

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

**SENSÖR ELEKTROKROMİK FONKSİYONEL
FTALOSİYANİNLER**

DOKTORA TEZİ

Yüksek Kimyager Meryem Nilüfer YARAŞIR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet KANDAZ

Temmuz 2007

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin tüm aŐamalarında yardımcı olan, çalıŐmam süresince her türlü teŐvik ve fedakarlığı esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım çok değerli hocam Doç. Dr. Mehmet KANDAZ'a,

Doktora çalıŐmalarım süresince bana anlayıŐ gösteren baŐta bölüm baŐkanımız Prof. Dr. Ali Osman AYDIN olmak üzere tüm mesai arkadaşlarıma,

Akademik kariyerimin her aşamasında maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan baŐta eŐim Bekir YARAŞIR ve tüm aileme en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu tez Sakarya Üniversitesi Bilimsel AraŐtırmaları Komisyon BaŐkanlıđı tarafından 2006.FBD.043 numaralı proje ile desteklenmiŐtir.

Meryem Nilüfer YARAŞIR

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Ftalosiyanın Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması.....	4
2.2. Ftalosiyanın Türleri	7
2.2.1. Metalsiz ftalosiyanınlar.....	7
2.2.2. Metalliftalosiyanınlar.....	7
2.2.3. Polimer ftalosiyanınlar	8
2.2.4. Subftalosiyanınlar	9
2.2.5. Naftaftalosiyanınlar.....	10
2.2.6. Süper ftalosiyanınlar.....	11
2.2.7. Çözünür ftalosiyanınlar.....	12
2.2.8. Asimetrik ftalosiyanınlar	13
2.2.9. Tetra fübstitüe ftalosiyanınlar.....	14
2.2.10. Periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyanınlar	16
2.2.11. Non-periferal okta(onp)-sübstitüe ftalosiyanınlar.....	17

2.2.12. Dimer-trimer ftalosiyeninler.....	19
2.2.12.1. Köprü konumunda bir grupta birbirine bağlı metalli ftalosiyenin dimerleri	19
2.2.12.2. Direkt olarak aromatik halka üzerinden bağlanan dimerler.....	20
2.2.12.3. Bir grupta birbirine düzlemsel şekilde bağlı ftalosiyeninler.....	21
2.2.13. Üç katlı ftalosiyenin trimerleri	21
2.3. Ftalosiyeninlerin Eldesi.....	23
2.3.1. Ftalik asit üzerinden	23
2.3.2. Ftalik anhidrit üzerinden.....	24
2.3.3. Ftalimidler üzerinden.....	24
2.3.4. 2-Syanobenzamid üzerinden	25
2.3.5. Ftalonitril üzerinden.....	25
2.3.6. Halka büyümesi ile Beraber subftalosiyeninler üzerinden.....	26
2.3.7. Halka büzülmesi ile superftalosiyeninler üzerinden.....	27
2.3.8. Metal \ metal değişimi ile alkali-metal ftalosiyeninler üzerinden ...	28
2.3.9. Hidrojen \ metal değişimi ile metalsiz ftalosiyeninler üzerinden	28
2.3.10. Antrasenden ftalosiyenin sentezi.....	29
2.3.11. Fenantrenden ftalosiyenin sentezi.....	29
2.3.12. Çift-katlı ftalosiyenin sentezi.....	30
2.4. Yeni Tip Ftalosiyenin Sentezi.....	32
2.5. Ftalosiyenin Oluşum Mekanizması.....	39
2.6. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	42
2.7. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri.....	48
2.8. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri.....	49
2.9. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri.....	53
2.10. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri.....	56
2.10.1. UV-Vis spektroskopisi.....	56
2.10.2. Siklik voltametri.....	61
2.10.2.1. Elektrokimyasal hücre modeli.....	64
2.10.2.2. Çözücüler.....	65
2.10.2.3. Elektrolitler.....	67

2.10.2.4. Elektrodlar.....	67
2.10.2.4.1. Çalışma elektrodu (WE).....	67
2.10.2.4.2. Referans elektrodu (RE).....	68
2.10.3. Metalli ftalosiyeninlerin elektrokimyasal özellikleri	69
2.10.4. Infrared (IR) spektroskopisi	70
2.10.5. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi	71
2.10.6. Kütle (MS) spektroskopisi	72
2.11. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri.....	72

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	77
3.1. Çalışmanın Amacı.....	77
3.2. Reaktifler (Kullanılan Kimyasal Maddeler).....	78
3.3. Analiz Çalışmaları.....	78
3.4. Ftalosiyenin Ligandların ve Komplekslerin Sentezi.....	79
3.4.1. 4 ¹ -(6-hidroksiheksilsülfonil)-1,2-disiyanobenzen(1).....	79
3.4.2. Prosodyum (III) bis[4,4 ¹ ,4 ^{II} ,4 ^{II}]-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin (2).....	79
3.4.3. Yterbiyum(III) bis[4,4 ¹ ,4 ^{II} ,4 ^{II}]-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin (3).....	80
3.4.4. Lutesyum(III) bis [4,4 ¹ ,4 ^{II} ,4 ^{II}]-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin (4).....	80
3.4.5. 2,9,16,23-Tetrakis(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin çinko(II)(5)	82
3.4.6. 2,9,16,23-Tetrakis(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin bakır(II)(6)	83
3.4.7. 2,9,16,23-Tetrakis(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin kobalt(II) (7)	83

BÖLÜM 4.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	85
4.1 Ftalosiyeninler.....	85
4.1.1 4-(6-hidroksiheksilsülfonil)-1,2-disiyanobenzen (1).....	85
4.1.2. Prosodyum(III) bis[4,4 ¹ ,4 ^{II} ,4 ^{II}]-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin (2).....	90

4.1.3. Yterbiyum(III) bis [4,4',4'', 4''']-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin (3).....	90
4.1.4. Lutesyum(III) bis [4,4',4'',4''']-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin (3).....	90
4.1.5. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin çinko(II) (5).....	100
4.1.6. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin bakır(II) (6).....	101
4.1.7. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin kobalt(II) (7).....	101
4.2. Lantanit Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları.....	114
4.3. Lantanit Ftalosiyeninlerin Ağır Metallerle Spektroskopik Olarak Etkileşiminin İncelenmesi	117
4.4. Tetrasubstitüe Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları.....	121
4.5. Tetrasubstitüe Ftalosiyeninlerin Ağır Metallerle Spektroskopik Olarak Etkileşiminin İncelenmesi	123
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	127
KAYNAKLAR.....	130
ÖZGEÇMİŞ.....	140

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A°	: Angstrom
CR	: Crown Ether (taç eter)
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DMF	: Dimetil Formamid
EI	: Electron Impact (elektron çarpışma etkisi)
FAB	: Fast Atomic Bombardment (hızlı atomik bombardıman)
GPC	: Gel Permeation Chromatography (jel yayılım kromatografisi)
HPLC	: High Pressure Liquid Chromatography (yüksek basınçlı sıvı kromatografisi)
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (en yüksek dolu moleküler orbital)
IR	: Infrared (kızıl ötesi)
LCAO	: Linear Combination Molecular Orbital (doğrusal eşleşmiş moleküler orbital)
LUMO	: Lowest unoccupied Molecular orbital (en düşük seviyeli eşleşmiş moleküler orbital)
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans (manyetik çekirdek rezonans spektroskopisi)
t-Bu	: Tert-Butil
TLC	: Thin Layer Chromatography (ince tabaka kromatografisi)
UV-vis	: Ultraviyole/Visible
L	: Ligand
THF	: Tetrahidrofur
Pc/Pz	: Ftalosiyenin/Porfirazin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi	4
Şekil 2.2. Porfirin ve ftalosiyanın yapıları; (a) metalsiz ftalosiyanın , (b) porfirin....	5
Şekil 2.3. Naftaloftalosiyanın, antrasenftalosiyanın ve fenantroftalosiyanın.....	6
Şekil 2.4. Ftalonitril üzerinden subftalosiyanın eldesi.....	9
Şekil 2.5. Naftaloftalosiyanınların sentezi (NPc).....	10
Şekil 2.6. 1,4-sübstitüe ftalosiyanın; 2,3- sübstitüe ftalosiyanın.....	12
Şekil 2.7. AAAB tipinde asimetrik ftalosiyanın sentezi.....	13
Şekil. 2.8. MPc-t-tb'nin sentezi.....	14
Şekil 2.9. Tetra sübstitüe stalosiyanın sentezi.....	15
Şekil 2.10. Tetra Sübstitüe MPCs sentezi için ftalik anhidrit yolu.....	16
Şekil 2.11. H ₂ Pc-op-CN ve türevlerinin sentezi.....	16
Şekil 2.12. 2,3 ,9, 10,16,17,23 ,24-okta-sübstitüe ftalosiyanınların sentezi	17
Şekil 2.13. Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyanınların sentezi (H ₂ PC-onp- C) ...	18
Şekil 2.14. Non-peripheral okta-sübstitüe ftalosiyanınların ve Naftaloftalosiyanınların sentezi (H ₂ Pc-onp-C).....	18
Şekil 2.15. Köprü konumunda dimer ftalosiyanın.....	19
Şekil 2.16. Köprü konumunda bir grupta bağlı dimer ftalosiyanın	19
Şekil 2.17. Aromatik halka üzerinden bağlı dimer ftalosiyanın.....	20

Şekil 2.18. Birbirine düzlemsel şekilde bağlı dimer ftalosiyanın	21
Şekil 2.19. Bir grupta birbirine düzlemsel şekilde bağlı ftalosiyanın.....	21
Şekil 2.20. Üç katlı ftalosiyanın sentezi.....	22
Şekil 2.21. Üç Katlı ftalosiyanın sentezi.....	22
Şekil 2.22. Bi ₂ Pc ₃ x-ray yapısı.....	23
Şekil 2.23. Ftalimidler üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	23
Şekil 2.24. Kloro ftalik anhidrit üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	24
Şekil 2.25. Ftalimid üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	25
Şekil 2.26. 2-Syanobenzamid üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	25
Şekil 2.27. Ftalonitril üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	26
Şekil 2.28 Subftalosiyanın Üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	27
Şekil 2.29. Superftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	27
Şekil 2.30. Metal \ metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi.....	28
Şekil 2.31. Hidrojen \ Metal Değişimi ile ftalosiyanın eldesi.....	29
Şekil 2.32. Antraseden ftalosiyanın sentezi.....	29
Şekil 2.33. Fenantrenden ftalosiyanın sentezi.....	30
Şekil 2.34. Bis(Ftalosiyanın) sentezi.....	31
Şekil 2.35. Seryum (IV) bis-tetra-15-taç-5-ftalosiyanın x-ray yapısı.....	31
Şekil 2.36. 12 Üyeli makrosiklik süstitüe polimerik ftalosiyanınlar.....	33
Şekil 2.37. Diazaditiya veya diazadioxa heteroatom taşıyan makrosiklik metalli ftalosiyanınlar.....	34
Şekil 2.38. Monoaza taç eter süstitüe bakır(II) ftalosiyanınlar.....	34
Şekil 2.39. Kiral süstitüentli iyonofor metalli ftalosiyanınlar.....	35
Şekil 2.40. Çözünür metalli ftalosiyanınlar.....	36
Şekil 2.41. N-asetilen Pc ₂ Lu ve N-kvarternize Pc ₂ Lu.....	37

Şekil 2.42. Benzo-15-Taç-5-sübstitüe ftalosiyanınin moleküler yapısı (M=Cu).....	37
Şekil 2.43. Farklı sübstitüe gruplar taşıyan okta sübstitüe ftaosiyanınler.....	38
Şekil 2.44. Farklı sübstitüe grup taşıyan okta-metalli ftalosiyanınler.....	38
Şekil 2.45. Ftalosiyanın reaksiyon mekanizmasında oluşan ara ürün.....	39
Şekil 2.46. Ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan dimerik ve trimerik ana ürünler....	40
Şekil 2.47. 1,3 Di iminoizoindolinin nikel kompleksi yaparak oluşturduğu ara Ürünler.....	40
Şekil 2.48. Dimerik izoindolin lityum tuzu.....	41
Şekil 2.49. DBU' nun alkollü ortamdaki davranışı.....	41
Şekil 2.50. Ftalosiyanınin oluşum mekanizması.....	42
Şekil 2.51. Zeolit içinde hapsedilmiş bakır ftalosiyanın	45
Şekil 2.52. Çinko tri(terciyer-bütıl)-4-sülfoftalosiyanın	46
Şekil 2.53. Ftalosiyanınin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.....	50
Şekil 2.54. Ftalosiyanınlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı.....	51
Şekil 2.55. Metalli ftalosiyanınlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi	52
Şekil 2.56. Derişik H ₂ SO ₄ İçinde saflaştırılmayan bazı sübstitüe ftalosiyanınler....	54
Şekil 2.57. Ftalosiyanınin ve porfirinin elektronik geçişlerinin gösterimi.....	57
Şekil 2.58. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınlerin simetri türleri.....	58
Şekil 2.59. Simetrik olmayan metalli ftalosiyanınlerin simetri türleri.....	59
Şekil 2.60. Çeşitli ftalosiyanın türlerinin enerji diyagramı.....	60
Şekil 2.61. CV'in genel akım şeması.....	62
Şekil 2.62. CV'de dalga şekilleri.....	63
Şekil 2.63. CV'de redüksiyon eğrileri.....	64
Şekil 2.64. CV'de kullanılan bir hücre şekli.....	65

Şekil 2.65. Disk çalışma elektrodu.....	67
Şekil 2.66. Susuz ortamda kullanılan referans elektrod.....	69
Şekil 2.67. Şekil 2.68 verilen ftalosiyanın monomeri(a), dimeri(b), trimeri(c), oligomeri(d)'nin UV-Vis spektrumları.....	74
Şekil 2.68. Şekil 2.67 de Uv-Vis spekturumu verilen ftalosiyanın monomeri.....	74
Şekil 2.69. PcH ₂ 'in dodekan çözeltilisinde konsantrasyona bağlı Uv-Vis spektrumu.	75
Şekil 2.70. Metalsiz Ftalosiyanın kloroformda farklı sıcaklıklarda da Uv-Vis spektrumu.....	76
Şekil 3.1. 4-(6-hidroksihekzilsülfolil)-1,2-disiyanobenzen (1).....	79
Sekil 3.2. Lantanit çift kat ftalosiyanın sentezi 2 M=Pr 3 M= Yb, 4 M =Lu.....	82
Şekil 3.3. 2,9,16,23-tetrakis- (6-hidroksihekzilsülfolil) ftalosiyanın.....	84
Şekil 4. 1. 4'-(6-hidroksihekzilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen(1) ait IR spektrumu...	86
Şekil 4. 2. 4'-(6-hidroksihekzilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen(1) DMSO-d ₆ 'da alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	87
Şekil 4. 3. 4'-(6-hidroksihekzilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen(1) D ₂ O ilavesinden sonra alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	88
Şekil 4. 4. 4'-(6-hidroksihekzilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen(1) DMSO-d ₆ 'da alınan ¹³ C-APT spektrumu.....	89
Şekil 4. 5. Prosodyum (III) bis [4, 4 ^I , 4 ^{II} , 4 ^{III}]-tetrakis-(6-hidroksihekzilsülfolil) ftalosiyanın (2) ait IR spektrumu.....	91
Şekil 4. 6. Yterbiyum (III) bis [4, 4 ^I , 4 ^{II} , 4 ^{III}]-tetrakis-(6-hidroksihekzilsulfonil) ftalosiyanın (3) ait IR spektrumu.....	92
Şekil 4. 7. Lutesyum (III) bis [4, 4 ^I , 4 ^{II} , 4 ^{III}]-tetrakis-(6-hidroksihekzilsulfonil) ftalosiyanın (4) ait IR spektrumu.....	93
Şekil 4. 8. Prosodyum (III) bis [4, 4 ^I , 4 ^{II} , 4 ^{III}]-tetrakis-(6-hidroksihekzilsülfolil) ftalosiyanın (2) ait UV-Vis spektrumu.....	95
Şekil 4. 9. Yterbiyum (III) bis [4, 4 ^I , 4 ^{II} , 4 ^{III}]-tetrakis-(6-hidroksihekzilsülfolil) ftalosiyanın (3) ait UV-Vis spektrumu.....	96

Şekil 4. 10. Lutesyum (III) bis [4, 4 ^I , 4 ^{II} , 4 ^{III}]-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin (4) ait UV-Vis spektrumu.....	97
Şekil 4. 11. Prosodyum (III) bis [4, 4 ^I , 4 ^{II} , 4 ^{III}]-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin (2) ait MS (Maldi TOF) spektrumu.....	98
Şekil 4. 12. Yterbiyum (III) bis [4, 4 ^I , 4 ^{II} , 4 ^{III}]-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin (3) ait MS (Maldi TOF) spektrumu.....	99
Şekil 4. 13. Lutesyum (III) bis [4, 4 ^I , 4 ^{II} , 4 ^{III}]-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin (4) ait MS (Maldi TOF) spektrumu.....	100
Şekil 4. 14. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin çinko(II) (5) ait IR spektrumu.....	103
Şekil 4. 15. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin bakır(II) (6) ait IR spektrumu.....	104
Şekil 4. 16. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin kobalt(II) (7) ait IR spektrumu.....	105
Şekil 4.17. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin çinko(II) (5) ait DMSO-d ₆ 'da alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	106
Şekil 4.18. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin çinko(II) (5) ait maddesinin D ₂ O ilavesinden sonra alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	107
Şekil 4. 19. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin çinko(II) (5) ait UV-Vis spektrumu.....	108
Şekil 4. 20. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin bakır(II) (6) ait UV-Vis spektrumu.....	109
Şekil 4. 21. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin kobalt(II) (7) ait UV-Vis spektrumu.....	110
Şekil 4. 22. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin çinko(II) (5) ait MS (Maldi TOF) spektrumu.....	111
Şekil 4. 23. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin bakır(II) (6) ait MS (Maldi TOF) spektrumu	112
Şekil 4. 24. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin kobalt(II) (7) ait MS (Maldi TOF) spektrumu.....	113
Şekil 4.25. Kompleksin Pr(Pc) ₂ TBAP/DMSO ortamında 100 mVs ⁻¹ tarama hızında alınan CV'si ve diferansiyel pulse voltagramları.....	117

Şekil 4.26. 4'ün 354 nm deki relatif absorbans $[Ag^+] \setminus [Lu(Pc)_2]$ oranı.....	119
Şekil 4.27. $Lu(Pc)_2$ ftalosiyanın Ag^+ iyonu ile titrasyonu.....	120
Şekil 4.28. $Lu(Pc)_2$ Ftalosiyanın Pd^{+2} iyonu ile titrasyonu.....	121
Şekil 4.29. 7(a); 6 (b) nın değişik hızlarda taraması.....	123
Şekil 4.30. a(5), b(6), c(7) ait ftalosiyanilerin Pd^{II} ile etkileşimi.....	125
Şekil 4.31. a(5), b(6) ait ftalosiyanilerin Ag^I ile etkileşimi.....	126

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Substitüe olmayan Pc'lerin farklı metal iyonları ile elde edilen λ_{\max} değerleri.....	56
Tablo 2.2. Çok kullanılan elektrokimyasal çözücülerin özellikleri.....	66
Tablo 2.3. Siklik voltametri için referans bileşikler.....	68
Tablo 4.1. Komplekslerin voltametrik verileri.....	115
Tablo 4.2. Tetra ftalosiyanın komplekslerinin voltometrik verileri.....	122

ÖZET

Anahtar Kelimeler : Ftalosiyenin, kobalt, nikel, çinko, lantanit, elektrokimya, agregasyon, metal sensör.

Ftalosiyeninler (Pc) dört pirol halkası içeren, koyu mavimsi, morumsu veya yeşilimsi, makro halkalı bileşiklerdir ve elektronik spektrumlarında yoğun absorpsiyonlar gösterirler. Molekülün merkezinde yer alan iki imino hidrojeni ftalosiyenin olarak bilinen bileşikleri oluşturmak için periyodik tablodaki hemen hemen her metal ile yer değiştirebilir. Ftalosiyeninler aynı zamanda çok sayıda fonksiyonel grup ile substitüe olabilir. Bu yüzden, ftalosiyenin sınıfı bileşikler, metallsiz ftalosiyeninler, metalli ftalosiyeninler ve onlarla alakalı türevlerden ibarettirler.

Bu çalışmanın ilk kısmında, biz halka konumunda substitüe olmuş iyonofor çift katlı ftalosiyeninlerden olan lantanit bis-[(4,4',4'',4''')-tetrakis-(6-hidroksiheksilsulfonil) ftalosiyenin] , {M[Pc(S-C₆H₁₃OH)₄]₂} (M=Pr^{III}, Yb^{III}, and Lu^{III})'in hazırlanmasını, fiziksel karakterizasyonunu ve elektrokimyasını sunmaktayız. Çift katlı ftalosiyeninlerdeki bütün benzenlere metal iyon bağı ve yüzey bağı gibi potansiyel kullanıma sahip olan hidroksiheksilsulfonil parçacıkları ilave edilerek fonksiyonel yapılmıştır. Çift katlı ftalosiyeninler susuz metal tuzlarıyla {Ln(acac)₃} ve Ag⁺ ve Pd⁺² nin varlığında optikal değişim gösteren 4'-(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2-disiyanobenzenden sentezlenmiştir. Yeni sentezlenmiş lantanit çift katlı ftalosiyeninler metanolde (MeOH), etanolde (EtOH) , tetrahidrofuran (THF), dimetilformamitte (DMF), dimetisulfoksitte (DMSO), kloronaftalde, kinolinde çözünürken *i*-Pr-OH da ve asetonitrilde daha az çözünür.

Bu çalışmanın son aşamasında biz yeni tip reseptör ligandın ve onun tetrasubstitüe, halka konumunda sülfür ve oksijen donör atomları içeren ftalosiyeninlerin 2,9,16,23-tetrakis(6-hidroksiheksilsulfonil) ftalosiyenin, M[Pc(SC₆H₁₃O)(M=Zn(II), Cu(II), Co(II)), sentezi gerçekleştirilmiş ve bu bileşikler elementel analiz, FTIR, ¹H ve ¹³C NMR, MS (MALDI-TOF) ve UV-Vis spektral verileri yardımıyla karakterize edilmiştir. Yeni sentezlenmiş fonksiyonel ftalosiyeninler MeOH, EtOH, THF, DMF, CNP (α -kloronaftalin), DMSO ve kinolin de çözünürken, *i*-PrOH ve CH₃CN gibi solventlerde daha az çözünür.

SENSOR ELECTROCHROMIC FUNCTIONAL PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanine, cobalt, nickel, zinc, lanthanides, electrochemistry, aggregation, metal sensor.

Phthalocyanines (Pc) are macrocyclic compounds containing four pyrrole units having dark blue, purple or green colours and exhibiting intense absorptions in their electronic spectra. The two imino-hydrogen atoms in the centre of molecule can be replaced by almost any metal in the periodic table to form the compounds known as phthalocyanine. They can also be substituted by numerous functional groups. Therefore, the phthalocyanine class of compounds consist of metal-free phthalocyanines metallophthalocyanines and related derivatives.

In the first part of this study, we report the preparation, physical characterization and electrochemistry of peripherally substituted ionophore double-decker lanthanide phthalocyanines, lanthanide bis-[(4,4',4'',4''')-tetrakis-(6-hydroxyhexylsulfanyl) phthalocyanines], $\{M[Pc(S-C_6H_{13}OH)_4]_2\}$ ($M=Pr^{III}$, Yb^{III} , and Lu^{III}). All benzenes on the double-decker phthalocyanines are functional with hydroxyhexylsulfanyl moieties for potential use as metal ion binding and surface anchors. The double-decker phthalocyanines synthesized from the anhydrous metal salts $\{Ln(acac)_3\}$ and the corresponding 4'-(6-hydroxyhexylsulfanyl)-1,2-dicyanobenzene exhibit ion-specific optical change in the presence of Ag^+ and Pd^{2+} . Newly synthesised lanthanide double-decker phthalocyanines are soluble in methanol (MeOH), ethanol (EtOH), tetrahydrofuran (THF), dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO), chloronaphthalene, quinoline and less soluble in *i*-Pr-OH and acetonitrile.

In the last part of this study, we tried to make synthesis of novel type of receptor ligand and its tetrasubstituted phthalocyanines, 2,9,16,23-tetrakis(6-hydroxyhexylsulfanyl) phthalocyanine, $M[Pc(S-C_6H_{13}OH)_4]$ ($M=Zn(II), Cu(II), Co(II)$), bearing sulfur and oxygen donor atoms on the periphery together with The new synthesized compounds have been characterized by elemental analysis, FTIR, 1H and ^{13}C NMR, MS (MALDI-TOF) and UV-Vis spectral data. These compounds were soluble in MeOH, EtOH, THF, DMF, CNP (α -chloronaphthalene), DMSO and quinoline, and less soluble in *i*-PrOH and CH_3CN .

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ftalosiyanın (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında araştırmacılar tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır. Metalsiz ve sübstitue olmamış ftalosiyaninin yapısı Profesör Reginald P. Linstead ve Robertson tarafından X-ışınları difraksiyon yöntemiyle aydınlatılmıştır [1]. Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak bilinen ftalosiyaninler sentetik anorganik kimyanın en çok çalışılan konuları arasında gelmektedir. Stokrom, klorofil ve kandaki hem grubu ile v.b makrohalkalarla aynı aileye sahip olan ftalosiyaninler, porfirazinler yüksek teknolojik uygulamalarından dolayı hem endüstriyel hem de akademik alanda dikkatleri üzerlerinde toplamıştır [2]. Kimyasal ve termik karalığa sahip olup, kuvvetli asitler ve bazlara karşı da dayanıklıdırlar. 1930 yıllarından günümüze kadar ftalosiyaninler öncelikle mürekkeplerde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve giysilerin boyanmasında önemli endüstriyel ürünler arasında yerini almıştır. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında ticari kullanımları giderek önem kazanmaktadır. Son yıllarda, a-Katalizörler b-fotoiletkenler c-elektriksel iletkenler d-fotovoltaik maddeler, e-elektrokromik display (elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir) alanlarında yaygın olarak kullnılmaktadırlar [3]. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalisyonu nedeniyle ftalosiyaninler teorik kimyacılar ve spektroskopistler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır. Ftalosiyaninler, porfirinler, porfirazinler gibi metalli ve metalsiz formları mevcut olup merkezdeki oyuk çapları farklıdır. Yüksek konjugasyondan dolayı benzene göre elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarını 16 kat fazla göstermelerini çözünme problemleri engellemektedir. Ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki az çözünürlükleri, çözeltideki uygulamalarına önemli bir engel teşkil etmektedir. Ftalosiyanın molekülündeki benzen halkalarına hacimli sübstitüentler takılması

kristal haldeki moleküllerarası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve dolayısıyla organik çözücülerdeki (özellikle polar olmayan çözücüler) çözünürlüklerini belirgin bir şekilde arttırmaktadır. Bunun dışında, benzen halkalarına çeşitli süstitüentler takılarak ftalosiyanın fiziksel ve kimyasal özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Nitro, siyano grupları, trifloro metil, triflorometiltio gibi flor içeren süstitüentler, fenilsülfonil gibi elektronegatif gruplarla ftalosiyanın yükseltgen maddelere karşı stabilitesi artırılarak, bazı pratik kullanımlarına büyük bir önem kazandırılmıştır. Amino, alkoksi, fenoksi, feniltio gibi elektron verici süstitüentler elektronik spekturumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur; çözelti içinde ftalosiyanın özelliklerinin tartışılmasında en önemli nokta olarak düşünülen Q-bandındaki bu değişim oldukça önemlidir [4].

Son yıllarda ise birçok metal ftalosiyanın kompleksi, özellikle lantanit serisi bis-ftalosiyanın kompleksleri elektrokromik özellikleri sebebiyle elektrokromik display sektöründe kullanım alanı bulmaktadır. İlk polielektrokromik ftalosiyanın filmi Moskalev ve Kirin tarafından 1970 de yapılmıştır [5]. Bu çalışma değişik süstitüent ve yapılar içeren yeni çift katlı ftalosiyanın komplekslerinin sentezlenip elektrokromik materyal olarak incelenmelerini hız kazandırmıştır.

Ftalosiyanın komplekslerinin görünür bölgede adsorbsiyona ve çoklu indirgenme/yükseltgenme kademelerine sahip olmaları bütün ftalosiyanın komplekslerinin elektrokromik potansiyele sahip olduklarını göstermektedir. Fakat kinetik olarak komplekslerin elektrokromik davranabilirlikleri komplekslerin transparant materyaller üzerine hazırlanan katı filmlerinin iletkenliğine ve film içindeki elektron ve iyon hareket yollarının uygunluğuna bağlıdır. Özellikle film boyunca anyon/katyonlar ile yük taşınımı ftalosiyanın komplekslerinin renk değiştirebilme özelliğini sınırlamaktadır. Ayrıca yük ve iyon taşınımı sırasında film yapısının değişebilirliğide hazırlanacak elektrokromik malzemenin kinetik kararlılığını etkilemektedir. Bütün bu şartlar göz önüne alındığında genellikle lantanit serisi çift katlı ftalosiyanın elektrokromik materyal olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

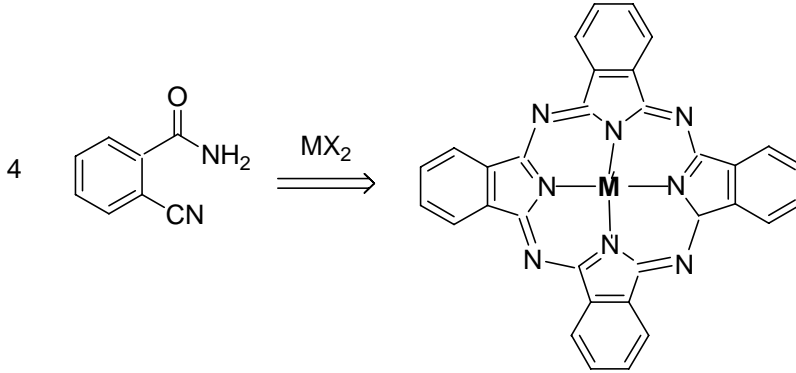
Çoğu $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ filmleri genellikle parlak yeşil renktedirler. Yeşil $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ yükseltgenğinde sarı renk almaktadır. İkinci yükseltgenme ürünleri ise kırmızı renktedir [6]. Benzer şekilde indirgenmiş türleri sırasıyla mavi ve mor renktedirler [8]. Yapılan çalışmalar $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ komplekslerinin yükseltgenme ürünleri olarak sarı ve kırmızı ve indirgenme ürünleri olarakta mavi ve mor renk alabilmelerinin polielektrokromik display olarak kullanılabilirliğini göstermektedir. $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ komplekslerinin renk değiştirme kinetiği redoks reaksiyonları sırasında anyon veya katyonların $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ filmi içine girerek indirgenmiş/yükseltgenmiş türleri nötürleme hızına bağlıdır. Bu sebeple elektrolit olarak kullanılan anyon/katyonların yük ve molekül büyüklükleri komplekslerin renk değiştirme reversibilliğini ve hızını etkilemektedirler [6,7].

Süstitüe olmamış ftalosiyanın bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden, ftalosiyanın kimyasındaki araştırmaların önemli bir diğer hedefi de çözünür ürünler elde etmektir. Bu nedenle son yıllarda çözünen tip ftalosiyanınların sentezinin artması elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite elektrokromik özellik v.s. gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi ftalosiyanalara yeni uygulama alanları açmıştır [4]. Ftalosiyanın gövdesine periferel substitüentlerin eklenmesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu tür yapılar optik ve elektrokimyasal inceleme açısından önemlidir. Bu çalışmada $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ ve mono fonksiyonel ftalosiyanınların Ag^+ , Pd^{+2} gibi katyonlarla bağlanması ile polinükleer ftalosiyanın komplekslerin olduğu Uv-Vis spektroskopisi tekniği ile açıklığa kavuşturulmuştur. Komplekslerin spektroskopik özellikleri halka konumunda elektron bağışlayan sulfonil birimleri vasıtasıyla oldukça etkilenmiştir. Elde edilen malzemelerin sentezi karakterizasyonu yapılan çalışmayla uyum içindedir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyanın Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması

Phthalocyanine” sözcüğü “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir [8]. İlk defa 1907 yılında Braun ve Tscherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten ortosiyanobenzamid’in hazırlanması sırasında koyu, çözünür olmayan bir madde olarak tesadüfen bulunan metallsiz ftalosiyanın pek ilgi çekmemiştir [8]. Şekil 2.1 de ilk ftalosiyanın sentez yöntemi gösterilmiştir.



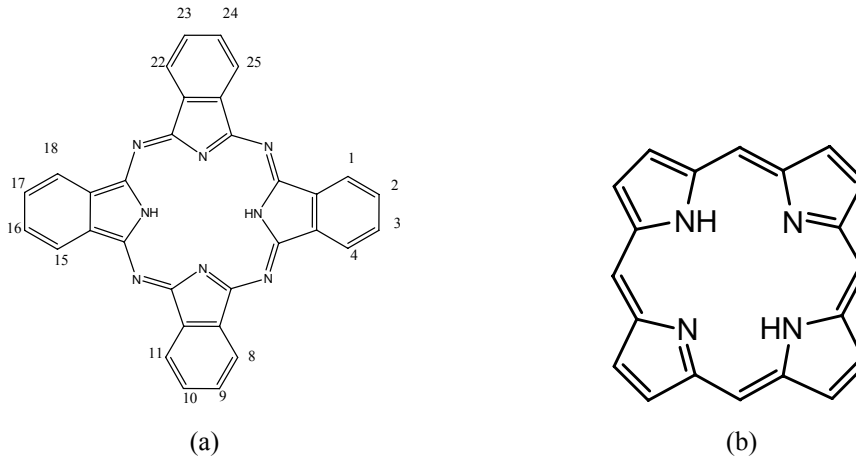
Şekil 2.1. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi

1927’de De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromoksilen ve dibromobenzen’i bakır siyanür ile ısıttıklarında koyu mavi bir bileşik olduğunu görmüşlerdir. Bu maddenin yapısı ilk araştırmalarda aydınlatılamamış, asit, baz ve ısıya karşı dayanıklılığı anlaşılamamıştır [8,9].

Ftalosiyanın eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında İskoçya boya şirketindeki üretim esnasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş kompleksin belirlenmesidir. Bu kararlı ve çözünür olmayan yan ürünün pigment özelliğinin görülmesi ile bu konu üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış, 1929

yılında bu maddenin özelliklerini içeren patent alınmıştır [10]. 1935 yılından sonra pek çok fabrikada endüstriyel üretime başlanmıştır. 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan metal iyonu ftalosiyanın halka düzleminden çıkarak makro halkadaki oyuğa uyum sağlarlar. Bu şekilde sağlanan yapı, ftalosiyanın halkaları arasında moleküller arası kuvvetlere sebep olur ve polar organik çözücülerde yapının çözünürlüğünü artırır [11].

Ftalosiyanimler 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır. Ftalosiyanimler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar. Ftalosiyanimler tetrabenzotetraazaporfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler (Şekil 2.2) [12].

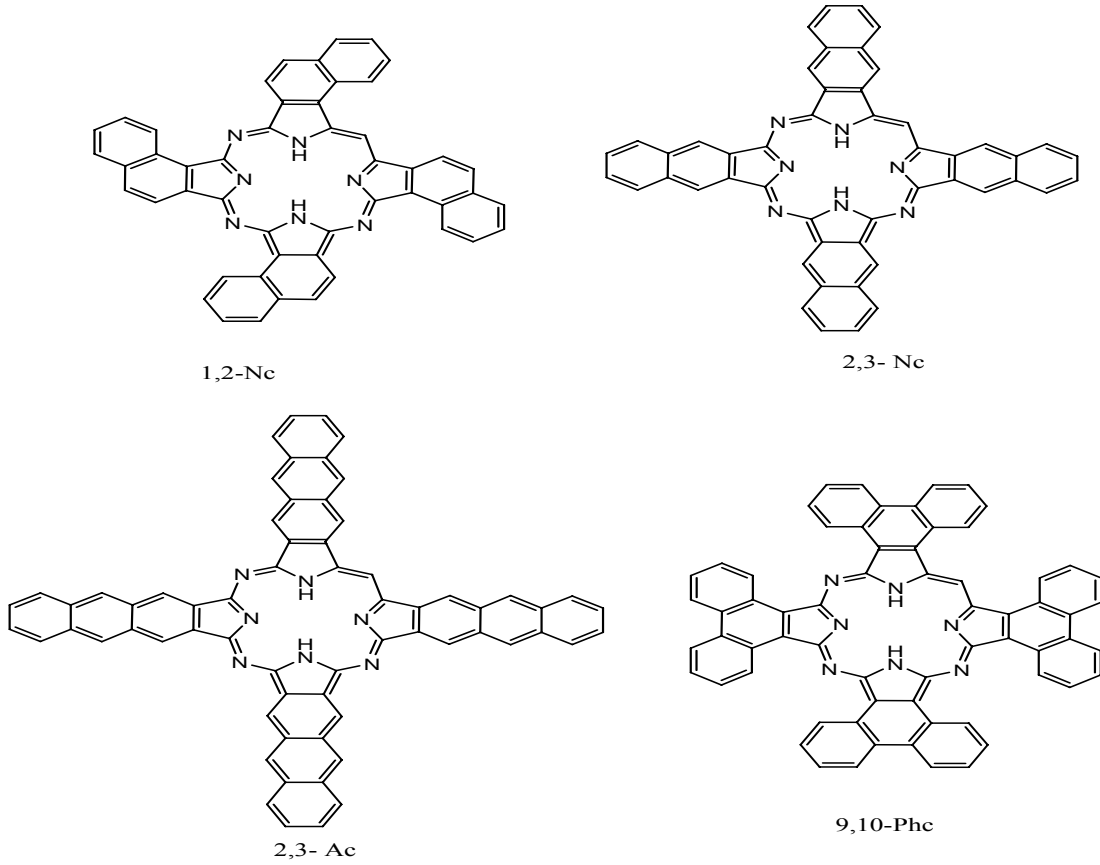


Şekil 2.2. Porfirin ve ftalosiyanim yapıları; (a) metallsiz ftalosiyanim , (b) porfirin

Metallsiz ftalosiyanimlerle yaptığı çalışmalarda Robertson ftalosiyanim molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açılarındaki ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olur [13]. Ayrıca porfirinlere göre yapıya katılan azo nitrojenleri

moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katar [14]. Ancak artan π -konjugasyonu sebebiyle ftalosiyanın halkaları arasındaki agregasyon artmakta, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalmaktadır.

Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı ilave türevleri naftalen Pc, antrasen (2,3 -Ac) ve fenantren(9, 10-Phc)Pc de ftalosiyanın ailesine dahildir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftalosiyanın (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyanın (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.3) [15].



Şekil 2.3. Naftalofthalosiyanın, antrasenftalosiyanın ve fenantroftalosiyanın

2.2. Ftalosiyenin Türleri

2.2.1. Metalsiz ftalosiyeninler

Metalsiz ftalosiyeninler (PcH_2) ftalonitril, diiminoizoindol ya da diğer başlangıç maddelerinden sentezlenebilir. Bu amaçla en çok kullanılan çözücüler pentan-1-ol ve 2- (dimetilamino)etanol gibi hidrojen donorlu çözücülerdir. Reaksiyonun verimini artırmak için DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) gibi bazik katalizörler kullanılabilir.

Eğer lityum ya da sodyum alkoloidler gibi bazik reaktifler kullanılırsa ftalosiyenin alkali metal kompleksleri (metalliftalosiyenin) oluşur. Bunu takiben elde edilen ürün asit ve su ile yıkanarak kolayca metalsiz ftalosiyenin (PcH_2) elde edilir [16]. Reaksiyonun gerçekleşmesi için eğer şiddetli şartlar gerekirse çözücü olarak hidrokinon da kullanılabilir [17].

2.2.2. Metalli ftalosiyeninler

Metalli ftalosiyeninler, non-lineer optik, Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinde ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılırlar. Bu nedenle ayrıntılı bir biçimde ele alınmışlardır. Metalli ftalosiyeninlerle ilgili bu kadar geniş araştırma ve çalışma yapılmasının nedeni çok iyi elektriksel özellikler göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturma yetkinlikleridir. Ayrıca moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilerek özellikleri incelenebilir [18].

Kolay çözünebilen ftalosiyeninler çözünürlüğü az olanlara göre daha ılımlı şartlar altında reaksiyon verirler. Bu durum substituentlerin termal kararlılığıyla alakalıdır. Son zamanlarda ftalosiyeninlerin sentez reaksiyonlarıyla ilgili olarak daha ılımlı koşullar araştırılmaktadır. Özellikle reaksiyon sıcaklığının düşürülmesiyle ilgili çalışmalar başarıya ulaşılmıştır. Bu tip reaksiyonlar günümüzde pentan-1-ol ya da uygun bir alkolün kaynatma sıcaklığında kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Metalli ftalosiyeninlerin reaksiyonlarında katalitik miktarda baz olarak 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU) kullanılmaktadır. Linstead'ın metodunda

kullanılan lityum alkoksitler, uygun bir metal tuzu ilavesiyle diğerk metal ftalosiyanın türleri içerisinde kolayca taşınabilen bir lityum ftalosiyanın intermediat oluşumuna sebebiyet vermektedir. Ayrıca sülfirik asitle muamele edilerek metallsiz ftalosiyanın (PcH₂) oluşmaktadır [19].

Yukarıda açıklanan metodlar merkez atomu farklı (Cu, Zn, Ni, Pt, Lu v.b.) değişik ftalosiyanın türevlerinin sentezinde kullanılabilir. Ancak bu metodlar bütün metalli ftalosiyaninlere uygulanamaz. Örneğın, silikon ftalosiyanın, rutenyum ftalosiyanın ve bor subftalosiyanın sentezi daha şiddetli şartlar gerektirir [19].

2.2.3. Polimer ftalosiyaninler

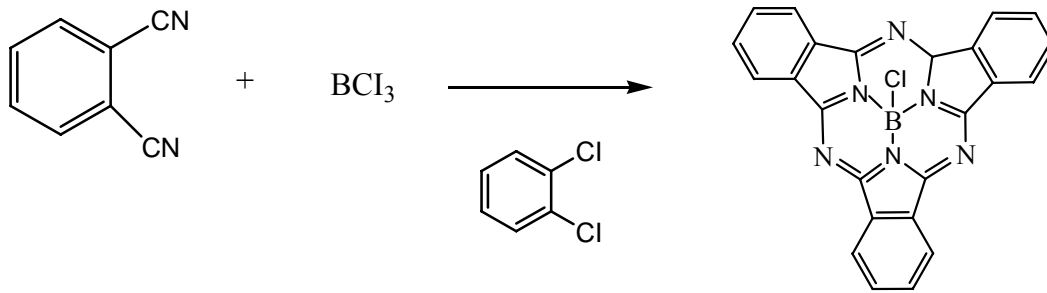
Polimer tarzındaki ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğerk ftalosiyanın türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzındaki ftalosiyaninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğerk ftalosiyanın türlerine oranla oldukça azdır.

Polisiklopolimerizasyon reaksiyonu için 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler; değişik türde —oksi, -arilendioksi ve — alkilendioksi grubu bağılı diftalonitril türevleriyle diğerk nitril ve tetrakarboksilik asit türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyaninler elde edilir. Bu polimerler yaklaşık 500 °C'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarıiletken polimerlerin iletkenliğı düşük molekül ağırlıklı ftalosiyaninlerinkinden 10⁻⁷-10⁻² Scm⁻¹ daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler [20]. Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden soksilet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poliizoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanın yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyaninler, reaktantların stokiometrik oranlarda, uygun

reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanın biriminin dianyonik formu oluşur [20].

2.2.4. Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler ilk defa Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.4) [21].



Şekil 2.4. Ftalonitril üzerinden subftalosiyanın eldesi

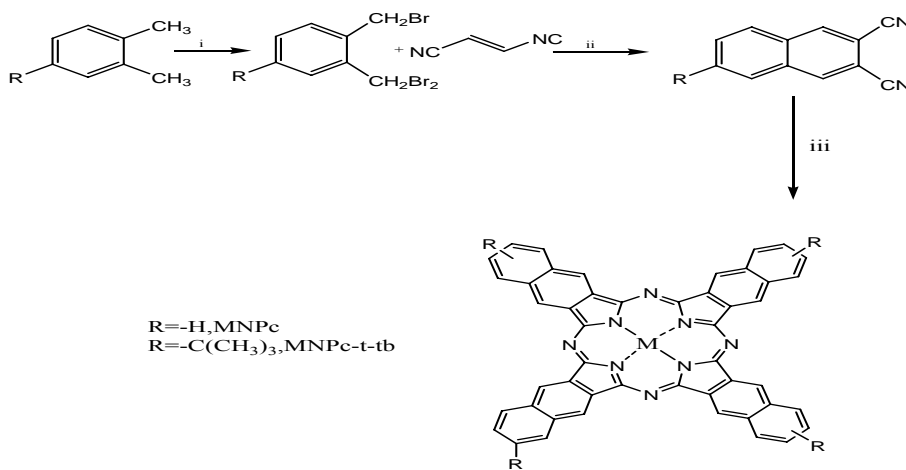
Subftalosiyaninler delokalize olmuş 14- π elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-Vıs spektrumunda şiddetli pikler veririler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyaninlerin diğer bir türü de subnaftaftalosiyaninlerdir. Subnaftaftalosiyaninler delokalize olmuş 20- π elektronu ihtiva eden konjuge sistemlerdir. Subnaftaftalosiyaninler de UV-Vıs spektrumunda 276 ve 651 nm’de soret ve Q bandı benzeri pikler verirler. Gerek subftalosiyaninler gerekse de subnaftaftalosiyaninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyaninlerin kristal yapılan aydınlatılmış olup “kase” biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kasenin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır.

Subftalosiyaninler diğer ftalosiyaninler gibi olağanüstü optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Subftalosiyaninler, non-lineer optik özellikleri ve çok büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları nedeniyle diğer ftalosiyaninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça uygundur.

Molekülün halka kısmındaki elektron verici (donör) bir grupta elektron çekici bir grup yer değiştirdiğinde elektronik özellikler çok az değişir. Sonuç olarak subftalosiyanın aksiyel pozisyonundaki ligandın değiştirilmesi elektronik özelliklerinde çok az değişikliklere neden olur [21]. Subftalosiyaninlere benzo gruplarının eklenmesiyle elde edilen subnaftaftalosiyaninlerde λ_{\max} 'ın 100 den daha büyük olduğu görülür.

2.2.5. Naftaftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin diğer bir türevi de naftaftalosiyaninlerdir. Naftaftalosiyaninler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740–780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyaninler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyaninlerin 1, 2-NPc ve 2,3-NPc olmak üzere iki ana sınıfla yapısı aydınlatılabilmektedir. Naftaftalosiyaninler (NPc) ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi NPc'lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, foto iletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [22]. Naftaftalosiyanin Şekil 2.5 'de gösterilen en bilinen sentezi Lukyanest ve arkadaşları tarafından orjinal olarak geliştirilmiştir [22].



Şekil 2.5. Naftaftalosiyaninlerin Sentezi (NPc). Başlangıç maddeleri ve şartları: i. N-Bromsüksinimid, ışık benzoilperoksit, karbon tetra klorür (çözücü) ii. Susuz sodyum iyodür, DMF, 80°C iii. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu

2.2.6. Süper ftalosiyanimler

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanimin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyanimin (SPc) elde edilir. Süperftalosiyanimler 22 π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyanimler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanim çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å ya da 1.85-2.05 Å'dür. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama 0.20 Å'luk bir sapma ile ftalosiyanim çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süper ftalosiyanimlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nmde yoğun bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir band gözlenir. Bu bandlar diğer ftalosiyanim türlerinde gözlenen soret ve Q banlarının analoglarıdır.

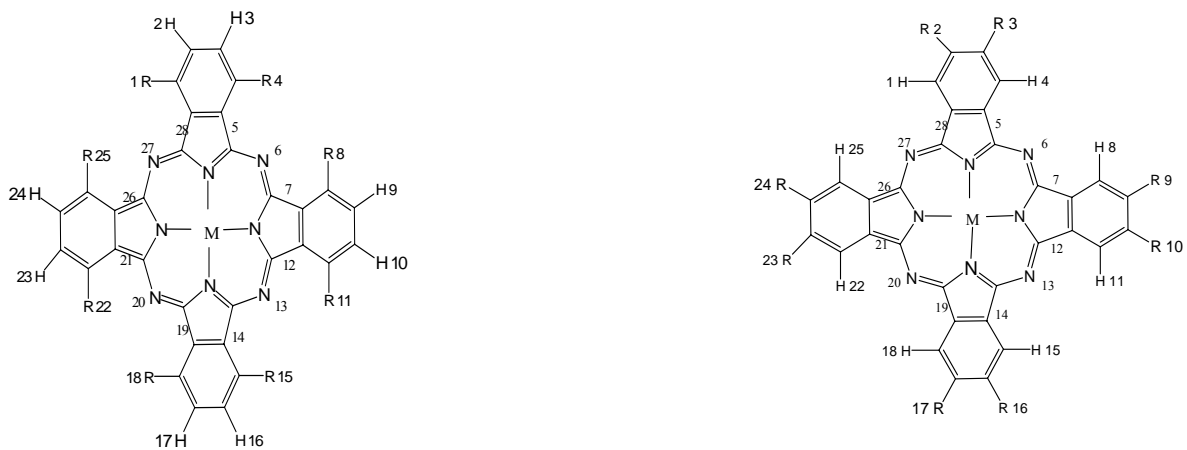
Süper ftalosiyanimlerin asitlerle, metalli ftalosiyanimlerin ve porfirin koordinasyon komplekslerinin kolayca demetalasyon (makrosiklik yapıdan metal iyonunun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik bir şekilde ftalosiyanim çekirdeğinin süperftalosiyaniminden (beş tane iminoizoindol ihtiva eden makrosiklik yapı) dört tane iminoizoindol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyanim türlerine büzülmesine neden olur. Uranyumdioksit süperftalosiyaniminden uranyum iyonunun Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ya da Fe^{+3} ile yer değiştirme girişimleri benzer yapıları dört alt birimli metalliftalosiyanim türevlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip Sn^{+2} ve Pb^{+2} ile yapılan denemeler de aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyanimlerin, dört alt birimli Pc türevlerine büzülme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyanimlerin kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir. Süperftalosiyanimlerin 'H-NMR spektrumları diğer ftalosiyanim türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştığını gösterir [22].

2.2.7. Çözünür ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyanin çekirdeği etrafındaki periferal substituentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesiyle ve metalli ftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyel ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir [23]. 2,3,9,10,16,17,23,24- ya da 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarındaki her bir substituentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oktasubstitue ftalosiyaninler, 2,3- ve 1,4- substitue yapılar olarak isimlendirilirler. Bu yapılar Şekil 2.6 da gösterilmiştir.

Bu yapılar, 4-,4,5- ve 3,6- substitue ftalonitriİerden elde edilebilir. Bu genel tetra ve oktasubstitue ftalosiyaninler yanında 1,3,8,10,15,1,7,22,24-oktasubstitue ve 1,2,4,8,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hekzasubstitüe ftalosiyaninler sentezlenmiştir.

Çevresel olarak en fazla araştırılmış substitue çözünür ftalosiyaninler, tetra ve oktasubstitue ftalosiyaninlerdir. Genelde tetrasubstitue ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, okta-substitue analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetrasubstitue ftalosiyaninlerin dörtyapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesidir [24].

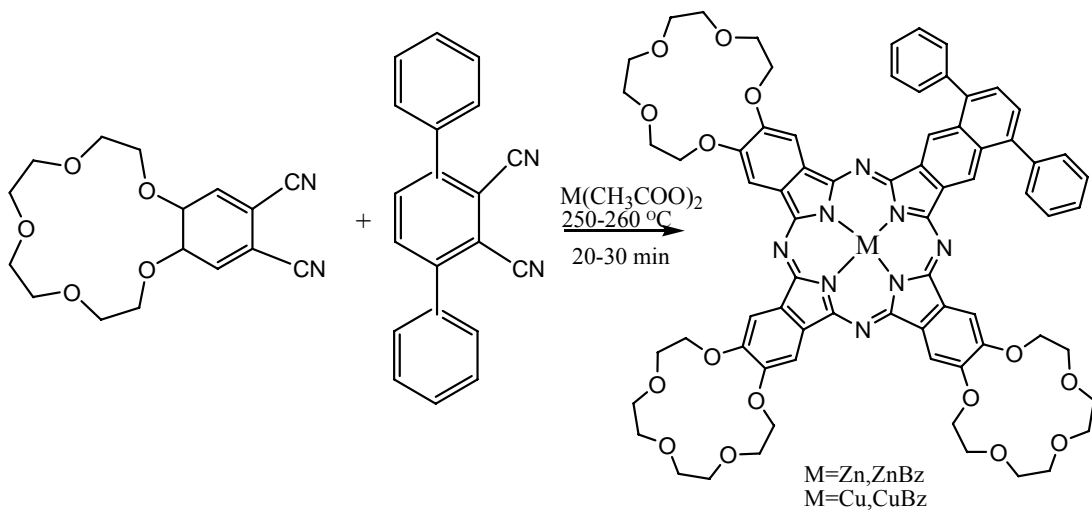


Şekil 2.6. 1,4-sübstitüe Ftalosiyanin; 2,3- sübstitüe Ftalosiyanin

2.2.8. Asimetrik Ftalosiyanimler

Asimetrik ftalosiyanimler, asimetrik substitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-substitue hali) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Asimetrik monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosiyanimlerin dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar.

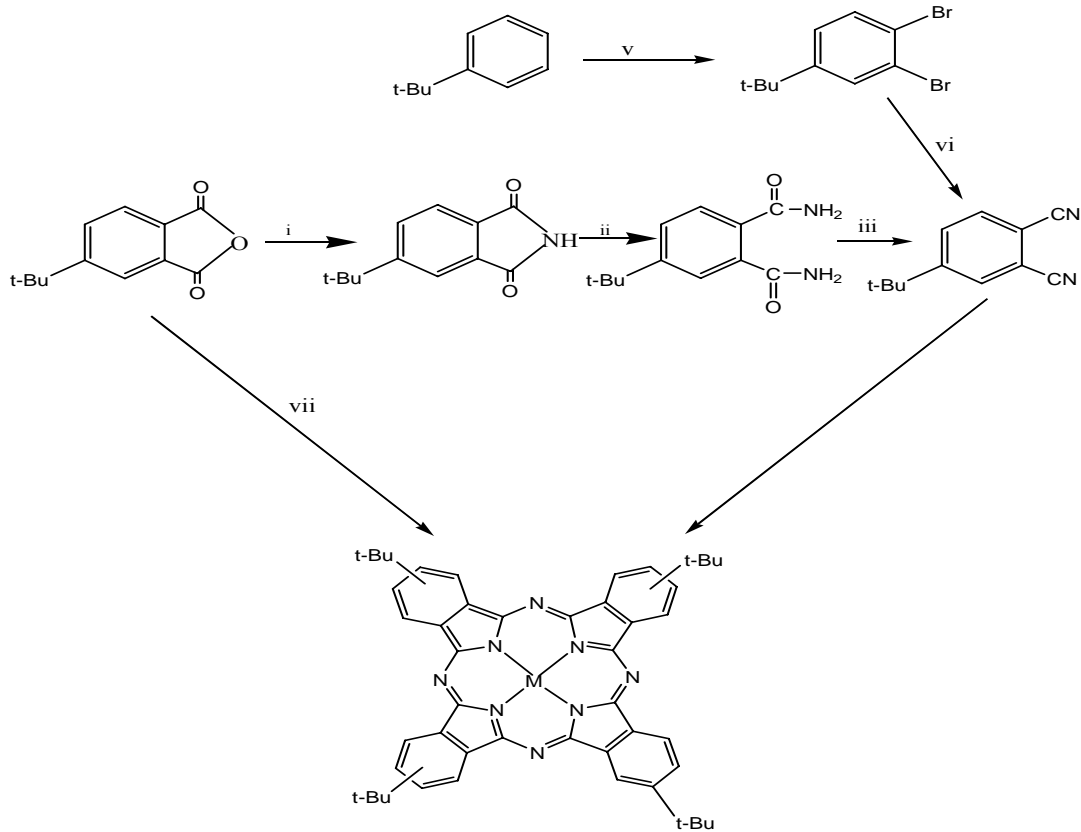
İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi için dört tane metod mevcuttur. Bunlar, polimer destek yöntemi [25], subftalosiyanimlerin büyümesi [26], izoindolin-diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin'in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyon [27]. İlk iki metodla, periferel gruplardan üçü aynı olup dördüncüsü farklı olan tek bir ürün elde edilir. Üçüncü metodla, iki tane özdeş izoindolin birimi ihtiva eden D_{2h} simetrisinde doğrusal bir ürün elde edilir. Son yöntemde ise iki farklı ftalonitrilin birbiri ile kondenzasyonu ile altı farklı ftalosiyanim oluşur. İki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB türünde tek bir ürün sentezi, Kobayashi ve arkadaşlarınca yapılmıştır. Bu sentez iki ekivalent disiyano-15-taç-5, iki ekivalent 3,6-difenilftalonitril ve 0,5 ekivalent çinko (II) veya bakır (II) asetat 250-260° C'de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç kez farklı çözücü sistemleriyle bazik alümina kolondan geçirilmiştir (Şekil 2.7) [28].



Şekil 2.7. AAAB tipinde asimetrik ftalosiyanim sentezi

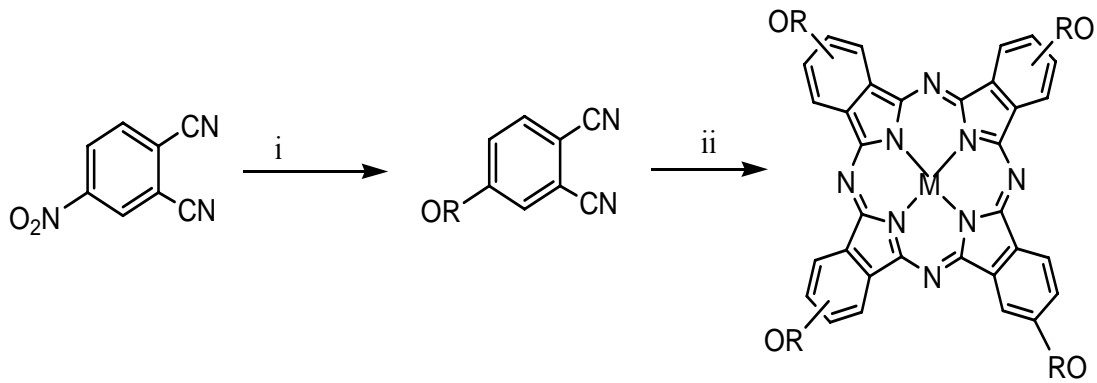
2.2.9. Tetra süstitüe ftalosiyeninler

Tetra-terziyer-bütül ftalosiyenin (MPC-t-tb) en yaygın çalışılan ftalosiyenin türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli süstitüentlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünlüğe sahip olmalarıdır. İlave olarak, terziyerbütül grupları ftalosiyenin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. İlk kez Şekil 2.8'de gösterilen sentez yolu kullanılarak Luk'yanets'in grubu tarafından sentezlenmiş [29] ve bu sentezlere ilaveler 1982'de Hanack ve arkadaşları tarafından da yapılmıştır [30]. Alternatif olarak daha kısa sentez yolu (Şekil 2.8 v ve vi) terziyer-bütül-benzenden ftalonitril ve ftalonitrilden de ftalosiyenin sentezi şeklinde verilmiştir [31]. İlave olarak 4-terziyer-bütülftalik anhidritten de MPC-t-tb'nin sentezi yapılmaktadır (Şekil 2.8 vii) [32]. 4-terziyer-Bütülftalonitril, H₂Pc-t-tb ve bazı metal türevleri ticari olarakta mevcuttur.

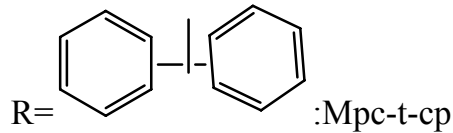


Şekil. 2.8. MPC-t-tb'nin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre, ısı. ii. Amonyak. iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon iv. Ftalonitril tetramerizasyonu v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. vi. CuCN, DMP, kaynatma vii. Metal tuzu ve üreyle eritme MPC-t-tb'nin yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır.

Tetra-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılan yaygın diğer bir yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübstütisyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla sübstütüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.9). Faydalı malzeme özelliklerine sahip pek çok tetra-sübstitüe ftalosiyeninler bu yolla hazırlanır [33]. Özellikle, tetra-kümilfenoksi ftalosiyeninler (MPc-t-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyeninlerin (MPc-t-np) ileri teknoloji malzemeler alanında önemleri büyüktür.



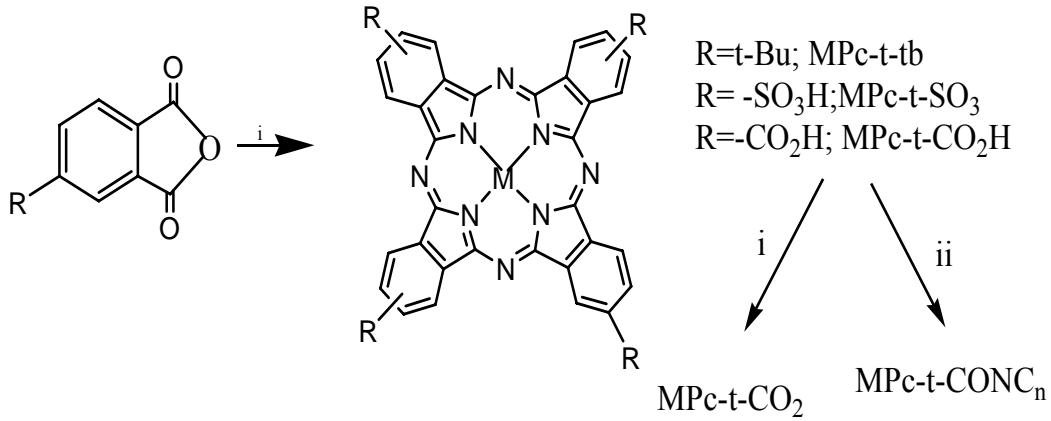
R=-CH₂C(CH₃)₂:MPc-t-np



R-CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_nOCH₃:MPc-t-(EO)_nC₁.

Şekil 2.9. Tetra sübstütüe ftalosiyenin sentezi; başlangıç maddeleri ve şartlar. i. alkol, susuz K₂CO₃, DMF, 50°C. ii. ftalonitril siklotetramerizasyonu [33].

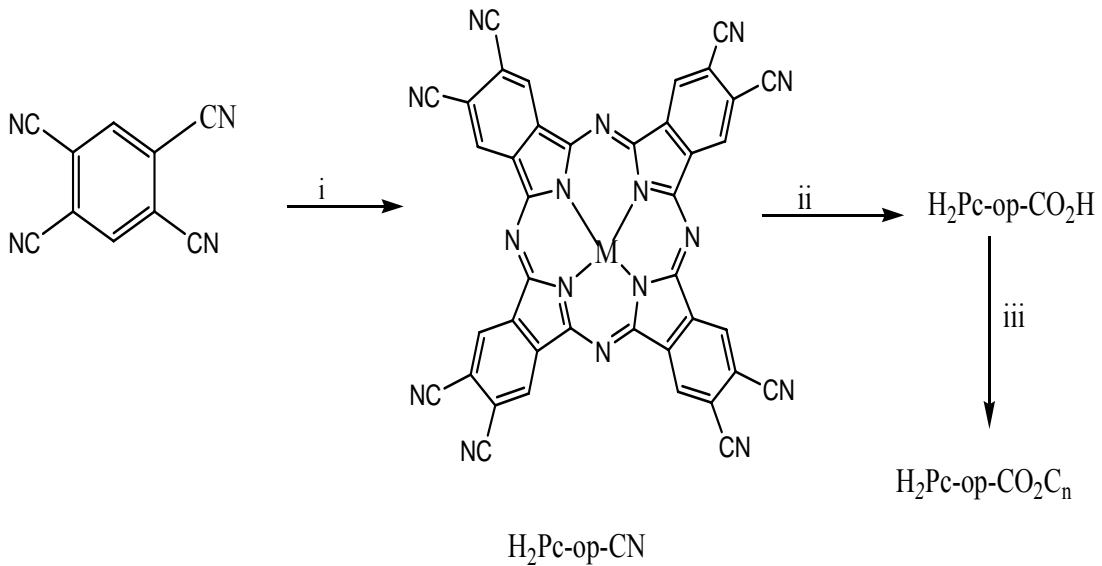
Suda çözünen MPc-t-SO₃H ve MPc-t-CO₂H türevleri gibi tetra-sübstitüe metal ftalosiyeninlerin (M=Cu, Ni, Fe, Zn, vb) sentezi için uygulanan bir başka yol ise sübstütüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur (Şekil 2.10) [34]. MPc-t-CO₂H uygun alkollerle esterleştirilebilir.



Şekil 2.10. Tetra süstitüe MPCs sentezi için ftalik anhidrit yolu; başlangıç maddeleri ve şartlar. i. üre ve metal tuzu ile eritme ii. asit klorür oluşturmak için tiyonül klorür bunu takiben uygun alkol ile reaksiyon. iii. asit klorür yapmak için tiyonül klorür, bunu takiben uygun alkil aminle reaksiyon

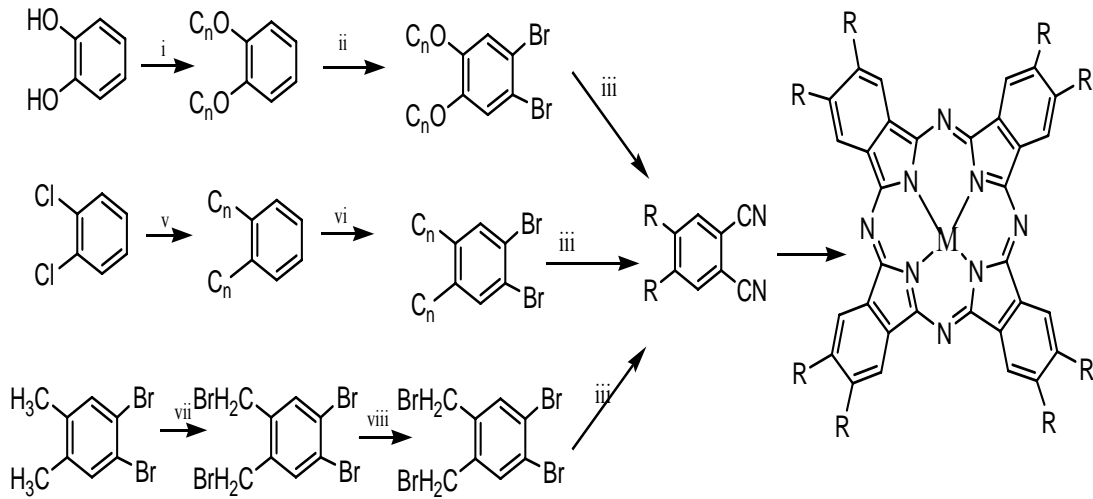
2.2.10. Periferal okta(op)-süstitüe ftalosiyeninler

Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyano benzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyenin ($\text{H}_2\text{Pc-op-CN}$) hazırlanabilir (Şekil 2.10) [35,36]. $\text{H}_2\text{Pc-op-CN}$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen $\text{H}_2\text{Pc-op-CO}_2\text{H}$ 'ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir, Sıvı kristal $\text{H}_2\text{Pc-op-CO}_2\text{C}_n$ sistemi hazırlanabilir (Şekil 2.11) [37].



Şekil 2.11. $\text{H}_2\text{Pc-op-CN}$ ve türevleriniiii sentezi; başlangıç maddeleri ve şartlar: i. lityum, propanol, kaynatma. ii. sulu baz kullanılarak hidroliz. iii. tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon

Makul uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-C_5H_{11}$) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-op-C_n), bir eter bağı (MPc-op-C₁OC_n)ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op-OC_n) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde CuCN kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.12) [35].



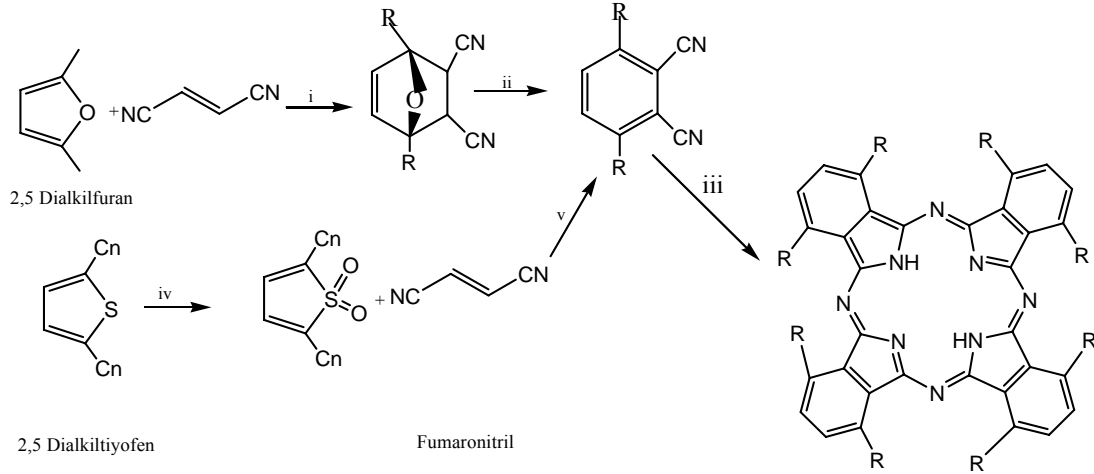
$R = -OCH_{2n+1}$; MPc-op-OC, $R = -C_nH_{2n+1}$; MPc-op-C_n, $R = -CH_2OCH_{2n+1}$; MPc-op-C₁OC_n, $R = -O(CH_2CH_2O)_nCH_3$; MPc-op-(OE)_nC₁

Şekil 2.12. 2,3 ,9, 10,16,17,23 ,24-Okta-süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi; başlangıç maddeleri ve şartlar: i. uygun alkil halojenür, KOH ve faz transfer katalizörü, 100°C. ii. brom, CH₂Cl₂, 0 °C. iii. bakır(I) siyanür (CuCN), DMF, geri soğutucu altında kaynama (150°C). iv. ftalonitrilsiklotetramerizasyonu. v. uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynama, 48 h. vi. brom, demir katalizörü, diklorometan, 24 saat vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbondiklorür. Viii. uygun alkol, baz katalizör

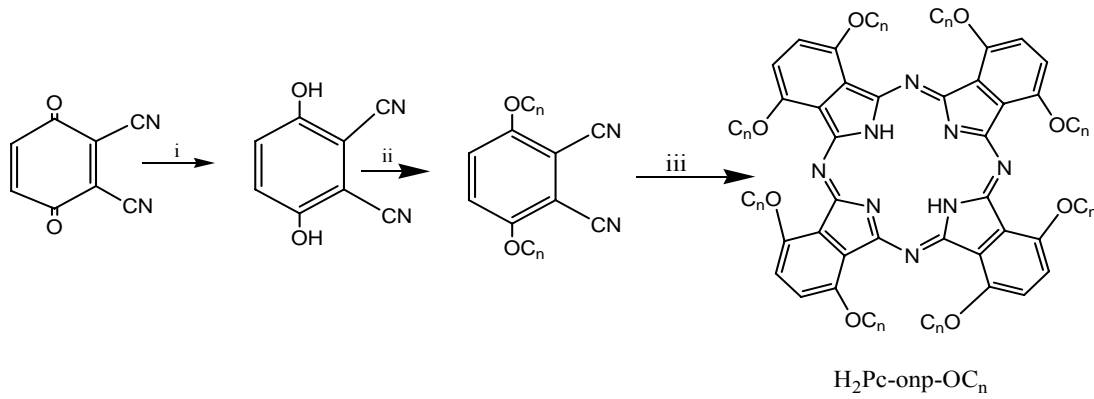
2.2.11. Non-periferal okta(onp)-süstitüe ftalosiyeninler

Cook ve arkadaşları sıvı kristal özellik gösteren non-peripheral okta-alkilsüstitüe ftalosiyeninleri (MPc-onp-C) sentezlemek için iki yeni metot geliştirdiler [38]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.13). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. 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 ftalosiyanın sentezinde de bu yol kullanılır. Şekil 2.14 de Non-peripheral Okta-süstitüe Ftalosiyanın ve Naftaloftalosiyanın sentezi gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Non-periferal okta-süstitüe ftalosiyanın sentezi ($H_2PC-onp-C$); başlangıç maddeleri ve şartlar: i. aseton, $0^\circ C$ ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran. $-78^\circ C$, sulu çalışma iii. lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. klorbenzoik asit, diklormetan v. $200^\circ C$

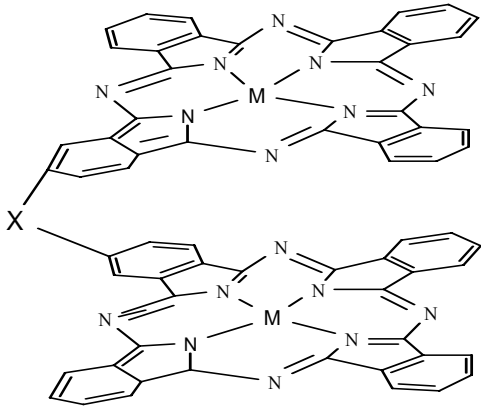


Şekil 2.14. Non-peripheral okta-süstitüe ftalosiyanın ve naftaloftalosiyanın sentezi ($H_2Pc-onp-C$); başlangıç maddeleri ve şartlar: i. sulu çözeltide sodyum metabisüfitle indirgeme ii. uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat iii. lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz

2.2.12. Dimer-trimer ftalosiyeninler

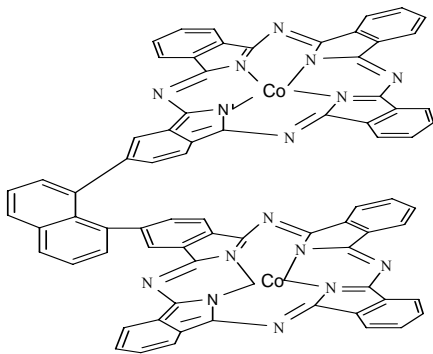
Monomerik türler yanında, birden fazla ftalosiyenin merkezi içeren dimerik ve trimerik yapıda birçok ftalosiyenin bileşigide bilinmektedir. Bu kapsamda sıralanabilecek dimer ve trimer yapı türleri ;

2.2.12.1.Köprü konumunda bir grupta birbirine bağlı metalli ftalosiyenin dimerleri ;



Şekil 2.15. Köprü konumunda dimer ftalosiyenin

Bu tür yapılarda kullanılabilir bağlayıcı gruplar; X: O, N, C, I₂, naftalin, antrasen, taç eter, gibi gruplardır. Metal merkezi olarakta; M: Al, Si, Mn, Fe, Ru, Sb, Bi, Co, Cr, gibi metaller kullanılabilir.



