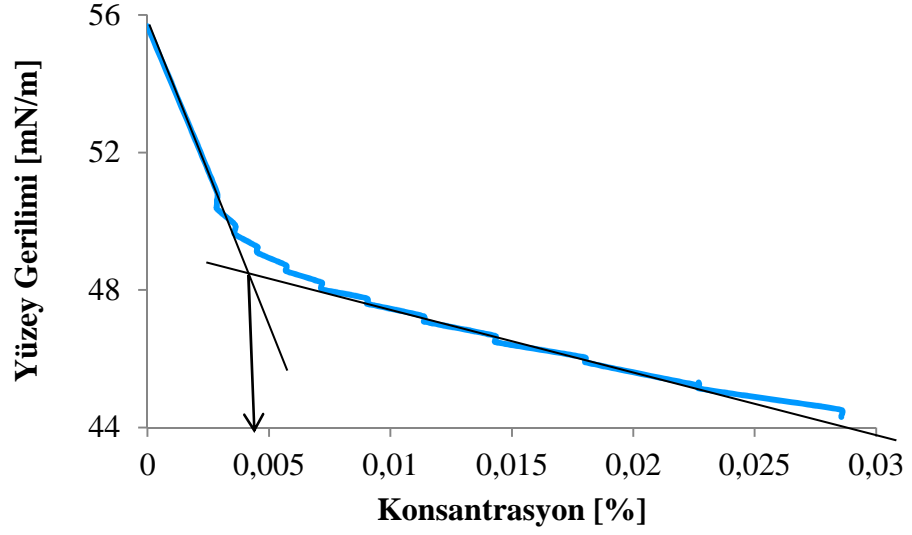


EK B34. 34 bileşğine ait UV-vis spektrumu

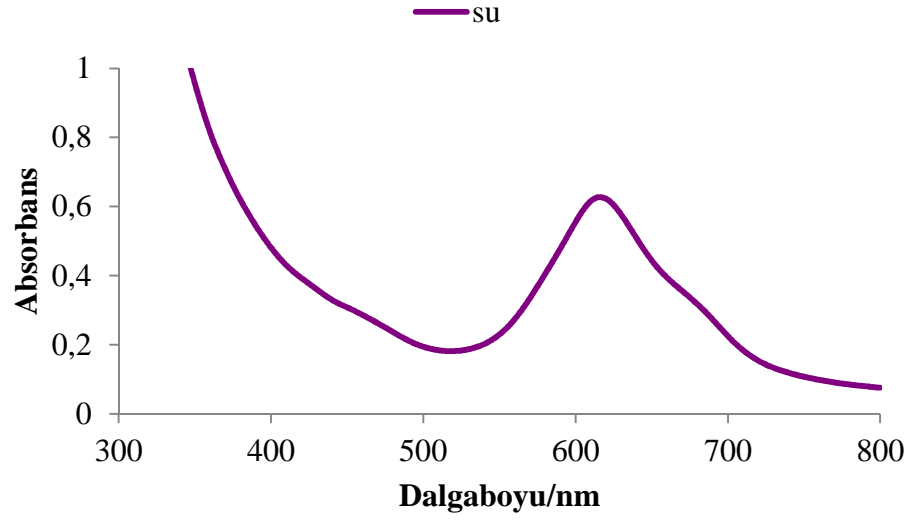


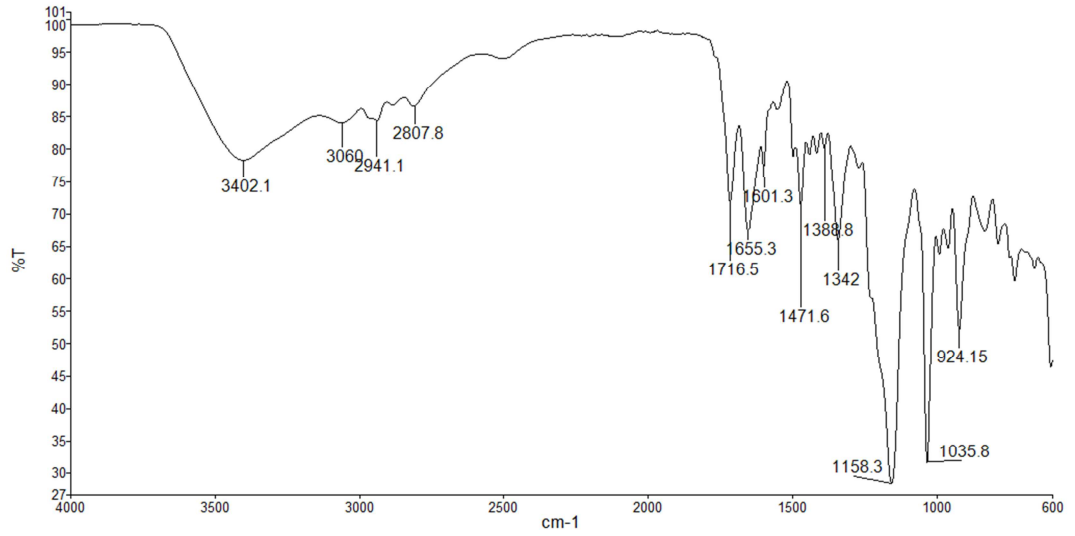
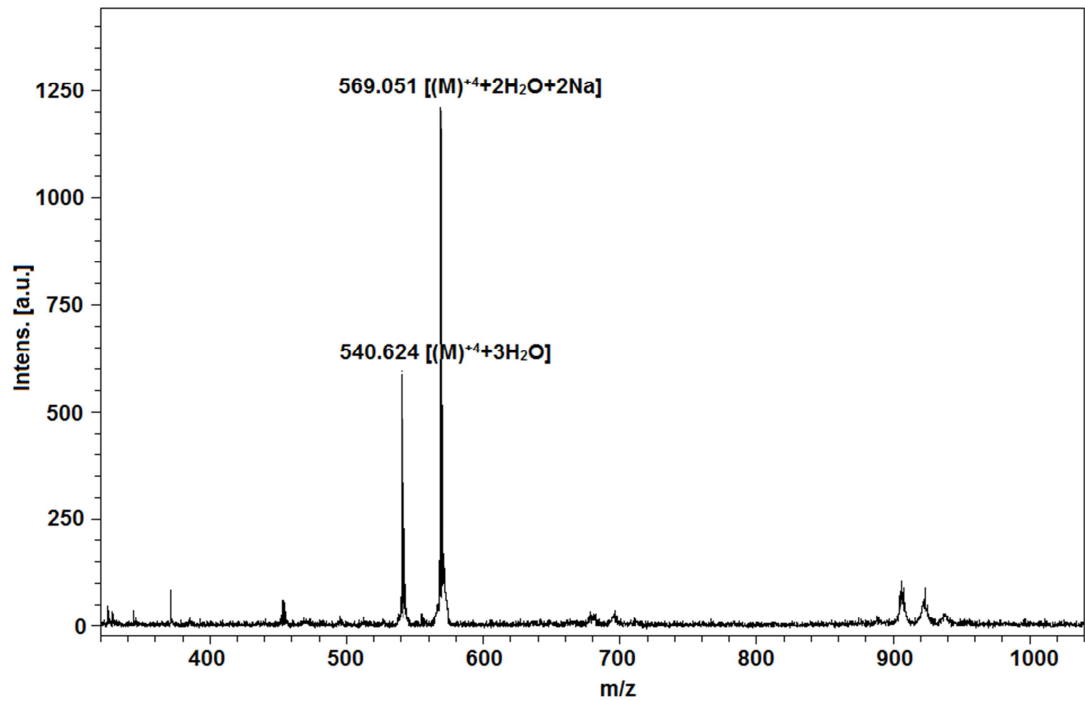
EK B35. 34 bileşğine ait IR spektrumu**EK B36. 34 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

EK D37. 34 bileşğine ait KMK grafiği

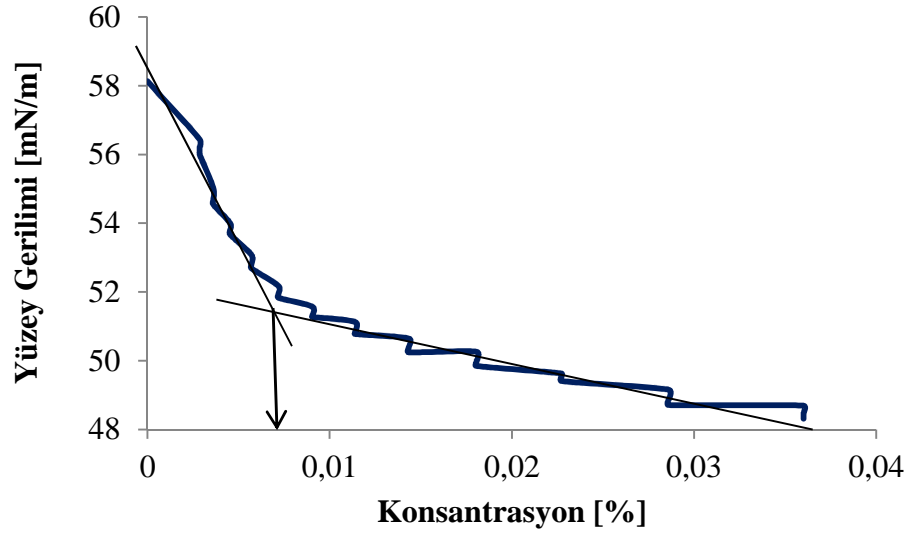


EK B38. 35 bileşğine ait UV-vis spektrumu

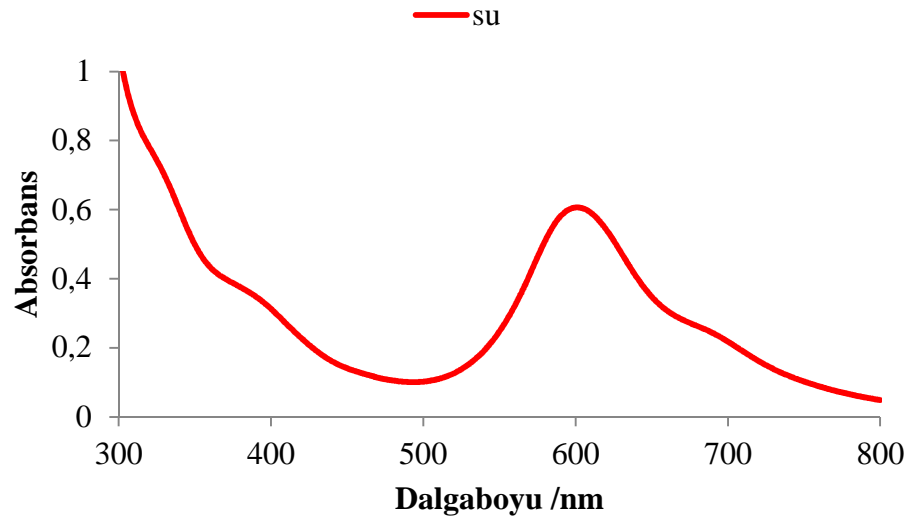


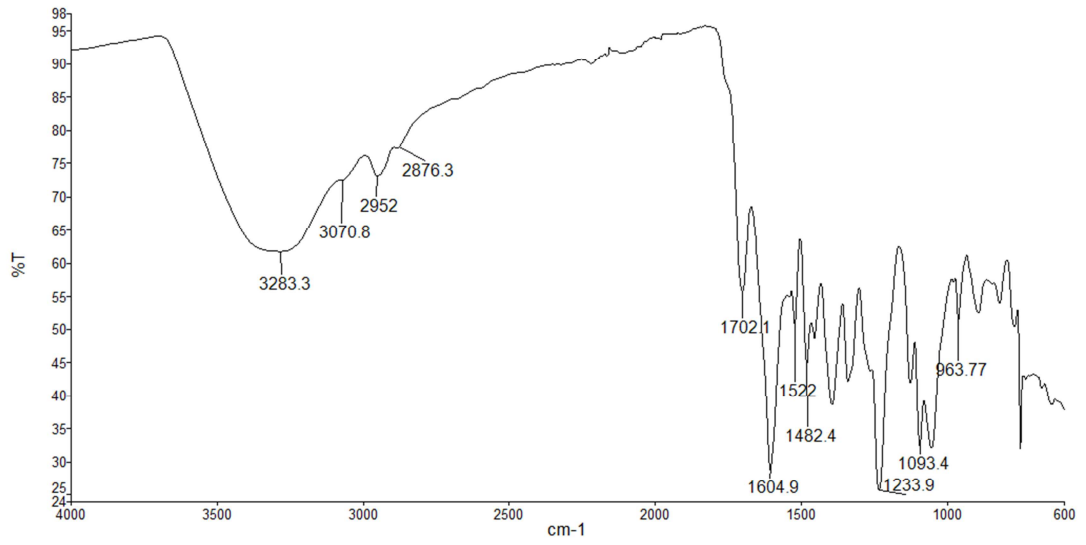
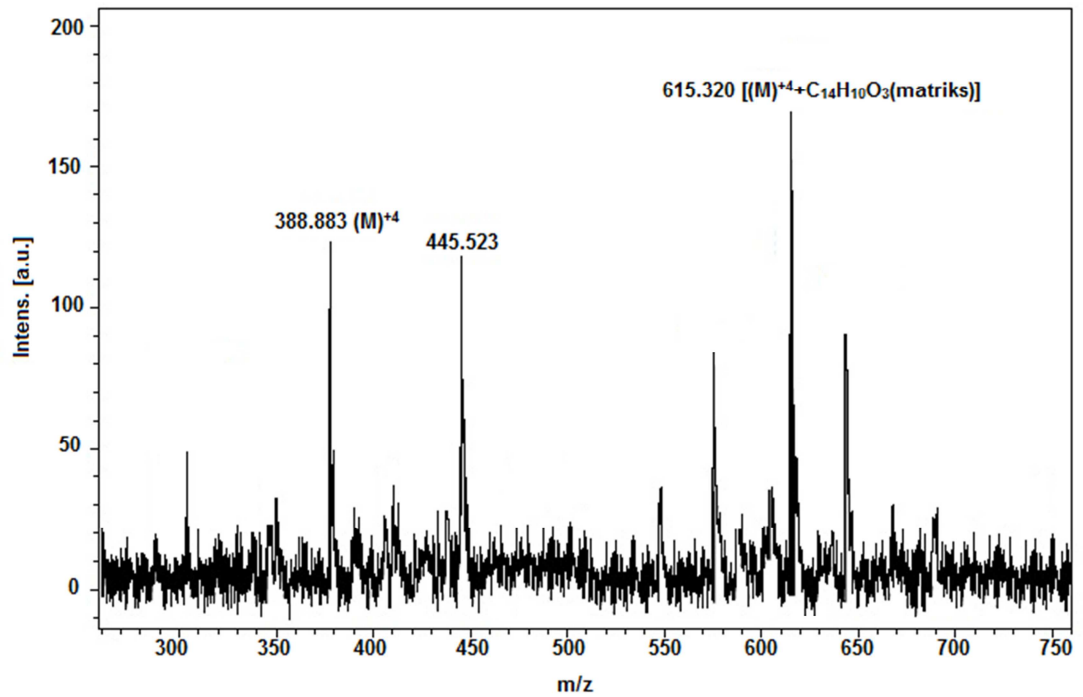
EK B39. 35 bileşğine ait IR spektrumu**EK B40. 35 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

