MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

7-HİDROKSİ-4-FENİL KUMARİN İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN Mg VE Zn KOMPLEKSLERİNİN PDT ÖLÇÜMLERİNİN İNCELENMESİ

CANSU DİCLE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ

EŞ-DANIŞMAN
Prof. Dr. Bahattin YALÇIN

İSTANBUL, 2023

MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES IN PURE AND APPLIED SCIENCES

INVESTIGATION OF PDT MEASUREMENTS OF Mg AND Zn COMPLEX OF 7-HYDROXY-4-PHENYL COUMARINE CONTAINING PHTHALOCYANINES

CANSU DİCLE

(520519001)

MASTER THESIS
Department of Chemistry Inorganic Chemistry Program

THESIS SUPERVISOR
Prof. Dr. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ

THESIS CO-SUPERVISOR
Prof. Dr. Bahattin YALÇIN

ISTANBUL, 2023

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Cansu Dicle'nin "**7-Hidroksi-4-Fenil Kumarin İçeren Ftalosiyaninlerin Mg Ve Zn Komplekslerinin PDT Ölçümlerinin İncelenmesi**" başlıklı tez çalışması 11/01/2023 tarihinde savunulmuş ve jüri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ (Danışman)
Marmara Üniversitesi İMZA……

Prof. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM (Üye)
Marmara Üniversitesi İMZA……

Prof. Dr.Aydın TAVMAN (Üye)
İstanbul Cerrahpaşa Üniversitesi İMZA……

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ……/…../…… tarih ve ……. Sayılı kararı Cansu Dicle'nin Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Yüksek Lisans Derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Bülent EKİCİ

ÖZET

7-HİDROKSİ-4-FENİL KUMARİN İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN Mg VE Zn KOMPLEKSLERİNİN PDT ÖLÇÜMLERİNİN İNCELENMESİ

Ftalosiyaninler, doğada bulunmayan sentezlenerek elde edilen yapılardır. 18 π-elektron sistemine sahip olmaları, düzlemsel yapıları, 400-800 nm aralığında yüksek absorbsiyon yapmaları, iletkenlikleri, termal ve kimyasal açıdan kararlı yapıya sahip olmaları, boyar madde olmaları sebebiyle güneş pilleri, sıvı kristaller, mürekkep, lazer, fotodinamik terapi ve gaz sensör araştırmalarında kullanılmaktadır. Doğadaki bitkilerde çok sayıda kumarin bileşikleri bulunmaktadır.

Kumarinler, biyolojik aktivite ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok alanla birlikte sağlık alanında yoğun çalışılmaktadır. Kumarinlerin bu özellikleri ftalosiyaninlerin ise yüksek singlet oksijen üretebilme, fotostabiliteleri ve toksik özellik göstermemeleri nedeniyle yeni kumarinoksi ftalosiyanin bileşikleri tasarlanmış ve PDT ölçümleri yapılmıştır.

Bu çalışmada, 7-hidroksi-4-fenilkumarin Pechhman reaksiyonuyla sentezlendi. Bu sentez bileşiğine nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonundan 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitrl türevleriyle ligand olarak sentezlendi. Bu bileşiklerden Zn, Mg asetat tuzları kullanılarak Ftalosiyanin bileşikleri sentezlendi. Hedeflenen tüm bileşikler sentezlendikten sonra FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, kütle spektroskopik yöntemleriyle aydınlatıldı.Ayrıca elde edilen bileşiklerin fotodinamik terapide fotosensitizer olarak kullanılabilirliğine ait fotokimyasal ve fotofiziksel ölçümleri yapıldı.

SUMMARY

INVESTIGATION OF PDT MEASUREMENTS OF MG AND ZN COMPLEX OF 7-HYDROXY-4-PHENYL COUMARINE CONTAINING PHTHALOCYANINES

Phthalocyanines are structures obtained by synthesis that are not found in nature. 18 π-electron system, planar structures, high absorption in the range of 400 to 800 nm, conductivities, thermal and chemically stable structures, dyestuff, because they are solar cells, liquid crystals, ink, laser, photodynamic therapy, and are used in gas sensor research. There are many coumarin compounds in plants in nature.

Coumarins are intensively studied in the field of health along with many other fields due to their biological activity and chemical properties. These properties of coumarins, on the other hand, of phthalocyanines, due to their high singlet oxygen production, photostability, and non-toxic properties, new coumarin oxy phthalocyanine compounds were designed and PDT measurements were made.

In this study, 7-hydroxy-4-phenyl coumarin was synthesized by the Pechhman reaction. It was synthesized as a ligand with phthalonitrile derivatives from the nucleophilic aromatic substitution reaction to this synthesis compound. Phthalocyanine compounds were synthesized from these compounds using Zn, and Mg acetate salts. After all the targeted compounds were synthesized, they were illuminated by FT-IR, UV-Vis, 1H-NMR, 13C-NMR, and mass spectroscopic methods. In addition, photochemical and photophysical measurements of the availability of the obtained compounds as a photosensitizer in photodynamic therapy were performed..

TEŞEKKÜR

Çalışmamın tamamlanması ve yürütülmesinde her türlü yardım, destek ve değerli bilgilerini paylaşan, her daim yol gösterici olan, bu alanda başarılı olmam için her türlü özveriyi gösteren, sevgili danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ'ye ve yine çalışmamın yürütülmesinde her daim yanımda olan, sevgili eş danışman hocam Anorganik Kimya Program Başkanı Sayın Prof. Dr. Bahattin YALÇIN'a;

Organik Kimya laboratuvarında çalışmalarımın en başından bitimine kadar her daim yanımda olan benimle her zaman değerli bilgi ve tecrübelerini paylaşan her anda yol gösterici olan olumotivasyon kaynağım, sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa BULUT'a; Ayrıca, çalışmamdaki bazı maddelerin elektrokimya ölçümlerinin yapılmasında desteklerini esirgemeyen Fizikokimya Program Başkanı Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA'YA

Ve adını sayamadığım fakültemizdeki saygıdeğer hocalarıma;

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Yüksek Lisans Öğrencisi Zehra KAZANCIÇOK'a, Semanur ÇAKIREFE'ye, Mücahit ÖZDEMİR'e ,Özgün AKDAĞ'a ve benimle birlikte çalışan tüm laboratuvar arkadaşlarıma;

Tez konumdaki çalışmalarımı FYL-2022-10393 numaralı projeyle destekleyen Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne;

Her zaman yanımda olup bana maddi manevi destek veren canım teyzem ve anneme teşekkürlerimi sunarım.

Cansu DİCLE

SEMBOLLER

α:	Alfa
β:	Beta
λ:	Lamda
δ:	Kimyasal kayma
ppm:	Milyonda bir
dd:	Double dublet
t:	Triplet
π:	Pi bağı moleküler orbitali
n:	Bağ yapmamış moleküler orbital
nm:	Nanometre
cm:	Santimetre
mL:	Mililitre
g:	Gram
mg:	Miligram
^{o}C:	Santigrat derece

KISALTMALAR

DMF = *N,N*-dimetilformamid
DMSO = Dimetilsülfoksit
DMAE = *N,N*-dimetilaminoetanol
DBU = 1,8-Diazabisiklo[5,4,0]undek-7-en
DPBF = 1,3-Difenilizobenzofuran
Pc = Ftalosiyanin (Phthalocyanine)
Ps = Fotouyarıcı (Photosensitizer)
PDT = Fotodinamik Terapi (Photodynamic Therapy)
^{1}H-NMR = Proton Nükleer Manyetik Rezonans
^{13}C-NMR = Proton Nükleer Manyetik Rezonans
UV-Vis = Ultraviolet-Visible (Morötesi Görünür bölge)
MALDI-TOF = Matriks Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight
DCM =Diklorometan
DBN =1,8-dizazbisiklo[4.3.0]non-5-en
HOMO =En fazla işgal edilen molekül orbitali
LUMO =En az işgal edilen molekül orbitali
H_2SO_4 =Sülfirik Asit

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İçindekiler

ÖZET..... II
SUMMARY III
TEŞEKKÜR IV
SEMBOLLER V
KISALTMALAR VI
İÇİNDEKİLER VII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ X
1. GİRİŞ 1
1.1. Ftalosiyaninlerin Tarihçesi 1
1.2. Tetrapirol Türevleri (Porfirinler, porfirazinler ve ftalosiyaninler) 1
1.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması 3
1.4. Ftalosiyaninlerin Sentezi 5
1.5. Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi 6
1.5.1. Ftalonitrilden Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi 6
1.5.2. Ftalik Anhidrit, Ftalik Asit veya Ftalimidden Ftalosiyanin Sentezi 6
1.5.3. *O*-siyano benzamidden Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi 7
1.5.4. İzoindolin-1,3-ditionden Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi 8
1.5.5. Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi (MPc) 8
1.6. Süperftalosiyaninlerin Sentezi 10
1.7. Mikrodalga Metoduyla Ftalosiyanin Sentezi 10
1.8. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılma Yöntemleri 11
1.9. Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri 12
1.9.1. Uv-Visible Spektroskopisi 12
1.9.2. FT-IR Spektroskopisi 13
1.9.3. ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR Spektroskopisi 13
1.9.4. Kütle Spektroskopisi 14

1.10. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları 16
1.11. Fotodinamik Terapi (PDT): Kanser Tedavisi 16
1.12. Ftalosiyaninlerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri 19
1.12.1. Fotosensitizerlerin Fotofiziksel Özellikleri 19
1.12.2. Fotosensitizerlerin Fotokimyasal Özellikleri 21
2. KUMARİNLER 23
2.1. Kumarinlerin Sınıflandırılması 24
2.2. Kumarinlerin Sentez Yöntemleri 24
2.2.1. Pechhman Reaksiyonu 25
2.2.2. Perkin Reaksiyonu 25
2.2.3. Knoevenagel Reaksiyonu 25
2.2.4. Wittig Reaksiyonu 26
2.3. Kumarinlerin Spektroskopik Özellikleri 27
2.3.1. IR Spektroskopisi 27
2.3.2. UV-Visible Spektroskopisi 27
2.3.3. ^{1}H−NMR Spektroskopisi 27
2.3.4. Kumarinlerin Floresans Özellikleri 27
2.4. Kumarinlerin Kullanım Alanları 27
2.5. Literatürde Çalışılmış Kumarin-Ftalosiyanin Bileşikleri: 29
3. MATERYAL VE METOD 30
3.1. Deneysel Çalışmalar 31
3.2. 3-Nitro ve 4-Nitro Ftalonitril Sentezi 32
3.2.1. 4-Nitroftalimid Sentezi (1) 33
3.2.2. 4-Nitroftalamid Sentezi (2) 34
3.2.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi (3) 35
3.2.4. 3-Nitroftalik Anhidrit Sentezi (4) 36
3.2.5. 3-Nitroftalimid Sentezi (5) 37
3.2.6. 3-Nitroftalamid Sentezi (6) 38
3.2.7. 3-Nitroftalonitril Sentezi (7) 39
3.3. Kumarinin sentezi 41
3.3.1. 7-Hidroksi-4-Fenil Kumarin Sentezi 41

3.3.2. 4-(7-Oksi-4-fenil kumarin) ftalonitril Bileşiğinin Sentezi 44
3.3.3. 3-(7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril Bileşiğinin Sentezi 47
3.3.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) Sentezi 50
3.3.5. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) Sentezi 53
3.3.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Magnezyum(II) Sentezi 57
3.3.7. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) Sentezi 60
4. BULGULAR VE SONUÇ 65
4.1. Deneysel Sonuçlar 66
4.1.1. Zn ve Mg Metalli Kumarin-Ftalosiyanin Bileşiklerinin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi 66
4.1.1.1. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Agregasyon Davranışları 66
4.1.1.2. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Fotokimyasal Ölçümleri 68
4.1.1.3. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Singlet Oksijen Kuantum Verimi (ΦΔ) 69
4.1.1.4. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Fotobozunma kuantum verimi (Φd) 71
4.1.1.5. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Floresans Kuantum Verimi (ΦF) 74
4.2. Verilerin Değerlendirilmesi 76
4.3. Tartışma 77
5. SONUÇLAR 79
6. KAYNAKÇA 81
7. ÖZGEÇMİŞ 87

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Porfirin, Porfirazin ve Ftalosiyanin Örnekleri 2
Şekil 1. 2. Porfin halkası içeren merkezinde Fe^{+2} iyonu bulunan hemoglobin bileşiği 2
Şekil 1. 3. Metalli ve metalsiz ftalosiyanin örnekleri 3
Şekil 1.4. Ftalosiyanin bileşiğinin konumları 4
Şekil 1.5. Ftalosiyaninlerin halka sisteminin şematik olarak adlandırılması [10] 4
Şekil 1.6. Ftalosiyanin sentezinde kullanılan başlıca başlangıç bileşikleri 5
Şekil 1.7. Ftalonitrilden metalsiz ftalosiyanin sentezi 6
Şekil 1.8. İzoindolindiiminden Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi [12] 7
Şekil 1.9. O-siyano benzamidden metalsiz ftalosiyanin sentezi [12] 7
Şekil 1.10. İzoindolin-1,3-ditionden metalsiz ftalosiyanin sentezi [12] 8
Şekil 1.11. Metalli ftalosiyanin sentezi ve kullanılan başlangıç maddeleri 9
Şekil 1.12. Ftalonitril bileşiği üzerinden süperftalosiyanin sentezi 10
Şekil 1.13. Mikrodalga metoduyla ftalosiyanin sentezi 11
Şekil 1.14. A) Metalli ve (B) Metalsiz ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları 13
Şekil 1.15. [M+H] içeren NiPc kütle spektrumu örneği [27] 15
Şekil 1.16. Fotodinamik terapide ilaçla tedavinin şematik gösterimi 17
Şekil 1.17. Jablonski diyagramı 18
Şekil 1.18. Standart olarak kullanılan ZnPc 19
Şekil 1.19. DMSO çözücüsü içinde ZnPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimin UV-Vis spektrumuyla değişimi [43] 21
Şekil 1.20. DMSO çözücüsü içinde Zn Pc bileşiğinin Fotobozunma kuantum veriminin UV-Vis spektrumuyla zamanla değişimi [42] 22
Şekil 2.1. Kumarinin halka yapısı 23
Şekil 2.2. Kumarinlerin sınıflandırılması 24
Şekil 2.3. Pechhman reaksiyonu 25
Şekil 2.4. Perkin reaksiyonu 25
Şekil 2.5. Knoevenagel reaksiyonu 26

Şekil 2.6. Wittig Reaksiyonu 26
Şekil 2.7. Kumarin içeren bileşiklerin aktiviteleri 28
Şekil 3.1. 4-Nitroftalonitril ve 3-Nitroftalonitril bileşiklerinin eldesi 32
Şekil 3.2. 4-Nitroftalimid bileşiğinin eldesi 33
Şekil 3.3. 4-Nitroftalamid bileşiğinin eldesi 34
Şekil 3.4. 4-nitroftalonitril bileşiğinin eldesi 35
Şekil 3.5. 3-nitroftalik anhidrit bileşiğinin eldesi 36
Şekil 3.6. 3-nitroftalimid bileşiğinin eldesi 37
Şekil 3.7. 3-Nitroftalimid bileşiğinin eldesi (6) 38
Şekil 3.8. 3-nitroftalimid bileşiğinin eldesi (7) 39
Şekil 3.9. Bileşiklerin sentez şeması 40
Şekil 3.10. 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiğinin sentezi 41
Şekil 3.11. 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M spektrumu 42
Şekil 3.12. 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiğinin FT-IR spektrumu 42
Şekil 3.13. 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 43
Şekil 3.14. 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 43
Şekil 3.15. 4-(7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiğinin sentezi 44
Şekil 3.16. 4-(7-oksi-4-fenil kumarin) ftalonitril bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M UV spektrumu 45
Şekil 3.17. 4-(7-oksi-4-fenil kumarin) ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu 45
Şekil 3.18. 4-(7-oksi-4-fenilkumarin)ftalonitril bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 46
Şekil 3.19. 4-(7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 46
Şekil 3.20. 3- (7-oksi-4-fenilkumarin)ftalonitril sentezi 47
Şekil 3.21. 3- (7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M UV spektrumu 48
Şekil 3.22. 3-(7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu 48
Şekil 3.23. 3-(7-oksi-4-fenilkumarin)ftalonitril Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 49
Şekil 3.24. 3-(7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 49
Şekil 3.25. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin] ftalosiyaninato Çinko Sentezi 50
Şekil 3.26. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) bileşiğinin FT-IR spektrumu 51

Şekil 3.27. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M UV spektrumu.....52
Şekil 3.28. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde farklı derişimdeki Uv-Visible spektrumu 52
Şekil 3.29. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin dithranol kullanılıp alınmış MALDİ-TOF-kütle spektrumu. 53
Şekil 3.30. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) Sentezi 54
Şekil 3.31. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) bileşiğinin FT-IR spektrumu 55
Şekil 3.32. . 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M UV spektrumu.....55
Şekil 3.33. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde farklı derimlerde UV-Visible spektrumu.....56
Şekil 3.34. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II)..56 bileşiğinin DIT'da (dithranol) alınmış MALDİ-TOF-kütle spektrumu 56
Şekil 3.35. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyanin magnezyum(II) sentezi.....57
Şekil 3.36. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin FT-IR spektrumu 58
Şekil 3.37. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M spektrumu.....59
Şekil 3.38. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde farklı derişimindeki UV-Visible spektrumu. 59
Şekil 3.39. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin] ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin DIT'da (Dithranol) alınmış MALDI-TOF-kütle spektrumu 60
Şekil 3.40. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin] talosiyanin magnezyum...61
Şekil 3.41. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin FT-IR spektrumu. 62

Şekil 3.42.1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M spektrumu.....62
Şekil 3.43. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde farklı konsantrasyondaki Uv-Visible spektrumu. 63
Şekil 3.44. . 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin DIT'da (Dithranol) alınmış MALDİ-TOF-kütle spektrumu 64
Şekil 4.1. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (10) bileşiğinin DMF'deki farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumu. 66
Şekil 4.2. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) (11) bileşiğinin DMF'deki farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrum 67
Şekil 4.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) (12) bileşiğinin DMF'deki farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumu. 67
Şekil 4.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum (II) (13) bileşiğinin DMF'deki farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumu 68
Şekil 4.5. Fotokimyasal ölçüm düzenek şeması 68
Şekil 4.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) **(10)** bileşiğinin DPBF karışımı içerisinde singlet oksijen kuantum verimi UV-Vis spektrumu. 69
Şekil 4.7. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) **(11)** bileşiğinin DPBF karışımı içerisinde singlet oksijen kuantum verimi UV-Vis spektrumu. 70
Şekil 4.8. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) **(12)** bileşiğinin DPBF karışımı içerisinde singlet oksijen kuantum verimi UV-Vis spektrumu 70
Şekil 4.9. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) **(13)** bileşiğinin DPBF karışımı içerisinde singlet oksijen kuantum verimi UV-Vis spektrumu 71
Şekil 4.10. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) **(10)** bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Vis spektrumu 72
Şekil 4.11. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) **(11)** bileşiğinin Fotobozunma kuantum verimi UV-Visible Spektrumu.....72

Şekil 4.12. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) **(12)** bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Vis spektrumu 73
Şekil 4.13. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) **(13)** bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Vis spektrumu 73
Şekil 4.14. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) (10) bileşiğinin floresans spektrumu ı (λex: 683 nm, λem:686 nm, Çözücü: DMF, 1×10^{-6} M).....74
Şekil 4.15. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) (11) bileşiğinin floresans spektrumu ı (λex: 664 nm, λem:696 nm, DMF, 1×10^{-6} M) 74
Şekil 4.16. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum (II) **(12)** bileşiğinin floresans spektrumu (λex: 659 nm, λem:684 nm, DMF, 1×10-6 M) 75
Şekil 4.17. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum (II) (13) bileşiğinin floresans spektrumu (λex: 664 nm, λex:693 nm,: DMF, 1×10^{-6} M) 75
Şekil 4.18. (10), (11) bileşiklerinin, 1×10^{-5} M DMF'de UV-Visible spektrumları 77
Şekil 4.19. (12), (13) bileşiklerinin, 1×10^{-5} M DMF'de UV-Visible spektrumları 78

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1. 4-Nitroftalimid bileşiği.....33
Tablo 3.2. 4-Nitroftalamid bileşiği.....34
Tablo 3.3. 4-Nitroftalonitril bileşiği.....35
Tablo 3.4. 3-Nitroftalik anhidrit bileşiği.....36
Tablo 3.5. 3-Nitroftalimid bileşiği.....37
Tablo 3.6. 3-Nitroftalamid bileşiği.....38
Tablo 3.7. 3-Nitroftalamid bileşiği.....39
Tablo 3.8. 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiği.....41
Tablo 3.9. 4-(7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiği.....44
Tablo 3.10. 3- (7-oksi-4-fenilkumarin)ftalonitril bileşiği.....47
Tablo 3.11. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin] ftalosiyaninato Çinko bileşiği.....51
Table 3.12. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko bileşiği.....54
Tablo 3.13. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyanin magnezyum bileşiği.....58
Tablo 3.14. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyanin magnezyum bileşiği.....61

1. GİRİŞ

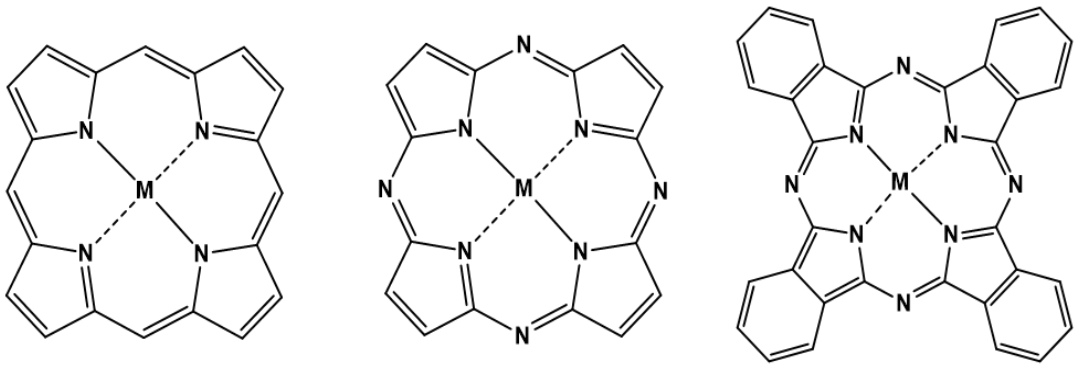
1.1. Ftalosiyaninlerin Tarihçesi

Ftalosiyanin, Yunancada nafta (mineral yağı) ve siyanin (koyu mavi) anlamına gelen sözcüklerden oluşur. Doğada bulunmadıklarından sentezlenerek elde edilirler. Ftalosiyanin bileşikleri makrosikliklik grubunun dört pirol halkası içeren üyeleridir. Bu bileşikler ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından asetik anhidrit ile ftalimid kullanılarak yüksek sıcaklık altında *o*-siyanobenzamid (2-siyanobenzamid) sentezi esnasında yan ürün olarak tesadüfen keşfedilmiştir [1]. 1927'de ise Dies Bach ve Van der Weid o-dibromobenzen (1,2-dibromobenzen) ve o-dibromooksilen kullanarak renksiz dinitril bileşiğini elde etmek istemişler ancak tesadüfen CuCN bileşiğini sentezlemişlerdir. CuCN bileşiğinin 1,2-dibromobenzen ile piridin içinde ısıtılmasıyla CuPcyi elde ettiler [2]. 1933 yılında İmparatorluk Bilim ve Teknoloji Fakültesi'nden Profesör Reginald Linstead ve ekibi tarafından ftalosiyanin yapısı aydınlatılmıştır [3-5]. X ışını difraksiyon analizi ise Robertson tarafından yapılmıştır [1]. 1933 yılından sonra yapının aydınlatılmasıyla ftalosiyaninler ilk olarak renklendirici madde ve pigment olarak kullanıldı. Pigment olarak kullanımı ise kısa sürede ilgi çekmiş ve birçok patent alınmıştır [6].

1.2. Tetrapirol Türevleri (Porfirinler, porfirazinler ve ftalosiyaninler)

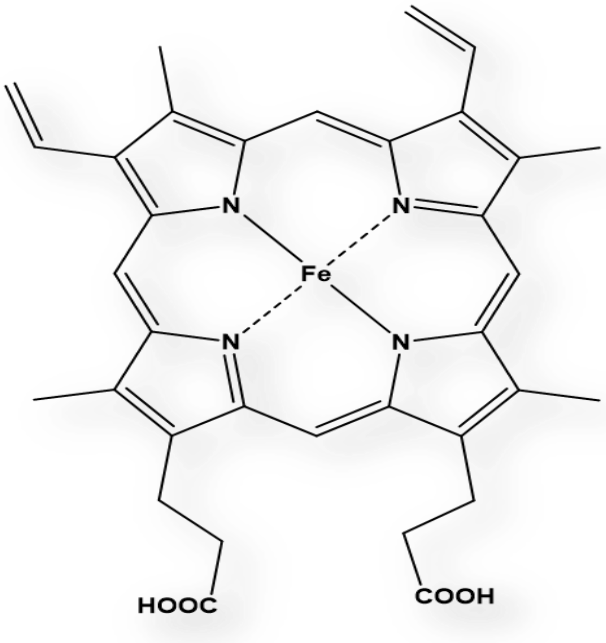
Makrosiklik bileşikler arasında tetrapirol bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Tetrapirol bileşiklerinde pirol halkaları karbon veya azot gruplarıyla kompleks oluşturup birbirlerinden ayrılırlar. Azot gruplarıyla oluşturdukları kompleksler benzen halkası içerip içermemelerine göre "ftalosiyanin" ya da "porfirazin" olarak adlandırılırlar. Karbon gruplarına sahip olan kompleksler ise "porfirin" olarak adlandırılır [7].

Porfirinler, dört pirol halkalı bir yapıya sahiptir. Porfirinlerin metal kompleksleri canlılar için önemli rol oynar. Örneğin klorofil A yapısı fotoabsorbsiyonda ve fotosentez için fotoelektron transferinde yer alırlar ve ayrıca kandaki oksijen taşıyıcı heme (hemoglobin) ile birleşirler. Ek olarak, porfirin metal kompleksleri, fotoelektronik fonksiyonel malzemeler, metal kompleks katalizörleri ve moleküler elektrik iletkenlerinde önemli yer tutarlar.



Şekil 1.1. Porfirin, Porfirazin ve Ftalosiyanin Örnekleri

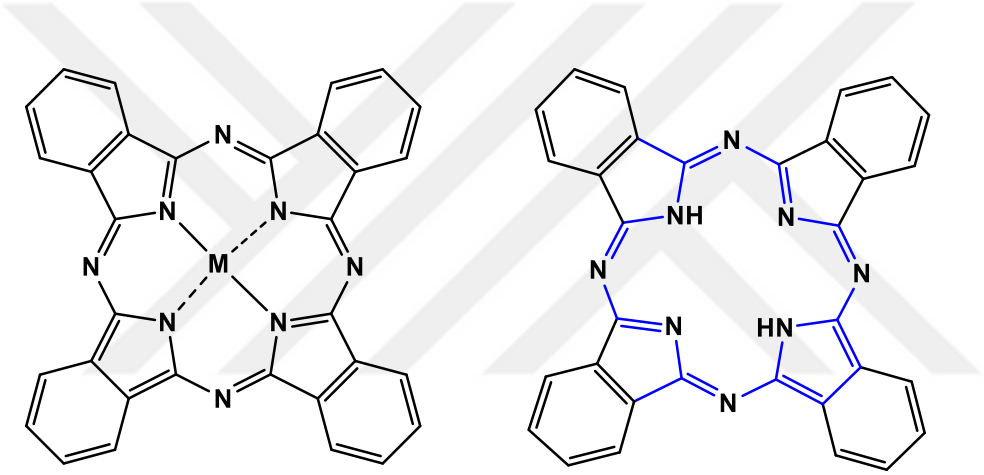
Ftalosiyaninler de porfirin halkası gibi 18 π elektron sistemi ile Hückel kuralına uygun aromatik özellikler gösterir. Ftalosiyanin halkasını oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır. Bu nedenle koordinasyon boşluğu porfirin yapısına göre daha küçük olur. Porfirin bileşikleri ise benzen halkası içermezler. Bu bileşiklerde benzen halkası olmadığından yanlızca periferal konumda bulunabilirler.



Şekil 1. 2. Porfin halkası içeren merkezinde Fe^{+2} iyonu bulunan hemoglobin bileşiği

Hemoglobin kompleksi, hemi bileşiğinin protein yapısıyla oluşturduğu porfirin sınıfına ait bileşiktir. Porfirinler, ftalosiyaninler ve porfirazinlerin merkezi boşluklarındaki donör atomlar birçok metal iyonu ile kompleks oluşturabilirler.

Ftalosiyanin ve türevleri, en çok çalışılan fonksiyonel inorganik malzeme çeşitlerinden biridir. Ftalosiyaninler ve porfirazinlerin elektronik karakter ve elektronca zengin sistemi çevresel metalik koordinasyon ile birleştirildiğinde spektroskopik, manyetik ve elektronik özellikleri ile farklı türevler elde edilebilmektedir .

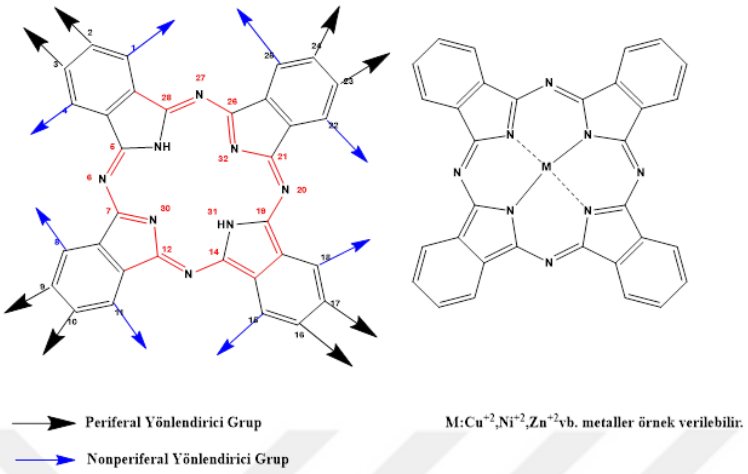


Şekil 1. 3. Metalli ve metalsiz ftalosiyanin örnekleri

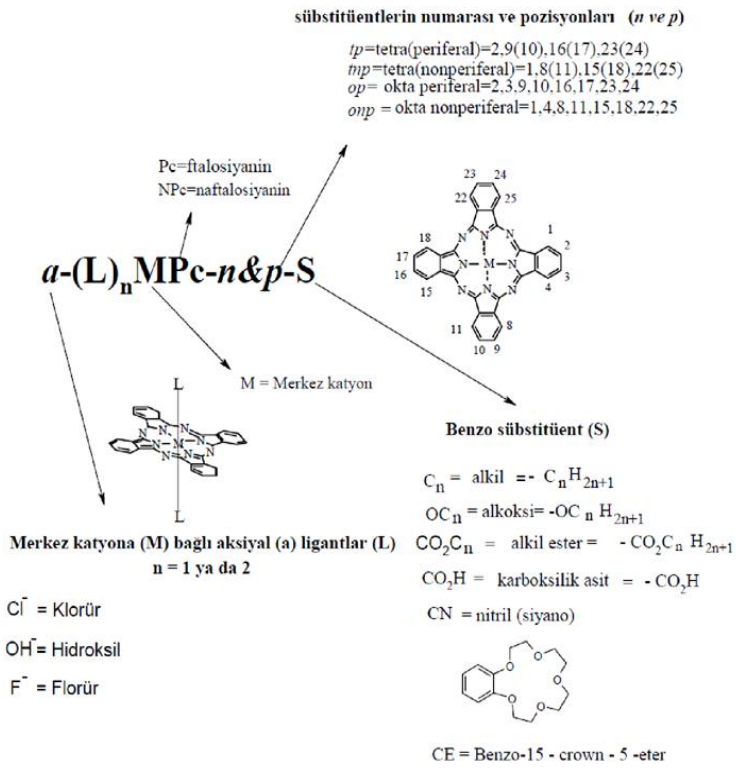
Metalsiz ve metalli ftalosiyanin yapıları (sağdaki metalsiz Pc örneğinde 18 π elektron konjugasyonu gösterilmiştir) ftalosiyanin yapısı 4 benzo ve mezo konumunda 4 azot atomundan oluştuklarından dolayı ftalosiyanin ismi dışında tetrabenzoazaporfirin olarak da bilinirler.

1.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Makrosiklik bileşik türevi olan ftalosiyanin yapısının benzen halkaları üzerinde konumlanmak üzere 16 adet sübstitüsyon konumu bulunur. Ftalosiyanin halkasındaki benzenin konumları farklı isimlendirilebilir. Nitril gruplarına göre (α) konumlarında kalan karbonlara non-periferal, (β) konumlarında kalan karbonlara ise periferal karbonlar denir. Non-periferal konumlar ftalosiyanin halkasına daha yakın konumlar olduğu için sterik engel oluşmaktadır. Bu yüzden literatürde non-periferal konumlarla ilgili çalışma sayısı periferale göre daha azdır.



Şekil 1.4. Ftalosiyanin bileşiğinin konumları



Şekil 1.5. Ftalosiyaninlerin halka sisteminin şematik olarak adlandırılması [10]

2,3,4,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferal 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları nonperiferal konumlanırlar.

Yukarıdaki şekil incelendiğinde **t** ile verilen kısaltma tetra kelimesine karşılık gelir. Halkaya bağlanmış olan organik ya da inorganik substitüetnler Pc kısaltmasından sonra adlandırılırlar.