Şekil 2.16. Köprü konumunda bir grupta bağlı dimer ftalosiyenin [39]

Bu tür ftalosiyanimler aşağıdaki yöntemlerle hazırlanmaktadır:

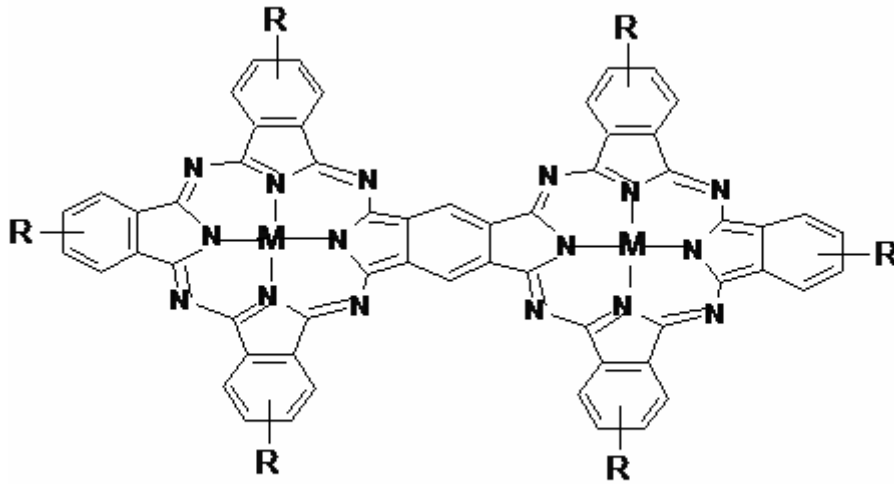
- μ -okso Pcs: MPc(OH) türü ftalosiyanimler'in yüksek sıcaklıkta süblimasyonu ve MPcs türlerinin dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF), dioksan içinde reaksiyonundan,

- μ -nitrido Pcs : MPc yada (MPc)₂O türü ftalosiyanimler'in NaN₃ ile ısıtılmasından,

- μ -karbido Pcs : MPc türü ftalosiyanimler'in CCl₄ ile indirgeyici maddeler (demir tozları, gibi) varlığında reaksiyonundan,

-Di- μ -iyodo Pcs: Metal tuzu ve ftalonitrilin I₂ buharı altında reaksiyonundan elde edilebilir.

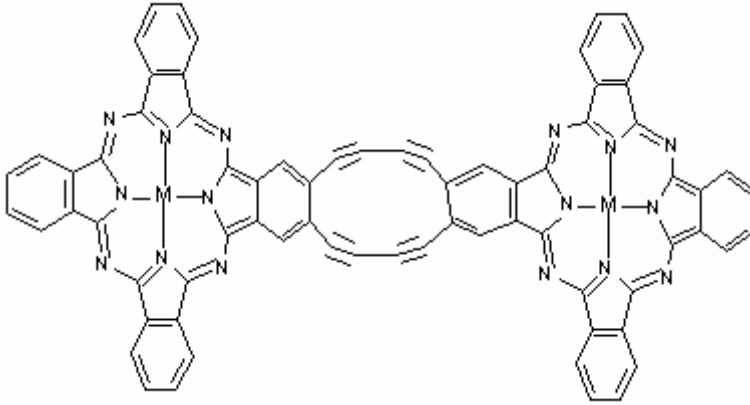
2.2.12.2 Direkt olarak aromatik halka üzerinden bağlanan dimerler;



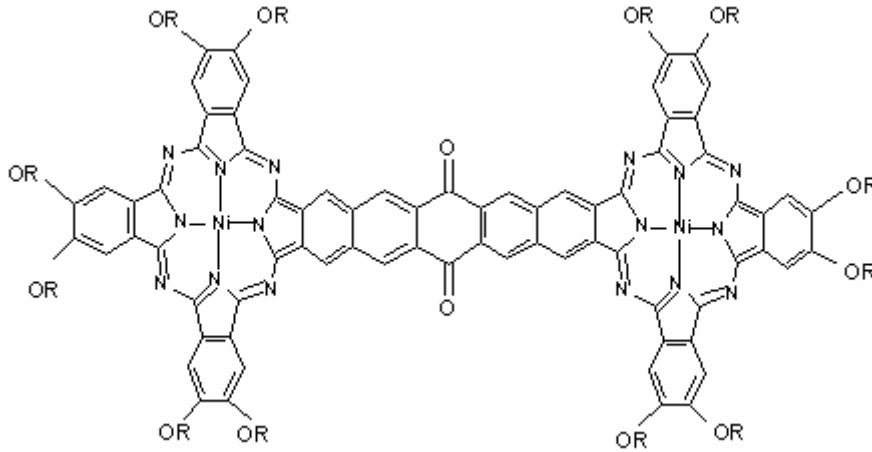
M: H₂, Cu, Zn, Mg, Fe R: H, CH₃, Propil, 1-naftil, CH₃COONH-

Şekil 2.17. Aromatik halka üzerinden bağlı dimer ftalosiyanim

2.12.3. Bir grupta birbirine düzlemsel şekilde bağlı ftalosiyaninler



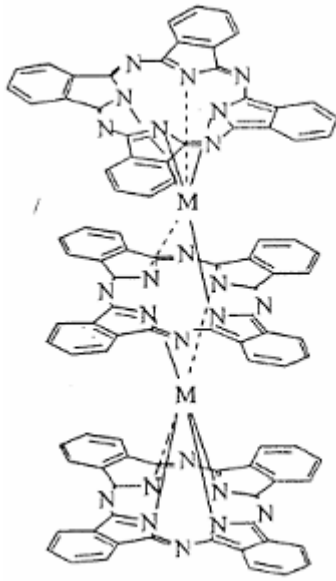
Şekil 2.18. Birbirine düzlemsel şekilde bağlı dimer ftalosiyanın [40]



Şekil 2.19. Bir grupta birbirine düzlemsel şekilde bağlı ftalosiyanın [41]

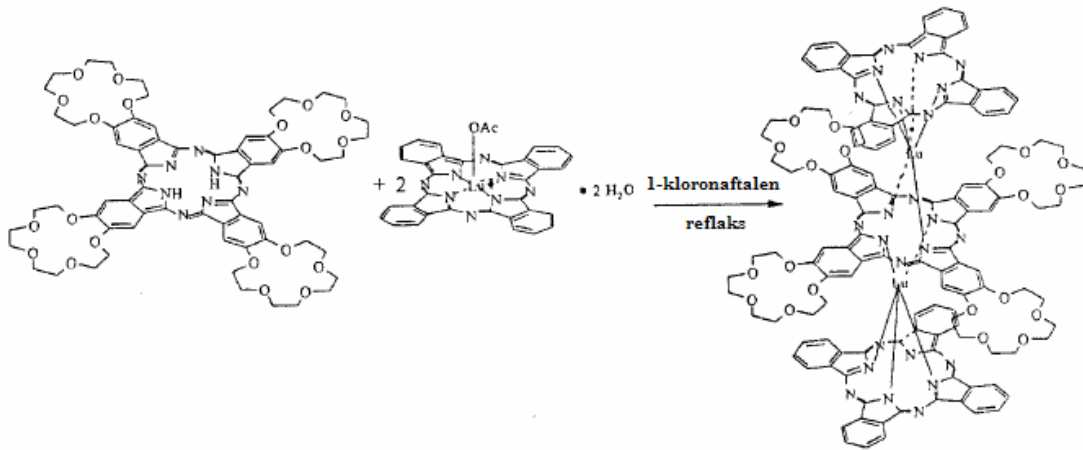
2.2.13. Üç katlı ftalosiyanın trimerleri

Triple-decker ftalosiyanın kompleksleri (Pc_3M_2) bis ftalosiyanın sentezinden farklı stokiyostride lantanit tuzları ile ftalonitrilin ısıtılması ile elde edilir. Başka bir yöntemde 1-kloronaftalen veya oktan-1-ol içinde metallsiz ftalosiyanın ile lantanit (III) asetat'ın muamelesinden elde edilir.



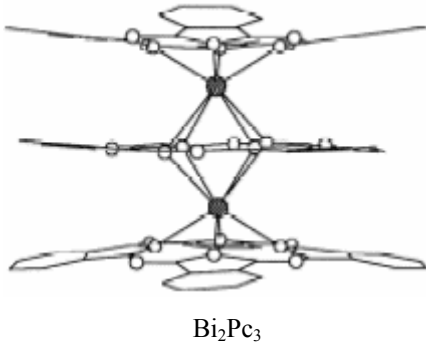
M= Nd, Gd, Er, Yb, U, Ti

Şekil 2.20. Üç katlı ftalosiyanın sentezi



Şekil 2.21. Üç katlı ftalosiyanın sentezi

X-ışını sonuçları, bu yapıdaki üç halkanın ana düzlemlere tamamen paralel ve M-M aksisine tamamen dik olduğunu göstermiştir. Dıştaki ftalosiyanın halkaları, dışa doğru bükülmüştür (Şekil 2.22).

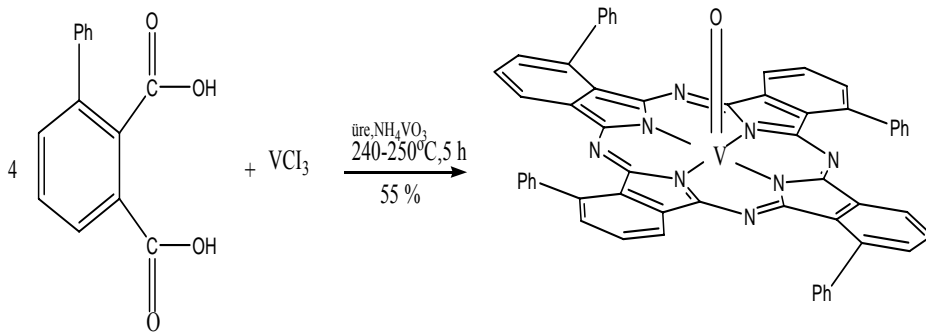


Şekil 2.22. Bi_2Pc_3 x-ray yapısı

2.3. Ftalosiyanın Eldesi

2.3.1. Ftalik asit üzerinden

3-Fenil ftalik asit [4], NH_4VO_3 'ün katalitik miktarının varlığında üre ve VCl_3 ile 245- 250 °C'de beş saatlik bir zaman limitinde eritilir. Soğutulduktan sonra, kompleks ilk önce HCl ile daha sonra NaOH ile kaynatılarak temizlenir. Sonra da kolon yapılır (Şekil 2.23).

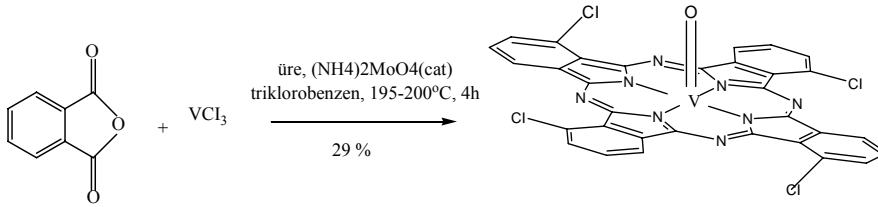


Şekil 2.23. Ftalimidler üzerinden ftalosiyanın eldesi

2.3.2. Ftalik anhidrit üzerinden

Ftalik anhidrid türevleri, ftalosyanin oluşumunda tipik başlatıcılar değildir. Kullanımları substituentlerin ftalimid yada ftalonitril gibi anhidridin nitrojen türevlerine dönüşünün ispatlandığı durumlardır.

3-Kloroftalik anhidrit, üre ve VCl_3 'den oluşan bir karışım, $[(NH_4)_2MoO_4]$ veya $[H_4VO_4]$ 'ün varlığında 195–200 °C'de triklorobenzen içerisinde dört saat karıştırılır. Soğutulduktan sonra süzülür, metanol ile yıkanır. 800 C'de % 3 HNO_3 ile muamele edilerek karıştırılır. Konsantre H_2SO_4 ile muamelesinden sonra kompleks su ile çöktürülür (Şekil 2.24).

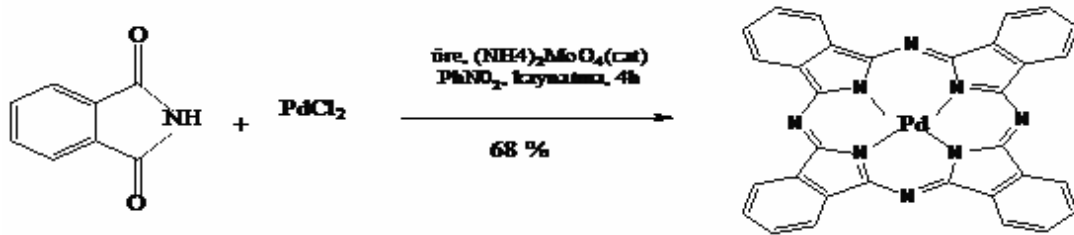


Şekil 2.24. Kloro ftalik anhidrit üzerinden ftalosiyenin eldesi

2.3.3. Ftalimidler üzerinden

Çoğu ftalosyanin sentezi, ftalimidler ile başlamaz. Bu, içerdikleri oksijen nedeniyle olabilir. Çünkü, yüksek sıcaklıklarda metal-oksijen bağı sentez boyunca farklı metallerle oluşabilir.

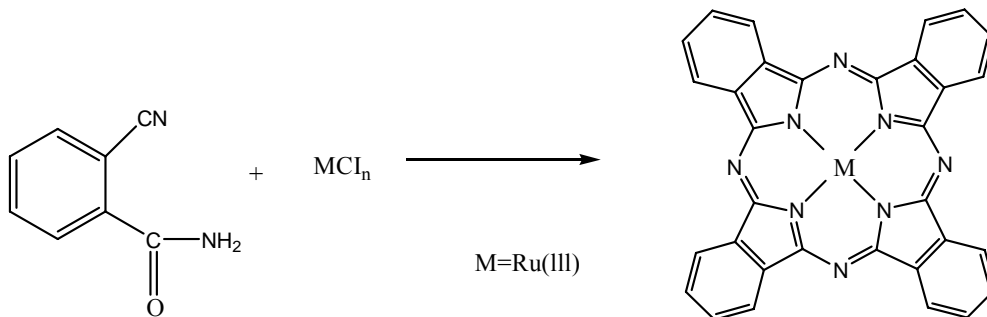
$PdCl_2$, ftalimid ve üre, katalizör olarak $(NH_4)_2MoO_4$ 'ün varlığında dört saat $PhNO_2$ içerisinde kaynatılır. Sonuç bileşiği, sırası ile propan-2-ol, % 2-3 NaOH ve % 2-3 HCl ile yıkanarak temizlenir. Elde edilen PdPc, konsantre sülfürik asitle dört kez kristallendirilir (Şekil2.25) [4].



Şekil 2.25. Ftalimid üzerinden ftalosiyanın eldesi

2.3.4. 2-Syanobenzamid üzerinden

İlk ftalosiyanın CuPc, 2-syanobenzamidin hazırlanışı esnasında keşfedildi. RhCl_3 , 2-syanobenzamid ve naftalenden oluşan bir karışım, bir saat ısıtılır. Ele geçen mavi katı glasiyel asetik asit ile renksiz bir çözelti oluşuncaya kadar sokslet cihazında ekstrakte edilir. Fazla olan asetik asiti uzaklaştırmak için 100°C'de on iki saat kurutulur (Şekil 2.26).

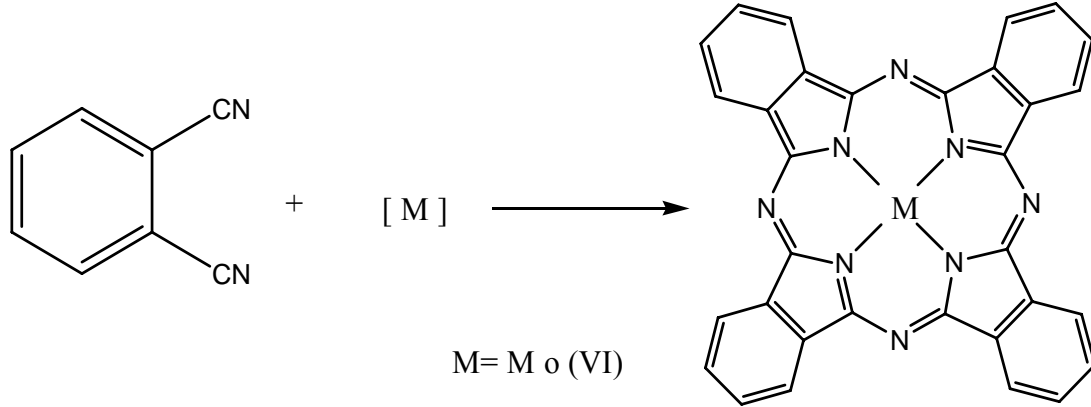


Şekil 2.26. 2-Syanobenzamid üzerinden ftalosiyanın eldesi

2.3.5. Ftalonitril üzerinden

Süstitüe olmayan ftalosyaninler, metaller, alaşımlar, metal tuzlan yada metal koordinasyon bileşikleri ile ftalonitrilin reaksiyonunu takiben birleşirler. Bu bileşikler ve ftalonitrilin bir karışımı, ftalonitrilin erime noktasının üzerinde solventsiz ısıtılır.

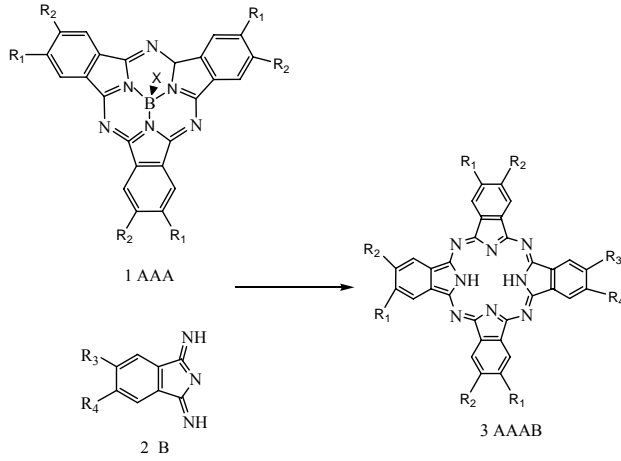
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve ftalonitril ile beraber, kapalı bir vakum sisteminde, 270°C 'de 45 dakika ısıtılır. Ele geçen mavi katı, sulu KOH ve H_2O ile yıkanır. Sonra alkol ve aseton ile renksiz oluncaya kadar yıkanır. Daha sonra butan-2-ol ile altı saat sokslet cihazında ekstraksiyona tabi tutulur (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Ftalonitril Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

2.3.6. Halka büyümesi ile beraber subftalosiyanınlar üzerinden

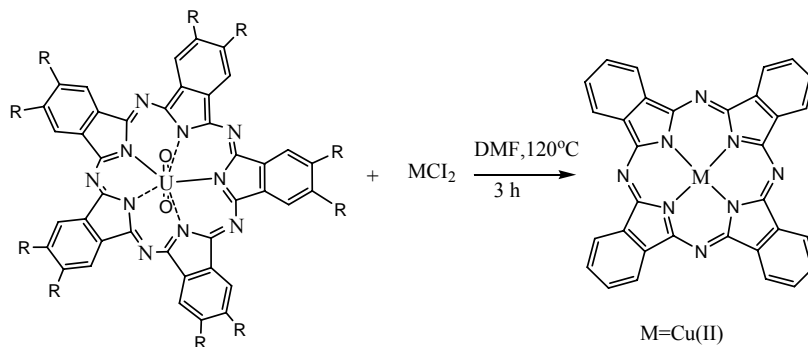
Kloroboron 2,3,9,10,16,17-hekza (hekzilsulfonil) subftalosyanin (IAAA, $\text{R}^1\text{-R}^2 = \text{SC}_6\text{H}_{13}$), izoindolindiimin (2B, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$), susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO'dan oluşan bir karışım, argon altında 80°C 'de dört saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, karışım etanol ile seyreltilir ve yapışkan katı ayrılır. Bu katı etanol ile ısıtılır ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlenir. Ele geçen gri ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. Subftalosiyenin üzerinden ftalosiyenin eldesi

2.3.7. Halka büzülmesi ile superftalosiyeninler üzerinden

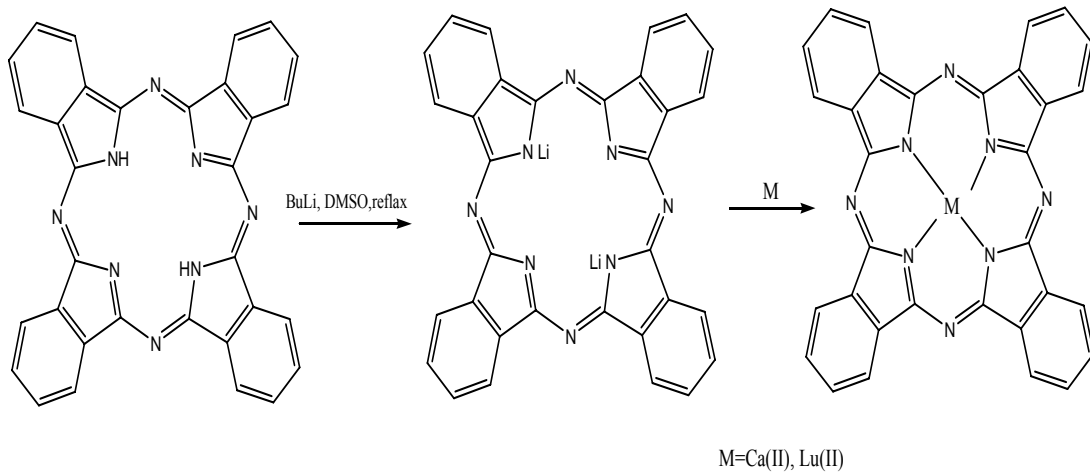
Asit ya da diğer metal iyonların varlığında, beş üniteli bir superftalosiyenin makrosikliği, metal ftalosiyeninler yada metallsiz ftalosiyeninleri oluşturmak üzere büzüşür. Bu reaksiyonun sentetik değerine göre sentetik ilgisi daha fazla olabilir. Susuz DMF'de çözünen kuru CuCl₂'ye diokzouranyum (VI) superftalosiyenin ilave edilir ve karışım N₂ altında 120°C'de üç saat ısıtılır. Bu süre sonunda, solvent vakumda uzaklaştırılır ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanır ve kristal halindeki toz madde vakumda kurutulur (Şekil 2.29).



Şekil 2.29. Superftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin eldesi

2.3.8. Metal \ metal değişimi ile alkali-metal ftalosiyeninler üzerinden

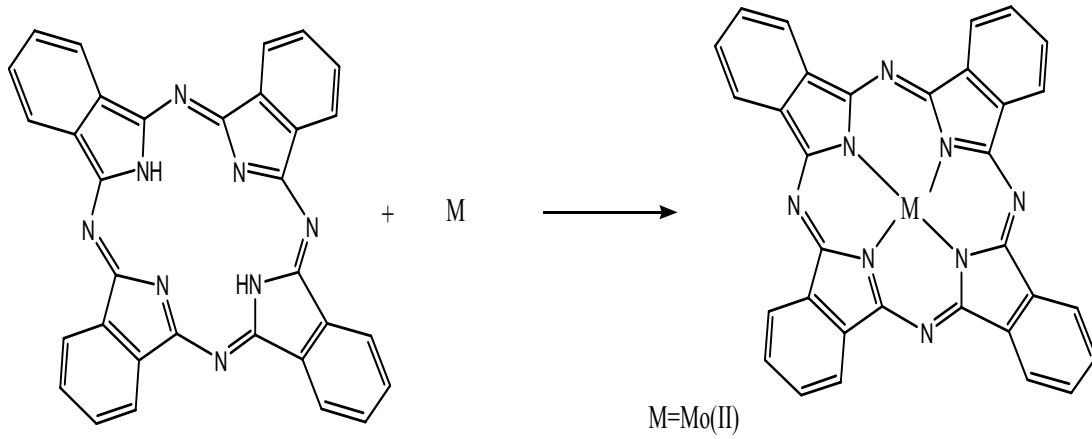
Alkali-metal ftalosiyeninler, genelde pentan-1-ol gibi bir alkol içerisinde lityum ile uygun bir ftalosiyenin reaksiyonunu takiben hazırlanmaktadır [36]. Eğer, sentez boyunca daha yüksek bir sıcaklık gerekirse daha yüksek kaynama noktasına sahip olan oktan-1-ol kullanılır. Daha sonra reaksiyon karışımı, istenen metal atomu ile beraber uygun metal ftalosiyenin-2'yi vermek üzere riflaks edilir. Metalsiz ftalosiyenin PcH_2 , susuz DMSO ve BuLi'un çözeltilisinden oluşan karışım kaynama sıcaklığına ısıtılır. Bütan bitinceye kadar bu sıcaklıkta tutulur. Elde edilen ftalosiyenin dianyon-1 çözeltilisine DMSO içerisindeki $Ca(OAc)_2$ ve $Lu(OAc)_3$ ilave edildi. Karışım bir dakika kaynatılır, soğutulur ve su ile seyreltilir. Çöken madde süzülür, su ile yıkanır ve $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulur (Şekil2.30)[36].



Şekil 2.30. Metal \ metal değişimi ile ftalosiyenin eldesi

2.3.9. Hidrojen\metal değişimi ile metalsiz ftalosiyeninler üzerinden

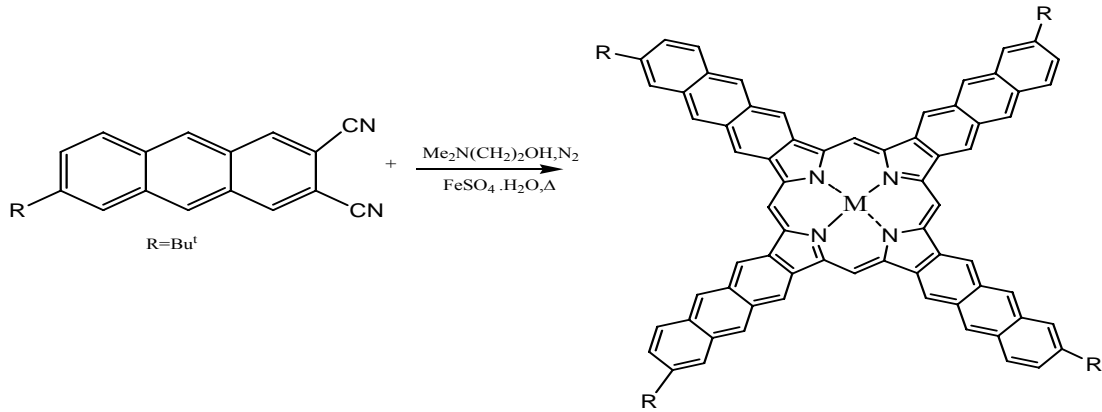
Elde edilen metal ftalosiyenin, metalsiz ftalosiyenin uygun bir metal tuzu ile hidrojenin yer değiştirmesi sonucu oluşmuştur. Ftalosiyenin ve PhCl içerisindeki MoO_2 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de üç saat tutulur. Oluşan mavi çökelek süzülür, birkaç kez sıcak PhCl ile yıkanır ve vakumda kurutulur (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. Hidrojen \ metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi

2.3.10. Antrasenden ftalosiyanın sentezi

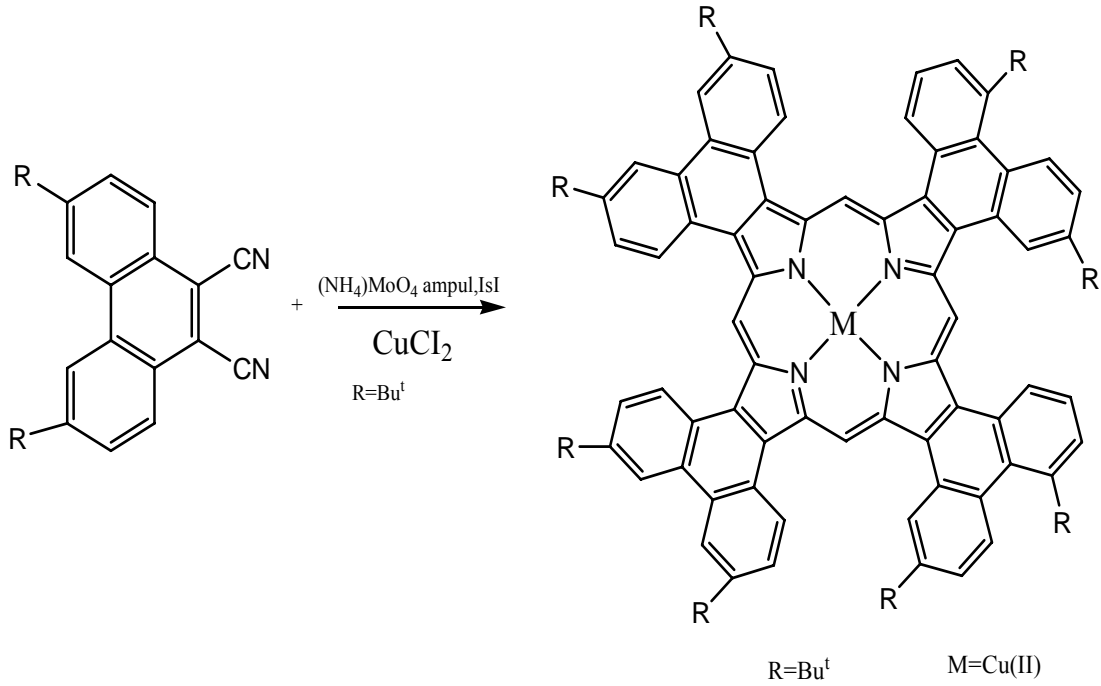
Antrasensiyeninler, 2,3-dikarbonitrillerden siklizasyon reaksiyonu ile elde edilirler (Şekil 2.32) [42].



Şekil 2.32. Antraseden ftalosiyanın sentezi

2.3.11. Fenantrenden ftalosiyanın sentezi

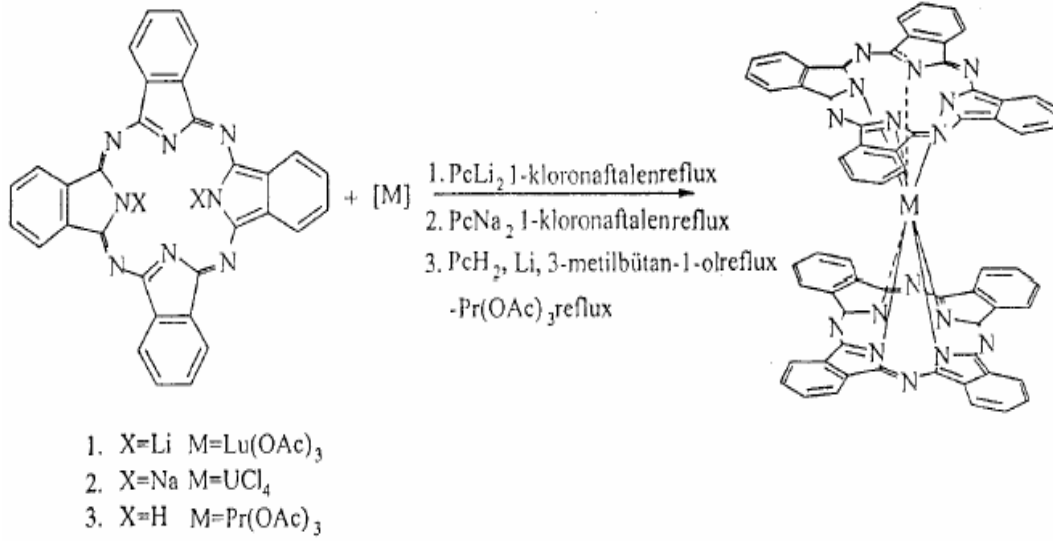
Süstitüe veya süstitüe olmayan fenantrenlerin siklizasyon reaksiyonları ile fenantrenosyaninler elde edilir (Şekil 2.33) [42].



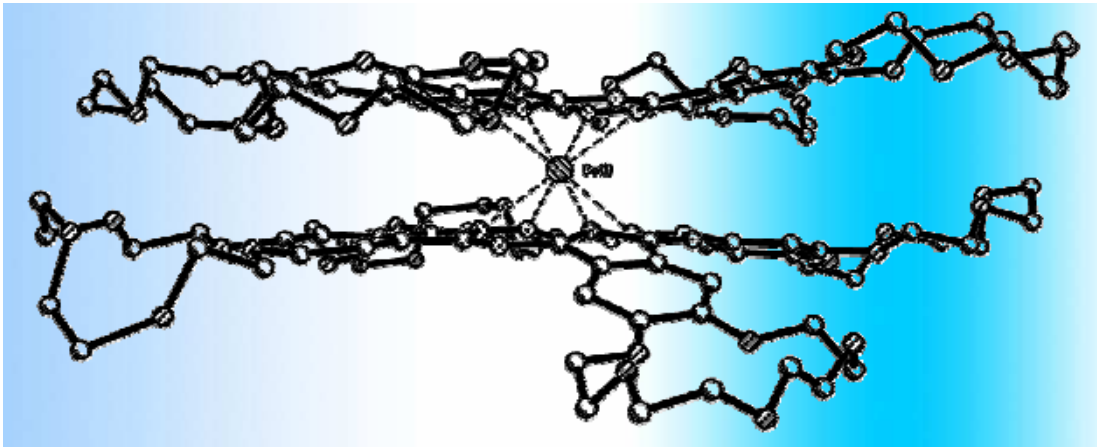
Şekil 2.33. Fenantrenden ftalosiyanın sentezi

2.3.12. Çift-katlı ftalosiyanın sentezi

Sandiviç türü nadir toprak metal iyonları içeren yapıların hazırlanmasında bir takım yöntemler kullanılır. Bu yöntemler şunlardır. 4-ftalonitril başlangıç maddesinin lantanit metali ile yönlendirme reaksiyonu yapılır. Bu reaksiyon kaynama noktası yüksek çözücülerde (1-kloronaftalen) lantanit tuzu ile ligandın geri soğutucu altında kaynatılması ile yapılır. Diğer yöntemse serbest ftalosiyanınin amil alkol içinde potasyum amilat ile deprotonlanması sonucu oluşan dianon lantanit tuzu ile Pc_2Ln kompleksini verir [43]. Şekil 2.34 de çift katlı ftalosiyanın sentezi Şekil 2.35 de Seryum (IV) bis-tetra-15-taş-5-ftalosiyanın x-ray yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.34. Çift katlı ftalosiyanın sentezi

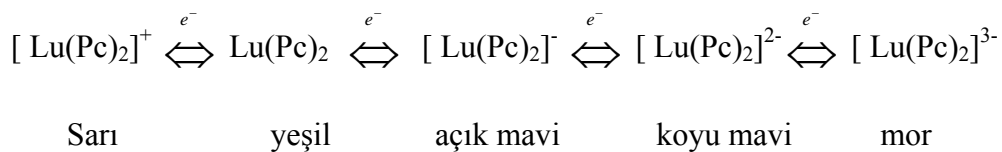


Şekil 2.35. Seryum (IV) bis-tetra-15-taç-5-ftalosiyanın x-ray yapısı

Çift-katlı ftalosiyanın yapılarının aydınlatılmasında X-ışını difraksiyon yöntemi kullanılmış, yapının sandviç şeklinde olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.35). Buna göre merkezdeki trivalent metal atomu iki ftalosiyanın halkasındaki toplam 8 izoindol azot atomu ile kompleks oluşturmuştur. Ftalosiyanın halkaları birbirine 45° lik açı ile durmaktadır. Çift-katlı ftalosiyanın halkaları üzerinde Pc^{2-} ve Pc^{1-} olarak gösterilen formal yükleriyle aynı zamanda kararlı serbest radikal sistemlerdir [44]. Kompleks üzerinde tamamen lokalizasyon söz konusu ise ftalosiyanın halkalarından birisi 2- ve diğeri 1- yüklü durumdadır. Bu yüzden molekül $Pc^{2-}(Ln^{3+})Pc^{1-}$ veya $Pc^{1-}(Ln^{3+})Pc^{2-}$ şeklinde gösterilir. Buna göre elektron boşluğu sırasıyla sağ veya sol Pc

halkasındadır. Halka içi elektronik çiftleşme söz konusu olduğunda Pc^{1-} halkasındaki elektron eksığının elektronik ve vibronik çiftleşmeleri arasındaki yarışma direkt olarak delokalizasyon derecesi ile ilgilidir. Bu yüzden eğer çekirdeği sabit tutarsak, Pc^{1-} halkasından Pc^{2-} halkasına enerji aktarımı gereklidir. Çünkü karşılıklı olarak Pc^{1-} halkasındaki denge bağ uzunlukları, Pc^{2-} denge değerlerine göre ayarlanmak ister. Elektronik çiftleşme arttıkça yukarıdaki durumun oluşması kolaylaşır ve böylece halkaların elektronik ve geometrik olarak dengede olduğu ara kademedeki halka kendiliğinde dekolize olur [45].

Kuvvetli yükseltgenler ile parçalanmış $LuPc_2$ molekülü için birkaç redoks aşaması ilk kez Moskalev ve Kirin tarafından önerilmiştir. Daha sonra yapılan araştırmalar sonucunda daha fazla redoks reaksiyonu ortaya çıkarılmıştır. Yapının 2- yüklü anyon halinde 7 redoks basamağı görülür. Bunlardan 5'i renk değişimlerine bağlı olarak aşağıda gösterilmiştir



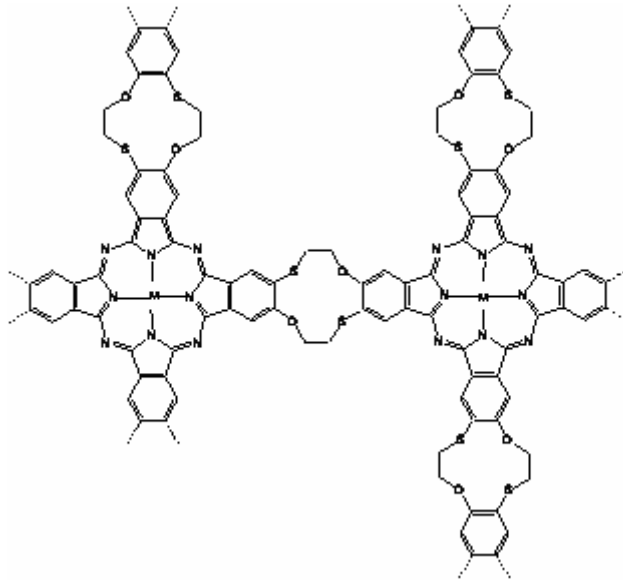
Ftalosiyanın halkasındaki süstitüent türü redoks potansiyelinde merkez atomdan daha etkindir. Farklı süstitüentli, aynı merkez metali çift katlı komplekslerde süstitüentin donör karakteri arttıkça halkadaki elektron lokalizasyonu sebebiyle katodik bölgeye kayma olur [46]. Burada süstitüentin önemli olduğu kadar reaksiyon şartlarının da önemli olduğu unutulmamalıdır. Değişik çalışma şartları altında $Lu(Pc)_2$ 'lerin çözelti ve film halinde elektrokimyasal davranışlarının geniş bir araştırma konusu olduğu görülür [47].