EK B41. 35 bileşğine ait KMK grafiği

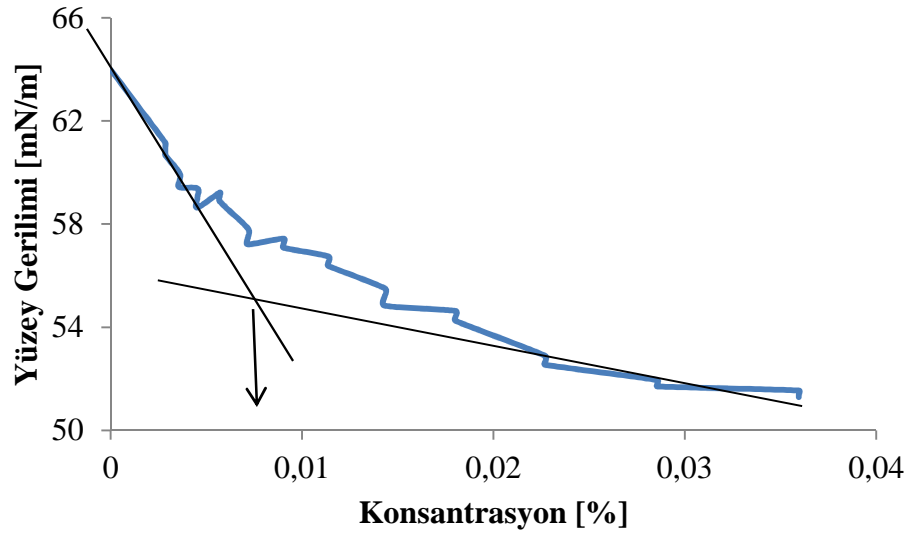


EK B42. 19 bileşğine ait UV-vis spektrumu

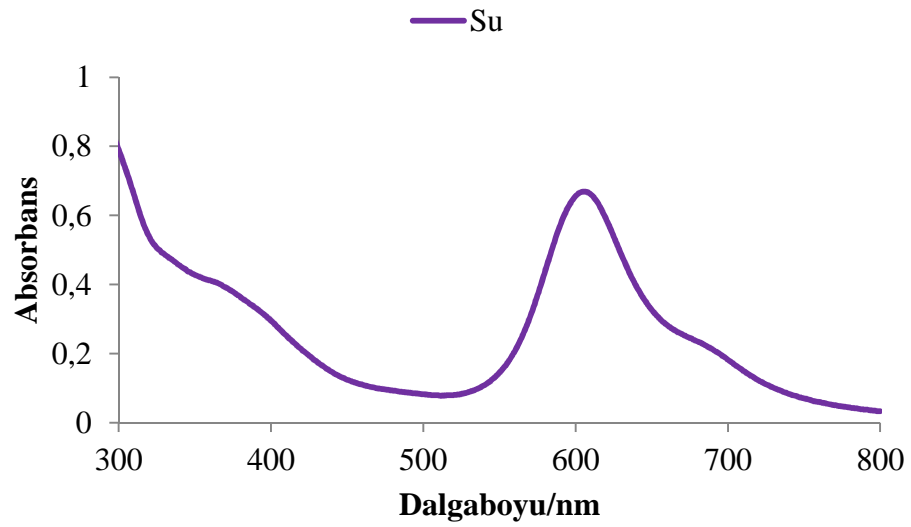


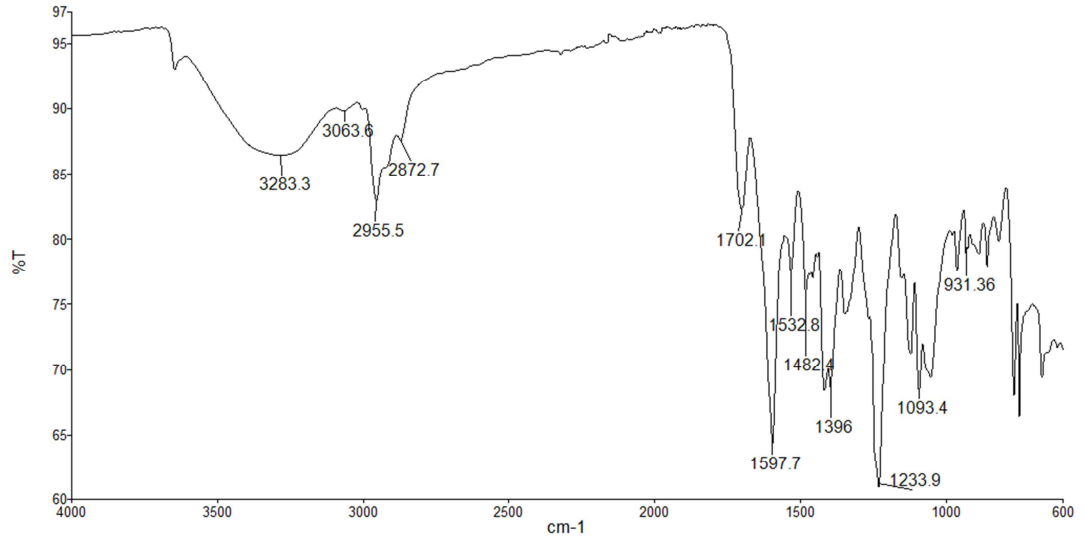
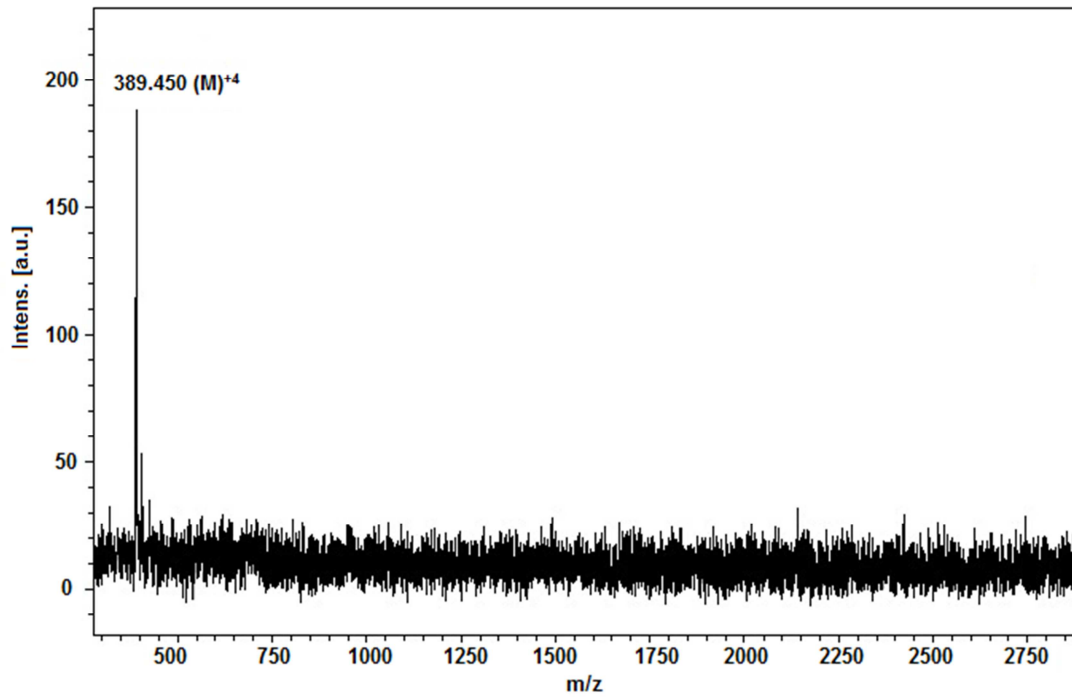
EK B43. 19 bileşğine ait IR spektrumu**EK B44. 19 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

EK B45. 19 bileşğine ait KMK grafiği

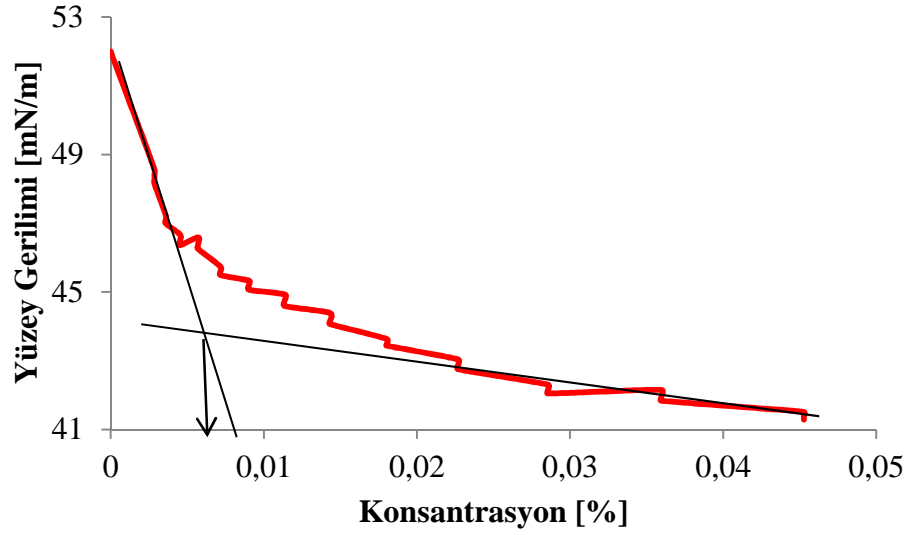


EK B46. 20 bileşğine ait UV-vis spektrumu

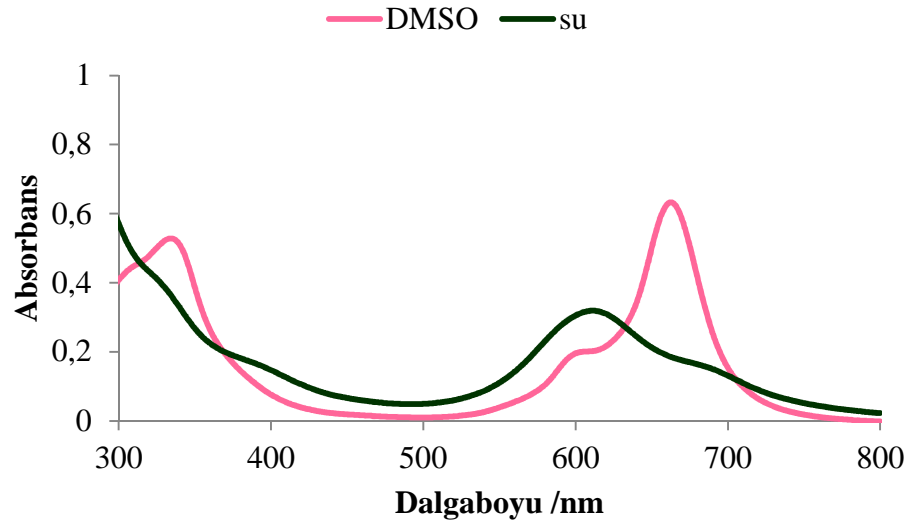


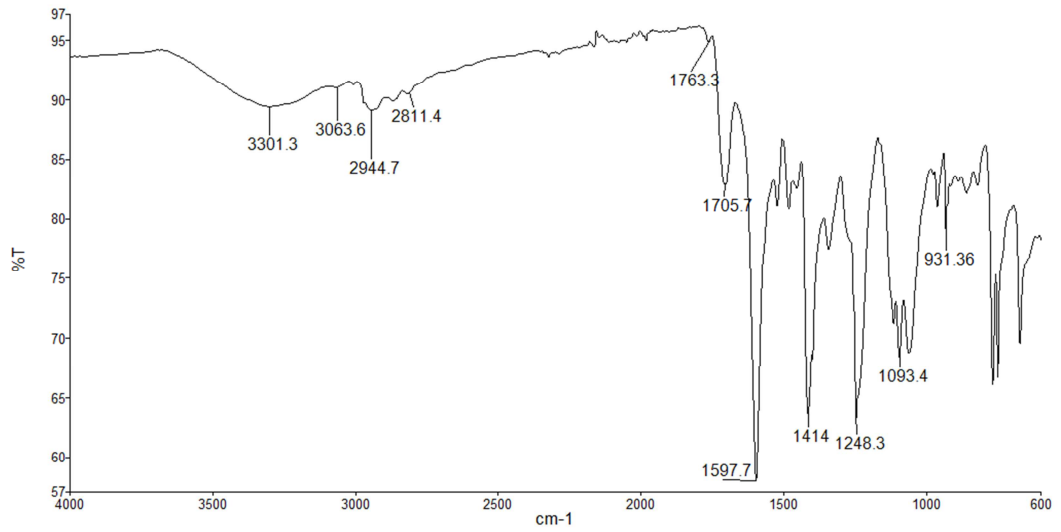
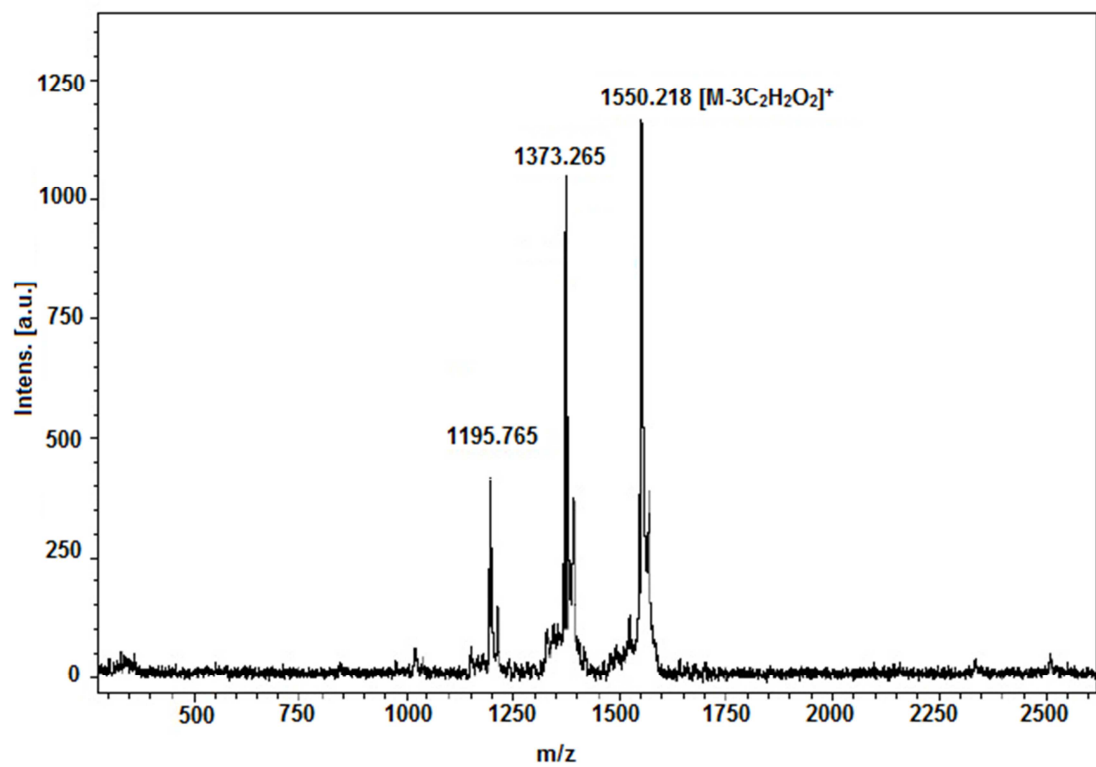
EK B47. 20 bileşğine ait IR spektrumu**EK B48. 20 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

