

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

**SİTOZİN TÜREVİ İÇEREN YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ash YILDIRIM

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

TEMMUZ 2023

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

**SİTOZİN TÜREVİ İÇEREN YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ash YILDIRIM

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Armağan GÜNSEL

TEMMUZ 2023

Aslı YILDIRIM tarafından hazırlanan “Sitozin Türevi İçeren Yeni Tip Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu ” adlı tez çalışması 07.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Doç. Dr. Armağan GÜNSEL Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Nilüfer YARAŞIR Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “SİTOZİN TÜREVİ İÇEREN YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(26/07/2023).

Aslı YILDIRIM



TEŞEKKÜR

Çalışmamı titizlikle ve özveri ile yöneten, beni çalışmaya teşvik eden, tezin hazırlanmasında hiçbir yardımını esirgemeyen bilgi ve tecrübesinden yararlandığım saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Armağan GÜNSEL'e sonsuz teşekkür ederim.

Hiçbir konuda yardımını esirgemeyen yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Prof. Dr. M. Nilüfer YARAŞIR'a ve Doç. Dr. Ahmet Turgut BİLİGİÇLİ'ye çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında yardımını esirgemeyen Aliye Gülüm TUZCUOĞLU'na teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her zaman bana destek veren maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen sevgili babam Metin KIRMIZI'ya, annem Emine KIRMIZI'ya, eşim Alper, yavrularım Beril ve Ömer'e çalışmalarım sırasında sabır gösterdikleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aslı YILDIRIM



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xviii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Ftalosiyaninlerin Keşfi ve Tarihçesi	3
2.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	5
2.3. Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	6
2.4. Ftalosiyaninlerin Spektrokimyasal Özellikleri	8
2.5. Ftalosiyaninlerin Fotofiziksel Özellikleri	10
2.6. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri	11
2.6.1. Süstitüe olmamış ftalosiyaninler	12
2.6.1.1. Metalsiz ftalosiyaninler (H ₂ Pc)	12
2.6.1.2. Metalli ftalosiyaninler (MPc)	13
2.6.2. Süstitüe ftalosiyaninler	13
2.6.2.1. Oksotitanyum (IV) ve oksovanadyum (IV) ftalosiyaninleri	14
2.6.2.2. Eksenel olarak süstitüe edilmiş Si, Ga ve Sn ftalosiyaninler	14
2.6.3. Benzo süstitüe ftalosiyaninler	15
2.6.3.1. Tetra süstitüe ftalosiyaninler	16
2.6.3.2. Periferal okta (op)-süstitüe ftalosiyaninler	17
2.6.3.3. Non-periferal okta (op)-süstitüe ftalosiyaninler	18
2.7. Ftalosiyaninlerin Türleri	19
2.7.1. Metal içeren ftalosiyaninler (MPc)	19
2.7.2. Metal içermeyen ftalosiyaninler (H ₂ Pc)	20
2.7.3. Naftaftalosiyaninler	20
2.7.4. Subftalosiyaninler	21
2.7.5. Süperftalosiyaninler	22
2.7.6. Polimerik ftalosiyaninler	22
2.7.7. Asimetrik ftalosiyaninler	23
2.7.8. Azaftalosiyaninler	25
2.7.9. Dendrimerik ftalosiyaninler	25
2.7.10. Sandviç ftalosiyaninler	26
2.7.11. Top tipi ftalosiyaninler	28
2.7.12. Binükleer ve multinükleer ftalosiyaninler	29
2.7.13. Çözünebilir ftalosiyaninler	30

2.8. Ftalosiyanin Uygulama Alanları.....	31
2.8.1. Boyar madde ve renklendirici.....	32
2.8.2. Katalizör olarak kullanım	33
2.8.3. Kimyasal sensörlerde kullanım.....	33
2.8.4. Elektrokromik görüntüleme kullanım.....	34
2.8.5. Optik veri depolamada kullanım.....	35
2.8.6. Fotodinamik terapi.....	35
2.9. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri.....	37
2.10. Ftalosiyaninlerde Agregasyon	37
3. MATERYAL VE METOD	39
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	39
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	39
3.1.2. Kullanılan cihazlar	39
3.2. 3-(4-aminopirimidin-2-iltiyo) Ftalonitril Sentezi (1)	39
3.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) bakır (II) ftalosiyanin (2); 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Kobalt (II) Ftalosiyanin (3)	40
3.4. Kuartenize Edilmiş-1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Bakır (II) Ftalosiyanin (2a); Kuartenize Edilmiş -1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Kobalt (II) Ftalosiyanin (3a)	42
4. SONUÇLAR	45
4.1. 3-(4-aminopirimidin-2-yltiyo) Ftalonitril Sentezi (1).....	45
4.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Bakır (II) Ftalosiyanin (2)	46
4.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Kobalt (II) Ftalosiyanin (3)	46
4.4. Kuartenize Edilmiş-1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Bakır (II) Ftalosiyanin (2a)	47
4.5. Kuartenize Edilmiş -1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Kobalt (II) Ftalosiyanin (3a)	47
4.6. 3- (4-aminopirimidin-2-ylthio) Ftalonitril (1) İçin XRD Veri Toplama ve İyileştirme Süreci	49
4.7. Agregasyon Çalışması	53
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	69
EKLER.....	71

KISALTMALAR

¹H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
¹³C-NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
DBU	: 8-diazabisiklo[5.4.0]undeka-7-ene
DMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamit
DMS	: Dimetil sülfat
DMSO	: Dimetilsülfoksit
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük dolu olmayan moleküler orbital
LB	: Langmuir-Blodgett
MALDI-TOFMS	: Kütle spektrometresi maldi-tof Bruker micrOTOF MS
MPc	: Metal içeren ftalosiyenin
NNDMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
OFET	: Organik alan etkili transistörler
Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik terapi
PH	: Photofrin
Pz	: Fotosensitizer
ROS	: Singlet oksijen
TLC	: İnce Kağıt Kromatografisi
USFDA	: Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
UV-Vis	: Ultraviyole ve görünür ışık spektrofotometresi
XRD	: X-ışını kırınım



SİMGELER

CHCl₃	: Kloroform
H₂Pc	: Metal içermeyen ftalosiyenin
IC₅₀	: Yarı-maksimum inhibisyon konsantrasyon
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
MeOH	: Metanol
μL	: Mikrolitre
μM	: Mikrometre



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. (1) nolu maddeye ait elementel analiz sonuçları.....	40
Tablo 3.2. (2) nolu maddeye ait elementel analiz sonuçları.....	41
Tablo 3.3. (3) nolu maddeye ait elementel analiz sonuçları.....	41
Tablo 3.4. (2a) nolu maddeye ait elementel analiz sonuçları.....	42
Tablo 3.5. (3a) nolu maddeye ait elementel analiz sonuçları.....	42
Tablo 4.1. Moleküller arası $\pi \cdots \pi$ (Cg $\cdots$ Cg) etkileşimler.	51
Tablo 4.2. Hidrojen bağı geometrisi.....	51
Tablo 4.3. Bileşik (1) kristalografik bilgileri, veri toplama ve iyileştirme parametre- leri için özet.....	52



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Ftalosiyanin bileşiklerinde merkez atomu olarak kullanılan elementler	3
Şekil 2.2. Ftalosiyaninlerin bileşiklerinin adlandırılması	6
Şekil 2.3. Ftalosiyanin bileşiklerinin farklı koordinasyonlara göre geometrik yapısı. (a) koordinasyon sayısı dört olan karedüzlem yapı, (b), koordinasyon sayısı 5 olan kare piramit yapı, (c) koordinasyon sayısı 6 olan düzgün sekizyüzlü yapı.	7
Şekil 2.4. Metal içeren ve metal içermeyen ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumu.	9
Şekil 2.5. Jablonski diyagramının genel görünümü.....	10
Şekil 2.6. Ftalosiyanin bileşiğinin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri.....	11
Şekil 2.7. Metal içermeyen ftalosiyaninlerin (H ₂ Pc) sentezi	12
Şekil 2.8. Metalli ftalosiyaninler (MPc) sentez yöntemleri	13
Şekil 2.9. Silisyum ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi	15
Şekil 2.10. MPc-t-tb için sentez yöntemleri.....	16
Şekil 2.11. Yapısal izomerlerin gösterimi	17
Şekil 2.12. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe ftalosiyaninlerin sentez yöntemi.....	18
Şekil 2.13. Non-periferale okta-süstitüe ftalosiyaninlerin sentez yöntemi.	19
Şekil 2.14. Metal içeren ftalosiyanin bileşiğinin gösterimi	19
Şekil 2.15. Metal içermeyen ftalosiyanin bileşiğinin gösterimi	20
Şekil 2.16. Naftaftalosiyanin bileşiğinin gösterimi.....	21
Şekil 2.17. Subftalosiyanin bileşiğinin gösterimi	21
Şekil 2.18. Süperftalosiyanin bileşiğinin gösterimi	22
Şekil 2.19. Polimerik ftalosiyaninler	23
Şekil 2.20. Asimetrik ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerik karışımı	24
Şekil 2.21. Azaftalosiyaninler.....	25
Şekil 2.22. Dendrimerik ftalosiyanin örneği.....	26
Şekil 2.23. Sandviç tipi ftalosiyaninlerin gösterimi (temsili)	26
Şekil 2.24. İki katlı sandviç ftalosiyanin bileşiği.....	27
Şekil 2.25. Üç katlı sandviç ftalosiyanin bileşiği.....	28
Şekil 2.26. Binükleer ftalosiyanin örneği	29
Şekil 2.27. Multinükleer ftalosiyanin örneği	30
Şekil 2.28. Suda çözünür tetrasüstitüe ftalosiyanin örneği	31
Şekil 2.29. Ftalosiyanin bileşiklerinin kullanım alanları	32
Şekil 2.30. Gaz sensör özelliği gösteren ftalosiyanin	34
Şekil 2.31. Lantanit bisftalosiyanin elektrokromik dönüşüm gösterimi	34
Şekil 2.32. Jablonski diyagramı detaylı görünümü.....	36
Şekil 3.1. 3-(4-aminopirimidin-2-iltiyo) ftalonitril sentezi.....	40
Şekil 3.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) bakır (II) ftalosiyanin (2) ve 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin- 2-iltiyo) kobalt (II) ftalosiyanin (3) moleküllerinin sentezi	41

- Şekil 3.3.** Kuartenize edilmiş-1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) bakır (II) ftalosiyanin (2a) ve kuartenize edilmiş -1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) kobalt (II) ftalosiyanin (3a) maddelerinin sentezi 43
- Şekil 4.1.** α -pozisyonlarında 2-tiyositozin süstitüentleri taşıyan bakır/kobalt metalli tetra süstitüe ftalosiyaninlerin (2,3) ve onların kuarterniz türevlerinin sentezi (2a, 3a)..... 49



SİTOZİN TÜREVİ İÇEREN YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Ftalosiyanimler, delokalize 18 π elektron sistemi içeren çok önemli aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Benzersiz elektronik, optik ve yapısal özellikleri vardır. Periyodik tablodaki birçok metal ile kompleks oluşturabildikleri gibi, halka pozisyonlarına farklı fonksiyonel gruplar takılabildiği için birçok alanda kullanılabilirler. Ftalosiyanimlerin biyolojik uygulamalarda kolaylıkla kullanılabilmesi için suda çözünürlüğe sahip olmaları tercih edilmektedir. Ftalosiyanimler, karboksilatlar, sülfonatlar, fosfonatlar ve kuaternarize amino grupları gibi fonksiyonel gruplarının özelliklerine bağlı olarak hem çözünürlükleri hem de uygulanabilirlikleri bakımından farklılık gösterir. Bu, ftalosiyanim halkasının periferik, periferik olmayan ve eksenel konumlarına takılarak ve / veya ftalosiyanimlerin iç çekirdeğine farklı merkezi metal iyonları ekleyerek elde edilebilir. Bu tür ftalosiyanimlerin biyolojik uygulamalarda yararlı olma olasılığı yüksektir. Bu çalışmada, başlangıç materyali olarak yeni 3-(4-aminopirimidin-2-iltiyo) ftalonitril (1) sentezlenmiş ve moleküler yapısı tek kristal X-ışını kırınımı (XRD) deneyi ile doğrulanmıştır. Sonrasında sitozin türevi içeren bu başlangıç maddesi kullanılarak periferik olmayan (non-periferol) pozisyonlarından kükürt köprüleriyle bağlı tetra süstitüye bakır ve kobalt metalli ftalosiyanimleri (2,3) ve onun metillenmiş türevleri (2a,3a) sentezlenmiştir. Ftalosiyanim (2,3), başlangıç maddesi “3-(4-aminopirimidin-2-iltiyo) ftalonitril (1)” ve susuz metal tuzu (bakır (II) klorür) kullanılarak sentezlendi. 8 saat refluks sıcaklığında, katalitik miktarda 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en (DBU) içeren susuz N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) (2 mL) çözücüsü içerisinde karıştırılarak sentezlendi. Ftalosiyanim (2,3) maddesine suda çözünürlük özelliği kazandırmak için kuaternizasyon işlemi yapıldı. Bu çalışmada ftalosiyanimlerin (2,3) DMSO solventinde farklı konsantrasyonlarda agregasyon olup olmadığı seyrelme çalışmaları ile araştırılmıştır. Ftalosiyanim konsantrasyonu artırıldığında, Q bant absorpsiyonundaki artış ve spektrumda ek bant oluşumunun olmaması, yaklaşık $8,0 \times 10^6$ M ile $0,5 \times 10^6$ M arasındaki konsantrasyonlar için Lambert-Beer yasasına göre agregasyonun olmadığını desteklemiştir. Bununla birlikte, metillenmiş (kuaternize) ftalosiyanimler (2a,3a), su çözücüsünde H-tipi agregasyon eğilimi göstermiştir. Bu ftalosiyanim moleküllerinin su çözücüsü içinde alınan spektrumlarında mavi dalga boyuna doğru kayma yapan yeni bantların oluşması oldukça tipik absorpsiyon spektrumları olduğu bilinmektedir. Metillenmiş (kuaternize) türevlerin (2a,3a) sulu çözeltilerine yüzey aktif madde (triton x-100) ilave edildikten sonra kobalt metali içeren ftalosiyanimin (3a) agregasyon oluşumunu engelleyerek monomerik davranış göstermesine yardımcı olurken, bakır metali içeren (2a) ftalosiyanim maddesinde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. Bu durum, triton x-100 ilavesi ile (3a) maddesi için mevcut agregasyonun kırıldığını ve monomerik türlerin oluştuğunu desteklemiştir.



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TYPES OF PHTHALOCYANINES CONTAINING CYTOSINE DERIVATIVES

SUMMARY

Phthalocyanines are important aromatic macrocyclic compounds with a delocalized 18 π -electron system. Phthalocyanines exhibit many unique properties that attract great interest in different scientific and technological fields such as antioxidant, antibacterial and photodynamic therapy (PDT), etc. They possess unique electronic, optical, and structural properties. Due to their ability to form complexes with various metals in the periodic table and the ability to attach different functional groups to their ring positions, they can be used in a wide range of applications. In order for phthalocyanines to be used easily in biological applications, it is preferred that they have water solubility. Phthalocyanines differ in both their solubility and applicability, depending on the property of their functional group such as carboxylates, sulfonates, phosphonates, and quaternarized amino groups. This can be achieved by attaching at the peripheral, non-peripheral and axial positions of the Pc ring and/or by inserting different central metal ions into the inner core of phthalocyanines. Such phthalocyanines are highly likely to be useful in biological applications.

At the beginning of this study, a new starting material called 3-(4-aminopyrimidin-2-ylthio) phthalonitrile (**1**) was synthesized and its molecular structure was confirmed by single crystal X-ray diffraction (XRD) experiment. To summarize briefly, 3-(4-aminopyrimidin-2-ylthio) phthalonitrile (**1**) was synthesized first as a starting material by reacting 2-thiocytosine/4-Amino-2-thiopyrimidine and 3-nitrophthalonitrile in the solvent of dry DMF containing anhydrous K_2CO_3 at room temperature under nitrogen atmosphere for about 2 days. After some purification procedures such as column chromatography, it was crystallized in methanol-acetone (1/1 (v/v)) to remove impurities, allowing it to crystallize out of the solution, and isolating it by filtration, giving a pure crystal product. Then, its molecular structure was verified by the experiment of single crystal X-ray diffraction. A colourless and plate type single crystal specimen with a dimension of $0.29 \times 0.16 \times 0.12$ mm has been used in the experiment. The XRD data has been collected at room conditions (296 K) by using a Bruker APEX II QUAZAR three-circle diffractometer. Besides, the crystal stabilization dynamics and Hirshfeld surfaces have been investigated by analysing the obtained crystallographic information file (cif, CCDC No: 2068429) using PLATON and Crystalexplorer softwares, respectively. The XRD experiment shows that an orthorhombic (Pca_1) unitcell has formed for the investigated single crystal. Where, the unitcell dimensions are $a = 23.702$ Å, $b = 3.910$ Å, $c = 12.693$ Å and, $\angle = \textcircled{R} = \textcircled{C} = 90^\circ$. In the unitcell, there are four $C_{12}H_7N_5S$ molecules.

In the FT-IR spectrum of 3-(4-aminopyrimidin-2-ylthio) phthalonitrile (**1**), the $-NH_2$ group in 3-(4-aminopyrimidin-2-ylthio) phthalonitrile (**1**) was observed at 3426 cm^{-1} (asymmetric N-H stretch), at 3332 cm^{-1} (symmetric N-H stretch) and at 3205 cm^{-1} (N-H bend overtone) as well as the strong peaks such as NH_2 scissors at 1638 cm^{-1} and out-of-plane bend at 717 cm^{-1} . In the ^1H -NMR and ^{13}C -NMR ($[d_6]$ -DMSO) spectra of

the starting material (**1**), the proton signal of the -NH_2 group was observed at 7.15 ppm as a singlet. The carbon signals (ppm) of (**1**) appeared at 167.88, 164.11, 155.89, 141.69, 136.48, 134.88, 134.81, 122.07, 116.87, 116.47, 115.45, 103.35. In MALDI-TOF MS (Dithranol, m/z), the obtained results that is consistent with the targeted structures confirmed the structures of all compounds used in this study. The protonated ion peak of the starting material (**1**) was observed at high intensity as 253.742 $[\text{M}]^+$.

Subsequently, using this starting material containing cytosine derivatives, non-peripherally substituted tetra-substituted copper and cobalt metallophthalocyanines (**2,3**) and their methylated derivatives (**2a,3a**) were synthesized, where sulfur bridges were attached from the non-peripheral positions. The phthalocyanines (**2,3**) were synthesized by using this starting material “3-(4-aminopyrimidin-2-ylthio) phthalonitrile (**1**)” and anhydrous metal salt (copper (II) chloride/cobalt (II) chloride) in the solvent of dry N,N-dimethylaminoethanol (DMAE) (2 mL) containing a catalytic amount of DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) at reflux temperature with stirring for 8 hours. Finally, quaternization process was used to give phthalocyanines (**2,3**) water solubility. Therefore, the synthesis of the methylated derivatives (**2a,3a**) was carried out with the help of dimethyl sulfate (DMS), quaternizing agent in DMF solvent at 120 °C. Both compounds (**2a,3a**) are well soluble in water as well as solvents such as DMSO and DMF. All synthesized compounds were purified by using methods such as washing with hot and cold organic/inorganic solvents and column chromatography. All the compounds used were characterized with various spectroscopic methods such as UV-Vis, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and MALDI-TOF MS by obtaining highly satisfactory results. All chemicals were purchased from commercial suppliers and used without purification. FT-IR spectra were recorded on a Shimadzu IR-Prestige-2 spectrophotometer. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra were recorded on a Bruker 300 MHz spectrometer. Routine. UV-Vis spectra were recorded on an Agilent Model 8453 diode array spectrophotometer. Mass spectras (MS) were analyzed by Bruker microflex LT MALDI-TOF MS.

In UV-Vis spectroscopy, phthalocyanine compounds give two important strong absorption peaks called Q band and Soret band (B). UV-Vis spectra of the synthesized phthalocyanines (**2,3**) were investigated in DMSO solvent and according to the results obtained, the Q band absorptions were observed as a single like typical metallophthalocyanines at 698 nm and at 685 nm, respectively. The Soret (B) band absorptions, another important peak indicating the formation of phthalocyanines (**2,3**), were also observed at 359 nm and 349 nm, respectively. When the starting material (**1**) was converted to phthalocyanine, the disappearance of CN stretching vibration at 2233 cm^{-1} belong to 3-(4-aminopyrimidin-2-ylthio) phthalonitrile (**1**) supported the formation of phthalocyanines (**2,3**). Except for minor shifts, all the phthalocyanines obtained gave results similar to the starting material (**1**). Following the reaction with DMS, the methylated derivatives (**2a,3a**) gave some specific vibrations at 1375-1365 (S=O (strong) asymmetric stretching), 1205-1200 (S=O (strong) symmetric stretching), 750-740 (C-S stretching) and 560-530 (S-O stretching) as an indication that the quaternization of the related phthalocyanines (**2,3**) carried out in accordance with the literature. The protonated ion peaks of the synthesized phthalocyanines (**2,3**) were obtained at 1077.830 $[\text{M}+\text{H}]^+$ and 1073.672 $[\text{M}+\text{H}]^+$, respectively. The methylated derivatives (**2a,3a**) gave satisfactory results which are 1330.943 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 1132.432 $[\text{M}-2\text{SO}_4-4\text{H}]^+$ for (**2a**) and 1228.187 $[\text{M}-\text{SO}_4]^+$, 1129.567 $[\text{M}-2\text{SO}_4-3\text{H}]^+$ for (**3a**), respectively.

Aggregation, one of the most striking properties of phthalocyanines, occurs when the two or more extended π -system of phthalocyanines are stacked on top of each other or side by side due to intermolecular attraction forces. Depending on the inserted metal atom in the inner core, nature of the substituents, the concentration, the solvent used, and temperature, these clusters formed by the combination of molecules or atoms with these interactions are called aggregates. In this study, whether the phthalocyanines (**2,3**) were aggregated or not at different concentrations was investigated in DMSO solvent by dilution studies. When the phthalocyanine concentration was increased, the increase in Q band absorption and no additional band formation in the spectrum supported the absence of aggregation in accordance with Lambert-Beer law for the concentrations between roughly 8.0×10^{-6} M and 0.5×10^{-6} M. The methylated derivatives (**2a,3a**) gave typical absorption spectra for aggregated phthalocyanines in water due to the observation of a new blue-shifted band that is an indication that there is an H-type aggregation (facial aggregation) in the solvent of water. After the addition of a surfactant (triton x-100) to the water solutions of the methylated derivatives (**2a,3a**), the metallophthalocyanine (**3a**) containing cobalt in the inner core prevented the formation of aggregation while no change was observed for the metallophthalocyanine (**2a**) containing copper in the inner core. This supported that the existing aggregation was broken with the addition of triton x-100 for (**3a**).



1. GİRİŞ

Ftalosiyeninler, birbirine mezo konumlardaki azot atomlarıyla bağlanan dört izoindol ünitesinden oluşan makrosiklik yapılardır. Bu moleküller, 8 karbon ve 8 azot atomundan oluşan 16 üyeli düzlemsel bir makro halkaya ve 18 π elektron sistemine sahiptir. Ftalosiyenin kelimesi, Yunanca “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” sözcüklerinin birleşiminden türetilmiştir [1].

Ftalosiyeninler, merkezinde yer alan boşlukta metal içerip içermemelerine göre metalli veya metalsiz makrosiklik bileşikler olarak sınıflandırılırlar. Ftalosiyeninler, merkezinde yer alan metalin cinsine ve/veya halka pozisyonlarında yer alan fonksiyonel grupların cinsine bağlı olarak özellikle fotoaktif ve elektrokatalitik uygulamalar için tercih edilmektedirler. Bununla birlikte, pigment, ışığa duyarlı madde, organik yarıiletken, biyolojik etkin bileşikler gibi bir çok çeşitli alanlarda da kullanılmaktadırlar [1].

Ftalosiyeninlerin keşfi, 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji bünyesinde bulunan Linstead ve ekibi tarafından yapılmıştır. O tarihten beri, ftalosiyeninlerin kimyasal sentezi ve uygulama alanları üzerine araştırmalar devam etmektedir [1].

Ftalosiyeninlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, çeşitli uygulama alanlarına olanak sağlamaktadır. Yüksek π - π^* geçişleri gösteren bu bileşikler, UV-görünür bölgede Q ve B bandı olarak adlandırılan iki karakteristik pik gösterirler. Bu özellikleri sayesinde, ftalosiyeninlerin geniş bir kullanım yelpazesi vardır. Ftalosiyeninlerin sensörler olarak kullanımı, gazların ve sıvıların algılanması için oldukça popülerdir. Sıvı kristal malzemelerdeki uygulamaları, özellikle ekran teknolojisindeki gelişmelerde büyük bir önem kazanmıştır. Langmuir-Blodgett (LB) filmlerindeki kullanımları, yüzey özelliklerinin incelenmesinde ve membran teknolojisindeki gelişmelere katkıda bulunmaktadır. Fotodinamik terapi (PDT) alanında da ftalosiyeninlerin kullanımı yaygındır. Bu bileşikler, kanser hücrelerine özgü olarak yüksek yoğunluklu olarak birikirler ve ışığa maruz bırakıldıklarında oksijenle etkileşerek kanser hücrelerinin ölümüne neden olurlar. Bu nedenle, ftalosiyeninler, Potansiyel bir ajan olarak

kullanılmakta olan bu madde, kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Ftalosiyenin uygulama alanları arasında organik alan etkili transistörler (OFET) ve güneş pilleri gibi elektronik uygulamalar da yer almaktadır. Ayrıca, nonlinear optik malzemeler, optik veri depolama ve katalitik uygulamalar gibi alanlarda da ftalosiyenler kullanılmaya başlanmıştır. Boyarmadde olarak kullanılan ftalosiyenin bileşikler, tekstil, plastik, boya ve mürekkep endüstrileri gibi farklı sektörlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır [2-14].

Ftalosiyenlerin çeşitli pozisyonlarına fonksiyonel gruplar takılarak ve/veya merkezde yer alan oyuğa metal atomları yerleştirilerek çözünürlüklerini artırmak mümkün olmaktadır. Özellikle alifatik ve aromatik alkil süstituentleri ile alkoksi, fenoksi, ve makrosiklik gruplar, ftalosiyenlerin çözünürlüğünü artırmak için sıkça kullanılan gruplardır. Ayrıca, bazı ftalosiyenlerin iyonik suda çözünabilir tuzları da hazırlanabilmektedir [15]. Bu tür işlemler, ftalosiyenlerin pratik kullanımı için gereklidir ve onların endüstride daha yaygın kullanımını mümkün kılmaktadır.

Bu çalışmada, yeni tip sitozin türevi içeren 3-(4-aminopirimidin-2-ylthio) ftalonitril (**1**) adlı başlangıç maddesi sentezlenmiştir. ve moleküler yapısı tek kristal X-ışını kırınımı (XRD) deneyi ile doğrulanmıştır. Sonrasında sitozin türevi içeren bu başlangıç maddesi kullanılarak periferik olmayan (non-periferol) pozisyonlarından kükürt köprüleriyle bağlı tetra süstitüye bakır ve kobalt metalli ftalosiyenleri (**2,3**) ve onun metillenmiş türevleri (**2a,3a**) sentezlenmiştir. Sentezlenen bütün bileşikler sıcak ve soğuk organik / inorganik çözücülerle yıkama ve kolon kromatografisi gibi yöntemlerle saflaştırılmıştır. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, ¹H- ve ¹³C-NMR ve Maldi TOF yardımıyla doğrulanmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Ftalosiyaninlerin Keşfi ve Tarihçesi

Ftalosiyaninler koyu renkli tetrabenzoporfirin içeren bileşiklerdir ve ticari açıdan büyük önem taşırlar. Bugün mavi-yeşil tonlarda sentezlenen ftalosiyaninler, plastik, tekstil, boya, katalizör, pigment gibi birçok endüstride yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca tıp, nükleer kimya, yakıt hücreleri, lazerler ve sıvı kristal malzemeler gibi birçok yeni alanda kullanımı artmaktadır. Ftalosiyaninler, 400-500°C aralığında bozunma sıcaklığına sahip olup, ısıya karşı dayanıklıdır. Kimyasal maddelere ve güçlü oksitleyici reaktiflere karşı dayanıklı ve kimyasal ve termodinamik olarak kararlı olduğu bilinmektedir. Ftalosiyaninler, periyodik tabloda bulunan ve neredeyse tüm metallerle kompleksler oluşturabilen bir moleküler yapıya sahiptirler (Şekil 2.1) [16].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Şekil 2.1. Ftalosiyanin bileşiklerinde merkez atomu olarak kullanılan elementler.

Ftalosiyaninler, düzlemsel bir makro halka içeren ve tetrabenzoporfirazin içeren sentetik boyarmadde sınıfıdır. Hemoglobinin, klorofil a ve B12 vitamini gibi doğal bileşiklere benzerler, ancak porfirin türevi bileşikler içermezler. Bu nedenle doğada bulunmazlar. Ftalosiyaninler, porfirin yapısından farklı olarak, mezo konumunda dört adet azot atomu ve dört adet benzo birimi içermektedirler. Bu farklılık, ftalosiyaninlerin aromatiklik, güçlü metal bileşiklerini oluşturma, oksitleyicilere karşı

hassasiyet ve kararlılık gibi özellikler kazanmalarını sağlar. Bu nedenle, fotodinamik terapi ajanı olabilme potansiyeline sahip olmaları gibi daha geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Tetraazatetrabenzoporfirinler olarak da adlandırılırlar [17,18].

Ftalosiyaninler, Brown ve Tcherniac tarafından 20. yüzyılın başında yüksek sıcaklıkta orto-siyanobenzamid sentezi sırasında asetik anhidrit ile ftalimidin tesadüfen karşılaşması sonucu keşfedilmiştir [19].

1927'de ise V. Weid ve D. Diesbach piridinin içerisindeki o-dibromobenzen bakır (I) siyanür (CuCN) kullanarak %23 verimle 1,2-disiyanobenzen sentezlerken mavi renkli kompleksler elde ettiler [20]. İlk başta elde ettikleri ürün metal içermeyen bir ftalosiyanindi, ikinci olarak sentezledikleri ürün ise metal içeren bir ftalosiyanin (CuPc) olduğu sonradan anlaşıldı.

1928 yılında Scotch Dyestuff şirketinin Grangemouth tesislerinde mavi-yeşil renkli safsızlıklar elde edilmiştir. Bu safsızlıklar amonyak ve ftalik anhidritin reaksiyonu sonucu meydana gelmiştir. Ancak, Dunsworth ve Drescher bu safsızlıkları demir metali ile oluşmuş çok kararlı bir yapı olarak tanımlamıştır. Bu ürün daha sonraları demir içeren ftalosiyanin olarak adlandırılmıştır.

Ftalosiyaninlerin gerçek yapısı, 1928 de Imperial Chemical Industries şirketi tarafından Linstead ve ekibine destek verilerek araştırılmış ve bileşiklerin yapıları belirlenmiştir. Linstead, 1933'te metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yanı sıra türevlerinden oluşan bu bileşikleri adlandırmak için "ftalosiyanin" terimini kullanmıştır [21]. 1929'da başlayan çalışmalar, Linstead tarafından ftalosiyanin yapısının düzlemsel doğası ve porfirinle olan ilişkisi incelenmiş ve Robertson'ın 1933 ile 1940 yıllarında yapılan XRD analizleri sonucunda yayınlanmıştır. Robertson ayrıca, metal içermeyen ftalosiyanin (H₂Pc) molekülünün düz ve simetrisinde D_{2h} olduğunu kanıtlamıştır [22].