Hem periferal hem nonperiferal ftalosiyaninden oluşan yapılar ise Op ve Onp olarak adlandırılırlar. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktapentilftalosiyaninato çinko(II), ZnPc–onp–C_5 olarak gösterilir ve C_5 her biri beş karbon atomu içeren sekiz periferal olmayan alkil sübstitüentini ifade eder (örneğin pentil, $–C_5H_{11}$). Ftalosiyanin halkası merkez metal atomuna bağlı olan her sübstitüent isimlendirme kısaltmasında merkez metal iyonundan önce ssübstitüentinin yazılması gerekir.

Örneğin, 2,3,9,10,16,17,23,24 oktaheptiloksiftalosiyaninatosilisyum(IV) diklorür, α-[$(Cl)_2$SiPc–op–OC_7] şeklinde isimlendirilir [10].

1.4. Ftalosiyaninlerin Sentezi

Başlangıç maddesi olarak ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, ftalonitril, izoindolindiimin gibi yapılar kullanılarak ftalosiyanin sentezlenebilir. Ftalonitril bileşikleri kullanılarak elde edilen yapıların daha saf ve veriminin yüksek olmasından dolayı tercih sebebidir.

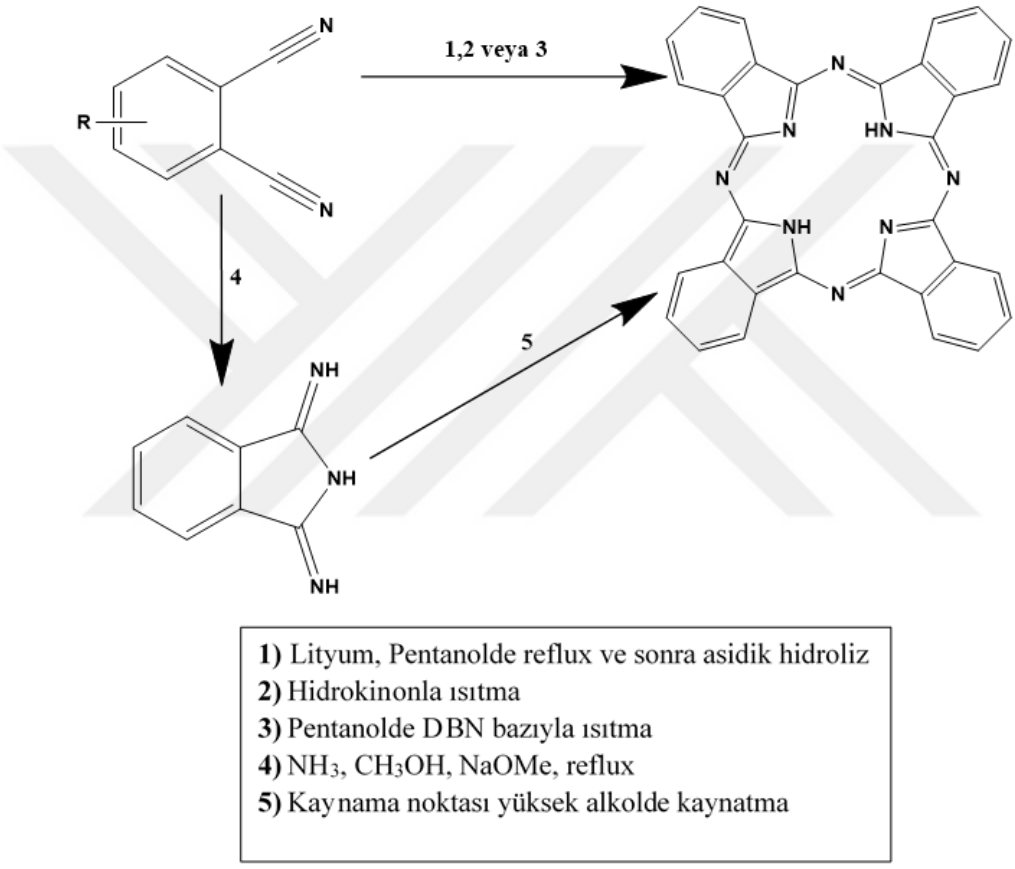


Şekil 1.6. Ftalosiyanin sentezinde kullanılan başlıca başlangıç bileşikleri

1.5. Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi

1.5.1. Ftalonitrilden Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

Bu reaksiyonda Li metali pentanol gibi kaynama noktası yüksek alkol içerisinde ısıtılıp hidrolize uğratılır. Daha sonra DBN (1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en)gibi bazik katalizör eşliğinde ya da hidrokinonda eritilerek elde edilir.



1) Lityum, Pentanolde reflux ve sonra asidik hidroliz
2) Hidrokinonla ısıtma
3) Pentanolde DBN bazıyla ısıtma
4) NH_3, CH_3OH, NaOMe, reflux
5) Kaynama noktası yüksek alkolde kaynatma

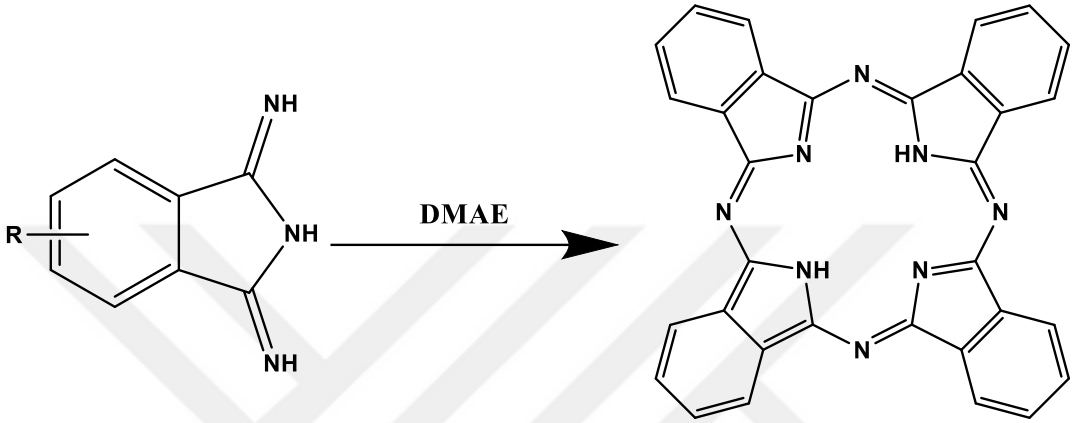
Şekil 1.7. Ftalonitrilden metalsiz ftalosiyanin sentezi

DBN bazı (1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en), pentanol gibi yüksek kaynama noktasına sahip alkol ile muamele edildiğinde siklotetraizomerizasyonu sağlayan kuvvetli reaktiftir [11]. Bu tip reaksiyonlarda $N_{2(g)}$ ya da $NH_{3(g)}$ kullanılarak verim artışı sağlanır.

1.5.2. Ftalik Anhidrit, Ftalik Asit veya Ftalimidden Ftalosiyanin Sentezi

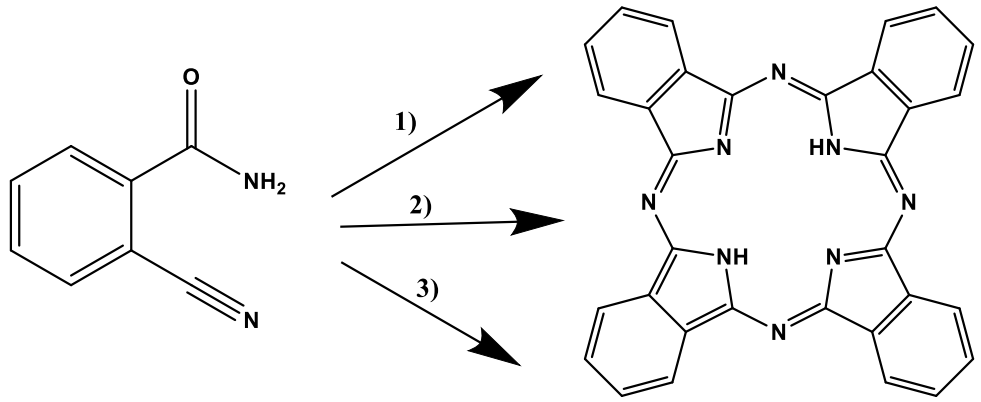
Ftalik anhidrit, ftalik asit veya ftalimidden metalsiz ftalosiyanin sentezlemek için öncelikle molibdik asit, üre ve amonyumnitrat kullanılarak izoindolindiiminler elde edilir.

İzoindolindiiminler ise 2-N,N-dimetilaminoetanol gibi yüksek kaynama noktasına sahip alkoller kullanılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir.



Şekil 1.8. İzoindolindiiminden Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi [12]

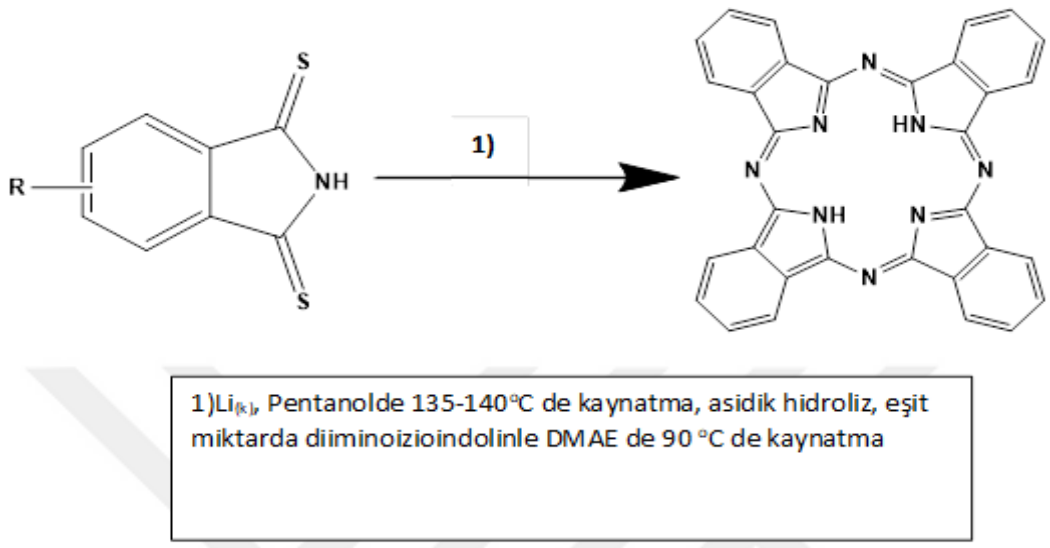
1.5.3. *O*-siyano benzamidden Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi



1)C_2H_5OH da kaynatma
2)Mg, Sb, MgO 240^oC de sonra asidik hidroliz

Şekil 1.9. O-siyano benzamidden metalsiz ftalosiyanin sentezi [12]

1.5.4. İzoindolin-1,3-ditionden Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

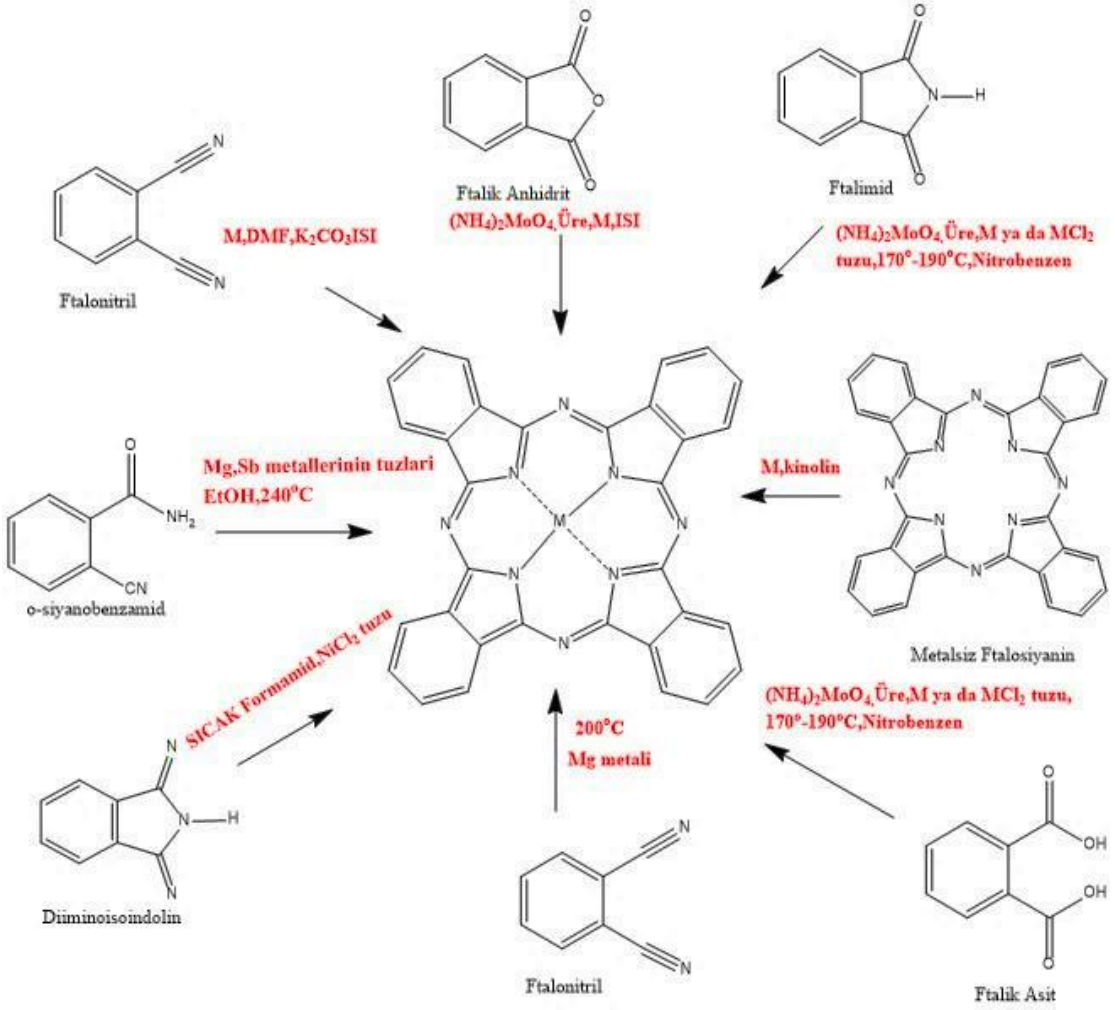


Şekil 1.10. İzoindolin-1,3-ditionden metalsiz ftalosiyanin sentezi [12]

1.5.5. Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi (MPc)

Periyodik tablodaki hemen hemen her metalle metalli ftalosiyanin kompleksleri elde edilebilir. Metalli Pc (MPc)eldesi, metalsizlere göre daha verimlidir. Çünkü kullanılan metaller şablon gibi davranarak halkayı kapatırlar. Bu etki Template Etki olarak adlandırılır [13,14]. Ayrıca metallerin template etkisinden dolayı daha az çözücü kullanılabilmektedır. Bu tip ftalosiyanin sentezinde başlangıç maddesi olarak *o*-disübstitüe benzen halkasına sahip bileşikler kullanılabilir. Ancak metalli ftalosiyanin sentez metodu olarak en sık ftalonitriller ve iminoisoindolin bileşikleri tercih edilmektedir. Ftalonitril bileşiklerleriyle daha temiz ve daha kolay şekilde ftalosiyanin sentezlenebildiğinden daha avantajlı bir metoddur. Pc bileşikleri metal varlığında tetraizomerizasyona uğrayarak MPc komplekslerini oluştururlar. Ftalosiyanin halkasının merkezinde bulunan izoindol'ün N–H daki H atomları metal ile yer değiştirerek MPC'yi oluştururlar [15]. Bununla birlikte, metallo ftalosiyaninler, $Cu(CH_3COO)_2$ veya $NiCl_2$ gibi metal tuzlaruyla da üre ile birlikte ftalik anhidrid ya da ftalimit varlığında elde edilebilir.

MPc'lerin genel olarak organik çözücülerde çözünürlüğü düşüktür. Bundan dolayı yüksek kaynama noktalı çözücülerin kullanılması gerekebilir [15,16]. Çözücü varlığında sentezlenen ftalosiyaninlerde daha yüksek verim ve daha saf bileşikler elde edilebilir ancak çözücüyü ortamdan uzaklaştırmak konusunda dezavantaja sahiptirler. Aynı şekilde H_2Pc'lerden ya da Li_2Pc den de uygun metal katyonu seçıierek elde edilen MPc sentezinde yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler gerekebilir. Li_2Pc methanol, etanol, aseton vb. gibi aprotik çözücülerde çözündüğünden yer değiştırme reaksiyonuyla daha kolay metalli ftalosiyanin sentezlenebilir. Reaksiyonların verimini arttırmak için baz olarak NH_3,DBU, DBN vb kullanılabilir.

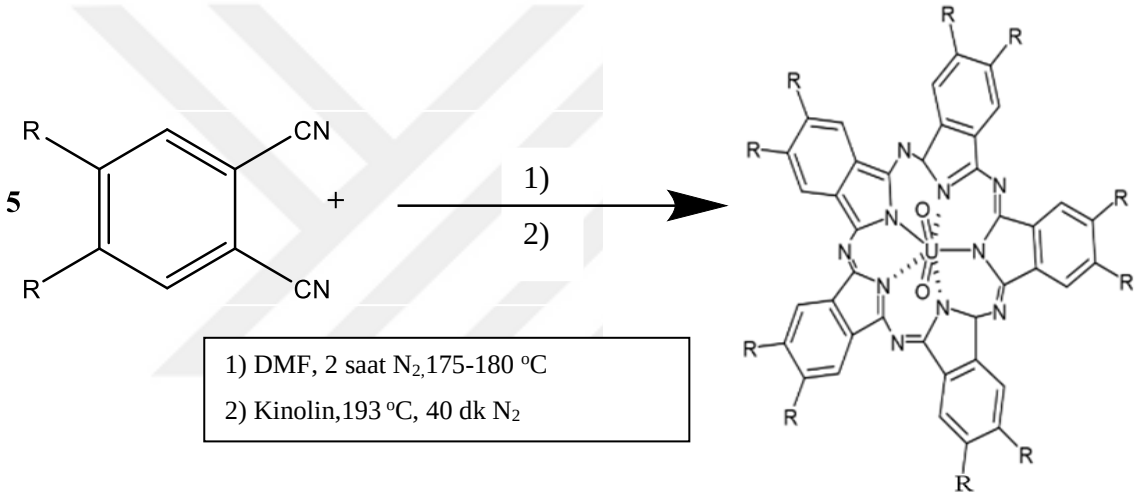


Şekil 1.11. Metalli ftalosiyanin sentezi ve kullanılan başlangıç maddeleri

1.6. Süperftalosiyaninlerin Sentezi

Süperftalosiyaninler 22-π elektron sistemine sahip ftalonitril bileşiklerinin siklopentaizomerizasyonu ile oluşan 5 halkalı makrosiklik bileşiklerdir. Merkezinde genellikle uranyum atomu yer alır. UV-Vis absorbsiyon spektrumu incelendiğinde 914 nm'de kuvvetli bir absorbsiyon piki, 810 nm'de bir omuz piki ve 420 nm'de tekrar kuvvetli bir absorbsiyon piki gözlemlenir. Süper ftalosiyaninler 914 nm civarında absorbsiyon piki gösterdikleri için güneş pili ve fotodinamik terapide kullanım alanı bulmaktadır [17].

Genellikle *o*-disiyanobenzen ve kuru UCl_3 bileşiği kullanılarak süperftalosiyanin sentezlenir.



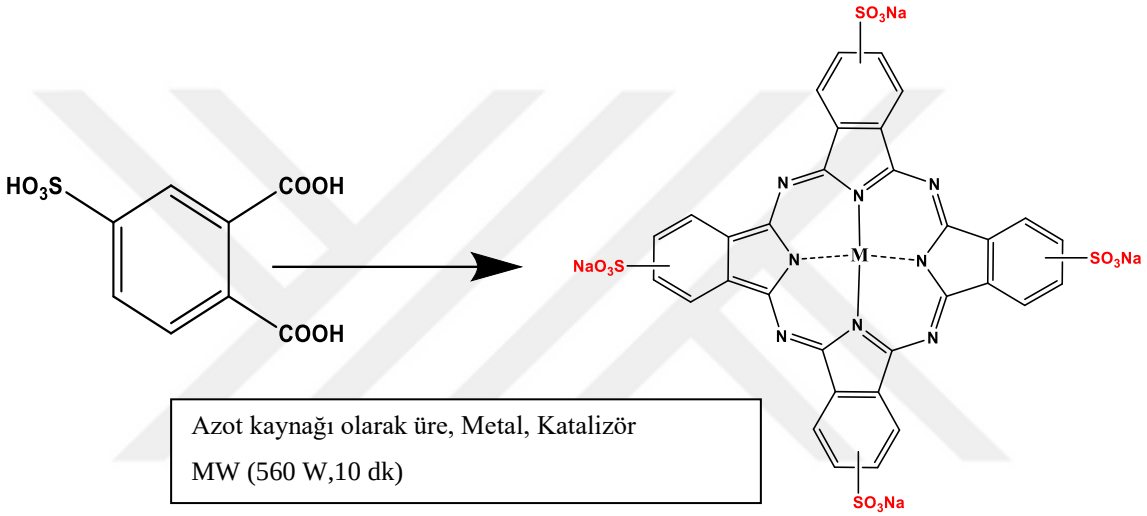
Şekil 1.12. Ftalonitril bileşiği üzerinden süperftalosiyanin sentezi

1.7. Mikrodalga Metoduyla Ftalosiyanin Sentezi

Mikrodalga enerjisi maddelerin elektromanyetik enerjisini ısıya dönüştürerek moleküllerin yapısını değiştirmeden bilinen metodlarla sentezlenemeyen maddelerin elde edilmesi için alternatif olarak doğmuştur. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kullanılmaktadır. Bu metodla sentezlenen yapılar yüksek verimli ve kısa sürede elde edilmektedir. Ayrıca mikrodalga sisteminin kullanıldığı cihazlarda reaksiyonlar çözücüsüz ortamda da gerçekleştirilebilir. Bu yöntemle reaksiyonlarda yan ürün oluşumu daha az gözlenmektedir ve ana ürün verimi artmaktadır. Bu tip reaksiyonlar çevreyi kirleten çözücüler kullanılmadığı için yeşil kimya olarak addedilmektedir [18-20].

2005'de yapılan bir çalışmada Aleksandra Burczyk ve diğerleri, 1,2-ftalonitril veya ftalik anhidrit kullanarak ürenin varlığında CoPc ve CuPc'yi elde etmişlerdir [20]. Çözücülü ve

çözücüsüz ortamlar kıyaslanmak istenirse aynı MPc bir çözücülü birde çözücüsüz ortamda sentezlenerek yöntem kıyaslanmasını yapılabilir. Literatürde buna benzer çalışmaları bulmak mümkündür. Çözücülü yöntemle CuPc 15 dakika gibi bir sürede %20 verimle elde edilebilirken, mikrodalga yardımıyla elde edilen CuPc bileşği aynı zaman aralığında %88 verimle elde edilmiştir. Mikrodalga yardımını avantajları olarak; verimin yüksekliği, safsızlıkların ve yan ürünlerin az olması, daha kısa zaman aralığında reaksiyonların gerçekleştirilebilmesi ve çevreyi daha az kirletmesi sayılabilir [21].



Şekil 1.13. Mikrodalga metoduyla ftalosiyanin sentezi

1.8. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılma Yöntemleri

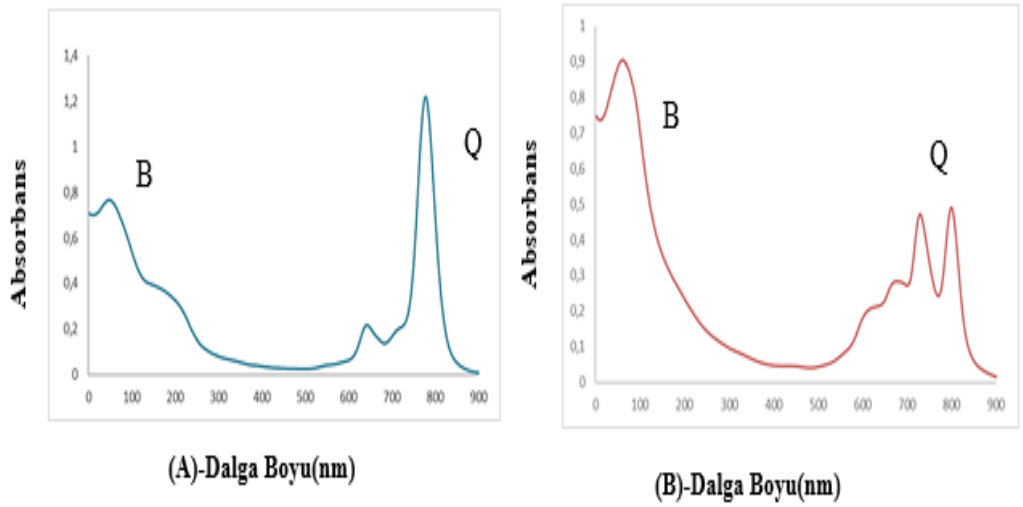
Ftalosiyanin sentezinden sonraki en çok yaşanan problem saflaştırma problemidir. Sübstitüe ve sübstitüe olmamış yapılar için farklı saflaştırma metodları kullanılmaktadır. Sübstitüe olmamış Pc'ler derişik sülfirik asitte çözüp buzlu suda çöktürülerek saflaştırılabilir. İlaveten çözünmeyen çözücülerle de yıkama yapılarak da kurutulur. Başka bir yöntem olarak da ekstraksiyon yöntemi kullanılabilir. Sübstitüe Pc'ler ise uygun çözücülerle alümina veya silikajel kullanılarak flaş, kolon v.b. kromatografi teknikleri ile saflaştırılabilir. Çözücü sistemi uygunsa, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) de kullanılabilir. Ancak sübstitüe Pc'ler aside karşı dayanıklı olmadığından sülfirik asitle saflaştırma tercih edilmemektedir. Ancak kolon ya da ince tabaka kromatografisiyle temiz elde edilen her madde saf olmayabilir. Ftalosiyaninleri saflaştırmak zor olduğundan tüm kromotagrafik yöntemler uygulansa bile yapının doğruluğu ve saflığı net olarak Kütle, Uv-Vis vb. spektroskopik aydınlatma metodlarıyla desteklenmelidir.

1.9. Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri

Ftalosiyaninlerinin yapılarını karakterize etmek için, öncelikle Pc'nin olup olmadığı UV-Vis spektrofotometresi ile bakılır. 650-800 nm aralığındaki pikler Pc halkasına ait olan piklerdir. Maddenin saflığıda B bandındaki absorbansın yoğunluğu ile ilgilidir. Oluşan Pc'nin içinde organik safsızlık varsa B bandı oldukça yoğun ve karmaşık çıkar. Çeşitli saflaştırma işlemlerinden sonra B bandının karmaşıklığı ve yoğınluğunun dğşdüğü görülür. Uv-Visible spektrumunda maddenin saf olduğu karar verildikten sonra FT-r piklerine bakılabilir. Burada da nitrilpiklerinin kaybolması gözlenmelidir. Bundan sonra uygun çözcü varsa $^{1}H-NMR$ alınabilir. Yoğun bir makrosiklik bir halka olduğu için NMR piklerinde bir organik moleküldeki yarılmalar gibi belirgin yarılmalar gözlenemeyebilir ancak maddenin olup olmadığı ile ilgili fikir verebilir. Pc'lerin $^{13}C-NMR$'ı hemen hemen hiç alınmaz çünkü karbon yarılmalarını gözlemek oldukça zordur. Uv-Visible spektrumundan sonra Pc'ler için en önemli karakterizasyon spektrumu kütle spektrumudur. Özellikle de yapıları daha uygun olduğu için MALDI-TOF tekniği ile alınamalıdır. X-Işını tek kristal yöntemi bu kadar büyük makro bir yapının kristallenmesi zorluğundan dolayı hemen hemen hiç kullanılmaz.

1.9.1. Uv-Visible Spektroskopisi

Ftalosiyaninler görünür bölge spektrumunda π-π* geçişlerine karşılık olarak 650-800 nm aralığında Q bandı ve n-π*geçişine bağlı olarak, 320-350 nm aralığında ise B bandı (Soret bandı) vermektedir. Q bandı B bandına göre daha keskin ve belirleyicidir. MPc ve H_2Pc (metalsiz ftalosiyanin) için Q bandı ayırt edici bir özelliktir. MPc'ler D_{4h} simetrisine sahipken, H_2Pc'ler D_{2h} simetrisine sahiptir. Simetri farklılığı en belirgin olarak Q bandında kendini göstermektedir. D_{2h} simetrisindeki H_2Pc'lerin Q bandı ikiye yarılmış olarak gözlemlenir. Bunun başka bir nedenide H_2Pc'lerde bulunan iki adet halka içi –NH grubudur.



Şekil 1.14. A) Metalli ve (B) Metalsiz ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları

Ftalosiyaninlerin Q bandı moleküler orbital ve terim sembolleri açısından incelendiğinde temel halin moleküler orbitali HOMO (En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital)ve orbitalin terim sembolünden türelilen ismi a_{1u}, uyarılmış halin moleküler orbitali LUMO (En düşük işgal edilmiş moleküler orbital) orbitalin terim sembolünden türelilen ismi e_g dir. B bandındaki geçiş orbitalleri incelendiğinde ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki olduğı gözlenir.

1.9.2. FT-IR Spektroskopisi

Ftalosiyaninler makrosiklik bileşikler olduklarından dolayı yanlızca IR spektrumu ile karakterize edilemezler. Ancak ftalonitril bileşikleri üzerinden ftalosiyanin sentezinde 2200-2250 cm^{-1} aralığındaki aromatik −CN gerilme pikinin yok olması ile ftalosiyanin bileşiğinin oluştuğunu kanıtlamaktadır.

1.9.3. ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR Spektroskopisi

Ftalosiyanin karakterizasyonunda ^{1}H ve ^{13}C−NMR spektrumları yapının çözünürlük özellikleri, merkezde bulunan metal atomu, kompleksin izomer sayısı vb. özelliklere göre değişmektedir.Sübstitientlerin konumu açısından incelendiğinde tetra sübstitüe Pc'ler izomer karışımı gösterirken okta sübstitüe Pc'lerde izomer yapılar gözlenmez ve tek bir yapı gözlenir.

Bu nedenle tetra sübstitüe ftalosiyaninlerde aromatik pikler iç içe görünür ve yarılmalarını engeller. ^{1}H NMR spektroskopisiyle metalsiz ftalosiyanindeki −NH gruplarının protonları NMR spektrumunda TMS'den daha kuvvetli kaymayla diyamanyetik alan kayması gerçekleştirir [24]. Örneğin ^{13}C NMR yöntemiyle ftalosiyanin merkezine bağlı olan karbonlar ve sübstitüe edilmiş grupların alifatik ya da aromatik karbonlarının protonları bu metodla belirlenebilir.

NMR spektrumu alınırken merkezde bulunan metal atomu paramanyetik ve diamanyetik özellikleri de yarılmaları etkiler. Cu(II) veya Co(II), gibi paramanyetik ftalosiyaninlerin NMR spektrumları her cihazda alınamamaktadır.

1.9.4. Kütle Spektroskopisi

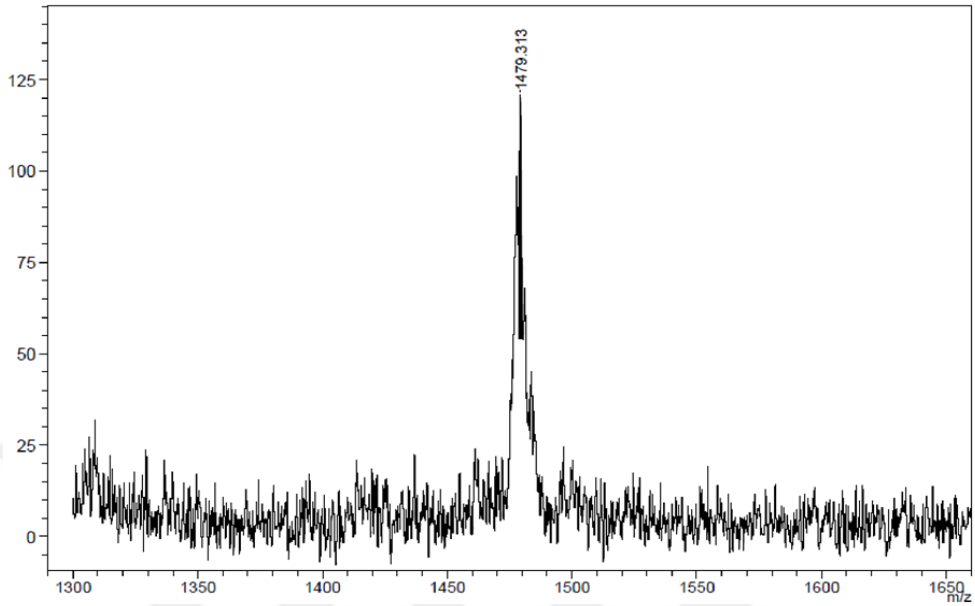
Kütle spektrumları incelendiğinde farklı yöntemlerle çekilmiş spektrumlarla karşılaşılır. Hangi moleküliçin hangi yöntemin kullanılacağı iyi seçilmeli gerekirser bunu için literatür çalışması dahi yapılmalıdır. Bu yöntemleri sırsıyla sayacak olursak

- FAB (Fast Atom Bombardment),
- SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry),
- ESI (Electron Spray Ionization), gibi yöntemler sayılabilir
- MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight),

Bu metodlardan ilk üçü için %99 saflıkta madde gereklidir ancak MALDI-TOF yöntemi için bu kadar saflıkta maddeye ihtiyaç yoktur.

MALDI yönteminde parçalanma ürünlerinin çok fazla olmaması nedeniyle ftalosiyaninlere daha uygun bir yöntemdir.Moleküler pik daha kolay tespit edilebilir. MALDI tekniğiyle alınan spektrumlerda M, $[M]^{+}$ veya [M+H] moleküler iyon pikleri görülebilmektedir. Bu nedenle MALDI-TOF tercih edilmektedir [25, 26].

