

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FONKSİYONEL FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
METAL SENSÖR, OPTİK ve ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Armağan GÜNSEL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet KANDAZ

Şubat 2013

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

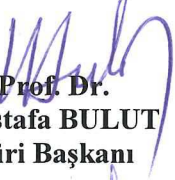
FONKSİYONEL FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
METAL SENSÖR, OPTİK ve ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Armağan GÜNSEL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 28/02/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Mustafa BULUT
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Mehmet KANDAZ
Üye


Doç. Dr.
Atif KOCA
Üye


Doç. Dr.
Orhan GÜNEY
Üye


Doç. Dr.
Meryem Nilüfer YARAŞIR
Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanması sırasında danışmanım olan ve çalışmalarım süresince her türlü desteği vererek yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden faydalanma olanağı sağlayan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet KANDAZ'a,

Çalışmalarım süresince desteğini benden hiç esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR'a

Elektrokimya ölçümlerini alan ve yorumlayan Marmara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden hocam Sayın Doç. Dr. Atıf KOCA'ya,

Mass ölçümlerini alan ve yorumlayan Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü'nden hocam Sayın Prof. Dr. Bekir SALİH'e,

Elektriksel ve optik özelliklerini inceleyen ve yorumlayan Fırat Üniversitesi, Fizik Bölümü'den hocam Sayın Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU'na,

Her anlamda bana yardımcı olan ve özel teşekkürü hak eden arkadaşım Sayın Uzman Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ'ye,

ve bugüne kadar bana hep destek olan aileme en içten duygularıyla teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Bu tez Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Komisyon Başkanlığı tarafından 2011-50-02-027 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Armağan GÜNSEL

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
TABLolar LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xx
SUMMARY.....	xxi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Ftalosiyanın Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması.....	3
2.2. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri.....	8
2.2.1. Sübstitüye olmamış ftalosiyanın sentezi.....	9
2.2.1.1. Metalsiz ftalosiyanın (H ₂ Pc).....	9
2.2.1.2. Metalli ftalosiyanın (MPc).....	10
2.2.2. Sübstitüye ftalosiyanın sentezi.....	11
2.2.2.1. Tetrasübstitüye ftalosiyanın sentezi.....	12
2.2.2.2. Oktasübstitüye ftalosiyanın sentezi.....	17
2.2.2.3. Asimetrik ftalosiyanın sentezi.....	21
2.3. Ftalosiyanın Adlandırılması.....	25
2.4. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması.....	27
2.5. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri.....	29
2.6. Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri.....	31

2.7. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri.....	35
2.8. Ftalosiyeninlerde Agregasyon.....	36
2.9. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	37
2.9.1. Pigment ve boyar madde.....	37
2.9.2. Optik veri depolama.....	38
2.9.3. Fotodinamik terapi.....	38
2.9.4. Kimyasal sensör yapımı.....	40
2.9.5. Katalizör.....	40
2.9.6. Nonlineer optik cihazlar.....	41
2.9.7. Sıvı kristal.....	42
2.9.8. Elektrokromik görüntüleme.....	43
2.9.9. Moleküler yarı iletken.....	44
2.9.10. Kromatografik ayırma.....	44
2.10. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri.....	45
2.10.1. UV-Vis spektroskopisi.....	45
2.10.2. Infrared (IR) spektroskopisi.....	49
2.10.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi.....	50
2.10.4. Kütle (MS) spektroskopisi.....	50
2.11. Elektrokimya.....	51
2.12. Elektrokimyasal Kavramlar ve Terimler.....	51
2.12.1. Elektrolitik iletkenlik.....	51
2.12.2. İyonik şiddet (I).....	52
2.12.3. Elektrokimyasal hücre.....	52
2.13. Elektrotlar.....	53
2.13.1. Çalışma elektrodu (WE).....	53
2.13.2. Referans elektrot.....	53
2.13.3. Standart hidrojen elektrodu (SHE).....	53
2.13.4. Doygun kalomel elektrot (SCE).....	53
2.13.5. Karşıt elektrot (AE).....	54
2.14. Voltametri.....	54
2.14.1. Özel voltametrik teknikler.....	54
2.14.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV).....	54
2.14.1.2. Kare dalga voltametrisi (SWV).....	57

2.15. Spektroelektrokimya.....	59
2.16. Ftalosiyanınların Diyot Olarak Kullanılması.....	59
2.16.1. Ftalosiyanınların.....	60
2.16.2. Alan etkili transistörler.....	61
2.16.2.1. Metal-yalıtkan-yarıiletken alan etkili transistör.....	61
2.16.2.2. Çalışma prensipleri.....	63
2.16.3. İnce film transistörler.....	67
2.16.4. Organik alan etkili transistör karakteristikleri.....	68
2.16.4.1. Akım-voltaj karakteristikleri.....	68
2.16.4.2. Mobilite.....	72
2.16.4.3. Alt eşik salınım değeri.....	73
2.16.4.4. Açma/kapama oranı.....	73
2.16.4.5. Geçiş iletkenlik değeri.....	74
2.16.4.6. Eşik voltajı.....	74

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	76
3.1 Çalışmanın Amacı.....	76
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	77
3.3. Kullanılan Cihazlar.....	78
3.4. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	78
3.4.1. Ftalonitrillerin sentezi.....	78
3.4.1.1. 3-Nitroftalonitril.....	78
3.4.1.2. 4-Nitroftalonitril.....	80
3.4.1.3. 3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (10).....	82
3.4.1.4. 4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11).....	83
3.4.1.5. 3'(1-Hidroksiheksan-3yltiyo)-ftalonitril (12).....	84
3.4.1.6. 4'(1-Hidroksiheksan-3yltiyo)-ftalonitril (13).....	85
3.4.1.7. 3'(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen (14)	86
3.4.1.8. 4'(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen (15)	87
3.4.2. Ftalosiyanınların sentezi.....	88

3.4.2.1. 1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)- çinko (II) ftalosiyenin (16).....	88
3.4.2.2. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-çinko (II) ftalosiyenin (17).....	89
3.4.2.3. 1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-kobalt (II) ftalosiyenin (18)....	89
3.4.2.4. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-kobalt (II) ftalosiyenin (19).....	90
3.4.2.5. 1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalosiyenato -mangan (III) klorür (20).....	91
3.4.2.6. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalosiyenato -mangan (III) klorür (21).....	91
3.4.2.7. 1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalosiyenato -demir (III) asetat (22).....	92
3.4.2.8. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalosiyenato -demir (III) asetat (23).....	93
3.4.2.9. 1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-bakır (II) ftalosiyenin (24).....	93
3.4.2.10. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-bakır (II) ftalosiyenin (25).....	94
3.4.2.11. 1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-kurşun (II) ftalosiyenin (26).....	95
3.4.2.12. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-kurşun (II) ftalosiyenin (27).....	96

3.4.2.13. 1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25)-Tetrakis (1- hidroksihekzan-3-yliyo) ftalosiyano-kurşun (II) (28).....	97
3.4.2.14. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-Tetrakis (1- hidroksihekzan-3-yliyo) ftalosiyano-kurşun (II) (29).....	97
3.4.2.15. 1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25)-Tetrakis (6- hidroksihekziliyo) ftalosiyano-kurşun (II) (30).....	98
3.4.2.16. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-Tetrakis (6- hidroksihekziliyo)-ftalosiyano-kurşun (II) (31).....	99

BÖLÜM 4.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	101
4.1. Ftalonitriller.....	103
4.1.1. 3-Nitroftalonitril.....	103
4.1.2. 4-Nitroftalonitril.....	104
4.1.3. 3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (10).....	104
4.1.4. 4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11).....	110
4.1.5. 3'(1-Hidroksihekzan-3yliyo)-ftalonitril (12).....	117
4.1.6. 4'(1-Hidroksihekzan-3yliyo)-ftalonitril (13).....	123
4.1.7. 3'(6-hidroksihekzilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen (14).....	124
4.1.8. 4'(6-hidroksihekzilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen (15).....	125
4.2.Ftalosiyanimler.....	126
4.2.1. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)- çinko (II) ftalosiyanim (16).....	126
4.2.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)- çinko (II) ftalosiyanim (17).....	132
4.2.3. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)- kobalt (II) ftalosiyanim (18).....	138
4.2.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)- kobalt (II) ftalosiyanim (19).....	142

4.2.5. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)- ftalosiyano mangan (III) klorür (20).....	146
4.2.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)- ftalosiyano mangan (III) klorür (21).....	150
4.2.7. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)- ftalosiyano demir (III) asetat (22).....	154
4.2.8. 2(3),9(10),16(17) 23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)- ftalosiyano demir (III) asetat (23).....	158
4.2.9. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)- bakır (II) ftalosiyanın (24).....	162
4.2.10.2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2,3-dihidroksipropiltiyo)- bakır (II) ftalosiyanın (25).....	166
4.2.11. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksi propil tiyo)- kurşun (II) ftalosiyanın (26).....	170
4.2.12. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-Tetrakis (2,3- dihidroksipropiltiyo)- kurşun (II) ftalosiyanın (27).....	176
4.2.13. 1 (4), 8 (11), 15 (18), 22 (25)-Tetrakis (1-hidroksihekzan- 3-yliyo) ftalosiyano kurşun (II) (28).....	182
4.2.14. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-Tetrakis (1-hidroksihekzan- 3-yliyo) ftalosiyano kurşun (II) (29).....	188
4.2.15. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (6-hidroksihekziltiyo)- ftalosiyano kurşun (II) (30).....	192
4.2.16. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis (6-hidroksihekziltiyo)- ftalosiyano kurşun (II) (31).....	196
4.3. Ftalosiyanınların Ağır Metallerle Spektroskopik Olarak Etkileşiminin İncelenmesi.....	200
4.4. Elektrokimya ve In-Situ Spektroelektrokimya.....	208
4.5. Non-periferel Süstitüye Mangan Ftalosiyanın (20) İnce Filmin Hazırlanışı.....	211
4.5.1. Hazırlanan ITO/MnPc (20)/Al diyotun yarıiletkenlik özellikleri.....	212
4.5.2. Hazırlanan ITO/MnPc (20)/Al diyotun elektriksel karakteristikleri.....	213

BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	217
KAYNAKLAR.....	219
EKLER.....	232
ÖZGEÇMİŞ.....	251

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DMAE	: 2-dimetilaminoethanol
DMF	: Dimetil formamid
IR	: Infrared (kıızıl ötesi)
UV-vis	: Ultraviyole-görünür bölge
NMR	: Nükleer magnetik rezonans (manyetik çekirdek rezonans spektroskopisi)
TLC	: Thin layer chromatography (ince tabaka kromatografisi)
CV	: Dönüşümlü voltametri
NLO	: Non lineer optic
MPc	: Metalli ftalosiyenin
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Süperftalosiyenin
PcH ₂	: Metalsiz ftalosiyenin
Npc	: Naftaloftalosiyenin
HOMO	: Highest occupied molecular orbital (en yüksek dolu moleküler Orbital)
LUMO	: Lowest unoccupied molecular orbital (en düşük boş moleküler orbital)
FDT	: Foto dinamik terapi
ITO	: İndiyum kalay oksit
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
SWV	: Kare dalga voltametri
OTFT	: Organik ince-film transistörler
RFID	: Radyo-frekans tanımlama kimlik
OLED	: Organik ışık yayan diyot
TFT	: İnce-film transistör

DBN : 1,8-diazabisiklo(4,3,0)non-5-en
DBU : 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
OFET : Organik alan etkili transistör
MISFET : Metal-yalıtkan-yarıiletken alan etkili transistör
MESFET : Metal-yarıiletken alan etkili transistör

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Metalli ftalosiyanin ve porfirin.....	4
Şekil 2.2.	Metalli ftalosiyaninlerin ideal geometrileri.....	6
Şekil 2.3.	Ftalosiyaninlerin porfirin sistemi ile olan ilişkisini gösteren şema	7
Şekil 2.4.	Metalsiz ftalosiyanin elde metodu.....	9
Şekil 2.5.	MPC'nin sentez şeması.....	11
Şekil 2.6.	Tetrasübstitüye ftalosiyanin sentez şeması.....	13
Şekil 2.7.	Tetrasübstitüye ftalosiyaninin yapısal izomerleri.....	14
Şekil 2.8.	o-Siyano benzamidden ftalosiyanin sentezi.....	15
Şekil 2.9.	Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi.....	16
Şekil 2.10.	1,3-Diiminoisindolinden ftalosiyanin sentezi.....	17
Şekil 2.11.	Ftalikanhidritden ftalosiyanin eldesi.....	17
Şekil 2.12.	15-Crown-5-sübstitüye Pc (MPC-op-CE)'nin sentezi ve yapısı....	18
Şekil 2.13.	H ₂ Pc-op-CN ve türevlerinin sentezi.....	19
Şekil 2.14.	Non-periferel okta-sübstitüye ftalosiyaninlerin sentezi (H ₂ Pc- Onp Cn).....	20
Şekil 2.15.	Non-periferel oktasübstitüye ftalosiyaninlerin ve naftaloftalosiyaninlerin sentezi (H ₂ Pc-onp-Cn).....	21
Şekil 2.16.	(a) Tetrasübstitüye ftalosiyanin (C _{4h} izomeri), (b) Asimetrik sübstitüye ftalosiyanin.....	22
Şekil 2.17.	Asimetrik ftalosiyanin sentezi.....	23
Şekil 2.18.	Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi.....	23
Şekil 2.19.	Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanin.....	24
Şekil 2.20.	Subftalosiyanin üzerindeki asimetrik ftalosiyanin sentezi.....	25
Şekil 2.21.	Ftalosiyaninlerin adlandırılması.....	26
Şekil 2.22.	Ftalosiyanin reaksiyonunda oluşan dimerik ve trimerik ara ürünler.....	27

Şekil 2.23.	Dimerik ve trimerik yapıdaki ara ürünler.....	27
Şekil 2.24.	1,3 Diiminoizoindolinin nikel kompleksi yaparak oluşturduğu ara ürünler.....	28
Şekil 2.25.	Dimerik izoindolin lityum tuzu.....	28
Şekil 2.26.	DBU' nun alkollü ortamdaki davranışı.....	29
Şekil 2.27.	Ftalonitrilden ftalosiyanın oluşum mekanizması.....	29
Şekil 2.28.	Metalli ftalosiyanınların kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.....	32
Şekil 2.29.	Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.30.	Pc ₂ Nd(III) molekülünün yapısı.....	34
Şekil 2.31.	Bakır ftalosiyanın pigmentleri.....	38
Şekil 2.32.	NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanın.....	42
Şekil 2.33.	Lutesyum ftalosiyainde elektrokromik dönüşümler.....	44
Şekil 2.34.	Ftalosiyanın ve porfirinin elektronik geçişlerinin gösterimi.....	46
Şekil 2.35.	Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların simetri türleri.....	47
Şekil 2.36.	Simetrik olmayan metalli ftalosiyanınların simetri türleri.....	48
Şekil 2.37.	Çeşitli ftalosiyanın türlerinin enerji diyagramı.....	49
Şekil 2.38.	Elektrokimyasal hücre.....	52
Şekil 2.39.	Siklik voltametri uyarma sinyali.....	55
Şekil 2.40.	0.1 M KCl yanında Cd ²⁺ , Ni ²⁺ ve Zn ²⁺ iyonlarının siklik voltamogramı.....	55
Şekil 2.41.	a) Tersinir, b) Tersinmez reaksiyonlar için siklik voltamogramlar.....	56
Şekil 2.42.	Kare dalga voltametri kullanılan voltaj rampası.....	57
Şekil 2.43.	Bir kare dalga polarogramı.....	58
Şekil 2.44.	Alan etkili transistör (FET)'lerin üç çeşidinin şematik görünümü: (a) metal-yalıtkan-yarıiletken FET (MISFET), (b) metal-yarıiletken FET (MESFET) ve (c) ince film transistörü (TFT).....	62
Şekil 2.45.	Denge durumunda ideal bir metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) yapının enerji bant diyagramı.....	63

Şekil 2.46.	Bir kutuplu MIS diyodu için (a) toplanma, (b) tükenim ve (c) terslenme bölgeleri durumundaki enerji bant diyagramları.....	63
Şekil 2.47.	Farklı geçit voltajları için bir MISFET'in akım-voltaj karakteristikleri.....	66
Şekil 2.48.	Bir DH6T-esaslı OFET'in, hem toplanma ($V_g < 0$) hem de tükenim ($V_g > 0$) durumundaki kanal akım-voltaj karakteristiği....	71
Şekil 3.1.	3-Nitroftalik anhidrit (2) sentezi.....	78
Şekil 3.2.	3-Nitroftalimid (3) sentezi.....	79
Şekil 3.3.	3-Nitroftalamid (4) sentezi.....	79
Şekil 3.4.	3-Nitroftalonitril (5) sentezi.....	80
Şekil 3.5.	4-Nitroftalimid (7) sentezi.....	81
Şekil 3.6.	4-Nitroftalonitril (9) sentezi.....	81
Şekil 3.7.	3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (10).....	82
Şekil 3.8.	4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11).....	83
Şekil 3.9.	3'(1-Hidroksiheksan-3yltiyo)-ftalonitril (12).....	84
Şekil 3.10.	4'(1-Hidroksiheksan-3yltiyo)-ftalonitril (13).....	85
Şekil 3.11.	3'(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen (14).....	86
Şekil 3.12.	4'(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen (15).....	87
Şekil 3.13.	α - ve β -Tetra süstitüe fonksiyonel metalli ftalosiyaninler (MPc).....	95
Şekil 3.14.	α - ve β -Tetra süstitüe farklı fonksiyonel grup içeren kurşun ftalosiyaninler (PbPc).....	100
Şekil 4.1.	3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (10) maddesinin FT-IR Spektrumu.....	106
Şekil 4.2.	3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (10) maddesinin ^1H -NMR spektrumu.....	107
Şekil 4.3.	3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (10) maddesinin ^1H -NMR spektrumu + D_2O spektrumu.....	108
Şekil 4.4.	3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (10) maddesinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	109
Şekil 4.5.	3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (10) maddesinin MASS spektrumu.....	110

Şekil 4.6.	4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11) maddesinin FT-IR spektrumu.....	112
Şekil 4.7.	4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11) maddesinin ¹ H-NMR spektrumu.....	113
Şekil 4.8.	4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11) maddesinin ¹ H-NMR spektrumu + D ₂ O spektrumu.....	114
Şekil 4.9.	4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11) maddesinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	115
Şekil 4.10.	4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11) maddesinin MASS spektrumu.....	116
Şekil 4.11.	3'(1-Hidroksihekzan-3yltiyo)-ftalonitril (12) maddesinin FT-IR spektrumu.....	118
Şekil 4.12.	3'(1-Hidroksihekzan-3yltiyo)-ftalonitril (12) maddesinin ¹ H-NMR spektrumu.....	119
Şekil 4.13.	3'(1-Hidroksihekzan-3yltiyo)-ftalonitril (12) maddesinin ¹ H-NMR spektrumu + D ₂ O spektrumu.....	120
Şekil 4.14.	3'(1-Hidroksihekzan-3yltiyo)-ftalonitril (12) maddesinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	121
Şekil 4.15.	3'(1-Hidroksihekzan-3yltiyo)-ftalonitril (12) maddesinin MASS spektrumu.....	122
Şekil 4.16.	(16) maddesinin FT-IR spektrumu.....	127
Şekil 4.17.	(16) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	128
Şekil 4.18.	(16) maddesinin ¹ H-NMR spektrumu.....	129
Şekil 4.19.	(16) maddesinin ¹ H-NMR spektrumu + D ₂ O spektrumu.....	130
Şekil 4.20.	(16) maddesinin MASS spektrumu.....	131
Şekil 4.21.	(17) maddesinin FT-IR spektrumu.....	133
Şekil 4.22.	(17) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	134
Şekil 4.23.	(17) maddesinin ¹ H-NMR spektrumu.....	135
Şekil 4.24.	(17) maddesinin ¹ H-NMR spektrumu + D ₂ O spektrumu.....	136
Şekil 4.25.	(17) maddesinin MASS spektrumu.....	137
Şekil 4.26.	(18) maddesinin FT-IR spektrumu.....	139
Şekil 4.27.	(18) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	140

Şekil 4.28.	(18) maddesinin MASS spektrumu.....	141
Şekil 4.29.	(19) maddesinin FT-IR spektrumu.....	143
Şekil 4.30.	(19) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	144
Şekil 4.31.	(19) maddesinin MASS spektrumu.....	145
Şekil 4.32.	(20) maddesinin FT-IR spektrumu.....	147
Şekil 4.33.	(20) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	148
Şekil 4.34.	(20) maddesinin MASS spektrumu.....	149
Şekil 4.35.	(21) maddesinin FT-IR spektrumu.....	151
Şekil 4.36.	(21) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	152
Şekil 4.37.	(21) maddesinin MASS spektrumu.....	153
Şekil 4.38.	(22) maddesinin FT-IR spektrumu.....	155
Şekil 4.39.	(22) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	156
Şekil 4.40.	(22) maddesinin MASS spektrumu.....	157
Şekil 4.41.	(23) maddesinin FT-IR spektrumu.....	159
Şekil 4.42.	(23) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	160
Şekil 4.43.	(23) maddesinin MASS spektrumu.....	161
Şekil 4.44.	(24) maddesinin FT-IR spektrumu.....	163
Şekil 4.45.	(24) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	164
Şekil 4.46.	(24) maddesinin MASS spektrumu.....	165
Şekil 4.47.	(25) maddesinin FT-IR spektrumu.....	167
Şekil 4.48.	(25) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	168
Şekil 4.49.	(25) maddesinin MASS spektrumu.....	169
Şekil 4.50.	(26) maddesinin FT-IR spektrumu.....	171
Şekil 4.51.	(26) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	172
Şekil 4.52.	(26) maddesinin ¹ H- NMR spektrumu.....	173
Şekil 4.53.	(26) maddesinin ¹ H- NMR spektrumu + D ₂ O spektrumu.....	174
Şekil 4.54.	(26) maddesinin MASS spektrumu.....	175
Şekil 4.55.	(27) maddesinin FT-IR spektrumu.....	177
Şekil 4.56.	(27) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	178
Şekil 4.57.	(27) maddesinin ¹ H- NMR spektrumu.....	179
Şekil 4.58.	(27) maddesinin ¹ H- NMR spektrumu+ D ₂ O spektrumu.....	180
Şekil 4.59.	(27) maddesinin MASS spektrumu.....	181

Şekil 4.60.	(28) maddesinin FT-IR spektrumu.....	183
Şekil 4.61.	(28) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	184
Şekil 4.62.	(28) maddesinin ¹ H- NMR spektrumu.....	185
Şekil 4.63.	(28) maddesinin ¹ H- NMR spektrumu+ D ₂ O spektrumu.....	186
Şekil 4.64.	(28) maddesinin MASS spektrumu.....	187
Şekil 4.65.	(29) maddesinin FT-IR spektrumu.....	189
Şekil 4.66.	(29) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	190
Şekil 4.67.	(29) maddesinin MASS spektrumu.....	191
Şekil 4.68.	(30) maddesinin FT-IR spektrumu.....	193
Şekil 4.69.	(30) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	194
Şekil 4.70.	(30) maddesinin MASS spektrumu.....	195
Şekil 4.71.	(31) maddesinin FT-IR spektrumu.....	197
Şekil 4.72.	(31) maddesinin UV-Vis spektrumu.....	198
Şekil 4.73.	(31) maddesinin MASS spektrumu.....	199
Şekil 4.74.	(16:A) ve (17:B) nolu maddelerin AgNO ₃ ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumları.....	201
Şekil 4.75.	(28) nolu maddenin AgNO ₃ ile titrasyonu sırasında oluşan UV- Vis spektrumu.....	202
Şekil 4.76.	(29) nolu maddenin AgNO ₃ ile titrasyonu sırasında oluşan UV- Vis spektrumu.....	202
Şekil 4.77.	(27) nolu maddenin AgNO ₃ ile titrasyonu sırasında oluşan UV- Vis spektrumu.....	203
Şekil 4.78.	(31) nolu maddenin AgNO ₃ ile titrasyonu sırasında oluşan UV- Vis spektrumu.....	203
Şekil 4.79.	(20) nolu maddenin AgNO ₃ ile titrasyonu sırasında oluşan UV- Vis spektrumu.....	204
Şekil 4.80.	(31) nolu maddenin PdCl ₂ ile titrasyonu sırasında oluşan UV- Vis Spektrumu.....	205
Şekil 4.81.	(26) nolu maddenin PdCl ₂ ile titrasyonu sırasında oluşan UV- Vis Spektrumu.....	206
Şekil 4.82.	(30) nolu maddenin PdCl ₂ ile titrasyonu sırasında oluşan UV- Vis spektrumu.....	206

Şekil 4.83.	(20) nolu maddenin PdCl ₂ ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu.....	207
Şekil 4.84.	(16) nolu kompleksin Ag ⁺ iyonları ile titrasyonu esnasında alınan monomer/dimer bandlarının (ε'na karşı Ag ⁺ mol sayısı) spektroskopik değişim.....	208

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Süstitüye olmayan Pc'lerin farklı metal iyonları ile elde edilen λ_{\max} değerleri.....	45
Tablo 3.1.	(10)'a ait elementel analiz sonuçları.....	82
Tablo 3.2.	(11)'e ait elementel analiz sonuçları.....	83
Tablo 3.3.	(12)'ye ait elementel analiz sonuçları.....	85
Tablo 3.4.	(13)'e ait elementel analiz sonuçları.....	86
Tablo 3.5.	(14)'e ait elementel analiz sonuçları.....	87
Tablo 3.6.	(15)'e ait elementel analiz sonuçları.....	88
Tablo 3.7.	(16)'e ait elementel analiz sonuçları.....	88
Tablo 3.8.	(17)'e ait elementel analiz sonuçları.....	89
Tablo 3.9.	(18)'e ait elementel analiz sonuçları.....	90
Tablo 3.10.	(19)'e ait elementel analiz sonuçları.....	90
Tablo 3.11.	(20)'e ait elementel analiz sonuçları.....	91
Tablo 3.12.	(21)'e ait elementel analiz sonuçları.....	92
Tablo 3.13.	(22)'e ait elementel analiz sonuçları.....	92
Tablo 3.14.	(23)'e ait elementel analiz sonuçları.....	93
Tablo 3.15.	(24)'e ait elementel analiz sonuçları.....	94
Tablo 3.16.	(25)'e ait elementel analiz sonuçları.....	94
Tablo 3.17.	(26)'e ait elementel analiz sonuçları.....	96
Tablo 3.18.	(27)'e ait elementel analiz sonuçları.....	96
Tablo 3.19.	(28)'e ait elementel analiz sonuçları.....	97
Tablo 3.20.	(29)'e ait elementel analiz sonuçları.....	98
Tablo 3.21.	(30)'e ait elementel analiz sonuçları.....	99
Tablo 3.22.	(31)'e ait elementel analiz sonuçları.....	99

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyanın, metal sensör, elektrokimya, organik diyot

Ftalosiyanınlar; seçici metal sensörler, organik ince-film transistorler, boya endüstrisinde pigment v.b. olarak kullanılmaktadırlar. Çevresel faktörlere karşı kararlılık, parlaklık ve ışığa dayanıklılık gibi çok önemli özelliklere sahiptirler. 18 π -elektronlu düzlemsel bir makro halka olan ftalosiyanınlar dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşmuş çok kararlı moleküllerdir.

Bu çalışmada, periferel 3- ve 4-sübstitüe fonksiyonel iyonofor ligandlar ve onların α - ve β -tetra polialkol sübstitüe metali ftalosiyanınlar, (MPc), (M= M= Zn^{II}, Co^{II}, Mn^{III} X=Cl, Fe^{III} X=Ac, Cu^{II}, Pb^{II}) sentezlenmiş ve elemental analiz, FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, MS (ESI ve Maldi-TOF) ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin spektroskopik özellikleri halka üzerine bağlı elektron veren sülfanil gruplarından oldukça etkilenmektedir. Komplekslerin Ag^I ve Pd^{II} gibi katyonları bağlama özellikleri UV-Vis spektroskopisi tekniği ile incelenmiş ve H-tipi (face-to-face) veya J-tipi (edge-to-edge) polinükleer ftalosiyanın komplekslerinin oluştuğu gözlenmiştir.

Komplekslerin redoks özelliklerini incelemek için voltametik ve in-situ spektroeletrokimyasal tekniklerden yararlanılmıştır. Komplekslerin elektrokimyasal yollarla elde edilen anyonik ve katyonik yapılarının renklerini incelemek için in-situ elektrokolorimetrik metodlardan yararlanılmıştır.

NIR absorplama özelliği olan α -sübstitüe Mn ftalosiyanıninin yarı iletken ve metal/organik yarı iletken özelliği; elektriksel iletkenlik-sıcaklık, optik absorpsiyon ve akım-voltaj karakteristik metodları ile araştırılmıştır. Elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla artması α -sübstitüe mangan ftalosiyanıninin bir organik diyot olarak kullanılabilmesini sağlayan yarı iletkenlik özelliğinin olduğunu kanıtlamıştır.

THE SYNTHESIS of FUNCTIONAL PHTHALOCYANINES and THE INVESTIGATION of METAL SENSOR, OPTIC and ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

SUMMARY

Key Words: Phthalocyanine, metal sensor, electrochemistry, organic diode

Phthalocyanines are widely used as selective metal sensors, organic thin-film transistors (OTFT), paints, etc. They exhibit remarkable qualities like lightfastness, brightness and stability towards environmental influences. Pc's consist of a planar macrocycle with an 18 π -electron system comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges, which mainly confers this known stability.

In this study, peripherally 3- and 4-substituted functionalized ionophore ligands and their α - ve β -tetra polyalcohol substituted metallo phthalocyanines, (MPc), (M= M= Zn^{II}, Co^{II}, Mn^{III} X=Cl, Fe^{III} X=Ac, Cu^{II}, Pb^{II}) have been synthesized and fully characterized by elemental analysis, FT-IR, ¹H and ¹³C NMR, MS (ESI and Maldi-TOF). Spectroscopic properties of the synthesized complexes were affected strongly by the electron-donating sulfanyl units on the periphery of the phthalocyanines. Cation binding properties of the complexes such as Ag^I and Pd^{II} were evaluated by UV-Vis spectroscopic technique and the results show the formation of H-type (face-to-face) veyra J-type (edge-to-edge) polynuclear phthalocyanine complexes.

The voltammetric and in-situ spectroelectrochemical studies were performed to characterize the redox behavior of the complexes. An in-situ electrocolorimetric method was applied to investigate the colors of electro-generated anionic and cationic forms of the complexes.

The semiconducting and metal/organic semiconductor properties of the newly synthesized NIR absorbing α -substituted manganese phthalocyanine have been investigated by electrical conductivity-temperature, optical absorption and current-voltage characteristics methods. The electrical conductivity increases with the temperature, suggesting that α -substituted functional manganese phthalocyanine is an organic semiconductor as used an organic diode.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yapılarının karmaşık olmasından dolayı kompleks bileşikler olarak isimlendirilen “koordinasyon bileşikleri” ve bu bileşiklerin yapısını inceleyen bilim dalı olan “koordinasyon kimyası” 1950’lerden sonra hızlı gelişmeler kaydetmiştir [1]. Koordinasyon kimyasının bu derece hızlı gelişmesi organik ve anorganik kimya arasında bir köprü oluşturmuştur.

Koordinasyon bileşikleri, metal katyonu ya da metal atomu ile ligandlar arasındaki etkileşimler sonucu meydana gelmiştir ve koordinasyon kimyası, bu bileşiklerin yapısını incelemeyi amaç edinmiştir. Koordinasyon bileşikleri merkezde bir metal katyonu (Lewis asidi, akseptör) ve bu metal katyonunun yapısına göre farklı sayıda yüklü ya da nötr grupların (Lewis bazı, donör) merkez atomuna bağlanmasıyla meydana gelir. Bu şekilde oluşan maddeye “koordinasyon bileşiği” ya da “donör-akseptör” kompleksi adı verilir [2]. Koordinasyon bileşikleri hakkında 1950’li yıllara kadar Valens Bağ Teorisinin açıklayamadığı bazı özellikleri Kristal Alan Teori açıklayabilmiştir. Valens Bağ Teorisi, merkez atomunun valens (değerlik) orbitallerinin hibritleşmesinin varlığını ve bu etkileşim sonucunda oluşan sigma (σ) bağlarını esas alır. Bu teori, katyonların valens sayısı kadar bağ oluşturabileceklerini açıklayabilmiştir. Ancak Kristal Alan Teoriye göre metal-ligand arasındaki bağı %100 iyonik bağ olarak kabul etmiştir. Valens bağ Teorisinin açıklayamadığı bazı özellikler bu sayede açıklanabilmiştir [3].

Koordinasyon bileşikleri; tekstil sanayinde boyar madde, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak, ilaç sanayinde, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzemelerin yapımında, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayinde ve suların sertliğinin giderilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki varlığı ve önemi de bilinmektedir. Günümüzün teknolojik ürünleri geçmişle mukayese edildiklerinde, daha dayanıklı,

daha güvenli ve hacim olarak daha küçük olanı tercih edilmektedir. Teknolojik olarak bir malzemenin istenen özellikte olması (iletkenlik, manyetik özellikleri, elektrik, optik vs.) başlangıç maddelerinin çok iyi seçimine ve başlangıçta iyi bir hedef tespitin yapılmasına gereksinim duyar [4].

Ftalosiyanimler, 19.yüzyılın sonlarında tesadüfen bulunduktan sonra, yapılarının aydınlatılmasıyla büyük ticari önem kazanmışlardır. Isıya, ışığa ve kimyasal maddelere dayanıklı olarak bilinen bu bileşikler, mavi ile yeşil tonları arasındaki renklerde görülürler. Metalli ve metallsiz olmak üzere iki genel formülle gösterilen ftalosiyanim bileşikleri, porfirin bileşikleriyle de benzerlik gösterirler. Periferik pozisyonlarına çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla istenilen özelliklerde ftalosiyanim bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilebilir.

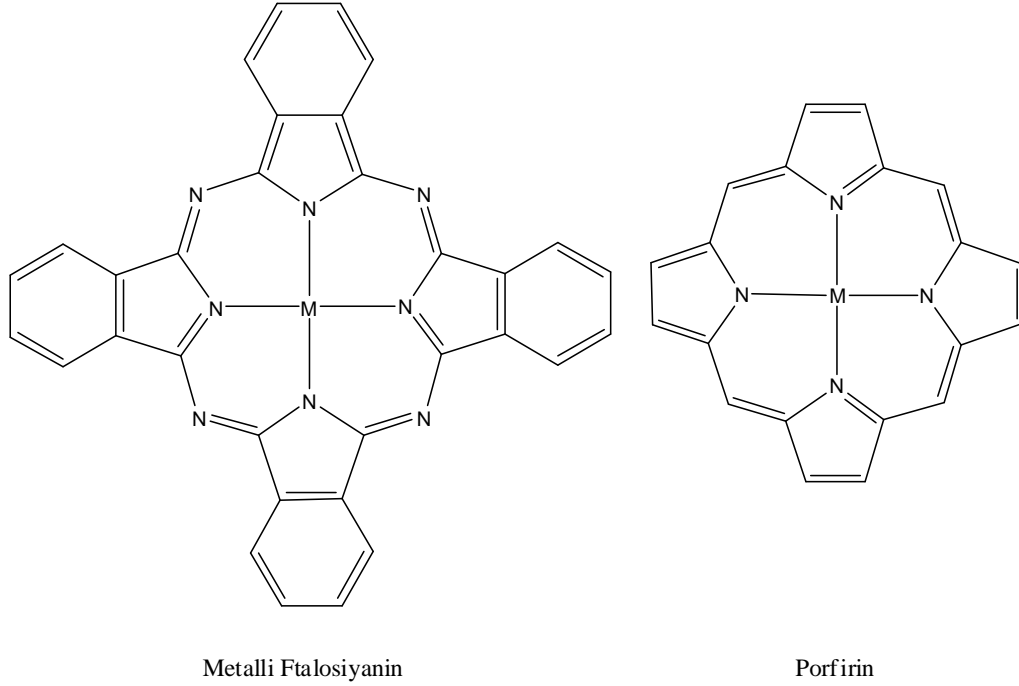
Süstitüye olmamış ftalosiyanim bileşiklerinin su ve organik bileşiklerdeki çözünürlüğü iyi değildir [5]. Yeni tip çözünür ve asimetrik yapıli ftalosiyanimlerin sentezi, polinükleer, polimerik ve köprülü yapılarının sentezine farklı yaklaşımların geliştirilmesi, elektronik yapıları, redoks özellikleri ve fotokatalitik reaktiviteleri üzerine inceleme olanaklarını sağlamıştır [6].

Ftalosiyanimlerin çok geniş uygulama alanlarının olması, sentez ve ticari önemlerini de artırmaktadır. Uygulama alanlarına örnek olarak; kanserli hücrelerin tanı ve tedavisinde fotodinamik terapi için, fotovoltaiik hücre elemanları olarak enerji jeneratörleri için, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında, bilgisayar sisteminde veri depolama ve okunan yazılan disklerde, benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak, hidrokarbonları düşük sıcaklıklarda yükseltgemedede, fotoiletken olarak fotokopi makinelerinde, boyar madde olarak tekstilde, matbaa mürekkeplerinde, plastik ve alüminyum yüzeylerin boyanması gibi uygulama alanları bulunmaktadır [7].

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninlerin Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması

Ftalosiyaninler (Pc), tetrabenzoporfirazin içeren, 18 π -elektron sistemine sahip düzlemsel bir makro halkadan oluşan koyu renkli bileşiklerdir. Ticari önemlerinden dolayı 1928 yılından bu yana en çok araştırma yapılan sentetik boyar madde sınıfını oluştururlar. Bu bileşikler parlak mavi, yeşil tonlardadırlar. Ftalosiyaninler, hemoglobin, klorofil a ve B12 vitamini gibi bileşiklere yapısal olarak benzemesine rağmen, porfirin içeren bu bileşikler gibi doğada bulunmazlar. Bu mavi pigment ilk defa Londra'da 1907 yılında Braun ve Tcherniac adındaki araştırmacılar tarafından o-siyanobenzamidin ftalamid ve asetik anhidritten sentezi esnasında yan ürün olarak sentezlenmiştir. En önemli özellikleri ışığa ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyaninler, dört diiminoizoindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için biçimsel yönden tetrabenzoporfirazinler olarak isimlendirilirler.

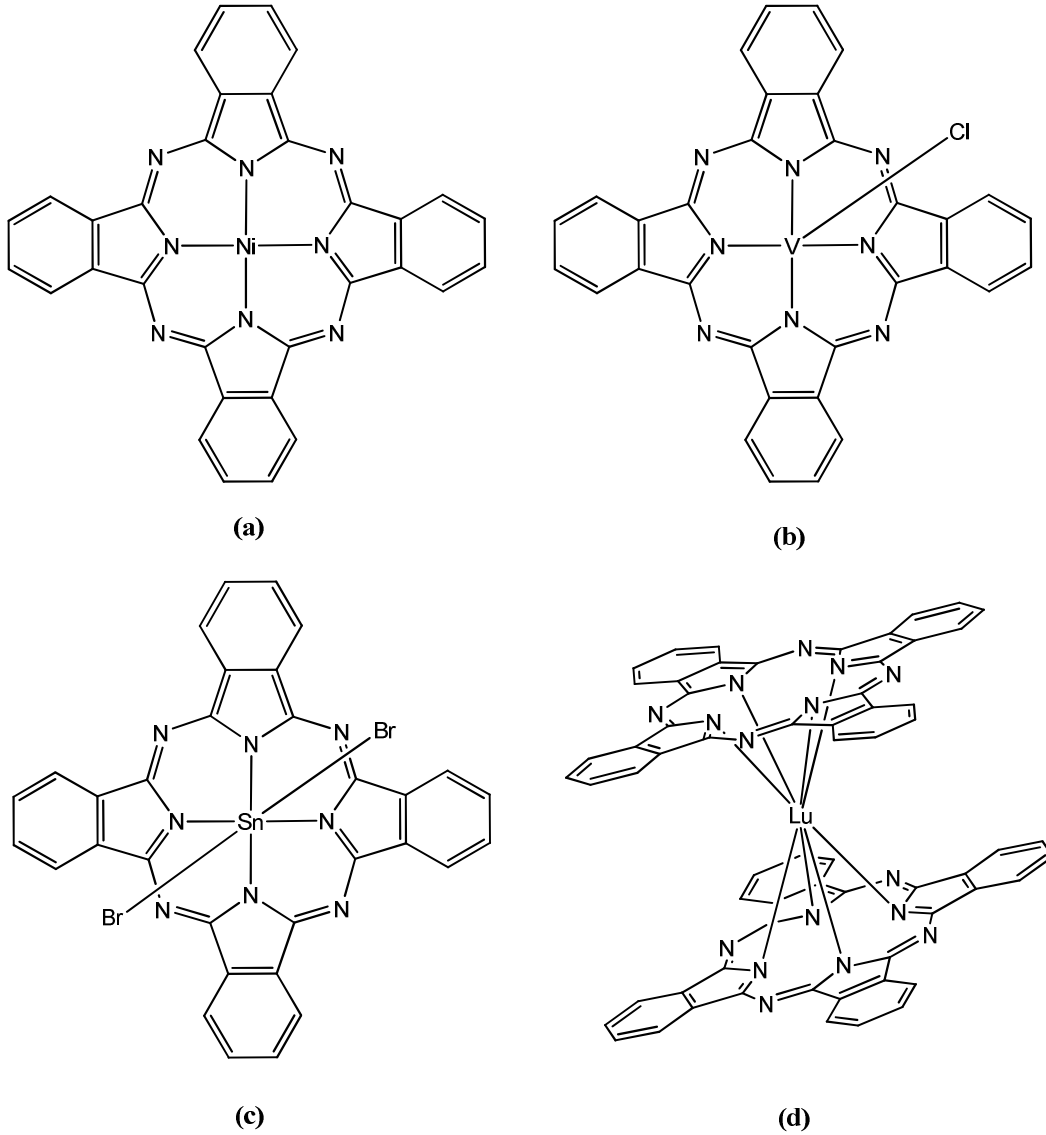


Şekil 2.1. Metalli ftalosiyenin ve porfirin

1927 yılında De Diesbach ve Von der Weid Fribourg Üniversitesi'ndeki çalışmalarında o-dibromobenzen ile CuCN çözücü olarak piridin kullanıldığı ortamda reaksiyona sokarak benzeni nitrilemeye çalışırken mavi renkli bir ürünü % 23 verimle elde etmişlerdir [8]. Bu kompleksin asitlere, bazlara ve yüksek sıcaklığa karşı son derece dirençli olduğu gözlemlenmiştir. 1928 yılında Grangemouth tesislerinde Scottish Dyes Ltd. şirketi tarafından ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimit üretilirken reaksiyon içeriğinde mavi-yeşil tonlarda bir safsızlık tespit edilmişti. Bu maddenin reaktördeki çatlaktan demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı çok kararlı ve çözünmeyen pigment özelliği taşıyan bir ürün olduğu anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonraları demir ftalosiyenin (FePc) olarak belirlenmiştir.

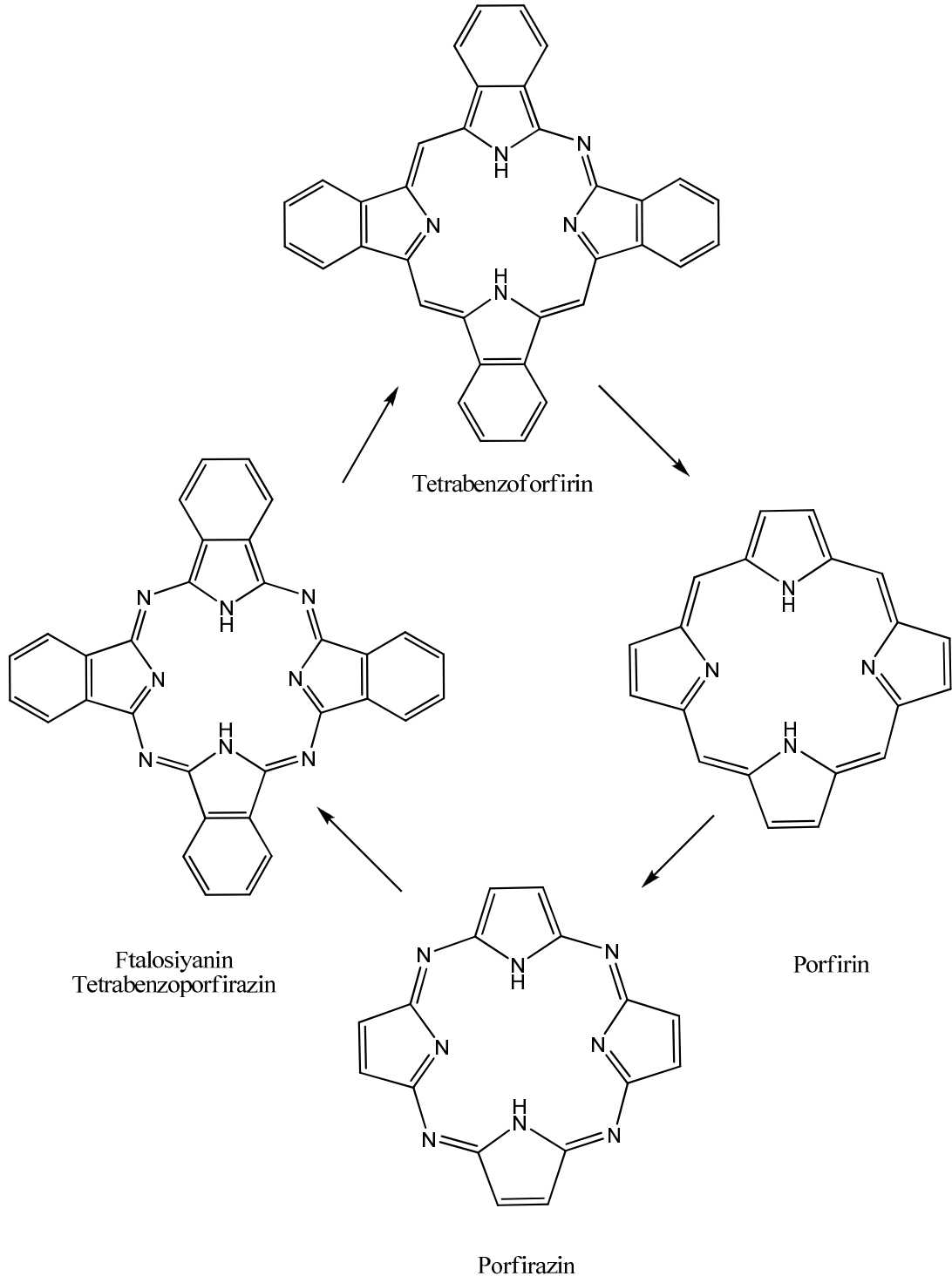
Scottish Dyes Ltd. şirketi Imperial Chemical Industries (ICI) şirketi tarafından satın alındıktan sonra ftalosiyeninler olarak bildiğimiz bileşiklerle ilgili olarak birçok ortak çalışmalar yapmışlardır. Ftalosiyenin bileşikleriyle ilgili ilk patent 1929 yılında Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından alınmış ve yayınlanmıştır [9].

İlk sentezlenen ftalosiyanimlerden yaklaşık 30 yıl sonra (ICI) şirketince desteklenen Linstead ve çalışma arkadaşları[10] metali ve metalsiz ftalosiyanimlerin yapılarını [11] X ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatmışlardır [12]. Metalsiz ftalosiyanimin yapısını daha iyi aydınlatmak amacıyla Linstead, elementel analiz, oksijenle bozunma ve ebüliyoskobik molekül kütlesi saptama gibi yöntemler kullanmıştır. Daha sonraları X- ışını kırınım analiz tekniğiyle ftalosiyanimin merkez boşluğunun birçok metali alabilecek büyüklükte olduğu tespit edilmiştir [13]. Günümüze kadar yaklaşık 70 farklı element ftalosiyanimlerde merkez atom olarak kullanılmıştır. Kare düzlem geometride olan ftalosiyanimin koordinasyon sayısı dördür. Daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle, kare piramit, tetrahedral ve oktahedral gibi yapılar oluşur. Ftalosiyanimler, Lantanid ve Aktinidlerle sekiz koordinasyonlu sandviç tarzı kompleks oluştururlar [14].



Şekil 2.2. Metalli ftalosiyanın ideal geometrileri a) 4 Koordinasyonlu kare düzlem b) 5 Koordinasyonlu kare piramidal c) 6 Koordinasyonlu oktahedral d) 8 Koordinasyonlu sandviç

Ftalosiyanınler (Pc) ilk defa 1935 yılında büyük çapta üretilerek piyasaya sunulmuştur. Yılda yaklaşık 1200 yayın ve patent ile günümüze kadar sürekli çalışılmış ve 50.000 tonun üzerinde üretilerek önemini her geçen gün artırmıştır [15]. Ftalosiyanınler, porfirin sisteminin türevleridirler ve tetrabenzotetraazaporfirin olarak isimlendirilirler. Porfirin halkası aynen ftalosiyanın halkası gibi düzlemsel 18π elektron sistemine sahiptirler.



Şekil 2.3. Ftalosiyaninlerin porfirin sistemi ile olan ilişkisini gösteren şema

2.2. Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri

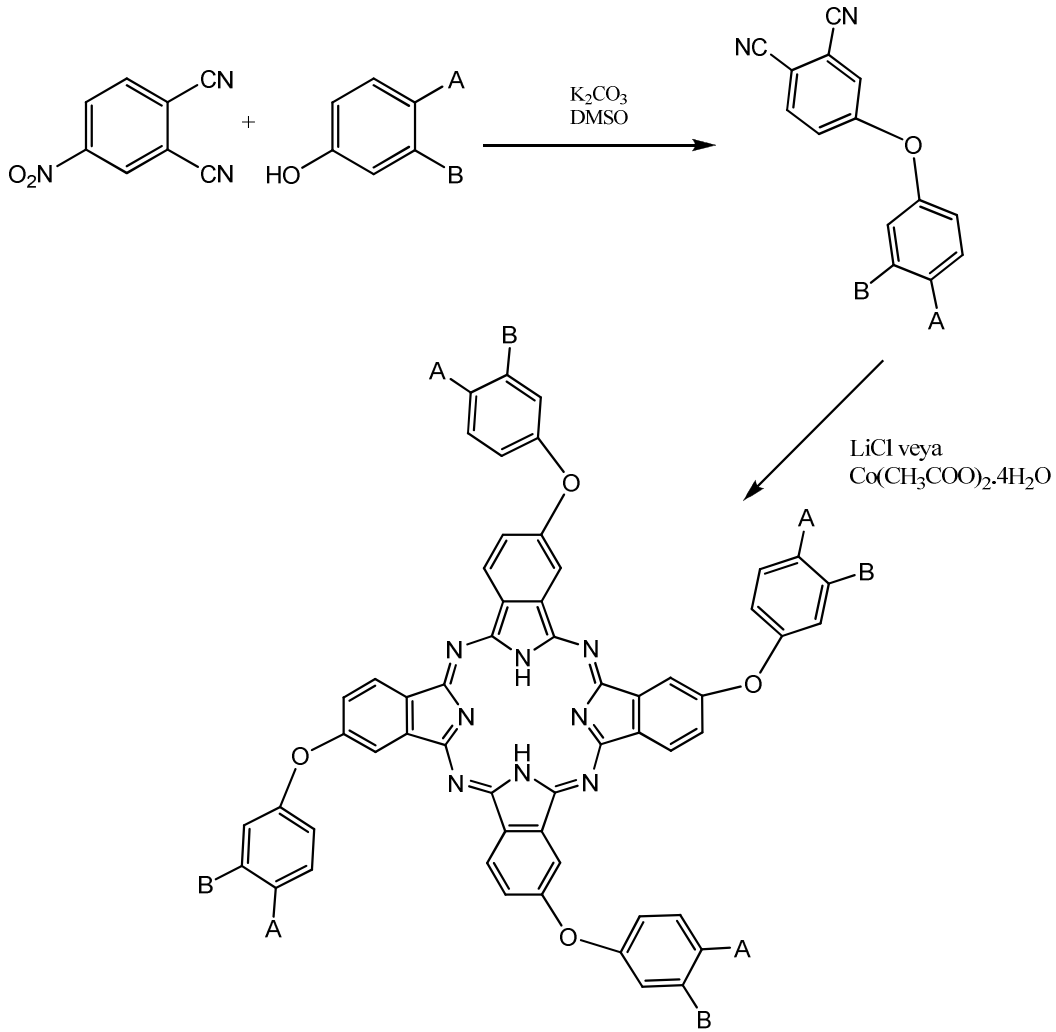
Metalsiz ftalosiyeninler ftalonitril ve aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir (Şekil 2.4). Bir diğer yol ise elektrokovalent metalli ftalosiyeninlerin komplekslerinden metalin çıkarılması metodudur. Bu yol metalsiz ftalosiyenin eldesinde kullanılan en genel yöntemdir. Metalli ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri ise şu şekilde özetlenebilir.

1- Ftalonitril veya bunun substitüsyon ürünleri ile metal ve metal tuzlarının reaksiyonundan,

2- Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların substitüsyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,

3- o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından,

4- Metalsiz ftalosiyeninlere metal ilavesi veya metalli ftalosiyeninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirmesinden, Bu sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon birden fazla basamakta yürümekte ve genel olarak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.



Şekil 2.4. Metalsiz ftalosiyenin elde metodu

2.2.1. Sübstitüye olmamış ftalosiyeninlerin sentezi

2.2.1.1. Metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc)

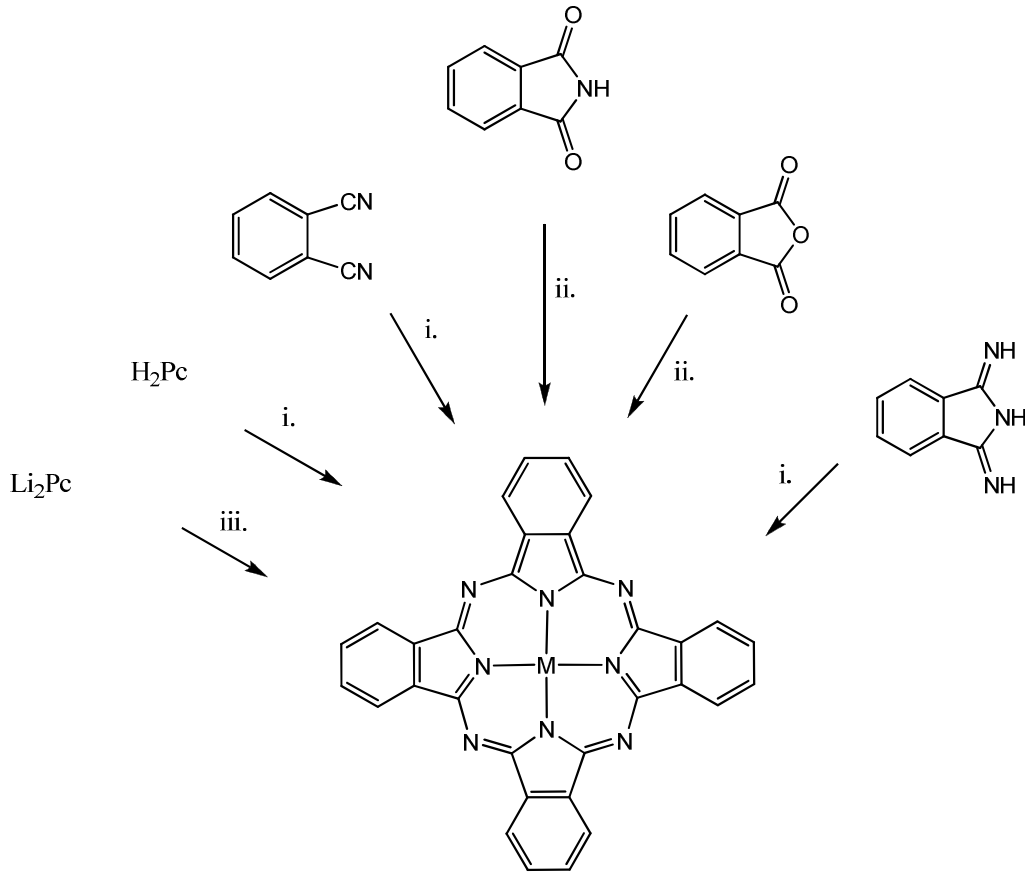
Orto-disüstitüye benzen türevleri ftalosiyenin başlangıç maddesi olarak tercih edilebilir, buna karşın çok sayıda sentez çalışmasında, ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılmaktadır. Metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) elde etmek için, çok sayıda ftalonitrilin siklotetramerizasyon yöntemi vardır [16]. İlk olarak, ftalonitril ve amonyanın reaksiyonundan oluşan diiminoisindolinin başlangıç formunu içerir. Diisoiminoindolin uygun ortamlarda H_2Pc yapısına dönüşür [17]. Ftalonitril için gerekli indirgeyici katkı maddesi olan hidrokinon (4:1) içinde siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) hazırlanması sağlanır [18]. Buna benzer örnek

olarak, 1,8-diazabisiklo(4,3,0)non-5-en (DBN) veya 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) 'nun baz olarak pentanol çözeltisi veya eriğinin içerisindeki ftalonitril siklotetramerizasyonu için etkili bir katkıdır [16,19]. Buna ilave olarak H₂Pc, pentanol içinde çözünmüş ftalonitril geri soğutucu altında, lityum çözeltisi ile reaksiyona sokularak, uygun bir şekilde elde edilen Li₂Pc'in seyreltik sulu asit çözeltisiyle demetalizasyona uğratarak elde edilebilir [20].

Elektronik çalışmalarda, H₂Pc kullanılmaktadır. Bu alanda H₂Pc, ftalonitril veya hidrokinoon'un politetrafloroetilen (PTFE) veya kuartz reaksiyon kabı içerisinde tekrar kristallendirilerek elde edilir. Çözünmeyen H₂Pc çeşitli çözücülerle yıkanarak sokslet ekstraksiyonunu kullanarak ve sonunda süblimasyon tekrarları ile saflaştırılır. Metal-iyon safsızlığı derecesi, elektron paramagnetik rezonans spektroskopisi (EPR) kullanarak ölçülebilir.

2.2.1.2. Metalli ftalosiyanınin (MPc)

Metalli ftalosiyanınin (MPc), ftalonitrilden ya da diiminoisindolinden siklotetramerizasyon ile metal yönlendirme etkisi gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.5). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin nikel(II) klorür ya da bakır (II) asetat) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da LiPc ve metal tuzu arasındaki reaksiyonla da MPc oluşturulabilir. H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılması gerekir.



Şekil 2.5. MPc'nin sentez şeması

Başlangıç maddeleri ve şartlar, i. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, ii. Üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip solvent ile ısıtma, iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma.

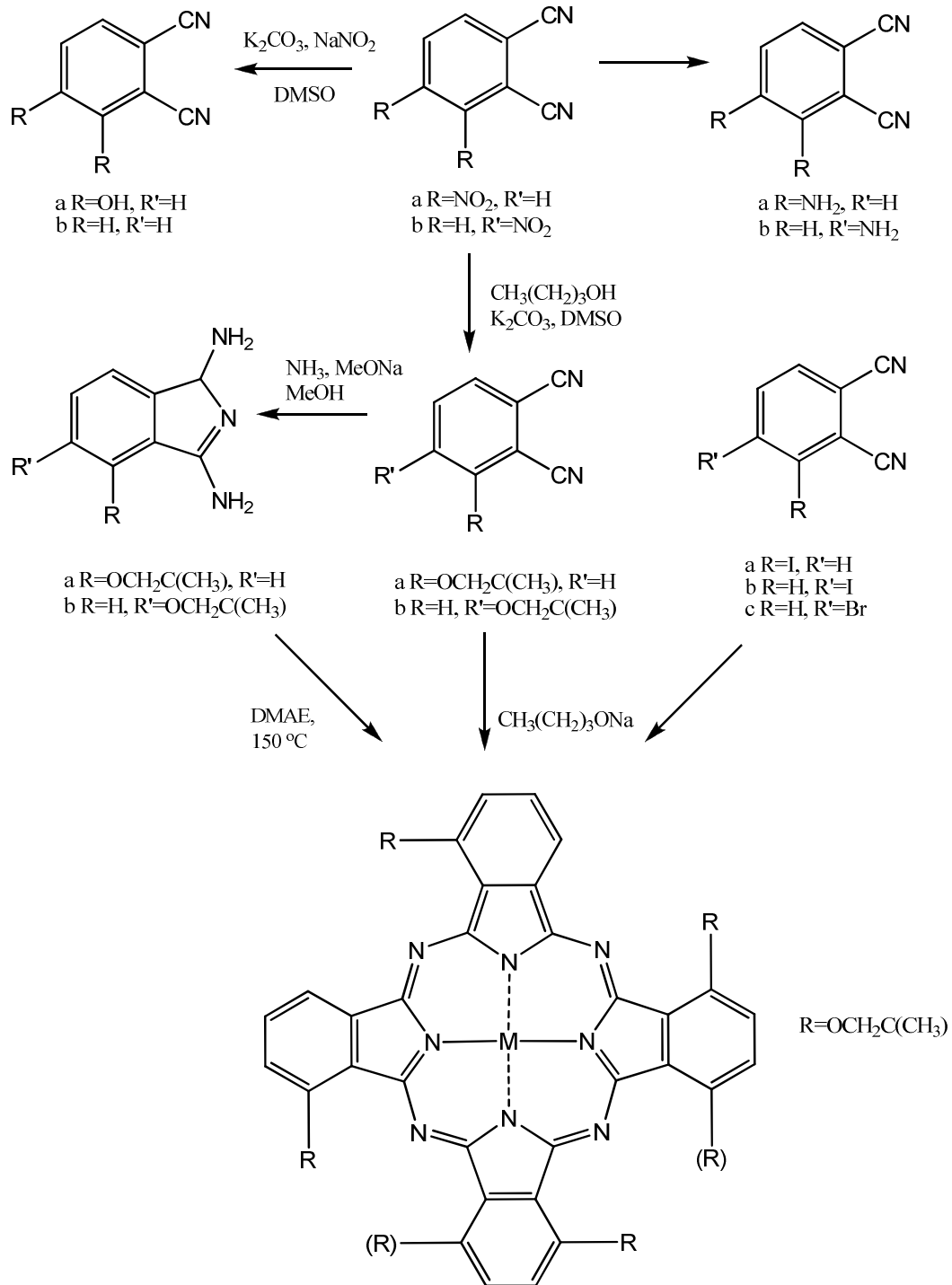
2.2.2. Sübstitüye ftalosiyanınların sentezi

Periferel konumlarda sübstituentleri içermeyen metalli ve metallsiz ftalosiyanınlar yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çözünmezler (MgPc, Li₂Pc ve aksnel olarak sübstitüye Pc bu genellemeye uymayan birkaç istisnadır). Bu maddeler sadece konsantre sülfürik asitte, protonlanmış formda veya 1-klornaftalen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyanınların organik çözücüler içerisindeki çözünürlüğü, ftalosiyanınlarda bazen halkaları üzerindeki periferel (p = 2,3,9,10,16,17,23,24) veya non-periferel (np = 1,4,8,11,15,18,22,25) pozisyonlarına yerleştirilerek büyük miktarda arttırılabilir. Bu

sübstitüentler, kristal formuna sahip moleküller arası etkileşimi azaltır. Halka üzerindeki uygun sübstitüentlerle sıvı kristal formundaki türevlere geçilebileceği gibi, maddenin kendi içinde tekrar yeni bir düzenlemeye giderek ftalosiyanin sisteminin elektronik özelliklerini değiştirebilirler. Çoğu durumda, sübstitüye ftalosiyanin ftalonitril türevlerinden hazırlanır. Ticari olarak kullanılan sülfolanmış ve halojenlenmiş türevler, boya ve pigment olarak kullanılmak için uygundur. Bu bileşikler önceden hazırlanmış ve genel olarak aromatik elektrofilik sübstitüsyon mekanizmasıyla oluşan Pc halkasının direk sübstitüsyonu ile hazırlanır ve farklı derecelerde sübstitüsyon ürünleri karışımını verir.

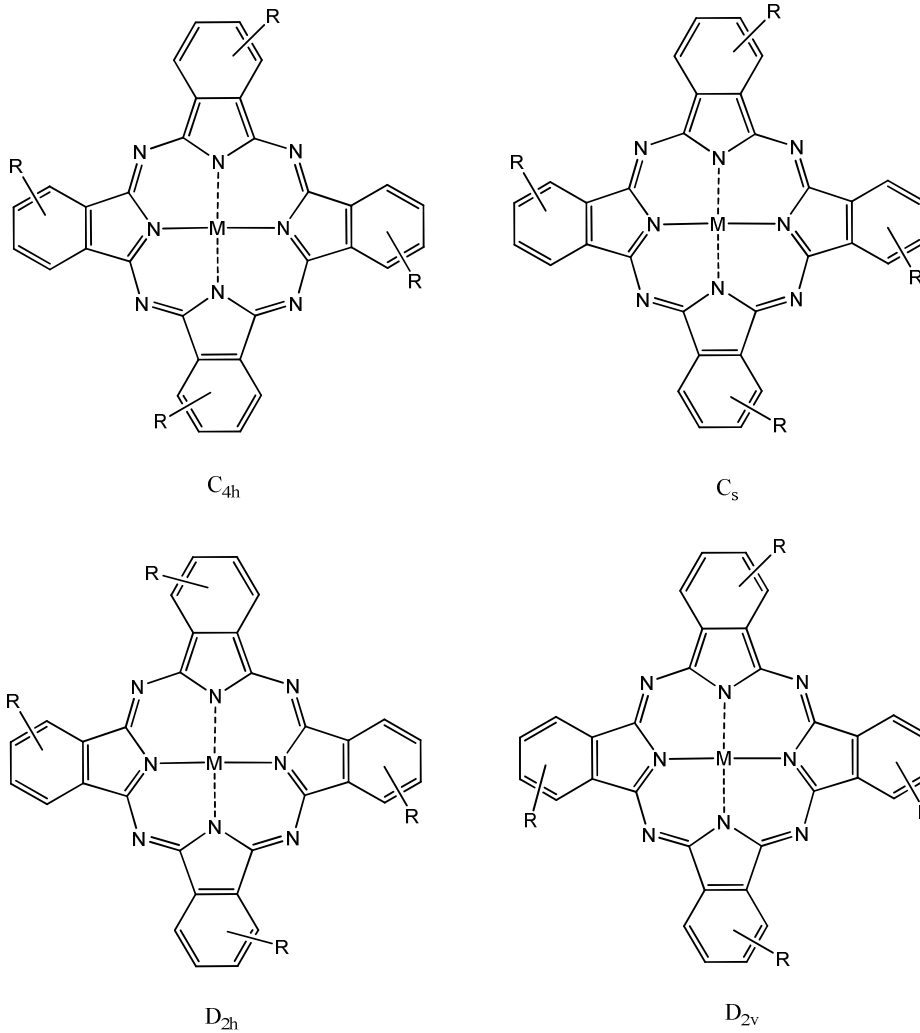
2.2.2.1. Tetrasübstitüye ftalosiyanin sentezi

Tetrasübstitüye ftalosiyaninler elektrokimyasal, fiziksel kimya ve biyoloji alanlarında çok kullanılan maddelerdir. Tetrasübstitüye ftalosiyaninler periferel ve non-periferel şeklinde sübstitüentlerin makrosiklik yapıdaki pozisyonuna göre ikiye ayrılır. Periferel sübstitüye ftalosiyaninler 4-sübstitüye ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken, non-periferel sübstitüye ftalosiyaninler ise başlangıç maddesi olarak 3-sübstitüye ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.6).



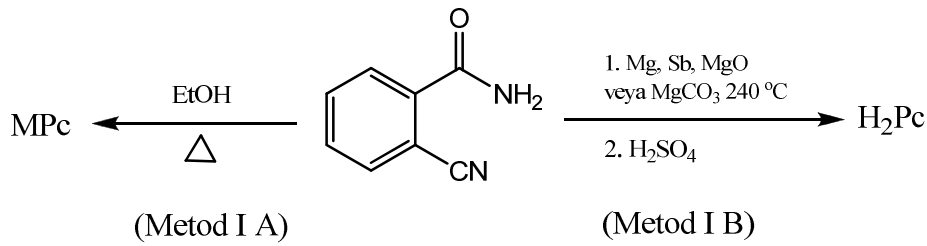
Şekil 2.6. Tetrasübstitüye ftalosiyanın sentez şeması

MPc-*t*-tb gibi tetra-sübstitüye ftalosiyanimler D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil 2.7). İstatistik olarak 4:2:1:1 oranında regio izomerik karışım şeklinde hazırlanabilir. Bu izomerlerin ayrılmasında kromatografik teknikler kullanılabilir. Bu izomerler kristal düzeni olumlu yönde etkileyerek çözünürlüğü artırır. Buna karşın çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film oluşumu isteniyorsa izomer varlığı bir dezavantaj oluşturur. İzomerik karışımlar 4-terciyer-bütül ftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin sikloteramerizasyonu sonucunda oluşur, bunun aksine, simetrik 3,6- ve 4,5- disübstitüye ftalonitriller tek izomerden oluşan sübstitüye ftalosiyanim ürünleri verirler.



Şekil 2.7. Tetrasübstitüye ftalosiyanimin yapısal izomerleri

İlk olarak ftalosiyanın sentezi o-siyano benzamidin etanol içinde reflaks edilmesiyle, düşük verimle gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8, Metod I A). Daha sonra Linstead tarafından yapılan çalışmada o-siyano benzamid, magnezyum, antimon metali veya magnezyum oksit ve magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzları ile 230°C üzerine ısıtılarak önce metalli ftalosiyanın, derişik H₂SO₄ ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil 2.8, Metod I B).



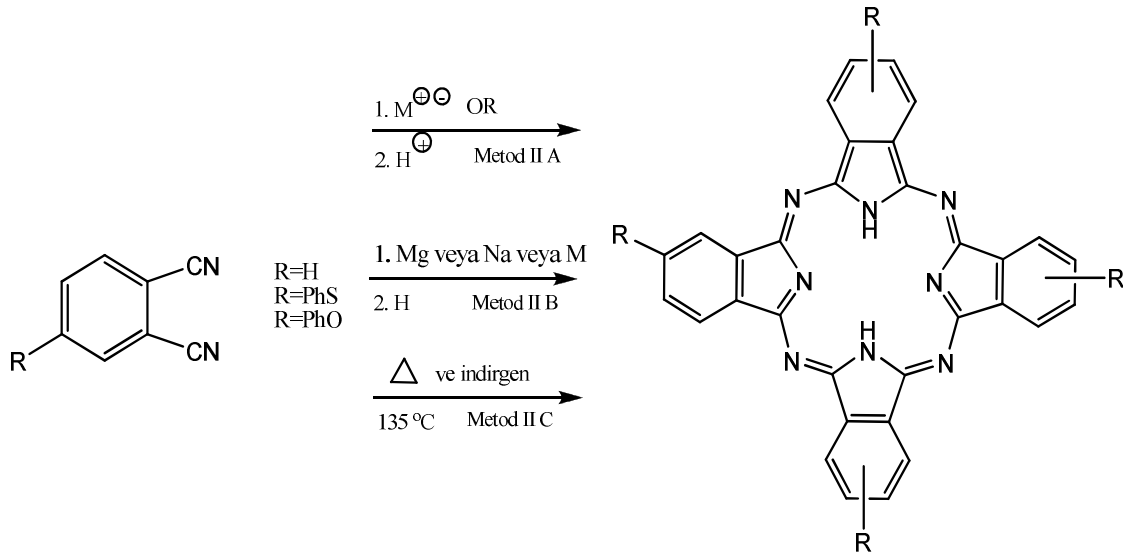
Şekil 2.8. o-Siyano benzamidten ftalosiyanın sentezi

Tetrasübstitüye ftalosiyanınların sentezinde kullanılan yaygın olan bir kullanım alanıda ftalonitrilden sentezlenme metodlarıdır. Ftalonitrilin 135-140°C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Faydalı malzeme özelliklerine sahip pek çok tetrasübstitüye ftalosiyanınler bu yolla hazırlanır [21]. Elde edilen metalli ftalosiyaninden derişik H₂SO₄ ile direkt olarak metalsiz ftalosiyanine geçilebilir (Şekil 2.9, Metod II A). Bu metotda ftalonitrilin, 2-N,N-dimetilaminoetanolda amonyak gazıyla muamelesiyle %90 verimle, asitle muameleye gerek kalmadan metalsiz ftalosiyanın elde edilir.

Ftalosiyanınler kuvvetli bazik şartlara karşı stabil olduklarından bu metotla çok çeşitli sübstitüye ftalosiyanınler elde etmek mümkündür. Aynı metotla, ftalonitril özetlisi standart şartlar altında UV ışığı ile bir ön ısıtma eşliğinde, 1,8-diazabisiklo[5,4,0] undek-7-ene (DBU) ya da 1,5-diazabisiklo [4,3,0] non-5-ene (DBN) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek oldukça yüksek verimle metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir.

Ftalonitril, 200°C'nin üzerinde magnezyum veya sodyum metali ile reaksiyona sokularak elde edilen metalli ftalosiyanın derişik H₂SO₄ muamele edilerek metalsiz ftalosiyanine geçilmiştir (Şekil 2.9, Metod II B). Hidrokinon, tetrahidropiron veya

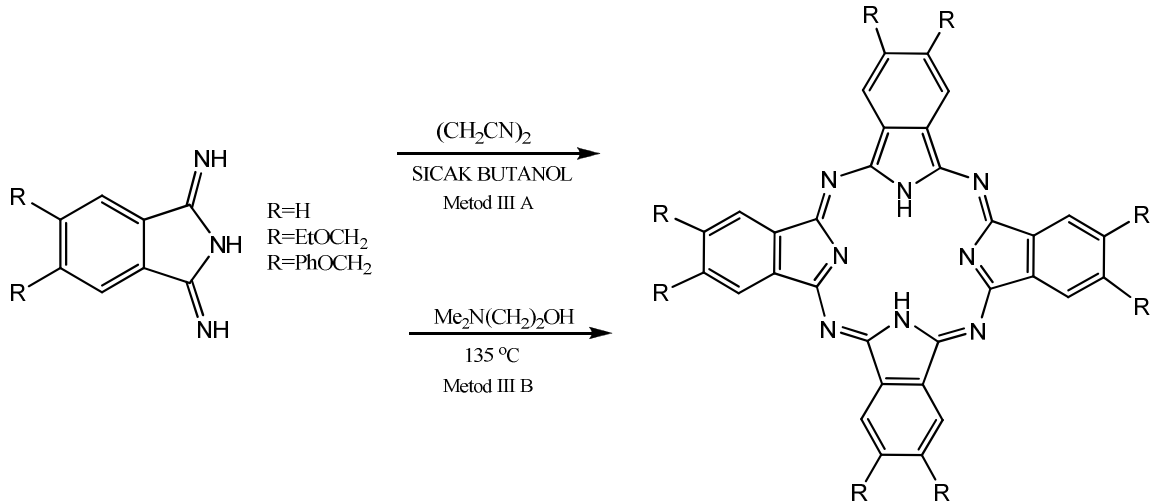
4,4 dihidrobifenil kullanılarak, sübstitüye ftalonitrilin kapalı tüp içinde 180°C’de reaksiyona sokulmasıyla sübstitüye metallsiz ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil 2.9, Metod II C).



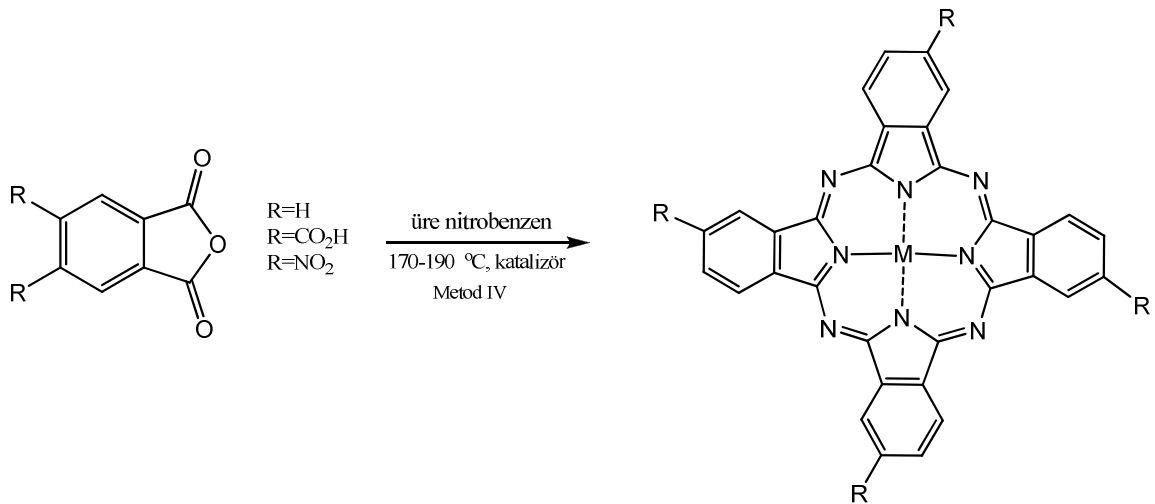
Şekil 2.9. Ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi

Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit varlığında amonyak gazı geçirilerek 1,3-diiminoisoindolin elde edilmektedir. 1,3-diiminoisoindolin bileşiği sıcak formamid içinde $NiCl_2$ ile muamele edilerek %96 verimle metalli ftalosiyanın elde edilmiştir. Yine 1,3-diiminoisoindolin süksinonitril veya kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifte ısıtıldığında metallsiz ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil 2.10, Metod III A). Ayrıca isoiminoindolin bileşiği 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde reflaks edilerek metallsiz ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil 2.10, Metod III B).

Metalli ftalosiyanınlar için, ftalikanhidrit veya ftalik asit, ftalimid gibi bileşikler başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. 170-190°C’de nitro benzen içinde çözülmüş olan ftalik anhidrit, katalizör olarak amonyum molibdat kullanılarak, üre ve MCl_2 (metal tuzu) ile reaksiyona sokularak metalli ftalosiyanınlar elde edilmektedir (Şekil 2.11).



Şekil 2.10. 1,3-Diiminoisoindolinden ftalosiyanın sentezi

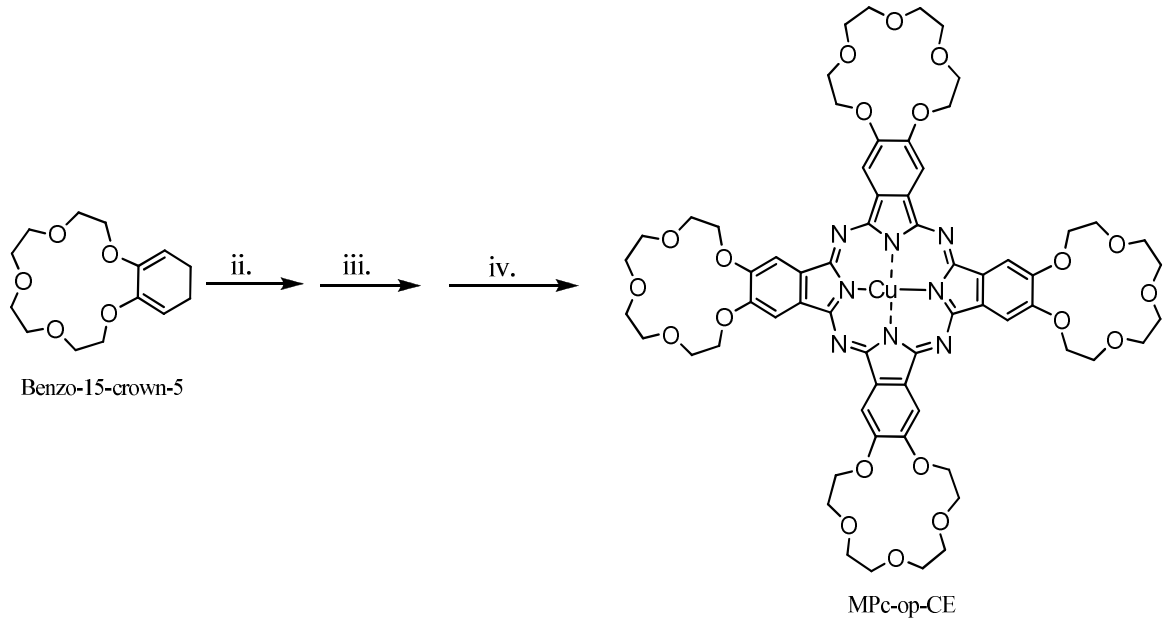


Şekil 2.11. Ftalikanhidritten ftalosiyanın eldesi

2.2.2.2. Oktasüstitüye ftalosiyanınların sentezi

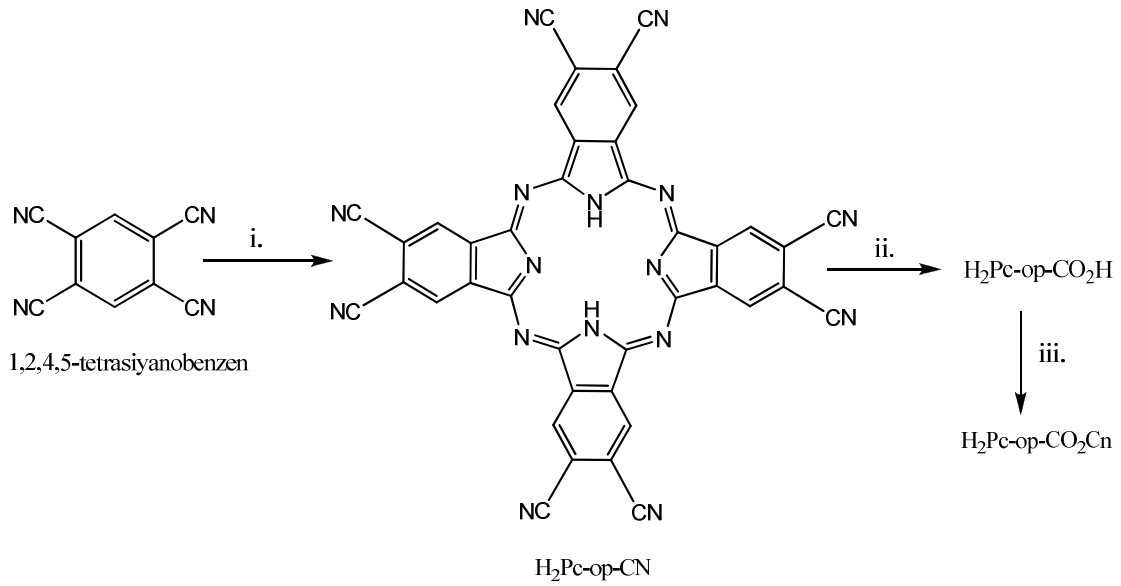
Periferal Okta(op)-süstitüye ftalosiyanınlar makul uzunlukta genellikle pentilden (C_5H_{11}) daha uzun, alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünebilir ve sıvı kristal özellik gösteren 4,5-disüstitüye ftalonitrilden hazırlanabilir yapılarıdır. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit kovalent bağ (MPc-op-C_n), bir eter bağ ($\text{MPc-op-C}_{10}\text{C}_n$), ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op-OC_n) olabilir. Buna örnek olarak, 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır (I) siyanür

kullanılarak bromun yer değiştirip bir ftalonitrile donuşmesi verilebilir. İlginç diğer bir Pc turevide dort ta eterin periferel konumlarına bağlanmış olduğu ftalosiyanindir (MPc-op-CE). Başlangıç maddesi olarak benzo-15-crown-5' in kullanıldığı ii-iv reaksiyonlarından elde edilir (şekil 2.12). Bu yol poli(etilenoksi)-substituye ftalosiyaninlerin [MPc-op-O(EO)NCI] sentezinde kullanılır.



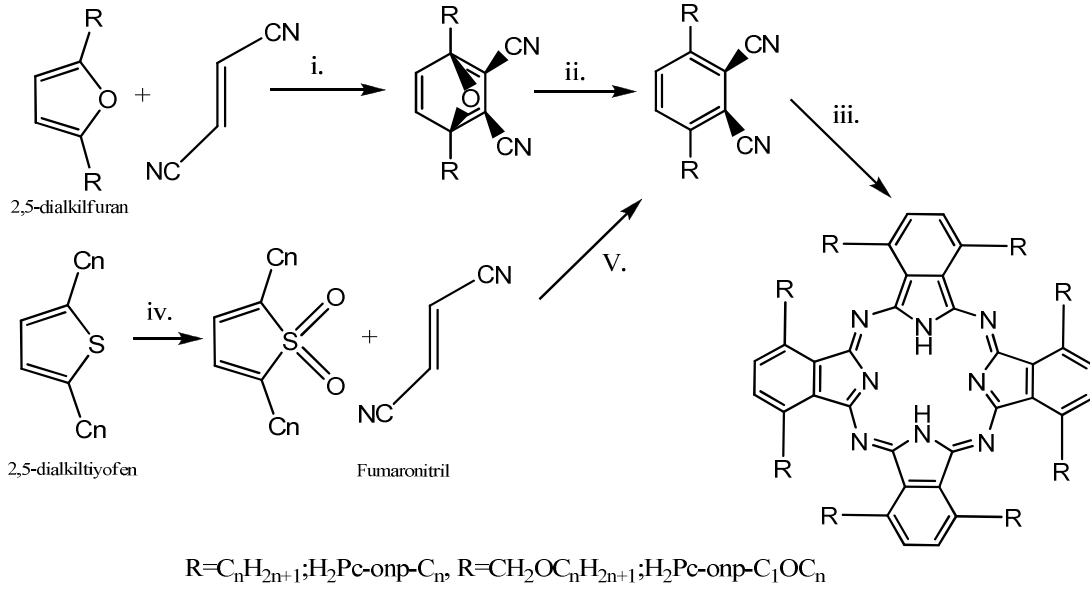
şekil 2.12. 15-Crown-5-substituye Pc (MPc-op-CE)'nin sentezi ve yapısı

Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyanobenzenden oligomerik yanuşunler olmadan okta-siyanoftalosiyanin ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir. $H_2Pc-op-CN$ 'nin tam hidrolizi suda dozunen $H_2Pc-op-CO_2H$ 'ı verir. Buda basit ester oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir, sıvı kristal $H_2Pc-op-CO_2C_n$ sistemi hazırlanabilir (şekil 2.13).



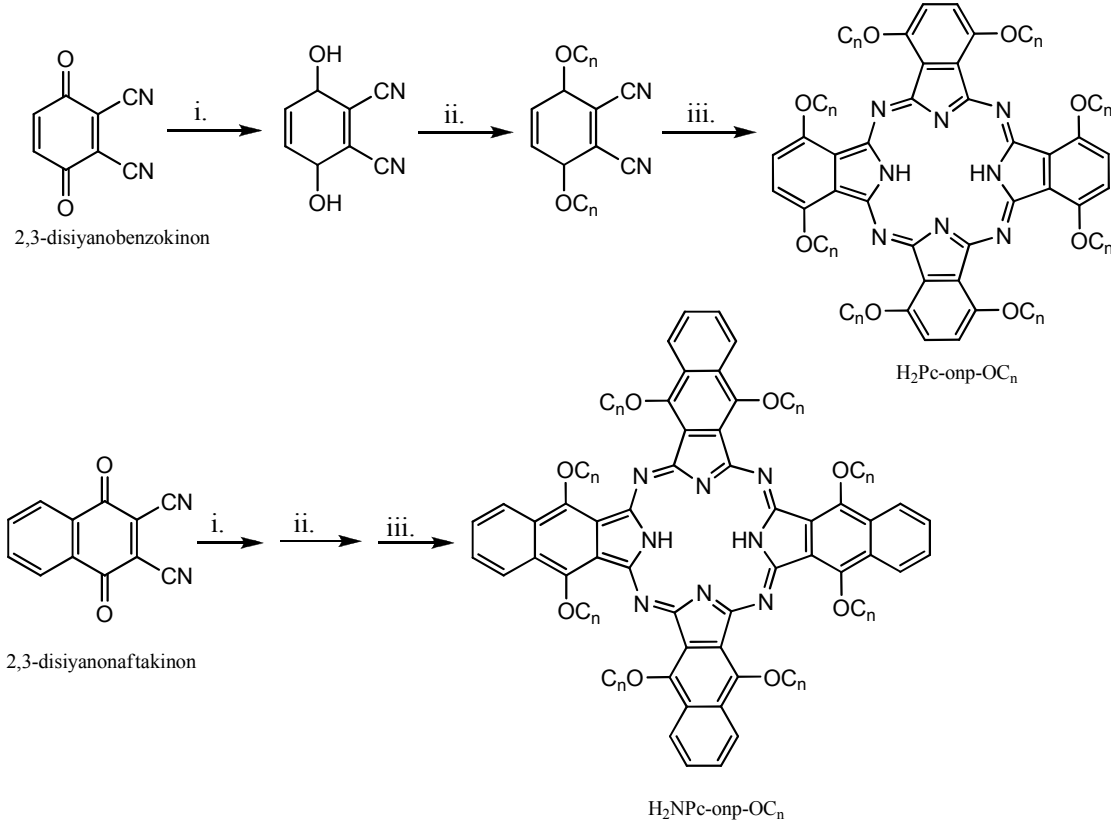
Şekil 2.13. $H_2Pc-op-CN$ ve türevlerinin sentezi

Cook ve grubu sıvı kristal özellik gösteren okta-alkil-sübstitüye ftalosiyaninleri ($MPc-onp-C_n$) sentezlemek için gerekli olan iki yeni metod geliştirdiler. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkil furan ya da tiyofenden sentezlenir (Şekil 2.14). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Tiyofen yolu basit $MPc-onp-C_n$ 'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal $MPc-onp-COC_n$ serisinin hazırlanmasında da kullanılır.



Şekil 2.14. Non-periferal okta-sübstitüye ftalosiyanınların sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$)

Aynı araştırma grubu $MPC-onp-C_n$ serisinin başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur (Şekil 2.15).