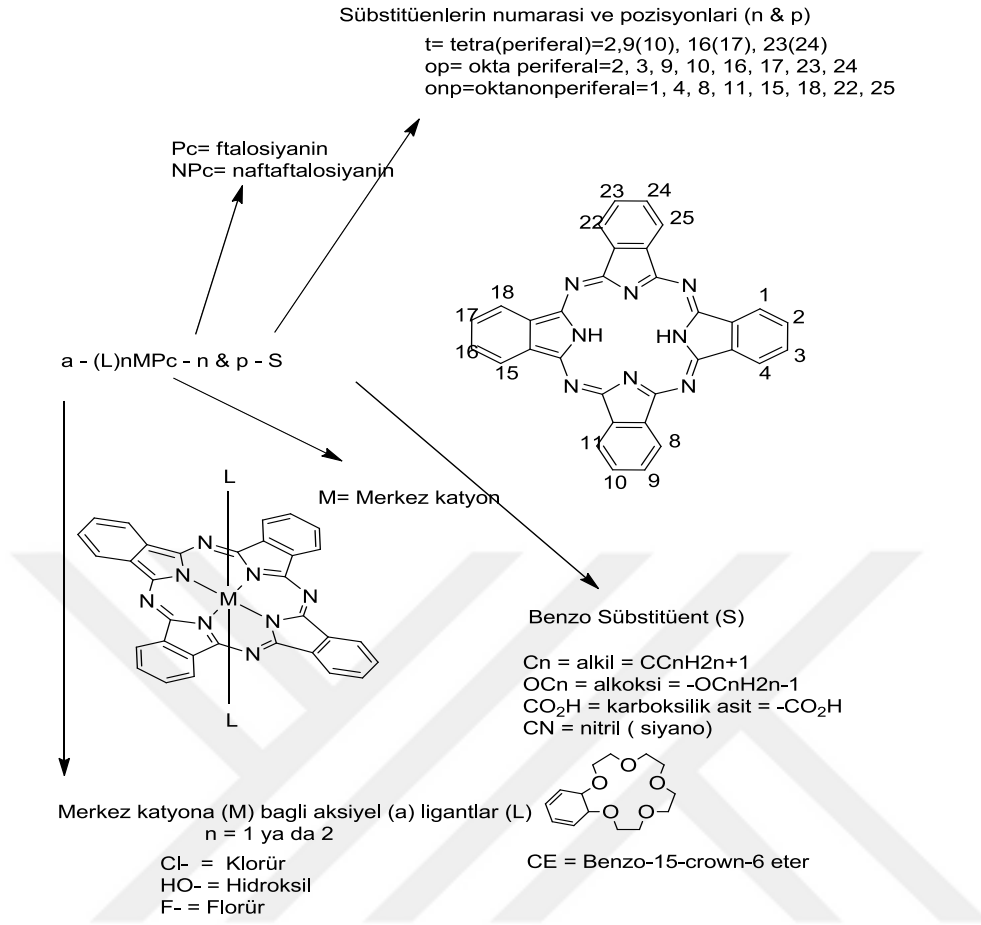
1935 yılında polisülfonatlar suda çözünebilen ve patenti alınan ilk ftalosiyaninlerdir [23]. Ftalosiyaninler için bine yakın farklı kullanım alanı 1963 ile 1975 yılları arasında literatüre eklenmiştir [24]. Boyar madde olarak kullanımı için ftalosiyaninlerin özellikleri metalli ve metalsiz olarak yıllardır incelenmektedir [25-28]. Son zamanlarda ise nonlinear optik malzeme [29-31], sıvı kristal [32-34], moleküler yarı

iletken [35], elektrofotografi [36], optik veri depolama [37], gaz sensörlerinde algılayıcı [38], yakıt hücresi [39], elektrokromik madde [40] ve fotodinamik terapide (PDT) fotosensitizer (ışığa duyarlı madde) (PDT:kanser tedavisi için yeni alternatif tedavi yöntemi) [41] olarak kullanım alanları araştırılmaktadır.

Ftalosiyanimler, kare düzlem (dört kordinasyon) kompleksleri oluşturur. Fakat bazı metaller, yüksek koordinasyon sayısını tercih ederler. Karepiramit (beş koordinasyon), oktahedral (altı koordinasyon) veya kare-antiprizma (sekiz koordinasyon) kompleksleri oluşturabilirler. Bu bağlamda, merkezde bulunan metal atomu aksiyal pozisyonlarda yardımcı ligandlarla (klorür, su veya piridin) koordine olabilir. Bu süstitüsyon, moleküllerarası etkileşimleri azaltır ve çözünürlüğü artırır. Bu da moleküllerin optik özelliklerini ilginç hale getirir [27, 42].

2.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması

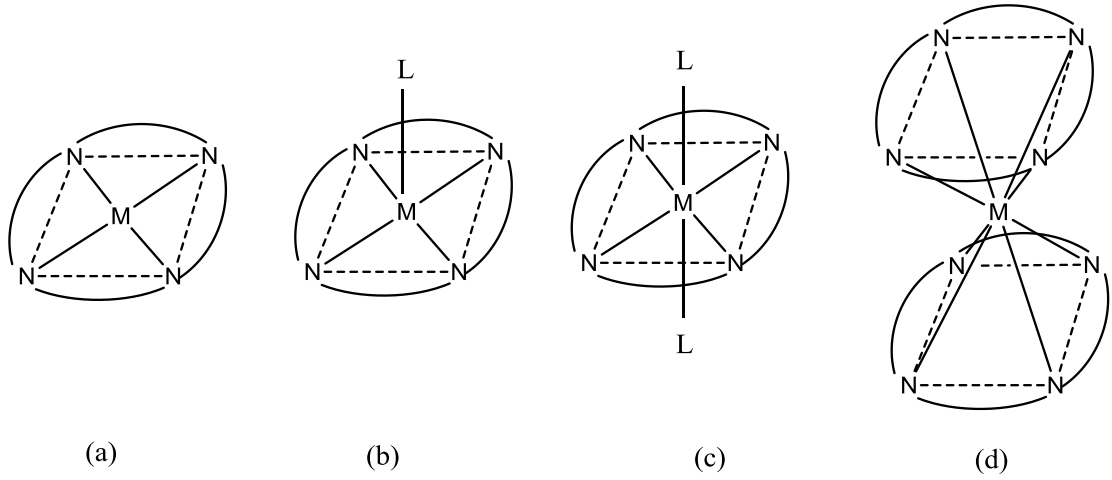
Ftalosiyanimin moleküllerinde toplam 16 adet süstitüsyon konumu mevcuttur. α -süstitüentler, 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22 ve 25 numaralı karbon atomlarına bağlanan periferik olmayan "np" konumlardaki süstitüentleri, β -süstitüentler ise 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23 ve 24 numaralı karbon atomlarına bağlanan periferik "p" konumlardaki süstitüentleri ifade eder. Köprü azotları, izoiminoindolin ünitelerini birleştirir ve mezo konumda yer alır. Süstitüentten önce yer alan kısaltmalar, t- harfi tetra süstitüe ve o- harfi ise okta süstitüe anlamına gelir. Örnek vermek gerekirse, metalsiz tetra-tertiary butil ftalosiyanimin " $H_2Pc-ttb$ " veya oktaheksilftalosiyanimato çinko (II) " $ZnPc-op-C6$ " şeklinde sembolize edilir [42].



Şekil 2.2. Ftalosiyanin bileşiklerinin adlandırılması.

2.3. Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanin bileşikleri, renkli olmaları ve yüksek kararlılıkları gibi özellikleri nedeniyle önemlidir. Bu bileşikler genellikle düzlemsel makrosiklik yapıdadırlar ve bakır (Cu), nikel (Ni), platin (Pt) gibi metaller içerebilirler. Metal içeren ftalosiyaninler D_{4h} simetrisine sahiptir ve düzlemsel yapıdadırlar. Bununla birlikte, aksiyel konumlarına su, amonyak veya diğer ligandların eklenmesiyle 5 veya 6 koordinasyonlu düzgün sekizyüzlü ya da kare piramit yapı oluşturabilirler (Şekil 2.3) [43].



Şekil 2.3. Ftalosiyanin bileşiklerinin farklı koordinasyonlara göre geometrik yapısı.

(a) koordinasyon sayısı dört olan karedüzlem yapı, (b), koordinasyon sayısı 5 olan kare piramit yapı, (c) koordinasyon sayısı 6 olan düzgün sekizyüzlü yapı.

İki değerlikli metaller, moleküllerle aynı düzlemde bulunurken, daha büyük yarıçapa sahip metaller (örneğin Sn^{+2} , Pb^{+2}), makrohalkanın dışına çıkmaktadır [44]. Sübstitüe edilmemiş ftalosiyaninler ticari açıdan, iki önemli kristal yapısına sahiptir. Bunlar α -yapısı ve β -yapısıdır. β -yapısı, α -yapısından daha kararlı olduğu için, renkleri, çözünürlükleri ve termodinamik kararlılıkları gibi farklılıklar, iki yapı arasındaki önemli farklar olarak kabul edilebilir. Bu farklılıklar, X-ışını difraksiyon yöntemi kullanılarak birbirlerinden ayrılabilir. α -yapısı (metastabil), polar çözücüler kullanılarak sentezlenirken, β -yapısı organik çözücüler kullanılarak daha kararlı yapıya sahip olduğu için sentezlenmektedir. α -yapısının 200°C 'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda ısıtılması veya organik çözücüler ile reaksiyona sokulmasıyla β -yapısı oluşabilir. Ftalosiyanin molekülleri yüksek sıcaklıklarda oksidasyona karşı dirençlidir ve genellikle kararlıdır. Kimyasal özellikleri, büyük ölçüde merkezdeki metal atomuna ve moleküldeki diğer atom ve gruplara bağlıdır [25-28].

Ftalosiyaninler, makrosiklik bileşiklerdir ve dört tane iminoizindol ünitesinden oluşurlar. Metal içeren ftalosiyaninler, ftalonitril veya 2-iminoizindolin birimleri kullanılarak sentezlenebilirler. Bu bileşikler, elektrokovalent ve kovalent bağlar içeren iki kategoriye ayrılabilirler. Bazı ftalosiyaninler, $400-500^\circ\text{C}$ sıcaklıkta süblimleşebilirler ve makrosiklik halkalardaki $18-\pi$ elektron sistemi, $4n+2$ kuralına

uyduğu için 400-700 nm aralığındaki UV spektrumunda kuvvetli bir absorpsiyona sahiptirler [16].

Ftalosiyanimler organik asitlerle reaksiyona sokulduğunda (nitrik asit harici) yapısında değişiklik olmaksızın kararlı kalabilirler. Ancak, bazı kararsız ftalosiyanim bileşikleri de mevcuttur, örneğin kalay (Sn), berilyum (Be), kurşun (Pb), magnezyum (Mg) ve mangan (Mn) metalleriyle oluşan kompleksler. Bu komplekslerin kararlılığı, metal iyonunun çapı ile ftalosiyanimin orta kısmındaki oyuk çapının uyumlu olmasına bağlıdır. Ftalosiyanimler oksidasyon ürünü olarak bir ftalimid bileşiğine dönüşebilirler. Bu dönüşüm için nitrik asit veya potasyum permanganat gibi güçlü oksitleyici reaktifler kullanılabilir [26,28,35].

2.4. Ftalosiyanimlerin Spektrokimyasal Özellikleri

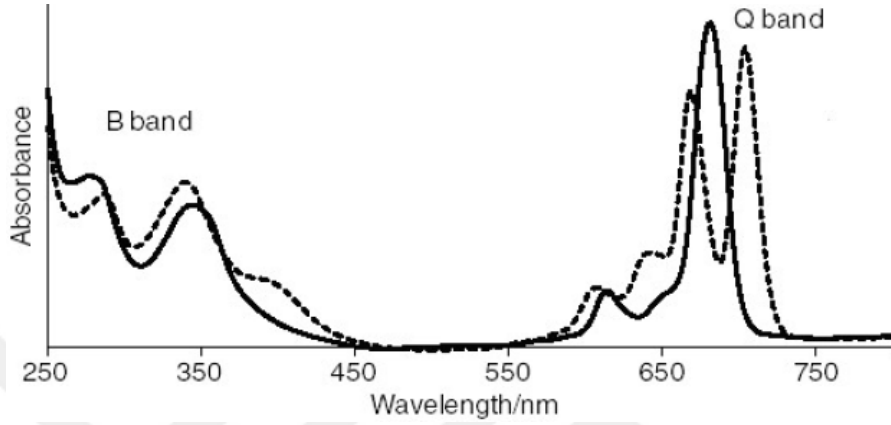
Ftalosiyanimlerin yapılarının aydınlatılmasında, FT-IR spektroskopisi, NMR spektroskopisi, elementel analiz, UV-Vis spektroskopisi ve kütle spektroskopisi gibi analiz yöntemleri kullanılır.

Ftalosiyanimlerin FT-IR spektrumları, bantların sayısındaki fazlalık nedeniyle karakterize edilmesini güçleştirir. Metallsiz ve metalli ftalosiyanimlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir, ancak ftalosiyanim iç kısmındaki -NH titreşimlerinden kaynaklanan önemli bir fark vardır. Farklı metalli ftalosiyanimlerin IR spektrumları, aynı metalli ftalosiyanimlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır [17].

Süstitüe edilmemiş ftalosiyanim bileşikleri, zayıf çözünürlükleri nedeniyle etkili bir şekilde karakterize edilemezler. Ancak süstitüe gruplar bağlandığında NMR spektroskopisi kullanışlı hale gelir. Bakır gibi paramanyetik metal atomları bulunan ftalosiyanim bileşikleri, molekülün çözünürlüğü arttırılsa dahi, NMR spektroskopisi kullanarak etkili bir şekilde karakterize edilemezler.

Ftalosiyanimler, UV-Vis bölgede elektron delokalizasyonu özelliğinden dolayı kuvvetli absorpsiyon pikleri gösterirler. Ftalosiyanim bileşiğinin metalli veya metallsiz olduğu ve yapısı, bu absorpsiyon pikleri aracılığıyla anlaşılır. Ftalosiyanim bileşikleri çözelti halinde 720-500 nm aralığında Q bandı ve 420-320 nm aralığında Soret bandı (B bandı) verirler. Metalli ftalosiyanimler, merkezindeki metal atomuyla bağ yapan

dört azot atomunun birbirine eşdeğer olduğundan, D_{4h} simetrisine sahiptirler. Bu nedenle, ftalosiyanın bileşikleri, HOMO-LUMO geçişine denk gelen tek bir Q bandı verirler. Metalsiz ftalosiyanınlerde ise iki adet NH azot atomu bulunur ve molekülün simetrisi D_{2h} olduğundan, bu simetri değişiminden dolayı birbirinden farklı iki Q bandı verirler (Şekil 2.4) [45].



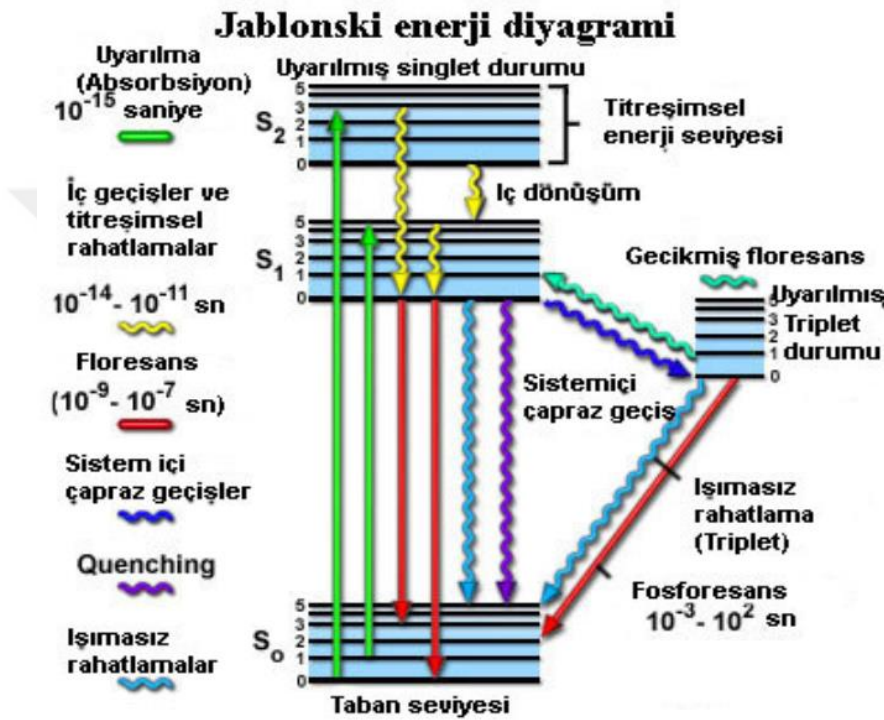
Şekil 2.4. Metal içeren ve metal içermeyen ftalosiyanınların UV-Vis spektrumu.

Ftalosiyanın bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarında gözlenen Soret bandı, yaklaşık 300 nm civarında yer alan ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini gösteren karakteristik bir banddır. Bu spektral özellikleri etkileyen birçok faktör vardır ve bunlara molekül simetrisi, merkez atomunun türü, çözücü etkisi gibi örnekler verilebilir [46, 47]. Çözücü etkisi iki farklı şekilde gözlenir: Çözücünün polaritesi azaldıkça $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri daha kısa dalga boylarında görülür ve bu duruma maviye kayma adı verilir. Diğer taraftan, çözücü polaritesinin artmasıyla dalga boyları uzar ve genellikle $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde kırmızıya kayma gözlenir [48].

Ftalosiyanın bileşiklerinin kütle spektrumları, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanmaları incelenebilir. Genellikle metal içeren ftalosiyanın spektrumları, $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{2+}$ moleküler iyonlarını gösterir (M: Zn(II), Co(II), Pt(II), Cu(II) ve Ni(II)). Ancak M=Mn(II) olduğunda, molekül parçalanabilir ve $[Mn(Pc)]^+$ ve $[Mn(Pc)]^{2+}$ iyonları gözlemlenmez. Ayrıca, Al(III) ve Mn(III) gibi bazı üçlü metal komplekslerinin kütle spektrumlarında sabit temel iyonlar görülür. Bu iyonlar, farklı komplekslerin stabilitesinin metale göre farklılık gösterir [17].

2.5. Ftalosiyenin Fotofiziksel Özellikleri

Moleküllerin fotofiziksel özellikleri, maddelerin ışıkla etkileşmesi sonucu oluşan olayları ifade eder. Bir molekül temel durumdayken, ışık absorbe ettiği zaman elektronları uyarılır. Uyarılmış halden temel hale geçiş yollarını gösteren diyagrama Jablonski diyagramı denir (Şekil 2.5). Jablonski diyagramına göre, uyarılmış elektron temel hale iki farklı yoldan geçebilir [49].

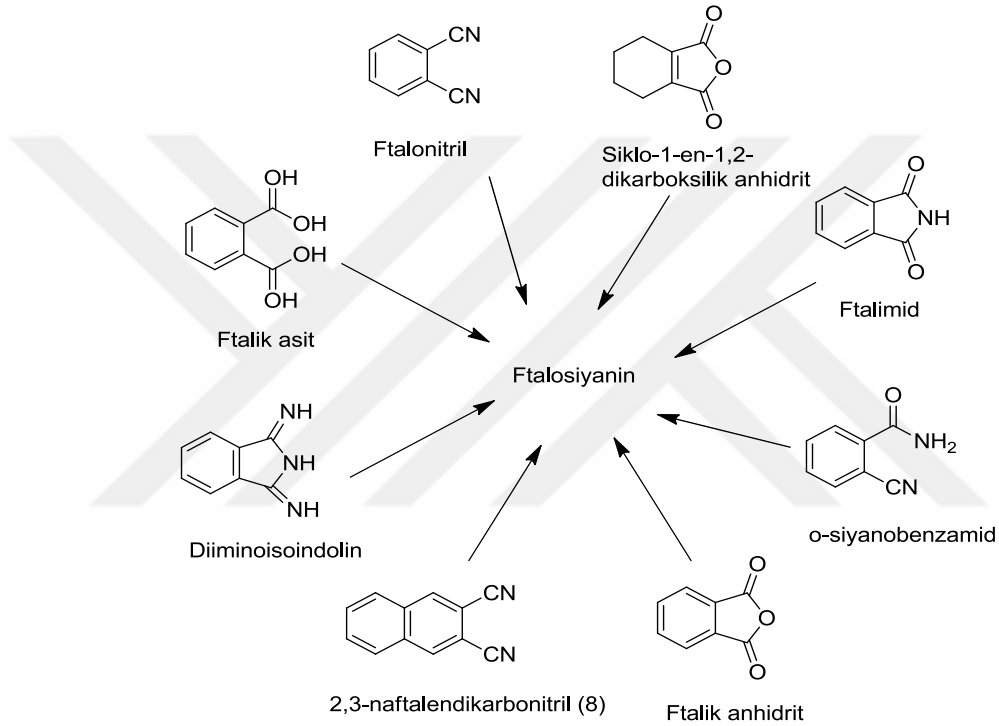


Şekil 2.5. Jablonski diyagramının genel görünümü [49].

Maddelerin ışık ile etkileşmesi sonucu oluşan olaylara fotofiziksel özellikler denir. Bir molekül ışığı absorbe ettiğinde, elektronları uyarılmış hale geçer. Jablonski diyagramı uyarılmış elektronun temel hale geçiş yollarını gösterir. Uyarılarak singlet hale geçen bir molekül etrafındaki moleküllere enerji aktararak temel hale geçer ve bu süreç sırasında yayınlanan ışığa floresans denir. Uyarılarak singlet halden triplet hale geçen bir molekül ise enerji kaybederek fosforesans yoluyla taban duruma geçer. Lifetime, bir molekülün uyarılmış halde kalabilme süresidir ve kuantum verimi, yayınlanan ışığın absorplanan ışığın şiddetine oranıdır. Kuantum verimi genellikle 1'den küçüktür ve fotokimyasal olaylarda tepkime hızının absorplanan ışık şiddetine oranını ifade eder [50].

2.6. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi için çoğunlukla bir çözücü içinde (yüksek kaynama noktasına sahip) orto-dikarboksilik asit türevleri kullanılır. Bu türevler, ftalik anhidritler, ftalik asitler, ftalimidler, ftalonitriller, diiminoisindolinler ve osiyanobenzamidler gibi bileşikler içerir. Bu türevler, direk ısıtılma yöntemiyle ftalosiyanin sentezlenmesinde kullanılır. Şekil 2.6'da ftalosiyaninlerin başlangıç maddeleri gösterilmiştir [25-28].



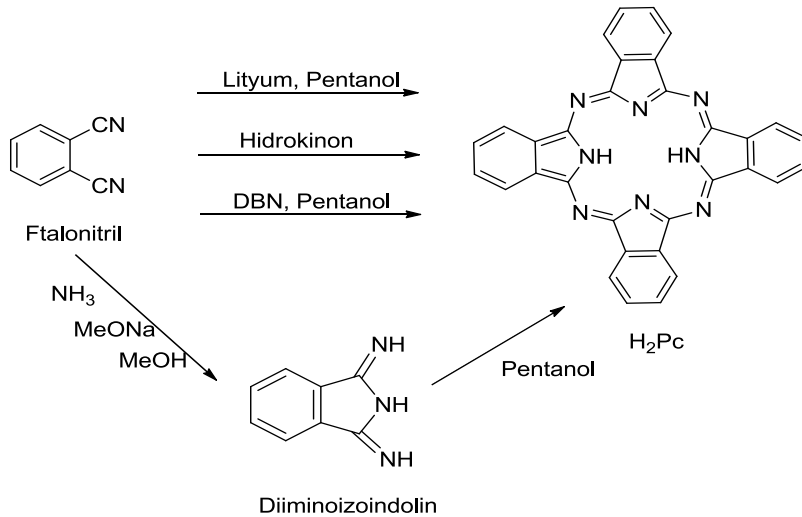
Şekil 2.6. Ftalosiyanin bileşiğinin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri.

Ftalosiyaninlerin sentezinde, ftalosiyanin halkasına eklenen çeşitli fonksiyonel gruplarla birçok farklı ftalosiyanin türevi sentezlenebilmektedir ve bu süreç oldukça ilginç ve faydalıdır [51].

2.6.1. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninler

2.6.1.1. Metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc)

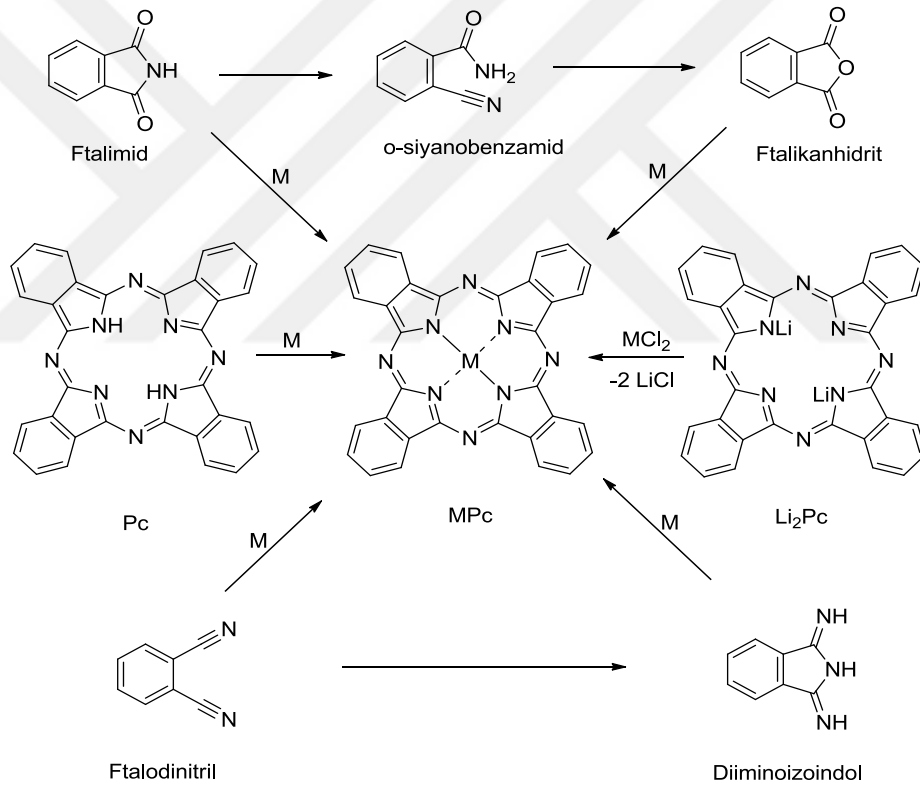
Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) bileşiklerinin sentezinde genellikle ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır ve bunun dışında başlangıç maddeleri olarak çok sayıda o-disüstitüe benzen türevleri kullanılmaktadır. Şekil 2.7' de gösterilen H_2Pc 'yi oluşturmak için birçok siklotetramerizasyon yöntemleri vardır [52]. Bu metotlardan birinde ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan elde edilen diiminoisoindolin, H_2Pc 'yi oluşturur [53]. Ağırılıkça 4:1 oranında hidrokinon içinde ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile H_2Pc hazırlanabilir. Metalli ftalosiyaninlerin saflığını etkileyebilecek çok az miktarda metal iyonları bile mevcuttur. Ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotrimerizasyonu için DBU etkili bir bazdır. Bir diğer yöntem de ise, elektrovalent metalli ftalosiyaninden metalin çıkarılması ile H_2Pc oluşturmaktır. Bu nedenle, öncelikle lityum metalinin pentanoldeki çözeltisinde ftalonitrille reaksiyona sokularak dilyum ftalosiyanin (Li_2Pc) oluşturulur. Daha sonra Li_2Pc 'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu gerçekleştirilerek H_2Pc hazırlanır [54-56].



Şekil 2.7. Metal içermeyen ftalosiyaninlerin (H_2Pc) sentezi.

2.6.1.2. Metalli ftalosiyeninler (MPc)

Metalli ftalosiyeninler (MPc) basitçe ftalonitril veya diiminoisindol gibi bileşiklerin siklotetramerizasyonu için metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir. Ayrıca, MPc, bir azot kaynağı varlığında, ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak metal tuzları (örneğin nikel (II) klorür veya bakır (II) asetat) eşliğinde de sentezlenebilir. H_2Pc veya dilityum ftalosiyenin (Li_2Pc) ve metal tuzları arasındaki reaksiyon da MPc elde etmek için kullanılabilir. Ancak, H_2Pc birçok organik çözücünde çözünmez ve yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanımını gerektirir. Li_2Pc kullanımı daha uygun olabilir, çünkü bu kompleks aseton ve etanolde çözünebilir ve çözünmeyen MPc metal değişim reaksiyonundan sonra kolayca ayrılabilir [28,57].



Şekil 2.8. Metalli ftalosiyeninler (MPc) sentez yöntemleri.

2.6.2. Sübstitüe ftalosiyeninler

Eksenel sübstitüe ftalosiyeninler, merkez metal iyonuna eksenel ligandların bağlanmasıyla oluşur. Bu işlem, çözünürlüğü artırır ve yüz-yüze moleküller arasındaki etkileşimi düşürerek ilginç optoelektronik ve optik özelliklere sahip malzemeler elde etmeyi mümkün kılar. Genellikle, kovalent bağlı eksenel ligandlar,

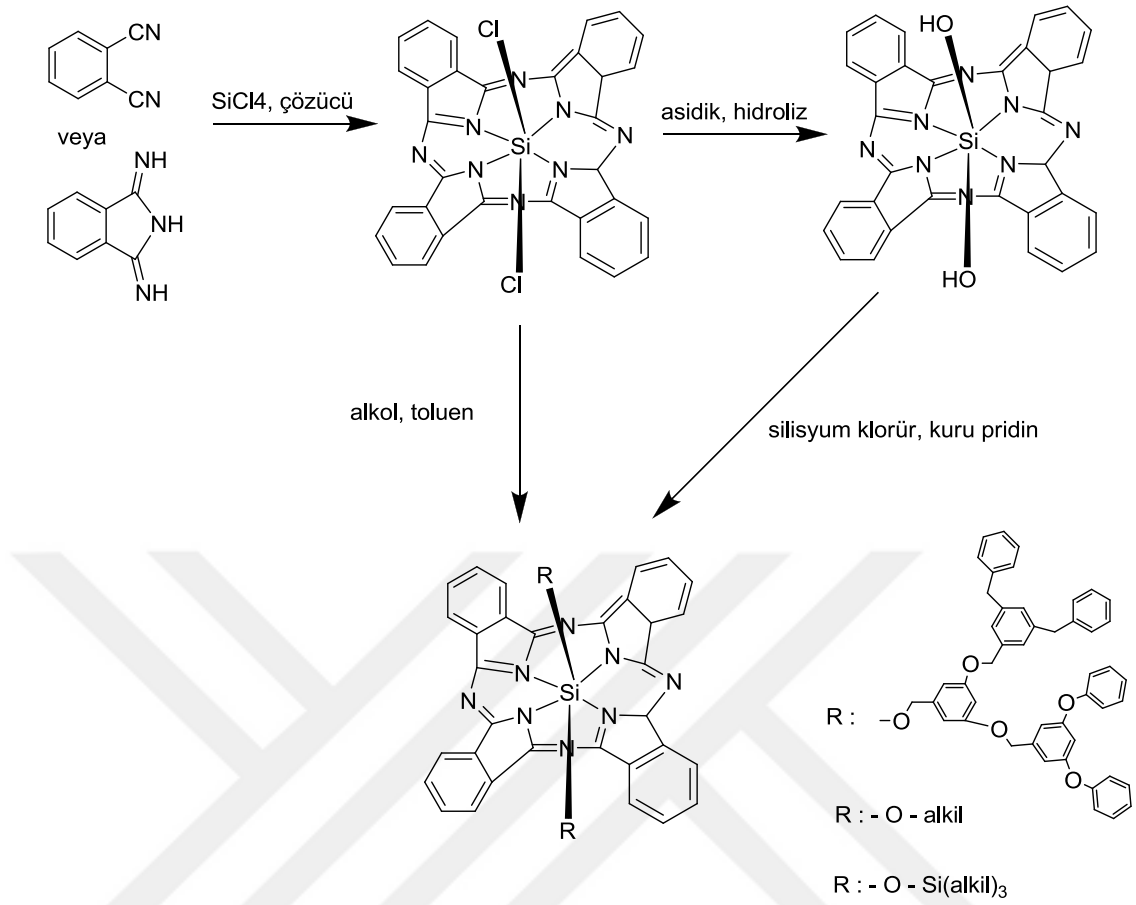
merkezi metal iyonunun +3 veya +4 yükseltgenme basamağına sahiptir. Örnek olarak SiPc, GePc ve SnPc gibi birçok eksenel süstitüe türevi bulunmaktadır. Ayrıca, uygun ligandlar (örneğin piridin), birçok merkez metal iyonu ile koordinasyon bağları oluşturabilir. [58]. Metal ftalosiyeninler çözünürlüğünü arttırmak için piridin ve kinolin gibi bazik çözücüler kullanılabilir.