EK B49. 20 bileşğine ait KMK grafiği

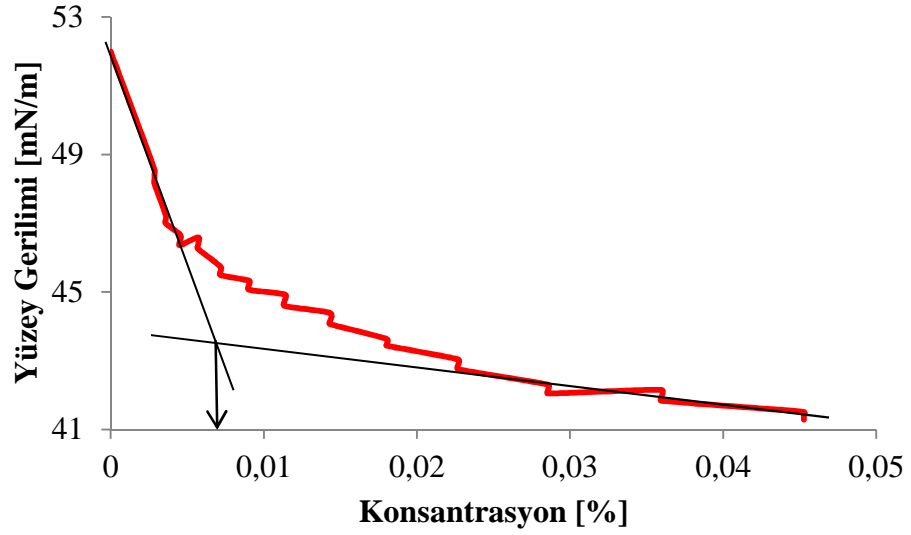


EK B50. 28 bileşğine ait UV-vis spektrumu

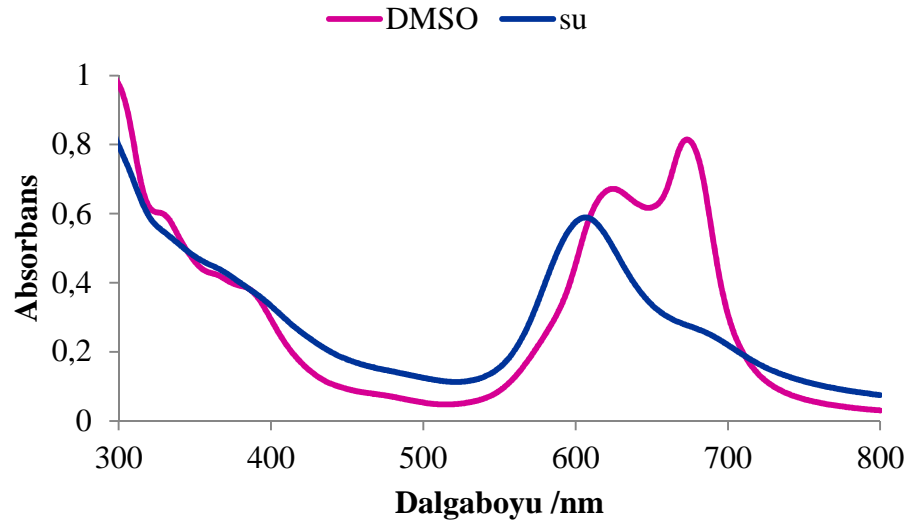


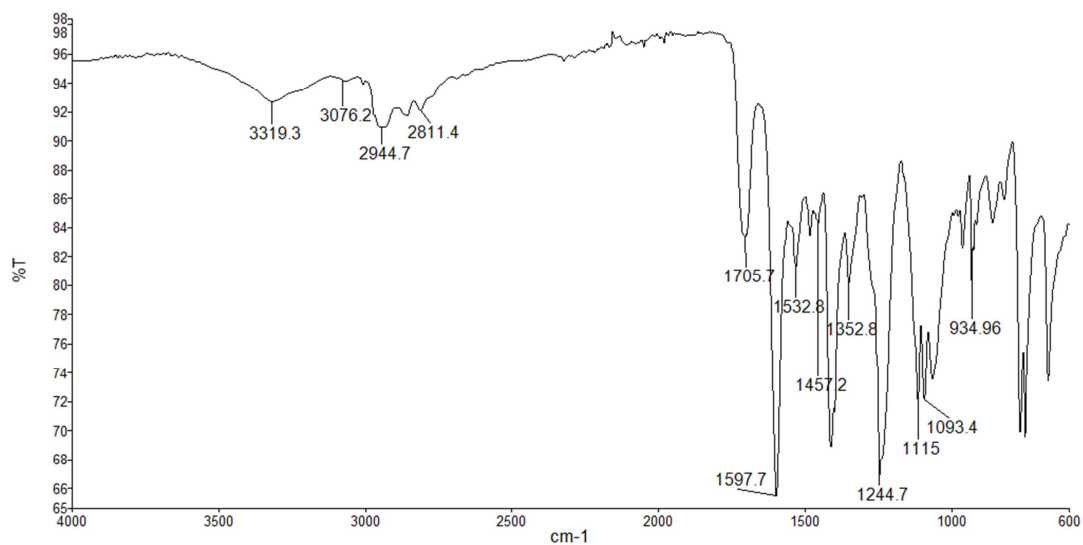
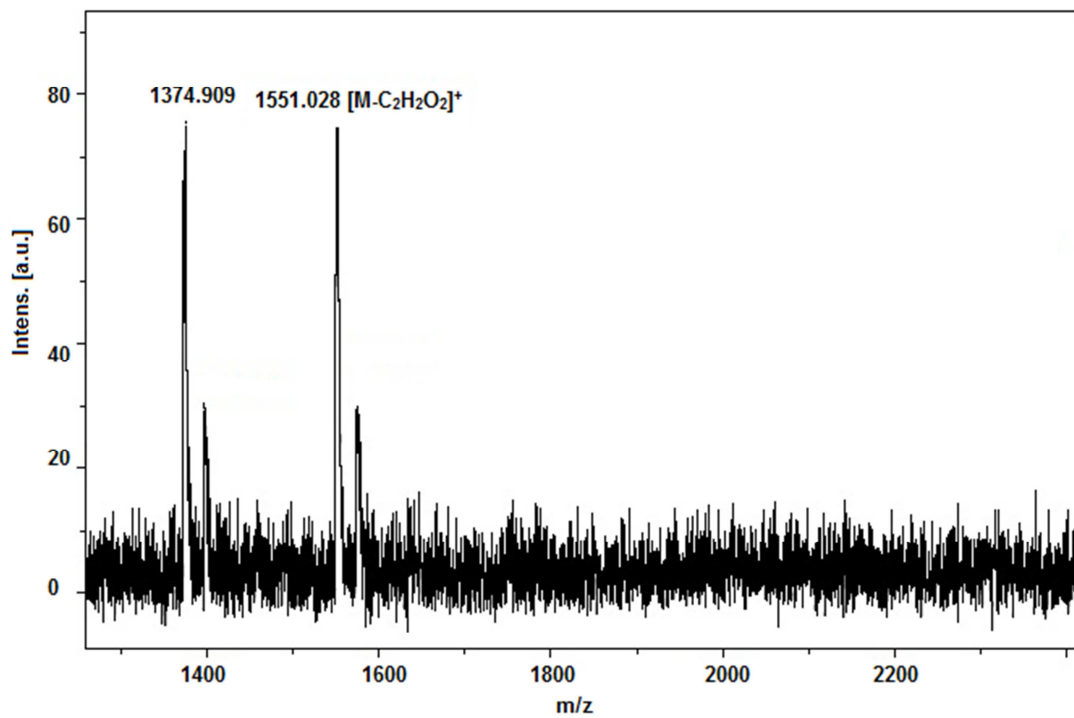
EK B51. 28 bileşğine ait IR spektrumu**EK B52. 28 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

EK B53. 28 bileşğine ait KMK grafiği

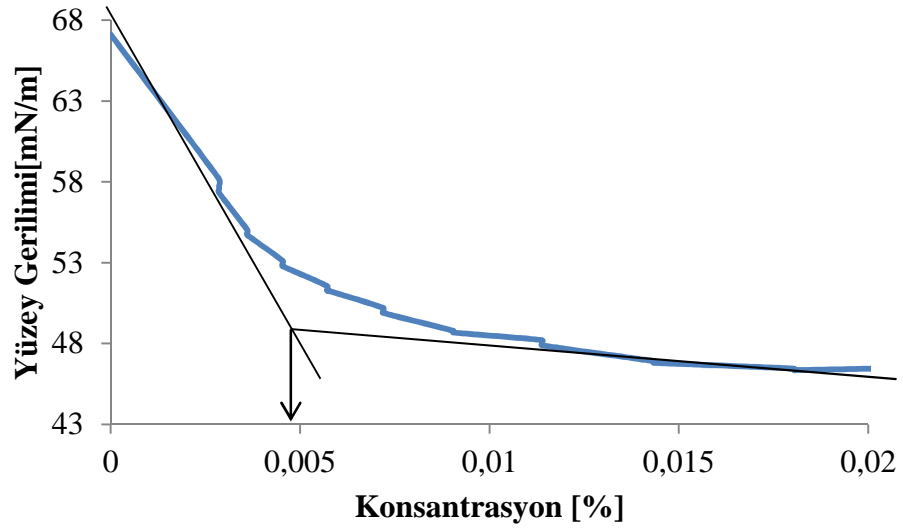


EK B54. 29 bileşğine ait UV-vis spektrumu

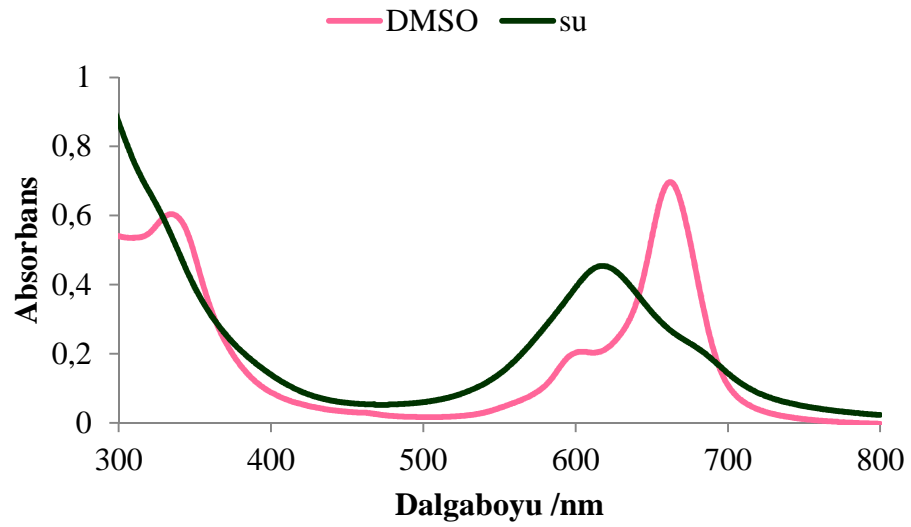


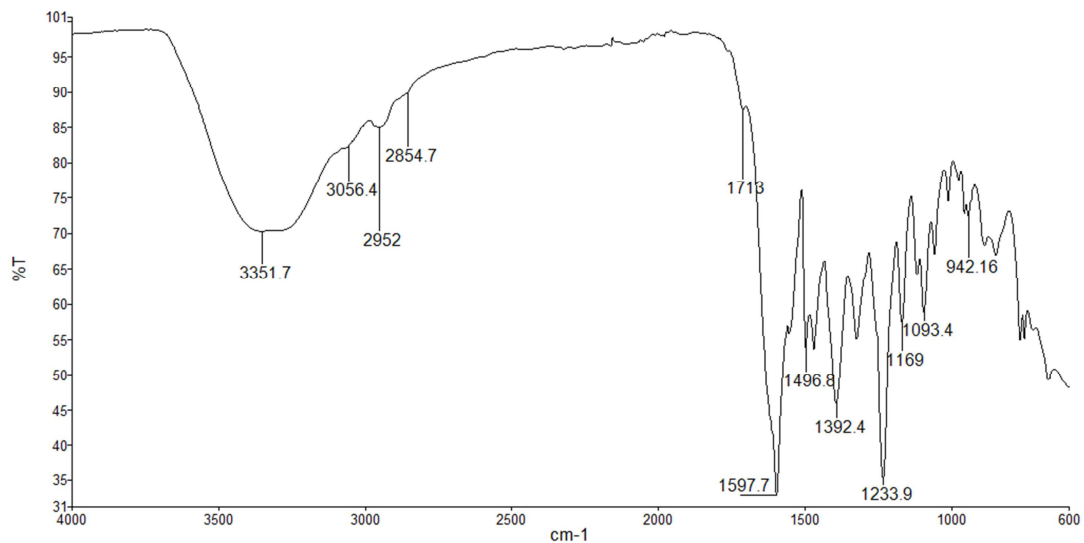
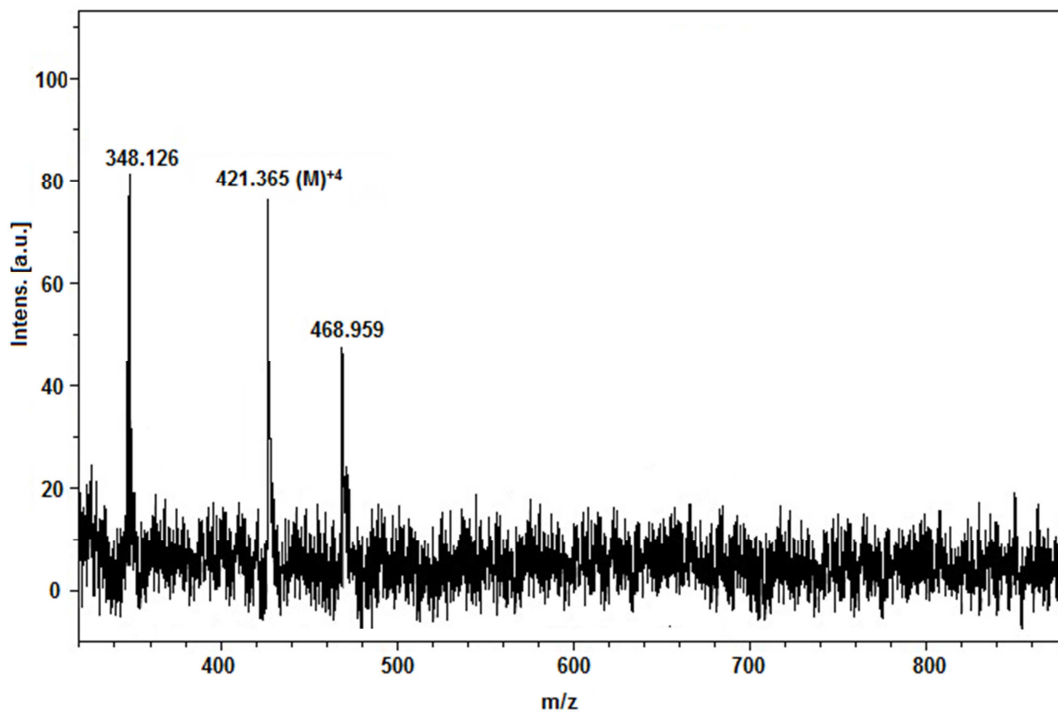
EK B55. 29 bileşğine ait IR spektrumu**EK B56. 29 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