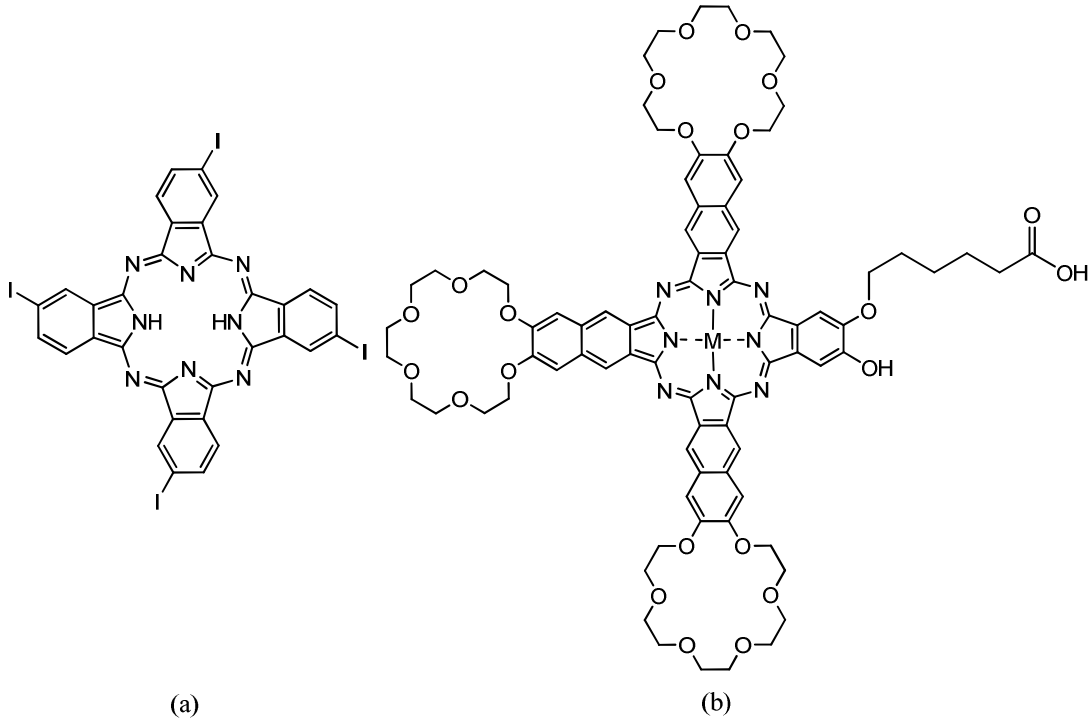
Şekil 2.15. Non-periferal oktasüstitüye ftalosiyanınların ve naftaloftalosiyanınların sentezi (H_2Pc onp-Cn)

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz

2.2.2.3. Asimetrik ftalosiyanınların sentezi

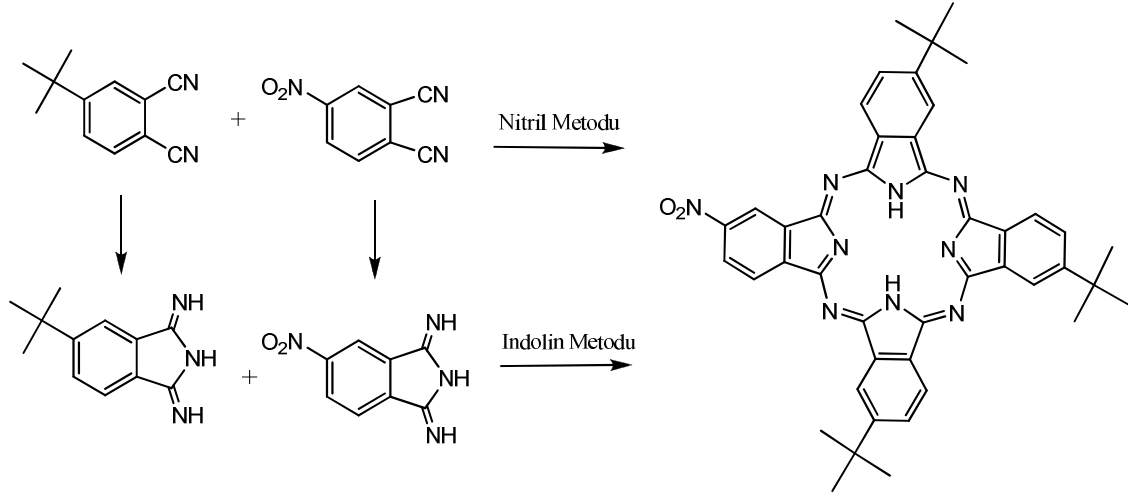
Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyanınlar, periferal pozisyonlarındaki süstitüentlerin farklı olmasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Bu tür asimetrik ftalosiyanınlar kendi kendilerine düzenlenme özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekmektedir. Asimetrik makrohalkaları sentezlemek için pek çok yöntem geliştirilmesine rağmen Pc karışımlarının ortamda bulunması istenilen ürünün ayrı izolasyonu ve dolayısıyla saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Düzensiz olarak süstitüye olmuş ftalosiyanınların, oligomer ve polimer sentezlerinde ve Langmuir-Blodgett (LB) film eldesinde uygulamaları vardır. Pek çoğu sıvı kristal davranış gösterir. Asimetrik ftalosiyanınları sentezlemek için başlıca üç yöntem kullanılır.

Bunlar istatistiksel karışım (kondenzasyon) yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanın yöntemidir. Aşağıda simetrik ve asimetrik sübstitüye ftalosiyanınler örnekler halinde görülmektedir (Şekil 2.16).



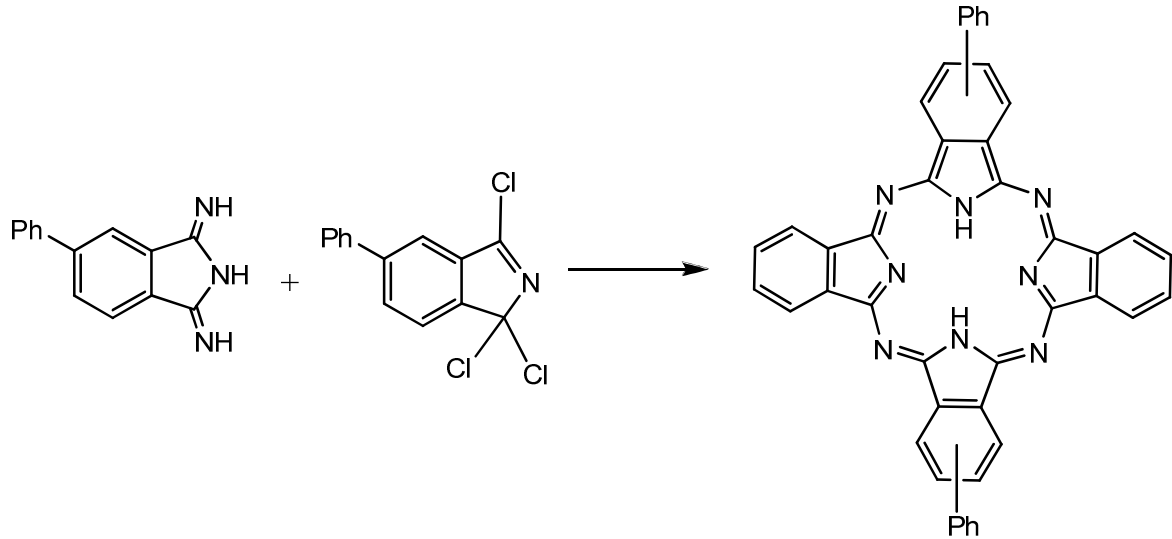
Şekil 2.16. (a) Tetrasübstitüye ftalosiyanın (C_{4h} izomeri), (b) Asimetrik sübstitüye ftalosiyanın

Bu yöntemlerden en çok kullanılan istatistiksel karışım (kondenzasyon) yöntemidir [22]. İki farklı sübstitüye ftalonitrilin veya diisoiminoindolinin istatistiksel reaksiyonuna dayanmaktadır. İki farklı ftalonitril kullanıldığında teorik olarak 6 farklı ürünün ortaya çıkması mümkündür [23]. İki başlangıç maddesinin birbirine göre oranları kontrol edilerek istenilen asimetrik ftalosiyanın iyi verimle üretilebilir. Bu tür reaksiyonlarda stokiyometri önemli rol oynar ve genellikle 3:1 molar oranlarda bir reaktanın aşırısı kullanılır. Böylece, reaktanın fazlalığından dolayı büyük miktarda ftalosiyanın oluşmasına rağmen, istenilen A₃B formundaki asimetrik ftalosiyanın sentezlenmiş olur. İstenilen asimetrik ftalosiyanın, standart kromografi teknikleriyle reaksiyon karışımından ayrılabilir. Mononitro tri-t-butil ftalosiyanın bu yöntemle sentezi yapılan asimetrik ftalosiyainlere örnek olarak verilebilir (Şekil 2.17).



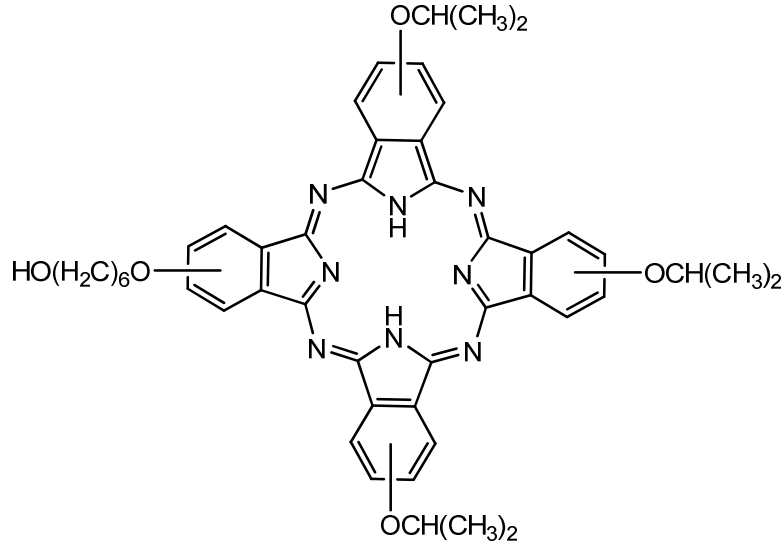
Şekil 2.17. Asimetrik ftalosiyenin sentezi

Herhangi bir iminoisindolin 1,3,3-trikloroisindolinle reaksiyonu sonucunda yarı simetrik bir ftalosiyenin sentezinin gerçekleştirilmesi bir diğer asimetrik ftalosiyenin sentez yöntemidir. 5-fenil-1,3-diiminoisindolinin oda sıcaklığında 1,3,3-trikloroisindolinle muamele edilmesiyle difenilftalosiyenin elde edilir (Şekil 2.18).



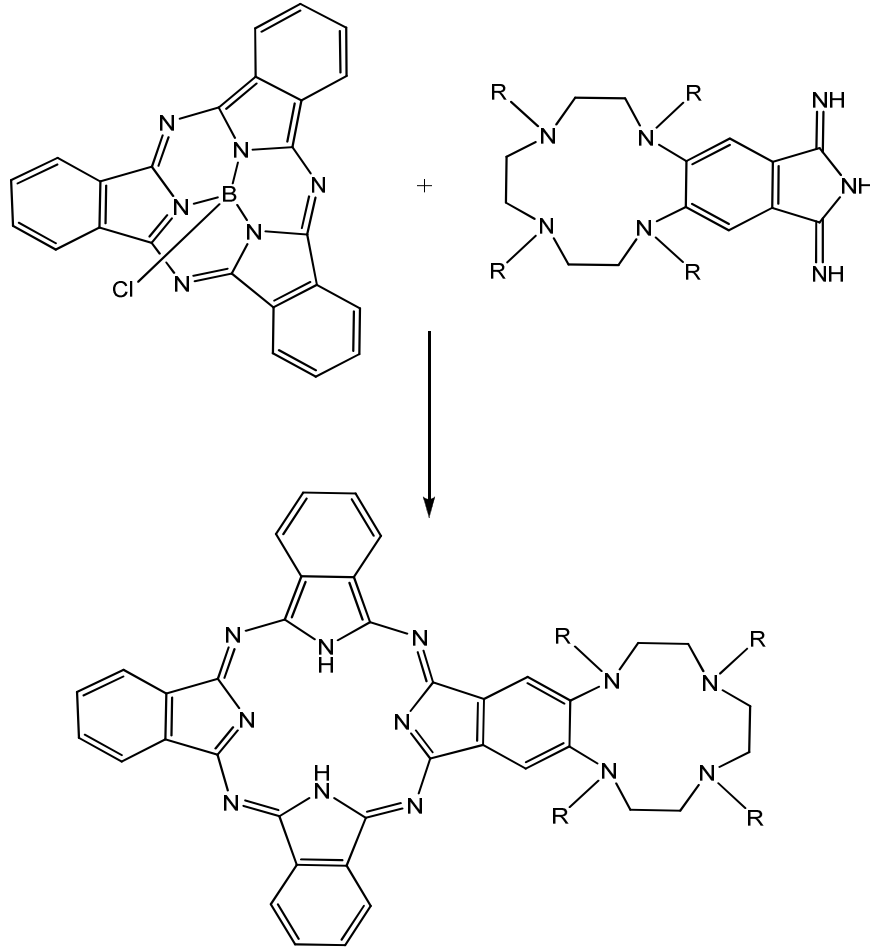
Şekil 2.18. Yarı simetrik ftalosiyenin sentezi

Fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile farklı fonksiyonel içeren diğer bir ftalonitril kondenzasyonu ile asimetrik ftalosiyeninler sentez edilir. Sentezlenen ftalosiyeninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmek de mümkündür (Şekil 2.19) [17,24].



Şekil 2.19. Polimer üzerinden sentezlenen asimetric ftalosiyanın

Asimetric ftalosiyanınların bu ilave yöntemlerine alternatif sentez metodu ise, ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla elde edilen ve subftalosiyanın adı verilen bir makrosiklik molekül kullanılır. Subftalosiyanınin, farklı süstitüye grup içeren bir iminoisindolinin fazlasıyla (yaklaşık yedi katı), dimetilsülfoksit: x-klornaftalen (2:1) karışımında, 80-90 °C’de karıştırılması sonucu asimetric ftalosiyanın oluşur. Subftalosiyanınların tetraaza halka veya monoaza taç eter grubu içeren iminoisindolinin reaksiyonu bu yönteme örnek olarak verilebilir (Şekil 2.20) [26,27].



Şekil 2.20. Subftalosiyanın üzerindeki asimetrik ftalosiyanın sentezi

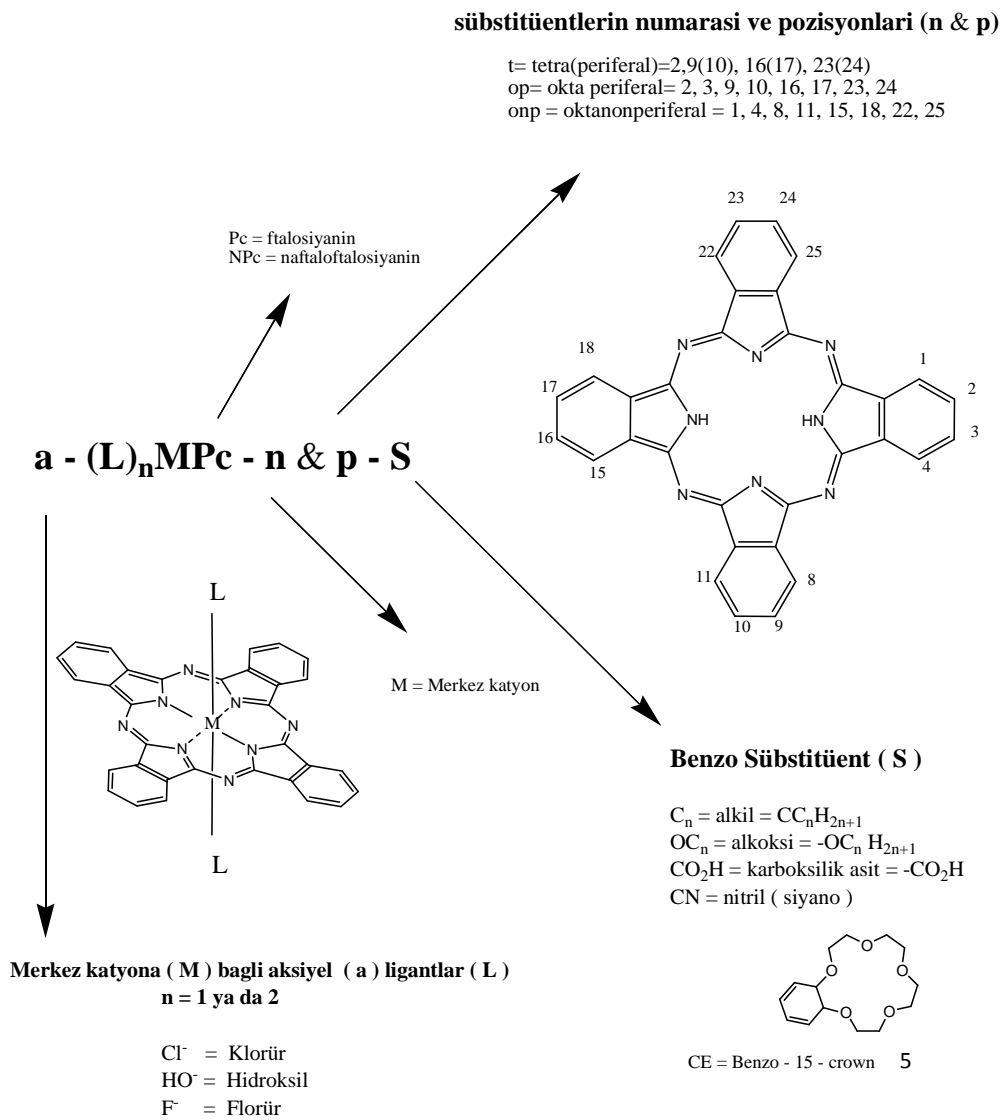
2.3. Ftalosiyanın Adlandırılması

Şekil 2.21’de Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılmasını göstermektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdedir. t-kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüye bir Pc’yi ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-tersiyer-butil Pc, $H_2Pc-t-tb$ olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferel olmayan tetra-süstitüye Pc’lerin madde özellikleriyle ilgili rapor yoktur [27]. Buna karşıt olarak, periferel ve periferel olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)-süstitüye ftalosiyanınlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_n kısaltmaları ile

gösterilirler. Örneğin 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 -oktahekzilftalosiyaninato Nikel (II), NiPc-onp-C₆ olarak kısaltılır ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil süstitüentini gösterir (örneğin heksil, -C₆H₁₃).

Merkez metal atomuna bağlı her eksenel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 oktadesiloksiftalosiyanatosilyum (IV) dihidroksit,a-(HO)₂S : Pc-op-OC₁₂.] [28].

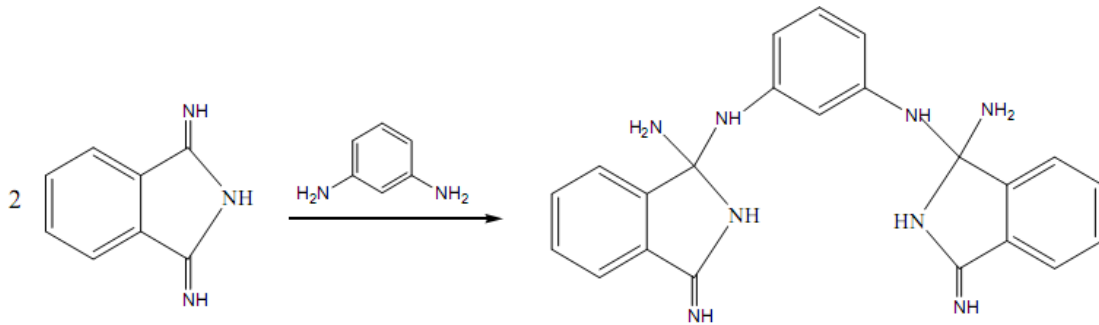
Ftalosiyanin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması Şekil 2.21’de verilmiştir.



Şekil 2.21. Ftalosiyaninlerin adlandırılması

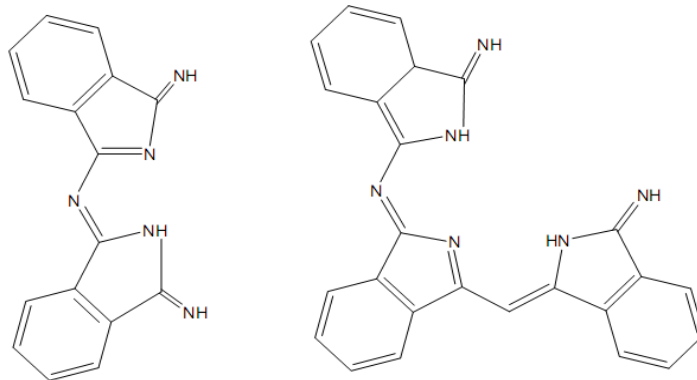
2.4. Ftalosiyanin Oluşum Mekanizması

Ftalosiyaninlerin oluşum mekanizmasının detaylı analizini yapmak zordur. Sentezde kullanılan çeşitli yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen bir ara ürün üzerinden yürüdüğü gibi çoğunda oluşum mekanizması tam olarak belli değildir. Ftalosiyanin oluşumunda model sayılabilecek bir ara ürün bir diamin bileşiğininin, 1,3-diiminoizindolin ile reaksiyonundan oluşan karalı maddedir. Bu mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlarda ftalosiyaninlere ulaşmak için metal-asetat eşliğinde imid-imid kondenzasyonu veya metallsiz olarak diğer bir amin bileşiği ile amino-imid kondenzasyonu ikinci basamak olarak meydana gelir [35, 36].



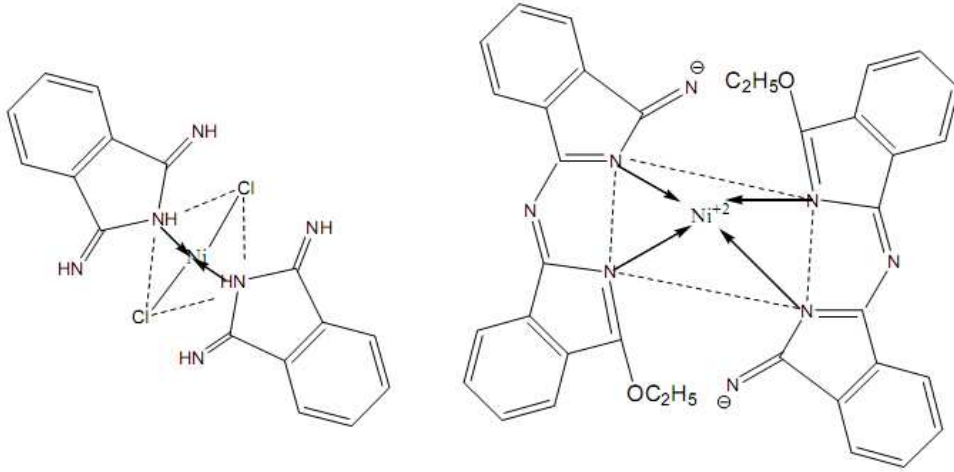
Şekil 2.22. Ftalosiyanin reaksiyonunda oluşan dimerik ve trimerik ara ürünler

1,3-diiminoizindolinin süstitüye ditiyoimid ile verdiği çapraz kondenzasyonda reaksiyon sonucu izindolin türevi dimerik ve trimerik yapıda ara ürünlerin oluştuğu düşünülmektedir [27].

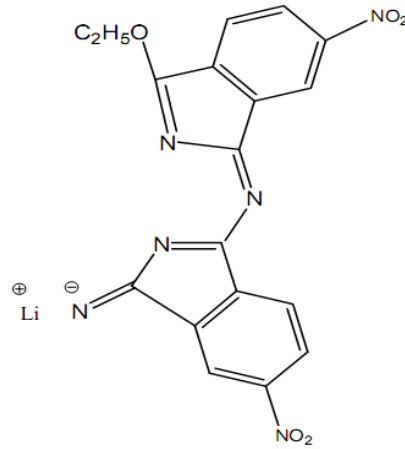


Şekil 2.23. Dimerik ve trimerik yapıdaki ara ürünler

Later Hurley ve arkadaşları, nikel ftalosiyanın sentezi sırasında diiminoizindolin nikel kompleksi şeklinde iki ara ürün elde etmeyi başarmışlardır. Tetranitro ftalosiyanın sentezi sırasında dimerik izoindolin türevinin lityum tuzu izole edilmiştir (Şekil 2.24, Şekil 2.25) [28].

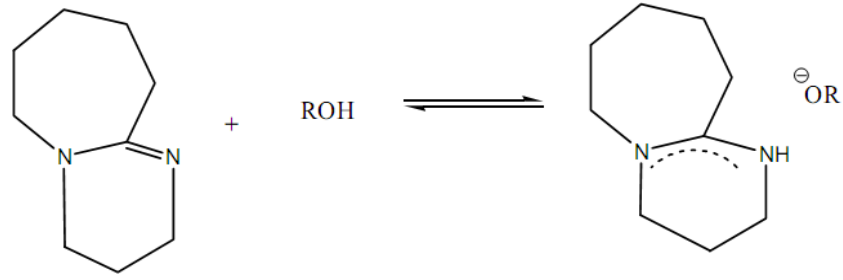


Şekil 2.24. 1,3 Diiminoizindolinin nikel kompleksi yaparak oluşturduğu ara ürünler



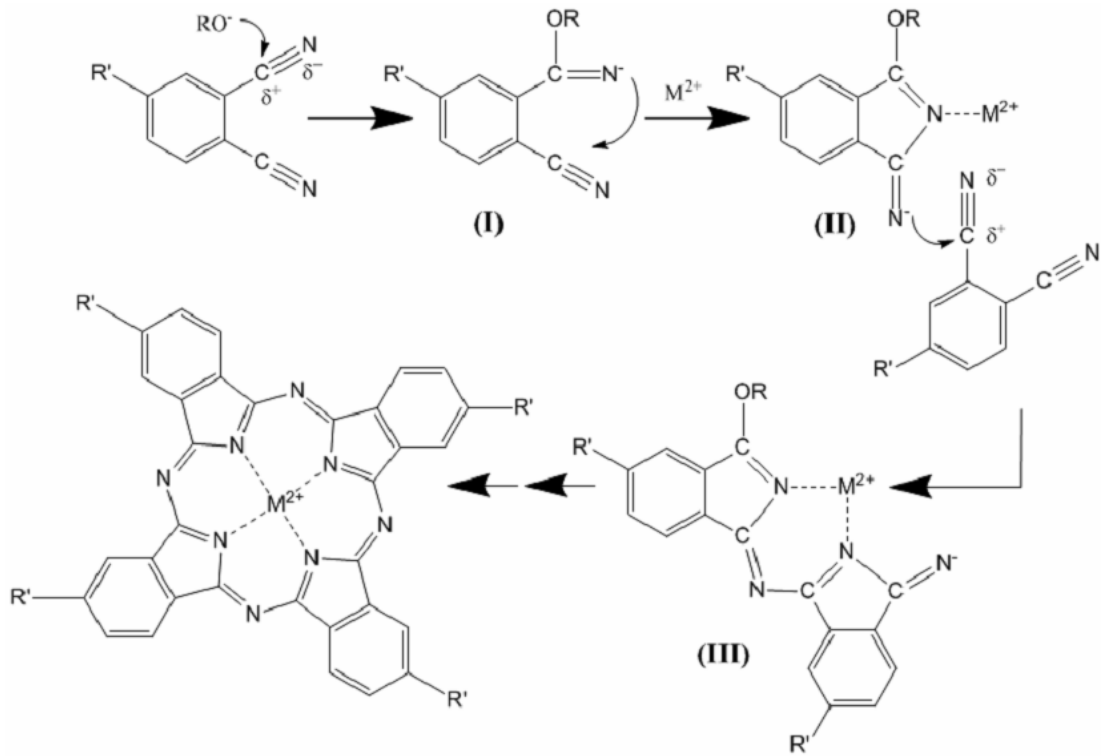
Şekil 2.25. Dimerik izoindolin lityum tuzu

1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) veya 1,5-diazabisiklo[4.3.0] non-5-ene (DBN) gibi kuvvetli bir bazın, proton alıcı gibi davrandığı tahmin edilmektedir [37]. Şekil 2.26'da görüldüğü gibi bir denge mevcuttur.



Şekil 2.26. DBU' nun alkollü ortamdaki davranışı

Yapılan araştırmalar DBN'nin DBU'dan verim açısından 2 kat etkili olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.27. Ftalonitrilden ftalosiyanin oluşum mekanizması

2.5. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilir. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyanin

sentezi için gerekli diğer bir şart da karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyanın molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoisindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyanınların eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenden dolayı metalsiz ftalosiyanınların eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyanınlara kıyasla daha düşüktür.

Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan, iminoisindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanınların oluşumunu sağlar. Ftalosiyanının kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metalli ftalosiyanınların genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani elektrovalent ftalosiyanınlar genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanınlar elde edilir.

İkinci tip kovalent ftalosiyanın kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır, klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanın molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyanınların kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanının molekülünün oyuk çapı 1.35 Å'dur. Metallerin iyon çapı bu değerlerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyanın kolayca ayrılabilir.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının da ftalosiyanın komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal, (-2) değerlikli ftalosiyanın ile iki bağ

yapar; geriye kalan bağlar ise ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur. Örneğin; Fe (III) klorür ile ftalonitril reaksiyona sokulduğunda klorodemir-Pc elde edilir.

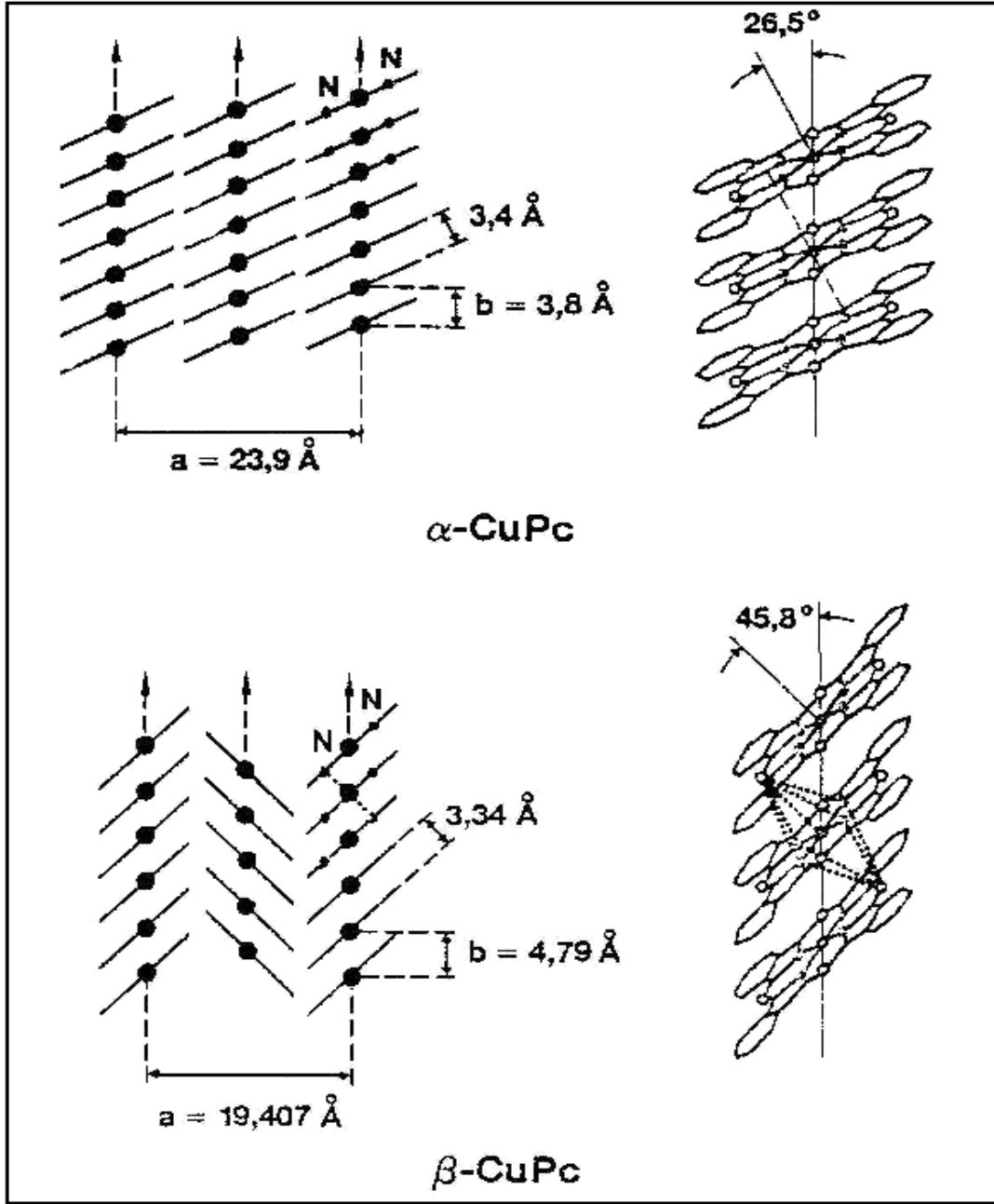
Ftalosiyanın kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu v.s. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı koplanar olmalıdır. 4 koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl_2 'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyanın düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyanın kafesinin yapısal kararlılığını gösterir.

Ftalosiyanın pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır. Örneğin, kobalt ftalosiyanın, sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyanın benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir. Ftalosiyanın varlığında benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir. Ftalosiyanın kolayca sülfonlanabilir, fakat nitrik asitle bozduklarından nitrolanamazlar. Ftalosiyanın sisteminin aromatik karakteri benzeninkinden yaklaşık 15 kat daha büyük olan magnetik anizotropi ile gösterilir.

2.6. Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri

Fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık ftalosiyanın iki önemli özelliğidir. Ftalosiyanın birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyanın tonu süstitüye klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

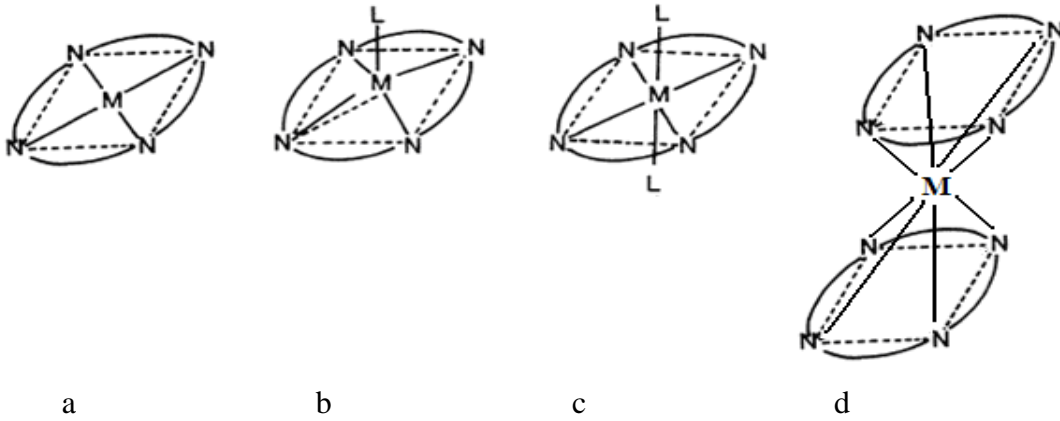
Süstitüye olmamış ftalosiyanın ticari olarak önem taşıyan iki kristal yapısı α -formu, β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da x-formu vardır. Şekil 2.28'de bu üç kristal şekli görülmektedir [29-31].



Şekil 2.28. Metalli ftalosiyanınların kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Bu yapılar kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösterirler. β -formu en çok rastlanan yapıdır ve α -formuna göre daha karardır. Birçok ftalosiyanının suda ve organik solventlerde çözünürlüğü çok azdır. Bununla beraber α -formu yüksek sıcaklığa ısıtılır veya polar çözücülerle muamele edilirse kolayca β -formuna dönüşür. x-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesiyle elde edilir.

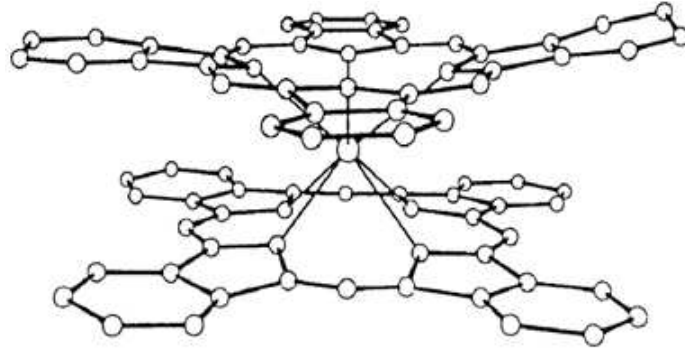
Bileşiklerin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma $0,3 \text{ A}^\circ$ dur. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak $3,4 \text{ A}^\circ$ 'dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır. Şekil 2.29'da görüldüğü gibi çeşitli moleküllerin aksiyel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel, piramidal yapı, beş koordinasyonlu sistemlerde penta koordine, altılı koordinasyonlu sistemlerde de tetragonal simetri oluşur.



Şekil 2.29. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu c) Tetragonal, altı koordinasyonlu d) Sekiz koordinasyonlu

$0,7$ ve $0,8 \text{ A}^\circ$ 'luk iyonik yarıçapa sahip iki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanın molekülünün ortasındaki kaviteye oturabilir. Metalin iyonik yarıçapı büyükse, bu durumda metal makrosiklik düzleminin dışına çıkar. $1,2 \text{ A}^\circ$ 'luk iyonik yarıçapa sahip Pb^{2+} iyonu için durum böyledir [32,33].

Lantanidler ise sandviç şeklinde kompleks oluştur. Metal iki ftalosiyanın molekülünün arasına girer. Nd-N bağı arasındaki uzunluklar $2,39$ ile $2,49 \text{ A}^\circ$ arasında değişmektedir (Şekil 2.30). Ftalosiyanın moleküllerinden biri Nd^{3+} iyonuna doğru hafifçe deforme olmuştur. Diğeri ise düzlemsel olarak durmaktadır. Bu tip yapı, uranyum ve kalay ftalosiyanınlarında da görülmektedir [34].



Şekil 2.30. $Pc_2Nd(III)$ molekülünün yapısı

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 500 °C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler vakum altında 900° C'de dahi stabildirler.

Ftalosiyaninler gösterdikleri yarı iletkenlik, fotoiletkenlik ve fotosensitizör gibi özelliklerinden dolayı da geniş olarak incelenmektedirler. Ayrıca ftalosiyaninlerin lüminesans ve fosforesans özelliklerinin olduğu da tespit edilmiştir.

Ftalosiyaninlerin eldesinde aromatik o-dikarboksilli asit ya da bu asitlerin amid, imid, dinitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir. Ftalosiyanin molekülü dört iminozindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent Ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Kovalent

ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Vakumda 400-500 °C de bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden HNO₃ dışında anorganik asitlerle reaksiyonunda bir değişiklik olmaz.

Bütün ftalosiyeninler HNO₃ ve KMnO₄ gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metalli ftalosiyeninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar [35].

2.7. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüye olmayan metalsiz ve metalli ftalosiyeninler süblimasyon veya derişik sülfürik asit içerisinde çözme ve bunu takiben buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilir. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Süstitüye olmayan ftalosiyeninlerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaları mümkün olamamaktadır.

Çözünürlüğü arttırılmış süstitüye ftalosiyeninlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alumina veya silikajelin sabit faz olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanır.

Kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Süstitüye ftalosiyeninler için süstitüye gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Ayrıca, bazı süstitüye ftalosiyeninler asite karşı dayanıksız olduklarından sülfürik asitle saflaştırma yöntemi tercih edilmemektedir. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon gibi işlemlerle de safsızlıklar uzaklaştırılabilir.

2.8. Ftalosiyeninlerde Agregasyon

Monomer yapılardan dimer ve büyük kompleks yapılara Pc halkalarının üst üste istiflenmesi ile Pc agregasyonu oluşur. Pc halkalarındaki bu etkileşim kimyasal bağlar oluşmadan gerçekleşir. Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması (hipsokromik kayma), bandın yarılması ve genişlemesi şeklinde açığa çıkar. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır.

Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Hidrofilik gruplarla süstitüye olmuş ftalosiyeninler düzleme dik bir şekilde istiflenirler. Agregasyon için bu itici kuvvet hidrofobik karakterdedir ve su ile temas etmeye meyilli değildir. Bu yüzden ftalosiyeninler daha yüksek sıralanmış kümeler oluştururlar [12].

Metallerin agregasyon sıralaması $Cu > H > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$ şeklindedir. Fotodinamik terapide fotouyarıcıların birikmesiyle oluşan fotodinamik reaksiyonların neden olduğu istenmeyen yan etkilerden kaçınmak gerekmektedir. Ftalosiyenin molekülleri fotouyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyeninler inaktiftir. Agregasyon önlenmesi;

Pc halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması agregasyonu azaltır ve periferal olarak süstitüye olmamış Pc bileşiklerine çözünürlük olanağı sağlar.

α -konumunda periferal grup süstitüsyonu Pc halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.

Bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun süstitüentler, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer süstitüentler gibi

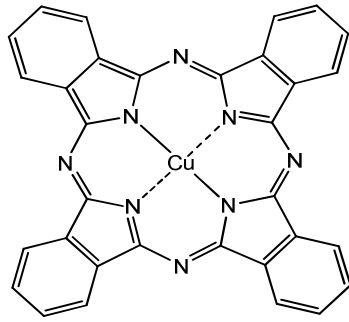
yaklaşımlar, β -konumundaki periferik grup süstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için geliştirilebilir.

2.9. Ftalosiyanın Kullanım Alanları

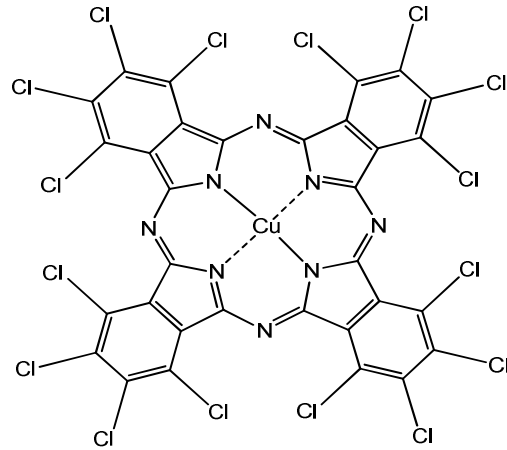
2.9.1. Pigment ve boyar madde

Bakır ftalosiyanın önemli boya ve pigmentler olarak bilinirler. Imperial Chemical Industries çalışanları ftalosiyanın ilk bulunduğu yıllarda bunların çok üstün pigment ve boyar madde özellik taşıdıklarının farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle 1935 yılında ilk kez bakır ftalosiyanın üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürme ile α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanın pigmentinin parlaklığı artırılmıştır (Şekil 2.31). Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini engellemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanın kullanılmıştır. Suda çözünebilen ftalosiyanın boyaları normalde hem sülfonik hem de sülfonamid grupları içermelerine rağmen sadece sülfonik asit içerebilirler. Bunlar kağıt için direkt boya ve pamuk için reaktif boya olarak kullanılırlar. Ayrıca, tekstilde mürekkep püskürtmeli baskılarda kullanılırlar.

Yazıcı mürekkeplerinde renklendirme için asit boyaları kullanılmasına rağmen, ftalosiyanın pigmentler bu boyaların yerini almaktadır. Yakın bir zamanda Kodak tarafından piyasaya sürülen alüminyum ftalosiyanın mürekkep sisteminde siyan renklendirici olarak kullanılmaktadır. Mükemmel mavi ve yeşil renklere sahip ftalosiyanın tekstil dışında inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır.



Ftalosiyanın Mavi BN



Ftalosiyanın Yeşil G

Şekil 2.31. Bakır ftalosiyanın pigmentleri

2.9.2. Optik veri depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağrılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyot lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilebilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir [7,38].

2.9.3. Fotodinamik terapi

Işığın, tek başına veya kimyasal bir madde ile birlikte olan faydalı ve terapik etkisi insanoğlu tarafından uzun yıllardır bilinmektedir. Örneğin solaryum, eski Yunan ve Roma yerli mimarisinin bir örneğidir. Hindistan da ise furokomarin adlı kimyasal maddeyi içeren bitkiler güneş ışığı altında vitiligo denilen bir cilt hastalığının tedavisinde kullanılmaktaydı [39]. Finsen' in fototerapi ile ilgili çalışmaları ışığın modern tıpta da kullanılabileceğinin bir kanıtı olmuştur [40]. Fotodinamik etki ilk

olarak Raab tarafından 1900 yılında keşfedilmiştir. 1913 yılında Meyer Betz, fotodinamik etkiyi insan vücudunda gözleyebilmek için kendine 200 mg hematoporfirin enjekte edip güneş ışığına çıktığında yüzünde ve ellerinde birtakım zararların oluştuğunu gözlemiştir.

Auler ve Banzer 1942 yılında, porfirin verilmiş denek hayvanını UV ışık altına incelemişlerdir. Daha sonraki yıllarda Diamond ve grubu hassaslaştırılmış tümörlere görünür ışık ile zarar verilebileceğini tespit ederken, 1976 yılında ilk klinik uygulamalara başlanmıştır. 1993 yılından itibaren fotofirin Kanada, Amerika, Japonya ve bazı Avrupa ülkelerinde, çeşitli kanser türlerinin tedavisi için kullanılmaktadır. Günümüzde daha etkili fotohissedicilerin keşfi için çalışmalar devam etmektedir.

Tıp alanında bir devrim niteliğinde olan fotodinamik terapi (PDT), kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile yapılabileceği alternatif bir tedavi yoludur. PDT'nin temelinde, belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir fotohissedici bulunmaktadır. Kullanılacak olan ilaç (fotohissedici) kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Tercih edilen ilaç yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır. PDT'de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki etmektedir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip, sağlıklı hücrelere en az zararı veren kanserli hücreleri ise yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktadır.

PDT diğer cerrahi, radyoterapi ve kemoterapi yöntemlerinden daha avantajlıdır çünkü ışıkla tedaviyi içeren bu yöntemde yan etkiler yoktur. Ancak tek dezavantajı, fotohissedici sağlıklı hücrede yerleşebileceği için hastanın tedaviden sonra belirli bir süre karanlıkta kalması gerekmektedir.

Fotouyarıcılar dokulara toksik olmamalıdır, 630 nm den daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yapabilmeli, hasarlı dokulara karşı seçiciliği olmalı ve yüksek

verimlilikle singlet oksijen oluşturmaktadır. Ftalosiyanın bileşikleri bu uygulamalar için ümit verici malzemelerdir. Ftalosiyanın fotodinamik kanser terapisinde ışığa duyarlı materyal özelliği göstermeleri çoğunlukla merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Al ve Zn gibi diamagnetik metalleri içeren ftalosiyaninler fotobiyolojik olarak aktif iken, Fe, Co, Cu veya Ni gibi paramagnetik metalleri içerenler için aktivite gözlenmemiştir.

2.9.4. Kimyasal sensör yapımı

Ftalosiyaninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [41]. Farklı moleküllerin neden olduğu bu değişim değişik metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir [42-45]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyaninler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyaninlerin en büyük avantajıdır.

Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksit (NOX) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [46].

2.9.5. Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin (MPc) katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bunların yanında, metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizörün geri kazanımının ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından

pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [7].

Ftalosiyanin bileşikleri pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedir. Uygun metaller seçilerek ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kobalt ya da kristal demir ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu işlem, Merox Yöntemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanmakta ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir [7].

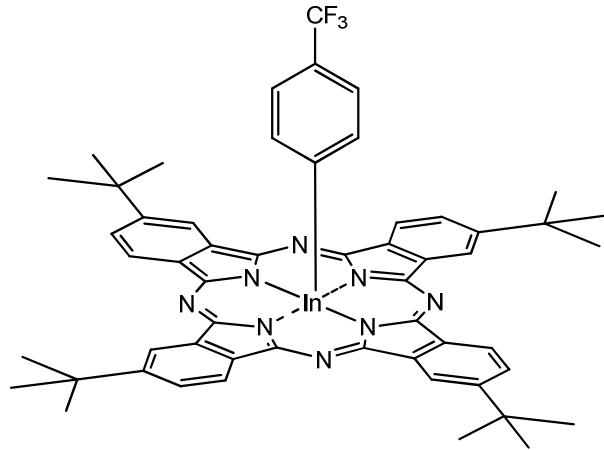
Heterojen reaksiyonlara örnek olarak, kobalt ftalosiyaninli elektrotlar kullanılarak karbondioksidin önce karbonmonokside daha sonra da karbonmonoksidin metanole indirgenmesi, kükürtdioksidin kalay ftalosiyanin ile yükseltgenmesi ve klorlu aromatiklerin sülfonik asit gruplarına sahip suda çözünür demir ftalosiyanin ile yok edilmesi verilebilir.

2.9.6. Nonlineer optik cihazlar

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlineer ortamdaki davranışını incelemektedir. 1960'lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerlerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır [47,48].

Yakın zamanda bu konu ile ilgili bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Bu yeni malzemeler içerisinde, NLO özellik gösteren organik ve organometalik bileşikler, sahip oldukları geniş nonlineerlikleri, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında oldukça uygun adaylardır. Bu tür malzemelere örnek olarak porfirinler, ftalosiyaninler, fullerenler ve organometalik bileşikler verilebilir. Ftalosiyanin bileşikleri yüksek oranda konjüge

makrohalkanın içindeki iki boyutlu dekolize π elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlineerite gösterirler. Özellikle porfirin ve ftalosiyanimler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır (Şekil 2.32).



Şekil 2.32. NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanim

Nonlineer optiklerin gelişimi elektronik bilgisayarların teorik limitlerinin aşılmasına olanak sağlamıştır. Organik nonlineer optik malzemelerin, inorganik malzemelerin verdiği yanıtta daha hızlı yanıt vermesi beklenmektedir. Çünkü organik malzemelerin optik nonlineeritesi π elektronlarından kaynaklanmaktadır. Bunlar elektrik alandaki değişikliklere nonlineeritesi kafes elektronlarına dayanan inorganik malzemelerden daha hızlı cevap vermektedirler.

2.9.7. Sıvı kristal

1888 yılında Avusturyalı bir botanist olan Friedrich Reinitzer, kolesteril benzoat isimli bir madde üzerinde çalışırken maddenin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu tespit etmiştir. Katı haldeki madde sıcaklık arttıkça önce opak renkli bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça opak renkli sıvının berrak bir hale dönüştüğünü keşfetmiştir. Bilim adamı bu opak renkli faza sıvı kristal faz adını vermiştir. Keşfinden 80 yıl sonra 1960'lı yılların ortalarında bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini

değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Bu keşif sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına neden olmuştur. Bu maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Ancak onları sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve incedir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar.

Ftalosiyanimler çeşitli özellikleri sebebiyle değişik bilimsel ve teknolojik dalların ilgisini çekmektedirler. Ftalosiyanimlerin periferik pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri hatta taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır.

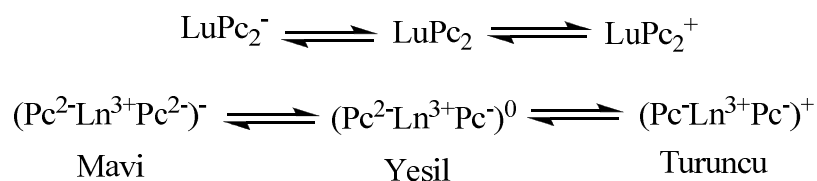
Ftalosiyanimler çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Değişik ftalosiyanim metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken; erime noktaları (kristalden sıvı kristale geçiş) için, $Pb < Mn < Cu < Sn(OH)_2 < Zn = 2H$ ve berraklaşma noktaları (sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, $Sn(OH)_2 < Pb < 2H < Mn < Cu = Zn$ sıraları tespit edilmiştir.

2.9.8. Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm, elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadırlar (Şekil 2.33).

Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme Ftalosiyanim türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılmaktadırlar. En çok bilinen elektrokromik ftalosiyanimler, nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyanim bileşikleridir. Bu komplekslerin sentezleri sonucunda genel formülü $LnPc_2$ olan

nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc₂ olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün LnPc₂' nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan [Pc²⁻Ln³⁺Pc²⁻] anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki π-elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc₂ molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir [38].



Şekil 2.33. Lutesyum ftalosiyaninde elektrokromik dönüşümler

2.9.9. Moleküler yarı iletken

Saf haldeki ftalosiyaninler temel olarak 2 eV' luk bant aralığı ile yalıtkan malzemelerdir. Ancak geniş π-sistemi nedeniyle küçük boyutlu kümeler yapabilmektedirler. İstenen π-π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşme yeteneğine sahip olmaları, kimyasal ve elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya değerlik bandına fazladan elektron veya boşluk eklenerek yapılmaktadır.

Moleküler yarı iletkenler, elektronik aletlerin imalatında gittikçe önem kazanmaktadır. Elektron transferinde heksadekafluoro bakır ftalosiyanin gibi metal kompleks pigmentler potansiyel olarak gösterilmektedir.

2.9.10. Kromatografik ayırma

Aromatik bileşikler, ftalosiyaninler üzerine çok iyi adsorplanırlar. Bu özelliklerinden yararlanılarak silikajel ftalosiyaninlerle kaplanır ve oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografik yöntemle rahatça ayrılır.

2.10. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

2.10.1. UV-Vis spektroskopisi

Ftalosiyenin spektrumlarında gözlenen Q bandı uzun yıllardır araştırılmaktadır. Q bandının merkezdeki metal iyonuna ve metal iyonu ile koordinasyona giren aksiyel konumdaki ligandlara karşı hassas olmadığı tespit edilmiştir. Tablo 2.1' de süstitüye olmayan Pc'lerin farklı metal iyonları ile elde edilen λ_{\max} değerlerini göstermektedir.

Tablo 2.1. Süstitüye olmayan Pc'lerin farklı metal iyonları ile elde edilen λ_{\max} değerleri.

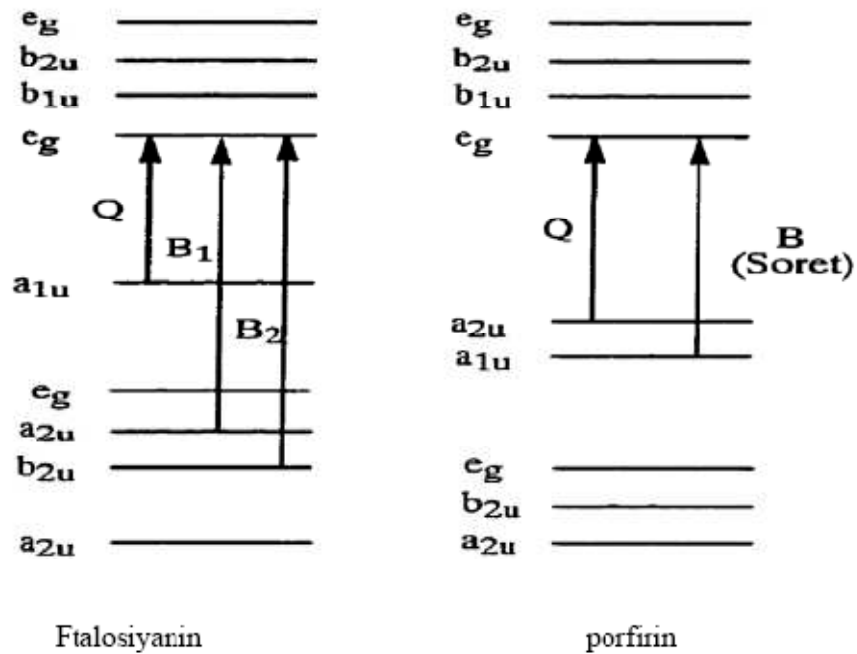
Metal Ftalosiyain	Q bandının λ_{\max} Değerleri (nm)
Li ₂ Pc	651
FePc	637
Co(II)Pc	638
[(CN) ⁻] ₂ Co(III)Pc ⁻	656
NiPc	652
ZnPc	657

Bu güçlü absorpsiyon piki (Q) kompleks üzerinde çok büyük değişiklikler bile olsa yerinde çok az bir değişim olmaktadır. Metal iyonu çevresindeki elektron yoğunluğunu etkileyen aksiyel ligandında geçişlerde çok küçük bir etkisi vardır. Bütün bu açıklamalardan yola çıkarak Q bandının ligand içindeki elektronik geçişlerden kaynaklandığı, merkezdeki metal iyonunun bu geçişlerde çok küçük bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. Daha da ötesinde, Q bandının yeri ve yoğunluğu üzerine çok küçük bir etkisi olurken, ftalosiyenin halkasındaki fonksiyonel grupların değiştirilmesi porfirinlerde olduğu gibi spektrumlarda aynı etkiyi göstermez. Geçişler süstitüentlerdeki farklılıklardan etkilenmez [49].

Aksine, soret bandı aşırı derece ftalosiyenin yapısındaki değişikliklere karşı hassastır. Bu muhtemelen simetriden ve moleküler orbitallerin oryantasyonundan kaynaklanmaktadır. Ftalosiyeninlerin elektron yoğunluklarında değişmelerin olması soret bandının dalga boyunda kaymalar olmasına ve absorpsiyon şiddetinde

değişmelerin olmasına yol açar. Ftalosiyenin için, Q band absorpsiyonu a_{1u} simetrlili HOMO orbitalerinden e_g simetrlili LUMO orbitaline geçişin sonucudur. Bu arada, Soret veya B bandı da a_{2u} ve b_{2u} simetrlili HOMO dan LUMO orbitaline geçişin habercisidir. Soret bandı aslında B_1 ve B_2 olmak üzere yaklaşık aynı enerjide iki komponent şeklindedir ve spektrumlarda geniş bir band şeklinde gözlenir. Şekil 2.34' de görüldüğü gibi a_{1u} ve a_{2u} HOMO orbitaleri arasında büyük bir enerji boşluğu vardır. Bu boşluk Q bandının ayrılmasına yol açar. Bu arada porfirinler için a_{1u} ve a_{2u} orbitaleri dejeneredir.

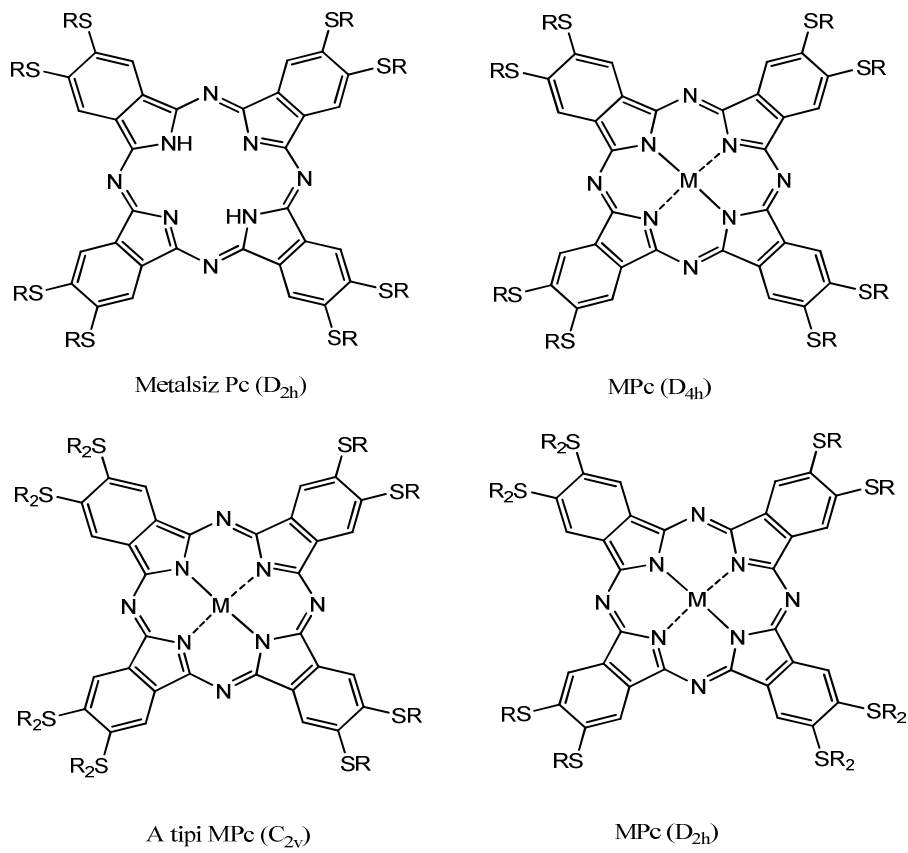
Bu Q ve B banları arasında yoğun bir etkileşime yol açar. Bu yüzden spektrumlarında boş izole bir bandan yoksundurlar [49].



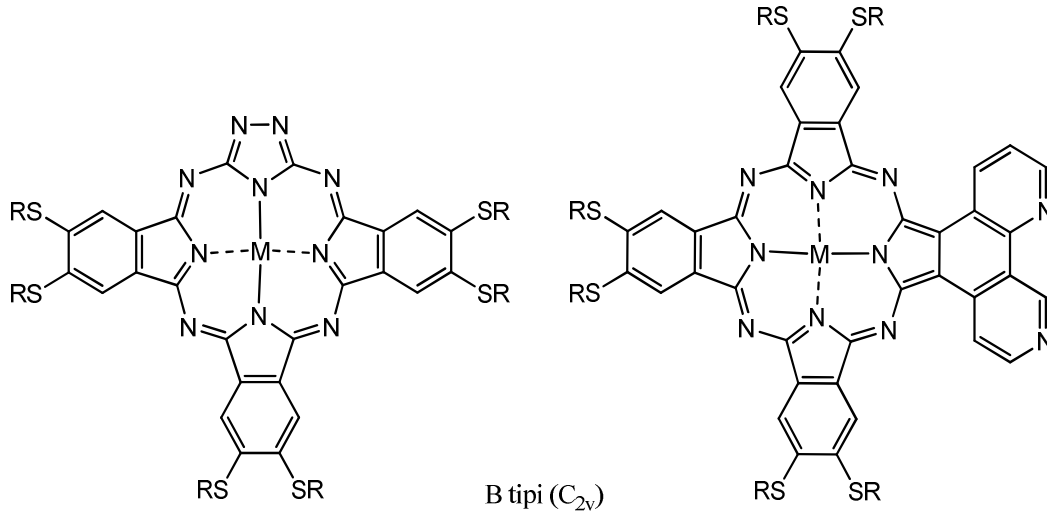
Şekil 2.34. Ftalosiyenin ve porfirinin elektronik geçişlerinin gösterimi

Gouterman'ın dört orbitali LCAO modeli gerek metal porfirin gerekse metalli ftalosiyenin komplekslerin spektrumlarını açıklamak için oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Gouterman modeli aynı zamanda Hünkel teorisiyle porfirin ve ftalosiyenin halkasının yapısını açıklamak için $18-\pi$ elektron sisteminde kullanılmaktadır [50].

Ftalosiyaniinlere baktığımızda, MPc oluşturmak üzere benzen halkaları ve aza bağlarının katılması HOMO da dejenerasyona yol açar. Bu da $1a_{1u}$ ve $1a_{2u}$ orbitallerinin ayrılması demektir. Bu ayrılma sonucunda Q bandı 670 nm de ve B bandı da 320 nm civarında çıkar. Şekil 2.35 ve 2.36' da simetrik, antisimetrik ve merkez konumuna göre simetrik olmayan süstitüye metalli ftalosiyaniinlerin farklı bir geometrik simetri modellerine sahip oldukları gözükmemektedir. Bu farklılık çok önemli boyutta UV-Vis absorpsiyon banlarının elektronik yapısını etkilemektedir [50].

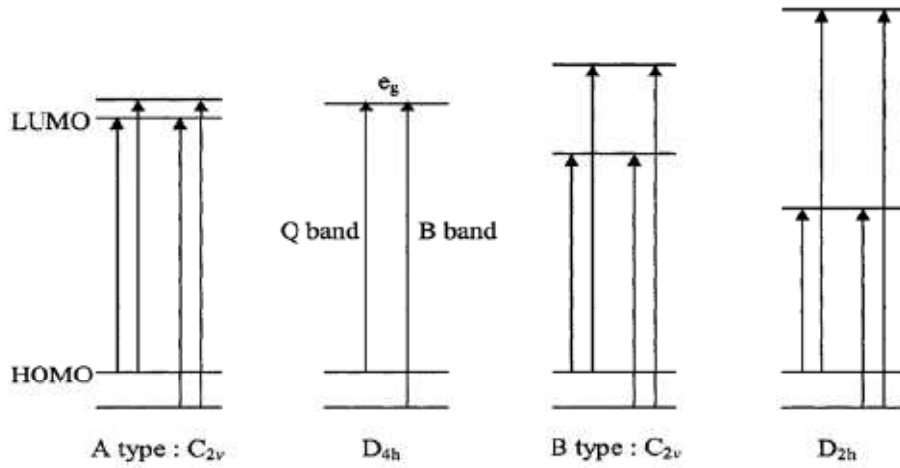


Şekil 2.35. Metalli ve metallsiz ftalosiyaniinlerin simetri türleri



Şekil 2.36. Simetrik olmayan metalli ftalosiyanınların simetri türleri

Simetrik süstitüye metalli ftalosiyanınlar gibi D_{4h} simetrisine sahip makro moleküllerde tek bir Q ve B bandı gözlenmektedir. Çünkü LUMO degenere durumdadır. Q ve B bandları en yüksek ve onun yanındaki en yüksek enerjili seviyeden LUMO'ya geçiş ile olur. Metalsiz ftalosiyanınlarda D_{4h} simetrisi D_{2h} simetrisine dönüştüğünde Q bandında açık bir şekilde Q_x - Q_y şeklinde yarıma gözlenir. Makro halkanın indirgenmesi eg, LUMO'nun dejenerasyonunu ortadan kaldırır ve Q bandının yarılmaya yol açar. Aynı şekilde merkez konumundan simetrik olmayan süstitüye ftalosiyanınların görünür bölge spektrumunda da yarıma Q bandında gözlenmektedir. Bunun nedenin simetrisinin D_{4h} dan C_{2v} (B tipi) ye dönüşmesiyle makro halkanın merkezinin daha yüksek simetriye sahip olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Benzer etkiler A tipi C_{2v} simetrisindeki porfirazinlerde de gözlenmektedir. Ayrıca porfirazinler oldukça geniş Q bandı göstermektedir. Bu ortaklanmamış elektron çifti taşıyan kükürt atomlarının $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 2.37' de çeşitli ftalosiyanın türlerinin enerji diyagramını göstermektedir [50].



Şekil 2.37. Çeşitli ftalosiyanın türlerinin enerji diyagramı

Hoffman'a göre trans-porfirazin D_{2h} simetrisine sahip olması LUMO larda yarılmalara yol açar ve porfirazin x ve y konumlarında farklı sübstitüentlerin bulunmasında oldukça büyük Q Bandının yarılmaya yol açar. Aksine C_{2v} simetrik porfirazinde tek bir Q bandı gözlenir. Bu da dejenerasyonun olmadığını göstergesidir. x ve y konumundaki grupların aynı olması tahminen LUMO daki dejenerasyona karışmaz ve tek bir Q bandının gözlenmesine yol açar. Fakat metallsiz metallsiz cis-porfirazinde Q bandında yarıma gözlenir. Halkasal konumdan metallenmiş porfirazine baktığımızda Q bandında yarıma gözlenmez [50]. Muhtemelen, onların etkisi porfirazin π elektronlarının beş üyeli şelat halkasına kaymaları ile açıklanabilir. Diğer bir olasılıkta sülfürlere bağlı metal iyonlarının porfirazin halkasına elektronların göç etmesini engellemesidir.

2.10.2. Infrared (IR) spektroskopisi

Infrared spektroskopisi temelde fonksiyonel grupların saptanmasında, bilinmeyen bir bileşiğin ya da sentetik bir örneğin bilinen bir yapı ile tanınmasında kullanılır. IR spektrumlarında iki bölge önemli derecede yardımcı olur. $4000-1300 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki kısa dalga boyu bölgesi “fonksiyonel grup bölgesi” olarak adlandırılır. –OH, –NH ve –C=O gibi önemli grupların karakteristik gerilme bantları bu bölgede ortaya çıkar. $1300-909 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki spektrumun ara bölgesi genellikle “parmak izi bölgesi” olarak kabul edilir [51]. Ftalosiyanın FT-IR spektrumlarında

gözlenen bantların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bantların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın FT-IR spektruları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyanın iç kısmındaki –NH titreşimlerinden kaynaklanır. Farklı metalli ftalosiyanın IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metalli ftalosiyanın α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır.

2.10.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi oldukça yeni (1956) bir spektroskopi dalı olmasına rağmen çok geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Metalsiz ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki $18-\pi$ elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS' den daha kuvvetli alan kaymasıdır [51]. Ftalosiyanın aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. İlave edilen aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağlıdır. Planar ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş kayma gösterir. Agregasyon, 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenebilir [51].

2.10.4. Kütle (MS) spektroskopisi

Ftalosiyanın kütle spektrumlarından, molekül iyonların stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metal ftalosiyanın spektrumları başlıca $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$ moleküler iyonlarını gösterirler. $\text{M}=\text{Pt}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$ ve $\text{Ni}(\text{II})$ olduğundan metalin ayrılması ve ftalosiyanın molekülünün parçalanması temel işlem değildir. Buna karşılık $\text{M}=\text{Mn}(\text{II})$ olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^{2+}$ olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal komplekslerinin kütle spektrumlarında $[\text{M}=\text{Al}(\text{III}), \text{Mn}(\text{III})]$ stabil moleküler iyonlar görülür. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir.

2.11. Elektrokimya

Elektrokimya, elektrik enerjisi ile birlikte yürüyen kimyasal olayları inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimya esas olarak termodinamik, kimya ve fizikokimyanın temel yasa ve kurallarına dayanır ancak bunlara ilave olarak elektrik bilgisini de gerektirir.

Elektrokimyanın teori ve yasaları endüstride birçok uygulama alanı bulmuştur. Metal kaplamacılığı, saf metal üretimi, piller, akümülatörler, katodik ve anodik koruma ile metallerin korozyondan korunması elektrokimyanın alanına girer.

Elektrokimyasal olaylara bakacak olursak eğer, genel olarak bir elektrokimyasal olay birbirine bağlı üç basamaktan oluşur:

- a-Çözelti içinde elektrot yüzeyine doğru kütle aktarım olayı,
- b-Elektrot yüzeyine taşınan madde ile elektrot arasındaki elektron aktarımı olayı,
- c-Oluşan ürünün elektrot yüzeyinden çözelti içine doğru aktarımı olayı,

Elektron aktarımı olayı elektrot-çözelti ara yüzeyinde adsorbsiyon tabakasında olur. Bu tabakada incelenen maddenin molekülleri, elektron aktarımı sonucu oluşan ürünler, çözücü molekülleri ve adsorbe olmuş molekül veya iyonlar bulunur [52].

2.12. Elektrokimyasal Kavramlar ve Terimler

2.12.1. Elektrolitik iletkenlik

İyon içeren çözeltiler elektrik akımını iletir. Bunlara iyonik iletken veya elektrolitik iletken denir. Elektrolitler içinde bulunan (+) ve (-) yüklü iyonlar bir potansiyel farkı altında katoda ve anoda doğru hareket ederek elektrik akımını taşırlar. İyonların hareketi nedeniyle çözelti içinde bir madde taşınması söz konusu olur. Anot ve katotta aynı anda meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ile elektron alınır veya verilir. Böylece elektrik akımı çözelti içinde taşınmış olur [52].

2.12.2. İyonik şiddet (I)

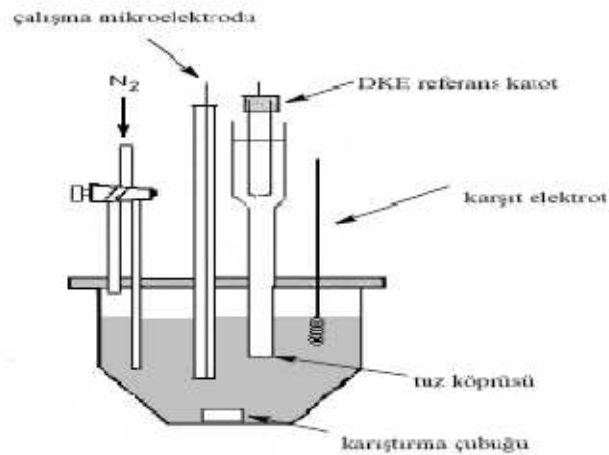
Tek yüklü iyonlardan oluşan kuvvetli bir elektrolit çözeltisinin iyonik şiddeti, bu çözeltideki tuzun toplam molar konsantrasyonları ile orantılıdır. Formülü, $I = \frac{1}{2} ([A] ZA^2 + [B] ZB^2 + \dots)$ şeklindedir. Ancak çözelti çok yüklü iyon içeriyorsa iyonik şiddet molar konsantrasyondan daha büyüktür. İyonik şiddet 0,1 M veya daha az olan çözeltiler için denge, iyonların cinsinden bağımsız, ancak şiddete bağlıdır. Elektrolit türlerine göre bir tuzun çözünürlüğünün değişmesi yüksek iyonik şiddetlerde görülür.

2.12.3. Elektrokimyasal hücre

Bir metal + çözeltisinden oluşan çözeltiye ikinci bir elektrot daldırılarak bunlar birbirine bağlanırsa buna da bir elektrokimyasal hücre denir. Elektroliz süresini kısaltmanın yani elektroliz akımını ve hacim-zaman verimini yükseltmenin başlıca iki yolu vardır [52].

1- Elektrot yüzeyini büyütme (böylece akım yoğunluğunu yükseltmeksizin akım şiddetini, dolayısıyla birim zamanda ayrılan madde miktarını arttırmak)

2- Elektrot/elektrolit bağıl hareketini yani konveksiyonu arttırmak (böylece difüzyon tabakasını inceltip, difüzyon yolunu kısaltmak)



Şekil 2.38. Elektrokimyasal hücre

2.13. Elektrotlar

2.13.1. Çalışma elektrodu (WE)

Zamanla analit derişimindeki değişimlerle potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelektrottur (yarıçapı <100µm). Bu elektrotlar esas olarak 3 sınıfa ayrılır: Metalik (Pt, Au vs.), Membran (Cam elektrot, Sıvı Kristalin, Gaz duyarlı...) ve ISFET (İyon Seçici Alan Etkili Transistörler). Ayrıca hidrojen aşırı gerilimin civa'da büyük olmasından dolayı büyük negatif potansiyelerde civa elektrotlar kullanılır. Analit bu elektrot üzerine yükseltgenir ve indirgenir. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman katot olarak işlem görür.

2.13.2. Referans elektrot

Elektrot potansiyellerini deneysel olarak doğrudan ölçmek mümkün olamaz. Bu ancak bir yardımcı elektrot kullanılarak ve bu iki elektrot arasındaki potansiyel farkın ölçülmesi yoluyla belirlenebilir. Referans elektrot olarak potansiyeli zamanla değişmeyen yarı hücre kullanılır.

2.13.3. Standart hidrojen elektrodu (SHE)

H⁺ iyonları aktivitesi 1 olan bir çözelti içinde daldırılmış bir platin çubuk üzerinden 1 atm basınçta hidrojen gazı geçirilmesi ile elde edilen elektroda Standart hidrojen elektrotu denir. Bu elektrotun 25 °C'deki potansiyeli sıfır kabul edilir.

2.13.4. Doygun kalomel elektrot (SCE)

Metalik civa ve civa (I) klorür (Hg₂Cl₂) çökeltisinden oluşan katı ile doygün potasyum klorür çözeltisinin temasından oluşan elektroda doygün kalomel elektrot denir. Bu elektrotun 25 °C'deki potansiyeli +0.244 Volt'tur.



2.13.5. Karşıt elektrot (AE)

Helezon şeklinde sarılmış bir Pt tel ya da bir civa havucu şeklinde olan ve elektriğin kaynaktan gelerek çözelti içinden çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan elektrottur. Karşıt elektrodun çalışma elektrodundaki reaksiyona etkisi olmaz, sadece onu elektronlarla besler.

2.14. Voltametri

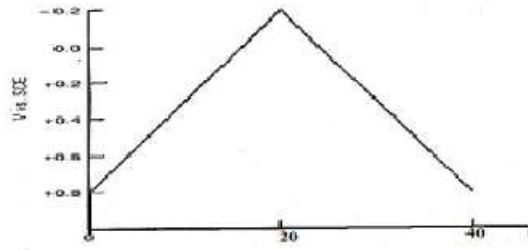
Çekoslovak kimyacı Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan voltametrimin özel bir tipi olan polarografi'den geliştirilmiştir. Voltametrimin hala önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tiplerinden çalışma mikroelektrodu olarak bir damlayan civa elektrodu kullanılması bakımından farklılık gösterir. Voltametri, inorganik kimyacı, fizikokimyacı ve biyokimyacılara, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının yüzeylerdeki adsorbsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının 13 temel çalışmalarını kapsayan, analitik olmayan amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır.

Voltametrde, bir mikro elektrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur [52].

2.14.1. Özel voltametrik teknikler

2.14.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

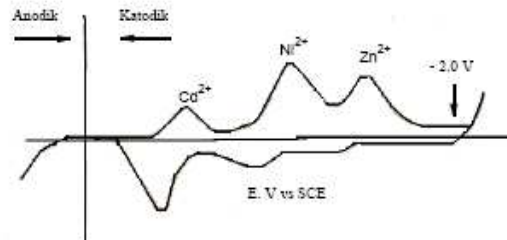
Hızlı lineer sweep voltametri de denilen dönüşümlü voltametri, çok yönlü ve yararlı bir teknik olup redoks reaksiyonlarının mekanizmasını incelemede ideal bir yöntemdir. Dönüşümlü voltametrde, karıştırılmayan bir çözeltideki küçük, durgun bir elektroda aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi, üçgen dalga şeklinde potansiyel uygulanır.



Şekil 2.39. Dönüşümlü voltametri uyarma sinyali

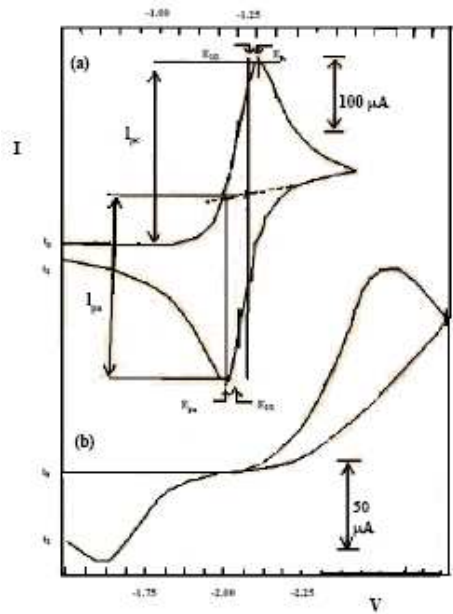
Şekil 3.39'da, potansiyel önce +0.8 V dan -0.2 V'a doğrusal değişir (SCE'ye karşı). Daha sonra, tarama yönü değişir ve potansiyel, başlangıçtaki +0.8 V değerine döner. Bu uyarma devri, birçok kez tekrarlanır. Ters yöndeki potansiyelle (bu örnekte -0.2 ve +0.8) switching potansiyeli denir [52].

Bir dönüşümlü voltamogramdaki önemli parametreler: E_{pk} , E_{pa} , i_{pk} , i_{pa} dır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları yaklaşık olarak eşittir ve pik potansiyelleri arasındaki fark $0.059/n$ mV'dir (25 °C için). Potansiyel tarama hızı, v arttırıldığında anodik ve katodik akımlar $v^{1/2}$ ile orantılı olarak artar. Tersinir bir sistem için $v^{1/2}$ ye karşı i_{pa} ya da i_{pk} değişimi doğrusaldır. Kinetik karmaşıklıklar olmadığı zaman tersinir bir sistem için i_{pa} / i_{pk} oranı birdir ve tarama hızından bağımsızdır. Dönüşümlü voltametri ile de pik potansiyelleri yeterince yakın maddeler yan yana saptanabilir. Dönüşümlü voltamogramlar; bilgisayar, osiloskop ya da hızlı bir X-Y kayıt cihazı ile kaydedilebilir. Tersinir olaylarda; anodik ve katodik pik akımları eşit büyüklükte olup pikler arasındaki potansiyel farkı $E_{pa} - E_{pk} = 2.22 RT / nF = 57/n$ (mV) eşitliğiyle bulunur.



Şekil 2.40. 0.1 M KCl yanında Cd^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının dönüşümlü voltamogramı

Tersinmez reaksiyonlarda anodik ve katodik pik akımları ayrılmaya başlar. Tersinmezlik sınırında, yani oksidasyon çok yavaş olduğundan anodik pik görülmez. Uygulanan potansiyelin değişim hızının bir fonksiyonu olarak, pik akımının incelenmesiyle elektrokimyasal reaksiyonların hız sabiti bulunabilir. Dönüşümlü voltametri, bileşiklerin redoks davranışını belirlemede, reaksiyon kinetiklerini ve rakip reaksiyonları açıklamada kullanılır. En çok kullanılan elektrotlar; Pt, C, Au, ve Hg dır. Alkoller, dioksan, asetonitril, dimetilsülfoksit ve dimetilformamit gibi susuz çözücülerde destek elektroliti olarak LiCl, LiClO₄ ya da tetraalkilamonyum tuzları kullanılır [52].

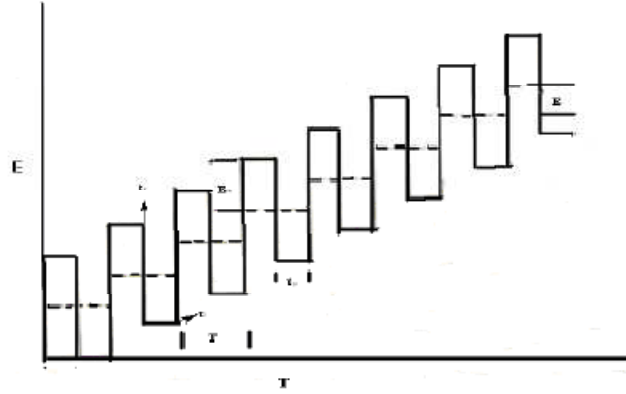


Şekil 2.41. a)Tersinir, b) Tersinmez reaksiyonlar için dönüşümlü voltamogramlar

Elektrokimyasal analizlerde, çapı 10 µm kadar küçük elektrotların büyük önemi vardır. Böyle elektrotlar ile ohmik düşme (IR) oldukça küçüktür. Ayrıca mikroeletrotların elektriksel çift tabaka kapasitansı da düşüktür. Bu nedenle elektrodun potansiyeli, klasik elektrotlarda çok daha hızlı değiştirilebilir (saniyede 500 kV kadar). Dönüşümlü voltametride potansiyelin hızlı taranması ile 1µs den daha kısa ömürlü türlerin incelenmesi olasıdır. Örneğin, son yıllarda Nafion kaplı karbon fiber mikroeletrotlar dönüşümlü voltametride kullanılmaktadır [52].

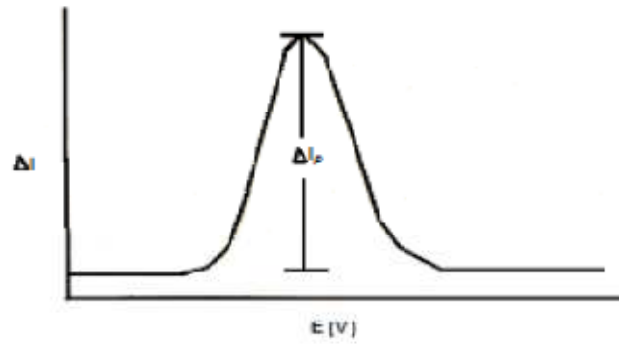
2.14.1.2. Kare dalga voltametrisi (SWV)

Kare-dalga polarografide kullanılan potansiyel rampası Şekil 2.42’de görüldüğü gibi bir DC rampasına bindirilmiş küçük genlikli kare dalgalardır. Şekildeki noktalı çizgiler basamakları göstermektedir. Basamaklı rampadaki her bir basamağın yüksekliği ΔE , 10 mV kadardır. Kare dalganın genliği E_{kd} , 50/nmV dolayında tutulur. Yani, incelenen maddenin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sırasında bir elektron kullanılıyorsa; E_{kd} 50 mV, iki elektronlu bir olayda ise 25 mV olmalıdır. Basamaklar üzerindeki her bir basamağın periyodu τ , kare dalga pulsun uygulama süresinin (t_p) iki katıdır.



Şekil 2.42. Kare dalga voltametrinde kullanılan voltaj rampası

Akım; t_1 anında her bir kare dalga pulsun sonunda ve t_2 anında bir sonraki puls uygulamadan hemen önce ölçülür. Bir puls programı, her puls sırasında uygulanan ortalama potansiyelin bir fonksiyonu olarak iki ölçüm arasındaki $(i_{t1} - i_{t2})\Delta t$ akımındaki değişimin grafiğidir. Diferansiyel puls polarografi de olduğu gibi polarogram, klasik polarogramın birinci türevinin şekline benzer Şekil 2.43’de gösterilmiştir.



Şekil 2.43. Bir kare dalga polarogramı

Puls polarografi ve diferansiyel puls polarografiden farklı olarak, tüm tarama, kare dalga polarografi sırasında tek bir damla üzerinde elde edilir. Çalışmalarda 5 s ya da daha uzun bir damla ömrü kullanılır. Damla ömrünü kontrol etmek için bir damla düşürücü kullanılır ve cihaz bilgisayar kontrollüdür.

Tarama hızı, kare dalganın frekansı ve bir basamağın ΔE değeriyle kontrollüdür. Kare-dalga frekansı genellikle 100-1000 Hz arasında değişir. Tipik değer ise 200 Hz lik bir dalga uygulanarak indikatör elektrot potansiyeli 1 V'luk potansiyel aralığında taranırsa, tarama aşağıdaki hesapta görüldüğü gibi 0.50 s olarak bulunur.

$$1 \text{ V} \times 1 \text{ devir} / 0.010 \text{ V} \times 1 \text{ s} / 200 \text{ devir} = 0.50 \text{ s} \quad (2.2)$$

Bu durumda; polarogram, damla ömrünün son 0.50 s'lik süresinde elde edilir. Kare dalga polarografinin en önemli avantajı, hızlı bir yöntem olmasıdır. Pik akımı ip tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar için görüldüğü gibi konsantrasyonla orantılıdır.

$$\Delta i_p = n F A D^{1/2} C \Delta \Psi (E - E_{kd}) / (\pi t p)^{1/2} \quad (2.3)$$

Burada $\Delta \Psi (E, E_{kd})$, ΔE ve E_{kd} 'in bir fonksiyonudur.

Kare dalga polarografi, DME ya da SDME kullanılarak uygulanabilir. Katı elektrot kullanılırsa; teknik kare dalga voltametri adını alır. Kare dalga polarografi, bir likit kromatografadan alınan bileşiklerin saptanmasında da kullanılabilir (Şekil 2.43). Her

zaman aralığında 0.4 V'luk bir tarama yapılır ve polarogram kaydedilir. Bileşikler, kromatografi kolonundan, yarı-dalga potansiyelleri yardımıyla ayrılırlar [52].

2.15. Spektroelektrokimya

Elektrokimya ve spektroskopi gibi iki farklı tekniğin kombinasyonu; anorganik, organik ve biyolojik moleküllerin redoks kimyasını incelemeye önemli yararlar sağlar. Oksidasyon basamakları; bir elektrottan elektronların uzaklaştırılması ya da bu elektroda elektronların katılmasıyla elektrokimyasal olarak değiştirilebilir. Elektroda bitişik çözeltilerdeki spektral ölçümler, elektrojenereasyon işlemleriyle anında yapılır. Böylece; spektroskopi, elektrolizlenen çözeltilerde oluşan elektrokimyasal olayların sonuçlarını gözlemek için bir yöntem olarak kullanılır. Elektrokimya ile birleştirilmiş optik yöntemlerden en çok kullanılanı Ultraviyole – Görünür Bölge – İnfrared bölgedeki absorpsiyon spektroskopidir. Absorpsiyon spektroskopisi, bu üç yöntemin biriyle gerçekleştirilir [52].

2.16. Ftalosiyanınların Diyot Olarak Kullanılması

Organik ince-film transistörler (OTFT), radyo-frekans tanımlama kimlik (RFID)'leri, organik ışık yayan diyot (OLED)'ler, elektronik kâğıt, sensörler, güneş pilleri, küçük kartlar ve katlanabilir ekranlar gibi birçok organik elektronik uygulamalar için, büyük ilgi çekmektedirler [53,57-59].

Bilinen inorganik TFT'lerle kıyaslandığında OTFT'ler, düşük maliyet, esnek altlık ile uyumluluk ve geniş alan işlemcisi gibi doğal avantajlara sahip olduğu görülmektedir. Alan-etkili mobilite, organik yarıiletkenlerin elektriksel taşıma verimi için yaygın olarak kullanılan bir parametredir. Alan-etkili mobilitenin büyüklüğü, organik malzemenin önemli bir karakteristiğidir, çünkü alan-etkili mobilite organik malzemenin akım taşıma kapasitesini tanımlar. Mevcut materyaller optimize edilerek ve yeni materyaller tasarlanarak bir organik yarıiletkenin mobilite artışı üzerine, birçok çalışma yapılmıştır [60].