2.6.2.1. Oksotitanyum (IV) ve oksovanadyum (IV) ftalosiyeninleri

α -OTiPc ve α -ClAlPc, ticari olarak önemli fotoiletken malzemelerdir. Bu maddeler, ftalonitril veya diiminoizindolin ile titanyum triklorür veya alüminyum triklorür arasındaki reaksiyon yoluyla hazırlanır. Bu reaksiyon sonucunda, hidroliz ve α -ClTiPc kompleksinin oksidasyonu gerçekleşir ve α -OTiPc kompleksi elde edilir. Benzer şekilde, α -ClAlPc kompleksi de ftalonitril ve alüminyum triklorür arasındaki reaksiyonla üretilir. Bu bileşiğin seyreltik asit veya baz ile hidrolizi α -HOAlPc'yi elde etmek mümkündür. α -OVPC kompleksi de benzer bir yöntemle hazırlanabilir [59-60].

2.6.2.2. Eksenel olarak süstitüe edilmiş Si, Ga ve Sn ftalosiyeninler

Silikon tetraklorür varlığında, diiminoizindolin veya ftalonitril siklotetramerizasyonu gerçekleştirilerek α -Cl₂SiPc sentezlenebilir [61]. α -Cl₂SiPc'nin sodyum hidroksitli sulu ortamda hidrolizi α -(OH)₂SiPc'ye dönüştürülür. Bu bileşik, α -OSiPc polisiloksan oluşumu için bir ana hammadde olarak kullanılabilir. Ayrıca, α -Cl₂SiPc ve α -(OH)₂SiPc, alkol, alkil halojenürler ve klorosilanlar gibi eksenel süstitüsyon reaksiyonlarına girerek α -R₂SiPc komplekslerinin oluşumuna neden olabilir. (Şekil 2.9) [62, 63]. Bu kompleksler, çoğu organik çözücüde çözünür ve farklı SiPc'lerin eksenel substitüentleri ile de hazırlanabilir.



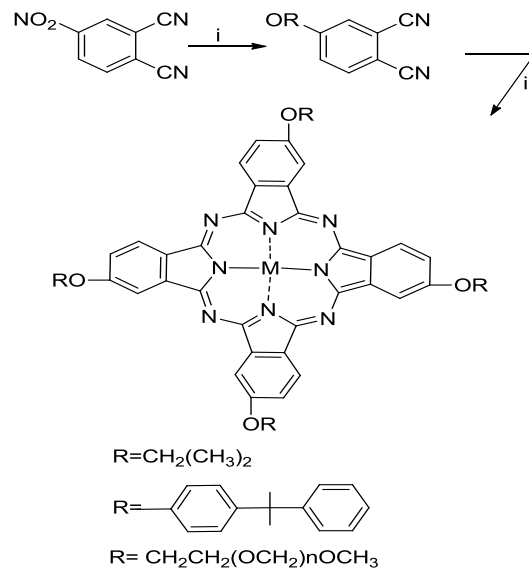
Şekil 2.9. Silisyum ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi.

2.6.3. Benzo süstitüe ftalosiyanınler

Benzen halkasının periferel ($p=2,3,9,10,16,17,23,24$) veya periferel olmayan ($np=1,4,8,11,15,18,22,25$) konumlara süstitüent yerleştirilmesi, benzo-süstitüentleri olmayan H_2Pc ve MPc (MgPc , Li_2Pc ve eksenel süstitüe ftalosiyanın bileşikleri dışında) gibi ftalosiyanınlerin organik çözücülerde çözünlülüğünü büyük ölçüde artırır. Bu moleküller, genellikle kullanılan organik çözücülerde çözünmezler. Metalli ftalosiyanınlerin protonlanmış formları sadece yüksek kaynama noktası bulunan çözücülerde (örneğin konsantre 1-kloronaftalen veya sülfürik asit) ısıtılarak çözünebilirler. Süstitüentler, moleküller arası çekiciliği azaltarak çözücü içindeki çözünlülüğü artırır. Ayrıca, uygun süstitüsyonla halka sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanın sisteminin elektronik özellikleri değiştirilebilir [42].

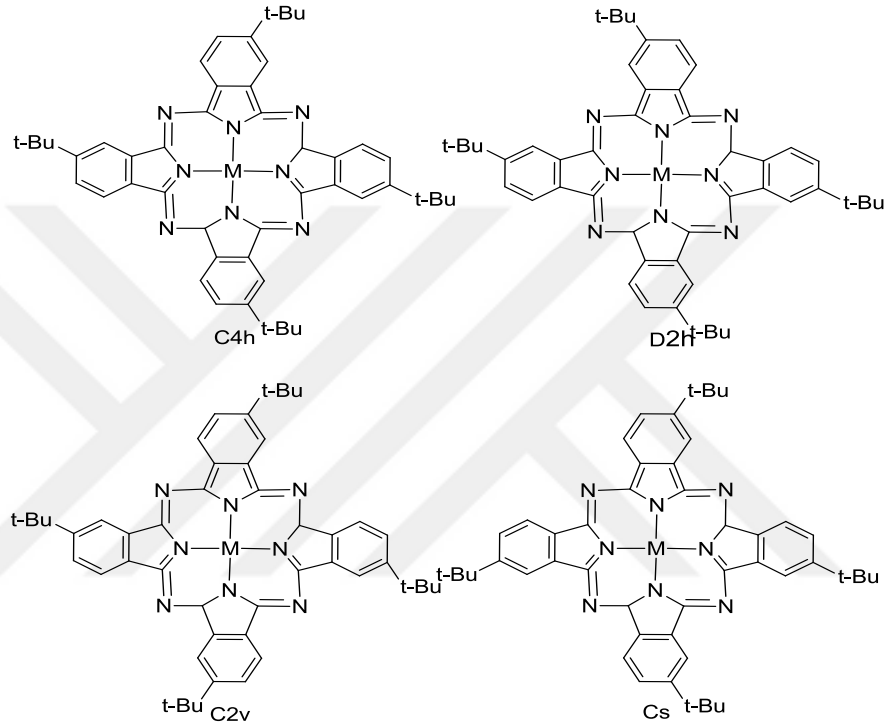
2.6.3.1. Tetra süstitüe ftalosiyaninler

Tetra-tertiyer-butil ftalosiyanin (MPc-t-tb), yaygın organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip olan en popüler ftalosiyanin türevlerinden biridir. Bu kompleksler, dört hacimli süstitüentleri nedeniyle özellik sergilerler. Tertiary-butil grupları, moleküler davranışlar üzerinde minimum elektronik etkiye sahip olmaları nedeniyle sistem bölgesinde görünür absorpsiyon spektrumu ve çözelti elektrokimyası gibi özellikler için uygun bir seçimdir. MPc-t-tb ilk kez, Luk'yanets'in grubu tarafından gösterilen sentez yolu kullanılarak sentezlenmiştir [64,65]. Şekil 2.10'daki alternatif sentez yolu, tertiary-butil-benzenden yola çıkarak ftalonitril elde edilmesi ve daha sonra ftalonitrilin ftalosiyanin sentezi için kullanılmasıdır. Bu yöntem, daha kısa bir sentez yoludur [66]. MPc-t-tb'nin sentezi, 4-tertiyer-butilftalik anhidritin kullanılmasıyla da gerçekleştirilebilir (Şekil 2.10) [67]. Tertiary-butil süstitüentleri, çeşitli metal ftalosiyaninlerin (MPc) sentezinde kullanılan yaygın bir süstitüent türüdür. MPc-t-tb gibi birçok organik çözücünde çözünebilen ve optoelektronik ve optik özelliklere sahip malzemeler elde edilen metal ftalosiyaninler, ekstenel ligandların merkez metal iyonuna bağlanması ile oluşur. MPc-t-tb yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır ve 4-tertiyer-butilftalonitril, H₂Pc-t-tb ve bazı metal türevleri ticari olarak da mevcuttur.



Şekil 2.10. MPc-t-tb için sentez yöntemleri.

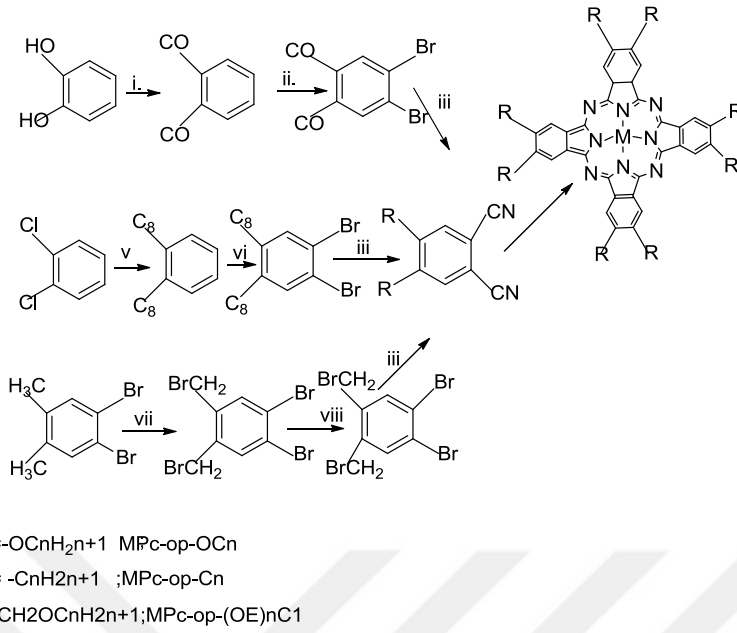
MPC-t-tb genellikle dört regioizomerinin karışımı olarak hazırlanır. Bu simetriler D_{2h} , C_{4v} , C_2 ve C_s simetrileridir. Bu izomerlerin ayrılması için kromatografik yöntemler kullanılır. Asimetrik başlangıç maddeleri olan 4 tersiyerbütülfalonitril gibi maddeler siklotetramerizasyonu sırasında izomerik karışımları oluştururken, simetrik 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan süstitüe ftalosiyenin ürünlerini oluşturur [68,69].



Şekil 2.11. Yapısal izomerlerin gösterimi.

2.6.3.2. Periferal okta (op)-süstitüe ftalosiyeninler

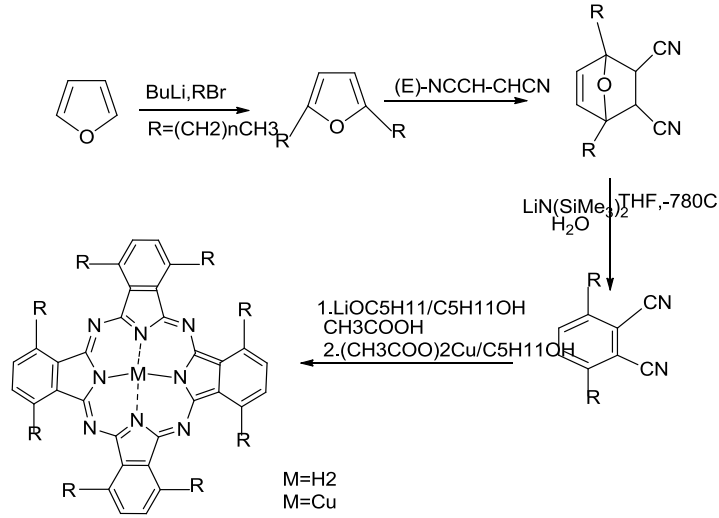
Periferal okta(op)-süstitüe ftalosiyeninler genellikle tek tip izomerdir ve 4,5-disüstitüe ftalonitrillerden sentezlenir [70]. Uygun uzunlukta alkil zincirlerine (çoğunlukla pentilden ($-C_5H_{11}$) daha uzun) sahip türevler, birçok organik çözücünde çözünür. 4,5-dialkilftalonitril bileşiğinin sentez yöntemi, aromatik grubun ve esnek alkil zincirinin arasındaki bağlayıcı grubuna bağlıdır. Bağlayıcı grup, basit bir kovalent bağ (MPC-op-Cn), bir eter bağı (MPC-op-ORn) veya bir oksimetilen kısmı (MPC-op-CH₂On) olabilir. Her durumda, DMF içinde 1,2-dibromobenzen türevi bakır (I) siyanür kullanılarak bromun yerini nitril grubuna bırakır ve ftalonitrile dönüştürülür. [51].



Şekil 2.12. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasübstütüe ftalosiyeninlerin sentez yöntemi.

2.6.3.3. Non-periferal okta (op)-sübstütüe ftalosiyeninler

Cook ve diğer araştırmacılar, sıvı kristal özellikleri olmayan non-periferal okta-alkil sübstütüe ftalosiyeninlerin (MPc-onp-Cn) sentezi için iki yöntem geliştirmişlerdir. Sentez için ilk olarak gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller, uygun 2,5-dialkilfuran (veya tiyofen) ile reaksiyona sokularak elde edilir (Şekil 2.13). Tiyofen yolu basit MPc-onp-Cn'lerin sentezi için daha etkilidir ancak furan yolu daha esnektir ve fonksiyonel gruplarla korunan karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Ayrıca, asimetrik ftalosiyeninlerin sentezinde de bu yöntem kullanılabilir. Furan yolu ayrıca sıvı kristal MPc-onp-COCn serisinin hazırlanması için de kullanılabilir [56, 71].

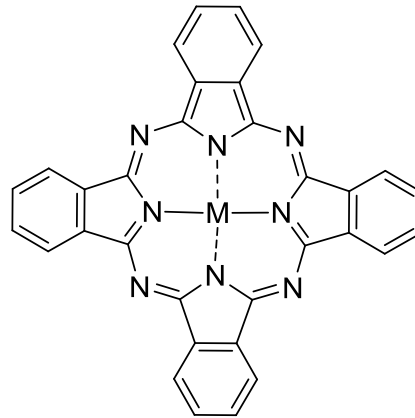


Şekil 2.13. Non-periferel okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentez yöntemi.

2.7. Ftalosiyaninlerin Türleri

2.7.1. Metal içeren ftalosiyaninler (MPc)

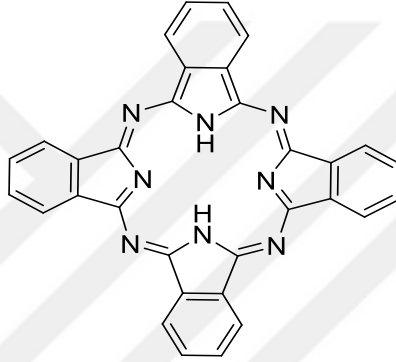
Ftalosiyaninlerin makro halkalarının etrafındaki süstitüentler ve yapısına katılan metaller, sentezleri için önemlidir. Süstitüentsiz ftalosiyaninler, süstitüe ftalosiyaninlere göre termal duyarlıklarından dolayı sentezleri zor şartlarda gerçekleşir. Başlangıç maddesinin çözünürlüğü, reaksiyonun gerçekleşmesinde olumlu etki gösterir. Metalli ftalosiyaninler, ftalonitril ya da diiminoisindolinin metal tuzlarıyla siklotetramerizasyonu sonucu elde edilir. Kullanılan metal tuzlarının çeşitlendirilmesi, merkez atomun değişikliğine ve farklı metalli ftalosiyaninlerin elde edilmesine olanak tanır [72].



Şekil 2.14. Metal içeren ftalosiyanin bileşiminin gösterimi [17].

2.7.2. Metal içermeyen ftalosiyaninler (H₂Pc)

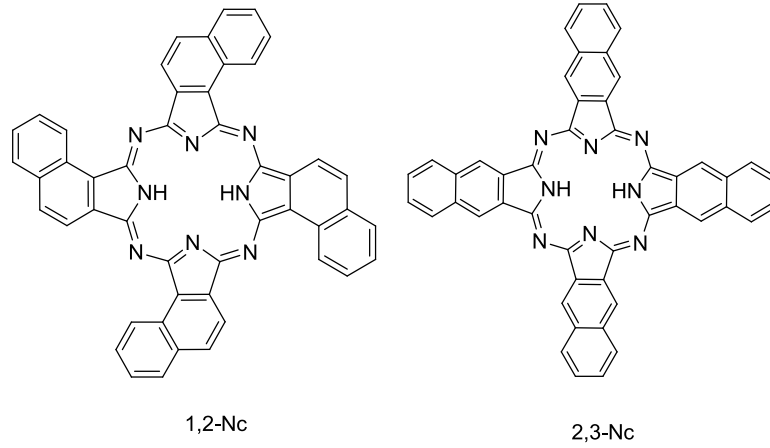
Metalsiz ftalosiyaninler, 1-pentanol, 2-(dimetilamino)etanol gibi çözücüler içinde ftalonitrillerin yüksek sıcaklıkta karıştırılmasıyla elde edilirler [56]. Bu reaksiyonda lityum veya sodyum alkoksit gibi bazlar kullanılır. Bunun nedeni, reaksiyon sonucunda oluşan alkali metal ftalosiyaninlerin, asit varlığında metal ile asit protonunun rahatlıkla yer değiştirebilmesidir. Ftalonitrilin erime noktasındaki sıcaklıkta hidrokinon siklotetramerizasyonu ile çözücüsüz olarak da metalsiz ftalosiyaninler elde edilebilir. Farklı sentez yöntemleri kullanılarak metalsiz ftalosiyanin türevleri de elde edilebilir [72].



Şekil 2.15. Metal içermeyen ftalosiyanin bileşiğinin gösterimi [55].

2.7.3. Naftaftalosiyaninler

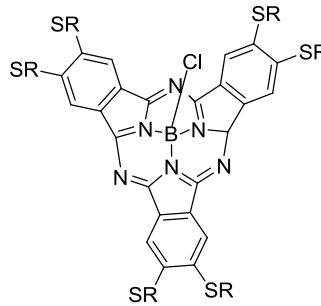
Naftaftalosiyaninler, dört benzoizindolin grubu içeren ve makrosiklik bir yapıya sahip olan bir ftalosiyanin türevidir. Izindolin grupları, çözünürlüğü arttırmasının yanı sıra geniş absorpsiyon aralıklarına da sahiptir. Ayrıca naftaftalosiyaninler yeşil renkte kristallere sahiptir ve kristalleşme yoluyla saflaştırılabilirler. Naftaftalosiyaninler, ince film veya güneş hücreleri gibi alanlarda araştırılmaktadır [73].



Şekil 2.16. Naftaftalosiyenin [73].

2.7.4. Subftalosiyeninler

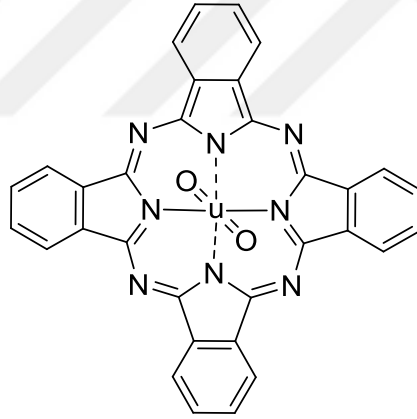
Subftalosiyeninler, bor atomuna üç diiminozindolindeki azot atomlarının bağlanmasıyla oluşan en düşük homologlu 14π -elektron sistemli düzlemsel olmayan aromatik makro halkalardır. Subftalosiyeninler, delokalize 14π -elektron sistemine sahiptir ve UV-vis spektrumunda pikler vererek floresans özellikleri gösterirler. Subnaftaftalosiyeninler, subftalosiyeninlerin bir türevidir ve 20π -elektronluk konjuge sistemlere sahiptir. Her ikisi de parlak renkli maddelerdir ve UV-vis spektrumlarında pikler verirler. Subftalosiyeninler, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle optik veri depolama, düzlemsel olmayan optikler, enerji ve elektron transferinde potansiyel uygulamalarda kromofor olarak kullanılabilirler. Subftalosiyeninler, geniş absorpsiyon katsayısına sahip olduklarından ışıkla çalışan cihazların yapımında kullanılabilirler. Subftalosiyeninler, düşük agregasyon ve yüksek çözünürlük özelliklerine sahiptirler, ancak dimer yapılarına da sahip olabilirler [74].



Şekil 2.17. Subftalosiyenin bileşiğinin gösterimi [74].

2.7.5. Süperftalosiyaninler

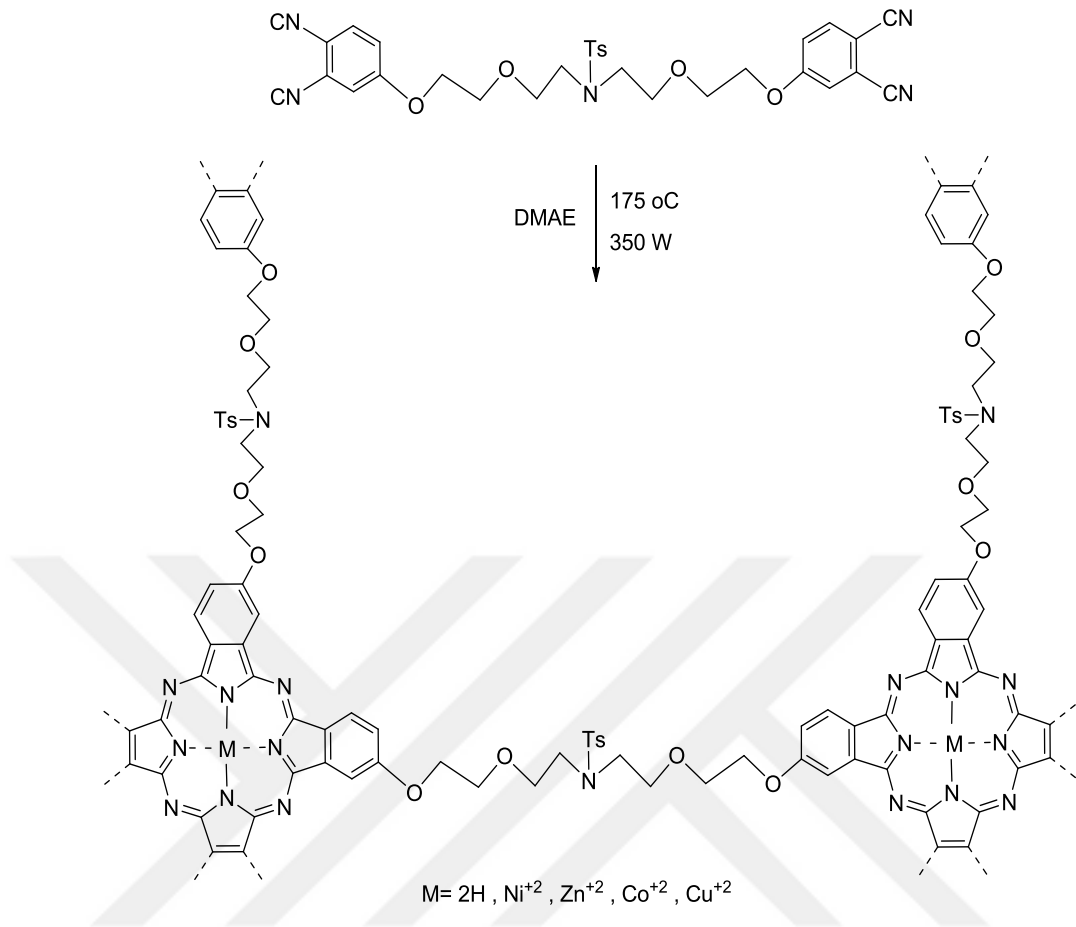
Süperftalosiyaninler, pentakis(diiminoizoidol) komplekslerini içeren ve beş alt birimli siklik birimleri içeren bileşiklerdir. Bu bileşikler, uranyum klorürünün o-disiyanobenzen ile reaksiyonu sonucu oluşur. Ftalosiyaninlerin çekirdeğindeki azot atomları, uranyum atomuyla koordinasyon bağı oluşturarak süperftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar. Süstitüe ftalonitrillerin nemsiz DMF veya kinolin içinde UO_2Cl_2 ile siklopentamerizasyonu sonucu, süperftalosiyaninler izomer karışımları şeklinde elde edilir. Süperftalosiyaninler, asit varlığında bir iminoizoidol halkasını kaybederek dört adet iminoizoidol grubu içeren ftalosiyaninlere dönüşür. Ayrıca Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} gibi iyonların süperftalosiyanin yapısındaki uranyum atomu ile yer değiştirerek dört birimli iminoizoidol içeren ftalosiyaninleri meydana getirebilirler. Süperftalosiyaninler, beş alt birimli iminoizoidol grubunu içermesi nedeniyle halka sayısının artmasına ve UV-vis görünür bölgede kırmızıya kaymasına neden olurlar [75].



Şekil 2.18. Süperftalosiyanin bileşiğinin gösterimi [75].

2.7.6. Polimerik ftalosiyaninler

Bifonksiyonel tetrakarbonil monomerlerin farklı diftalonitril türevleriyle metal ile polisiklopolimerizasyonu sonucu farklı renklere polimerik ftalosiyaninler elde edilir. Bu polimerik ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları büyüktür ve termal kararlılıkları sayesinde düşük molekül ağırlıklı ftalosiyaninlere göre yüksek iletkenlik özellikleri gösterirler [76].



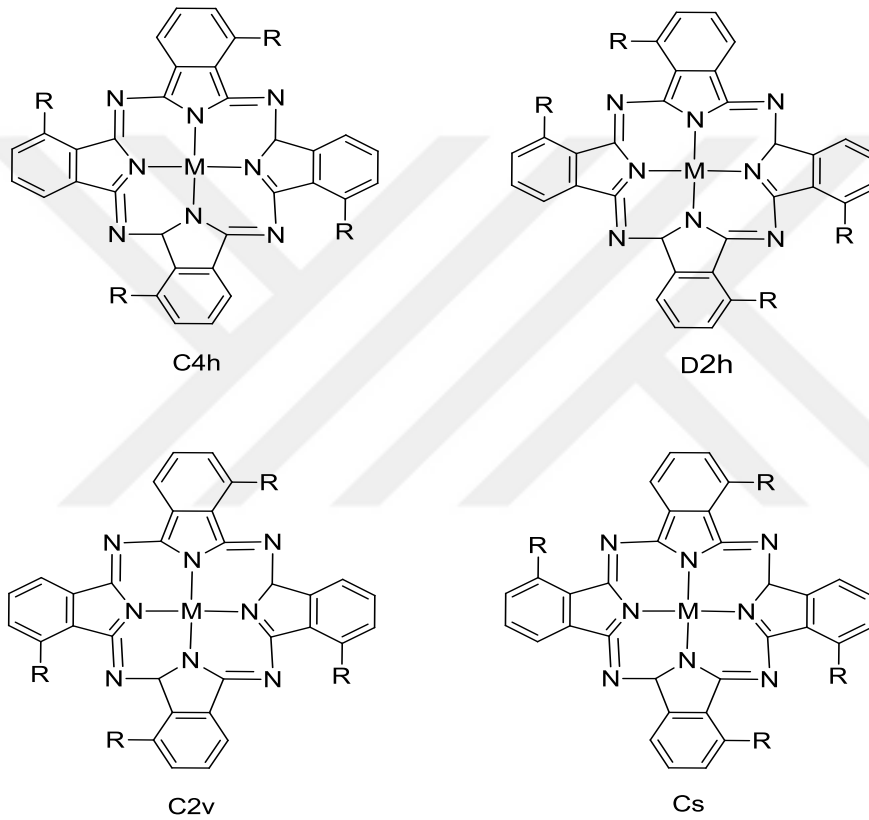
Şekil 2.19. Polimerik ftalosiyeninler [76].

Polimerik ftalosiyeninlerin saflaştırılması için Soxhlet cihazı kullanılır. Bu cihaz, organik çözücü veya asit varlığında tepkimeye girmeyen monomer türevleri ve yan ürünleri ayırmak için kullanılır. Polimerik ftalosiyeninlerin sentezi, reaktantların belirli stokiometrik oranlarda alınarak reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilir ve ftalosiyenin dianyonik formu oluşur. Metal içeren polimer ftalosiyeninler, H_2SO_4 varlığında metal içermeyen polimer ftalosiyenlere dönüştürülür. Polimerik ftalosiyeninler, organik çözücülerde düşük çözünürlük gösterir [72].

2.7.7. Asimetrik ftalosiyeninler

Asimetrik ftalosiyeninler, farklı süstitüe edilmiş bir ftalonitril veya iki farklı ftalonitril türevinin kondenzasyonu sonucu izomer karışımları şeklinde sentezlenir. Monosüstitüe edilmiş ftalonitriller, dört yapısal izomer karışımı oluşturur. Asimetrik ftalosiyeninlerin periferik pozisyonlarında farklı süstitüentler bulunur ve düzenleme

özellikleri vardır. Asimetrik ftalosiyanin bileşiklerinin sentez yöntemleri; istatistiksel kondenzasyon, polimerik destek yöntemi ve subftalosiyanin yöntemi. Bu yöntemlerin her biri, farklı izoindolin gruplarını içeren asimetrik ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılabilir. Polimerik destek ve subftalosiyanin yöntemleriyle periferel grupların üçü aynı ve bir tanesi farklı olan tek bir ürün sentezlenebilir. Asimetrik ftalosiyanin sentezi, subftalosiyanin yöntemiyle gösterilmiştir (Şekil 2.20) [77].

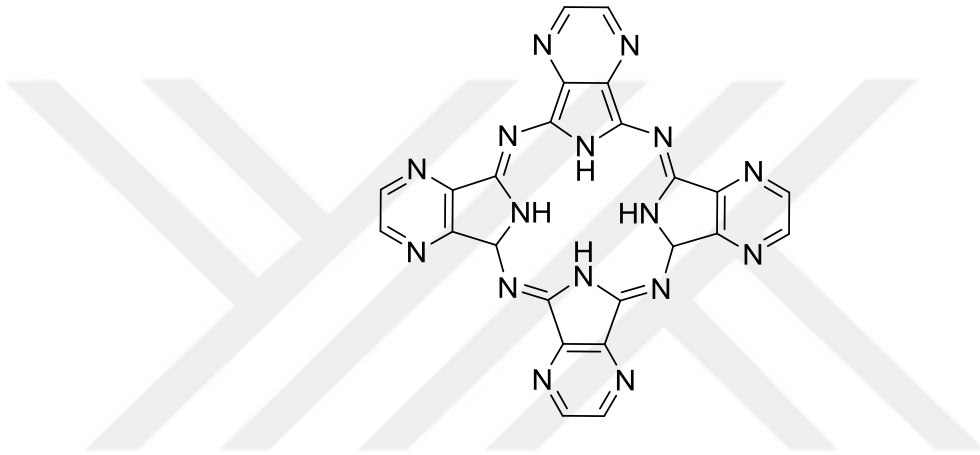


Şekil 2.20. Asimetrik ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerik karışımı.

İstatistiksel kondenzasyon yöntemi, iki farklı ftalonitril türevinin kondenzasyonu sonucu altı farklı yapısal izomer karışımı halinde asimetrik ftalosiyaninlerin sentezlendiği bir yöntemdir. Bu yöntem, günümüzde en çok karşılaştığımız yöntemler arasındadır [77].