Buna ek olarak merkezdeki metal atomunun değerliğine göre parçalanma ürünleri oluşmaktadır. Örneğin Fe(II), Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) ya da Na, Li gibi Pc lerin kütle spektrumları, Al(III), In(III) gibi yüksek değerliğe sahip metalleri içeren MPc kütle spekrumundan daha kararlıdır.



Şekil 1.15. [M+H] içeren NiPc kütle spektrumu örneği [27]

Ftalosiyanin halkasındaki moleküllerin çözücü içerisinde bir araya gelerek kümeleşmesi Agregasyon olarak tanımlanmaktadır [26].

Agregasyon olayı ftalosiyanini, monomer yapısından dimer, oligomer gibi formlara dönüştür. Konsantrasyon, sıcaklık, halkaya bağlanan grup, çözücü etkisi ve merkezdeki metal atomunun özelliğine göre agregasyon değişkenlik gösterir[27]. Sübstitüe ftalosiyanin molekülleri H ve J formunda 2 tip agregasyon oluştururlar. H agregasyonda ftalosiyanin halkaları yüz-yüze, J-agregasyonda ise yan-yana bakacak şekilde diziliş gösterirler [26]. Agregasyon davranışı ftalosiyaninlerin optik ve elektronik özelliklerini değiştirir [26].

Ftalosiyaninlerin agregasyon davranışları fotodinamik terapi uygulama alanını olumsuz etkileyerek yapıyı inaktif duruma getirir. Okta koordinasyonlu ftalosiyaninlerde sterik engelden dolayı agregasyona rastlanmazken tetra koordinasyonlu ftalosiyaninlerde sıkça rastlanır. Yapıya eksenel ya da periperal pozisyondan sübstitüe gruplar takılarak moleküler arası mesafe arttılır. Böylelikle agregasyon azaltılmış olur. Ancak bu yapılar takıldığında Q bandında batokromik etkiye (kırmızı bölgeye kayma) neden olmaktadır [28]. Merkezde bulunan metal atomlarının agregasyon sıralaması ise Cu>H>Fe>VO>Zn>Co≥Al şeklindedir. Bu nedenle fotodinamik terapi de Zn, Al vb. metaller tercih edilmektedir [29].

1.10. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyaninler 18 π elektron düzeni ve zengin koordinasyonu, farklı sübstitüe gruplar takılarak sahip olduğu yüksek çözünürlük, kimyasal ve termal kararlılık, canlı ve parlak mavi-yeşil renkleri, ışıkta bozunmamaları gibi özellikleri nedeniyle yüksek teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. Uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- Fotosensitizer olarak PDT ve Onkoloji
- Lazer Yazıcılar
- Kimyasal Sensör
- Organik Alan Etkili Transistörler (OFET)
- Güneş Pilleri
- Sıvı Kristal Renkli Ekran Uygulamaları
- İletken ve Yarı İletken Polimerler
- Pigment ve Boya
- Benzinin oktan sayısının arttırılması
- Petrol Ürünleri
- İnfrared Absorplayıcı
- Katalizör
- Langmuir-Blodgett Film
- Gaz Sensör gibi alanlarda kullanılmaktadırlar [30, 31].

1.11. Fotodinamik Terapi (PDT): Kanser Tedavisi

PDT metodu kemoterapi, radyasyon, cerrahi vb. tedavilerden direkt hedef dokuya yönelerek görünür ışıkla uyarması özelliğinden dolayı tercih sebebidir [32].

Bu metod üç bileşenden oluşmaktadır:

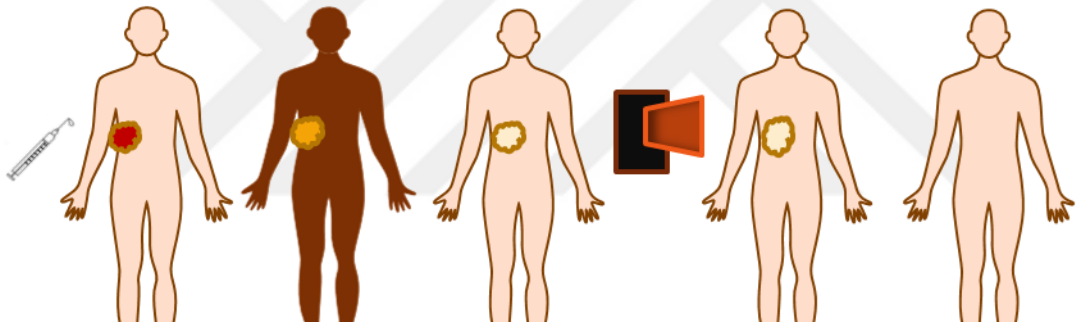
Fotosensitizer (fotoalgılayıcı), oksijen, ışık.

Fotodinamik terapi (PDT), Almanya, ABD, Japonya, İngiltere, Fransa, Hollanda gibi ülkelerde kabul edilmiş bir tedavi yöntemidir. Fotosensitizer olarak porfirinler ilk kez 1913 yılında Friedrich Meyer-Betz kendi cildi üzerinde denemiş ancak güneşe maruz kaldığında cildinde şişlikler meydana gelmiştir [33].

20.yy sonlarında ise T. Dougherty ve çalışma arkadaşları tarafından göğüs kanseri üzerinde hematoporfirinlerin türevleri argon gaz boya lazeri kullanılarak ilk kez klinik testleri yapılmıştır. Hematoporfirin türevlerinin ışık hassasiyeti ve kolayca dokulardan uzaklaştırılamaması nedeniyle 2. nesil fotosensitizörlerin sentezinde etkili olmuştur. 2. nesil fotosensitizörler ise kırmızı dalga boyunda yüksek absorbans vermeleri nedeniyle tercih nedeni olmuşlardır [33].

PDT'nin Mekanizması

Fotodinamik terapi tümör dokusunun içerisine seçici fotoalgılayıcıların lazer ışıkla verilerek dokuda aktivite göstererek hızlıca yok etmesi prensibine dayanır.

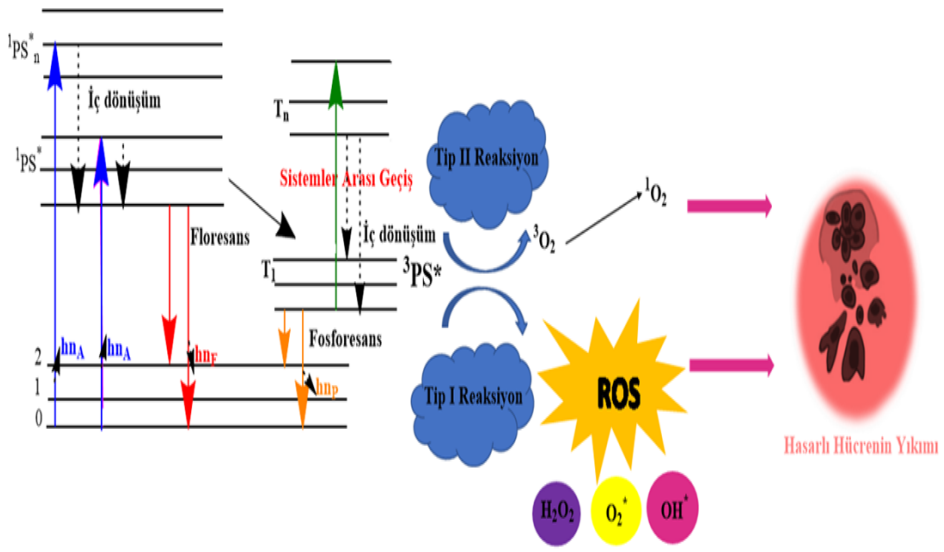


Şekil 1.16. Fotodinamik terapide ilaçla tedavinin şematik gösterimi

Öncelikle, hastaya damar yoluyla ilaç enjekte edilir. Bir süre sonra dokularda ilaç birikir. İlaç uygun ışığın dalga boyunda uyarılır ve hasta hücreleri yok etmiş olur. Ftalosiyanin bileşikleri fotodinamikterapide (PDT),

- Yüksek dalga boyunda absopsiyon yapmaları (650-800 nm),
- Görünür bölgede, büyük molar absorpsiyon katsayısına sahip olmaları ($>10^{-5}$ M^{-1} cm^{-1}), Singlet oksijen üretme kapasiteleri,
- Kararlılıkları,
- Yüksek triplet hal kuantum verimleri,
- Triplet halde kalma sürelerinin uzun olması(lifetime), gibi özellikleri nedeniyle tercih edilirler [35-39].

Ancak metalsiz ve Cu, Co, Ni gibi paramanyetik Pc'ler düşük singlet enerji üretirken Zn^{+2}, Al^{+3}, Si^{+4} gibi diyamanyetik Pc'ler ve suda çözünebilen Pc'ler yüksek singlet oksijen üretimine sahip olup vücut dokusuna hızlıca nüfus ettiğinden Fotodinamik terapiyle kanser tedavisinde önemli yere sahiptirler. Fotodinamik terapinin temelinde moleküllerin uygun dalga boyunda uyaran ışık kaynağı, dokularda çözünmüş olan bir oksijen kaynağı ve fotosensitizer bileşenlerine ihtiyaç duyulur. Etki mekanizması ise en güzel şekilde Jablonski diyagramıyla ifade edilir. Dokuya verilecek olan madde uygun dalga boyunda ışıkla uyarılıp temel halden(S_0) uyarılmış (S_1) yani kararsız hale geçer. Eğer bu dönüşüm için gerekli enerjiyi sağlayamazsa ışıma yaparak enerjisini geri verir. Enerjisini geri verme durumu emisyon, olay ise floresans olarak adlandırılır [40]. Ya da sistemler arası geçişte bulunarak triplet hale(T_1) geçiş sağlar [41]. Bu sistemler arası geçiş ise ftalosiyaninin uygun dalga boyunda absorbladığı enerjinin korunması ve uyarılmış olan elektronun spinini (dönme yönünü) değiştirmesi prensibine dayanır. Triplet halde molekül enerjisini kaybederek temel hale dönerse fosforesans, enerjisini titreşim enerjisine dönüştürerek T_n düzeyinden T_{n-1} düzeyine iç dönüşüm gösterebilir.



Şekil 1.17. Jablonski diyagramı

Oksijen varlığında ise doğrudan enerjisini moleküler oksijene aktarabilir ve singlet oksijen oluşturur. ($^3O_2$ den $^1O_2$). Böylece hasarlı hücrede yıkım tepkimeleri meydana getirerek tümörlü hücreyi yok etmiş olur

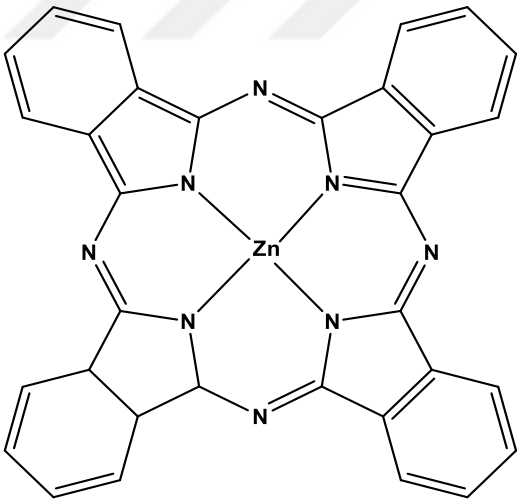
1.12. Ftalosiyaninlerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri

Fotosensitizer olarak kullanılan ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri triplet hal kuantum verimi, floresans ve floresans ömründen (ΦF ve τF) oluşur. Fotokimyasal özellikleri ise singlet oksijen kuantum verimi ve fotodegredasyon(fotobozunma)dan oluşur.

1.12.1. Fotosensitizerlerin Fotofiziksel Özellikleri

Floresans kuantum verimi ve ömrü

Fotosensitizer madde uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılıp temel hale geçip ışıma yaparak enerjisini geri verir. Bu olaya floresans denir. Fotosensitizerin bu özelliği pH, çözücü etkisi ve çözücü etkisiyle agregasyon, elektronik enerji transferi, Pc halkasındaki metalin türüne bağlıdır.
Floresans kuantum hesaplamaları floresans ve fosforesans gibi olayların yaydığı ışık şiddetinin absorpladığı ışık şiddetine oranıyla ifade edilir. Floresans kuantum verimi ölçümlerinde sübstitüentsiz çinko ftalosiyanin (ZnPc) referans alınmaktadır [42].



Şekil 1.18. Standart olarak kullanılan ZnPc

Fotosensitizerlerin floresans kuantum verimi aşağıdaki formülle bulunur.

$$\Phi_F = \frac{\Phi_{F(Std)} \cdot F \cdot A_{(Std)} \cdot \eta^2}{F_{Std}\, A \cdot \eta^2_{Std}}$$

ΦF:	Numunenin floresans kuantum verimi
ΦF(std):	Standart bileşiğin floresans kuantum verimi
F:	Numunenin floresans pik eğrisinin altındaki alan
A:	Numunenin absorbansı
η:	Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indeksi
A(std):	Standart bileşiğin absorbansı
η (std):	Standart bileşiğin çözüldüğü çözücünün refraktif indeksi

Işıkla uyarılmış fotosensitizer molekülünün ömrü (lifetime, τ) başlangıç konsantrasyonunun 1/e değerine düşmesi için gereken zaman şeklinde ifade edilir ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0}$$

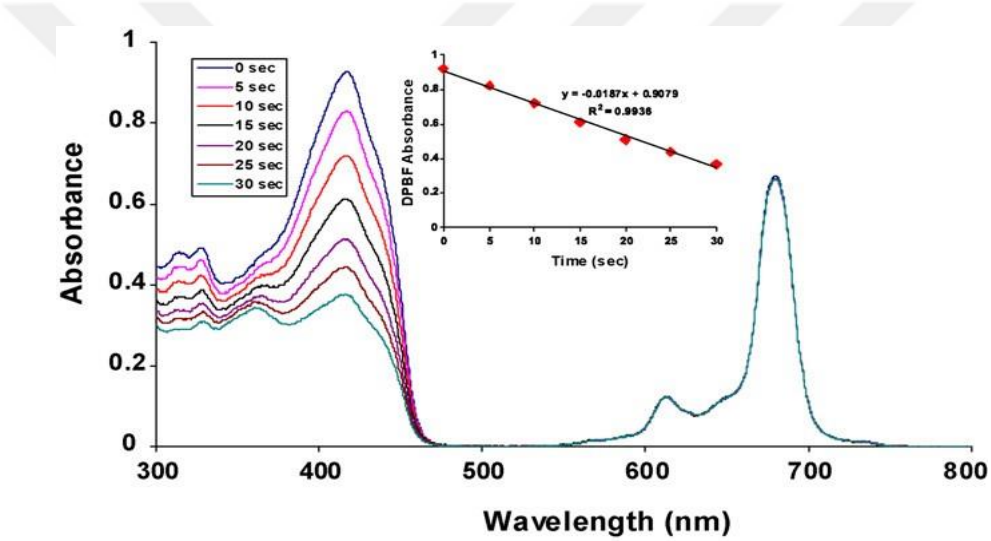
τ_F: Floresans ömrü (lifetime)

τ_0: Numunenin doğal radiatif ömrü

1.12.2. Fotosensitizerlerin Fotokimyasal Özellikleri

a) Singlet Oksijen Kuantum Verimi

Moleküler haldeki O_2 ni ışıkla uyarmak zor olduğundan ya da uyarıldığında düşük oksijen verimine sahip olduğundan triplet haldeki fotosensitizer maddenin uyarılarak Tip II (Enerji transferi) ya da Tip I (elektron ya da hidrojen transferi) yoluyla singlet oksijen üretmesi sağlanır. Singlet oksijen üretiminde söndürücü olarak 1,3-difenilizobenzofuran (DPBF) çözücüsü kullanılmaktadır. Çözücü seçimi maddenin çözünürlük özellikleri, molekül yapısı gibi özelliklere bağlı olarak değişir.



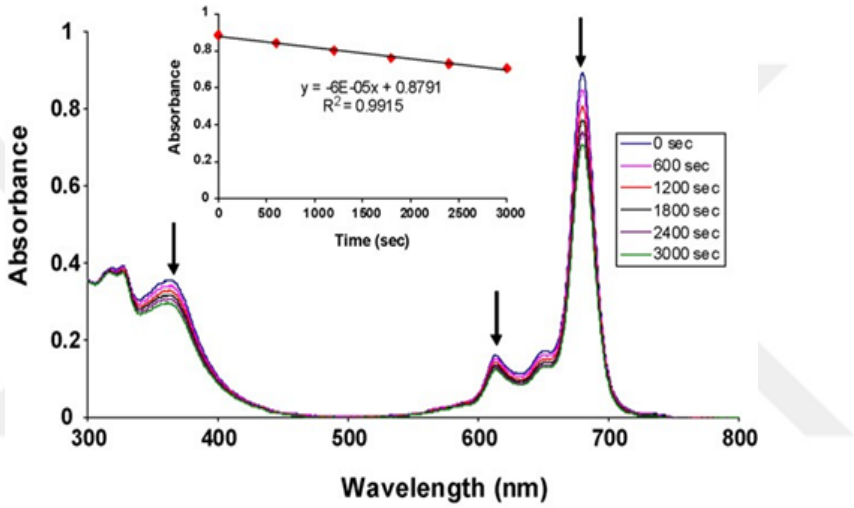
Şekil 1.19. DMSO çözücüsü içinde ZnPc bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimin UV-Vis spektrumuyla değişimi [43]

$$\Phi_\Delta = \frac{\Phi_\Delta{}^{Std} . R . I^{Std}{}_{Abs}}{R_{Std} . I_{Abs}}$$

$\Phi\Delta$:	Numunenin singlet oksijen kuantum verimi,
$\Phi\Delta_{Std}$:	Standardın singlet oksijen kuantum verimi,
R:	DPBF örnek varlığında, ışıkla uyarıldıktan sonraki absorbansının
R_{std}:	DPBF standart varlığında, uyarıldıktan sonraki absorbans
I_{Abs}:	Numunenin absorpladığı ışık miktarı
$I^{Std}{}_{Abs}$:	Standardın absorpladığı ışık miktarı

b) Fotobozunma kuantum verimi (Φ_d)

Fotobozunma fotokimyasal bir olay olup molekülün yapısı, çözücü etkisi, absorpladığı ışık miktarı gibi etkilere bağlıdır. Ftalosiyaninlerin kararlılığını da gösteren bir parametre olup uygun ışık kaynağında Q bandının ve B bandının zamanla değişim grafiğiyle ve kalibrasyon eğim grafiği kullanılarak aşağıdaki formülle hesaplanır.



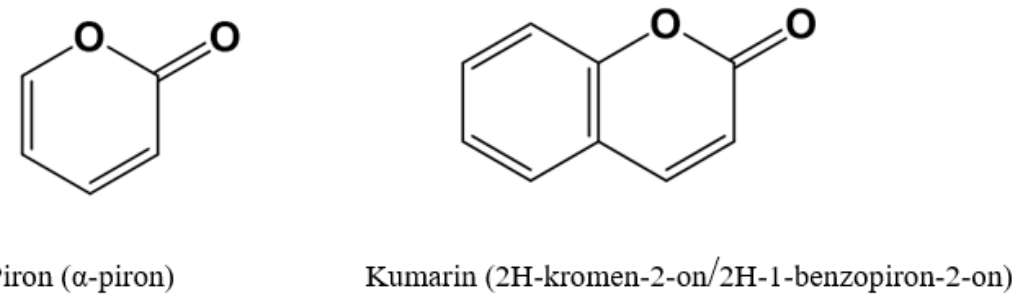
Şekil 1.20. DMSO çözücüsü içinde Zn Pc bileşiğinin Fotobozunma kuantum veriminin UV-Vis spektrumuyla zamanla değişimi [42]

$$\Phi_d = \frac{\Delta A}{\Delta t} \times \frac{V}{\varepsilon} \times \frac{1}{I_{Abs}}$$

Φ_d:	Fotodegradasyon kuantum verimi.
$\Delta A/\Delta t$:	Fotobozunma süresince absorbansta meydana gelen değişim
V:	Kullanılan çözelti hacmi
ε:	Fotobozunmaya uğrayan bileşiğin molar absorptivite katsayısı
I_{abs}:	Numunenin absorpladığı ışık miktarı

2. KUMARİNLER

Kumarinler, 1820 yılında August Vogel tarafından Güney Amerikada yetişen Coumarouna bitkisinden izole edilmiş ve kimyasal yapısı 1897 ve 1870 yılında Strecker ve Fitting tarafından aydınlatılmış Coumarouna bitkisinin hoş kokuları, içerisinde bulunan kumarin maddelerinden kaynaklanmaktadır [44]. Doğal yollardan bu tohumlar kurutulup toz haline getirildikten sonra sülfirik asitle ile muamele edilir, oluşan asidik çözelti eterle çalkalanıp süzülerek beyaz toz formunda katı elde edilir [45]. Sentetik olarak ise salisilaldehit bileşiğinden elde edilmektedir. Kumarinler benzo-α piron sınıfına ait olup piron halkasının benzen halkasına kondenzasyonuyla oluşan 9 karbonlu 5 sp^2 hibritleşmesi yapmış heterosiklik bileşik grubudur. 2H-kromen-2-on, 2H-1-benzopiron-2-on, 1,2-benzopiron, cis-o-kumarik asit lakton gibi isimlerle de adlandırılırlar.



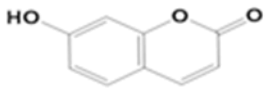
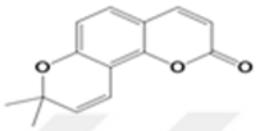
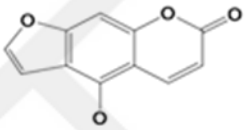
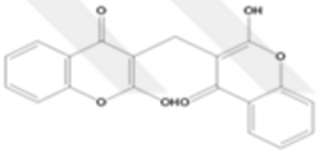
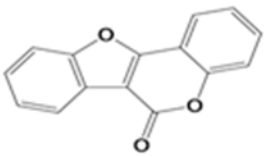
Şekil 2.1. Kumarinin halka yapısı

Oda koşullarında beyaz kristal formunda bulunan kumarinin molekül ağırlığı 146,15 g/mol olup erime noktası 68-70 ^oC kaynama noktası ise 295-300 ^oC dir. Birçok bitkinin, neredeyse her kısmında bulunmaktadır. En zengin kumarin kaynakları ise Rutaceae (sedefotugiller), Umbelliferae (maydonozgiller), Labiatae (ballıbabagiller), Orchidaceae (orkidegiller) bitkileridir. Bu bitkilerin tüm bölümlerinin kumarin içerdiği keşfedilmiştir [46].

Kumarinler zengin elektron sistemi, farklı substitüent gruplarla kombine edilebilme özellikleriyle geniş uygulama alanına sahiptirler. Örneğin düşük toksik özellik göstermeleri nedeniyle tıbbi alanda, kararlılığı sebebiyle parfüm endüstrisinde ve yiyecek endüstrisinde ham madde ve katkı olarak, farklı gruplarla kombine edildiğinde yüksek floresans gösterme özelliklerinden dolayı lazer boya, Organik Alan Etkili Transistörler (OFET) gibi alanlarda kullanılırlar.

2.1. Kumarinlerin Sınıflandırılması

Kumarin türevleri başlıca 5 grupta incelenebilir.

Basit Kumarinler	 7-Hidroksi Kumarin
Piranokumarinler	 Seselin
Furano Kumarinler	 Bergapten
Dimer Kumarinler	 Dikumarin
Piron halkası üzerinde halkalı yapı kondenzasyonu ile oluşan kumarinler	 Kumestan

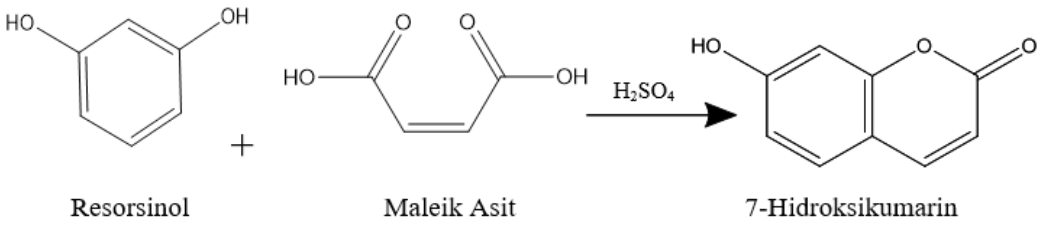
Şekil 2.2. Kumarinlerin sınıflandırılması

2.2. Kumarinlerin Sentez Yöntemleri

Kumarin literatürü incelendiğinde, Pechhman, Perkin, Reformatsky, Knovenagel reaksiyonlarıyla elde edildiği görülmektedir.

2.2.1. Pechhman Reaksiyonu

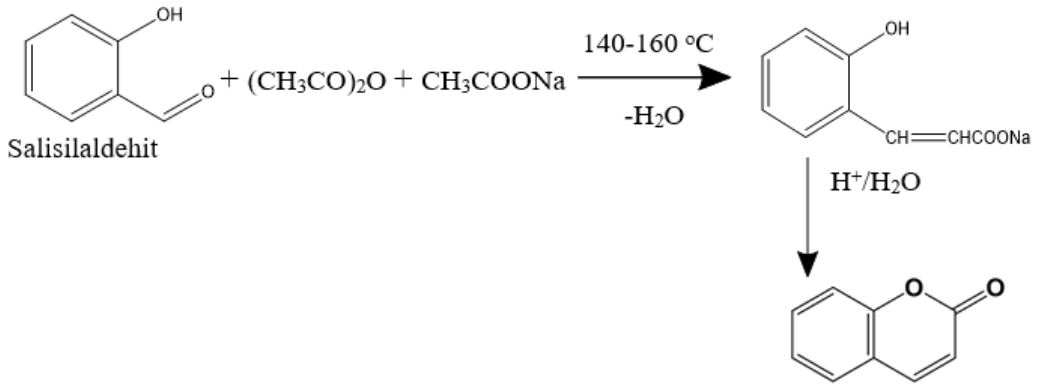
Pechhman 1 mol fenol türevi olan resorsinol bileşiğiyle malik asit bileşiğinin H_2SO_4 bileşiği varlığında 7-Hidroksikumarin türevi elde etmiştir [47]. Bu tip reaksiyonlarda H_2SO_4 yerine HCl, H_3PO_4, P_2O_5, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ gibi asit katalizörleri de kullanılabilir.



Şekil 2.3. Pechhman reaksiyonu

2.2.2. Perkin Reaksiyonu

İlk kumarin sentezi 1868 yılında William Henry Perkin tarafından gerçekleştirilmiştir [48]. Bu sentez ilk kez salisilaldehit ve fenilasetikasit türevini sodyum ya da potasyum tuzu ve Ac_2O karışımıyla kondenzasyonu sonucu gerçekleştirilmiştir [49]. Günümüzde de sıklıkla kullanılan bu sentez metodu oksitlenmiş yan ürün oluşturmasından dolayı verimi düşüktür.



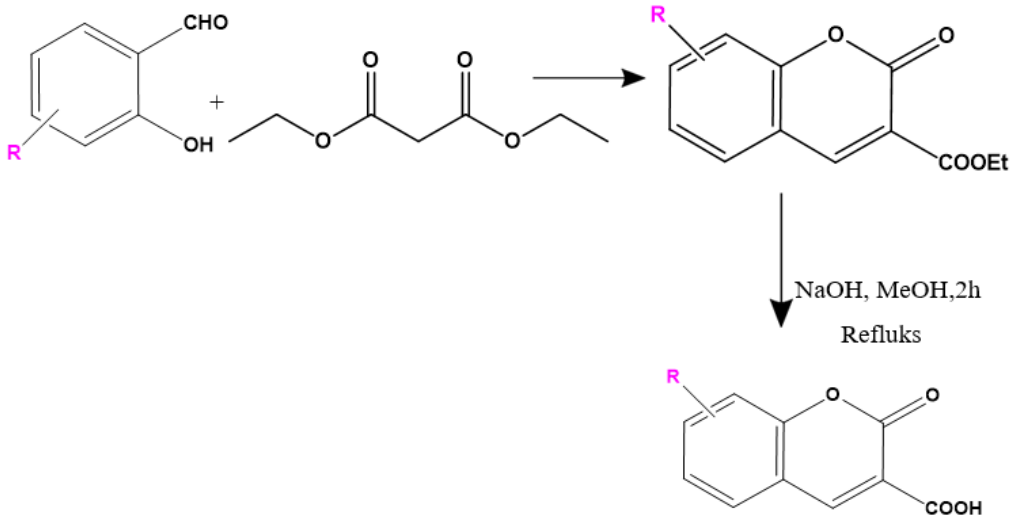
Şekil 2.4. Perkin reaksiyonu

2.2.3. Knoevenagel Reaksiyonu

Perkin reaksiyonuyla kumarin sentezine göre yan ürün oluşturmadığından daha verimli bir reaksiyondur. Piperidin, piridin gibi amin bazları kullanılarak alkol çözücüsünde aldehit veya türevleriyle ısıtılması sonucu sentezlenmektedir [50]. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için 2-

hidroksibenzaldehit gibi 2. pozisyonda −OH bulunduran aldehit ya da keton bileşiklerinin etil malonat ya da etilasetoasetat gibi esterlerle kondenzasyonu gerekir. Bu reaksiyon ile birçok 3-sübstitüe kumarin elde edilmiştir [48].

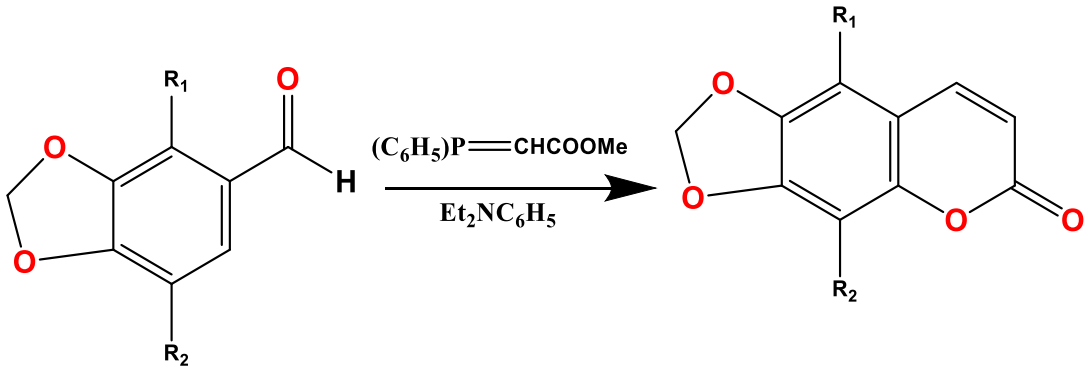
Örneğin Creaven ve arkadaşları *o*-hidroksi benzaldehit ve dietilmalonat esterini piperidin varlığında etanol ve NaOH ile refluks edilerek %58-95 verimle 3-karboksilikasit kumarin türevini elde etmişlerdir [51].



Şekil 2.5. Knoevenagel reaksiyonu

2.2.4. Wittig Reaksiyonu

O-hidroksibenzaldehitler, N,N-dietilanilin içinde metoksikarbonilmetilen trifenilfosforan ile 220 ^{o}C de 4 saat reflux edilerek uygun kumarinler sentezlenmiştir [52]. Bu reaksiyonla 6,7-metilendioksikumarin yüksek verimle elde edilmiştir.



Şekil 2.6. Wittig Reaksiyonu

2.3. Kumarinlerin Spektroskopik Özellikleri

Kumarinler α piron sınıfında bulunurlarken kromonlar γ piron sınıfında bulunurlar ve bu yapılar izomerdir. Bu nedenle 2 bileşik türünü ayırt etmede IR-spektroskopi ve UV-Vis spektroskopiden yararlanılır.

2.3.1. IR Spektroskopisi

Kumarinlerde (α-piron) laktondaki ester gerilme bandı 1700-1750 cm^{-1}'de görülürken kromonlarda (γ-piron) yaklaşık 1650 cm^{-1}'de görülmektedir. Yapıdaki C=C titreşim gerilme bandı ise 1500-1700 cm^{-1}'de 3 lü absorbsiyon bandı yapıda 7. pozisyonda −OH grubu varsa 3000 cm^{-1} üzerinde yayvan pik vermektedir.

2.3.2. UV-Visible Spektroskopisi

Kumarinler genellikle 270-310 nm aralığında kromonlar ise 240-250 nm aralığında şiddetli absorpsiyon bantına sahiptirler [53]. Kullanılan çözücüye göre ya da kumarin bileşiklerine bağlı sübstitüe gruplarla değişebilir. Örneğin −OH, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$ grupları absorpsiyon bantlarını batokromik etki (kırmızıya, uzun dalga boyuna kayma) etkisi gösterirler.

2.3.3. ^{1}H−NMR Spektroskopisi

Kumarinlerin yapılarının aydınlatılmasında en önemli karakterizasyondur. Kumarinin 3 ve 4 konumlarındaki lakton halkasındaki ester protonları nedeniyle spektrumda düşük alanda görülür.Bu özellikler kumarin bileşiğine özgüdür.

2.3.4. Kumarinlerin Floresans Özellikleri

Kumarinlerin floresans özelllikleri de sübstitüent ve konuma göre değişir. Örneğin 3 ve 7 pozisyonundan sübstitüentli 3-metoksi 7-metoksi ya da amin bağlı kumarinler batokromik etkiyle yüksek floresans verirler. Bazik çözeltilerdeki floresansları ise asidik ve nötr ortamlara göre daha yoğundur.