2.4. Yeni Tip Ftalosiyanın Sentezi

Ftalosiyanın yüksek kaynayan çözücülerde bile çözünürlüğünün az olması; bu bileşiklerle ilgili araştırmaların sınırlı kalmasına neden olmuştur. Ftalosiyanın çekirdeğine periferik süstitüentlerin eklenmesi, ftalosiyanın hem çözünürlüklerini hem de fiziksel ve kimyasal davranışlarını önemli ölçüde

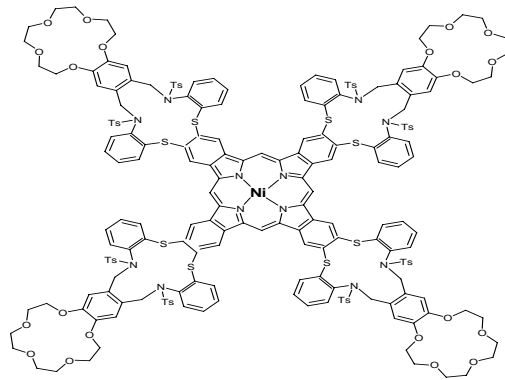
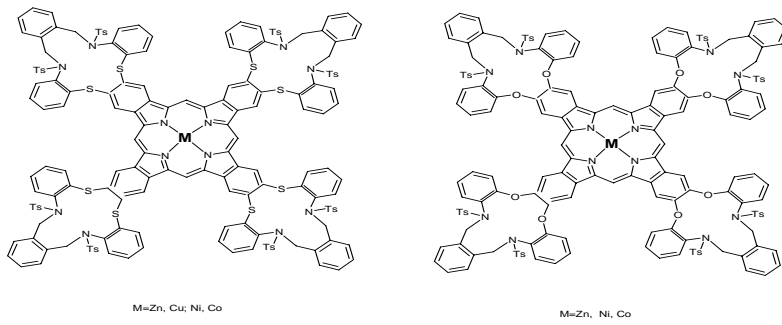
etkilemiştir. Bu amaçla, değişik süstitüentler içeren ftalosiyanimler sentezlenerek, özellikleri incelenmiştir.

Polimerik ftalosiyanimler üzerinde yapılan çalışmalardan biri diagonal pozisyonda iki oksijen ve iki kükürt ihtiva eden 12 üyeli makrosiklik network polimeridir. Bu çalışmada, tetrasiyano-dibenzo-[1,7-ditiyo(12-crown-4)]'ün uygun metal tuzlarıyla siklomerizasyonu yoluyla network polimerler hazırlanmıştır. Düzlemsel yapıda bir polimer için, tetrasiyano türevi ve metal tuzlarının (2:1) mol oranı, en ideal olanıdır (Şekil 2.36) [48]. Daha esnek taç eter-ftalosiyanim kombinasyonlarını oluşturmak amacı ile çekirdeğe esnek oksimetil grupları ile bağlanmış sekiz adet benzo-[15-taç-5] süstitüenti içeren çözümlür bir ftalosiyanim sentezlenmiştir.



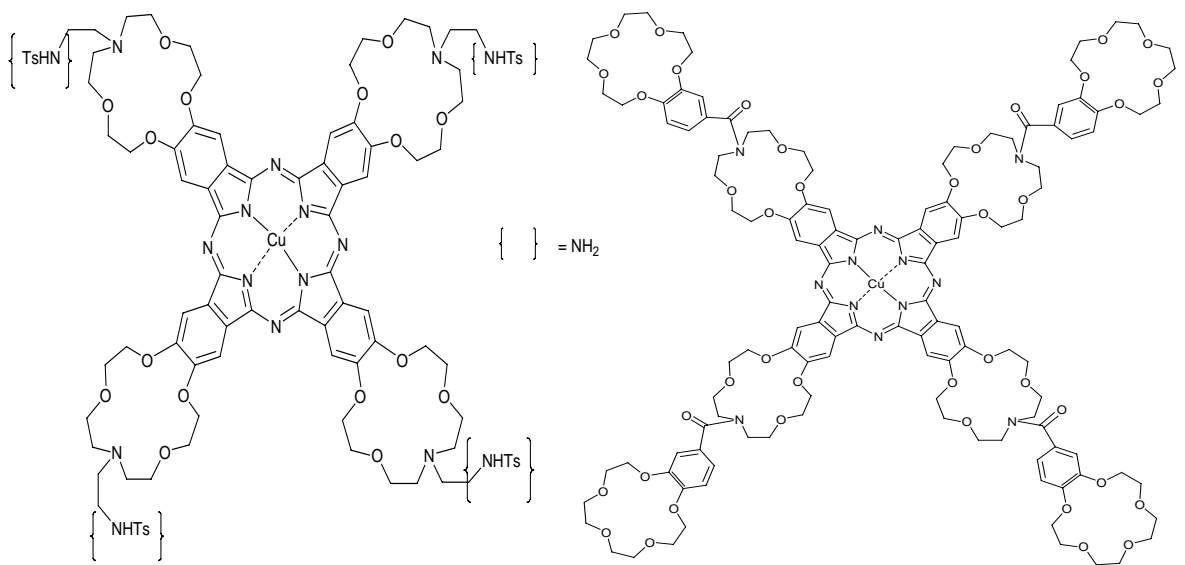
Şekil 2.36. 12 Üyeli makrosiklik süstitüe polimerik ftalosiyanimler

14 üyeli [1,4,8,11] dioksodiaza makrosiklik, [1,4,8,11] dioksotiyo makrosiklik ve tiyo bileşiğine 15 üyeli taç eter bağlı metalli ftalosiyanimler sentezlenerek hem ftalosiyanimlerin apolar çözümlüğü arttırılmış hemde alkali metal iyonlarıyla kompleks oluşturmuştur [Şekil 2.37][49].



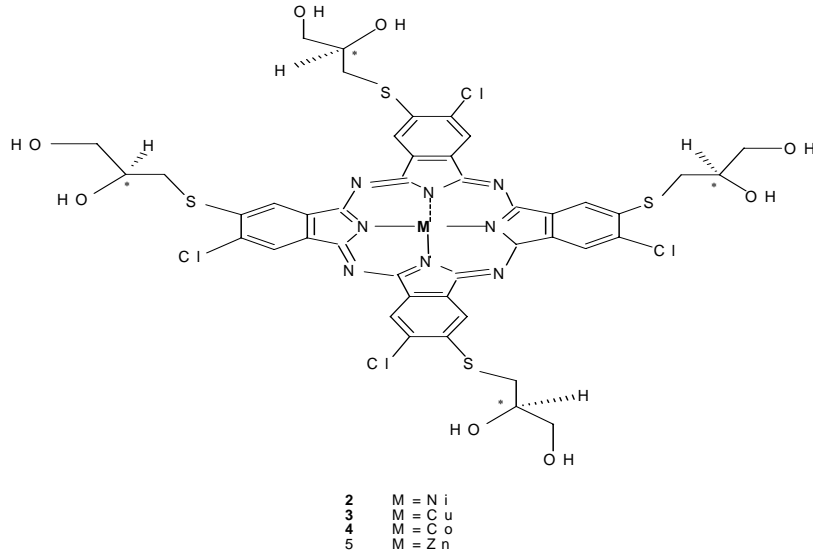
Şekil 2.37. Diazaditiya veya diazadioksa heteroatom taşıyan makrosiklik metalli ftalosiyaninler

Yine alkali metallere duyarlı yapısında monoaza taç eter bulunduran bakır ftalosiyaninler sentezlenmiştir (Şekil 2.38) [50].



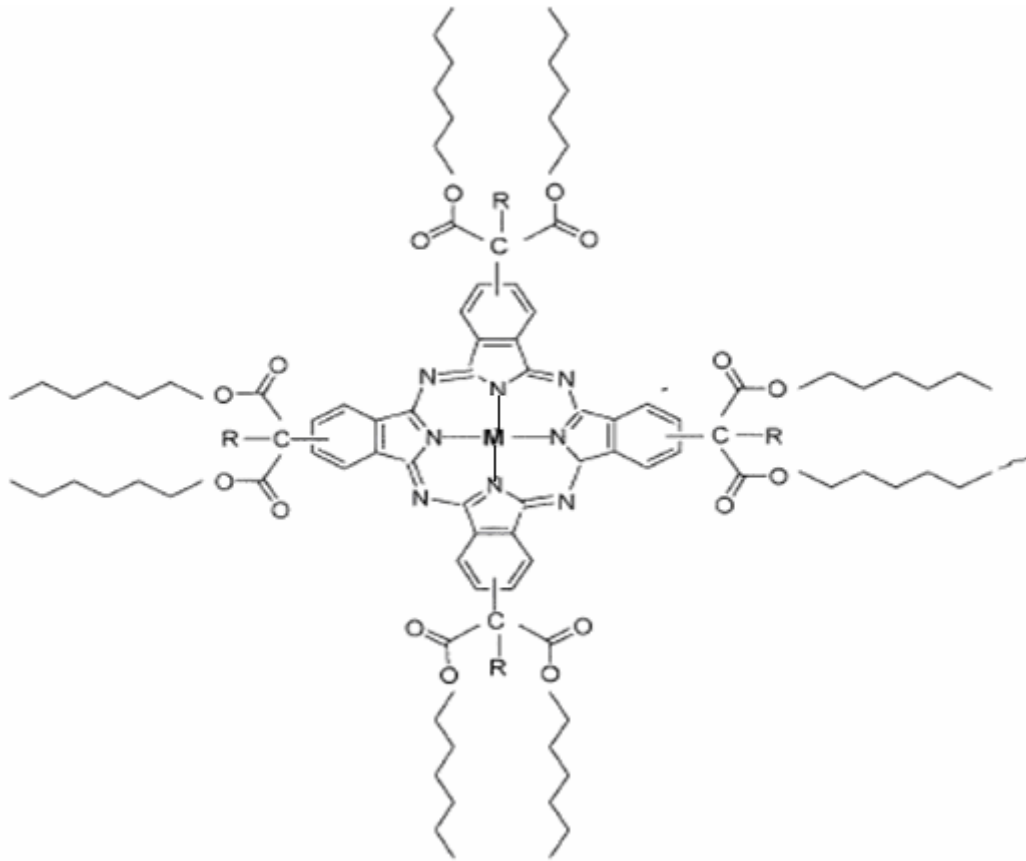
Şekil 2.38. Monoaza taç eter süstitüe bakır(II) ftalosiyaninler

Yapısında S grubu içeren bazı ağır metallere duyarlı sensör özellik gösteren kiral süstitüentli metalli ftalosiyanimler elde edilmiştir (Şekil 2.39)[51].



Şekil 2.39. Kiral süstitüentli iyonofor metalli ftalosiyanimler

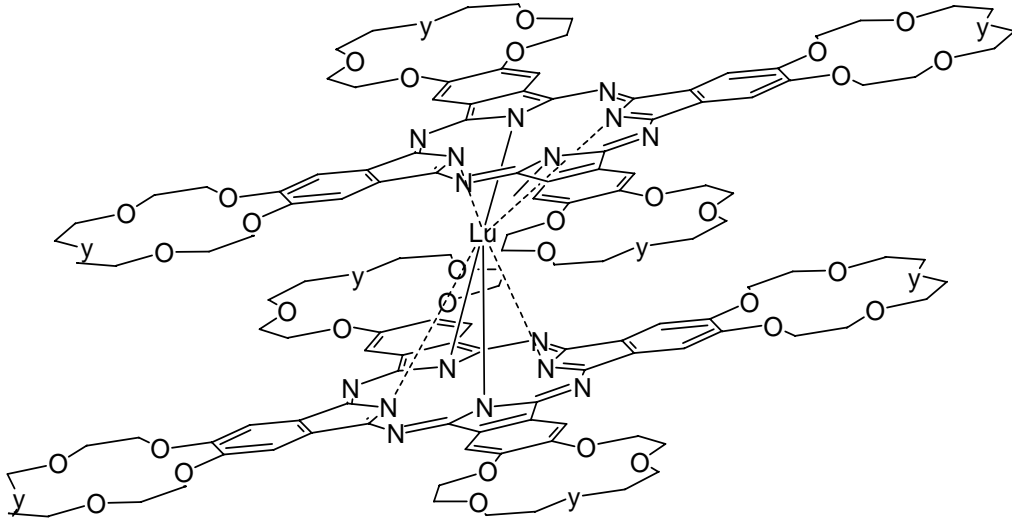
Elektron çeken ve veren gruplar ftalosiyanimlerin organik çözücülerde çözünmesini artırır. Ftalosiyanim çözünürlüğünün artması bu makro moleküllerin birçok endüstriyel alanda kullanılmasına sebep olur. Süstitüent olarak elektron çekici heksilmalonat içeren ftalosiyanim sentezlenerek metanol, etanol de az; benzen, toluen, hekzan da iyi çözünen ftalosiyanimler elde edilmiştir(Şekil 2.40)[52].



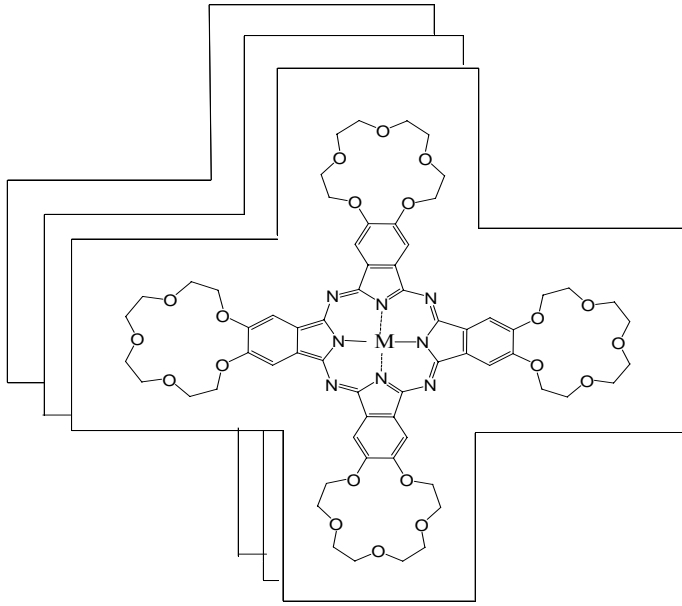
<u>M</u>	<u>R</u>
Pd	H
Cu	H
Co	H
Pd	CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃

Şekil 2.40. Çözünür metalli ftalosiyanimler

Sandviç yapısındaki Lutesyum bisftalosiyanimlerin, intrinsik elektriksel iletkenliği çok iyi kanıtlanmış bir özelliktir. Lutesyum bisftalosiyanimlerle ilgili bu çalışmada elde edilen N-asetilen Pc₂Lu'nun organik çözücülerde, N-kuartenize Pc₂Lu'nun sudaki çözünürlüğü çözelti halinde elektrokimyasal incelemelerin yapılmasına olanak vermiş ve elektrokimyasal özellikleri siklik voltametri ölçümleriyle incelenmiştir (Şekil 2.41) [53].



Şekil 2.41. N-Asetilen Pc₂Lu ve N-Kuarternize Pc₂Lu

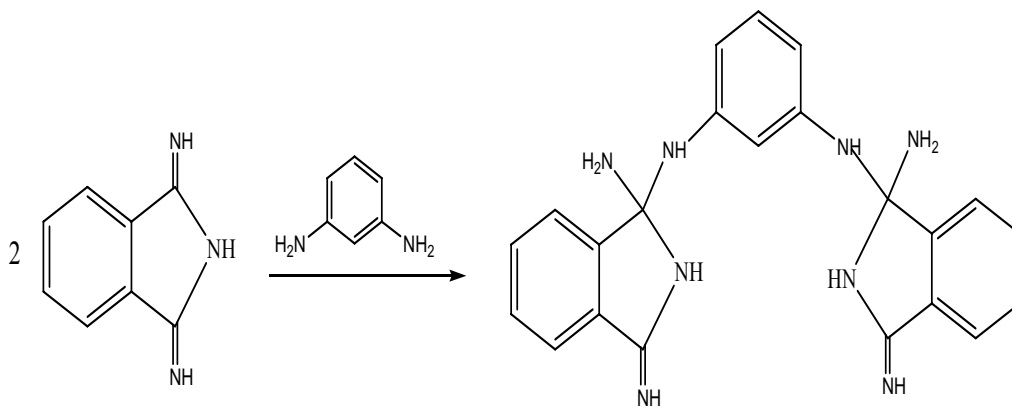


Şekil 2.42. Benzo-15-Taç-5-Sübstitüe ftalosiyenin moleküler yapısı (M=Cu)

Sentezi ilk kez gerçekleştirilen yeni bir ftalosiyenin türevi de periferik konumda farklı fonksiyonel reaktif gruplar taşıyan oktasübstitüe ftalosiyanilerdir [54,55]. Çözünürlüğü orta seviyede olan bu bileşik malzeme sanayinde önemli bir yer taşırlar (Şekil 2.43, 2.44)

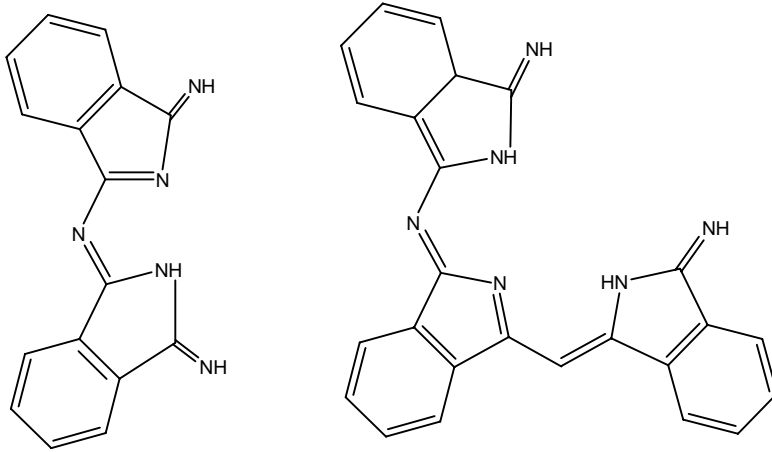
2.5. Ftalosiyanin Oluşum Mekanizması

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 kondezyonu veya metalsiz olarak diğer bir amin bileşiği ile amino-imid kondenzasyonu ikinci basamak olarak meydana gelir [56,57]. Şekil 2.45 de ftalosiyanin reaksiyon mekanizmasında oluşan ara ürün gösterilmiştir.



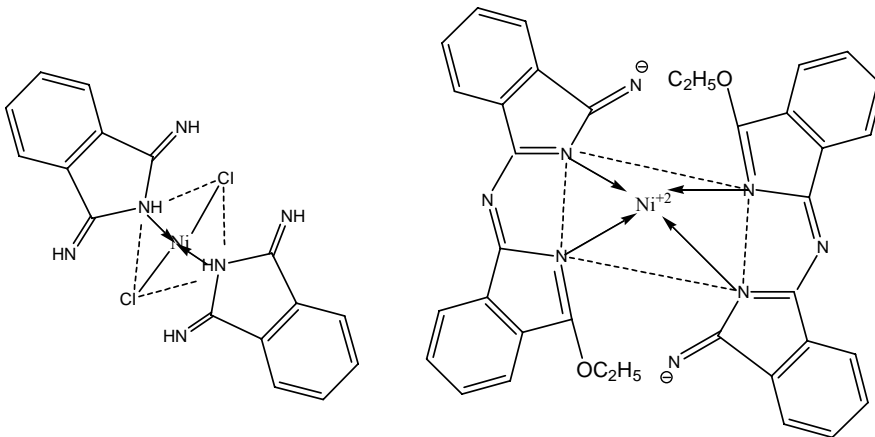
Şekil 2.45. Ftalosiyanin reaksiyon mekanizmasında oluşan ara ürün

1,3 –diiminoizindolinin substitüe ditiyoimid ile verdiği çapraz kondenzasyonda reaksiyon sonucu izoindolin türevi dimerik ve trimerik yapıda ara ürünlerin oluştuğu düşünülmektedir (Şekil 2.46) [58].

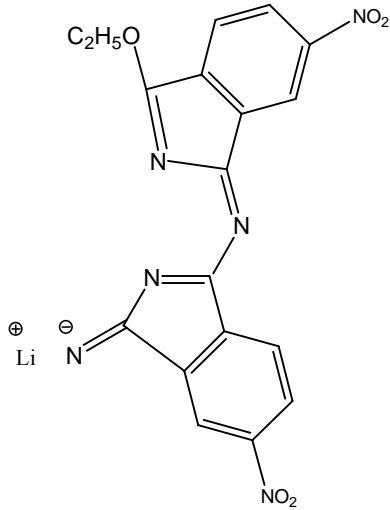


Şekil 2.46. Ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan dimerik ve trimerik ana ürünler

Later Hurley ve arkadaşları, nikel ftalosiyanın sentezi sırasında diiminoizindolin nikel kompleksi şeklin de iki ara ürün elde etmeyi başarmışlardır. Tetranitro ftalosiyanın sentezi sırasında dimerik izoindolin tüvetinin lityum tuzunu izole edilmiştir (Şekil 2.47, Şekil 2.48) [59].

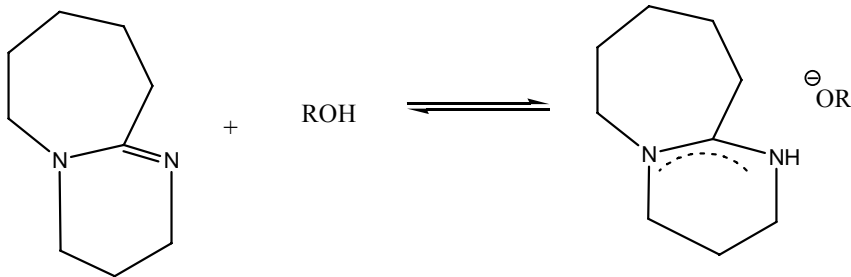


Şekil 2.47. 1,3 Di iminoizindolinin nikel kompleksi yaparak oluşturduğu ara ürünler



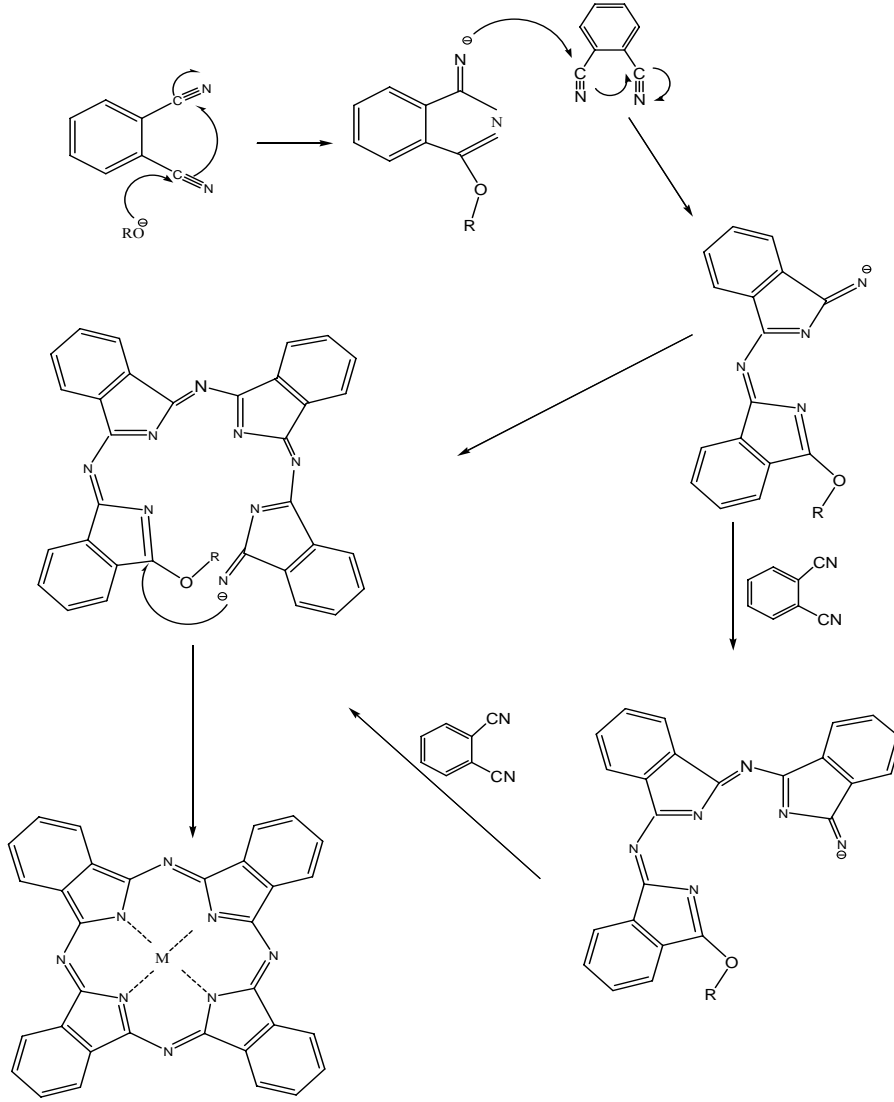
Şekil 2.48. Dimerik izoindolin lityum tuzu

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 akseptörü gibi davrandığı tahmin edilmektedir [54]. Şekil 2.49 da görüldüğü gibi bir denge mevcuttur.



Şekil 2.49. DBU' nun alkollü ortamdaki davranışı

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



Şekil 2.50. Ftalosiyenin oluşum mekanizması

2.6. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

“Fonksiyonel boyar maddeler” adı altında toplanan çeşitli boyar madde grupları ve benzer yapıdaki bileşikler, son yıllarda teknolojinin yeni alanlarındaki uygulamalarda çok geniş şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu tip maddeler belirli spektral bölgelerdeki seçici absorpsiyonlardan, moleküllerinin ortaklaşa etkileşimlerinden, molekül yapısındaki spesifik davranışlarından yararlanılarak yeni uygulama alanları bulmaktadır [60].

Ftalosiyanimler bu her üç tipteki uygulamanın yapılabildiği özellikleri gösteren ilginç bileşiklerden bazılarıdır.

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ftalosiyanimler ve metalli ftalosiyanimler, optik, elektrik, yapısal ve zengin koordinasyon özellikleri [61], kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile ilgi çekmektedir [62].

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanimler, sülfolanmış ftalosiyanimler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur [63]. Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanimler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanim üretilmektedir [64].

Makrosiklik halkada elektron verici süstitüentler içeren bazı ftalosiyanim ve naftalosiyanim türevleri lazer teknolojisinde renkli boya maddesi olarak kullanılmaktadır. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanim boyaların bu cins maddeleri absorblama özellikleri vardır. Bu özellik ile su kirliliği analizlerinde de kullanılır [65].

Tıp alanında, fotodinamik kanser tedavisinde süstitüe ftalosiyanim kompleksleri fotosensör olarak kullanılmaktadır. Tümörlü doku fotosensör maddenin bu doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale gelmesiyle oluşan singlet oksijen tarafından yok edilir [66].

Ftalosiyanimler görünür bölge spektrumunda düşük enerji bölgesinde absorblama yapması nedeniyle fotodinamik kanser terapilerinde fotosensitif madde olarak kullanılabildikleri gibi aynı zamanda optik kayıt materyallerinde de fotoiletkenler olarak uygulama alanı bulmaktadırlar [67].

Hidrokarbonların yavaş yavaş oksitlenme problemini ortadan kaldırmak için çok kararlı ve uzun süreli katalizör olarak kullanılırlar [68].

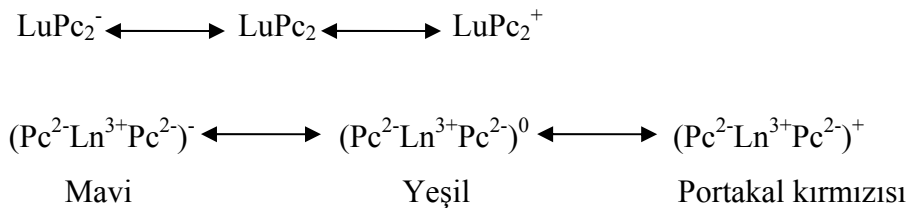
Ftalosiyanın suda çözünürlüklerinin olmaması fotosensitif olarak kullanılmalarını sınırlamaktadır [66].

Birçok maddeye göre çok iyi termal ve kimyasal kararlılıklarının yanında ftalosiyaninler bazı heyecan verici elektriksel, fotofiziksel ve redoks özellikleri ile de birçok bilim adamının dikkatini çekmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu merkezde bulunan redoks aktif metal iyonları ile ftalosiyaninlerin birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılabilecekleri kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, metali ftalosiyaninlerin katı halde kullanıldığı reaksiyonlar geri dönüşümü ve katalizör geri kazanımı oldukça dikkat çekicidir [66].

Ftalosiyanın molekülünün redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromizm bir elektrik alanı uyguladığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler lantanit bisftalosiyaninleridir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü LuPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral mavi ürün, LuPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonudur.

Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyaninlere spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır.

Bir LuPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde özetlenebilir:



Redoks prosesleri yoluyla kararlı ftalosiyanın radikallerinin oluşumu, absorbe edilmiş iyonlaştırıcı radyasyon dozlarının ölçümü için kimyasal dozimetrelerde kullanılmasına imkân verir.

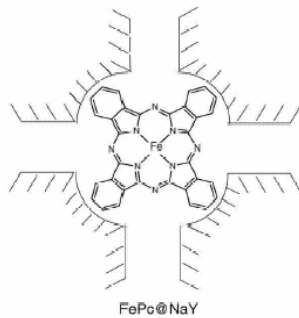
Ftalosiyanın elektrofotografik malzemeler olarak kullanımı yarı iletken özellikleri ile ilgilidir [62].

İnce katı ftalosiyanın filmlerinin yüzeylerinin, ftalosiyanın yarı iletkenlik ve fotoiletkenlik özelliklerini değiştiren küçük gaz moleküllerini absorpladığı iyi bilinmektedir [69]. Bu gazlar kimyasal sensör olabilen ftalosiyanın esaslı materyallerin gelişiminin temelidir [70].

Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerler için uygun olmalarıyla ftalosiyanın bir kez yazılıp çok kez okunan disk (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında uygun malzemelerdir.

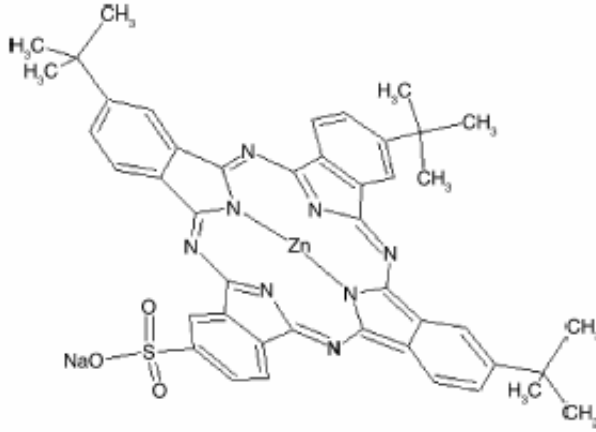
Ftalosiyanın ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissettiklerinden gaz kimyasal sensör olarak kullanılırlar [66,71]. Sülfür atıklarının kontrolü için katalizör olarak,

Sülfür Heterohalkalarının degradasyonu için kullanılan katı fotokatalizörler olarak silika üzerine destekli yada Y zeolit içine hapsedilmiş demir ftalosiyanın Şekil 2.51 de gösterilmiştir.



Şekil 2.51. Zeolit içinde hapsedilmiş bakır ftalosiyanın

Sıvı kristalleri ve langmuir filmleri hazırlanmasında, özellikle Şekil 2.52 de gösterilen “Çinko tri(terciyer-bütıl)-4-sülfoftalosıyanın” Langmuir-Blodgett filmlerinde kullanılır.



Şekil 2.52. Çinko tri(terciyer-bütıl)-4-sülfoftalosıyanın

Metalli ya da metalsiz ftalosıyanınler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılır.

Ftalosıyanın moleküllerinin iyonlaşma radyasyonuna karşı mükemmel kararlılığından dolayı nükleer kimyada çok sayıda kullanıma sahiptir.

Ftalosıyanın bileşikleri özel yapıları ve kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı biyolojik ve kimyasal bakımdan yararlı bileşiklerdir [61,72]. Genel olarak ftalosıyanın bileşikleri;

- Mürekkeplerde (Tükenmez kalem)
- Tekstil boyamalarında
- Langmuir-Blodgett filmlerde [73]
- Fotokopi makinelerinde [74] ve lazer yazıcılarında [75]
- Fotoiletken ajan olarak
- Kimyasal sensörlerde
- Gaz sensörlerde
- Elektrokromik görüntüleme aletlerinde
- Fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) [76]

- Çeşitli sağlık uygulamalarında [61,72]
- Bilgisayar optik okuma- yazma disklerinde
- Bilgi depolama sistemlerinde
- Sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında [77]
- Yakıt pillerinde elektro katalizör olarak
- Fotovoltanik hücrelerde [78]
- Benzinin oktan oranının arttırılmasında
- Petrol ürünlerinde istenmeyen kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılmasında
- Gaz difüzyon elektrotlarında [79]
- Spektrofotometrik analizlerde
- Merkaptanın oksidasyonunda
- Reaksiyon katalizlemede
- CO₂'nin formik aside indirgenmesinde [80]
- Kromatografik ayırmada
- Nükleer kimyada
- İletken ve yarı iletken polimerlerde
- Non-lineer optikte
- Elektrofotografide [78]
- Infrared absorplayıcı olarak [72]
- Moleküler metallerde [81]
- Biyosensörlerde [79] kullanılmaktadır.

Bu amaçlar için, yılda 500.000 tondan fazla monomerik ftalosiyanimler kullanılmaktadır.

Bu uygulamalarda ftalosiyanimlerin üstünlükleri ;

- termal ve kimyasal kararlılıklarına,
- yoğun renklerine,
- redoks özelliklerine,
- katalitik, elektronik ve optik özelliklerine, ve
- toksik olmamalarına, bağlıdır.

2.7. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninler o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyenin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ olmalıdır.

Ftalosiyenin molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yerdeğiştirmesi sonucu ve periferik pozisyonlara çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla birçok metalli ftalosiyenin sentezlenmiştir [64].

Ftalosiyenin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çapının ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır.

Metal içeren ftalosiyeninler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; Elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyeninleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu, molekülden ayrılır ve metallsiz ftalosiyenin elde edilir.

Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metalik ftalosiyenin molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyeninler genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferik pozisyondaki süstitüe gruplar sayesinde [82, 83], sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler [84].

Elektrovalent ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşın kovalent türde olanlar 1-klornaftalen gibi bazı organik çözücülerde çözünürlükleri.

Ftalosiyenin molekülündeki benzen halkalarına hacimli süstitüentler takılması kristal haldeki moleküller arası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve dolayısıyla organik solventlerdeki (özellikle polar olmayan solventler) çözünürlüklerini belirgin şekilde arttırmaktadır.

Ftalosiyeninler kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksitleyici reaktiflerle (nitrik asit, potasyum permanganat, dikromat veya seryum tuzları) muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşerek makrohalka bozunur. Fakat benzen halkalarına nitro, siyano grupları, triflorometil, trikolorometiltiyo gibi flor içeren süstitüentler, fenilsülfolil gibi elektronegatif gruplarla ftalosiyeninlerin yükseltgen maddelere karşı stabilitesi arttırılabilir [85].

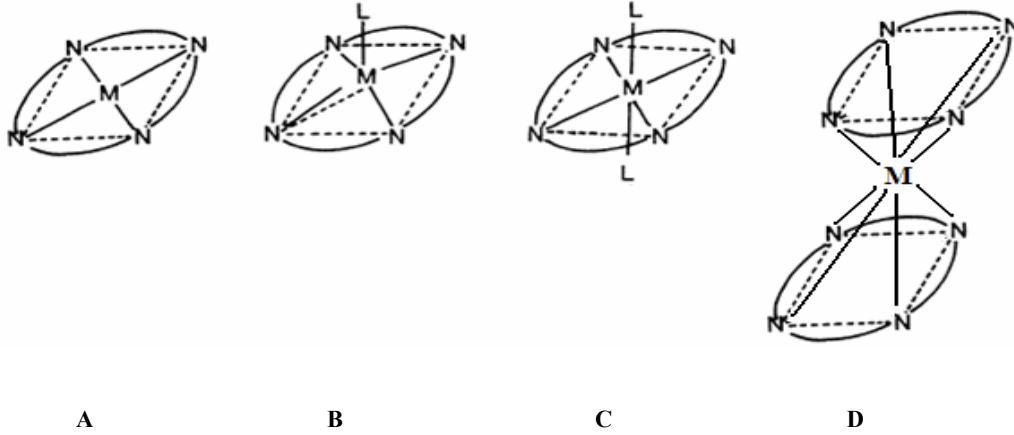
Ftalosiyeninler kolaylıkla süfolanırlar ama nitrik asite bozdukları için nitrolanamazlar.

2.8. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Metalsiz ftalosiyeninlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyenin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Metal eklenmesiyle molekül D_{4h} simetresindedir [86].

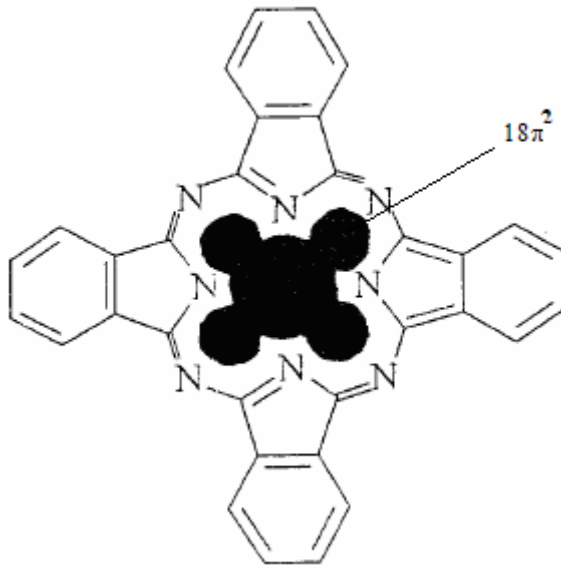
Bazı metalli ftalosiyeninler kare düzlem yapıdadır. Çeşitli moleküllerin aksenal olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu pramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür. İki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzlemle yerleşir. Sn^{2+} , Pb^{2+} gibi daha büyük yarıçaptaki metaller makrohalka düzleminin dışına çıkar. Üç ya da daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyenin kompleksleri yapıldığında metalin (-2) değerlikli metal ile

karşılırken geriye kalan bağlar, ortamda bulunan anyonlar tarafından doldurulur. Şekil 2.53 de ftalosiyanın molekülünün geometrik yapılarının şematik gösterimi verilmiştir.