2.7.8. Azaftalosiyeninler

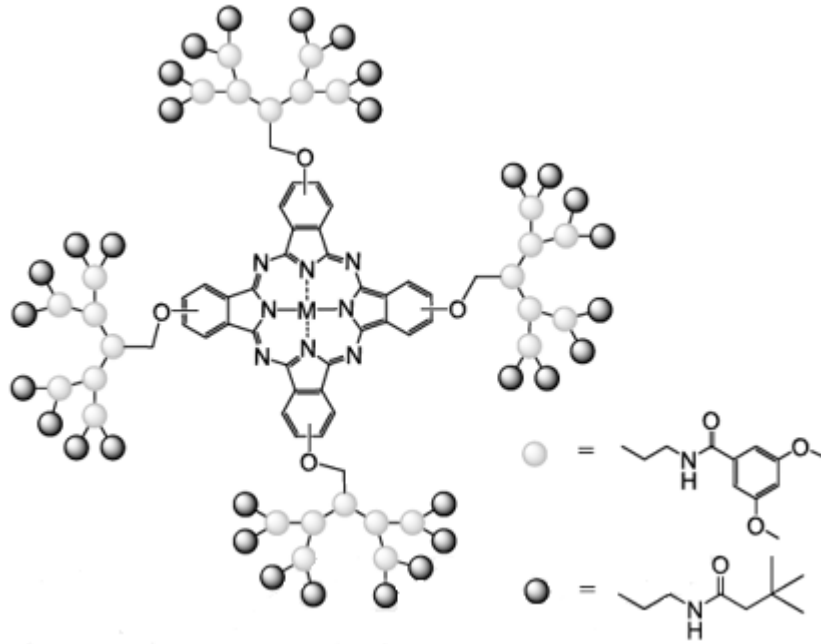
Azaftalosiyeninler, dört pirazin halkasının porfirazin ile kondenzasyonu sonucu sentezlenen sentetik boyalardır. Bu boyalar, ftalosiyeninlerin aza analoglarıdır ve benzen halkalarındaki karbonlar, azot atomları ile değiştirilerek oluşurlar. Yapılarında bulunan fazla miktardaki azot atomları, makro halkaların polaritesini artırır ve diğer ftalosiyenlere göre daha iyi çözünürlük sağlar. Ayrıca halkadaki azotun varlığı, azaftalosiyeninlerin boya, fotodinamik terapi ve benzeri alanlarda kullanılabilmesini sağlar [78].



Şekil 2.21. Azaftalosiyeninler [78].

2.7.9. Dendrimerik ftalosiyeninler

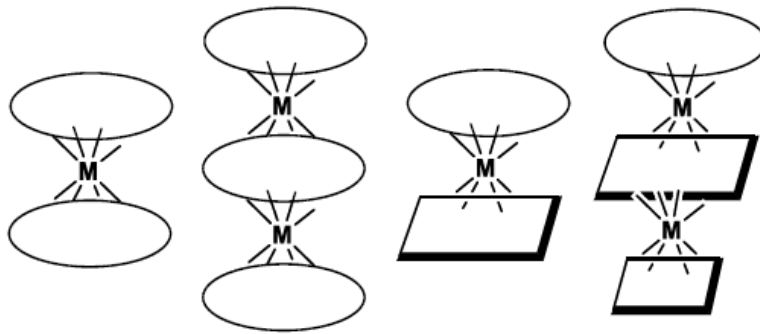
Dendrimerik ftalosiyeninler, belli bir molekül ağırlığına ve tekrarlanan birimlere sahip makromoleküllerdir [79,80]. Yeni dendrimerik ftalosiyeninlerin sentezi son yıllarda aktif araştırma alanlarından biridir ve bu tür moleküllerin içerdikleri farklı fonksiyonel gruplar ilgi çekmektedir. Katı moleküler düzen, ftalosiyenin halkasına bağlı dendritik uçların pozisyonu, büyüklüğü ve sayısı gibi faktörler, bu moleküllerin özellikleri üzerinde kontrol sağlamaktadır [79,81]. Dendrimerik ftalosiyeninler, özellikle elektronik ve optik özellikleri sebebiyle, ileri teknolojik malzemelerin üretiminde çok önemlidirler. Santi Nonell ve diğer araştırmacıların sentezlediği katyonik dendrimerik ftalosiyenin bileşiği, potansiyel bir antimikrobiyal fotosensitör olarak ilgi çekici bir çalışma olarak kabul edilmektedir [82].



Şekil 2.22. Dendrimerik ftalosiyanin örneği.

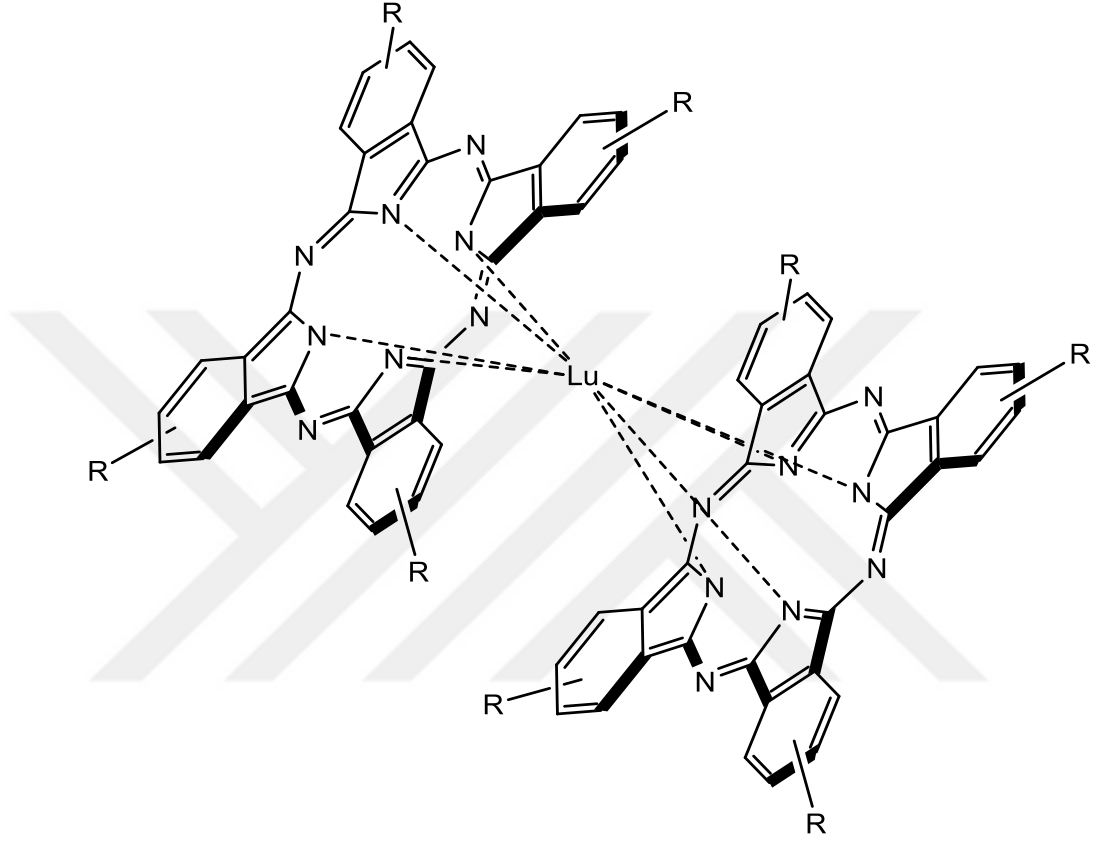
2.7.10. Sandviç ftalosiyaninler

Sandviç ftalosiyaninler, birbirine bağlanmış ftalosiyanin halkaları ve çeşitli metal bağlantı elemanlarından oluşan moleküllerdir. Genellikle Lantanit metal iyonları (örneğin lutesyum, Lu^{3+}) kullanılarak iki veya üç ftalosiyanin halkalı kompleksler oluşturulur. Bu kompleksler, sandviç kompleksleri olarak isimlendirilirler ve kararlı nötral radikal formları ve güçlü bağlanmış ftalosiyanin halkaları arasındaki kuvvetli elektronik etkileşim nedeniyle ilginç elektronik özelliklere sahiptirler. Aynı (homoleptik) veya farklı (heteroleptik) ftalosiyanin halkaları içeren sandviç ftalosiyaninler sentezlenebilirler [83].

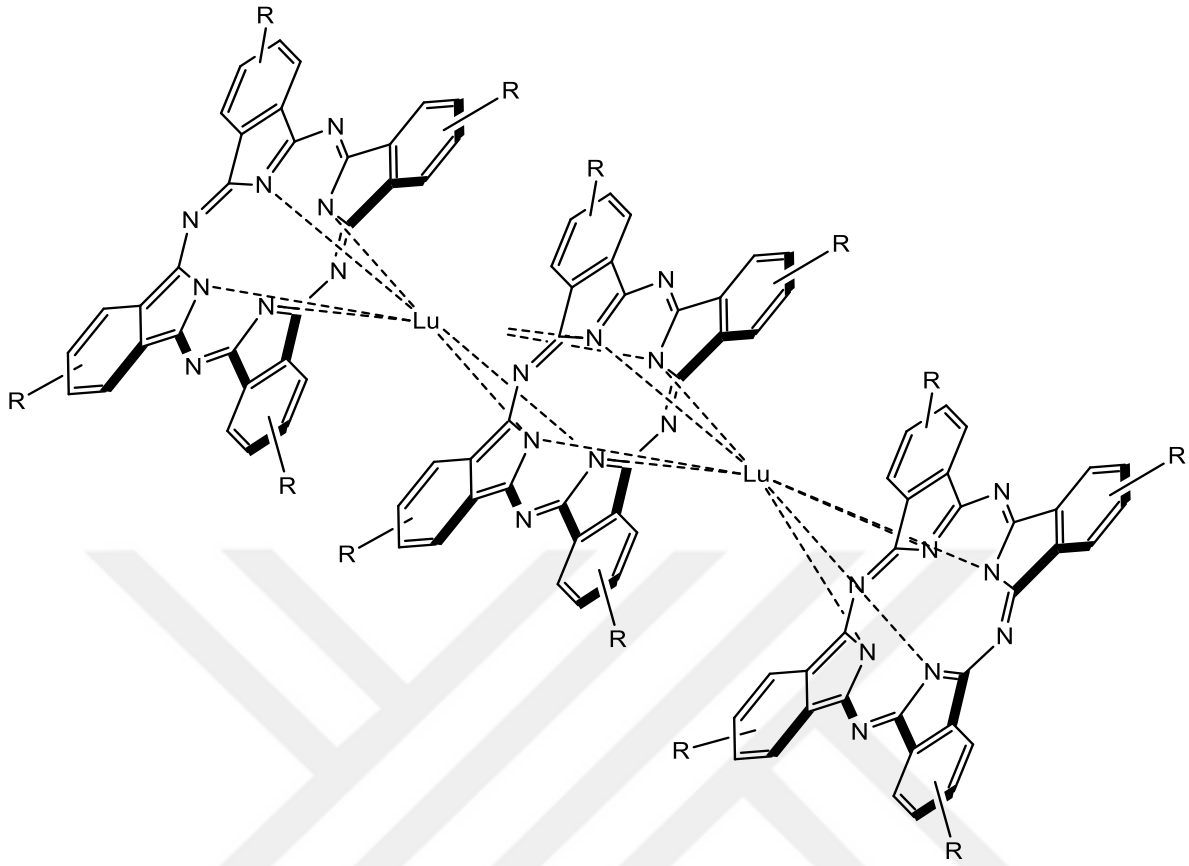


Şekil 2.23. Sandviç tipi ftalosiyaninlerin gösterimi (temsili).

Son zamanlarda birçok homoleptik ve heteroleptik çift veya üç katmanlı ftalosiyanın kompleksi sentezlenmiştir. Tatiana V. Dubinina ve meslektaşları tarafından yapılan çalışmada, Lu, Er ve Eu metalleri ile sentezlenen iki ve üç katmanlı sandviç tipi ftalosiyanınlar örnek olarak verilmiştir. [84].



Şekil 2.24. İki katlı sandviç ftalosiyanın bileşiği.



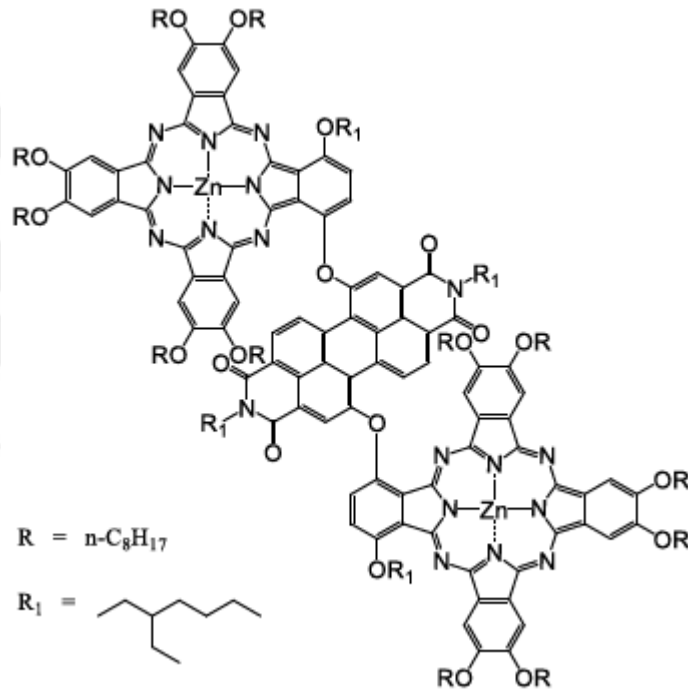
Şekil 2.25. Üç katlı sandviç ftalosiyanin bileşiği.

2.7.11. Top tipi ftalosiyaninler

Top tipi ftalosiyaninler, ftalosiyanin halkalarının üst üste konumlandırılması yerine, halkaların uç uca eklenmesiyle oluşan moleküllerdir. Bu sınıf bileşiklerin, kendilerine özgü optik ve elektronik özellikleri vardır ve bu özellikler sebebiyle çok farklı uygulama alanı için potansiyel göstermektedirler [85,86]. Top tipi ftalosiyaninler, periferde dört köprülü süstitüent içeren ve iki ftalosiyanin monomeri düzenleyen bir yapıya sahiptir [87]. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, bu bileşiklerin, iki metal merkezine veya yüz yüze ftalosiyaninler arasındaki geniş etkileşimler yelpazesine bağlı olarak, elektriksel, gaz algılama, doğrusal olmayan, optik ve elektrokimyasal özellikler gibi çeşitli alanlarda ilginç özellikler sergilediğini ortaya koymuştur. Bu nedenle, top tipi metaloftalosiyaninler, farklı teknolojik uygulamalarda artan bir ilgiyle karşılaşmaktadır. Al Sad Başak ve arkadaşları tarafından elektrokataliz ve OFET özelliklerinin incelenmesi için sentezlenen mononükleer ve top tipi metaloftalosiyanin kompleksinin bir örneği literatürde görülmektedir [88].

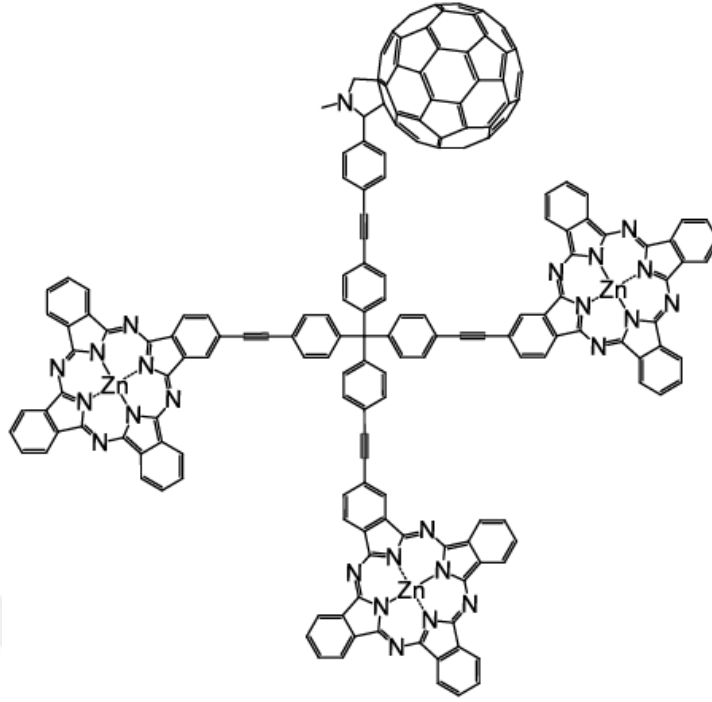
2.7.12. Binükleer ve multinükleer ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin farklı bir sınıfı, binükleer ve multinükleer veya çok çekirdekli ftalosiyaninlerdir. Bu dimerik ve polimerik türevler, mononükleer türevlerine kıyasla oksijen indirgenmesinde daha etkilidir. Bu nedenle, elektrokataliz için çok daha etkili olabileceği düşünülen bu tür bileşiklerin sentezi üzerine yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Örneğin, Xiaobo Sun ve arkadaşları, perilendiimid ile çinko metali içeren bir binükleer ftalosiyanin sentezlemiş ve fotofiziksel özelliklerini incelemişlerdir [89].



Şekil 2.26. Binükleer ftalosiyanin örneği.

Multinükleer ftalosiyanin bileşikleri, sentezleri sırasında düşük verimler elde edilmesi ve farklı izomer karışımlarından ayırt edilmesinin zorluğu gibi zorluklara rağmen literatürde hala yer almaktadır. Şekil 2.27'de, Maurizio Quintiliani ve arkadaşlarının sentezlediği bir fullereni birleştiren tetrafenilmetan çekirdekli ve üç ftalosiyanin kompleksi, multinükleer ftalosiyaninlere verilecek güzel bir örnektir [90].

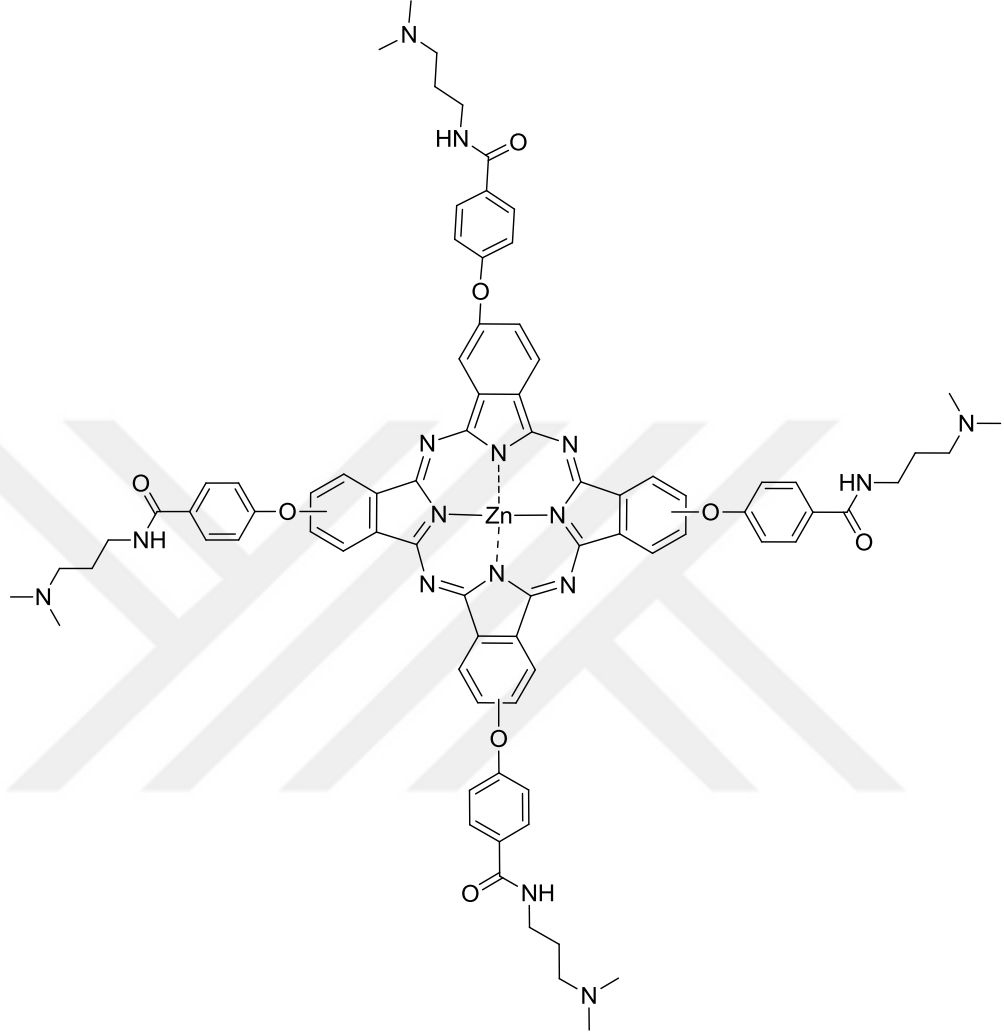


Şekil 2.27. Multinükleer ftalosiyanin örneği.

2.7.13. Çözünebilir ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler genellikle suda çözünmezler. Ancak, periferik konumlara bağlanan çeşitli süstitüentlerle çözünürlükleri artırılabilir ve fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilir. Suda çözünebilir ftalosiyaninler biyotıp ve tıbbi uygulamalar için önemlidir. Ayrıca, sulu ortamdaki reaksiyonların katalizörü olarak da önemli bir uygulama alanına sahiptirler. Sulu ortamdaki reaksiyonların katalizasyonu şu anda büyük ilgi çekmektedir [91]. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü genellikle çekirdek etrafındaki tersiyer bütil alkil, alkoksi, alkiltiyo, taç eter gibi apolar veya polar gruplar sayesinde artırılabilir. Bunun yanı sıra, çözünebilir ftalosiyanin bileşikler sülfonamid, karboksilat ve kuaterner amonyum grupları içermektedir. Bu tür bileşikler biyolojik ve tıbbi uygulamaların yanı sıra sulu ortamdaki katalizörler olarak da kullanılmaktadır ve halen büyük bir ilgi görmektedir [92,93]. Ftalosiyaninlerin suda çözünmesi, polioksietilen gruplarının varlığı ve hidroksillerin bulunması gibi faktörlere bağlıdır [94]. Bu çalışmada, en yüksek sayıda süstitüe sahip olan tetra ve okta-süstitüe ftalosiyaninler çözünebilir olarak incelenmiştir. S. Çolak ve M. Durmuş tarafından örnek olarak sunulan çalışmada ise, suda çözünebilir periferik tetra

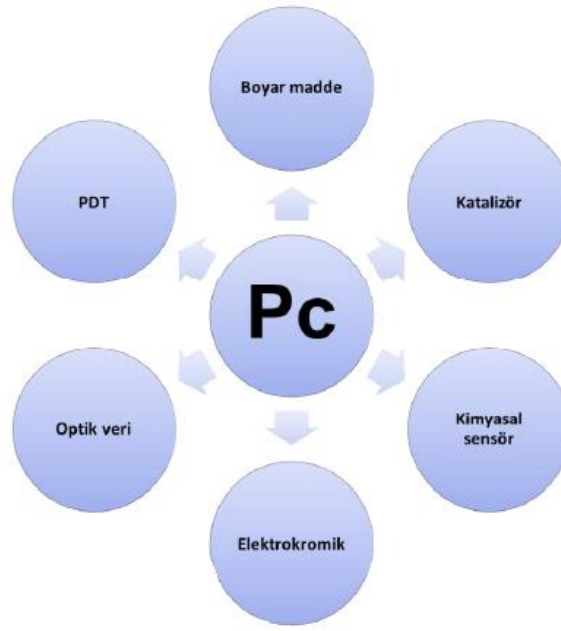
süstitüe metal ftalosiyanin kompleksinin sentezi gerçekleştirilerek, bu bileşğin fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir [95].



Şekil 2.28. Suda çözünebilir tetrasüstitüe ftalosiyanin örneği.

2.8. Ftalosiyanin Uygulama Alanları

Ftalosiyaninler, benzersiz fiziksel, elektrokimyasal ve optik özellikleri nedeniyle 1907'deki keşfinden bu yana çalışmalar yapılmış ve birçok teknolojik ve terapötik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı ftalosiyanin türevlerinin elde edilmesiyle, kullanım alanları daha da genişlemektedir. Şekil 2.29, ftalosiyaninlerin yaygın kullanım alanlarından bazılarını göstermektedir [96].



Şekil 2.29. Ftalosiyanin bileşiklerinin kullanım alanları.

2.8.1. Boyar madde ve renklendirici

Ftalosiyaninler, mavi-yeşil renk aralığında çeşitli tonlara sahip olan solmaya karşı mükemmel dayanıklılığa sahip pigmentlerdir. Yüksek pigment yoğunluğuna sahip olan bu bileşikler, saf olarak elde edilmesi kolaydır ve saflaştırma işlemleri nispeten düşük maliyetlidir. Ftalosiyaninler, ilk kez Monastral Blue adıyla 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmış ve üstün özellikleri nedeniyle boyar maddeler olarak farklı alanlarda kullanım alanı bulmuştur. Bakır ftalosiyanin taneciklerinin parlaklığı, sülfürik asit içinde yeniden çöktürme işlemi ile artırılabilir. Ayrıca sülfonlanmış ftalosiyaninler, tekstil sanayinde yüksek çözünürlüklü ve kalıcı boyalar olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1].

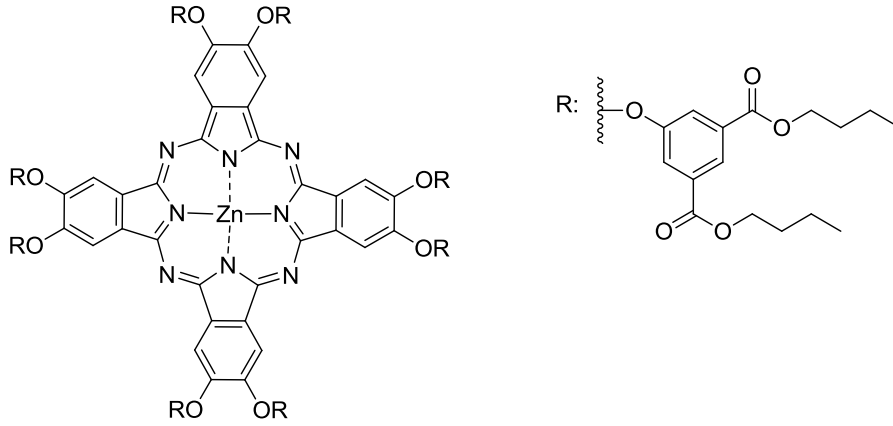
Ftalosiyaninler, plastikte ve metal yüzeyin boyanmasında kullanılabilen boyar maddelerdir. Bunun dışında, inkjet dolma kalem mürekkeplerinde de kullanılabilirler. Günümüzde, binlerce tonluk yıllık üretim hacmine sahiptirler. Metal yüzey ftalosiyanin kaplama işlemi, ftalonitril aseton solüsyonuyla muamele edilmiş metal yüzeyin etüv içinde 350°C sıcaklık uygulamasıyla renklendirilmesiyle tamamlanmaktadır [1,8].

2.8.2. Katalizör olarak kullanım

Ftalosiyenin bileşikleri, çoğu metal iyonu ile koordine edilebilir ve bu özellikleri sayesinde merkez metalin özelliklerine bağlı olarak kataliz etkisi gösterebilirler. Redoks-aktif metal iyonlarını içeren Pc'ler, bazı kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilirler. Bu reaksiyonlar, çözelti içinde homojen katalizasyonla gerçekleştirilebileceği gibi, düşük çözünürlüklü MPc'lerde geri kazanım kolaylığı sağlayan katı heterojen ortamlarda da gerçekleştirilebilir. Heterojen katalitik sistemler kullanılarak oksijen indirgeme reaksiyonu ile düşük maliyetli yakıt hücreleri geliştirilebilir. Bazı metalloftalosiyeninler, hidrojenin indirgenmesini katalizleyerek suyu hidrojene dönüştürme avantajı sağlarlar. Demir Pc ve Kobalt Pc'ler, tiyol uzaklaştırması ham petrolde mümkündür [97]. MPc'ler, zeolit matrisine immobilize edilerek oksidasyon reaksiyonlarında kullanılabilir [98]. Örneğin, demir, kobalt ve vanadyum içeren Pc'ler, benzin gibi yakıtlarda bulunan kükürt bileşiklerinin uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılabilir [25-28].

2.8.3. Kimyasal sensörlerde kullanım

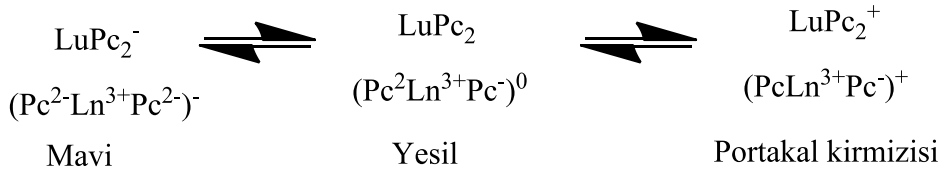
Ftalosiyenin bileşiklerinin elektriksel, optik ve redoks özellikleri sayesinde sensör olarak kullanılmalarına olanak sağlar. Kristal tabaka olarak kimyasal sensörler üzerinde kullanıldıklarında, çözücü buharlarını ve azot oksit gazlarını algılayabilirler. Ftalosiyeninlerin stabilitesinin yüksek olması ve çeşitli kimyasallara karşı dirençli olması, mikroelektronik aletlerle çalışmaya uygun olması sensör uygulamalarında avantaj sağlar. Double-decker ftalosiyeninler, kimyasal sensör olarak kullanılmak için en uygun bileşiklerdir. Floro-substitüe Pc'ler ise polar çözücüler içinde yüksek çözünürlük gösterirler ve sensörlerde iyi bir elektron donörü görevi görürler [99-101]. Oktasüstitüe isoftalik asit pentil esterli çinko (II) Pc, NO₂ gazı için bir gaz sensörü olarak kullanılabilirliği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (Şekil 2.30) [102].



Şekil 2.30. Gaz sensör özelliği gösteren ftalosiyanin.

2.8.4. Elektrokromik görüntülemeye kullanım

Elektrik alan uygulandığında malzeme renginin çift yönlü olarak değişmesi, elektrokromizm olarak adlandırılır. Ftalosiyanin bileşikleri arasında redoks özellik gösteren bazıları akıllı malzeme olarak kullanılabilen ve görüntü panolarında kullanılan elektrokromik özellik göstermektedir. Nadir toprak metallerinden elde edilen bisftalosiyaninler iyi çalışılmış elektrokromik özelliklere sahip Pc türevleridir. LnHPc_2 ve LnPc_2 genel formüllü ürünler, bu bileşiklerin sentezlenmesiyle elde edilir ve doğal yeşil renkte LnHPc_2 ve doğal mavi renkte LnPc_2 olarak bilinir. Dianyon yapıdaki lantanit bisftalosiyanin, elektrokromik, manyetik, spektral ve yapısal çeşitli özelliklere sahiptir. Elektrokromik renk dönüşümü, Şekil 2.31'te gösterilmiştir.



Şekil 2.31. Lantanit bisftalosiyanin elektrokromik dönüşüm gösterimi.

Pc bileşiklerinin elektrokromik özelliği, günümüzde ticari uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu özellik, araba aynalarında yansımayı engellemek, kamuflaj eşyaları üretmek, şarj ömrü göstergeleri yapmak, güneş gözlüklerinde kullanmak gibi amaçlarla kullanılmaktadır [103].

2.8.5. Optik veri depolamada kullanım

Optik yöntemler kullanılarak verilerin kaydedilmesi, saklanması ve geri dönüştürülmesi, optik veri depolama işlemleri aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Manyetik ortamlarda veriler disk ve bantlara kaydedilirken, düşük maliyetli yarıiletken diod lazerler için boyar özellikte malzemeler üzerinde araştırmalar yoğunlaştırılmaktadır [104]. Ftalosiyanın yüksek kimyasal kararlılığı, optik veri depolama için çekici malzemeler haline getirmiştir. İnce bir film tabakası halinde kaplanan ftalosiyaninlere lazer uygulanarak noktasal ısıtma yapılır. Bu noktasal ısıtma sonucunda, nokta şeklinde delikler oluşur ve bu delikler okuma veya yazma işleminde kullanılır. Bu nedenle, ftalosiyaninler optik veri depolama için umut verici bir malzeme sınıfıdır [1].