İlk ince-film transistör (TFT), 1962'de Paul K. Weimer tarafından bildirildi [61]. 20 yıl sonraki raporlar, inorganik dielektrikler üzerine organik yarıiletkenleri kullanarak hazırlanan organik alan etkili transistör (OFET)'ler olarak ortaya çıktı [54,62,63]. Farklı organik dielektrikler test edilerek, yapılan tüm organik OFET'lerin ilk çalışmaları, Peng ve yardımcıları tarafından yapıldı [64]. OFET'lerin alanındaki en geniş ilgi [65,66], yük taşıma [67,68], OFET'ler için yarıiletkenler [69], geçit dielektrikler [70,71], plastik elektronik malzemelerdeki gelişim [55] ve sensörler olarak OFET'ler için çeşitli bilimsel makaleler yayınlandı [72]. Organik ince film transistör (OTFT)'ler, organik entegre devre ve polimer devre tasarımlarında ticari olarak uygulama alanına sahiptirler. En çok kullanılan yaygın malzeme şekli, geçit dielektriği için termal olarak büyütülen Si/SiO₂'nin kullanılmasıyla hazırlanan ince film silikon transistör (TFT)'ün görünüşünden dolayı üst kontaklı alt geçit transistörüdür. Ticari olarak mevcut yüksek kaliteli Si/SiO₂ altlıkların olması da avantaj sağlamaktadır. Son yıllarda, organik dielektriklerin kullanılmasıyla yüksek verimli OFET'ler elde edilmektedir [61,62,64-67,54-77]. Organik dielektrikler; (i) çözünebilir-işlemleri olabilir, (ii) saydam cam ve plastik yüzeylerde düzgün filmler sağlar, (iii) yüksek optik saydamlığından dolayı ışığa-duyarlı OFET'ler gibi optoelektronik için uygundur (iv) göreceli olarak küçük bir termal genleşme katsayısı ile termal olarak 200 °C'ye kadar kararlı olabilirler ve (v) 18'e kadar oldukça yüksek dielektrik sabitine sahip parçacıklar bulunur.

2.16.1. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanim (Pc)'ler, muhtemelen ilk bildirilen organik yarıiletkenlerdir [82] ve çok çalışılmaktadır. Fitalosiyanimler termal olarak 400 °C'ye kadar kararlıdır ve bunları vakum altında buharlaştırmak çok kolaydır. Alan etkisi 1970'lerin başlarında bir Pc'de gösterildi ve Pc ile ilk OFET'ler 1988 yılında yapıldı. Onların alan etkili mobilitesi, 0.0001 ve 0.01 cm²V⁻¹s⁻¹ arasında değişmektedir. Pc'lerin hem n- hem de p-tipi yarıiletkenler gibi davranacağı belirtilmesine rağmen, Pc esaslı OFET'lerin tümü p-tipidir. Pc'lerin temel dezavantajı, oksijene karşı aşırı hassas olmalarıdır [80].

Ftalosiyanimler, kusursuz optoelektronik ve kuvvetli optik soğurma özellikleri nedeniyle, organik yarıiletken olarak yaygın kullanım alanına sahip malzemelerdir.

Ftalosiyanimler, güneş pilleri ve fotoiletkenlerde geniş uygulama alanlarına sahiptirler [56].

2.16.2. Alan etkili transistörler

Alan etkili transistör, kaynak ve kanal adı verilen iki omik kontak arasında oluşturulan iletken kanallı bir levha olarak tanımlanan bir kapasitördür. Alan etki transistör (FET)'ler, mikroelettronikte çok önemli bir uygulama alanına sahiptir. Alan etkili transistör, ilk defa Lilienfeld tarafından 1930 yılında bulunmuştur [78]. Kahng ve Atala tarafından, silikon esaslı metal oksit yarıiletken alan etkili transistör (MOSFET), 1960 yılında ilk defa üretilmiştir [85]. 1986 yılında, politiyofen kullanılarak ilk bilinen organik alan-etkili transistör (OFET), yapılmıştır [86].

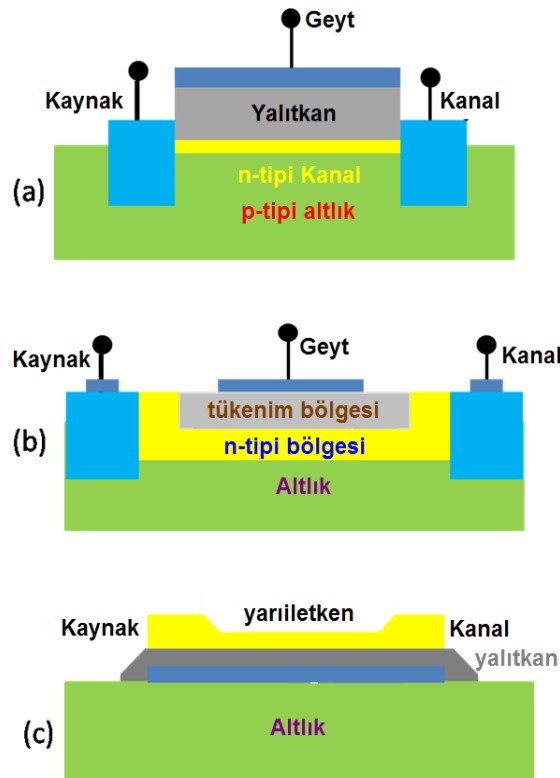
Şekil 2.44'de, FET'lerin üç farklı yapısı gösterilmektedir. Şekil 2.44a'da gösterilen metal-yalıtkan-yarıiletken alan etkili transistör (MISFET), p-tipi yarıiletkenden oluşmaktadır. Bunun üzerine iki n^+ bölgesi oluşturulmuştur. Kaynak ve kanal ohmik kontaktarı bu katkılı tabakaların üzerine kaplanılmıştır. Üçüncü elektrod olan ve kaynak-kanal (D) kanalının iletkenliğini değiştirmek için kullanılan geçit tabakası, yalıtkan tabakayı yarıiletken altlıktan yalıtmıştır. Şekil 2.44b'de gösterilen gösterilen metal-yarıiletken alan etkili transistör (MESFET)'de, n^+ kaynak ve kanal n-tipi altlık üzerine büyütülmüş ve bir Schottky engeli geçit elektrodunu yalıtmaq için kullanılmıştır. Son olarak da, Şekil 2.44c'de gösterilen ince film transistör (TFT), iki ohmik kontak ve yalıtkan geçit ile hazırlanan bir ince yarıiletken tabakadan oluşmuştur [68].

2.16.2.1. Metal-yalıtkan-yarıiletken alan etkili transistör

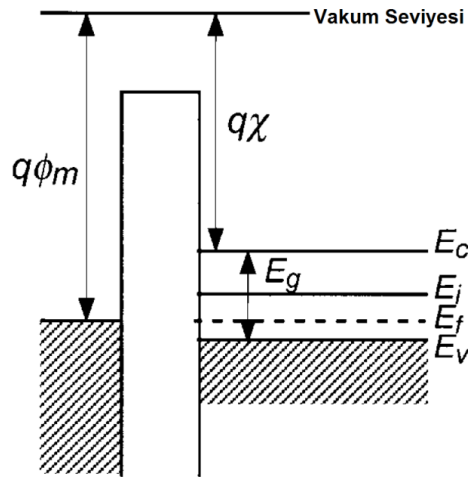
Bir p-tipi yarıiletken için ideal bir metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) diyodunun enerji bant diyagramı, Şekil 2.45'de gösterilmektedir. İdeal bir diyotta uygulanan sıfır voltajda bantları düzdür. Bu durumda ideal bir diyot için şu denklem yazılabilir:

$$\phi_m - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} + \phi_b \right) = 0 \quad (2.4)$$

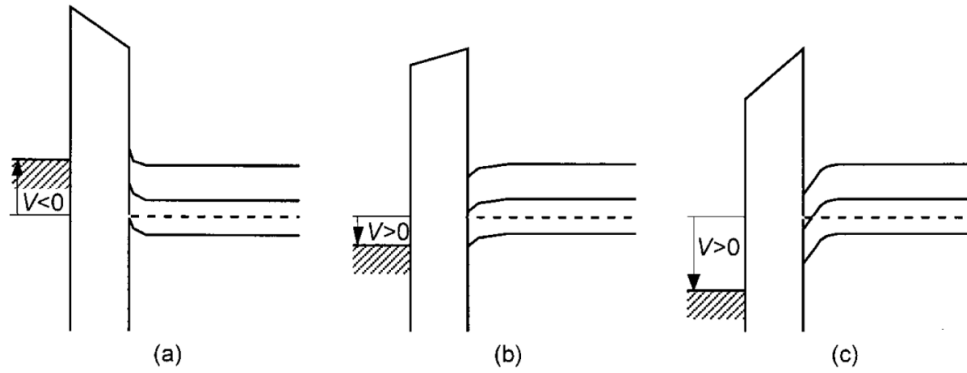
Burada ϕ_m metalin iş fonksiyonu, E_g yarıiletkenin yasak enerji aralığı, q saf elektron yükü ve ϕ_b , Fermi enerjisi ve esas Fermi enerjisi E_i (ki bu orta aralığa çok yakın bir yerdedir) arasındaki potansiyel farkıdır. İdeal olmayan durumda, yalıtkan-yarıiletken arayüzeyinde küçük bir bükülme oluşur ve düz-bant voltajı diye adlandırılan küçük bir V_{fb} potansiyeli, düz-bant şartlarını sağlamak için metale uygulanmalıdır. MIS diyoduna, pozitif veya negatif voltaj uygulandığı zaman, yalıtkan-yarıiletken ara yüzeyinde üç farklı durum gerçekleşir. Negatif bir voltaj için (Şekil 2.46a), bantlar yukarı doğru bükülür ve valans bandının üstü Fermi seviyesine daha yakın olur ve yalıtkan-yarıiletken ara yüzeyine yakın boşlukların toplanmasına sebep olmaktadır. Çoğunluk taşıyıcıların tükenimi, pozitif voltajın uygulanması durumunda oluşur (Şekil 2.46b). Metale daha büyük pozitif voltaj uygulandığı zaman, bantlar artık aşağı doğru bükülür ve sonuçta esas seviye Fermi seviyesiyle kesişir. Bu noktada, elektronların yoğunluğu, boşlukların yoğunluğundan fazladır ve biri inversiyon bölgesine girer.



Şekil 2.44. Alan etkili transistör (FET)'lerin üç çeşidinin şematik görünümü: (a) metal-yalıtkan-yarıiletken FET (MISFET), (b) metal-yarıiletken FET (MESFET) ve (c) ince film transistörü (TFT) [68].



Şekil 2.45. Denge durumunda ideal bir metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) yapının enerji bant diyagramı [80].



Şekil 2.46. Bir kutuplu MIS diyonu için (a) toplanma, (b) tükenim ve (c) terslenme bölgeleri durumundaki enerji bant diyagramları [80].

2.16.2.2. Çalışma prensipleri

Bütün durumlarda, kaynak kontağının toprağa bağlı olduğu kabul edilmektedir. Şekil 2.44a'da görüldüğü gibi, MISFET'in geçitine yeterince yüksek pozitif gerilim uygulandığı zaman, yalıtkan-yarıiletken ara yüzeyinde bir terslenme (inversiyon) tabakası oluşur ve bu da kaynak ve kanal (D) arasında iletim kanalını sağlar. Bu durum, transistöre göre değişmektedir. Bir MISFET yapısının temel avantajlarından biri, kaynak ve kanal kontakları altında hem n-kanalı hem de n^+ bölgelerinin olması ve p-tipi altlık arasındaki tükenim bölgesinin aynı altlık üzerine üretilen diğer malzemelerden yalıtımının sağlanmasıdır. Her iki n^+ bölgesi, ters-beslenmiş diyotlar gibi davrandığı için çok düşük kapalı akımlar da oluşur.

MISFET'in akım-voltaj karakteristikleri, kademeli kanal yaklaşımıyla (veya Shockley) hesaplanır ve kanal boyunca elektrik alanın değişimi ile ilgili elektrik yük yoğunluğu, kanal karşısındaki değişim ile ilgili elektrik yük yoğunluğundan daha küçüktür, $\left| \frac{\partial F_x}{\partial x} \right| \ll \left| \frac{\partial F_y}{\partial y} \right|$, burada F elektrik alan ve x ve y, sırasıyla yalıtkan-yarıiletken ara yüzeyine paralel ve dik yönleri belirtir. Bu durum genelde, kanal uzunluğu L, yalıtkan kalınlığından d_i daha büyük olduğu zaman gerçekleşir. Eğer yük mobilitesi sabit alınır, kanal akımı I_d ,

$$I_d = \frac{W}{L} \mu C_i \left\{ \left(V_g - 2\phi_b - \frac{V_d}{2} \right) V_d - \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2\varepsilon_s q N_a}}{C_i} \left[(V_d + 2\phi_b)^{3/2} - (2\phi_b)^{3/2} \right] \right\} \quad (2.5)$$

şeklinde kaynak-kanal voltajı V_d ve kaynak-geçit voltajı V_g 'ye bağlı olarak değişir. Burada, W kanal genişliği, C_i birim alan başına yalıtkan kapasitansı, ε_s yarıiletkenin dielektrik sabiti ve N_a p-tipi altlığın katkılama seviyesidir. Denklem (2.5); verilen bir kanal (D) voltajı için, öncelikle kanal akımının kanal voltajı ile lineer olarak arttığını (lineer bölge), daha sonra kanal akımının yavaş yavaş artıp sabit bir değere ulaştığını (doyum, saturasyon bölgesi) ifade etmektedir. Aynı zamanda bu denklem, geçit voltajı arttığı zaman kanal akımının artacağını da söylemektedir. Farklı geçit voltajları için, kanal akım-voltaj grafiğinin eğrileri Şekil 2.47'de gösterilmektedir. Küçük bir V_d için, denklem (2.5),

$$I_d = \frac{W}{L} \mu C_i \left(V_g - V_t \right) V_d \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir. Burada V_t , eşik voltajı olup güçlü terslenme bölgesinin başlangıcına karşılık gelir ve

$$V_t = 2\phi_b + \frac{\sqrt{2\varepsilon_s q N_a} (2\phi_b)}{C_i} \quad (2.7)$$

eşitliği ile verilmektedir. İki önemli teknolojik parametre, lineer bölgedeki kanal iletkenliği g_d ve trans iletkenliği g_m olup, sırasıyla,

$$g_d = \left. \frac{\partial I_d}{\partial V_d} \right|_{V_g = \text{sabit}} = \frac{W}{L} \mu C_i (V_g - V_t) \quad (2.8)$$

ve

$$g_m = \left. \frac{\partial I_d}{\partial V_g} \right|_{V_d = \text{sabit}} = \frac{W}{L} \mu C_i V_d \quad (2.9)$$

eşitlikleri ile verilmektedir. Doyum (saturasyon) bölgesinde, kanal akımı ve trans iletkenlik, sırasıyla

$$I_{d, \text{sat}} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_g - V_t)^2 \quad (2.10)$$

ve

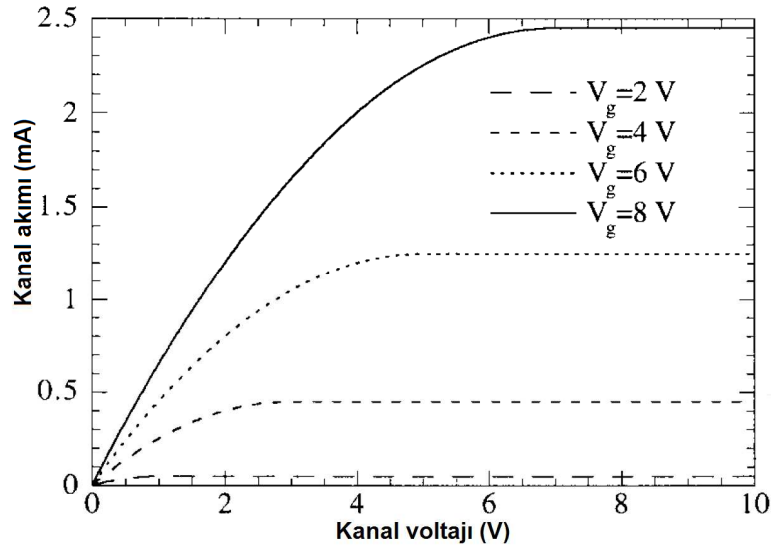
$$g_m = \frac{W}{L} \mu C_i (V_g - V_t) \quad (2.11)$$

eşitliği ile verilir.

MOS transistörü, kanal (D), geçit (G), kaynak (S) ve gövde (B) olmak üzere dört uçlu yapıdadır. Kaynak ve kanal arasında, kanal doğrultusundaki uzunluk kanal boyu (L), kanala çizilen normalin uzunluğu ise kanal genişliği (W) olarak tanımlanır. Bir MOSFET'in yapısı, genellikle kaynak ve kanal uçları simetrik yapıda olup, kaynak ve kanal bölgeleri birbirlerinin yerine kullanılabilen ve gerçek uçların seçilen uygulamada kullanılan kutuplama koşullarına göre belirlenebilmektedir.

MOS transistörünün geçit ucundan uygun seviyelerde bir gerilim uygulandığı zaman, kaynak ve kanal arasında akım iletimini sağlayan bir terslenme tabakası oluşur. Akım değeri, geçit ve kanal uçlarından uygulanacak gerilim değerine bağlı olacaktır.

Terslenme tabakasının oluştuğu geçit gerilimi değerine, eşik voltajı denilmektedir. Transistör karakteristiğinin tam ve doğru bir şekilde tanımlanabilmesi için, eşik voltajının doğru modellenmesi gerekmektedir.



Şekil 2.47. Farklı geçit voltajları için bir MISFET'in akım-voltaj karakteristikleri [80].

Eşik voltajına gÖre, tüm transistör karakteristiği; gÜçlü terslenme, zayıf terslenme (buna eşik altı bölgesi de denilmekte) ve orta terslenme bölgesi olmak üzere üç çalışma bölgesine ayrılmaktadır. Geçit gerilimi eşik geriliminin üzerine çıktığı zaman, terslenme yük yoğunluğu taban katkılama yoğunluğunun üzerinde çıkar ve MOSFET gÜçlü terslenme bölgesinde çalışır. GÜçlü terslenme bölgesinde, sÜrüklenme akımı etkindir. Geçit gerilimi eşik gerilimi değerinin altına indiği zaman, terslenme yük yoğunluğu da taban katkılama yoğunluğundan küçük duruma gelir ve transistör zayıf terslenme bölgesinde çalışır. Zayıf terslenme bölgesinde, difüzyon akımı etkindir. Geçit gerilimi eşik gerilimine çok yakın değerlerde iken terslenme yük yoğunluğu taban katkılama yoğunluğuna yakın bir değerde olur. BÖylece, MOSFET geçiş bölgesinde çalışır. Orta terslenme bölgesinde ise, hem difüzyon hem de sÜrüklenme akımı etkindir.

2.16.3. İnce film transistörler

İnce film transistör (TFT) kavramı, ilk kez 1962 yılında Weimer tarafından tanımlandı [87]. İnce film transistör, düşük iletkenlik malzemelerine uyarlanarak üretilmiş ve şimdilerde amorf silisyum transistörlerde kullanılmaktadır [88]. Şekil 2.44c'de gördüğü gibi, kaynak ve kanal (D) elektrotları doğrudan iletkenlik kanalına ohmik kontaklar oluşturularak, TFT elde edilmektedir. Burada, altlıktan malzemeyi yalıtım için hiçbir tükenim bölgesi bulunmaz. Düşük kapalı akımlar, sadece yarıiletkenin düşük iletkenliği ile sağlanmaktadır. MISFET'den önemli ikinci fark, TFT yalıtımlı bir geçit malzemesi olmasına rağmen, terslenme bölgesinde değil, toplanma bölgesinde çalışır. Bunun için, MISFET'ten TFT'ye kanal (D) akımının denklemleri dönüştürülürken dikkat etmek gerekir. Aslında, tükenim bölgesinin yokluğunda, denklem (2.5),

$$I_d = \frac{W}{L} \mu C_i \left(V_g - V_t - \frac{V_d}{2} \right) V_d \quad (2.12)$$

şeklinde sadeleştirilebilir. Buradaki eşik voltajı, bütün yarıiletken tabakasına eşit olan kanal iletkenliği için (düşük kanal voltajlarında) geçit voltajıdır. Eşik voltajı,

$$V_t = \frac{qNd}{C_i} \quad (2.13)$$

eşitliği ile verilir. Burada N, katkılama merkezlerinin yoğunluğudur (donörler veya alıcılar, yarıiletkenin n- veya p-tipine bağlı olarak). Denklem (2.13), tüm katkılama merkezlerini iyonlaşmış (iyonize) kabul etmektedir [80].

2.16.4. Organik alan etkili transistör karakteristikleri

2.16.4.1. Akım-voltaj karakteristikleri

Bell Labs grup tarafından farklı bir model önerilmiştir [90]. Onlar, sabit mobilitiyeyi ve tuzaklı-serbest malzemeleri varsaydılar, fakat iki ilginç gelişme tanımlandı. Birincisi, onlar kaynak ve kanala elektrotun ölçülebilir direncini ve yalıtkan tabaka içindeki sızıntıyı dikkate aldılar. Daha ilginç olanı, onlar aynı zamanda kısa kanalın kullanımı ile uyarılan iki etkiyi gerçekleştirmeye çalıştılar. Kanal uzunluğu, kaynak ve kanal tükenim tabakası genişliği ile kıyaslanabildiği zaman kanal kısılması diye adlandırılan durum oluşur, bu durumda kademeli kanal yaklaşımı artık geçerli olmaz. Böylece, kanal uzunluğu L yalıtkan bölgenin kanala uzunluğu ΔL ile ilişkisi, $L_1=L-\Delta L$ şeklindedir. $\Delta L=0$ durumunda $V_d < V_{d,sat}$ olur $\Delta L \propto V_{d,sat} - V_d$ durumunda $V_d > V_{d,sat}$ olur. Burada $V_{d,sat}$, kanal doyum (saturasyon) voltajıdır. Kanal kısılma etkisi, doyum (saturasyon) bölgesinde kanal akımının yavaş bir artışıdır, bu özellik Hotta ve Waragai [84] tarafından bildirilen dimetil oligotiyofen'ler için söz konusudur. İkinci kısa kanal etkisi, alana bağlı mobilitayla ilgilidir ve diğer organik malzemelerde görülen benzer bir durum 10^5 V/cm üzerinde kaynak-kanal alanları için oluşur.

Son zamanlarda OFET'lerin açma-kapama oranının hesaplanması için modeller geliştirilmiştir. OFET'lerin çalışma modunu tamamiyle tanımlamak için toplanma bölgesinin yeterli olmadığını görülmüştür, ayrıca tükenim moduda çalışıldı ve bu geçit voltajının işareti tersine çevrildiği zaman oluşur. Tükenim bölgesi için, Şekil 2.48 gösterilebilir. Şekil 2.48, yariletken önemli katkılama seviyesine sahip olması durumunda gerçekleşir. Sıfır geçit voltajında, bir kanal (D) akımı akar ve pozitif bir geçit besleme uygulanarak azalmaktadır (p-tipi materyal durumunda). Tükenim bölgesinin prensibi, MESFET'inkine oldukça benzer olup, MESFET'lerden farklılıkları da vardır. MESFET'in aksine TFT bir yalıtkan geçit cihazıdır. Buna göre,

$$W(x) = \sqrt{\frac{2\epsilon_s[V(x)+V_{bi}-V_g]}{qN_d}} \quad (2.14)$$

denklemini,

$$W(x) = \frac{\epsilon_s}{C_i} \left[\sqrt{1 + \frac{2C_i^2(V_g - V_{fb} + V(x))}{qN\epsilon_s}} - 1 \right] \quad (2.15)$$

şeklinde değişir [80]. Burada, V_{fb} düz bant potansiyeli, N ise katkılamaların (yarı iletkenin n veya p -tipi olmasına bağlı olarak donör veya akseptörün) konsantrasyonudur. Kanal akımı,

$$dV = I_d dR = I_d \frac{dx}{q\mu N_d Z[d - W(x)]} \quad (2.16)$$

eşitliği integre edilerek elde edilir. Denklem (2.16)'da, genelde inorganik yarıiletkenlerde olduğu gibi, taşıyıcıların konsantrasyonunun donör konsantrasyonuna N_d eşit varsayıldığı görülmektedir. Thiais grubunun modelinde [80], katkılama seviyesi N ve taşıyıcı yoğunluğu n arasında bir ayırım tanımlanır. En basit durumuyla, dielektrik kapasitansı $C_s = \epsilon_s/d$, C_i 'den daha büyük ve yarıiletken film, yalıtkan tabakadan daha ince olduğu OFET'lerde söz konusudur. Lineer ve doyum (saturasyon) bölgelerindeki kanal akımı, sırasıyla

$$I_d = \frac{W}{L} \mu \frac{n}{N} C_i (V_p - V_g) V_d \quad (2.17)$$

ve

$$I_{d,sat} = \frac{W}{2L} \mu \frac{n}{N} C_i (V_p - V_g)^2 \quad (2.18)$$

ile verilir ve kısırılma voltajı,

$$V_p = \frac{qNd^2}{2\epsilon_s} \left(1 + 2 \frac{C_s}{C_i} \right) + V_{fb} \approx \frac{qNd}{C_i} + V_{fb} \quad (2.19)$$

ile verilir.

Eğer tükenim ve toplanma bölgelerindeki mobilite, aynı olduğu varsayılırsa, n ve N arasındaki fark, bozukluklar tarafından uyarılan tuzaklara atfedilmektedir. 6T için n/N oranını 10^{-2} ile 10^{-3} arasında bulunması ilginçtir, fakat bu oran DH6T için 1'e yakındır. Ayrıca denklem (2.19)'dan, açma-kapama oranının gelişimi, kısırılma voltajı azaltılarak sağlanabilir ve bu hem yarıiletken filmin kalınlığı hem de onun katkılama seviyesi azaltılarak yapılabilir.

n ve N arasındaki bir diğer farklılık da Brown ve meslektaşları, tarafından bildirilmiştir [70,83], onlar bu farklılığı Fermi seviyesinin altındaki durumların dağılımına atfetmektedirler. n/N oranı, düzensiz bir polimerde (politiyofen'in türevi) 0.01 ve düzenli pentasende 0.25 olarak bulundu. Bu araştırmacılar, ayrıca yaptıkları OFET'lerin açma-kapama oranını tahmin etmek için bir model de geliştirdiler [70]. Onlar, yarıiletkenin katkılama seviyelerine bağlı olarak iki sınırlayıcı durum tanımladılar. Yüksek katkılama seviyesinde, açma-kapama oranı,

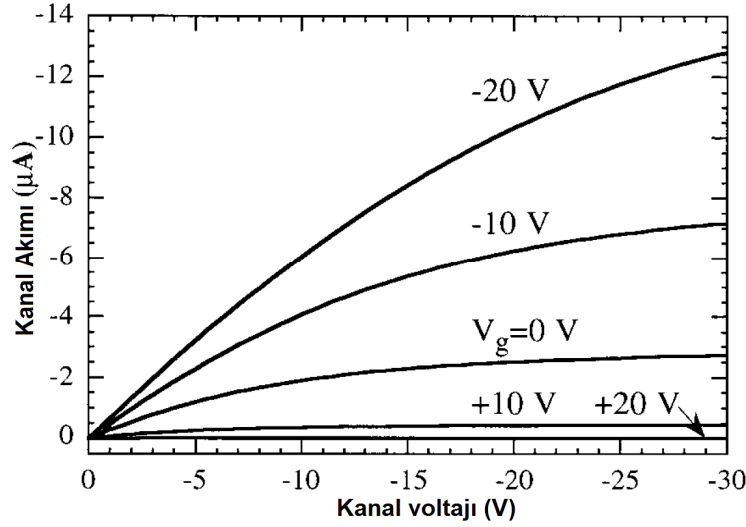
$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = 1 + \frac{\mu C_i V_d}{\sigma 2d} \quad (2.20)$$

ile verilir. Fakat düşük katkılama seviyesinde açma-kapama oranı

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = \frac{\mu C_i^2 V_d^2}{\sigma q N_a d^2} \quad (2.21)$$

ile verilir.

Açıkçası, açma-kapama oranı sadece mobilitenin iletkenliğe oranına bağlı değildir. Ayrıca, birim alan başına yüksek kapasitansa sahip yalıtkan kullanılarak ve yarıiletken tabakanın katkılama seviyesi ve kalınlığı azaltılarak açma-kapama oranı artırılabilir.



Şekil 2.48. Bir DH6T-esaslı OFET'in, hem toplanma ($V_g < 0$) hem de tükenim ($V_g > 0$) durumundaki kanal akım-voltaj karakteristiği [80].

Şekil 2.48'de görüldüğü gibi, kanal (D) akımı, kanal voltajı ile artmakta ve transistörün aktif kanalının kısıtılmasından dolayı bir doyuma ulaşmaktadır. Bir lineer bölgede kanal (D) akımı,

$$I_{ds} = \frac{w}{L} \mu C_i \left[(V_g - V_{th}) V_d - \frac{V_d^2}{2} \right] \quad (2.22)$$

ile ifade edilebilir [91]. Burada I_{ds} kanal(D)-kaynak(S) akımı, w kanal genişliği, L kanal uzunluğu, C_i oksit tabakasının kapasitansı, V_g geçit voltajı, μ mobilite ve V_{th} eşik voltajıdır. Öte taraftan, doyum (saturasyon) bölgesindeki kanal (D) akımı,

$$I_{ds} = \frac{w}{2L} \mu C_i (V_g - V_{th})^2 \quad (2.23)$$

ile ifade edilebilir [68]. Bir transistörün V_{th} ve μ değerleri V_g 'ye karşı $I_{ds}^{1/2}$ grafiklerinden belirlenmektedir. Transistör için toplam tuzak yoğunluğu,

$$N_{tuzak} = \frac{C_i |\Delta V_{th}|}{q} \quad (2.24)$$

ile belirlenebilir [92]. Organik ince film transistörü için ters alt-eşik eğimi SS,

$$SS = \frac{kT}{q} \ln 10 \left(1 + \frac{C_{dep} + C_{it}}{C_{ox}} \right) \quad (2.25)$$

şeklinde tanımlanabilir [93]. Burada, C_{dep} tükenim kapasitesi, C_{it} ara yüzey kapasitesi ve C_{ox} oksit tabakasının kapasitansıdır. I_{on}/I_{off} ve S değerleri, V_g 'ye karşı $\log(I_{ds})$ grafiğinden belirlenmektedir. Bir transistörün çalışma mekanizmalarının analizi için,

$$I_{ds} = kV^m \quad (2.26)$$

ifadesi kullanılmaktadır [93]. Burada, k bir sabit ve m yük taşıma mekanizmasını belirleyen üs'dür. Çift logaritmik skalada, daha yüksek voltajlarda, $\log V$ 'ye karşı çizilen $\log I$ eğrileri lineer bir bölgeyi gösterir, bu lineer bölge akım taşıma mekanizmasının bir yük taşıma mekanizması ile kontrol edileceğini gösterir.

2.16.4.2. Mobilite

Sürüklenme mobilitesi μ , yük taşıyıcı hızının v , elektrik alana E bölümü olarak tanımlanmaktadır. Bir OFET'de, mobilite, temel bağıntıdan çıkarılabilir.

$$\mu = \frac{v}{E}, \quad v = \frac{I_{DS}}{WQ} \quad (2.27)$$

Burada W , OFET kanalının genişliği ve Q kanal alan başına uyarılan yüküdür. Eğer I_{DS} , $|V_{DS}| \ll |V_{GS} - V_T|$ besleme şartı altında ölçüldüğü zaman, tüm kanal boyunca elektrik alanı yaklaşık olarak sabit olup E ifadesi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$E = \frac{V_{DS}}{L} \quad (2.28)$$

Burada L kanalın uzunluğudur. Ayrıca bu besleme şartında, Q kapasitans-voltaj (C - V) ölçümleri ile belirlenebilir, kanalda uyarılan toplam yük kanal boyunca

dağılmaktadır. Uyarılan yük ve mobilitayı belirlemek için C-V ölçümlerinin bu kullanımı, silikon MOSFET'leri karakterize etmek için kullanılmıştır [78].

Tekrarlı döngülerin çok olmasından dolayı (tipik olarak 10^{10} ve 10^{13} arasında), mobilite,

$$\mu = d/(\tau F) \quad (2.29)$$

ile doğrudan tahmin edilebilir, burada F elektrik alanın büyüklüğü, d yükler tarafından katledilen toplam mesafe (alana bağlı, sıçrama yönüne bağlı olarak pozitif ve negatif katkılar olarak özetlenebilir) ve τ transfer oranlarının tersinin toplamı olarak hesaplanan toplam zamandır [79].

2.16.4.3. Alt eşik salınım değeri

Herhangi organik ince film transistörünün performansı için, önemli bir parametre olan alt-eşik salınım değeri, transistörün açma hızının bir ölçüsüdür. Alt eşik salınım değeri, bir transistörün açma-kapama oranı logaritmik olarak artan çıkış akımının açık durumundan kapalı durumuna bağlı olarak (V/decade) tespit edilmektedir. Hesaplanan eşik salınım değeriyle, farklı yalıtkanlar üzerine kaplanan organik yarıiletken malzemelerin transistör karakteristikleri üzerine etkisi incelenip, transistörün verimli/verimsiz bir transistör olduğu anlaşılmaktadır [81].

2.16.4.4. Açma/kapama oranı

Alan etkili transistörler için önemli bir diğer parametre ise, açma/ kapama oranıdır. Açma/kapama oranı, transistörün transfer karakteristiğindeki (V_g 'ye karşı $\log(I_{ds})$ grafiğindeki) açık durumdaki kanal akımının kapalı durumdaki kanal akımına oranına olarak tespit edilir. Alan etkili transistörün iyi bir anahtarlama karakteristiğine sahip olması için, açma/kapama oranının yüksek olması gerekir. Açma/kapama oranı, kaynak-kanal elektrodlarındaki kontak direnci etkisi ihmal edilirse, transistörün mobilitasına, geçit yalıtkanın kapasitansına ve organik yarıiletken malzemenin iletkenliğine bağlı olarak değişir [81].

2.16.4.5. Geçiş iletkenlik değeri

İki önemli teknolojik parametre, lineer bölgedeki kanal iletkenliği g_d ve geçiş iletkenliği g_m olup sırasıyla [80]

$$g_d = \left. \frac{\partial I_d}{\partial V_d} \right|_{V_g = \text{sabit}} = \frac{W}{L} \mu C_i (V_g - V_t) \quad (2.30)$$

ve

$$g_m = \left. \frac{\partial I_d}{\partial V_g} \right|_{V_d = \text{sabit}} = \frac{W}{L} \mu C_i V_d \quad (2.31)$$

ile verilmektedir. Doyum bölgesinde, kanal akımı ve transiletkenlik, sırasıyla

$$I_{d, \text{sat}} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_g - V_t)^2 \quad (2.32)$$

ve

$$g_m = \frac{W}{L} \mu C_i (V_g - V_t) \quad (2.33)$$

ile verilmektedir.

2.16.4.6. Eşik voltajı

Mobilite, eşik voltajı gibi transistör parametreleri, transistörde kullanılan yalıtkan malzemenin kimyasal yapısına ve dielektrik özelliklerine bağlıdır [89].

Geleneksel MOSFET'lerde eşik voltajı, önemli bir teknolojik parametre olup, devre modelinde önemli bir rol oynar. Eşik voltajını bulmak için, çeşitli metodlar geliştirildi. Bu metodların yeni bir gelişimi Ortiz-Conde ve arkadaşları tarafında ileri sürüldü [94]. Denklem (2.32)'ye göre, eşik voltajı lineer bölgede düz bir çizgi şeklinde olup, $V_G = V_T$ 'de V_G eksenini kesmektedir. Fakat, geçit voltajına bağlı mobilite ve kontak direnci gibi birkaç etkiden dolayı, asıl eğri gerçek düz bir çizgi

değildir. Bunun yerine, düşük geçit (G) voltajlarında yukarı doğru bir eğrilik, yüksek voltajlarda ise aşağı doğru bir eğrilik göstermektedir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Çalışmanın Amacı

Fonksiyonel grup içermeyen metalli ve metallsiz ftalosiyanimler kuvvetli $\pi-\pi^*$ etkileşimlerinden dolayı organik çözücülerde (agregasyon) kümeleşirler. Bu nedenle çok fazla çözünmezler. Tetra-sübstitüye ftalosiyanimler; yapısal izomerlerinin oluşumundan, sterik engelden ve halkaya bağlı fonksiyonel grupların asimetrik düzenlenmelerinden doğan yüksek dipol momentlerinin olmasından dolayı okta-sübstitüye ftalosiyanimlere kıyasla organik çözücülerde daha çok çözünme özelliği gösterirler. Bu sebeple bu çalışmada ftalosiyanim halkasının α -(non-periferal) ve β -(periferal) pozisyonlarına farklı fonksiyonel gruplar takılarak çeşitli özellikleri incelenmiştir.

Ftalosiyanimlere fonksiyonel grup takıldığında Q band absorpsiyonlarının dalga boylarında kayma gözlenir. Bu durum maviye (batokromik) ve kırmızıya (hipsokromik) kayma şeklinde tanımlanır. α - (non-periferal) fonksiyonlu ftalosiyanimlerin Q band absorpsiyonların da β - (periferal) fonksiyonlulara göre biraz daha kırmızıya kayma gözlenir. Kırmızıya kayma ftalosiyanimin HOMO-LUMO enerji aralığında indirgenme olduğunda halkada elektron yoğunluğu artmasıyla kendini gösterir. Bu yüzden halkada elektron yoğunluğunu artıran fonksiyonel gruplar kırmızıya kaymayı artırır. Aynı zamanda bazı özel Mn^{2+} , Ti^{4+} ve V^{4+} gibi metal iyonları da kırmızıya kaymaya neden olmaktadır [95,96].

Komplekslere bağlanan sübstitüentlerin farklı olması ve/veya sübstitüentlerin kompleks içinde bağlı olduğu (α - ve β -) pozisyonları dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametri ve in-situ spektroskopik ölçümlerinin yanında, Pb gibi halkadan kolayca ayrılabilen bazı metal iyonlarının kompleks içindeki davranışlarını bile etkilemektedir. α -(non-periferal) fonksiyonlu ftalosiyanimlerin indirgenmiş ve

yükseltgenmiş türlerinin ölçülen Q band absorpsiyonların da β -(periferal) fonksiyonlulara göre biraz daha kırmızıya kayma gözlenir. Elektron verici fonksiyonel gruplar merkez metal iyonu üzerindeki elektron yoğunluğunu artırdığı için daha kolay yükseltgenirken, elektron çeken gruplar ise merkez metal iyonu üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltarak daha kolay indirgenmesini sağlar [97].

Bazı metal iyonları altılı koordinasyonu tercih eder. Bu durumda ftalosiyanın halkasının aksiyel konumlarında eğer ligand bağlı değilse, bu konumlara aksiyel ligandların veya donör solventlerin bağlanması bile ftalosiyanınlerin redoks aktivitesini etkiler [98].

NIR absorplama özelliği olan α -süstitüye Mn ftalosiyanınlerin (**20**) yarı iletken ve metal/organic yarı iletken özelliği; elektriksel iletkenlik-sıcaklık, optik absorpsiyon ve akım-voltaj karakteristik metotları ile araştırılmıştır. Elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla artması α -süstitüye mangan ftalosiyanınlerin organic bir diyot olarak kullanılabilmesini sağlayan yarı iletkenlik özelliğinin olduğunu kanıtlamıştır [133].

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

N,N-dimetilaminoetanol (NNDMAE), 3-merkpto-1,2-propandiol, 3-merkpto-1-hekzanol, 6-merkpto-1-hekzanol, $MnCl_2$, $Zn(Cl)_2$, $Fe(O_2CMe)_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$, $Pb(O_2CMe)_2$, DMF (Dimetilformamid), DMSO (Dimetilsülfoksit), piridin, MeOH (metanol), THF (tetrahidrofuran), asetonitril (CH_3CN), propanol (PrOH) potasyum karbonat (K_2CO_3), Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), sodyum sülfat (Na_2SO_4 , silikajel, aseton, diklormetan (CH_2Cl_2), kloroform ($CHCl_3$), DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene), TBAP (Tetrabutyl amonyum perklorat).

3.3. Kullanılan Cihazlar

İnfrared spektroskopisi	: Scimadzu IR Solution 1.30
Ultraviyole-Visible spektroskopisi	: Agilent 8453
NMR Spektroskopisi	: Bruker 300
MALDI TOF	: MALDITOF mass spectrometer
Voltametri Ölçümleri	: Gamry Reference 600 potentiostat/galvanostat
Direnç-frekans ve seri direnç ölçümleri	: HIOKI 3532 LCR meter
Akım-voltaj ölçümleri	: GPIB data transfer PC Computer

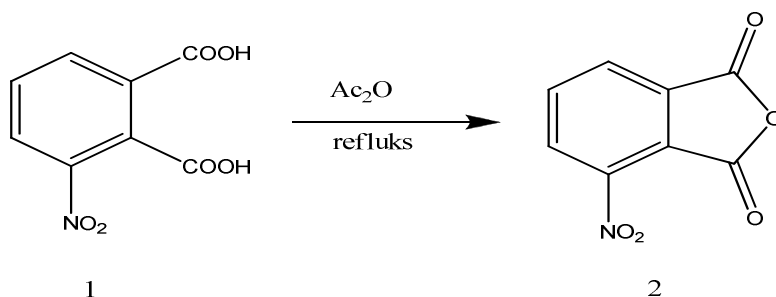
3.4. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.4.1. Ftalonitrillerin sentezi

3.4.1.1. 3-Nitroftalonitril [99]

3-Nitroftalik anhidrit (**2**); 3-Nitroftalik asit (**1**) (30.0 g, 0.14 mol) bir yuvarlak balonda asetik anhidrit (27 mL) içerisinde ısıtılarak çözülür. Sonrasında reaksiyona 10 dk boyunca refluks edilerek devam edilir. Oluşan sarı çözelti porselen bir kap içerisine dökülüp, soğumaya bırakılır. Oluşan sarı çökelek dietil eter ile yıkanır. Oluşan çökelek kurumaya bırakılır.

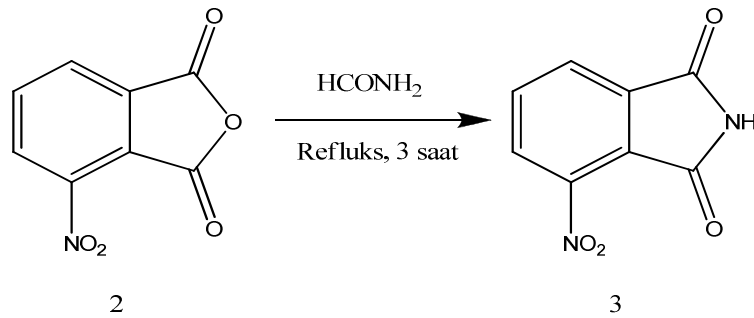
Verim= 26.0 g (% 86)



Şekil 3.1. 3-Nitroftalik anhidrit (**2**) sentezi

3-Nitroftalimid (3); 3-nitroftalik anhidrit (**2**) (25.0 g, 0.13 mol) formamid (32 mL) içerisinde 3 saat boyunca refluks edilir. Oluşan karışım soğutulup, süzülür ve su ile yıkanır, 60 °C’de kurumaya bırakılır.

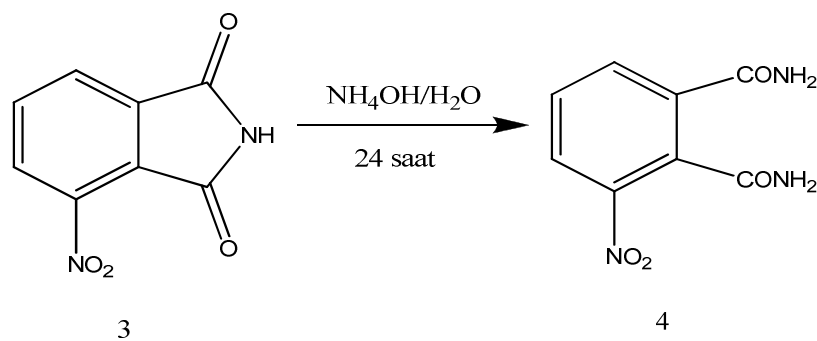
Verim= 22.0 g (% 88)



Şekil 3.2. 3-Nitroftalimid (**3**) sentezi

3-Nitroftalamid (4); 3-nitroftalimid (**3**) (21.0 g, 0.11 mol) % 25’lik amonyak çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca karıştırılır. Karışım süzülüp, amonyağın aşırısını uzaklaştırmak için soğuk su ile yıkanır. Ürün 110 °C’de kurutulur.

Verim= 18.0 g, (% 85)

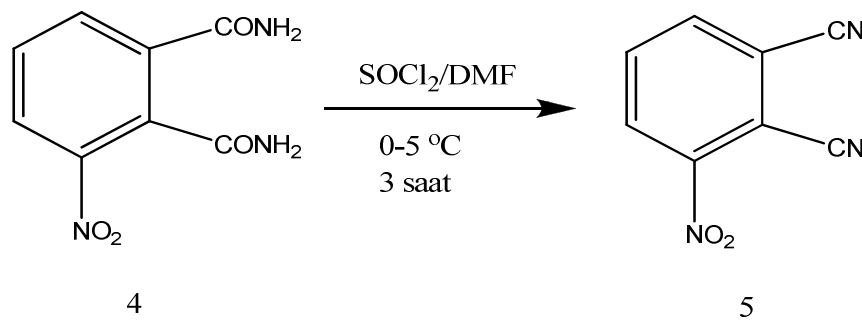


Şekil 3.3. 3-Nitroftalamid (**4**) sentezi

3-Nitroftalonitril (5); Kuru DMF (167 mL) azot atmosferi altında üç boyunlu bir reaksiyon balonuna konur ve sonrasında buz banyosundan yararlanarak ortamın sıcaklığı 0 °C’ye getirilir. Bu sıcaklık korunarak damla damla tiyonil klorür (17 mL)

reaksiyon ortamına ilave edilir. Daha sonra sıcaklık tekrar oda sıcaklığına getirilip, 30 dk boyunca karıştırılır. Sıcaklık tekrar 0 °C'ye getirilip hemen sonrasında 3-Nitroftalamid (**4**) (20.0 g, 0.10 mol) karıştırarak reaksiyon ortamına ilave edilir. Karışım 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Sonra karışım parçalanmış buz ortamına (yaklaşık 200 g) dökülüp, süzülür. Oluşan soluk sarı çökelek 110 °C'de kurutulur.

Verim= 17.0 g, (% 85)

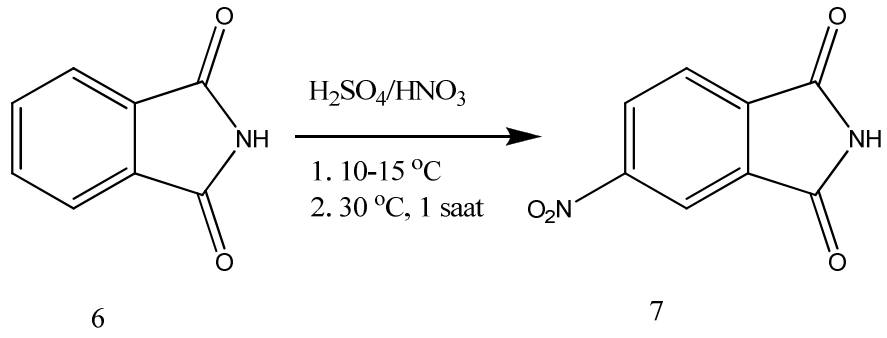


Şekil 3.4. 3-Nitroftalonitril (**5**) sentezi

3.4.1.2. 4-Nitroftalonitril [100]

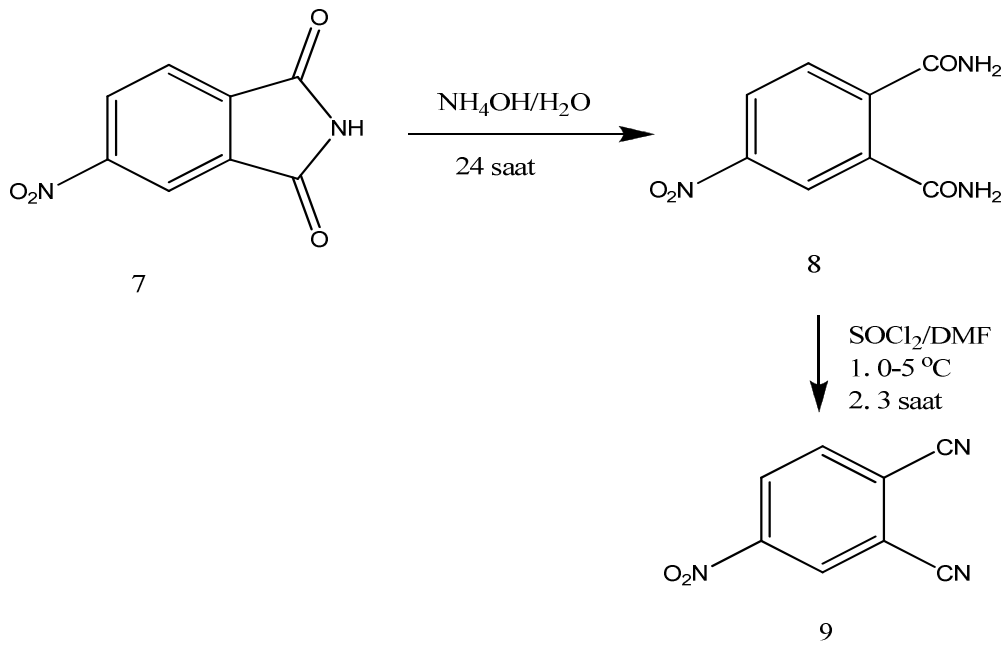
4-Nitroftalimid (**7**); % 95'lik H₂SO₄ çözeltisine % 55'lik HNO₃ çözeltisi ilave edilip, karışımın sıcaklığı buz banyosundan yararlanarak 15 °C'ye getirilir. Ortamın sıcaklığı 10-15 °C'yi aşmayacak şekilde, ftalimid (**6**) (30.0 g, 0.20 mol) asit çözeltisine karıştırarak ilave edilir. Sonra sıcaklık 35 °C'ye getirilip, 1 saat daha bu sıcaklıkta karıştırmaya devam edilir. Daha sonra sıcaklık 0 °C'ye getirilir. Oluşan sarı çözelti parçalanmış buz ortamına (yaklaşık 200 g) dökülür. Karışım süzülür ve su ile yıkanır. Ürün 110 °C'de kurutulur.

Verim= 26.0 g, % 86



Şekil 3.5. 4-Nitroftalimid (7) sentezi

4-Nitroftalamid (8) (Verim= 26 g, % 87) ve 4-Nitroftalonitril (9) (Verim= 26 g, % 85) bileşiklerin sentezi (4) ve (5) nolu bileşiklerin sentezi ile benzerdir.



Şekil 3.6. 4-Nitroftalonitril (9) sentezi

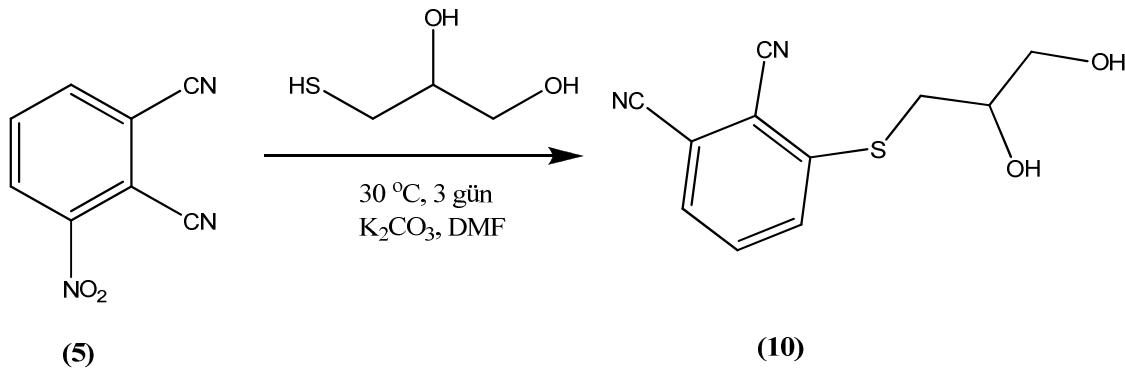
3.4.1.3. 3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (10) [101]

3-merkapto-1,2-propandiol (1.25 g, 11.56 mmol) kuru DMF' de çözülür ve sonra bu çözeltiliye (2 g, aşırısı) K_2CO_3 ve 3-nitroftalonitril (5) (2.00 g, 11.56 mmol) ilave edilir. Azot atmosferi altında 30 °C'de üç gün boyunca reaksiyona devam edilir. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edilir. Daha sonra karışım oda sıcaklığına getirilir ve 200 mL buzlu su karışımına dökülür. Kremi çözelti süzülür ve su ile yıkanır. Ham ürün THF'de çözülür ve tekrar süzülür. Elde edilen ürün silika jel üzerinden $CHCl_3$: MeOH (5:1) ile kromatografi edilir. Son olarak ürün vakumda kurutulur.

Verim = 1.12 g (41.3 %)

E.n. = 114 °C.

MA = 234 g/mol



Şekil 3.7. 3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (10)

Tablo 3.1. (10)'a ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	56.41	4.27	11.96
Pratik	54.94	4.55	11.48

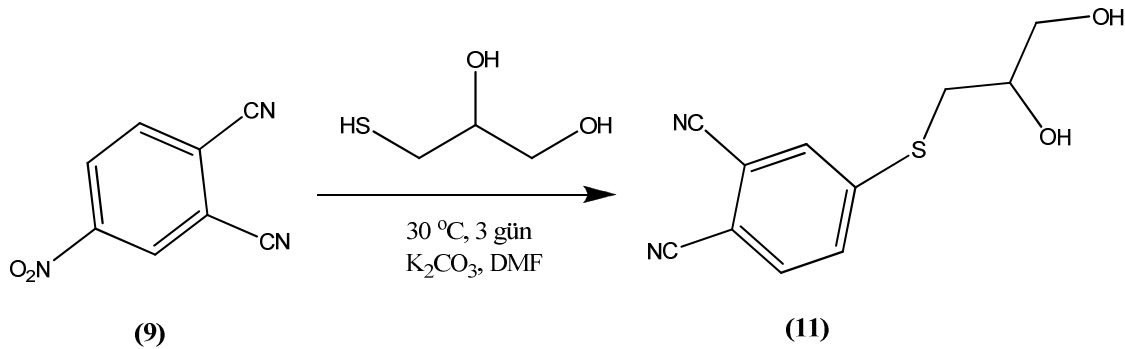
3.4.1.4. 4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11) [101]

3-merkapto-1,2-propandiol (1.25 g, 11.56 mmol) kuru DMF' de çözülür ve sonra bu çözeltiliye (2 g, aşırısı) K_2CO_3 ve 4-nitroftalonitril (9) (2.00 g, 11.56 mmol) ilave edilir. Azot atmosferi altında $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de üç gün boyunca reaksiyona devam edilir. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edilir. Daha sonra karışım oda sıcaklığına getirilir ve 200 mL buzlu su karışımına dökülür. Kremi çözeltili süzülür ve su ile yıkanır. Ham ürün THF'de çözülür ve tekrar süzülür. Elde edilen ürün silika jel üzerinden $CHCl_3$: MeOH (5:1) ile kromatografi edilir. Son olarak ürün vakumda kurutulur.

Verim = 1.45 g (53.6 %)

E.n. = $110\text{ }^\circ\text{C}$.

MA = 234 g/mol



Şekil 3.8. 4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11)

Tablo 3.2. (11)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	56.41	4.27	11.96
Pratik	55.22	4.28	11.54

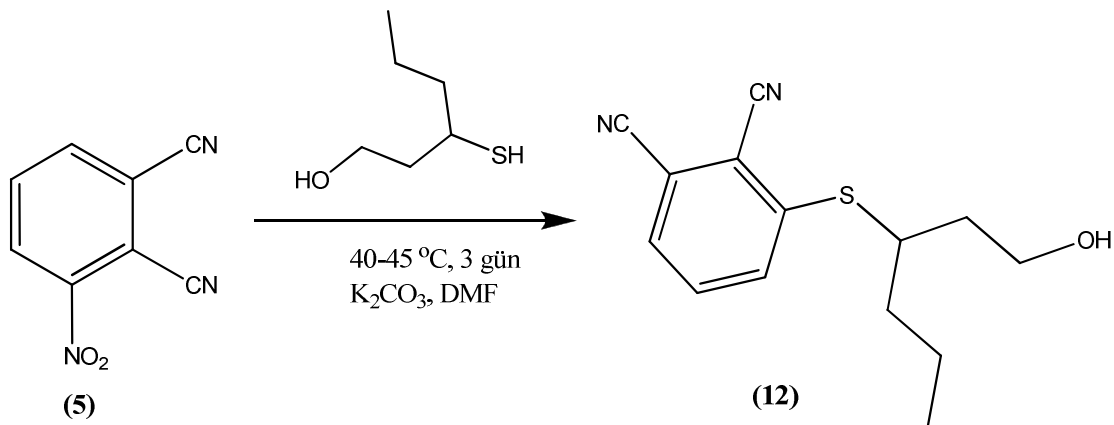
3.4.1.5. 3'(1-Hidroksiheksan-3yltiyo)-ftalonitril (12) [102]

3-Merkapto-1-hekzanol (0.77 g, 5.78 mmol) ve 3-nitroftalonitril (5) (1.00 g, 5.78 mmol) 10 mL kuru DMF'de çözülür ve azot atmosferinde 40 °C'de 1 saat boyunca karıştırılır. Son olarak (1.20 g, 8.67 mmol) K₂CO₃ çözelti ortamına yarım saatte porsiyon olarak ilave edilir. Reaksiyon azot atmosferinde 40–45 °C'de 3 gün boyunca karıştırarak devam edilir. En sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve yaklaşık 150 mL buzlu suya dökülür. Elde edilen kremi çökelek süzülür ve nötraleşene kadar su ile yıkanır. Ham ürün 30 mL CHCl₃'da çözülür ve reaksiyona girmemiş başlangıç ürünlerinden uzaklaştırmak için 50 mL 5%'lik NaHCO₃ çözeltisi ile muamele edilir. Kremi çözelti Na₂SO₄ yardımı ile kurutulur ve sonra süzülür. Karışımdaki kloroform döner buharlaştırıcı (evaporatör) yardımıyla ortamdaki uzaklaştırılır. Kremi renkte bir toz ürün elde edilir. Ürün silikajel içeren bir kolonda CHCl₃ ve MeOH (100/5) karışımı ile kromatografi edilir. Son olarak saf ürün vakum ortamında kurutulur.

Verim = 1.26 g (% 83.8)

E.n. = Yağmsı

MA = 260 g/mol



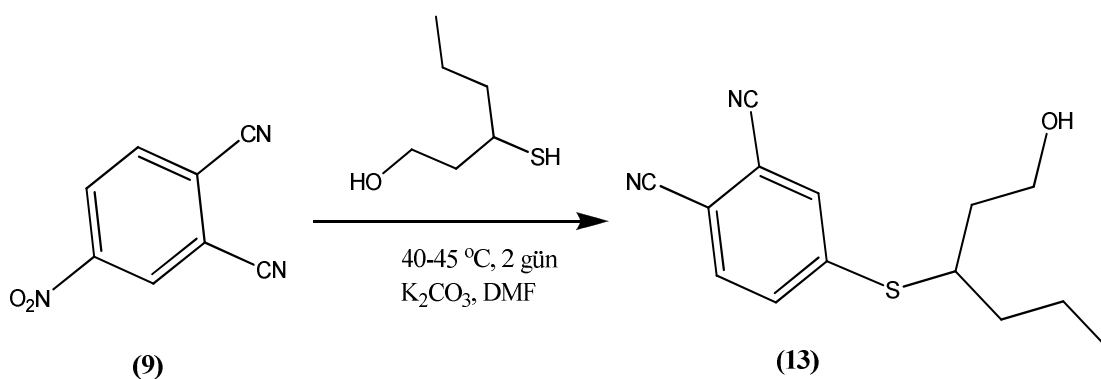
Şekil 3.9. 3'(1-Hidroksiheksan-3yltiyo)-ftalonitril (12)

Tablo 3.3. (12)'ye ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	64.62	6.15	10.77
Pratik	64.11	6.12	10.38

3.4.1.6. 4'(1-Hidroksihekzan-3yltiyo)-ftalonitril (13) [103]

3-merkaptto-1-hekzanol (1.55 g, 12.00 mmol, aşırısı) kuru DMF (10 mL) içerisinde çözülür ve sonra çözeltiliye K_2CO_3 (~2.40 g, 17.00 mmol) ilave edilir. Elde edilen bu karışıma 40-45 °C'de azot atmosferinde DMF'de (10 mL) çözülen 4-nitroftalonitril (9) (2.00 g, 11.56 mmol) damlatma hunisi yardımıyla ilave edilir. Reaksiyona etkili bir şekilde karıştırarak, 2 gün boyunca, ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol ederek devam edilir. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına gelene kadar soğutulur ve 300 mL buzlu su karışımına dökülür. Kremsi çökelek süzülür ve su ile yıkanır. Ham ürün kloroformda çözülür ve reaksiyona girmemiş tiyol bileşiklerini ortamdaki uzaklaştırmak için % 5'lik $NaHCO_3$ çözeltisi ile muamele edilir. Kremsi çözelti Na_2SO_4 ile kututulur ve süzülür. Kloroform döner buharlaştırıcı (evaporatör) yardımıyla uzaklaştırılır. Elde edilen kremi toz elüent olarak $CHCl_3$: MeOH (100/5) karışımının kullanıldığı silika jel üzerinden kromatografi edilir.



Şekil 3.10. 4'(1-Hidroksihekzan-3yltiyo)-ftalonitril (13)

Verim = 1.81 g (% 62.22)

E.n. = Yağimsı

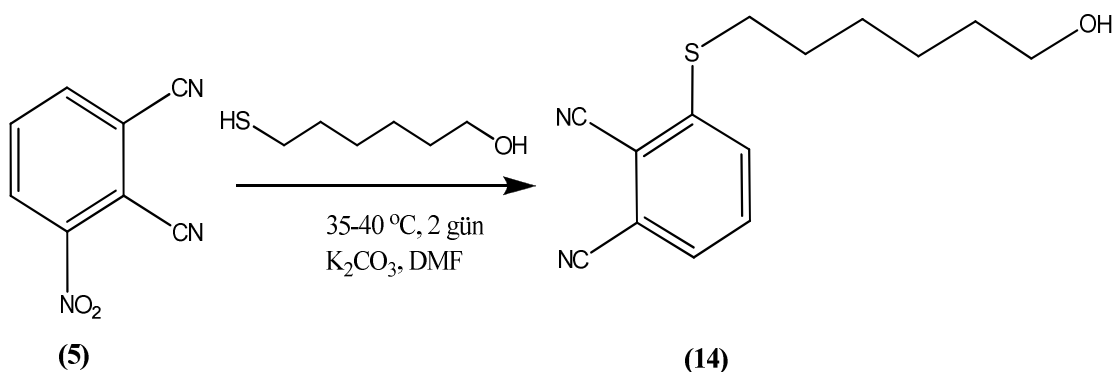
MA = 260 g/mol

Tablo 3.4. (13)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	64.62	6.15	10.77
Pratik	64.33	6.45	10.17

3.4.1.7. 3'(6-hidroksiheksilsulfonyl)-1,2-disiyanobenzen (14) [104]

6-merkaptol-1-hekzanol (1.55 g, 12.00 mmol, aşırısı) kuru DMF'de çözülür ve K_2CO_3 (2.40 g, 17.00 mmol) ilave edilir. Bu karışıma 35-40 °C'de azot atmosferi altında 3-nitroftalonitril (5) (2.00 g, 11.56 mmol) damlatma hunisi yardımıyla ilave edilir. Reaksiyona 40-45 °C'de azot ortamında 2 gün boyunca devam edilir. Daha sonra karışım oda sıcaklığına getirilip, 300 mL buzlu su karışımına konur. Kremsi çökelek süzülür ve su ile yıkanır. Ham ürün kloroformda çözülür ve reaksiyona girmemiş başlangıç maddelerini uzaklaştırmak için % 5'lik $NaHCO_3$ çözeltisi ile muamele edilir. Kremsi çözelti Na_2SO_4 ile kurutulur ve süzülür. Kloroform döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırılır ve silikajel üzerinden $CHCl_3$: MeOH (100/5) ile kromatografi edilir.



Şekil 3.11. 3'(6-hidroksiheksilsulfonyl)-1,2-disiyanobenzen (14)

Verim = 0.93 g (% 61.89)

E.n. = 77 °C

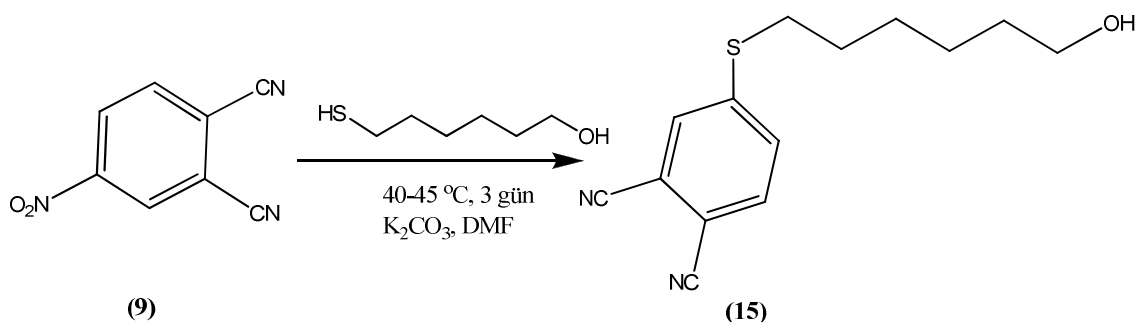
MA = 260 g/mol

Tablo 3.5. (14)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	64.62	6.15	10.77
Pratik	64.04	6.05	10.28

3.4.1.8. 4'(6-hidroksiheksilsulfonyl)-1,2-disiyanobenzen (15) [105]

6-merkaptto-1-hekzanol (0,77g, 578 mmol) ve 4-nitroftalonitril (9) (1,00 g, 578 mmol) kuru DMF'de çözülür.40 °C'de N₂ atmosferi altında 1 saat reaksiyona sokulur. Sonra bu karışıma yarım saat içinde (1,20 g, 8,67 mmol) K₂CO₃ porsiyon olarak ilave edilir. Reaksiyona üç gün boyunca 40-45 °C'de devam edilir. Reaksiyon başlangıç da koyu kırmızı iken daha sonra rengi kahverengi olur. Daha sonra karışım oda sıcaklığına getirilip, 200 mL buzlu-su karışımına dökülür. Oluşan beyaz renkli çökelek süzülür ve içinde K₂CO₃ kalmayınca kadar su ile iyice yıkanır. Elde edilen ham ürün kloroformda çözülür ve reaksiyona girmemiş başlangıç maddelerinden uzaklaştırmak için % 5'lik NaHCO₃ çözeltisi ile muamele edilir. Na₂SO₄ ile kurutma işlemi yapılır ve süzülür. Elde edilen çökeleğe CHCl₃: MeOH (10 : 1) ile silika jel üzerinden kolon yapılır.



Şekil 3.12. 4'(6-hidroksiheksilsulfonyl)-1,2-disiyanobenzen (15)

Verim = 0.93 g (% 61.89)

E.n. = 74 °C

MA = 260 g/mol

Tablo 3.6. (15)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	64.62	6.15	10.77
Pratik	64.04	6.05	10.28

3.4.2. Ftalosiyeninlerin sentezi [101,102]

3.4.2.1. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-çinko (II) ftalosiyenin (16)

3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (10) (0.25 g, 1.07 mmol) ve kuru ZnCl₂ (0.022 g) karışımı azot atmosferinde karıştırılırken üzerine N,N-dimetilaminoetanol (0.5 mL) ilave edilir. Karışım reflüks sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. 1 saat içinde karışımın rengi yeşile döner. 5. saatin sonunda karışım yeşil-mavi bir renk alır. Ürün oda sıcaklığına kadar soğutulur ve birkaç kez i-PrOH ve CH₃CN ile yıkanarak safsızlıklarından uzaklaştırılır. Yıkama sonrası elde edilen yağimsı ürün (16) birkaç kez daha hekzan, dietileter ve CH₃CN ile daha yıkanır ve vakumda kurutulur. Ürün DMF, DMSO ve Piridinde çözünebilmektedir.

Verim = 0.060 g (21.8 %).

MA = 1001 g/mol

Tablo 3.7. (16)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	52.74	3.40	11.19
Pratik	52.29	3.44	10.76

3.4.2.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-çinko (II) ftalosiyenin (17)

4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (**11**) (0.25 g, 1.07 mmol) ve kuru ZnCl₂ (0.022 g) karışımı azot atmosferinde karıştırılırken üzerine N,N-dimetilaminoetanol (0.5 mL) ilave edilir. Karışım reflüks sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. 1 saat içinde karışımın rengi yeşile döner. 5. saatin sonunda karışım yeşil-mavi bir renk alır. Ürün oda sıcaklığına kadar soğutulur ve birkaç kez i-PrOH ve CH₃CN ile yıkanarak safsızlıklarından uzaklaştırılır. Yıkama sonrası elde edilen yağmsı ürün (**17**) birkaç kez daha hekzan, dietileter ve CH₃CN ile daha yıkanır ve vakumda kurutulur. Ürün DMF, DMSO ve çok az da metanol, aseton ve THF de çözünebilmektedir.

Verim = 0.067 g (24.3 %).

MA = 1001 g/mol

Tablo 3.8. (**17**)'ye ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	52.74	3.40	11.19
Pratik	52.33	3.28	10.91

3.4.2.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-kobalt (II) ftalosiyenin (18)

3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (**10**) (0.25 g, 1.07 mmol) ve kuru CoCl₂ (0.035 g) karışımı azot atmosferinde karıştırılırken üzerine N,N-dimetilaminoetanol (0.5 mL) ilave edilir. Karışım reflüks sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. 1 saat içinde karışımın rengi yeşile döner. 5. saatin sonunda karışım yeşil-mavi bir renk alır. Ürün oda sıcaklığına kadar soğutulur ve birkaç kez i-PrOH ve CH₃CN ile yıkanarak safsızlıklarından uzaklaştırılır. Yıkama sonrası elde edilen yağmsı ürün (**18**) birkaç kez daha hekzan, dietileter ve CH₃CN ile daha yıkanır ve vakumda kurutulur. Ürün DMF, DMSO ve Piridinde çözünebilmektedir.

Verim = 0.062 g (23.3 %).

MA = 995 g/mol

Tablo 3.9. (18)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	52.74	3.40	11.19
Pratik	52.66	3.40	10.83

3.4.2.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-kobalt (II) ftalosiyenin (19)

4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11) (0.25 g, 1.07 mmol) ve kuru CoCl_2 (0.035 g) karışımı azot atmosferinde karıştırılırken üzerine N,N-dimetilaminoetanol (0.5 mL) ilave edilir. Karışım reflüks sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. 1 saat içinde karışımın rengi yeşile döner. 5. saatin sonunda karışım yeşil-mavi bir renk alır. Ürün oda sıcaklığına kadar soğutulur ve birkaç kez i-PrOH ve CH_3CN ile yıkanarak safsızlıklarından uzaklaştırılır. Yıkama sonrası elde edilen yağimsı ürün (19) birkaç kez daha hekzan, dietileter ve CH_3CN ile daha yıkanır ve vakumda kurutulur. Ürün DMF, DMSO ve çok az da metanol, aseton ve THF de çözünebilmektedir.

Verim = 0.070 g (26.3 %).

MA = 995 g/mol

Tablo 3.10. (19)'a ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	52.74	3.40	11.19
Pratik	52.62	3.77	11.01

3.4.2.5. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalosiyanato mangan (III) klorür (20)

3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (**10**) (0.25 g, 1.07 mmol) ve kuru CoCl₂ (0.035 g) karışımı azot atmosferinde karıştırılırken üzerine N,N-dimetilaminoetanol (0.5 mL) ilave edilir. Karışım reflüks sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. 1 saat içinde karışımın rengi yeşile döner. 5. saatin sonunda karışım yeşil-mavi bir renk alır. Ürün oda sıcaklığına kadar soğutulur ve birkaç kez i-PrOH ve CH₃CN ile yıkanarak safsızlıklarından uzaklaştırılır. Yıkama sonrası elde edilen yağimsı ürün (**20**) birkaç kez daha hekzan, dietileter ve CH₃CN ile daha yıkanır ve vakumda kurutulur. Ürün DMF, DMSO ve Piridinde çözünebilmektedir.

Verim = 0.054 g (19.7 %).

MA = 1026.5 g/mol

Tablo 3.11. (**20**)'ye ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	51.44	3.89	10.91
Pratik	51.39	3.46	10.41

3.4.2.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalosiyanato mangan (III) klorür (21)

4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (**11**) (0.25 g, 1.07 mmol) ve kuru MnCl₂ (0.033 g) karışımı azot atmosferinde karıştırılırken üzerine N,N-dimetilaminoetanol (0.5 mL) ilave edilir. Karışım reflüks sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. 1 saat içinde karışımın rengi yeşile döner. 5. saatin sonunda karışım yeşil-mavi bir renk alır. Ürün oda sıcaklığına kadar soğutulur ve birkaç kez i-PrOH ve CH₃CN ile yıkanarak safsızlıklarından uzaklaştırılır. Yıkama sonrası elde edilen yağimsı ürün (**21**) birkaç kez daha hekzan, dietileter ve CH₃CN ile daha yıkanır ve vakumda kurutulur. Ürün DMF, DMSO, metanol, aseton, CHCl₃ ve THF de çözünebilmektedir.

Verim = 0.057 g (20.8 %).

MA = 1026.5 g/mol

Tablo 3.12. (21)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	51.44	3.89	10.91
Pratik	51.43	3.63	10.47

3.4.2.7. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalosiyanato demir (III) asetat (22)

3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (10) (0.25 g, 1.07 mmol) ve kuru $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CMe})_2$ (0.047 g) karışımı azot atmosferinde karıştırılırken üzerine N,N-dimetilaminoetanol (0.5 mL) ilave edilir. Karışım reflüks sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. 1 saat içinde karışımın rengi yeşile döner. 5. saatin sonunda karışım yeşil-mavi bir renk alır. Ürün oda sıcaklığına kadar soğutulur ve birkaç kez i-PrOH ve CH_3CN ile yıkanarak safsızlıklarından uzaklaştırılır. Yıkama sonrası elde edilen yağimsı ürün (22) birkaç kez daha hekzan, dietileter ve CH_3CN ile daha yıkanır ve vakumda kurutulur. Ürün DMF, DMSO ve Piridinde çözünebilmektedir.

Verim = 0.073 g (26.0 %).

MA = 1051 g/mol

Tablo 3.13. (22)'ye ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	52.53	4.09	10.66
Pratik	52.37	3.39	10.63

3.4.2.8. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalosiyanato demir (III) asetat (23)

4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (**11**) (0.25 g, 1.07 mmol) ve kuru $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CMe})_2$ (0.047 g) karışımı azot atmosferinde karıştırılırken üzerine N,N-dimetilaminoetanol (0.5 mL) ilave edilir. Karışım reflüks sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. 1 saat içinde karışımın rengi yeşile döner. 5. saatin sonunda karışım yeşil-mavi bir renk alır. Ürün oda sıcaklığına kadar soğutulur ve birkaç kez i-PrOH ve CH_3CN ile yıkanarak safsızlıklarından uzaklaştırılır. Yıkama sonrası elde edilen yağimsı ürün (**23**) birkaç kez daha hekzan, dietileter ve CH_3CN ile daha yıkanır ve vakumda kurutulur. Ürün DMF, DMSO ve çok az da metanol, aseton ve THF de çözünebilmektedir.

Verim = 0.082 g (29.2 %).

MA = 1051 g/mol

Tablo 3.14. (**23**)' e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	52.53	4.09	10.66
Pratik	52.55	3.44	10.39

3.4.2.9. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-bakır (II) ftalosiyanin (24)

3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (**10**) (0.25 g, 1.07 mmol) ve kuru CuCl_2 (0.036 g) karışımı azot atmosferinde karıştırılırken üzerine N,N-dimetilaminoetanol (0.5 mL) ilave edilir. Karışım reflüks sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. 1 saat içinde karışımın rengi yeşile döner. 5. saatin sonunda karışım yeşil-mavi bir renk alır. Ürün oda sıcaklığına kadar soğutulur ve birkaç kez i-PrOH ve CH_3CN ile yıkanarak safsızlıklarından uzaklaştırılır. Yıkama sonrası elde edilen yağimsı ürün (**24**) birkaç kez daha hekzan, dietileter ve CH_3CN ile daha yıkanır ve vakumda kurutulur. Ürün DMF, DMSO ve Piridinde çözünebilmektedir.

Verim = 0.060 g (22.6 %).

MA = 999.5 g/mol

Tablo 3.15. (24)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	52.74	3.40	11.19
Pratik	52.60	3.42	10.87

3.4.2.10. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-bakır (II) ftalosiyenin (25)

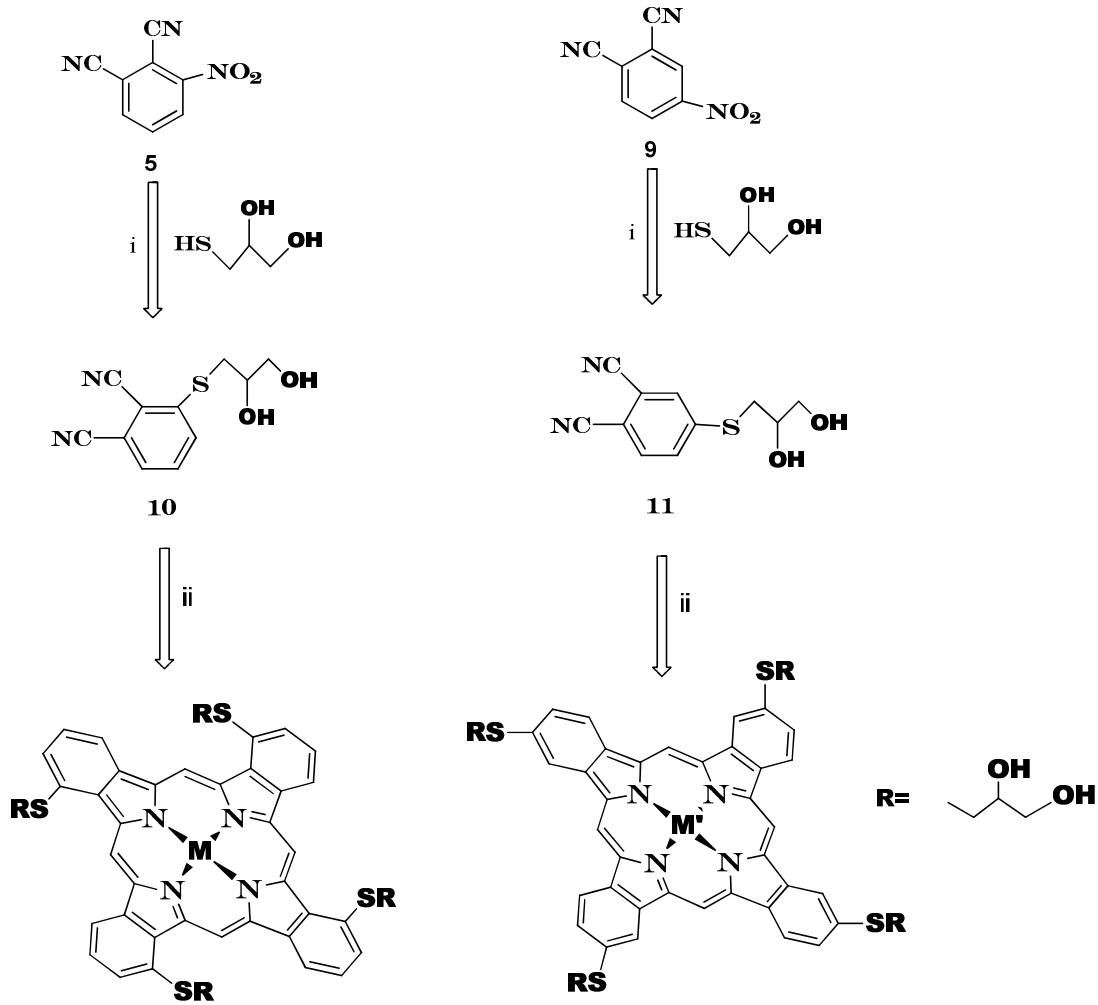
4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11) (0.25 g, 1.07 mmol) ve kuru CuCl₂ (0.036 g) karışımı azot atmosferinde karıştırılırken üzerine N,N-dimetilaminoetanol (0.5 mL) ilave edilir. Karışım reflüks sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. 1 saat içinde karışımın rengi yeşile döner. 5. saatin sonunda karışım yeşil-mavi bir renk alır. Ürün oda sıcaklığına kadar soğutulur ve birkaç kez i-PrOH ve CH₃CN ile yıkanarak safsızlıklarından uzaklaştırılır. Yıkama sonrası elde edilen yağimsı ürün (25) birkaç kez daha hekzan, dietileter ve CH₃CN ile daha yıkanır ve vakumda kurutulur. Ürün DMF, DMSO ve çok az da THF de çözünebilmektedir.

Verim = 0.065 g (24.5 %).

MA = 999.5 g/mol

Tablo 3.16. (25)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	52.74	3.40	11.19
Pratik	52.85	3.42	10.90



M=Zn(16), Co(18), Mn(20), Fe(22), Cu(24) **M'**=Zn(17), Co(19), Mn(21), Fe(23), Cu(25)

Şekil 3.13. α - ve β -Tetra sübstitüye fonksiyonel metalli ftalosiyanimler (MPc)

3.4.2.11. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-kurşun (II) ftalosiyanim (26)

3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (**10**) (0.25 g, 1.07 mmol), 0.5 mL N,N-dimetillaminoetanol (NNDMAE)'de çözülür ve üzerine Pb(O₂CMe)₂ (0.035 g, 1.07 mmol) ilave edilir. Azot atmosferinde ve refluks sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. Elde edilen soluk yeşil renkli ürün birkaç kez yaklaşık 30 mL i-PrOH, aseton ve son olarak da CH₃CN ile muamele edilerek safsızlıklarından uzaklaştırılır. Son olarak flaş kromatografi tekniğinde kloroform kullanılarak saflaştırma yapılır. Elde edilen ürün (**26**) DMF, DMSO ve piridinde çözünmektedir.

Verim = 0.045 g (14.73%)

MA = 1142 g/mol

Tablo 3.17. (26)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	46.23	3.50	9.81
Pratik	46.04	3.57	9.26

3.4.2.12. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-kurşun (II) ftalosiyenin (27)

4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11) (0.25 g, 1.07 mmol), 0.5 mL N,N-dimetillaminoetanol (NNDMAE)'de çözülür ve üzerine $Pb(O_2CMe)_2$ (0.035 g, 1.07 mmol) ilave edilir. Azot atmosferinde ve refluks sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. Elde edilen soluk yeşil renkli ürün birkaç kez yaklaşık 30 mL i-PrOH, aseton ve son olarak da CH_3CN ile muamele edilerek safsızlıklarından uzaklaştırılır. Son olarak flaş kromatografi tekniğinde kloroform kullanılarak saflaştırma yapılır. Elde edilen ürün (27) çok az MeOH, THF'da ve mükemmel derecede DMF ve DMSO'de çözünmektedir.

Verim = 0.051 g (16.69%)

MA = 1142 g/mol

Tablo 3.18. (27)'ye ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	46.23	3.50	9.81
Pratik	46.11	3.55	9.28

3.4.2.13. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (1-hidroksiheksan-3-yliyo) ftalosiyano kurşun (II) (28)

3'(1-Hidroksiheksan-3yliyo)-ftalonitril (**12**) (0.15 g, 0.576 mmol) 0.5 mL N,N-dimetillaminoetanol (NNDMAE)'de çözülür ve üzerine $Pb(O_2CMe)_2$ (0.19 g, 0.576 mmol) ilave edilir. Azot atmosferinde ve reflux sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. Elde edilen soluk yeşil renkli ürün birkaç kez yaklaşık 50 mL heksan ve son olarak CH_3CN ile muamele edilerek safsızlıklarından uzaklaştırılır. Daha sonra ürün CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir ve solvent evaporatör eşliğinde uzaklaştırılarak yağimsı soluk yeşil renkli ürün elde edilir. Son olarak flaş kromatografi tekniğinde diklormetan kullanılarak saflaştırma yapılır. Elde edilen ürün (**28**) CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, MeOH, EtOH, THF, DMF, DMSO ve piridin de çok iyi çözünürken, çok az da CH_3CN 'de çözünür.

Verim = 0.055 g (30.65%).

MA = 1246 g/mol

Tablo 3.19. (**28**)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	53.93	5.14	8.99
Pratik	53.33	5.15	8.78

3.4.2.14. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis (1-hidroksiheksan-3-yliyo) ftalosiyano kurşun (II) (29)

4'(1-Hidroksiheksan-3yliyo)-ftalonitril (**13**) (0.15 g, 0.576 mmol) 0.5 mL N,N-dimetillaminoetanol (NNDMAE)'de çözülür ve üzerine $Pb(O_2CMe)_2$ (0.19 g, 0.576 mmol) ilave edilir. Azot atmosferinde ve reflux sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. Elde edilen soluk yeşil renkli ürün birkaç kez yaklaşık 50 mL heksan ve son olarak da CH_3CN ile muamele edilerek safsızlıklarından uzaklaştırılır. Daha sonra ürün CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir ve solvent evaporatör eşliğinde uzaklaştırılarak

yağimsı soluk yeşil renkli ürün elde edilir. Son olarak flaş kromatografi tekniğinde diklormetan kullanılarak saflaştırma yapılır. Elde edilen ürün (**29**) CH_2Cl_2 , CHCl_3 , MeOH, EtOH, THF, DMF, DMSO ve piridin de çok iyi çözünürken, çok az da CH_3CN 'de çözünür.

Verim = 0.82 g (32.32%).

MA = 1246 g/mol

Tablo 3.20. (**29**)'a ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	53.93	5.14	8.99
Pratik	53.85	5.18	8.88

3.4.2.15. **1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (6-hidroksihekziltiyo) ftalosiyanatokurşun(II) (30)**

3'(6-hidroksihekzilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen (**14**) (0.15 g, 0.576 mmol) 0.5 mL N,N-dimetillaminoetanol (NNDMAE)'de çözülür ve üzerine $\text{Pb}(\text{O}_2\text{CMe})_2$ (0.19 g, 0.576 mmol) ilave edilir. Azot atmosferinde ve reflux sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. Elde edilen soluk yeşil renkli ürün birkaç kez yaklaşık 20 mL hekzan ve son olarak CH_3CN ile muamele edilerek safsızlıklarından uzaklaştırılır. Daha sonra ürün CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir ve solvent evaporatör eşliğinde uzaklaştırılarak yağimsı soluk yeşil renkli ürün elde edilir. Son olarak flaş kromatografi tekniğinde diklormetan kullanılarak saflaştırma yapılır. Elde edilen ürün (**30**) CH_2Cl_2 , CHCl_3 , MeOH, EtOH, THF, DMF, DMSO ve piridin de çok iyi çözünürken, çok az da CH_3CN 'de çözünür.