EK B57. 29 bileşğine ait KMK grafiği

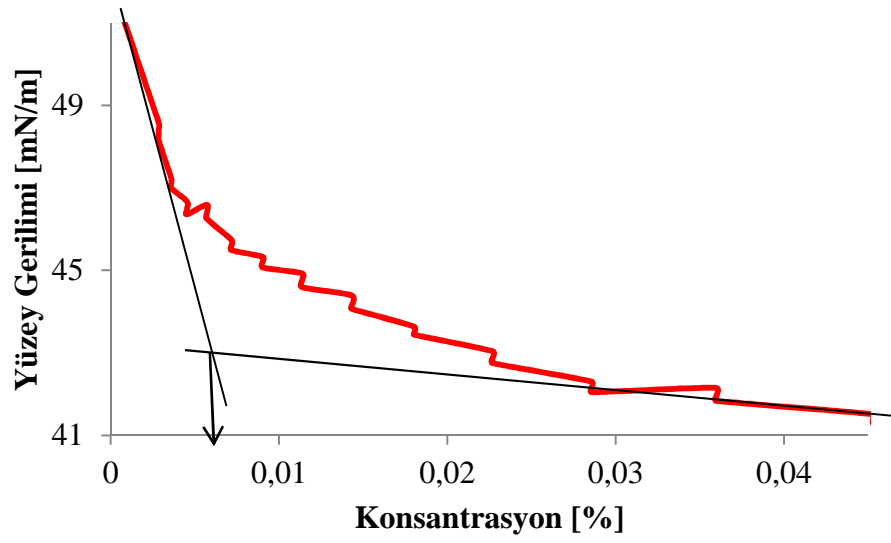


EK B58. 37 bileşğine ait UV-vis spektrumu

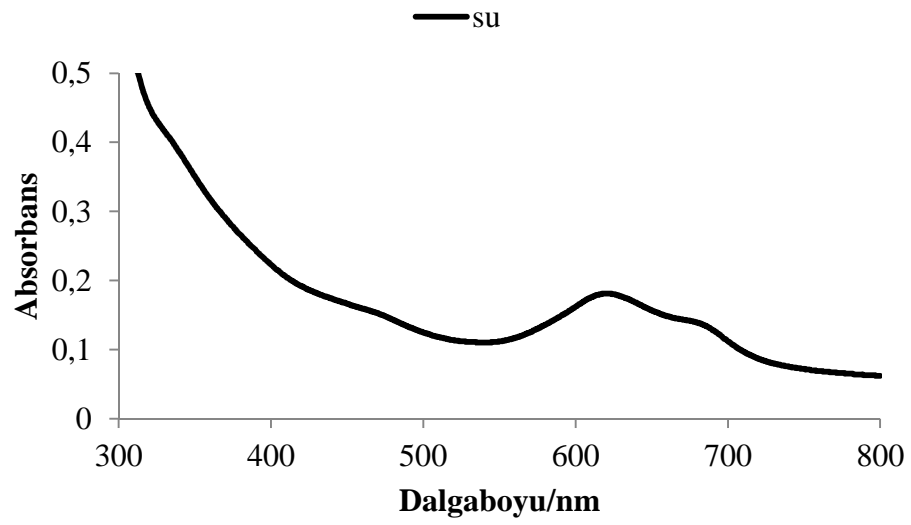


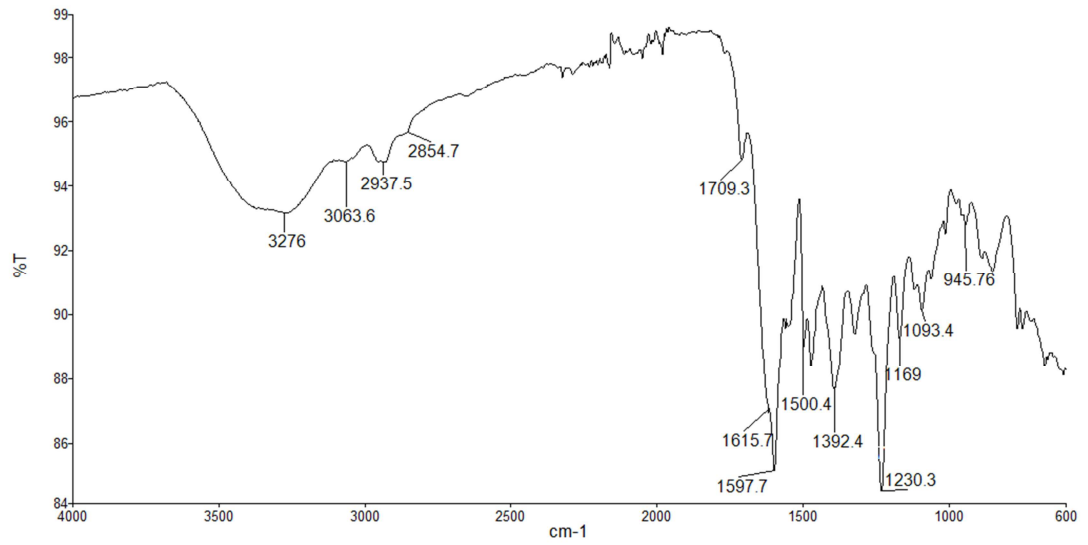
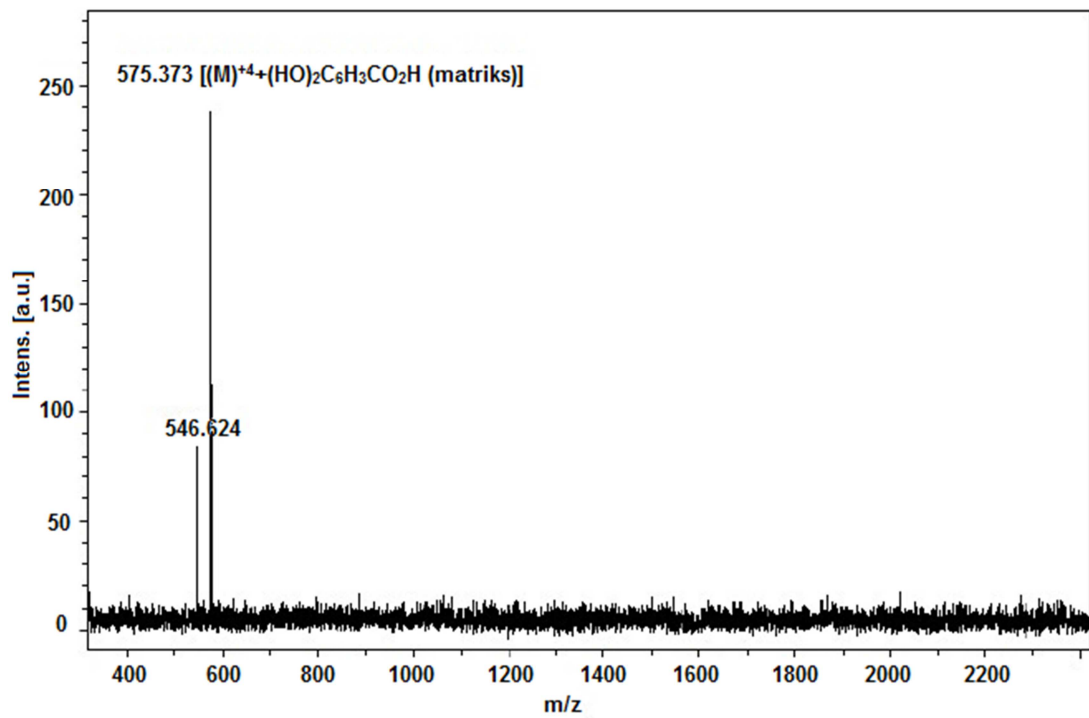
EK B59. 37 bileşğine ait IR spektrumu**EK B60. 37 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

EK B61. 37 bileşğine ait KMK grafiği

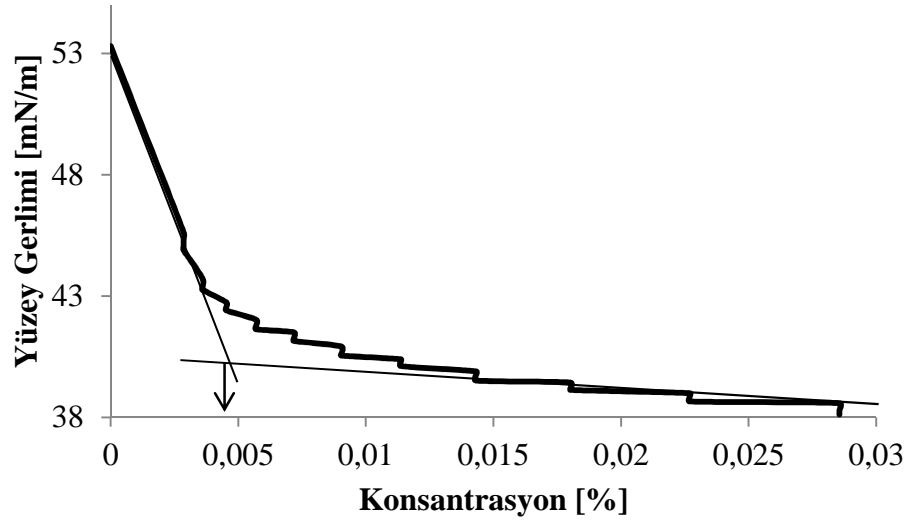


EK B62. 38 bileşğine ait UV-vis spektrumu

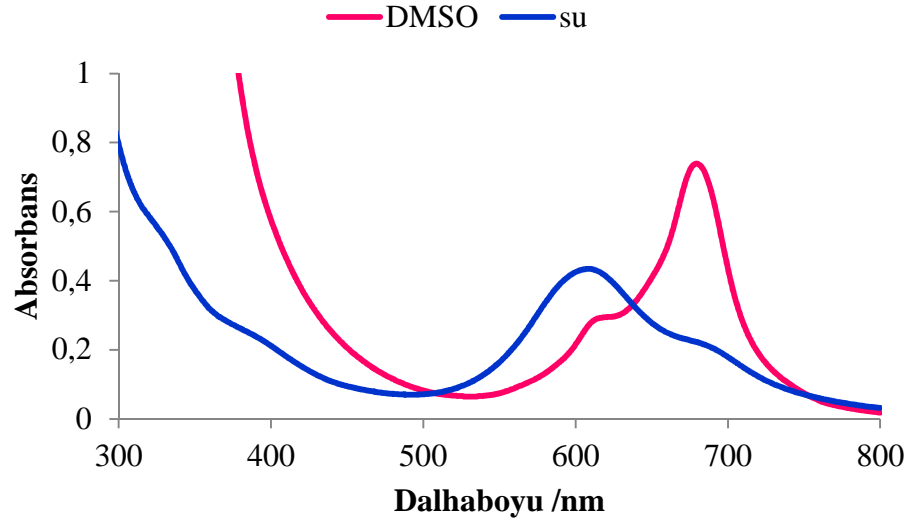


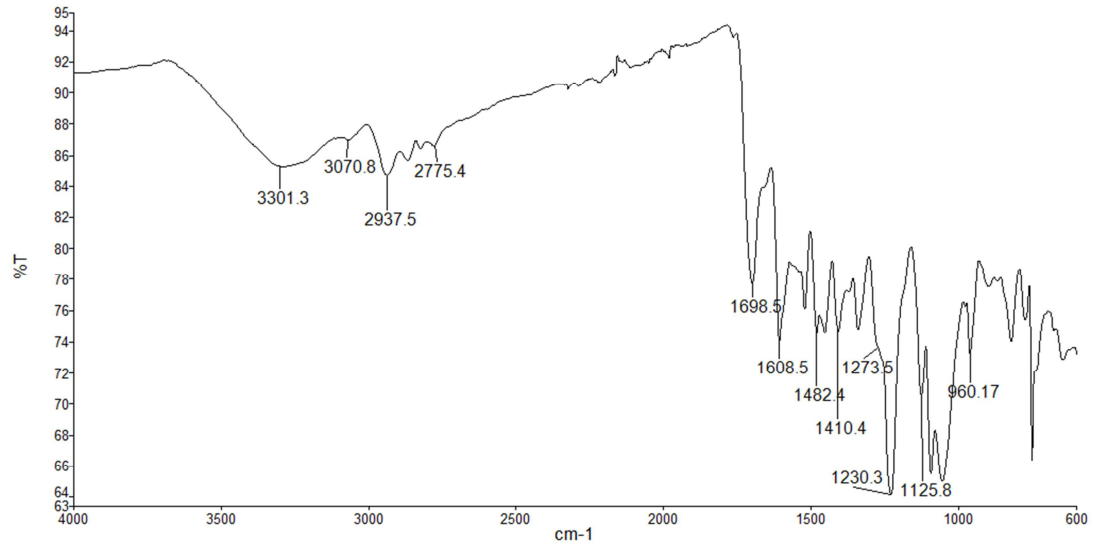
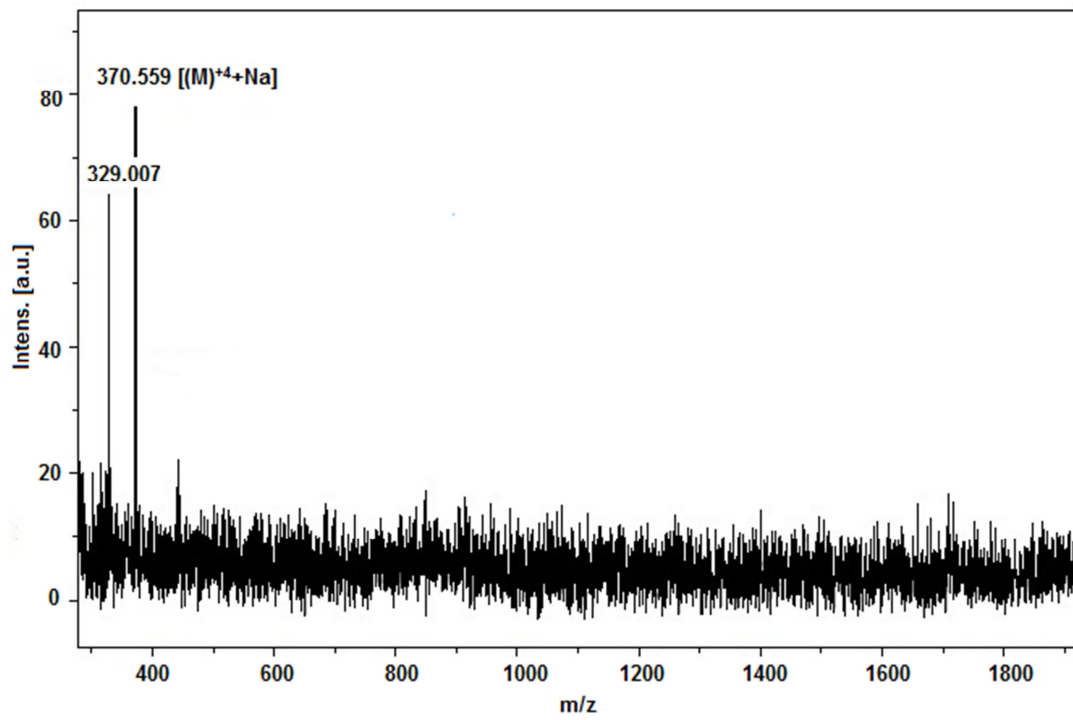
EK B63. 38 bileşğine ait IR spektrumu**EK B64. 38 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

EK B65. 38 bileşğine ait KMK grafiği

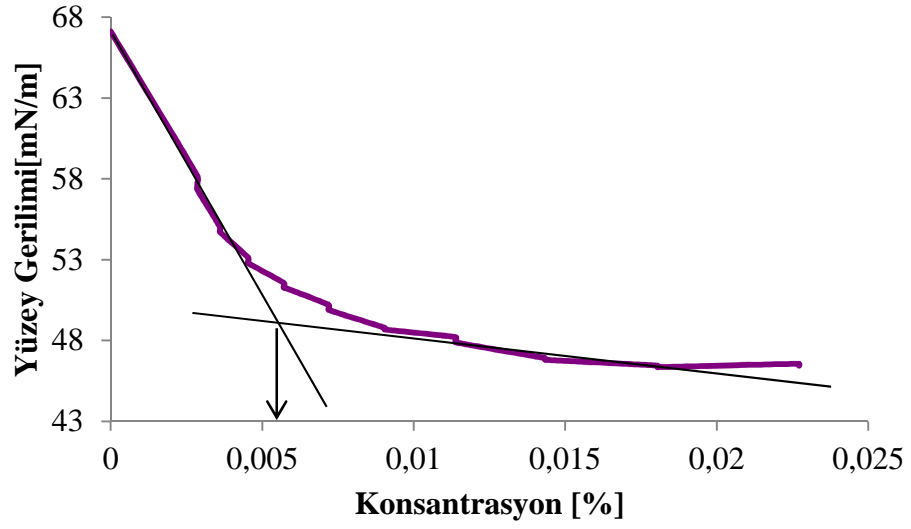


EK B66.22 bileşğine ait UV-vis spektrumu

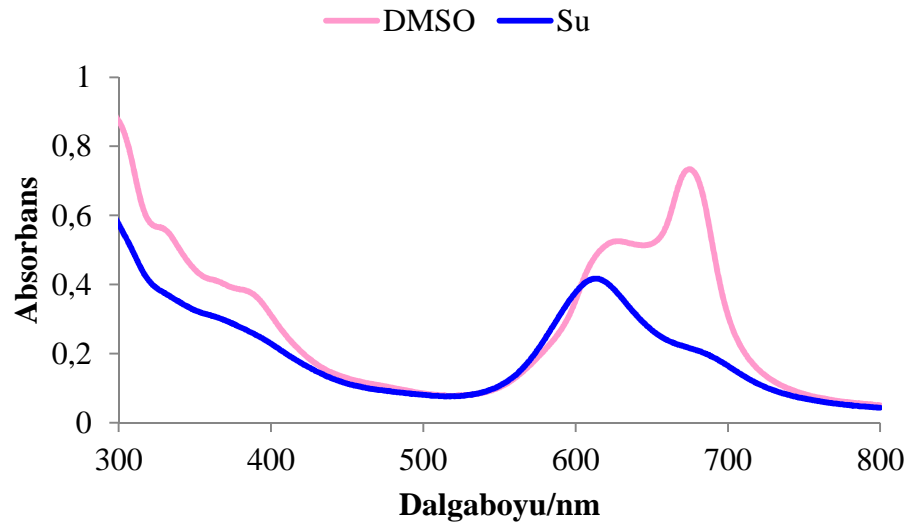


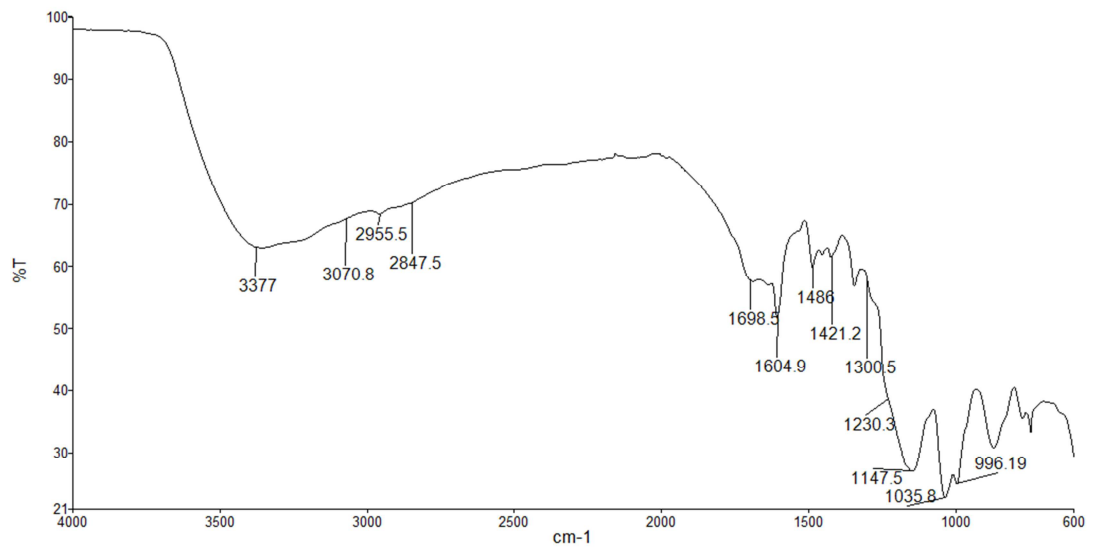
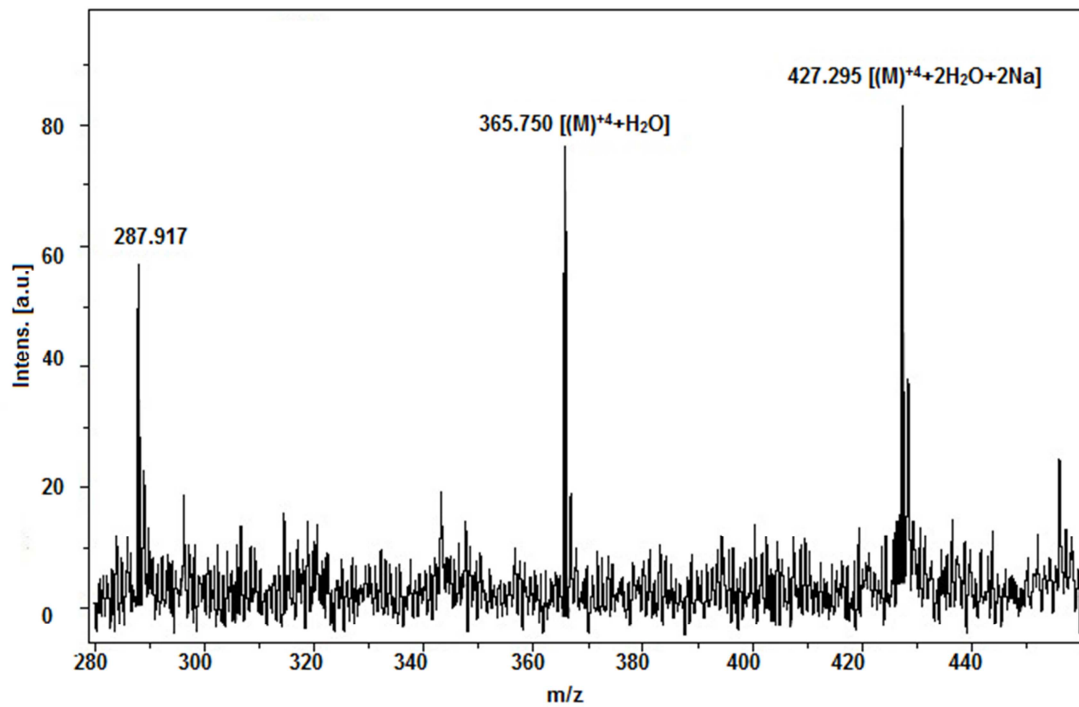
EK B67. 22 bileşiğine ait IR spektrumu**EK B68. 22 bileşiğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