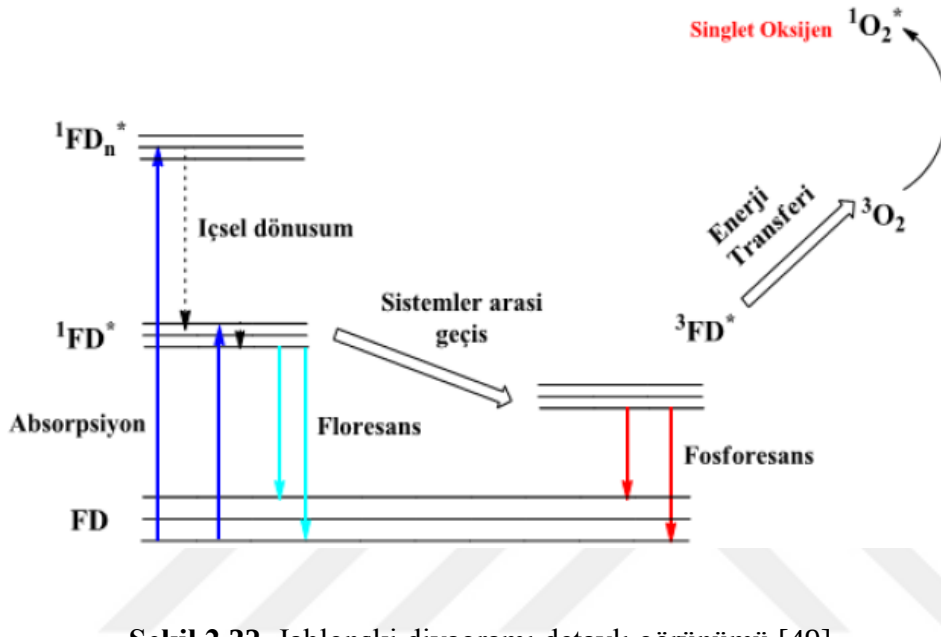
2.8.6. Fotodinamik terapi

Fotodinamik terapi (PDT), Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi'nin (USFDA) 1960'ların başında onay verdiği hematoporfirin türevi ilaç Photofrin (PH) klinik çalışmalarında çeşitli kanser türlerinde kullanılmaya başlanmasıyla ortaya çıkmıştır. İlk kez 1995 yılında USFDA tarafından deri hastalıkları için onaylanmıştır. Cerrahi müdahale radyoterapi ve kemoterapi gibi kanser tedavi yöntemleri arasında en yaygın olanlarından farklı olarak PDT neredeyse hiç yan etkisi olmadan etkili bir tedavi yöntemi olarak umut vaat etmektedir.

PDT'de, ışığa duyarlı bir madde olan fotosensitizer (Pz) invaziv veya topikal olarak hastaya enjekte edilir. Belli bir konsantrasyondaki Pz tümörlü dokuda birikir ve belli bir dalga boyundaki ışığın uygulanması sonucu oldukça reaktif ve toksik serbest radikaller ($^1\text{O}_2$) ortaya çıkar. Bu serbest radikaller sadece o bölgedeki hücrelerin ölümüne (nekroz) neden olur. $^1\text{O}_2$ moleküllerinin doku içindeki ömrü kısadır (5×10^{-7} s) ve bölgeseldir (difüzyon = 0,1 μm). Işığa duyarlı Pz ajanları, tümörlü dokuda sağlıklı hücrelerden daha fazla birikir. Böylece, sadece hastalıklı doku temizlenir. PDT'de, üç bileşen rol oynar: [105],

- Toksik olmayan uygun özelliklerde bir Pz.
- Görünür ve infrared (UV-Vis) bölgede dalgaboylu ışık (600-800nm)
- Moleküler oksijen varlığı

PDT etki mekanizması: PDT'nin etki mekanizması Jablonski diyagramıyla açıklanabilir. Bu mekanizmada, uygun dalga boyundaki ışığın Pz'yi uyararak moleküler oksijeni singlet hale çevirmesiyle singlet oksijen meydana gelir. Singlet oksijen ROS olarak adlandırılır ve oldukça reaktiftir, bu nedenle hücrelerde toksik etki göstererek yıkıma neden olur.



Şekil 2.32. Jablonski diyagramı detaylı görünümü [49].

Fotodinamik terapi sırasında kullanılacak fotoduyarlayıcı maddenin belirli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Ftalosiyanin gibi maddelerin sentezlenmesi ve kullanılabilirliğinin belirlenmesi için bu özellikler dikkate alınmalıdır. Ayrıca, görünür bölgedeki dalga boylu ışıkla uyarılabildiği için hastaya verilen fotoduyarlayıcı maddenin vücuttan atılması sağlanmadan güneş ışığı ile temas etmemesi önemlidir. Bu nedenle, hedef bölgeye spesifik gruplar veya moleküller eklenerek, sadece tümörlü dokularda hasara sebep olan singlet oksijenin oluşması sağlanabilir ve sağlıklı hücreler etkilenmez.

- Fotodinamik terapide uygun dalga boyunda (600-800nm) ışık Emilimi gereklidir çünkü kırmızı ışığın diğerlerine göre dokuda daha derinlere ulaşabilme özelliği vardır.
- Suda çözünürlük: Fotosentizerin doğrudan hastaya verilebilir ve kan dolaşımıyla hedef hücrelere ulaşmaktadır. Bu yüzden su içinde çözünür olması

gerekmektedir. Eğer Pz suda çözünmezse, tedavi etkinliği ve hastanın sağlığı (örneğin damar tıkanıklığı gibi) olumsuz etkilenebilir.

- Hemouyum ve biouyum: Seçilecek Pz maddesi kan ile uyumlu ve vücutta toksik etkilere sebep olmamalıdır.
- Singlet oksijen kuantum verimi: Fotosentizer olarak kullanılan maddenin, ışıkla etkileştiğinde yüksek verimde reaktif oksijen oluşturması, yani singlet oksijen kuantum verimine sahip olması gereklidir.
- Hedefe özgüllük: PDT'de kullanılan fotoduyarlayıcının, tedavi sırasında sağlıklı hücrelere zarar vermeden sadece kanserli dokuda birikerek reaktif oksijen türlerinin oluşumunu gerçekleştirmesi önemlidir [96].

2.9. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmayan ve metalli ya da metalsiz ftalosiyaninler, süblimasyon ya da derişik sülfürik asit içinde çözme ve ardından buzlu veya soğuk suda çöktürme yöntemleriyle saflaştırılabilir. Basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de su ve organik çözücüler kullanılarak uygulanabilir. Ancak, süstitüe olmayan ftalosiyaninlerin çözünürlük sorunları nedeniyle genel kristalizasyon ve kromatografi yöntemleriyle saflaştırılması mümkün değildir. Bunun yerine, çözünürlüğü artırılmış süstitüe ftalosiyaninler için alumina veya silikajelin gibi sabit fazlar kullanarak kolon kromatografisi tekniğı tercih edilebilir. Kristalizasyon ve ekstraksiyon yöntemleri de uygulanabilir. Süstitüe ftalosiyaninlerdeki olası dipol girişimleri nedeniyle süblimasyon yöntemi uygun değildir. Bazı süstitüe ftalosiyanin bileşikleri asitlere karşı hassas olduklarından sülfürik asitle saflaştırma yöntemi kullanılmamalıdır. Safsızlıklar, su ve organik çözücülerle basit yıkama ve ekstraksiyon gibi yöntemlerle uzaklaştırılabilir [17].

2.10. Ftalosiyaninlerde Agregasyon

Pc (ftalosiyanin) halkaları, monomer yapılarından başlayarak, dimer ve daha büyük kompleks yapılar oluşturmak için üst üste istiflenirler. Bu süreç, kimyasal bağ oluşumu olmadan gerçekleşen bir agregasyondur. Agregasyon, Q bandının maviye doğru kaymasına (hipsokromik kayma), bandın yarılmasına ve genişlemesine neden olur ve absorpsiyon spektrumunu etkiler. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde, aksiyel

ligandların varlığı nedeniyle agregasyon bazı durumlarda gözlenmez fakat dört koordinasyonlu komplekslerinde sıklıkla karşılaşılır.

Agregasyon, özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir sorundur. Agregasyon, moleküllerin birbirleriyle etkileşime girdiği ve çözelti içinde büyük parçacıklar oluşturduğu bir süreçtir. Agregasyon sonucu, moleküllerin optik ve fiziksel özellikleri değişebilir ve bu, özellikle optik özellikleri kritik olan fotodinamik terapi gibi uygulamalar için büyük bir sorundur. Bu nedenle, çalışmalar genellikle agregasyonu önlemek veya azaltmak için uygun çözücüler, yüzey aktif maddeler veya diğer çözülmüş gazlar gibi uygun koşullar altında gerçekleştirilir. Hidrofilik gruplarla süstitüe edilmiş ftalosiyanınler, düzleme dik bir şekilde istiflenirler. Agregasyonun ana sebebi, hidrofobik karakterdeki itici kuvvettir ve su ile temas etmeye eğilimli değildir. Bu nedenle, ftalosiyanınler daha yüksek sıralanmış kümeler oluşturma eğilimindedirler [106].

Metallerin agregasyon sıralaması $Cu > H > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$ şeklindedir. Fotodinamik terapide, fotoduyarlı maddelerin birikmesi sonucu oluşabilecek istenmeyen yan etkilerin önlenmesi önemlidir. Ftalosiyanın molekülleri fotoduyarlı madde olarak kullanılabilir, ancak agregasyon eğiliminde olan ftalosiyanınler etkisiz hale gelirler. Agregasyonu önlemek için, Pc halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması gerekmektedir. Bu, agregasyon eğilimini azaltır ve periferde süstitüye edilmemiş Pc bileşiklerinin çözünürlüğünü artırır.

Pc halkasının α -konumunda periferik grupların süstitüsyonu, halkanın düzlemsellikten sapmasına neden olur ve uygun süstitüent yapıları seçilerek agregasyon belirgin bir şekilde azaltılabilir. Bağlanma noktasının yakınında sterik engel oluşturma, uzun esnek zincirlere sahip süstitüentler, kapaticı gruplar ve dendrimer süstitüentler gibi yaklaşımlar, β -konumundaki periferik grup süstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için geliştirilebilir. Bu yöntemler, moleküllerin birbirleriyle etkileşimini azaltarak tekil moleküller halinde kalmasını sağlar ve fotodinamik terapi gibi uygulamalar için daha etkili hale getirir. Ayrıca, bu yaklaşımlar, optoelektronik cihazlar ve optik veri depolama gibi diğer uygulamalarda da önemli olabilir [17].

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Tüm kimyasallar ticari tedarikçilerden satın alınmış ve saflaştırılmadan kullanılmıştır. 2-tiyositozin/4-Amino-2-tiopirimidin, 3-nitroftalonitril, dimetilsülfoksit (DMSO), N,N-dimetilaminoetanol (DMAE), potasyum karbonat (K_2CO_3), dimetilformamit (DMF), 8-diazabisiklo[5.4.0]undeka-7-ene (DBU), N,N-dimetilaminoetanol (NNDMAE), dimetil sülfat (DMS), metanol (MeOH), aseton, kloroform ($CHCl_3$), etilasetat, silikajel, bakır (II) klorür ($CuCl_2$) ve kobalt (II) klorür ($CoCl_2$).

3.1.2. Kullanılan cihazlar

FT-IR spektrumları Shimadzu IR-Prestige-2 spektrofotometresi ile ölçüldü. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker 300 MHz spektrometre yardımıyla kaydedildi. UV-Vis spektrumları Agilent Model 8453 diyot spektrofotometresi ile görüntüldü. Kütle spektrumları (MS) Bruker microflex LT MALDI-TOF MS ile analiz edildi.

3.2. 3-(4-aminopirimidin-2-iltiyo) Ftalonitril Sentezi (1)

Oda sıcaklığında, 2-tiyositozin (0.81 g, 6.35 mmol) ve susuz K_2CO_3 (1.33 g, 9.52 mmol) susuz DMF çözücüsü içerisinde, azot atmosferi altında yaklaşık 1 saat karıştırıldı. Ardından 3-nitroftalonitril (1.00 g, 5.7 mmol) bu karışıma damla damla ilave edildi. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kontrol edildi ve yaklaşık 2 gün sonra reaksiyonun tamamlandığı görüldü. Reaksiyon karışımı 200 mL su-buz karışımına dökülerek çöktürüldü ve reaksiyon sonlandırıldı. Daha sonra meydana gelen çökelti süzüldü ve su ile yıkandı. Daha ileri saflaştırma için, elüent olarak $CHCl_3/MeOH$ (10/1 v/v) karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırma yapıldı. Son olarak, metanol/aseton karışımında kristallendirme yöntemi ile açık sarı kristaller elde edildi.

Verim = 1,21 g (%83)

E.n. = 205 °C.

MA = 253,28 g/mol

Tablo 3.1. (1) nolu maddeye ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	56,90	2,79	27,65
Pratik	56,89	2,78	27,66



Şekil 3.1. 3-(4-aminopirimidin-2-iltiyo) ftalonitril sentezi (1).

3.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Bakır (II) Ftalosiyanın (2); 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Kobalt (II) Ftalosiyanın (3)

Susuz bakır (II) klorür/kobalt (II) klorür (26,5 mg, 0,20 mmol) ve 3-(4-aminopirimidin-2-iltiyo) ftalonitril **(1)** (200 mg, 0,79 mmol) şilifli bir reaksiyon tüpüne aktarıldı ve üzerine içerisinde katalitik miktarda 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en (DBU) bulunan susuz N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) (2 mL) çözücüsü ilave edildi. Elde edilen bu karışım refluks sıcaklığında ve azot atmosferi altında 8 saat karıştırıldı ve daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Elde edilen mavi-yeşil ürün üzerine n-heksan çözücüsü ilave edilerek çöktürme işlemi yapıldı. Çöken ürün süzülde ve sırasıyla etil asetat, metanol, aseton ve kloroform çözücüsü ile yıkandı. Bir başka saflaştırma aşaması olarak, eluent olarak CHCl₃/MeOH (10:1 v/v) karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi yapıldı.

Verim **(2)** = 42 mg (20 %)

MA = 1076,68 g/mol

Tablo 3.2. (2) nolu maddeye ait elementel analiz sonuçları.

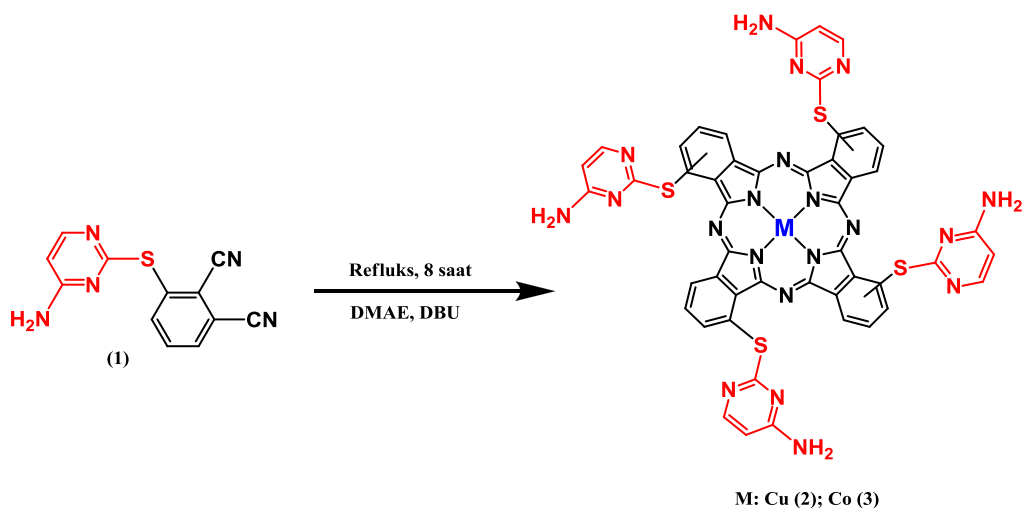
Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	53,55	2,62	26,02
Pratik	53,54	2,61	26,03

Verim **(3)** = 39 mg (18 %)

MA = 1072,06 g/mol

Tablo 3.3. (3) nolu maddeye ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	53,78	2,63	26,13
Pratik	53,79	2,62	26,12



Şekil 3.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) bakır (II) ftalosiyanın **(2)** ve 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) kobalt (II) ftalosiyanın **(3)** moleküllerinin sentezi.

3.4. Kuartenize Edilmiş-1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Bakır (II) Ftalosiyanin (2a); Kuartenize Edilmiş -1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Kobalt (II) Ftalosiyanin (3a)

Bir önceki aşamada (4.4) hazırlanan ürün (2,3) (100 mg, 0,092 mmol) DMF (5 ml) çözücüsü içerisinde 120 °C'de karıştırılırken üzerine damla damla dimetil sülfat (0,2 ml) ilave edildi. 12 saat sonra reaksiyon sonlandırılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Elde edilen ürünün aseton ile çöktürülmesinin ardından süzme işlemi yapıldı. Yeşil katı ürün arka arkaya sıcak etil asetat, metanol ve THF çözücülerini ile yıkandı. Son olarak vakumlu etüvde kurutma işlemi gerçekleştirildi.

Verim (2a) = 87 mg (71%)

MA = 1328,94 g/mol

Tablo 3.4. (2a) nolu maddeye ait elementel analiz sonuçları.

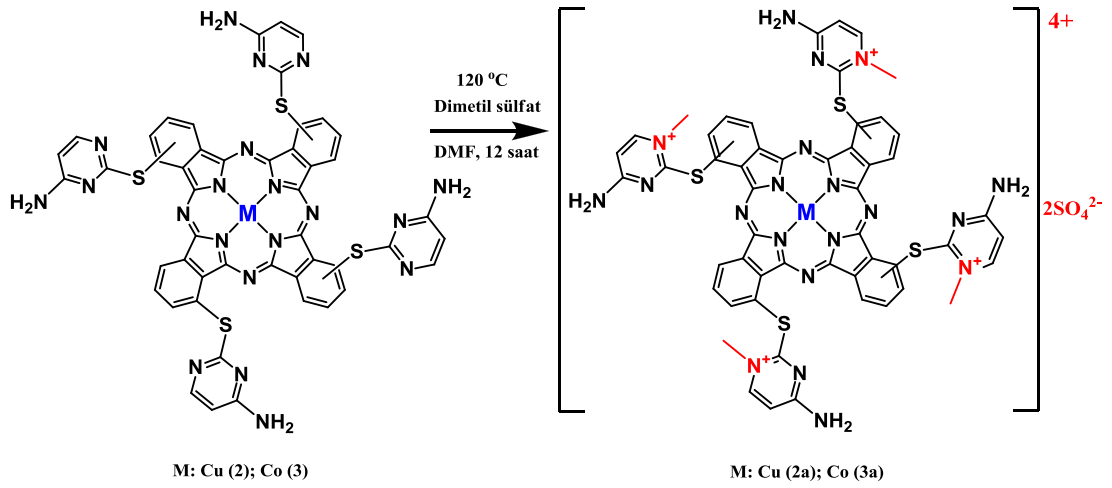
Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	47,00	3,03	21,08
Pratik	47,02	3,04	21,07

Verim (3a) = 81 mg (66%)

MA = 1324,33 g/mol

Tablo 3.5. (3a) nolu maddeye ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	47,16	3,04	21,15
Pratik	47,13	3,03	21,14



Şekil 3.3. Kuartenize edilmiş-1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) bakır (II) ftalosiyanin (**2a**) ve kuartenize edilmiş -1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) kobalt (II) ftalosiyanin (**3a**) maddelerinin sentezi.



4. SONUÇLAR

4.1. 3-(4-aminopirimidin-2-yltiyo) Ftalonitril Sentezi (1)

Bu çalışmada, kısaca özetlemek gerekirse, ilk olarak hedef ftalosiyanın moleküllerinin sentezlenebilmesi için ilk olarak başlangıç maddemiz olan 3-(4-aminopirimidin-2-yltiyo) ftalonitril (**1**) molekülü sentezlendi. Bunun için, 2-tiyositozin/4-Amino-2-tiyopirimidin ve susuz K_2CO_3 birlikte susuz DMF çözücüsünde oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldı. Sonrasında bu karışıma damla damla 3-nitroftalonitril ilave edildi. Reaksiyon TLC ile düzenli aralıklarla kontrol edilerek yaklaşık 2 gün boyunca azot atmosferi altında karıştırılarak başlangıç materyali 3-(4-aminopirimidin-2-yltiyo) ftalonitril (**1**) maddesi sentezlendi. Kolon kromatografisi gibi ileri saflaştırma prosedürlerinden sonra, metanol-aseton (1/1 (v/v)) karışımı içinde kristallendirme işlemi yapıp ve süzme yoluyla izole edilerek açık sarı bir kristal ürün elde edildi.

Daha sonra elde edilen 3-(4-aminopirimidin-2-yltiyo) ftalonitril (**1**) maddesinin moleküler yapısı tek kristal X-ışını kırınımı deneyi ile doğrulandı ve elde edilen XRD sonuçları bölüm 5.6'da detaylı olarak verilmiştir. FT-IR spektrumlarında, 3-(4-aminopirimidin-2-yltiyo) ftalonitril (**1**) maddesinde yer alan $-NH_2$ grubuna ait asimetrik N-H ve simetrik N-H gerilmeleri sırasıyla 3426 cm^{-1} ve 3332 cm^{-1} 'de gözlenirken, N-H bandlarına ait eğilme (overtone) titreşimleri ise 3205 cm^{-1} ve 1638 cm^{-1} 'de görüldü. Aromatik C-H gerilmeleri 3027 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Ftalosiyanın moleküllerinin sentezlenebilmesi için oldukça önemli olan CN titreşimleri ise oldukça keskin bir pik olarak 2233 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Diğer FT-IR sonuçları ise 1587 , 1477 , 1384 cm^{-1} 'de C-N, 1243 cm^{-1} 'de C-S-C, 1143 , 972 , 818 , 717 cm^{-1} 'de N-H düzlem dışı bükülme piklerini sıralayabiliriz (EK A.1).

Başlangıç maddesi 3-(4-aminopirimidin-2-yltiyo) ftalonitril (**1**)'in ^1H -NMR spektrumunda, $-NH_2$ grubunun proton sinyali bir singlet olarak $7,15\text{ ppm}$ 'de gözlemlendi. ^1H NMR ($DMSO-d_6$) δ (ppm) $8,19$ (dd, $J = 7,9$; $1,1\text{ Hz}$, $1H$, orto - CN), $8,15$ (dd, $J = 7,9$; $1,1\text{ Hz}$; $1H$; orto -S-Ar), $7,92$ (t, $J = 7,9\text{ Hz}$; $1H$; meta -S -Ar ve CN), $7,83$ (d, $J = 5,9\text{ Hz}$; $1H$; meta - $-NH_2$), $7,14$ (s, $2H$; $-NH_2$), $6,19$ (d, $J = 5,9\text{ Hz}$; $1H$; orto - $-NH_2$).

Elde edilen bu sonuçlar yapıyı doğruladı (EK A.2). 3-(4-aminopirimidin-2-yltiyo) ftalonitril (**1**)'in ^{13}C -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO) spektrumunda ise yapı ile oldukça uyumlu olarak (ppm) 167,90; 164,13; 155,91; 141,71; 136,50; 134,90; 134,83; 122,09; 116,88; 116,49; 115,47; 103,37 sonuçları elde edildi. (EK A.3).

MALDI-TOF MS (Dithranol, m/z) analizinde elde edilen sonuçlar bu çalışma kapsamında hedeflenen bütün yapılarla oldukça uyumlu olarak elde edilmiş ve yapıları doğrulamıştır. Başlangıç maddesi 3-(4-aminopirimidin-2-yltiyo) ftalonitril (**1**)'in protonlanmış iyon piki, 253,742 $[\text{M}]^+$ 'de gözlemlendi (EK A.4).

4.2. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Bakır (II) Ftalosiyenin (2)

Ftalosiyenin (**2**), başlangıç maddesi “3-(4-aminopirimidin-2-iltiyo) ftalonitril (**1**)” ve susuz metal tuzu (bakır (II) klorür) kullanılarak sentezlendi. 8 saat refluks sıcaklığında, katalitik miktarda 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en (DBU) içeren susuz N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) (2 mL) çözücüsü içerisinde karıştırılarak sentezlendi.

FT-IR (ince film) ν/cm^{-1} : 3442, 3315, 3178, 3034, 1641, 1576, 1536, 1378, 1226, 1075, 738, 552. (EK A.5).

UV-Vis (DMSO) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 698 (Q), 628 ($n-\pi^*$), 359 (B) (EK A.6).

MALDI-TOF MS, (Dithranol) m/z : 1077,830 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (EK A.7).

4.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Kobalt (II) Ftalosiyenin (3)

Ftalosiyenin (**3**), başlangıç maddesi “3-(4-aminopirimidin-2-iltiyo) ftalonitril (**1**)” ve susuz metal tuzu (kobalt (II) klorür) kullanılarak sentezlendi. 8 saat refluks sıcaklığında, katalitik miktarda 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en (DBU) içeren susuz N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) (2 mL) çözücüsü içerisinde karıştırılarak sentezlendi.

FT-IR (ince film) ν/cm^{-1} : 3448, 3329, 3185, 3074, 1695, 1583, 1536, 1384, 1240, 1116, 745, 566 (EK A.8).

UV-Vis (DMSO) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 685 (Q), 618 ($n-\pi^*$), 349 (B) (EK A.9).

MALDI-TOF MS, (Dithranol) m/z: 1073,672 [M+H]⁺ (EK A.10).

4.4. Kuaternize Edilmiş-1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Bakır (II) Ftalosiyanin (2a)

Ftalosiyanin (2) maddesine suda çözünürlük özelliği kazandırmak için kuaternizasyon işlemi yapıldı. Bu nedenle, metillenmiş (kuaternize) türevin (2a) sentezi, 120 °C’de DMF çözücüsü içinde kuaternize edici ajan olan dimetil sülfat (DMS) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bileşik (2a) suda ve ayrıca DMSO ve DMF gibi çözücülerde iyi çözünür özellik göstermektedir.

FT-IR (ince film) ν/cm^{-1} : 3441, 3336, 3178, 3081, 2989, 1685, 1504, 1454, 1374, 1205, 1109, 1061, 1006, 738, 552 (EK A.11).

UV-Vis (H₂O) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 649 (aggrege edilmiş türler) (EK A.12).

MALDI-TOF MS, (Dithranol) m/z: 1330,943 [M+2H]⁺, 1132,432 [M-2SO₄-4H]⁺ (EK A.13).

4.5. Kuaternize Edilmiş -1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (4-aminopirimidin-2-iltiyo) Kobalt (II) Ftalosiyanin (3a)

Ftalosiyanin (3) maddesine suda çözünürlük özelliği kazandırmak için kuaternizasyon işlemi yapıldı. Bu nedenle, metillenmiş (kuaternize) türevin (3a) sentezi, 120 °C’de DMF çözücüsü içinde kuaternize edici ajan olan dimetil sülfat (DMS) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bileşik (3a) suda ve ayrıca DMSO ve DMF gibi çözücülerde iyi çözünür özellik göstermektedir.

FT-IR (ince film) ν/cm^{-1} : 3443, 3334, 3174, 3087, 2991, 1677, 1506, 1420, 1367, 1200, 1116, 1056, 1005, 749, 535 (EK A.14).

UV-Vis (H₂O) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 635 (aggrege edilmiş türler). UV-Vis (H₂O+triton x-100) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 683 (Q), 617 (n- π^*), 348 (B) (EK A.15).

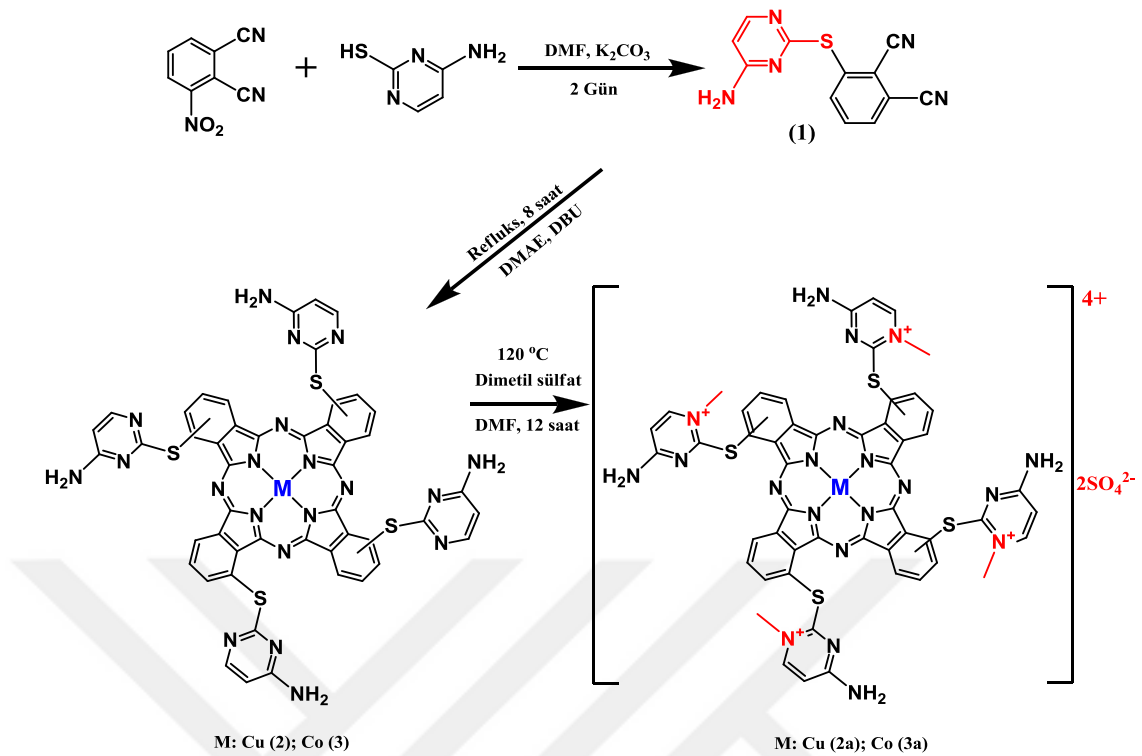
MALDI-TOF MS, (Dithranol) m/z: 1228,187 [M-SO₄]⁺, 1129,567 [M-2SO₄-3H]⁺ (EK A.16).

UV-Vis spektroskopisinde, ftalosiyanin bileşikleri, Q bandı ve Soret bandı (B) olarak adlandırılan iki önemli güçlü absorpsiyon pikleri verirler. Sentezlenen

ftalosiyeninlerin (2,3) UV-Vis spektrumları DMSO solventinde incelenmiş ve elde edilen sonuçlara göre Q bant absorpsiyonları sırasıyla 698 nm’de ve 685 nm’de tipik metalli ftalosiyaninlere benzer olarak keskin tek bir bant olarak gözlenmiştir. Ftalosiyeninlerin (2,3) oluşumunu gösteren bir diğer önemli bant olan Soret (B) bandı absorpsiyonları ise sırasıyla 359 nm ve 349 nm’lerde gözlenmiştir (EK A.6 ve EK A.9).

Başlangıç maddesi 3-(4-aminopirimidin-2-yltiyo) ftalonitril (1)’in ftalosiyenin molekülüne dönüştürüldüğünde, 3-(4-aminopirimidin-2-ylthio) ftalonitril’e (1) ait 2233 cm⁻¹’de gözlenen CN gerilme titreşiminin kaybolması, ftalosiyeninlerin (2,3) oluşumunu desteklemiştir. Küçük kaymalar dışında, elde edilen tüm ftalosiyeninler başlangıç maddesi 3-(4-aminopirimidin-2-yltiyo) ftalonitril (1) ile oldukça benzer sonuçlar vermiştir. DMS ile reaksiyonu takiben, metillenmiş (kuaternize) türevler (2a,3a), 1375-1365 (S=O (güçlü) asimetrik gerilme), 1205-1200 (S=O (güçlü) simetrik gerilme), 750-740’ta (C-S gerilme) ve 560-530 (S-O gerilme) gibi spesifik bazı titreşimler vermesi ilgili ftalosiyeninlerin kuaternerizasyonunun (2,3) literatüre uygun olarak gerçekleştirildiği göstermiştir (EK A.1, EK A.5, EK A.8, EK A.11, EK A.14) [160,161].