Verim = 0.055 g (30.65%)

MA = 1246 g/mol

Tablo 3.21. (30)'a ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	53.93	5.14	8.99
Pratik	53.33	5.15	8.78

3.4.2.16. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis (6-hidroksihekziltiyo)-ftalosiyano kurşun (II) (31)

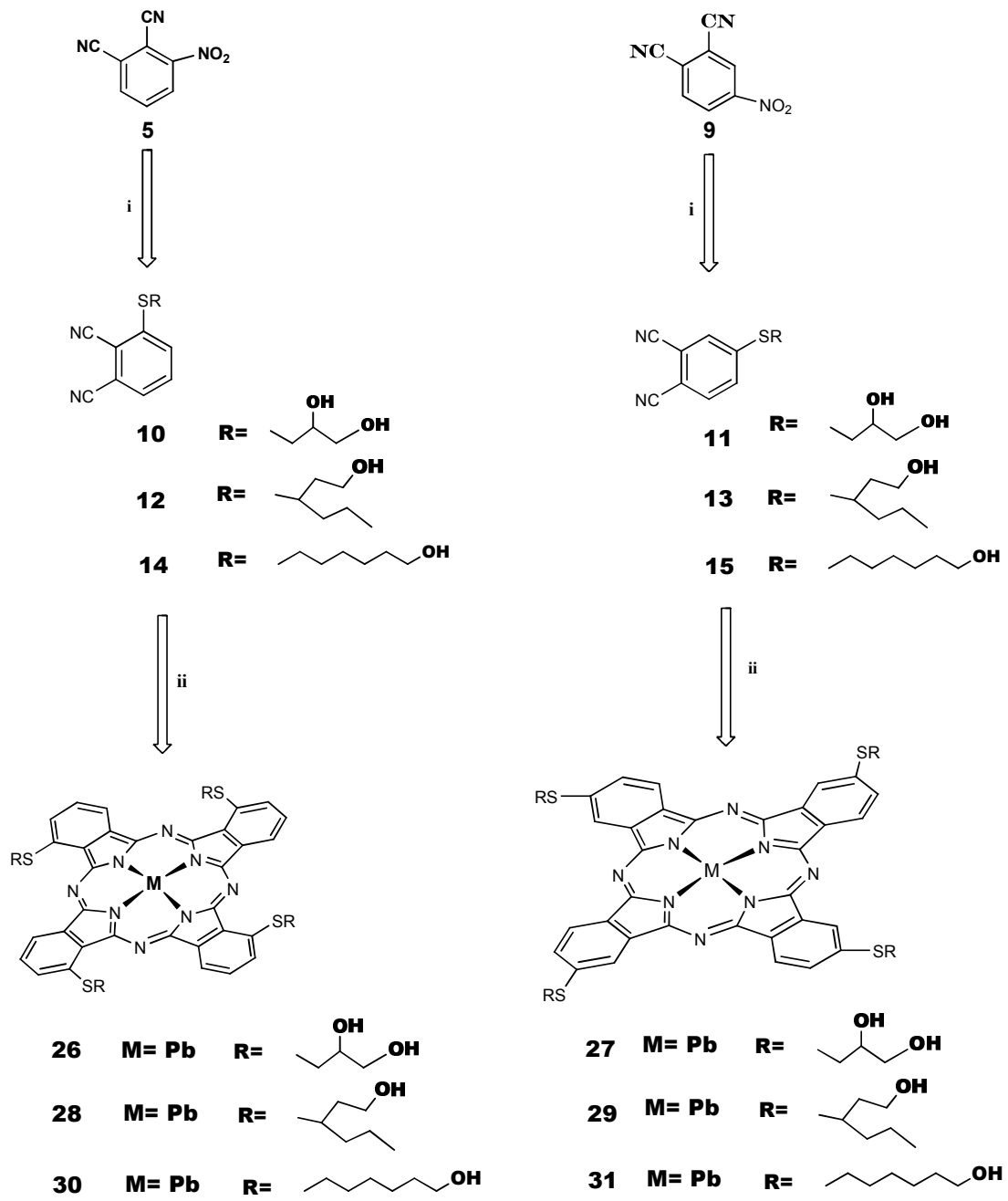
4'(6-hidroksihekzilsulfonyl)-1,2-disiyano-benzen (15) (0.15 g, 0.576 mmol) 0.5 mL N,N-dimetillaminoetanol (NNDMAE)'de çözülür ve üzerine Pb(O₂CMe)₂ (0.19 g, 0.576 mmol) ilave edilir. Azot atmosferinde ve refluks sıcaklığında 5 saat boyunca karıştırılır. Elde edilen soluk yeşil renkli ürün birkaç kez yaklaşık 20 mL hekzan ve son olarak da CH₃CN ile muamele edilerek safsızlıklarından uzaklaştırılır. Daha sonra ürün CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilir ve solvent evaporatör eşliğinde uzaklaştırılarak yağimsı soluk yeşil renkli ürün elde edilir. Son olarak flaş kromatografi tekniğinde diklormetan kullanılarak saflaştırma yapılır. Elde edilen ürün (31) CH₂Cl₂, CHCl₃, MeOH, EtOH, THF, DMF, DMSO ve piridin de çok iyi çözünürken, çok az da CH₃CN'de çözünür.

Verim = 0.82 g (32.32%);

MA = 1246 g/mol

Tablo 3.22. (31)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	53.93	5.14	8.99
Pratik	53.85	5.18	8.88



Şekil 3.14. α - ve β -Tetra süstitüye farklı fonksiyonel grup içeren kurşun ftalosiyanimler (PbPc)

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Ftalosiyanın sergiledikleri hidrofobik ve hidrofilik doğası FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR, MALDI-TOF MS ve UV-Vis spektroskopileriyle karakterize edildi.

FT-IR spektrumunda **(10)**, **(11)** ve **(12)** nolu maddelere ait olan yaklaşık 2231 cm^{-1} civarında gözlenen güçlü $-\text{CN}$ bandları (Şekil 4.1, Şekil 4.6, Şekil 4.11), maddelerin ftalosiyanine dönüşümü sonrası kaybolmuştur. **(16-25)** nolu komplekslerin FT-IR spektrumlarında 2950 ve 2850 cm^{-1} arasında 1,2-dihidroksipropan fonksiyonel gruplarından kaynaklanan antisimetrik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Spektrumda 3000 cm^{-1} üzerindeki değerlerde aromatik C-H gerilmelerinden dolayı çok zayıf bir band gözlenmiştir. Bunlara ilave olarak, 3240 ve 3600 cm^{-1} arasında alifatik $-\text{OH}$ pikleri gözlenirken, spektrumun geri kalanı başlangıç maddelerinininkine çok benzer sonuçlar vermiştir. Bu sebeple çok kolay bir şekilde spektrumdan maddelerin karakterizasyonu yapılabilmektedir (Şekil 4.16, Şekil 4.21, Şekil 4.26, Şekil 4.29, Şekil 4.32, Şekil 4.35, Şekil 4.38, Şekil 4.41, Şekil 4.44, Şekil 4.47).

26-31 nolu komplekslerin FT-IR spektrumlarında görünen en belirgin bandlar; 3400 ve 3200 cm^{-1} arasındaki $-\text{OH}$ absorpsiyonları ve 2975 ve 2850 cm^{-1} arasındaki CH_2 ve CH_3 gruplarından kaynaklanan antisimetrik C-H gerilme titreşimleri ve yaklaşık 1220 ve 1240 cm^{-1} arasındaki S- CH_2 gerilmeleridir (Şekil 4.50, Şekil 4.55, Şekil 4.60, Şekil 4.65, Şekil 4.68, Şekil 4.71).

(10) ve **(11)** nolu maddelerin oluşumunun en belirgin göstergelerinden biri de DMSO ortamında ölçülen ^{13}C -NMR spektrumunda 110 ve 150 ppm arasında gözlenen altı farklı aromatik karbon atomlarına ait sinyaller olmuştur (Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9).

(16) nolu maddenin ^1H -NMR spektrumu **(10)** nolu maddenin spektrumu ile

karşılaştırıldığında gözlenen piklerde küçük kaymalar ve yayvanlaşmalar dışında oldukça benzer sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Bu yayvanlaşma yüksek konsantrasyonlarda ölçüm yapılırken meydana gelen agregasyon-disagregasyon dengesinden kaynaklanmaktadır [115,141,142]. Ftalosiyanın fonksiyonel gruplarında yer alan iki farklı değiştirilebilir –OH protonlarına ait yayvan sinyaller ortama D₂O ilavesi sonrasında kaybolmuştur (Şekil 4.2, Şekil 4.18).

Pb^{II}Pc komplekslerinin oluşumunun en belirgin göstergesi; ¹H-NMR spektrumunun ortasında ($\delta = 5.5-4.5$ ppm) gözükten periferik –OH protonlarının döteryum ile değiştirilmesi sonucu kaybolması olmuştur (Şekil 4.52, Şekil 4.53, Şekil 4.57, Şekil 4.58, Şekil 4.62, Şekil 4.63).

Ftalosiyanın halkası ile 3-merkaptio-1,2-propandiol gruplarının pozisyonel izomerlerinin oluşmasından dolayı, aşağı aromatik alan bölgesinde periferik aromatik protonlara ait sinyallerde yarılmalara gözlenmiştir [144].

(16-25) nolu komplekslerin UV-Vis spektrumlarında Q ve B band bölgelerinde oldukça karakteristik absorpsiyon bandları gözlenmiştir. α -fonksiyonel ftalosiyanın Q bandları 710 (Şekil 4.17), 696 (Şekil 4.27), 787 (Şekil 4.33), 692 (Şekil 4.39) ve 714 (Şekil 4.45) nm'ler de çıkarken, β -fonksiyonel ftalosiyanın ise 688 (Şekil 4.22), 695 (Şekil 4.30), 781 (Şekil 4.36), 679 (Şekil 4.42) ve 689 (Şekil 4.48) nm'ler de çıkmıştır. Her kompleksin Q bandının biraz daha yüksek enerji bölgesinde n- π^* geçişinden kaynaklanan bir de omuz bandı gözlenmiştir. Ölçümler alınırken konsantrasyondaki artış Q bandının yoğunluğunda azalmayla beraber dalga boyunda maviye kaymaya yol açmıştır. Bu agregasyonun derecesi tetra süstitüye ftalosiyanınlar de okta süstitüye olanlara kıyasla daha fazla görülür [115,141,143].

Pb^{II}Pc komplekslerinin elektronik spektrumu DMF içerisinde çözülerek 300-900 nm aralığında ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları bize Q (π - π^* geçişi) bandının değerinin ftalosiyanın halkasına bağlanan fonksiyonel gruplara ve halkanın ortasında yer alan metal atomunun cinsine göre değiştiğini göstermiştir. Daha derin π - π^* geçişlerinden kaynaklanan B bandı ise 330-370 nm arasında gözlenmiştir. Ftalosiyanın halkasının

ortasına elektron akseptör Pb^{II} metalinin girmesi, Q bandının metalsiz ftalosiyanimlere kıyasla daha kırmızıya kaymasına yol açmıştır (Şekil 4.51, Şekil 4.56, Şekil 4.61, Şekil 4.66, Şekil 4.69, Şekil 4.72).

MALDI matriksi olarak α -siyano-4-hidroksisinnamik asit (CHCA) (10 mg/mL) ve 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) (20 mg/mL) tetrahidrofuran (THF) içerisinde çözümlenerek hazırlanmıştır. MALDI numuneleri; matriks çözeltileriyle (1:10 v/v) numune çözeltileri (2 mg/mL, THF) karıştırılarak hazırlanmıştır. Son olarak, bu karışımdan 0.5 μ L alınarak numune plakasına konmuş, oda sıcaklığında kurutulmuş ve analiz edilmiştir.

(16-19) nolu (Şekil 4.20, Şekil 4.25, Şekil 4.28, Şekil 4.31) ve (22-25) nolu (Şekil 4.40, Şekil 4.43, Şekil 4.46, Şekil 4.48) maddeler için en iyi matriks α -siyano-4-hidroksisinnamik asit (CHCA) olurken, (20) ve (21) nolu (Şekil 4.34 ve Şekil 4.37) maddeler için 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) olmuştur. (16), (17), (20) ve (21) nolu maddelerin MALDI-MS spektrumları incelendiğinde, oldukça açık ve yoğun protonlanmış moleküler iyon pikleri elde edilmiştir. (20-23) nolu maddelerin MALDI-MS spektrumları asetat ve klor karşıt anyonları olmadan elde edilmiş fakat (18) ve (19) nolu maddelerin spektrumlarında ise bazı parçalanmalar gözlenmiştir. Bu bize (18) ve (19) nolu maddelerin diğer komplekslere (16, 17, 20 ve 21) göre daha kararsız olduğunu göstermiştir. Buradan komplekslerin saf bir şekilde sentezlendiğini anlayabiliriz. (22-25) nolu maddelerin spektrumları incelendiğinde protonlanmış moleküler iyon piklerinin yanında ayrıca yüksek yoğunlukta tekli metal iyon ürünlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Bu bize komplekslerin yan zincirlerinde var olan sülfür fonksiyonel gruplarının kararlı metal iyon kompleksleri oluşturduğunu göstermiştir.

4.1. Ftalonitriller

4.1.1. 3-Nitroftalonitril [99]

3-Nitroftalik anhidrit (2); IR [(KBr) v_{max}/cm^{-1}]: 1772 (-C=O-O-C=O-), 1538 (NO_2 asimetrik), 1343 (NO_2 simetrik).

3-Nitroftalimid (3); IR [(KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$]: 3484 (N-H), 1541 (NO₂ asimetric), 1324 (NO₂ simetric).

3-Nitroftalamid (4); IR [(KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$]: 3236 (N-H), 1543 (NO₂ asimetric), 1333 (NO₂ simetric).

3-Nitroftalonitril (5); IR [(KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$]: 2240 (C≡N), 1546 (NO₂ asimetric), 1355 (NO₂ simetric). ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ ppm 8.64 (1-H, d, Ar-H), 8.48 (1-H, d, Ar-H), 8.12 (1-H, t, Ar-H)).

4.1.2. 4-Nitroftalonitril [100]

4-Nitroftalimid (7); IR [(KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$]: 3484 (N-H), 1541 (NO₂ asimetric), 1324 (NO₂ simetric).

4-Nitroftalamid (8); IR [(KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$]: 3331 (N-H), 1546 (NO₂ asimetric), 1349 (NO₂ simetric)

4-Nitroftalonitril (9); IR [(KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$]: 2241 (C≡N), 1542 (NO₂ asimetric), 1352 (NO₂ simetric). ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ ppm 7.75 (1-H, s, Ar-H), 7.63 (1-H, d, Ar-H), 7.58 (1-H, d, Ar-H).

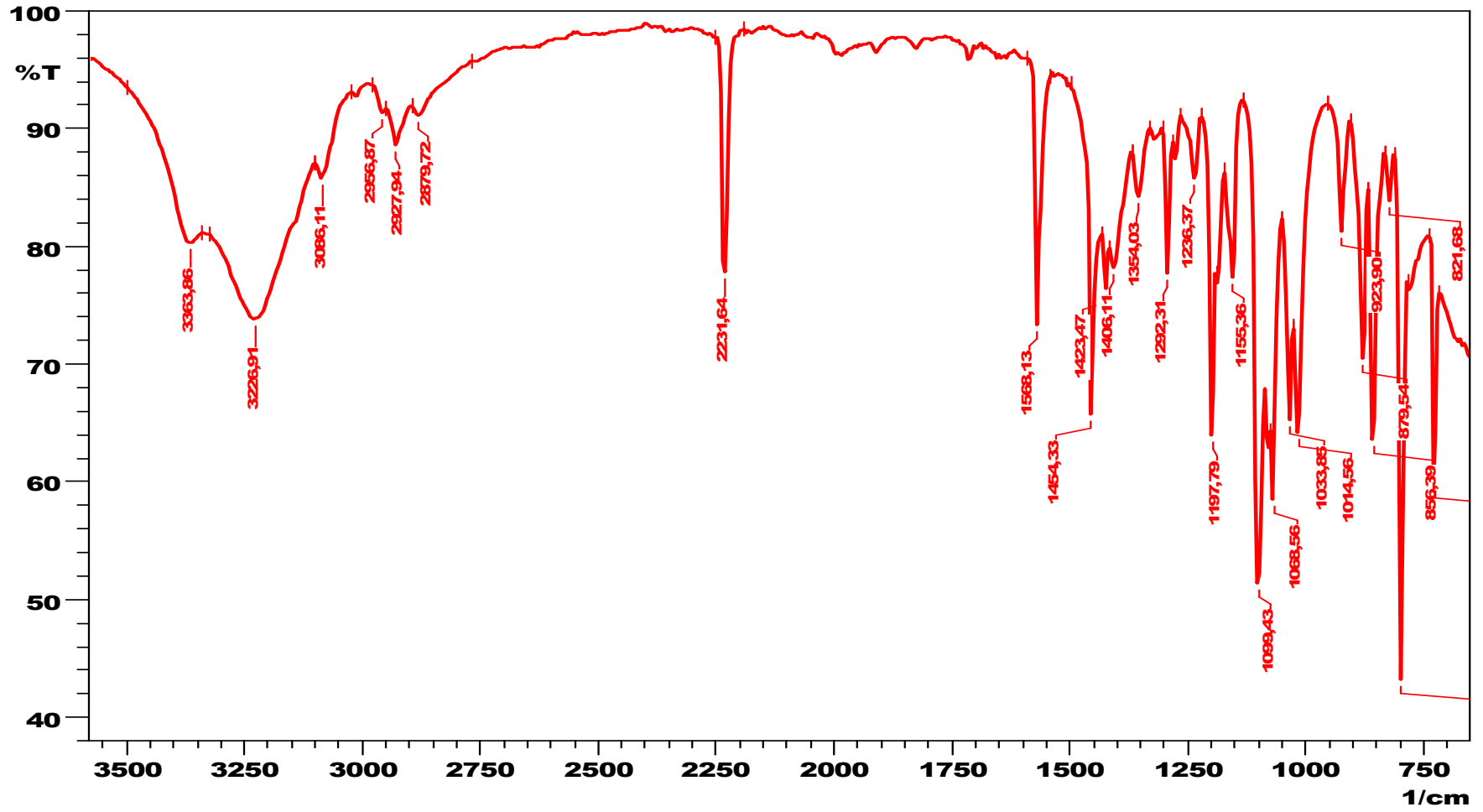
4.1.3. 3'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (10) [101]

FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3363, 3226 (CH₂CH(R)-OH, CH₂-OH), 3067, 2927, 2879 (Alifatik-CH₂), 2231 (-CN), 1720 (w, H-O · H), 1568 (st), 1454, 1423, 1406, 1352, 1292, 1210, 1197, 1155, 1099, 1068, 1033, 1014, 879, 856, 735.

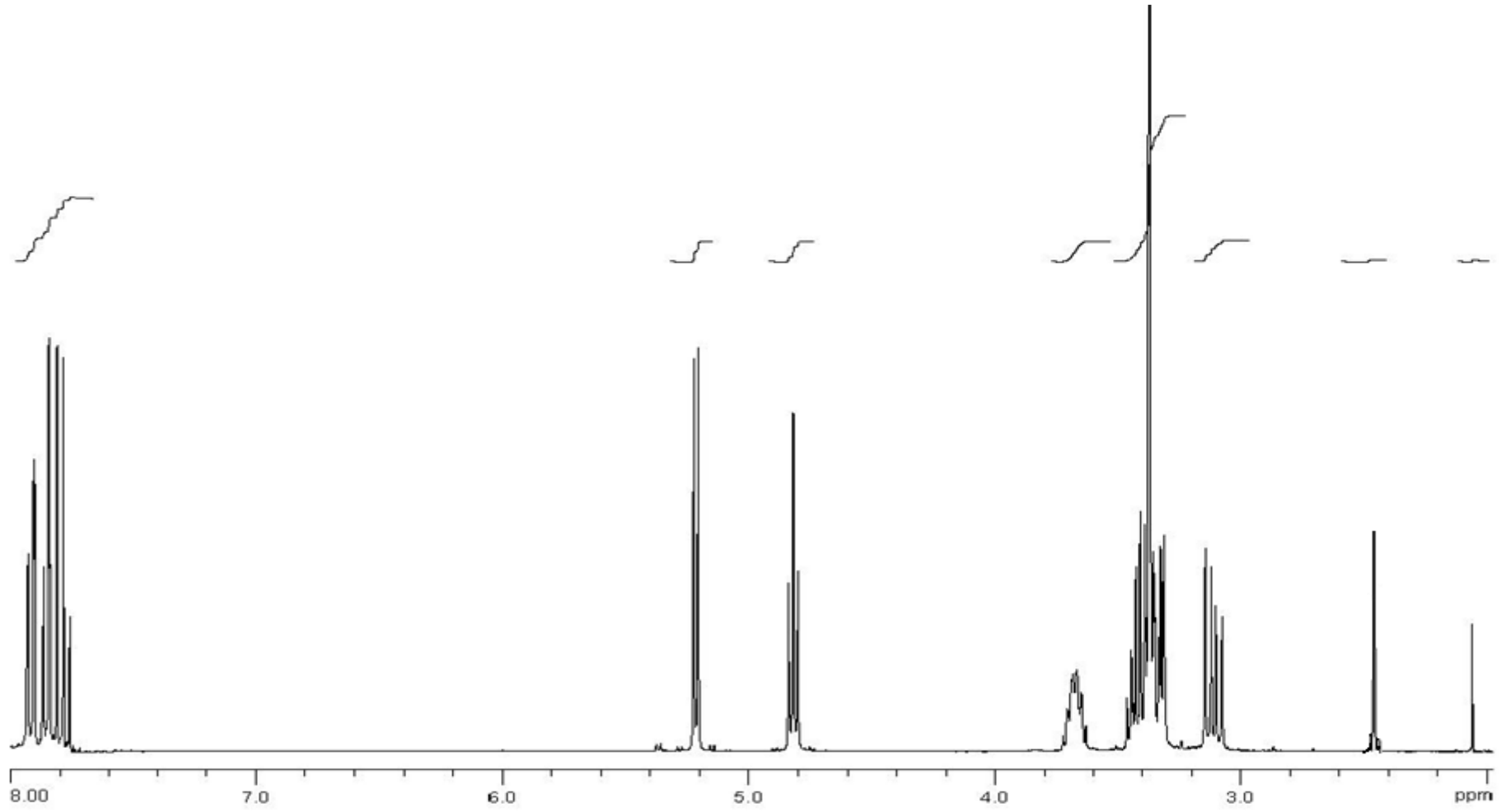
¹H NMR ([D₆]-DMSO) δ : 7.95–7.65 (dd, t, dd 3H, Ar-H, H₄, H₅ ve H₆ (1/1/1)), 5.21 (d, -CHOH), 4.80 (t, -CH₂-OH, D₂O değiştirilebilir), 3.65 (m, -CH), 3.34 (t, 2H, -CH₂OH), 3.05 (t, 2H, CH-CH₂-S-).

^{13}C NMR (300 MHz, [D₆]-DMSO) δ : 146.34 (Ar-C-S), 134.40, 132.20, 130.64, 116.53, 116.48, 115.09, 115.07, 112.95, 70.69 (-CH₂OH), 65.03 (-CH₂OH), 40.42 (DMSO), 36.87 (S-CH₂).

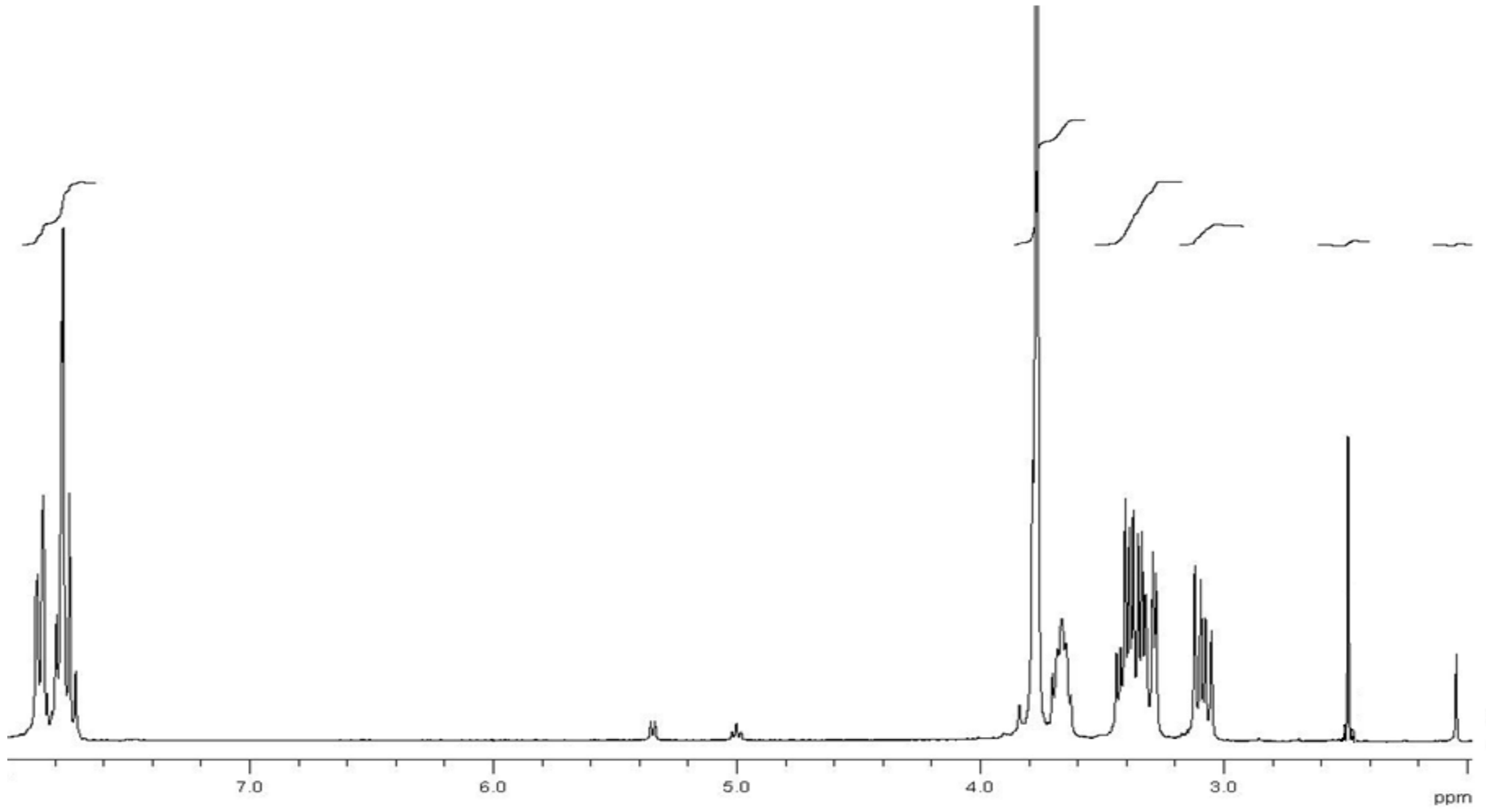
MS (Maldi-TOF): m/z: 235.3 [M]⁺.



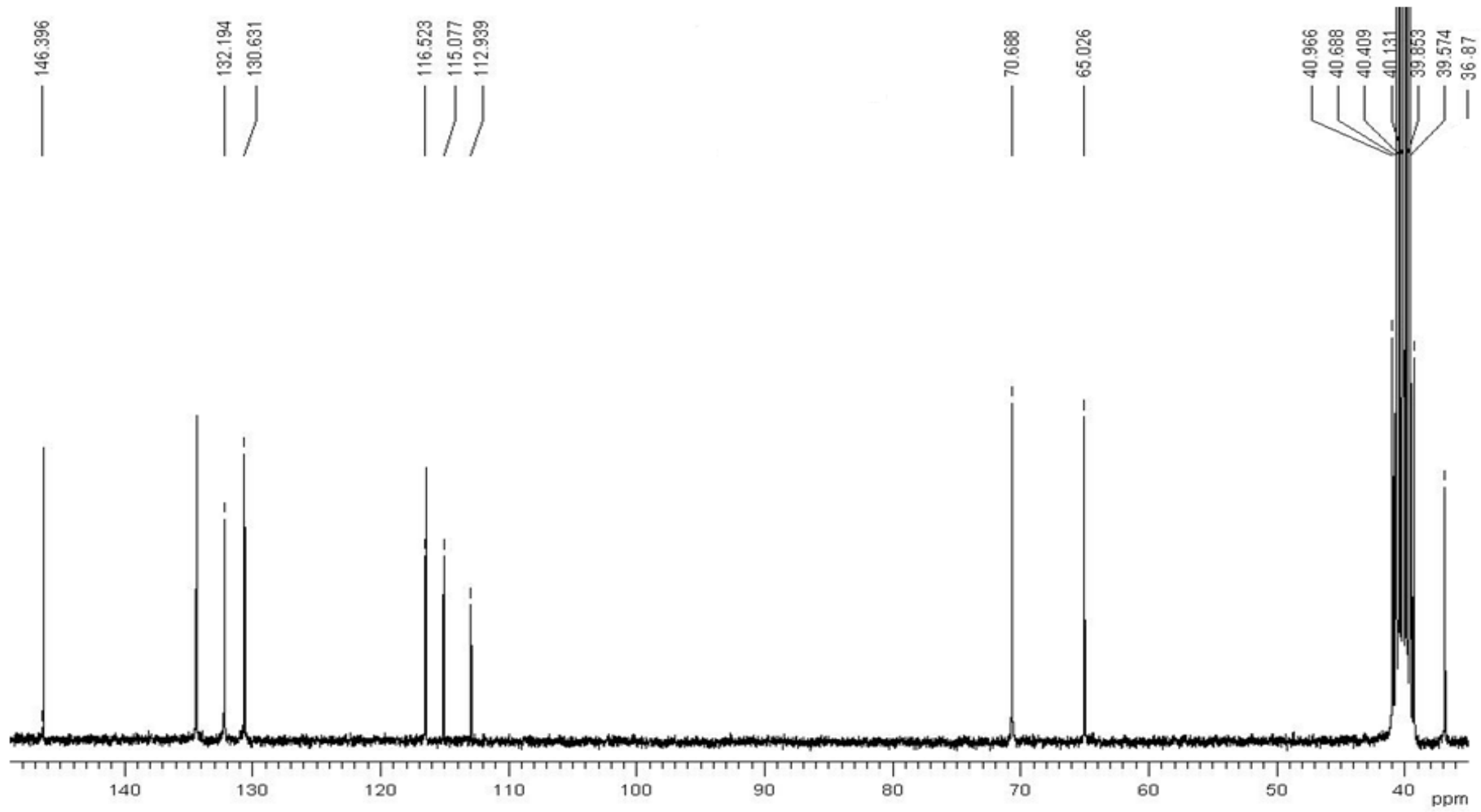
Şekil 4.1. 3'-(2,3-dihidroksipropiltiy)-ftalonitril (10) maddesinin FT-IR spektrumu



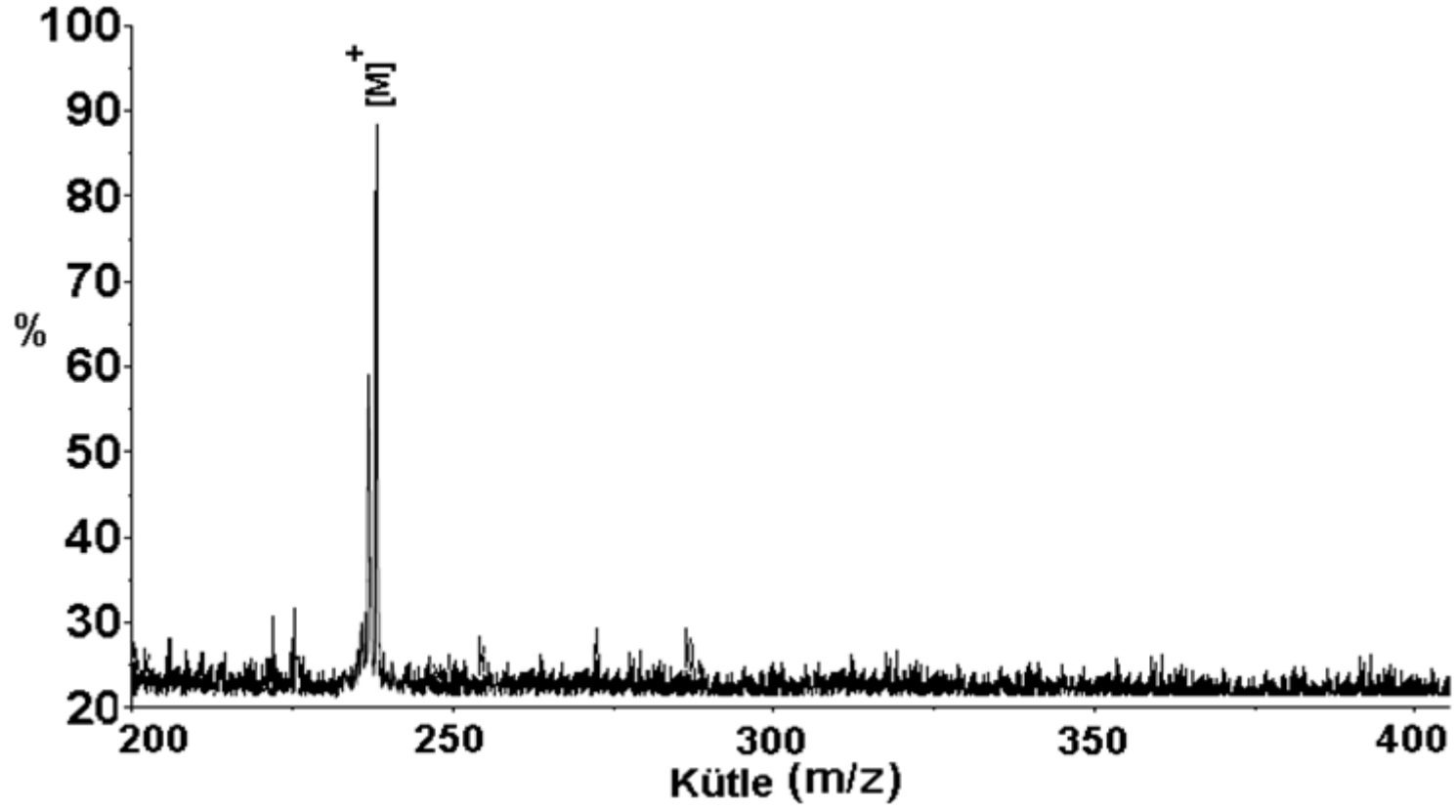
Şekil 4.2. 3-(2,3-dihidroksipropiltiliyo)-ftalonitril (**10**) maddesinin ^1H - NMR spektrumu



Şekil 4.3. 3-(2,3-dihidroksi propil tiyo)-ftalonitril (**10**) maddesinin ^1H - NMR spektrumu + D_2O spektrumu



Şekil 4.4. 3'-(2,3-dihidroksipropil)ftalonitril (**10**) maddesinin ^{13}C - NMR spektrumu



Şekil 4.5. 3'(2,3-dihidroksiropiltiyo)-ftalonitril (**10**) maddesinin MALDI-MS spektrumu

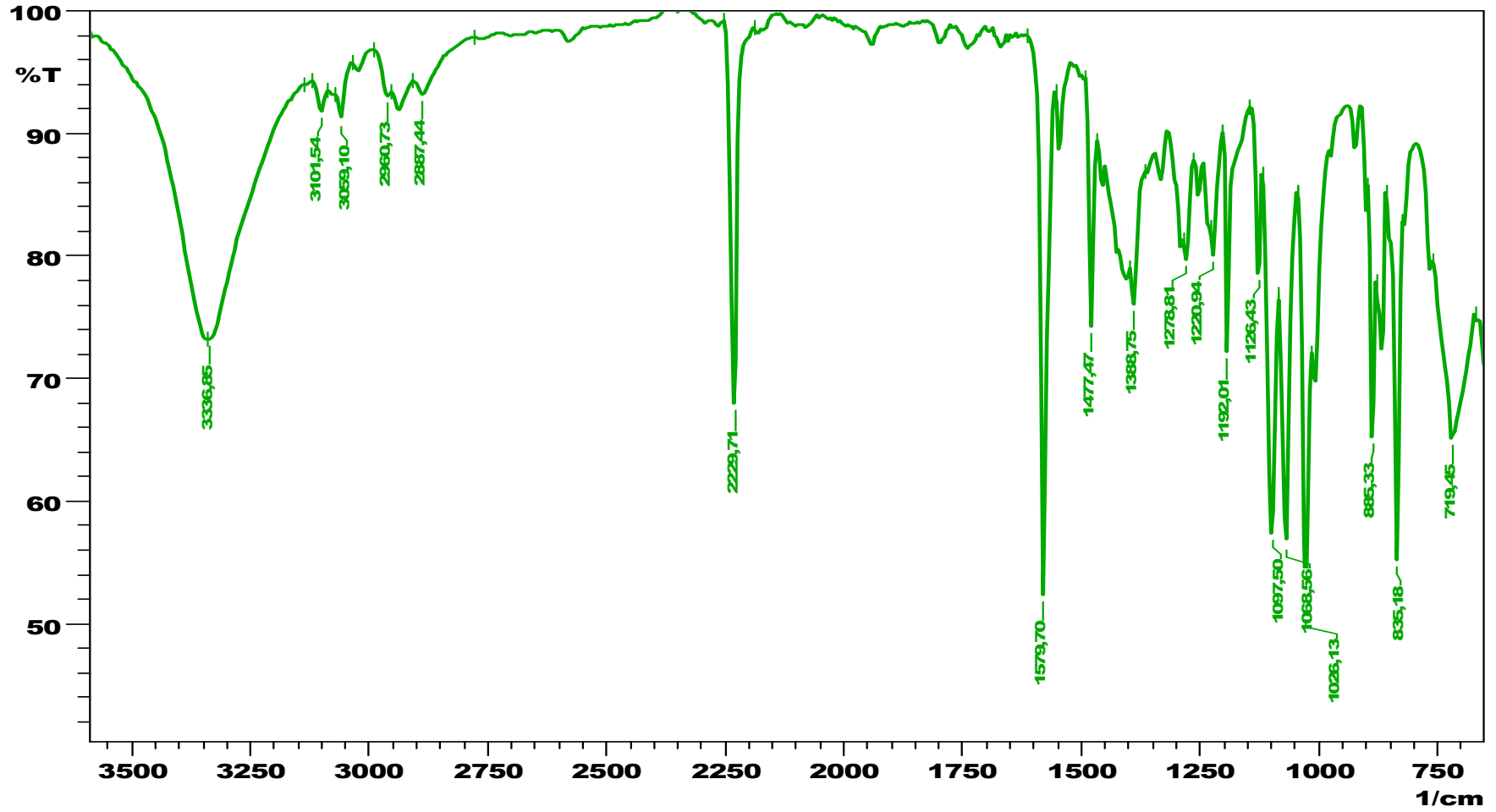
4.1.4. 4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11) [101]

FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3336 (br, $\text{CH}_2\text{CH(R)-OH}$, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 3011, 3059, 2937, 2888 (Alifatik- CH_2), 2230 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1737 (w, H-OH), 1565 (st), 1477, 1402, 1388, 1345, 1278, 1220, 1192, 1126, 1097, 1068, 1050, 885, 866, 835.

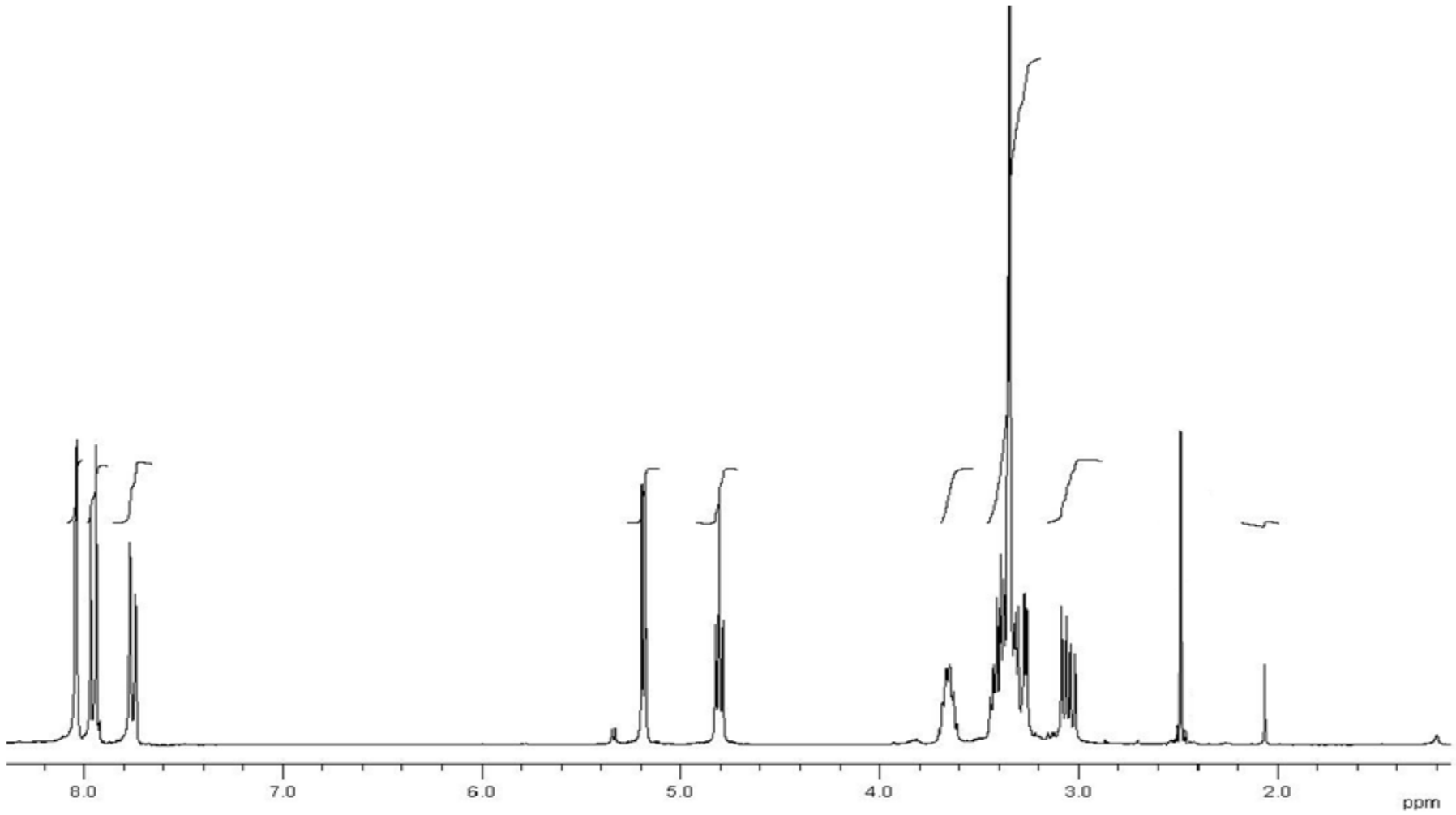
^1H NMR ([D6]-DMSO) δ : 7.90–7.50 (s, dd, dd, 3H, Ar-H, H2, H5 and H6 (1/1/1)), 5.18 (d, $-\text{CHOH}$), 4.80 (t, $-\text{CH}_2\text{-OH}$, D_2O değiştirilebilir), 3.63 (m, $-\text{CH}$), 3.54 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 3.03 (t, 2H, $\text{CH-CH}_2\text{-S-}$).

^{13}C NMR (300 MHz, [D6]-DMSO) δ : 148.26 (Ar-C-S), 134.21, 131.01, 130.90, 116.89, 116.43, 115.62, 110.00, 109.99, 70.72 ($-\text{CH}_2\text{ OH}$), 65.09 ($-\text{CH}_2\text{ OH}$), 40.42 (DMSO), 36.74 (S- CH_2).

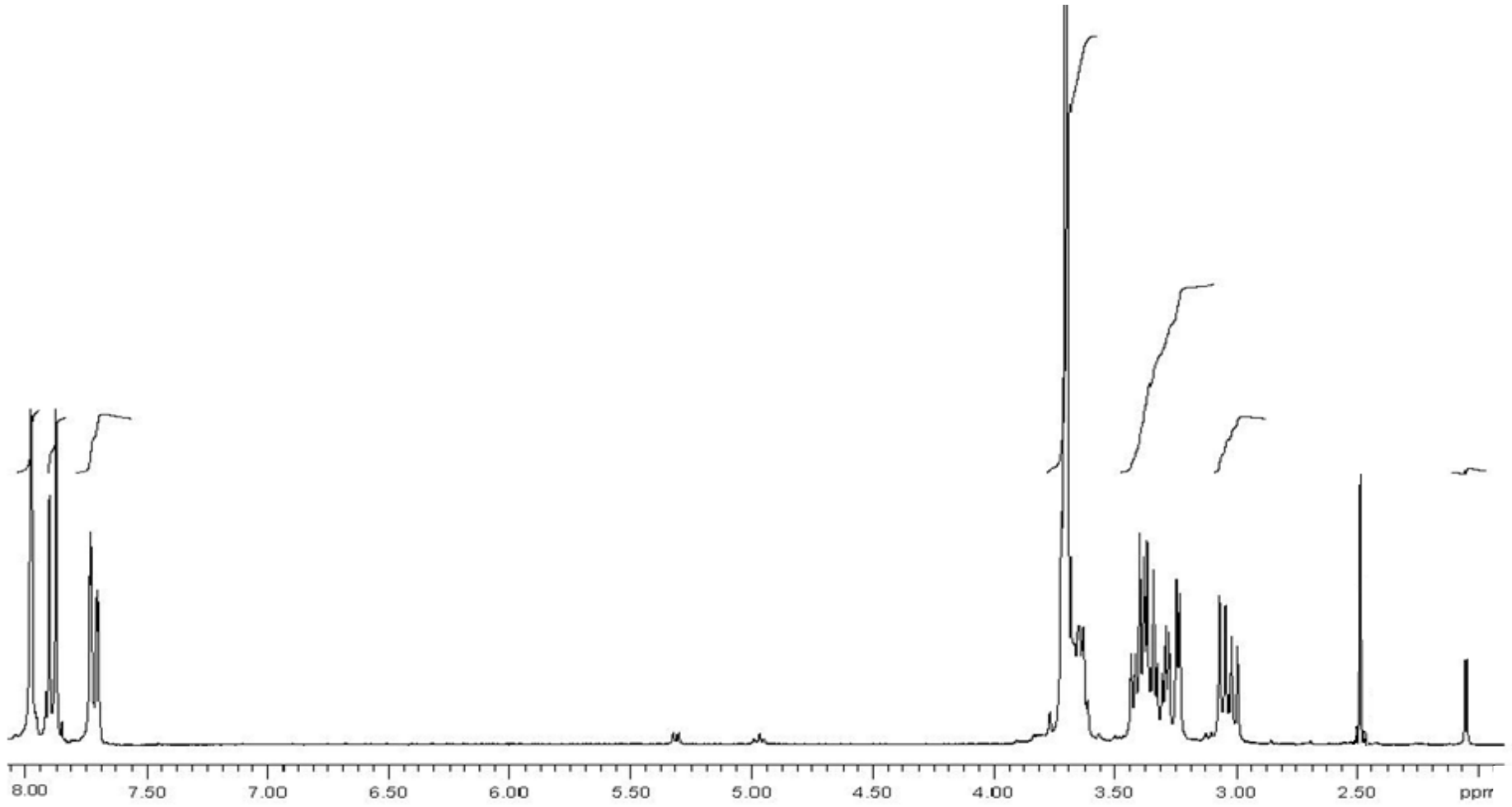
MS (Maldi-TOF): m/z : 235.3 $[\text{M}]^+$.



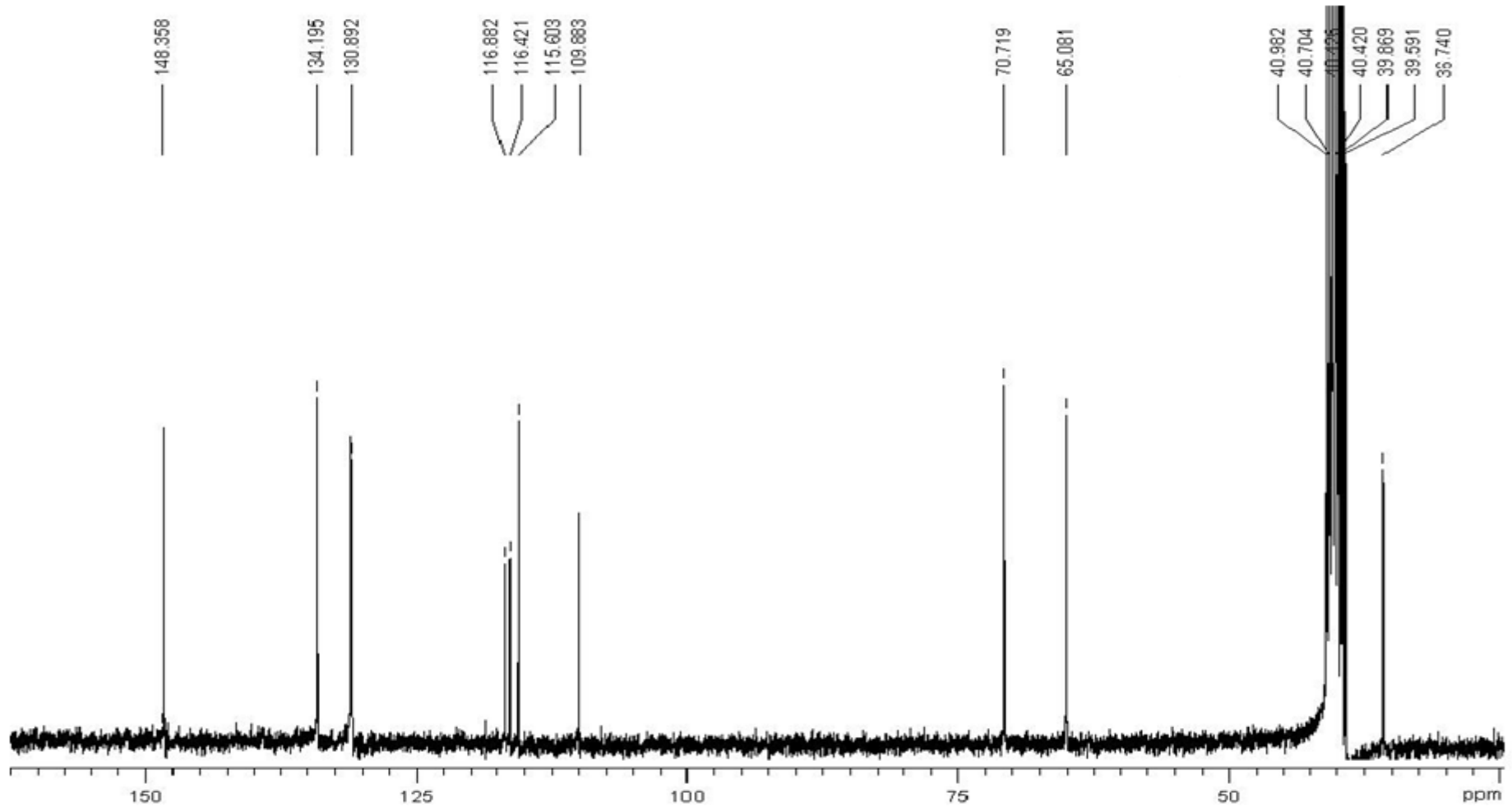
Şekil 4.6. 4'-(2,3-dihidroksi-propiltiliyo)-ftalonitril (11) maddesinin FT-IR spektrumu



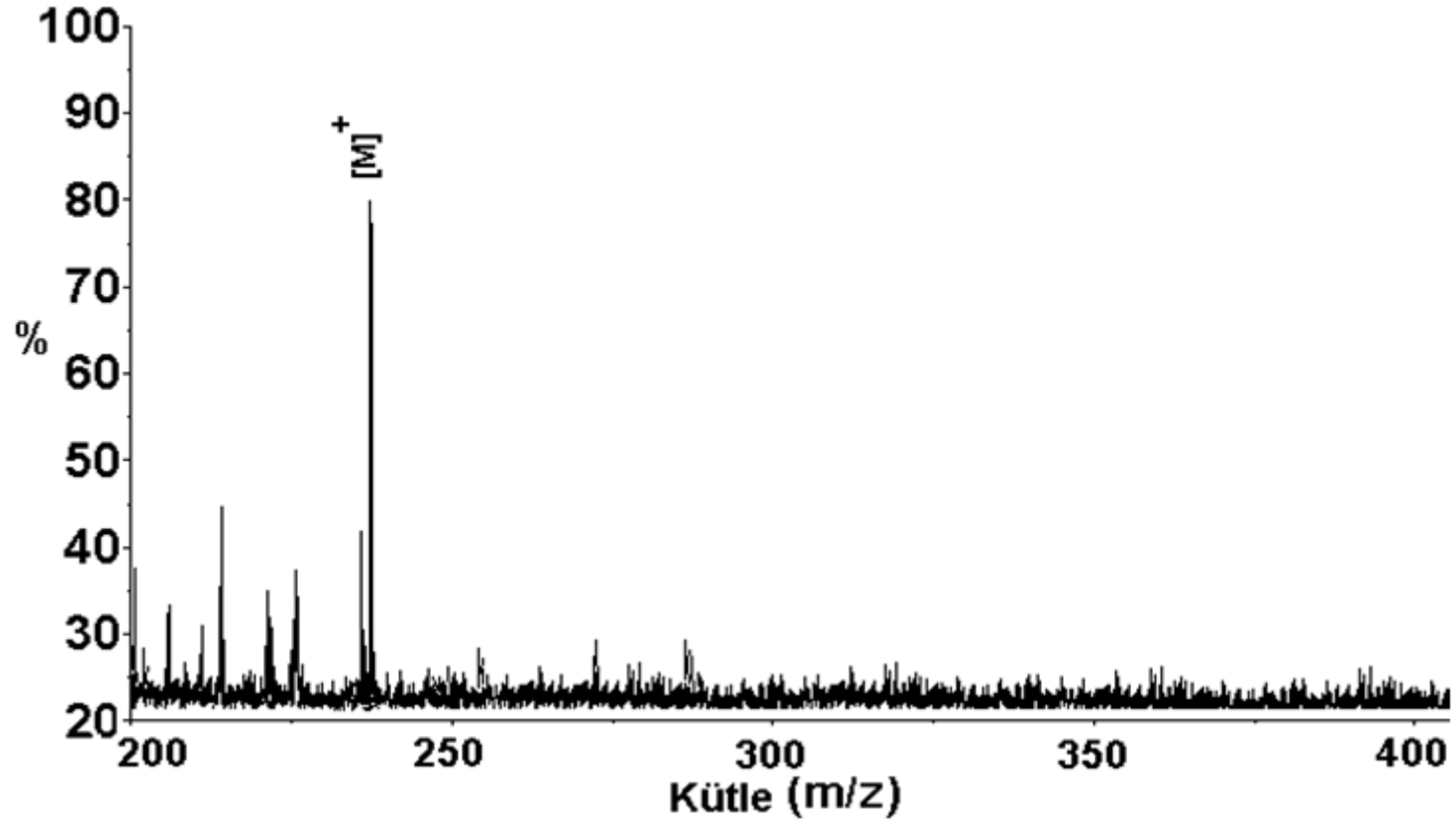
Şekil 4.7. 4'(2,3-dihidroksi propiltiy)-ftalonitril (**11**) maddesinin ¹H- NMR spektrumu



Şekil 4.8. 4'-(2,3-dihidroksi propil tiyo)-ftalonitril (**11**) maddesinin ¹H- NMR spektrumu + D₂O spektrumu



Şekil 4.9. 4'-(2,3-dihidroksi propil tiyo)-ftalonitril (**11**) maddesinin ^{13}C - NMR spektrumu



Şekil 4.10. 4'(2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalonitril (11) maddesinin MALDI-MS spektrumu

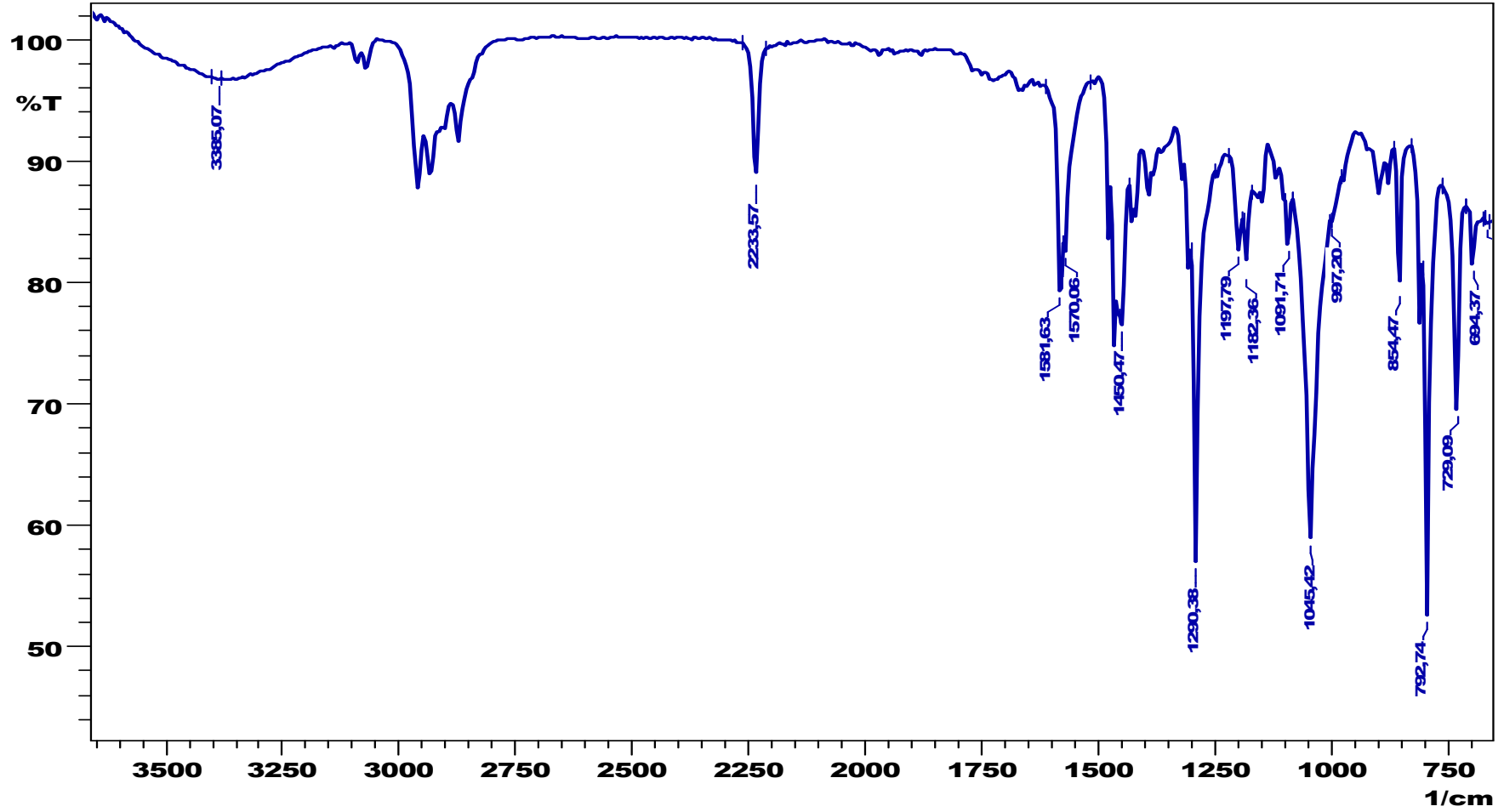
4.1.5. 3'(1-Hidroksihekzan-3yltiyo)-ftalonitril (12) [102]

FT-IR (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2231 (–CN), 3420, 3246 (CH₂–OH), 3054, 3021 (Ar–H), 2928, 2876, 2855 (Alifatik-CH₂) 1715 (H–O H, zayıf), 1585 (st), 1540, 1476, 1388, 1275, 1199, 1120, 1075, 988, 856, 744, 570;

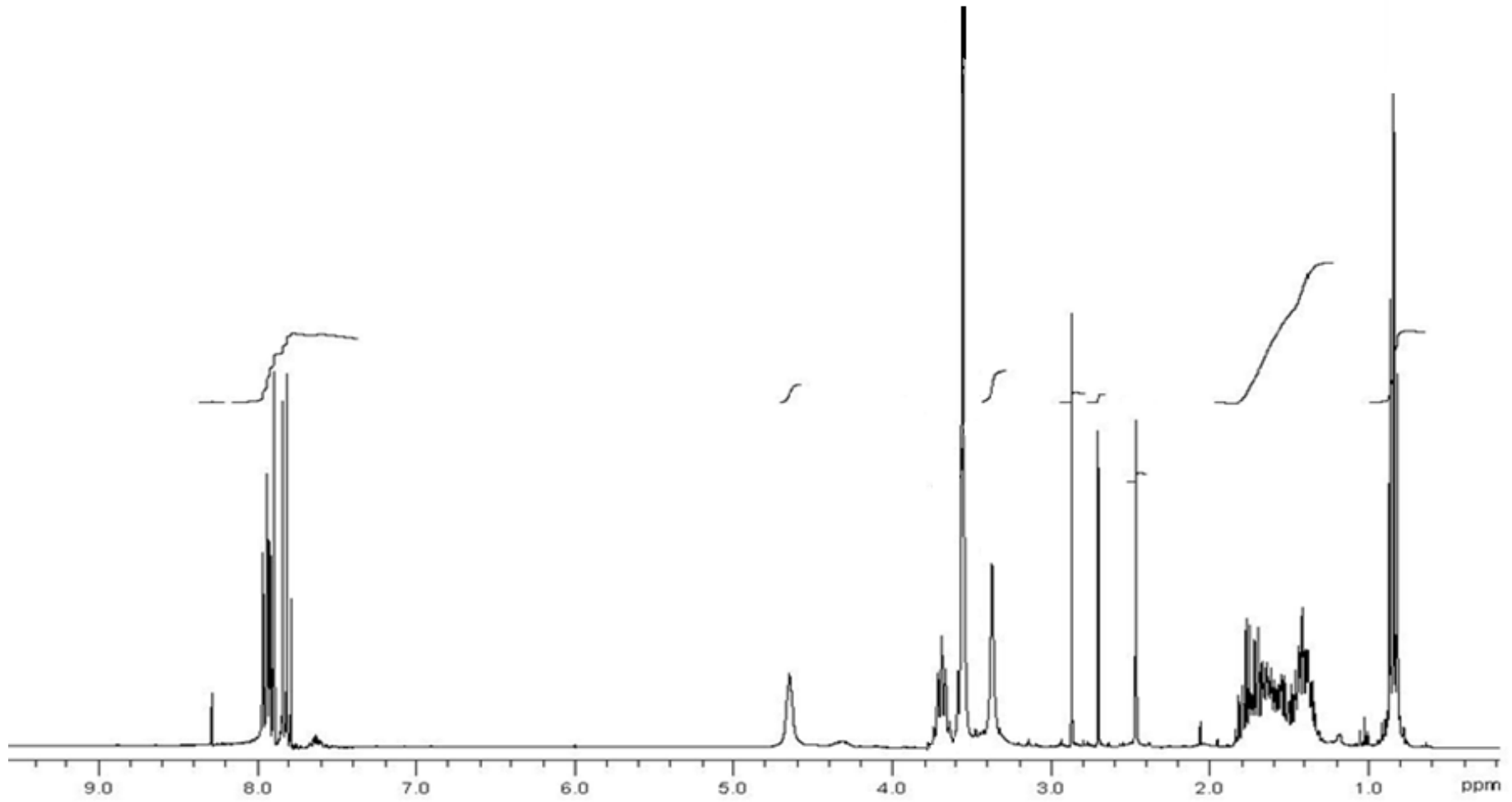
¹H NMR (DMSO-d₆) δ , ppm: 7.74 (dd, 1H, orto SR, fenil H5), 7.67 (s, izomer, 1H, meta to CN ve SR, fenil H5), 7.60 (dd, 1H, orto Ar–H, fenil H6), 4.58 (s, t, br, –CH₂–OH, D₂O değiştirilebilir), 3.60 (t, 2H, –CH₂OH), 2.62 (–CH(R)–S–), 1.78 (m, 2H, –CH₂–CH₂ OH), 1.58 (m, 2H, CH₂CH₂–CH₃), 1.35 (m, CH₂CH₃), 0.96 (t, CH₃);

¹³C NMR (DMSO-d₆) δ , ppm: 142.1, 134.8, 131.8, 130.4, 116.3, 114.8, 115.9, 115.8, 59.9 (–CH₂OH), 40.44 (DMSO), 39.8 (–CH₂), 39.3 (CH₂CH₂OH), 39.5 (CH₂CH₂CH₃), 14.0 (CH₃);

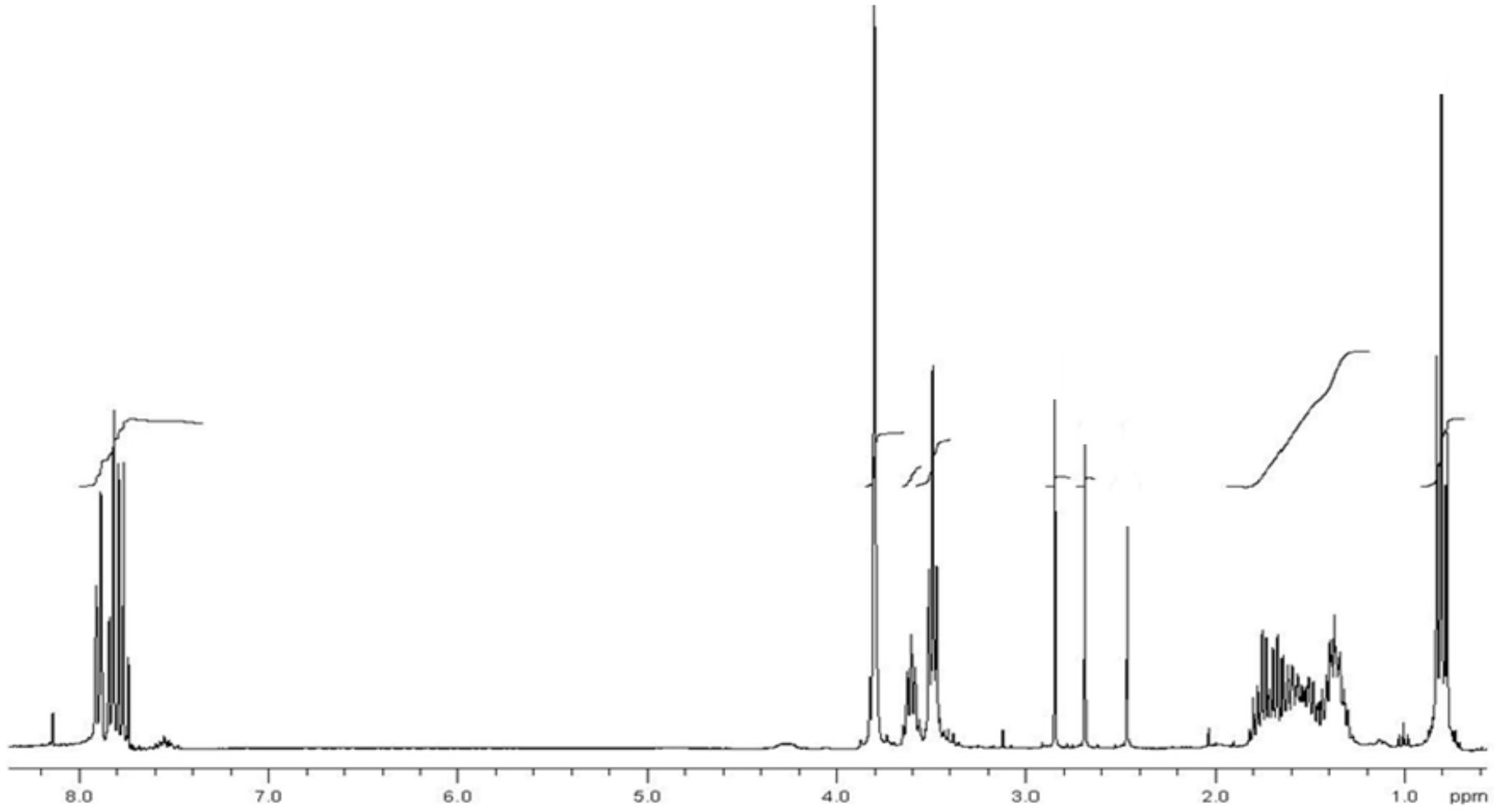
MS (ESI-MS): m/z (45%): 261.4 [M]⁺.



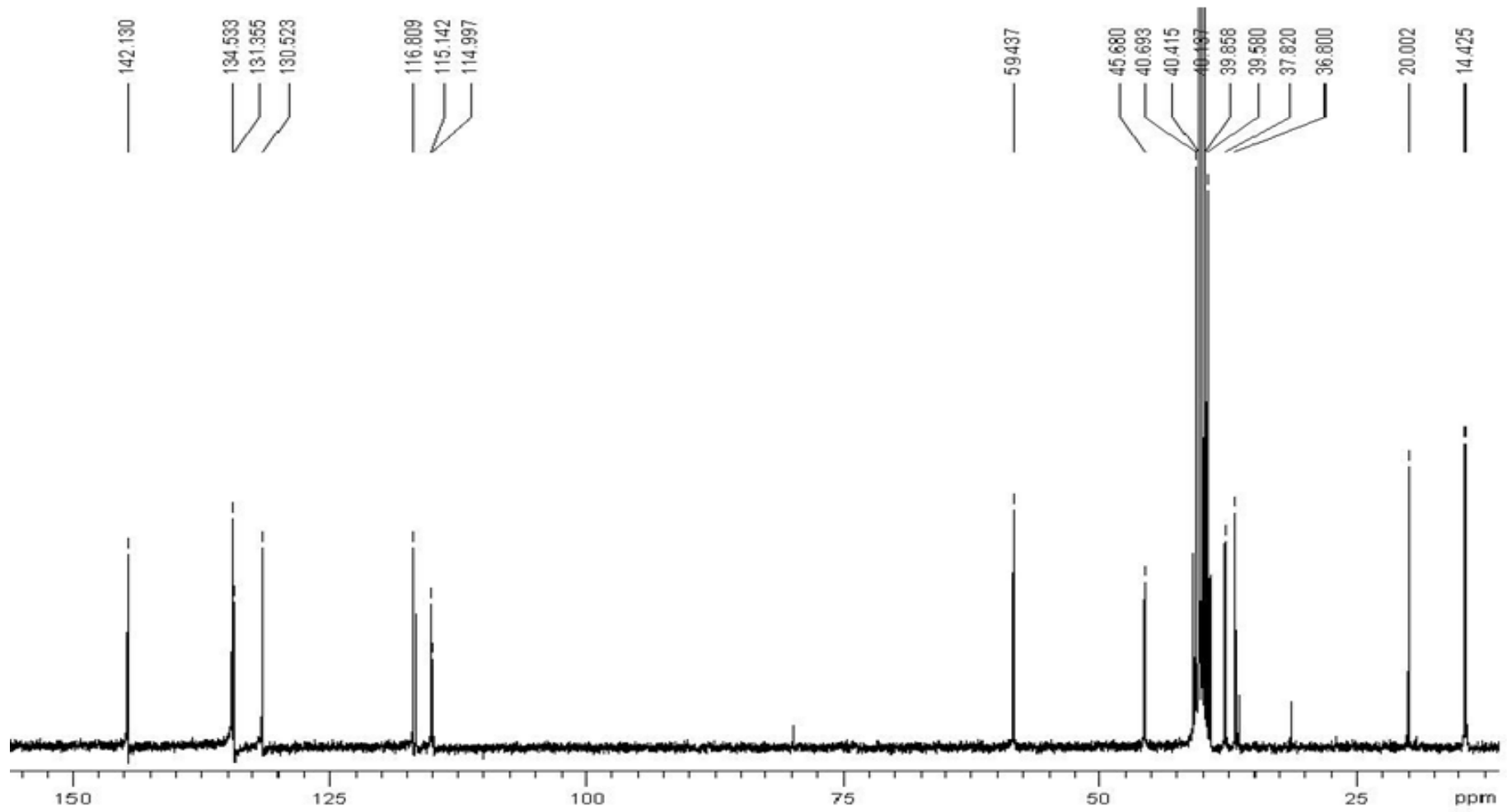
Şekil 4.11. 3'(1-Hidroksiheksan-3yltiyo)-ftalonitril (12) maddesinin FT-IR spektrumu



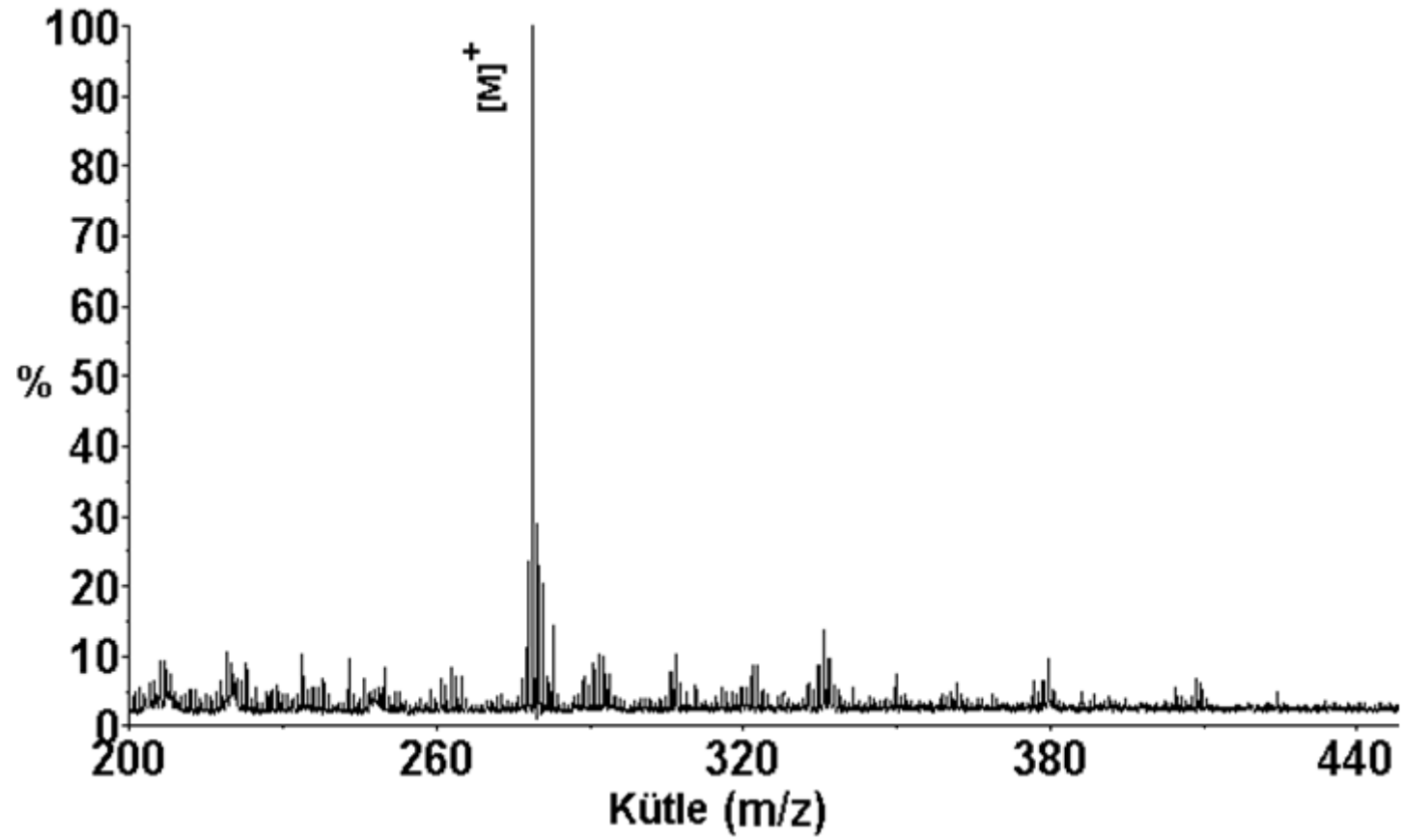
Şekil 4.12. Şekil 4.12. 3'-(1-Hidroksiheksan-3yltiyo)-ftalonitril (**12**) maddesinin ¹H- NMR spektrumu



Şekil 4.13. 3'-(1-Hidroksiheksan-3-yltiyo)-ftalonitril (**12**) maddesinin ^1H - NMR spektrumu + D_2O spektrumu



Şekil 4.14. 3'-(1-Hidroksiheksan-3yltiyo)-ftalonitril (12) maddesinin ^{13}C - NMR spektrumu



Şekil 4.15. 3-(1-Hidroxiheksan-3yltiyo)-ftalonitril (12) maddesinin MALDI-MS spektrumu

4.1.6. 4'(1-Hidroksihekzan-3yltiyo)-ftalonitril (13) [103]

IR (KBr): ν , cm^{-1} 3440 (br, OH), 3097, 3066 (w, Ar-H), 2941, 2873 (Alifatik- CH_2), 2223 (st) 1723 (w, -OH..O), 1662 (C=N), 1579 (C=C), 1539, 1477, 1386, 1269, 1186, 1120, 1068, 871, 839, 744, 715, 599, 526.

^1H NMR (DMSO- d_6): δ , ppm 8.02 (dd, 1H, orto Ar-SR, fenil H5), 7.98 (s, izomer, 1H, orto CN ve Ar-SR, fenil H3), 7.80 (dd, 1H, Ar-H6), 4.67 (s, t, br, $-\text{CH}_2\text{-OH}$, D_2O değiştirilebilir), 3.64 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 3.30 (DMSO), 3.43 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{-S-})\text{CH}_2$), 1.77 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 1.55 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH-}$), 1.40 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.92 (CH_3).

^{13}C NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ , ppm 147.30 (S-Ar-C4), 134.47 (Ar-C6), 131.92 (Ar-C5), 131.88 (Ar-C3), 116.83 (Ar-C3), 116.83 (Ar-C2), 116.36 (Ar-CN), 115.81 (Ar-CN), 110.44 (Ar-C1), 58.47 ($-\text{CH}_2\text{ OH}$), 40.94 (DMSO), 39.55 (S-CH-), 37.86 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 36.47 (S $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 20.03 (CH_2CH_3), 14.47 (CH_3).

MALDI-MS: m/z 261.3 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (10%), 283.4 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$.

4.1.7. 3'(6-hidroksiheksilsulfonyl)-1,2-disiyanobenzen (14) [104]

IR (thin film) ν/cm^{-1} : 2236 (–CN), 3280 (CH₂–OH), 3080, 3045 (Ar–H), 2933, 2885, 2854 (Alifatik-CH₂) 1707 (H–O---H, zayıf), 1585 (s), 1555, 1476, 1384, 1277, 1145, 1067, 980, 852, 735, 570.

¹H NMR ([D₆]-DMSO) δ (ppm): 7.85–7.62 (m, 3H, Ar–H, fenil Ar–H H3, H4 ve H5), 4.19 (t, br, –CH₂–OH, D₂O değiştirilebilir), 3.55 (t, 2H, –CH₂OH), 2.85 (CH₂–CH₂–S–), 1.65 (m, 2H, CH₂–S–Ar), 1.50 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂–OH), 1.37 (m, 2xCH₂CH₂CH₂).

¹³C NMR (ATP test) (300 MHz, [D₆]-DMSO) δ (ppm): 143.23, 135.45, 132.76, 130.09, 116.12, 115.16, 116.95, 116.82, 62.76 (–CH₂ OH), 40.42 (DMSO), 37.16 (S–CH₂), 33.40 (CH₂CH₂OH), 29.12 (SCH₂CH₂), 28.80 (SCH₂CH₂CH₂), 25.26 (CH₂CH₂CH₂CH₂OH).

MS (MALDI–TOF): m/z: 262.3 [M]⁺, 283.1 [M+Na]⁺.

4.1.8. 4'-(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen (15) [105]

IR (thin film) ν/cm^{-1} : 2233 (–CN), 3342 (CH₂–OH), 3104, 3023 (Ar–H), 2929, 2888, 2859 (Alifatik-CH₂) 1710 (H–O---H, zayıf), 1581 (st), 1544, 1473, 1390, 1286, 1191, 1128, 1072, 983, 873, 831, 719, 572;

¹H NMR ([d₆]-DMSO) J/Hz, δ/ppm : 7.78 (dd, 3J = 7.5, 1H, orto SR, fenil H5) 7.67 (1H, orto CN ve SR, fenil H3), 7.60 (dd, 3J = 7.0, 1H, orto SR ve Ar–H, fenil H6), 4.19 (t, q, –CH₂–OH, D₂O değiştirilebilir), 3.57 (t, 2H, –CH₂OH), 3.00 (CH₂–CH₂–S–), 1.65 (m, 2H, CH₂–S–Ar), 1.50 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂–OH), 1.40 (m, 2xCH₂CH₂CH₂);

¹³C NMR ([300 MHz, d₆]-DMSO + CDCl₃) δ/ppm : 147.81, 133.73, 130.43, 130.35, 116.20, 116.20, 115.95, 115.75, 110.30, 78.23 (CDCl₃), 61.68 (–CH₂OH), 40.44 (DMSO), 32.77 (S–CH₂), 31.63 (CH₂CH₂OH), 28.72 (SCH₂CH₂), 28.30 (SCH₂CH₂CH₂), 25.57 (CH₂CH₂CH₂CH₂OH).

MS (ESI-MS): m/z: 261.1 [M+H]⁺ (45%), 278.1 [M+H₂O]⁺ (10%), 284.1 [M+Na]⁺ (20%).

4.2. Ftalosiyeninler [101,102]

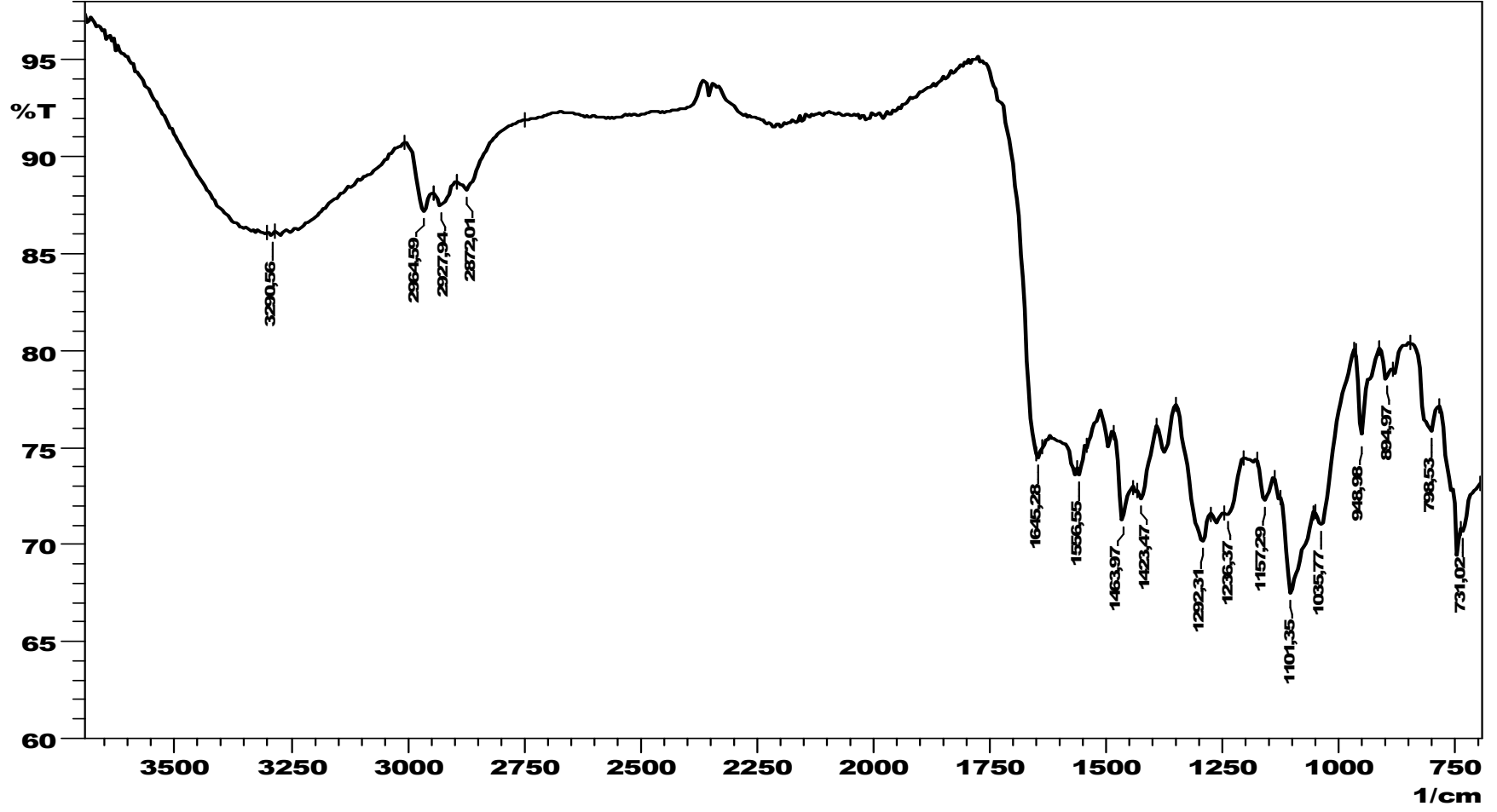
4.2.1. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-çinko (II) ftalosiyenin (16)

FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3290 (br, H-bağlı), 3045 (Ar-H), 2964, 2924, 2877, 1735 (w, H-O--H), 1645 (w), 1558, 1497, 1451, 1366, 1223, 1215, 1138, 1066, 1032, 912, 825, 757, 735.

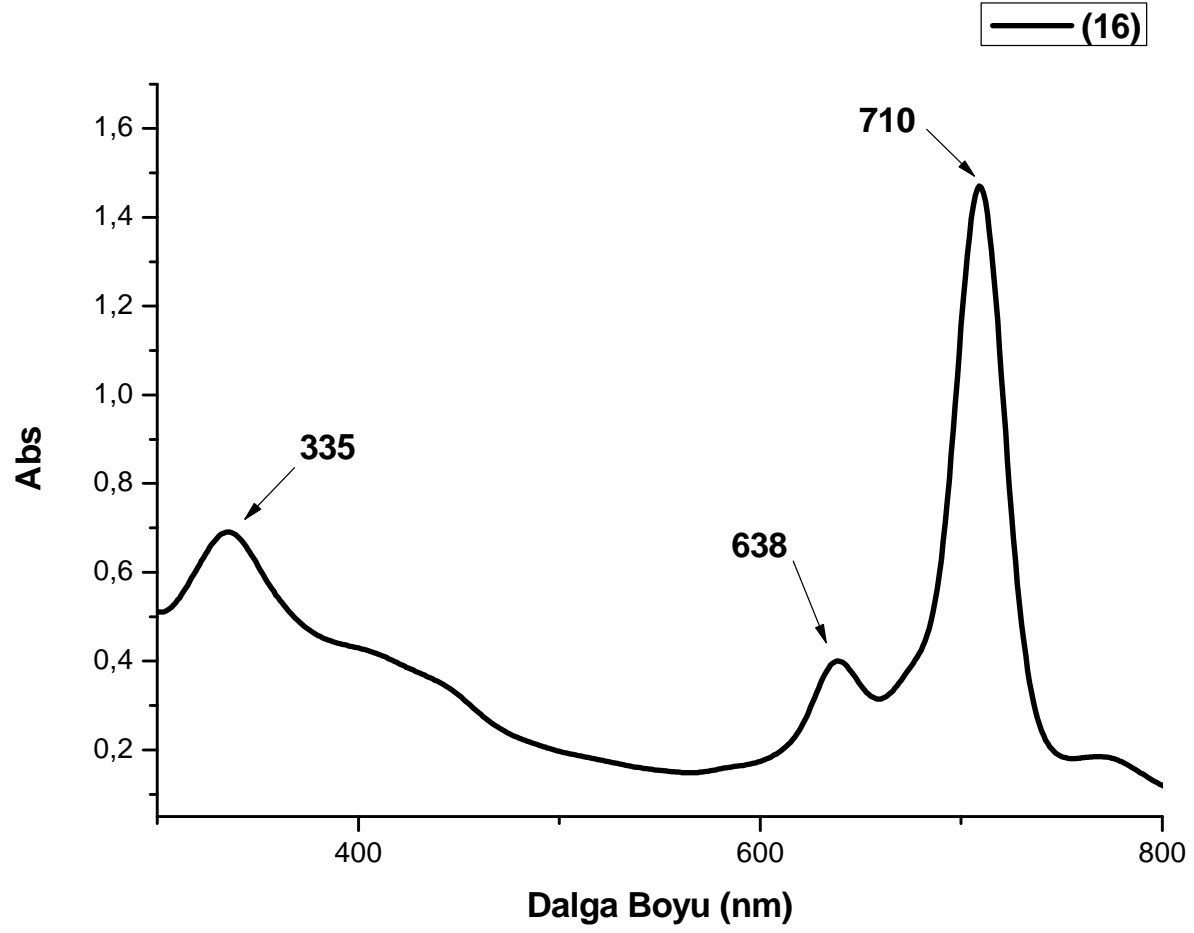
^1H NMR ([D₆]-DMSO) δ : 7.94–7.45 (m, 12H, Ar-H, fenil Ar-H H3, H4 ve H5), 5.05 (d, 4H, -CHOH), 4.76 (t, 4H, -CH₂-OH, D₂O değiştirilebilir), 3.65 (m, 4H, -CH), 3.55 (t, 8H, -CH₂OH), 2.95 (t, 8H, CH-CH₂-S-).

UV/Vis (DMF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 710 (π - π^*), 671 (agreg.), 638 (n - π^*), 426 (Yük trans.), 335 (daha derin, π - π^*);

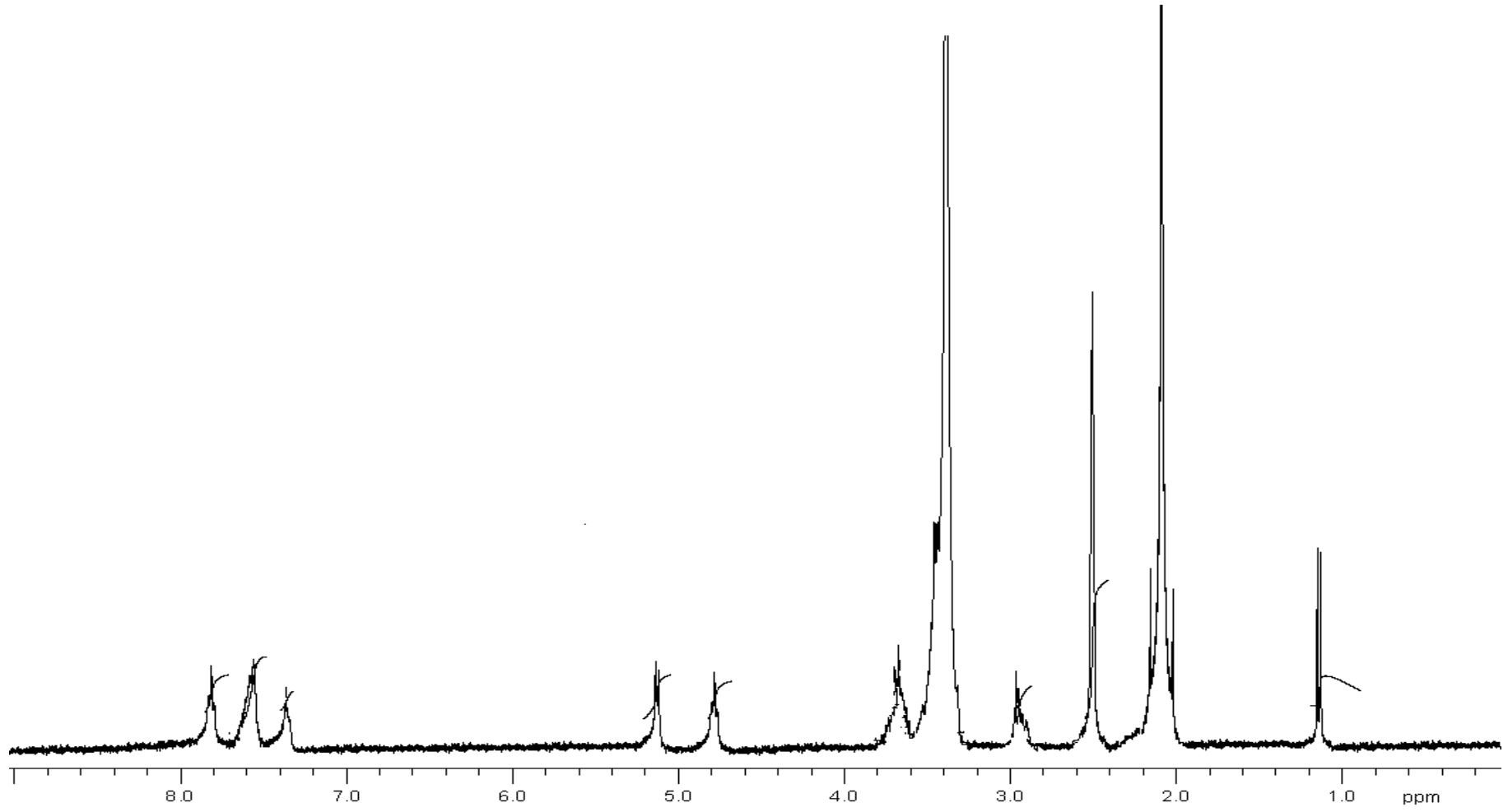
MS (Maldi-TOF, α -siyano-4-hidroksi sinnamik asit (CHCA) matriks olarak): m/z (100%): 1002.3 [$\text{M}+\text{H}$]⁺.