2.4. Kumarinlerin Kullanım Alanları

Kumarin bileşikleri fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinden dolayı tıp, biyoloji, kimya, boya, ziraat vb. alanlarda tercih sebebi olmuşlardır. Antifungal [54], antikoagülan, damar genişletici, östrojenik, antimikrobik [55], antienflamatuar, anti-HIV [56] ve antiülser [57], antibakteriyel,

antikanser olarak çalışılan bileşiklerdir. Sanayide deterjan, parfüm, şampuan duş jellerinde [58,59], boya ve pigment [60] ve metal sensör olarak [61,62] kullanılırlar.

Kumarinin Adı	Aktivitesi
Basit Kumarinler 7-Hidroksikumarin Fraksin	Antitüberküler Antikanser, Diüretik, Antibakteriyel
Furanokumarinler Psoralen, Bergapten, Ksantotoksin, Angelisin	 Vitiligo, Antifungal, Antienflamatuar
Piranokumarinler Visnadin Ksantiletin Dihidrosadimin Seselin	 Antispazmodik Anti tüberkiloz Antibakteriyel Antioksidan
Biskumarinler Dikumarol Varfarin Dafnoretin	 Antikoagülan, Diüretik, Antiromatizmal Kanın pıhtılaşma süresini uzatma
4-Hidroksi Kumarin	Alzheimer ve Parkinson
Novobiosin (Amino içeren kumarin)	Enfeksiyon hastalıkları

Şekil 2.7. Kumarin içeren bileşiklerin aktiviteleri

2.5. Literatürde Çalışılmış Kumarin-Ftalosiyanin Bileşikleri:

Xiao-Qin Zhou ve arkadaşları, sitetoksik etkiye sahip Zn(II) kumarinoksi ftalosiyanin bileşikleri sentezlemişlerdir. Bu bileşikler hücre üzerinde, fotodinamik ve kemotipotoksisite faaliyetleri ölçülmüş ve kansere karşı antitümör özellik gösterdiği görülmüştür [63].

Bulut ve çalışma grubu tarafından metalsiz, Zn(II) ve Co(II) ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiş bu bileşiklerin spektrokimyasal, voltametri ve redoks özellikleri incelenmiş ve Co(II) ftalosiyaninin elektrokromik uygulamalarda renkli kromofor malzemesi olarak kullanılabilirliği tespit edilmiştir [64].

Köksoy ve çalışma grubu tarafından üç kumarin ve etiloksi azido grupları taşıyan bileşikler sentezlenmiş klik reaksiyonuyla kumarin-Zn (II) ftalosiyanin taşıyan karbon nanomalzeme hazırlanmış ve bu malzemenin fotokatalitik su bölmesinde 2 fonksiyonlu katalizör malzeme olarak kullanılabilirliğini kanıtlamışlardır [65].

Durmuş ve çalışma grubu tarafından 6,8-di-tert-butyl-3-[p-(propynyl)fenoksi] kumarin sentezlenmiş bu bileşik üzerinden Zn(II) ve In(III)OAc kumarin-ftalosiyaninler sentezlenmiş bu bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri ölçülmüş PDT için uygun singlet oksijen kaynağı olduğu belirlenmiştir [66].

Ayrıca Çamur ve çalışma grubu tarafından suda çözünen Mg(II), Zn(II), In(III) kumarin-ftalosiyaninler sentezlenmiş Zn(II), In(III) ftalosiyaninlerin PDT için umut verici singlet oksijen kaynağı olduğu belirlenmiştir [67].

3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin;

- UV-Vis spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan SHIMADZU UV-2450 UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER cihazında alınmıştır.
- Kütle spektrumları; Gebze Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan BRUKER MICROFLEX LT MALDI-TOF cihazından alınmıştır.
- FT-IR spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR SPECTROMETER cihazında alınmıştır.
- Erime Noktaları Tayini; Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan BUCHI M-565 ERIME/KAYNAMA NOKTASI tayin cihaziyla tespit edilmiştir.
- ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Bruker DPX 400 MHz spektrometere cihazından alınmıştır.
- Floresans spektrumları; Gebze Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan VARIAN CARY ECLIPSE FLUORESCENCE SPECTROPHOTOMETER ve Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan HITACHI F-7000 FLUORESCENCE SPECTROPHOTOMETER cihazından alınmıştır
- Kumarin sentezi için gerekli olan Resorsinol, etilbenzoilasetoasetat esteri ve DPBF Sigma Aldrich'ten kullanılan çözücüler Merck firmasından temin edilmiştir.

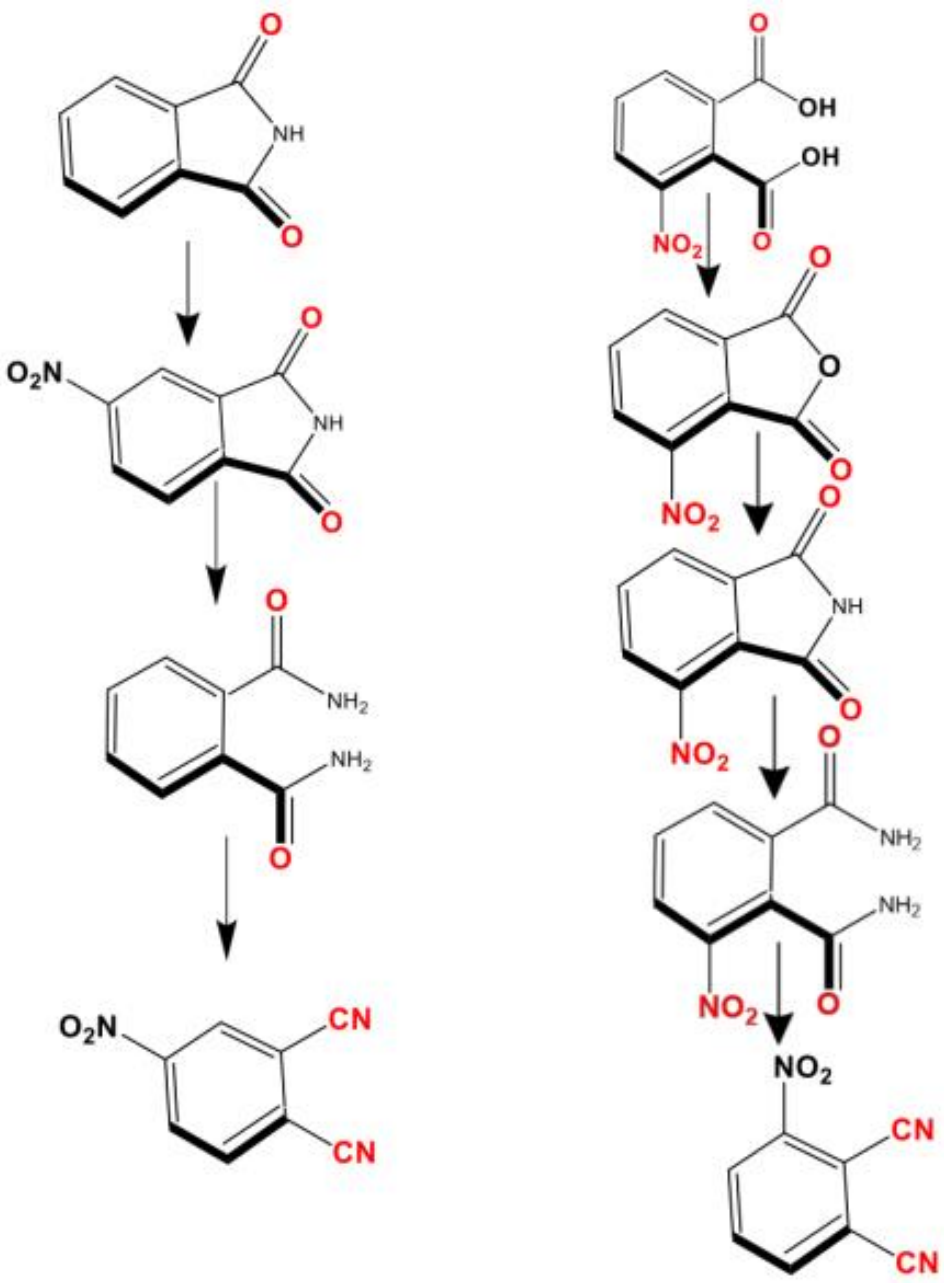
3.1. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada öncelikle resorsinol ve etilbenzoil asetoasetat esteri kullanılarak Pechmann reaksiyonuyla 7-hidroksi-4-fenilkumarin sentezlenip uygun çözücüyle kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Yapı UV-Vis, FT-IR ve ^{1}H−NMR spektroskopi yöntemiyle aydınlatılmıştır. Ligand sentezi için gerekli olan 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitril sentezlenmiş olup yapı FT−IR, ^{1}H−NMR ile doğrulanmıştır.

Kumarin ve ftalonitril bileşikleri DMF ve K_2CO_3 varlığında 55-60 ^oC'de reaksiyonuyla kumarin-ftalonitril bileşikleri sentezlenmiş olup FT−IR ve ^{1}H−NMR ile yapı doğrulanmış ve uygun çözücüyle kolon kromatografinde saflaştırılmıştır.

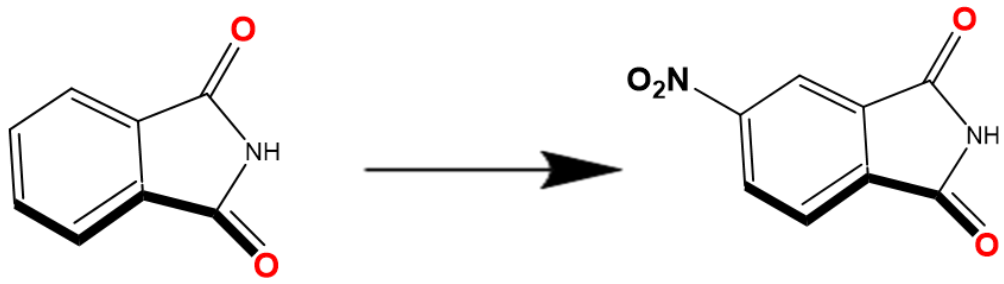
Kumarin-ftalonitril bileşikleri DBU bazı ve $Ar_{(g)}$ atmosferinde 180-200 ^oC'de $Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$ tuzuyla magnezyum ftalosiyaninler, $Zn(CH_3COO)_22H_2O$ tuzu ile Çinko ftalosiyaninler sentezlenmiş uygun çözücüyle kolon kromatografisiyle saflaştırılmış ve yapı UV-Visible, FT-IR, Kütle spektrumuyla aydınlatılmıştır.

3.2. 3-Nitro ve 4-Nitro Ftalonitril Sentezi



Şekil 3.1. 4-Nitroftalonitril ve 3-Nitroftalonitril bileşiklerinin eldesi
Bu bileşikler literatürdeki sentezlere göre elde edilmiştir [47].

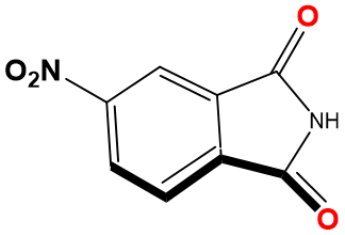
3.2.1. 4-Nitroftalimid Sentezi (1)



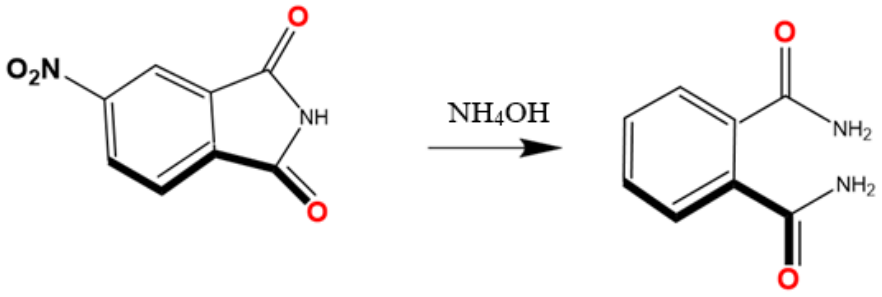
Şekil 3.2. 4-Nitroftalimid bileşiğinin eldesi

200 mL %98'lik H_2SO_4 asidi ve 50 mL nitrat asidi (% 90-99) tuz-buz banyosuyla reaksiyon balonunda 0-5 °C ye soğutulur. Reaksiyonun iç sıcaklığı 5 °C'yi geçmeyecek şekilde geri soğutucuda refluks edilir. Reaksiyon TLC kromatografisiyle başlangıç maddeleri ve ürün ekilerek sonlandırılır. (yaklaşık 24 saat) Karışım buzlu ya da soğuk suya çöktürülüp pH değeri 7 (nötr) olana dek çökelti yıkanır. Oluşan ürün erime noktasıyla karakterize edilir.

Tablo 3.1. 4-Nitroftalimid bileşiği

Kapalı Formülü	$C_8H_{14}N_2O_4$
Molekül	
Erime Noktası	195-200 °C
Molekül Ağırlığı	193,13 g/mol
4-Nitroftalimid Bileşiğinin Verimi	38,64 g (%74)

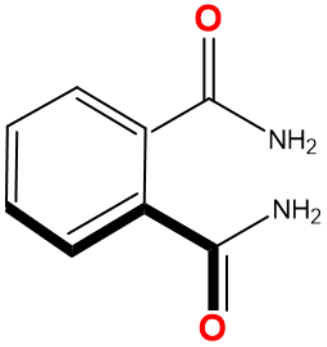
3.2.2. 4-Nitroftalamid Sentezi (2)



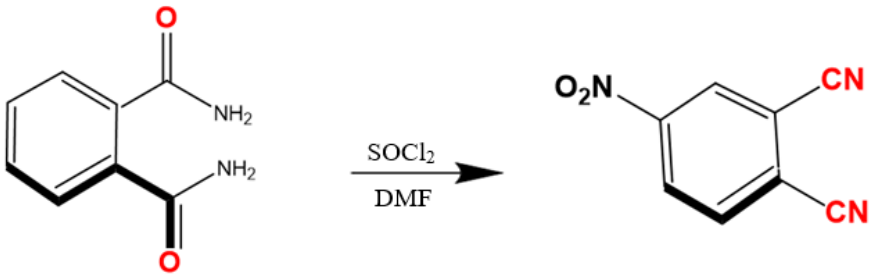
Şekil 3.3. 4-Nitroftalamid bileşiğinin eldesi

4-nitroftalimid (0,200 mol) üzerine %25'lik 300 mL NH_4OH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında reaksiyon balonunda oda sıcaklığında reflaks edilir. Reaksiyon başlangıç maddesi ve son ürün TLC kromatografisiyle kontrol edilerek sonlandırılır (yaklaşık 24 saat). Reaksiyon buzlu suya çöktürülür ve pH değeri nötr olana kadar yıkanır. Oluşan ürün erime noktası tayiniyle karakterize edilmiştir.

Tablo 3.2. 4-Nitroftalamid bileşiği

Kapalı Formülü	$C_8H_7N_3O_4$
Molekül	
Erime Noktası	197-200°C
Molekül Ağırlığı	209,16 g/mol
4-Nitroftalamid Bileşiğinin Verimi	17,78 g (%43)

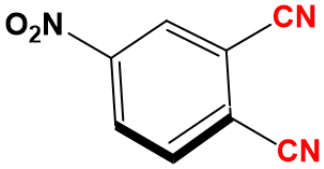
3.2.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi (3)



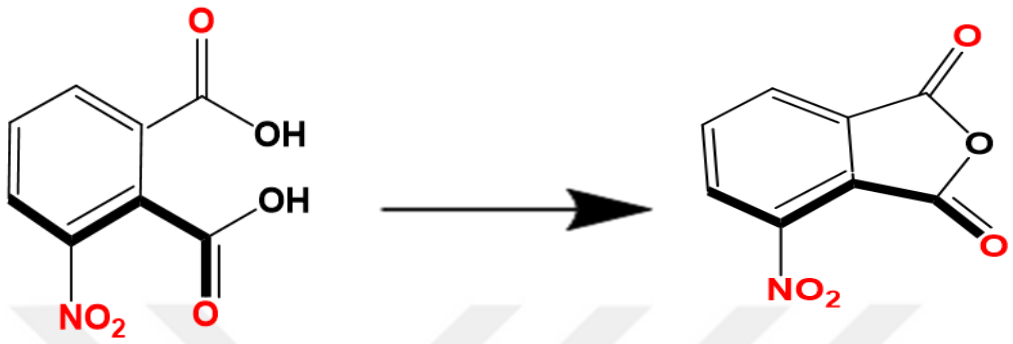
Şekil 3.4. 4-nitroftalonitril bileşiğinin eldesi

60 mL kuru DMF reaksiyon balonuna alınıp Argon atmosferinde iç sıcaklığı 0-5 ^{o}C olana dek soğutulur. Üzerine porsiyon halinde 20 mL $SOCl_2$ (tiyonil klorür) eklenir. DMF ve $SOCl_2$ karıştırıldıktan sonra üzerine 17,78 g (0.184 mol) 4-nitroftalamid eklenip 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyonun bitip bitmediği TLC kromatografisiyle kontrol edilip buzlu suya çöktürülür ve süzülür. Oluşan beyaz renkli çökelek önce 200 mL %5'lik $NaHCO_3$ çözeltisiyle sonra soğuk suyla yıkanır. Oluşan ürün erime noktası tayiniyle karakterize edilmiştir.

Tablo 3.3. 4-Nitroftalonitril bileşiği

Kapalı Formülü	$C_8H_3N_3O_2$
Molekül	
Erime Noktası	140 ^{o}C
Molekül Ağırlığı	209,16 g/mol
4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Verimi	11,54 g (%82)
4-Nitroftalonitril bileşiğinin Çözünürlüğü	THF, Aseton, Metanol ve Etanol (Sıcakta İyi), DCM, DMF, Asetonitril, DMSO. Etil Asetat, Kloroform(kısmen)

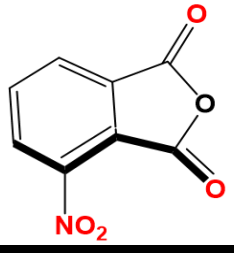
3.2.4. 3-Nitroftalik Anhidrit Sentezi (4)



Şekil 3.5. 3-nitroftalik anhidrit bileşiğinin eldesi

30 gr (0,142 mol) 3-nitroftalik asit üzerine 65-70 mL asetik anhidrit çözeltisi eklenip balona konur. Geri soğutucu altında 150 °C'de 18-24 saat refluks edilir. Reaksiyon başlangıç ve ürün TLC kromatografisiyle kontrolü sonucunda sonlandırılır ve soğumaya bırakılır. Oluşan kristaller apolar çözücülerde (petrol eteri, hekzan, dietileter) yıkanıp kurutulur. Oluşan ürün erime noktası tayiniyle karakterize edilir.

Tablo 3.4. 3-Nitroftalik anhidrit bileşiği

Kapalı Formülü	$C_8H_3NO_5$
Molekül	
Erime Noktası	165-170°C
Molekül Ağırlığı	193,11 g/mol
3-Nitroftalik Anhidrit Bileşiğinin Verimi	19 g (%68,55)

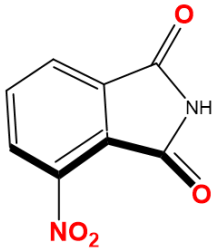
3.2.5. 3-Nitroftalimid Sentezi (5)



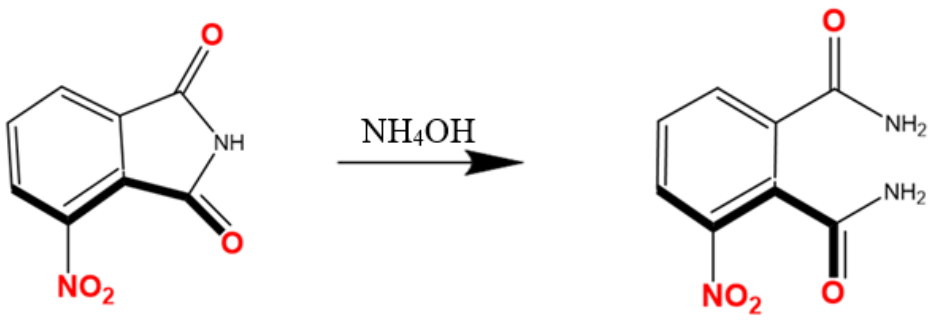
Şekil 3.6. 3-nitroftalimid bileşiğinin eldesi

19 gram (0,084 mol) 3-nitroftalik anhidrit üzerine 30 mL kuru formamid çözücüsü eklenip balona konur. Geri soğutucu altında 150 °C de 6-8 saat refluks edilir. Reaksiyon başlangıç ve ürün TLC kromatografisiyle kontrolü sonucunda sonlandırılır ve soğumaya bırakılır. Oluşan beyaz çökelti bol soğuk suyla yıkanıp kurutulur. Oluşan ürün erime noktası tayiniyle karakterize edilir.

Tablo 3.5. 3-Nitroftalimid bileşiği

Kapalı Formülü	$C_8H_4N_2O_4$
Molekül	
Erime Noktası	213 °C
Molekül Ağırlığı	192,13 g/mol
3-Nitroftalimid Bileşiğinin Verimi	15 g (%76,09)

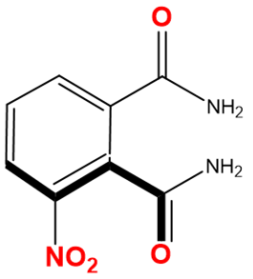
3.2.6. 3-Nitroftalamid Sentezi (6)



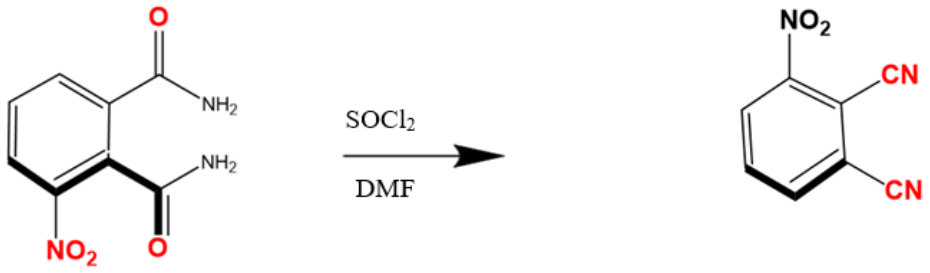
Şekil 3.7. 3-Nitroftalimid bileşiğinin eldesi (6)

15 g (0,0773) 3-nitroftalimid üzerine %25 lik NH_4OH çözeltisinden 75 ml eklenip balona eklenip manyetik karıştırıcıyla 50 °C de 5-6 saat karıştırılır. Reaksiyon başlangıç ve ürün TLC kromatografisiyle kontrolü sonucunda sonlandırılır ve soğumaya bırakılır. Oluşan beyaz çökelti bol soğuk suyla yıkanıp kurutulur. Oluşan ürün erime noktası tayiniyle karakterize edilmiştir

Tablo 3.6. 3-Nitroftalamid bileşiği

Kapalı Formülü	$C_8H_7N_3O_4$
Molekül	
Erime Noktası	223 °C
Molekül Ağırlığı	209,16 g/mol
3-Nitroftalamid bileşiğinin Verimi	12,20 g (% 71,38)

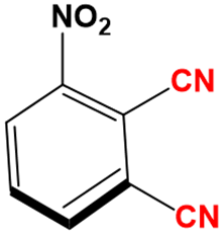
3.2.7. 3-Nitroftalonitril Sentezi (7)

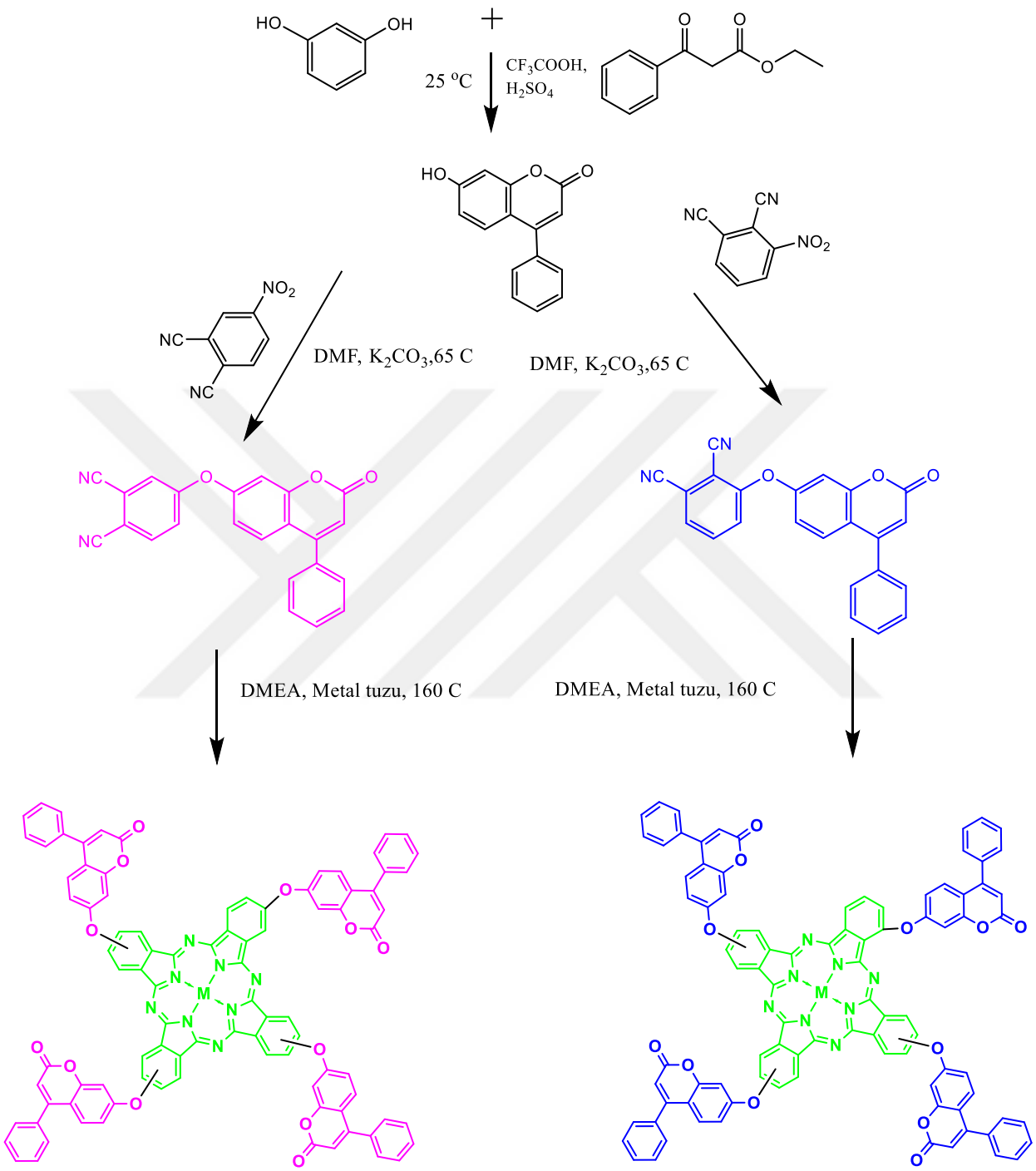


Şekil 3.8. 3-nitroftalimid bileşiğinin eldesi **(7)**

80 mL kuru DMF reaksiyon balonuna alınıp $Ar_{(g)}$ atmosferinde iç sıcaklığı 0-5 °C olana dek soğutulur. Üzerine porsiyon halinde 20 mL $SOCl_2$(tiyonil klorür) eklenir. DMF ve $SOCl_2$ karıştırıldıktan sonra üzerine 12,20 g (0.058 mol) 3-Nitroftalamid eklenip 8 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyonun bitip bitmediği TLC Kromatografisiyle kontrol edilip buzlu suya çöktürülür ve süzülür. Oluşan beyaz renkli çökelek önce 200 mL %5 lik $NaHCO_3$ çözeltisiyle sonra soğuk suyla yıkanır. Oluşan ürün erime noktası tayiniyle karakterize edilmiştir.

Tablo 3.7. 3-Nitroftalamid bileşiği

Kapalı Formülü	$C_8H_3N_3O_2$
Molekül	
Erime Noktası	165 °C
Molekül Ağırlığı	173,13 g/mol
3-Nitroftalonitril bileşiğinin Verimi	9,080 g (% 90)
3-Nitroftalonitril Bileşiğinin Çözünürlüğü	Metanol, Etanol, Asetonitril, THF (kısmen), Etil Asetat(kısmen), DMF, DMSO, DCM (kısmen)



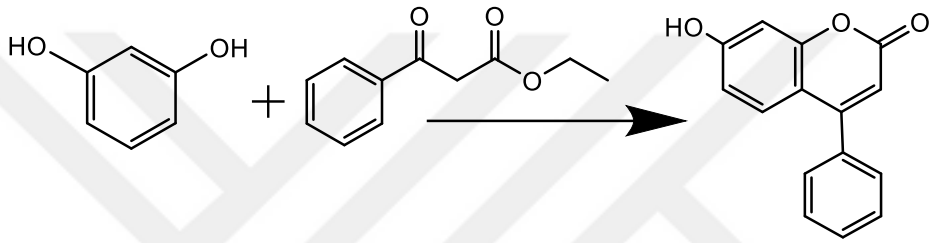
M: Zn ,Mg

Şekil 3.9. Bileşiklerin sentez şeması

3.3. Kumarinin sentezi

3.3.1. 7-Hidroksi-4-Fenil Kumarin Sentezi

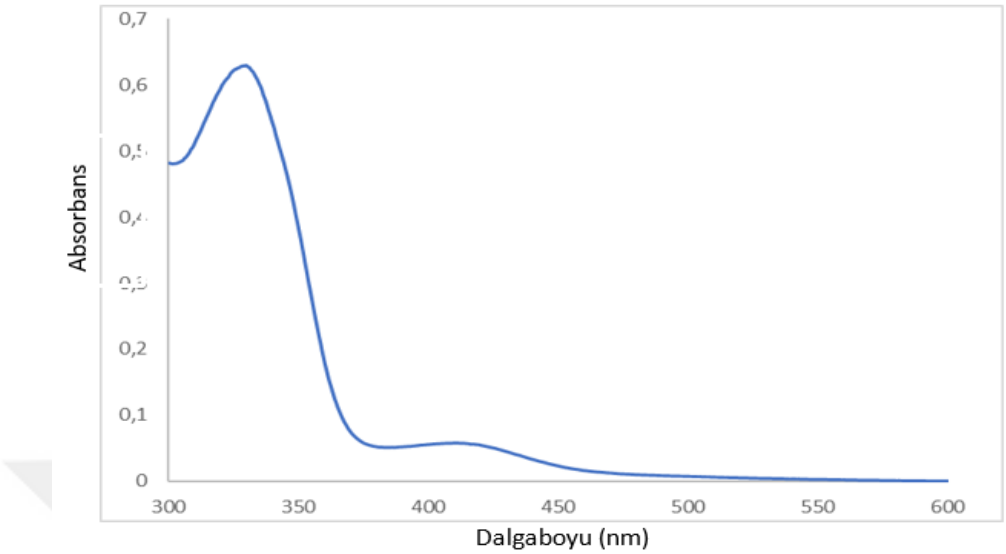
2 g resorsinol (18.1 mmol) ve 3,491 g (18,. mmol) etilbenzoilasetat 100 mL'lik reaksiyon balonuna alınır. Ortam 0-5 °C ye getirildikten sonra 10 mL derişik H_2SO_4 çözeltisi ve 5 mL CF_3COOH (trifloroasetik asit) eklenip manyetik karıştırıcıyla 24 saat reaksiyon devam etti. Başlangıç maddeleri ve oluşan 7-hidroksi-4-fenil kumarin ürünü TLC ile kontrol edilip reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan Kumarin buzlu suya çöktürüldü, süzüldü ve pH değeri 7 olana kadar saf suyla yıkandı. Bileşik metanol ile kristallendirildi.