Sentezlenen ftalosiyeninlerin (2,3) protonlanmış iyon pikleri sırasıyla 1077,830 [M+H]⁺ ve 1073,672 [M+H]⁺’da elde edildi (EK A.7 ve EK A.10). Metillenmiş (kuaternize) türevlerin (2a,3a) protonlanmış iyon pikleri (2a) için 1330,943 [M+2H]⁺, 1132,432 [M-2SO₄-4H]⁺ (EK A.13) ve (3a) için 1228,187 [M-SO₄]⁺, 1129,567 [M-2SO₄-3H]⁺ olarak elde edildi ve EK A.16’da sırasıyla verildi. Bu metillenmiş (kuaternize) türevlerin (2a,3a) MALDI-TOF MS spektrumlarında, anyon ve metil grupları gibi yapı kopmalarının gözlenmesi bu tür bileşikler için oldukça yaygın bir durum olduğu bilinmektedir [162].



Şekil 4.1. α -pozisyonlarında 2-tiyositozin süstituentleri taşıyan bakır/kobalt metalli tetra süstitüe ftalosiyanınların (2,3) ve onların kuarterniz türevlerinin sentezi (2a, 3a).

4.6. 3-(4-aminopirimidin-2-ylthio) Ftalonitril (1) İçin XRD Veri Toplama ve İyileştirme Süreci

Deneyde $0,29 \times 0,16 \times 0,12$ mm boyutlarında renksiz ve plaka tipi tek kristal numune kullanılmıştır. Bir Bruker APEX II QUAZAR üç dairesel kırınım ölçer kullanılarak XRD verileri oda koşullarında (296 K) toplanmıştır. Toplamda 12091 yansıma toplanmıştır. Bunlardan 2692'si bağımsız yansıma olup $2\sigma(F^2)$ 'den büyüktür. Toplanan HKL verileri Olex2 kabuk programında sağlanan SHELXS yazılımında (doğrudan yöntemler) kullanılarak moleküler yapı çözülmüştür. Daha sonra SHELXL kullanılarak F^2 tabanlı tam matris en küçük kareler yöntemiyle yapı iyileştirilmiştir. Analizde tüm hidrojen atomları elektron yoğunluk haritasındaki farklılıklar belirlenerek yerleştirilmiştir. Son olarak, tamamlanan moleküler yapının matematik modelle en iyi uyumunu elde etmek için birkaç kez arıtma işlemi yapılmıştır. Elde edilen uyum iyiliği (S), güvenilirlik (R) ve ağırlıklı güvenilirlik (wR_2) parametreleri sırasıyla 1,05, 0,032 (2490) ve 0,081 (2692) olarak elde edilmiştir. Tablo

4.1’de kristalografik özellikler, veri toplama ve iyileştirme parametrelerinin bir özeti sunulmuştur. Ayrıca, son aşamada elde edilen kristalografik bilgi dosyası (cif, CCDC No: 2068429) PLATON ve Crystalexplorer programları aracılığıyla analiz edilerek kristal stabilizasyon dinamikleri ve Hirshfeld yüzeyleri incelenmiştir.

Veri toplama: Bruker Instrument Service [151]; veri entegrasyonu ve azaltma: SAINT V8.34A [152]; absorpsiyon düzeltilmesi: SADABS'da uygulanan çoklu tarama yöntemi [153]; yapıyı çözmek için kullanılan program: SHELXS [154]; yapıyı iyileştirmek için kullanılan program: SHELXL [155]; materyali yayına hazırlamada ve moleküler grafikleri elde etmede kullanılan yazılım: Olex2 [156]; cif doğrulaması: web tabanlı IUCr hizmeti [157]; kristal dinamiği: PLATON [158], Hirshfeld yüzey analizi: Crystalexplorer (V17.5) [159].

Birim Hücre Tanımı: XRD deneyi, araştırılan tek kristal için bir ortorombik (Pca_1) birim hücrenin oluştuğunu göstermektedir. Burada belirlenen birim hücre boyutları şu şekildedir; $a = 23,702 \text{ Å}$, $b = 3,910 \text{ Å}$, $c = 12,693 \text{ Å}$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Ayrıca, birim hücre içerisinde dört adet $C_{12}H_7N_5S$ molekülü vardır [EK A.17] ve bu moleküllerden bir tanesi asimetrik birimi temsil etmektedir [EK A.20]. EK A.20’de altı üyeli halkaların ağırlık merkezleri Cg1 (C9 —N3—C10—C11—C12— N4, Halka A) ve Cg2 (C1—C6, Halka B) olarak işaretlenmiştir.

Moleküler Tanım: Asimetrik ünite, N4 ve H2 atomlarının Van der Waals yarıçapına kıyasla % 6,2 kısalmış mesafe ($N4 \cdots H2 = 2,58 \text{ Å}$) nedeniyle N4 ve H2 atomları arasında olası bir molekül içi etkileşim söz konusudur (N için $r_w = 1,55 \text{ Å}$ ve H için $r_w = 1,20 \text{ Å}$). Asimetrik birim, S1 atomu aracılığıyla bağlanan altı üyeli iki halkadan (A ve B Halkası) oluşur. Burada C9—S1 ve C1—S1 bağ uzunlukları sırasıyla $1,79 \text{ Å}$ ve $1,765 \text{ Å}$ olarak belirlenirken, bağ açısı $104,04^\circ$ (C9-S1-C1) olarak belirlenmiştir. Ayrıca, sırasıyla $0,0077 \text{ Å}$ ve $0,0045 \text{ Å}$ RMS değerleriyle Halka A ve Halka B için neredeyse mükemmel düzlemler gözlenmiştir (RMS değeri, anlamlı düzleme ortalama dik atomik mesafeyi tanımlayan bir düzlük ölçüsüdür). Halka A ve B’nin ortalama düzlemleri arasında $50,07^\circ$ ’lik bir dihedral açı belirlenmiştir. Cg1 ile Cg2 (intra) arasındaki mesafe $5,017 \text{ Å}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca olası $N4 \cdots H2$ molekül içi etkileşiminden dolayı, S1-C1-C2-H2 $\cdots$ N4-C9 atomlarının oluşturduğu altı üyeli başka bir halkadan (C Halkası) söz edilebilir. Bununla birlikte, C halkası, $0,3515 \text{ Å}$ RMS

değeri ile oldukça çarpık (düzlemsel değil) bir şekle sahiptir. Ayrıca ortalama $C7\equiv N1$ ve $C8\equiv N2$ bağ uzunlukları sırasıyla 1,137 Å ve 1,143 Å'dir. Bu değer $C=N$ ve $C-N$ bağları için 1,306 ile 1,351 Å arasında değişmektedir.

Moleküller arası etkileşimler: Katı haldeki kristal yapıyı stabilize eden üç $Cg\cdots Cg$ ($\pi\cdots\pi$) ve üç donör-alıcı ($D-H\cdots A$) moleküller arası etkileşim vardır. Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de bu etkileşimler özetlenmektedir. $Cg\cdots Cg$ etkileşimleri kristal yapıyı baskın olarak b eksenini boyunca stabilize ederken, $D-H\cdots A$ etkileşimleri kristal yapıyı a-c düzlemi boyunca baskın olarak stabilize eder (EK A.17-EK A.19).

Tablo 4.1. Moleküller arası $\pi\cdots\pi$ ($Cg\cdots Cg$) etkileşimler. ^a

No	$Cg(I)\cdots Cg(J)$	Simetri	$Cg\cdots Cg$ ^b	$Cg(I)$ -perp ^c	$Cg(J)$ -perp ^d	α ^e
1	$Cg(1)\cdots Cg(1)$	x, -1+y, z	3,910	3,5202	3,5204	0,03
2	$Cg(1)\cdots Cg(2)$	x, 1+y, z	5,358	1,3366	3,9288	50,07
3	$Cg(2)\cdots Cg(2)$	x, -1+y, z	3,910	3,4832	3,4830	0,0

^a $Cg\cdots Cg < 6.0$ Å. ^b Halkaların merkezleri arasındaki mesafeler. ^c J halkası düzleminde $Cg(I)$ 'nin dik mesafesi (Å). ^d I halkası düzleminde $Cg(J)$ 'nin dik mesafesi (Å). ^e I ve J düzlemleri arasındaki dihedral açı (°).

Tablo 4.2. Hidrojen bağı geometrisi.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
$N5-H5A\cdots N1^i$	0,84	2,29	3,125	171
$N5-H5B\cdots N3^{ii}$	0,81	2,26	3,015	154
$C2-H2\cdots N4^{iii}$	0,92	2,53	3,316	143
$C2-H2\cdots N4^{intra}$	0,92	2,58	2,928	103

Simetri kodları: (i) 1/2-x, y, 1/2+z; (ii) 1-x, 2-y, 1/2+z; (iii) x, -1+y, z.

Burada, $Cg1\cdots Cg1$ ve $Cg2\cdots Cg2$ 'nin etkileşimleri, $Cg1\cdots Cg2$ (moleküller arası) ile karşılaştırıldığında oldukça güçlü görünmektedir (Tablo 4.1). Yukarıda bahsedilen tüm bu etkileşimler nedeniyle, asimetrik birim altı ayrı molekülle çevrilidir. Bunlardan dördü $N\cdots H$ etkileşimleri yoluyla ve ikisi $\pi\cdots\pi$ istifleme ve $C2-H2\cdots N4$ etkileşimleri yoluyla. Ayrıca, a-b düzlemi boyunca moleküller zikzak levha benzeri

konformasyonlar sergilerler (EK A.18). Moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlamak için, Crystalexplorer yazılımına sonlandırılmış “cif” dosyası kullanılarak Hirshfeld yüzey analizi yapılmıştır. Dnorm görünümleri, kırmızı noktalar aracılığıyla en güçlü D—H···A etkileşimlerini gösterir. Parmak izi analizi de kristal yapıda N···H etkileşimlerinin baskın olduğunu göstermektedir ve diğerlerine göre % 45,2 temas yüzdesine sahiptir.

Tablo 4.3. Bileşik (1) kristalografik bilgileri, veri toplama ve iyileştirme parametreleri için özet.

CCDC Numarası	2068429
Formül	C ₁₂ H ₇ N ₅ S
Molekül Ağırlığı (g/mol)	253,29
Sıcaklık(K)	296
Dalga Boyu(Å)	Mo K _α radyasyon (0,71073)
Kristal Sistem	Ortorombik
Uzay Grubu	Pca2 ₁
a (Å)	23,702 (11)
b (Å)	3,910 (2)
c (Å)	12,693 (6)
Hacim(Å ³)	1176,5 (10)
Z	4
Kristal Boyutu (mm)	0,29 × 0,16 × 0,12
Kristal Açıklaması	Plaka, renksiz
Hesaplanan Yoğunluk (g cm ⁻³)	1.430

Tablo 4.3. (Devamı) Bileşik (1) kristalografik bilgileri, veri toplama ve iyileştirme parametreleri için özet.

Absorpsiyon Katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,26
F (000)	520
θ Veri Toplama Aralığı (°)	2,4° ile 27,1°
h, k, l	-30/30, -5/5, -16/16
Toplanan Yansımalar	12091
Bağımsız Yansımalar	2692
Veriler/Sınırlamalar/Parametreler	2490 / 1 / 191
Uyum İyiliği (F ²)	1,05
Nihai R Endeksleri (Data; I > 2 σ [I])	R ₁ = 0,032, wR ₂ = 0,081
En Büyük Fark Tepe Ve Dip (e Å ⁻³)	0,21 ve -0,17 ile 0,037 rms.

4.7. Agregasyon Çalışması

Ftalosiyanın en çarpıcı özelliklerinden biri olan agregasyon, iki veya daha fazla genişletilmiş π -sistemi olan ftalosiyanın moleküller arası çekim kuvvetleri nedeniyle üst üste veya yan yana istiflenmesiyle oluşur. Ftalosiyanın merkez boşluğuna yerleştirilen metal atomuna, sübstitüentlerin doğasına, konsantrasyona, kullanılan çözücüye ve sıcaklığa bağlı olarak, moleküllerin veya atomların bu etkileşimlerle bir araya gelmesiyle oluşan bu kümelere agrega denir [163]. Bu çalışmada ftalosiyanın (2,3) DMSO solventinde farklı konsantrasyonlarda agregate olup olmadığı seyrelme çalışmaları ile araştırılmıştır (EK A.6b ve EK A.9b). Ftalosiyanın konsantrasyonu arttırıldığında, Q bant absorpsiyonundaki artış ve spektrumda ek bant oluşumunun olmaması, yaklaşık $8,0 \times 10^6$ M ile $0,5 \times 10^6$ M arasındaki konsantrasyonlar için Lambert-Beer yasasına göre agregasyonun olmadığını desteklemiştir.

Bununla birlikte, metillenmiş (kuaternize) ftalosiyeninler (**2a,3a**), su çözücüsünde H-tipi agregasyon eğilimi göstermiştir. Bu ftalosiyenin moleküllerinin su çözücüsü içinde alınan spektrumlarında mavi dalga boyuna doğru kayma yapan yeni bantların oluşması oldukça tipik absorpsiyon spektrumları olduğu bilinmektedir [164].

Agregasyon sebebiyle, bu mavi dalga boyuna doğru kayan bantlar sırasıyla (**2a**) için 649 nm'de ve (**3a**) için 635 nm'de gözlemlendi. Metillenmiş (kuaternize) türevlerin (**2a,3a**) sulu çözeltilerine yüzey aktif madde (triton x-100) ilave edildikten sonra kobalt metali içeren ftalosiyenin (**3a**) agregasyon oluşumunu engelleyerek monomerik davranış göstermesine yardımcı olurken, bakır metali içeren (**2a**) ftalosiyenin maddesinde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. Bu durum, triton x-100 ilavesi ile (**3a**) maddesi için mevcut agregasyonun 683 (Q-band), 617 (n- π^*) ve 348 (Soret bandı) nm'lerde yeni bant oluşumlarının gözlenmesiyle kırıldığını ve monomerik türlerin oluştuğunu desteklemiştir. (EK A.12 ve EK A.15).

Bu çalışma kapsamında, sentezlenen yeni tip sitozin türevi içeren 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis (4-aminopirimidin-2-yltiyo) bakır (II) ve kobalt (II) ftalosiyenin molekülleri (**2,3**) ile bunların metillenmiş (kuaternize) türevlerinin (**2a,3a**) biyolojik uygulamalarda kullanılabilirliği için önemli olan suda ve DMSO gibi çözücülerde iyi çözünürlüğe sahip olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen bu maddelerin (**2,3,2a,3a**) biyolojik özellikleri İ. Gülçin, P. Taslimi, Y. Erden ve T. Taskin-Tok tarafından incelenmiştir. Yapılan çalışmada antikolinesteraz olarak kaydedilen bu sentezlenmiş ftalosiyeninler (**2,3,2a,3a**), nörotransmitter Ach'nin parçalanmasını önleyen AD ve sinir-kas hastalığı (myasthenia gravis) tedavisi için belirtilen hem nikotinik hem de muskarinik reseptörleri hedefleyen bir ChE inhibitörü kimyasallarıdır. AGI'ler benzersiz bir antidiyabetik ilaç sınıfıdır. Bu çalışmada, sentezlenen bu ftalosiyeninlerin (**2,3,2a,3a**) mikromolar düzeyde antidiyabetik özellikler gösterdikleri bildirilmiştir [165].

KAYNAKLAR

- [1] Thomas, A. L. 1990. Phthalocyanine research and applications. CRC Press.
- [2] Leznoff C. C., Lever A. B. P., 1996, "Phthalocyanines, Properties and Applications", Vol. 1: 79.
- [3] Gottfried M. J., 2015, "Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines", Surface Science Reports, 70, 259–379.
- [4] Orti E., Bredas J. L., Clarisse C., 1989," Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals.", J. Chem. Phys., 92, 1228.
- [5] Dogo, S., Germain, J. P., Maleysson, C. and Pauly, A. 1992. Interaction of NO₂ with copper phthalocyanine thin films II: Application to gas sensing. Thin Solid Films, 219:1, 251-256.
- [6] Engel, M. K., Bassoul, P., Bosio, L., Lehmanns, H., Hanacks, M. and Simon, J. 1993. Mesomorphic molecular materials. Influence of chain length on the structural properties of octa-alkyl substituted phthalocyanines. Liquid Crystals, 15:5, 709-722.
- [7] Simon, J. and Sirlin, C. 1989. Mesomorphic molecular materials for electronics, opto-electronics, iono-electronics: octaalkyl-phthalocyanine derivatives. Pure and Applied Chemistry, 61:9, 1625-1629.
- [8] Cook, M. J., McKeown, N. B., Simmons, J. M., Thomson, A. J., Daniel, M. F., Harrison, K. J., Richardson, R. M. and Roser, S. J. 1991. Spectroscopic and X-ray diffraction study of Langmuir–Blodgett films of some 1, 4, 8, 11, 15, 18-hexaalkyl-22, 25-bis (carboxypropyl) phthalocyanines. Journal of Materials Chemistry, 1:1, 121-127.
- [9] Park, J. M., Song, C. J., Yao, W., Jung, C. Y., Hyun, I. H., Seong, D. H. and Jaung, J. Y. 2015. Synthesis of carbohydrate-conjugated azaphthalocyanine complexes for PDT. Tetrahedron letters, 56:35, 4967-4970.
- [10] Regmi, B. P., Galpothdeniya, W. I. S., Siraj, N., Webb, M. H., Speller, N. C. and Warner, I. M. 2015. Phthalocyanine-and porphyrin-based GUMBOS for rapid and sensitive detection of organic vapors. Sensors and Actuators B: Chemical, 209, 172-179.
- [11] De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F. and Torres, T. 1998. Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications. Journal of Materials Chemistry, 8:8, 1671-1683.
- [12] Kuder, J. E. 1988. Organic active layer materials for optical recording. Journal of imaging science, 32:2, 51-56.

- [13] Lever, A., Hempstead, M., Leznoff, C., Liu, W., Melnik, M., Nevin, W. and Seymour, P. 1986. Recent studies in phthalocyanine chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 58:11, 1467-1476.
- [14] Kantar, C., Akal, H., Kaya, B., Islamoğlu, F., Türk, M. and Çağmaz, S. 2015. Novel phthalocyanines containing resorcinol azo dyes; synthesis, determination of pKa values, antioxidant, antibacterial and anticancer activity. *Journal of Organometallic Chemistry*, 783, 28-39.
- [15] Koçan, H and B, Ayfer, 2013. Synthesis and characterization of [7-(trifluoromethyl) quinolin – 4 - yl] oxy - substituted phthalocyanines. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 144, 171-177.
- [16] Zeki, K., Farklı yapılarıdaki tert-bütill grupları içeren metalli ftalosiyanınların sentezi, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2021.
- [17] Günsel, A., Fonksiyonel ftalosiyanınların sentezi, metal sensör, optik ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2013.
- [18] Swavey S., Tran M., 2013. Porphyrin and Phthalocyanine Photosensitizers as PDT Agents: A New Modality for the Treatment of Melanoma (Chapter 11). Dr. Lester Davids (Ed.). InTech. doi: 10.5772/54940.
- [19] Braun A., Tcherniac J., 1907. “Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid”, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40, 2709-2714.
- [20] De Deisbach H., Von der Weid E., 1927. “Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine”, *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886-888.
- [21] Linstead R. P., 1934. Phthalocyanines I. A new type of synthetic coloring matters, *Journal of the Chemical Society*, 28, 1016-1017.
- [22] Robertson J. M., 1935. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper and platinum compounds, *Journal of the Chemical Society*, 29, 615-621.
- [23] *Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol.A 20 Phthalocyanines, 1992; 213.
- [24] Moser, F. H., 1983, “Manufature and Applications”, *The Phthalocyanines*, II:1-3,53-72.
- [25] Leznoff C.C. ve Lever, A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, 1989.
- [26] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.2, New York, 1993.
- [27] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.3, New York, 1993.
- [28] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.4, New York, 1996.

- [29] Nalwa H.S. ve Shirk J.S. Phthalocyanines: Properties and Applications; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., Eds.; VCH: New York, 1996; Vol. 4, 79.
- [30] Casstevens M.K., Samoc M., Pflieger J. ve Prasad P.N. J. Chem. Phys., 1990; 92: 2019.
- [31] Simon J., Bassoul P. ve Norvez S. New J. Chem., 1989; 13: 13.
- [32] van der Pol J.F., Neeleman E., Zwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R. ve Picken S.J. Liq. Cryst., 1989; 6: 577.
- [33] Simon J. ve Sirlin C. Pure Appl. Chem., 1989; 61: 1625.
- [34] a)Engel M.K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M. ve Simon J. Liq. Cryst. 1993; 15: 709 b) A.G. Gürek, V. Ahsen, F. Heinemann, P. Zugenmaier Mol. Cryst. Liq. Cryst., 338, 75-97(2000) c)A.G. Gürek, M. Durmuş, V. Ahsen New J. Chem., 28, 693-699 (2004).
- [35] Simon J. ve Andre J. -J. Molecular Semiconductors; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin, 1985; 73.
- [36] Gregory P. High Technology Applications of Organic Colorants; Plenum: Chapter 7, New York, 1991; 59.
- [37] Kuder J.E. J. Imaging Sci., 1998; 32: 51.
- [38] Law K.-Y. Chem. Rev., 1993; 93: 449.
- [39] Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A. ve Seymour P. Pure Appl. Chem., 1986; 58: 1467.
- [40] Battenberg A., Breidt V.F. ve Vahrenkamp H. Sensors and Actuators B, 1996; 30: 29.
- [41] T.V. Basova, C. Taştın, A.G. Gürek, M.A. Ebeoğlu, Z.Z. Öztürk, V. Ahsen, Sens. Actuators B, 96, 70-75, 2003.
- [42] McKeown, N. B. 1998. Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function. Cambridge University Press.
- [43] Templeton, D.H., Fischer, M.S., Zalkin, A. and Calvin, M., 1971. Structure and chemistry of the porphyrins. The crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex, J. Am. Chem. Soc., 93(11), 2622-2628.
- [44] Iyechika, Y., yaklishi, K., Ikemeto, I. ve Kuroda, H., (1982), “Structure of Lead Phthalocyanine”, Acta Cryst., B38:766-770.
- [45] Demir, S., Yeni tetra süstitüe ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, 2020.
- [46] Yabaş H., 2001, “İmidazol Süstitüye Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi.
- [47] Göktuğ Ö., (2016), “Suda Çözünür Ftalosiyenin Bileşiklerinden Nanotel Yapıdaki Malzemelerin Eldesi ve Özelliklerinin İncelenmesi.”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

- [48] S. Ambika, Y. Manojkumar, R. Senthilkumar, M. Sathiyaraj, S. Arunachalam, (2016), Nucleic Acid Binding and Invitro Cytotoxicity Studies of Polymer Grafted Intercalating Copper(II) Complex.”, J Inorg Organomet Polym, 26, 579–588.
- [49] Erdem S. S., Parlar E. R., Obeidin A. V., Şahin U., (2017), “Skov-3 Over Kanseri Hücre Hattında Fotodinamik Terapi Uygulaması.”, Haydarpasa Numune Med J., 57(3)., 119–124.
- [50] Kuznetsova A. N., Kaliye L. O., (2012), Oxidative photobleaching of phthalocyanines in solution.”, J. Porphyrins Phthalocyanines, 16, 705 712.
- [51] Waesama-Ae, N., Siklododesiloksi içeren ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, 2020.
- [52] Moser, F. and Thomas, A. 1983. The Phthalocyanine Manufacture and Applications. CRC, Boca Raton, Florida, 11.
- [53] Leznoff, C. C. and Hall, T. W. 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. Tetrahedron letters, 23:30, 3023-3026.
- [54] Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman, B. M. and Ibers, J. A. 1993. Synthesis of high-purity phthalocyanines (pc): High intrinsic conductivities in the molecular conductors H₂ (pc) I and Ni (pc) I. Inorganic Chemistry, 32:16, 3546-3553.
- [55] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A. 1993. A Simple Synthesis of 4, 5-Disubstituted 1, 2-Dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octasubstituted Phthalocyanines. Synthesis, 1993:02, 194-196.
- [56] McKeown, N. B., Chambrier, I. and Cook, M. J. 1990. Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl -22,25-bis (carboxypropyl) phthalocyanines [10.1039/P19900001169]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1:4, 1169-1177.
- [57] Seven, O., Dindar, B. and Gueltekin, B. 2009. Microwave-assisted synthesis of some metal-free phthalocyanine derivatives and a comparison with conventional methods of their synthesis. Turkish Journal of Chemistry, 33:1, 123-134.
- [58] Cariati, F., Galizzioli, D., Morazzoni, F. and Busetto, C. 1975. New adducts of phthalocyaninatocobalt (II) with pyridine and 4-methylpyridine and their vibrational, magnetic, and electronic properties. Part I. Reactivity towards oxygen. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions:7, 556-561.
- [59] Ghosez, P., Cote, R., Gastonguay, L., Veilleux, G., Denes, G. and Dodelet, J. 1993. Characterization of a highly photoactive molecular semiconductor: oxotitanium phthalocyanine. Chemistry of materials, 5:10, 1581-1590.
- [60] Wynne, K. J. 1984. Crystal and molecular structure of chloro (phthalocyaninato) gallium (III), Ga (Pc) Cl, and chloro (phthalocyaninato) aluminum (III), Al (Pc) Cl. Inorganic Chemistry, 23:26, 4658-4663.

- [61] Lowery, M. K., Starshak, A. J., Esposito, J. N., Krueger, P. C. and Kenney, M. E. 1965. Dichloro (phthalocyanino) silicon. *Inorganic Chemistry*, 4:1, 128-128.
- [62] Joyner, R. D. and Kenney, M. E. 1962. Phthalocyaninosilicon compounds. *Inorganic Chemistry*, 1:2, 236-238.
- [63] Krueger, P. C. and Kenney, M. E. 1963. Dialkoxypthalocyaninosilicon Derivatives1a. *The Journal of organic chemistry*, 28:12, 3379-3381.
- [64] Mikhalenko, S. A., Barknova, S. V., Lebedev, O. L. and Luk'yanets, E. A. 1971. phthalocyanines and related compounds IX. synthesis and electronic absorption spectra of tetra-*t*-butylphthalocyanines. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 41, 2735-2739.
- [65] Hanack, M., Metz, J., Powlowski, G. 1982. Lösliche trans-di-*l*-alkinyl and poly-trans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metal IVB Derivate. *Chemische Berichte*, 155, 2836-2853.
- [66] Kovshev, E. I., Solov'eva, L.I., Mikhalenko., S. A., Luk'yanets, E. A. 1976. Synthesis of substituted *o*-phthalonitriles by the Rosemund von Braun reaction. *Zhurnal Vsesoyuznogo Khimiicheskogo Obshchestva im D. I. Mendeleeva (Mendeleev Chemistry Journal)*, 21, 465-466.
- [67] Metz, J., Schneider, O. Hanack, M., 1984. Synthesis and Properties of Substitued(Phthalocyaninato)iron and (Phthalocyaninato)cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts. *Inorganic Chemistry*, 23(8), 1065-1071.
- [68] Hanack, M., Meng, D., Beck, A., Sommerauer, M. and Subramanian, L. R. 1993. Separation of structural isomers of tetra-*tert*-butylphthalocyaninatonicel (II). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*:1, 58-60.
- [69] Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. and Hanack, M. 1997. Synthesis and chromatographic separation of tetrasubstituted and unsymmetrically substituted phthalocyanines. *ChemInform*, 28:48.
- [70] Pawlowski, G. and Hanack, M. 1980. A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis*, 1980:04, 287-289.
- [71] Cammidge, A. N., Cook, M. J., Harrison, K. J. and McKeown, N. B. 1991. Synthesis and characterisation of some 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octa (alkoxymethyl) phthalocyanines; a new series of discotic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*:12, 3053-3058.
- [72] Mercan, Y., Siklohekzen halkası içeren metalli ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonları, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2017.
- [73] Akihiko, N., Takeo, O., Tsuyoshi, A., Atsushi, S., *Progress in Natural Science Materials International*, 24, 179-183, 2014.
- [74] Lakshmi, C., Viswanath, K., Laura, D., Shirtcliff, S., Krishnan, Nisha, V., Handa, K., Darrel Berlin, *Tetrahedron Letters*, 55, 4199-4202, 2014.

- [75] Anke, K., Eckert, Olga N., Trukhina, M., Salomé Rodríguez-Morgade, Elena, A., Danilova, Mikhail, K., Islyaikin and Tomás Torres, Copper(II)-template synthesis of hexaphyrin meso-hexaaza analogues containing four thiadiazole moieties. *Mendeleev Comm.*, 20, 192–194, 2010.
- [76] Kantekin, H., Dilber, G., Bıyıklıoğlu, Z., A new polymeric phthalocyanine containing 16-membered tetrathia macrocyclic moieties by microwave irradiation: Synthesis and characterization, *J. of Organom. Chem.*, 693, 1038-1042, 2008.
- [77] Victor, N., Neymkin, Semyon, V., Dudkin, Dumoulin, F., Catherine Hirel, Ayşe Gül Gürek, and Vefa Ahsen, *Arkivoc*, 1, 142-204, 2014.
- [78] Eva, H., Morkved, Trygve Andreassen, Ronald Fröhlich, Frode Mo, Susana, V., Gonzalez, "Thiophen-2-yl and bithienyl substituted pyrazine- 2,3-dicarbonitriles as precursors for tetrasubstituted zinc azaphthalocyanines " *Polyhedron*, 54, 201-210, 2013.
- [79] Brewis, M., Clarkson, G. J., Goddard, V., Helliwell, M., Holder, A. M. and McKeown, N. B. 1998. Silicon phthalocyanines with axial dendritic substituents. *Angewandte Chemie International Edition*, 37:8, 1092-1094.
- [80] Kobayashi, N. 1999. Phthalocyanines. *Current opinion in solid state and materials science*, 4:4, 345-353.
- [81] McKeown, N. B. 1999. Phthalocyanine-Containing Dendrimers. *Advanced Materials*, 11:1, 67-69.
- [82] Ruiz-González, R., Setaro, F., Gullías, Ò., Agut, M., Hahn, U., Torres, T. and Nonell, S. 2017. Cationic phthalocyanine dendrimers as potential antimicrobial photosensitisers. *Organic & biomolecular chemistry*, 15:42, 9008-9017.
- [83] Jiang, J. and Ng, D. K. 2008. A decade journey in the chemistry of sandwich-type tetrapyrrolo- rare earth complexes. *Accounts of chemical research*, 42:1, 79-88.
- [84] Dubinina, T. V., Paramonova, K. V., Trashin, S. A., Borisova, N. E., Tomilova, L. G. and Zefirov, N. S. 2014. Novel near-IR absorbing phenyl-substituted phthalo-and naphthalocyanine complexes of lanthanide (III): synthesis and spectral and electrochemical properties. *Dalton Transactions*, 43:7, 2799-2809.
- [85] Tolbin, A. Y., Ivanov, A. V., Tomilova, L. G. and Zefirov, N. S. 2002. Preparation of 1, 2-bis (3, 4-dicyanophenoxymethyl) benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it. *Mendeleev Communications*, 12:3, 96-97.
- [86] Tolbin, A. Y., Ivanov, A. V., Tomilova, L. G. and Zefirov, N. S. 2003. Synthesis of 1, 2-bis (3, 4-dicyanophenoxymethyl) benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7:03, 162-166.
- [87] Bekaroğlu, Ö. 2010. Functional phthalocyanine molecular materials. Springer Science & Business Media.