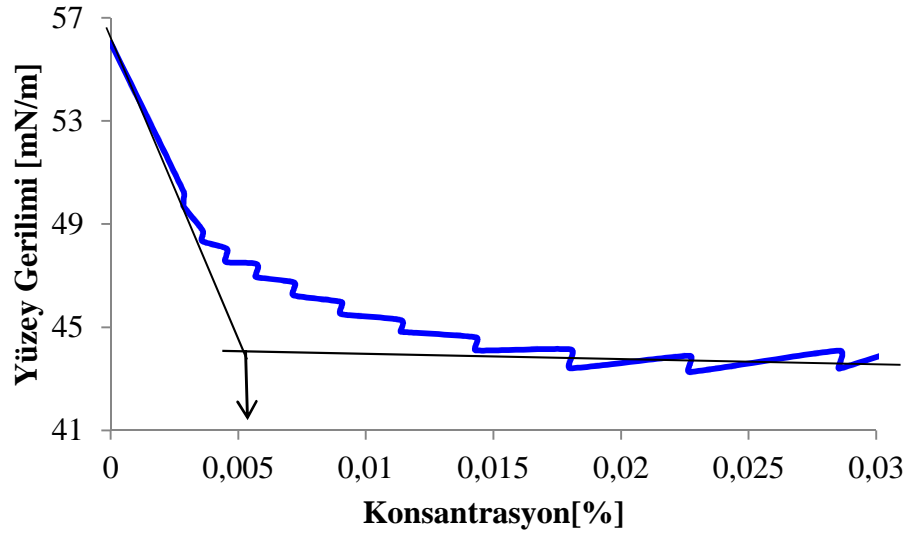
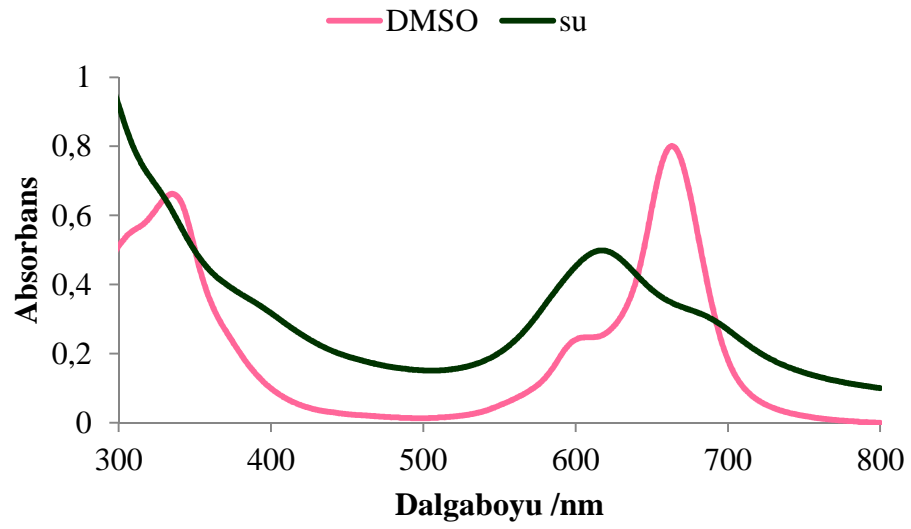
EK B69. 22 bileşğine ait KMK grafiği

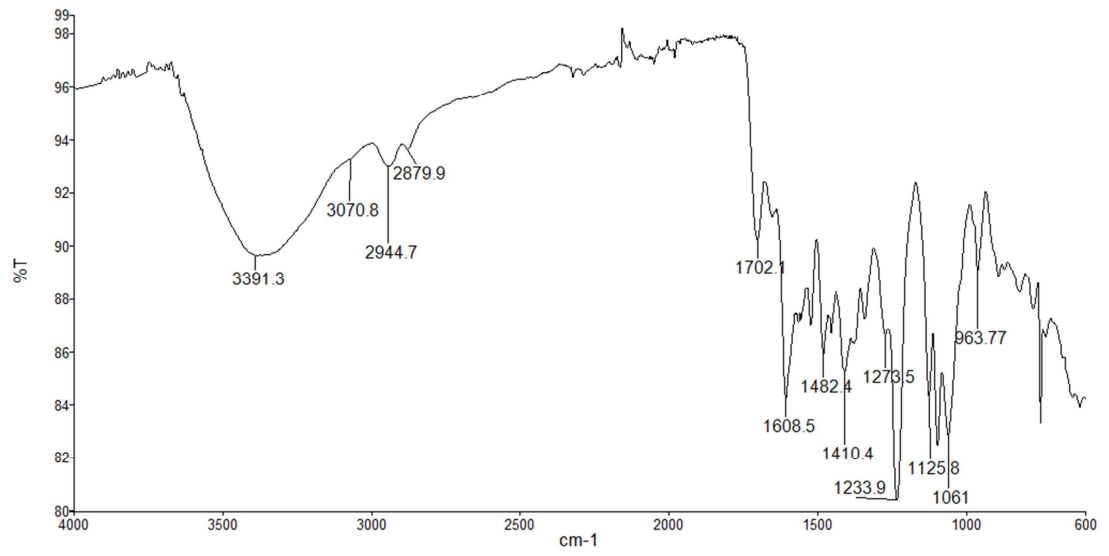
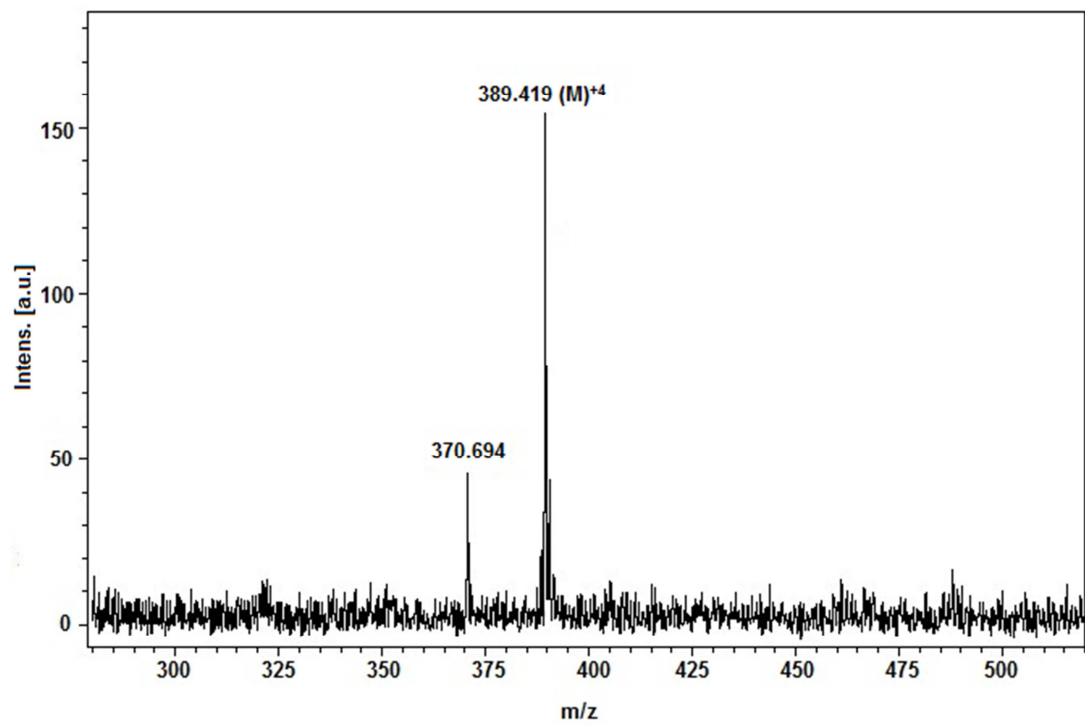


EK B70. 23 bileşğine ait UV-vis spektrumu

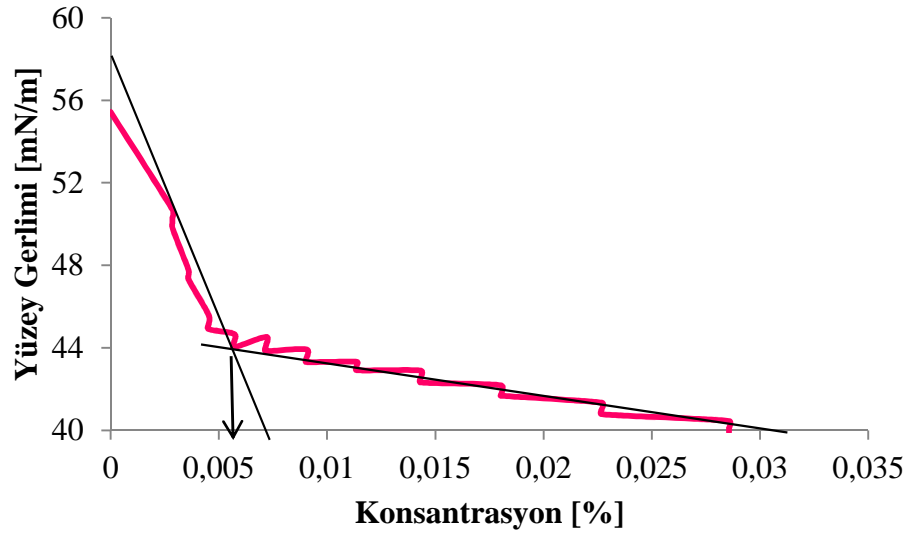


EK B71. 23 bileşğine ait IR spektrumu**EK B72. 23 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

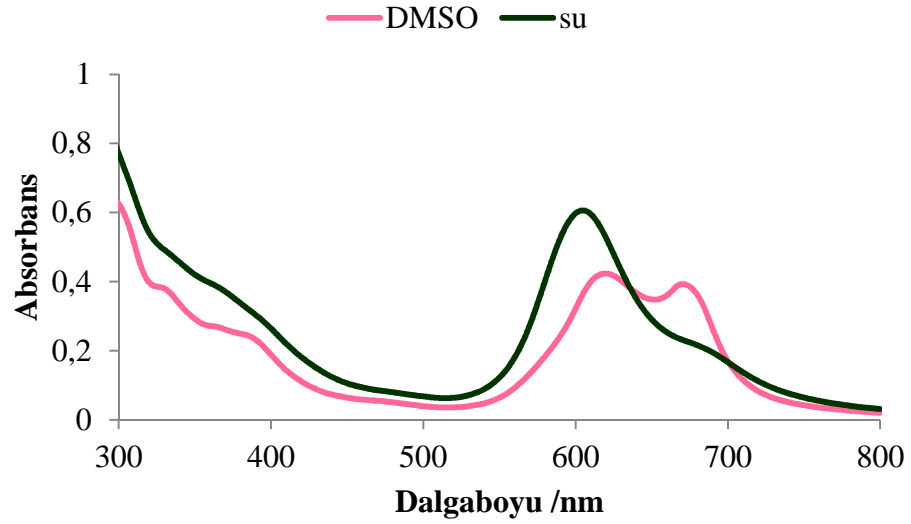
EK B73. 23 bileşğine ait KMK değerinin hesaplanması**EK B74. 31 bileşğine ait UV-vis spektrumu**

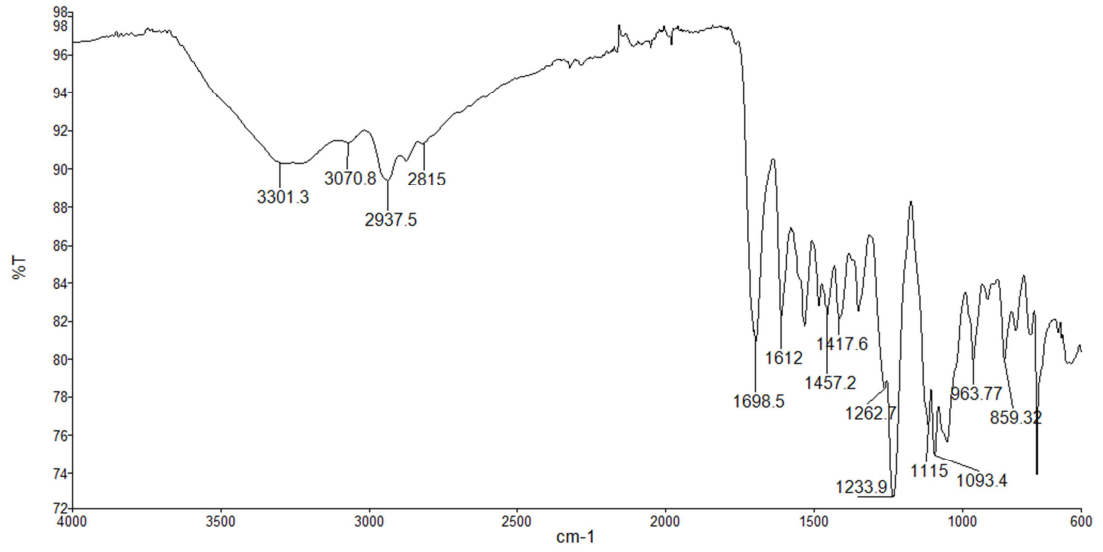
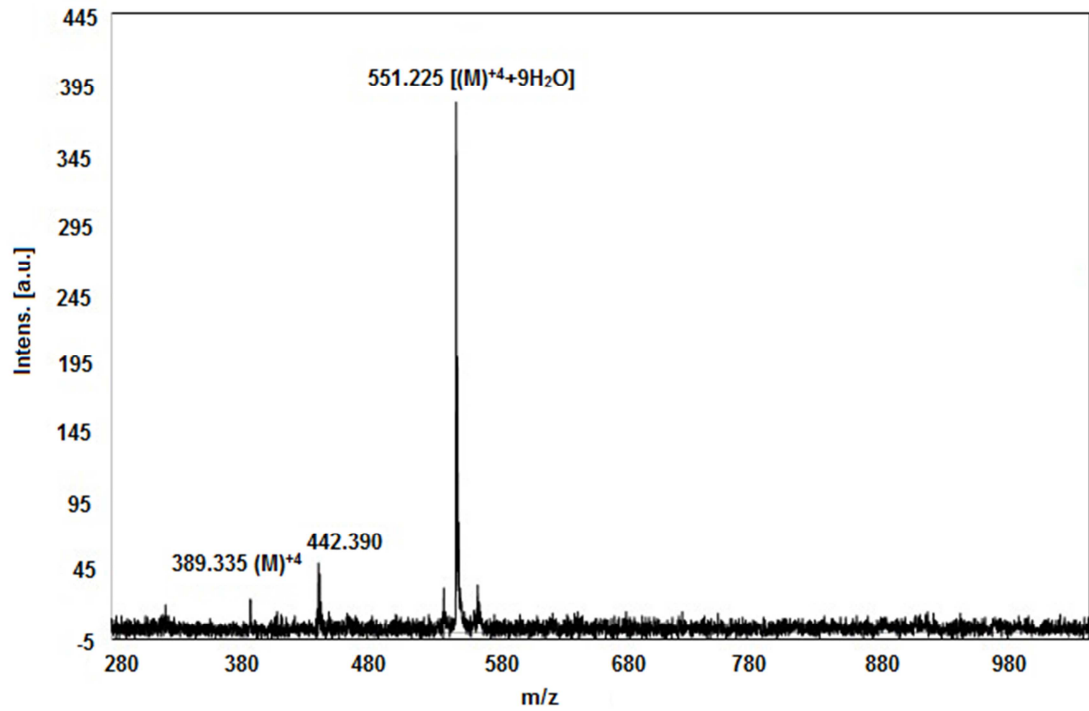
EK B75. 31 bileşğine ait IR spektrumu**EK B76. 31 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