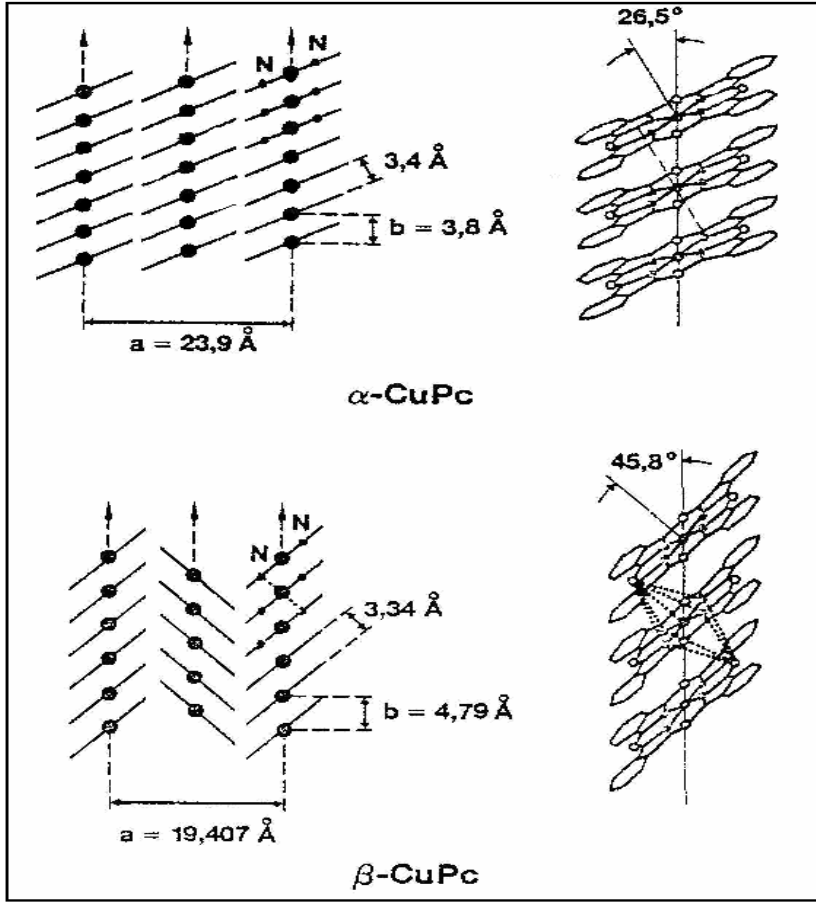
Şekil 2.53. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapılarının şematik gösterimi a) kare düzlemsel, dört koordinasyonlu b) kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu c) oktahedral, altı koordinasyonlu d) sekiz koordinasyonlu

Porfirin makrohalkası gibi ftalosiyanınlarda 16 atomu $18-\pi$ elektronik yapısıyla “Hückel” kuralına göre aromatik davranış göstermektedir ve $18\pi(4n+2)$ elektronu ile konjuge sistemine sahiptir [87]. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanmaktadır. Makrosiklik halkadaki 18π elektron sistemi UV’de 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Ftalosiyanın molekülünün en düşük rezonans yapısı Şekil 2.54 de gösterilmiştir.



Şekil 2.54. Ftalosiyanın en düşük enerjideki rezonans yapısı

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 substitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar. Substitüe olmamış ftalosiyanın ticari olarak önem taşıyan iki kristal yapısı α -formu, β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da x-formu vardır. Şekil 2.55 'de kristal şekilleri görülmektedir [88,89].



Şekil 2.55. Metallo ftalosiyeninlerin 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 ftalosiyenin 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 [90].

Her bir form, görünür bölgede Q-bandı olarak bilinen karakteristik absorpsiyon bandları oluştururlar. Bandlar, çözelti halinde alınanlardan daha karmaşıktır. Metalsiz komplekslerde, düşük simetrik sistem bozulmayı artırır ve Q-bandı iki bileşene yarılar. Bununla birlikte katı halde, MPC ve H₂Pc'lerin spektrumları bandların yerlerinde kaymaya neden olan çiftleştirme (coupling) etkilerinden dolayı yayvanlaşmıştır. Bunlar moleküler istiflenmeye bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle metalsiz ftalosiyeninlerin α -formu yaklaşık 600 nm'de maksimum ve yaklaşık 690 nm de daha düşük yoğunlukta bandlar

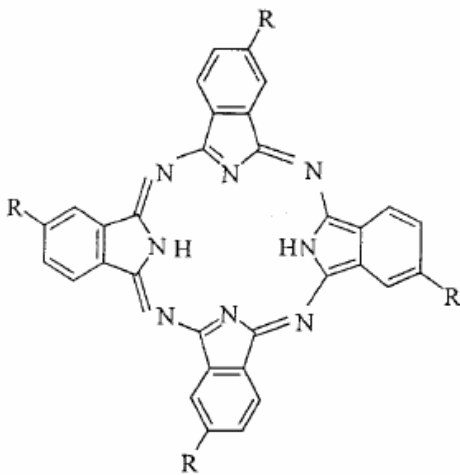
sergilerken, β -formu yaklaşık 660 ve 700 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte ve yoğunlukta iki banda sahiptir. λ_{\max} değerleri formüle ve partikül büyüklüğüne bağlı olarak kısmen değişir. Bunların aksine, α -formu 560-660 nm ve 780-800 nm bölgelerinde absorpsiyon bandlarına sahiptir. Bu farklılıklar, söz konusu olan bileşiklerin pigment, ve optik bilgi toplama ve elektrofotografi gibi ileri teknoloji gerektiren uygulamalarda kullanılmalara imkan sağlamaktadır. Ayrıca şartlı lazere duyarlı malzeme seçiminde de kullanımları önem arz etmektedir [90].

2.9. Ftalosiyaninleri saflaştırma yöntemleri

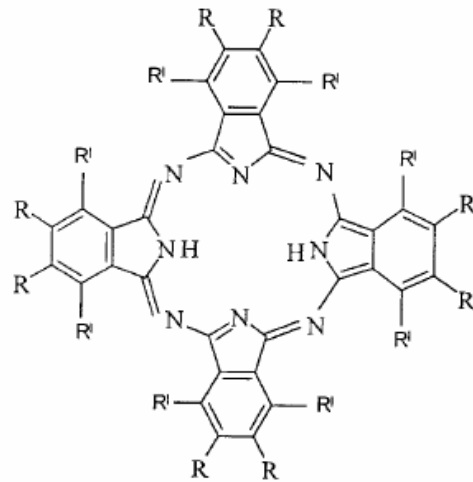
Süstitüye olmayan ftalosiyaninler ve bunların metalli türevleri ;

- 1) Çözünürlükleri çok az olduğundan ve ~ 550 °C gibi yüksek bir sıcaklığa son derece dayanıklı olduklarından dolayı süblimasyon yöntemiyle,
- 2) Güçlü asitlere karşı son derece dayanıklı olduklarından dolayı da der. H_2SO_4 içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme yapılarak kolayca saflaştırılmaktadır.

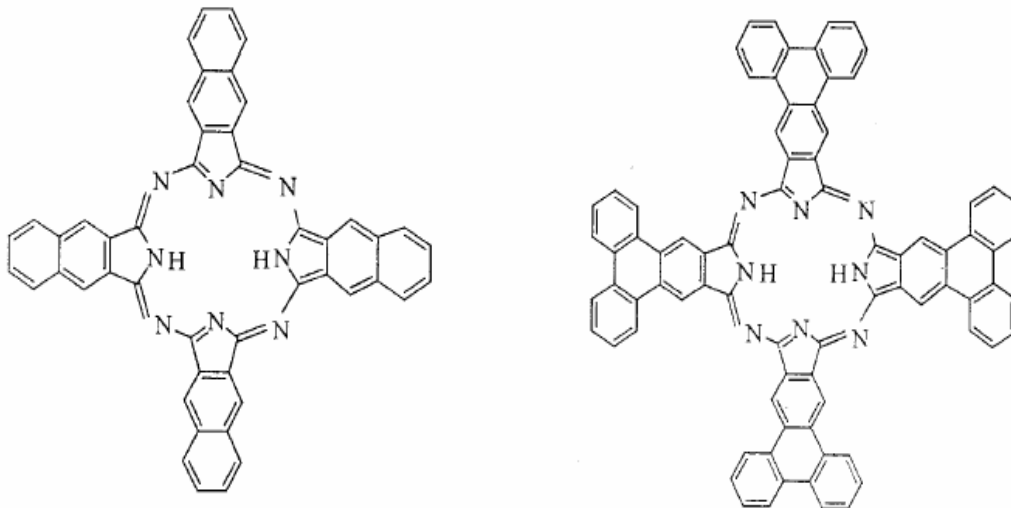
Derişik H_2SO_4 İçinde Saflaştırılamayan Bazı Süstitüe Ftalosiyaninler Şekil 2.56 da gösterilmiştir.



R= (CH₃) R= OH



R= H, R' = Me R= Ph, R' = H



Şekil 2.56. Derişik H_2SO_4 içinde saflaştırılmayan bazı süstitüie ftalosiyeninler

Süstitüie ftalosiyeninler'de, süstitüie gruplar arasındaki mümkün olabilecek dipol etkileşimler ve molekül ağırlığındaki artış nedeniyle saflaştırma için süblimasyon yöntemi pek uygulanmaz. Bu türler, çözeltide agregasyona güçlü bir eğilim gösterebilirler, su ve organik çözüenlerde daha fazla çözüenürler. Böylece, süstitüientlerin bağlanması sonucu artan çözüenürlüklere bağlı olarak su veya organik çözüenlerdeki çözüenürlük farkından saflaştırma yapılması mümkündür.

Süstitüie ftalosiyeninler'in saflaştırılmasında kullanılan metodlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır [91].

- 1) Çözüenürlüğü az olan ftalosiyeninleri çeşitli çözüenlerle yıkayarak çözüen safsızlıkları uzaklaştırmak,
- 2) Çözüenmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için, çözüen süstitüie ftalosiyeninler'in ekstraksiyonu ve daha sonra çözücünün buharlaştırılması ya da yeniden kristallendirme,
- 3) Amino süstitüie ftalosiyeninler için, der. HCl içinde çözüme ve daha sonra sulu bazik ortamda çöktürme,

- 4) Özellikle asimetrik ftalosiyanınların saflaştırılmasında, Alumina ve Silikajel gibi dolgu maddeleri üzerinde normal, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografisi uygulamak,
- 5) Jel-yayımlım kromatografisi,
- 6) Derişik H₂SO₄ içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme,
- 7) Süblimasyon metotları,
- 8) İnce Tabaka Kromatografisi (TLC), yüksek performance sıvı kromatografisi (HPLC) işlemleri uygulanır.

Bu yöntemlerin uygulanmasında bazı zorluklar vardır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalarda agregasyon olgusundan dolayı TLC ve kolonlarda bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır. Böylece bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. Vakumlu sıvı kromatografi yöntemi en uygun yöntemlerden biridir, fakat yorucu ve elüsyon zamanı son derece yavaştır. Jel-yayımlım kromatografisinde ise polimerik ftalosiyanınların küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması mümkündür. Bu nedenle, bu yöntem uygulanmadan önce kolon kromatografisine tabii tutularak ön temizleme yapılmalıdır [92].

Özellikle, tetra- ve okta-sübstitüye ftalosiyanın oluşumunda; her zaman sübstitüye grupların birbirine göre simetrik konumlarda bağlanması beklenemez. Sonuçta, bir izomer karışımı olan sübstitüye ftalosiyanınlar oluşur. Oluşan bu izomer karışımı, mevcut bulunan saflaştırma yöntemlerinden hiçbirleriyle birbirinden ayırlamaz. Ürün, izomer karışımları şeklinde elde edilir.

2.10. Ftalosiyenin 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 substitüe olmayan Pc'lerin farklı metal iyonları ile elde edilen λ_{\max} değerlerini göstermektedir.

Tablo 2.1. substitüe olmayan Pc'lerin farklı metal iyonları ile elde edilen λ_{\max} değerlerini göstermektedir.

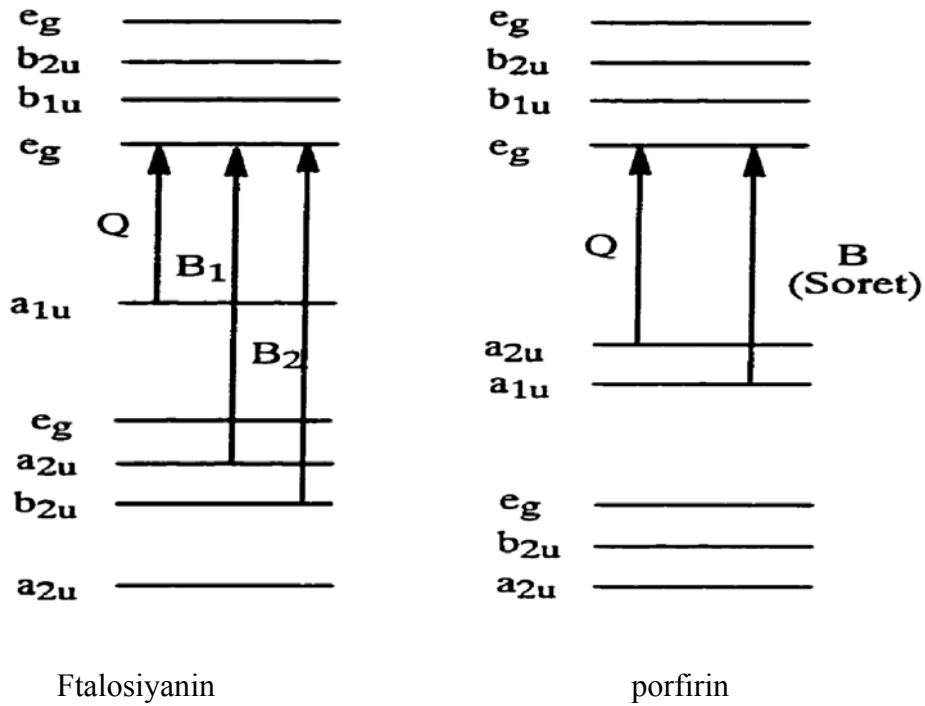
Metal Ftalosiyain	Q bandının λ_{\max} Değerleri (nm)
Li ₂ Pc	651
FePc	637
Co(II)Pc	638
[(CN ⁻) ₂ Co(III)Pc] ⁻	656
NiPc	652
ZnPc	657

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 [93].

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.

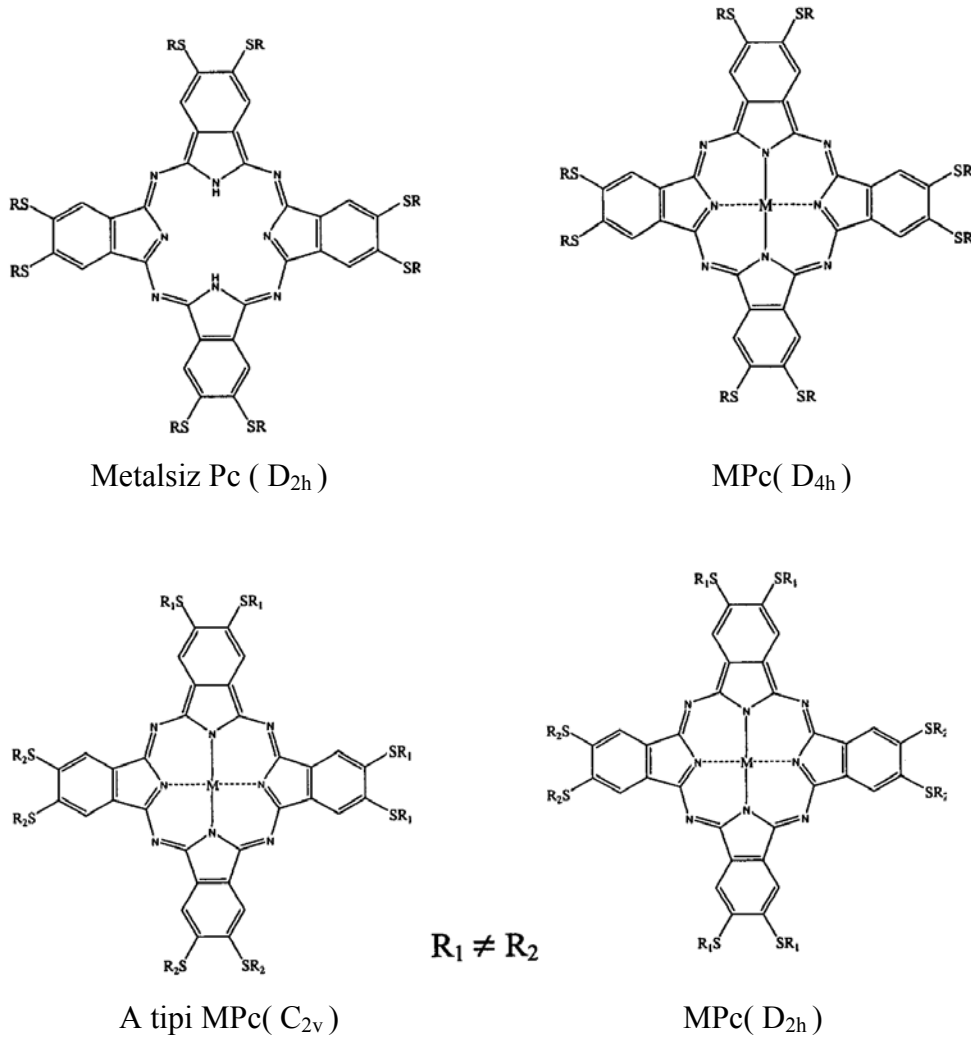
Ftalosiyanimler için, Q band absorpsiyonu a_{1u} simetrlili HOMO orbitalerinden e_g simetrlili LUMO orbitaline geçişin sonucudur. Bu arada, Soret veya B bandı da a_{2u} ve b_{2u} simetrlili HOMO dan LUMO orbitaline geçişin habercisidir. Soret bandı aslında B_1 ve B_2 olmak üzere yaklaşık aynı enerjide iki komponent şeklindedir ve spektrumlarında geniş bir band şeklinde gözlenir. Şekil 2.57 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 [93].



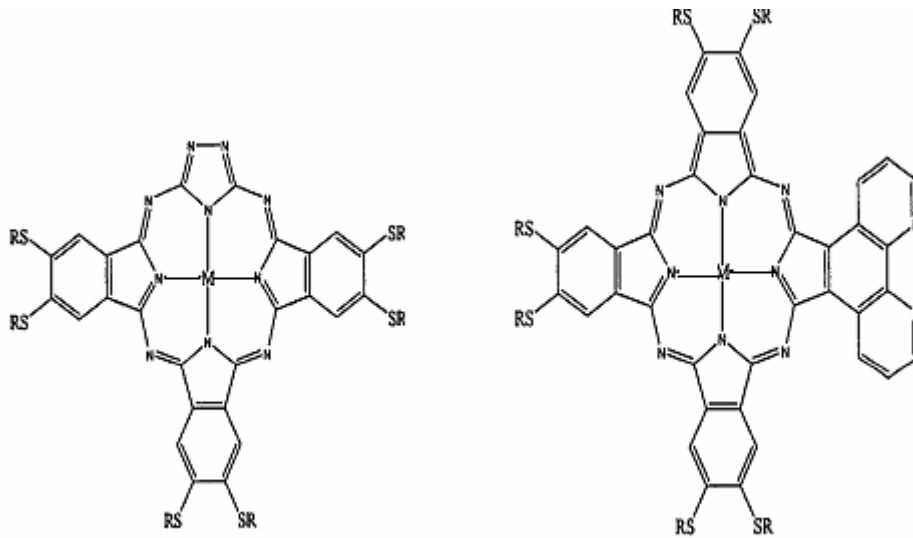
Şekil 2.57. Ftalosiyanim ve porfirinin elektronik geçişlerinin gösterimi

Gouterman'ın dört orbitalli LCAO modeli gerek metal porfirin gerekse metalli ftalosiyanim komplekslerin spektrumlarını açıklamak için oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Gouterman modeli aynı zamanda Hünkel teorisiyle porfirin ve ftalosiyanim halkasının yapısını açıklamak için $18-\pi$ elektron sisteminde kullanılmaktadır [94].

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. Şeki 2.58 ve 2.59 de simetrik, antisimetrik ve merkez konumuna göre simetrik olmayan süstitüe metalli ftalosiyaniinlerin farklı bir geometrik simetri modellerine sahip oldukları gözükmemektedir. Bu farklılık çok önemli boyutta Uv-Vis absorpsiyon banlarının elektronik yapısını etkilemektedir [94].



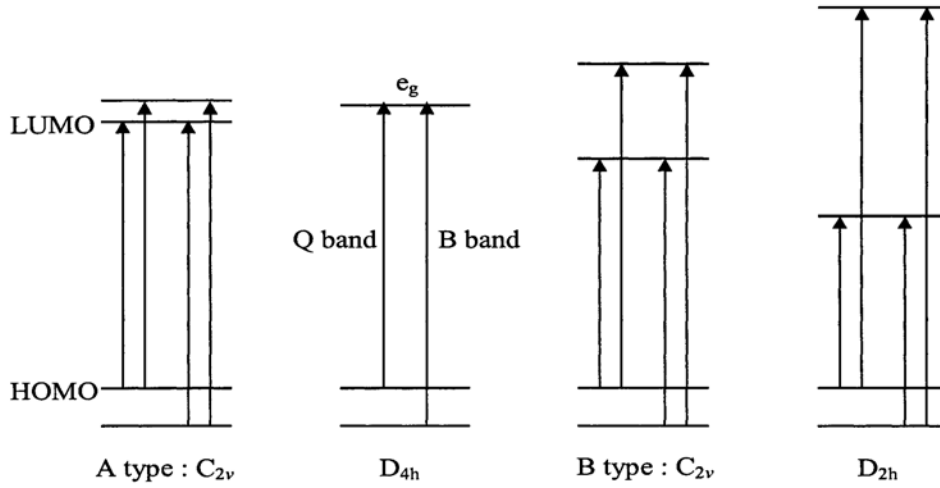
Şekil 2.58. Metalli ve metallsız ftalosiyaniinlerin simetri türleri

B tipi C_{2v}

Şekil 2.59. Simetrik olmayan metalli ftalosiyanınların simetri türleri

Simetrik süstitüe 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 degenerasyonunu ortadan kaldırır ve Q bandının yarılmasına yol açar. Aynı şekilde merkez konumundan simetrik olmayan süstitüe 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 - Π^* geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 2.60 de çeşitli ftalosiyanın türlerinin enerji diyagramını göstermektedir [94].



Şekil 2.60. Çeşitli ftalosiyenin türlerinin enerji diyagramı

Hoffman'a göre trans-porfirazin D_{2h} simetrisine sahip olması LUMO larda yarılmalara yol açar ve porfirazinin x ve y konumlarında farklı süstituentlerin bulunmasında oldukça büyük Q Bandının yarılmaya yol açar. Aksine C_{2v} simetrikli 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 metalsiz metalsiz cis-porfirazinde Q bandında yarılmaya gözlenir. Halkasal konumdan metallenmiş porfirazine baktığımızda Q bandında yarılmaya gözlenmez [95]. Muhtemelen, onların etkisi porfirazin π elektronlarının beş üyeli şelat halkasına kaymaları ile açıklanabilir. Diğer bir olasılıkta süfürlere bağlı metal iyonlarının porfirazin halkasına elektronların göç etmesini engellemesidir.

Renklerine göre yeşil [$LnPc_2$] ve mavi [$LnHPc_2$] olarak adlandırılan nötral bisftalosiyenler, merkez metal iyonunun aynı oksidasyon sayısına sahip olması ve sandviç yapılarından dolayı, benzer elementel analiz sonuçlarını vermelerine rağmen kimyasal ve spektroskopik özellikleriyle bir birinden farklıdır [96].

Tüm Lutesyum komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumu, tipik Q ve sorent bandları gösterirken, $LnPc_2$ bu bantlara ilaveten 450–470 nm civarındaki ilave bir band serbest (serbest radikal bandı) ile karakterize edilir.

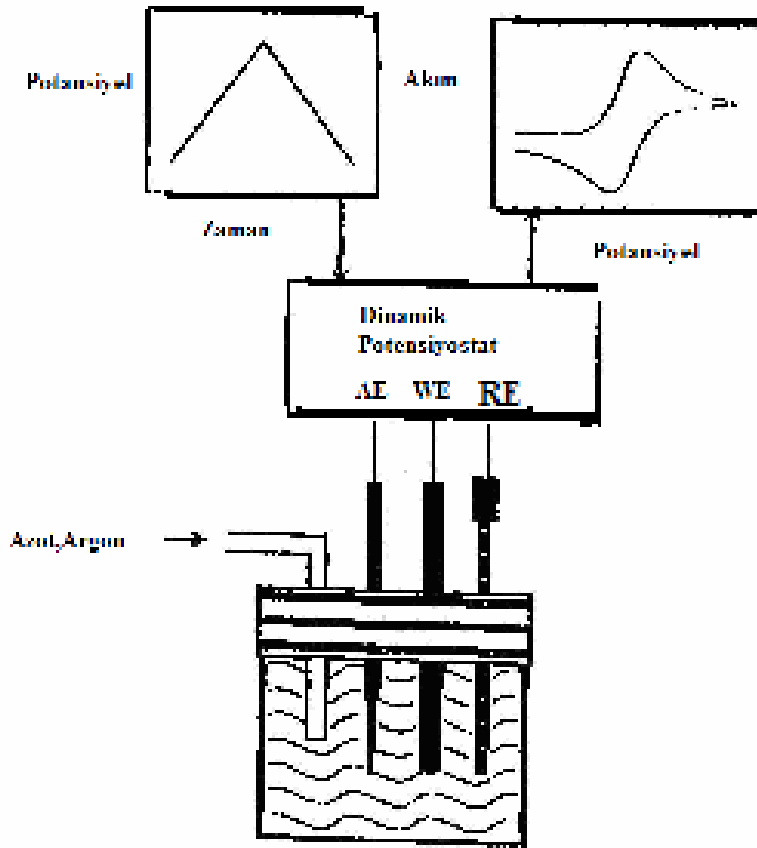
Lutesyum monoftalosiyeninler (LnPcX , $\text{X}=\text{anyon}$) 450 nm civarında serbest radikal bandı gözlenmez [97]. Mono komplekslerde, bis komplekslerin aksine temel absorpsiyon bandının (Q bandı) pozisyonu üzerinde merkez metal iyonunun önemli bir etkisi yoktur.

LuHPc_2 'nin elektronik spektrumunda ise, LuPc_2 'ye kıyasla Q bandı daha geniştir ve maviye kayma gözlenir.

2.10.2. Siklik voltametri

Siklik Voltametri son yirmi yılda elektrokimyasal yöntemler içinde en çok kullanılan tekniktir. İnorganik kimya alanında, çeşitli komplekslerde ve organometalik bileşiklerde, ligandın ya da metal iyonunun oksidasyonunu veya redüksiyonunu aydınlatmak için tercih edilen bir yöntemdir. Bir metal kompleksinin redoks özellikleri, metal kompleksini istenilen oksidasyon basamağına getirmek için uygun olan oksidan türlerin seçimine ışık tutması sebebiyle siklik voltametri bu alanda büyük bir önem taşımaktadır [98].

Siklik voltametri (CV) potansiyel kontrolüne dayalı elektrokimyasal bir deneydir. Bu yöntemde elektroda siklik potansiyel tarama uygulanır ve akımdaki değişim incelenir. Burada elektrod-çözelti ara yüzeyindeki elektron transferinin termodinamiği ve kinetiği ile ilgili bilgi vermektedir. Aynı zamanda heterojen elektron transferinin başlattığı çözültideki kimyasal reaksiyonların mekanizma ve kinetiğini de göstermektedir. Şekil 2.61'da siklik voltametri deneyi şematik olarak gösterilmiştir.



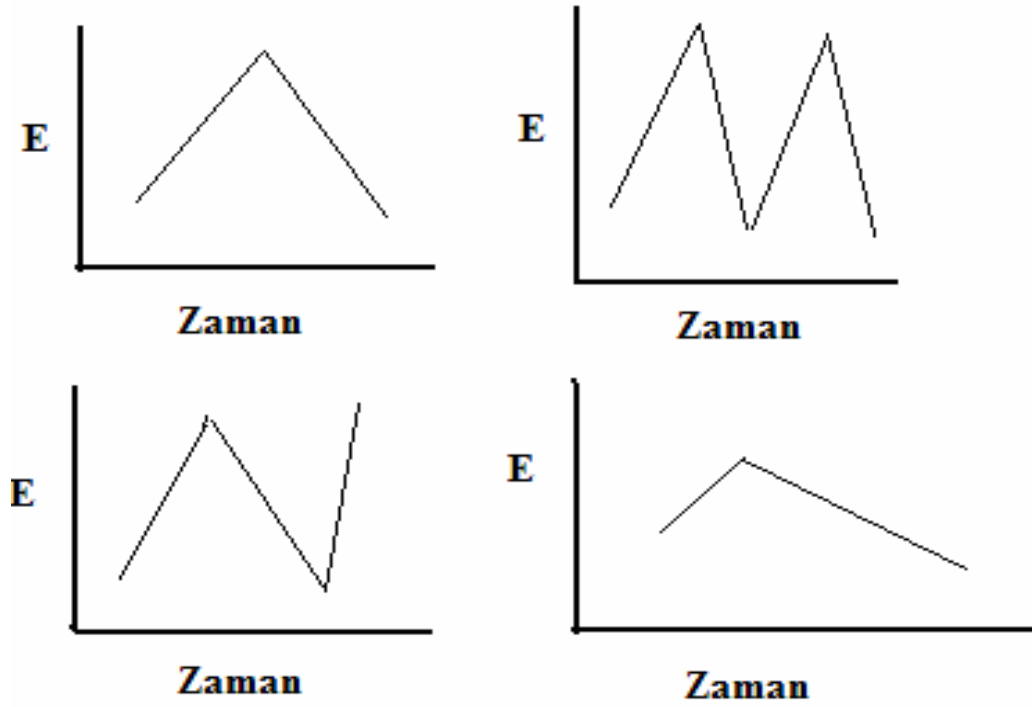
Şekil 2.61. CV'in genel akım şeması

Burada bir potensiyostat sistemi deneyin kontrol parametrelerinin ayarlanmasında kullanılmaktadır. Potensiyostatın görevi elektrod (çalışma elektrodu WE) üzerinde siklik lineer potansiyel tarama uygulamak ve sonuçta akım-potansiyel eğrilerini oluşturmaktadır. Tarama; başlangıç (E_i), dönüşüm (E_s) ve sonuç (E_f) potansiyelleri ile (v , V/s) tarama hızını kapsamaktadır. Sonuçta zamanın fonksiyonu olarak potansiyel;

$$E = E_i + vt \text{ (ileri tarama)}$$

$$E = E_f - vt \text{ (geri tarama) şeklinde verilmektedir}$$

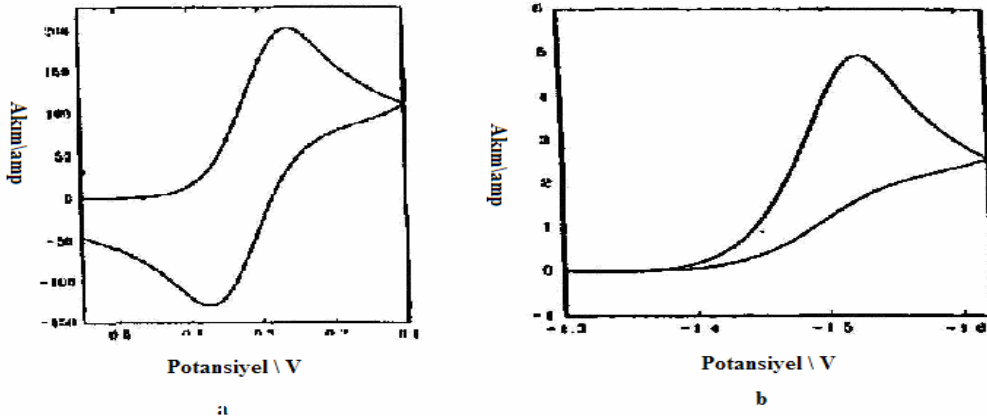
Lineer taramalı voltametri (LSV) ifadesi yarı-devirli siklik voltametri için kullanılmaktadır. Şekil 2.62'de siklik voltametri de değişik dalga formları gösterilmiştir.



Şekil 2.62. CV'de dalga şekilleri

Elektrokimyasal reaksiyonlar çalışma elektrodunda gerçekleşmektedir. Elektron transferine bağlı olarak çalışma elektrodunda oluşan elektriksel akımı faradaylık akım olarak ifade edilmektedir. Yardımcı elektrotta (AE) ise çalışma elektrodundaki faradaylık prosesi dengelemek için ters yönde bir elektron transferi potansiyostatik devreden uygulanmaktadır (çalışma elektrodunda redüksiyon olurken yardımcı elektrodta da oksidasyon gerçekleşmektedir). Yardımcı elektrodta prosesi genelde ilginç değildir ve birçok deneyde gözlenen küçük akımlar yardımcı elektrodta elektrolitik ürünlerin çalışma elektrodundaki prosesleri etkilemediğini göstermektedir.

Çalışma elektrodundaki faradaylık akım birimi amper volt olan bir potansiyel çıktısına aktarılmakta ve dijital olarak kaydedilmektedir. Sonuçta potansiyel-akım eğrisi ortaya çıkarılmaktadır. Şekil 2.63'de tipik redüksiyon CV eğrileri gösterilmiştir.



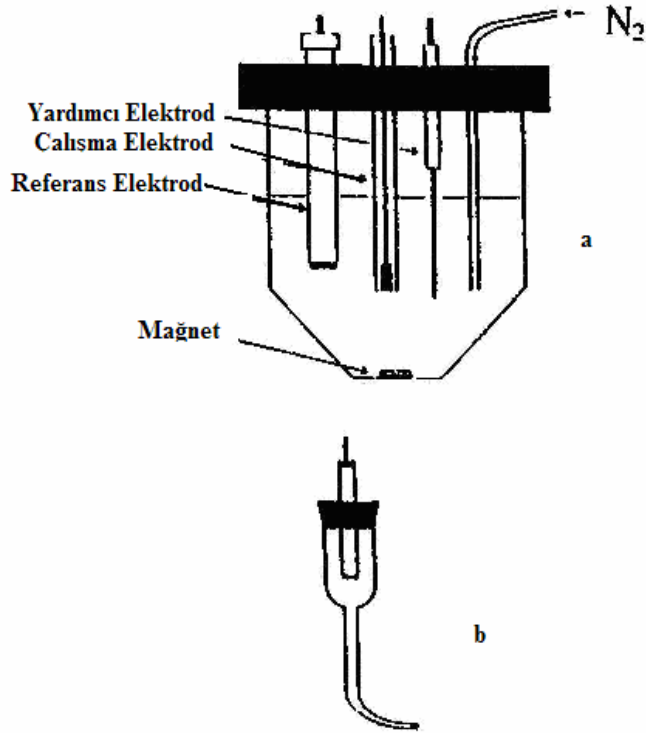
Şekil 2.63. CV' de redüksiyon eğrileri a) ferrisiyanür redüksiyonu b) metilkobalamin redüksiyonu

Geri doğru tarama sırasında elektrod yükseltgenirken, ileri doğru taramada ise yükseltgenen yapılar indirgenmektedir. Elektrod reaksiyonuyla birlikte yürüyen (coupled) kimyasal reaksiyonlar CV şekli kuvvetle etkilemektedir. Şekil 2.63.b'de görülebileceği gibi CV'de ters yönde pik olmadığını görürüz ki bu takip eden reaksiyonda indirgen türlerin kaybolduğunu gösterir.

2.10.2.1. Elektrokimyasal hücre modeli

Siklik voltametri de kullanılması tercih edilen bir hücre şekli Şekil 2.64'de gösterilmektedir. Bu konuda en basit yaklaşımla hücre içine üç elektrod birbirine yakın fakat temas olmaksızın yerleştirilmektedir.

Bu şekilde görülen Luggin kapileri referans çözeltisini hücre çözeltisinde izole edebilmek amacıyla kullanılmaktadır. Deneyin başlarında hücre; solventi, elektroliti, bir ya da daha çok elektroaktif türleri ve elektrolitik ürünlerle reaksiyona girebilecek reaktifleri içermektedir. Deneye başlamadan gözlenecek akımın şiddetini verdiği katodik sinyallerle engelleyebilecek olan oksijeni ortamdan uzaklaştırmak gerekmektedir. Bu ise ancak azot ya da argon gibi inert bir gazı çözeltiden geçirmekle mümkün olabilmektedir. Aynı zamanda elektrokimyasal deneyler; elektroaktif türler havaya ve rutubete de duyarlı olduklarından vakumda gerçekleştirilebilirler [99].