- [88] Başak, A. S., Özkaya, A. R., Altındal, A., Salih, B., Şengül, A. and Bekaroğlu, Ö. 2014. Synthesis, characterization, oxygen electrocatalysis and OFET properties of novel mono-and ball-type metallophthalocyanines. *Dalton Transactions*, 43:15, 5858-5870.
- [89] Sun, X., Qiu, W., Wei, D., Tang, M. and Guo, L. 2014. Synthesis and photophysical properties of novel phthalocyanine–perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide–phthalocyanine triad and phthalocyanine–perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide dyads. *RSC Advances*, 4:49, 25616-25624.
- [90] Quintiliani, M., Kahnt, A., Vazquez, P., Guldi, D. M. and Torres, T. 2008. Implementing a tripodal relay station in a phthalocyanine–[60] fullerene conjugate. *Journal of Materials Chemistry*, 18:13, 1542-1546.
- [91] Dumoulin, F., Durmuş, M., Ahsen, V. and Nyokong, T. 2010. Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs. *Coordination chemistry reviews*, 254:23, 2792-2847.
- [92] Çakır, V., Çakır, D., Pişkin, M., Durmuş, M. and Bıyıklıoğlu, Z. 2015. New peripherally and non-peripherally tetra-substituted water soluble zinc phthalocyanines: synthesis, photophysics and photochemistry. *Journal of Organometallic Chemistry*, 783, 120-129.
- [93] Çakır, V., Göksel, M., Durmuş, M. and Bıyıklıoğlu, Z. 2016. Synthesis and photophysicochemical properties of novel water soluble phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 125, 414-425.
- [94] Karabörk, M. and Serin, S. 2002. Synthesis and characterization of phthalocyanines with non-ionic solubilizing groups. *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 32:9, 1635-1647.
- [95] Çolak, S., Durmuş, M. and Yıldız, S. Z. 2016. Investigation of the photophysical and photochemical properties of peripherally tetra-substituted water-soluble zwitterionic and cationic zinc (II) phthalocyanines. *Dalton Transactions*, 45:25, 10402-10410.
- [96] Bilgiç, K., SO₃ grup içeren ftalosiyanın sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale On Sekiz Mart Üniversitesi, 2017.
- [97] Gursel Y. H., Şenkal B. F., Kandaz M., Yakuphanoglu F., 2009. Synthesis and Liquid Crystal Properties of Phthalocyanine Bearing a Star Polytetrahydrofuran Moiety. *Polyhedron*, 28: 1490-1496.
- [98] Karaoğlu, H.R.P., 2012. Dietilaminofenoksi Grupları İçeren Oktasüstitüe Ftalosiyaminler. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- [99] Moussavi M., Decian A., Fischer J., Weiss R., 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 27: 1287-1291.
- [100] Zhou Z., Jasse F., Göpel W., Öztürk Z. Z., Bekaroğlu Ö., 1996. Phthalocyanines As Sensitive Materials for Chemical Sensors. *Appl. Organomet. Chem.*, 10: 557.

- [101] Nezel T., 2002. Iron Phthalocyanine Derivatives as NO₂-Sensitive Compounds in Polymeric Optode Membranes. Swiss Federal Institute of technology, Zurich. 90-95 p.
- [102] Shi J., Luan L., Fang W., Zhao T., Liu W., Cui D., 2014. High-Sensitive Low-Temperature NO₂ Sensor Based on Zn (II) Phthalocyanine with Liquid Crystalline Properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204: 218-223.
- [103] Mortimer R.J., Dyer A.L., Reynolds J.R., 2006. Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications. *Displays*, 27: 2–18.
- [104] Emmelius M., Pawlowski G., Vollmann H.W., 1989. Graphical Abstract. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 28: 1445.
- [105] Bown S. G., 2013. Photodynamic Therapy for Photochemists. *Phil. Trans. R. Soc.*, doi:10.1098/rsta.2012.0371.
- [106] Robertson, J. M., An x-ray study of the structure of the phthalocyanines, part I. the metal-free, nickel, copper and platinum complexes. *J. Chem. Soc.*, 615-621, 1935.
- [107] F. Erdemir, D. Barut Celepci, A. Aktaş, Y. Gök, R. Kaya, P. Taslimi, Y. Demir, İ. Gülçin, Novel 2-aminopyridine liganded Pd(II) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, characterization, crystal structure and bioactivity properties, *Bioorganic Chemistry*, 91, 2019, 103134.
- [108] M. Boztas, P. Taslimi, M.A. Yavari, İ. Gülçin, E. Sahin, A. Menzek, Synthesis and biological evaluation of bromophenol derivatives with cyclopropyl moiety: Ring opening of cyclopropane with monoester, *Bioorganic Chemistry*, 89, 2019, 103017.
- [109] H. Genc Bilgicli, A. Kestane, P. Taslimi, O. Karabay, A. Bytyqi-Damoni, M. Zengin, İ. Gulçin, Novel eugenol bearing oxypropanolamines: Synthesis, characterization, antibacterial, antidiabetic, and anticholinergic potentials, *Bioorganic Chemistry*, 88, 2019, 102931.
- [110] U.M. Koçyiğit, Y. Budak, M.B. Gürdere, N. Dürü, P. Taslimi, İ. Gulçin, M. Ceylan, Synthesis and investigation of anticancer, antibacterial activities and carbonic anhydrase, acetylcholinesterase inhibition profiles of novel (3aR,4S,7R,7aS)-2-(4-(1-acetyl-5-(aryl/heteroaryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-3-yl)phenyl)-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-4,7-methanoisoindole-1,3(2H)-diones, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 150(4), 2019, 721-731.
- [111] E. Bursal, A. Aras, Ö. Kılıç, P. Taslimi, A.C. Gören, İ. Gulçin, Phytochemical content, antioxidant activity and enzyme inhibition effect of *Salvia eriophora* Boiss. & Kotschy against acetylcholin esterase, α -amylase, butyrylcholinesterase and α -glycosidase enzymes, *Journal of Food Biochemistry*, 43(3), 2019, e12776.
- [112] F. Turkan, A. Cetin, P. Taslimi, M. Karaman, İ. Gülçin, Synthesis, biological evaluation and molecular docking of novel pyrazole derivatives as potent carbonic anhydrase and acetylcholinesterase inhibitors, *Bioorganic Chemistry*, 86, 2019, 420-427.

- [113] A. Maharramov, R. Kaya, P. Taslimi, M. Kurbanova, A. Sadigova, V. Farzaliyev, A. Sujayev, İ. Gulçin, Synthesis, crystal structure, and biological evaluation of optically active 2-amino-4-aryl-7,7-dimethyl-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4h-chromen-3-carbonitriles: antiepileptic, antidiabetic, and anticholinergics potentials, *Archiv der Pharmazie*, 352(2), 2019, e1800317.
- [114] N. Eruygur, M. Ataş, M. Tekin, P. Taslimi, U.M. Koçyiğit, İ. Gulçin, In vitro antioxidant, antimicrobial, anticholinesterase and antidiabetic activities of Turkish endemic *Achillea cucullata* (Asteraceae) from ethanol extract, *South African Journal of Botany*, 120, 2019, 141-145.
- [115] Pui-Chi Lo, M. Salomé Rodríguez-Morgade, Ravindra K. Pandey, Dennis K. P. Ng, Tomás Torres, Fabienne Dumoulin, The unique features and promises of phthalocyanines as advanced photosensitisers for photodynamic therapy of cancer, *Chem. Soc. Rev.*, 49, 2020, 1041-1056.
- [116] B. Barut, Ü. Demirbas, Synthesis, anti-cholinesterease, α -glucosidase inhibitory, antioxidant and DNA nuclease properties of non-peripheral triclosan substituted metal-free, copper (II), and nickel(II) phthalocyanines, *Journal of Organometallic Chemistry*, 923, 2020, 121423.
- [117] T. Keleş, B. Barut, Z. Biyiklioglu, A. Özel, A comparative study on DNA/BSA binding, DNA photocleavage and antioxidant activities of water soluble peripherally and non-peripherally tetra-3-pyridin-3-ylpropoxy-substituted Mn(III), Cu(II) phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 139, 2017, 575e586.
- [118] R. Bayrak, H.T. Akçay, F.S. Beris, E. Sahin, H. Bayrak, Ü. Demirbas, Synthesis, aggregation and spectroscopic studies of novel water soluble metal free, zinc, copper and magnesium phthalocyanines and investigation of their anti-bacterial properties, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 2014, 272-280.
- [119] M.A. Idowu, S. Xego, Y. Arslanoglu, J. Mark, E. Antunes, T. Nyokong, Photophysicochemical behaviour and antimicrobial properties of monocarboxy Mg (II) and Al (III) phthalocyanine-magnetite conjugates, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 193, 2018, 407-414.
- [120] D. Çakır, M. Göksel, V. Çakır, M. Durmuş, Z. Biyiklioglu, Halit Kantekin, Amphiphilic zinc phthalocyanine photosensitizers: synthesis, photophysicochemical properties and in vitro studies for photodynamic therapy, *Dalton Trans.*, 44, 2015, 9646.
- [121] E. Kırbaç, A. Erdoğan, New non-peripherally substituted zinc phthalocyanines; synthesis, and comparative photo physico chemical properties, *Journal of Molecular Structure*, 1202, 2020, 127392.
- [122] S.B. Kahl, J. Li, Synthesis and Characterization of a Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy, *Inorg. Chem.*, 35, 1996, 3878.

- [123] A. Günsel, A.T. Bilgicli, E. Kırbaç, S. Güney, M. Kandaz, Water soluble quarternizable gallium and indium phthalocyanines bearing quinoline 5-sulfonic acid: synthesis, aggregation, photophysical and electrochemical studies, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 310, 2015, 155-164.
- [124] W.M. Sharman, S.V. Kudrevich, J.E. van Lier, Novel water-soluble phthalocyanines substituted with phosphonate moieties on the benzo rings, *Tetrahedron Lett.*, 37, 1996, 5831.
- [125] M. Durmuş, T. Nyokong, The synthesis, fluorescence behaviour and singlet oxygen studies of new water-soluble cationic gallium (III) phthalocyanines, *Inorganic Chemistry Communications*, 10, 2007, 332-338.
- [126] A. Günsel, G. Yaşa Atmaca, P. Taslimi, A.T. Bilgiçli, İ. Gulçin, A. Erdoğan, M.N. Yarasir, Synthesis, characterization, photo-physicochemical and biological properties of water-soluble tetra-substituted phthalocyanines: Antidiabetic, anticancer and anticholinergic potentials, *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 396, 2020, 112511.
- [127] A. Günsel, A.T Bilgiçli, B. Barut, P. Taslimi, A. Özel, I. Gulcin, Z. Biyiklioglu, M.N. Yarasir, Synthesis of water soluble tetra-substituted phthalocyanines: Investigation of DNA cleavage, cytotoxic effects and metabolic enzyme inhibition, *Journal of Molecular Structure* 1214, 2020, 128210.
- [128] V.K. Rastogi, M.A. Palafox, K. Lang, S.K. Singhal, R.K. Soni, R. Sharma, Vibrational spectra and thermodynamics of biomolecule: 5-chlorocytosine, *Ind. J Pure Appl Phys*, 44, 2006, 653-660.
- [129] O. Alam, S.A. Khan, N. Siddiqui, W. Ahsan, S.P. Verma, S.J. Gilani, Antihypertensive activity of newer 1,4-dihydro-5-pyrimidine carboxamides: synthesis and pharmacological evaluation, *Eur J Med Chem.*, 45, 2010, 5113-19.
- [130] J. Tripathi, P.K. Tripathi, L. Singh, R.K. Soni, M.A. Palafox, V.K. Rastogi, Tautomeric and Electronic Properties of Biomolecule 2-Thiocyto sine, *International J. Current Chemistry*, 1(2), 2010, 119-132.
- [131] M. Pollum, L. Martínez-Fernandez, C.E. Crespo-Hernandez, Photochemistry of Nucleic Acid Bases and Their Thio- and Aza-Analogues in Solution, In *Top Curr. Chem.; Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids*, 355, 2014, 245-327.
- [132] P. Ajitkumar, J.D. Cherayil, Thionucleosides in Transfer Ribonucleic Acid: Diversity, Structure, Biosynthesis, and Function. *Microbiol. Rev.* 52, 1988, 103-113.
- [133] J. Carbon, H. David, M.H. Studier, Thiobases in Escherchia coli Transfer RNA: 2-Thiocyto sine and 5-Methylaminomethyl-2-thiouracil, *Science*, 161, 1968, 1146-1147.

- [134] Y. Yamada, M. Saneyoshi, S. Nishimura, H. Ishikura, Isolation and characterization of 2-thiocytidine from a serine transfer ribonucleic acid of *Escherichia coli*, *FEBS Lett.*, 7, 1970, 207-210.
- [135] M. V. Relling, T. Dervieux, Pharmacogenetics and cancer therapy, *Nat. Rev. Cancer* 1, 2001, 99-108.
- [136] Z. Wang, T.M. Rana, Efficient DNA interstrand crosslinking by 6-thioguanine and UVA radiation, *Biochemistry*, 37, 1998, 4235-4243.
- [137] A. Favre, C. Saintomé, J.-L. Fourrey, P. Clivio, P. Laugâa, Thionucleobases as intrinsic photoaffinity probes of nucleic acid structure and nucleic acid-protein interactions, *J. Photochem. Photobiol. B*, 42, 1998, 109-124.
- [138] M. Pollum, B. Ashwood, S. Jockusch, M. Lam, C.E. Crespo-Hernández, Unintended consequences of expanding the genetic alphabet, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 2016, 11457-11460.
- [139] M. Pollum, L. Minh, S. Jockusch, C.E. Crespo-Hernández, Dithionated nucleobases as effective photodynamic agent against human epidermoid carcinoma cells. *ChemMedChem*, 13, 2018, 1044-1050.
- [140] O. Reelfs, P. Karran, A.R. Young, 4-Thiothymidine sensitization of DNA to UVA offers potential for a novel photochemotherapy, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 11, 2012, 148-154.
- [141] A. Massey, Y.-Z. Xu, P. Karran, Photoactivation of DNA thiobases as a potential novel therapeutic option. *Curr. Biol.*, 11, 2001, 1142-1146.
- [142] S.W. Prodgeon, R. Heer, G.A. Taylor, D.R. Newell, K. O'Toole, M. Robinson, Y.-Z. Xu, P. Karran, A.V. Boddy, Thiothymidine combined with UVA as a potential novel therapy for bladder cancer. *Br. J. Cancer*, 104, 2011, 1869-1876.
- [143] R.W. Sinkeldam, N.J. Greco, Y. Tor, Fluorescent analogs of biomolecular building blocks: design, properties, and applications, *Chem. Rev.*, 110, 2010, 2579-2619.
- [144] A. Favre, C. Saintome, J.-L. Fourrey, P. Clivio, P. Lauga, Thionucleobases as Intrinsic photoaffinity probes of nucleic acid structure and nucleic acid-protein interactions, *J. Photochem. Photobiol.*, B, 42, 1998, 109-124.
- [145] A. Massey, Y.-Z. Xu, P. Karran, Photoactivation of DNA thiobases as a potential novel therapeutic option. *Curr. Biol.*, 11, 2001, 1142-1146.
- [146] P. Karran, N. Attard, Thiopurines in current medical practice: molecular mechanisms and contributions to therapy-related cancer, *Nat. Rev. Cancer*, 8, 2008, 24-36.
- [147] M. Pollum, S. Jockusch, C.E. Crespo-Hernandez, Increase in the photoreactivity of uracil derivatives by doubling thionation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 2015, 27851-27861.
- [148] G. Bitencourt-Ferreira, W.F. de Azevedo, Molegro virtual docker for docking Docking Screens for Drug Discovery, Humana, New York, NY 2019, 149-167.

- [149] S. Kusumaningrum, E. Budianto, S. Kosela, W. Sumaryono, F. Juniarti, The molecular docking of 1, 4-naphthoquinone derivatives as inhibitors of polo-like kinase 1 using Molegro virtual docker J. Appl. Sci., 4, 2014, 47-53.
- [150] X.Y. Meng, H.X. Zhang, M. Mezei, M. Cui, Molecular docking: a powerful approach for structure-based drug discovery, Curr. Comput. Aided Drug Des., 7, 2011, 146-157.
- [151] M.K. Panda, N. ElAzhary, M.A. Alzaabi, B.M. Wahba, J. Jacob, P. Naumov, APEX2, Photomechanical and photochromic behavior of a molecule containing multiple photoactive groups, Version 2014.9-0, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2014.
- [152] L., Fairburn, SAINT, Steric Effects and Photolysis in Chromium-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Forming Reactions, Version 8.34A, Bruker, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2013.
- [153] SADABS, Version2014/4, Bruker, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2014.
- [154] G.M. Sheldrick, A short history of SHELX, Acta Cryst., A64, 2008, 112-122.
- [155] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, Acta Cryst., C71, 2015, 3-8.
- [156] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, J. Appl. Cryst., 42, 2009, 339-341.
- [157] A.L. Spek, Structure validation in chemical crystallography, Acta Cryst., D65, 2009, 148-155.
- [158] A.L. Spek, Single-crystal structure validation with the program PLATON, J. Appl. Cryst., 36, 2003, 7-13.
- [159] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, CrystalExplorer17, University of Western Australia. <http://hirshfeldsurface.net>, 2017.
- [160] M. Durmuş, T. Nyokong, The synthesis, fluorescence behaviour and singlet oxygen studies of new water-soluble cationic gallium (III) phthalocyanines, Inorganic Chemistry Communications, 10, 2007, 332-338.
- [161] D. Evren, A. Kalkan Burat, İ. Özçeşmeci, B.Ş. Sesalan, Synthesis of novel tetracationic phthalocyanines and investigation of their DNA-binding properties, Dyes and Pigments, 96, 2013, 475-482.
- [162] G. Yaşa Atmaca, A. Erdoğan, A.L. Uğur, M.K. Şener, U. Avcıata and T. Nyokong, Photophysical and photochemical properties of novel phthalocyanines bearing non-peripherally substituted mercaptoquinoline moiety, J Porphyr Phthalocyanines 16, 2012, 845-854.

- [163] A. Günsel, M. Kandaz, A. Koca, B. Salih, Peripheral and non-peripheral-designed multifunctional phthalocyanines; synthesis, electrochemistry, spectroelectrochemistry and metal ion binding studies, *Polyhedron*, 30, 2011, 1446-1455.
- [164] A. Günsel, M.N. Yaraşır, M. Kandaz, A. Koca, Synthesis, H-orJ- type aggregations, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of metal ion sensing lead (II) phthalocyanines, *Polyhedron*, 29, 2010, 3394-3404.
- [165] Günsel Armağan, Yıldırım Aslı, Taslimi Parham, Erden Yavuz, Taskin-Tok Tuğba, Pişkin Hasan, bilgiçli Ahmet T., Gülçin İlhami, Yaraşır M. Nilüfer, Cytotoxicity effects and biochemical investigation of novel tetrakis-phthalocyanines bearing 2-thiocytosine moieties with molecular docking studies, *Inorganic Chemistry Communications*, Volume 138, 109263, 2022.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Aslı YILDIRIM

ÖĞRENİM DURUMU:

Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya	Devam ediyor
Lisans	Kocaeli Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü	2009

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

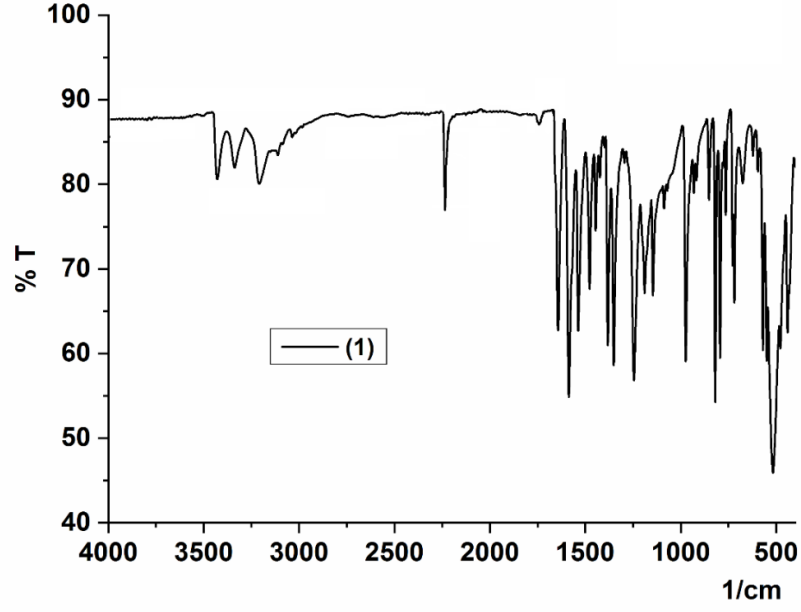
- 2018- Halen Egesil kimya San. Ve Tic. A.Ş. Laboratuvar Yöneticisi
- 2013- 2018 Egesil kimya San. Ve Tic. A.Ş. Kalite Kontrol Uzmanı
- 2011-2013 Çevre Gıda Ve Endüstriyel Analiz Lab. Kalite Kontrol Analisti

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

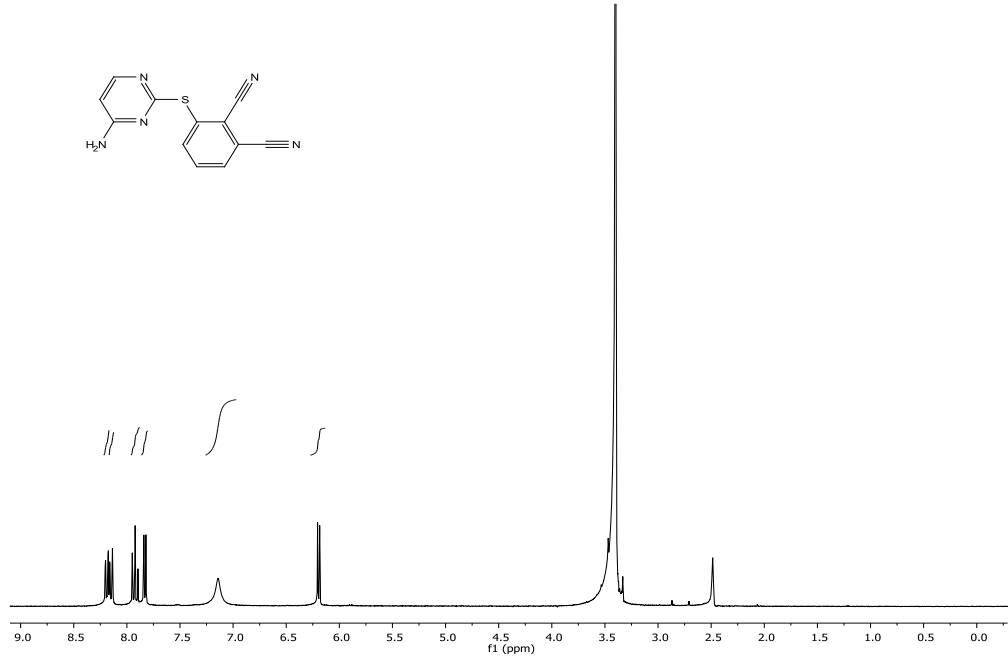
- Günsel Armağan, Yıldırım Aslı, Taslimi Parham, Erden Yavuz, Taskin-Tok Tuğba, Pişkin Hasan, bilgiçli Ahmet T., Gülçin İlhami, Yaraşır M. Nilüfer, Cytotoxicityeffects and biochemical investigation of novel tetrakis-phthalocyanines bearing 2-thiocytosine moieties with moleculer docking stuies, Inorganic Chemistry Communications, Volume 138, 109263, 2022.



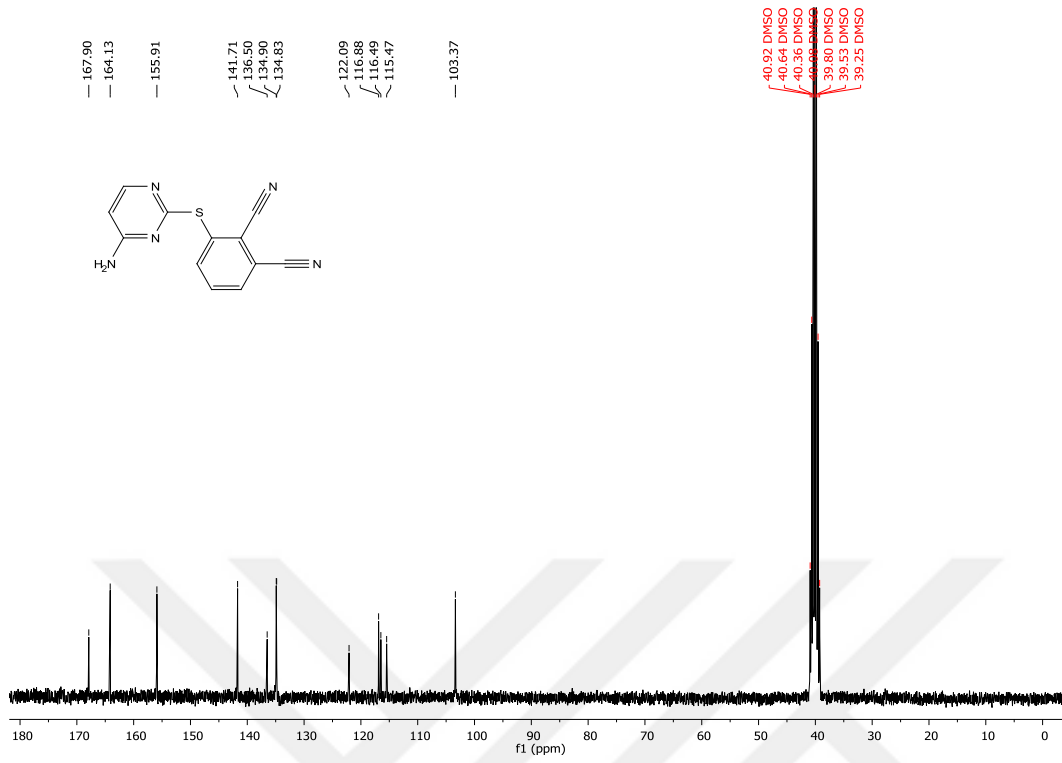
EKLER



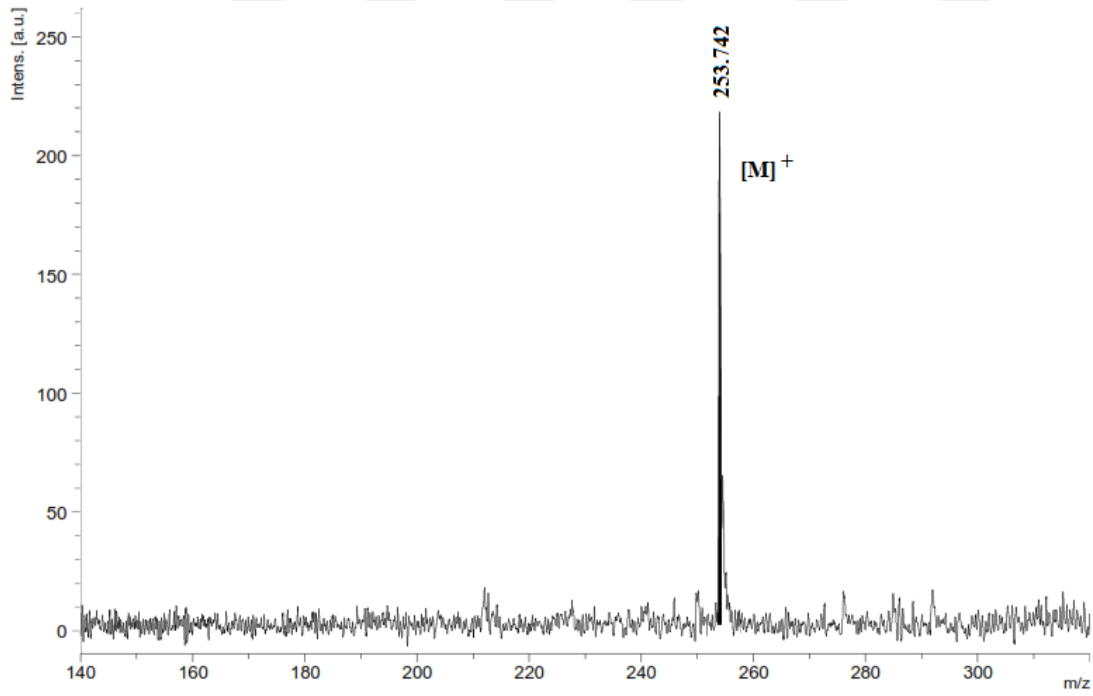
EK A.1. 3-(4-aminopirimidin-2-yltiyo) ftalonitril (**1**)'in FT-IR spektrumu.



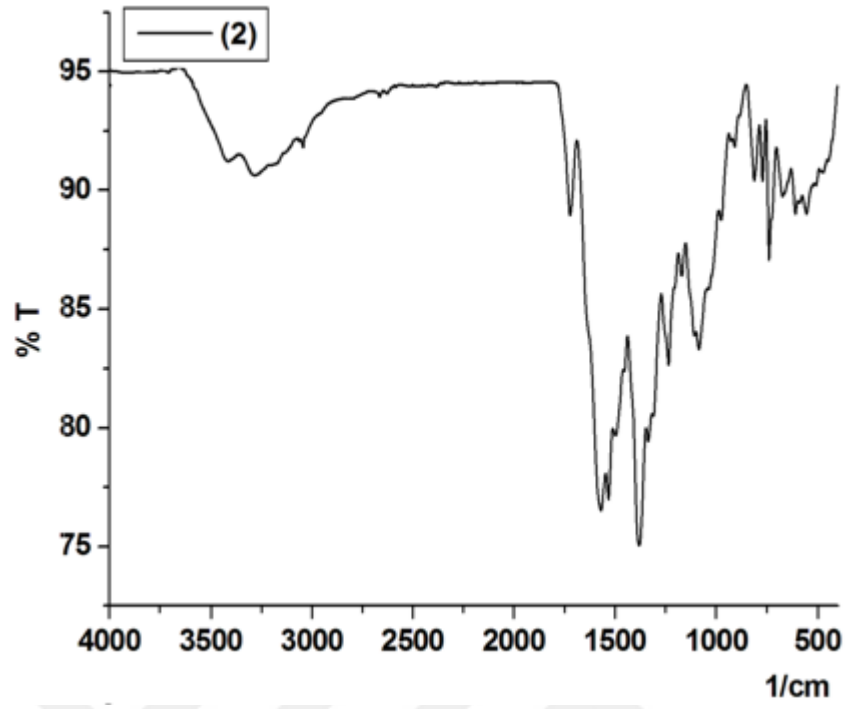
EK A.2. 3-(4-aminopirimidin-2-yltiyo) ftalonitril (**1**)'in DMSO çözücüsünde alınan ¹H-NMR spektrumu.



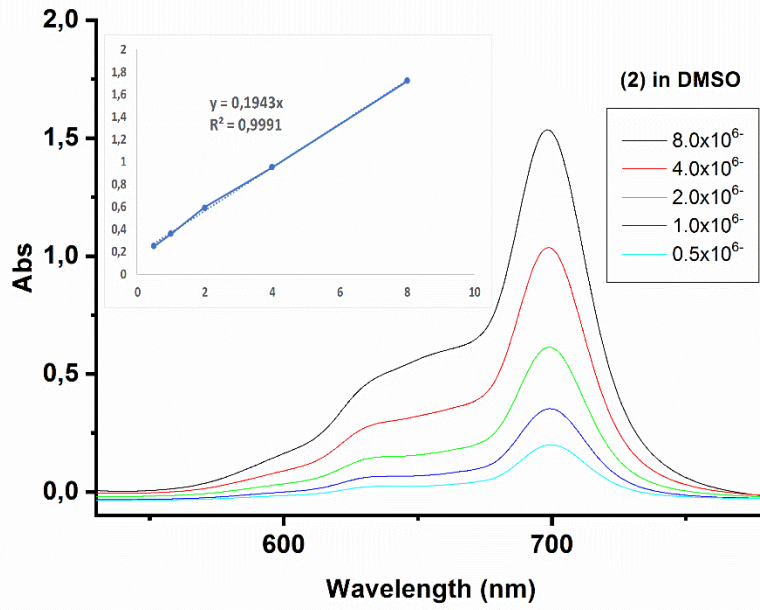
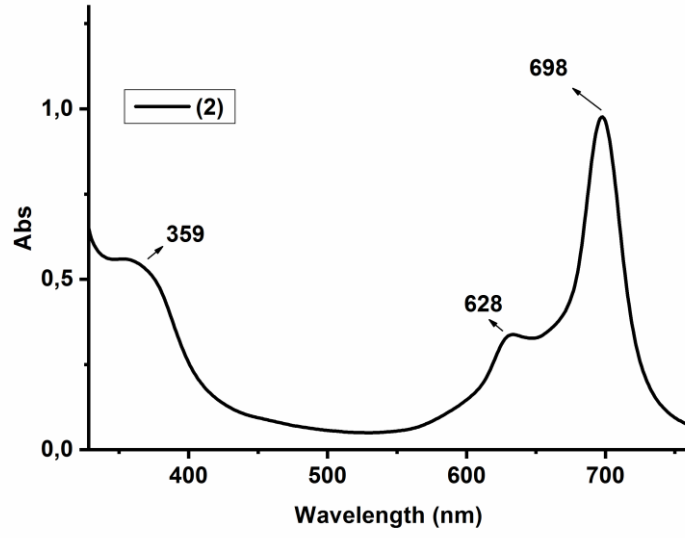
EK A.3. 3-(4-aminopirimidin-2-yliyo) ftalonitril (**1**)'in DMSO çözücüsünde alınan ^{13}C -NMR spektrumu.