EK B77. 31 bileşğine KMK grafiği

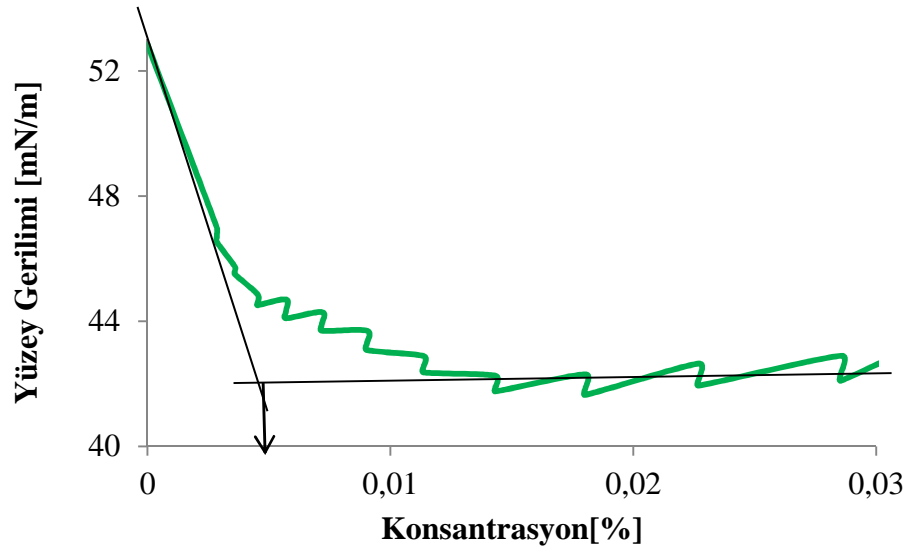


EK B78. 32 bileşğine ait UV-vis spektrumu

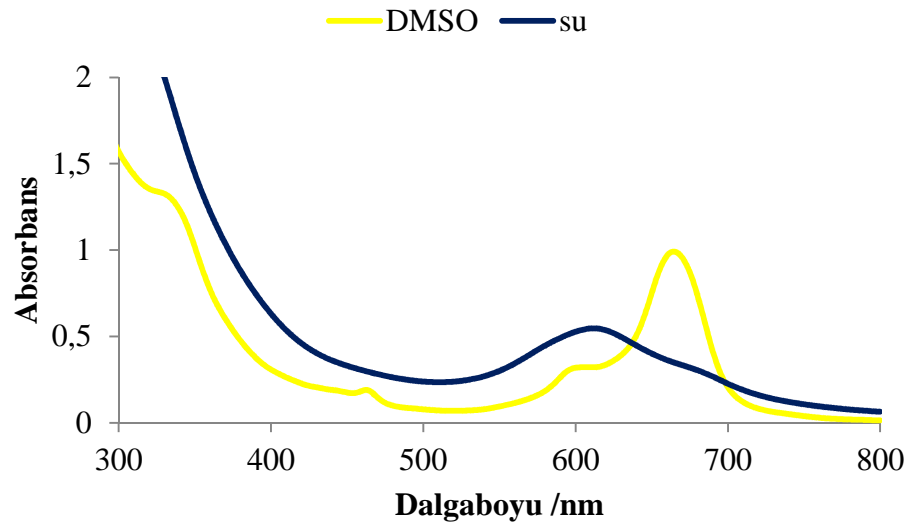


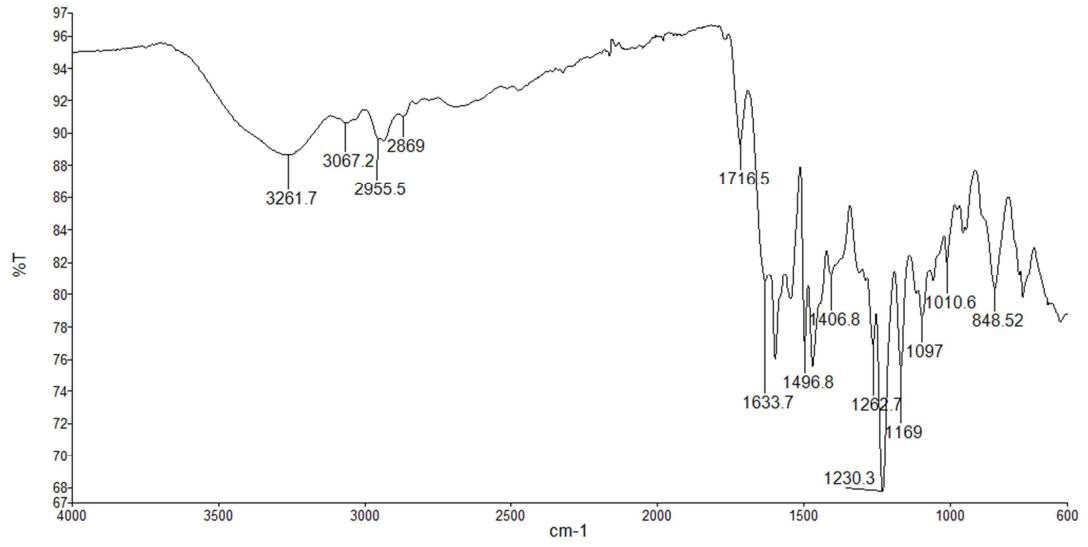
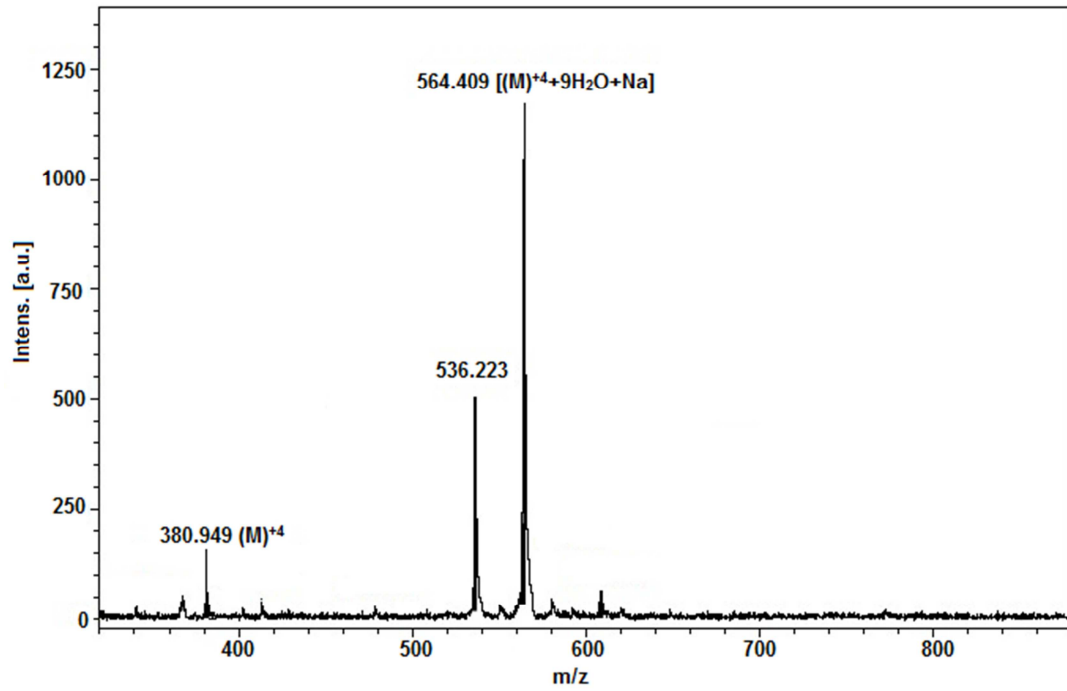
EK B79. 32 bileşğine ait IR spektrumu**EK B80. 32 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

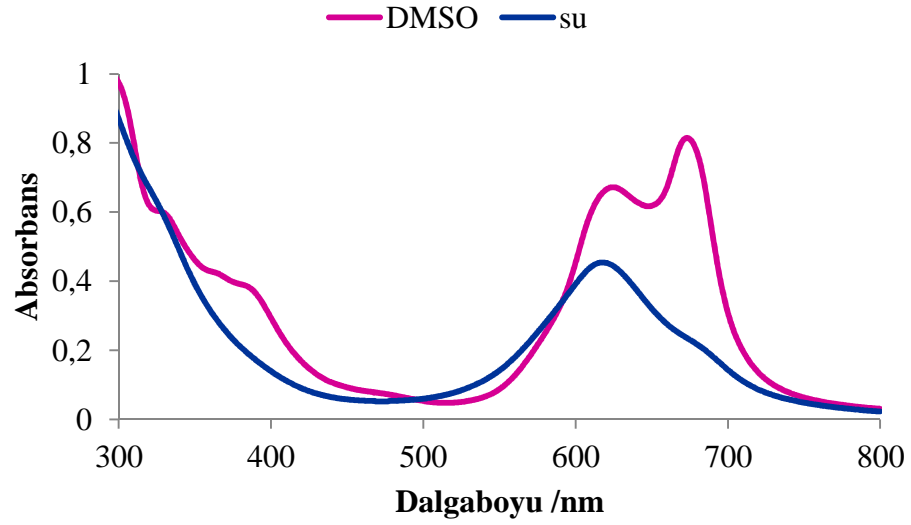
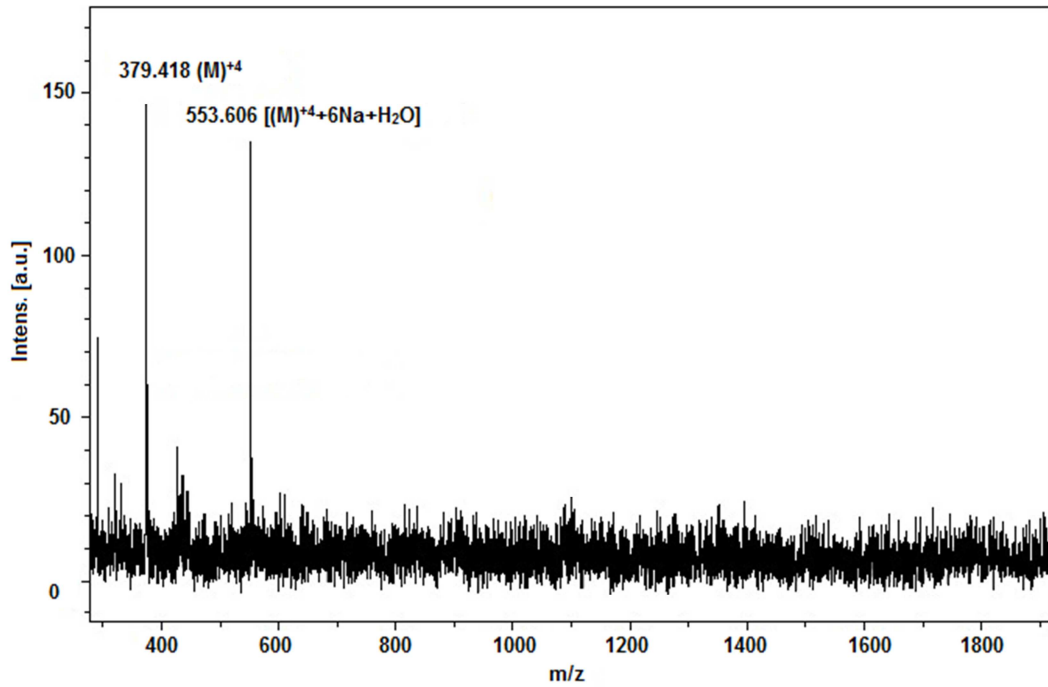
EK B81. 32 bileşğine ait KMK grafiği



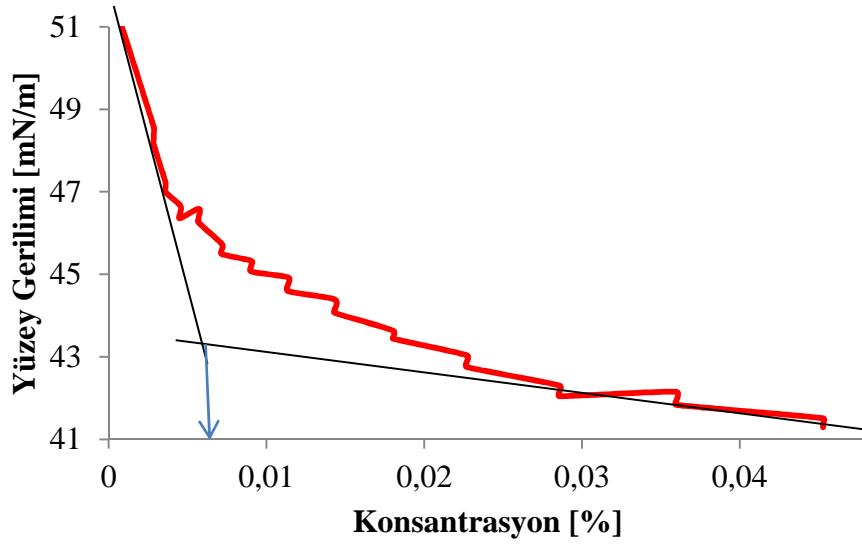
EK B82. 40 bileşğine ait UV-vis spektrumu



EK B83. 40 bileşğine ait IR spektrumu**EK B84. 40 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

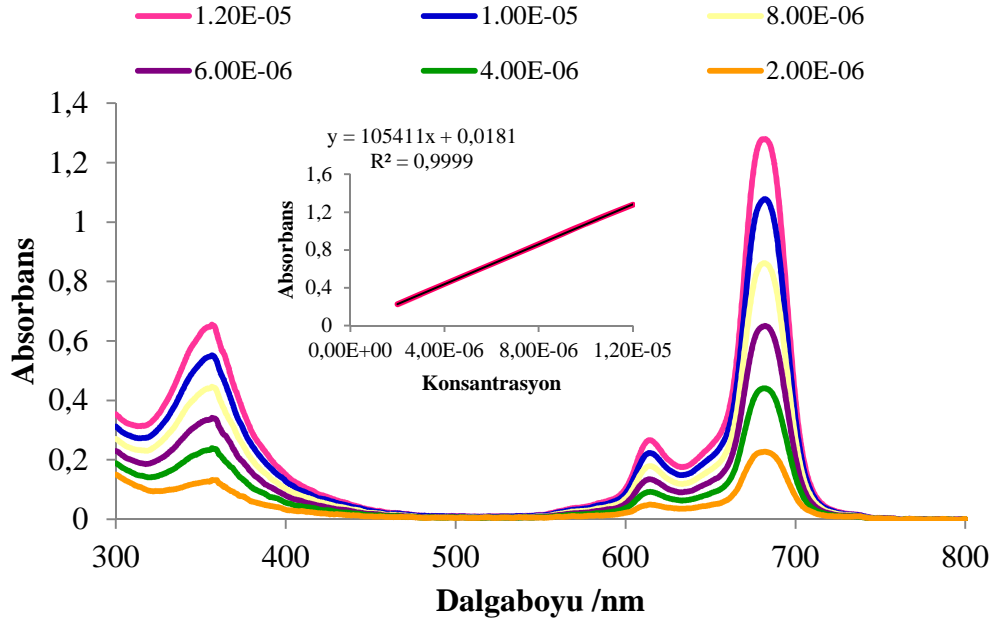
EK B85. 41 bileşğine ait UV-vis spektrumu**EK B86. 41 bileşğine ait MALDI TOF kütle spektrumu**