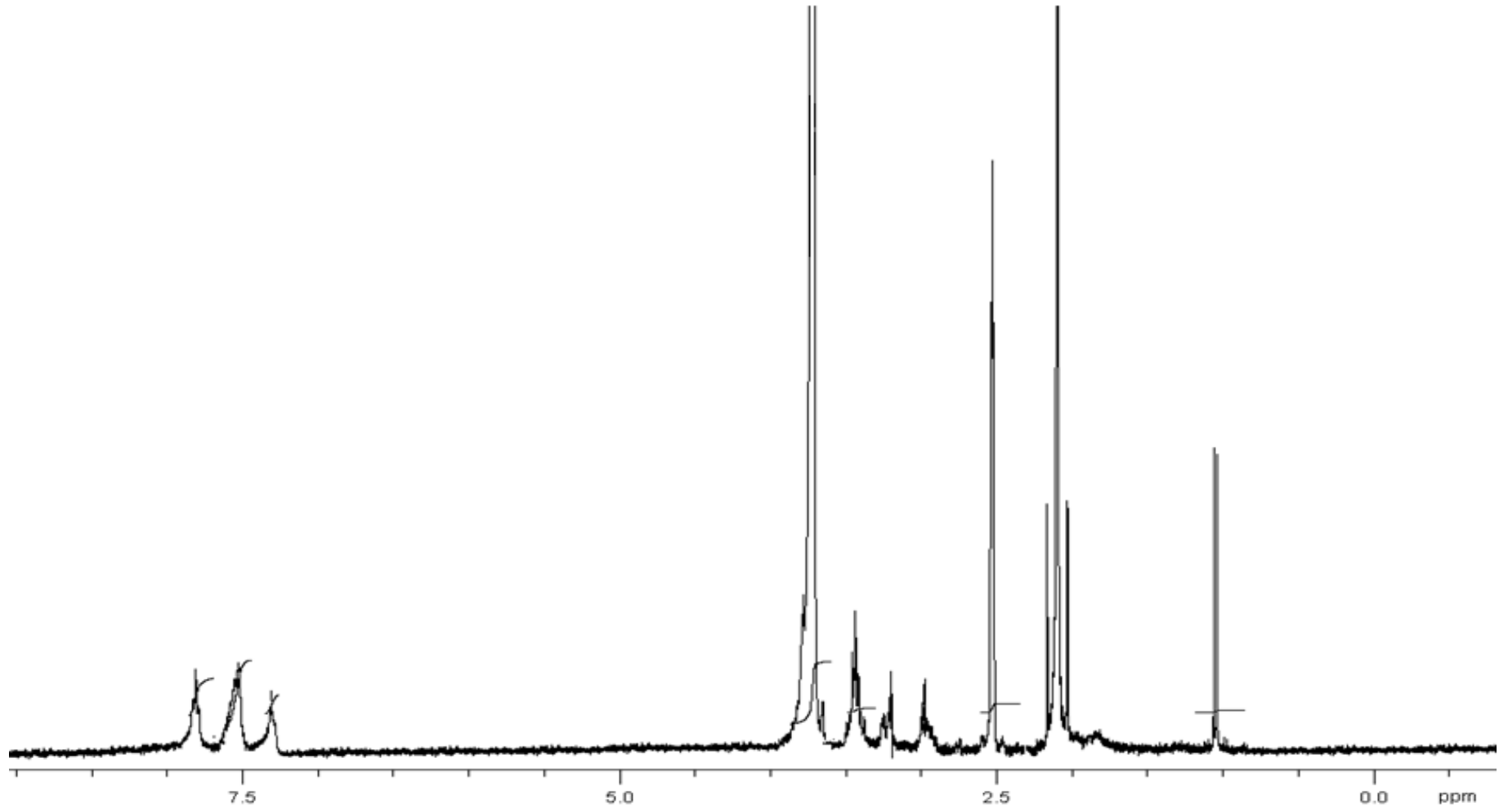
Şekil 4.16. (16) maddesinin FT-IR spektrumu



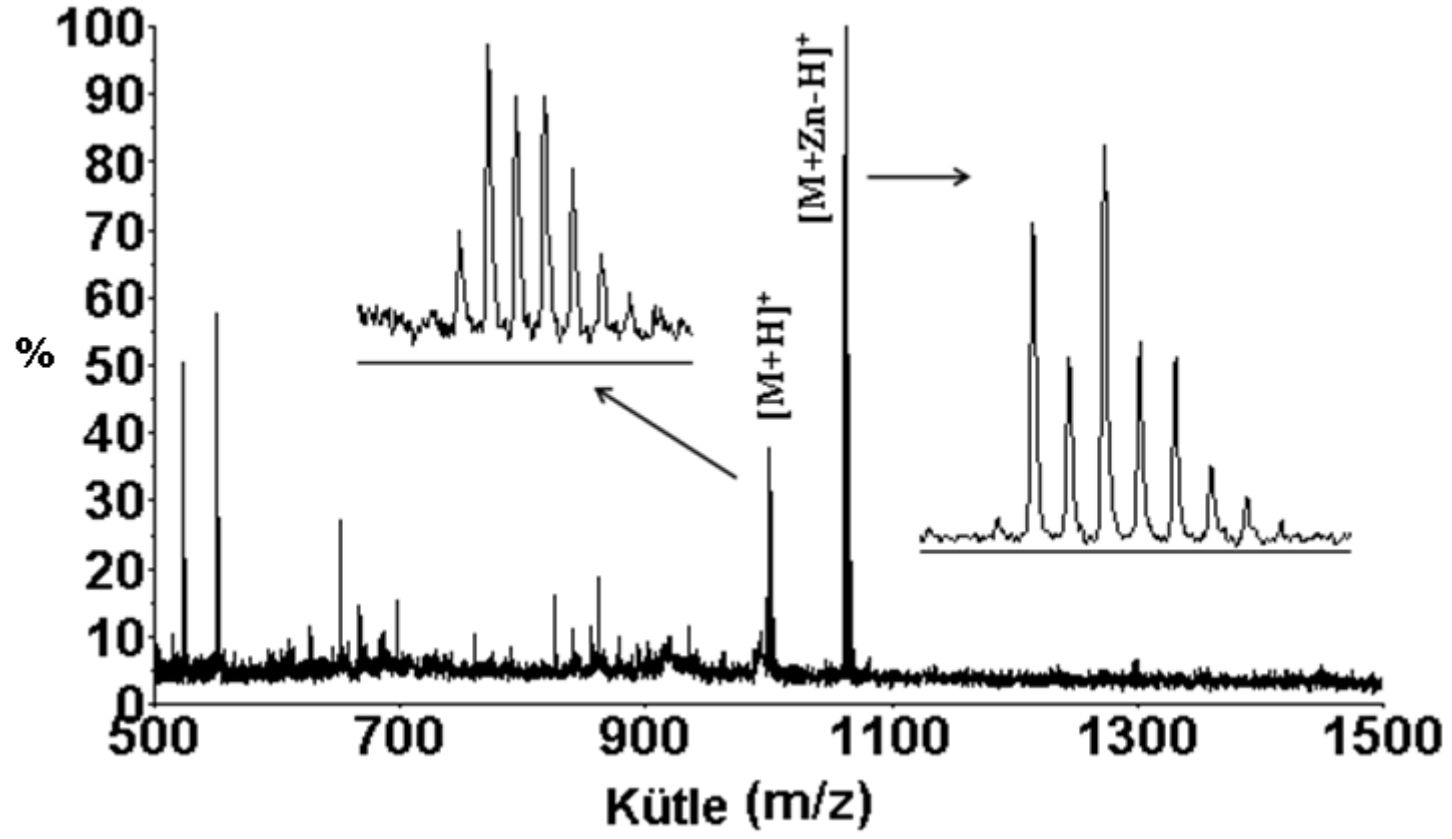
Şekil 4.17. (16) maddesinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.18. (16) maddesinin ^1H - NMR spektrumu



Şekil 4.19. (16) maddesinin ^1H - NMR spektrumu + D_2O spektrumu



Şekil 4.20. (16) maddesinin MALDI-MS spektrumu

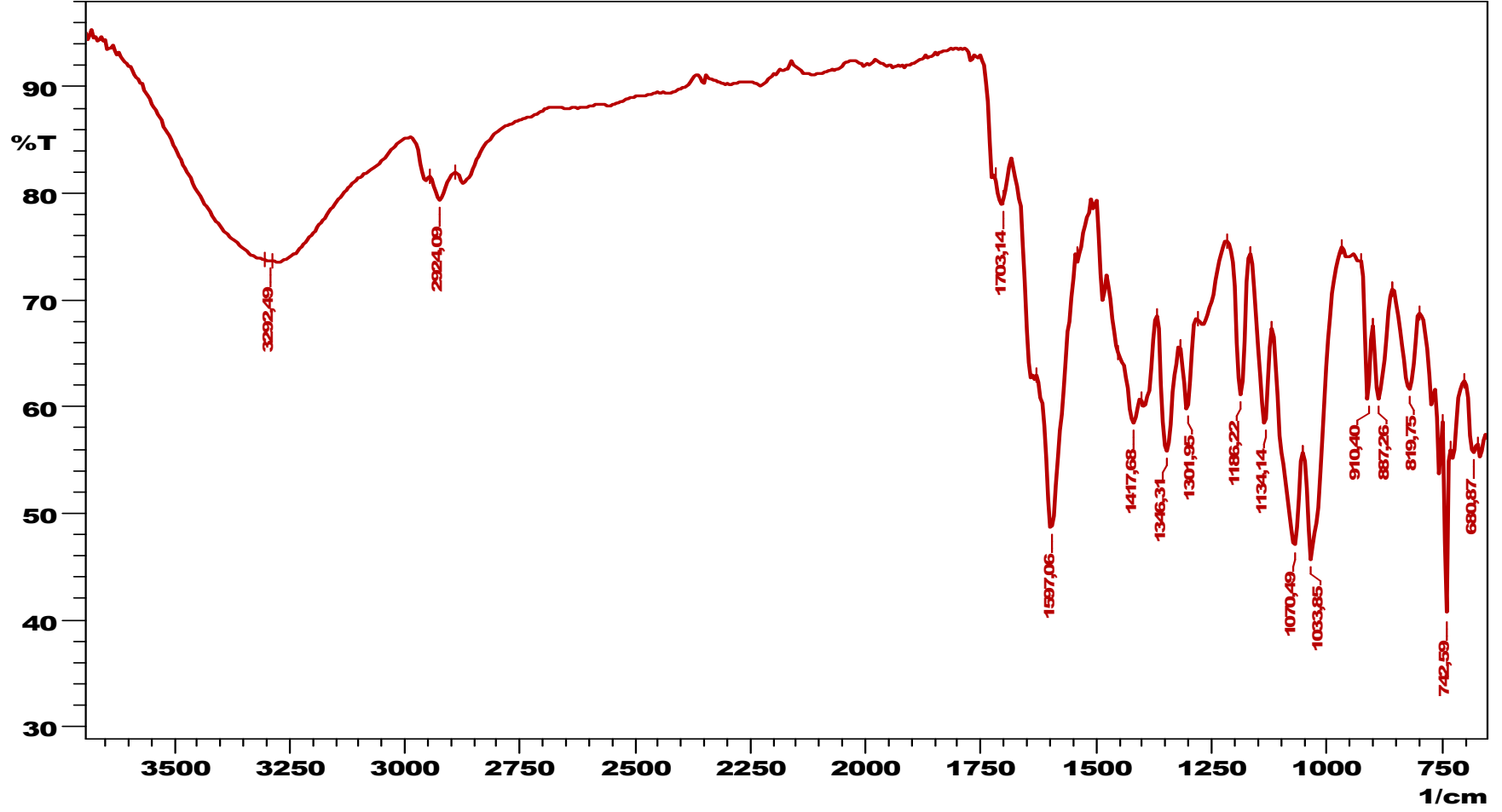
**4.2.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-çinko (II)
ftalosiyenin (17)**

FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3290 (br, H-bağlı), 2964, 2927, 2872, 1716 (w, H-O---H), 1645 (w), 1556, 1494, 1463, 1423, 1373, 1292, 1261, 1157, 1098, 1036, 948, 894, 798;

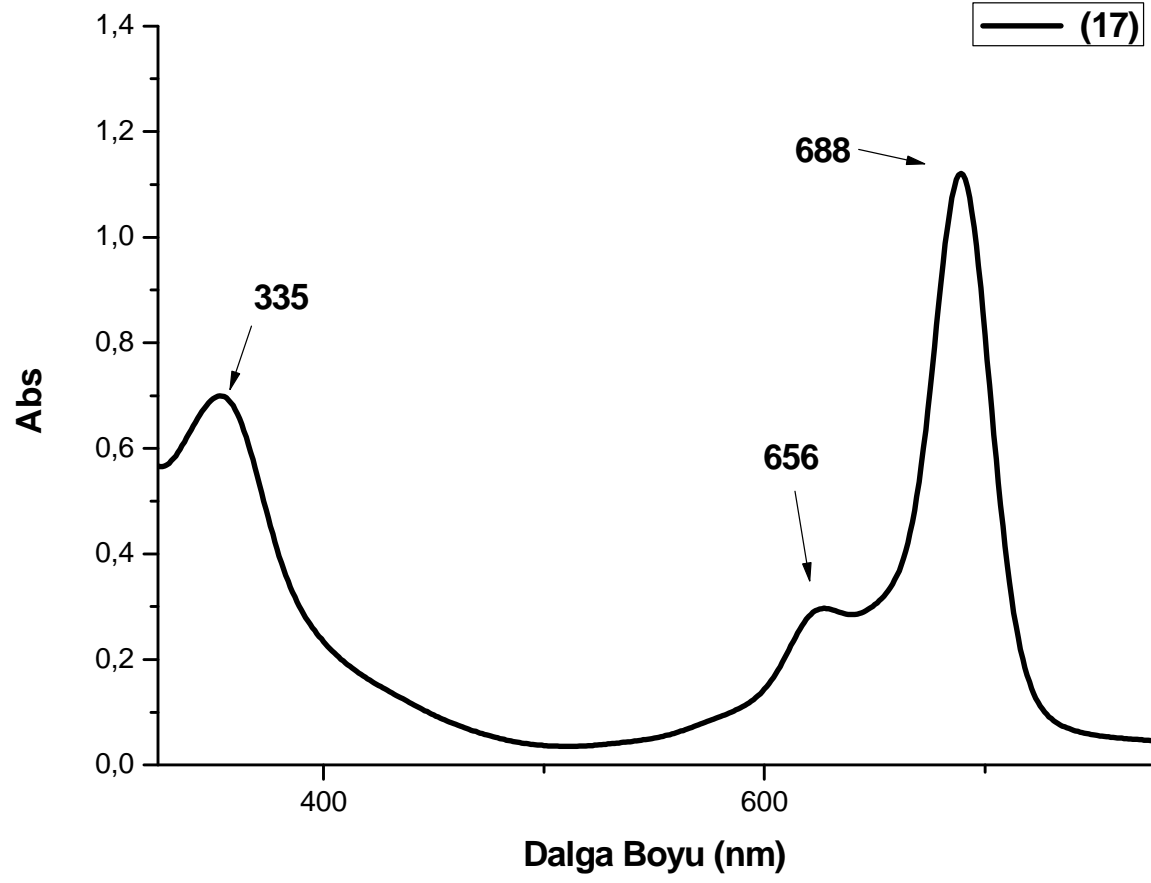
^1H NMR ([D₆]-DMSO) δ : 7.88–7.60 (m, 12H, Ar-H, fenil Ar-H H3, H4 ve H5), 5.02 (d, 4H, -CHOH), 4.72 (t, 4H, -CH₂-OH, D₂O değiştirilebilir), 3.60 (m, 4H, -CH), 3.60 (t, 8H, -CH₂OH), 2.90 (t, 8H, CH-CH₂-S-).

UV/Vis (DMF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 688 (π - π^*), 668 (agreg.), 656 (n- π^*), 335 (daha derin, π - π^*);

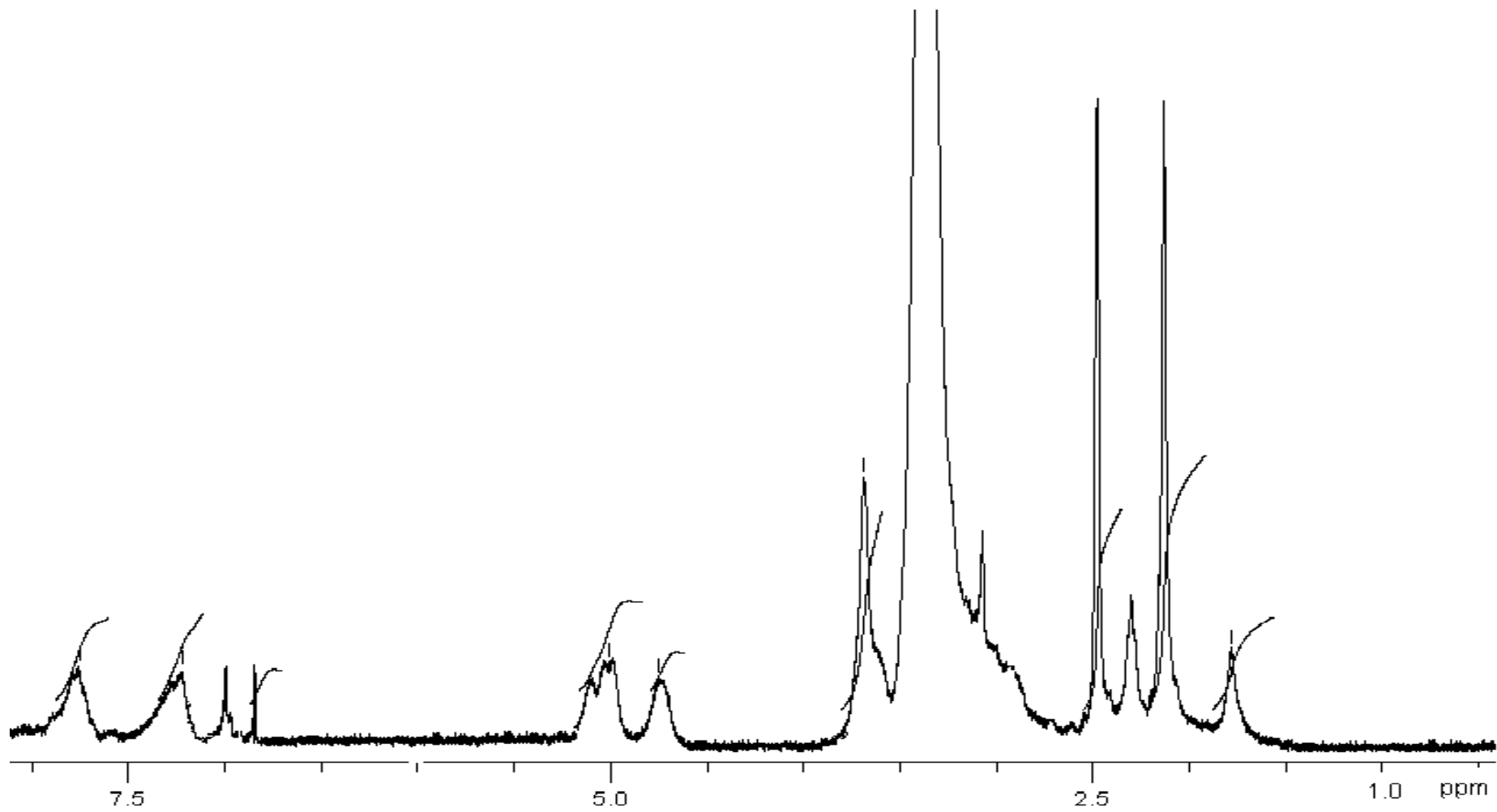
MS (Maldi-TOF, α -siyano-4-hidroksi sinnamik asit (CHCA) matriks olarak): m/z (100%): 1002.5 [M+H]⁺.



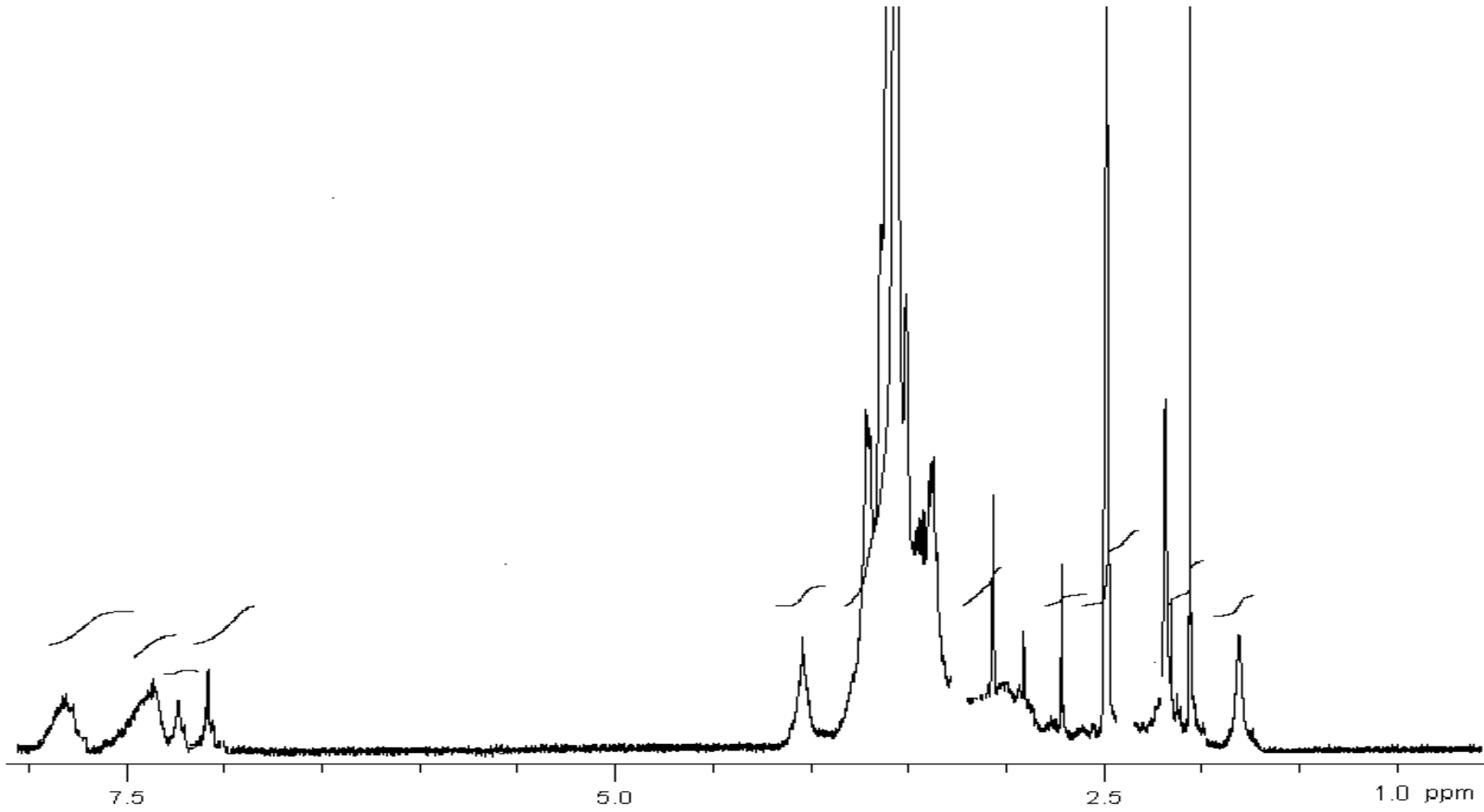
Şekil 4.21. (17) maddesinin FT-IR spektrumu



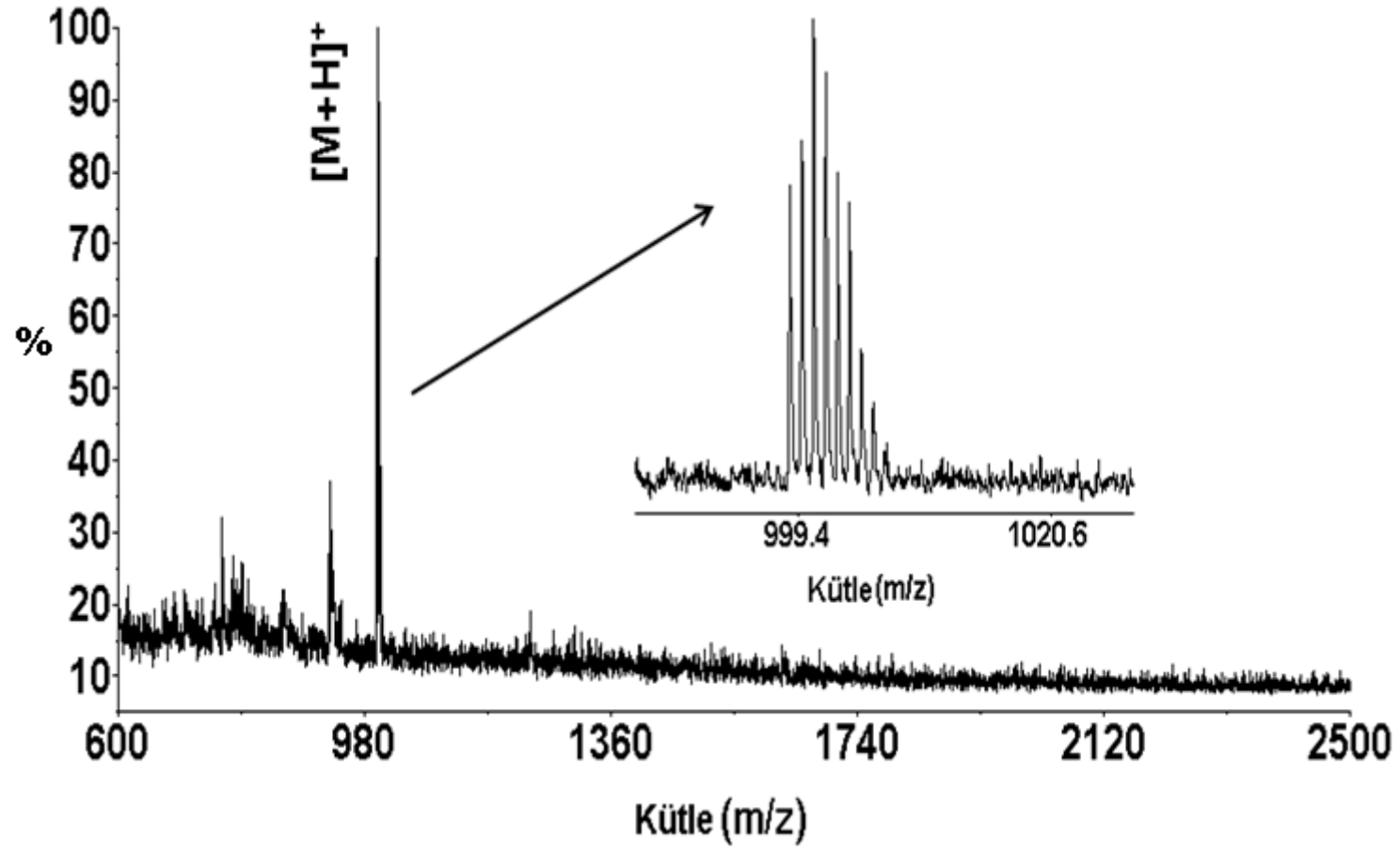
Şekil 4.22. (17) maddesinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.23. (17) maddesinin ¹H- NMR spektrumu



Şekil 4.24. (17) maddesinin ^1H - NMR spektrumu + D_2O spektrumu



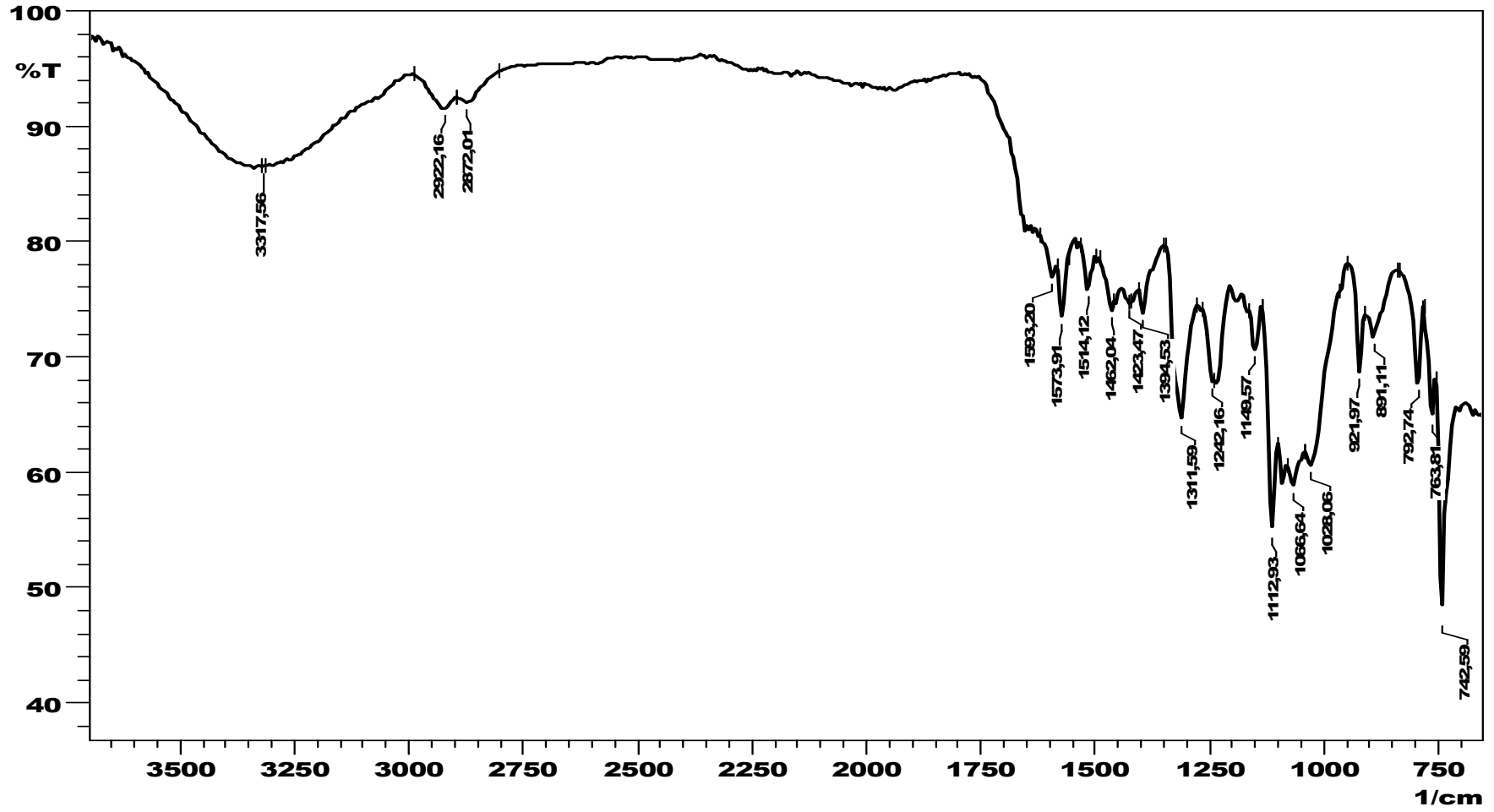
Şekil 4.25. (17) maddesinin MALDI-MS spektrumu

**4.2.3. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-kobalt (II)
ftalosiyanin (18)**

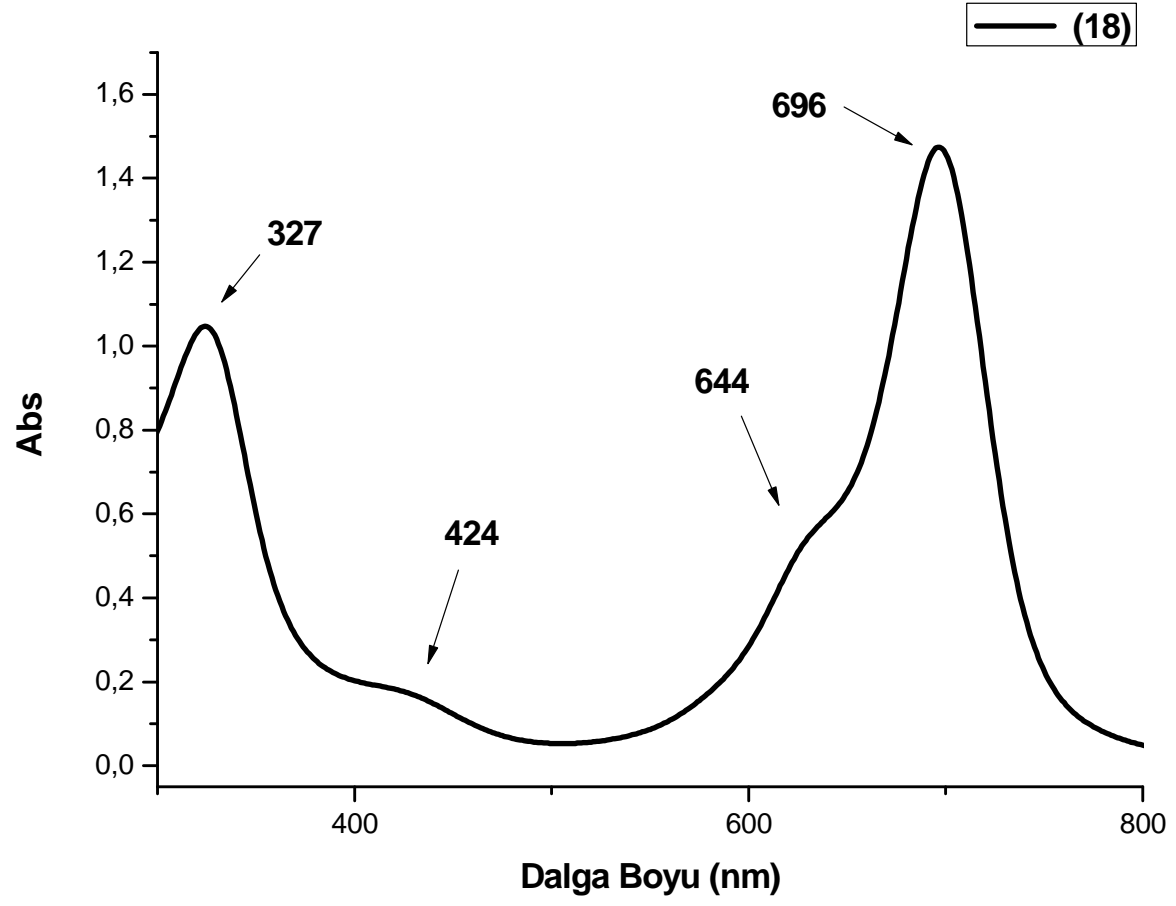
FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3334 (br, H-bağlı), 2922, 2872, 1727 (w, H-O---H), 1593, 1573, 1514, 1462, 1417, 1394, 1311, 1242, 1149, 1112, 1089, 1066, 1028, 921, 891, 792, 763;

UV/Vis (DMF, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 696 ($\pi-\pi^*$), 644 ($n-\pi^*$), 424 (yük trans.), 327 (daha derin, $\pi-\pi^*$);

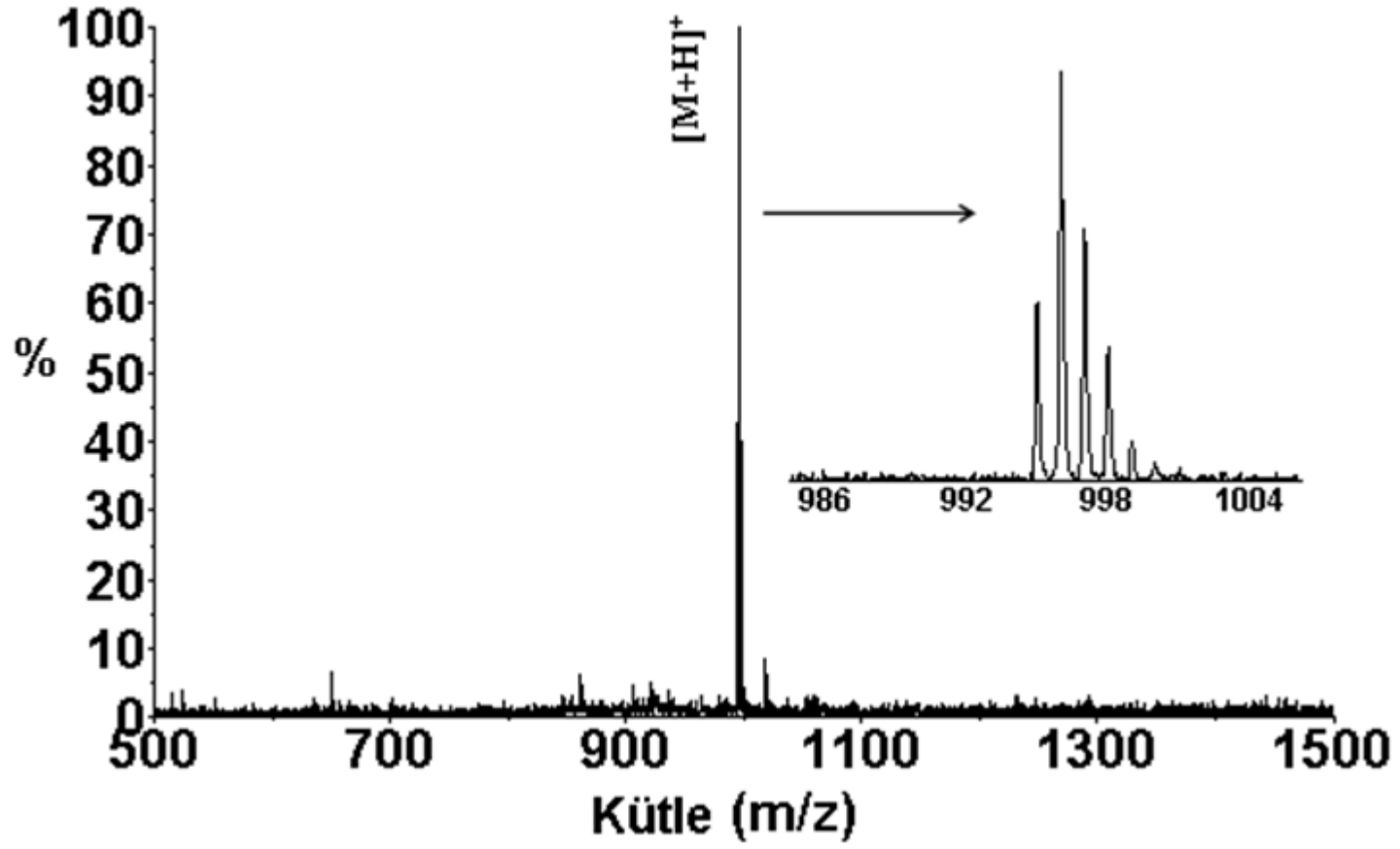
MS (Maldi-TOF, CHCA, matriks olarak): m/z (100%): 996 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Şekil 4.26. (18) maddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.27. (18) maddesinin UV-Vis spektrumu



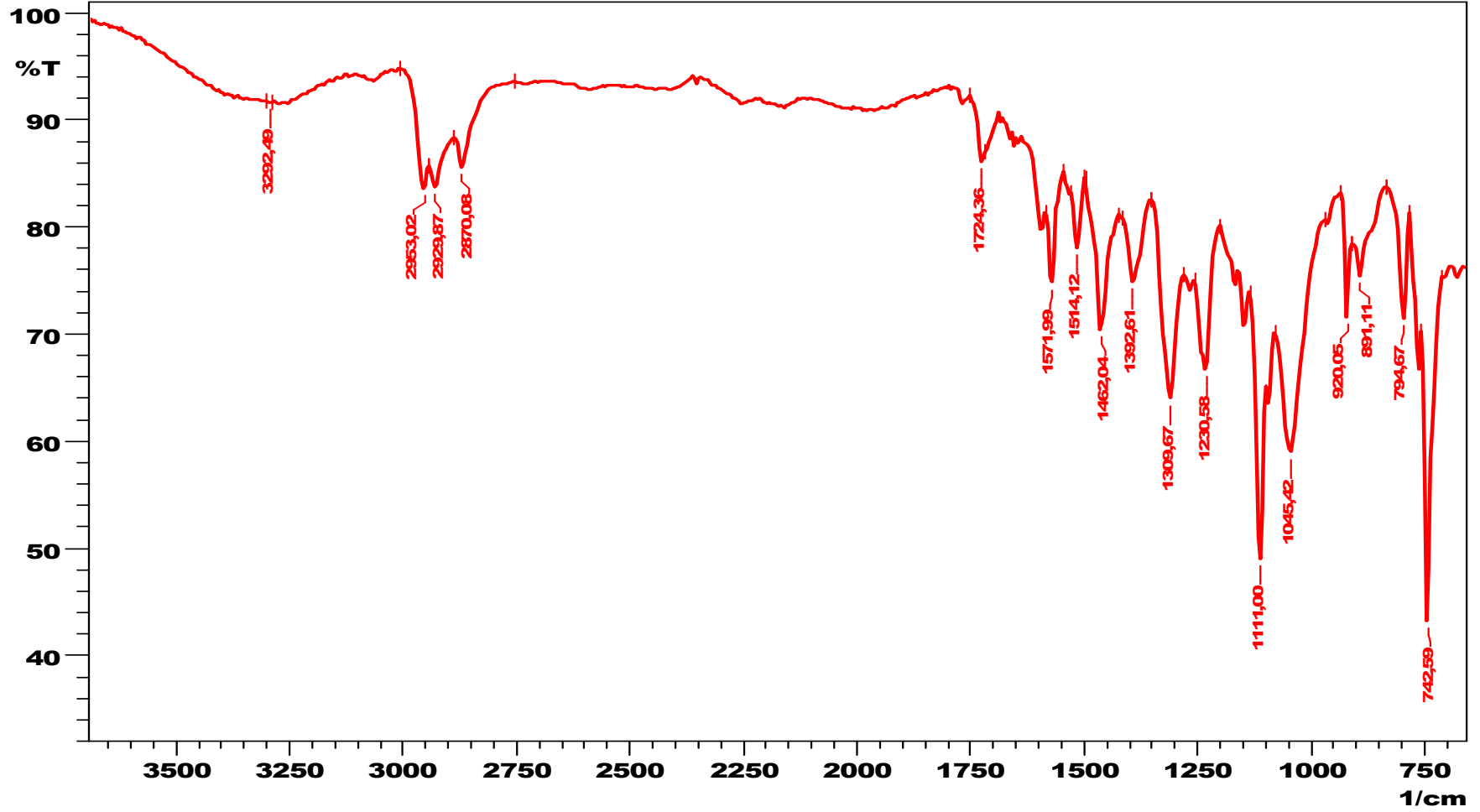
Şekil 4.28. (18) maddesinin MALDI-MS spektrumu

**4.2.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-kobalt (II)
ftalosiyenin (19)**

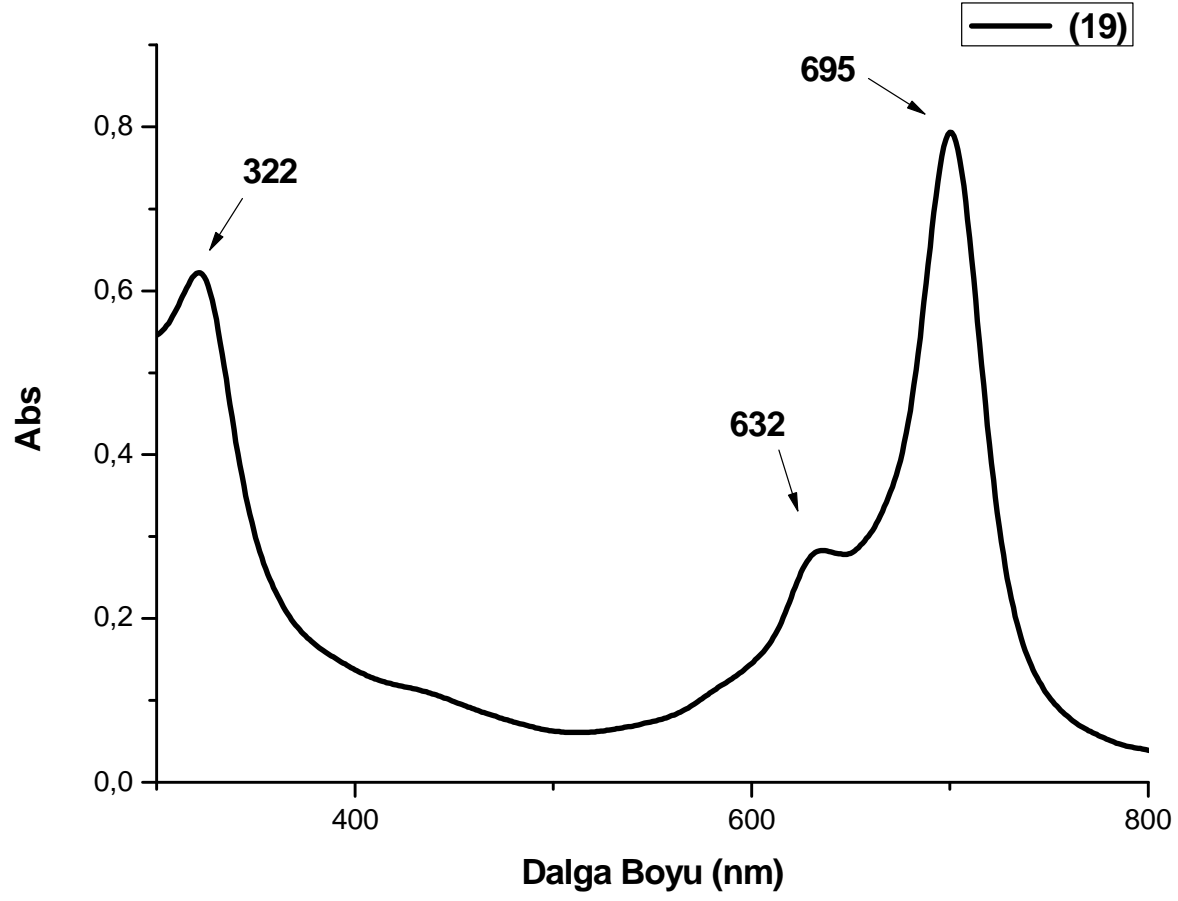
FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3284, 3290 (br, H-bağlı), 2953, 2929, 2870, 1724 (w, H-O---H), 1593 (w), 1571, 1514, 1462, 1392, 1309, 1230, 1145, 1111, 1045, 920, 891, 794.

UV/Vis (DMF, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 695 ($\pi-\pi^*$), 632 ($n-\pi^*$), 322 (daha derin, $\pi-\pi^*$);

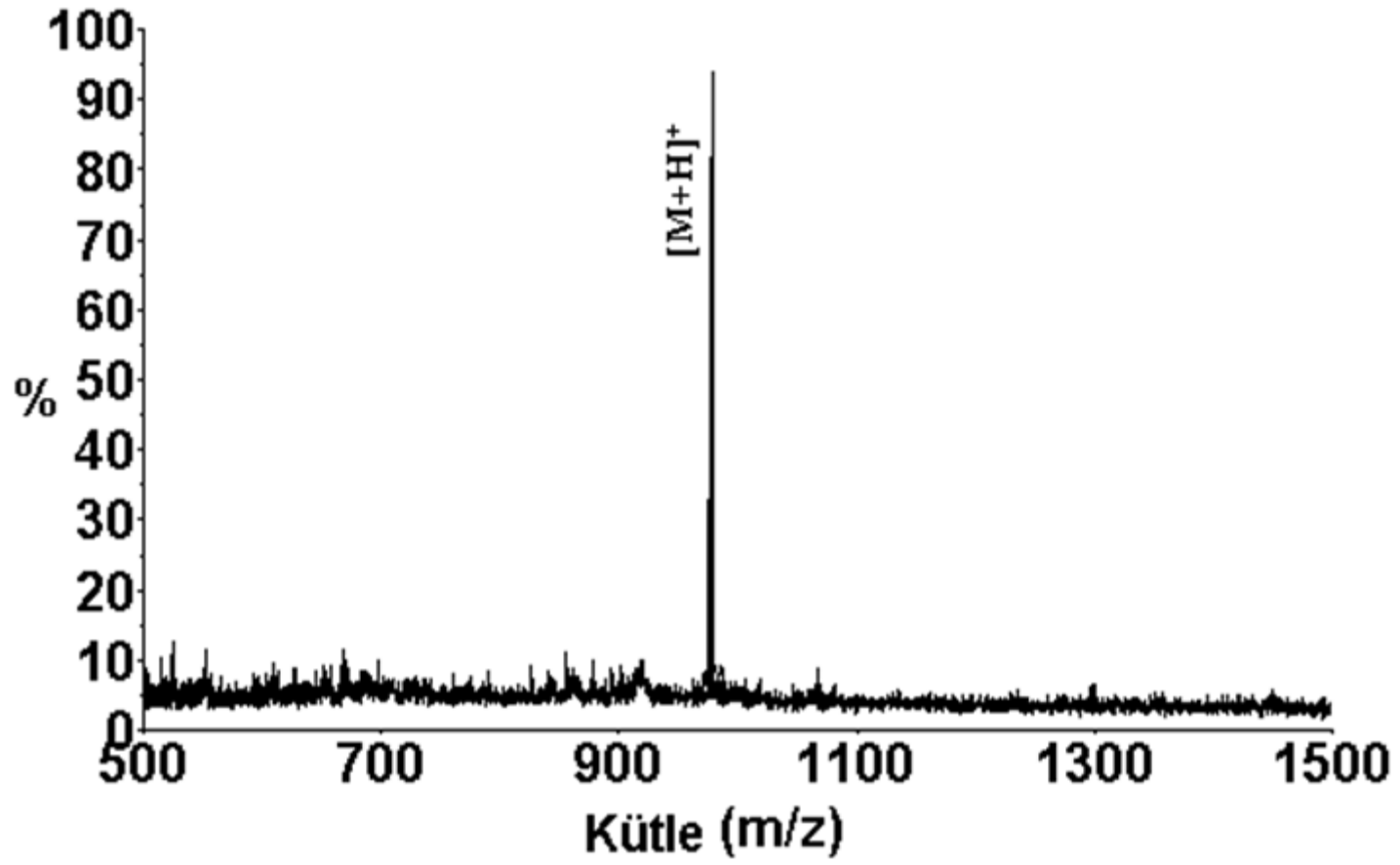
MS (Maldi-TOF, CHCA matriks olarak): m/z (100%): 996 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Şekil 4.29. (19) maddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.30. (19) maddesinin UV-Vis spektrumu



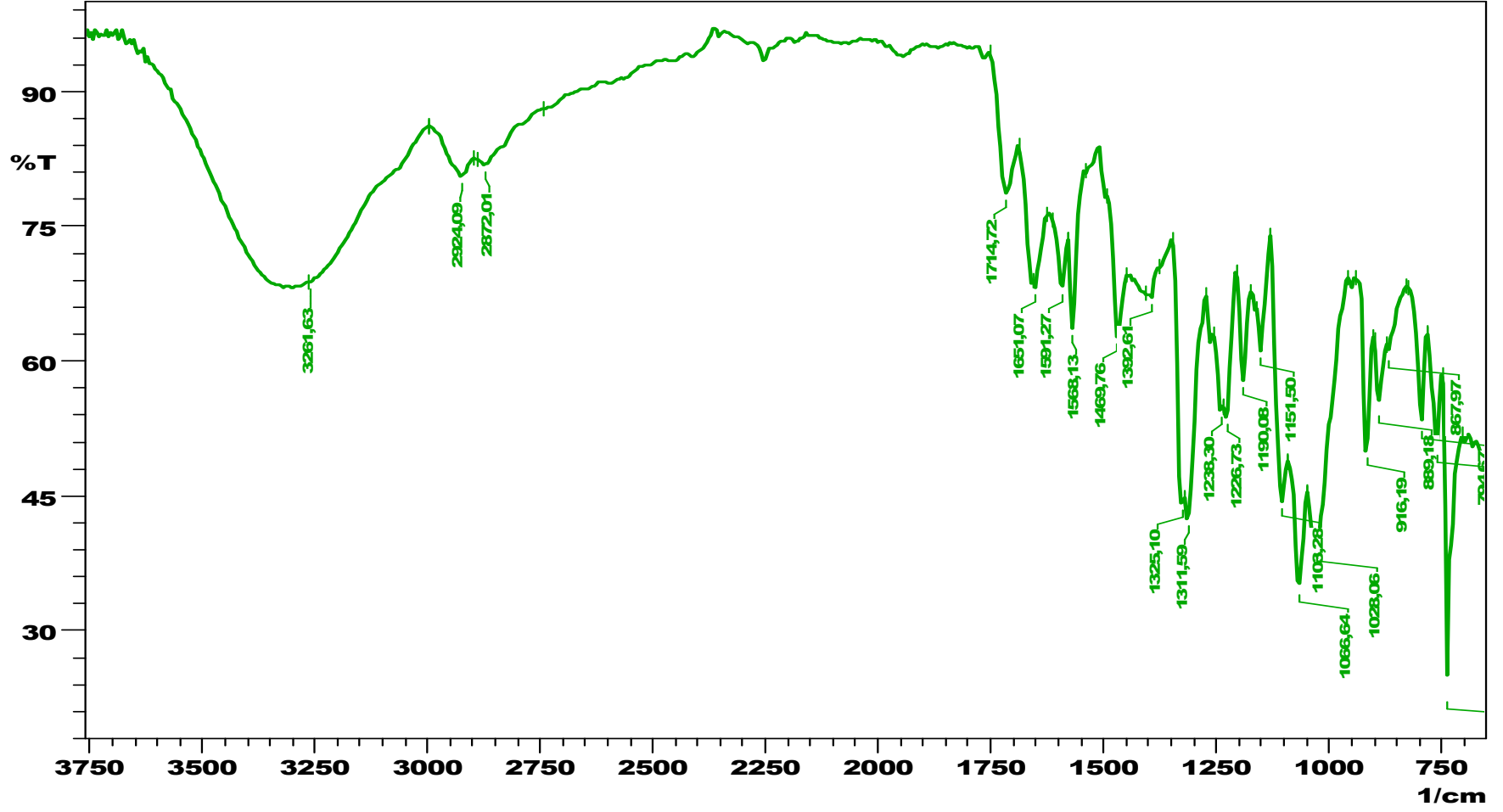
Şekil 4.31. (19) maddesinin MALDI-MS spektrumu

4.2.5. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalosiyanoato mangan (III) klorür (20)

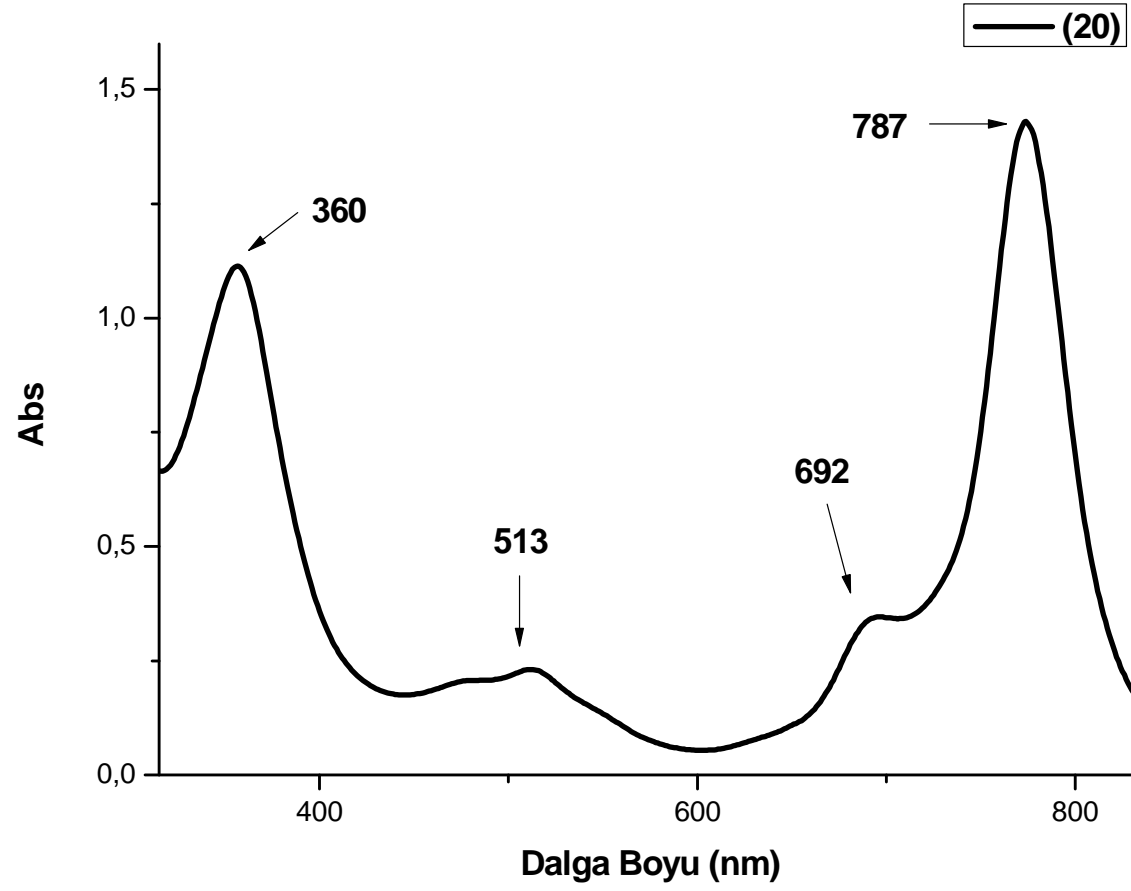
FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3320, 3284 (br, H-bağlı), 2924, 2872, 1714 (w, H-O---H), 1651 (w), 1591, 1568, 1469, 1392, 1325, 1238, 1190, 1151, 1103, 1066, 1028, 916, 889, 867, 794.

UV/Vis (DMF, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 787 ($\pi-\pi^*$), 692 ($n-\pi^*$), 513 (yük trans.), 360 (daha derin, $\pi-\pi^*$).

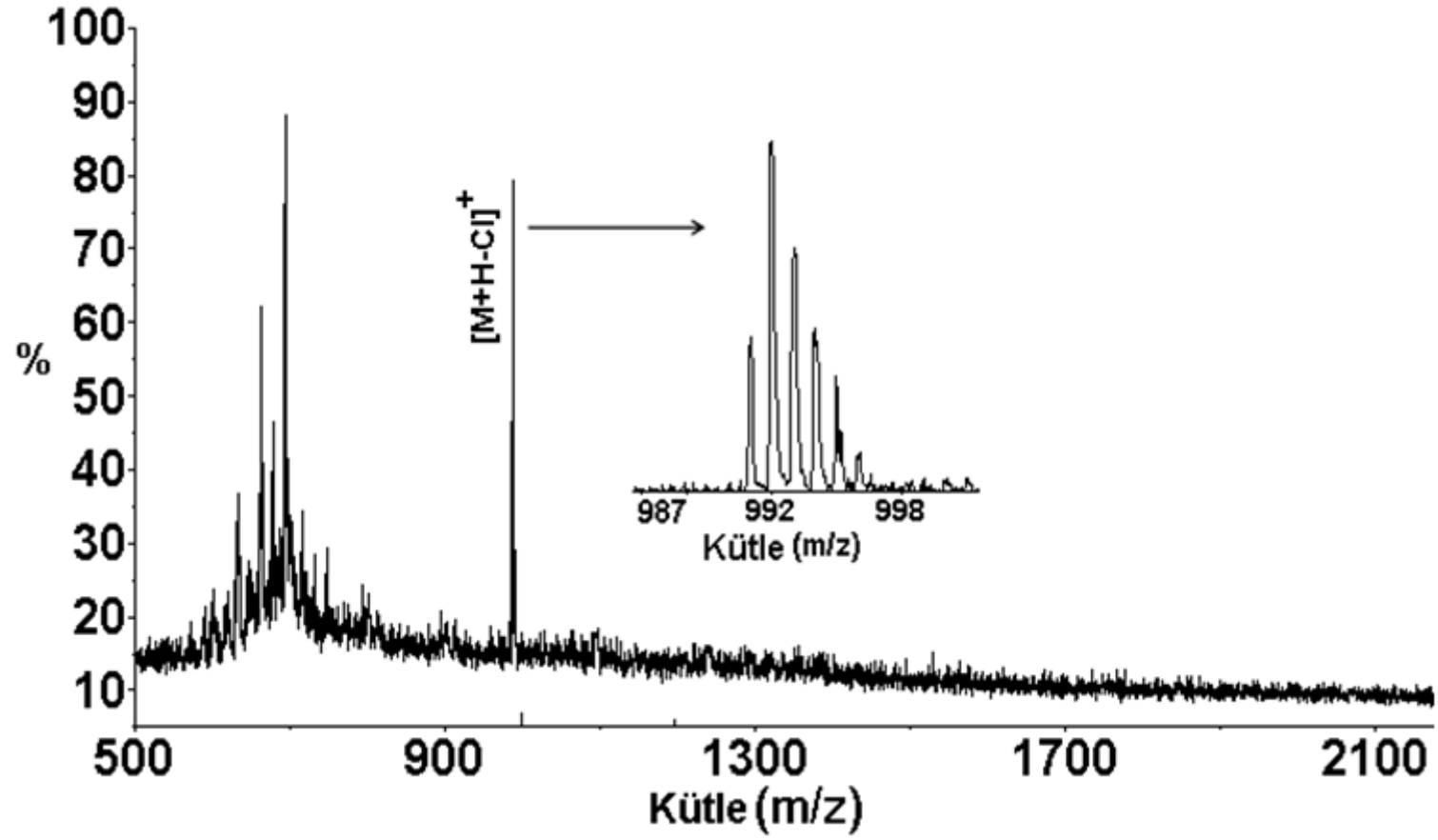
MS (Maldi-TOF, DHBA matriks olarak): m/z (100%): 992 $[\text{M}+\text{H}-\text{Cl}]^+$.



Şekil 4.32. (20) maddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.33. (20) maddesinin UV-Vis spektrumu



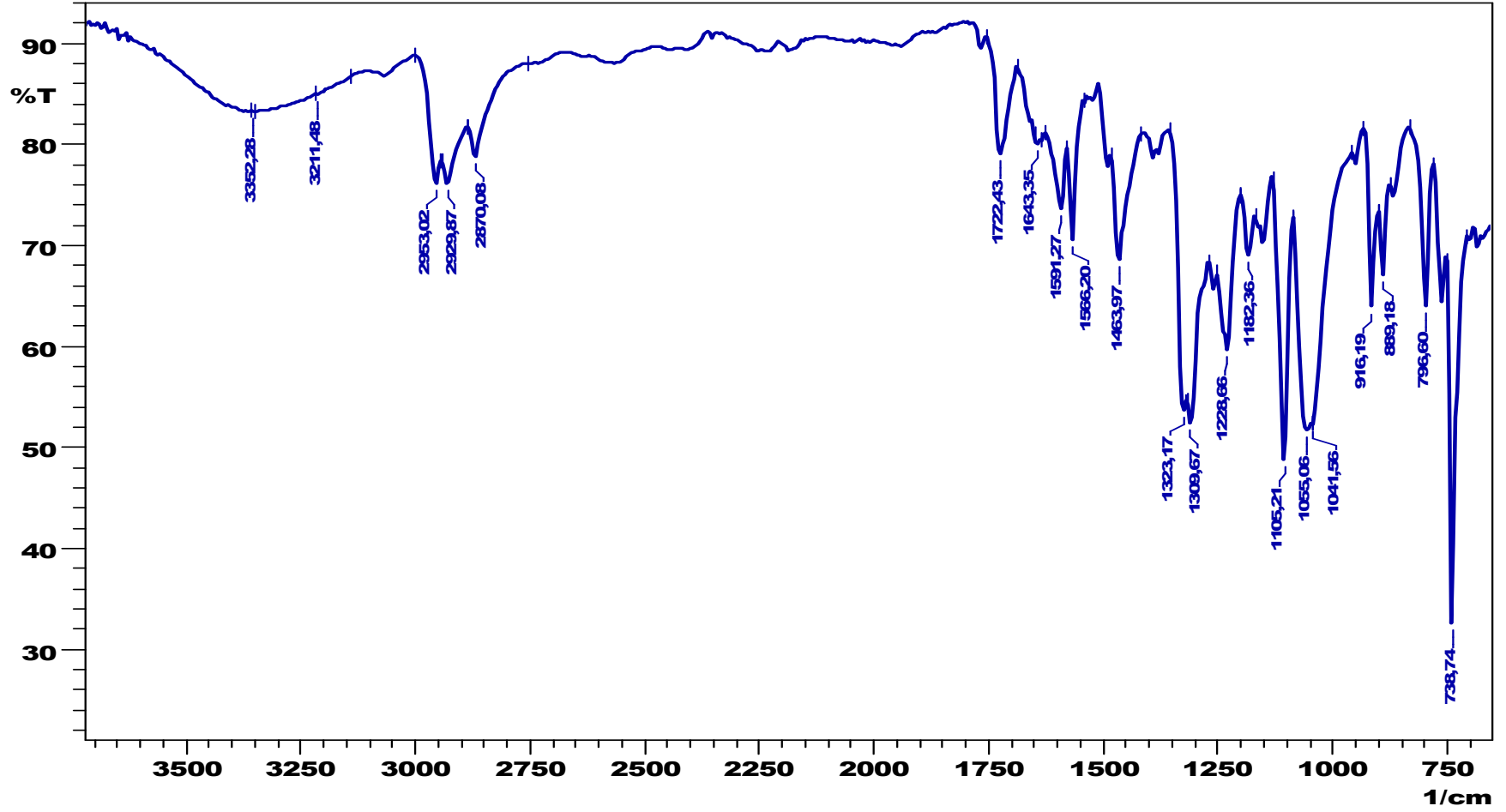
Şekil 4.34. (20) maddesinin MALDI-MS spektrumu

4.2.6. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalosiyanoato mangan (III) klorür (21)

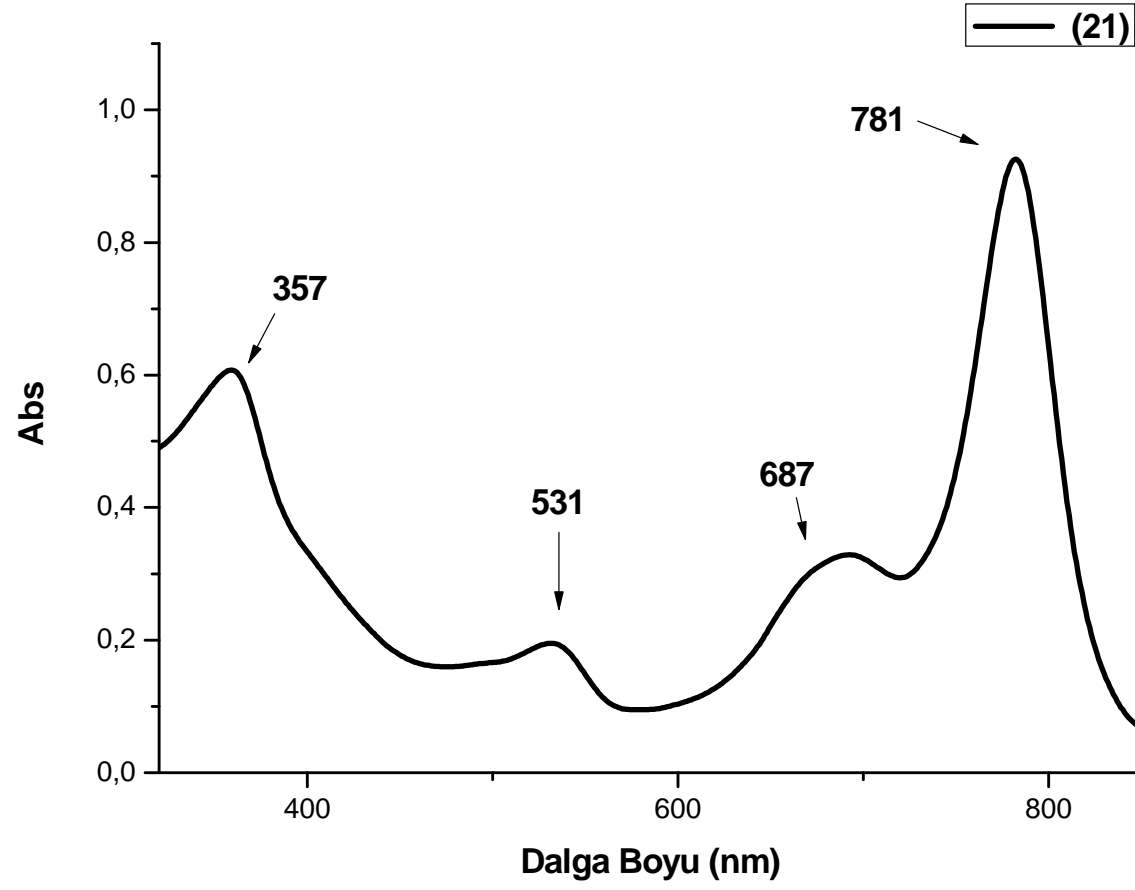
FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3420, 3244 (br, H-bağlı), 2953, 2830, 2870, 1722 (H-O---H, zayıf), 1643 (w), 1591, 1566, 1489, 1463, 1390, 1323, 1228, 1182, 1151, 1105, 1055, 948, 916, 889, 866, 796, 761.

UV/Vis (DMF, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 781 ($\pi-\pi^*$), 687 ($n-\pi^*$), 531 (yük trans.), 357 (daha derin, $\pi-\pi^*$).

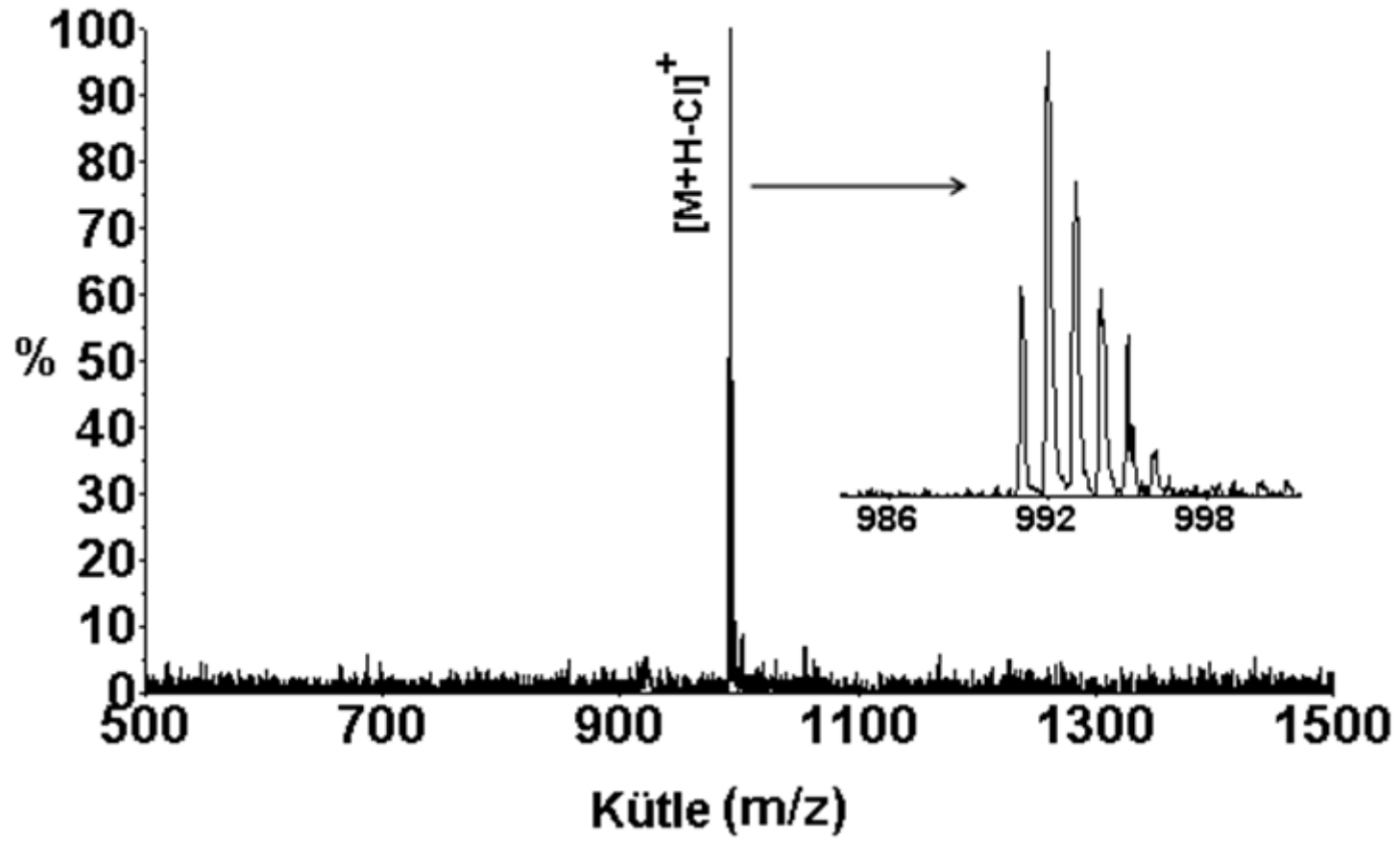
MS (Maldi-TOF, DHBA matriks olarak): m/z (100%): 992 $[\text{M}+\text{H}-\text{Cl}]^+$.



Şekil 4.35. (21) maddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.36. (21) maddesinin UV-Vis spektrumu



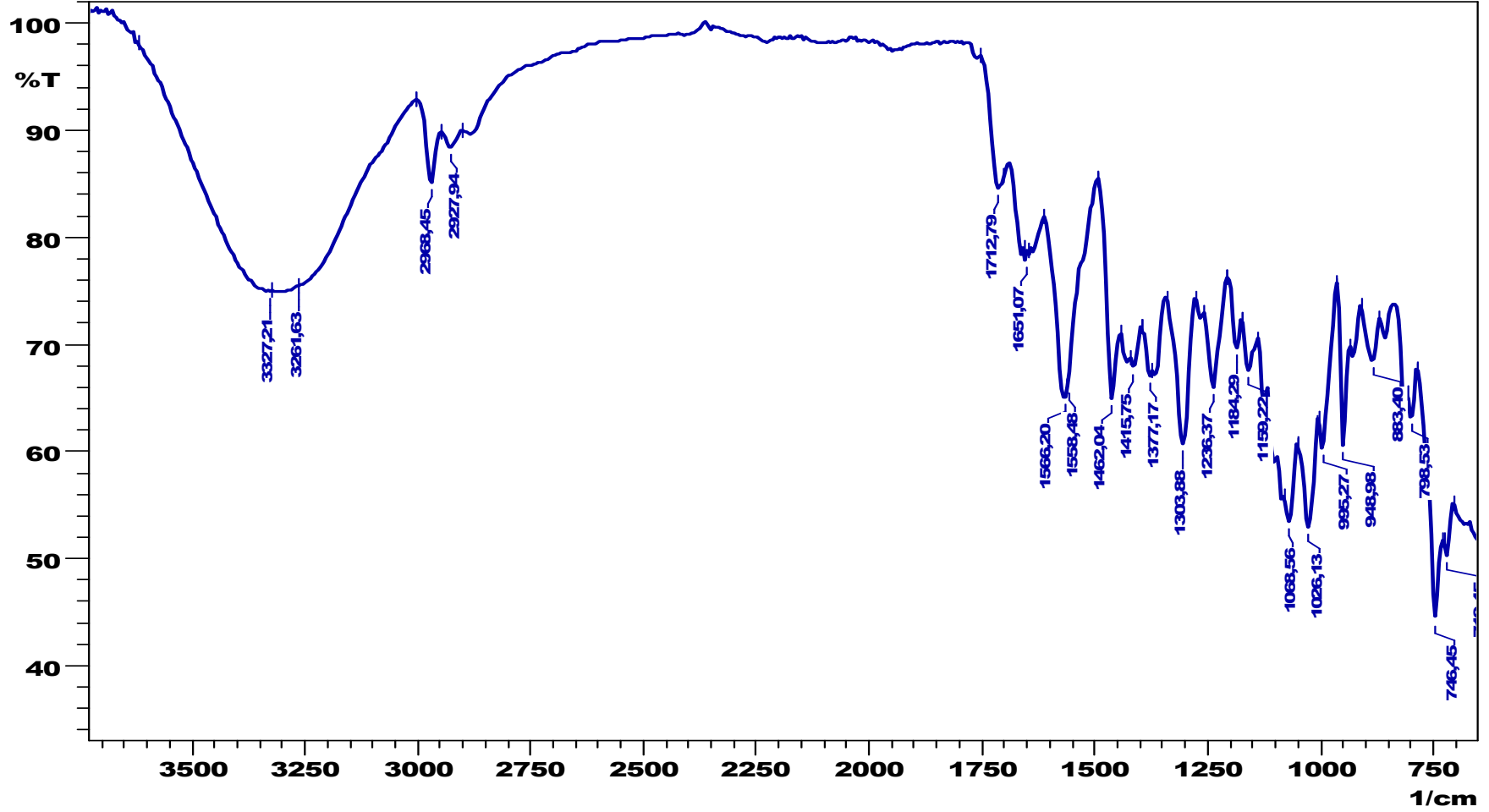
Şekil 4.37. (21) maddesinin MALDI-MS spektrumu

4.2.7. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalosiyano demir (III) asetat (22)

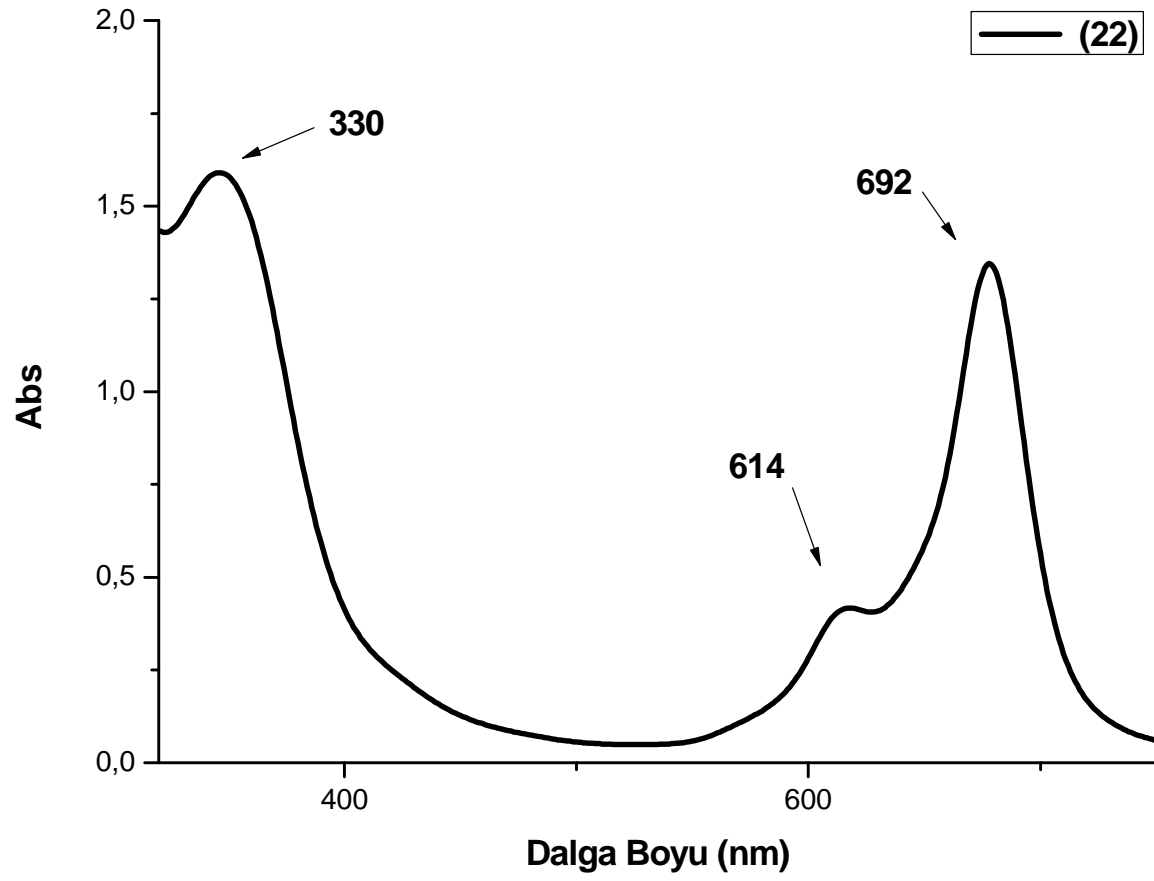
FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3294 (br, H-bağlı), 2968, 2927, 2883, 1712 (w, H-O---H), 1658 (w), 1566, 1462, 1427, 1365, 1303, 1236, 1184, 1159, 1103, 1068, 1026, 995, 948, 833,798.

UV/Vis (DMF, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 692 ($\pi-\pi^*$), 614 ($n-\pi^*$), 330 (daha derin, $\pi-\pi^*$).

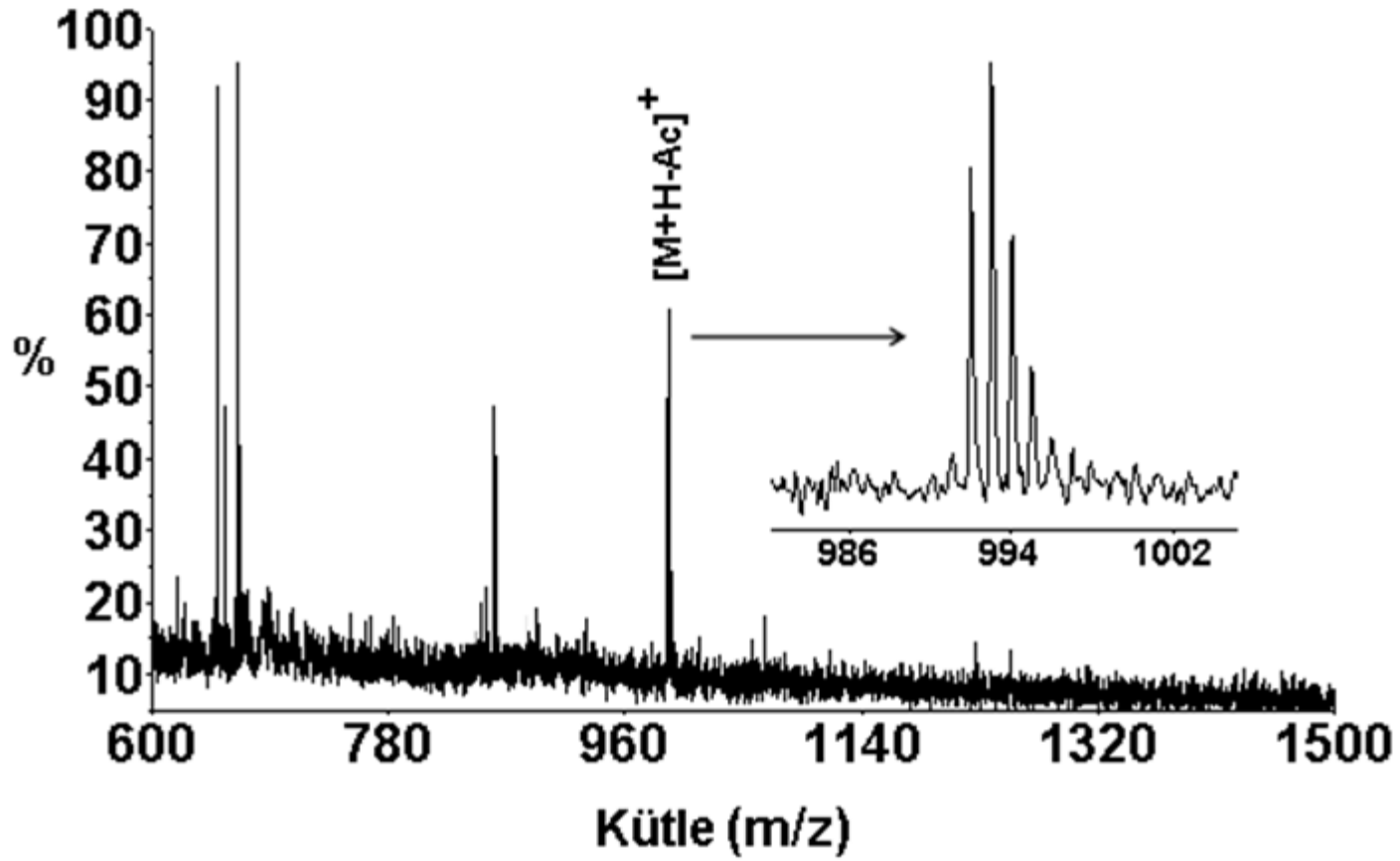
MS (Maldi-TOF, CHCA matriks olarak): m/z (100%): 993.4 $[\text{M}+\text{H}-\text{Ac}]^+$.