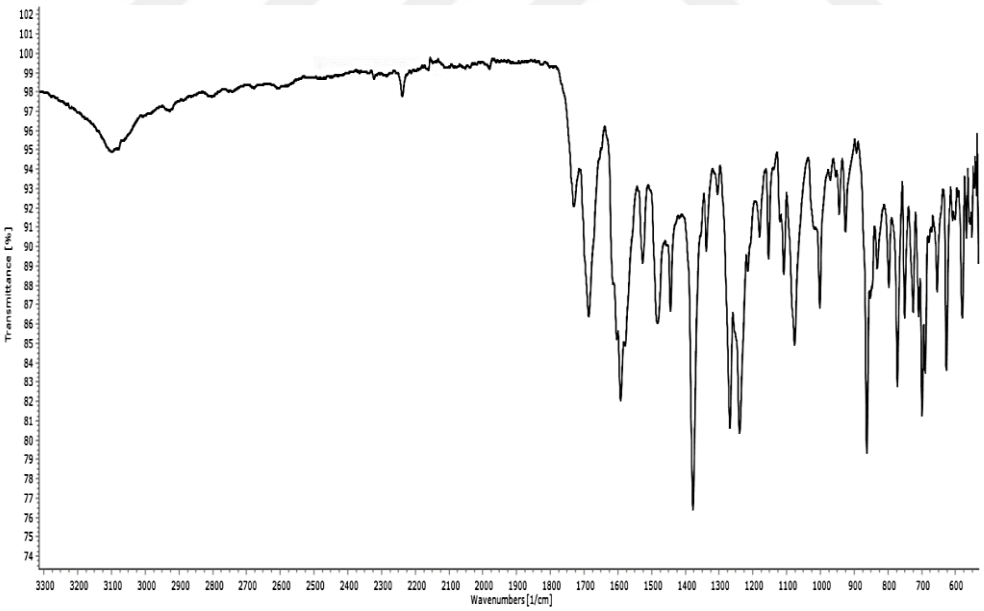
Şekil 3.10. 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiğinin sentezi

Tablo 3.8. 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiği

Molekül Ağırlığı	238,24 g/mol
Bileşiğin Verimi	3 g (%69,3)
Kapalı Formülü	$C_{15}H_{10}O_3$
Renk	Açık Sarı
Çözünürlük Listesi	THF, Aseton, DMF, DMSO, Kloroform, Etil Asetat
UV-Vis (DMF)	Dalga Boyu:318 nm

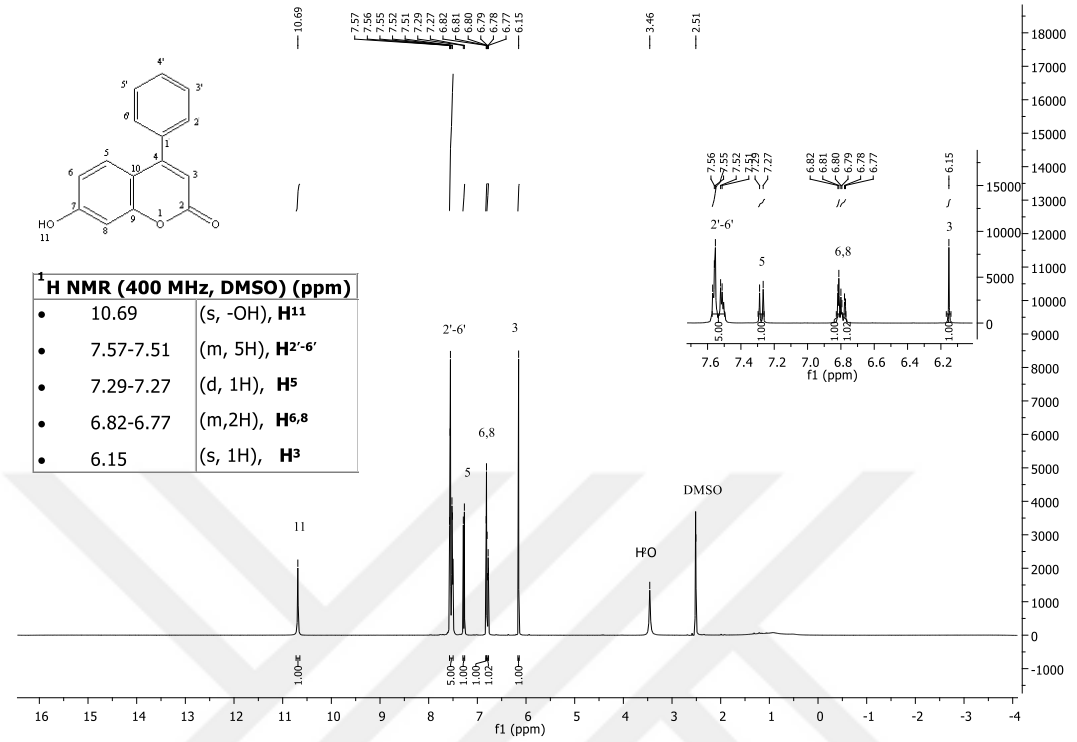


Şekil 3.11. 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M spektrumu

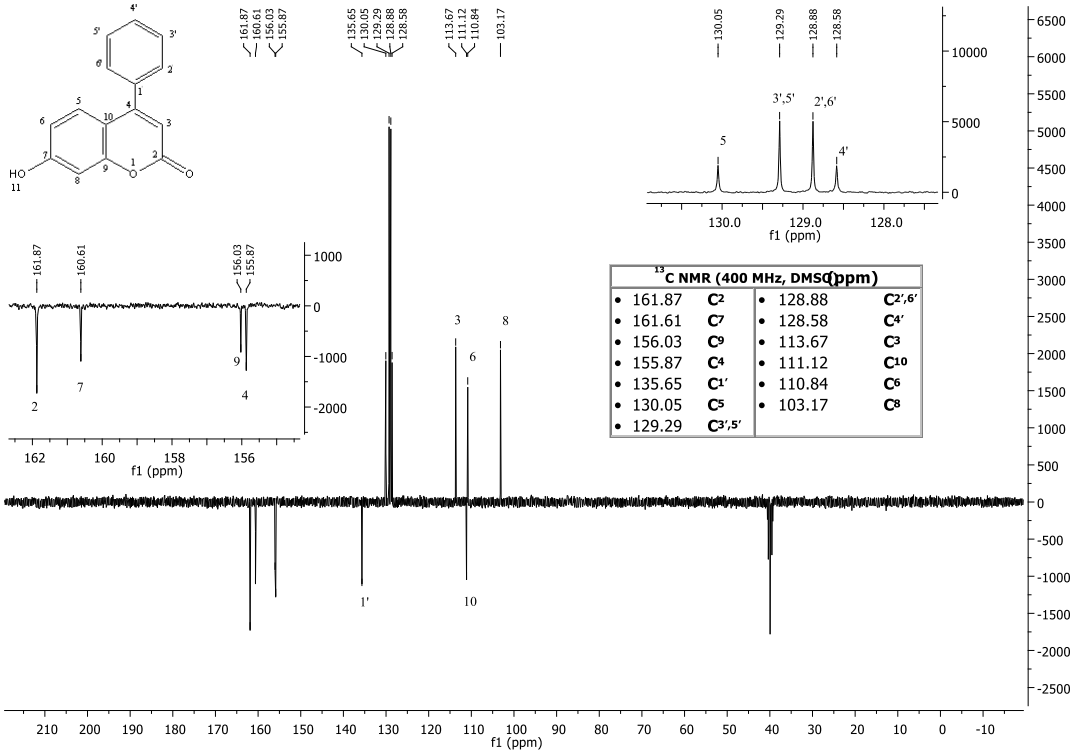


Şekil 3.12. 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiğinin FT-IR spektrumu

Sentezlenmiş kumarin bileşiği 3100 cm^{-1} de aromatik -OH piki, 2931 cm^{-1} de aromatik-CH, 2808-2740 cm^{-1} de Alifatik-CH, 1690 cm^{-1} de Lakton C=O, 1596 cm^{-1} de Ester C=O,1490 cm^{-1} de aromatik C=C 1235 cm^{-1} de C-O-C piki vermiş olup yapıyı desteklemektedir.



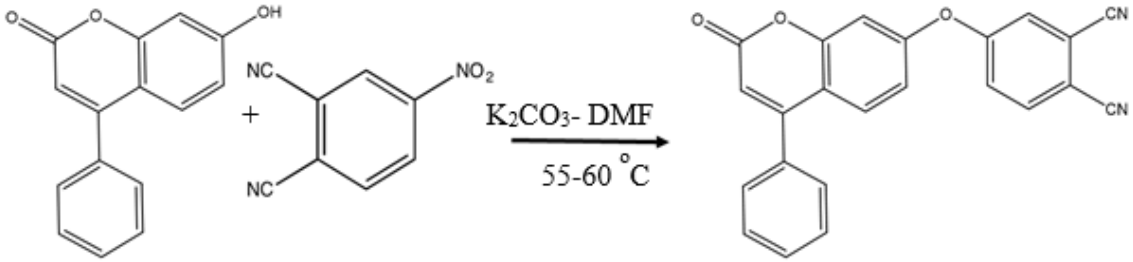
Şekil 3.13. 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.14. 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

3.3.2. 4-(7-Oksi-4-fenil kumarin) ftalonitril Bileşiğinin Sentezi

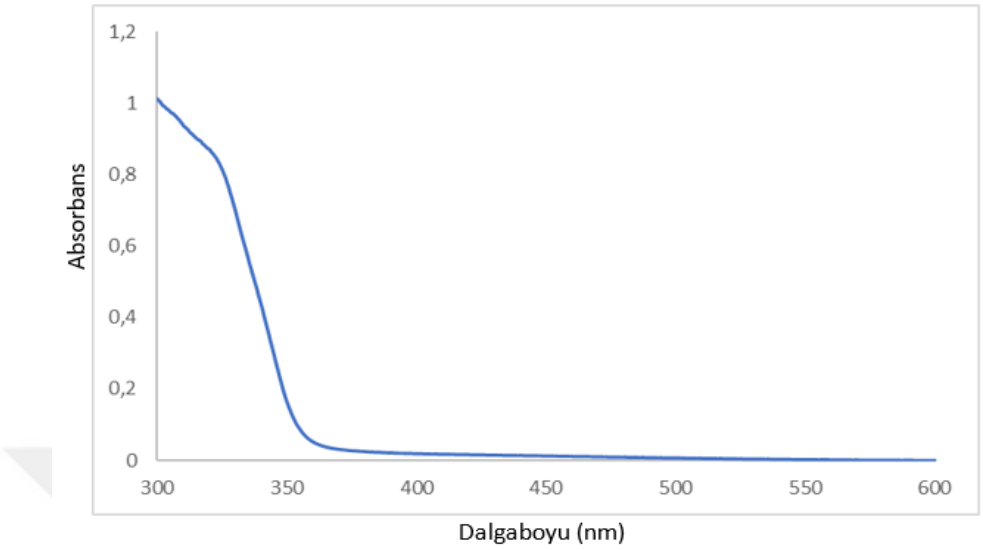
2 g (8.394 mmol) 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiği 1,453 g (8.394 mmol) 4-nitroftalonitril bileşiği 250 mL lik reaksiyon balonuna alınıp 55-60ºC'de 20 mL kuru DMF ile çözüldü ve Argon gazı verildi. (yaklaşık 3,480 g (25,182 mmol) K_2CO_3 4-5 porsiyon şeklinde 30 dakika aralıklarla ilave edildi. Reaksiyon TLC kromatografisiyle kontrol edildi ve 6 gün sonra sonlandırıldı. Buzlu suya çöktürüldü ve saf suyla pH değeri 7 olana kadar yıkama yapıldı. metanol ve asetonitril çözücüleriyle yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırıldı.



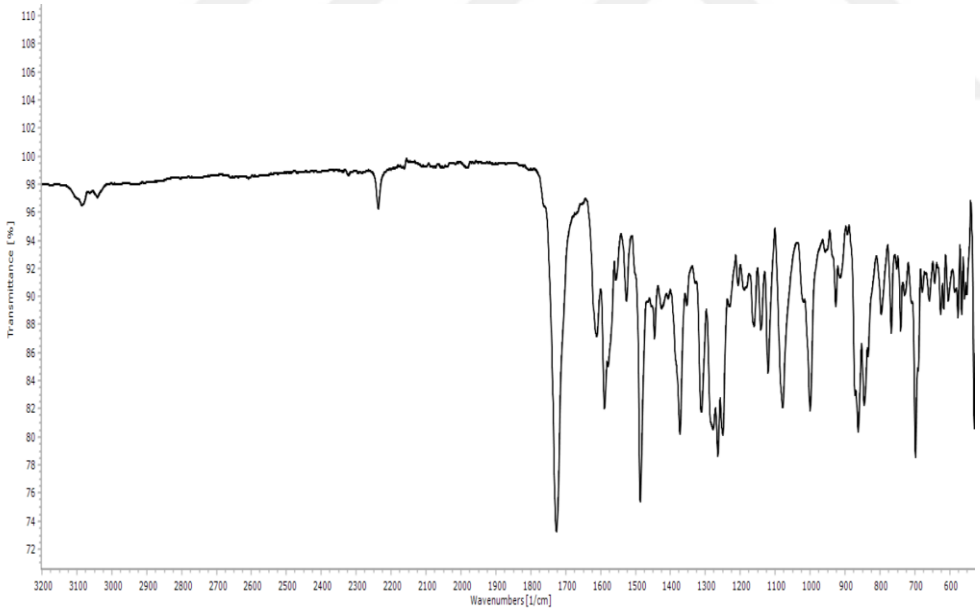
Şekil 3.15. 4-(7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiğinin sentezi

Tablo 3.9. 4-(7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiği

Molekül Ağırlığı	364,36 g/mol
Bileşiğin Verimi	2 g (%65)
Bileşiğin Erime Noktası	220-230ºC
Kapalı Formülü	$C_{23}H_{12}N_2O_3$
Renk	Açık Kahverengi
Çözünürlük Listesi	THF, DCM, DMF, DMSO, Kloroform,
UV-Vis (DMF)	Dalga Boyu: 322 nm

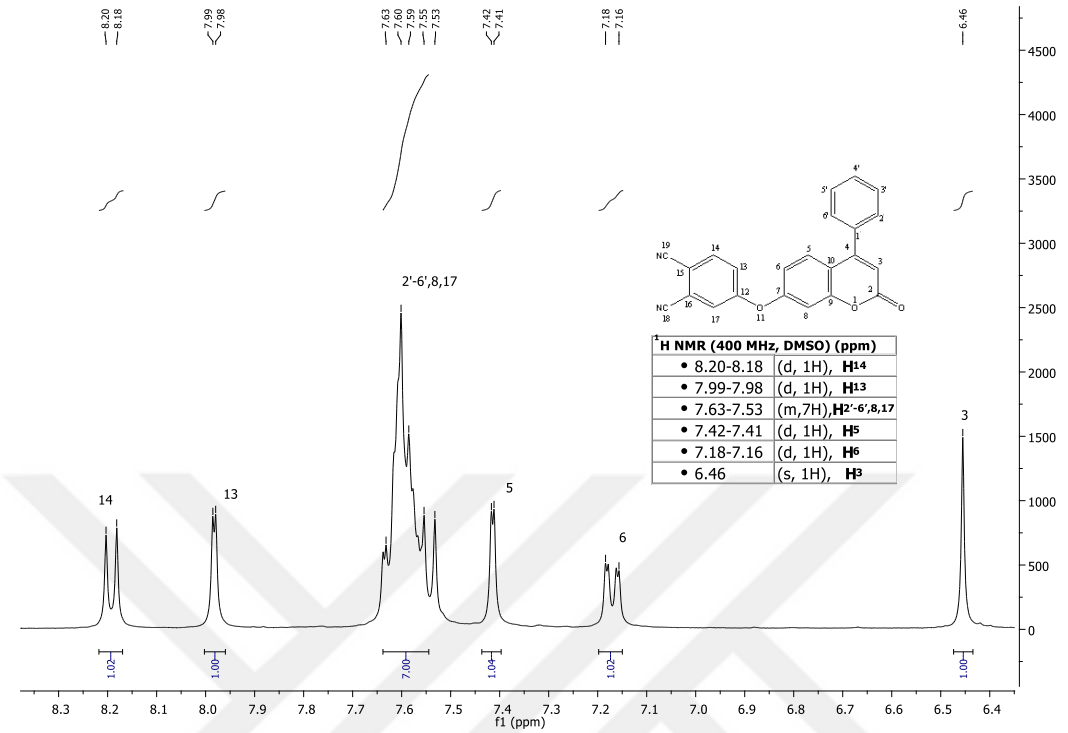


Şekil 3.16. 4-(7-oksi-4-fenil kumarin) ftalonitril bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M UV spektrumu

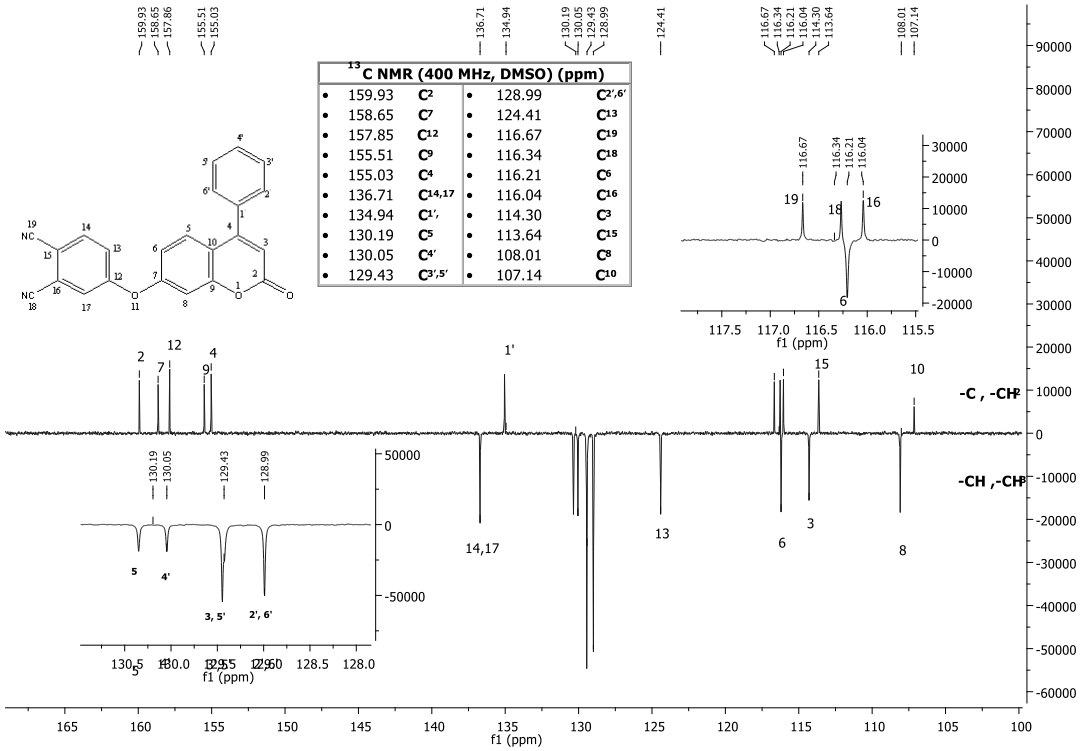


Şekil 3.17. 4-(7-oksi-4-fenil kumarin) ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu

Sentezlenmiş 4-(7-oksi-4-fenilkumarin)ftalonitril bileşiği 2238 cm^{-1} de (-C≡N) nitril piki, 1727 cm^{-1} de lakton C=O, 1590 cm^{-1} de aromatik C=C,1260 cm^{-1} de Ar-O-Ar piki vermiş olup yapıyı açıklamaktadır.



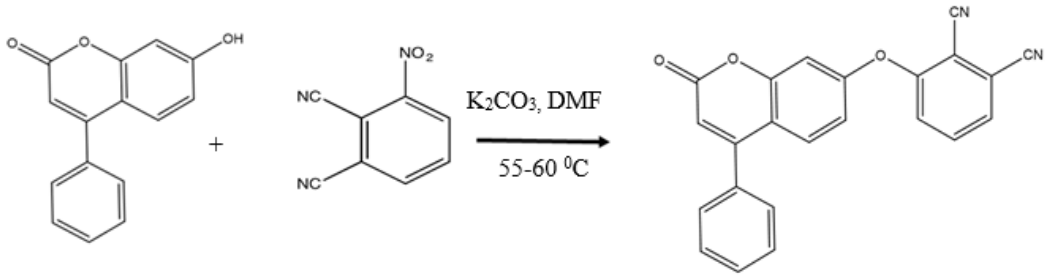
Şekil 3.18. 4-(7-oksi-4-fenilkumarin)ftalonitril bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.19. 4-(7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

3.3.3. 3-(7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril Bileşiğinin Sentezi

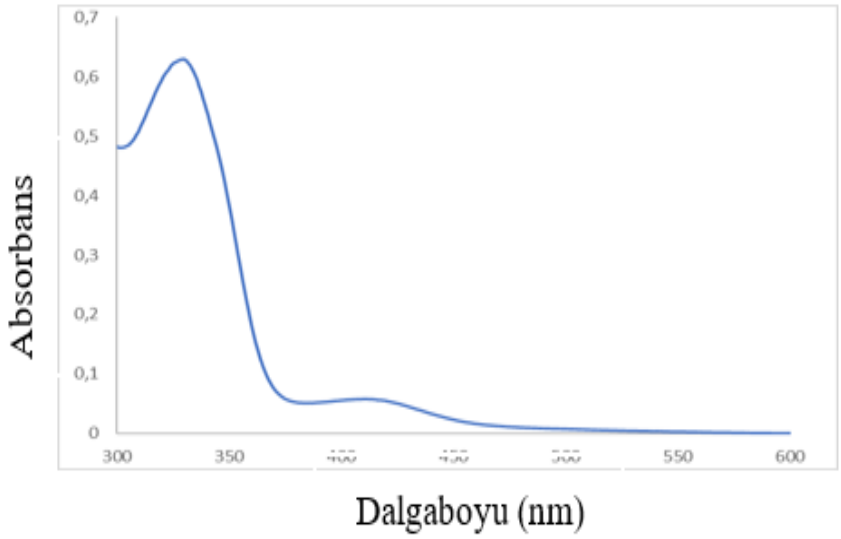
2 g (8,394 mmol) 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiği 1,453 g (8,394 mmol) 3-nitroftalonitril bileşiği 250 mL lik reaksiyon balonuna alınıp 55-60ºC'de 20 mL kuru DMF ile çözüldü ve Argon gazı verildi. (yaklaşık 3,480 g (25,182 mmol) K_2CO_3 4-5 porsiyon şeklinde 30 dakika aralıklarla ilave edildi. Reaksiyon TLC kromatografisiyle kontrol edildi ve 7 gün sonra sonlandırıldı. Buzlu suya çöktürüldü ve saf suyla pH değeri 7 olana kadar yıkama yapıldı. metanol çözücüsüyle yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırıldı.



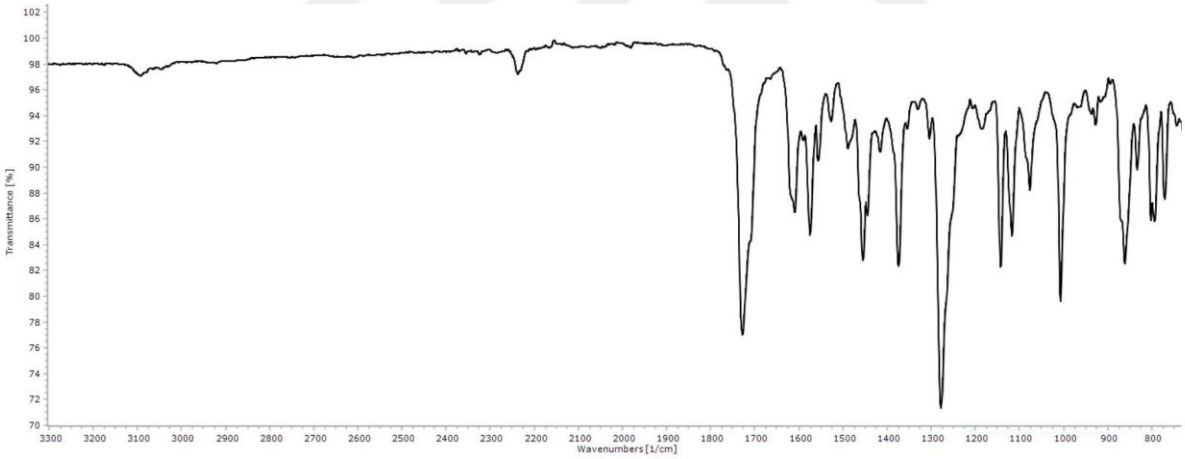
Şekil 3.20. 3- (7-oksi-4-fenilkumarin)ftalonitril sentezi

Tablo 3.10. 3- (7-oksi-4-fenilkumarin)ftalonitril bileşiği

Molekül Ağırlığı	364,36 g/mol
Bileşiğin Verimi	2,1 g (%68,67)
Bileşiğin Erime Noktası	220-230ºC
Kapalı Formülü	$C_{23}H_{12}N_2O_3$
Renk	Beyaz
Çözünürlük Listesi	THF, DCM, Etil Asetat, DMF, DMSO, Kloroform,
UV-Vis (DMF)	Dalga Boyu: 320 nm

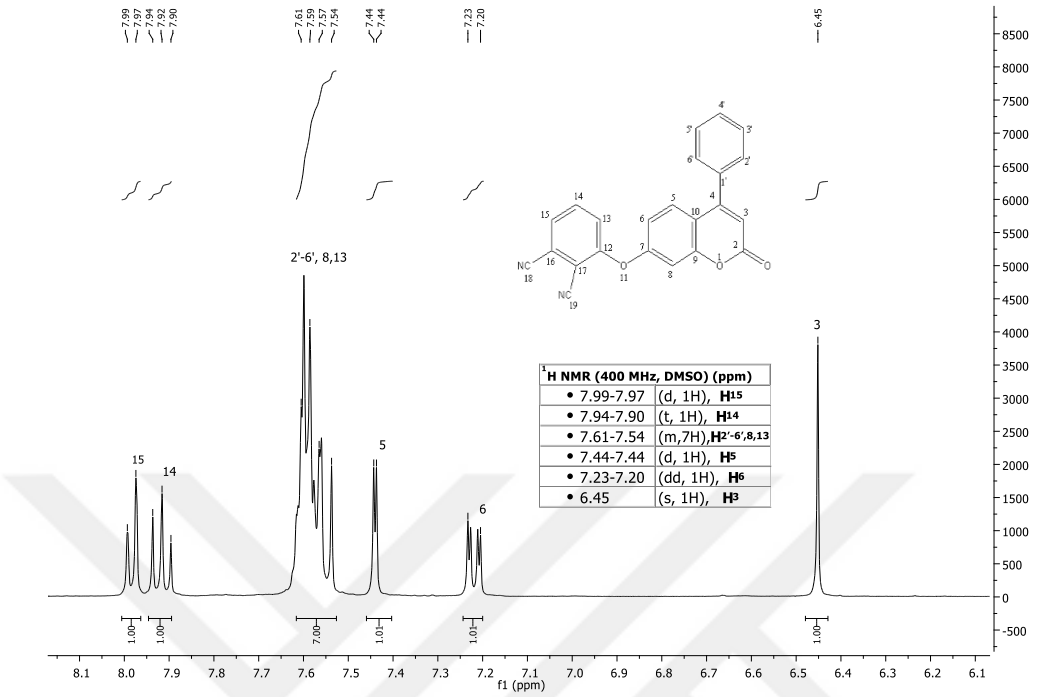


Şekil 3.21. 3- (7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M UV spektrumu



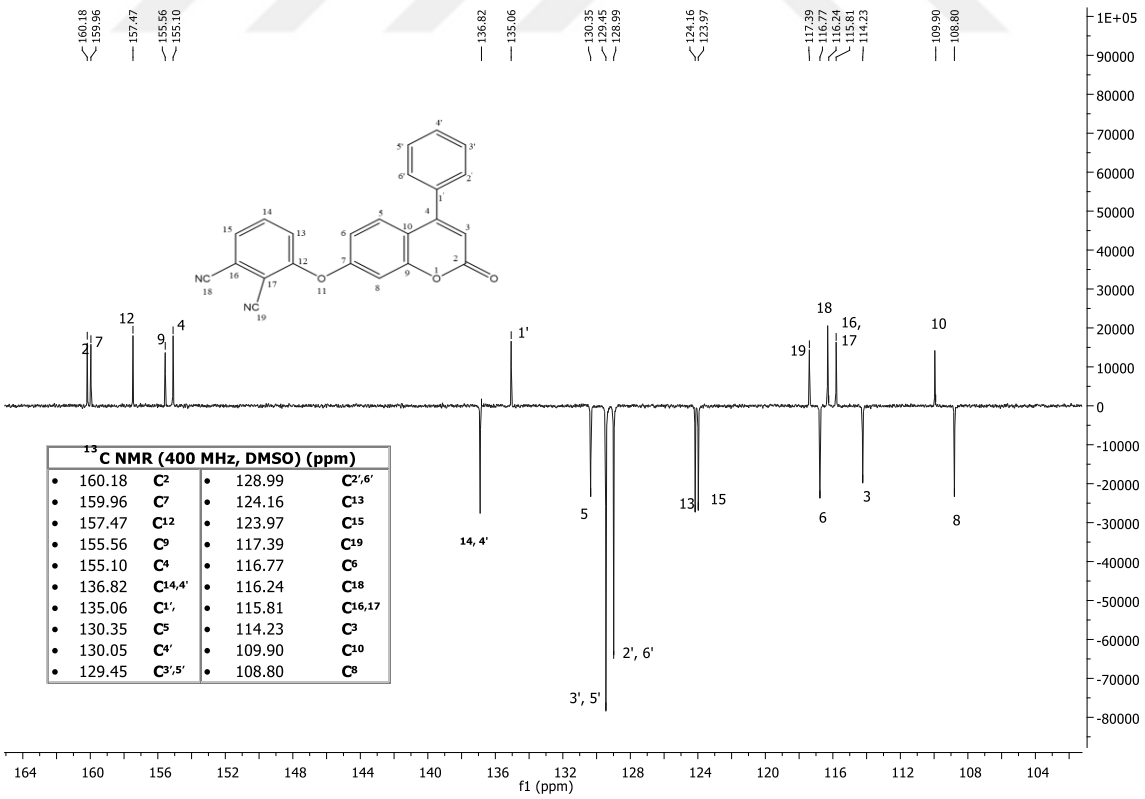
Şekil 3.22. 3-(7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu

Sentezlenmiş 3- (7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiği 2238 cm^{-1} de (-C≡N) nitril piki, 1730 cm^{-1} de lakton C=O, 1577 cm^{-1} de aromatik C=C,1278 cm^{-1} de Ar-O-Ar piki vermiş olup yapıyı açıklamaktadır.



^{1}H NMR (400 MHz, DMSO) (ppm)	
• 7.99-7.97	(d, 1H), **H^{15}**
• 7.94-7.90	(t, 1H), **H^{14}**
• 7.61-7.54	(m,7H),**H$^{2'-6',8,13}$**
• 7.44-7.44	(d, 1H), **H^{5}**
• 7.23-7.20	(dd, 1H), **H^{6}**
• 6.45	(s, 1H), **H^{3}**

Şekil 3.23. 3-(7-oksi-4-fenilkumarin)ftalonitril Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

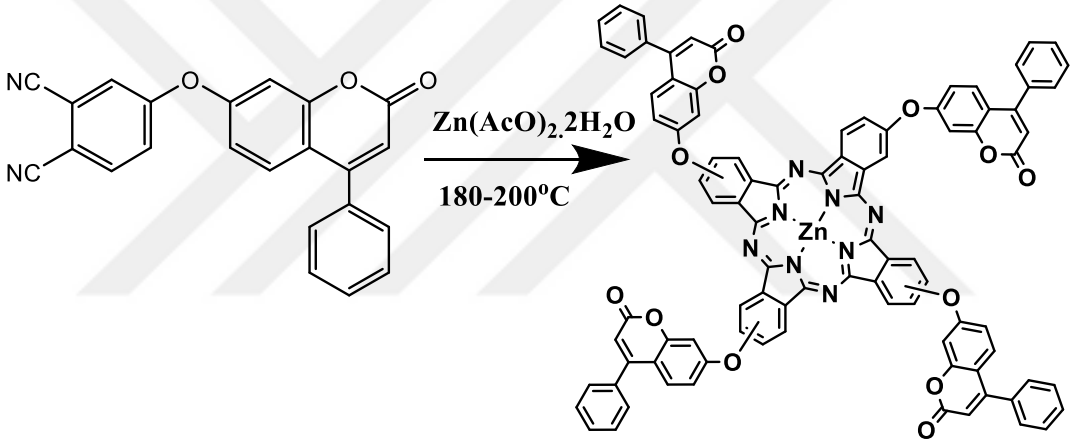


^{13}C NMR (400 MHz, DMSO) (ppm)			
• 160.18	**C^{2}**	• 128.99	**C$^{2',6'}$**
• 159.96	**C^{7}**	• 124.16	**C^{13}**
• 157.47	**C^{12}**	• 123.97	**C^{15}**
• 155.56	**C^{9}**	• 117.39	**C^{19}**
• 155.10	**C^{4}**	• 116.77	**C^{6}**
• 136.82	**C$^{14,4'}$**	• 116.24	**C^{18}**
• 135.06	**C$^{1'}$,**	• 115.81	**C^{16,17}**
• 130.35	**C^{5}**	• 114.23	**C^{3}**
• 130.05	**C$^{4'}$**	• 109.90	**C^{10}**
• 129.45	**C$^{3',5'}$**	• 108.80	**C^{8}**

Şekil 3.24. 3-(7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

3.3.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) Sentezi

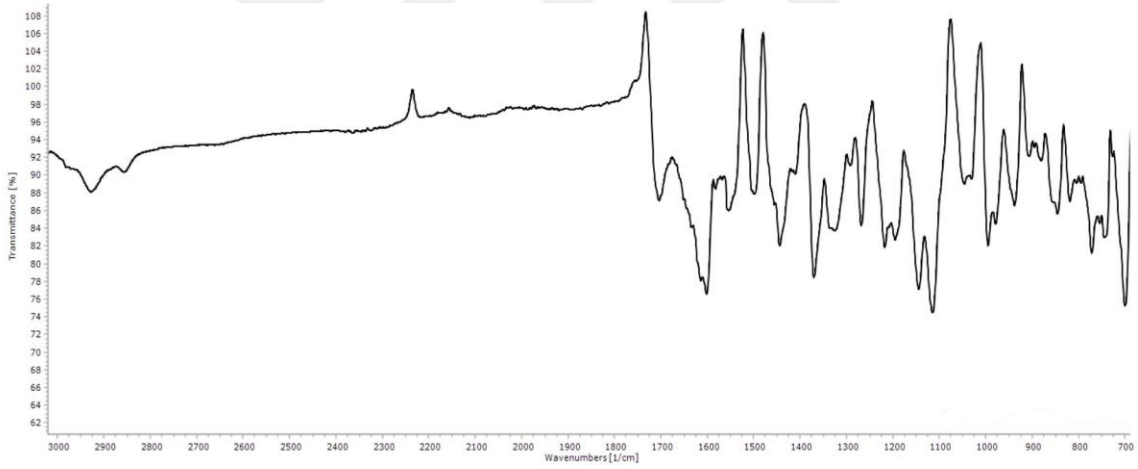
0,2 g (0.549 mmol) 4-(7-Oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiği 0,00252 g (0.137mmol) Zn $(AcO)_2.2H_2O$ metal tuzuyla Shlenk tüpüne alınır ve Argon gazı varlığında 3-4 damla DBU katalizörü eşliğinde 180-200 ^oC de manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edildikten sonra sonlandırılıp sıcak kuru 3-5 mL DMF çözücüsüyle tüpten alınıp buzlu suyla çöktürüldü. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) sırayla etanol, aseton, hekzan ve 30-40 ^oC de ısıtılmış %10 luk asetik asit çözeltisiyle yıkandı. Kalan safsızlıklar ise kloroform çözücüsüyle kolon kromatografisi kullanılarak ortamdan uzaklaştırıldı.