EK B87. 41 bileşiğine ait KMK grafiği

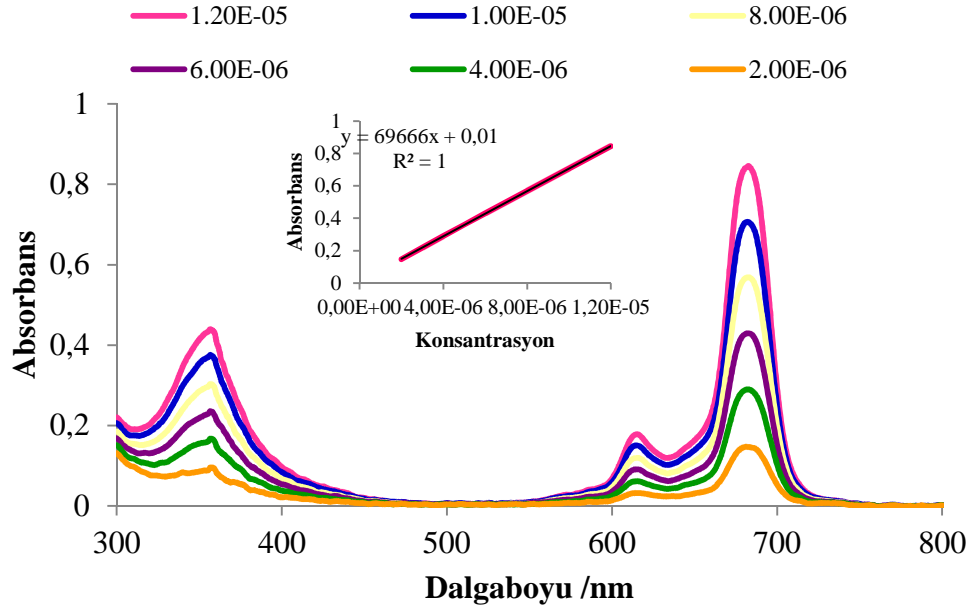


EK C: Fotofiziksel Ve Fotokimyasal Ölçüm Grafikleri

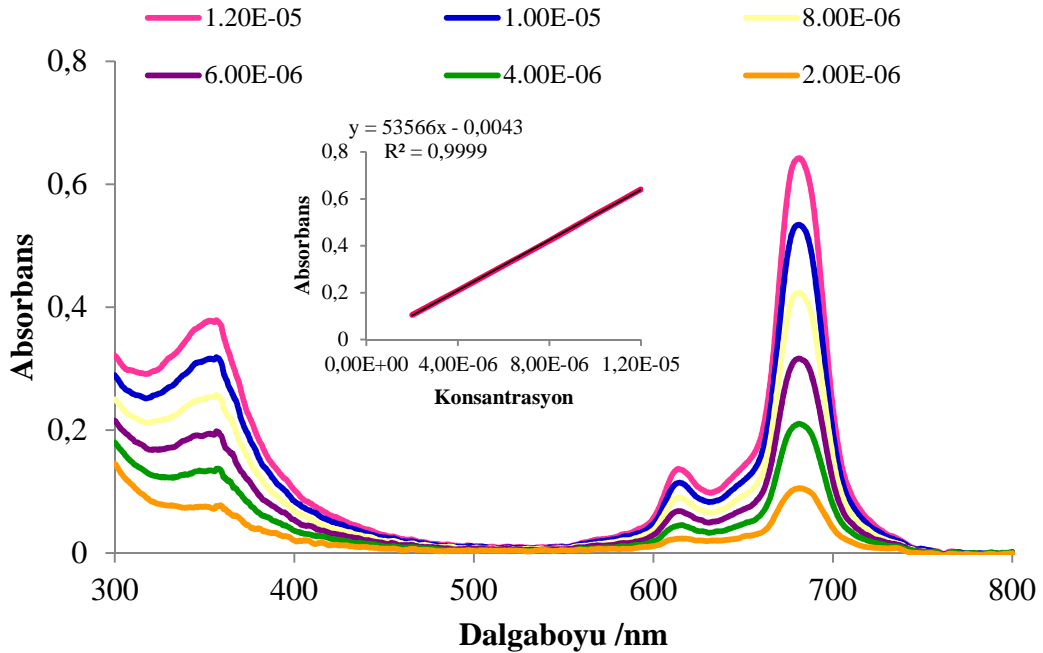
EK C1. 9 bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



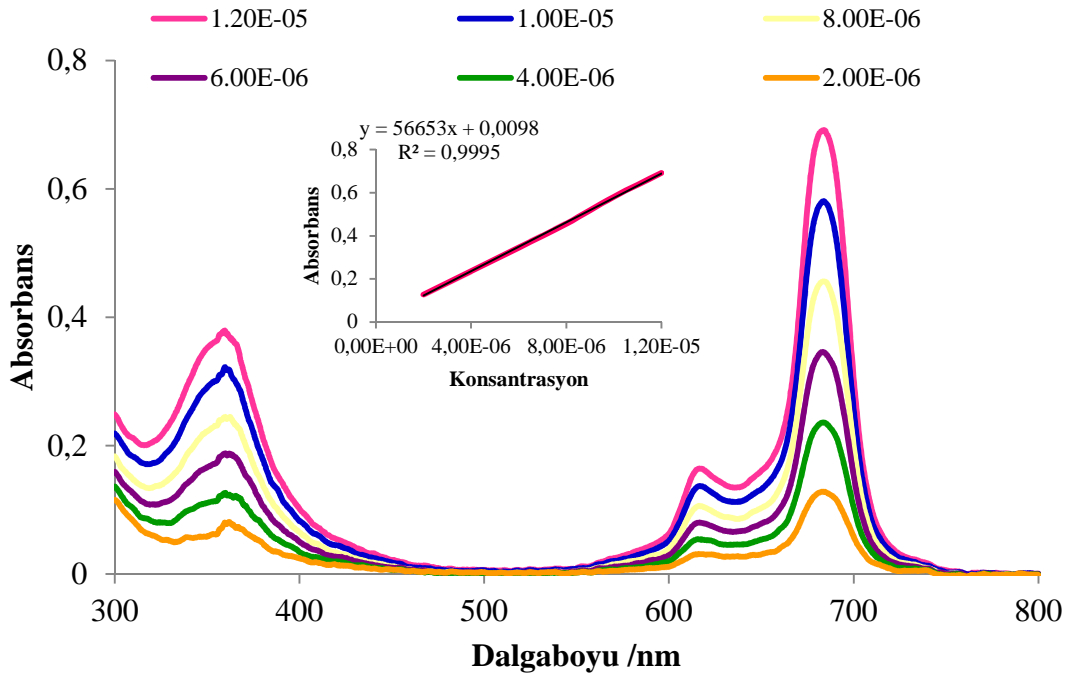
EK C2. 24 bileşğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



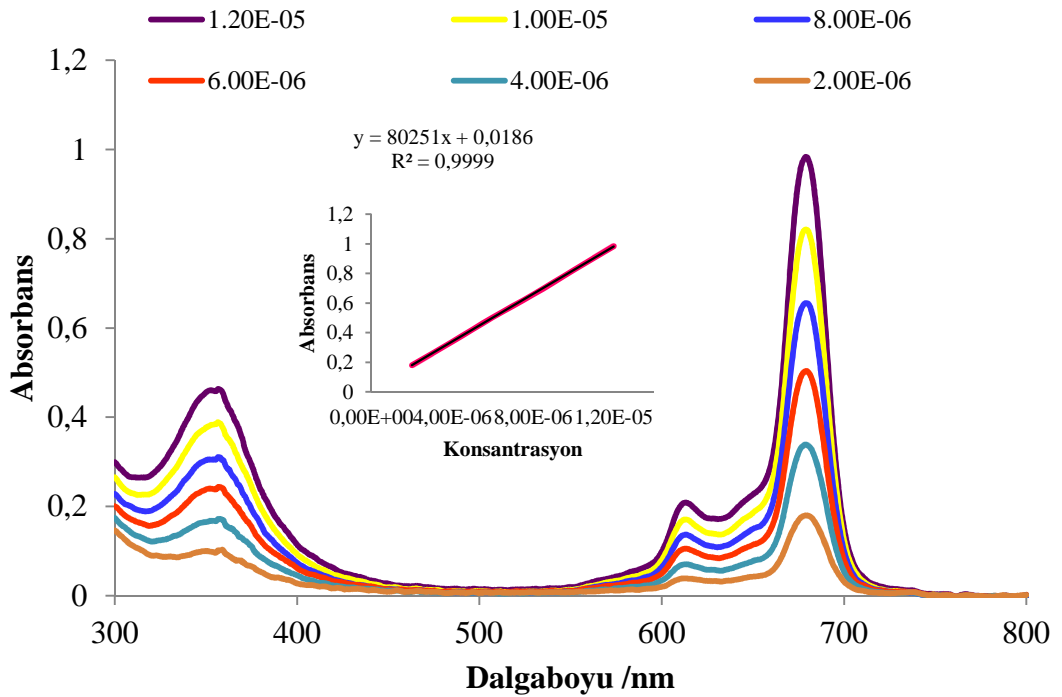
EK C3. 27 bileşğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



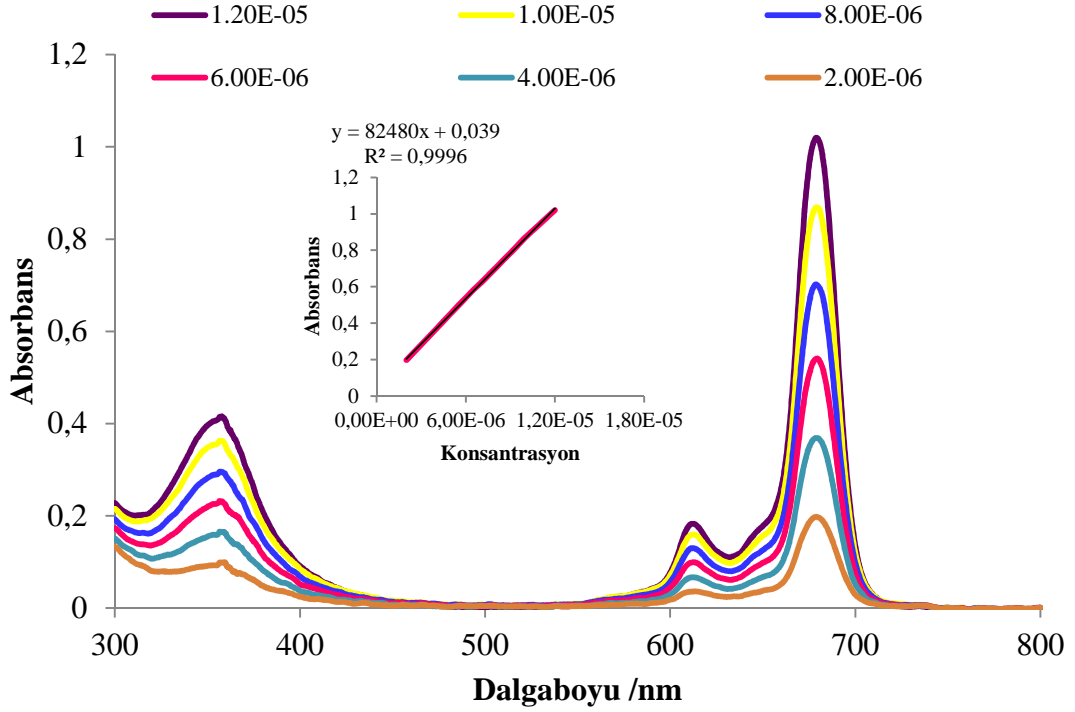
EK C4. 30 Numaralı bileşiğin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



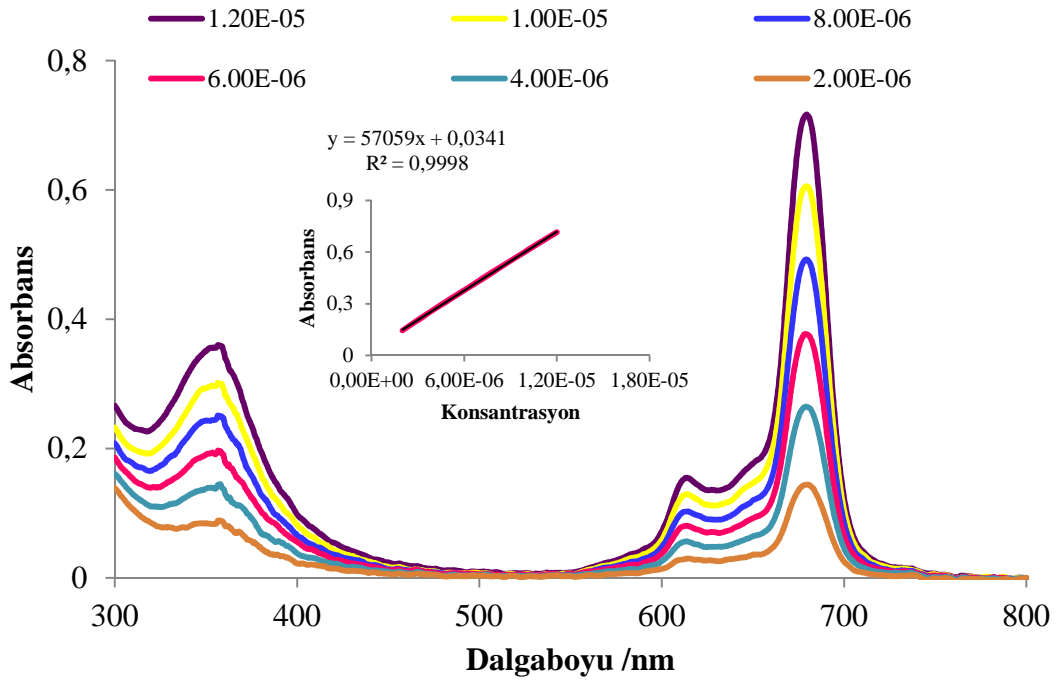
EK C5. 12 Numaralı bileşiğin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



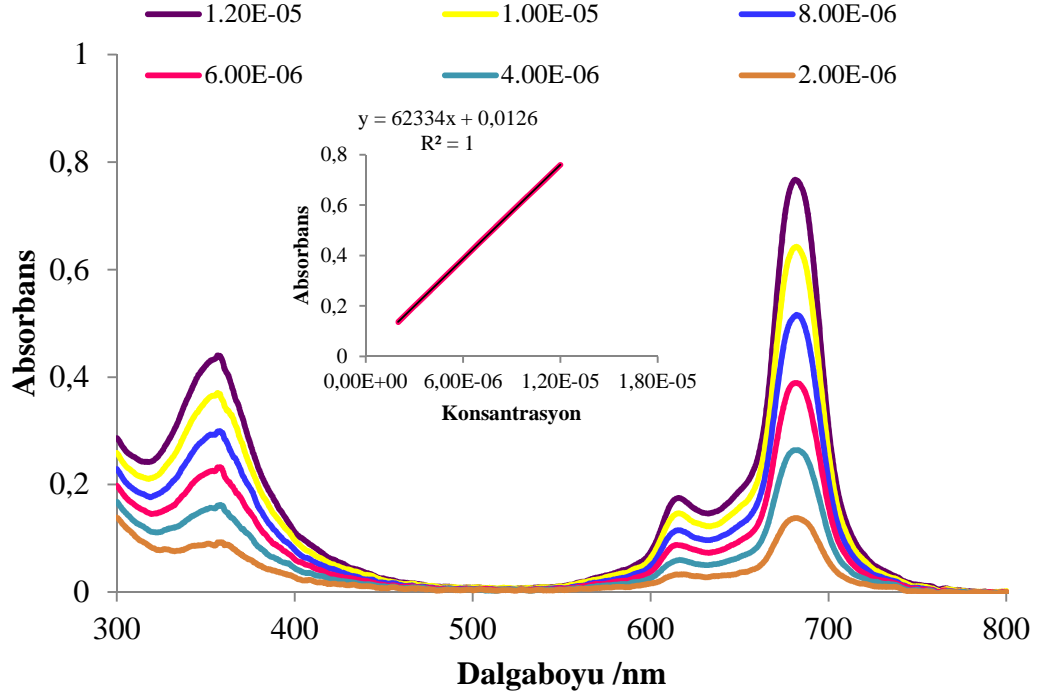
EK C6. 33 Numaralı bileşiğin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



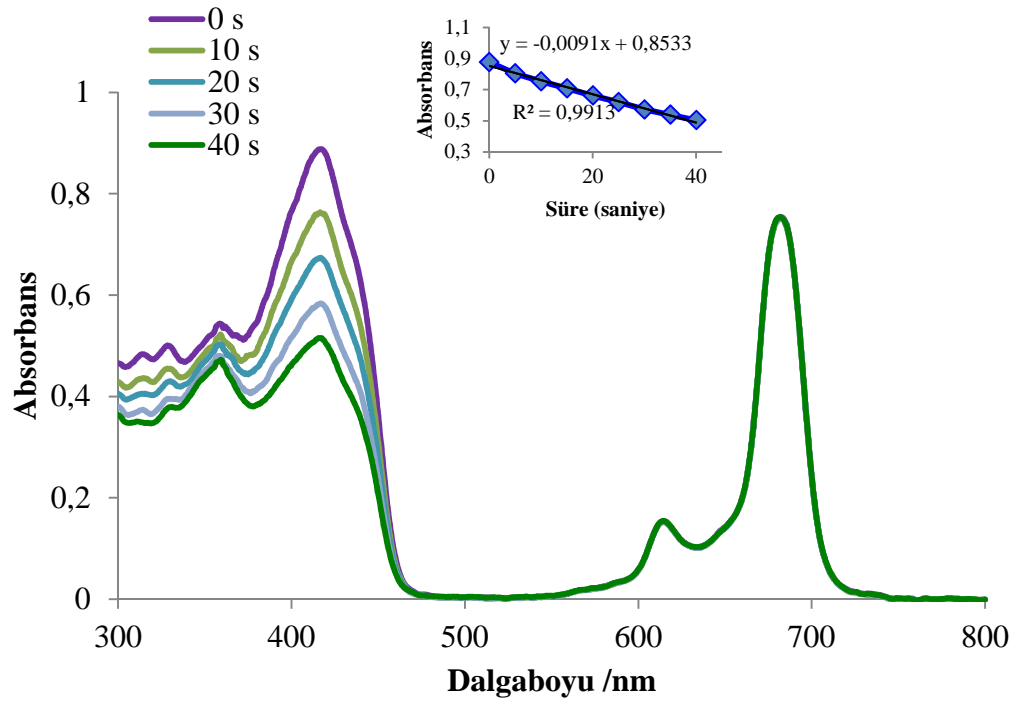
EK C7. 36 Numaralı bileşiğin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