Şekil 4.38. (22) maddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.39. (22) maddesinin UV-Vis spektrumu



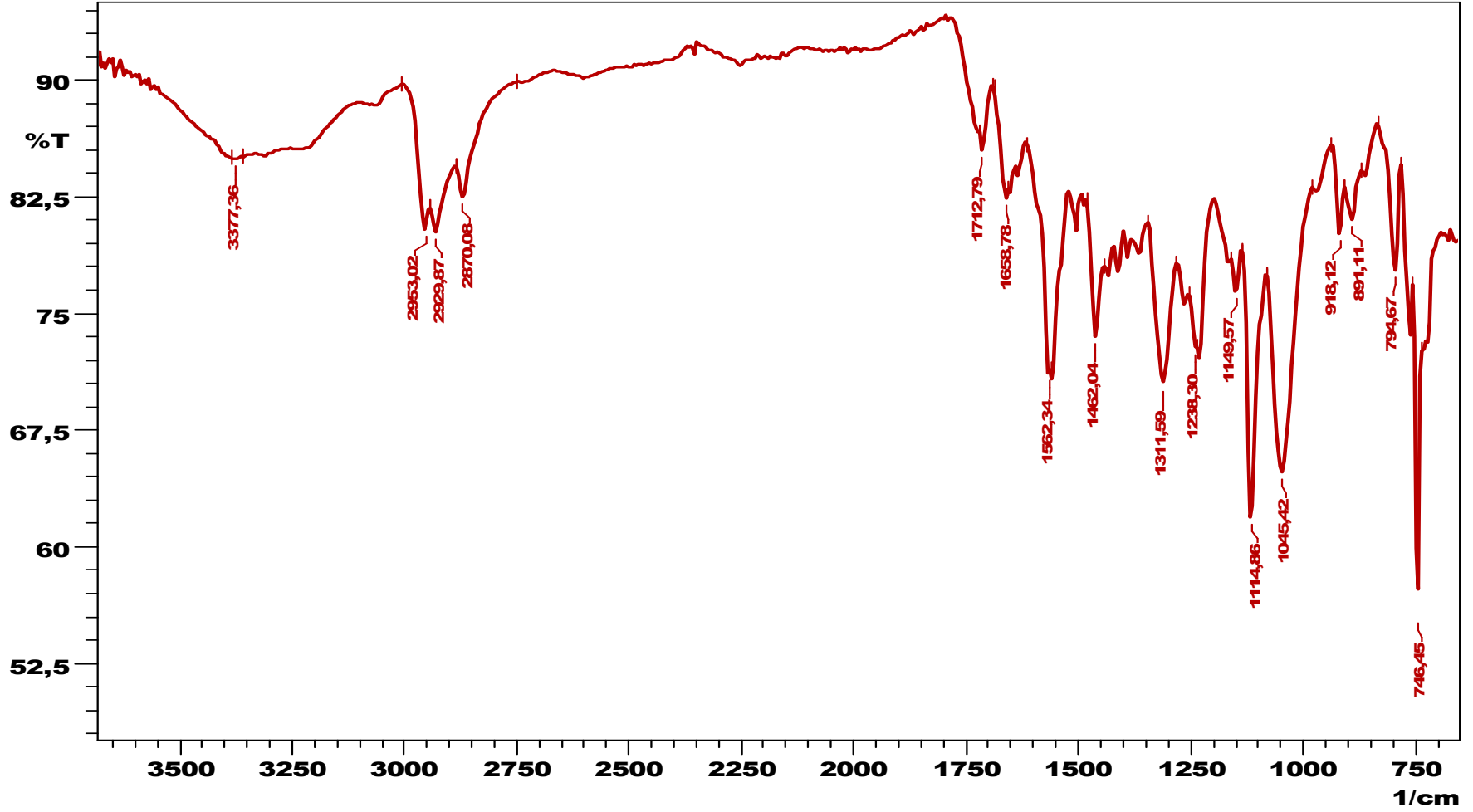
Şekil 4.40. (22) maddesinin MALDI-MS spektrumu

4.2.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-ftalosiyano demir (III) asetat (23)

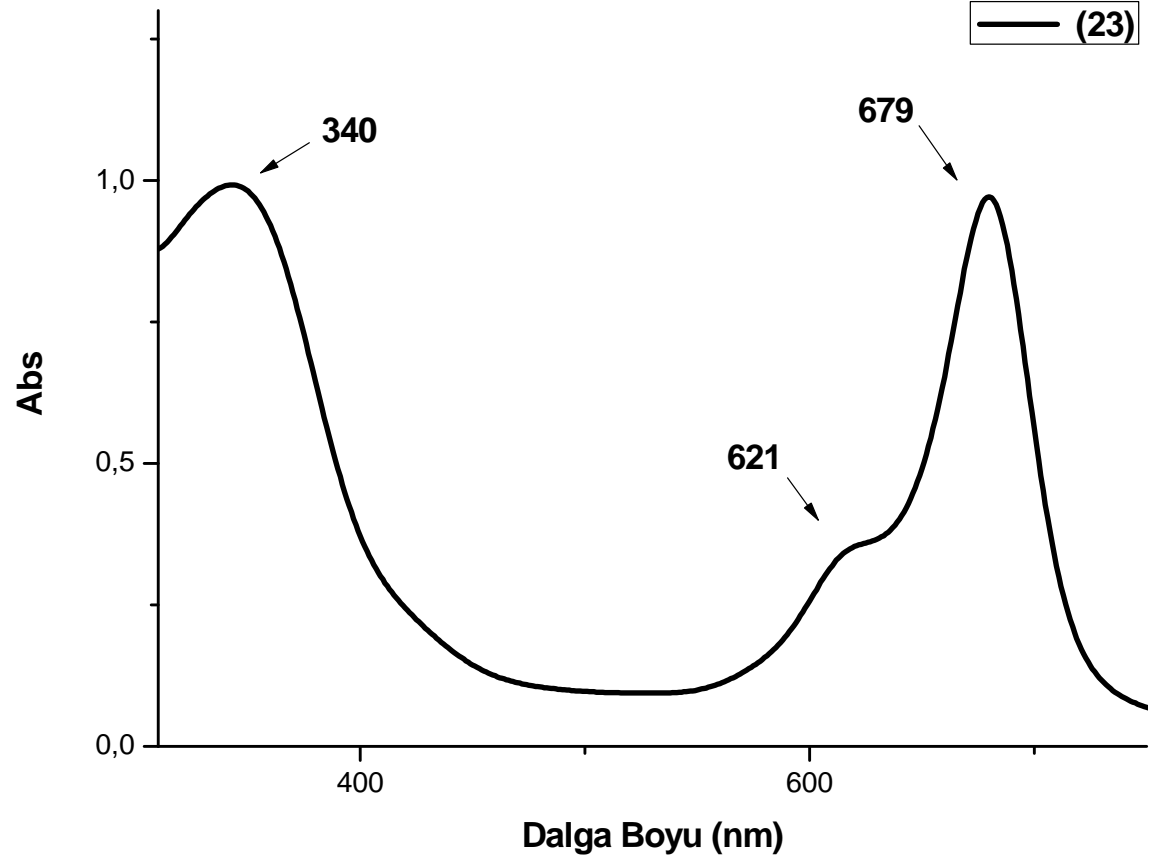
FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3377, 3221 (br, H-bağlı), 3065, 2953, 2929, 2870, 1712 (w, H-O---H), 1658 (w), 1556, 1504, 1462, 1435, 1409, 1365, 1311, 1230, 1149, 1114, 1045, 916, 794.

UV/Vis (DMF, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 679 ($\pi-\pi^*$), 621 ($n-\pi^*$), 340 (daha derin, $\pi-\pi^*$).

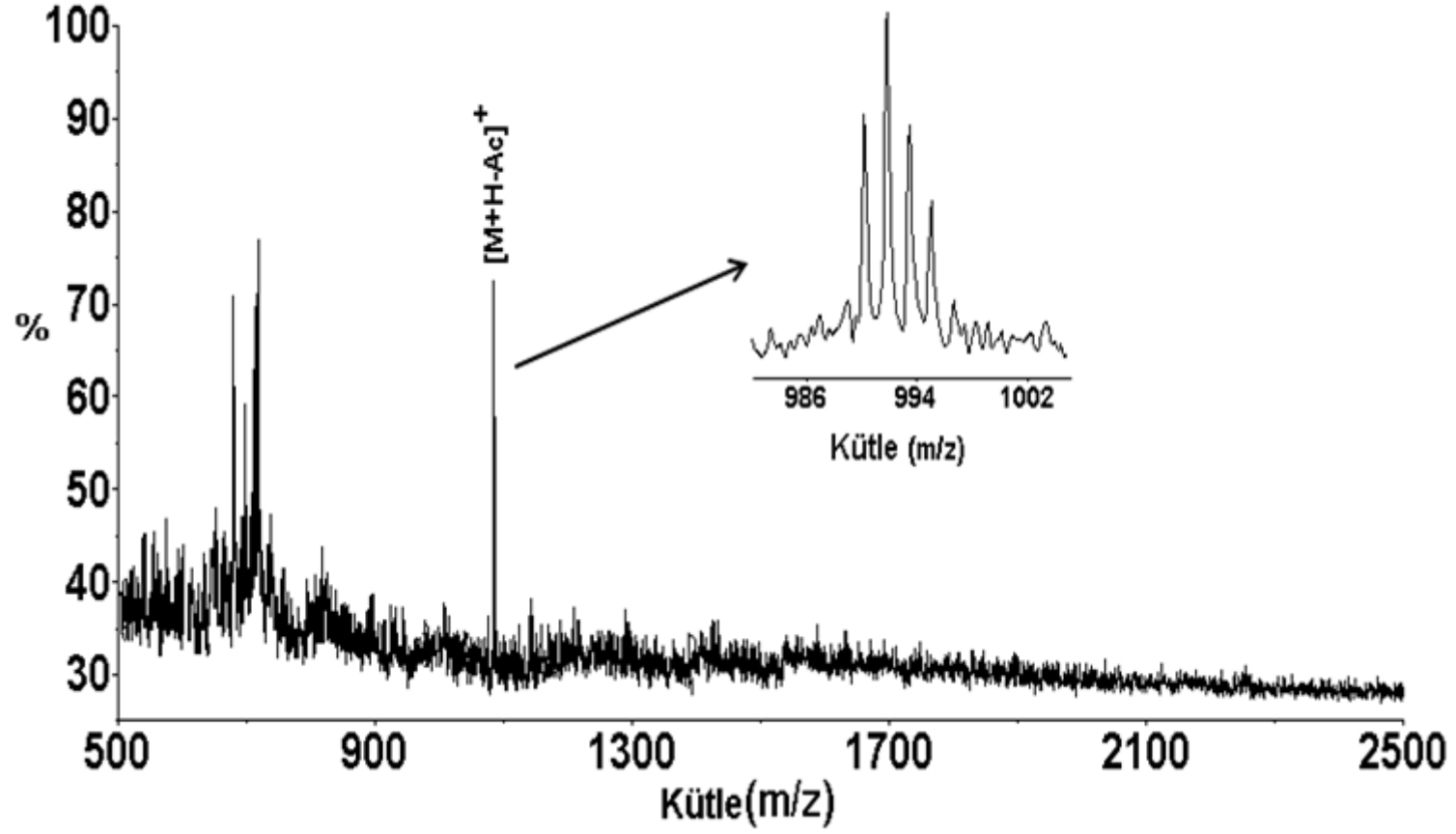
MS (Maldi-TOF, CHCA matriks olarak): m/z (100%): 993.7 $[\text{M}+\text{H}-\text{Ac}]^+$.



Şekil 4.41. (23) maddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.42. (23) maddesinin UV-Vis spektrumu



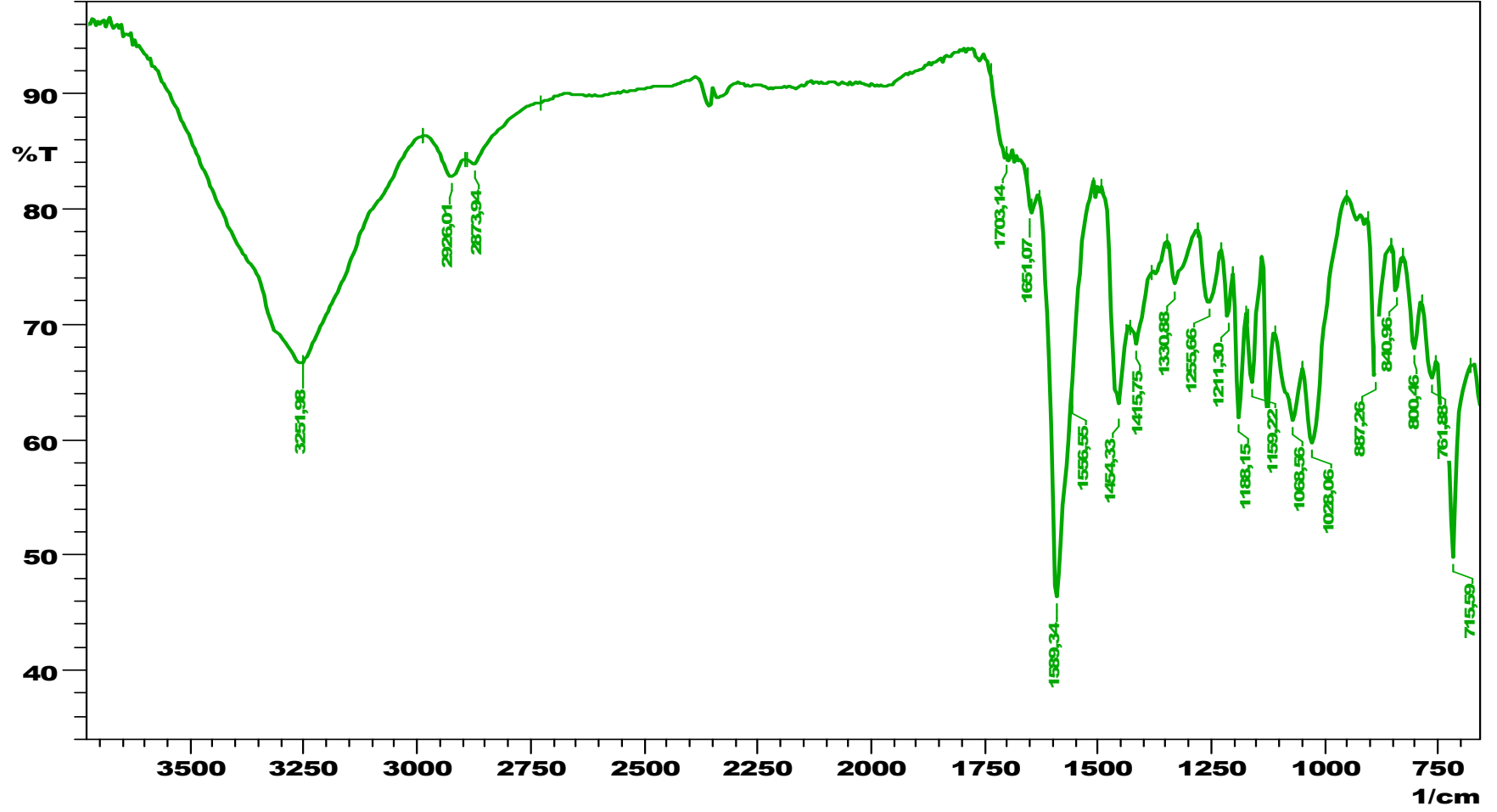
Şekil 4.43. (23) maddesinin MALDI-MS spektrumu

4.2.9. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-bakır (II) ftalosiyenin (24)

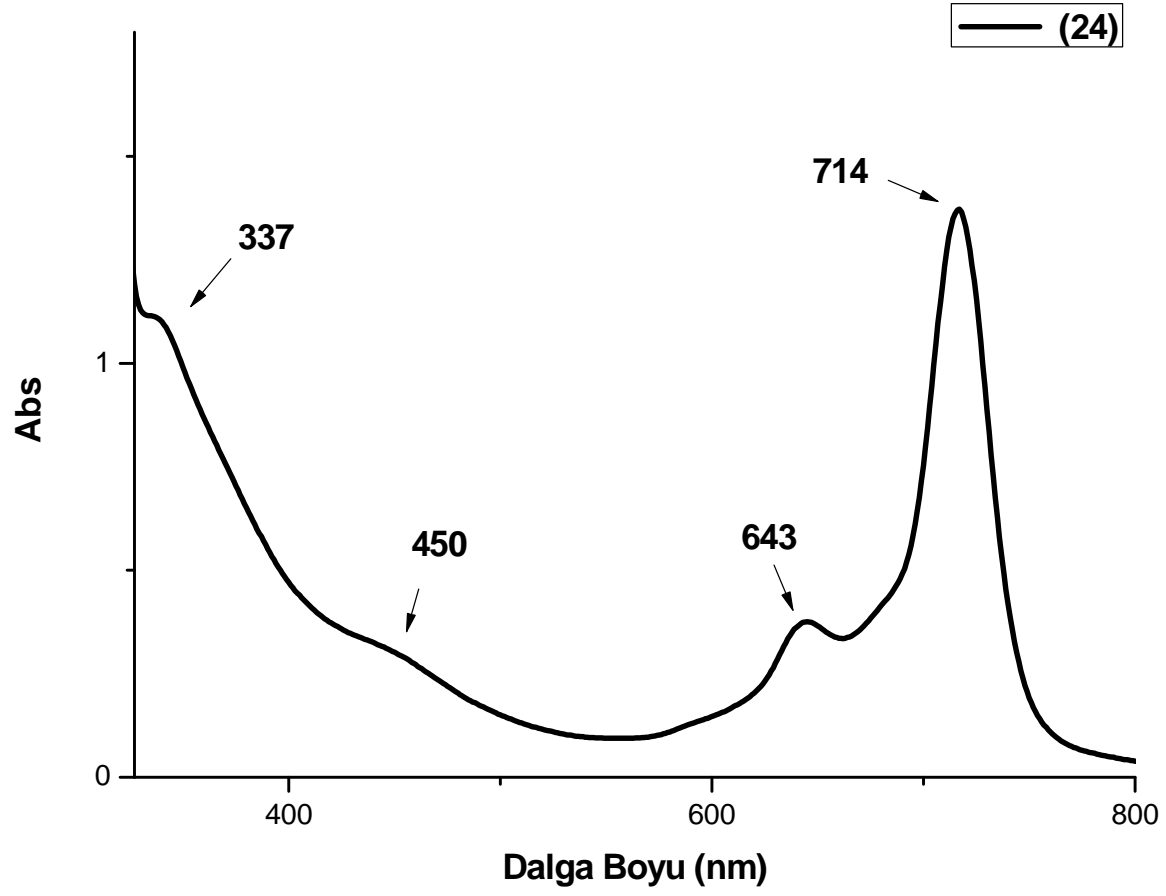
FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3251 (br, H-bağlı), 2926, 2873, 1703 (w, H-O---H), 1645 (w), 1597, 1454, 1415, 1330, 1255, 1221, 1188, 1159, 1126, 1068, 1028, 887, 840, 800, 761.

UV/Vis (DMF, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 714 ($\pi-\pi^*$), 662 (agreg.), 643 ($\pi-\pi^*$), 450 (yük trans.), 337 (daha derin, $\pi-\pi^*$);

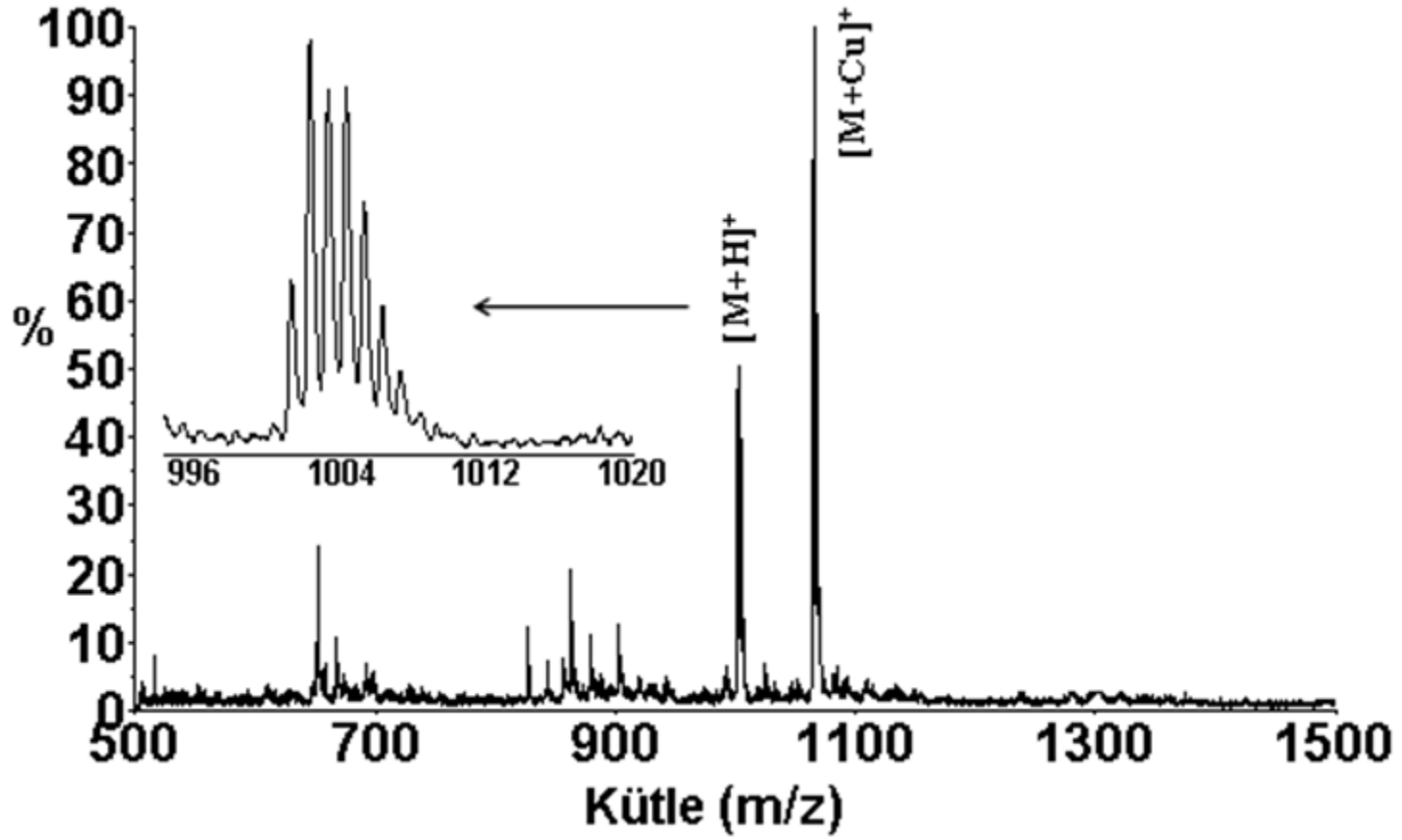
MS (Maldi-TOF, CHCA matriks olarak): m/z (100%): 1000.4. $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1064 $[\text{M}+\text{Cu}]^+$.



Şekil 4.44. (24) maddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.45. (24) maddesinin UV-Vis spektrumu



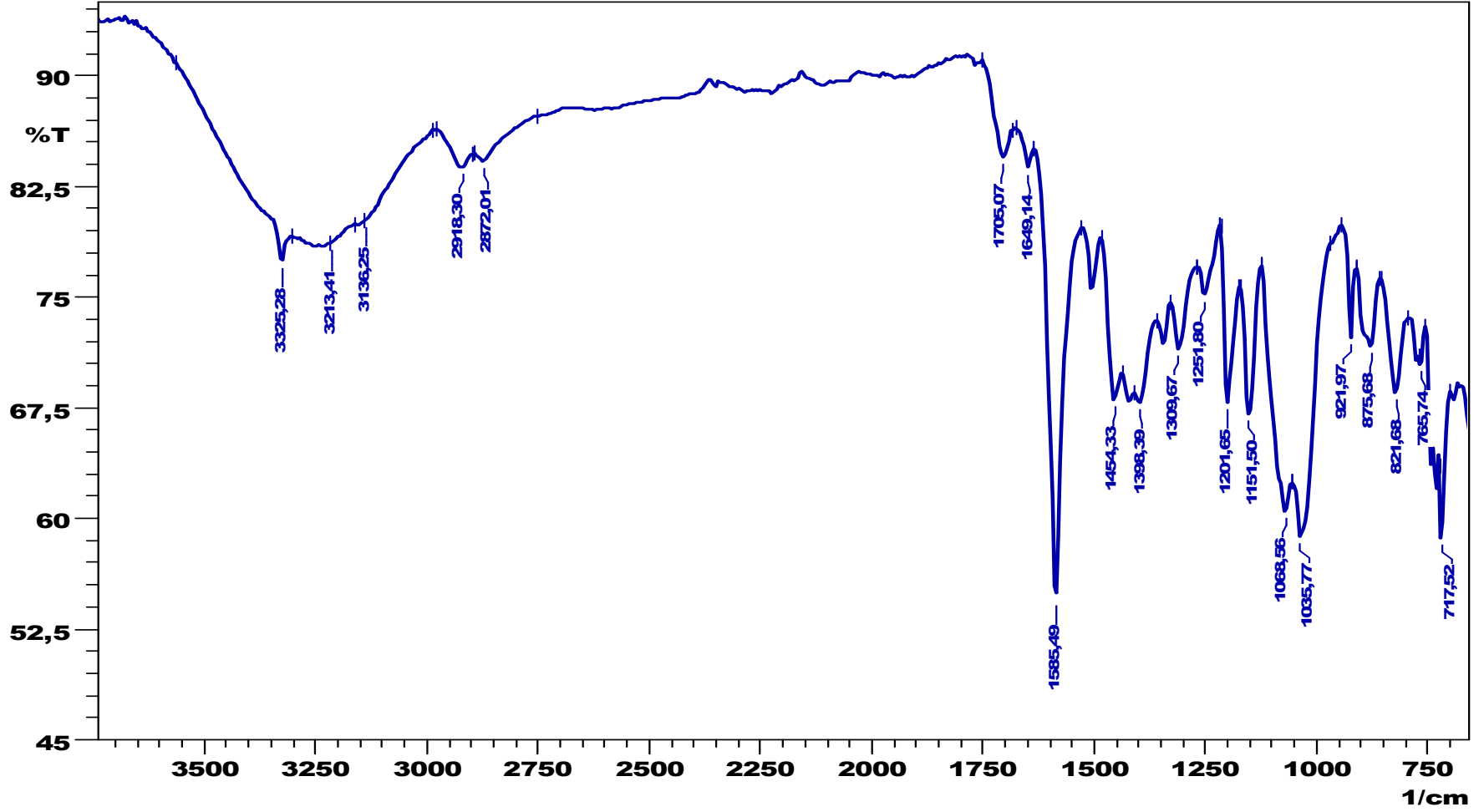
Şekil 4.46. (24) maddesinin MALDI-MS spektrumu

**4.2.10. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-bakır (II)
ftalosiyenin (25)**

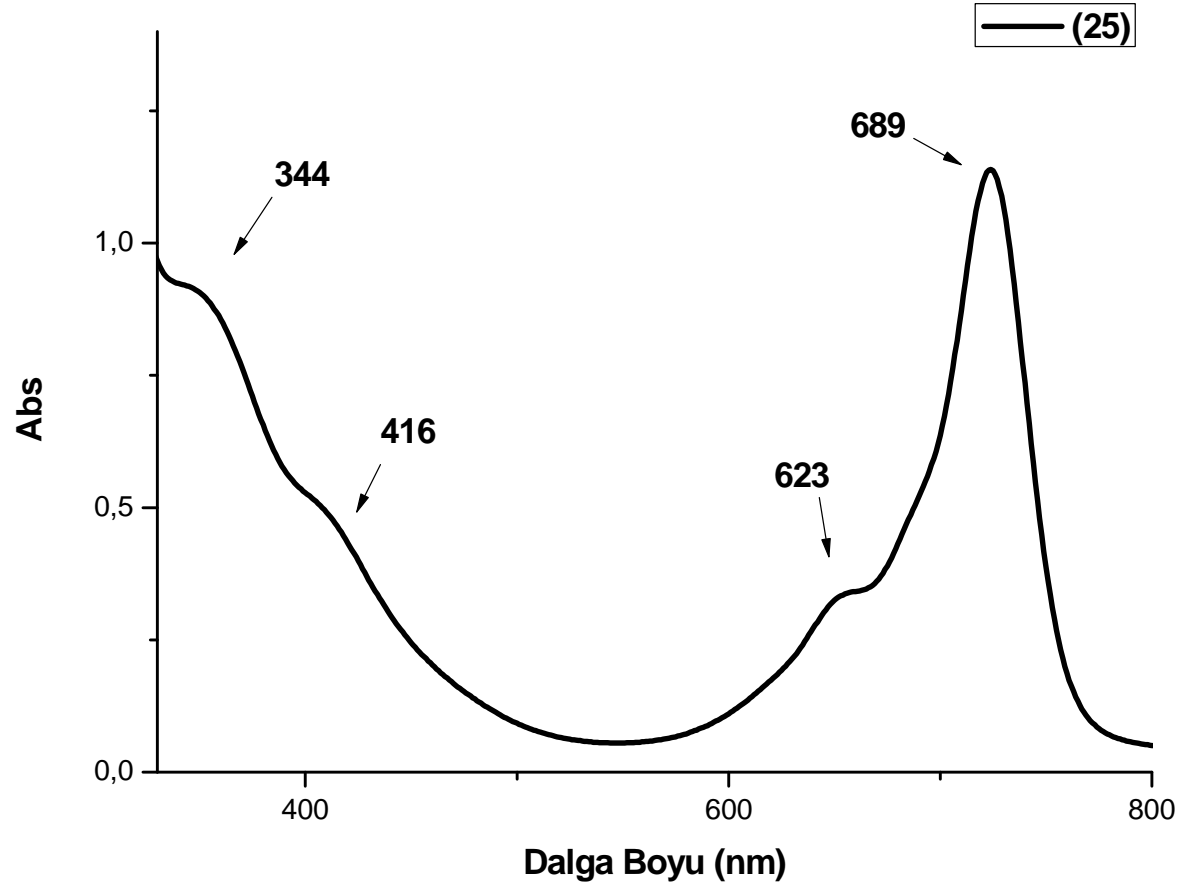
FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3284 (br, H-bağlı), 2925, 2853, 1726 (H-O---H, zayıf), 1611 (w), 1598, 1484, 1430, 1366, 1223, 1215, 1138, 1066, 1032, 912, 825, 757, 735.

UV/Vis (DMF, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 689 ($\pi-\pi^*$), 654 (agreg.), 623 ($n-\pi^*$), 416 (yük trans.), 344 (daha derin, $\pi-\pi^*$).

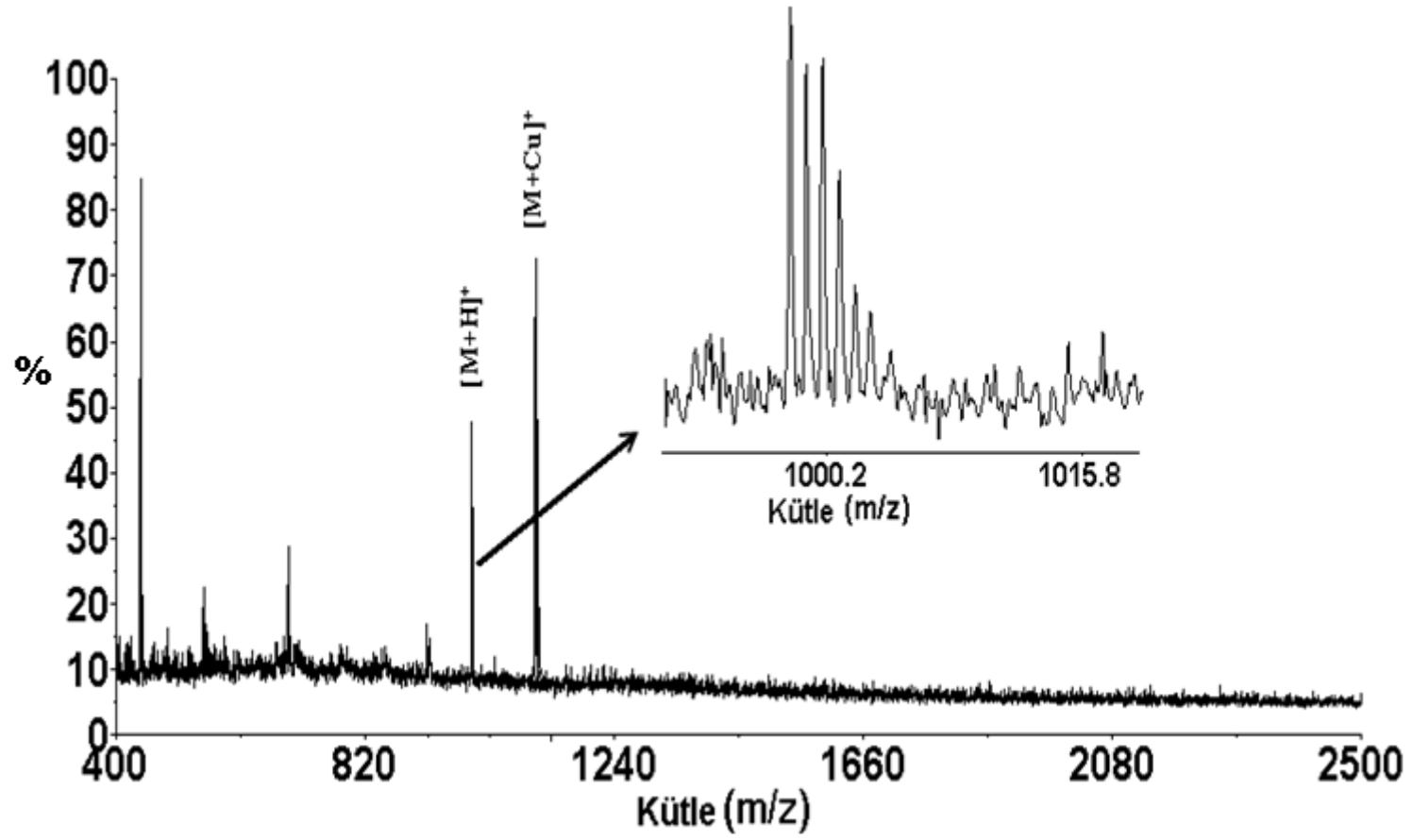
MS (Maldi-TOF, CHCA matriks olarak): m/z (100%): 1000.6 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1064 $[\text{M}+\text{Cu}]^+$.



Şekil 4.47. (25) maddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.48. (25) maddesinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.49. (25) maddesinin MALDI-MS spektrumu

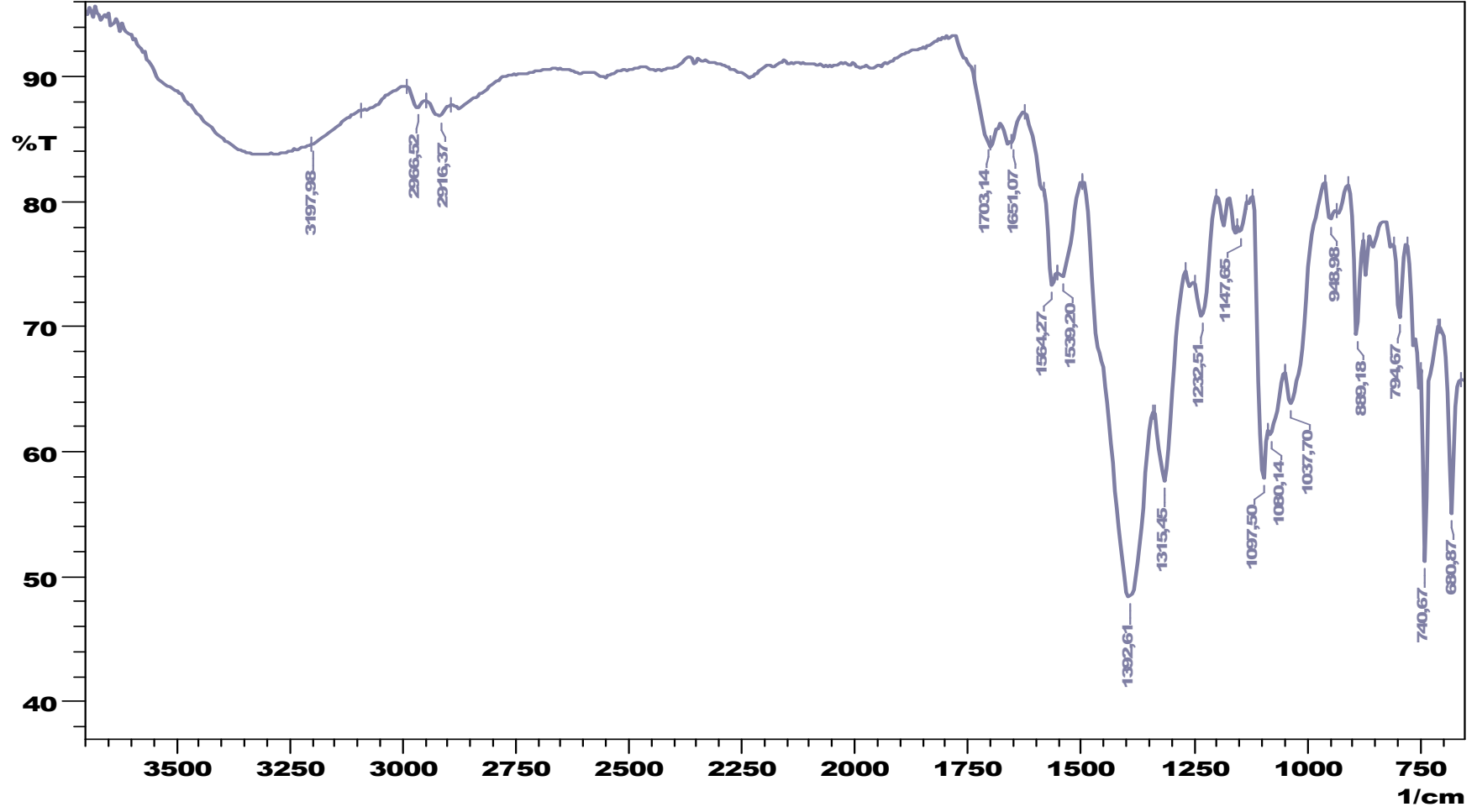
**4.2.11. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (2,3-dihidroksipropiltiyo)-kurşun (II)
ftalosiyenin (26)**

FT-IR (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3290, 3240 (br, H-bağlı), 3045 (Ar-H), 2966, 2916, 2874, 1715, 1705 (w, H-O H), 1651, 1564, 1534, 1398 (st), 1252, 1194, 1102, 1052, 889, 845, 744;

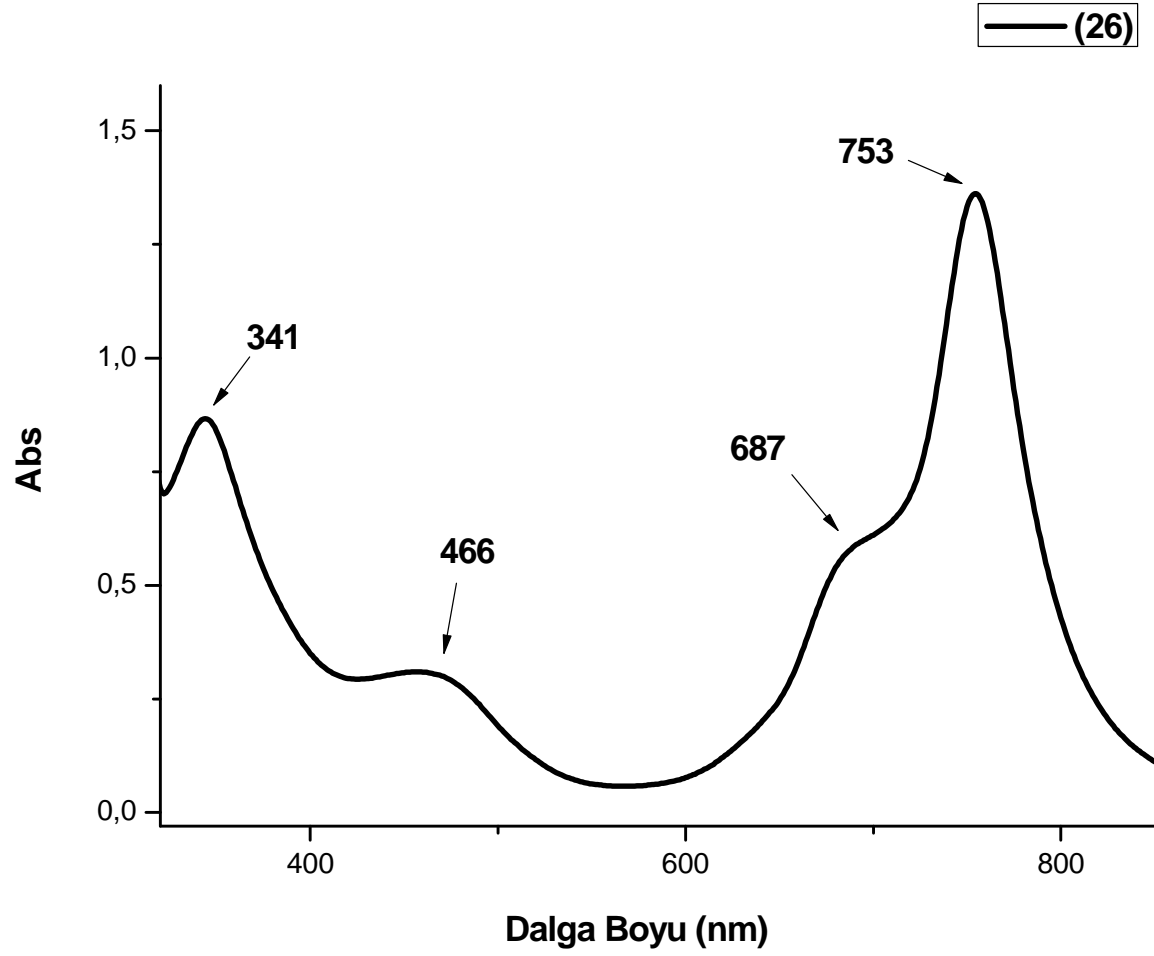
$^1\text{HNMR}$ (DMSO- d_6) δ , ppm: 7.78–7.22 (m, bindirilmiş 12H, fenil H4, H5 ve H6), 5.20 (d, çok yayvan, 4H, –CH–OH), 4.74 (t, 4H, çok yayvan, –CH₂–OH, D₂O değiştirilebilir), 3.68 (m, 4H, –CH), 3.54 (t, 8H, –CH₂OH), 2.85 (d, 8H, CH₂–CH₂–S–);

UV–Vis (THF) λ_{\max}/nm (log e): 743 (π – π^*), 707 (agreg.), 687 (n – π^*), 466 (yük trans.), 341 (daha derin, π – π^*);

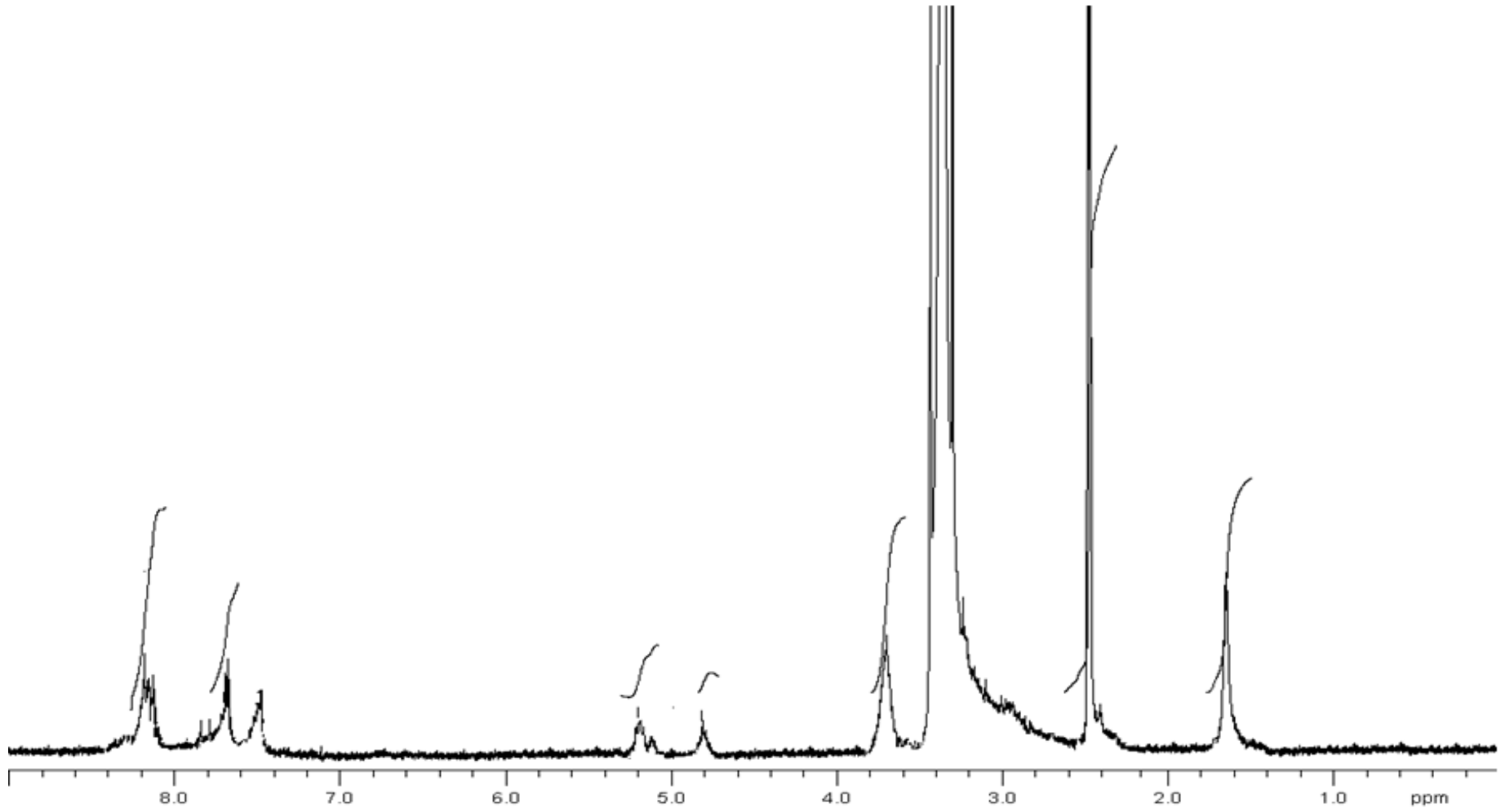
MALDI-TOF-MS m/z (α -siyano-4-hidroksi sinnamik asit (CHCA) matriks olarak): 1143 [M+H]⁺.



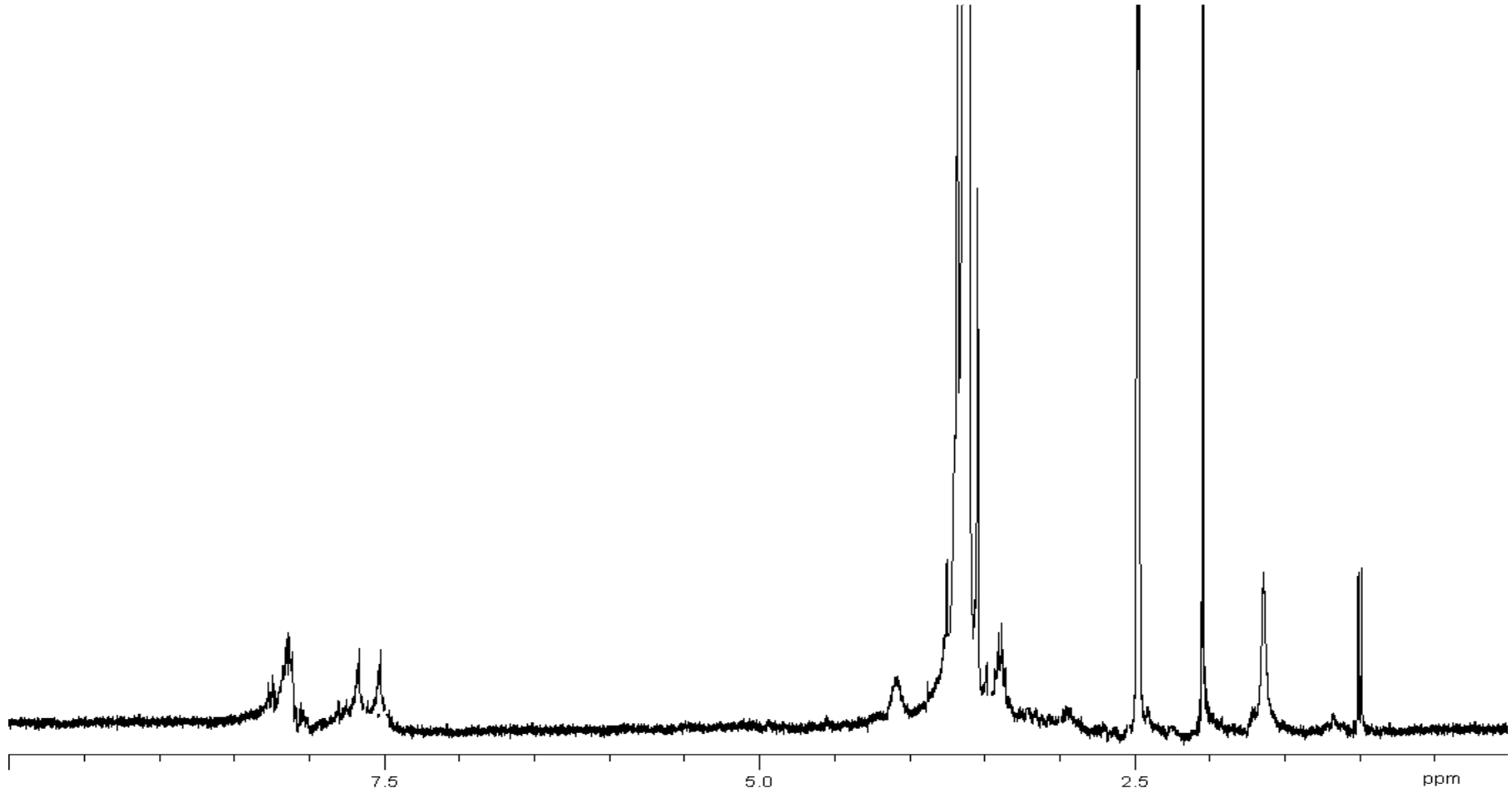
Şekil 4.50. (26) maddesinin FT-IR spektrumu



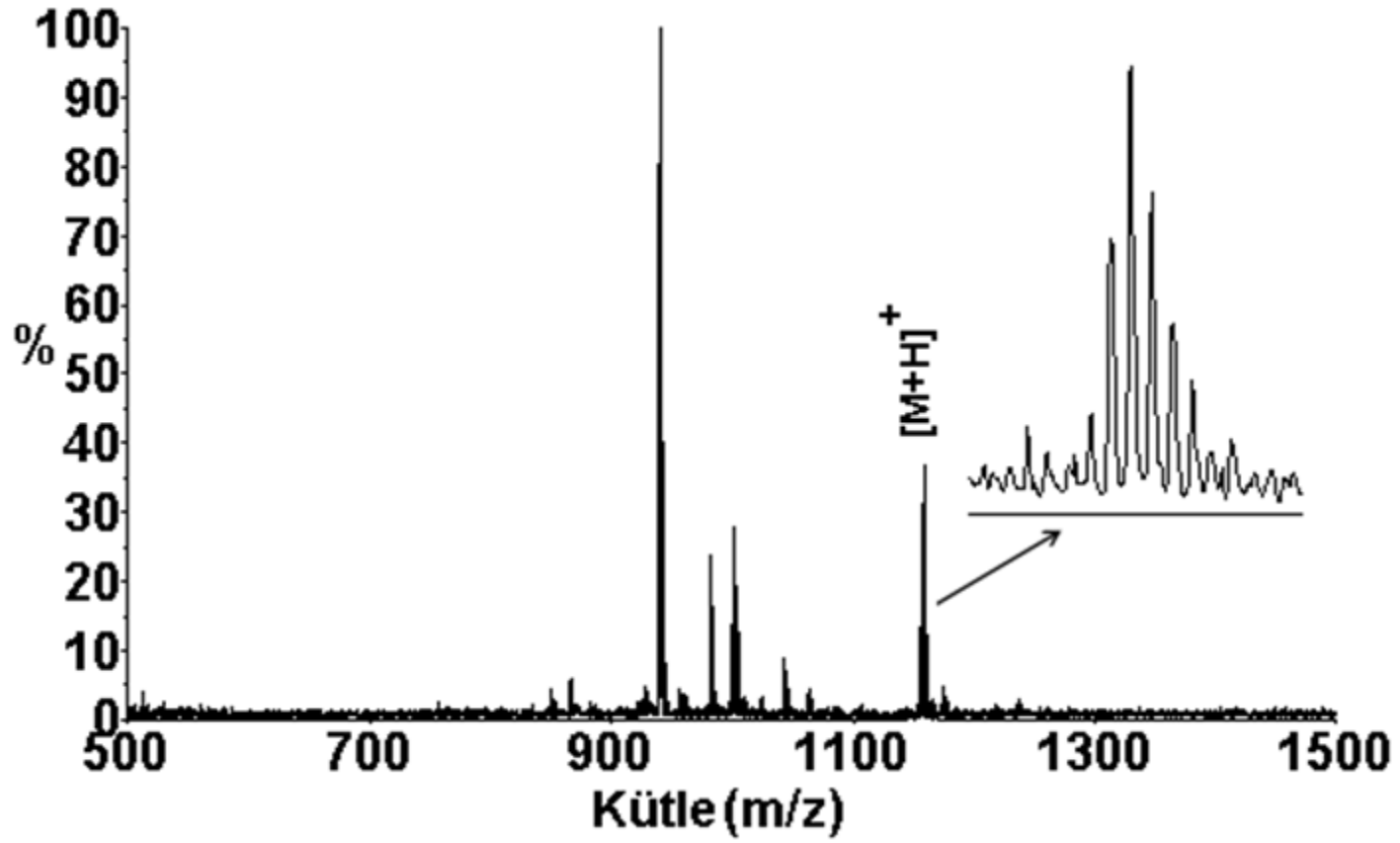
Şekil 4.51. (26) maddesinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.52. (26) maddesinin ^1H - NMR spektrumu



Şekil 4.53. (26) maddesinin ^1H - NMR spektrumu + D_2O spektrumu



Şekil 4.54. (26) maddesinin MALDI-MS spektrumu

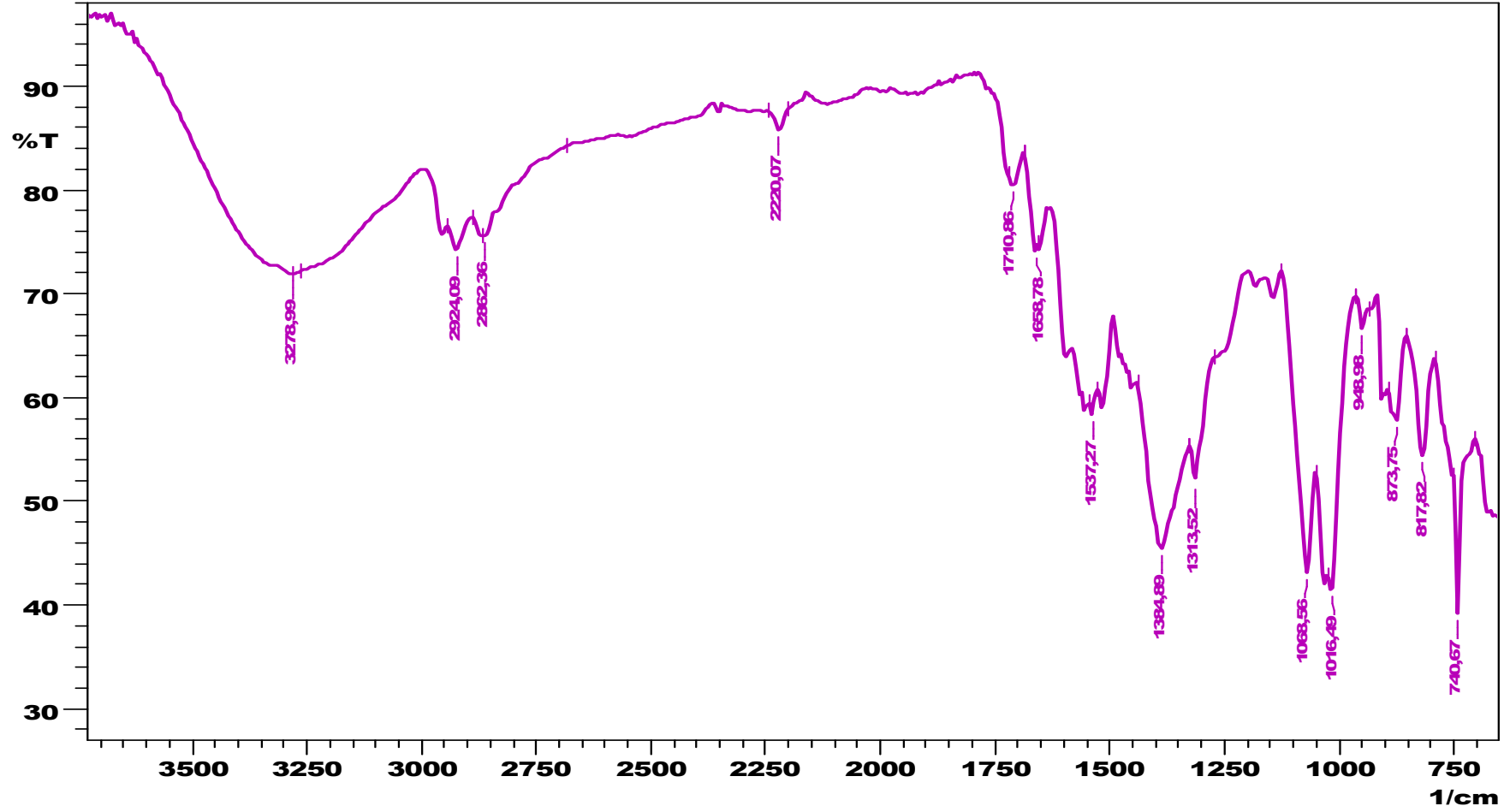
**4.2.12. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis (2,3- dihidroksipropiltiyo)-kurşun (II)
ftalosiyenin (27)**

FT-IR (KBr ν_{\max} /cm⁻¹): 3290, 3240 (br, H-bağlı), 3045 (Ar-H), 2966, 2916, 2874, 1713, 1703 (w, H-O H), 1645, 1562, 1531, 1395, 1317, 1232, 1184, 1161, 889, 869, 812, 794;

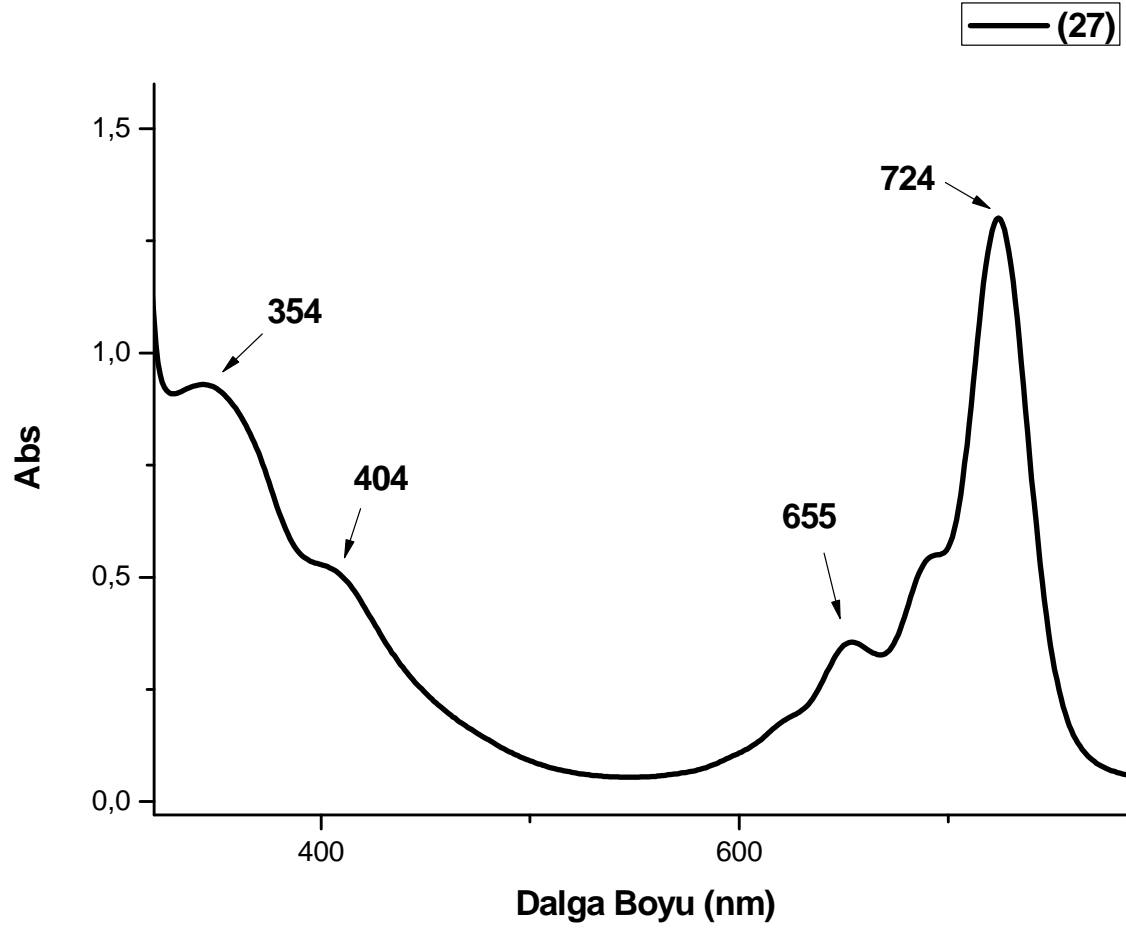
¹H NMR (DMSO-d₆) δ , ppm: 7.75–6.95 (m, bindirilmiş 12H, fenil H4, H5 ve H6), 5.15 (d, çok yayvan, 4H, –CH–OH), 4.63 (t, 4H, çok yayvan, –CH₂–OH, D₂O değiştirilebilir), 3.65 (m, 4H, –CH), 3.55 (t, 8H, –CH₂OH), 2.80 (d, 8H, CH₂–CH₂–S–);

UV–Vis (THF) λ_{\max} /nm (log e): 724 (π – π^*), 690 (agreg.), 655 (n– π^*), 404 (yük trans.), 354 (daha derin, π – π^*);

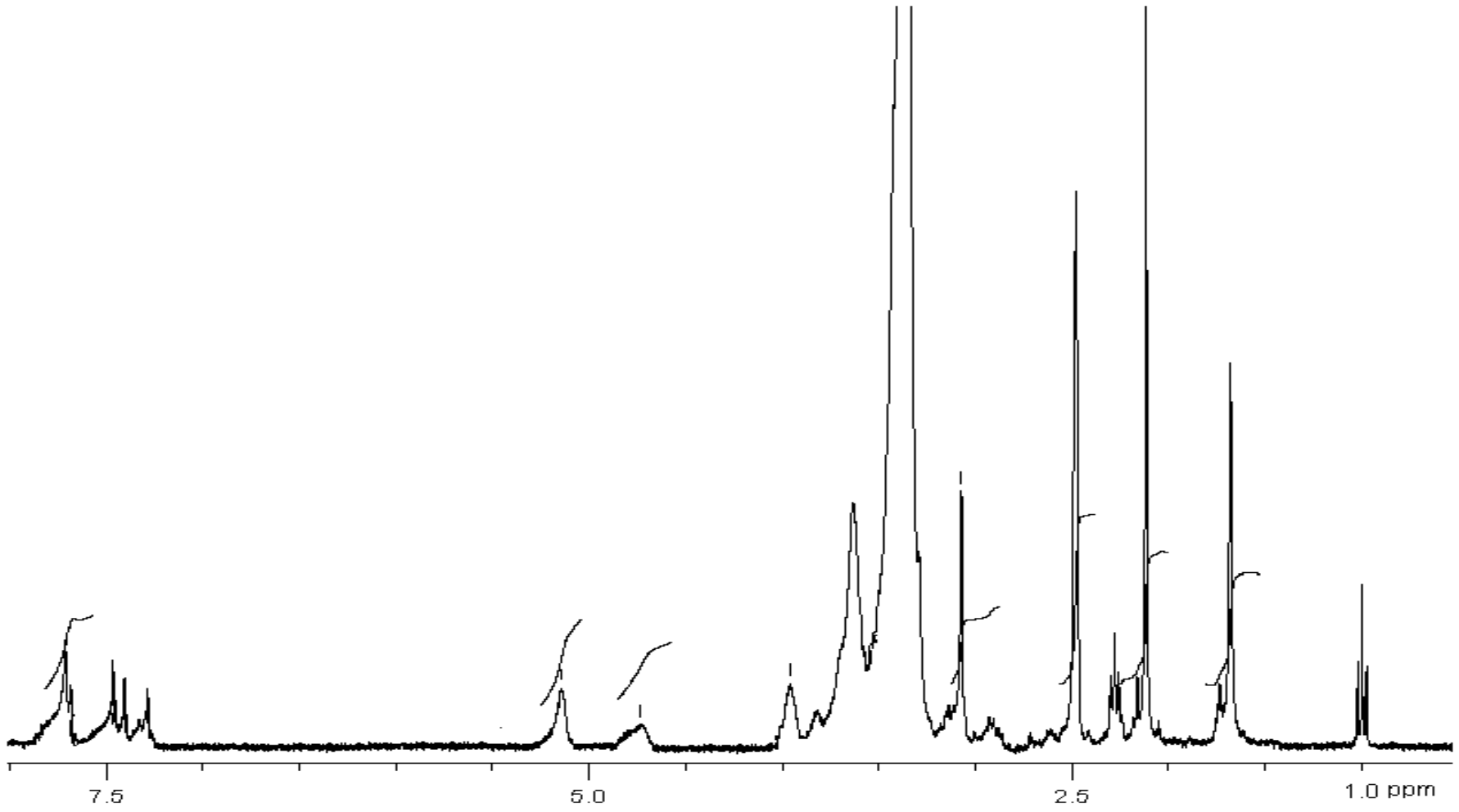
MALDI-TOF-MS m/z (α -siyano-4-hidroksi sinnamik asit (CHCA) matriks olarak): 1144.3 [M+H]⁺.



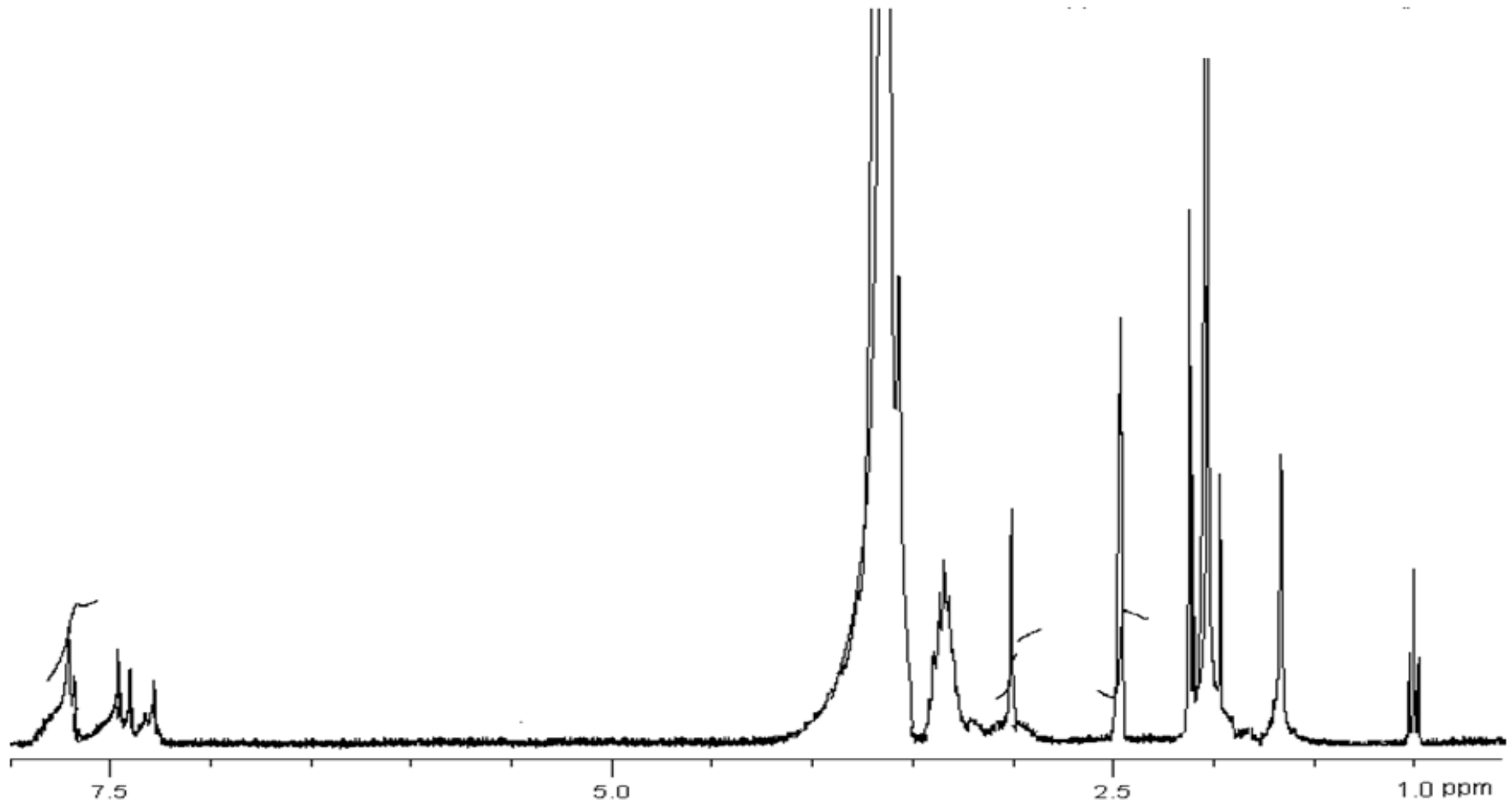
Şekil 4.55. (27) maddesinin FT-IR spektrumu



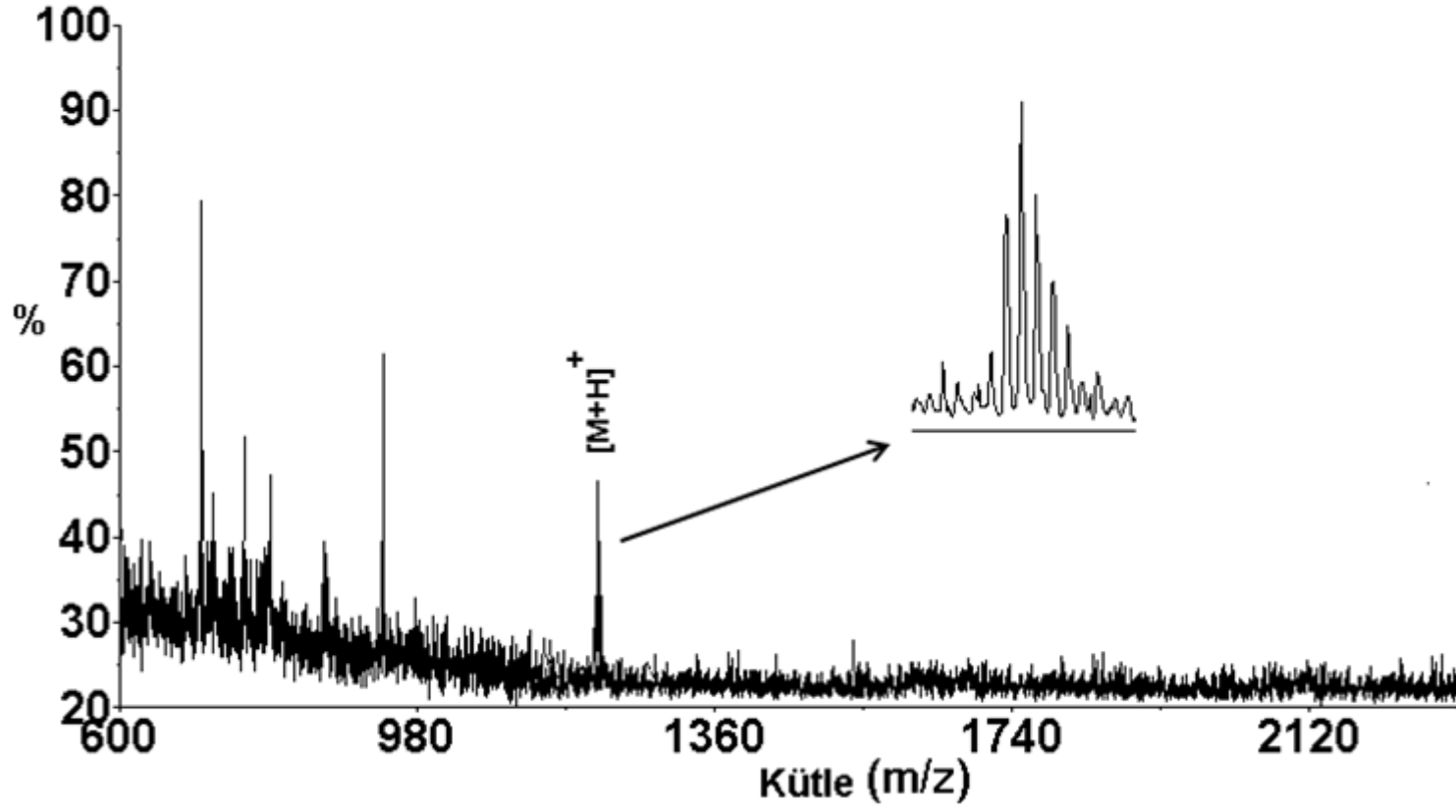
Şekil 4.56. (27) maddesinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.57. (27) maddesinin ¹H- NMR spektrumu



Şekil 4.58. (27) maddesinin ¹H- NMR spektrumu+ D₂O spektrumu



Şekil 4.59. (27) maddesinin MALDI-MS spektrumu

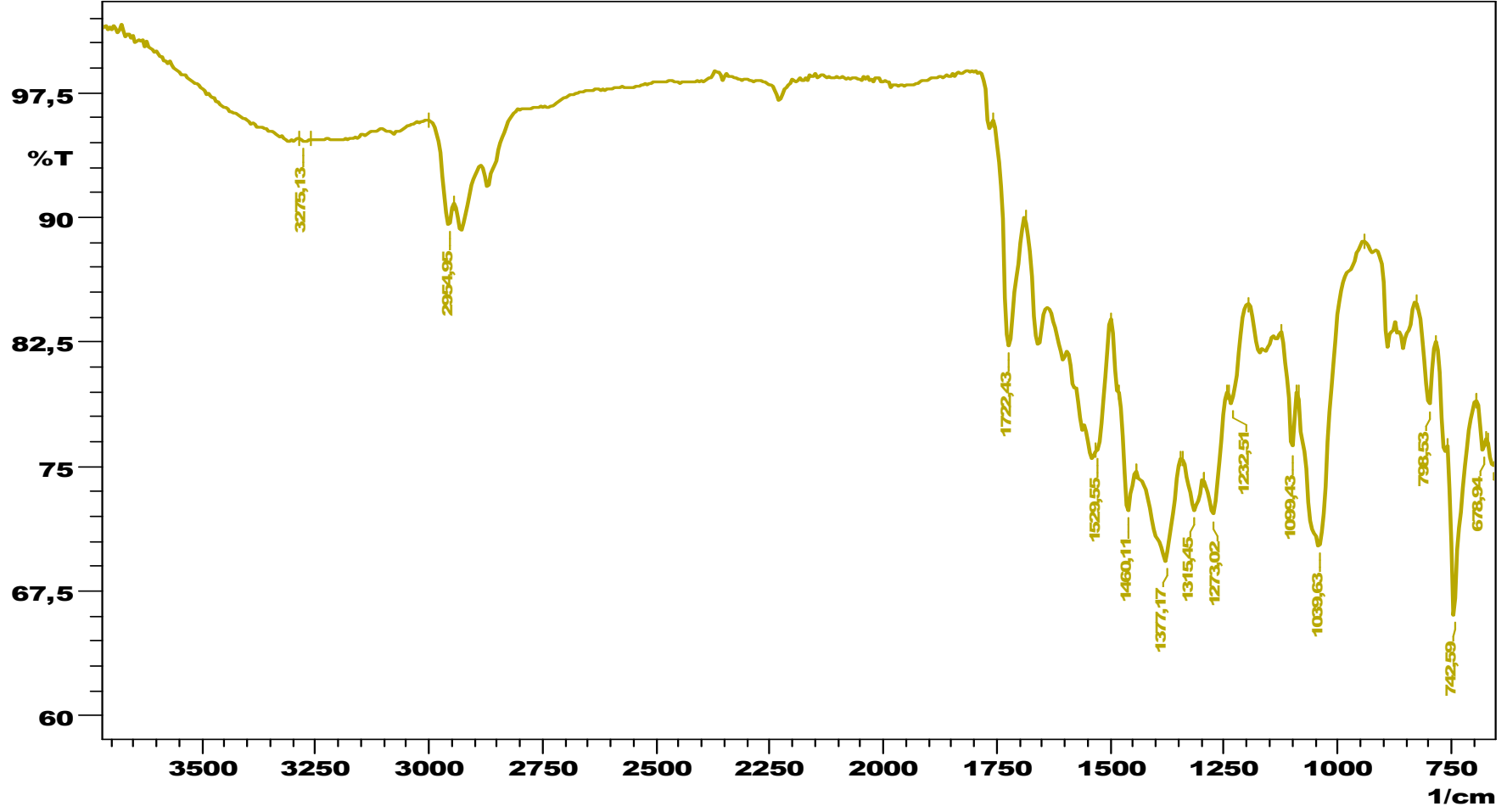
4.2.13. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (1-hidroksiheksan-3-yliyo) ftalosiyano kurşun (II) (28)

FT-IR [KBr $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$]: 3278 (br, H-bağlı), 2954, 2927, 2883, 1722 (w, H-O---H), 1653, 1600, 1525, 1463, 1377, 1315, 1273, 1212, 1092, 1034, 874, 856, 795;

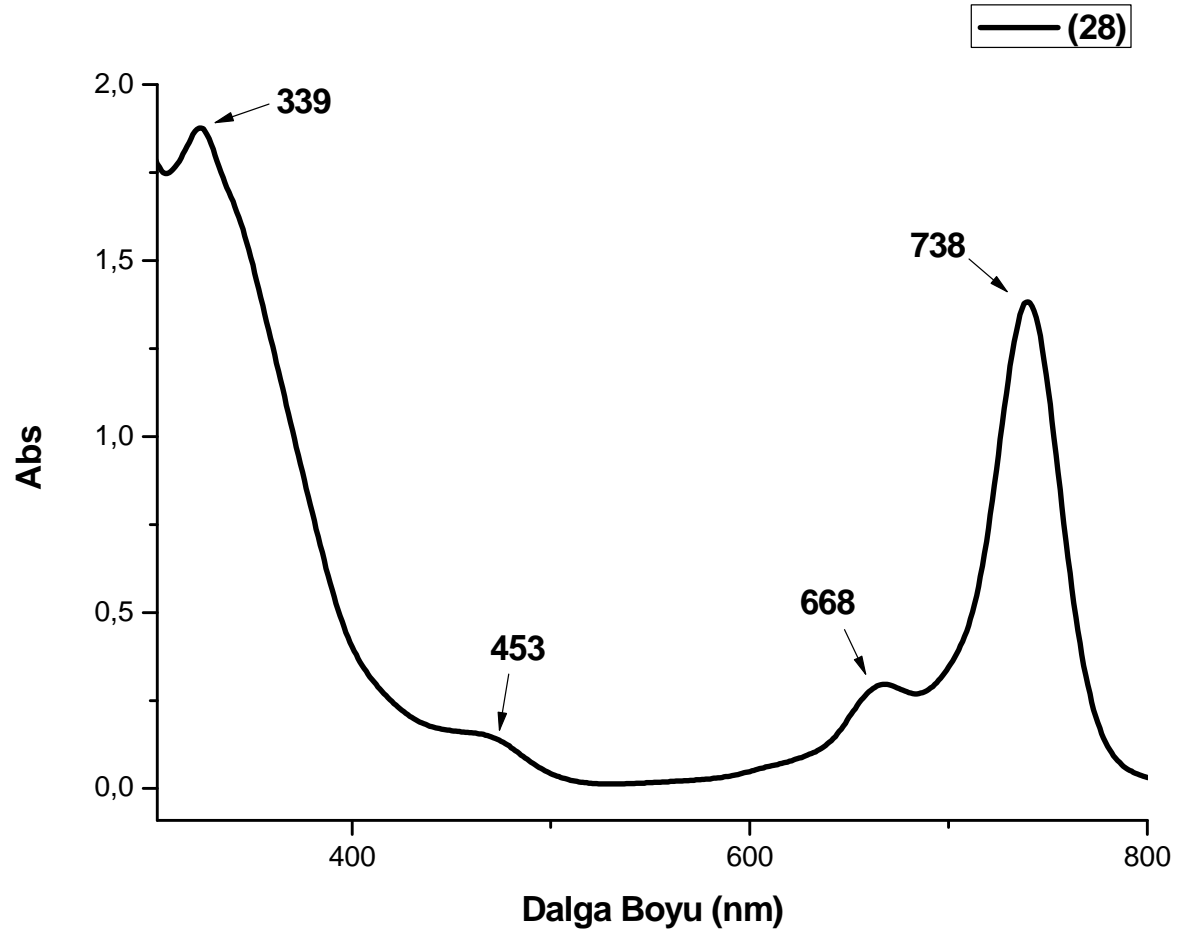
^1H NMR (DMSO d_6): δ , ppm 8.12–7.75 (m, 12H, br, fenil H3, H5, H6), 5.23 (s, t, br, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, D_2O değiştirilebilir), 4.14 (t, br, 8H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 3.42 (m, br, 4H $\text{CH}_2\text{CH}(\text{S}-)\text{CH}_2$), 3.30 (DMSO), 1.80–1.70 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 1.60–1.45 (q, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-$), 1.45–1.35 (m, 8H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.98 (t, 12H, CH_3).

UV-Vis (DMF): λ_{\max}/nm (log ϵ): 738 ($\pi-\pi^*$), 701 (agreg.), 668 ($n-\pi^*$), 453 (yük trans.), 339 (daha derin, $\pi-\pi^*$);

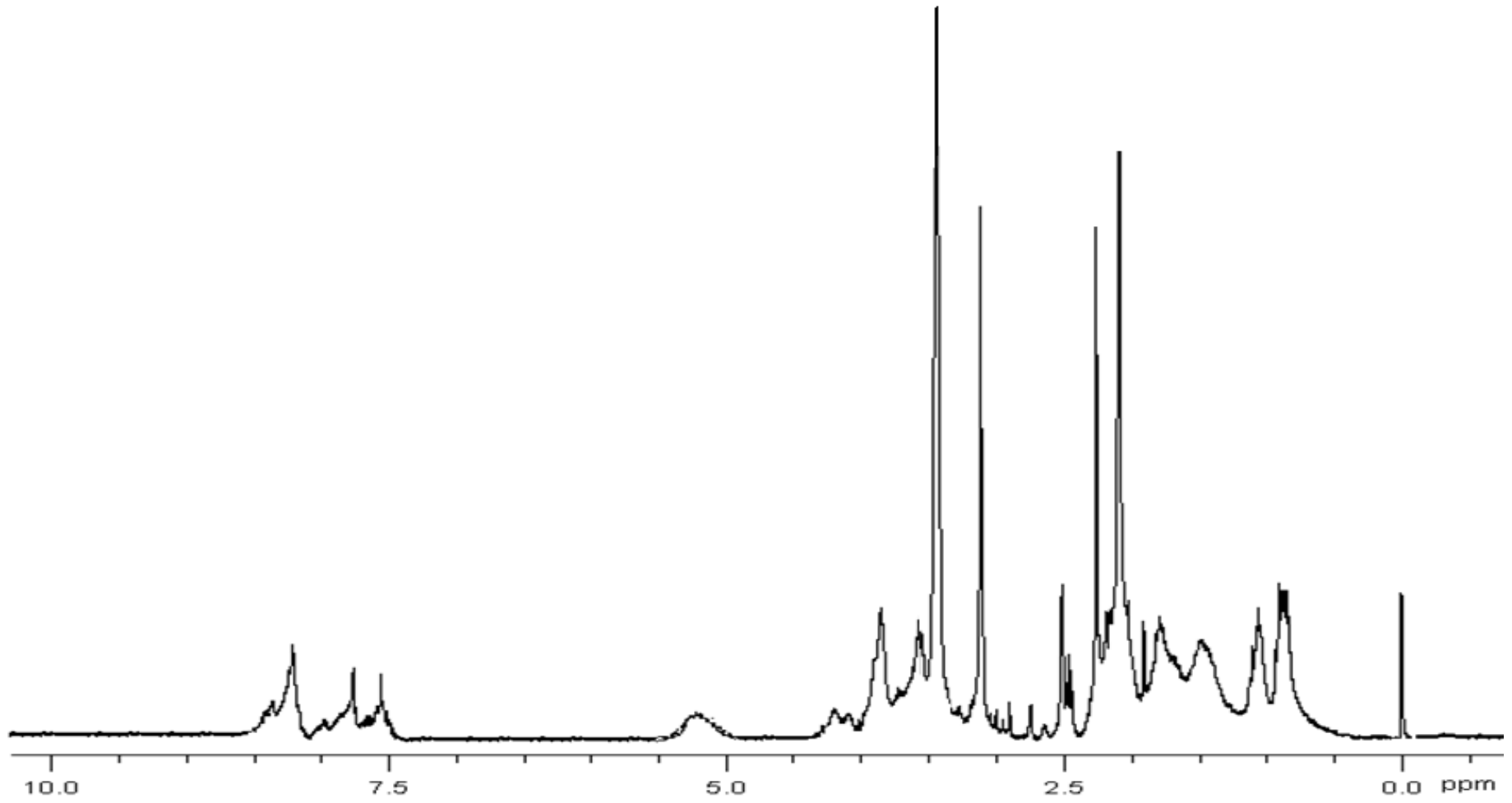
MALDI-TOF-MS m/z (α -siyano-4-hidroksi sinnamik asit (CHCA) matriks olarak): 1247 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



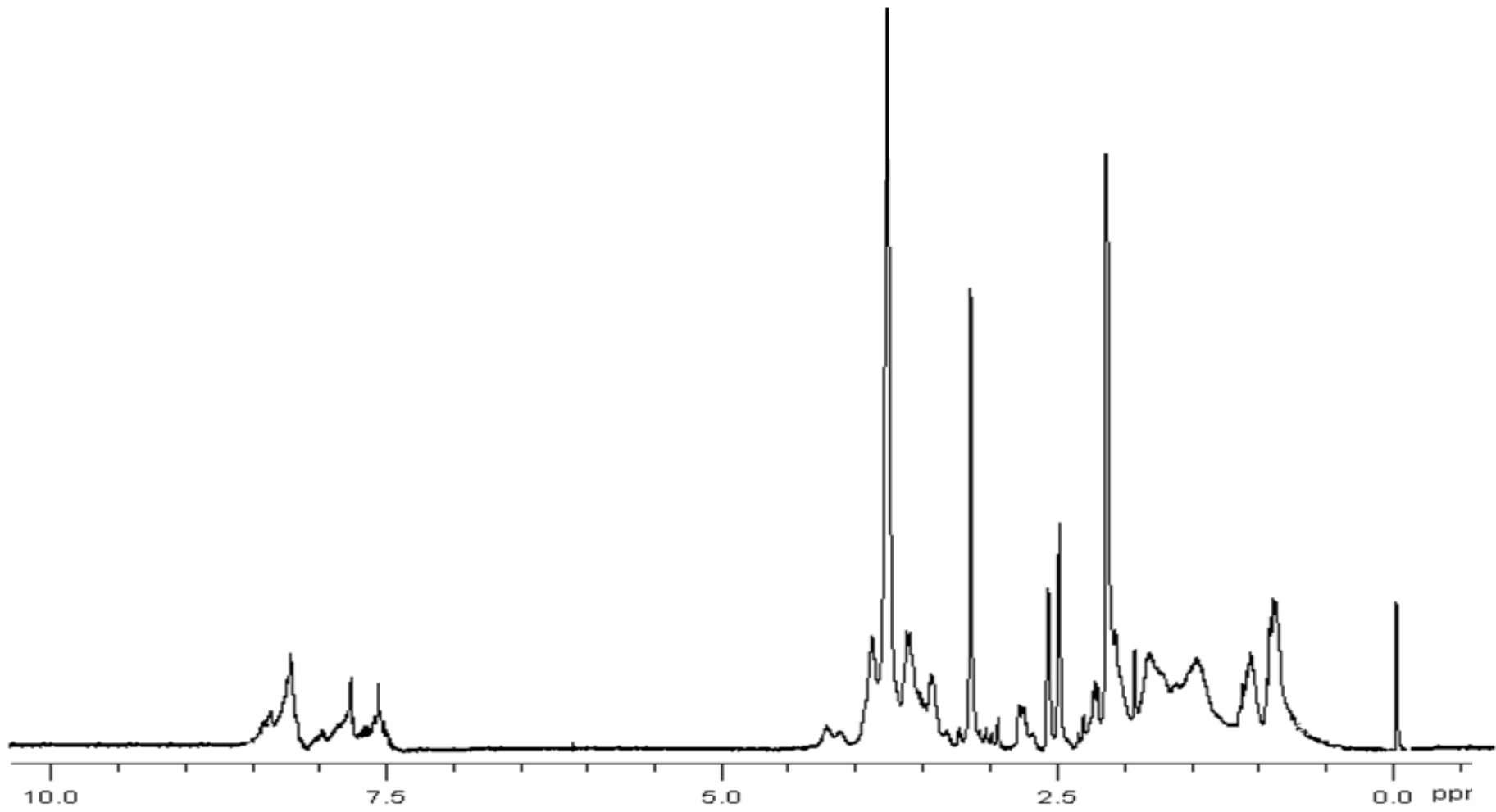
Şekil 4.60. (28) maddesinin FT-IR spektrumu



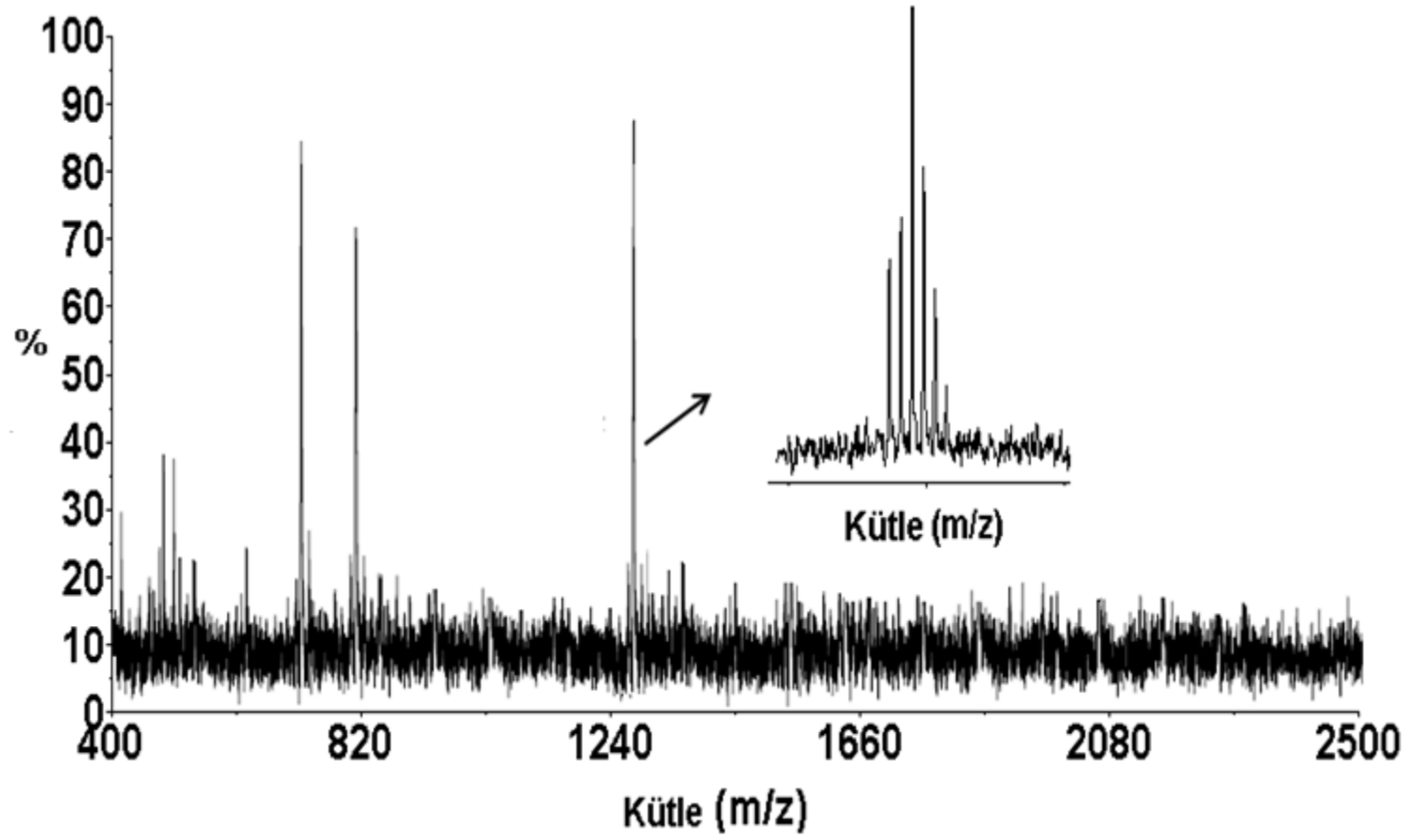
Şekil 4.61. (28) maddesinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.62. (28) maddesinin ¹H- NMR spektrumu



Şekil 4.63. (28) maddesinin ¹H- NMR spektrumu+ D₂O spektrumu



Şekil 4.64. (28) maddesinin MALDI-MS spektrumu

4.2.14. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis (1-hidroksihekzan-3-yliyo) ftalosiyano kurşun (II) (29)

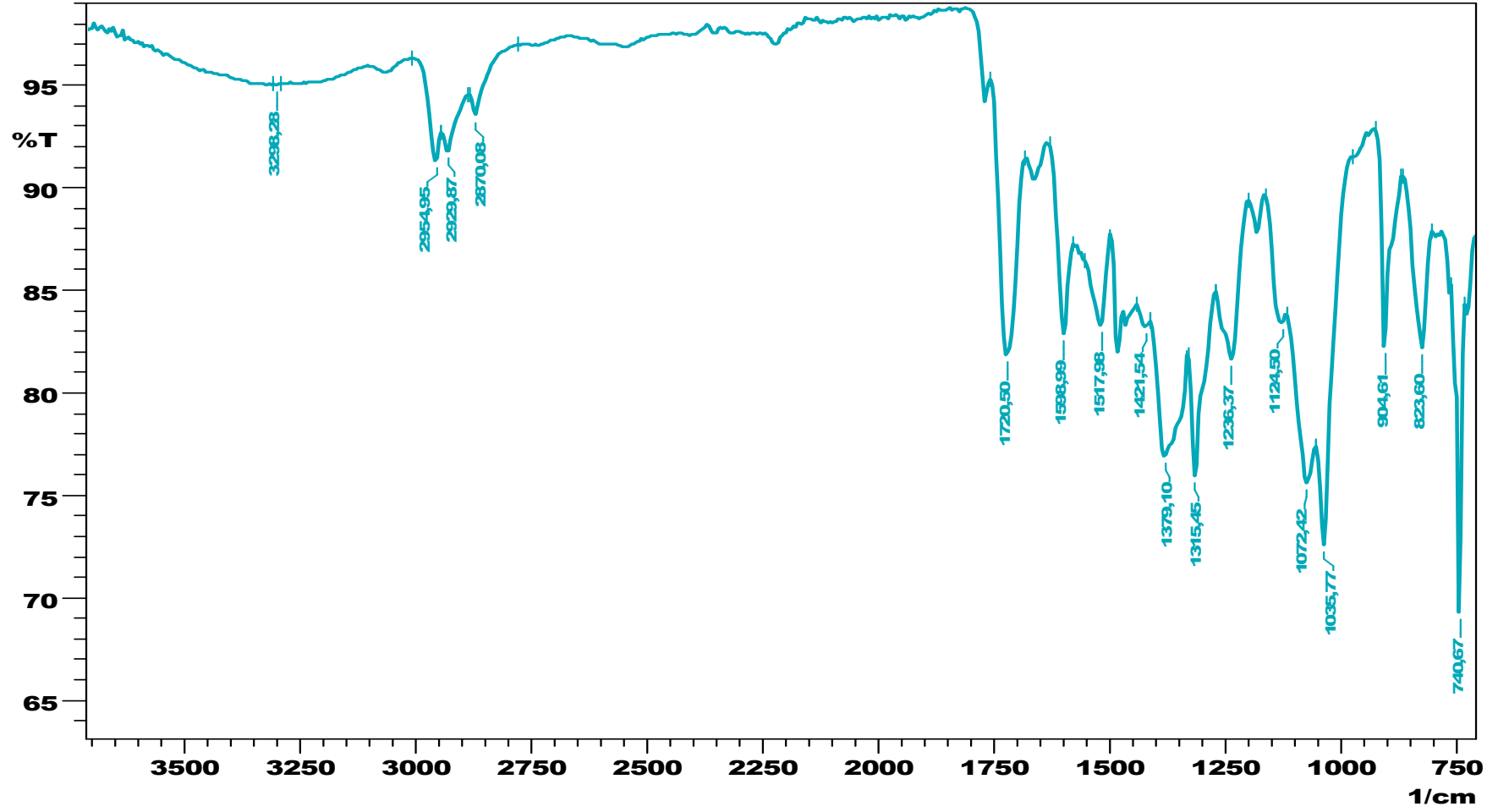
FT-IR [KBr $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$]: 3290 (vb), 3065, 2954, 2929, 2870, 1768 (w, H–O---H), 1712 (st), 1660 (w), 1598, 1519, 1481, 1454, 1417, 1359, 1313, 1232, 1134, 1066, 1033, 904, 821;

^1H NMR (DMSO- d_6): δ , ppm 8.07–7.73 (m, br, 12H, fenil H3, H5, H6), 5.02 (s, t, br, 4H,

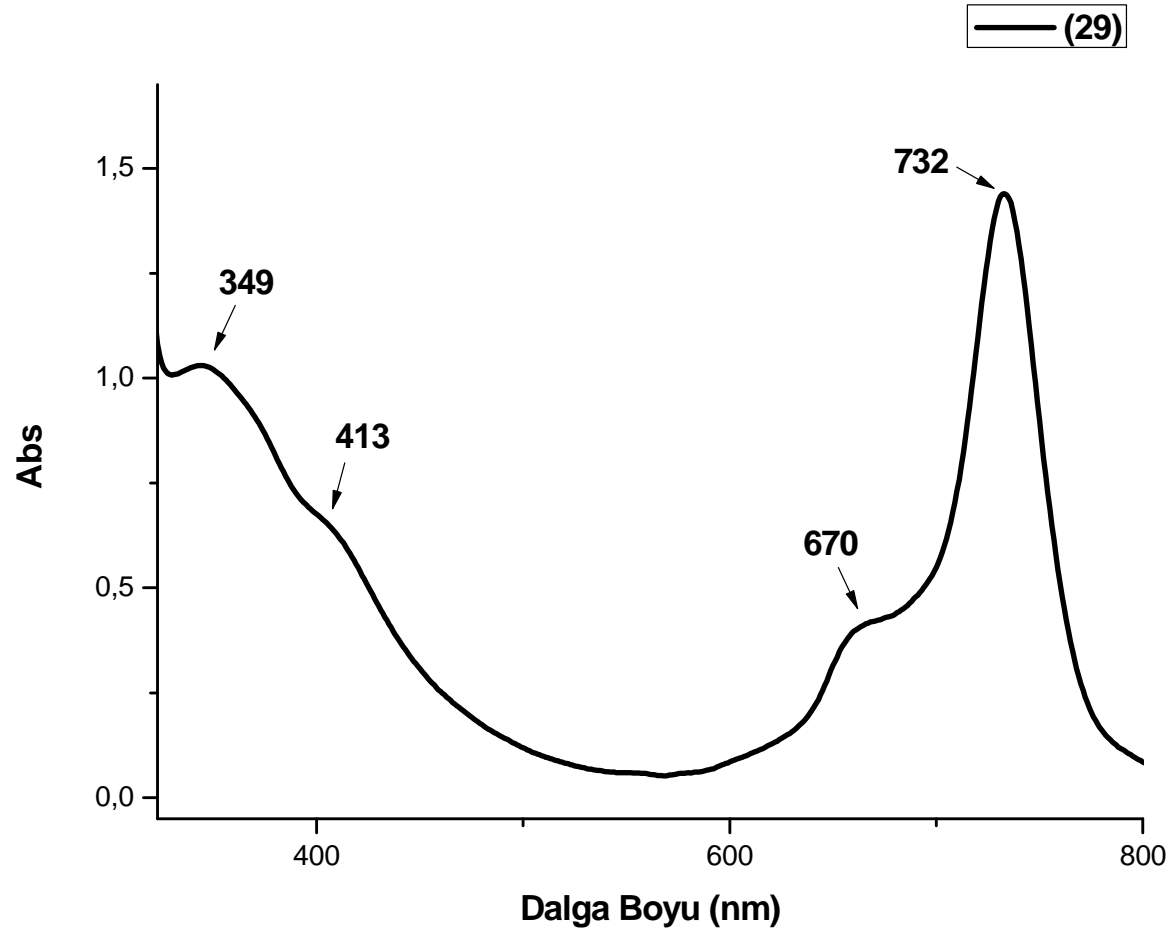
– CH_2OH , D_2O değiştirilebilir), 3.84 (t, br, 8H, – CH_2OH), 3.44 (m, br, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{S})\text{CH}_2$), 3.30 (DMSO), 1.79–1.72 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 1.58–1.47 (q, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 1.43–1.36 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.96 (t, 12H, CH_3).