Şekil 2.64. CV' de kullanılan bir hücre şekli a) Tipik bir elektrokimyasal Hücre b) Luggin Kapiler Referans

2.10.2.2. Çözücüler

Çözücü seçimi iletkenliğe, elektroaktif türlerin ve elektrolitin çözünürlüğüne ve elektrolitik ürünlerle reaktivitelerine bağlıdır. Aynı zamanda çözücülerin deneyde istenmeyen etkileri azaltmak (elektroaktif türlerin elektrod yüzeyinde adsorpsiyonu gibi) gibi önemli görevleri de vardır. Elektrokimyasal proseslerde çözücünün öneminden dolayı çözücünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin detaylı olarak incelenmesi gerekmektedir. Elektrokimyasal deneylere bağlı bazı çözücü özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Çok kullanılan elektrokimyasal çözücülerin özellikleri

Çözücü	En ^o C	Kn, °C	Relatif dielektrik sabiti	Solvatokromik	Donör sayısı	Akseptör sayısı
H ₂ O	0	100	78.3	1.0		54.8
Dimetil Sulfoksit	18.5	189	46.95	0.444	0.77	19.3
Dimetil Formamid	-60.4	153	36.71	0.404	0.69	18.8
Asetonitril	-43.8	81	35.94	0.460	0.36	18.9
Nitro benzen	5.8	210	34.78	0.324	0.21	14.8
Metanol	-97.7	64.5	32.66	0.790		
Etanol	-114.5	78.3	24.55	0.654		37.9
Aseton	-97.4	56.1	20.56	0.355	0.44	12.5

Erime ve kaynama noktaları birçok çözücü için çalışılabilecek sıcaklık aralıklarını belirlemekte kullanılabilir. Dielektrik sabiti ise çözücü polaritesi ve çözünürlüğün bir ifadesidir. Akseptör ve donör sayıları gibi diğer çözücü özellikleri ise çözücülerin elektron çifti donör-akseptör etkileşimindeki rolünü etkilemektedir. Bu özelliklerin dengeli olması için bazen elektrokimyasal deneylerde çözücü karışımları da kullanılabilir. Örneğin suda çözünmeyen metil kobaltaminin elektrokimyasal ölçümleri için çözünürlük ve iletkenlik arasında bir denge sağlayabilmek için metanol ve DMF karışımları kullanılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal araştırmalarda düşük sıcaklıklarda çalışmak da faydalı olabilir. Bu şekilde reaktif türler dengelenebilecek ve tersinir (reversibil) elektrokimya konusu da elde edilebilecektir. Çünkü solvent özellikleri sıcaklık ile kuvvetle değişebilmektedir. Örneğin DMF -40 derecenin altında dimerleşir ve dielektrik sabiti düşerken potansiyel aralığı da genişler. Deneyler sırasında hücre çözücüsünün buharlaşmasını önlemek (aynı zamanda da konsantrasyonlardaki olası değişiklikleri) amacıyla elektrokimyasal hücrede kullanılacak olan çözeltilerin içinden de N₂ veya Ar gazları geçirilmelidir. Bu işlem buhar basınçları düşük çözücüler için gereklidir. Siklik voltametri çalışmaları esnasında (donmuş DMSO veya perklorik asit içinde) donmuş çözeltiler kullanılarak da sonuçlar elde edilebilmiştir.

2.10.2.3. Elektrolitler

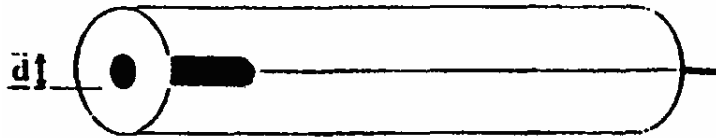
İletkenliği arttırmak ve çift tabaka kalınlığını azaltmak amacıyla ortama ilave edilen elektrolitler; çözücü içindeki çözünürlükleri kadar elektroaktif madde ve elektroliz ürünleriyle olan ilgilerine bağlı olarak seçilirler. Aslında sulu çözeltilerde kullanılacak çok sayıda elektrolit mevcuttur. Bunlardan tetraalkil amonyum tuzları en çok tercih edilen elektrolitlerdir. Örneğin tetrabutilamonyum hekzaflorofosfatın (TBAHFP) asetonitildeki oldukça geniş potansiyel aralığı +3.4 ile -2.9 V şeklindedir. Düşük dielektrik sabitli çözücülerle çalışılırken tetraalkil amonyum tuzları daha kolay çözünür ve alkali metal tuzlarından daha kolay indirgenirler.

Amonyon seçimi daha az görülür. Cl^- , Br^- ve I^- gibi basit halojenürler kolay yükseltgenebilirler ve çoğunlukla sıvı-iyon çiftlerini oluştururlar. Fakat ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- anyonları kullanılırsa bu anyonlar kolay yükseltgenmez veya indirgenmez bu nedenle iyon çiftleşmesi genellikle şiddetli değildir ki bu da bunların tercih edilmeler için önemli bir nedendir.

2.10.2.4. Elektrodlar

2.10.2.4.1. Çalışma elektrodu (WE)

Siklik voltametri deneylerinde en çok tercih edilen elektrodlar solid disk elektrodlardır. Böyle bir elektrod Şekil 2.65' de gösterilmiştir



Şekil 2.65. Disk çalışma elektrodu.

Aynı zamanda çalışma elektrodu olarak platin, karbon, altın, gümüş veya amalgam elektrodlar da kullanılabilir. Civa damla elektrod ise yüksek negatif

potansiyellerde ve sulu çözeltilerinde hidrojen redüksiyonunun yavaşlığından dolayı tercih edilmektedir. Çalışma elektrodunda elektroaktif türlerle elektron transferinin kolay olması istenmektedir. Heterojen transferi yavaşlatan faktörler her zaman anlaşılacakla beraber, elektroda uygulanan cilalama ve temizleme muameleleri elektrodun performansını arttırabilmektedir. Elektrodun deneyler sırasında çok kolay kirlenmesinden dolayı elektrodun sık sık temizlenip cilalanması gerekmektedir. IR düşüşü (drop) ya da kapasitif yüklenme zamanı gibi zararlı etkiler de elektrodun yarıçapı küçüldükçe ancak azaltılabilmektedir. Siklik voltametri, ultramikroelektrodlar kullanılarak (yarıçap < 100 nm) çok daha yüksek tarama hızlarına ulaşılabilmektedir. Uygun tarama hızlarında yapılan ön çalışmalarda yaklaşık 0.2 cm yarıçapında elektrodlar kullanılmaktadır [99].

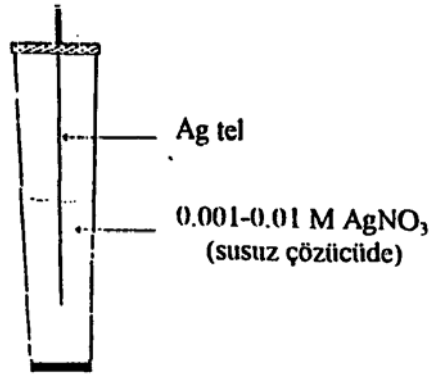
2.10.2.4.2. Referans elektrodu (RE)

Sulu çözeltilerde en çok kullanılan referans elektrod sistemleri Ag/AgCl ve kalomel elektrodlardır. Susuz sistemlerde Ag/Ag⁺ referansları önerilmektedir. Yüksek temas potansiyellerini de engellemek için hücre-solvent sistemlerinin özellikleriyle referans elektrod solventinin özelliklerinin mümkün oldukça yakın olması istenmektedir. Genellikle potansiyel kalibrasyonlarında ise ferrosen veya kobaltosen standartları kullanılmaktadır. Tablo 2.3'de redüksiyon potansiyelleri ve diğer özellikleri ile bazı standartlar listelenmiştir.

Tablo 2.3. Siklik voltametri için referans bileşikler

Maddeler	E ^o	Dx10 ⁵ (cm ² /s)	Reaksiyon şartları
Fe(CN) ₆ ^(3-/4-)	0.253 Vs Ag\AgCl 1M KCl	D _{ox} =0.76 D _{red} =0.63	pH =3.0
Ru(NH ₃) ₆ ⁽³⁺²⁺⁾	-0.17 Vs SCE	D _{ox} =0.55	pH=7.0(fosfat tampon)
Ferrosen	0.37 Vs SCE	D _{red} =2.0	0.6 M TEAP asetonitril içinde

Ag/Ag referans sistemi ise Şekil 2.66'de gösterilmiştir.



Şekil 2.66. Susuz ortamda kullanılan referans elektrodu

2.10.3. Metalli ftalosiyanınların elektrokimyasal özellikleri

Merkezinde metal iyonları barındırdığından dolayı oksidasyon durumlarında -2 değerlikli olurlar. Bu yüzden 1. oksidasyon ve 2. oksidasyon ürünleri Pc(-1) ve Pc(0) olarak gösterilir. 1-4 elektron ile indirgenmede ise Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) ve Pc(-6) ftalosiyanınlar oluşur. Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) doğrudan yükseltgenme ve indirgenmeye dahil olmazken, Co(II) ftalosiyanınlarda Co(II) yükseltgenme esnasında Co(III)'e; indirgenme esnasında da Co(I) dönüşmeyi yeğler. Çoğu geçiş metal iyonları 6' lı koordinasyonda olmayı ister. Bu yüzden ortamda ligand olmadığı zaman donör olarak solvent kullanımını tercih edebilir. Ama bazı solvenler donör özellik göstermez. Bunlardan en çok bilinenleri o-diklorobenzen, dikloroetan, nitrobenzen, kloronaftalen, diklorometan gibi soventlerdir. Donör özellik gösteren solventler ise; piridin, dimetilformamid, dimetilasetamid, dimetilsulfoksit v.b solventlerdir.

Oktiltiyo ve oktilsulfonil metalli ftalosiyanınların elektrokimyasal çalışmalarda daha ziyade diklorometan kullanılmıştır. Çünkü süstitüe MPc sistemler daha çok diklorobenzen içinde çözünme eğilimde olurlar. Tabiki destek elektrolitin anyonlarında ortamda donör gibi davranabilir. Hernekadar hekzaflorofosfat ve perklorat donör özellik göstermeyen türler arasında gözüксе de diğer taraftan örneğin bir halojenür olan klorür iyonları MPc'lerin redoks özelliklerini etkileyebilir [100].

Genel olarak bakıldığında Pb^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2} barındıran MPc'lerin HOMO ve LUMO ları arasında enerji farkının büyüklüğüne bağlı olarak yükseltgenme ve

indirgenmeleri daha ziyade 1.5 V civarında gözlenmektedir. Çünkü merkezdeki metal iyonları makro halka düzleminin dışında konumlanmaktadır [101]. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri aslında merkezdeki metal iyonlarının daha büyük polarizasyon kuvvetine ve yük\yarıçap ($Z_e \setminus r$) oranına bağlıdır. Merkezdeki metal iyonlarının daha büyük polarizasyon göstermesi halkanın daha kolay indirgenmesi fakat daha zor yükseltgenmesine yol açtığı bilinmektedir.

Zn(II) Pc(-2) elektrokimyasal çalışmalarda oldukça sık kullanılmaktadır. Merkezdeki Zn atomunun inaktif özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu yüzden bütün yükseltgenmelerin ve indirgenmelerin halka üzerinden gerçekleştiği bilinmektedir. Zn(II)[TBUpc] ve Zn(II)[OCNPc] çoğu araştırmacı tarafından araştırılmaktadır. Tipik olarak oktasiyanad türler Zn(II)[OCNPc], elektron çeken gruplar taşımaldan ve Zn(II)Pc'lere kıyasla indirgenme potansiyellerinin daha pozitif olan 0.8 V civarında bulunmasından ötürü çok daha kolay indirgenme özellik gösterdiği tespit edilmiştir [101,102,103].

Ni(II)Pc(-2); Zn(II)Pc(-2) gibi davranmaktadır. Fakat Ni(II)Pc(-2) Zn(II)Pc(-2)'ye göre biraz daha kolay indirgenir. Merkezdeki nikel iyonunun indirgenmesi fazla beklenen bir durum değildir. Ni(II)[TAPc] ; Ni(II)Pc lere kıyasla çok daha zor indirgenme göstermesi elektronca zengin tetraamino gruplarına sahip olmasıdır [105]. Cu(II)Pc(-2) ler Ni(II)Pc(-2)' ye benzer olarak oldukça iyi redoks özelliği gösterirler. Cu(II)[OCNPc] 0.6–0.8 V luk bir pozitif indirgenme potansiyeline sahiptir. 6 lı koodinasyona sahip olan konusunda Fe(III) ile kıyaslandığında Co(III) daha güçlü bir pozitif indirgenme potansiyeline sahiptir [106].

2.10.4. 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 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 cm^{-1} arasındaki spektrumun ara bölgesi genellikle “parmak izi bölgesi” olarak kabul edilir [107].

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.

2.10.5. 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 ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki $18-\pi$ elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS’ den daha kuvvetli alan kaymasıdır [107].

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 ^1H -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 önlenir [107].

Lutesyum ftalosiyanın türevlerinin bütün nötral yeşil formları radikalik yapılarından dolayı paramagnetiktir [108] ve ^1H -NMR spektrumlarında aromatik çekirdek üzerindeki protonlar gözlenmez. Ayrıca aromatik çekirdek merkezine yakın yan

zincirlerdeki protonlarda, paramanyetik merkezden etkilendiği için görülmemektedir. LuPc₂'nin indirgenmesi ile diamanyetik bir anyon, yükseltgenmesi ile de diamanyetik bir katyon oluştuğundan, nötral formda gözlenmeyen kimyasal kaymalar ortaya çıkar. Nötral mavi bis ftalosiyanın ve mono ftalosiyanın türevleri diamanyetik özelliğe sahip olduklarından aromatik çekirdek üzerindeki protonlar görülebilmektedir [108].

2.10.6. Kütle (MS) spektroskopisi

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

2.11. Ftalosiyanınların agregasyon özellikleri

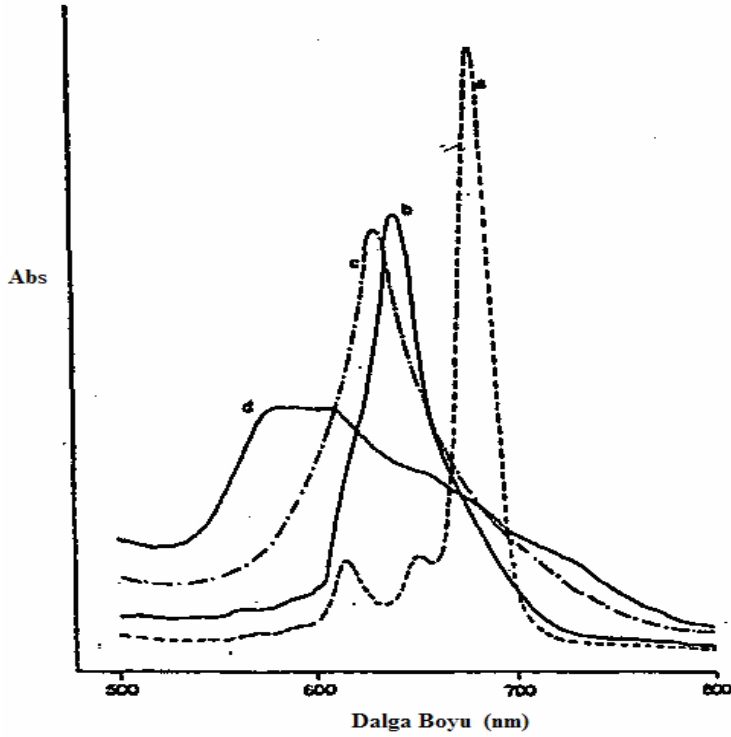
Ftalosiyanınlar kendi yapısal özelliklerine, çözüdüğü çözücünün özelliğine ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. İki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri ile istiflenmesine agregasyon adı verilir.

Ftalosiyanınların agregasyonuna birçok faktör etki eder. Bunlar: çözücü etkisi, konsantrasyonun etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonunun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonunun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması, ftalosiyanın metallsiz ya da metalli ftalosiyanın oluşu ve makrosiklik birim (taç eter halkası gibi) ihtiva eden ftalosiyanınlar için çözelti ortamına ilave edilen alkali yada toprak alkali metal tuzlarıdır.

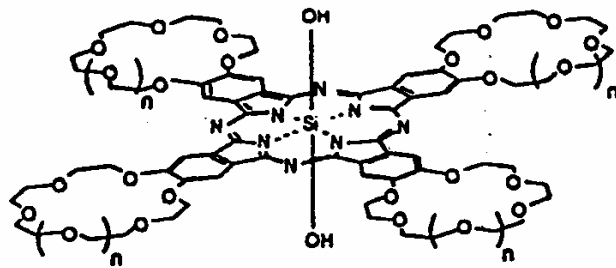
Ftalosiyeninlerle hazırlanan çözeltilerin elektronik absorpsiyon spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına (soret bandı) ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait absorpsiyon pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirlerine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Şayet konjugasyon yoksa metallsiz ftalosiyeninler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyeninlerin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu iki absorpsiyon bandı Q_x ve Q_y olarak isimlendirilir ve 670 ve 720 nm civarında gözlenir. Ayrıca bu bandların overton pikleri yaklaşık 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bandların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm'deki bandların pik yüksekliği azalmaktadır [109]. Görüldüğü gibi monomer yapıdan dimer yapıya geçildiğinde yaklaşık 30-50 nm'lik kayma söz konusudur. Bunun yanında absorpsiyon şiddetlerinde azalma ve bandların keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşma da agregasyon sonucundadır. Metalli ftalosiyeninler genel olarak D_{4h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Metalli-ftalosiyeninlerin elektronik spektrumunda 680 nm' de şiddetli band ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metalliftalosiyeninlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir. Ftalosiyeninlerin agregasyonuna çözücünün etkisi oldukça fazladır [110,111]. Benzen, karbontetraklorür gibi apolar çözücülerde UV-vis spektrumu alındığında 720 nm ve 670 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte iki band gözlenir. Bu spektrum monomer yapıdaki ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumudur. Fakat metanol gibi polar bir çözücüde 630 nm'de geniş bir pik görülür. Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-vis spektrumunda monomer yapıları ftalosiyeninlerin 720 nm'deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm'deki piklerinin şiddeti ve yayvanlığı (broad) artar. Apolar ya da dielektrik sabiti küçük olan çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir.

Periferal substituent grup olarak makrosiklik birim (örneğin taç eter halkası gibi) ihtiva eden bazı ftalosiyenin türevleri için çözeltilerine ilave edilen alkali, toprak alkali metal tuzları ftalosiyeninlerin agregasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler. İlave edilen tuzdaki metal katyonunun iyon çapının makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonları, iki ftalosiyenin molekülü

arasında olacak şekilde makrosiklik kavitelere yerleşir. Bu şekilde dimer ya da oligomer formlar oluşturarak agregasyona sebebiyet verir. Şekil 2.67'de monomerik, dimerik ve oligomerik bir ftalosiyanın molekülüne [112] (Şekil 2.68) ait UV-Vis spektrumu verilmektedir. Bu spektrumdan da görüleceği gibi molekül dimer, trimer ve oligomer oldukça absorpsiyon piki daha kısa dalga boyuna kaymaktadır ve absorpsiyon şiddeti azalmaktadır [113].



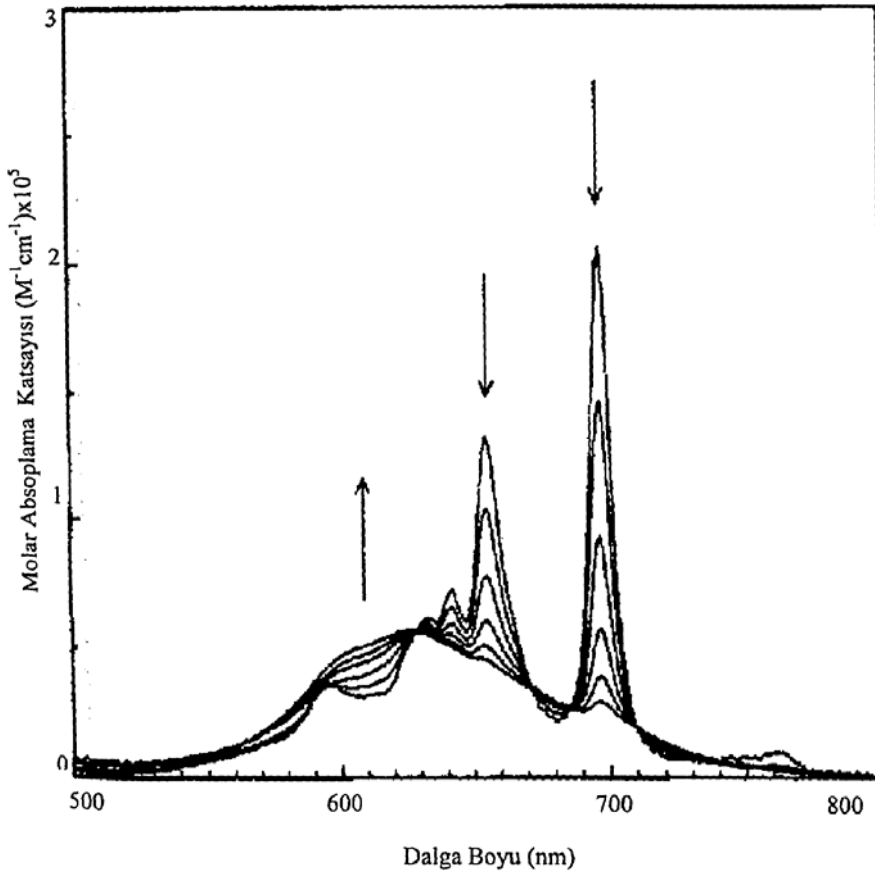
Şekil 2.67. Şekil 2.68 de verilen ftalosiyainin monomeri(a), dimeri(b), trimeri(c), oligomeri(d)'nin UV-Vis Spektrumları



$$n=0,1,2$$

Şekil 2.68. Şekil 2.67 de Uv-Vis spektrumu verilen, ftalosiyainin monomeri

Yapılan deneysel çalışmalar konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğunu ortaya koymuştur. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktasi) ftalosiyanınin dodekan çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda absorpsiyon spektrumu şekil 2.69 verilmiştir. Okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir.

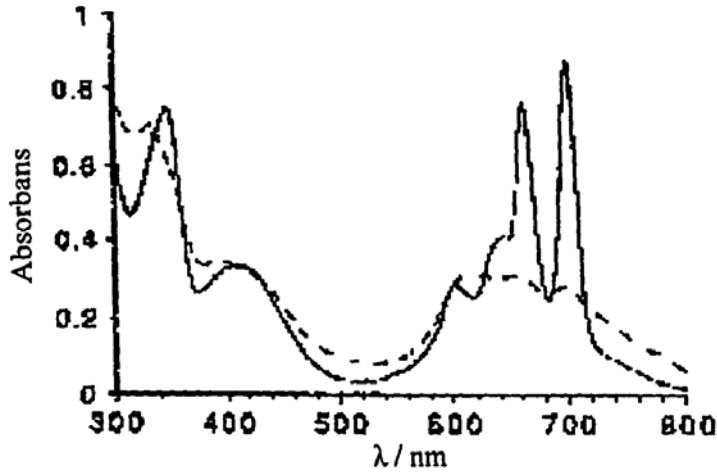


Şekil 2.69. PcH₂'in dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı Uv-Vis spektrumu

Burada dodekan çözücüsünün seçilmesinin amacı dielektrik sabitinin son derece düşük olmasıdır. Böylece çözücünün etkisinden kaynaklanacak agregasyon engellenebilecektir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 600-625 nm'deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında bir artış olur [113]. Bunun nedeni konsantrasyon artışı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır.

Sıcaklıkla agregasyon ters orantılıdır. Sıcaklık azaldığı zaman agregasyon artmaktadır. Lever ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, oda sıcaklığında Q bandlarını 670 ve 720 nm civarında monomer halinde, -180 °C'ye soğuttuklarında bu

bandları 650 nm civarında pik yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemlenmiştir [109]. Bu konuyla ilgili diğer bir çalışma Nolte ve arkadaşlarınca yapılmıştır. Yaklaşık 25 °C’de sentezledikleri metallsiz ftalosiyanın maddesinin Uv-Vis spektrumunda 614 nm yayvan bir band gözlemlenmiştir. Bu da maddenin dimer halinde olduğunu göstermektedir. Daha sonra sıcaklığı 50 °C’ye çıkartarak tekrar Uv-Vis spektrumu almışlar ve 661 ve 700 nm de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik gözlemlenmiştir. Bu da sıcaklık artışı zaman agregasyonun azaldığını ve monomer forma dönüştüğünü göstermektedir (Şekil 2.70) [114]. Metallsiz ftalosiyanın maddesinin agregasyonunun sadece sıcaklığa değil aynı zamanda konsantrasyona bağlı olduğunu göstermişlerdir. Burada agregasyona sebep olan kuvvetler, π - π etkileşimleri, van der waals etkileşimleri ve özellikle hidrofobik etkilerdir [114].



Şekil 2.70. Metallsiz ftalosiyanın kloroformda farklı sıcaklıklarda (.....) 25 ve (-) 50 °C’ de Uv-Vis spektrumu

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Çalışmanın Amacı

Koordinasyon bileşikleri hemen hemen en önemli sınıfını oluşturan makrosiklik yapıları ftalosiyanimler ve bunların geçiş metal kompleksleri son yıllarda en ilgi çeken konular olma özelliğini devam ettirmektedir.

Amaç dizaynı ftalosiyanimler özellikle yüksek teknolojik alanlar olan moleküler elektronik, likit kristal fotodinamik kanser terapide, katalizör alanında, yarı iletken malzeme yapımında, yakıt pillerinde, boya sanayinde v.b bir çok alanda kullanılmaktadır.

Bu amaçla malzeme sanayinde ilginçlik arz eden farklı süstitüsyonlu ftalosiyanimlerin dizaynı için öncelikle 6-merkaptol-1-hekzanol ve 4-nitro-1,2-disiyanobenzen bazik ortamda kuru DMF içinde ve azot gazı altında 40 °C de üç gün reaksiyona sokuldu. Bu reaksiyondan oluşan 4'-(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen(1) bileşiğinin saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra yüksek sıcaklıkta DBU , hekzonol ve susuz Pr(acac)₃, Yb(acac), Lu(acac) ortamda çift katlı lantanit ftalosiyanimler (2,3,4) elde edildi. Yine 4'-(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen(1) bileşiğinin yüksek sıcaklıkta DBU, hekzanol ve susuz Zn(acac)₃, CuCl₂, CoCl₂ ortamda mono ftalosiyanimler (5,6,7) ftalosiyanimler elde edilmiştir. Elde edilen ftalosiyanim ve ligandın yapıları elementel analiz, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MS (MALDI-TOF) ve UV-Vis verileri ile karakterize edilmiştir.

Sentezlenen ftalosiyanimlerin yapısındaki sülfonil grupları nedeniyle Ag⁺, Pd⁺² gibi katyonlarla polinükleer ftalosiyanimler oluşturmaktadır. Böyle komplekslerin oluştuğu UV-Vis spektroskopisi tekniği ile açıklığa kavuşturulmuştur.

Bu çalışmada sentezlenmiş olan $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ ve mono ftalosiyenin komplekslerinin değişik elektrolit ortamlarda elektrokromik davranışları cyclic voltametri (CV) ve diferansiyel pulse voltametri (DPV) yöntemi ile DMSO içinde bir platin çalışma elektrodu üzerinde yapılmıştır.

3.2. Reaktifler (Kullanılan Kimyasal Maddeler)

Petrol-eteri, MeOH, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, DMF, DMSO, THF, K_2CO_3 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , NaHCO_3 , DBU, Na_2SO_4 , NiCl_2 , CoCl_2 , $\text{Zn}(\text{acac})_2$, $\text{Ln}(\text{acac})_3$ (Ln=Lu, Pr, Yb), kinolin, silikagel, benzen, NaOH, 6-mercapto-1-hekzanol, CDCl_3 , DMSO- d_6 , 4-nitroftalonitril, $\text{Na}_2\text{Sx}9\text{H}_2\text{O}$, n-hexanol, *i*-PrOH, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, hekzan, heptan, dikloroetan, aseton, asetonitril.

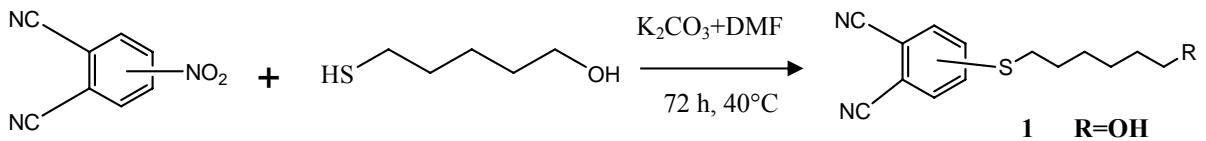
3.3. Analiz Çalışmaları:

Bu çalışmada hazırlanan malzemelerin adım adım sentezleri Infrared Spectrofotometresi: Perkin Elmer 598, Ultraviyole-Visible Spectrofotometresi: UV-2401 PC, NMR Spectrofotometresi: Bruker (300 MHz), Elemental Analiz: Carlo-Erba 1106, ESR spektrumu Bruker 380 EMX spectrometer operated at X-band; Mass Spektrometresi: Maldi-TOF Voyager-DETM PRO MALDI-TOF mass spectrometer (Applied Biosystems, USA) gibi Enstrümental aletlerle Sakarya Üniversitesi, Tübitak, İTÜ ve Hacettepe Üniversitesinde alınan spektrumlarla aydınlatılmıştır. Princeton Applied Research Model Versostat II potentiostat/galvanostat kullanılarak siklik voltametri (CV), potansiyel kontrollü kulometri (PCC) teknikleri uygulanmıştır. Çalışma elektrodu olarak Pt ($0,10 \text{ cm}^2$) ve ITO ($1,0 \text{ cm}^2$) kullanılmıştır. Pt tel yardımcı elektrot ve Ag/Ag^+ referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal saflıkta TBAP, KCl ve NaCl taşıyıcı olarak, DMSO ve üçlü destile su çözücü olarak kullanılmıştır. Çalışmalar $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ferrosen evrensel referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.4. Ftalosiyenin ligandların ve komplekslerin sentezi

3.4.1. 4¹-(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen (1)

6- merkpto-1-hekzanol (0,77g, 578 mmol) ve 4-nitro-1,2 disiyanobenzen (1,00 g, 578 mmol) kuru DMF te 40 °C 1 saat N₂ gazı altında reaksiyona sokuldu. Sonra (1,20 g, 8,67 mmol) K₂CO₃ reaksiyona ilave edildi. Daha sonra reaksiyon üç gün boyunca devam ettirildi. Reaksiyon başlanğıçta koyu kırmızı iken daha sonra rengi kahverengi oldu. 3 gün boyunca süren reaksiyon 200 cm³ buzlu-su karışımına döküldü. Oluşan beyaz renkteki çökelek nuçeden süzülüp içinde K₂CO₃ kalmayınca kadar su ile iyice yıkandı ve susuz NaSO₄ ile kurutma işlemi yapıldı. Elde edilen çökelek CHCl₃ : MeOH (10 : 1) ile silikajel üzerinden kolon yapıldı (Şekil 3.1).



1

Şekil 3.1 4¹-(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen (1)

Verim: (0.93, 61,89 %), E.n: 74 °C; C₁₄H₁₆N₂OS (260 g/mol)

Hesaplanan: (%) C, 64.62; H, 6.15; N, 10.77

Bulunan: (%) C, 64.04; H, 6.05; N, 10.28

3.4.2. Prosodyum (III) bis[4, 4¹, 4¹¹, 4¹¹¹]-tetrakis-(6-hidroksiheksilsulfonil) ftalosiyenin (2)

(0.2 g, 0.76 mmol) 4¹-(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2 disiyanobenzen (1), 1,8 diazabisiklo[5,4,0] undek-7-ene (DBU) (38.3 µl, 0.255 mmol), susuz Pr(acac)₃ (0.031 g, 0.097 mmol), 1.5 cm³ kuru n-hekzanol içinde N₂ gazı altında şilifli tüpte 180 °C de 36 saat reaksiyona sokuldu. Oluşan yeşil-mavi ürün oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra birkaç kez sıcak hekzan-propan-2-ol karışımıyla renk berrak

olana kadar kirlilikler uzaklaştırıldı. Oluşan ftalosiyanın önce (THF\MeOH, 5:1) silikajel üzerinden sonra (CHCl₃\MeOH, 5:1) sephadex üzerinden kolon yapıldı.

Verim: (0.042, 19.67 %), E.n: >200 °C; C₁₁₂H₁₂₈N₁₆O₈S₈Pr (2222 g\mol)

Hesaplanan: (%) C, 60.51; H, 5.76; N, 10.08

Bulunan: (%) C, 60.22; H, 5.44; N, 9.95

3.4.3. Yterbiyum(III) bis[4, 4', 4'', 4''']-tetrakis-(6-hidroksiheksilsulfonil) ftalosiyanın (3)

(0.2 g, 0.76 mmol) 4'-(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2 disiyanobenzen(1), 1,8 diazabisiklo[5,4,0] undek-7-ene(DBU) (38.3 µl, 0.255 mmol), susuz Yb(acac)₃ (0.031 g, 0.097 mmol), 1.5 cm³ kuru n-heksanol içinde N₂ gazı altında şilifli tüpte 180 °C de 36 saat reaksiyona sokuldu. Oluşan yeşil-mavi ürün oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra birkaç kez sıcak heksan-propan-2-ol karışımıyla renk berrak olana kadar kirlilik uzaklaştırıldı. İki katlı yterbiyum ftalosiyanın DMF, DMSO, kinolin de iyi çözünmekte THF ve suda az çözünmektedir. Oluşan ftalosiyanın önce (THF\MeOH, 5:1) silikajel üzerinden sonra (CHCl₃\MeOH, 5:1) sephadex üzerinden kolon yapıldı.

Verim: (0.025, 11.54%), E.n: >200 °C; C₁₁₂H₁₂₈N₁₆O₈S₈Yb (2254 g\mol)

Hesaplanan: (%) C, 59.64; H, 5.68; N, 9.94

Bulunan: (%) C, 59.40; H, 5.43; N, 9.60

3.4.4. Lutesyum(III) bis [4, 4', 4'', 4''']-tetrakis-(6-hidroksiheksilsulfonil) ftalosiyanın (4)

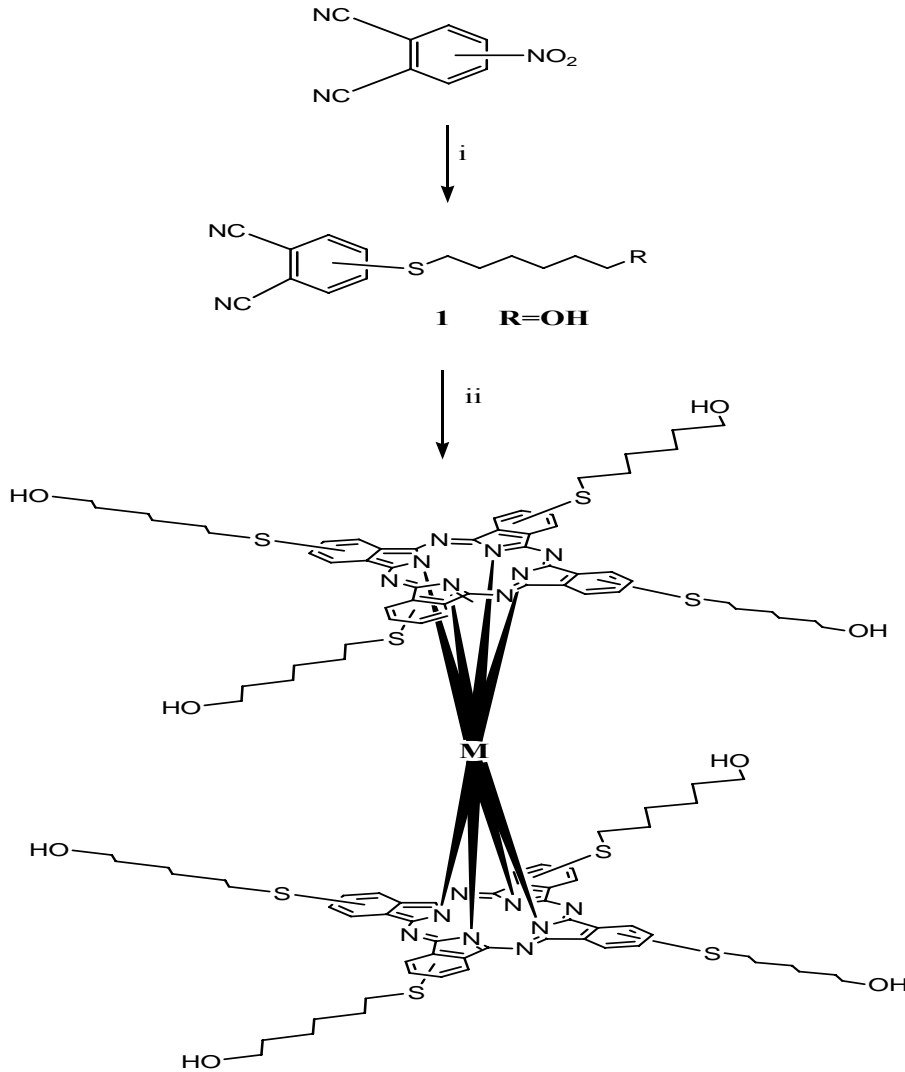
(0.2 g, 0.76 mmol) 4-(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2 disiyanobenzen(1), 1,8 diazabisiklo[5,4,0] undek-7-ene(DBU) (38.3 µl, 0.255 mmol), susuz Lu(acac)₃ (0.031 g, 0.097 mmol), 1.5 cm³ kuru n-heksanol içinde N₂ gazı altında şilifli ftalosiyanın tüpünde 180 °C de 36 saat reaksiyona sokuldu. Oluşan yeşil-mavi ürün oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra birkaç kez sıcak heksan-propan-2-ol karışımıyla renk berrak olana kadar kirlilik uzaklaştırıldı. Çift katlı lutesyum

ftalosiyanin DMF, DMSO, kinolin, MEOH, EtOH de iyi çözünmekte THF ve suda az çözünmekte, CHCl_2 ve CHCl_3 de çözünmemektedir. Oluşan ftalosiyanin önce (THF\MeOH, 5:1) silikajel üzerinden sonra (CHCl_3 \MeOH, 5:1) sephadex üzerinden kolon yapıldı.