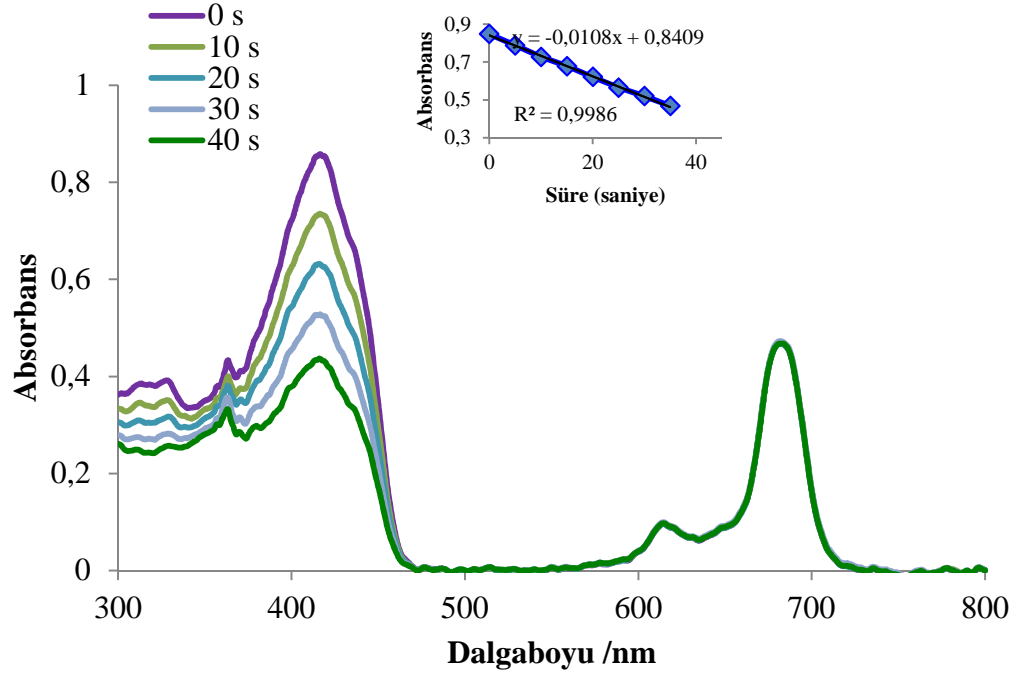
EK C7. 39 Numaralı bileşiğin farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları (DMSO: 12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M)



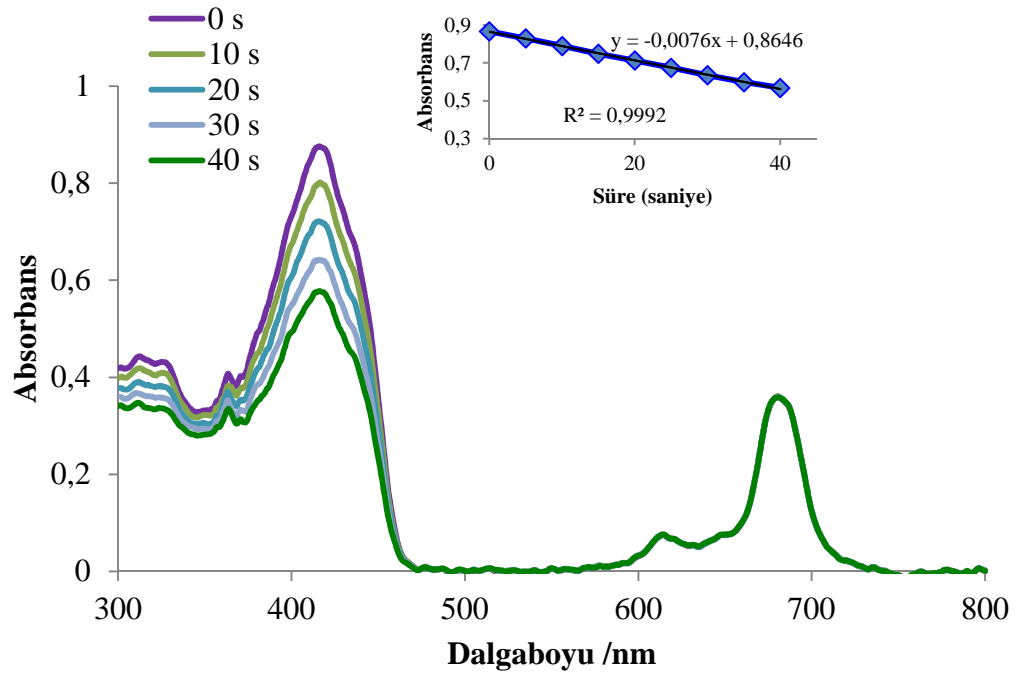
EK C9. 9 bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbans değişimi



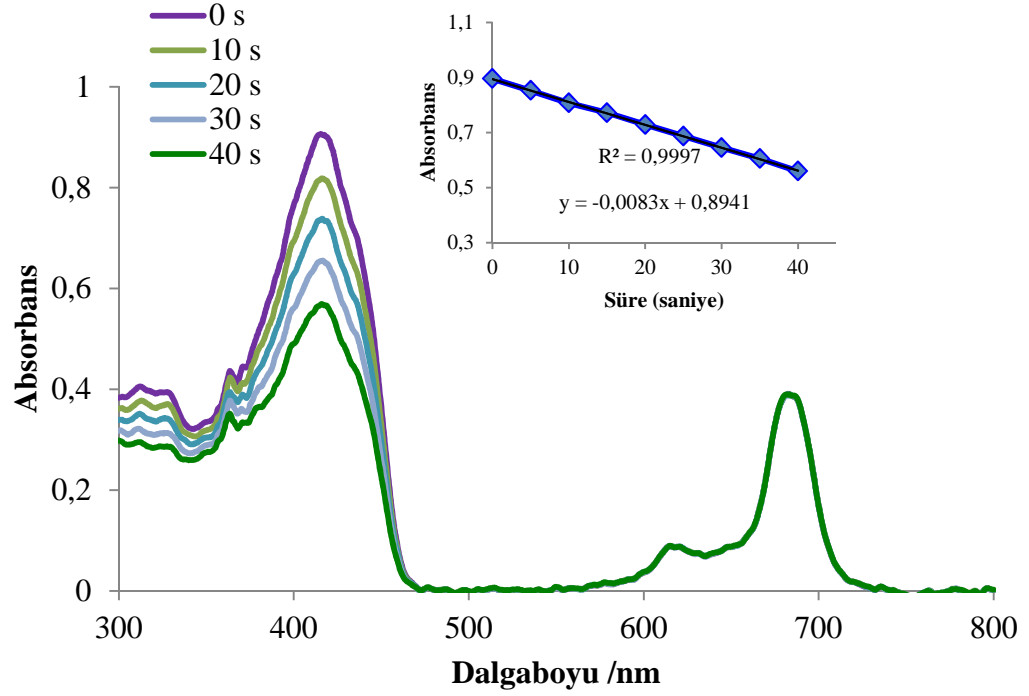
EK C10. 24 bileşğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbanı değişimi



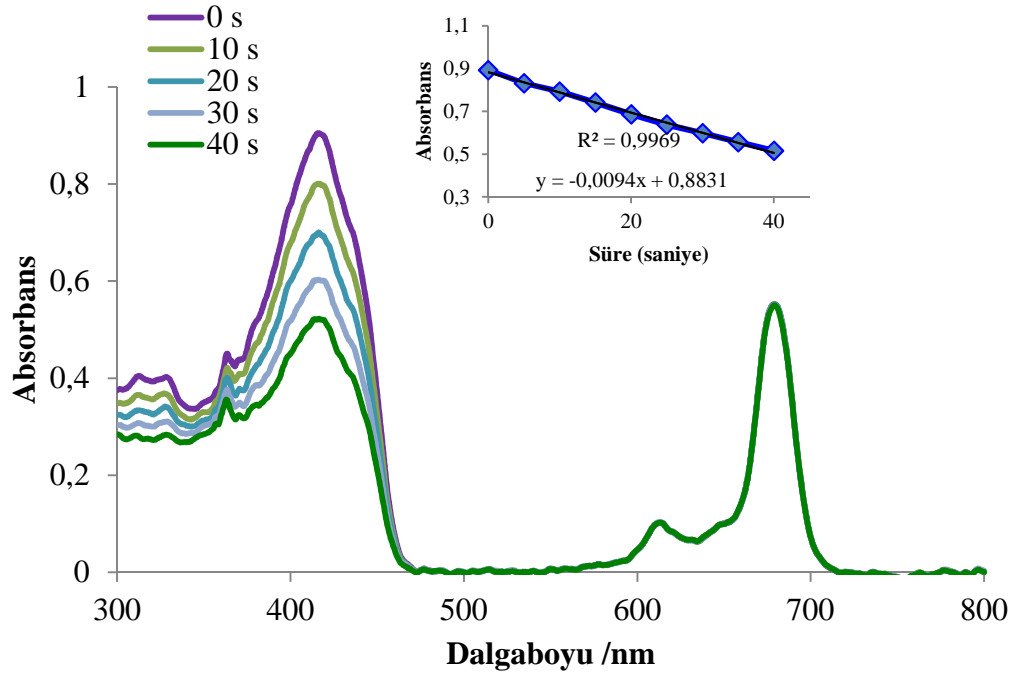
EK C11. 27 bileşğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbanı değişimi



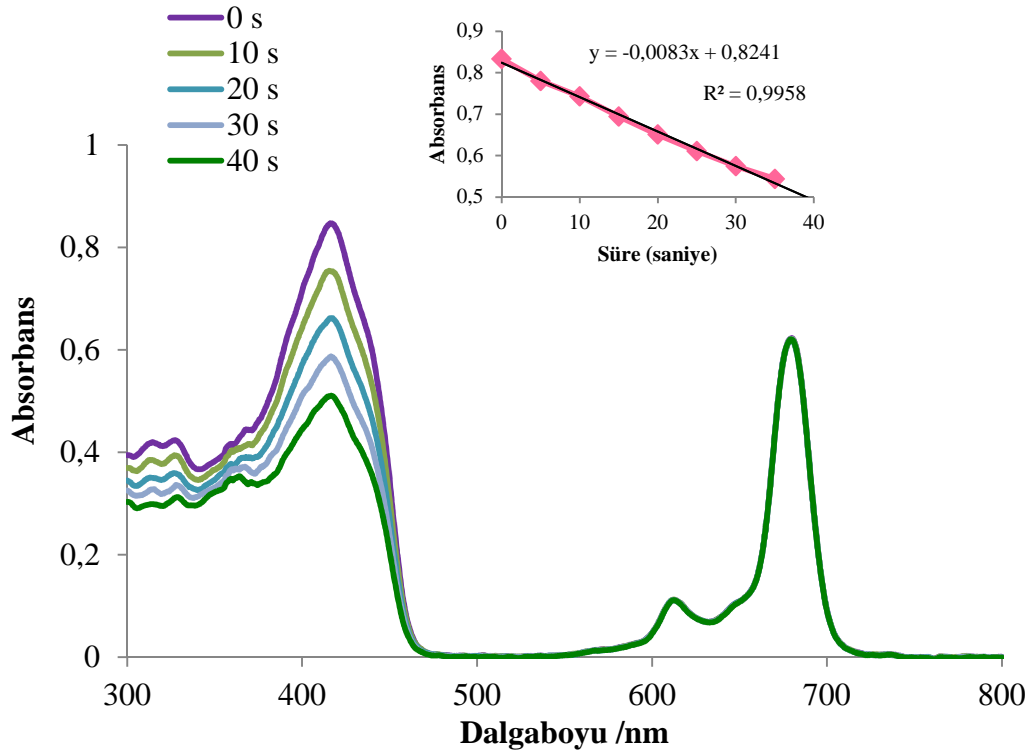
EK C12. 30 bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbanans değışimi



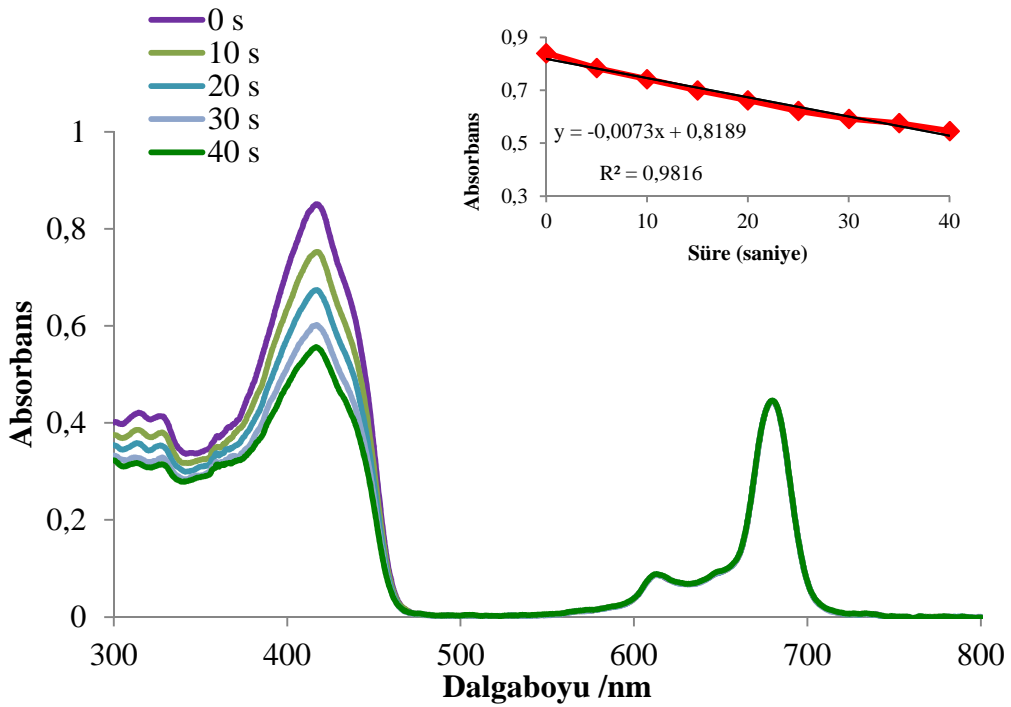
EK C13. 12 bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbanans değışimi



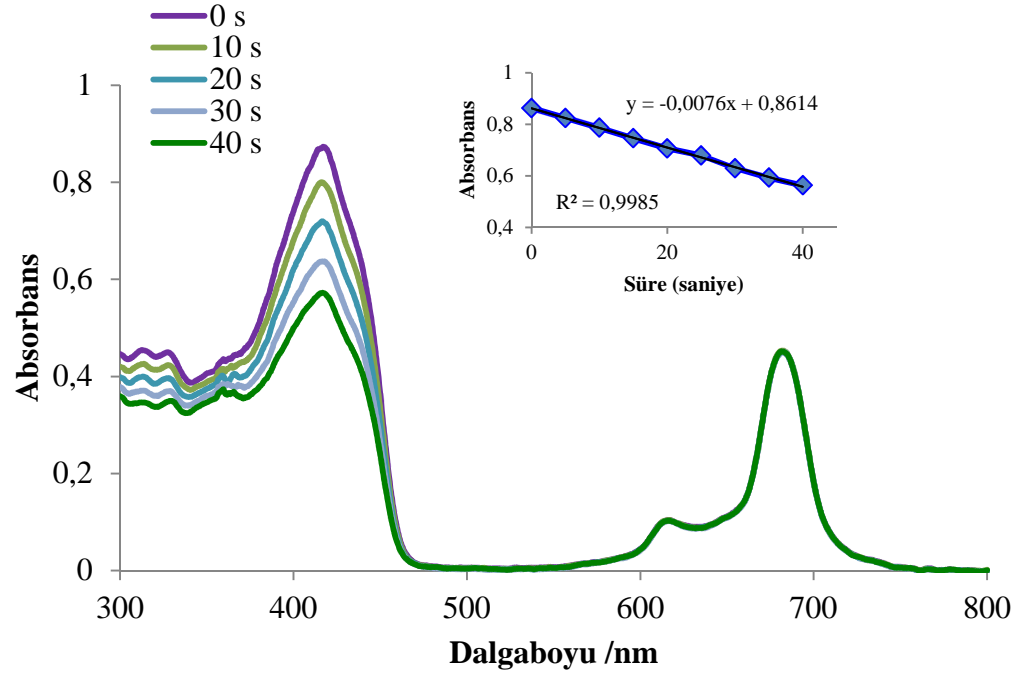
EK C14. 33 bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbands değışimi



EK C15. 36 bileşiğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbands değışimi



EK C16. 39 bileşğine ait singlet oksijen kuantum verimi belirleme süresince absorbands değişimi



ÖZGEÇMİŞ

Senem ÇOLAK, 15.01.1983 de İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2000 yılında Hadımköy İbrahim Özyayın Lisesi'nin, Süper Lise Bölümü'nden mezun oldu. 2001 yılında başladığı İnönü Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nü 2006 yılında bitirdi. 2006 yılında Marmara Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde başladığı Yüksek Lisans eğitimini 2009 yılında bitirdi. 2010-2013 yılları arasında İstanbul Aydın Üniversitesi'nde Öğretim görevlisi olarak çalıştı. Bu süre içerisinde Üniversite bünyesinde kurulma çalışmaları yapılan Teknopark'ta ve yeni projelerin üretilmesinde aktif rol aldı.