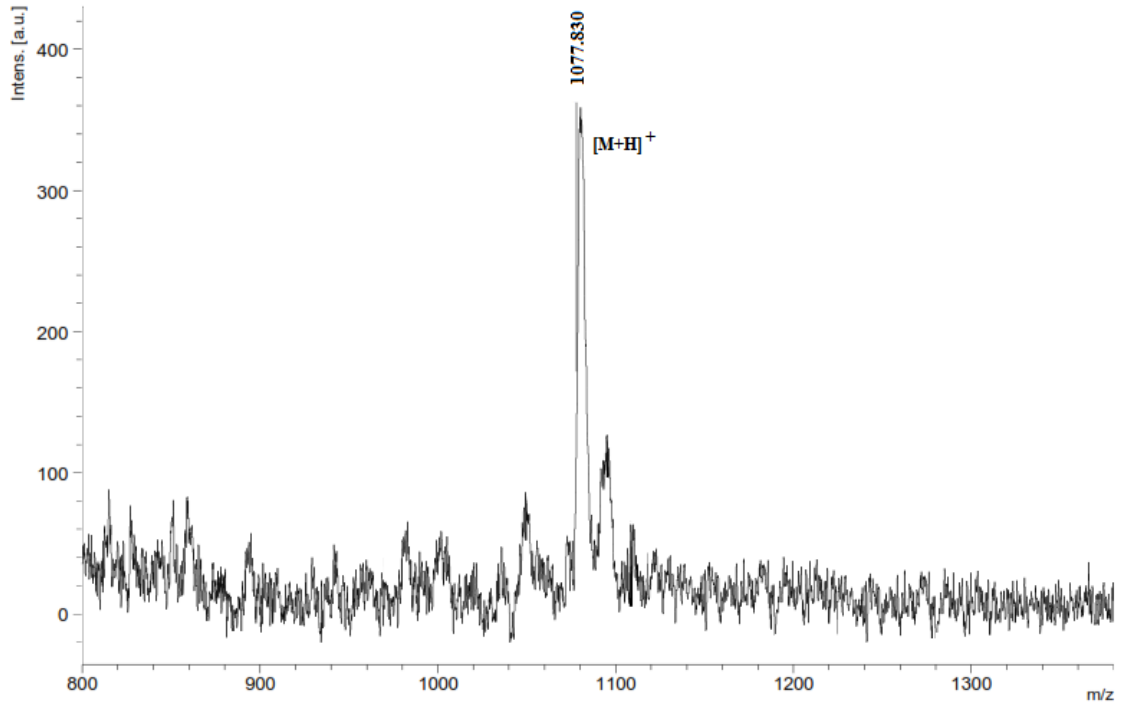
EK A.4. 3-(4-aminopirimidin-2-yliyo) ftalonitril (**1**)'in MALDI-MS spektrumu.



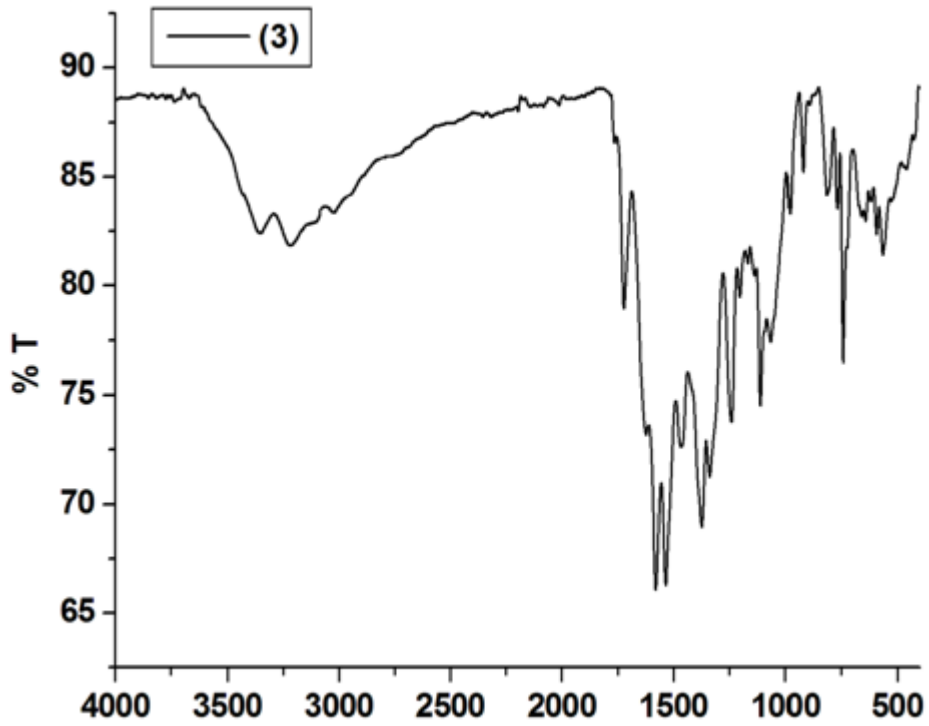
EK A.5. Ftalosiyanin (2)'nin FT-IR spektrumu.



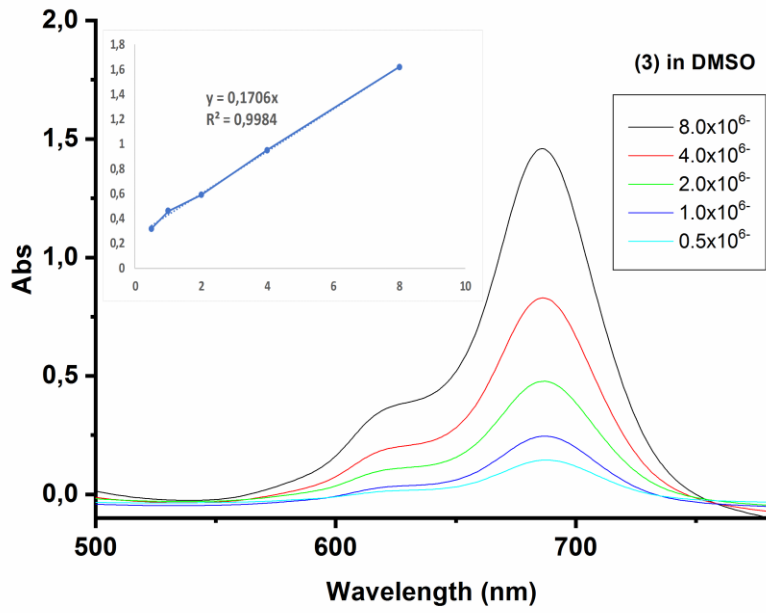
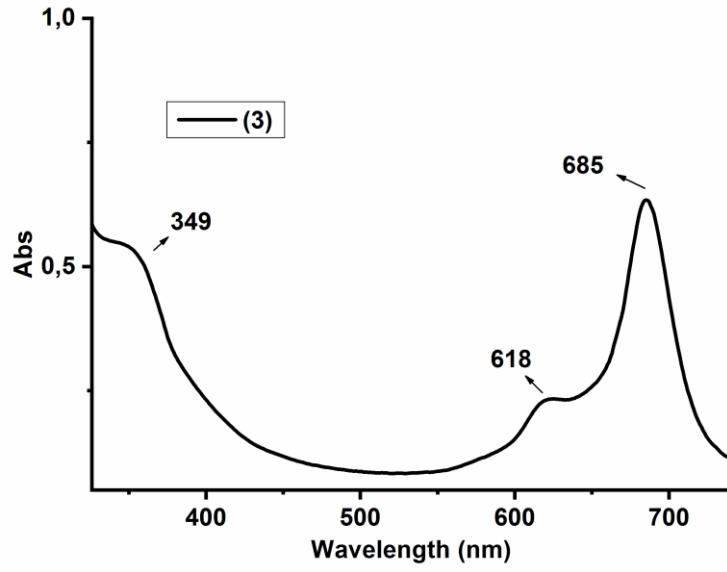
EK A.6. a) Ftalosiyenin (2)'nin DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumu ($\sim 4.0 \times 10^{-6}$ M), **b)** Ftalosiyenin (2)'nin farklı konsantrasyonlarda DMSO'da alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları.



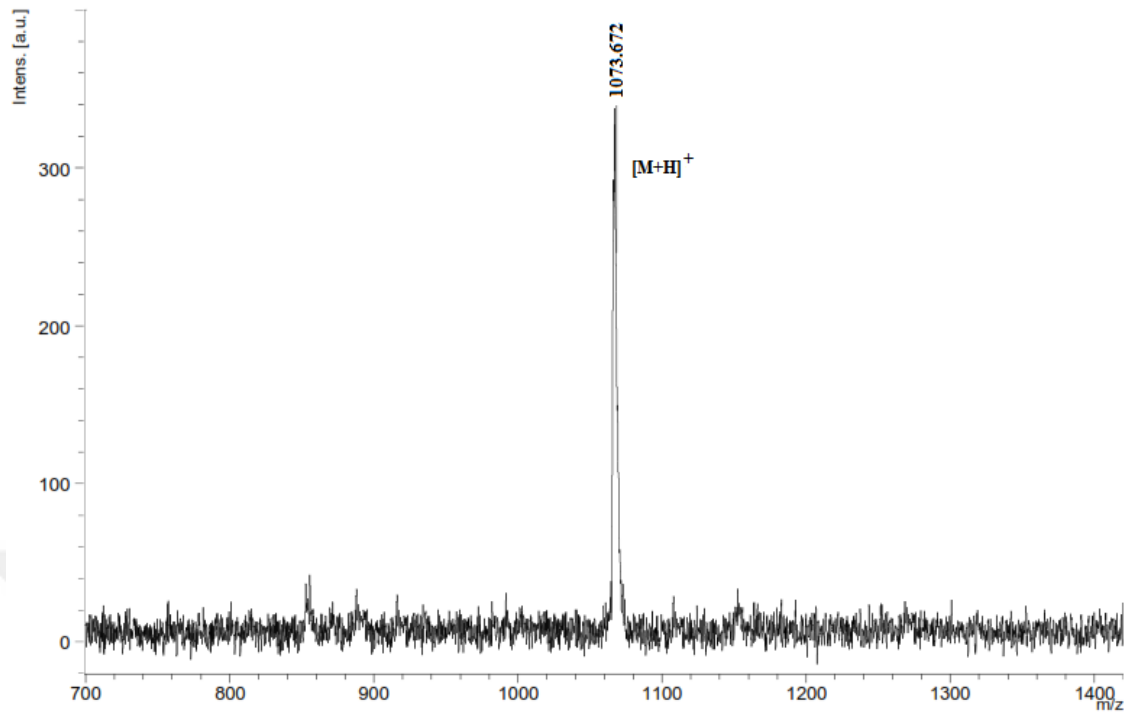
EK A.7. Ftalosiyenin (2)'nin MALDI-TOF MS spektrumu.



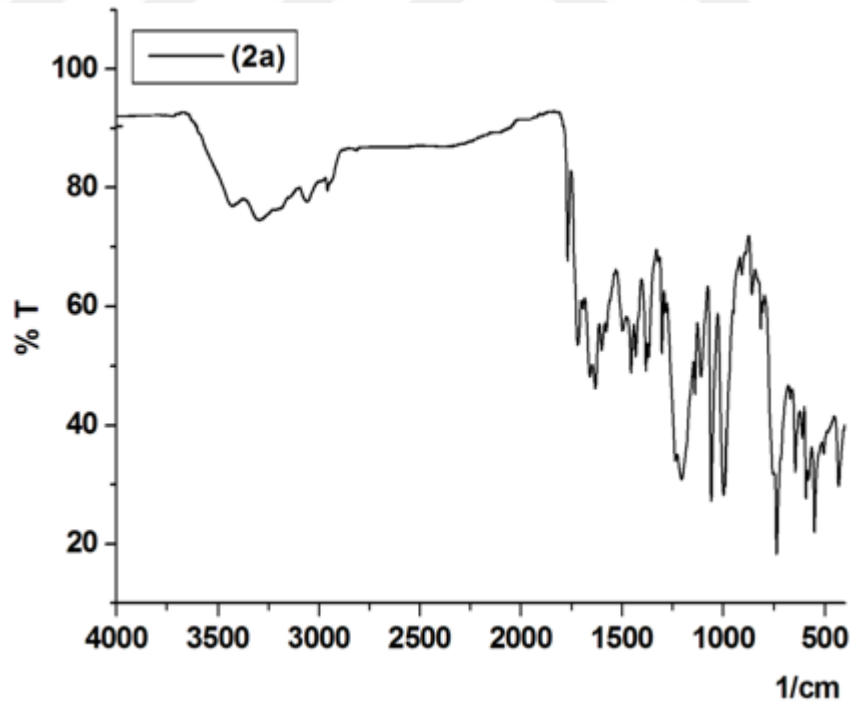
EK A.8. Ftalosiyenin (3)'ün FT-IR spektrumu.



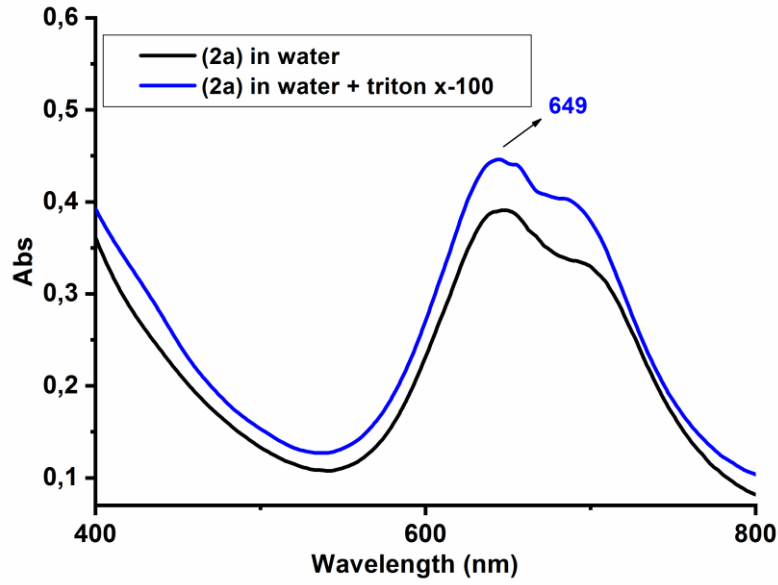
EK A.9. a) Ftalosiyenin (3)'nin DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumu ($\sim 4.0 \times 10^{-6}$ M), **b)** Ftalosiyenin (3)'nin farklı konsantrasyonlarda DMSO'da alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları.



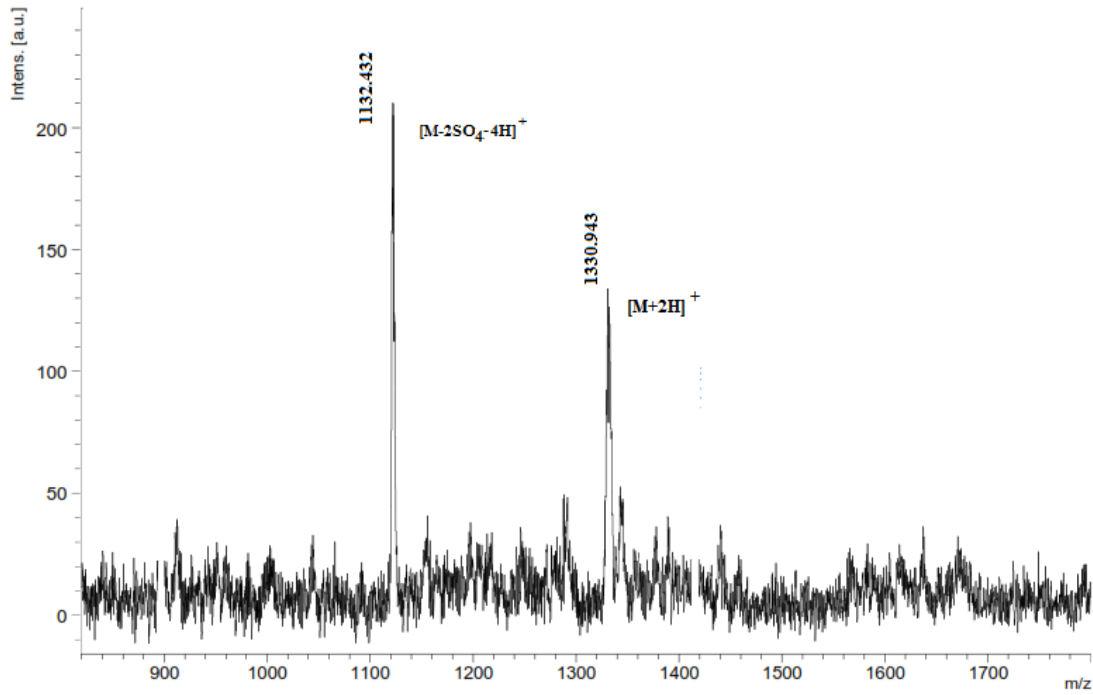
EK A.10. Ftalosiyanin (3)'ün MALDI-TOF MS spektrumu



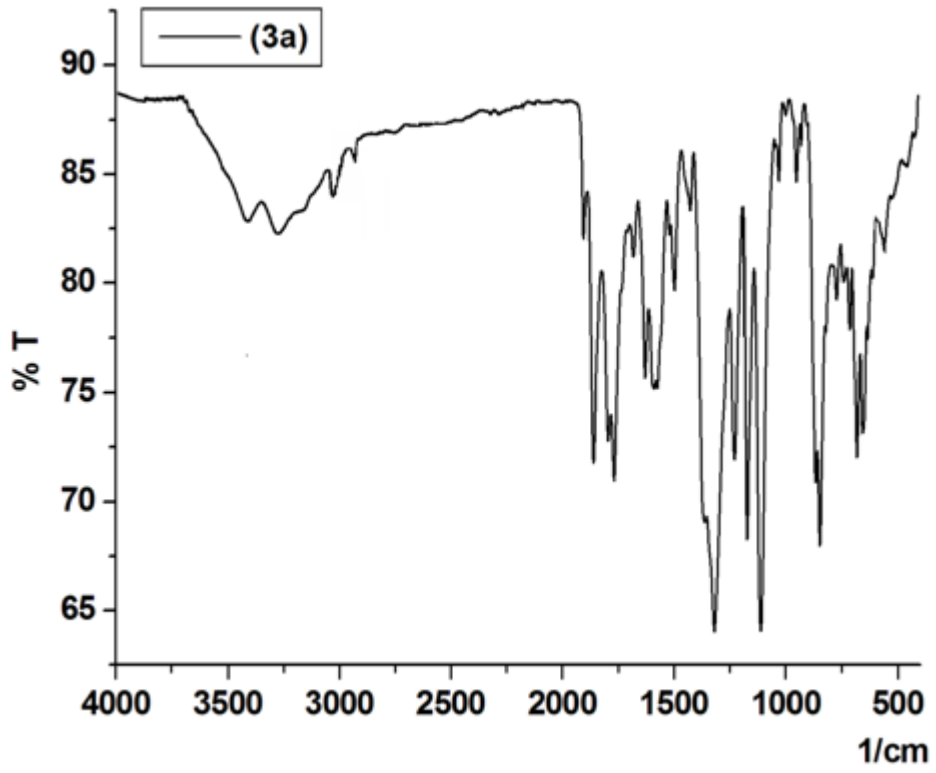
EK A.11. Ftalosiyanin (2a)'nın FT-IR spektrumu.



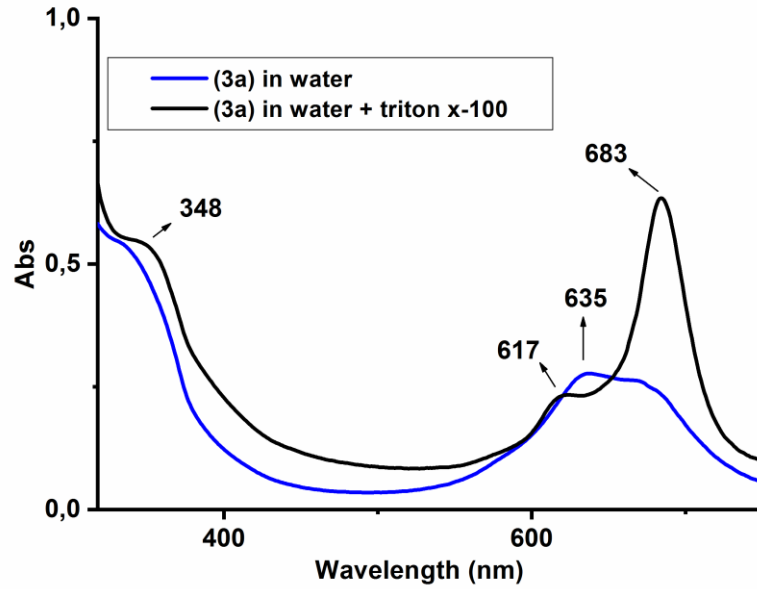
EK A.12. Kuaternize ftalosiyenin (**2a**)'nın su çözücüsü içinde alınan ($\sim 4.0 \times 10^{-6}$ M) ve triton x-100 ilavesi sonrası gözlenen UV-Vis absorpsiyon değişiklikleri.



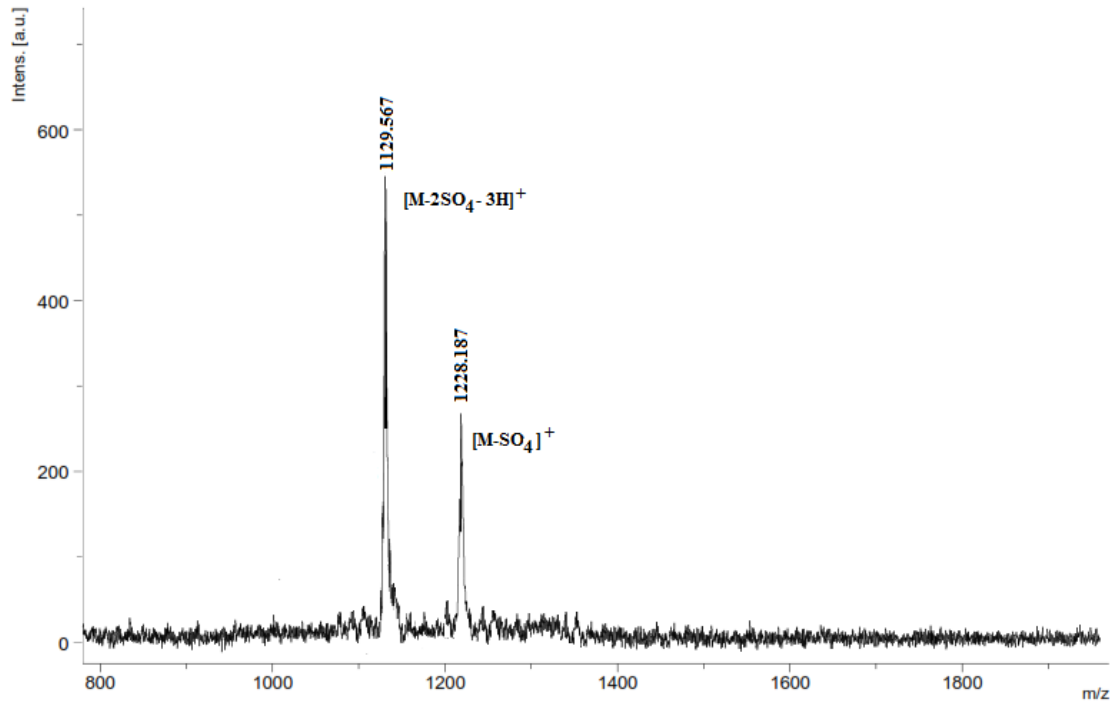
EK A.13. Kuaternize ftalosiyenin (**2a**)'nın MALDI-TOF MS spektrumu.



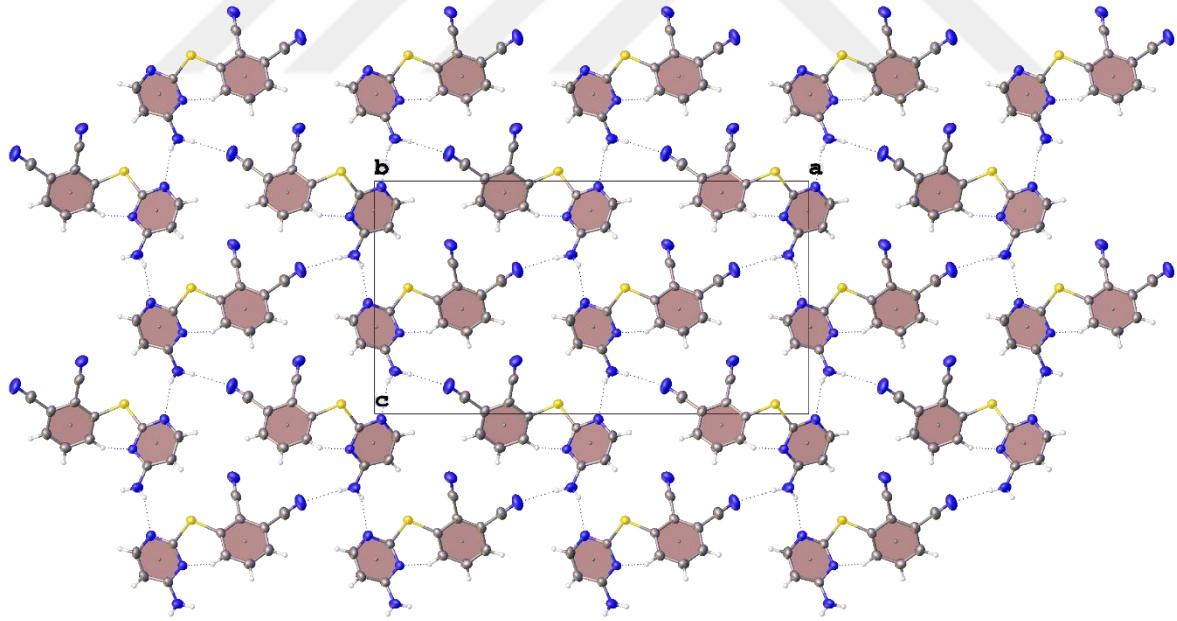
EK A.14. Ftalosiyanin (3a)'nın FT-IR spektrumu.



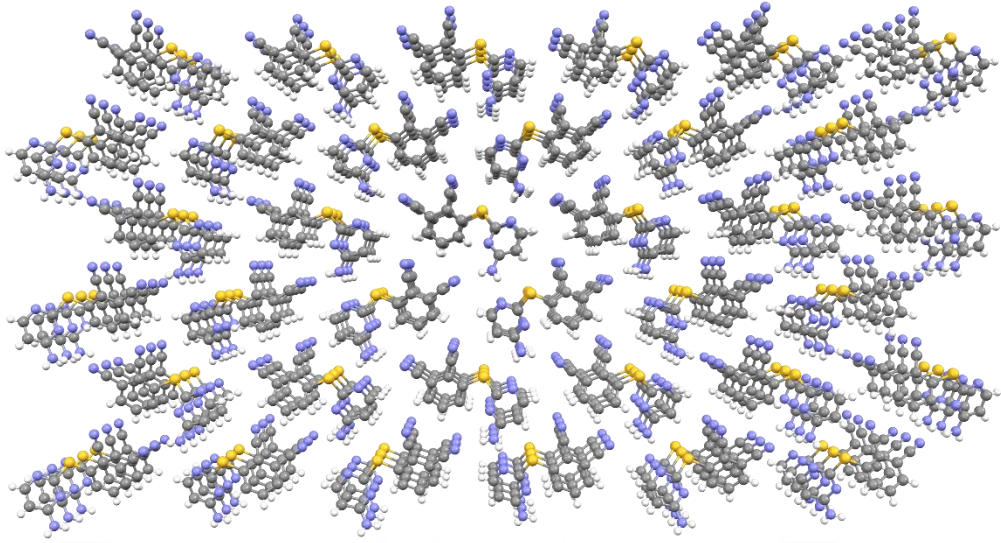
EK A.15. Kuaternize fталosiyanin (3a)'nın su çözücüsü içinde alınan ($\sim 4.0 \times 10^{-6}$ M) ve triton x-100 ilavesi sonrası gözlenen UV-Vis absorpsiyon değışiklikleri.



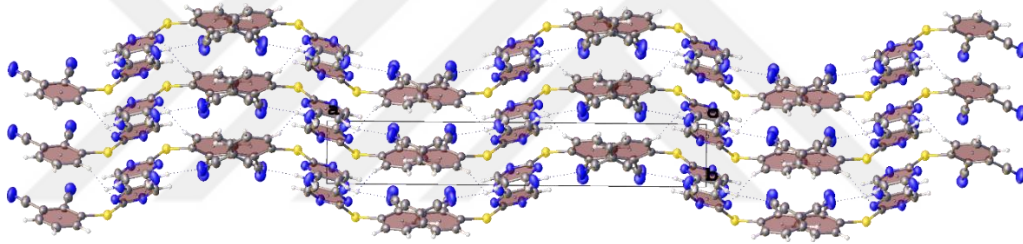
EK A.16. Kuaternize ftalosiyanın (**3a**) MALDI-TOF MS spektrumu.



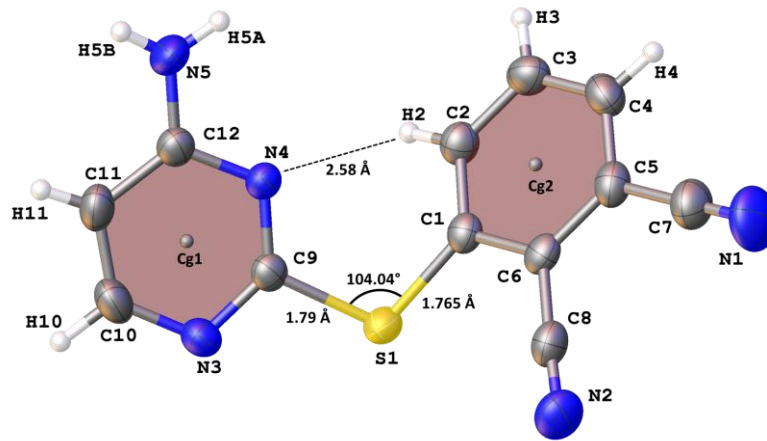
EK A.17. 010 düzleminde bir birim hücre görünümü. Mavi noktalar, listelenen moleküller arası etkileşimleri gösterir.



EK A.18. 010 düzlemi üzerinden bir 3D görünüm (görselleştirme için MERCURY yazılımı kullanılmıştır).



EK A.19. 001 düzleminden bir birim hücre görünümü.



EK A.20. Atom etiketleri ile asimetrik birimin atomik dizilimi. Burada, Cg1 ve Cg2, altı üyeli halkaların ağırlık merkezlerini göstermektedir. Siyah noktalar, N4 ve H2 atomları arasında mevcut olan molekül içi etkileşimi göstermektedir.