Verim: (0.027, 12.45%), E.n: >200 °C; $\text{C}_{112}\text{H}_{128}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{S}_8\text{Lu}$ (2256 g/mol)

Hesaplanan: (%) C, 59.60; H, 5.68; N, 9.93

Bulunan: (%) C, 59.45; H, 5.61; N, 9.56



Sekil 3.2. Lantanit Çift Kat Ftalosiyenin Sentezi **2** M=Pr

3 M= Yb, **4** M =Lu

(i) DMF, K_2CO_3 , 72 h, $HS(CH_2)_5CH_2OH$; (ii) $Ln(acac)_3$, n-hekzanol DBU, kaynatma, 36h

3.4.5. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfolil) ftalosiyenin çinko(II) (5)

4^1 –(6-hidroksiheksilsülfolil)-1,2-disiyanobenzen (0.25 g, 0.96 mmol) (**1**), susuz $Zn(acac)_2$ (0.03 g, 0.24 mmol) ve DBU (0.05 cm³) n-hekzanolde şilifli ftalosiyenin tüpünde N_2 gazı altında 170°C de 8 saat reaksiyona sokuldu. Oda sıcaklığına soğutulan mavi- yeşil ürün asetonitril, 2-propanol ve asetik asitle iyice yıkanarak organik ve inorganik kirlilikler uzaklaştırıldı. Oluşan ftalosiyenin önce (THF/MeOH, 50:1 v/v) silikajel üzerinden sonra ($CH_3OH/CHCl_3$, 1:20) sephadex üzerinden kolon

yapıldı. Sonra vakum altında kurutuldu. Oluşan ftalosiyanın THF, MeOH, DMF, DMSO, DMMA gibi solventlerde iyi çözünmektedir.

Verim: (0.087, 32.80%), E.n: >200 °C; C₅₆H₆₄N₈O₄S₄Zn (1105 g/mol)

Hesaplanan: (%) C, 60.81; H, 5.79; N, 10.14

Bulunan: (%) C, 60.08; H, 5.80; N, 9.77

3.4.6. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyanın bakır(II) (6)

4¹ –(6-hidroksiheksilsülfonil)-1,2-disiyanobenzen (0.25 g, 0.96 mmol) (1), susuz bakır(II) klorür (0.03 g, 0.24 mmol) ve DBU (0.05 cm³) n-hekzanolde (~1cm³) şilifli ftalosiyanın tüpünde N₂ gazı altında 170 °C de 8 saat reaksiyona sokuldu. Oda sıcaklığına soğutulan mavi- yeşil ürün asetonitril, 2-propanol ve asetik asitle iyice yıkanarak organik ve inorganik kirlilikler uzaklaştırıldı. Oluşan ftalosiyanın önce (CHCl₃/MeOH, 100:10 v/v) silikajel üzerinden sonra (MeOH/CHCl₃, 10:100 v/v) sephadex üzerinden kolon yapıldı. Sonra vakum altında kurutuldu. Oluşan ftalosiyanın DMF, DMSO, DMMA gibi solventlerde iyi çözünmekte THF, MeOH gibi solventlerde az çözünmektedir.

Verim: (0.06, 24.16%), E.n: >200 °C; C₅₆H₆₄N₈O₄S₄Cu (1103.5 g/mol)

Hesaplanan: (%) C, 60.90; H, 5.77; N, 9.58

Bulunan: (%) C, 60.69; H, 5.77; N, 9.58

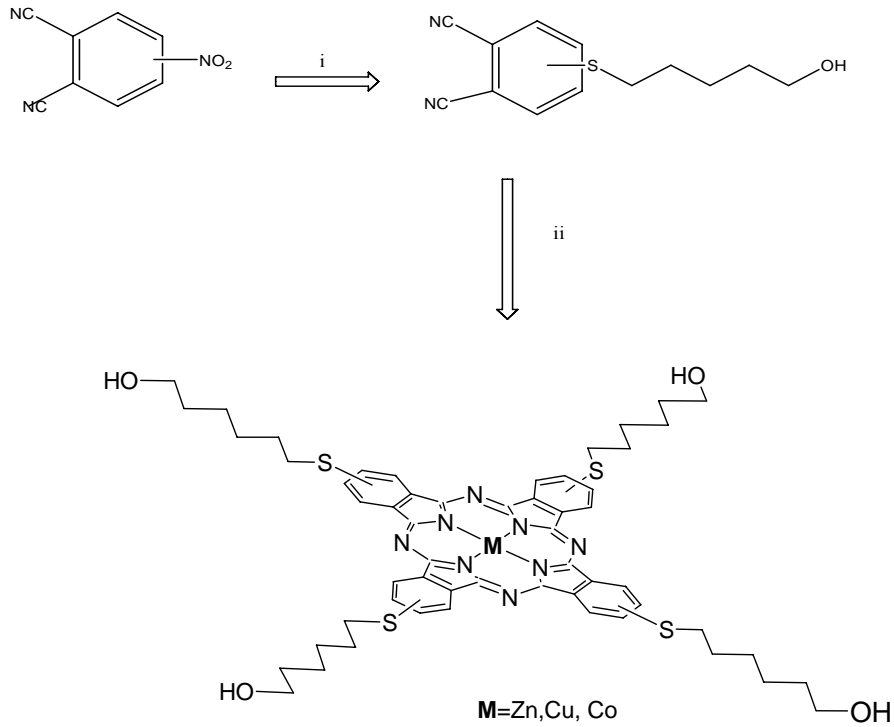
3.4.7. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyanın kobalt(II) (7)

4¹ –(6-hidroksiheksilsülfonil)-1,2-disiyanobenzen (0.25 g, 0.96 mmol) (1), susuz kobalt(II) klorür (0.03 g, 0.24 mmol) ve DBU (0.05 cm³) n-hekzanolde (~1cm³) şilifli ftalosiyanın tüpünde N₂ gazı altında 170 °C de 12 saat reaksiyona sokuldu. Oda sıcaklığına soğutulan mavi- yeşil ürün asetonitril, 2-propanol ve su ile iyice yıkanarak organik ve inorganik kirlilikler uzaklaştırıldı. Oluşan ftalosiyanın (CHCl₃/MeOH, 5:100 v/v) silikajel üzerinden kolon yapıldı. Sonra vakum altında kurutuldu. Oluşan ftalosiyanın DMF, DMSO, THF, EtOH gibi solventlerde iyi çözünmekte asetonitril, 2-propanol gibi solventlerde az çözünmektedir.

Verim: (0.07, 27.30%), E.n: >200 °C; $C_{56}H_{64}N_8O_4S_4Co$ (11099 g/mol)

Hesaplanan: (%) C, 61.15; H, 5.82; N, 10.19

Bulunan: (%) C, 60.56; H, 5.56; N, 9.59



Şekil 3.3. 2,9,16,23-tetrakis (6-hidroksiheksilsülfolil) ftalosiyanın $M[Pc(S-C_6H_{13}OH)_4]$ ($M=Zn(II)$, $Cu(II)$, $Co(II)$). (i) K_2CO_3 , 6- Merkpto-1-hekzanol, DMF, $40^\circ C$, 3 gün (ii) susuz $Zn(O_2CMe)_2$, $CuCl_2$, DBU, n-hekzanol, $170^\circ C$, 8h

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

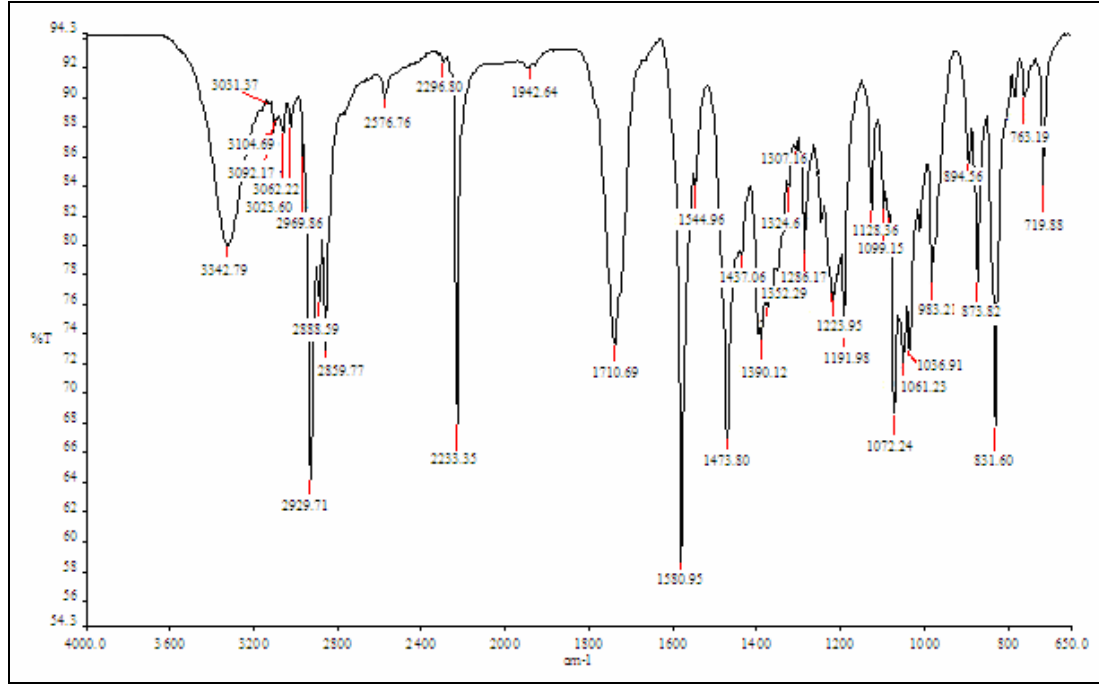
4.1. Ftalosiyeninler

4.1.1. 4'-(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2-disiyanobenzen (1)

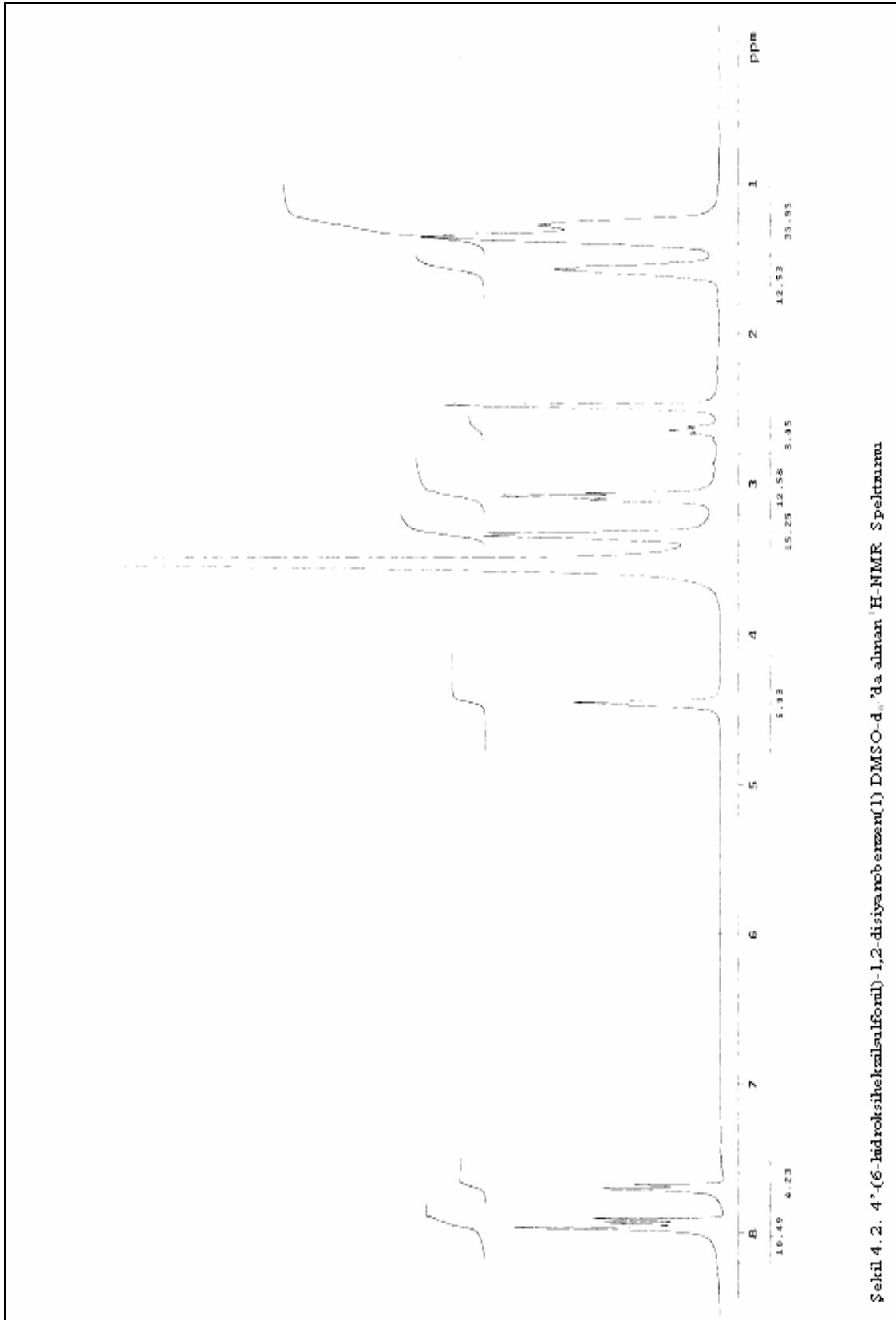
IR ν_{max} (cm^{-1}): 2233 (-CN), 3342 (CH_2OH), 3104, 3023, (Ar-H), 2929,2888,2859 (Alifatik- CH_2), 1710 (H-O...H, zayıf), 1544, 1473, 1390, 1286, 1191, 1128, 1072, 983, 873, 719, 572. 1H NMR (DMSO- D_6): δ , ppm 7.78 (dd, 1H, orto, $^3J= 7.5=Hz$, fenil H5), 7.67 (s, 1H, izomer,orto CN ve SR, $^3J= 7.4=Hz$, fenil H3), 7.60 (dd,1H,orto SR ve Ar-H, $^3J= 7.0=Hz$, fenil H6), 4,33 (s, t, br, $-CH_2OH$, D_2O ile değişebilir), 3.57 (t, 2H, $-CH_2OH$), 3.00 (CH_2-S-), 1.65 (multiplet, 2H, CH_2-S-Ar), 1,50 (multiplet, 2H, $CH_2CH_2CH_2OH$), 1.40 (m, 2x $CH_2CH_2CH_2$). ^{13}C NMR(300 MHz, DMSO- D_6 + $CDCl_3$): δ , ppm, 147.57, 134.32, 130.94, 130.82, 116.85, 115.75, 110.13, 78,23 ($CDCl_3$) , 61.27 ($-CH_2OH$), 40.80 (DMSO) 32.95 (S- CH_2), 31.59 (CH_2CH_2OH), 28.42 (SCH_2CH_2), 28.29 ($SCH_2CH_2CH_2$), 25.47 ($CH_2CH_2CH_2CH_2OH$).

Ligand verimi oldukça yüksek olup, karakterizasyon da IR, 1H ve ^{13}C NMR, MS ve de elemental analiz analiz teknikleri kullanılmıştır. Beklenen değerlerle deneysel değerler uyum içindedir. Elemental dataların doğruluğunun yanı sıra ligandın 2233 (-CN), 3442 (CH_2OH), 3023 cm^{-1} (Ar-H) deki IR değerleri NMR (aromatik, alkil ve aril protonlara ait sinyaller) değerleri yapıyla uyum içindedir. 1 nolu yapının en önemli göstergeleri 1H NMR(DMSO- d_6) ın düşük alan bölgesinde siyano grubuna orto konumundaki aromatik protonların sinyalleri ile ^{13}C APT spektrumunda 110 ve 148 ppm arasında 6 farklı aromatik karbon atomlarına ait sinyallerdir. Dört konumunda da sübstitüent içeren 1 nolu bileşikte, 7.78 ve 7.60 da dubletin dubletine ek olarak, 1H NMR spektrumunun düşük alan bölgesinde tekli bir pik olarak siyano grubuna orto konumunda bulunan aromatik protonlar 7.67 ppm de görünmüştür. Bu

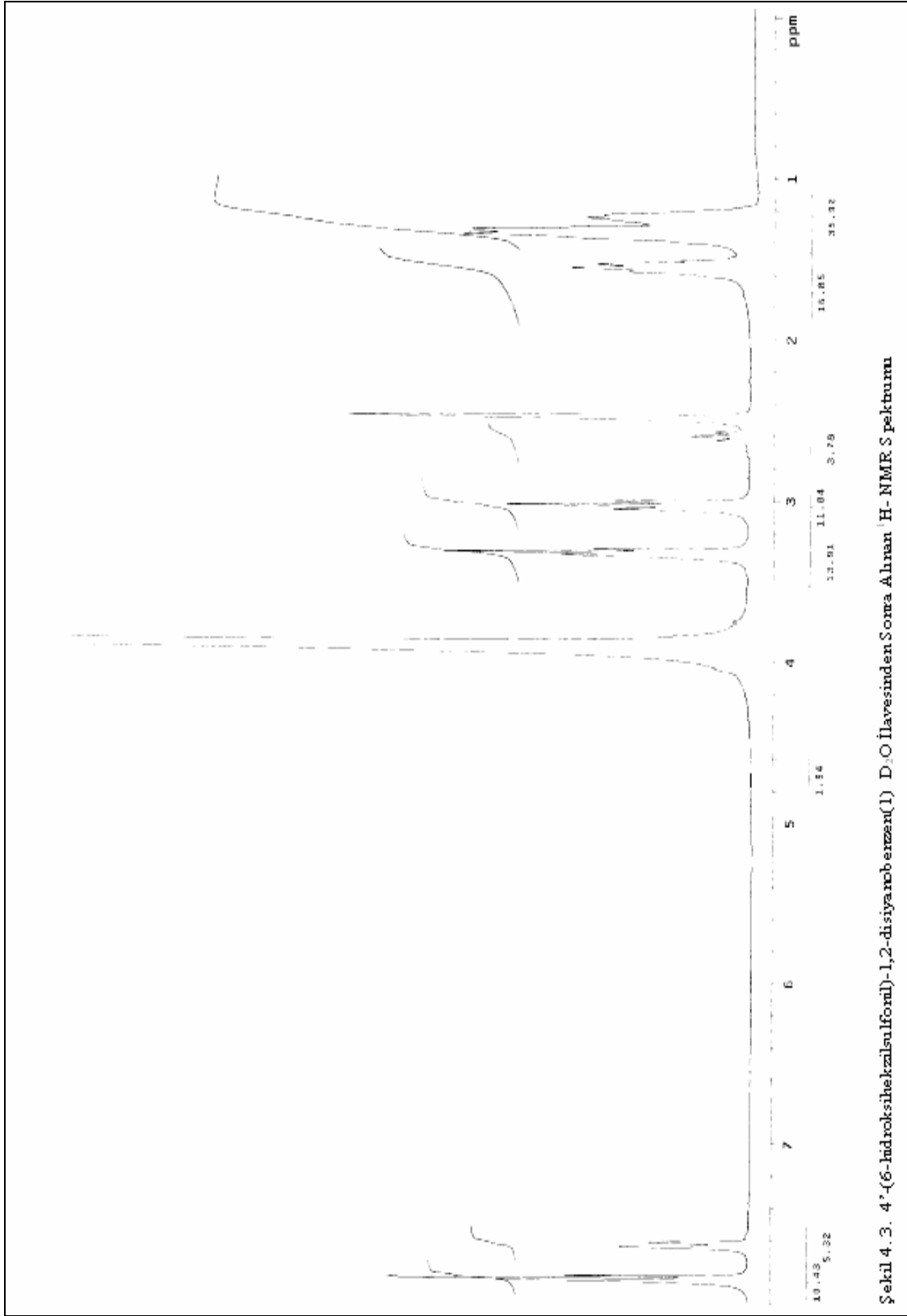
esnada yayvan dötora değişken –OH protonlarında 3.57 ppm civarında ortaya çıkmıştır. 4’-(6-hidroksihekzilsülfolil)-1,2-disiyanobenzen (1) maddesine ait spektrumlar Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 de verilmiştir.



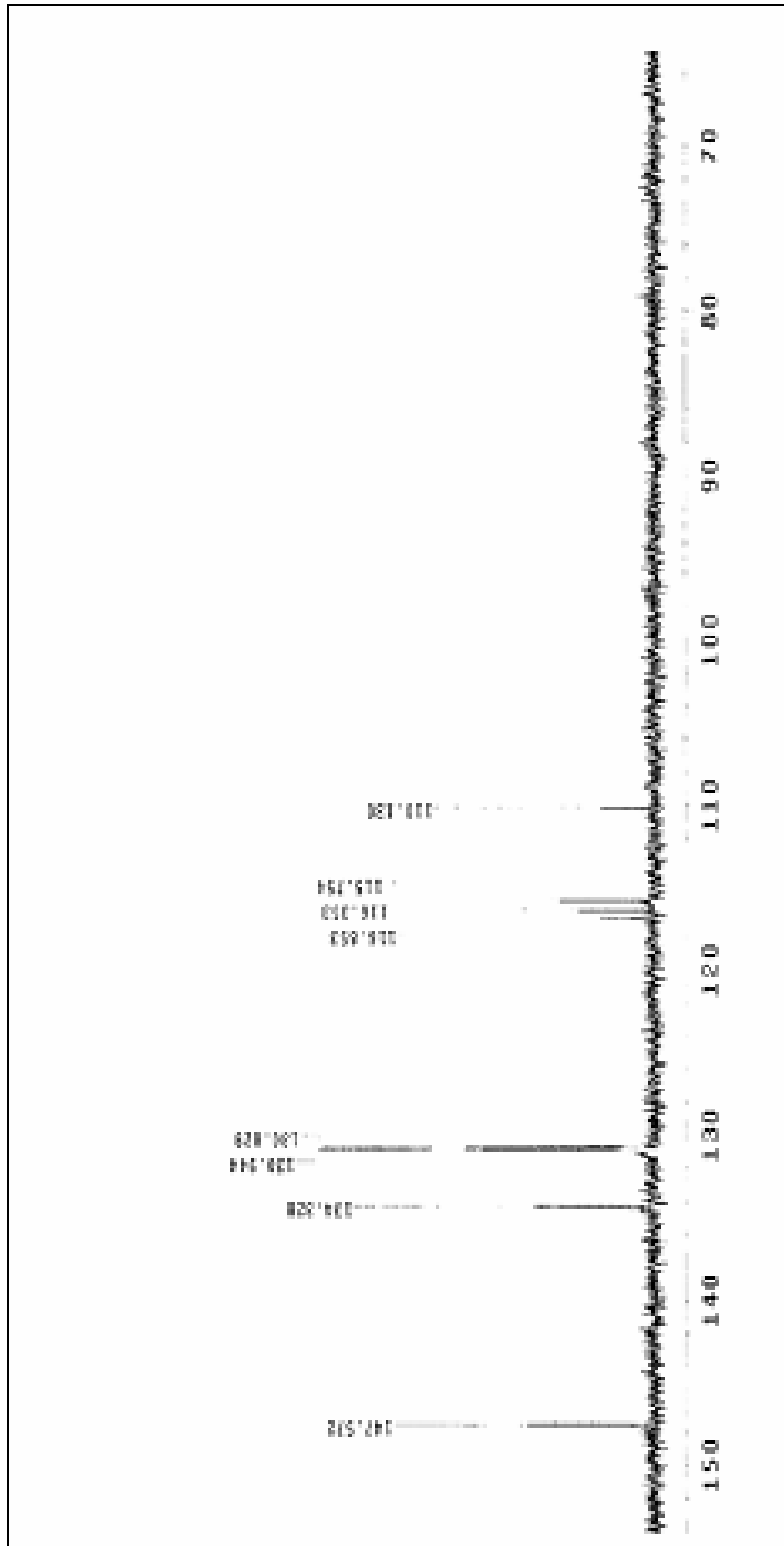
Şekil 4. 1. 4’-(6-hidroksihekzilsülfolil)-1,2-disiyanobenzen(1) ait IR spektrumu



Şekil 4. 2. 4'-(6-hidroksiheksilsulfonil)-1,2-disiyarobenzon(1) DMSO-d₆'da alınan $^1\text{H-NMR}$ Spektrogramı



Şekil 4.3. 4'-(6-hidroksiheptan-2-onil)-1,2-disiyano benzen(1) D₂O ilavesinden Soma Ahnan ¹H-NMR Spektumu



Şekil 4. 4',4''-(6-hidroksitetraizilofoni)-1,2-disiyarbenzen(1) DMSO-d₆'da Alınan $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrogramı

4.1.2. Prosodyum(III) bis [4, 4¹, 4^{II}, 4^{III}]-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfolil) ftalosiyenin (2)

IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3316, 3014, 2929, 2885, 1664 (w), 1589, 1521, 1475, 1434, 1384, 1313, 1203, 1139, 1072, 1035, 902, 819, 746, 682 UV/vis ($2 \cdot 10^{-4}$, THF) λ_{\max}/nm ($\log \epsilon$) 354 (8.2), 442 (2.8), 533 (3.5), 595 (3.0), 653 (2.2), 686 (10.2). MS: (MALDI-TOF-MS, matriks α -siyano-4-hidroksisinyannamik asit): protolamış moleküler iyon 2222.96 Da [2L +Pr- 2H]⁺

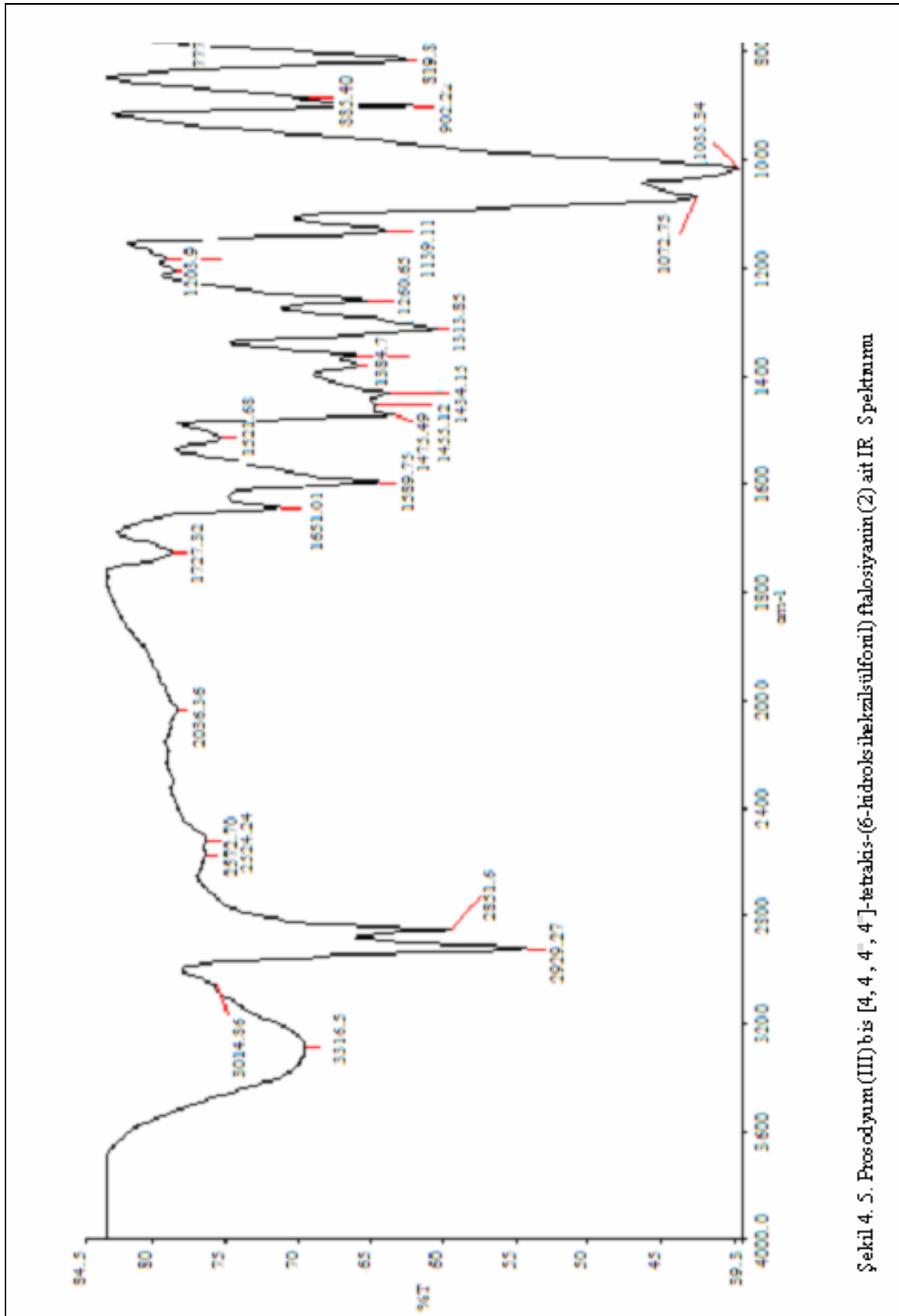
4.1.3. Yterbiyum(III) bis [4, 4¹, 4^{II}, 4^{III}]-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfolil) ftalosiyenin(3)

IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3331 , 3248 , 3035 , 2970, 2927, 2851, 1661 (w) , 1646, 1602, 1555, 1473, 1434, 1383, 1321, 1208, 1133, 1085, 1044, 912, 854, 757, 676. UV/ vis ($2 \cdot 10^{-4}$ THF) λ_{\max}/nm ($\log \epsilon$): 355 (5.3), 421 (3.0), 512 (3.2), 620 (3.4), 654 (3.2), 687 (8.54). MS (MALDI-TOF-MS, matriks α -siyano-4-hidroksisinnamik asit): protolamış moleküler iyon 2254.85 Da [2L + Yb- 2H]⁺

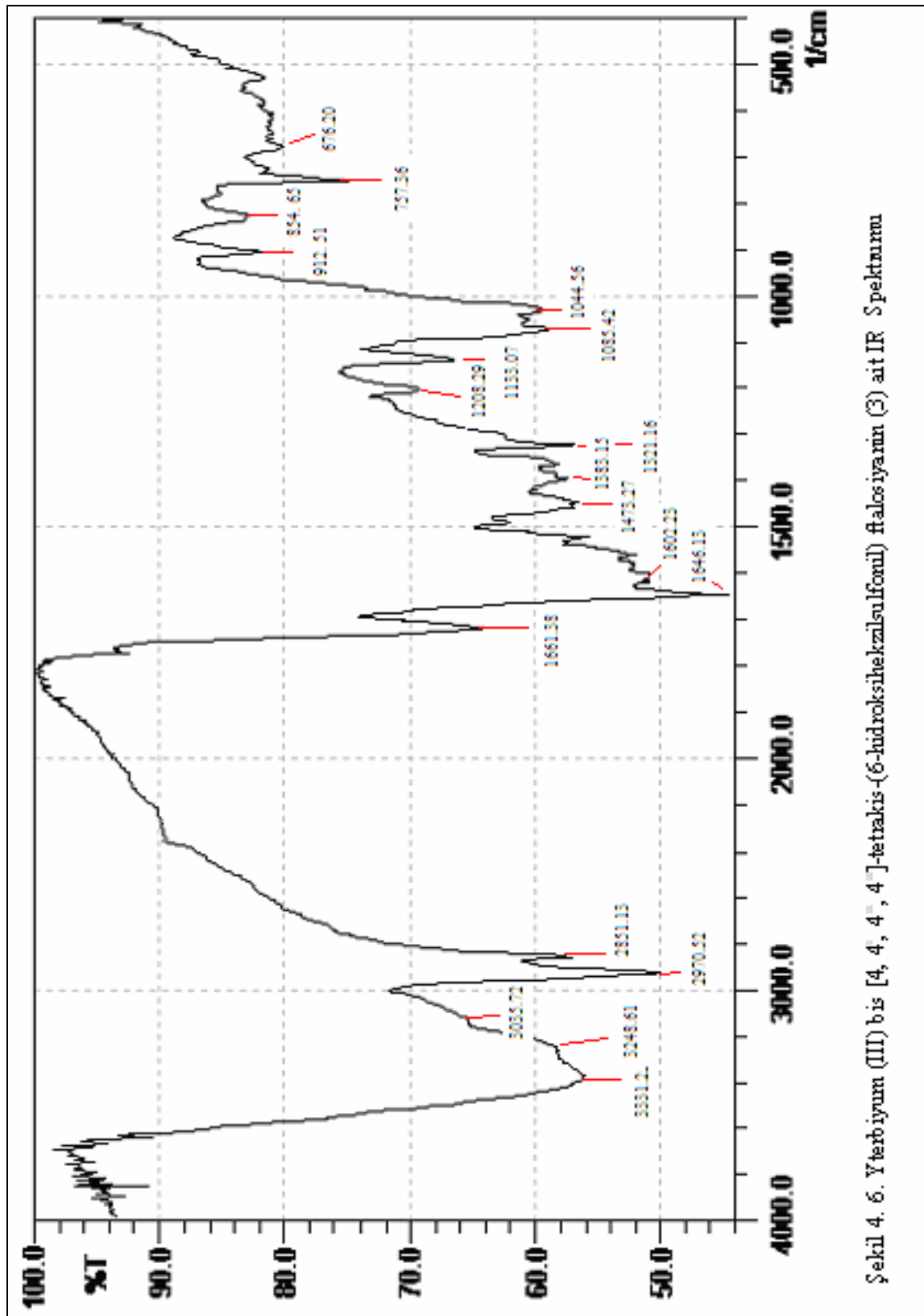
4.1.4. Lutesyum (III) bis [4, 4¹, 4^{II}, 4^{III}]-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfolil) ftalosiyenin(4)

IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3316 , 3014 , 2929, 2856, 1664(w) , 1598, 1521, 1475, 1434, 1384, 1313, 1203, 1139, 1072, 1035, 902, 819, 746, 682. UV/ vis ($2 \cdot 10^{-4}$ THF) λ_{\max}/nm ($\log \epsilon$): 354 (8.0), 508 (1.7), 616 (2.3), 650 (3.1), 686 (11.6). MS (MALDI-TOF-MS, matriks α -siyano-4-hidroksisinnamik asit): protolamış moleküler iyon 2256.34 Da [2L + Lu- 2H]⁺

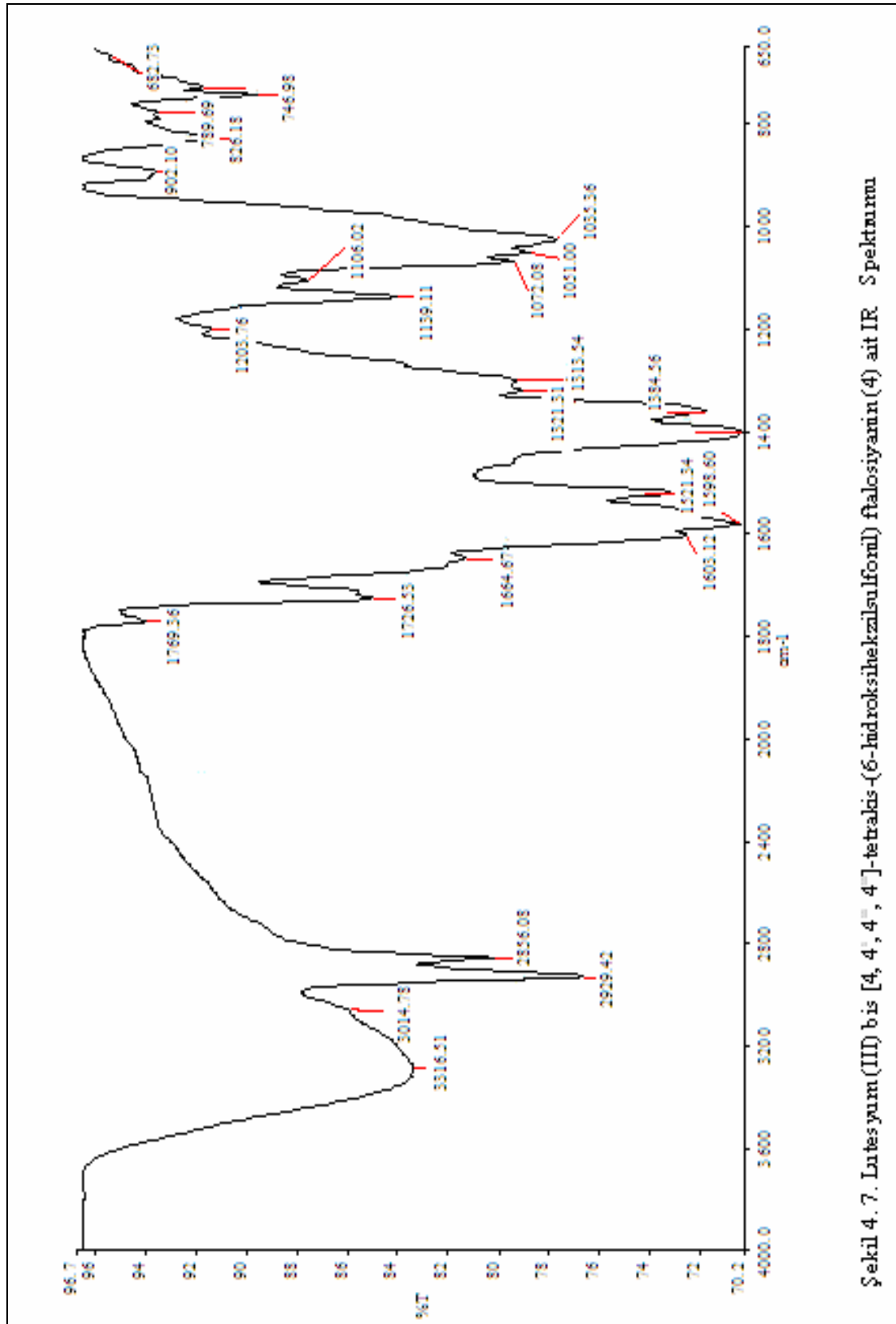
2-4 lantanit ftalosiyeninlerin KBr hücresinde çekilen IR spekturumunda ftalosiyenin radikal bandı 1310-1325 cm^{-1} ftalosiyenin çıkmıştır. 2236 cm^{-1} keskin -CN bandı siklotetramerizasyon sonrası kayboldu. 3000 cm^{-1} üzerinde aromatik C-H gerilim bandı çıkmıştır. 2855–2860 cm^{-1} de alifatik C-H gerilim titreşimleri çıkmıştır. Ar –C = C- bantı 1592 cm^{-1} de çıkmıştır. 2-4 lantanit ftalosiyeninlere ait IR spektrumları şekil 4.5, 4.6, 4,7 de verilmiştir