UV–Vis (THF): λ_{\max}/nm (log ϵ): 732 ($\pi\text{--}\pi^*$), 696 (agreg.) 670 ($n\text{--}\pi^*$), 413 (yük trans.), 349 (daha derin, $\pi\text{--}\pi^*$);

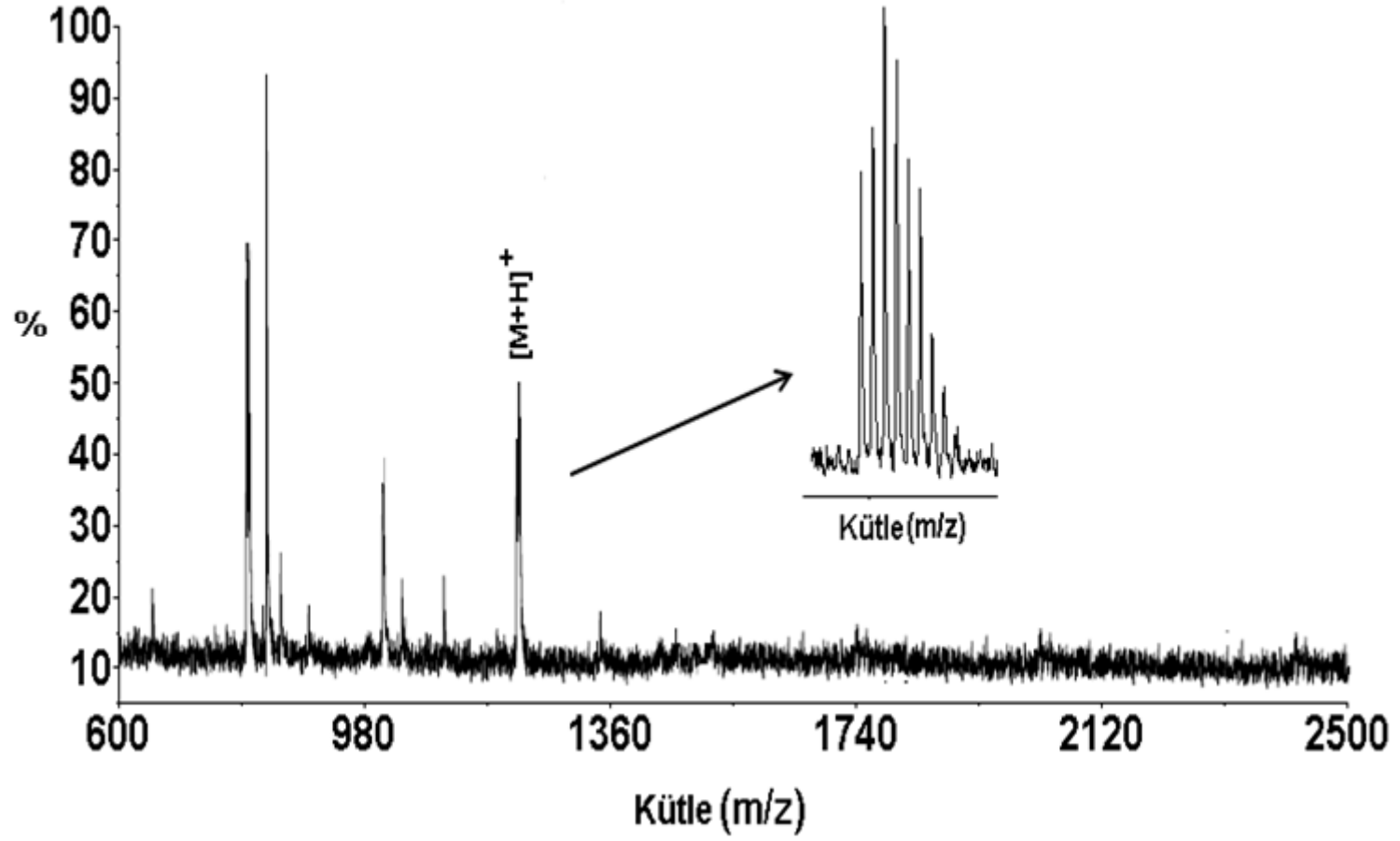
MALDI-TOF-MS m/z (α -siyano-4-hidroksi sinnamik asit (CHCA) matriks olarak): 1247 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Şekil 4.65. (29) maddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.66. (29) maddesinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.67. (29) maddesinin MALDI-MS spektrumu

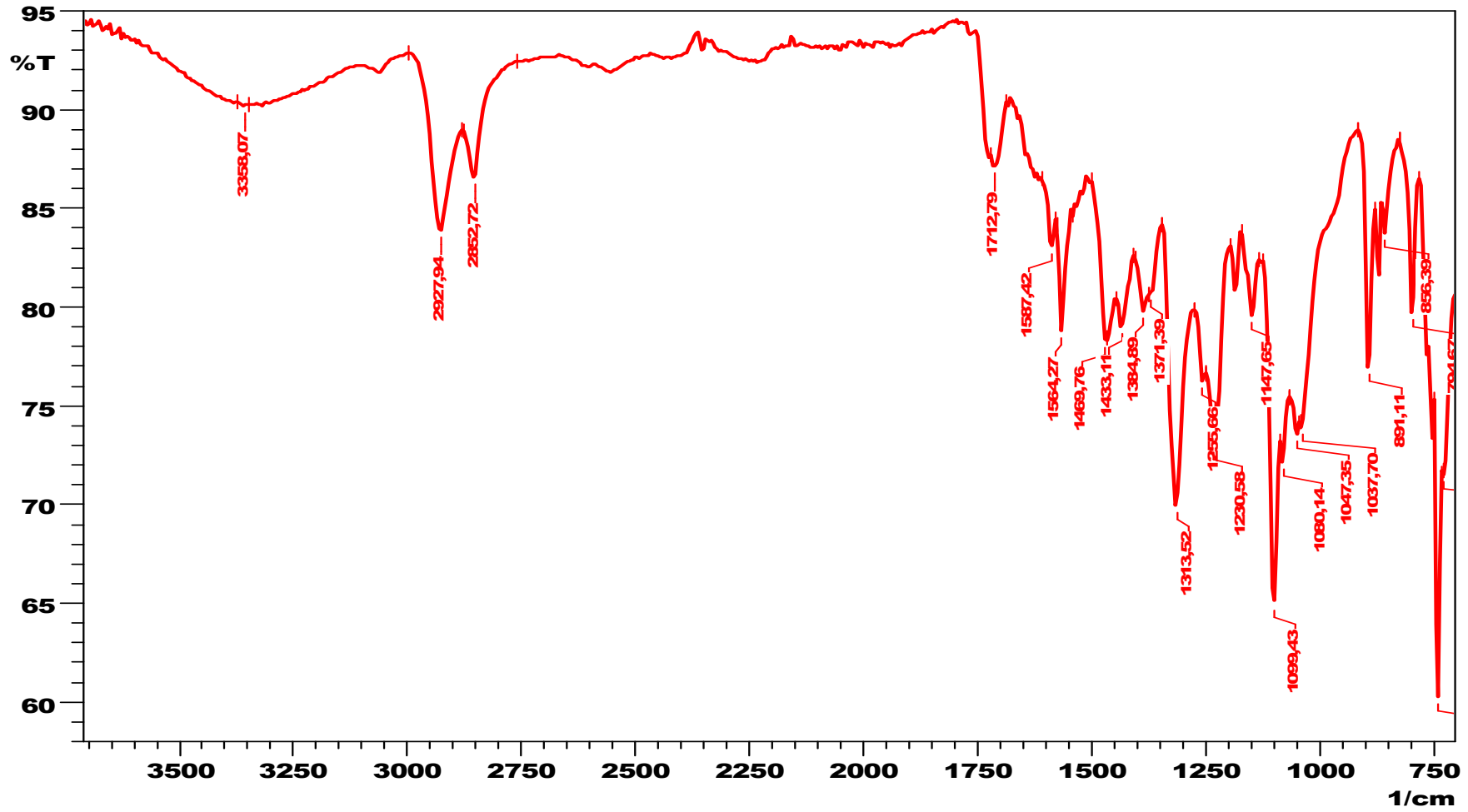
**4.2.15. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis (6-hidroksihekziltiyo)-ftalosiyano
kurşun (II) (30)**

FT-IR (KBr $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3278 (br, H-bağlı), 2954, 2927, 2883, 1722 (w, H-O---H), 1653, 1600, 1525, 1463, 1377, 1315, 1273, 1212, 1092, 1034, 874, 856, 795;

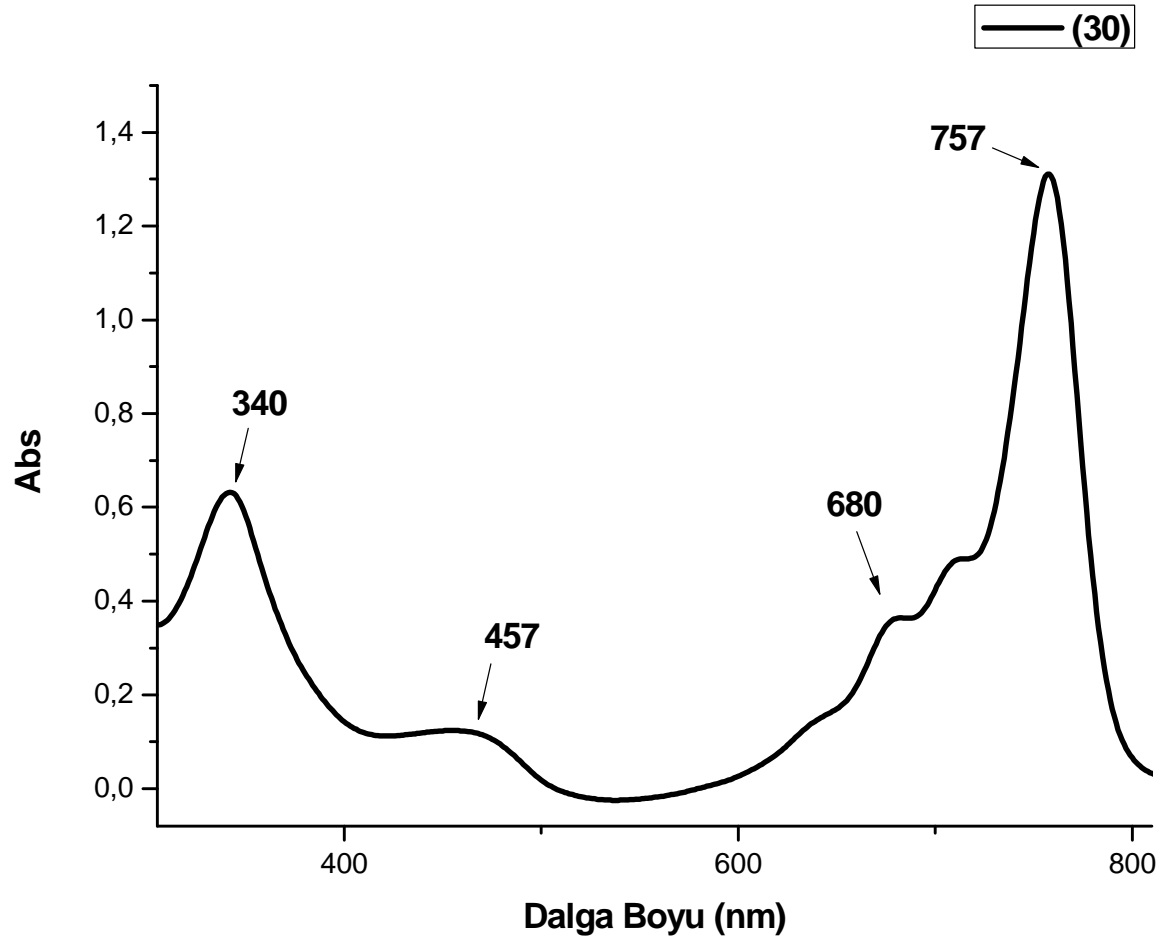
^1H NMR (DMSO- d_6) δ , ppm: 7.85–7.60 (m, 12H, fenil H4, H5 ve H6), 4.20 (t, br, 4H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, D_2O değiştirilebilir), 3.58 (t, 8H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 2.92 (8H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$), 1.68 (m, 8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{Ar}$), 1.50 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$), 1.37 (m, 16 H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

UV-Vis (DMF) λ_{\max}/nm (log ϵ): 757 ($\pi-\pi^*$), 702 (agreg.), 680 ($n-\pi^*$), 457 (yük trans.), 340 (daha derin, $\pi-\pi^*$);

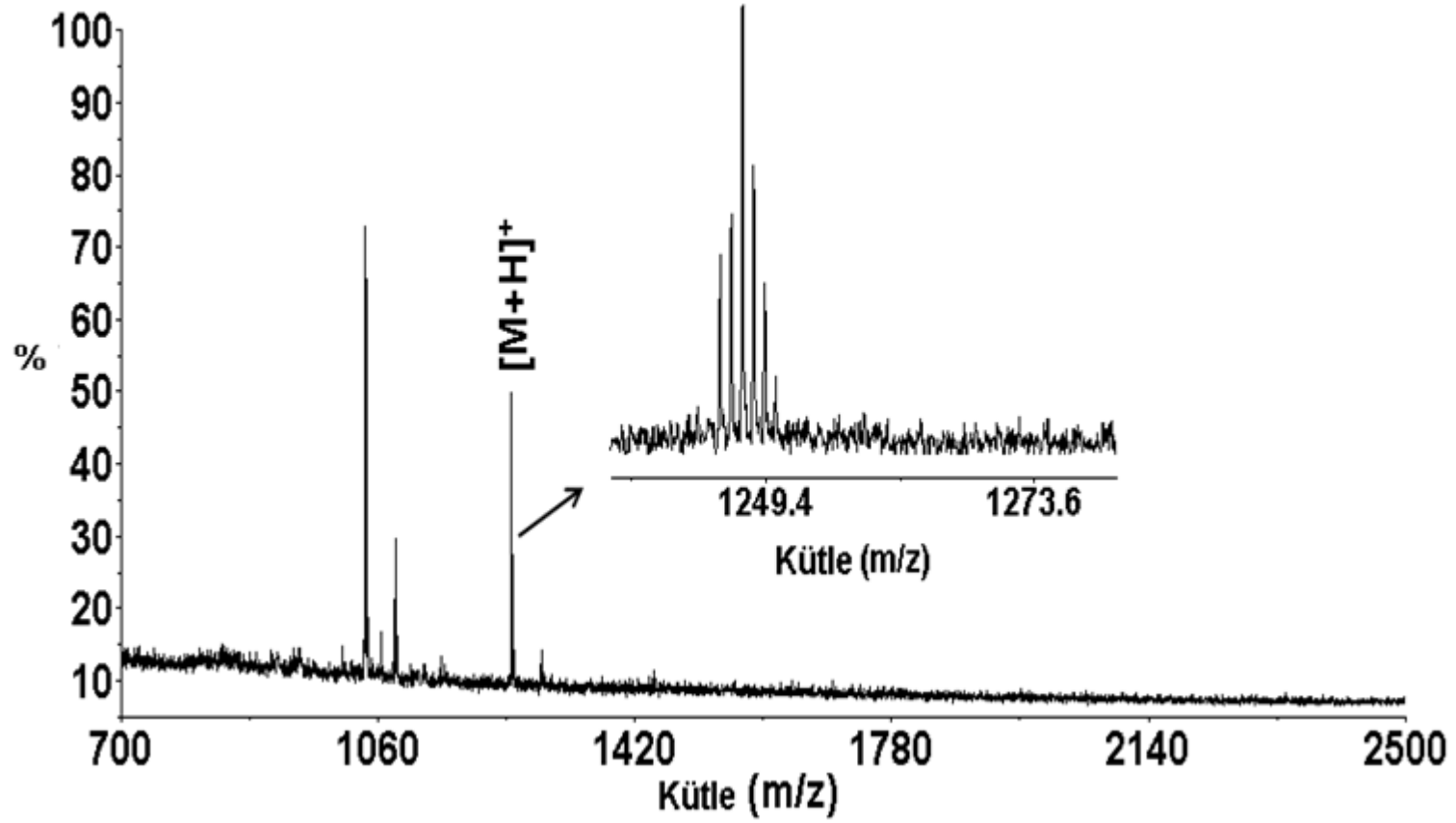
MALDI-TOF-MS m/z (α -siyano-4-hidroksi sinnamik asit (CHCA) matriks olarak): 1248.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Şekil 4.68. (30) maddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.69. (30) maddesinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.70. (30) maddesinin MALDI-MS spektrumu

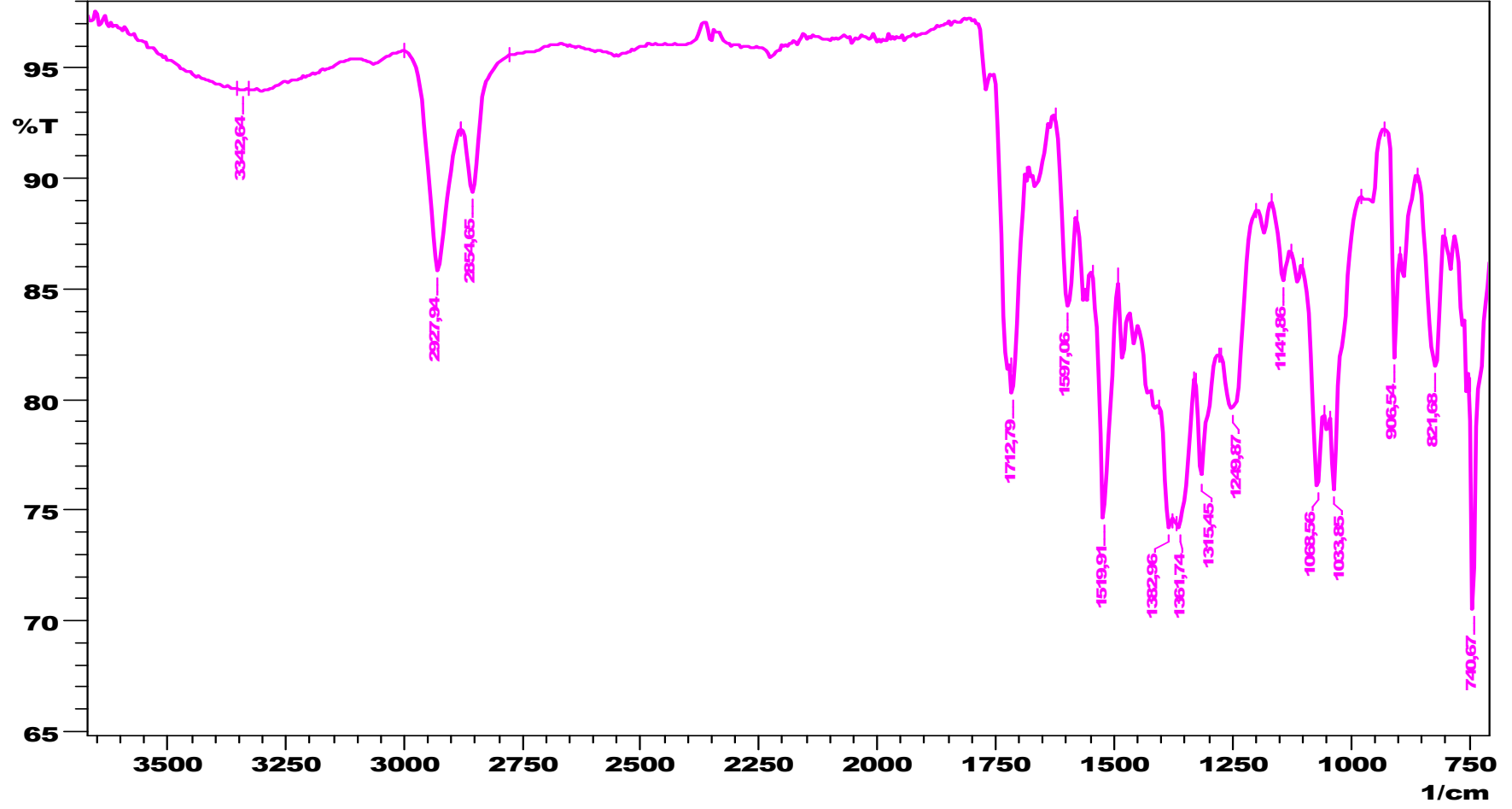
4.2.16. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis (6-hidroksihekziltiyo)-ftalosiyanato kurşun (II) (31)

FT-IR (KBr $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3290 (vb), 3065, 2954, 2929, 2870, 1768 (w, H–O H), 1712 (st), 1660 (w), 1598, 1519, 1481, 1454, 1417, 1359, 1313, 1232, 1134, 1066, 1033, 904, 821;

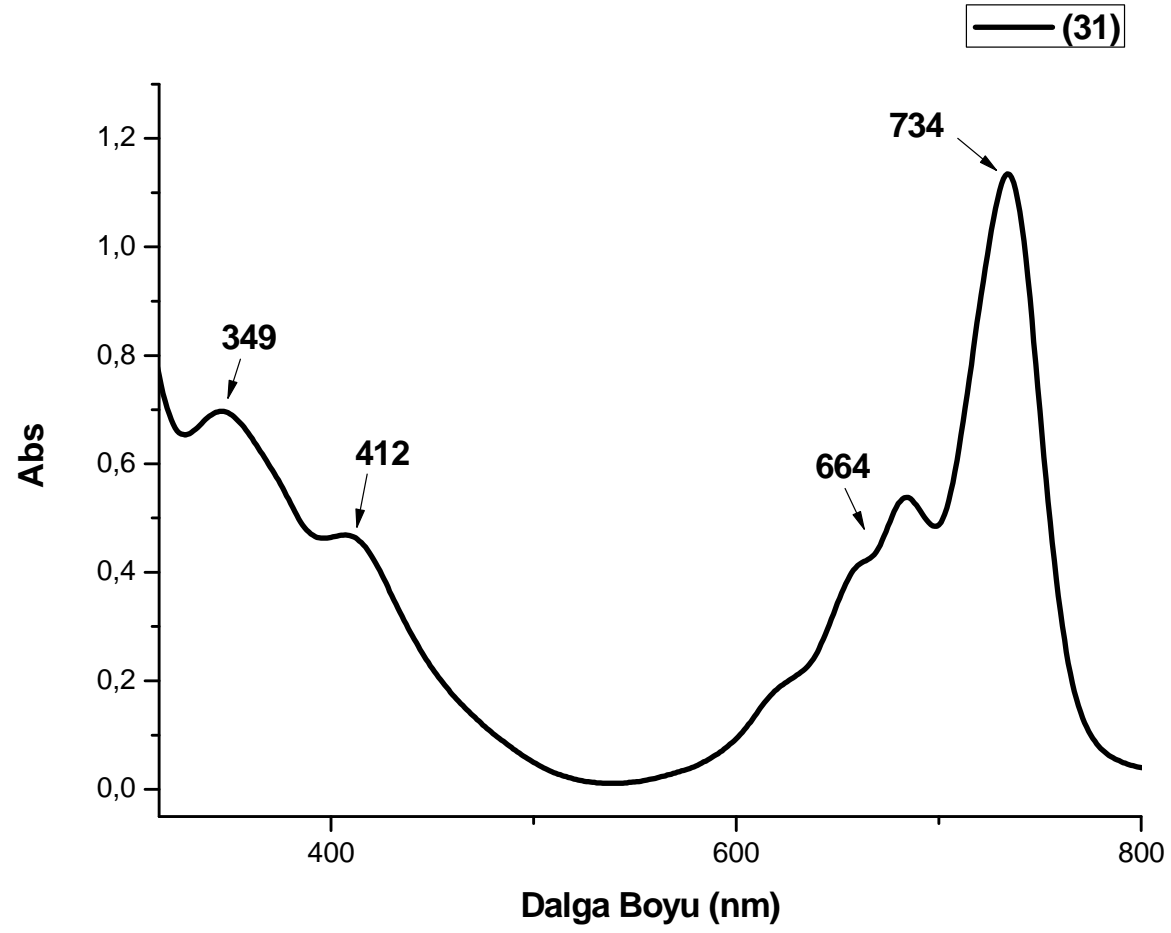
^1H NMR (DMSO- d_6) δ , ppm: 7.80–7.55 (br, 12H, fenil H3, H5 ve H6), 4.18 (s, t, br, $-\text{CH}_2\text{OH}$, D_2O değiştirilebilir), 3.58 (t, 12H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 2.96 (CH_2S), 1.62 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{S-Ar}$), 1.45 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.37 (m, 2- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

UV-Vis (THF) λ_{\max}/nm (log ϵ): 734 ($\pi\text{-}\pi^*$), 688 (agreg.), 664 ($n\text{-}\pi^*$), 412 (yük trans.), 349 (daha derin, $\pi\text{-}\pi^*$);

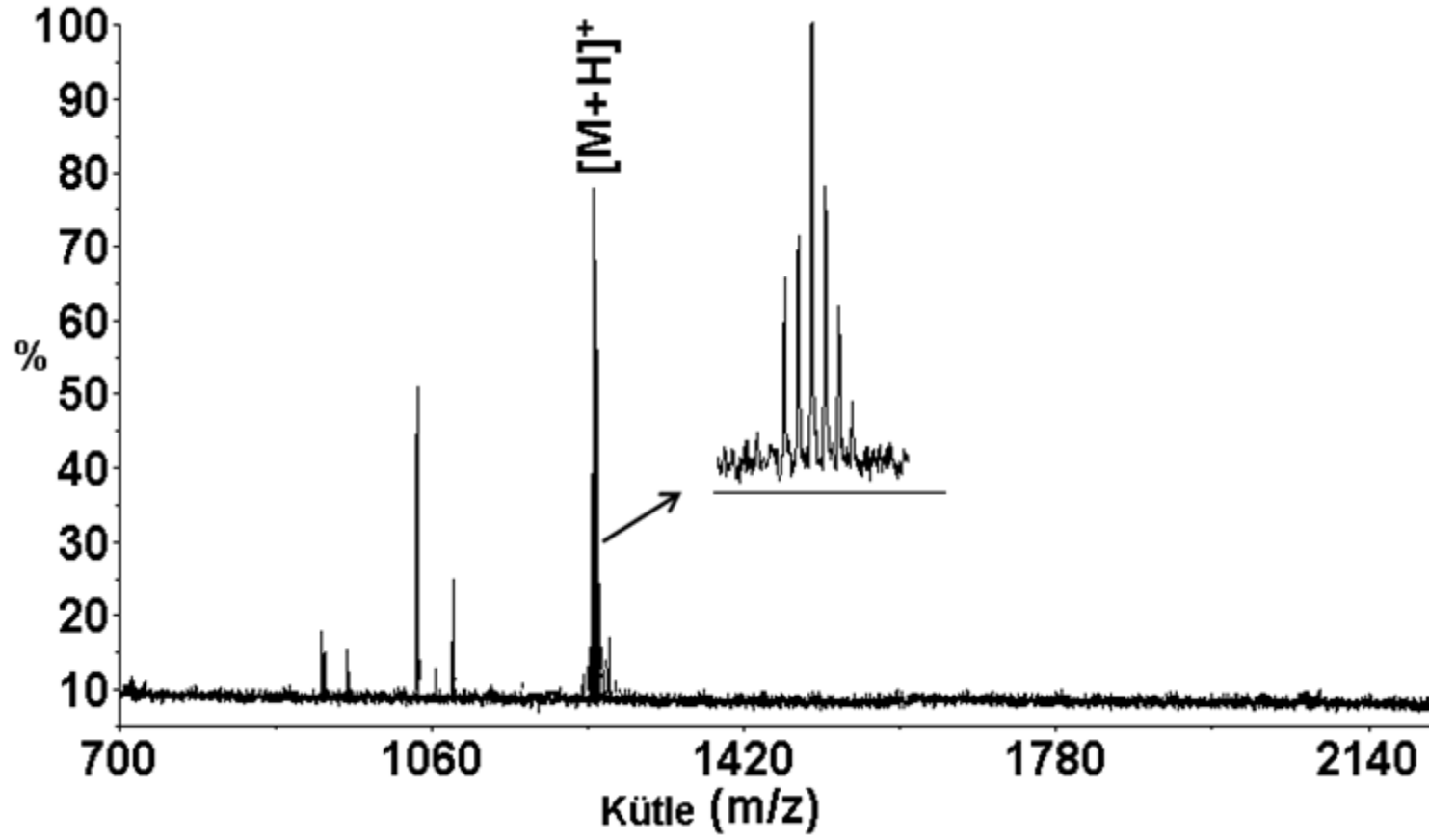
MALDI-TOFMS m/z (α -siyano-4-hidroksi sinnamik asit (CHCA) matriks olarak): 1248.4 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Şekil 4.71. (31) maddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.72. (31) maddesinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.73. (31) maddesinin MALDI-MS spektrumu

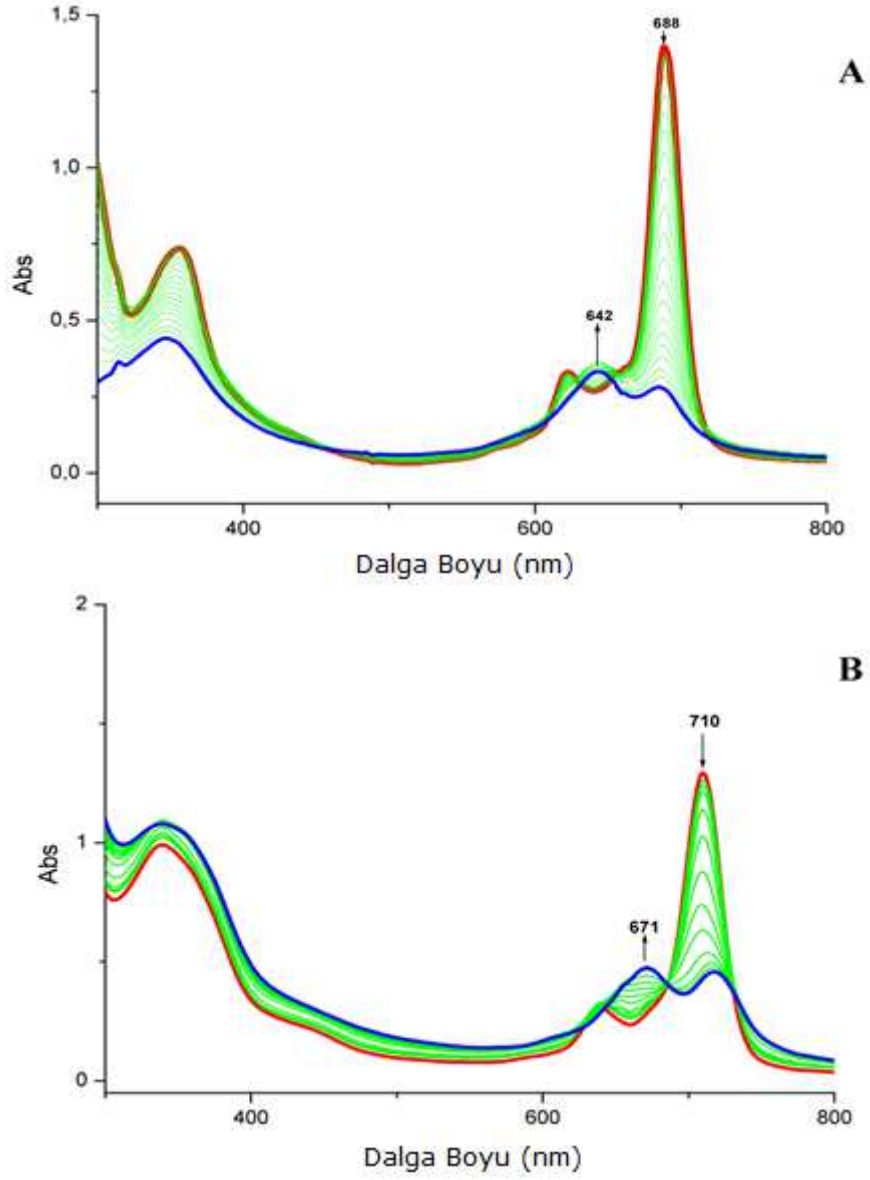
4.3. Ftalosiyeninler Ağır Metallerle Spektroskopik Olarak Etkileşiminin İncelenmesi

Ftalosiyeninler geniş düzlemsel aromatik yüzeylerinden dolayı birbirleri arasında π - π^* etkileşimi yaparak agregasyon yaparlar. $M[Pc(\alpha-SR)_4]$ ve $M[Pc(\beta-SR)_4]$ ($M= Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Pb, R=$ Fonksiyonel grup) komplekslerinin agregasyon özellikleri UV-Vis spektroskopi tekniği ile incelenmiştir. Q bandının şeklini agregasyonun tipini belirlemek için çok hassas bir probe olarak düşünebiliriz. Q bandının maviye kayması, yayvanlaşması, yoğunluğunda azalma olması ve daha yüksek enerji bölgesinde MPc dimer band oluşumunun gözlenmesi; yüz yüze (face to face) konformasyonun bir göstergesidir [106-108].

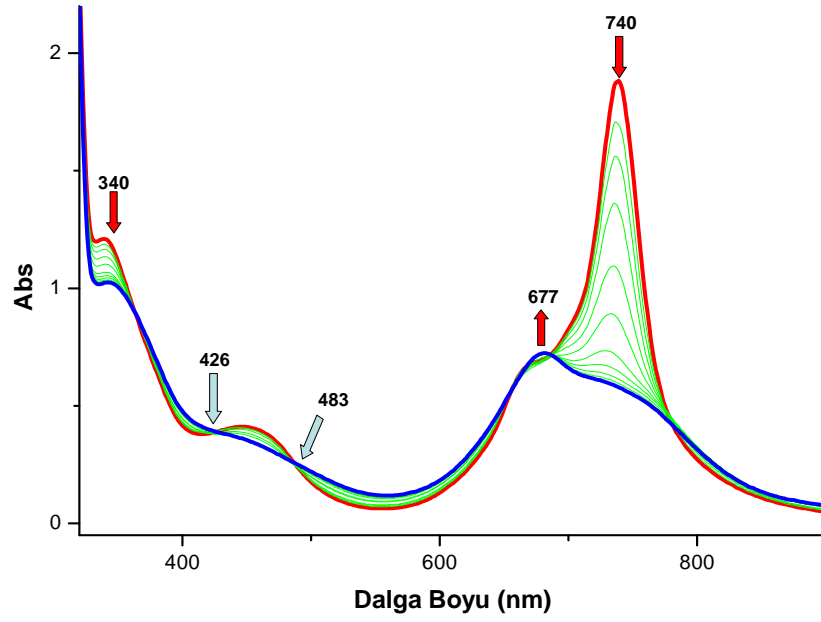
Metalli veya metalsiz ftalosiyenin komplekslerinin halka konumuna bağlı sülfür atomları, Ag^+ ve Pd^{2+} gibi yumuşak iyonlara karşı optik olarak hassas oldukları bilinmektedir. Bu yüzden MPc komplekslerinin iyon bağlama özellikleri UV-Vis spektroskopi tekniği kullanılarak incelenmiştir. Her titrasyon deneyinde PbPc kompleksleri MeOH/THF (10/90, v/v) içerisinde diğer MPc kompleksleri ise MeOH/DMF (1/5, v/v) içerisinde çözülerek hazırlandı. Metal (analit) tuzları ise MeOH içerisinde çözülerek hazırlandı. Metal tuzlarının konsantrasyonu PbPc'ler için; yaklaşık 10^{-6} mol/cm³, diğer metalli Pc'ler için ise yaklaşık 10^{-3} mol/cm³ olarak hazırlanmıştır. PbPc komplekslerinin konsantrasyonu yaklaşık 10^{-8} mol/cm³ ve diğer metalli Pc komplekslerin konsantrasyonu ise 2.5×10^{-5} mol/cm³ olarak hazırlanmıştır. Metal tuzlarının konsantrasyonu daha yüksek tutularak seyrelmeden dolayı oluşacak hataların önüne geçilmiştir.

Ag^+ çözeltisinin yavaş yavaş MPc kompleks çözeltilerine ilave edilmesi ile agregat türlerin oluştuğunun bir göstergesi olarak renkte yeşilden açık yeşile doğru kayma gözlenmiştir. Titrasyon esnasında agregasyondan dolayı çözünmeyen türler oluşur. Komplekslerin donör atomlarına Ag^+ ve Pd^{2+} metallerinin bağlanması Q, B ve omuz bandının ($n-\pi^*$ geçişi) absorpsiyonlarını etkilemektedir [106-108,109,112]. Ag^+ çözeltisinin yavaşça MPc çözeltisine ilave edilmesiyle monomerik türlerin varlığını gösteren Q bandının yavaşça yoğunluğunun azalmasına ve dimer agregat türlerin varlığını gösteren bandların yoğunluğunun da benzer şekilde artması gözlenmiştir.

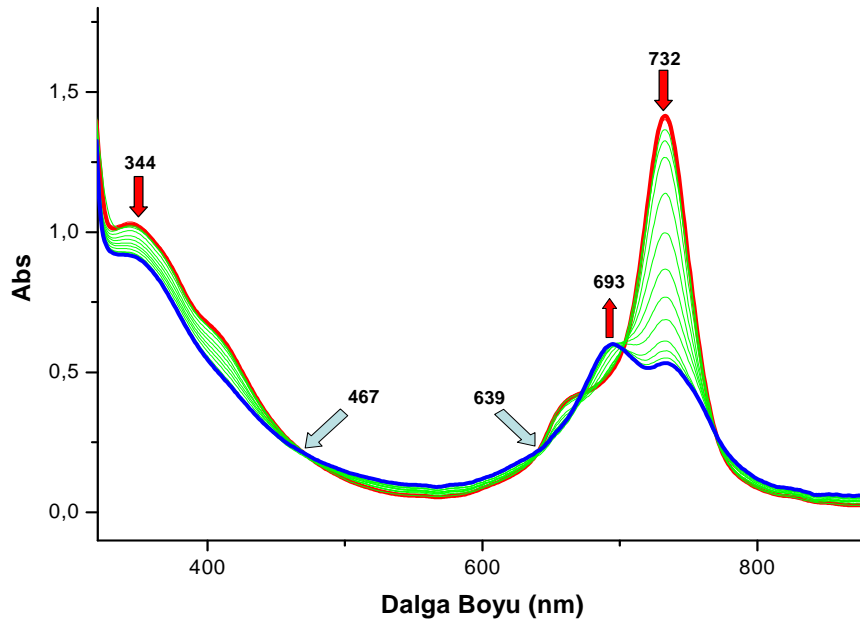
Komplekslerin B bandı da aynı zamanda yoğunluğundaki çok küçük bir değişimle beraber yaklaşık 15-25 nm kadar daha yüksek enerji bölgesine kaymıştır. (Şekil 4.74-79)



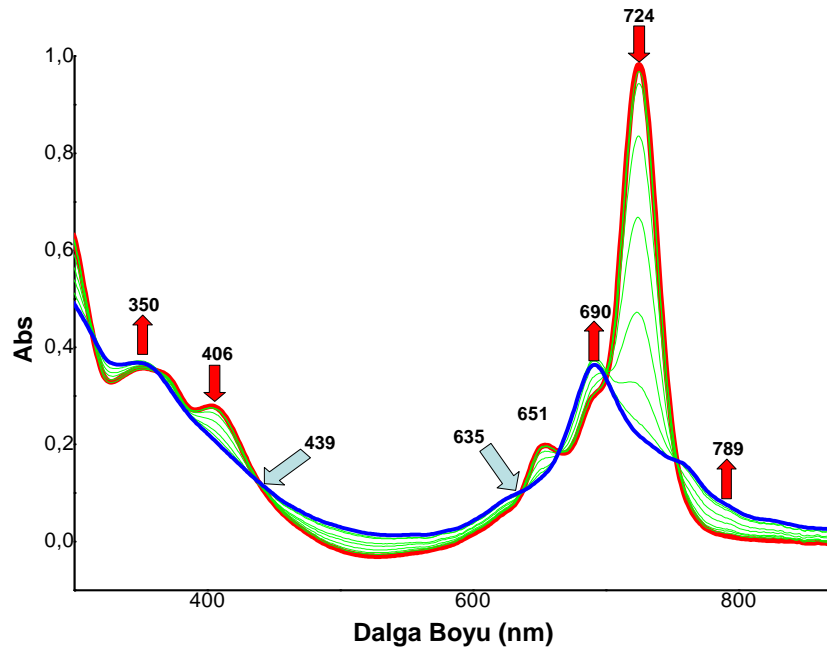
Şekil 4.74. (16:A) ve (17:B) nolu maddelerin AgNO_3 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumları



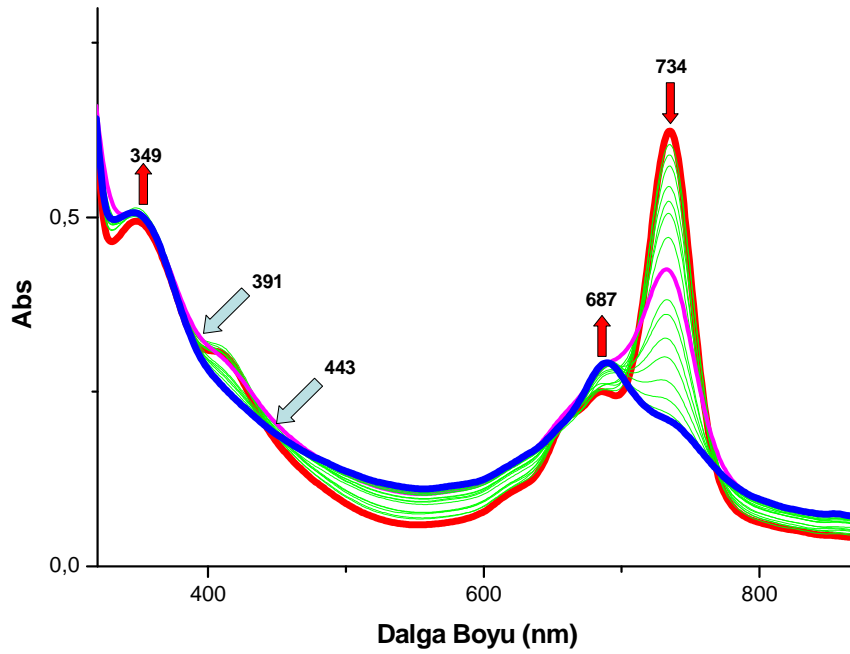
Şekil 4.75. (28) nolu maddenin AgNO_3 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



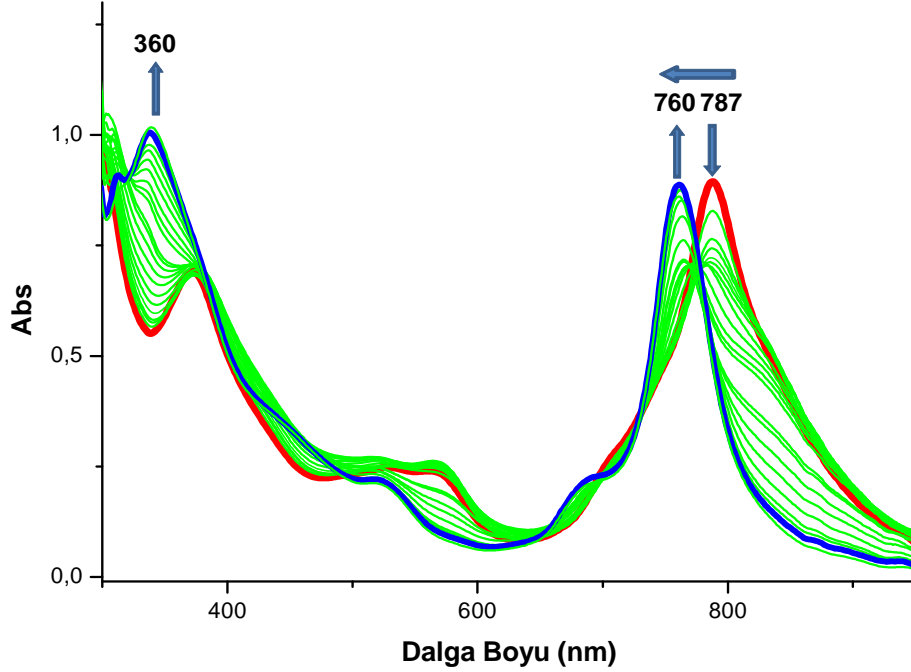
Şekil 4.76. (29) nolu maddenin AgNO_3 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



Şekil 4.77. (27) nolu maddenin AgNO_3 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



Şekil 4.78. (31) nolu maddenin AgNO_3 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



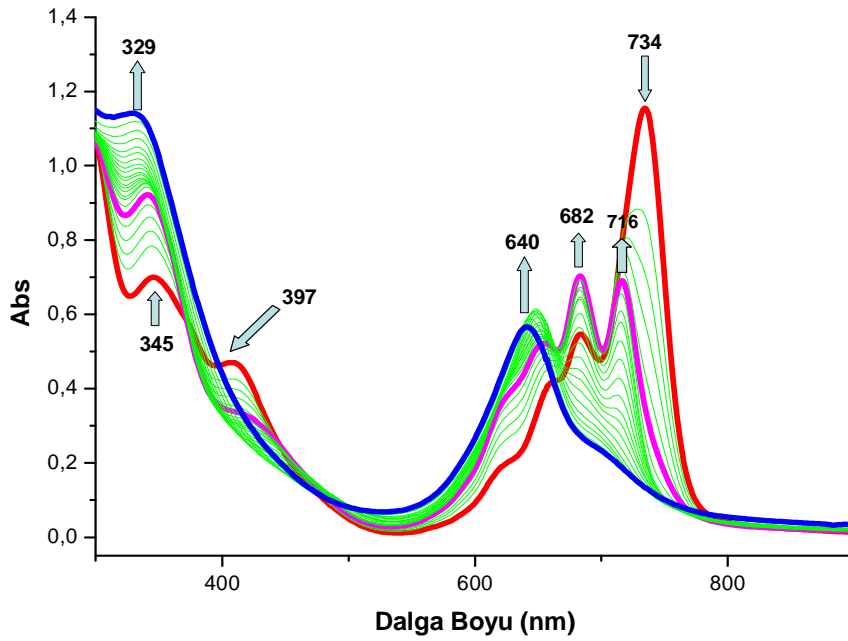
Şekil 4.79. (20) nolu maddenin AgNO_3 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu

Komplekslerin Ag^+ ve Pd^{2+} ile titrasyonu esnasında gözlenen izobestik noktalar tek tip agrege türlerin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Bu tip türler farklı izomerlerin bir karışımı olabilir fakat bu farklı izomerler agrege türlerin spektral değişimlerini etkilemez. Agrege türler ile monomerik türlerin absorban molar sönüm katsayıları arasındaki ilişki dimer agrege türlerin oluştuğunu göstermektedir [110,111].

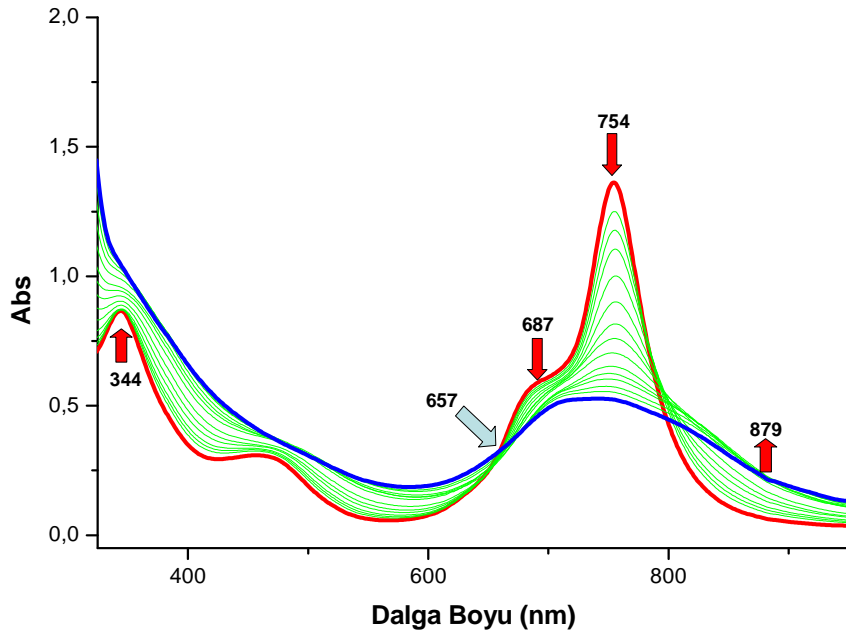
α -süstitüye ftalosiyeninlerin (16, 18, 22, 26, 28, 30) Q bandları Pd^{2+} ile titrasyon esnasında daha uzun dalga boylarına (kırmızıya) kayarken, Ag^+ ile titrasyon esnasında daha kısa dalga boyuna (maviye) kayma gözlemiştir. Bu farklı spektroskopik değişimler farklı tip agregasyonun (H- ve J-Tipi) varlığını gösterir. α -süstitüye komplekslerin sülfür donor atomları ile Pd^{2+} iyonlarının koordinasyona girmesiyle kare düzlem yapıların oluşumu gözlenir (Şekil 4.80-83).

Agregasyon; kenar kenara (J-agregasyon) ve yüz yüze (H-agregasyon) olmak üzere sırasıyla kırmızıya ve maviye kayma olmak üzere iki şekilde ifade edilebilir. X açısı; $54.7^\circ < x < 90^\circ$ arasında olduğunda agregasyon maviye kayma şeklinde

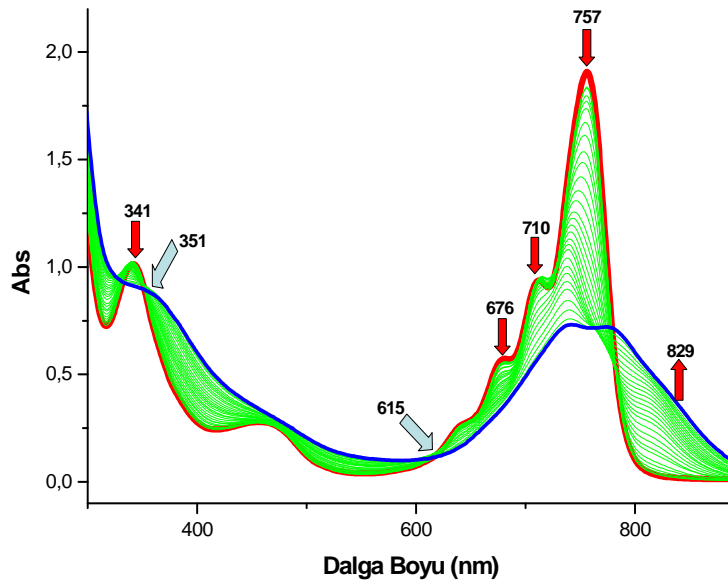
gözlenen H-tipi olarak gerçekleşir. α -süstitüye ftalosiyanınların Pd^{2+} iyonlarıyla etkileştiğinde, X açısı kritik açı olan 54.7° 'ye yaklaşık olarak eşit olduğunda, maksimum absorpsiyon hemen hemen ya değişmeden kalır ya da yayvan bir şekilde kırmızıya kayma gözlenir. Bu değişim yüz yüze agregatların parçalanıp kenar kenar agregata dönüştüklerinin bir göstergesidir [106-108].



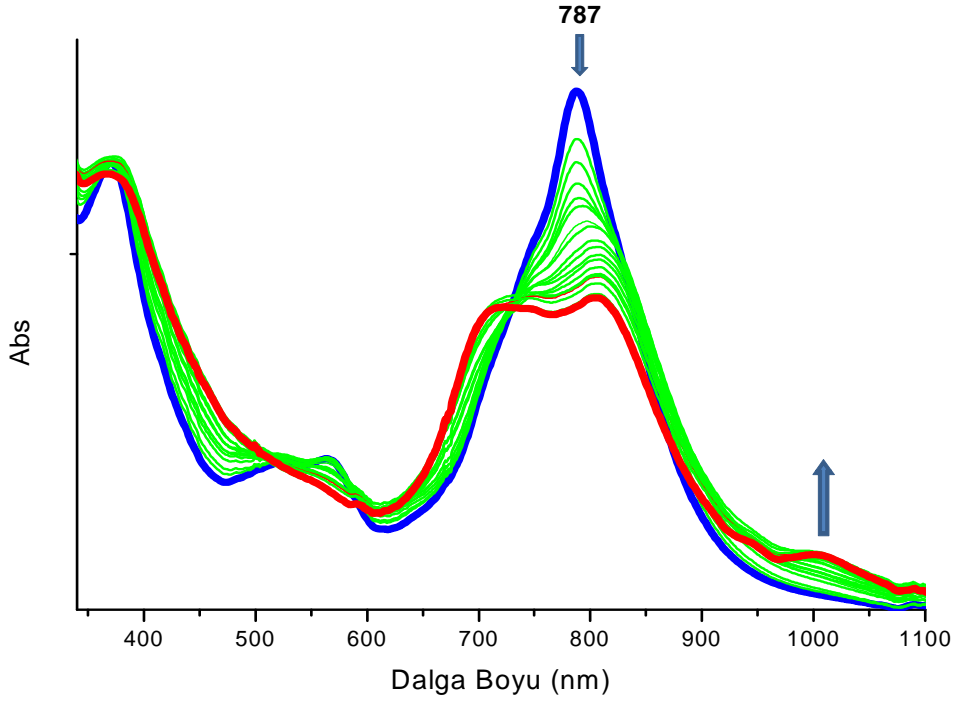
Şekil 4.80. (31) nolu maddenin PdCl_2 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



Şekil 4.81. (26) nolu maddenin PdCl_2 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu

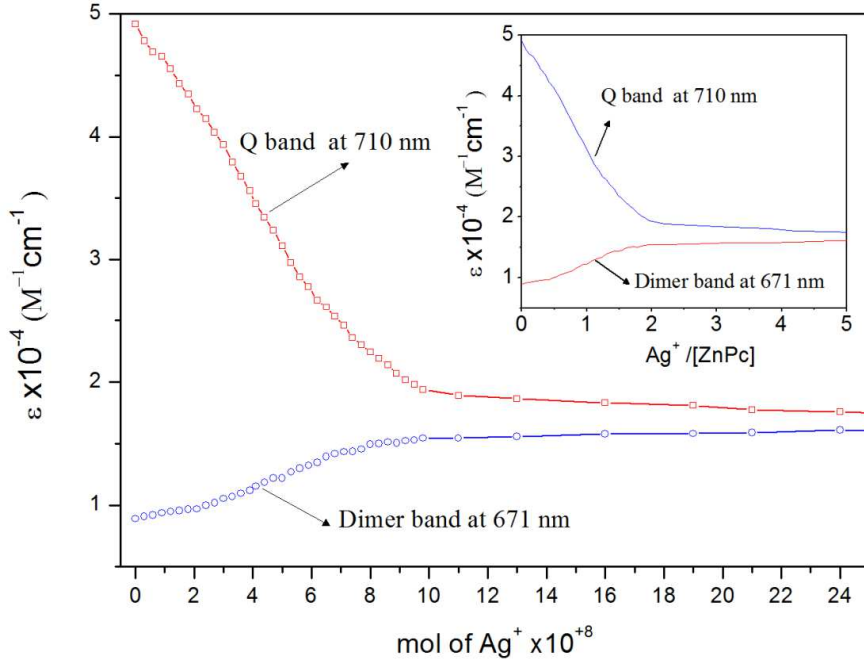


Şekil 4.82. (30) nolu maddenin PdCl_2 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



Şekil 4.83. (20) nolu maddenin PdCl₂ ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu

MPC (16) kompleksinin Ag⁺ iyonları ile titrasyonu esnasında alınan monomer/dimer bandlarının (ϵ 'na karşı Ag⁺ mol sayısı) spektroskopik değişimlerini göstermektedir. Gümüş ilavesine cevaben 710 nm ve 671 nm'lerde ölçülen soğurum katsayılarının mutlak değerce değişimini ilave (in-set plot) spektrum olarak Şekil 4.84.'de gösterilmiştir. Bu verilerden yararlanarak MPC (16) kompleksinin 1:2 bağlanma izotermine uygun olduğu söylenebilir. Bundan sonra çözelti ortamına yavaş yavaş NH₄Cl çözeltisi ilave edildiğinde tekrar ana ftalosiyanın spektrumunun elde edildiği gözlenmiştir. Bu durum bize Ag⁺ ve Pd²⁺ iyonlarının komplekse bağlanmasının tersinir olduğunu göstermiştir [107].



Şekil 4.84. (16) nolu kompleksin Ag^+ iyonları ile titrasyonu esnasında alınan monomer/dimer bandlarının (ϵ 'na karşı Ag^+ mol sayısı) spektroskopik değişimi

4.4. Elektrokimya ve In-Situ Spektroelektrokimya

Komplekslere bağlanan sübstitüentlerin farklı olması ve sübstitüentlerin kompleks içinde bağlı olduğu pozisyonları (α - ve β -) dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametri ve in-situ spektroskopik ölçümlerini etkilemektedir. Aynı zamanda kurşun ftalosiyanimlerde metalin merkezden çıkma kolaylığını da etkilemiştir ($30 > 31 = 29 > 27$).

α -Sübstitüye CoPc (**18**), MnPc (**20**) ve FePc (**22**) redoks aktif komplekslerin dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri ölçümleri, TBAP içeren oksijenden arındırılmış DMSO ortamında Pt çalışma elektrot kullanılarak alınmıştır.

α -Sübstitüye PbPc (**30**) ve β -Sübstitüye PbPc (**27**), PbPc (**29**), PbPc (**31**) redoks aktif komplekslerin dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri ölçümleri, TBAP içeren oksijenden arındırılmış DCM ortamında Pt çalışma elektrot kullanılarak alınmıştır.

Redoks çiftlerinin gözlenen yarı dalga potansiyelleri ($E_{1/2}$), anodik ve katodik pik akımlarının birbirine oranları ($I_{p,a}/I_{p,c}$), anodik ve katodik pik potansiyel ayrımı (ΔE_p) ve 1. yükseltgenme ile 1. indirgenme arasındaki fark ($\Delta E_{1/2}$) ve bunlara ek olarak benzer çalışmalarda alınan sonuçlar [122,123,127] karşılaştırmalı olarak Tablo A.1.'de özetlenmiştir. PbPc'lere ait sonuçlar ise karşılaştırmalı olarak ayrıca Tablo A.2.'de verilmiştir.

CoPc (**18**)'nin DMSO/TBAP elektrolit sistemin potansiyel sınırları içinde alınan dönüşümlü voltametri ölçümlerinde üç indirgenme (R_1 - R_3) ve iki yükseltgenme (Q_1 ve Q_2) gözlenmiştir (Şekil A.1). R_1 , R_2 ve Q_1 çiftleri oldukça kararlı ve tersinirdir. Kare dalga voltametri sonuçları da açık bir şekilde CoPc (**18**)'nin redoks işlemlerinin dönüşümlü olduğunu doğrulamaktadır (Şekil A.1).

Komplekslerin redoks işlem sonuçlarının doğruluğunu teyit etmek için spektroelektrokimyasal tekniklerden de yararlanılmıştır. CoPc (**18**)'nin DMSO/TBAP ortamında alınan in-situ UV-Vis spektral değişimleri ve in-situ kromatisite diyagramı Şekil A.2'de gösterilmektedir.

$Mn^{III}ClPc$ (**20**)'nin dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri sonuçları CoPc (**18**)'ne çok benzerdir. Dönüşümlü voltametri ölçümlerinde iki tersinir difüzyon kontrollü indirgenme ve bir yükseltgenme işlemi yaptığı gözlenmiştir (Şekil A.3). Redoks işlemlerinin tersinirliği kare dalga voltametri sonuçlarında da açıkça gözükmektedir.

$Mn^{III}ClPc$ (**20**)'nin in-situ UV-Vis spektral değişimlerini ve kromatisite diyagramını göstermektedir ve kompleksin dönüşümlü voltametrinde alınan sonuçlarını doğrulamaktadır (Şekil A.4).

$Fe^{III}AcPc$ (**22**)'nin dönüşümlü voltametri ölçümleri alındığında dört indirgenme ve iki yükseltgenme yaptığı gözlenmiştir (Şekil A.5). Ayrıca kare dalga voltametri ölçümleri de alınmıştır (Şekil A.5). Kompleksin 1. indirgenme piki, katodik potansiyel taraması sırasında ikiye yarılmıştır. Bu durum komplekslerin

agregasyonundan kaynaklanmıştır. Çözeltinin seyreltilmesi ile R_1' pikinin kaybolması bize agregasyon-disagregasyon dengesinin varlığını göstermiştir.

Dönüşümlü voltametri ölçüm sonuçlarının doğruluğunu teyit etmek için ayrıca spektroelektrokimyasal tekniklerden de yararlanılmıştır. $Fe^{III}AcPc$ (**22**)'nin in-situ UV-Vis spektral değişimleri ve kromatisite diyagramları Şekil A.6'da verilmiştir.

Şekil A.7; $PbPc$ (**30**)'nin DCM/TBAP elektrolit sistemin sınırları içinde alınan dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri sonuçlarını göstermektedir. $PbPc$ (**30**)'nin SCE'ya karşı $0.100 V.s^{-1}$ 'de tarama yapıldığında dört indirgenme işlemi ve bir yükseltgenme işlemi yapmıştır. Redoks çiftlerinin I_{pa}/I_{ca} oranı yavaş tarama yapıldığında birden daha küçük bir değer alırken, artan tarama oranlarında I_{pa}/I_{ca} oranının değeri bire doğru yaklaşmaktadır. Bu durum birinci indirgenme ve yükseltgenme işlemi takiben tersinmez bir kimyasal reaksiyonun varlığını göstermektedir [132]. Bu çeşit bir kimyasal reaksiyon spektroelektrokimyasal ölçümler sonrasında kompleksten kurşun metalinin çıkmasından kaynaklanmaktadır. $PbPc$ (**30**)'nin in-situ UV-Vis spektral değişimlerini ve kromatisite diyagramını göstermektedir ve kompleksin dönüşümlü voltametrinde alınan sonuçlarını doğrulamaktadır (Şekil A.10).

Şekil A.8; $PbPc$ (**31**)'nin DCM/TBAP elektrolit sistemin sınırları içinde alınan dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri sonuçlarını göstermektedir. $PbPc$ (**31**)'nin dört indirgenme ve iki yükseltgenme işlemi yapmıştır. Komplekse bağlı süstitüentlerin α -pozisyonundan β -pozisyonuna değiştirilmesi kompleksin dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri sonuçlarını ciddi bir şekilde etkilemektedir. İkinci yükseltgenme işlemi öncesi potansiyel değiştirildiğinde, kompleks yarı-tersinir bir yükseltgenme ($\Delta E_p = 130 mV$ ve $I_{p,a}/I_{p,c} = 0.80$) yapmıştır. Potansiyel ikinci yükseltgenme sonrası değiştirildiğinde, ilk yarı-tersinir yükseltgenme tersinmeze dönmekte ve $0.26 V$ 'da yeni bir redoks çifti gözlenmiştir. Bu davranışlar birinci yükseltgenme sonrasında kompleksten kurşun metalinin çıktığını gösteren bir kimyasal reaksiyonun varlığını kanıtlamıştır.

PbPc (27)'nin elektron verici farklı sübstitüentlerin varlığından dolayı çok küçük kaymalar olsa da PbPc (31)'ne çok benzer dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri sonuçları vermiştir. Şekil A.9; PbPc (27)'nin diğer komplekslere göre tamamen farklı dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri sonuçları vermiştir. PbPc (27)'nin beklendiği gibi iki indirgenme işlemi ve bir de -1.20 V'da beklenmeyen çok yoğun bir pik vermiştir. Bu beklenmeyen pik kompleksin parçalanmasından sonra dinitril benzen gruplarının oluşmasından dolayı gözlenmektedir. Bu da ilk iki indirgenme işleminde kompleksin kararlı olduğunu fakat sonrasında kompleksin parçalandığını göstermiştir.

Redoks çiftlerinin dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametriden alınan sonuçlarını doğrulamak için spektroeletrokimyasal tekniklerden de yararlanılmıştır. PbPc (31) ve PbPc (29) kompleksleri oldukça benzer in-situ UV-Vis spektroskopik değişimler verirken (Şekil A.11), PbPc (27) diğer komplekslere göre çok farklı in-situ UV-Vis spektroskopik değişimler vermiştir (Şekil A.12).

4.5. Non-Periferal Sübstitüye Mangan Ftalosiyanın (20) İnce Filmin Hazırlanışı

MnPc (20) ince filmi hazırlamak için, ilk olarak indiyum kalay oksit (ITO) cam sırasıyla önce etanol/aseton karışımı ile sonra deiyonize su ile yıkanmıştır ve sonrasında kurutulmuştur. MnPc (20) organik bileşiğin çözeltisi hazırlanmış ve 15 dk homojenize edildikten sonra ultrasonik etki ile karıştırılmıştır. MnPc (20) organik yarıiletkenin filmi daldırılmalı kaplama tekniği (dip coating) ile hazırlanmıştır. Bu teknikte ITO substrat yavaşça çözeltiliye daldırılmış ve sonrasında çözeltiyi içeren tanktan çekilmiştir. Bu işleme aynı hızla düzgün bir kaplama elde edinceye kadar devam edilmiştir. Mn(III)PcCl organik yarı iletkenin filmin hazırlığına ITO üzerindeki solventin 50 °C'de buharlaştırılması ile son verilmiştir. Filmin kalınlığı 25 µm olmuştur. Bir Schottky diyot hazırlamak için, Al kontak termal vakum buharlaştırma metodu ile film üzerinde biriktirilmiştir. Diyot kontak alanı $3,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ olmuştur. Akım-voltaj ölçümleri GPIB data transfer kart tekniğinden yararlanan bir PC computer tarafından hesaplanmıştır. Direnç-frekans ölçümleri ve seri dirençler ise HIOKI 3532 LCR meter tarafından hesaplanmıştır [133].

4.5.1. Hazırlanan ITO/MnPc (20)/Al diyodun yarıiletkenlik özellikleri

Hazırlanan ince filmin düzenli bir yapısının olması elektronik cihazlar içinde elektronların taşınması için oldukça önemlidir. Bu yüzden bu çalışmada organik bileşikten yararlanarak hazırlanan ince filmin yüzey morfolojisi incelenmiştir. Hazırlanan MnPc (20) ince filmin üç boyutlu (3D) AFM görüntüsü Şekil A.13’de gösterilmiştir. AFM görüntüsü incelendiğinde ince filmin 18.13 nm pürüzlülük değeri ile tek bir yapısının olduğu gözükmektedir. Film üzerinde görünen ortalama yaklaşık 13-15 nm çapları olan küçük kristal tanecikler olması, çalışılan diyodun yük taşıma mekanizmasının olduğunu desteklemiştir.

MnPc (20) filmin elektriksel iletkenliği sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Şekil A.14’de gözüktüğü üzere, elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla artması, MnPc (20) filmin bir organik yarı iletken olduğunu göstermiştir. MnPc (20) filmin iletkenlik eğrisi incelendiğinde iki doğrusal bölgenin gözlenmesi, MnPc (20) filmde farklı iletkenlik seviyelerinin varlığını kanıtlamıştır. MnPc (20) filmin elektriksel yük transfer mekanizması aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir [134];

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$$

σ_0 = pre-exponential faktör, k = Boltzmann sabiti ve E = Aktivasyon enerjisidir. E_{aI} (Bölge I) ve E_{aII} (Bölge II) Şekil A.14’deki doğrusal bölgelerin eğimlerinden hesaplanmıştır ve değerler 0.044 ve 0.23 eV olarak bulunmuştur. MnPc (20) filmde iki aktivasyon enerjisinin varlığı yasak band aralığında tuzak seviyeler olarak hareket eden, başka enerji seviyelerinin olduğunu göstermiştir. Aktivasyon enerjisi değerlerine bakarak, yük transfer mekanizmasının termal olarak gerçekleştiği anlaşılmıştır.

Non-periferel süstitüye mangan ftalosiyeninler (20) optik absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumu Şekil A.15’de gösterilmiştir. MnPc (20) filmin absorpsiyon spektrumu 300-400 nm arasında bir band ve 650-800 nm arasında da yayvan bir band gözlenmektedir. İlk band doğrudan daha derin π - π^* geçişlerinden kaynaklanmıştır. Bu band 300-400 nm civarındadır ve “B” Soret bandı olarak adlandırılır. Filmin

absorpsiyon şiddeti 3.02 eV olarak bulunmuştur. İkinci band π - π^* geçişlerinden kaynaklanmıştır. Bu band 650-800 nm civarındadır ve “Q” bandı olarak adlandırılır. MnPc (20) filmin optik band boşluğunu belirlemek için, aşağıdaki bağıntıdan yararlanılmıştır [100,135];

$$\alpha hv = B(hv - E_g)^m$$

B= Enerji bağımsız sabiti ve E_g = Optik band boşluğudur. Bu denklem aşağıdaki şekilde de yazılabilir;

$$\frac{d[\ln(\alpha hv)]}{d[hv]} = \frac{m}{hv - E_g}$$

“m” değerini bulurken, optik geçişin türü molekülün absorpsiyonundan belirlenebilir. $d\{\ln(\alpha hv)\}/d(hv)$ grafiğinin band aralık enerjisinde (E_g) gözlenen bir kesiklik, örneğin; $hv = E_g$ olduğunda gözlenmiştir. Özel bir enerji düzeyinde gözlenen bu kesiklik yaklaşık olarak band aralık değerini, E_g verir. Elde edilen E_g değeri kullanılarak $\ln(hv - E_g)$ değerine karşı $\ln(\alpha hv)$ grafiği çizildiğinde “m” değeri grafiğin eğiminden yararlanarak yaklaşık $\frac{1}{2}$ olarak bulunmuştur. Bu yüzden, optik band aralığının değerini daha kesin bir şekilde belirlemek için hv değerine karşı $(\alpha hv)^2$ grafiğe geçirilmiştir (Şekil A.16). Optik band aralığı grafiğin doğrusal kısmının $(\alpha hv)^2 = 0$ değerine ekstrapolasyonu ile 2,98 eV olarak tespit edilmiştir (Şekil A.16). Ayrıca filmin tuzak enerji düzeyi Q band şiddeti vasıtasıyla 1,49 eV olarak bulunmuştur. Elde edilen optik band aralığı vakum ortamında elde edilen Mn(III)PcCl ince filminkinden daha düşük değerdedir [136]. Bu durum ftalosiyanın optik band aralığının süstitüye gruplarla değiştiğini göstermiştir.

4.5.2. Hazırlanan ITO/MnPc (20)/Al diyodun elektriksel karakteristikleri

Şekil A.17; ITO/MnPc/Al diyodun akım-voltaj karakteristiklerini göstermektedir. Diyot; MnPc(20)/Al ara yüzeyinin oluşumundan dolayı bir düzeltme davranışı gösterir. Bu düzeltme oranı belli bir voltajda ileri akımın geri akıma oranıdır ve \pm

2V’da yaklaşık 29,4 olarak bulunmuştur. ITO/MnPc (20) film/Al Schottky bariyer diyodun I-V karakteristikleri, metal/organik yarıiletken kontak ara yüzeyinde oluşan enerji bariyeri tarafından sınırlandırılan düzeltme davranışı gösterir [137].

$$I = I_o \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{q(V - IR_s)}{kT}\right) \right]$$

V= Voltaj, I= Akım, n= İdealite faktörü, k= Boltzmann sabiti, T= Sıcaklık ve I_o= Ters doymun akımdır. Diyotta gözlenen seri direnç ve organik yarı iletkenin iletkenliği gibi farklı etkiler yüzünden ideal olmayan davranışlar gözlenir. Bu ideal olmayan davranışlar bariyerin yüksekliği ve diyodun diğer elektronik parametreleri üzerinde önemli rol oynar. Bu etkilerden biri de seri dirençtir ve görmezlikten gelinemez. Bu seri direnç aşağıdaki denklemin (1) türevi alınarak hesaplanabilir;

$$\frac{dV}{d \ln(I)} = n \frac{kT}{q} + IR_s$$

n= İdealite faktörü, R_s= Seri dirençtir.

I’ya karşı dV/dlnI grafiği Şekil A.18’de gösterilmiştir. Seri direnç “R_s” ve idealite faktörü “n” değerleri Şekil A.18’den yararlanarak 102.6 kΩ ve 8.89 bulunmuştur.

Daha yüksek gerilim uygulanmasının diyodun I-V karakteristikleri üzerine etkisini incelemek için, diyodun I-V eğrisi çift logaritmik ölçüde grafiğe geçirilmiş ve Şekil A.19’da gösterilmiştir. Elde edilen seri direnç daha yüksek olmuştur ve bu direnç diyodun I-V karakteristiklerini etkilemiştir. Bu yüzden, daha yüksek gerilimlerde diyot ideallikten sapmaktadır. Bu davranış I=b.V^m bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Daha yüksek gerilimlerde, çift logaritmik ölçüde alınan V’ye karşı I grafiğinin eğimi 3,47’den 4,77’ye kaymıştır. Bu durumdan enjekte edilen serbest yük taşıyıcılarının termal olarak uyarılan serbest yük taşıyıcılarından daha fazla olduğu anlaşılmakta ve filmin yük taşıma mekanizmasının band aralığında tuzak katkılı-yük-sınırlı akım (TCLC) ile kontrol edilebilmektedir [138].

Seri dirençleri tespit etmek için, ayrıca aşağıda verilen Norde Metodundan da yararlanabiliriz;

$$F(V) = \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q} \left(\frac{I(V)}{A^* AT^2} \right)$$

$\gamma = "n"$ değerinden daha büyük bir tam sayı (boyutsuz). $I(V) = I-V$ karakteristiğinden elde edilen akımdır.

Diyodun voltaja karşı $F(V)$ grafiği Şekil A.20'de gösterilmiştir ve grafik minimum noktayı vermektedir. Bu yüzden minimum nokta ve bariyer yüksekliği arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$\Phi_b = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q}$$

$F(V_0)$ değeri $F(V)$ 'nin minimum noktasıdır. Bariyer yüksekliği 0,91 eV olarak bulunmuştur. Seri direnç aşağıdaki şekilde hesaplanabilir;

$$R_s = \frac{kT(\delta - n)}{qI_0}$$

R_s değeri denklem 8 kullanılarak hesaplanmıştır ve 101 k Ω olarak bulunmuştur. Bu organik ve oksit tabaka oluşumlarından dolayı daha yüksektir.

Şekil A.21'de ITO/MnPc/Al diyodun 0 gerilim altında ölçülen direnç-frekans grafiğini göstermektedir. Uygulanan frekansta sapma azaldığında, diyodun direncinde bir artış gözlenmiştir ve daha yüksek frekanslarda, direnç sabit kalma eğiliminde olmuştur çünkü ara yüzeydeki yükler hızlı alternatif akım sinyallerini izleyemez. Halbuki daha düşük frekanslarda, frekans ile dirençteki değişim ara yüzeydeki yüklerin daha hızlı alternatif akım sinyallerini takip ettiğini göstermiştir. Bu yüzden diyodun ara yüzey durum yoğunluğu iletkenlik metodunu kullanarak tespit edebiliriz.

Bu metotta, paralel direnç C_p ve iletkenlik G_p arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [139];

$$C_p = C_s + \frac{C_{it}}{1 + (\omega\tau_{it})^2}$$

ve

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{q\omega\tau_{it}D_{it}}{1 + (\omega\tau_{it})^2}$$

D_{it} = Ara yüzey durum yoğunluğu, $\omega\tau_{it}$ = Ara yüzey tuzak sabiti, q = Elektronun yükü ve ω = Açısal frekanstır. Ara yüzey tuzaklarında meydana gelen yakalama ve emisyon olayları Fermi seviyelerinden birkaç kT/q içinde gerçekleşmektedir. Normalize iletkenlik aşağıdaki bağıntı ile ifade edilebilir;

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{qAD_{it}\tau_{it}}{2\omega\tau_{it}} \ln(1 + \omega^2\tau_{it}^2)$$

Ara yüzey durum yoğunluğunu hesaplamak için f' e karşı (G_{it}/ω) grafiğinden (Şekil A.22) yararlanılmıştır. Grafikte ara yüzey durumlarından dolayı bir pik gözlenmiştir. Pik oluşmasının nedeni ara yüzeyde yüklerin varlığıdır [140]. Diyodun ara yüzey zaman sabiti 1.93×10^{-5} olarak bulunmuştur. Diyodun ara yüzey durum yoğunluğu ise $2.73 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Bu değer ara yüzey durum yoğunluğunun elektronik parametrelerin hesaplanmasında etkili bir parametre olduğunu göstermekte ve diyodun akım-voltaj karakteristiklerini etkilemektedir.

Frekansa karşı kayıp tanjant grafiği Şekil A.23'de gösterilmiştir. Şekil A.22'de gözlemlendiği gibi, grafikte 8.105 kHz civarında bir pik gözlenmiştir. Bu pik ara yüzey durumlarının varlığından kaynaklanmıştır. Gevşeme zamanı (1.96×10^{-5} s) diyodun ara yüzey zaman sabitine (1.93×10^{-5} s) uymaktadır.

BÖLÜM 5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tetrapireol türevlerinden olan ftalosiyanimler, porfirinler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler sahip oldukları çok çeşitli özelliklerinden dolayı ileri teknolojik malzeme olarak geniş uygulama alanı bulduklarından dolayı yoğun bir araştırma konusu olmuştur.

Çözünen ftalosiyanimler üzerine yoğun ilgi, elektriksel, optik, katalitik özellikli materyaller olarak bu bileşiklerin yapılarının uygun olmasından kaynaklanmaktadır.

Ftalosiyanimlerdeki özellikler daha ziyade halkadaki metale ve periferik konumdaki süstitüentlere bağlıdır. Basit mono fonksiyonlu alkil, alkoksi, tetratiyo v.b. süstitüentlerden başlayarak, taç eter, tetraaza, diazadioksa, tetraaza-taç eter, makrohalkalar gibi daha kompleks yapılar ftalosiyanim halkasına ilave edilerek ftalosiyanimlerin çözünürlükleri artırılmıştır.

Bu çalışmada α - ve β - farklı fonksiyonel grup içeren kurşun metalli ftalosiyanimler ve α - ve β -(2,3-dihidroksipropiltiyo) fonksiyonel grup içeren çinko, bakır, kobalt, mangan ve demir metalli ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanimlerde THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 ve MeOH gibi polar solventlerde çözünme özelliği gözlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin yumuşak baz özelliği gösteren tiyo donör atomları Ag^+ ve Pd^{2+} gibi metal katyonlarını bağlama özellikleri; UV-Vis spektroskopi tekniği ile incelenmiş ve Q bandında maviye ve/veya kırmızıya kaymasına yol açmıştır. Ag^+ iyonlarının H-tipi (face-to-face) agregasyona, Pd^{2+} iyonlarının J-tipi (edge-to-edge) agregasyona yol açtığı gözlenmiştir.

Kurşun metalli ftalosiyanın voltametrik ve spektroeletrokimyasal ölçümleri alınırken metalin halkanın merkezinden çıktığı gözlenmiştir. Kurşun metal atomunun ftalosiyanın merkezinden çıkması; ftalosiyanın halkasına bağlı olan fonksiyonel grubun cinsine ve fonksiyonel grubun halkada bağlı olduğu pozisyona (α - ve/veya β - pozisyonu) göre bile farklılıklar göstermiştir. Kurşun atomunu ftalosiyanın halkasının merkezine tam olarak giremez ve kubbeli konformasyon şeklinde halkaya bağlanır. İndirgenme ve yükseltgenme işlemleri esnasında kompleksin simetrisi değişmekte ve metalin merkezden çıkmasına yol açmaktadır. Metal merkezden çıktıktan sonra merkez tekrardan proton iyonları ile yüklenemez ve kompleks parçalanır. Farklı fonksiyonel gruplar içeren ftalosiyanın bu parçalanma davranışlarında da farklılıklar gözlenmiştir.