Şekil 3.25. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin] ftalosiyaninato Çinko Sentezi

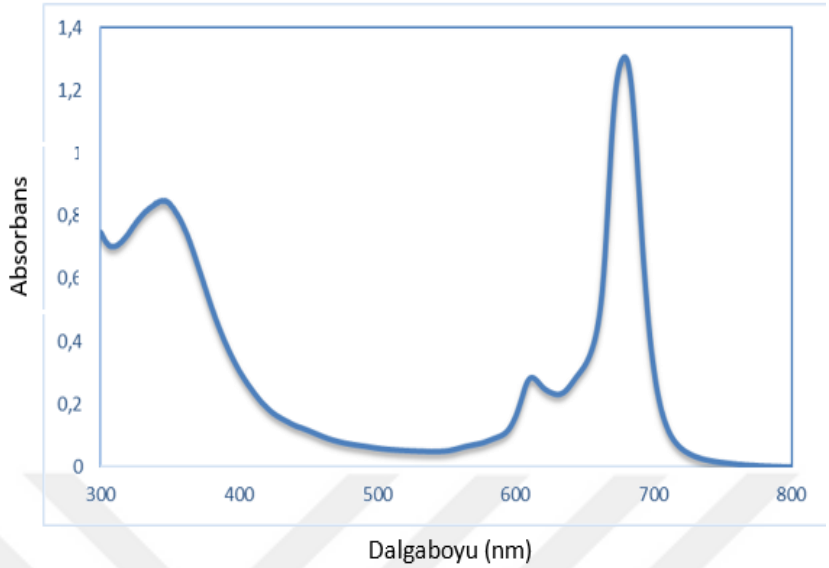
Tablo 3.11. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin] ftalosiyaninato Çinko bileşiği

Molekül Ağırlığı	1522,8 g/mol
Bileşiğin Verimi	0,14 g (%70)
Bileşiğin Erime Noktası	>300ºC
Kapalı Formülü	$C_{23}H_{12}N_2O_3$
Renk	Mavi-Yeşil
Çözünürlük Listesi	THF, DCM, DMF, DMSO, Kloroform,
UV-Vis (DMF)	Q Bandı=680 nm B bandı =347 nm
Kütle Spektrumu	[M+H]

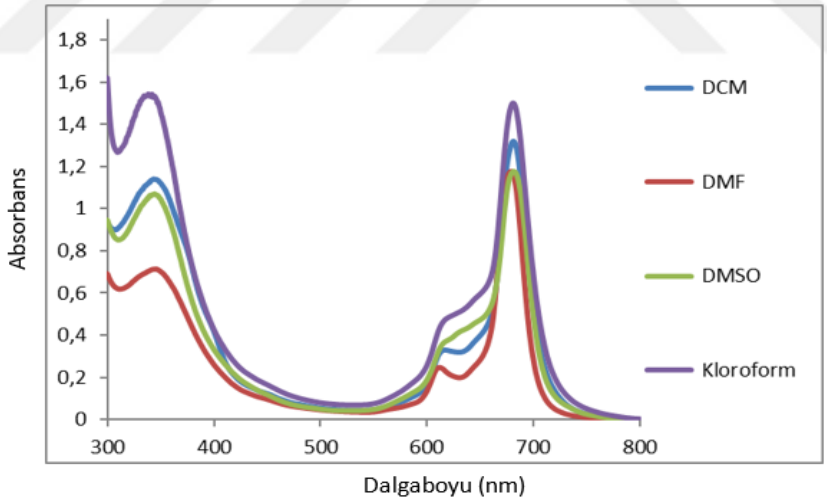


Şekil 3.26. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) bileşiğinin FT-IR spektrumu

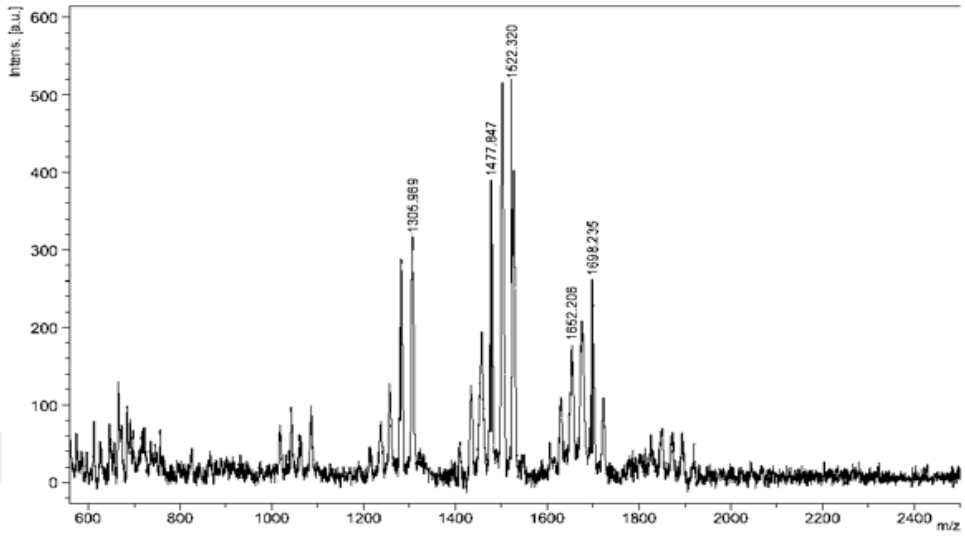
Bileşiğinin 2238 cm^{-1} de (-C≡N) nitril pikinin görünmemiş olması yapıda ligand olmadığını ve yapının saf olduğunun göstergesidir. 2942-2876 cm^{-1} de alifatik C=H,1600 cm^{-1}'de aromatik C=C piki vermiş olup yapıyı açıklamaktadır.



Şekil 3.27. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M UV spektrumu



Şekil 3.28. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde farklı derişimdeki Uv-Visible spektrumu



Şekil 3.29. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin dithranol kullanılıp alınmış MALDİ-TOF-kütle spektrumu.

Bu bileşiğin molekül ağırlığıyla kütle spektrumu sonucu uyuşmaktadır.

3.3.5. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) Sentezi

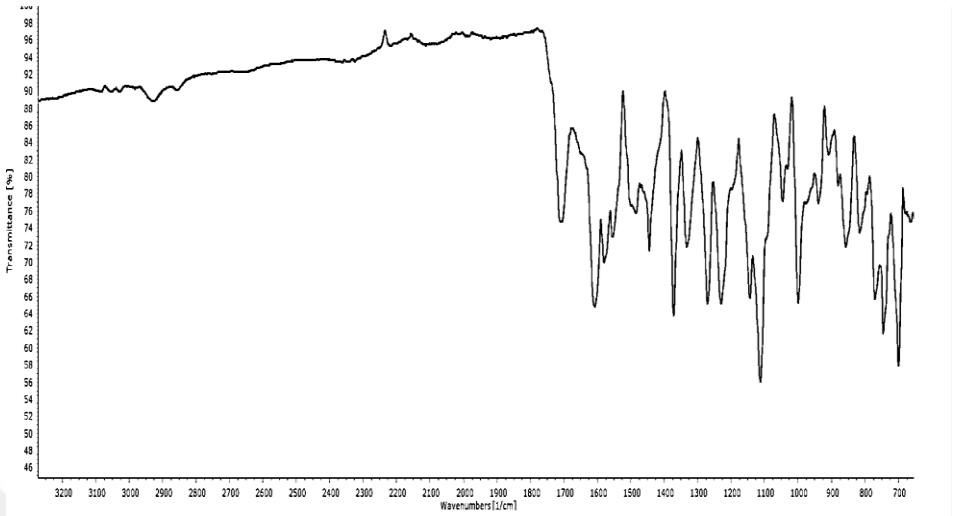
0,2 g (0,549 mmol) 3- (7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiği 0,00252 g(0,137mmol) Zn $(AcO)_2.2H_2O$ metal tuzuyla shlenk tüpüne alınır ve Argon gazı varlığında 3-4 damla DBU katalizörü eşliğinde 180-200 °C'de manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edildikten sonra sonlandırılıp sıcak kuru 3-5 mL DMF çözücüsüyle tüpten alınıp buzlu suya çöktürüldü. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) sırayla etanol, aseton, hekzan ve 30-40 °C'de ısıtılmış %10 luk asetik asit çözeltisiyle yıkandı. Kalan safsızlıklar ise kloroform çözücüsüyle flash kolon kurularak ortamdan uzaklaştırıldı.



Şekil 3.30. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) Sentezi

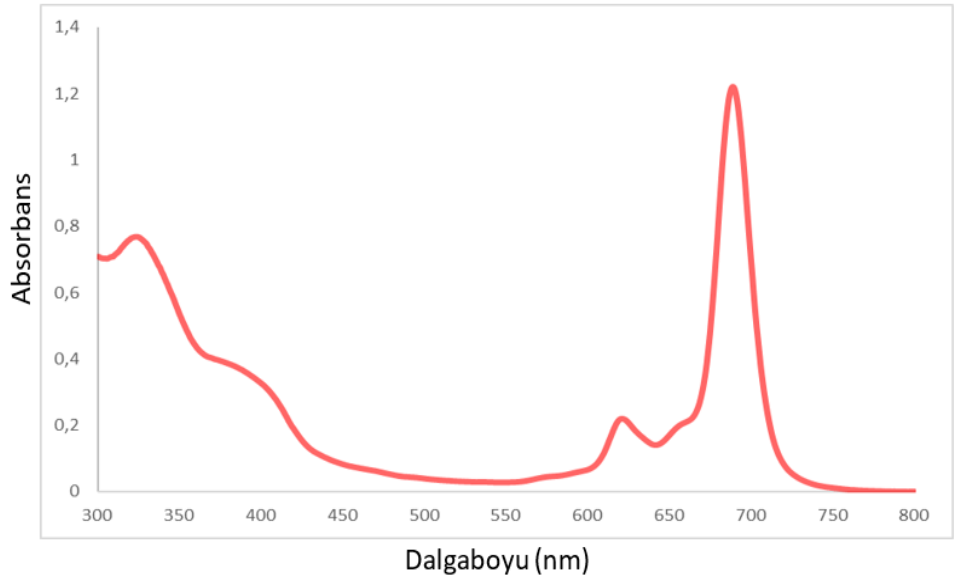
Table 3.12. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko bileşiği

Molekül Ağırlığı	152 g/mol
Bileşiğin Verimi	0,14 g (%70)
Bileşiğin Erime Noktası	>300ºC
Kapalı Formülü	$C_{23}H_{12}N_2O_3$
Renk	Mavi-Yeşil
Çözünürlük Listesi	THF, DCM, DMF, DMSO, Kloroform,
UV-Vis (DMF)	Q Bandı=690 nm B bandı =326 nm
Kütle Spektrumu	[M]

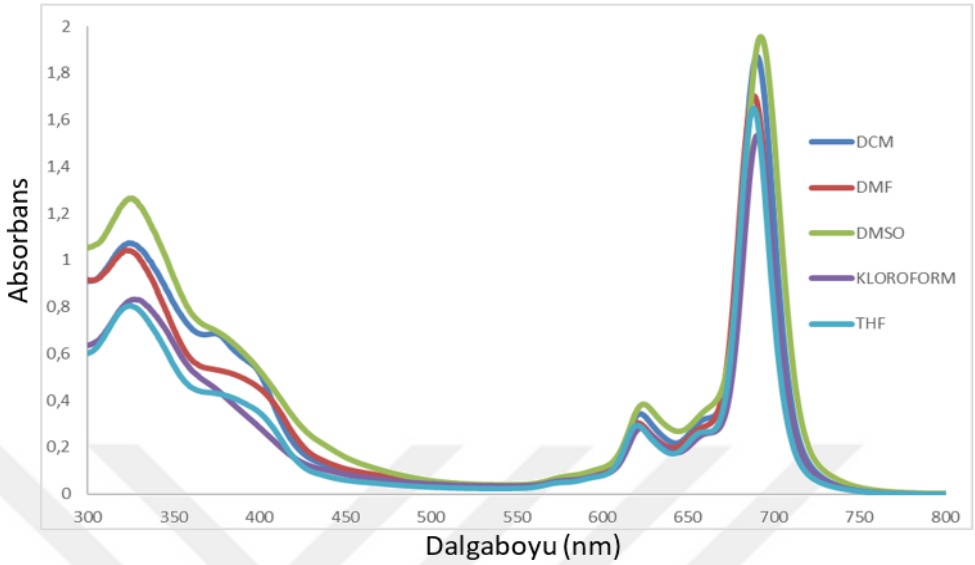


Şekil 3.31. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) bileşiğinin FT-IR spektrumu

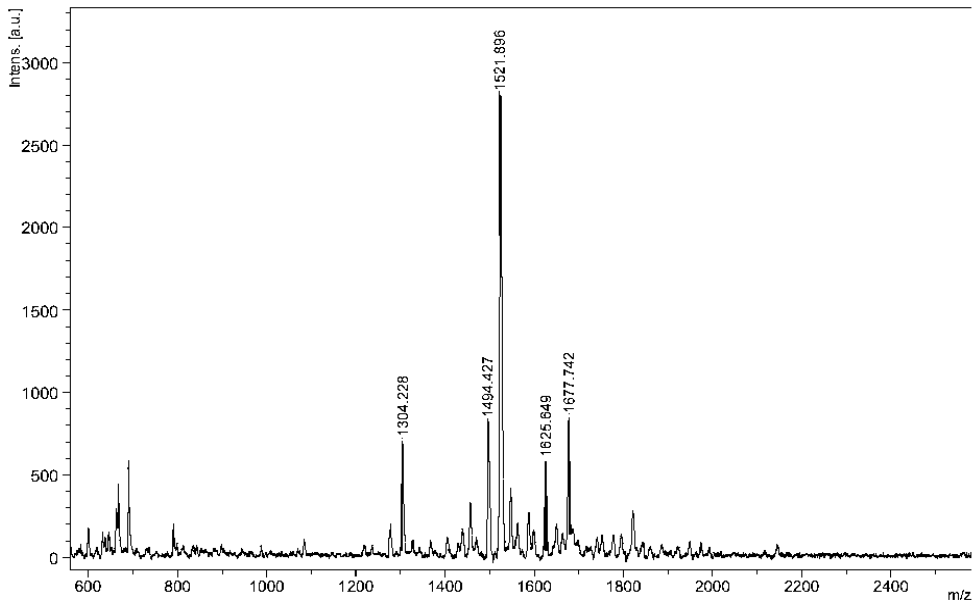
Sentezlenmiş 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) bileşiğinin 2238 cm^{-1} de (-C≡N) nitril pikinin görünmemiş olması yapıda ligand olmadığını ve yapının saf olduğunun göstergesidir. 2932-2852 cm^{-1} de alifatik C=H,1713 cm^{-1} de aromatik C=C piki,1116 cm^{-1} de Ar-O-Ar piki vermiş olup yapıyı açıklamaktadır.



Şekil 3.32. . 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M UV spektrumu



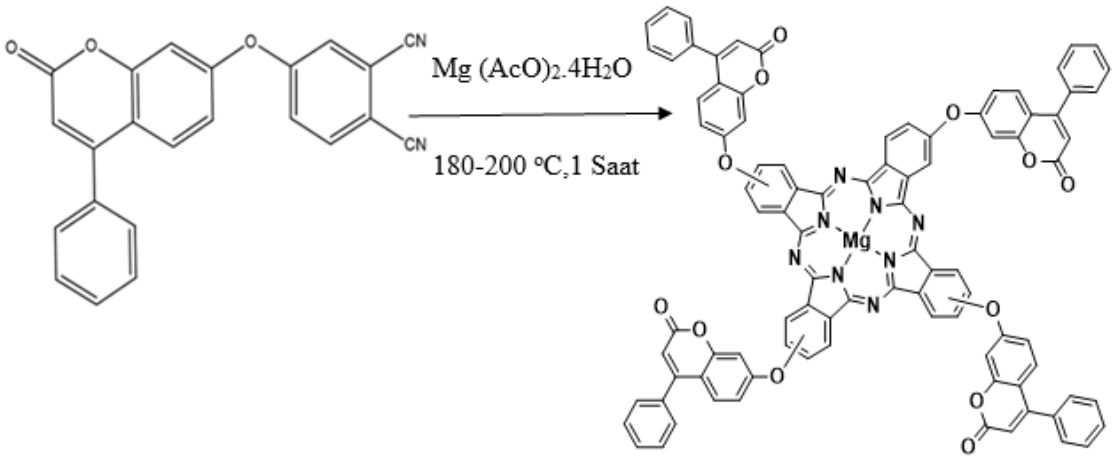
Şekil 3.33. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde farklı derimlerde UV-Visible spektrumu



Şekil 3.34. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Çinko(II) bileşiğinin DIT'da (dithranol) alınmış MALDİ-TOF-kütle spektrumu

3.3.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato Magnezyum(II) Sentezi

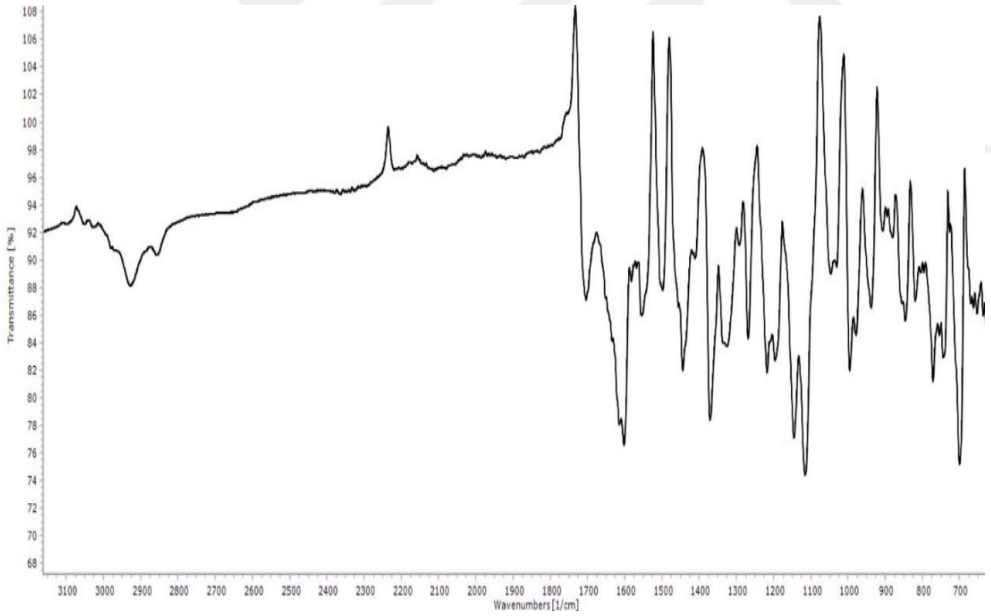
0,2 g (0,549 mmol) 4- (7-oksi-4-fenil kumarin)ftalonitril bileşiği 0,0293g (0,137mmol) $Mg(AcO)_2.4H_2O$ metal tuzuyla shlenk tüpüne alınır ve Argon gazı varlığında 3-4 damla DBU katalizörü eşliğinde 180-200 ^oC de manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edildikten sonra sonlandırılıp sıcak kuru 3-5 mL DMF çözücüsüyle tüpten alınıp buzlu suya çöktürüldü. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) sırayla etanol, aseton, hekzan ve 30-40 ^oC de ısıtılmış %10 luk asetik asit çözeltisiyle yıkandı. Kalan safsızlıklar ise diklorometan çözücüsüyle silikajel sabit faz diklorometan hareketli faz olacak şekilde kolon kurularak ortamdan uzaklaştırıldı.



Şekil 3.35. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyanin magnezyum(II) sentezi.

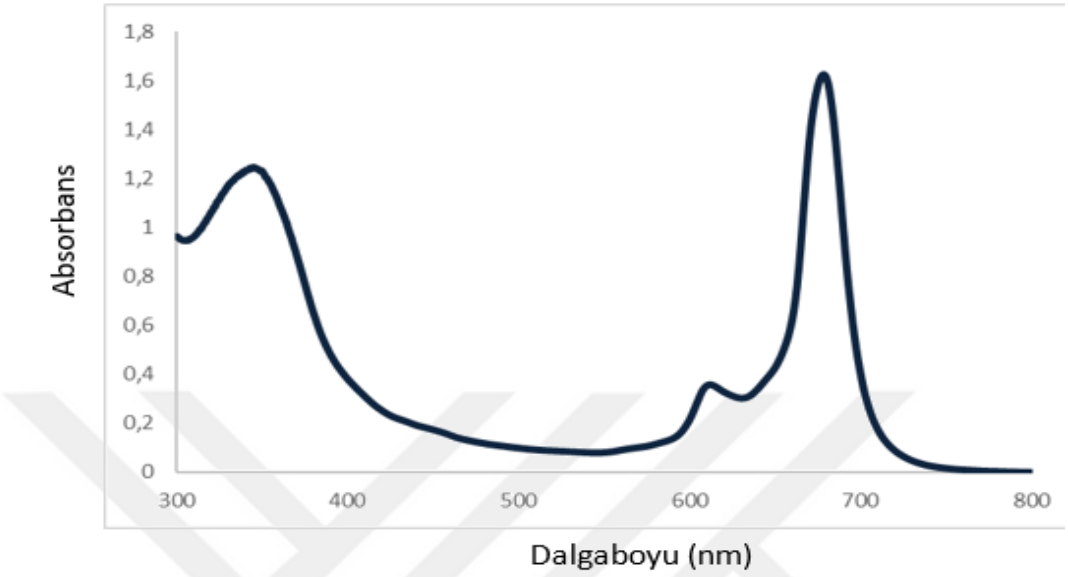
Tablo 3.13. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyanin magnezyum bileşiği

Molekül Ağırlığı	1480 g/mol
Bileşiğin Verimi	0,14 g (%70)
Bileşiğin Erime Noktası	>300ºC
Kapalı Formülü	$C_{23}H_{12}N_2O_3$
Renk	Yeşil
Çözünürlük Listesi	DCM, DMF, DMSO, Kloroform, THF.
UV-Vis (DMF)	Q Bandı=680 nm B bandı =345 nm
Kütle Spektrumu	[M]

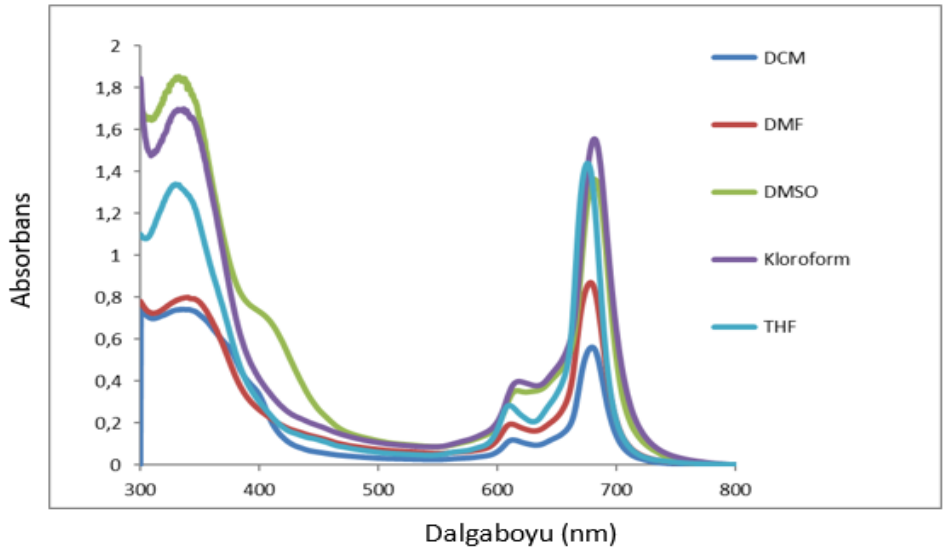


Şekil 3.36. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin FT-IR spektrumu

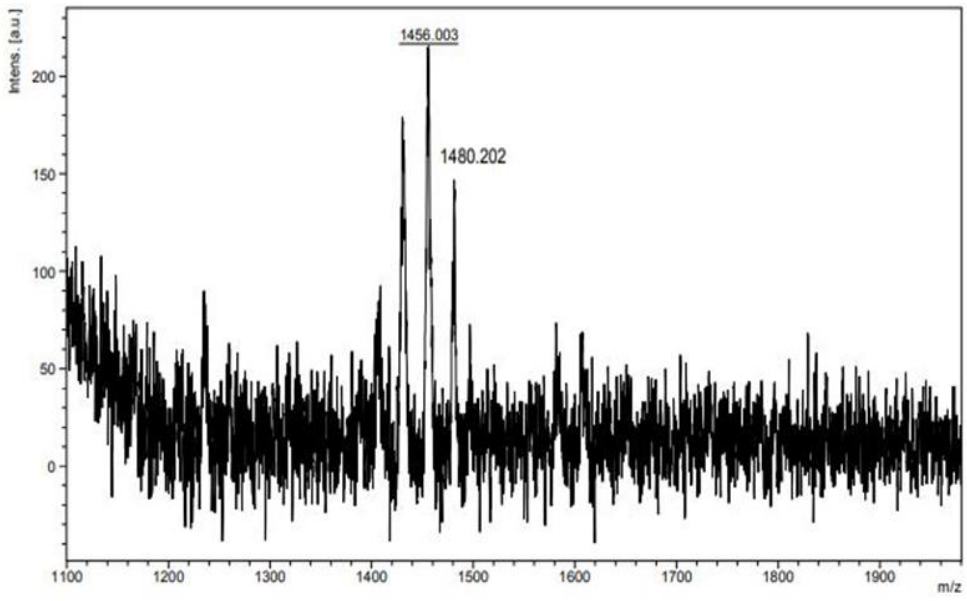
Sentezlenmiş 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin] ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğinin 2238 cm^{-1} de (R-C≡N) nitril pikinin görünmemiş olması yapıda ligand olmadığını ve yapının saf olduğunun göstergesidir. 2932-2852 cm^{-1} de alifatik C=H,1713 cm^{-1} de aromatik C= C piki,1116 cm^{-1} de aromatik-O-aromatik piki vermiş olup yapıyı açıklamaktadır.



Şekil 3.37. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M spektrumu.



Şekil 3.38. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde farklı derişimindeki UV-Visible spektrumu.

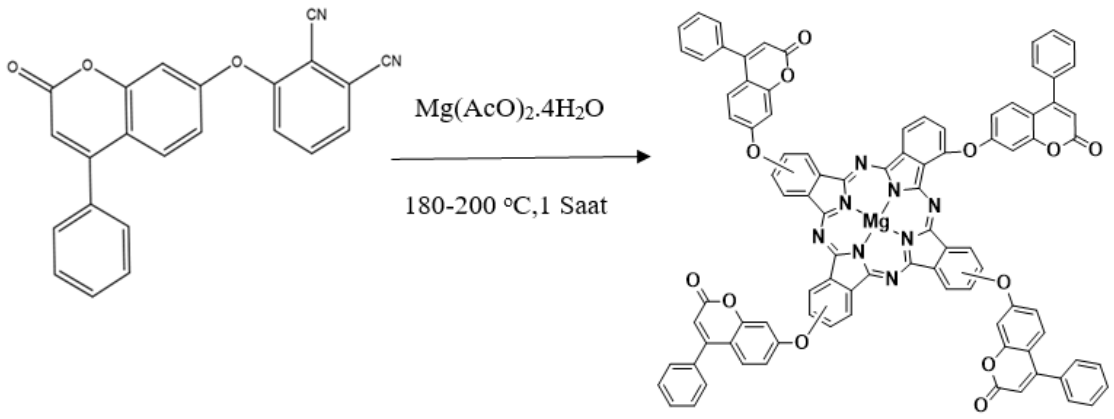


Şekil 3.39. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin] ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin DIT'da (Dithranol) alınmış MALDI-TOF-kütle spektrumu

Bu bileşiğin molekül kütlesiyle kütle spektroskopisinin sonucu uyuşmaktadır

3.3.7. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) Sentezi

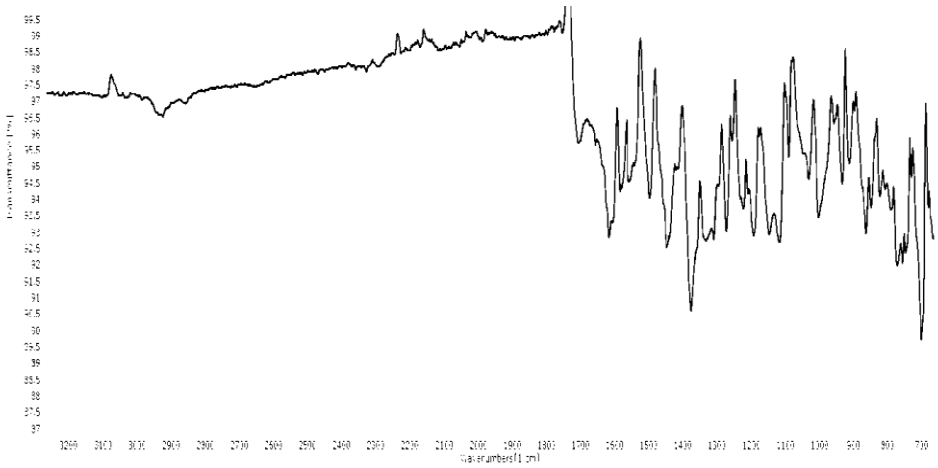
0,2 g (0,549 mmol) 3-(7-Oksi-4-fenilkumarin)ftalonitril bileşiği 0,0293g (0,137mmol) $Mg(AcO)_2.4H_2O$ metal tuzuyla shlenk tüpüne alınır ve Argon gazı varlığında 3-4 damla DBU katalizörü eşliğinde 180-200 ^oC de manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak reaksiyona 1 saat devam edildi. Daha sonra shlenk tüpüne kaynatılmış kuru 3-5 mL DMF çözücüsüyle tüpten alınıp buzlu suya çöktürüldü. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) sırayla etanol, aseton, hekzan ve 30-40 ^oC de ısıtılmış %10 luk asetik asit çözeltisiyle yıkandı.



Şekil 3.40. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin] talosiyanin magnezyum (II)Sentezi.

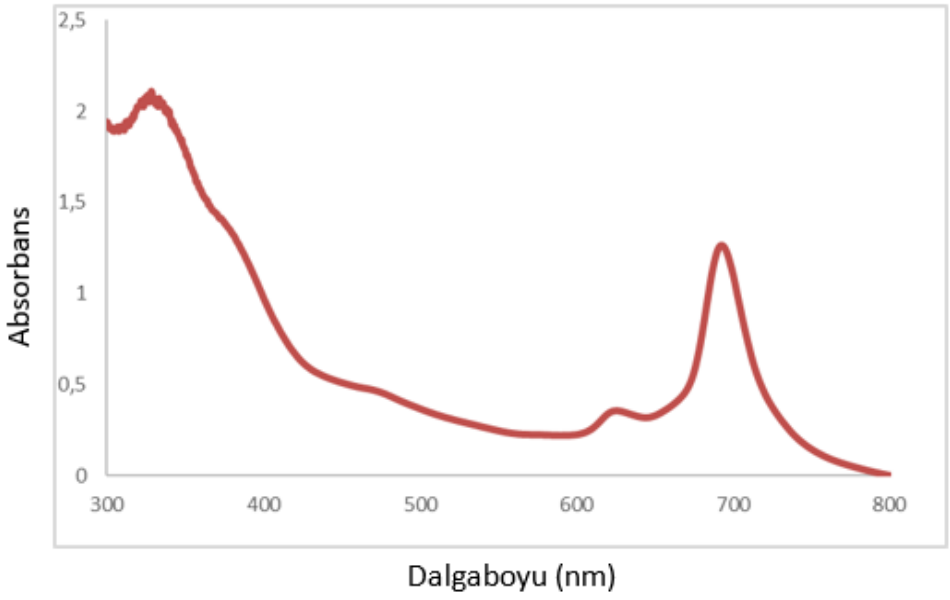
Tablo 3.14. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyanin magnezyum bileşiği

Molekül Ağırlığı	1480 g/mol
Bileşiğin Verimi	0,14 g (%70)
Bileşiğin Erime Noktası	>300°C
Kapalı Formülü	$C_{23}H_{12}N_2O_3$
Renk	Yeşil
Çözünürlük Listesi	DCM, DMF, DMSO, Kloroform.
UV-Vis (DMF)	Q Bandı=680 nm B bandı =345 nm
Kütle Spektrumu	[M]

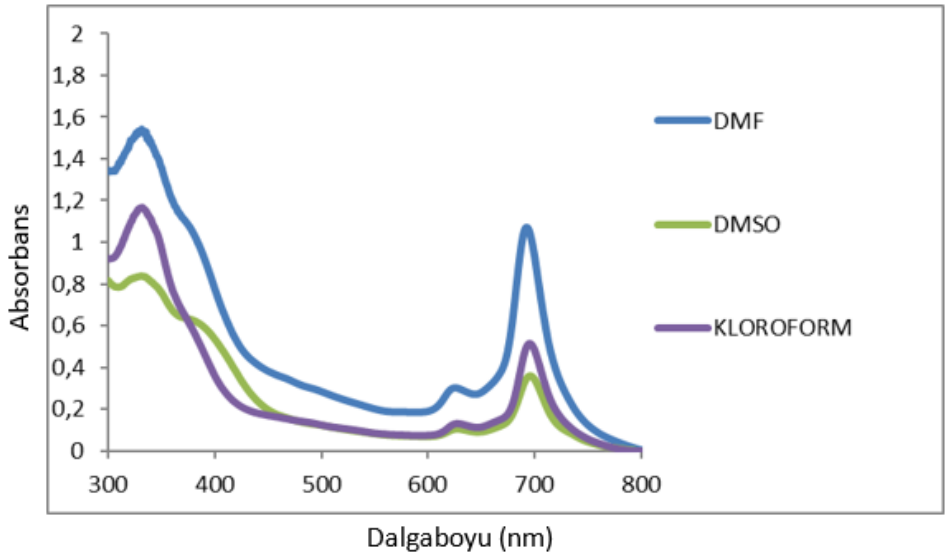


Şekil 3.41. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

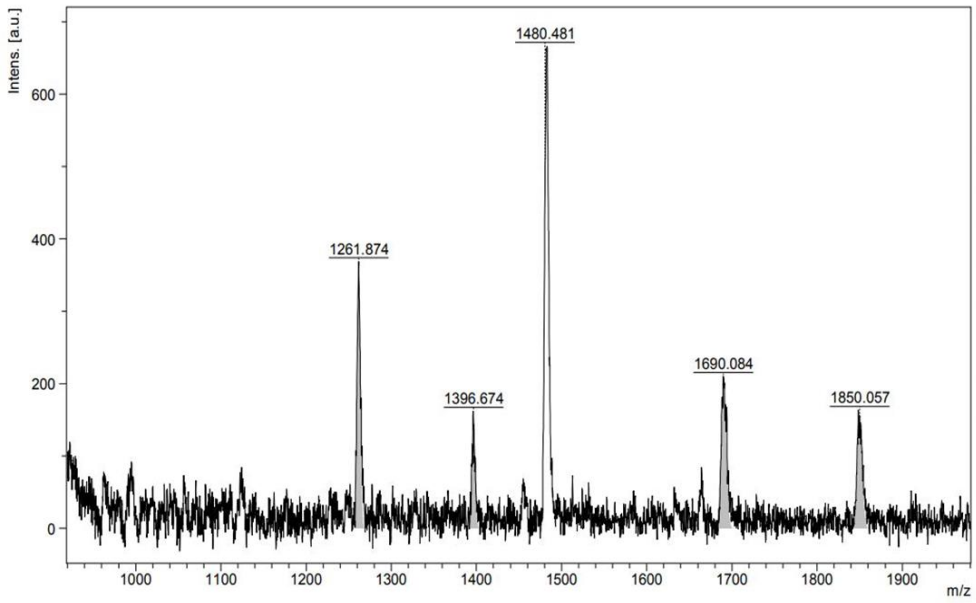
Sentezlenen 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) ftalosiyanin bileşiğinde 2238 cm^{-1} de (-C≡N) nitril pikinin gözlenmemiş olması ligandın ftalosiyanine dönüşümünü ve yapının saf olduğunu gösterir. 2914-2853 cm^{-1} de alifatik ─C=C─H, 1701 cm^{-1} de ─C=O piki,1616 cm^{-1} de aromatik ─C=C─ piki vermiş olup yapıyı açıklamaktadır.