Sentezlenen α - süstitüye mangan ftalosiyanınin elektriksel ve optik sonuçları bize bu kompleksin organik bir yarı iletken olduğunu göstermiştir. Optik band boşluğu 2.98 eV olarak bulunmuştur. ITO/MnPc film/Al yapısı 8.89 idealite faktörü ile bir düzeltme davranışı göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] BEKAROĞLU, Ö., Koordinasyon kimyası. İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
- [2] GÜNDÜZ, T. , Koordinasyon kimyası. A.Ü. , Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
- [3] SMITH, P.A.S., The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds. BENJAMIN, W.A., Second Edition, New York, 1966.
- [4] MOSER, F.H., THOMAS, A.L., The phthalocyanines, manufacture and applications. CRC, Boca Raton, Florida, 1983.
- [5] BYRNE, G.T., LINSTEAD, R.P., LOWE, A.R., Phthalocyanines, part II. the preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide. J. Chem. Soc., 1017-1022, 1934.
- [6] BRAUN, A., TCHERNIAC, J., Uber die produkte der eirwirkung von acetanhydrid auf phthalamid. Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40, 2709-2714, 1907.
- [7] THOMAS, A.L., Phthalocyanine research and applications. CRC Press, Florida 1990.
- [8] DE DIESBACH, H., VON DER WEID, E., Quelques sels complexes o-dinitriles avec le cuivre la pyridine, Helv. Chim. Acta., 10, 886-887, 1927.
- [9] DANDRIDGE, A. G., DRESCHER, H.A., THOMAS, J., Dyes, British Patent., 322, 169, 1927.
- [10] DENT, C.E., LINSTEAD, R.P., Phthalocyanines, part IV. copper phthalocyanine. J. Chem. Soc., 1027-1031, 1934.
- [11] DENT, C.E., LINSTEAD, R.P., Phthalocyanines, part IV. the structure of the phthalocyanines. J. Chem., 1033-1037, 1934.
- [12] 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.

- [13] MC KEOWN, N.B., Phthalocyanine materials synthesis, structure and function. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [14] TUREK, P., PETIT, P., ANDRE, J.J., SIMON, J., EVEN, R., BOUDJEMA, B., GUILLAUD, G., MAITROT, M., A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5119-5122, 1987.
- [15] MELSON, G.A., Coordination chemistry of macrocyclic compounds. Plenum Press, New York, 7, 461-512, 1979.
- [16] THOMPSON, J.A., MURATA, K., MILLER, D.C., STANTON, J.L., BRODERICK, W.E., HOFFMAN, B.M., IBERS, J.A., Synthesis of high purity phthalocyanines. *Inorganic Chem.*, 32 (16), 3546-3533, 1993.
- [17] LEZNOFF C.C., HALL, T.W., The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. *Tetrahedron Letters*, 23 (30), 3023-3026, 1982.
- [18] ACHAR, B.N., LOKESH, K.S., Studies on tetra- amine phthalocyanines. *J. Organomet. Chem.*, 689 (21), 3357-3361, 2004.
- [19] WÖHRLE, D., ESKES, M., SHIGEHARA, K., YAMADA, A., A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis-Stuttgart*, 2, 194-196, 1993.
- [20] MCKEOWN, N.B. , CHAMBRIER, I., COOK, M.J., 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. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 1, 1169-1177, 1990.
- [21] HANACK , M., BECK D.Y., SOMMERAUER M., SUBRAMANIAN L.R., Separation of structural isomers of tetra-tert-butyl-phthalocyaninato nickel (II). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 58-60, 1993.
- [22] SASTRE, A., DEL REY, B., TORRES, T., Synthesis of novel unsymmetrically substituted push-pull phthalocyanines. *J. Org. Chem.*, 61, 8591-8597, 1996.
- [23] CLARKSON, G. J., HASSAN, B.M., MALONEY, D.R.M., MCKEOWN, N.B., Thermotropic and lyotropic mesophase behavior of some novel phthalocyanine - centered poly(oxyethylene)s, macromolecules. 29, 1854-8597, 1996.

- [24] CLARKSON, G.J., MCKEOWN, N.B., TREACHER, K.E., Synthesis and characterization of some novel phthalocyanines containing both oligo (ethyleneoxy) and alkyl or alkoxy side -chains: novel unsymmetrical discotic mesogens. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 1, 1817-1823, 1995.
- [25] MUSLUOĞLU, E., GÜREK, A., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Unsymmetrical phthalocyanine with a single macrocyclic substituent. *Chem. Ber.*, 125, 2337-2339, 1992.
- [26] KOBAYASHI, N., KONDO, R., NAKAJIMA, S., OS, T., New route to unsymmetrical phthalocyanine analogues by the use of structually distorted subphthalocyanines. *Journal of American Chemical Society*, 112, 9640-964, 1990.
- [27] HURLEY, T.J., ROLOINSON, M.A., TROTZ, S.1., Complexes derived from 1,3-diiminoizoidolne-containing ligands. ii. the stepwise formation of nickel phthalocyanine. *Inorg. Chem.*, 6(3), 389-392, 1967.
- [28] OLIVER, S.W., SMITH, T.D., Oligomeric cyclization of dinitriles in the synthesis of phthalocyanines and related compounds: the role of the alkoxide anion. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 11, 1579-1582, 1987.
- [29] EASPARD, S., Synthesis of 2,4,17,24-tetra-t-butyl phthalocyaninato Zn (ii) and identification of its reaction mechanism. *Tetrahedron*, 43, 1083-1089, 1987.
- [30] BARRET, P.A., DENT, C.E., LINSTEA1, R.P., Phthalocyanines part VII., phthalocyanine as a Co-ordinating group. a general investigation of the metallic derivatives. *J. Chem. Soc.*, 1719-1736, 1936.
- [31] GREGORY, P., High tecnology applications of organic colorants, part IV. Plenum Press, New York, 215-253, 1991.
- [32] KORAY AR., AHSEN V., BEKAROĞLU Ö., Preparation of a novel, soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 932-933, 1986.
- [33] KOSHEV E.I., PUCHNOVA V.A., LUK'YANETS E.A., Phthalocyanines and related compounds vi. synthesis of dinitriles of substituted naphthalene 2,3- dicarboxylic acids. *Zhurnal Organisch Khimii*, 7, 369-371, 1971.
- [34] HANACK, M., HABERROTH, K., RACK, M., Sythese und charakterisierung. von substituierten nickelhemiporphyrzinen. *Chem. Ber.*, 126, 1021-1024, 1993.

- [35] LEZNOFF, C.C., GREENBERG, S., KHOUW, B., LEVER, A.B.P., The synthesis of mono- and disubstituted phthalocyanines using a dithioimide. *Can. J. Chem.*, 65, 1075-1713, 1987.
- [36] LEE, S., YUDKOWSKY, M., HALPERIN, W.P., OGAWA, M.Y., HOFFMAN, B.M., One-dimensional magnetism in copper phthalocyanine. *Phys. Rev. B. Cond. Mat.*, 35, 5003-5007, 1987.
- [37] KANDAZ, M., YARAŞIR, M.N., KOCA, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis, characterization and electrochemistry of novel differently octasubstituted phthalocyanines. *Polyhedron*, 21, 255-263, 2002.
- [38] MOUSSAVI, M., DECIAN, A., FISCHER, J., WEISS, R., Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and protonated forms of lutetium diphtalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 27, 1287-1291, 1988.
- [39] BONNET, R., Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.*, 1, 19-33, 1995.
- [40] FINSSEN, N.R., Phototherapy. (J. H. Sequeira. trans.) Arnold: London, 1901.
- [41] RODRIGUEZ-MENDEZ, M.L., in: GRIMES, C.A., DICKEY, E.C., PISHKO, M.V., (Eds.) *Encyclopedia of Sensors*, America Scientific Publishers, New York, 9, 111, 2006.
- [42] JIANG, J., KASUGA, K., ARNOLD, D.P., in: NALVA H.S., (Eds.) *Supramolecular photoactive and electroactive materials*, Academic Press, New York, USA, 2, 2001.
- [43] ARMSTRONG, N.R., Phthalocyanines and porphyrins as materials. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 414-417, 2000.
- [44] LEVER, A.B.P., The phthalocyanines - molecules of enduring value; a two dimensional analysis of redox potentials. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3, 488-499, 1999.
- [45] GUILLAUD, G., SIMON, J., GERMAIN, J.P., Metallophthalocyanines - gas sensors, resistors and field effect transistors. *Coord. Chem. Rev.*, 178, 1433-1484, 1998.
- [46] ZHOU, R., JOSSE, F., GÖPEL, W., ÖZTÜRK, Z.Z., BEKAROĞLU, Ö., Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors. *Appl. Organomet. Chem.*, 10, 557-577, 1996.
- [47] MAÏMAN, T.H., Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187, 493-494, 1960.

- [48] ANDERBERG, B., WOLBARSH, M.L., Laser weapons: the dawn of a new military age. Plenum Press, New York, 1992.
- [49] STILLMAN, M.J., NYOKONG, T., Absorption and magnetic circular dichroism spectral properties phthalocyanines part 1: complexes of the dianion Pc(-2) in phthalocyanines: properties and applications. (eds.) LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P.). New York, VCH Publishers, 133-289, 1989.
- [50] SIBERT, J.W., BAUMANN, T.F., WILLIAMS, D.J., WHITE, A.J.P., BARRETT, A.G.M., HOFFMAN, B.M., Solitaire-porphyrines: synthetic, structural, and spectroscopic investigation of complexes of the novel binucleating norphthalocyanine-2,3-dithiolato ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 10487-10493, 1996.
- [51] HERRMANN, G.F., SHORTT, F., STURDY, L.A., THORNTON, S.R., WILLIAMS, A.L., *Methods of organic chemistry*. New York, 9, 717-833, 1998.
- [52] SEZER, B., Redoks aktif gruplar içeren ftalosiyanimler. Yüksek Lisans Tezi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2011.
- [53] DIMITRAKOPOULOS, C.D., MALENFANT, P.R.L., Organic thin film transistors for large area electronics. *Adv. Mater.*, 14, 99-117, 2002.
- [54] KLAUK, H., HALIK, M., ZSCHIESCHANG, U., SCHMID, G., RADLIK, W., High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *J. Appl. Phys.*, 92, 5259-5263, 2002.
- [55] KELLEY, T.W., MUYRES, D.V., BAUDE, P.F., SMITH, T.P., JONES, T.D., High performance organic thin film transistors. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 771, 169-175, 2003.
- [56] BAO, Z., LOVINGER, A.J., DODABALAPUR, A., Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine. *Appl. Phys. Lett.*, 69, 3066, 1996.
- [57] FORREST, S.R., 2004. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, 428, 911-918, 2004.
- [58] KATZ, H.E., LOVINGER, A.J., JOHNSON, J., KLOC, C., SIEGRIST, T., LI, W., LIN, Y.Y., DODABALAPUR, A., A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility. *Nature*, 404 (6777), 478-481, 2000.
- [59] SERVICE, R.F., Patterning electronics on the cheap. *Science*, 278 (5337), 383-384, 1997.

- [60] WENBIN G., LIANG SHEN, D., Comparative study of field-effect mobility with different expressions in organic thin film transistors. *Optik*, 120, 668–672, 2009.
- [61] PENG, X., HOROWITZ, G., FICHOU, D., GARNIER, F., All-organic thin-film transistors made of alpha-sexithienyl semiconducting and various polymeric insulating layers. *Appl. Phys. Lett.*, 57:2013-2015, 1990.
- [62] PARASHKOV, R., BECKER, E., GINEV, G., RIEDL, T., JOHANNES, H.H., KOWALSKY, W., All-organic thin-film transistors made of poly(3-butylthiophene) semiconducting and various polymeric insulating layers. *J. Appl. Phys.*, 95:1594-1596, 2004.
- [63] PARK, J., PARK, S.Y., SHIM, S., KANG, H., LEE, H.H., A polymer gate dielectric for high-mobility polymer thin-film transistors and solvent effects. *Appl. Phys. Lett.*, 85:3283-3285, 2004.
- [64] SCHROEDER, R., MAJEWSKI, L.A., GRELL, M., A study of the threshold voltage in pentacene organic field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 3201-3203, 2003.
- [65] SCHROEDER, R., MAJEWSKI, L.A., GRELL, M., All organic permanent memory transistor using an amorphous, spin-cast ferroelectric-like gate insulator. *Adv. Mater.*, 16, 633-636, 2004.
- [66] SINGH, Th.B., MARJANOVIĆ, N., MATT, G.J., GÜNEŞ S., SARIÇİFTÇİ, N.S., Organic thin-film electronics. (Eds.) ARIAS, A.C., TESSLER, N., BURGİL, EMERSON, J.A., (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 871E, Warrendale, PA), I 4.9.1. 2005.
- [67] MONTAIGNE RAMİL, A., SINGH, Th.B, Haber, N.T., MARJANOVIĆ, N., GÜNEŞ, S., Influence of film growth conditions on carrier mobility of hot wall epitaxially grown fullerene based transistors. *J. Cryst. Growth*, 288, 123-127, 2006.
- [68] SZE, S.M., Physics of semiconductor devices. 2nd Edition, Wiley-InterScience, New York, USA, 1981.
- [69] HOROWITZ, G., HAJLAOUÏ, R., BOURGOUÏGA, R., HAJLAOUÏ, M., Theory of organic field-effect transistors. *Synth. Met.*, 101, 401-404, 1999.
- [70] BROWN, A.R., JARRETT, C.P., DE LEEUW, D.M., MATTERS, M., Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors. *Synth. Met.*, 88, 37-55, 1997.
- [71] HOROWITZ, G., Organic field-effect transistors. *Adv. Mater.*, 10 (5), 365-377, 1998.

- [72] HOROWITZ, G., Organic thin film transistors: from theory to real devices. *J. Mater. Res.*, 19 (7), 1946-1962, 2004.
- [73] KNIPP, D., STREET, R.A., KRUSOR, B., HO, J., APTE R.B., Influence of the dielectric on the growth and performance of pentacene thin-film transistors. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 708, 251-256, 2002.
- [74] SINGH, Th.B., MARJANOVIĆ, N., MATT, G.J., SARIČIĆ, N.S., SCHWÖDIAUER R., BAUER S., Nonvolatile organic field-effect transistor memory element with a polymeric gate electrode. *Appl. Phys. Lett.*, 85, 5409-5411, 2004.
- [75] NABER, R.C.G., TANASE, C., BLOM, P.W.M., GELINCK, G.H., MARSMAN, A.W., High-performance solution-processed polymer ferroelectric field-effect transistors. *Nat. Mat.*, 4, 243-248, 2005.
- [76] SINGH Th.B., MARJANOVIĆ, N., STADLER, P., AUINGER, M., MATT, G.J., Fabrication and characterization of solution-processed methanofullerene-based organic field-effect transistors. *J. Appl. Phys.*, 97, 083714, 2005.
- [77] CHUA, L.L., ZAUMSEIL, J., CHANG, J., OU, E.C.W., HO, P.K.H., General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, 434, 194-199, 2005.
- [78] RYU, K., KYMISSIS, I., BULOVIĆ, V., SODINI, C.G., Direct extraction of mobility in pentacene ofets using C-V and I-V measurements. *IEEE Electron Device Letters*, 26 (10), 716-718, 2005.
- [79] BAO, Z., LOCKLIN, J., Organic field-effect transistors. CRC Press, New York, USA, 2007.
- [80] HOROWITZ, G., Organic field-effect transistors. *Adv. Mater.*, 10 (5), 365-369, 1998.
- [81] SINGH, Th.B., Organic transistors lecture. Linz Institute for organic solar cell, Johannes Kepler University, Austria, 346005, 2007.
- [82] ELEY, D.D., PARFITT, G.D., PERRY, M.J., TAYSUM, D.H., The semiconductivity of organic substances. *Trans. Faraday Soc.*, 49, 79-86, 1953.
- [83] BROWN, R., DELEEuw, M.D., HAVINGA, E.E., POMP, A., A universal relation between conductivity and field-effect mobility in doped amorphous organic semiconductors. *Synth. Met.*, 68, 65-70, 1994.
- [84] HOTTA, S., WARAGAI, K., Crystal structures of oligothiophenes and their relevance to charge transport. *Adv. Mater.*, 5, 896-908, 1993.

- [85] KAHNG, D., ATALLA, M.M., Silicon-silicon dioxide field induced surface devices. IRE Solid-State Devices Research Conference, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, 1960.
- [86] TSUMURA, K.H., ANDO, T., Field effect transistor patent. US 5,107,308, 1986.
- [87] WEIMER, P.K., The "TFT"-a new thin-film transistor. Proc. IRE, 50, 1462. 1962.
- [88] SHUR, M., Physics of semiconductor devices, prentice-hall, englewood cliffs. NJ, 437-446, 1990.
- [89] FRANK P., Fourier transform infrared spectroscopy of organic dielectric /organic semiconductor interface. Diploma Thesis at Linz Institute of Organic Solar Cells. 2007.
- [90] TORSÍ, L., DODABALAPUR, A., KATZ, H.E., An analytical model for short-channel organic thin-film transistors. J. Appl. Phys., 78, 1088-1093, 1995.
- [91] PIERRET, R.F., Semiconductor device fundamentals. Addison-Wesley Publishing Company, 1996.
- [92] PERNSTICH, K.P., HAAS, S., OBERHOFF, D., GOLDMANN, C., GUNDLACH, D.J., BATLOGG, B., RASHID, A.N., SCHITTER, G., Threshold voltage shift in organic field effect transistors by dipole monolayers on the gate insulator. J. Appl. Phys., 96, 6431-6438, 2004.
- [93] LAMPERT, M.A., MARK, P., Current injection in solids. Academic Press, New York, USA, 1970.
- [94] ORTÍZ-CONDE, A., A review of recent MOSFET threshold voltage extraction methods. Microelectronics Reliability, 42, 583-596, 2002.
- [95] KOBAYASHI, N.J., In phthalocyanines: properties and applications. LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., VCH Publishers, New York, 3, 1993.
- [96] MBAMBISA, G., NYOKONG, T., Synthesis and electrochemical characterisation of a near infrared absorbing oxo vanadium (IV) octapentylthio-phthalocyanine. Polyhedron, 27 (13), 2799-2804, 2008.
- [97] MAREE, S., NYOKONG, T., J. Electrocatalytic behavior of substituted cobalt phthalocyanines towards the oxidation of cysteine. Electroanal. Chem., 492 (2), 120-127, 2000.

- [98] GULPPI, M.A., PAEZ, M.A., COSTAMAGNA, J.A., CÁRDENAS-JIRÓN, G., BEDIÛI, F., ZAGAL, J.H., Inverted correlations between rate constants and redox potential of the catalyst for the electrooxidation of 2-aminoethanethiol mediated by surface confined substituted cobalt-phthalocyanines. *J. Electroanal. Chem.* 580 (1), 50-56, 2005.
- [99] GEORGE, R.D., SNOW, A.W., Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra-alpha-substituted phthalocyanines. *J. Heterocyclic Chem.*, 32 (2), (1995), 495-498, 1995.
- [100] YOUNG, J.G., ONYEBUAGU, W., Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines. *J. Org. Chem.*, 55 (7), 2155-2159, 1990.
- [101] GÜNSEL, A., KANDAZ, M., KOCA A., SALİH, B., Peripheral and non-peripheral-designed multifunctional phthalocyanines; synthesis, electrochemistry, spectroelectrochemistry and metal ion binding studies. *Polyhedron*, 30, 1446-1455, 2011.
- [102] GÜNSEL, A., YARASİR, M.N., KANDAZ, M., KOCA A., Synthesis, H- or J-type aggregations, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of metal ion sensing lead(II) phthalocyanines. *Polyhedron*, 29, 3394-3404, 2010.
- [103] KANDAZ, M., YARASİR, M.N., GÜNEY T., KOCA A., Both alcohol and halogenated solvents soluble soft-metal sensor functional phthalocyanines: synthesis, electrochemistry, spectroelectrochemistry. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13, 712-721, 2009.
- [104] KANDAZ, M., YARASİR, M.N., KOCA A., Selective metal sensor phthalocyanines bearing non-peripheral functionalities: synthesis, spectroscopy, electrochemistry and spectroelectrochemistry. *Polyhedron*, 28, 257-262, 2009.
- [105] YARASİR, M.N., KANDAZ, M., KOCA A., SALİH, B., Polytopic cation receptor functional phthalocyanines: synthesis, characterization, electrochemistry and metal ion binding. *Polyhedron*, 26, 1139-1147, 2007.
- [106] KOBAYASHI, N., LEVER, A.B.P., Cation-induced or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation - crown-ether substituted phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (24), 7433-7441, 1987.
- [107] LANGE, S.J., SIBERT, J.W., BARRETT, A.G.M., HOFFMAN, B.M., Synthesis and coordination chemistry of unsymmetrical tetraazaporphyrins containing single oxathia- and thiocrown substituents. *Tetrahedron*, 56 (38), 7371-7377, 2000.

- [108] YARASIR, M.N., KANDAZ, M., SENKAL, B.F., KOCA, A., SALIH, B., Selective heavy metal receptor functional phthalocyanines bearing thiophenes: Synthesis, characterization, spectroscopy and electrochemistry. *Dyes Pigments*, 77 (1), 7-15, 2008.
- [109] GOUTERMAN, M., in: DOLPHIN, D., (Eds.) *The porphyrins*. Academic Press, New York, 3, 1-65, 1978.
- [110] SHENG, N., LI, R., CHOI, C.F., SU, W., NG, D.K.P., CUI, X., YOSHIDA, K., KOBAYASHI, N., JIANG, J., Heteroleptic bis(phthalocyaninato) europium(III) complexes fused with different numbers of 15-crown-5 moieties. Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, and supramolecular structure. *Inorg. Chem.*, 45 (9), 3794-3802, 2006.
- [111] EHRLICH, L.A., SKRDLA, P.J., JARRELL, W.K., SIBERT, J.W., ARMSTRONG, N.R., SAAVEDRA, S.S., BARRETT, A.G.M., HOFFMAN, B.M., Preparation of polyetherol-appended sulfur porphyrazines and investigations of peripheral metal ion binding in polar solvents. *Inorg. Chem.* 39 (18), 3963-3969, 2000.
- [112] MAKHSEED, S., BUMAJDAD, A., GHANEM, B., MSAYIB, K., MC KEOWN, N.B., Macrodiscotic liquid crystals derived from planar phthalocyanine oligomers. *Tetrahedron Lett.* 45 (25), 4865-4868, 2004.
- [113] UCHIYAMA, T., ISHII, K., NONOMURA, T., KOBAYASHI, N., A phthalocyanine dendrimer capable of forming spherical micelles. *Chem. Eur. J.*, 9 (23), 5757-5761, 2003.
- [114] ZHONG, C., ZHAO, M., GOSLINSKI, T., STERN, C., BARRETT, A.G.M., HOFFMAN, B.M., Porphyrazines peripherally functionalized with hybrid ligands as molecular scaffolds for bimetallic metal-ion coordination. *Inorg. Chem.*, 45 (10), 3983-3989, 2006.
- [115] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., in: LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., (Eds.), *Phthalocyanines: properties and applications*. VCH, Weinheim, 1-4, 1989-1996.
- [116] CLAESSENS, C.G., BLAU, W.J., COOK, M., HANACK, M., NOLTE, R.J.M., TORRES, T., WÖHRLE, D., The axial coordination in subphthalocyanines. geometrical and electronic aspects. *Monatsh. Fur. Chem.*, 132 (1), 3-11, 2001.
- [117] NOMBONA, N., NYOKONG, T., The synthesis, cyclic voltammetry and spectroelectrochemical studies of Co (II) phthalocyanines tetra-substituted at the alpha and beta positions with phenylthio groups. *Dyes Pigm.*, 80 (1), 130-135, 2009.

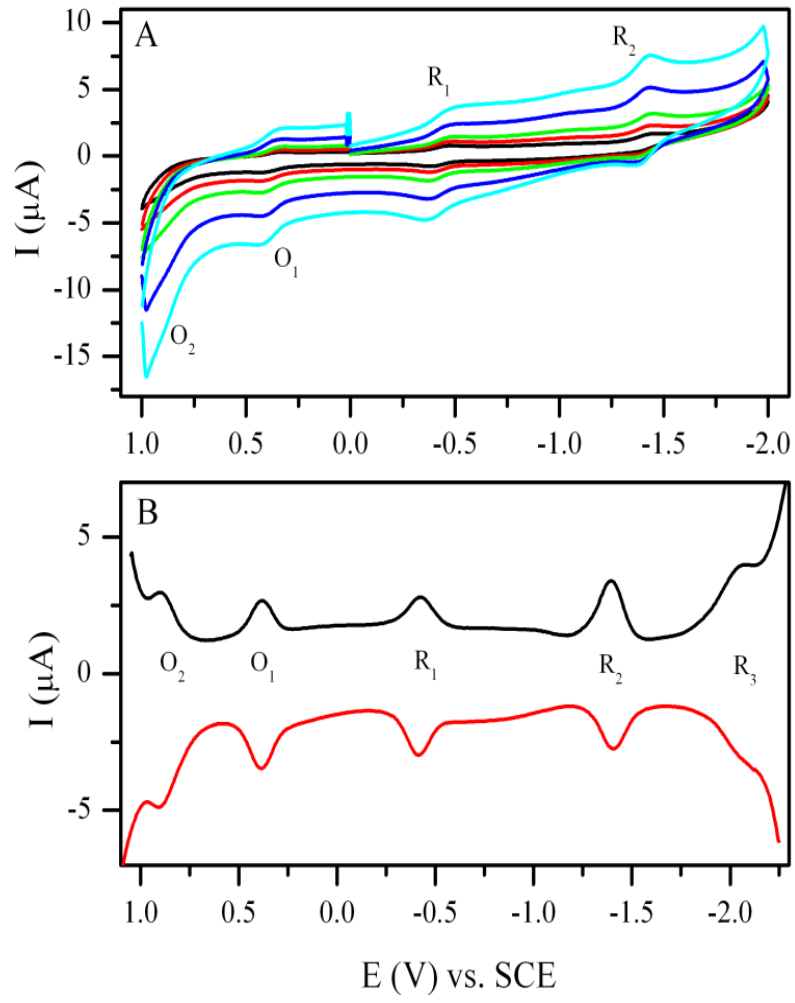
- [118] OBIRAI, J., NYOKONG, T., Synthesis, spectral and electrochemical characterization of mercaptopyrimidine-substituted cobalt, manganese and Zn (II) phthalocyanine complexes. *Electrochim. Acta*, 50 (16-17), 3296-3304, 2005.
- [119] KOCA, A., ÖZKAYA, A.R., SELÇUKOĞLU, M., HAMURYUDAN, E., Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of the phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituents. *Electrochim. Acta*, 52 (7), 2683-2690, 2007.
- [120] RAYNER-CANHAM, G.W., LEVER, A.B.P., Oxo Bridged Manganese Phthalocyanine Derivatives. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9, 513-516, 1973.
- [121] OBIRAI, J., RODRIGUEZ, N.P., BEDIQUI, F., NYOKONG, T., Synthesis, spectral and electrochemical properties of a new family of pyrrole substituted cobalt, iron, manganese, nickel and zinc phthalocyanine complexes. *J. Porphyr. Phthalocyan.* 7 (7), 508-520, 2003.
- [122] AGBOOLA, B., OZOEMENA, K.I., NYOKONG, T., Synthesis and electrochemical characterisation of benzylmercapto and dodecylmercapto tetra substituted cobalt, iron, and zinc phthalocyanines complexes. *Electrochim. Acta*, 51 (21) 4379-4387, 2006.
- [123] LEVER, A.B.P., MINOR, P.C., WILSHIRE, J.P., Electrochemistry of manganese phthalocyanine in non-aqueous media. *Inorg. Chem.*, 20 (8), 2550-2553, 1981.
- [124] SEHLOTLO, N., DURMUS, M., AHSEN, V., NYOKONG, T., The synthesis and electrochemical behaviour of water soluble manganese phthalocyanines: Anion radical versus Mn(I) species. *Inorg. Chem. Commun.*, 11 (5), 479-483, 2008.
- [125] MATEMADOMBO, F., MAREE, M.D., OZOEMENA, K.I., WESTBROEK, P., NYOKONG, T., Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical studies of octaphenylthio-substituted phthalocyanines. *J. Porphyr. Phthalocyan.*, 9 (7), 484-490, 2005.
- [126] KOBAYASHI, N., MIWA, H., NEMYKIN, V.N., Adjacent versus opposite type di-aromatic ring-fused phthalocyanine derivatives: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, and molecular orbital calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (27), 8007-8020, 2002.
- [127] KOCA, A., BAYAR, S., DİNÇER, H.A., GONCA, E., Voltammetric, in-situ spectroelectrochemical and in-situ electrocolorimetric characterization of phthalocyanines. *Electrochim. Acta*, 54 (10), 2684-2692, 2009.

- [128] YARASIR, M.N., KOCA, A., KANDAZ, M., SALIH, B., Voltammetry and spectroelectrochemical behavior of a novel octapropylporphyrinato Lead(II) complex. *J. Phys. Chem. C*, 111 (44), 16558-16563, 2007.
- [129] KOCA, A., DİNÇER, H.A., ÇERLEK, H., GÜL, A., KOÇAK, M.B., Spectroelectrochemical characterization and controlled potential chronocoulometric demetallation of tetra- and octa-substituted lead phthalocyanines. *Electrochim. Acta*, 52 (3), 1199-1205, 2006.
- [130] ELMERAY, M., LOUATI, A., SIMON, J., GIRAUDEAU, A., MALINSKI, G.M., KADISH, K.M., Redox properties and demetalation of reduced lead phthalocyanine in dimethylformamide. *Inorg. Chem.*, 23 (17), 2606-2609, 1984.
- [131] NYOKONG, T., VİLAKAZI, S., Phthalocyanines and related complexes as electrocatalysts for the detection of nitric oxide. *Talanta*, 61 (1), 27-35, 2003.
- [132] KISSINGER, P.T., HEINEMAN, W.R., Laboratory techniques in electroanalytical chemistry, Dekker, New York, 2, 1996.
- [133] GÜNSEL, A., KANDAZ, M., YAKUPHANOGLU, F., FAROOQ, W.A., Extraction of electronic parameters of organic diode fabricated with NIR absorbing functional manganese phthalocyanine organic semiconductor. *Synthetic Metals*, 161, 1477-1482, 2011.
- [134] YAKUPHANOGLU, F., KANDAZ, M., YARAŞIR, M.N., ŞENKAL, B.F., Electrical transport and optical properties of an organic semiconductor based on phthalocyanine. *Physica B Condensed Matter*, 393 (1-2), 235-238, 2007.
- [135] TAUC, J., GRIGOROVICI, R., VANCU, A., Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Status Solid*, 15, 627-637, 1966.
- [136] RAJESH, K.R., MENON, C.S., Electrical and optical properties of vacuum deposited MnPc thin films. *Eur. Phys. J. B*, 47 (4), 171-176, 2005.
- [137] RHODERICK, E.H., Metal–semiconductor contacts. Oxford University Press, 121, 136, 1978.
- [138] KARATAS, S., TEMIRCI, C., ÇAKAR, M., TÜRÜT, A., Temperature dependence of the current-voltage characteristics of the Al/Rhodamine-101/p-Si(100) contacts. *Appl. Surf. Sci.*, 252 (6), 2209-2216, 2006.
- [139] NICOLLIAN, E.H., BREWS, J.R., MOS (metal oxide semiconductor). *Physics and Technology*, Wiley, New York, 1982.

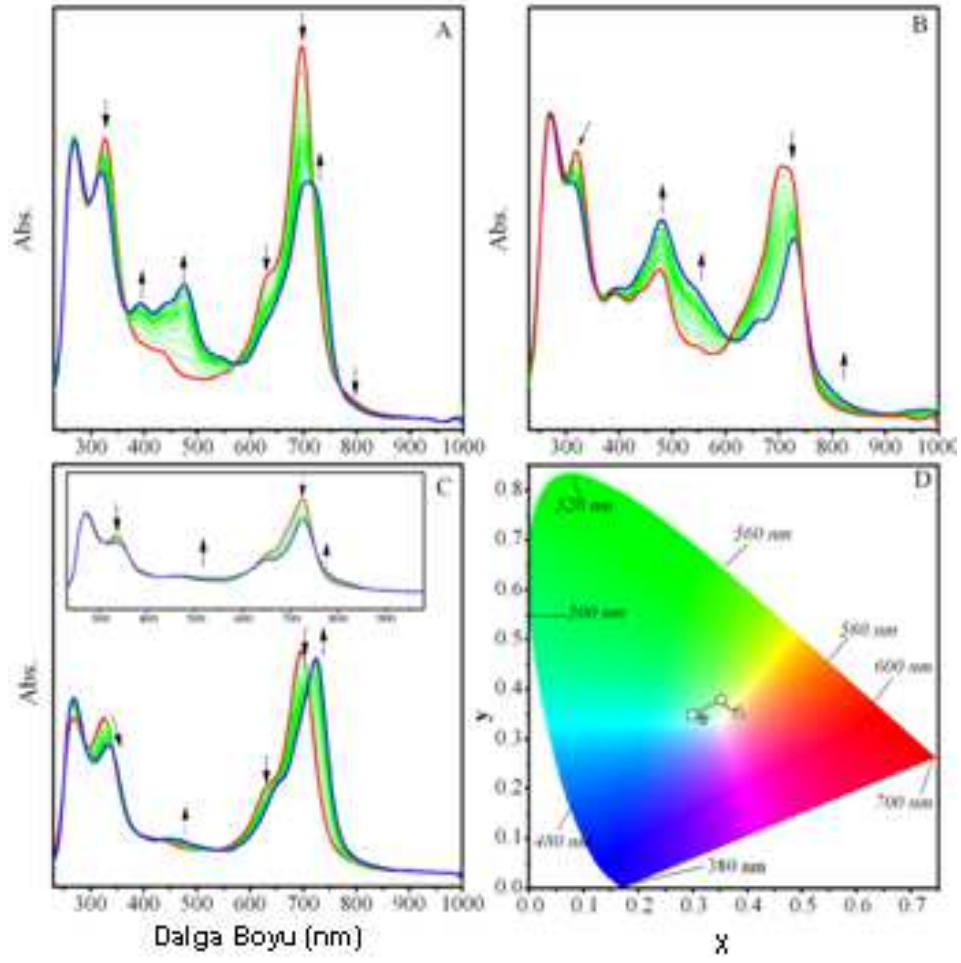
- [140] YAKUPHANOGLU, F., OKUR, S., Analysis of electronic parameters and interface states of boron dispersed triethanolamine/p-Si structure by AFM, I-V, C-V-f and G/omega-V-f techniques. *Microelectron. Eng.*, 87 (1), 30-34, 2010.
- [141] KANDAZ, M., YILMAZ, I., BEKAROGLU, Ö., Synthesis and characterization of novel symmetrical phthalocyanines substituted with mono- or bi-macrocycles. *Polyhedron*, 19 (1), 115-121, 2000.
- [142] MICHEL, S.L.J., BARRETT, A.G.M., HOFFMAN, B.M., Selective RNA binding by a single CCCH zinc-binding domain from Nup475 (Tristetraprolin). *Inorg. Chem.*, 42 (16), 814-820, 2003.
- [143] YARASIR, M.N., KANDAZ, M., KOCA, A., SALIH, B., Functional alcohol-soluble double-decker phthalocyanines: synthesis, characterization, electrochemistry and peripheral metal ion binding. *J. porphyrins phthalocyanines*, 10 (8), 1022-1033, 2009.
- [144] KANDAZ, M., YARASIR, M.N., KOCA, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis, characterization and electrochemistry of novel differently octasubstituted phthalocyanines. *Polyhedron*, 21 (3), 255-263, 2002.

EKLER

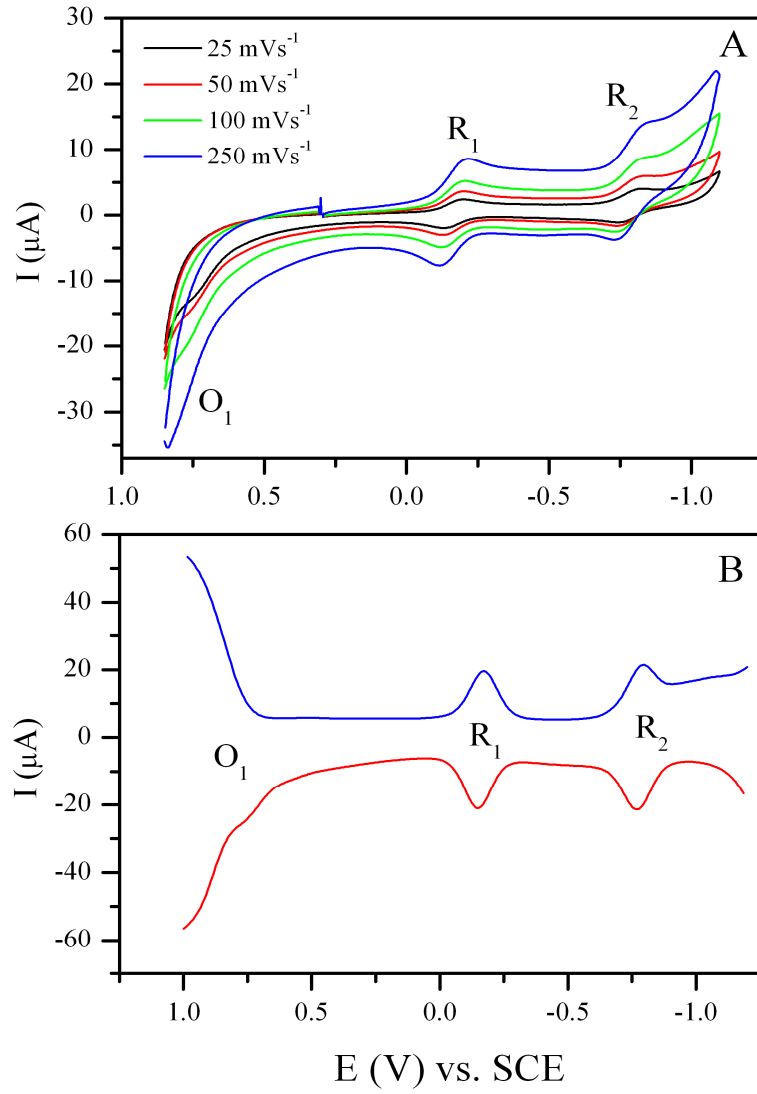
EK A



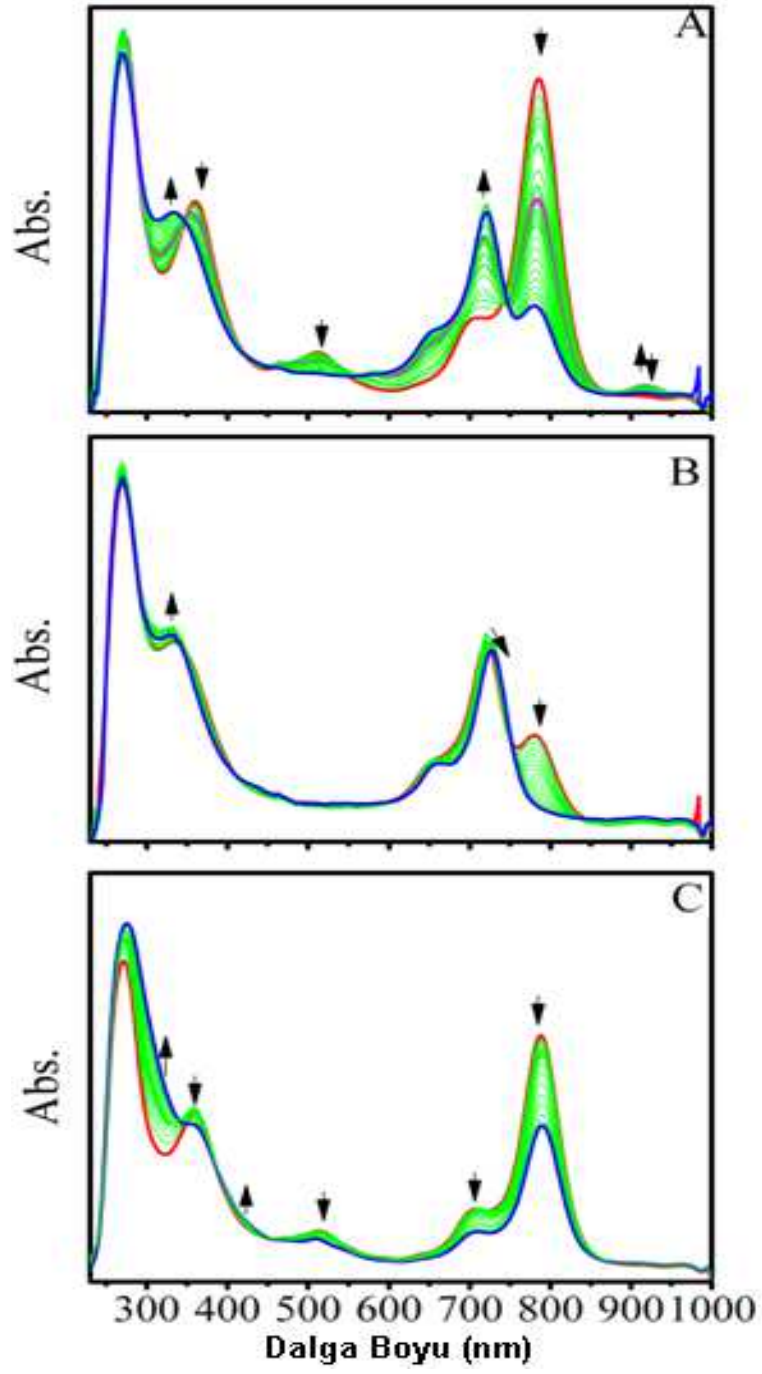
Şekil A.1. CoPc (18)'nin siklik (A) ve kare dalga voltametri (B) değişimleri [101]



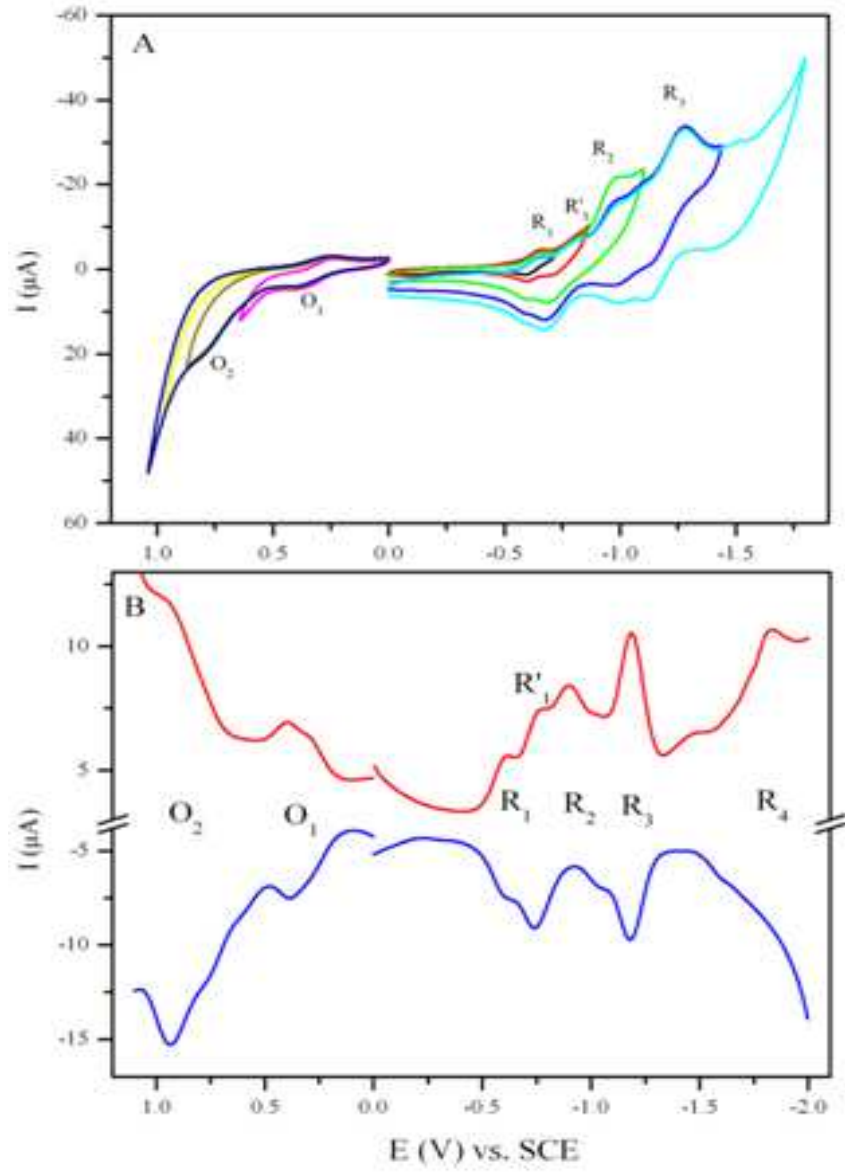
Şekil A.2. CoPc (18)'nin in-situ UV-Vis spektral değişimleri [101]



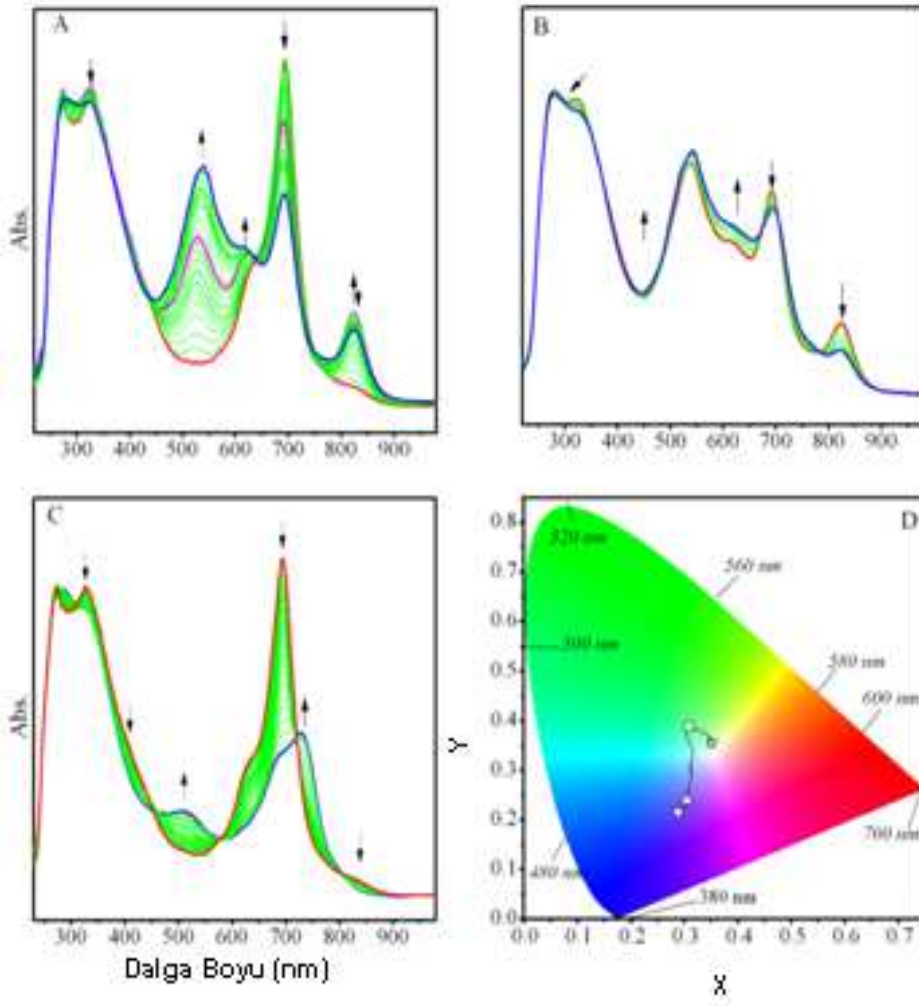
Şekil A.3. Mn^{III}CIPc (20)'nin siklik (A) ve kare dalga voltametri (B) değişimleri [101]



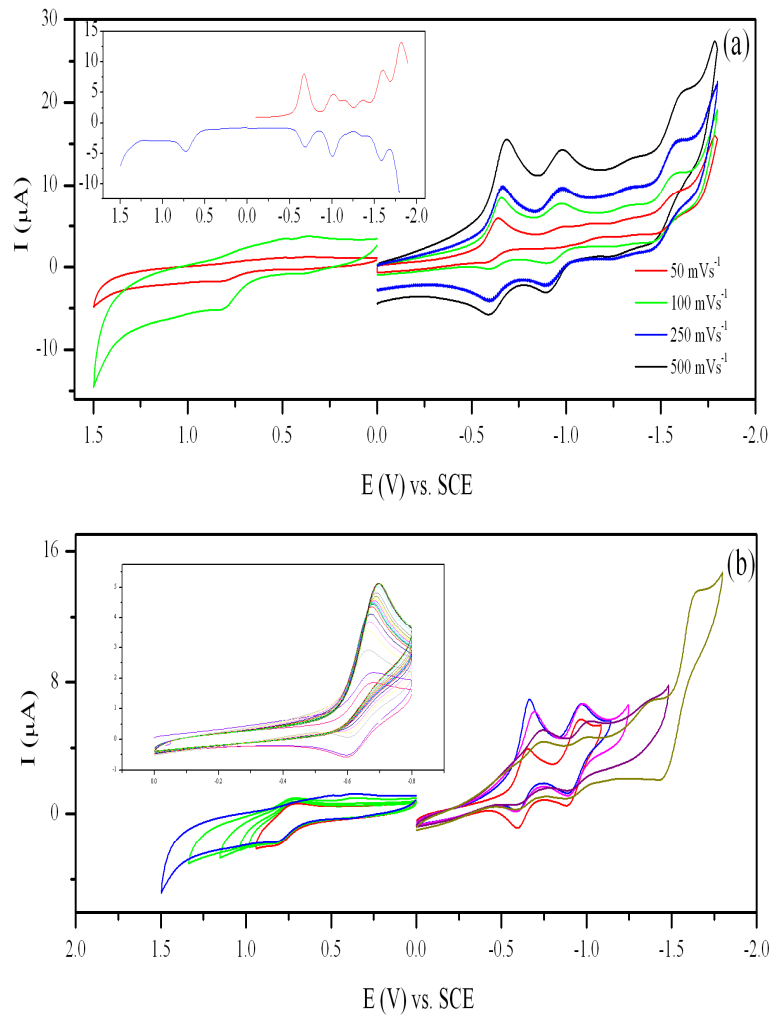
Şekil A.4. $Mn^{III}ClPc$ (**20**)'nin in-situ UV-Vis spektral değişimleri [101]



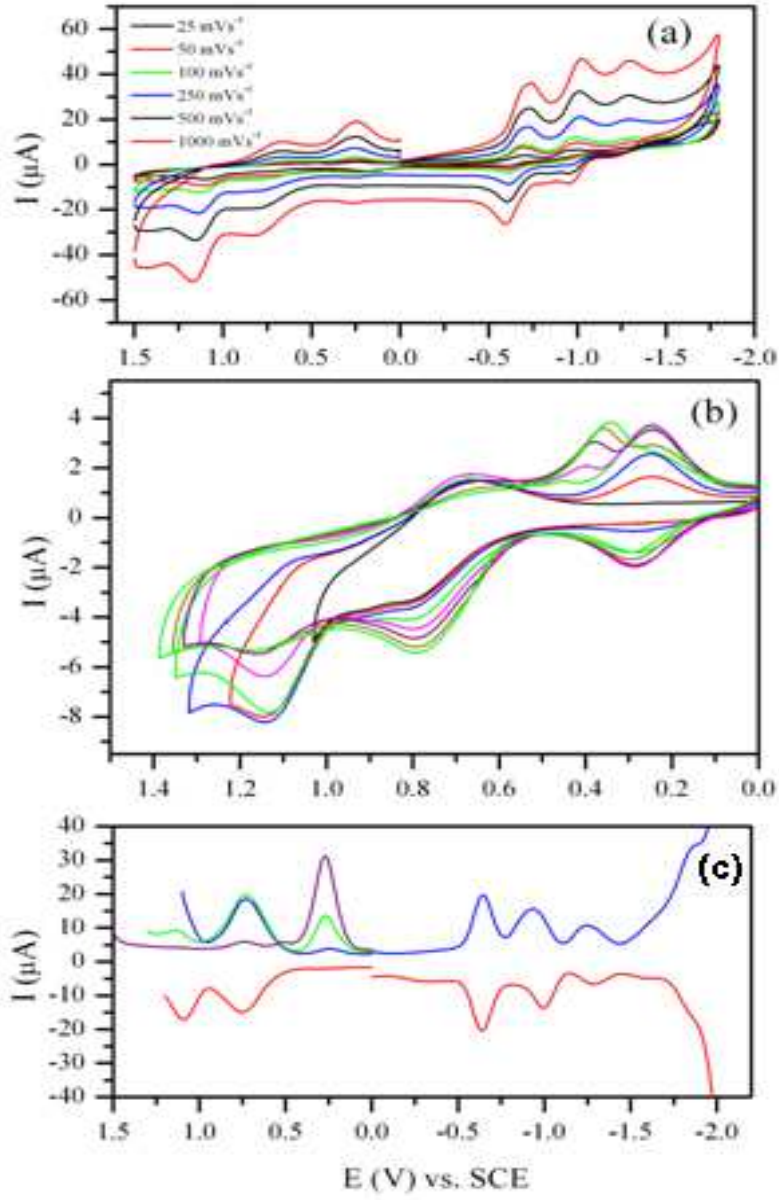
Şekil A.5. Fe^{III}AcPc (22)'nin siklik (A) ve kare dalga voltametri (B) değişimleri [101]



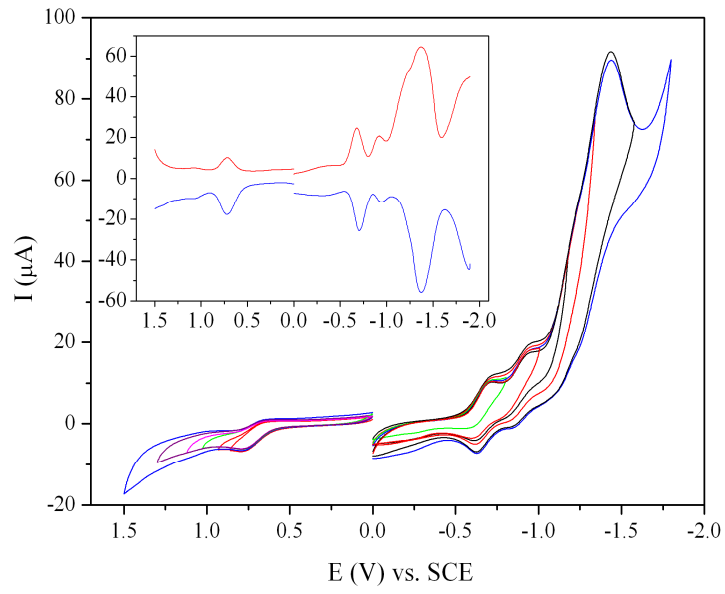
Şekil A.6. Fe^{III}AcPc (22)'nin in-situ UV-Vis spektral değişimleri [101]



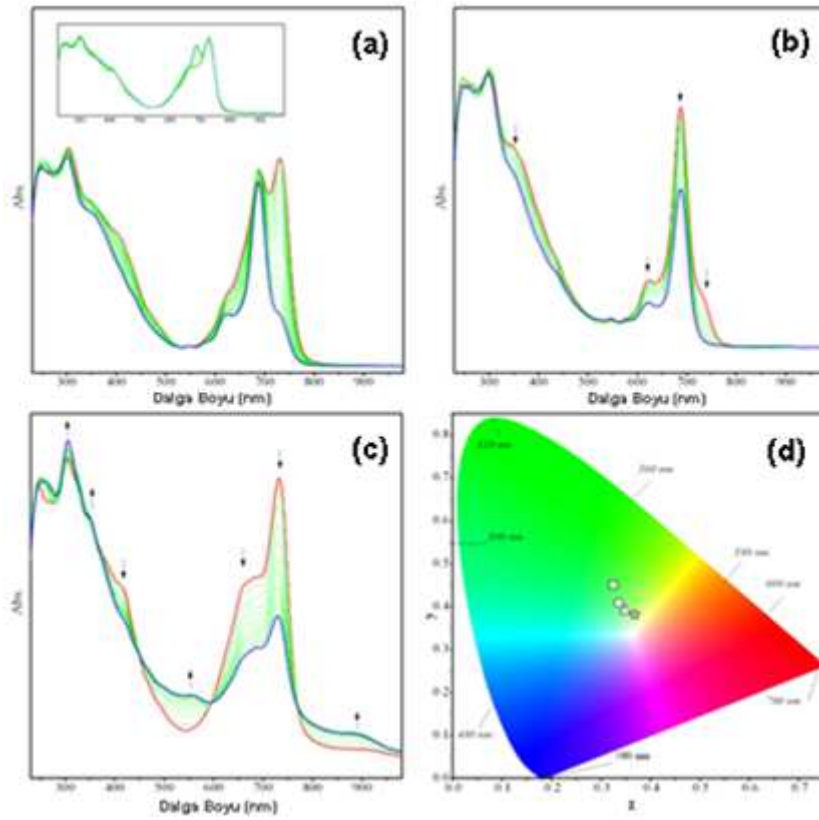
Şekil A.7. PbPc (30)'nin siklik (A; çeşitli tarama oranlarında, B; farklı değişen potansiyellerde alınan) ve kare dalga voltametri (in set A) değişimleri [102]



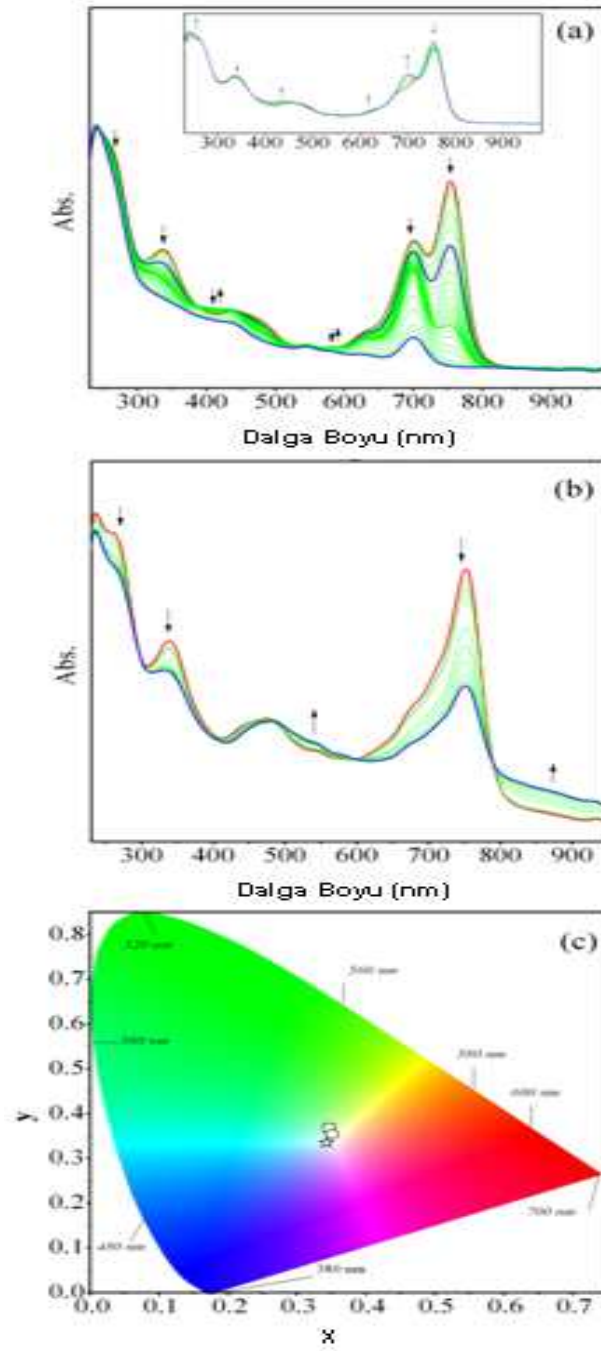
Şekil A.8. PbPc (31)'nin siklik (A; çeşitli tarama oranlarında, B; farklı değişen (pozitif) potansiyel taramalarında alınan) ve kare dalga voltametri (C) değişimleri [102]



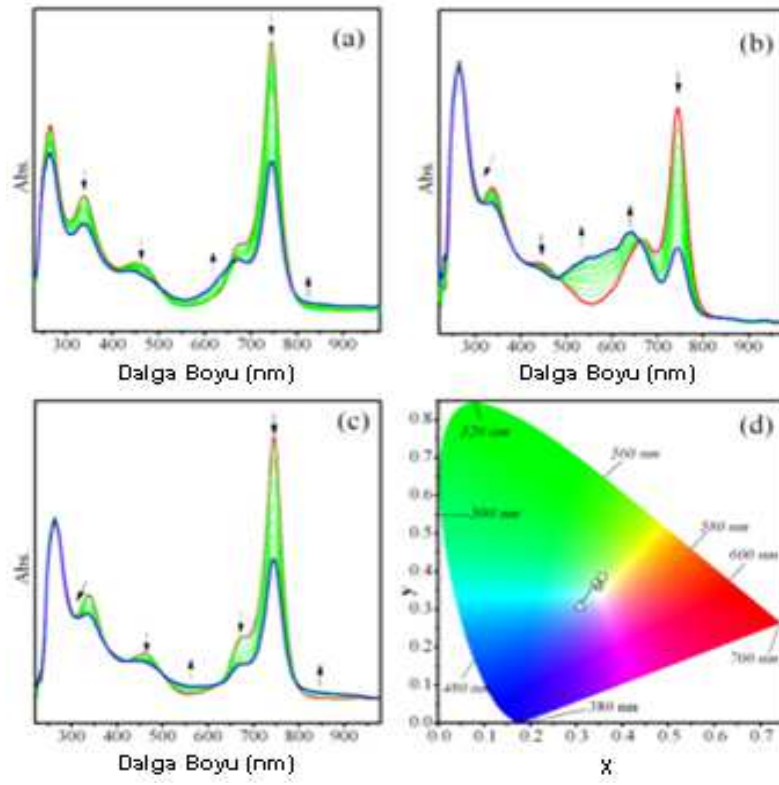
Şekil A.9. PbPc (27)'nin siklik voltametri (in set; kare dalga voltametri) değişimleri [102]



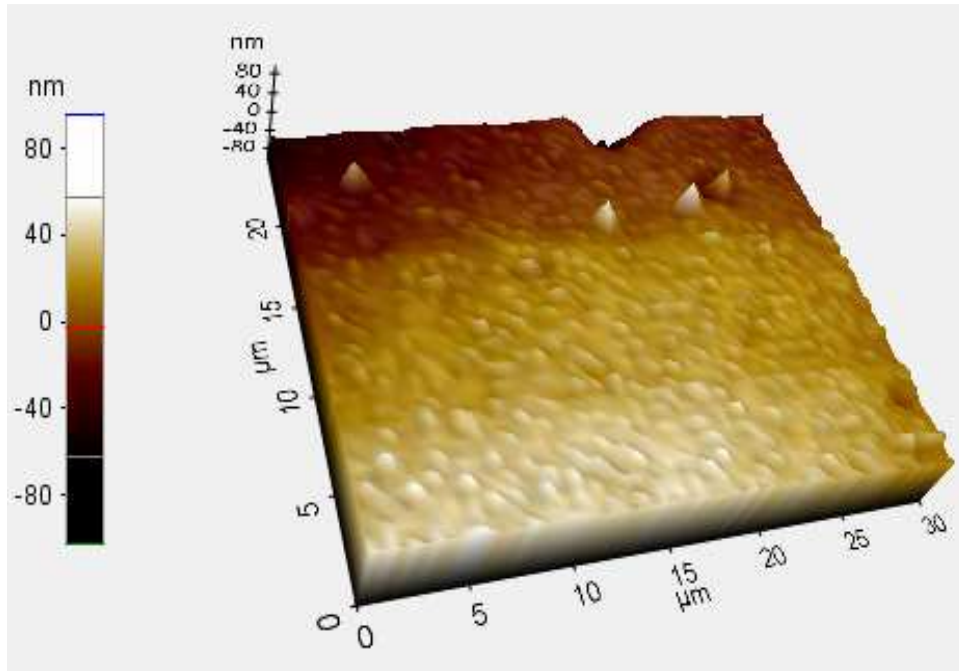
Şekil A.10. PbPc (30)'nin in-situ UV-Vis spektral değişimleri [102]



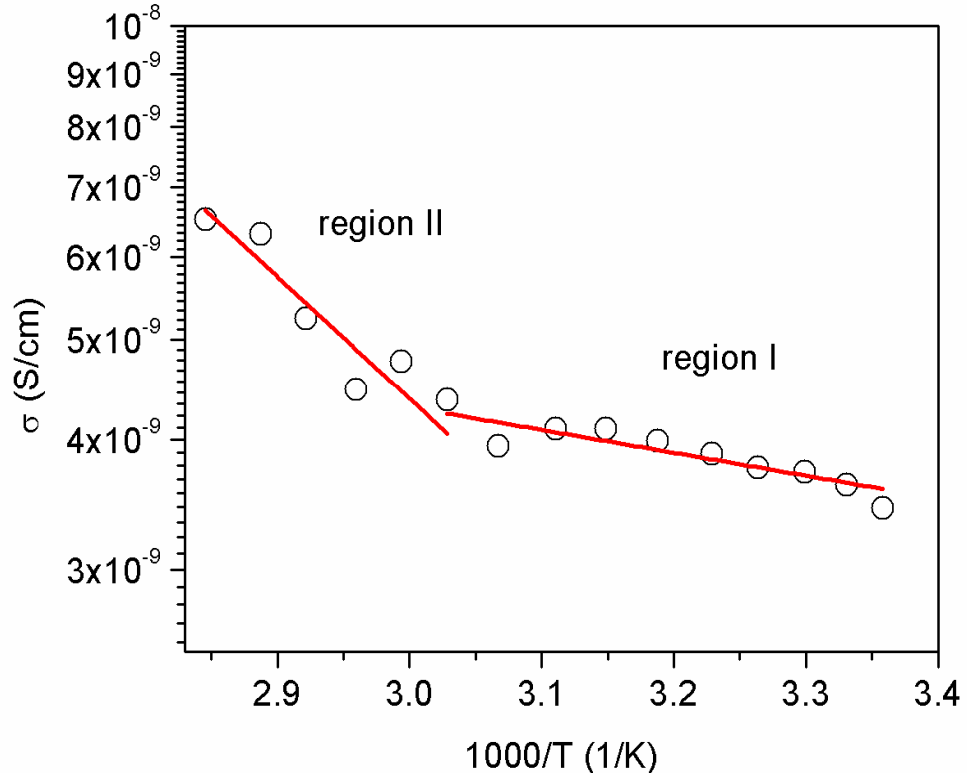
Şekil A.11. PbPc (31)'nin in-situ UV-Vis spektral değişimleri [102]



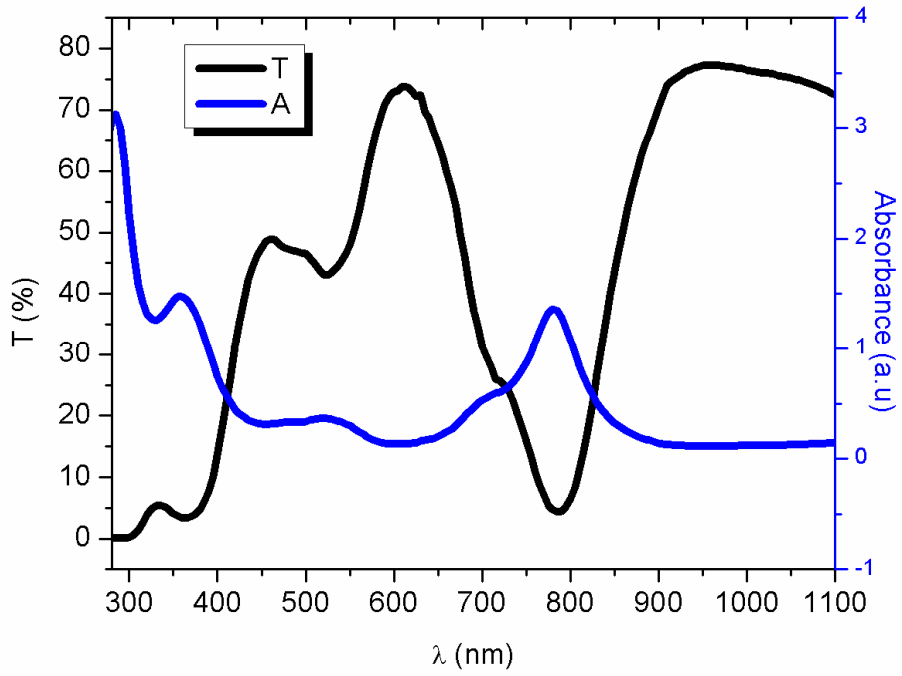
Şekil A.12. PbPc (27)'nin in-situ UV-Vis spektral değişimleri [102]



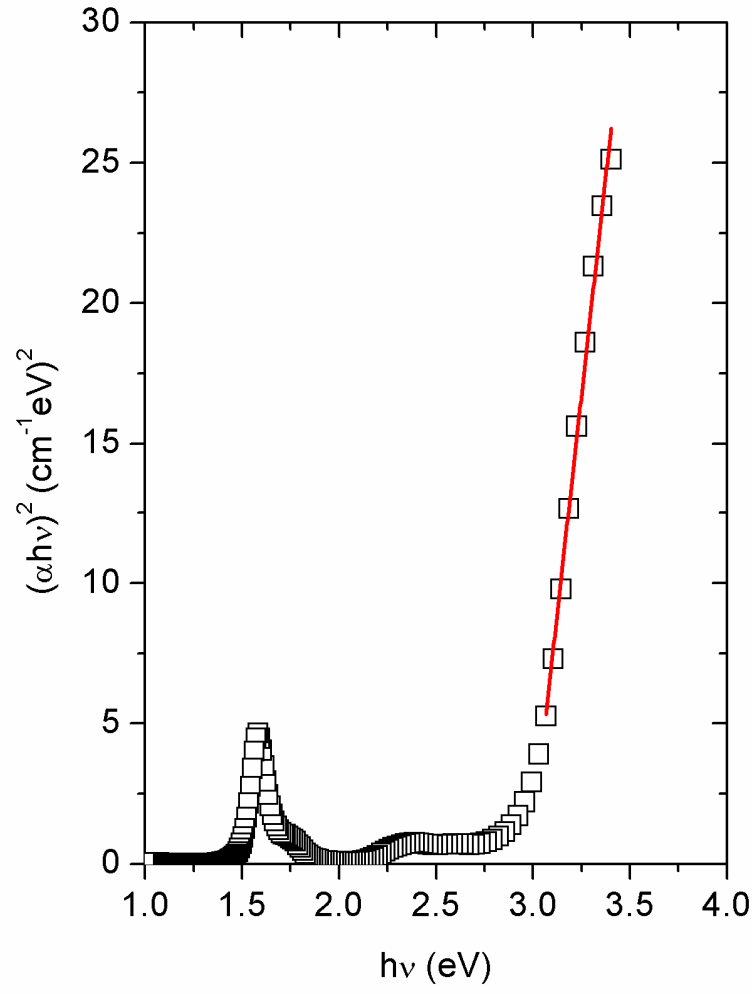
Şekil A.13. MnPc (20) filmin 3D AFM görüntüsü [133]



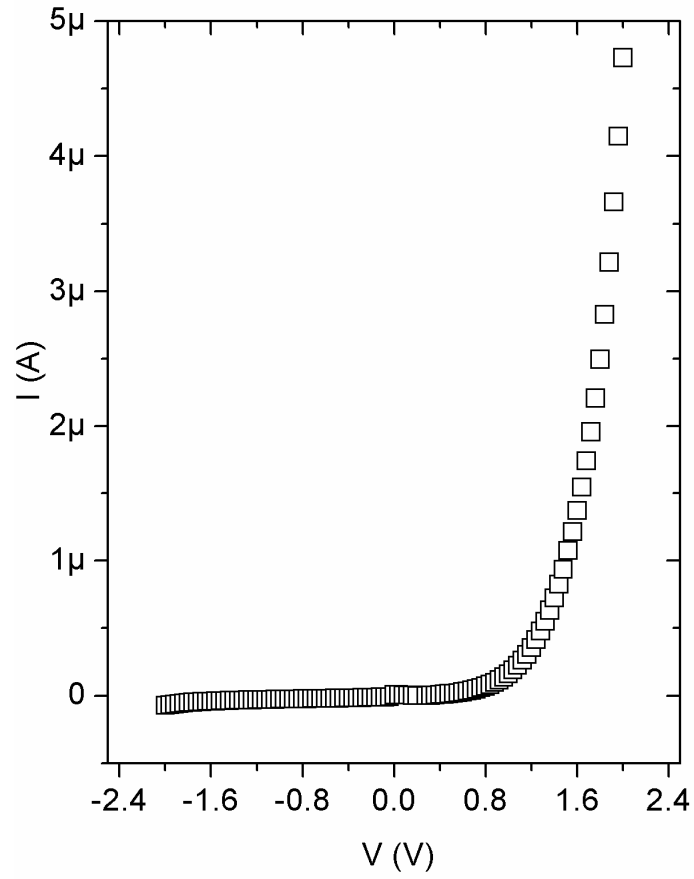
Şekil A.14. MnPc (20) filmin elektriksel iletkenlik grafiği [133]



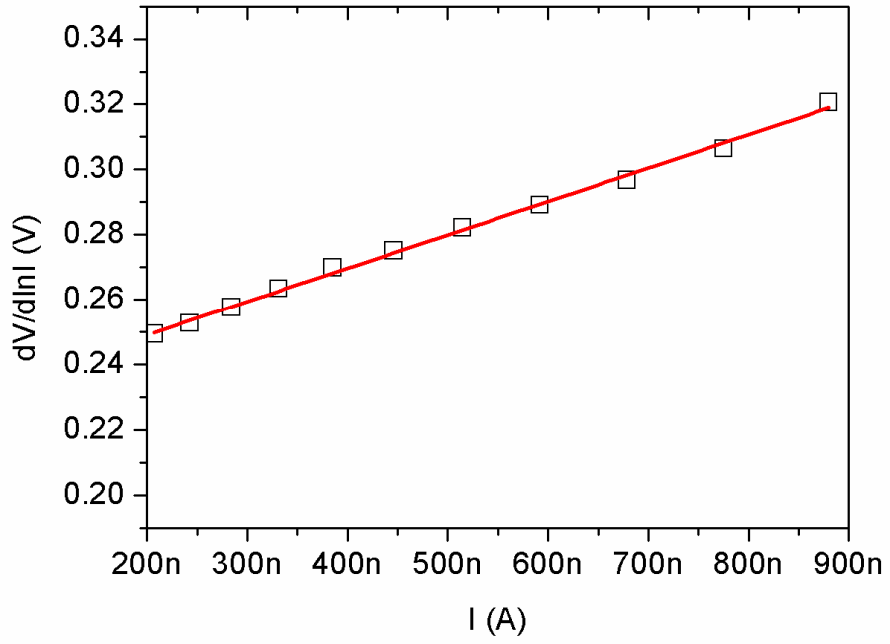
Şekil A.15. MnPc (20) filmin optik absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumu [133]



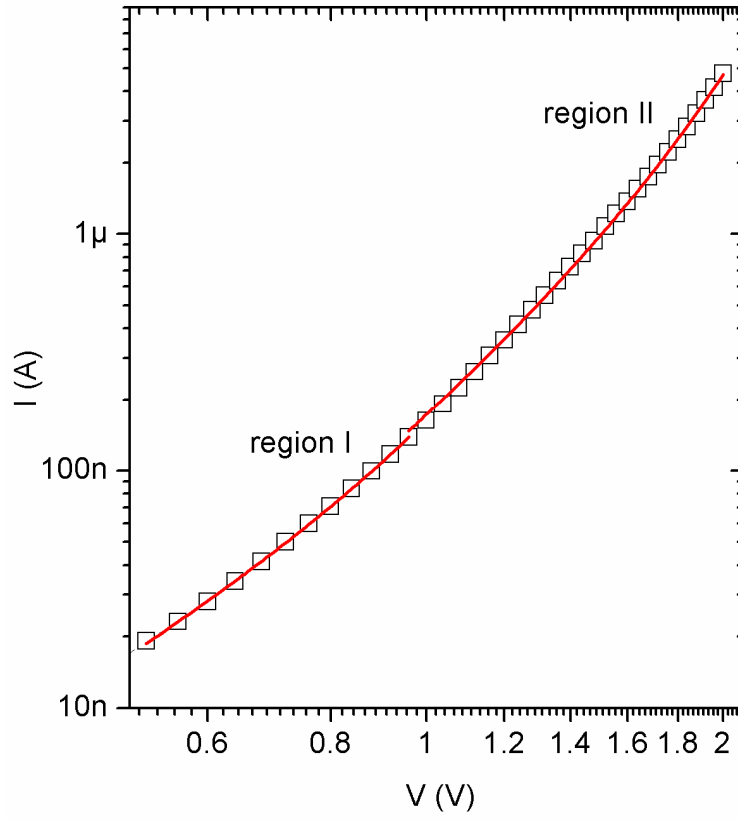
Şekil A.16. MnPc (20) filmin $h\nu$ değerine karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği [133]



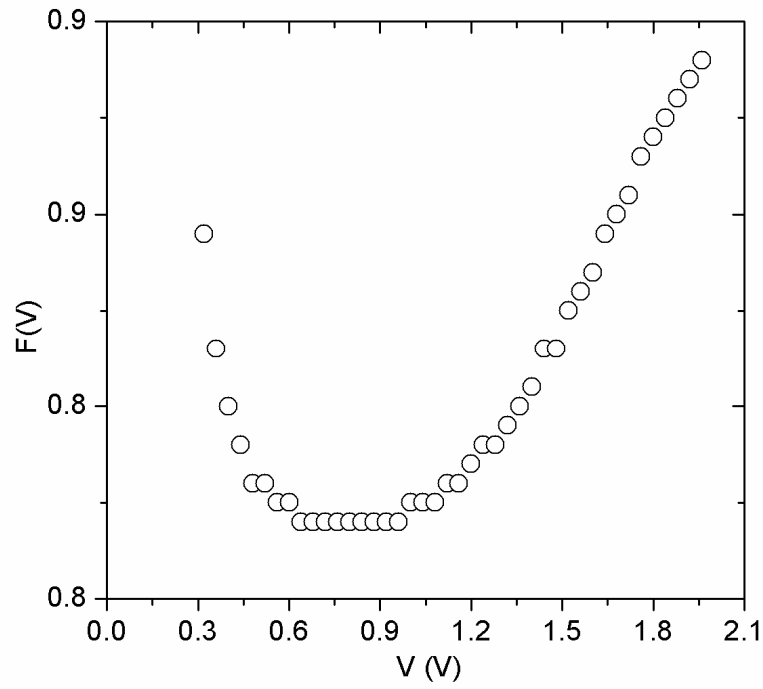
Şekil A.17. ITO/MnPc/Al diyotun akım-voltaj karakteristikleri [133]



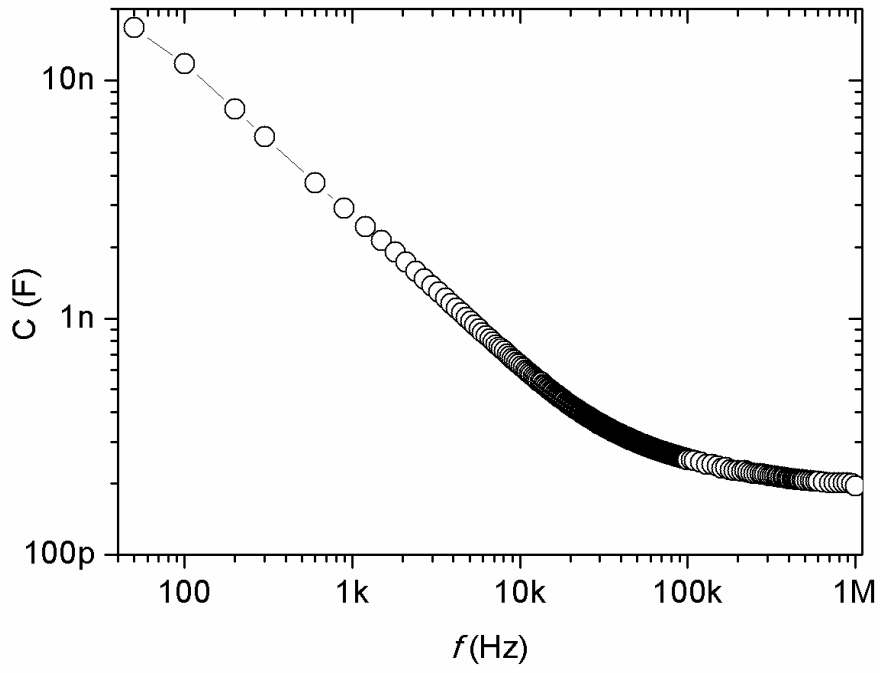
Şekil A.18. ITO/MnPc/Al diyotun I'ya karşı $dV/d\ln I$ grafiği [133]



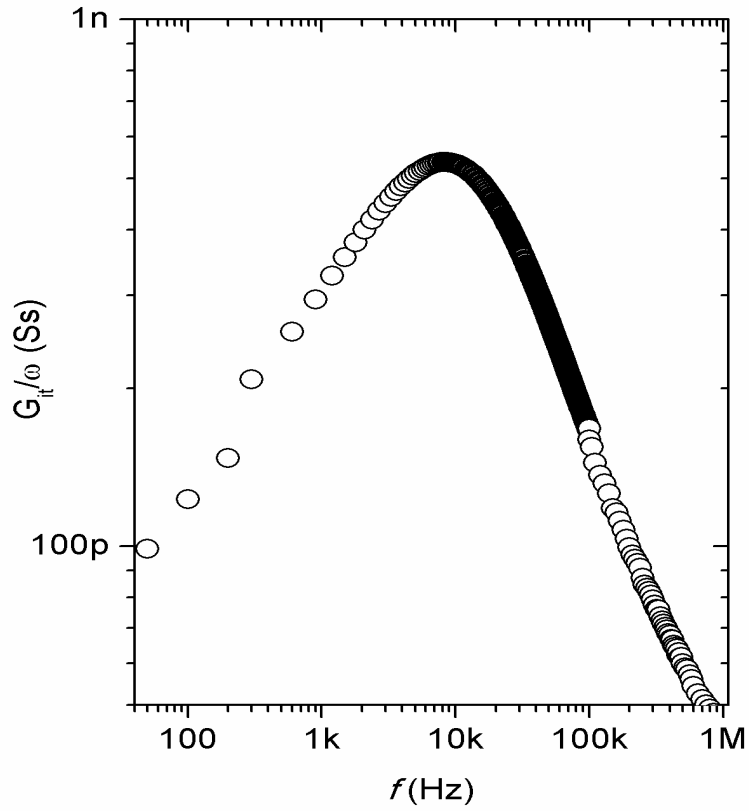
Şekil A.19. ITO/MnPc/Al diyotun I-V eğrisinin çift logaritmik ölçüde alınan grafiği [133]



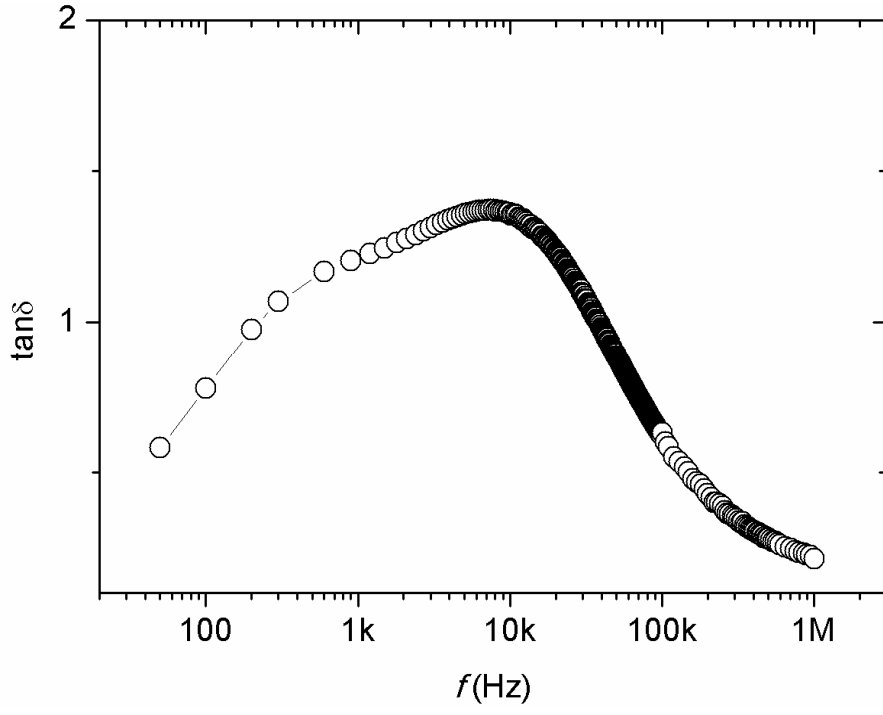
Şekil A.20. ITO/MnPc/Al diyotun voltaja karşı $F(V)$ grafiği [133]



Şekil A.21. ITO/MnPc/Al diyotun direnç-frekans grafiği [133]



Şekil A.22. ITO/MnPc/Al diyotun f 'e karşı (G_{it}/ω) grafiği [133]



Şekil A.23. ITO/MnPc/Al diyotun frekansa karşı kayıp tanjant grafiği [133]

Tablo A.1. Ftalosiyenin komplekslerinin voltametik ölçüm sonuçları [101]

Kompleks		Pc ⁻¹ / Pc ⁻²	M ^{III} /M ^{II}	M ^{II} /M ^I	Pc ⁻² / Pc ⁻³	Pc ⁻³ / Pc ⁻⁴	^d ΔE _{1/2}	Ref.
CoPc (18)	^a E _{1/2} (V vs. SCE) DMSO içinde	0.90 ^e	0.38	-0.42	-1.40	-2.06 ^e	0.80	
	^b ΔE _p (mV)	-	60	68	63	-		tw
	^c I _{p,a} /I _{p,c}	-	0.90	1.00	0.88	-		
MnPc (20)	^a E _{1/2} (V vs. SCE) DMSO içinde	0.76 ^e	-0.16	-0.80	-	-	0.96	
	^b ΔE _p (mV)	-	75	73	-	-		tw
	^c I _{p,a} /I _{p,c}	-	1.00	0.88	-	-		
FePc (22)	^a E _{1/2} (V vs. SCE) DMSO içinde	0.92 ^e	0.39	-0.60 (-0.76)	-0.90	-1.19	0.99	
	^b ΔE _p (mV)	-	90	63	58	-		tw
	^c I _{p,a} /I _{p,c}	-	0.92	1.00	0.85	-		
MnPc	E _{1/2} (V vs. SCE) DMSO içinde	-	-0.08	-0.76	-	-	-	123
MnPc	E _{1/2} (V vs. SCE) DMSO/Cl içinde	-	-0.12	-0.77	-	-	-	123
MnPc	E _{1/2} (V vs. SCE) DMF içinde	0.87	-0.14	-0.69	-1.46	-	1.01	123
CoPc	E _{1/2} (DMSO içinde)	0.87	0.46	-0.36	-1.27	-	0.82	128
CoPc	E _{1/2} (DCM içinde)	1.23	0.775	-0.15	-1.24	-1.95	0.93	129
FePc	E _{1/2} (DMF içinde)	0.70	0.36	-0.37	-0.78	-1.18	0.73	122
FePc	E _{1/2} (DCM içinde)	1.01	0.62	-0.53	-0.84	-1.16	1.15	122

^a: E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2, (0.100 Vs⁻¹). ^b: ΔE_p= E_{pa}+E_{pc}, (0.100 Vs⁻¹), ^c: 0.100 Vs⁻¹ tarama oranında I_{p,a}/I_{p,c} (indirgenme için). I_{p,c}/I_{p,a} (yükseltgenme için). ^d: ΔE_{1/2}= E_{1/2} (1. yükseltgenme)- E_{1/2} (1. indirgenme). ^e: SWV. tw: Bu çalışma için.

Tablo A.2. Kurşun ftalosiyenin voltametrik ölçüm sonuçları [102]

Kompleks		Redoks İşlemleri						^d $\Delta E_{1/2}$
		Yüks. 2	Yüks. 1	İnd. 1	İnd. 2	İnd. 3	İnd. 4	
27	$E_{1/2}$ (V vs. SCE)	-	0.72	-0.66	-0.90	-1.43	-	1.38
	ΔE_p (mV)	-	65	62	68	-	-	
	I_{pa}/I_{pc}	-	0.80	0.91	0.78	-	-	
29	$E_{1/2}$ (V vs. SCE)	-	0.81	-0.67	-1.01	-1.34	-1.83 ^e	1.48
	ΔE_p (mV)	-	140	172	197	-	-	
	I_{pa}/I_{pc}	-	0.66	0.73	0.85	-	-	
30	^a $E_{1/2}$ (V vs. SCE)	-	0.72	-0.63	-0.94	-1.50	-1.82 ^e	1.35
	^b ΔE_p (mV)	-	100	60	75	100	-	
	^c I_{pa}/I_{pc}	-	0.55	0.45	0.85	0.92	-	
31	$E_{1/2}$ (V vs. SCE)	1.09 ^e	0.75	-0.64	-0.94	-1.25	-1.86 ^e	1.38
	ΔE_p (mV)	-	80	55	57	130	-	
	I_{pa}/I_{pc}	-	0.75	0.90	0.85	0.72	-	

^a: 100mVs⁻¹ tarama oranında $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ (E_{pc} indirgenme için, E_{pa} yükseltgenme için); ^b: 100mVs⁻¹ tarama oranında $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. ^c: 100mVs⁻¹ tarama oranında I_{pa}/I_{pc} (indirgenme için), I_{pc}/I_{pa} (yükseltgenme için); ^d: $\Delta E_{1/2} = \Delta E_{1/2}$ (1. yükseltgenme) - $\Delta E_{1/2}$ (1. indirgenme); ^e: SWV.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Adana Pozantı'da doğdu. İlkokulu ve ortaokulu Sakarya'nın Pamukova ilçesinde, lise eğitimini Adapazarı'nda tamamlayarak 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünü kazandı. 2006 yılında bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. Aynı sene Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansa başladı ve 2008 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü birincisi olarak mezun oldu. Aynı sene Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora eğitimine başladı. 2007 yılında Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne araştırma görevlisi olarak girmeye hak kazandı ve halen devam etmektedir.