Şekil 3.42.1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin DMF'deki 1.10^{-5} M spektrumu.



Şekil 3.43. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde farklı konsantrasyondaki Uv-Visible spektrumu.



Şekil 3.44. . 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) bileşiğinin DIT'da (Dithranol) alınmış MALDİ-TOF-kütle spektrumu

Bu bileşiğin molekül ağırlığıyla kütle spektroskopisinin sonucu uyuşmaktadır.

4. BULGULAR VE SONUÇ

Yüksek Lisans tezi kapsamında daha önceden bilinen 4- nitroftalonitril (3) ile 3- nitroftalonitril (7) bileşikleri yeniden sentezlenmiştir. Resorsinol ve etilbenzoilaseto asetat reaktifleri kullanılarak Pechhman reaksiyonuyla 7-hidroksi-4-fenilkumarin (8) sentezlenmiştir. 7-hidroksi-4-fenilkumarin bileşiğiyle (8) 4-nitroftalonitril (3) bileşiğinin reaksiyonu sonucunda 4- (7-Oksi-4-fenil kumarin) ftalonitril (9); 3-nitroftalonitril bileşiğiyle reaksiyonu sonucunda 3- (7-Oksi-4-fenil kumarin) ftalonitril (10) sentezlenmiştir.

4-(7-Oksi-4-fenil kumarin) ftalonitril (9) bileşiğinden 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin] ftalosiyaninato Çinko (II) (10), 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin] ftalosiyaninato Magnezyum (II) (12), 4- (7-oksi-4-fenil kumarin) ftalonitril (10) bileşiğinden 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (11) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin] ftalosiyaninato magnezyum(II) (13) bileşikleri sentezlenmiş; UV-Visible, Kütle Spektroskopi, FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR gibi analiz yöntemleriyle yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen Mg ftalosiyanin (**11**,**13**) ve Zn ftalosiyanin (**10**,**12**) fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri ölçüldü ve singlet oksijen üretme potansiyeli ve fotodinamik terapi için uygun ajan olup olmadıkları araştırıldı. Singlet oksijen kuantum verimi için $1x10^{-5}$ M derişimde hazırlanan ftalosiyanin türevleri içine singlet oksijene duyarlı bir floresans söndürücü olan difenilisobenzofuran (DPBF) kullanıldı.Singlet oksijen kuantum verimi ve foto bozunma kuantum verimi ölçümleri için ışık kaynağı olarak 300 Watt'lık General Electric lamba, su filtresi ve 670 ile 600 nm'ye duyarlı filtre kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında ftalosiyanin halkasına kenetlenme reaksiyonuyla ışığa duyarlı ve fotofiziksel özellik taşıyan fenil kumarin grubu sübstitüe edilmiş ve bunların farklı metalli (Zn, Mg) ftalosiyanin, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

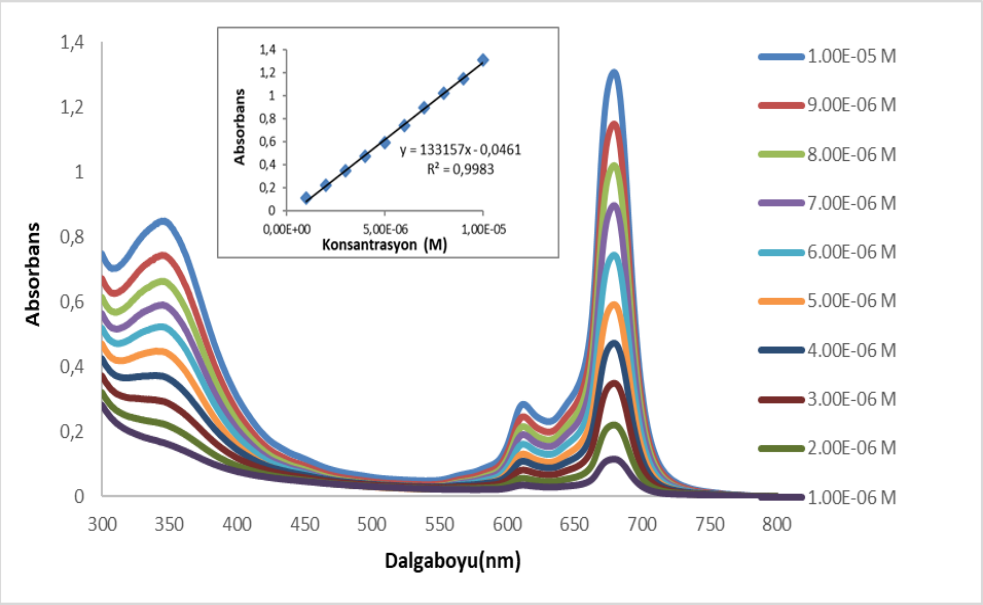
4.1. Deneysel Sonuçlar

4.1.1. Zn ve Mg Metalli Kumarin-Ftalosiyanin Bileşiklerinin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

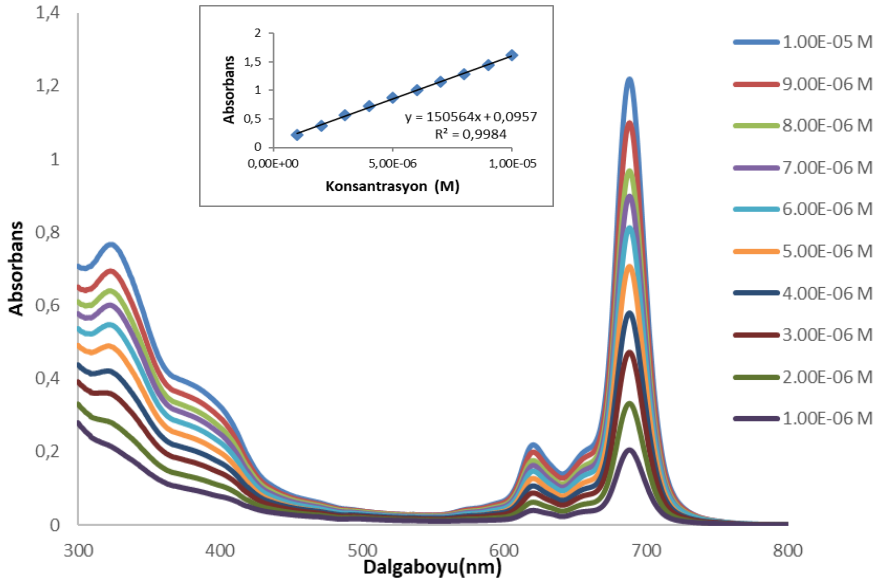
Ftalosiyanin bileşiklerinin fotofiziksel (floresans kuantum verimi ve ömrü), fotokimyasal (fotobozunma kuantum verimi, singlet oksijen üretimi), agregasyon özellikleri UV-Visible Spektroskopisiyle ve Floresans Spektroskopisiyle incelenmiştir.

4.1.1.1. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Agregasyon Davranışları

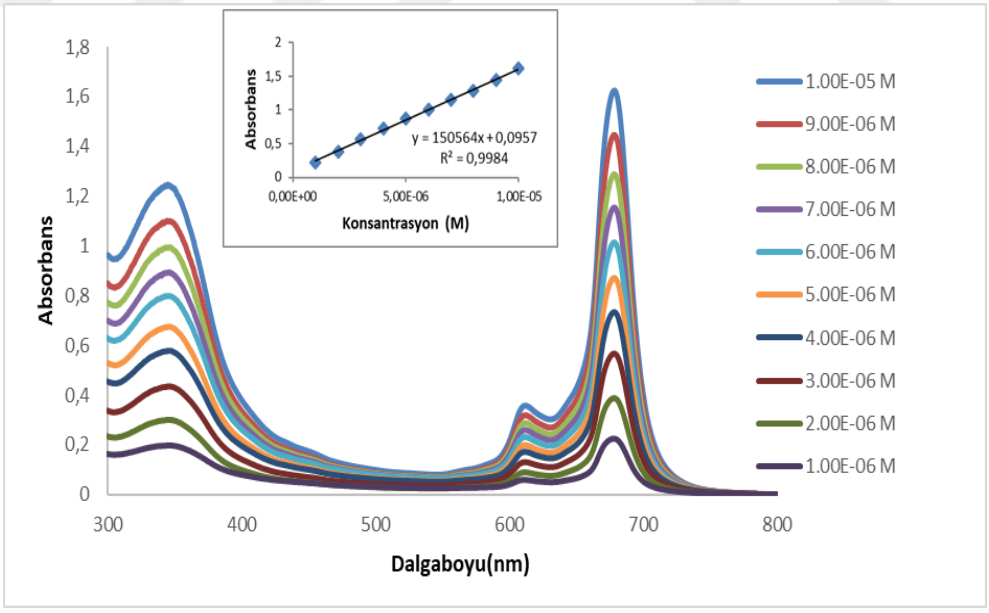
Sentezlenen kumarin-ftalosiyanin bileşiklerinin (10,11,12,13) DMF çözücüsüyle agregasyon özellikleri UV-Visible Spektrumuyla 10^{-5}-10^{-6} M aralığında incelenmiş ve agregasyona uğramadıkları görülmüştür. Hesaplanan molar absorpsiyon katsayıları da Lambert-Beer yasasına uygundur.



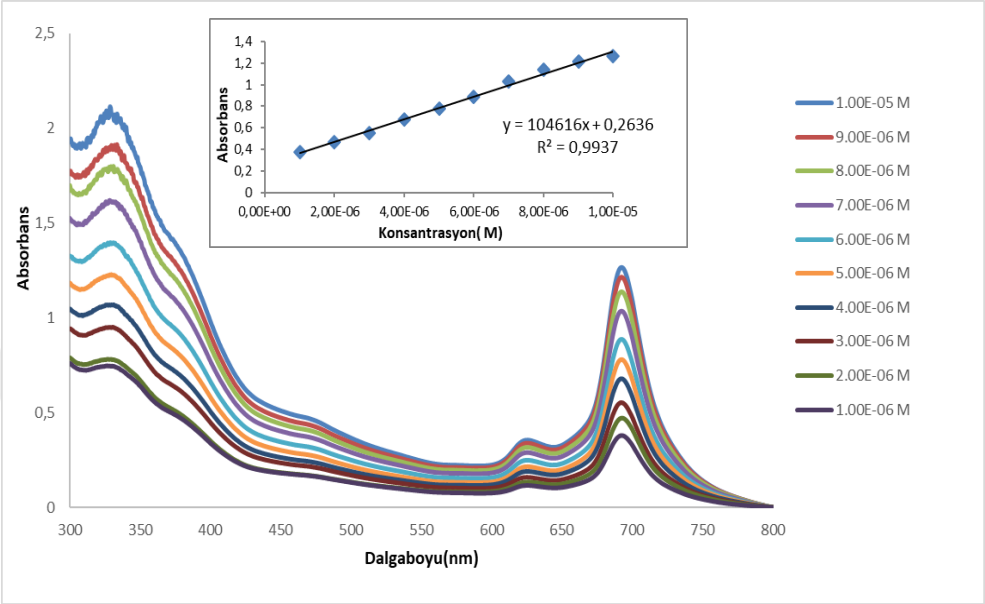
Şekil 4.1. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin] ftalosiyaninato çinko(II) (10) bileşiğinin DMF'deki farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumu.



Şekil 4.2. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) (11) bileşiğinin DMF'deki farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrum



Şekil 4.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) (12) bileşiğinin DMF'deki farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumu.



Şekil 4.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum (II) (13) bileşiğinin DMF'deki farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumu

4.1.1.2. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Fotokimyasal Ölçümleri

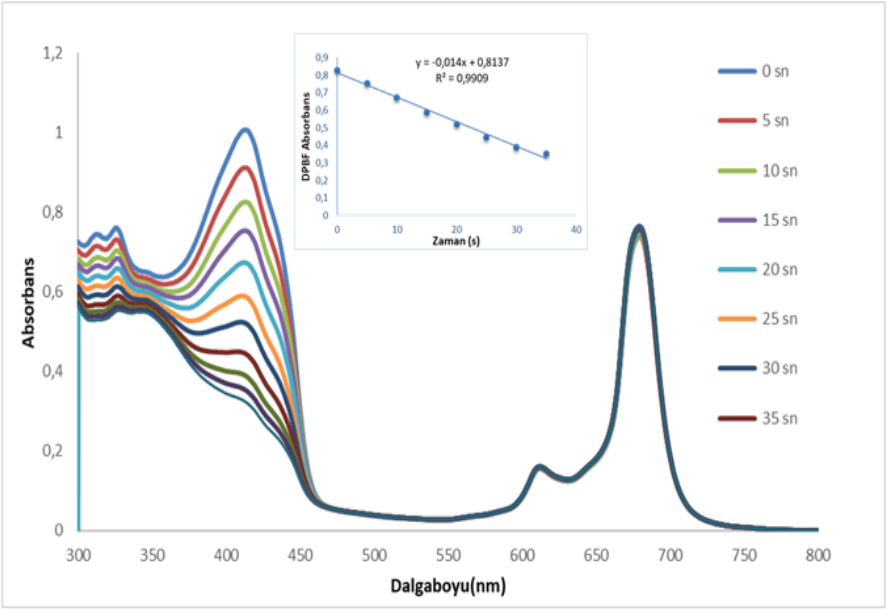


Şekil 4.5. Fotokimyasal ölçüm düzenek şeması

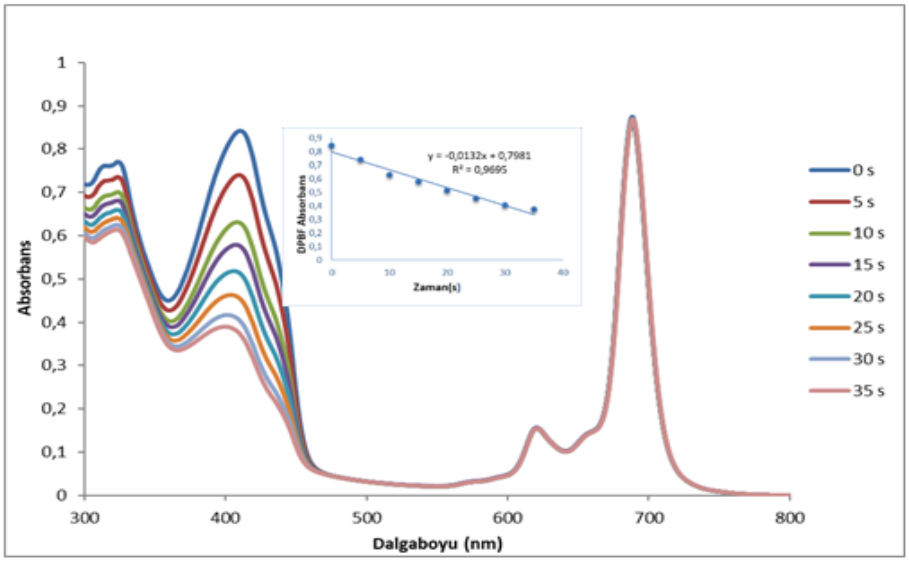
Bu ölçümde ışık kaynağı olarak 300 W halojen lamba, ışığı filtreleyebilmesi için su filtresi, ftalosiyanin bileşiklerinin uygun dalga boyunda ışık vermesi için 670 nm lik filtre kullanılmıştır.

4.1.1.3. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Singlet Oksijen Kuantum Verimi (ΦΔ)

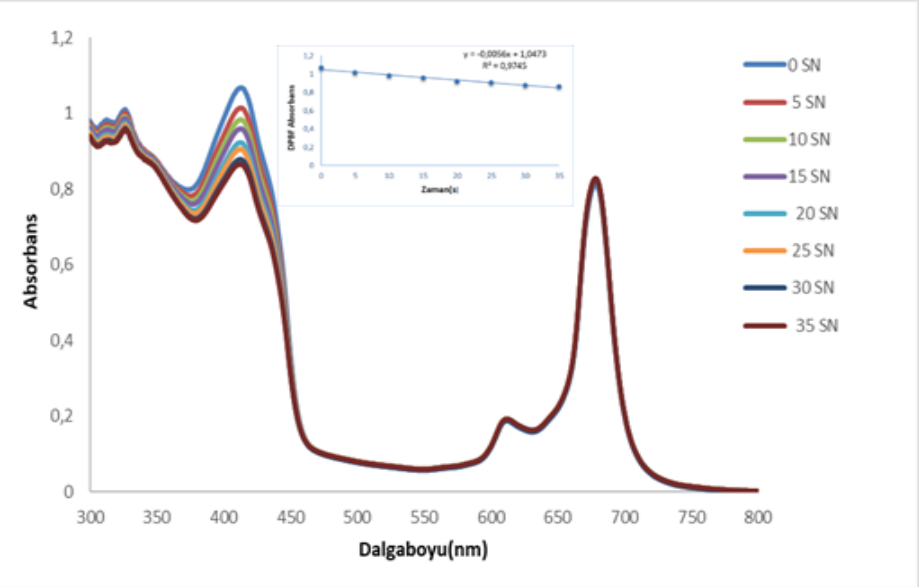
Ftalosiyanin bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda stok çözeltileri hazırlanmıştır. Singlet oksijen söndürücü olarak DPBF eklenmiştir. Karışım 0,5,10,15,20,25,30 saniye gibi aralıklarla ışığa maruz bırakılıp 420 nmde absorbansa sahip DPBF bileşiğinin zamanla azalmasıyla orantılı olarak ftalosiyaninlerin singlet oksijen üretimi ve miktarı hesaplanmıştır.



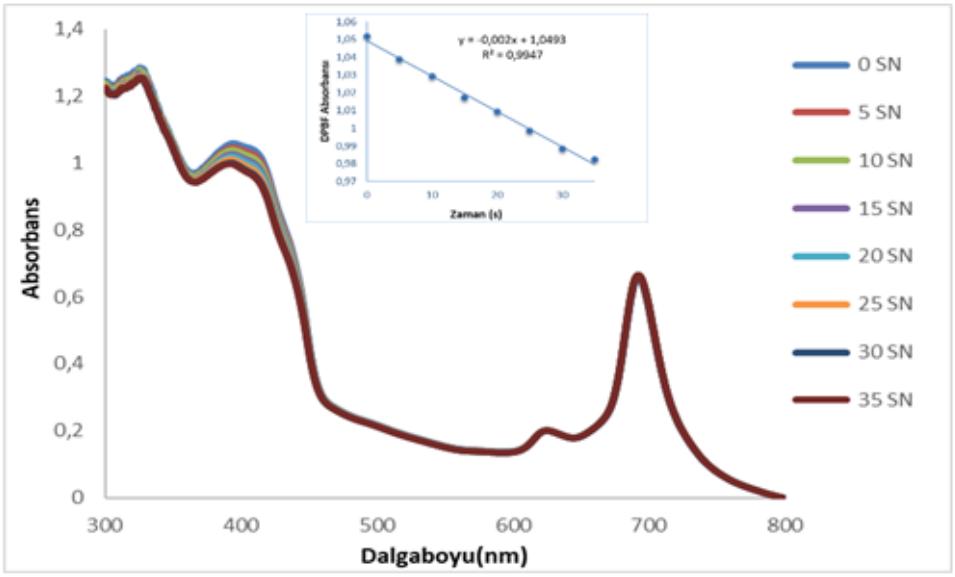
Şekil 4.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) **(10)** bileşiğinin DPBF karışımı içerisinde singlet oksijen kuantum verimi UV-Vis spektrumu.



Şekil 4.7. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) **(11)** bileşiğinin DPBF karışımı içerisinde singlet oksijen kuantum verimi UV-Vis spektrumu.



Şekil 4.8. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) **(12)** bileşiğinin DPBF karışımı içerisinde singlet oksijen kuantum verimi UV-Vis spektrumu



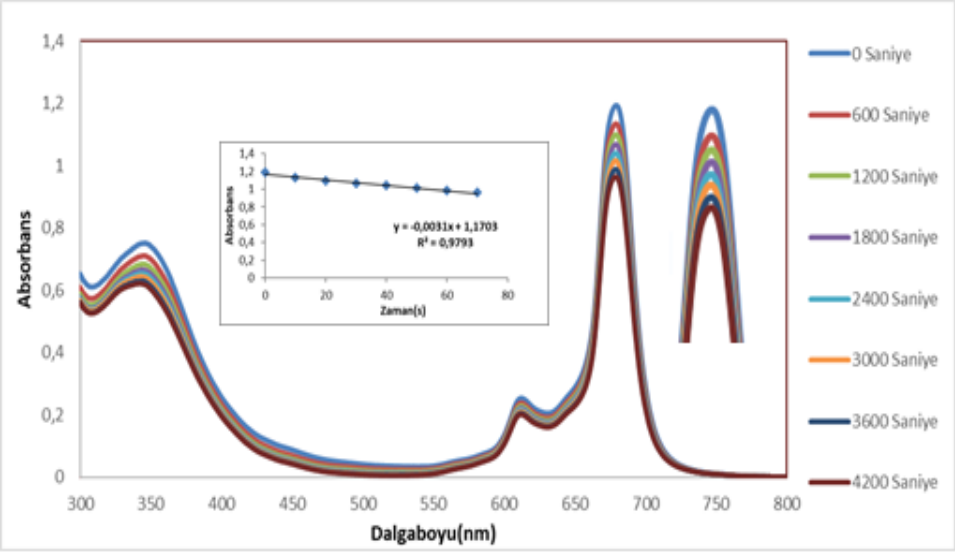
Şekil 4.9. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) **(13)** bileşiğinin DPBF karışımı içerisinde singlet oksijen kuantum verimi UV-Vis spektrumu

4.1.1.4. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Fotobozunma kuantum verimi (Φd)

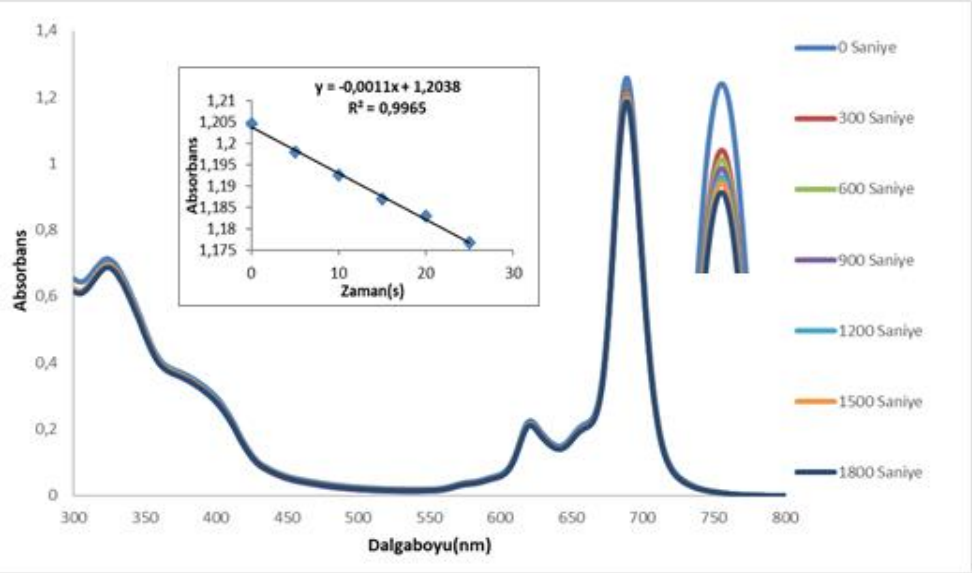
Ftalosiyanin bileşikleri (10,11,12,13) 1.10^{-5} M stok hazırlandıktan sonra belli aralıklarla ışık varlığında UV-Visible spektrumuyla bileşiklerin Q ve B bantlarındaki bozunmaları incelenmiştir. Standart bir sübstitüentsiz ZnPc referans alınarak fotobozunma kuantum verimleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\Phi_d = \frac{\Delta A}{\Delta t} \times \frac{V}{\varepsilon} \times \frac{1}{I_{Abs}}$$

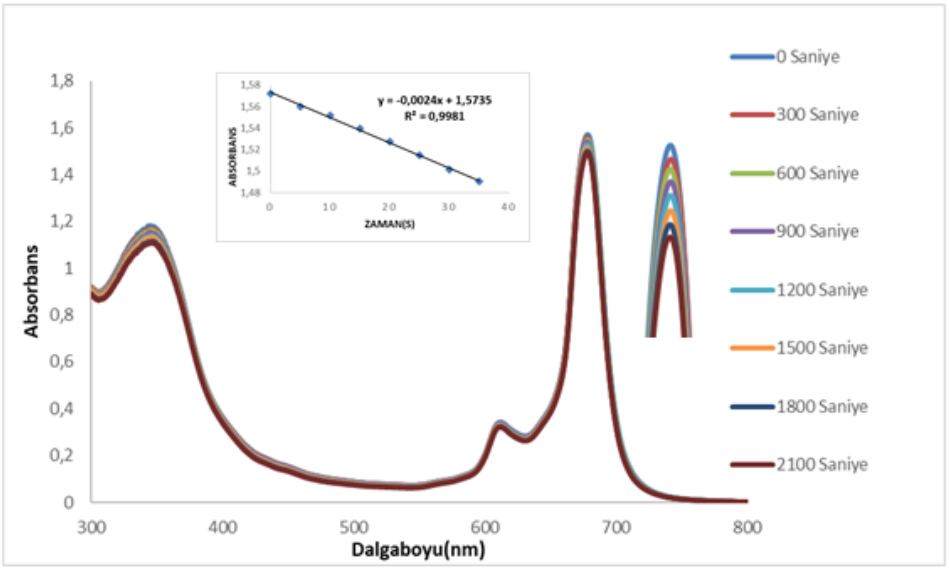
Φ_d: Fotodegradasyon kuantum verimi.
$\Delta A/\Delta t$: Fotobozunma süresince absorbansta meydana gelen değişim
V: Kullanılan çözelti hacmi
ε: Fotobozunmaya uğrayan bileşiğin molar absorptivite katsayısı.
I_{abs}: Numunenin absorpladığı ışık miktarı



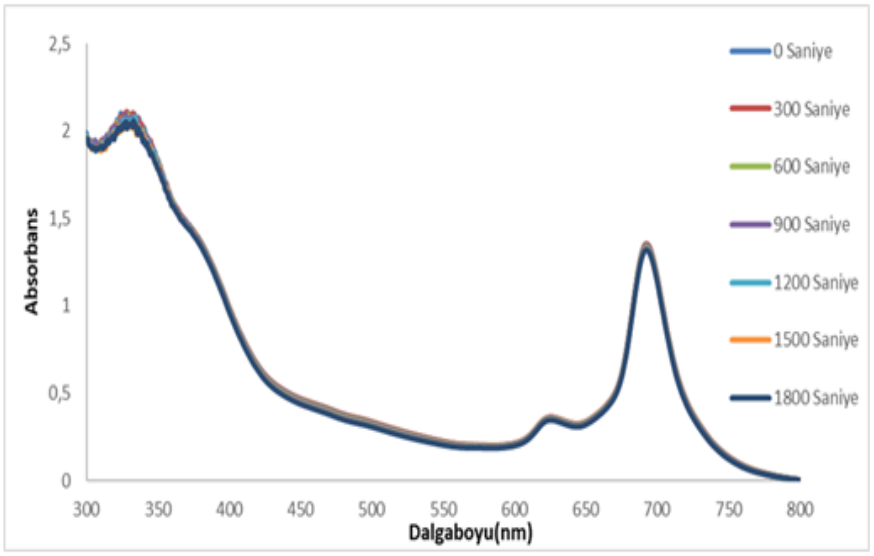
Şekil 4.10. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) **(10)** bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Vis spektrumu



Şekil 4.11. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis [7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) **(11)** bileşiğinin Fotobozunma kuantum verimi UV-Visible Spektrumu

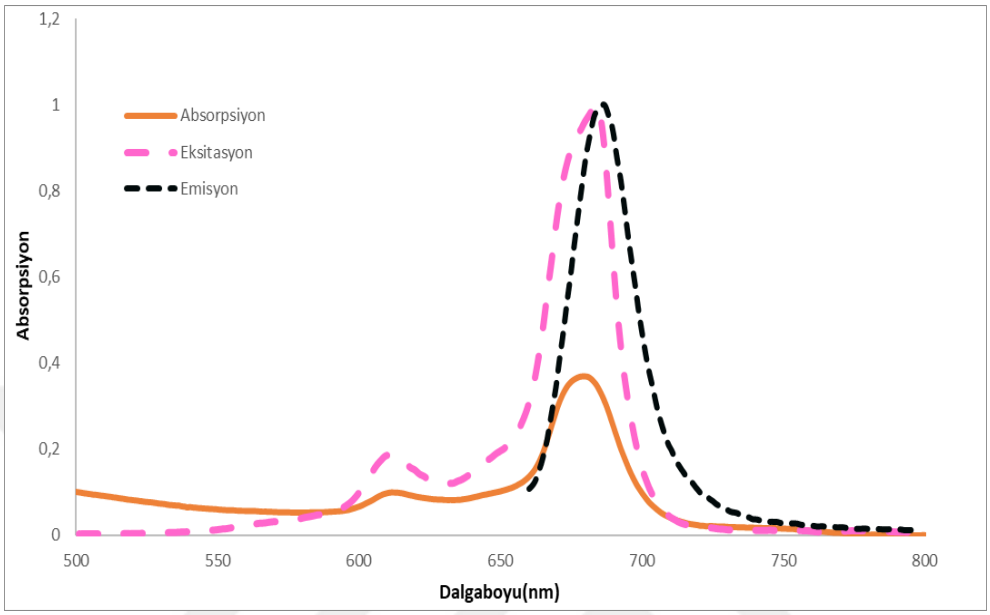


Şekil 4.12. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) **(12)** bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Vis spektrumu

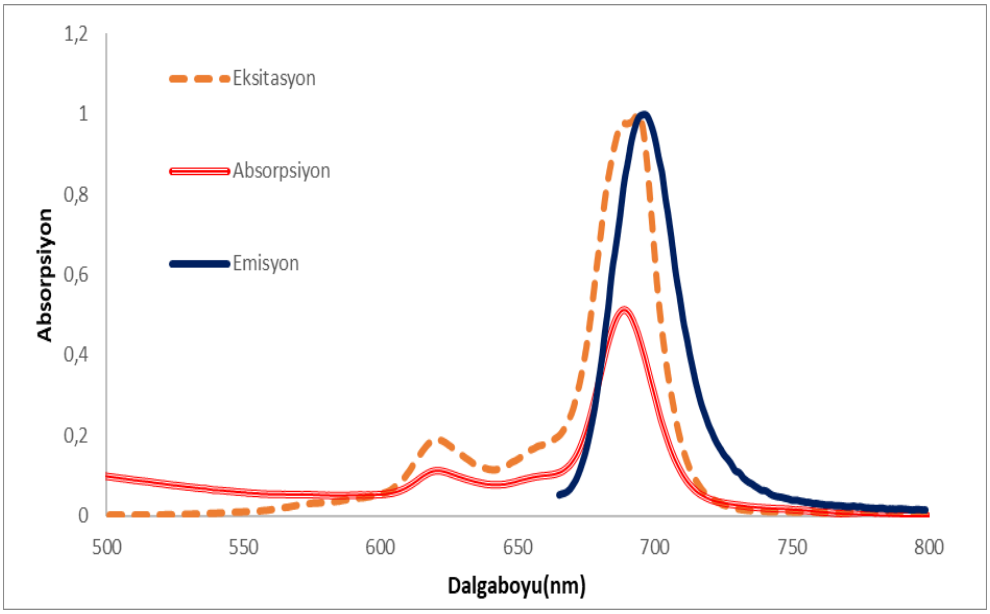


Şekil 4.13. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum(II) **(13)** bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi UV-Vis spektrumu

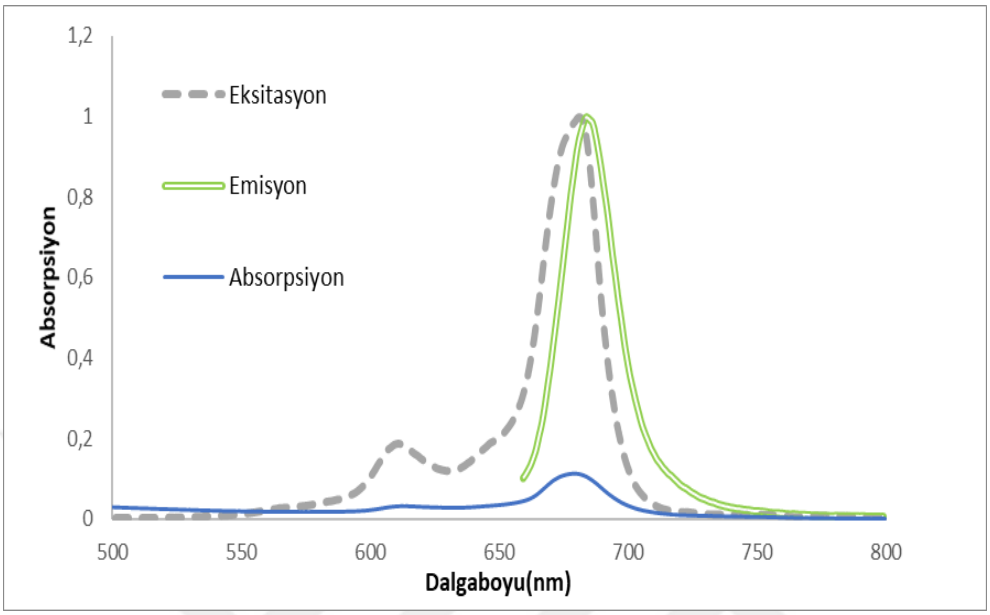
4.1.1.5. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Floresans Kuantum Verimi (ΦF)



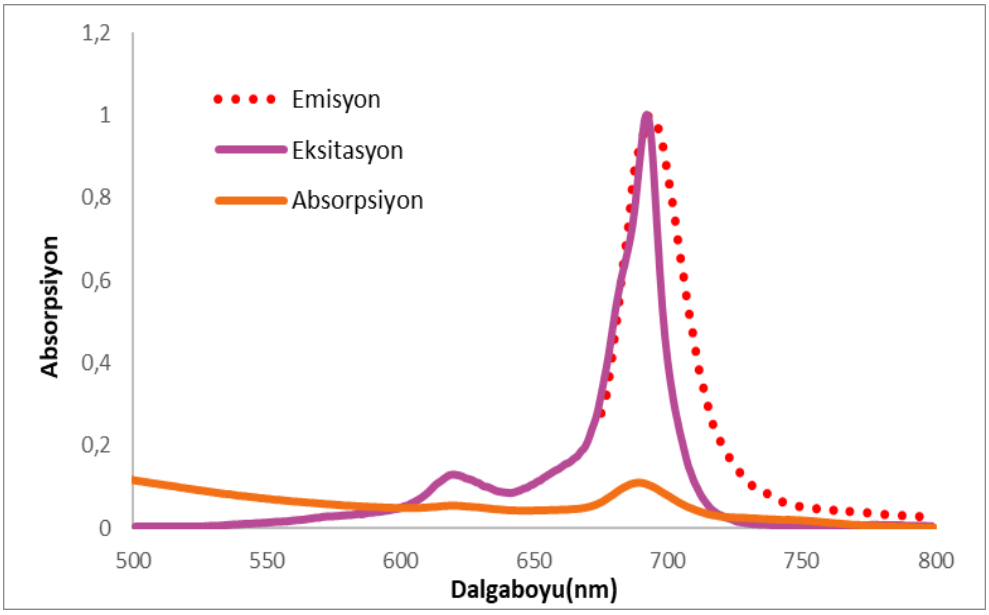
Şekil 4.14. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) (10) bileşiğinin floresans spektrumu ı (λex: 683 nm, λem:686 nm, Çözücü: DMF, 1×10^{-6} M)



Şekil 4.15. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato çinko(II) (11) bileşiğinin floresans spektrumu ı (λex: 664 nm, λem:696 nm, DMF, 1×10^{-6} M)



Şekil 4.16. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum (II) **(12)** bileşiğinin floresans spektrumu (λex: 659 nm, λem:684 nm, DMF, 1×10-6 M)



Şekil 4.17. 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis[7-oksi-4-fenilkumarin]ftalosiyaninato magnezyum (II) (13) bileşiğinin floresans spektrumu (λex: 664 nm, λex:693 nm,: DMF, 1×10^{-6} M)

Sentezlenen Ftalosiyanin bileşiklerinin floresans spektrumları çekilmiş ve bu veriler kullanılarak ftalosiyanin bileşiklerinin (10,11,12,13) kuantum verimleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\Phi_F = \frac{\Phi_{F(Std)} \bullet F \bullet A_{(Std)} \bullet \eta^2}{F_{Std} \bullet A \bullet \eta^2_{Std}}$$

ΦF: Numunenin floresans kuantum verimi
ΦF(std): Standart bileşiğin floresans kuantum verimi
F: Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan
A: Numunenin absorbansı
η: Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indeksi
A(std): Standart bileşiğin absorbansı
η (std): Standart bileşiğin çözüldüğü çözücünün refraktif indeksi

4.2. Verilerin Değerlendirilmesi

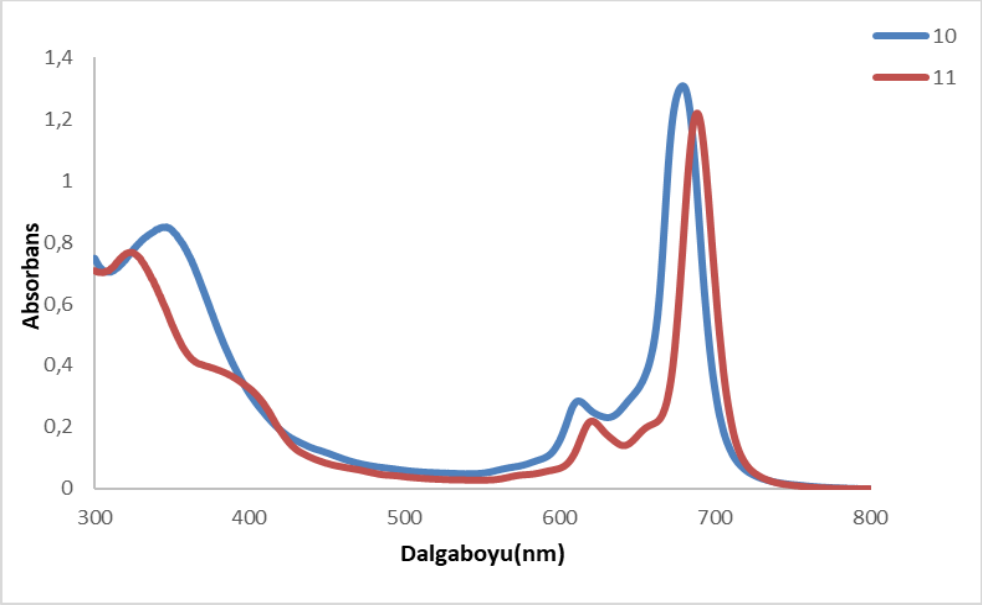
Bu yüksek lisans çalışmasında sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal açıdan özellikleri DMF çözücüsü kullanılarak UV-Visible spektrumu ve floresans spektrumuyla incelenmiş standart olarak sübstitüe olmamış Zn Ftalosiyanin kullanılmıştır.7 pozisyonunda (-OH) grubu taşıyan (10,11,12,13) kumarin-ftalosiyanin bileşiklerinde Zn ftalosiyaninlerin yüksek singlet oksijen üretmesi (10,11) ftalosiyanin bileşiklerinin koordinasyon boşluğunda bulunan metalin cinsinin önemini göstermektedir. Bu bileşikler (10,11) PDT için fotosensitizer olarak kullanılabilirken Mg ftalosiyanin bileşikleri (12,13) PDT aktif bileşikler değildir. Agregasyon davranışından dolayı DMSO çözücüsü yerine DMF tercih edilmiştir. Fotodinamik terapide kullanılacak malzemenin vücutta toksik etki oluşturmaması, bozunmaması, vücuttan atılabilmesi gibi özellikleri taşıması beklenmektedir. Bu nedenle fotobozunma özellikleri ölçülerek vücuttaki tepkisi gözlenir. Sentezlenen tüm bileşikler fotobozunma davranışları açısından uygun bileşikler olsa da yanlızca (10,11) ftalosiyanin bileşikleri PDT için uygundur.

No	Q bandı	Λ_{ex}	Λ_{em}	($\Phi\Delta$)	(Φ_F)	(Φd)
(10)	680 nm	683 nm	686 nm	0,919	0,001	2,634
(11)	690 nm	664 nm	696m	0,328	0,010	40,411
(12)	678 nm	659 nm	684nm	0,103	0,011	46,702
(13)	693 nm	664 nm	693 nm	0,044	0,022	42,776
Std ZnPc	670 nm	670 nm	676 nm	0,56	0,17	0,023

4.3. Tartışma

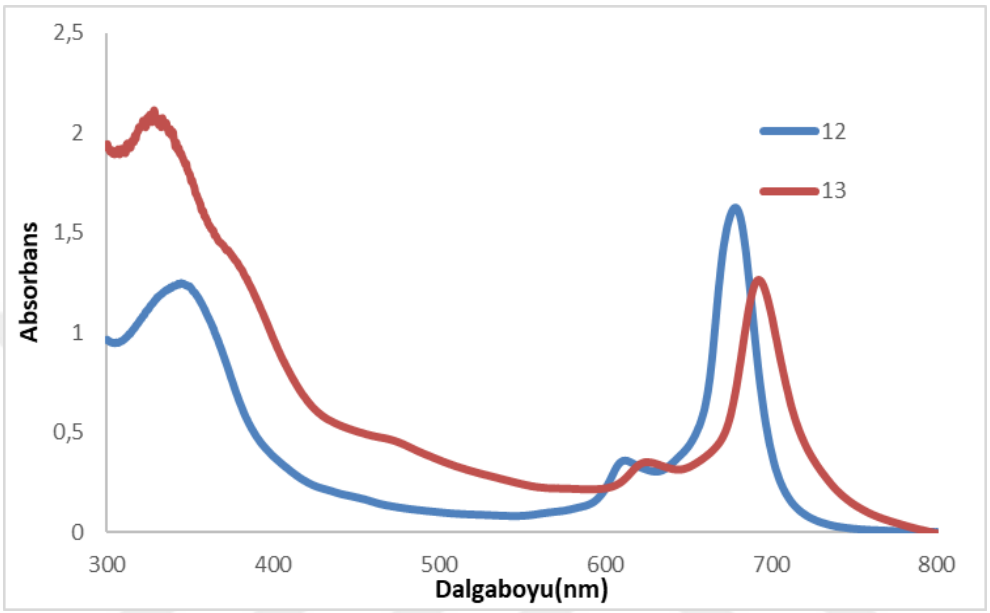
Bu yüksek lisans tez çalışmasında yeni kumarin-ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir. Yapılar UV-Visible, ^{1}H,^{13}C-NMR, FT-IR, Kütle spektrumuyla doğrulanmıştır.

Kumarin ve ligand bileşiklerinin sentezinden sonra elde edilen ftalosiyanin bileşiklerinin 650-800 nm aralığındaki Q bandı 300 nm civarındaki elektron geçişlerinden kaynaklı B bandıyla ftalosiyaninlerin varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.18. (10), (11) bileşiklerinin, 1×10^{-5} M DMF'de UV-Visible spektrumları

Merkezinde Zn bulunduran ftalosiyanin bileşiklerinden non-periferal (11) bileşiği periferal (10) ftalosiyanin bileşiğine göre 10 nm yüksek dalga boyunda absorpsiyon yapmıştır. (kırmızıya kayma-batokromik etki)



Şekil 4.19. (12), (13) bileşiklerinin, 1×10^{-5} M DMF'de UV-Visible spektrumları

Merkezinde Mg bulunduran ftalosiyanin bileşiklerinden non-periferal (13) bileşiği periferal (12) ftalosiyanin bileşiğine göre 15 nm yüksek dalga boyunda absorpsiyon yapmıştır. (kırmızıya kayma-batokromik etki)

Non-periferal ftalosiyanin bileşikleri ftalosiyanin koordinasyonuna periferale göre yakın konumdan bağlandığından ve elektron geçişlerinin enerji farkının halkaya geçişinin hızlı ve kolay olmasından dolayı yüksek dalga boyuna kayarlar.(Batomik Etki)

5. SONUÇLAR

Sentezlenen kumarin, kumarin bağlı ftalonitril ve metalli ftalosiyanin bileşiklerinin karakterizasyonları ve fotodinamik terapi ölçümlerinin araştırılmasında UV-VIS, FT-IR, ^{1}H ve ^{13}C-NMR, MALDI-TOF ve floresan spektrofotometre kullanılmıştır. Kumarın bağlı ftalonitrlillerden çinko ve magnezyumun iki değerlikli tuzlarından elde edilen metalli ftalosiyaninlerin, singlet oksijen kuantum verimi, foto bozunma kuantum verimi ve floresan kuantum verimi ölçümleri DMF çözücüsünde alındı.. Singlet oksijen kuantum verimi için $1x10^{-5}$ M derişimde hazırlanan ftalosiyanin türevleri içine singlet oksijene duyarlı bir floresans söndürücü olan Difenilisobenzofuran (DPBF) kullanılmıştır.

Singlet oksijen kuantum verimi ve foto bozunma kuantum verimi ölçümleri için ışık kaynağı olarak 300 Watt'lık General Electric Quartz lamba, su filtresi ve 670 nm ile 600 nm'lik iki filtre kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında ftalosiyanin halkasına kumarin gibi farklı grup sübstitüe edilmiş ve bunların farklı metalli (Zn, Mg) ftalosiyanin, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Sentezlenmiş kumarin bileşiği FT-IR spektrumu incelendiğinde 3100 cm^{-1} de aromatik -OH piki, 2931 cm^{-1} de aromatik-CH, 2808-2740 cm^{-1} de Alifatik-CH, 1690 cm^{-1} de Lakton C=O, 1596 cm^{-1} de Ester C=O,1490 cm^{-1} de aromatik C=C 1235 cm^{-1} de C-O-C piki vermiş olup yapıyı desteklemektedir. Kumarinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde 3 pozisyonundaki 6,15 ppm tekli pik 7.57-6.77 ppm arası pikler aomatik halkaya ait piklerdir. 10.69 ppm deki pik 7 pozisyonundaki –OH aittir. Spektrum incelendiğinde protonların pozisyonunu ve sayısını kanıtlamaktadır. Yine ^{13}C NMR incelendiğinde en belirgin pik kumarinda çift bağlı oksijen taşıyan karbonilin 161 ppm civarlarında gözükmesidir.

Sntezlenen kumarin bağlı 3 ve 4 pozisyonunda ftalonitril bileşiklerinin, FT-IR spektrumlarında 2220 cm^{-1} civarında verdikleri pik (-C≡N) nitril gruplarının varlığını göstermektedir. Ayrıca kumarin yapısında bulunan lakton karbonil grubu (C=O lakton) 1720 cm^{-1}civarında pik vermektedir. dötero DMSO içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda kumarin piklerinde kaymalar olurken 10 pp civarındaki –OH pikinin kaybolması kenetlenmenin gerçekleştiğini göstermektedir ve frekanslarının varlığı bize ftalonitrillerin yapılarını aydınlatması bakımından önemli veriler olmuştur. Ftalosiyaninlerinin **(Zn ve Mg)** MALDI-TOF kütle spektrumlarında mol ağırlıklarında iyon pikleri gözlenmiştir.

Sentezlenen kumarin-ftalosiyanin bileşiklerinin (**10,11,12,13**) DMF çözücüsüyle agregasyon özellikleri UV-Visible Spektrumuyla 10^{-5}-10^{-6} M aralığında incelenmiş ve agregasyona uğramadıkları görülmüştür. Hesaplanan molar absorpsiyon katsayıları da Lambert-Beer yasasına uygundur. Zn ve Mg ftalosiyanin yapısına uygun olarak tekli Q ve B bandları gözlenmiştir.

Ftalosiyanin bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda stok çözeltileri hazırlanmıştır. Singlet oksijen söndürücü olarak DPBF eklenmiştir. Karışım 0,5,10,15,20,25,30 saniye gibi aralıklarla ışığa maruz bırakılıp 420 nmde absorbansa sahip DPBF bileşiğinin zamanla azalmasıyla orantılı olarak ftalosiyaninlerin singlet oksijen üretimi ve miktarı hesaplanmıştır.

Ftalosiyanin bileşikleri (10,11,12,13) 1.10^{-5} M stok hazırlandıktan sonra belli aralıklarla ışık varlığında UV-Visible spektrumuyla bileşiklerin Q ve B bantlarındaki bozunmaları incelenmiştir. Standart bir sübstitüentsiz ZnPc referans alınarak fotobozunma kuantum verimleri hesaplanmıştır.

Sentezlenen Ftalosiyanin bileşiklerinin floresans spektrumları çekilmiş ve bu veriler kullanılarak ftalosiyanin bileşiklerinin (10,11,12,13) kuantum verimleri hesaplanmıştır.

Bu yüksek lisans çalışmasında sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri DMF çözücüsü kullanılmıştır. UV-Visible spektrumu ve floresans spektrumları incelenmiş standart olarak sübstitüe olmamış Zn Ftalosiyanin seçilmiştir. Kumarin grubu taşıyan (10,11,12,13) ftalosiyanin bileşiklerinde Zn ftalosiyaninlerin yüksek singlet oksijen üretmesi (**10,11**) ftalosiyanin bileşiklerinin koordinasyon boşluğunda bulunan metalin cinsinin önemini göstermektedir. Bu bileşikler (**10,11**) PDT için fotosensitizer olarak kullanılabilirken Mg ftalosiyanin bileşikleri (12,13) PDT aktif bileşikler değildir. Agregasyon davranışından dolayı DMSO çözücüsü yerine DMF tercih edilmiştir. Fotodinamik terapide kullanılacak malzemenin vücutta toksik etki oluşturmaması, bozunmaması, vücuttan atılabilmesi gibi özellikleri taşıması beklenmektedir. Bu nedenle fotobozunma özellikleri ölçülerek vücuttaki tepkisi gözlenir. Sentezlenen tüm bileşikler fotobozunma davranışları açısından uygun bileşikler olsa da yanlızca (**10,11**) ftalosiyanin bileşikleri PDT için uygundur.

6. KAYNAKÇA

[1] Ozan, N., 1999, 2,4,6-Tris (Amino-Hekzakis (Hekziltiyo) Ftalosiyanin)-S-Triazin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 1-5.

[2] Hanack, M.; Heckmann, H.; Polley, R.; Editor: Schaumann, E.: "Sixmembered and larger hetero-rings with maximum unsaturation", Methods of Organic Chemistry, Volume E9, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, USA, (1998) 714-846.

[3] Braun, A., Tcherniac, J. 1907. "Uber die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid", Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40, 2709-2714.

[4] De Diesbach, H., Von Der Weid, E. 1927. "Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine", Helvetica Chimica Acta, 10, 886-887.

[5] Linstead, R. P. 1934. "Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters.", Journal of the Chemical Society, 1016-1017.

[6] Dent, C.E.; Linstead, R.P.; Lowe, A.R.: "The structure of phthalocyanines", J. Chem. Soc., (1934) 1033-1039.

[7] Robertson I. M., Linstead R.P., (1936). C. E. Dent. Nature London, 135,506.

[8] lbay, A.: "4-Kloro-3-Nitrofenol Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (2006) 5-10.

[9] Gül, A., (2003), Makrosiklik Bileşikler Kimyası,55-60, İstanbul, Türkiye.

[10] Gürsoy, S., (1999), Yeni Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 3-48.

[11] McKeown, N. B.: Phthalocyanine Materials, Synthesis, Structure and Function, Chapter 1, 1 st Edition; Cambridge University Press, United Kingdom, (1998) 1-35.

[12] Namlı M. Bazı İzokinolin İçeren Ftalosiyaninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotosensitizer Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Rize, Türkiye, 2013,5-7.

[13] Reinhoudt, D. N., Gray, R. T., Smith, C. J. ve Veenstra, M. I., Chemistry of Crown Ethers, Tetrahedron, 32 (1976) 254-257.

[14] Blinn, E. ve Busch, D.H., Reaction of coordinated ligands. XV. Demonstration of the kinetic coordination template effect, Inorg. Chem., 7 (1968) 820-824.

[15] Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Willams, A.L., 1998. 'Methods of Organic Chemistry', Vol. E 9 d, 717-833, New York.ttezde 17 yerine 15

[16] Leznoff, C.C., 1989. 'Syntheses of Metal-Free Substituted Phthalocyanines Phthalocyanines Properties and Application', VCH, 5-50

[17] Furuyama, T., Ogura, Y., Yoza, K., Kobayashi, N. 2012. Superazaporphyrins: meso-pentaazapentaphyrins and one of their low-symmetry derivatives. Angewandte Chemie, 51, 11110–11114

[18] Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., Rousell, J. (1986) The use of microwave-ovens for rapid organic synthesis, Tetrahedron Letters, 27, 3, 279-282.

[19] Valencia, C. U., Lemp, E., Zanocco, A. L. (2003) Quantum yields of singlet molecular oxygen, O-2((1) Delta(g)), produced by antimalaric drugs in organic solvents, Journal of the Chilean Chemical Society, 48, 4, 17-21.

[20] Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D., Petit, A. (2005). Improvement in the synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation, Tetrahedron, 61, 1, 179-188.

[21] Topal, T. (2008). Mikrodalga Enerjisi ile Yeni Ftalosiyaninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

[22] Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Wıllams, A.L., Methods of organic chemistry. New York, 9, 717-833, 1998.

[23] Sugumaran, V., Kagdiyal, V., Kumar, R., Sarin, R., Gupta, A. K., Sarpal, A. S., and Basu, B., (2012). "Characterization of Metal Phthalocyanine Catalysts Using Field Desorption Mass Spectrometry", Petroleum Science and Technology, 30:278– 289.

[24] Conneely, A., McClean, S., Smyth, W. F., and McMullan, G., (2001). "Study of the mass spectrometric behaviour of phthalocyanine and azo dyes using electrospray ionisation and matrix-assisted laser desorption/ionisation", Rapid Communications in Mass Spectrometry, 15:2076–2084.

[25] Opletalova, V., Hartl, J., Palat, K.Jr., Patel A., 2000. Conformational analysis of 2-hydroxy-2',5'-diazachalcones, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis,23, 55–59.

[26] Kadish, K. M.; Smith, K.M.; Guilard, R., (1990). The Porphyrin Handbook, 15–20: Academic Press,

[27] Engelkamp, H., Nolte, R.J.M., (2000) Molecular Materials Based on Crown Ether Functionalized Phthalocyanines, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 4(5): 454-459.

[28] Yanik, H., Aydin, D., Durmuş, M., Ahsen, V. (2009) Peripheral and nonperipheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 206, 1, 18- 26.

[29] Snow, A. W. (2003) The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesis; Properties and Materials. 17 (109), 129-176.

[30] Kadish KM, Smith KM, Guilard R. The Porphyrin Handbook: Applications of Phthalocyanines. Volume 19, California, USA, Academic Press, Elsevier, 2003.

[31] Jiang J. Functional Phthalocyanine Molecular Materials. Series Editor: Mingos DMP. Structure and Bonding (Book 135), Heidelberg, Berlin, Germany, Springer Verlag, 20.

[32] Levy, G. J., Obochi, M. (1996) New applications in photodynamic therapy introduction. Photochem. Photobiol., 64, 737-739.

[33] Meyer-Beft, Z., (1913) Untersuchungen uber die Biologische (photodynamische) Wirkung des Hamatoporphyrins und anderer Derivative des Blut-und Gallenfarbstoffs , Deutsches Archiv für Klinische Medizin, 112: 476-503; Derleyen: Daniell, M.D., Hill, J.S., (1991) A History of Photodynamic Therapy, The Australian and New Zealand Journal of Surgery, 61(5): 340-348.

[34] Fairchild, R. G., Bond, V.P. and Woodhead, A. D. (1988). Clinical Aspects of Neutron Capture Therapy. Plenum, New York.

[35] Hasrat A., Johan E., (1999) Metal complexes as photo-and radiosensitizers. Chemical Reviews, 99, 2379-2450.

[36] Kalka, K., Ahmad, N., Criswell, T., Boothman, D., Mukhtar, H. (2000) Up-regulation of clusterin during phthalocyanine 4 photodynamic therapy-mediated apoptosis of tumor cells and ablation of mouse skin tumors. Cancer research, 60(21), 5984-5987.

[37] Phillips, D., (1995) The photochemistry of sensitisers for photodynamic therapy. Pure and applied chemistry, 67(1), 117-126

[38] Bonnett, R., (1995) Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. Chemical Society Reviews, 24(1), 19-33.

[39] Allen, C., Sharman, M., W. M., Van Lier., Johan, E., (2001) Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 5(02), 161-169.

[40] Sibata, C.H., Colussi, V.C., Oleinick, N.L. ve Kinsella T.J., (2000) Photodynamic Therapy: A New Concept in Medical Treatment, Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 33(8):869-880.

[41] Foote, C.S., (1968) Mechanisms of photosensitized oxidation: there are several different types of photosensitized oxidation which may be important in biological systems. Science, 162(3857), 963-970.

[42] Erdoğan T., Bulut M., Çamur M., (2015). Novel Phthalocyanines Bearing 7-oxy-3-(3,5-difluorophenyl) coumarin Moieties: Synthesis, Characterization, Photophysical and Photochemical Properties. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 300, 6-14.

[43] Bıyıklıoğlu, Z., Durmuş, M., Kantekin, H., (2010) Synthesis, photophysical and photochemical properties of quinoline substituted zinc (II) phthalocyanines and their quaternized derivatives. Journal of Photochemistry Photobiology, A: Chemistry, 211, 32-41.

[44] Hopa, E., (2010) İnsan Eritrositlerinden Glukoz 6-Fosfat Dehidrogenaz Enziminin Saflaştırılması, Bazı Kumarin ve Pestisitlerin Etkilerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye, 26-27.

[45] Trenor, S. R., Shultz, A. R., Love, B. J., Long, T. E., (2004) Coumarins in polymers: from light harvesting to photo-cross-linkable tissue scaffolds. Chemical reviews, 104(6), 3059-3078.

[46] Keating, G. J., O'kennedy, R., (1997) The chemistry and occurrence of coumarins. Coumarins: biology applications and mode of action, 23-66

[47] Özcan, G., 2002, Kumarin Türevleri Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.

[48] Perkin, W. H. (1868). VI., On the Artificial Production of Coumarin and Formation of Its Homologues. Journal of Chemical Society, 21, (53), 181–186.

[49] Sethna, S. M., Shah, N. M., (1945) The Chemistry of Coumarins. Chemical Reviews, 36(1), 1-62 .

[50] Vekariya, R.H., Patel, H.D., (2014) Recent Advances in the Synthesis of Coumarin Derivatives via Knoevenagel Condensation: A Review. Synthetic Organic Chemistry, 44, (19), 2756-2788.

[51] Creaven, B. S., Egan, D. A., Kavanagh, K., McCann, M., Noble, A., Thati, B., & Walsh, M. (2006) Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a series of substituted coumarin-3-carboxylatosilver (I) complexes. Inorganica Chimica Acta, 359(12), 3976-3984.

[52] Maes, D., Vervisch, S.; Debenetti S.; De Kimpe, N., (2005), Synthesis and Structural Revision of Naturally Occuring Ayapin Derivatives, Tetrahedron, 61, (2505-2511).

[53] Çamur, M.: "Bazı 4-hidroksifenilasetikasit Türevli Ftalosiyanin Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005).

[54] Tiew P., Ioset J. R., Kokpal U., Chavasir W., Hostettmam K. (2003) Phytothertherapy Research, 17, 190.

[55] Jurd, L., King Jr, A. D., Mihara, K. (1971) Antimicrobial properties of umbelliferone derivatives. Phytochemistry, 10(12), 2965-2970.

[56] Esenpınar, A. A., Bulut, M., (2008) Synthesis and characterization of metal-free and metallo-phthalocyanines with four pendant coumarinthio/oxy-substituents. Dyes and Pigments, 76(1), 249-255.

[57] Mazzei, M., Dondero, R., Sottofattori, E., Melloni, E., Minafra, R., (2001) Inhibition of neutrophil O^{2-} production by unsymmetrical methylene derivatives of benzopyrans: their use as potential antiinflammatory agents. European journal of medicinal chemistry, 36(11-12), 851-861.

[58] Cohen, A. J. (1979) Critical review of the toxicology of coumarin with special reference to interspecies differences in metabolism and hepatotoxic response and their significance to man. Food and Chemical Toxicology. 17, 277-289.

[59] Lake, B. G. (1999) Coumarin metabolism, toxicity and carcinogencity: relevance for human risk assessment. Food and Chemical Toxicology, 37, 423-453.

[60] Talebnia, F., Nourmohammadian, F., Bastani, S. (2014) Progress in Organic Coatings, 77, 1351-1359.

[61] Kaya, E. N., Yuksel, F., Özpınar, G. A., Bulut, M., Durmuş, M., (2014) 7-Oxy-3-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl) coumarin substituted phthalonitrile derivatives as fluorescent sensors for detection of Fe3+ ions: experimental and theoretical study. Sensors and Actuators B: Chemical, 194, 377-388.

[62] Cao, L., Jia, C., Huang, Y., Zhang, Q., Wang, N., Xue, Y., Du, D., (2014) A highly selective fluorescence turn-on detection of Al3+ and Ca2+ based on a coumarin-modified rhodamine derivative. Tetrahedron Letters, 55(30), 4062-4066

[63] Zhou, X. Q., Meng, L. B., Huang, Q., Li, J., Zheng, K., Zhang, F. L., ...Xue, J. P., (2015). Synthesis and in vitro anticancer activity of zinc (II) phthalocyanines conjugated with coumarin derivatives for dual photodynamic and chemotherapy. ChemMedChem, 10(2), 304-311.

[64] Feridun, S. G., Orman, E. B., Salan, Ü., Özkaya, A. R., & Bulut, M., (2019) Synthesis, characterization, and electrochemical and in-situ spectroelectrochemical properties of novel peripherally and non-peripherally 7-oxy-3-(3, 4-dimethoxyphenyl) coumarin substituted phthalocyanines. Dyes and Pigments, 160, 315-327.

[65] Akyüz, D., Şenocak, A., Köksoy, B., Ömeroğlu, İ., Durmuş, M., Demirbas, E., (2021) Coumarin bearing asymmetrical zinc (II) phthalocyanine functionalized SWCNT hybrid nanomaterial: Synthesis, characterization and investigation of bifunctional electrocatalyst behavior for water splitting. Journal of Electroanalytical Chemistry, 897, 115552.

[66] Can, O. S., Kuş, A., Kaya, E. N., Durmuş, M., Bulut, M., (2017) Synthesis and characterization of 6, 8-di-tert-butyl-3-[p-(propynyl) phenoxy] coumarin substituted phthalocyanines and investigation of their photophysical and photochemical properties. Inorganica Chimica Acta, 465, 31-37.

[67] Boyar, C. Y., Çamur, M., (2019) Novel water soluble 7-oxy-4-(pyridine-3-yl) coumarin substituted phthalocyanines as potential photosensitizers for photodynamic therapy. Inorganica Chimica Acta, 494, 30-41.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı – Soyadı: Cansu DİCLE

Eğitim Bilgileri

Yüksek Lisans: Marmara Üniversitesi	(2019-2023)
Lisans: Marmara Üniversitesi	(2012-2018)
Lise: 75.Yıl Cumhuriyet Lisesi	(2009-2012)

Proje

- 4-Fenil-2H-Kromen-2-On içeren Periferal ve Nonperiferal Ftalosiyanin Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. (FYL-2022-10393) Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi, BAPKO).

Eserler

Uluslararası Bildiriler:

1 C., Dicle, M., Özdemir, A.O., Görgülü, B., Yalçın,''4-Fenil-2H-Kromen-2-On içeren Periferal ve Nonperiferal Ftalosiyanin Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu'',5th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2022) 23-25 November 2022, Ankara, Turkey.

2 İ., Yüksel, Ö., Akdağ, C., Dicle, A.O., Görgülü, A.R., Özkaya, E.B., Orman, ''Electrochemical, Spectroelectrochemical and Electrocatalytic Properties of Novel Hybrid Coumarin-Phthalocyanine Compounds'', 9th International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation Gazi University, Sep 22-24, 2022, Ankara, Turkey.

3 E., Bilgen, Ö., Akdağ, C., Dicle, A.O., Görgülü, A.R., Özkaya, E.B., Orman, ''Electrochemical Properties of Hydroxyphenyl Coumarin Substituted Novel Metallophthalocyanine Complexes'', 9th International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation Gazi University, Sep 22-24, 2022, Ankara, Turkey.

Ulusal Bildiriler:

- Y., Doğan, C., Dicle, A.O., Görgülü, B., Yalçın, M., Bulut, M., Özdemir " Yeni Metil(7-Hidroksi-8-Metil-2-Okso-2H-Benzopiran-4YL) Asetat içeren Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinin incelenmesi, 34. Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Eylül 2022, Yalova.