Şekil 4. 5. Prosedyım (III) bis [4, 4', 4'']-tetrakis-(6-hidroksibenzilsülfonyl)florosiyanim(2) ait IR. Spektrogramı



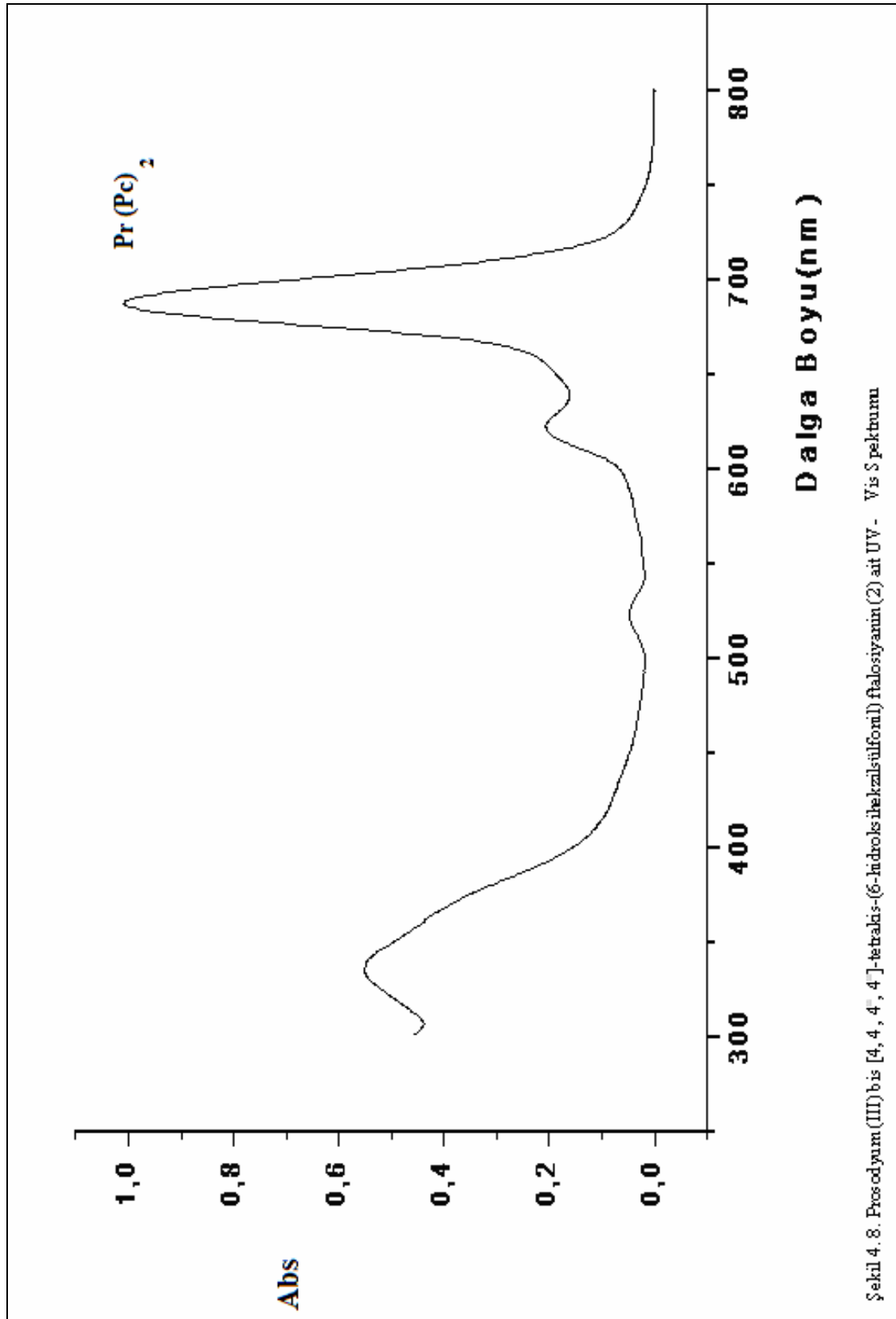
Şekil 4. 6. Yerbium (III) bis [4, 4', 4'']-tetrakis-(6-hidroksihexakisulfoni) flalosiyarin (3) ait IR Spektrogramı



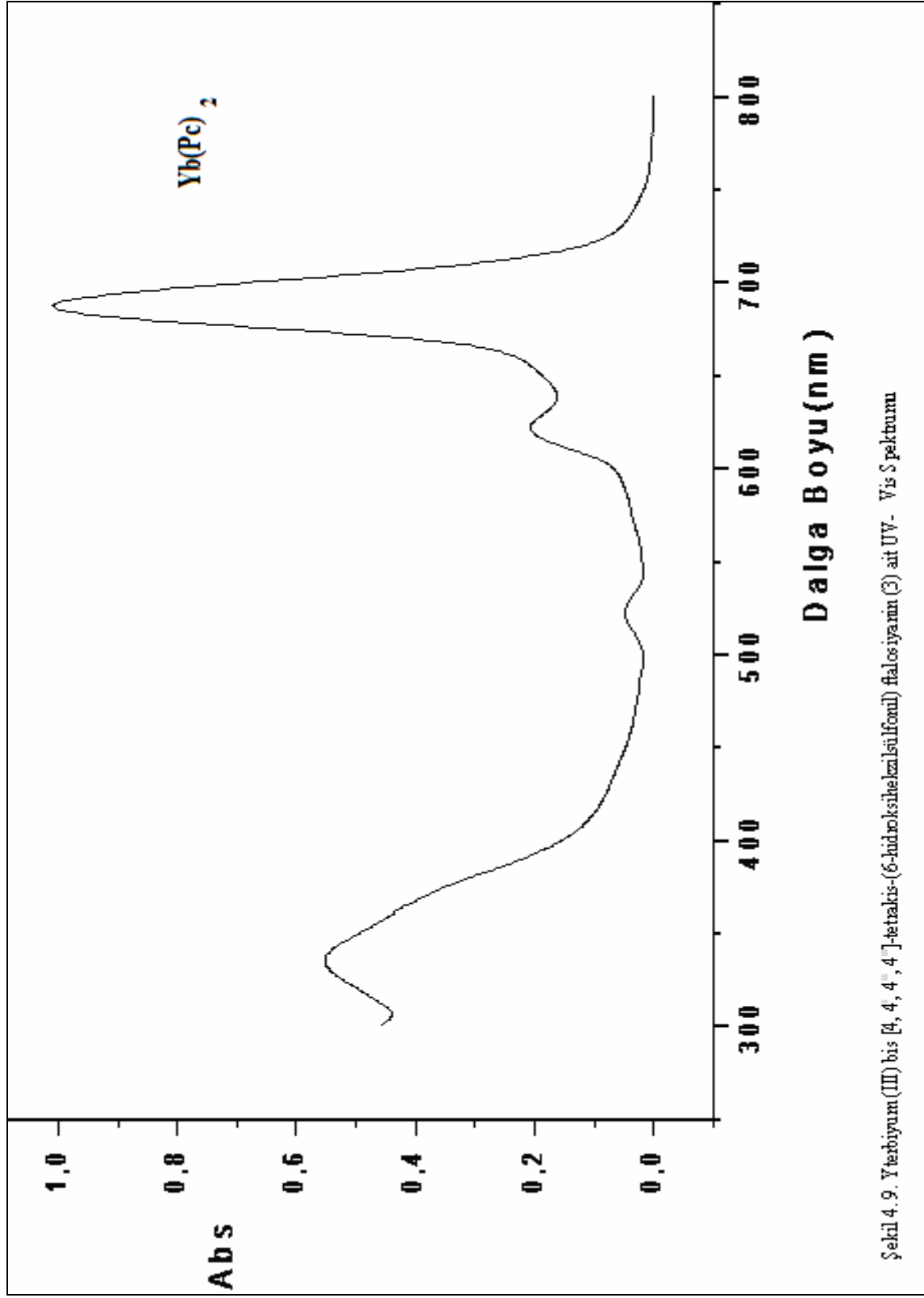
Şekil 4. 7. Lutesyrum (III) bis [4, 4', 4'', 4''']-tetrakis-(6-hidroksihexilsulfonil) flalosiyanin(4) ait IR Spektrogramı

2-4 lantanit ftalosiyeninlerin THF içinde alınan UV-vis spektrumlarında yüksek dalga boyunda çıkan Q bandları 668, 687 ve 686 nm de çıkmıştır. Ftalosiyaninlere ait yüksek enerjili bölgede çıkan B-bandı 354, 355, 354 nm de çıkmıştır. 500–525 nm de radikal ftalosiyenin anyonuna ait bir omuz gözlenmiştir. Bu durum lantanit ftalosiyeninlerin karakterislik absorpsiyon bandıdır. Yapısında S-heteroatomu sahip ftalosiyeninlerin optik özellikleri önemli bir şekilde etkilenir. Elektronik absorpsiyon spektrumunun kırmızıya kayma gözlenir. Bu durum biyomedikal uygulamalar için oldukça önemlidir. **2-4** lantanit ftalosiyaninlere ait Uv-Vis spektrumları şekil 4.8, 4.9, 4.10 de verilmiştir.

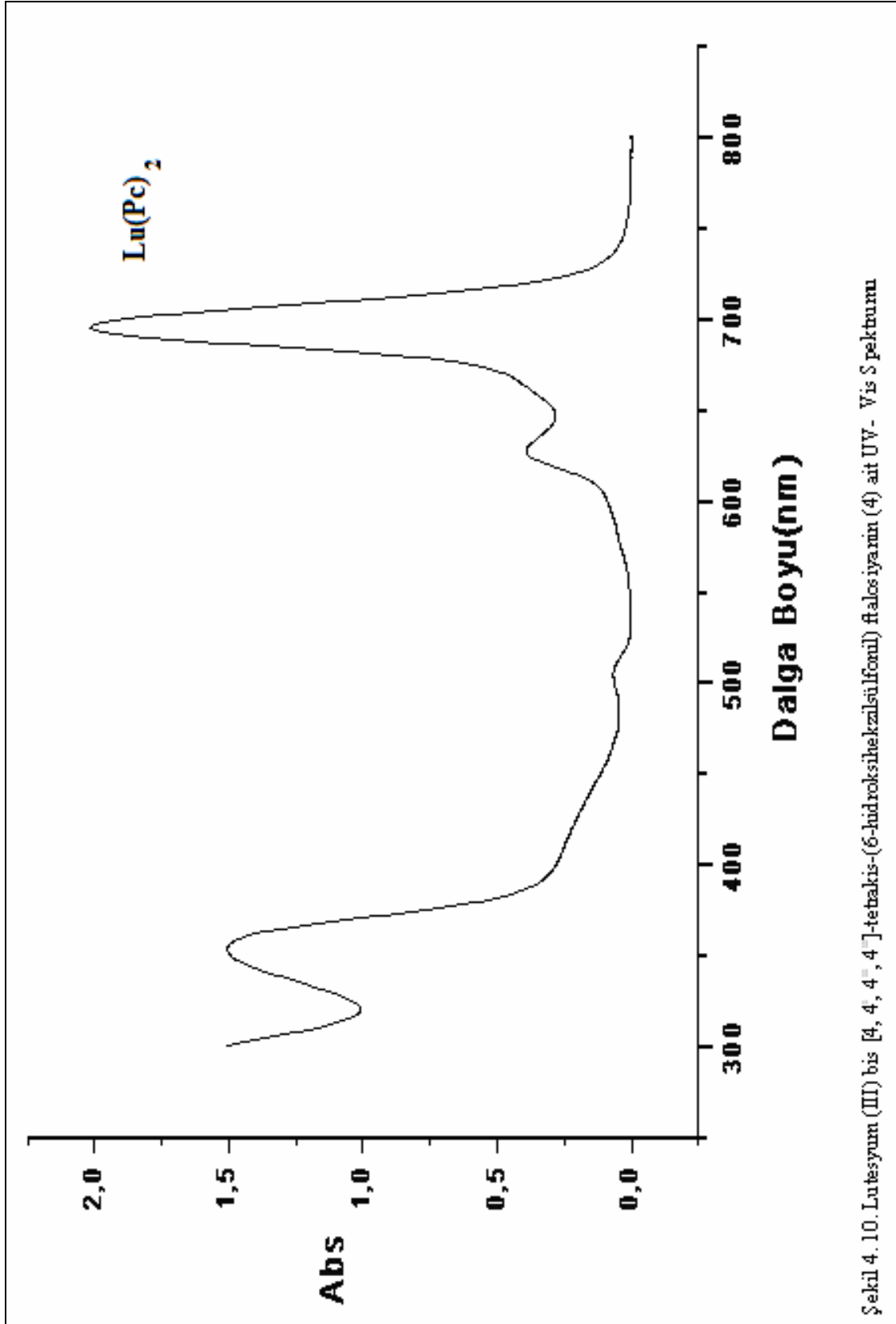
2-4 lantanit ftalosiyaninlere ait MALDİ-TOF-MS (matriks olarak α -siyano-4-hidroksisinnamik asit kullanılarak) spektrumlarında protolanmış moleküler iyon pikleri sırasıyla 2222.96 Da [2L +Pr- 2H]⁺, 2254.85 Da [2L + Yb- 2H]⁺ ve 2256,34 Da [2L + Lu- 2H]⁺ çıkmıştır. **2-4** lantanit ftalosiyaninlere ait MALDİ-TOF-MS spektrumları şekil 4.11, 4.12, 4.13 de verilmiştir



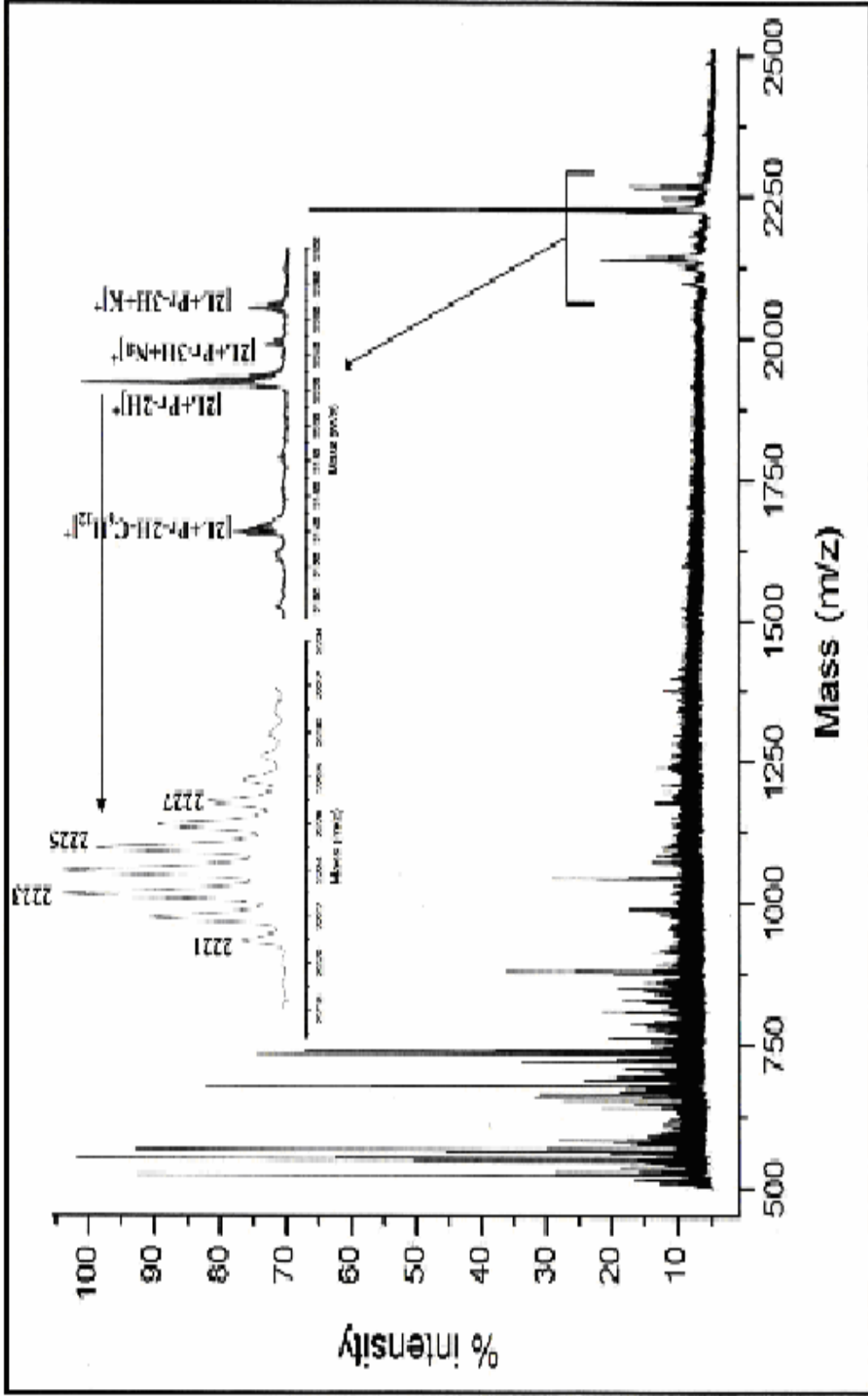
Şekil 4. 8. Prodyum(III) bis [4, 4, 4, 4]-tetralis-(6-hidroksihexaisülfoni) ftalosiyanim (2) ait UV-Vis Spektromu



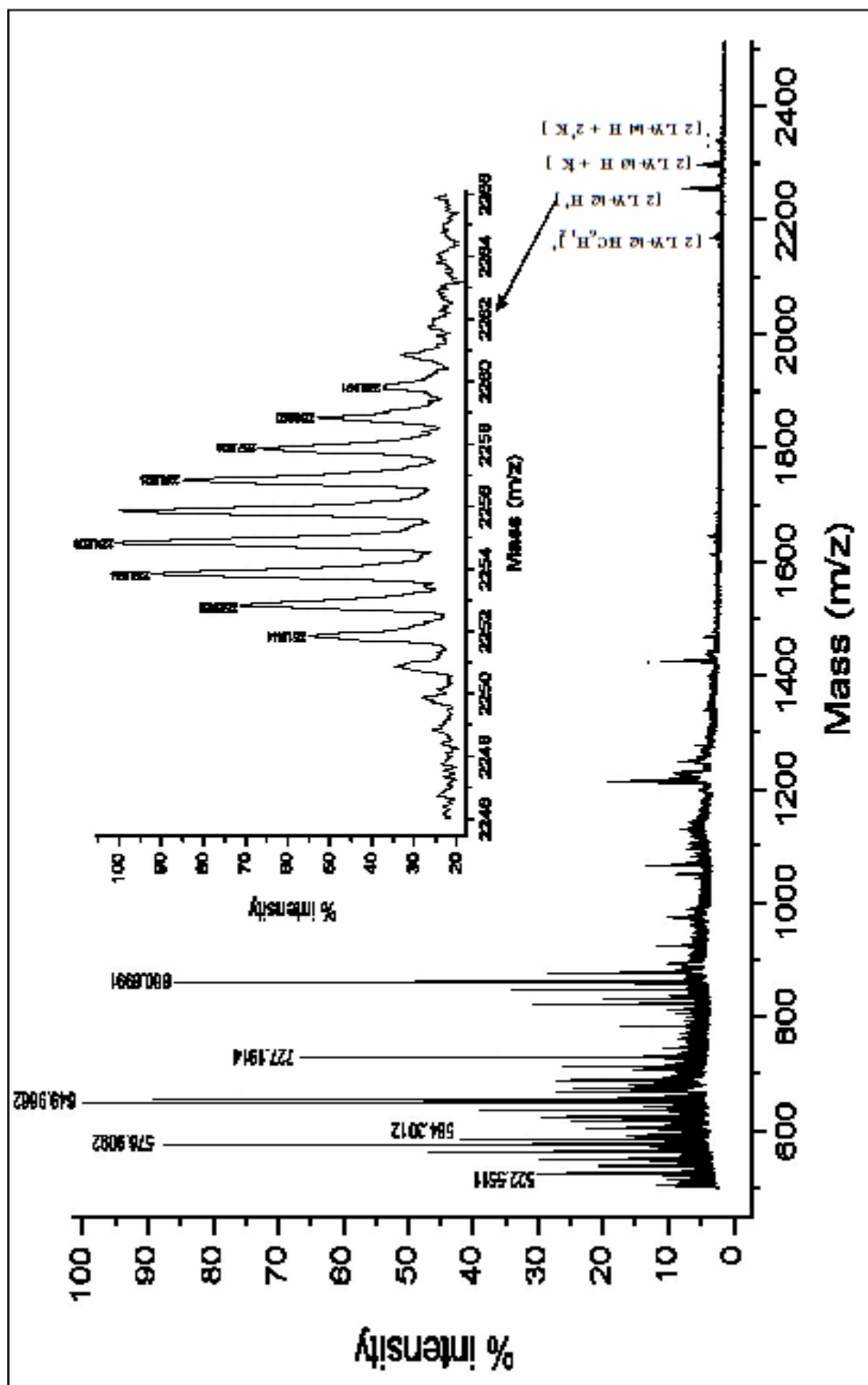
Şekil 4.9. Yterbiyum(III) bis [4, 4', 4''-tetrakis-(6-hidroksihelksilsulfonil) flalosiyanin (3) ait UV- Vis Spektromu

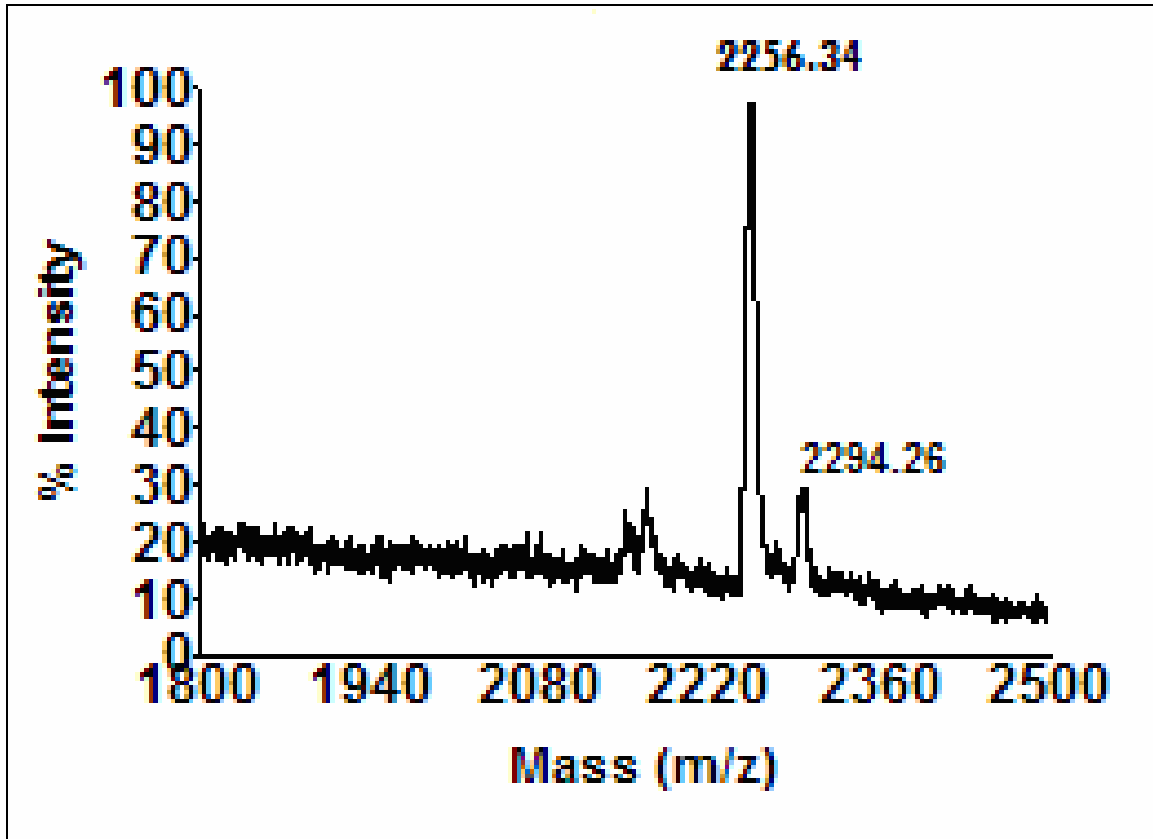


Şekil 4. 10. Lutesyum (III) bis [4, 4', 4'', 4''']-tebakis-(6-hidroksihexilsülfonul) ftalosiyarinin (4) ait UV- Vis S pektrogramı



Şekil 4. 1.1. Prosoodyum(III) bis [4, 4', 4'', 4''']-tetralis-(6-lüdroksihelksülfonil) flalosiyanin (2) ait MS (Maldi TOF) Spektrumu





Şekil 4. 13. Lutesyum (III) bis [4, 4', 4'', 4''']-tetrakis-(6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin (4) ait MS (Maldi TOF) Spektrumu

4.1.5. 2,9,16,23-tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyenin çinko(II) (5)

IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3287 (H-bağı), 2927, 2855, 1737 (H-O...H,zayıf), 1612, 1597, 1484, 1433, 1365, 1303, 1299, 1217, 1138, 1069, 1034, 909, 814, 759, 742. ^1H NMR (DMSO- D_6): δ , ppm 7.83 (dd, izomer, 1H, orto, CN ve SR, fenil H5), 7.83 (s, 1H, izomer, orto CN ve SR, fenil H3), 7.61 (dd, 1H, orto SR ve Ar-H, fenil H6), 4,33 (s, t, br, $-\text{CH}_2\text{OH}$, D_2O değişebilir), 3.59 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 3.01 ($\text{CH}_2\text{-S-}$), 1.65 (multiplet, 2H, $\text{CH}_2\text{-S-Ar}$), 1,47 (multiplet, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.40 (m, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). UV/ vis (2.10^{-4} , THF) λ_{\max}/nm ($\log \epsilon$) 345 (5.7), 582 (0.57), 615 (1.2), 686 (6.00). MS: (MALDI-TOF-MS, matriks α -siyano-4-hidroksisinnamik asit): m/z (%100) 1105.20 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1106.28 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 1107.36 $[\text{M}+3\text{H}]^+$, 1151.20 $[\text{M}+2\text{Na}]^+$, 1192 $[\text{M}+3\text{Na}+\text{H}_2\text{O}]^+$, 1233 $[\text{M}+4\text{Na}+\text{H}_2\text{O}]^+$.

4.1.6. 2,9,16,23-tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyanın bakır(II) (6)

IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3250 (H-bağı), 3010, 2973, 2951, 2856, 1732 (H-O...H,zayıf), 1657, 1598, 1464, 1310, 1229, 1217, 1137, 1118, 1034, 910, 887, 873, 811, 742, 687. UV/ vis ($2 \cdot 10^{-4}$, THF) λ_{\max}/nm ($\log \epsilon$) 351 (9.80), 582 (1.18), 622 (3.76), 686 (15.70). MS :

MALDI-TOF-MS, matriks α -siyano-4-hidroksisinnamik asit): m/z (%100) 1103.20 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1190.06 $[\text{M}+3\text{Na}+\text{H}_2\text{O}]^+$, 1232.03 $[\text{M}+4\text{Na}+2\text{H}_2\text{O}]^+$, 1271.99 $[\text{M}+5\text{Na}+3\text{H}_2\text{O}]^+$

4.1.7. 2,9,16,23-tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyanın kobalt(II) (7)

IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3243 (H-bağı), 3017, 2976, 2927, 2856, 1727 (H-O...H,zayıf), 1603, 1505, 1432, 1364, 1314 1229, 1216, 1141, 1105, 1040, 931, 873, 781, 750, 740, 690. UV/ vis ($2 \cdot 10^{-4}$, THF) λ_{\max}/nm ($\log \epsilon$) 334 (16.11), 628 (6.34), 674 (12.08). MS : (MALDI-TOF-MS, matriks α -siyano-4-hidroksisinnamik asit): m/z (%100) 1099 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1118.27 $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$, 1119.27 $[\text{M}+\text{H}+\text{H}_2\text{O}]^+$, 1210.00, 1211.23, 1212.24, 1213.27 $[\text{M}+4\text{Na}+\text{H}_2\text{O}]^+$, 1243.23, 1244.23 $[\text{M}+4\text{Na}+\text{H}_2\text{O}]^+$.

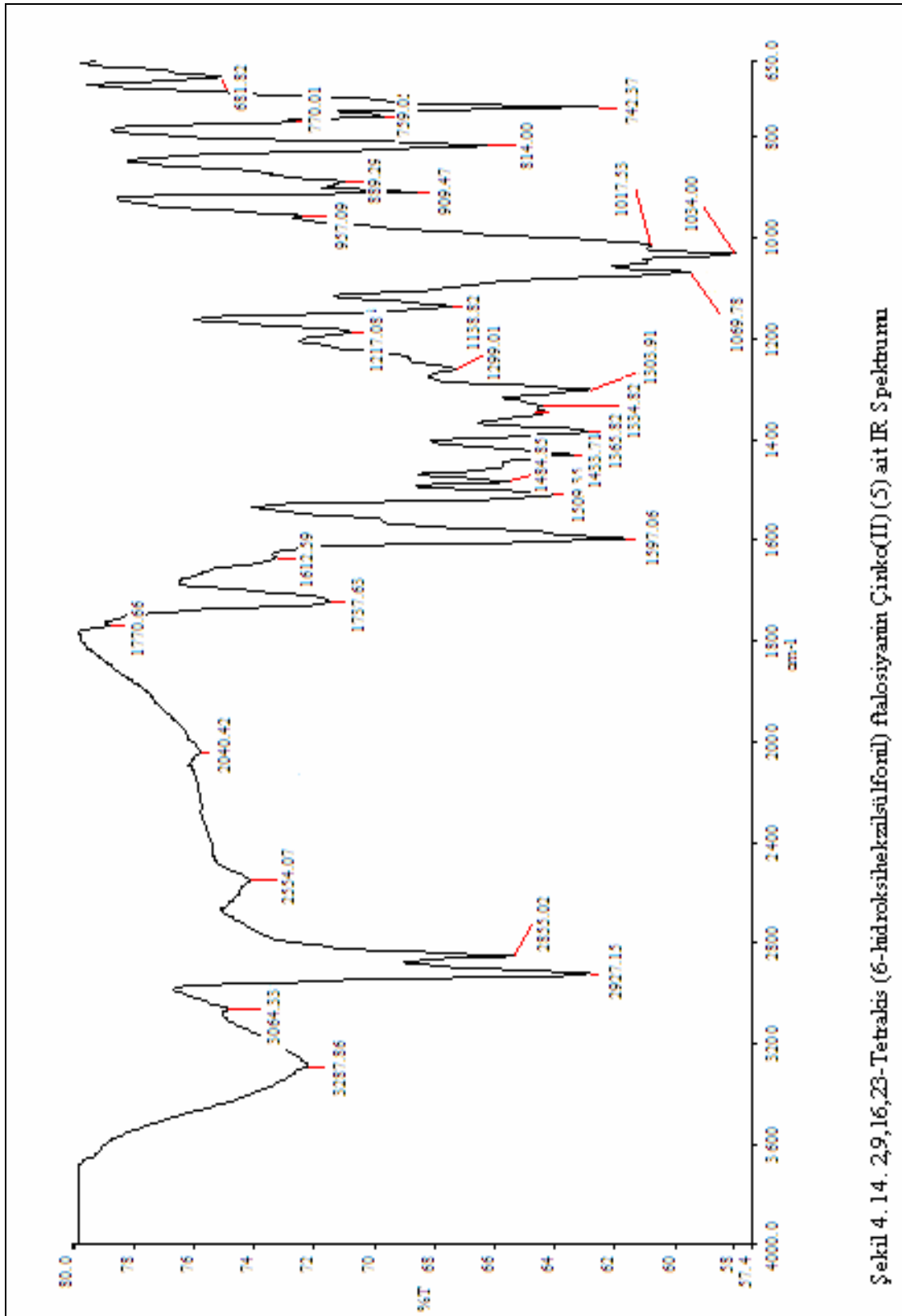
5-7 tetrasubstitüe ftalosiyanınların KBr hücresinde çekilen IR spektrumunda 2236 cm^{-1} keskin -CN bandı siklotetramerizasyon sonrası kayboldu. 3000 cm^{-1} üzerinde aromatik C-H gerilim bandı çıkmıştır. $2855-2860 \text{ cm}^{-1}$ de alifatik C-H gerilim titreşimleri çıkmıştır. Ar – C = C- bantı 1592 cm^{-1} de çıkmıştır. **5-7** ftalosiyanınlara ait IR spektrumları şekil 4.14, 4.15, 4.16 da verilmiştir.

5 nolu yapının ^1H NMR spektrumu başlangıç bileşiği olan **1** nolu yapı ile küçük miktarda kayma ve pik yayvanlığı dışında hemen hemen benzeridir. **5**' in spektrumdaki yayvan sinyaller muhtemelen onun izomerik bir karışım olmasından dolayı veya NMR ölçümlerinde kullanılan yüksek konsantrasyonlarda vuku bulan agregasyon-disagregasyon dengesi ile alakalı kimyasal değişmelerden kaynaklanmaktadır. **5** nolu ftalosiyanine ait ^1H -NMR spektrumu ve D_2O ilavesinden sonra alınan spektrumları şekil 4.17, 4.18 de verilmiştir.

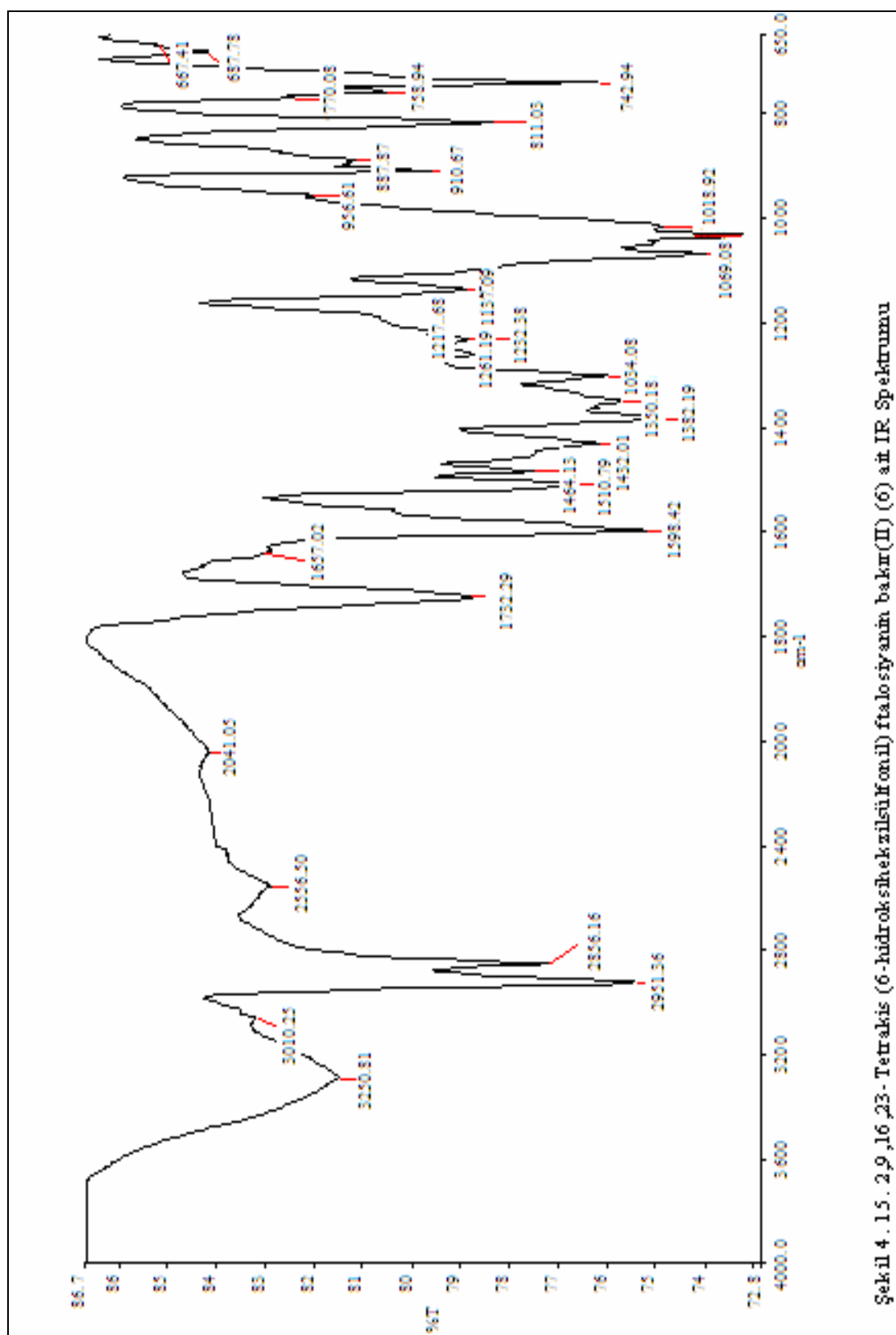
5-7 tetrasubstitüe ftalosiyanınların THF içinde alınan UV-vis spektrumlarında yüksek dalga boyunda çıkan Q bandları 686, 686 ve 674 nm de çıkmıştır. Ftalosiyanınlara ait

yüksek enerjili bölgede çıkan B-bandı 345, 351, 334 nm de çıkmıştır. Yapısında S-heteroatomu sahip ftalosiyanınların optik özellikleri önemli bir şekilde etkilenir. Elektronik absorpsiyon spektrumunun kırmızıya kayma gözlenir. Bu durum biyomedikal uygulamalar için oldukça önemlidir. **5-7** ftalosiyanınların Uv-vis spektrumları şekil 4.19, 4.20, 4.21 de verilmiştir. Tetrasubstitüe ftalosiyanınların MALDİ-TOF-MS

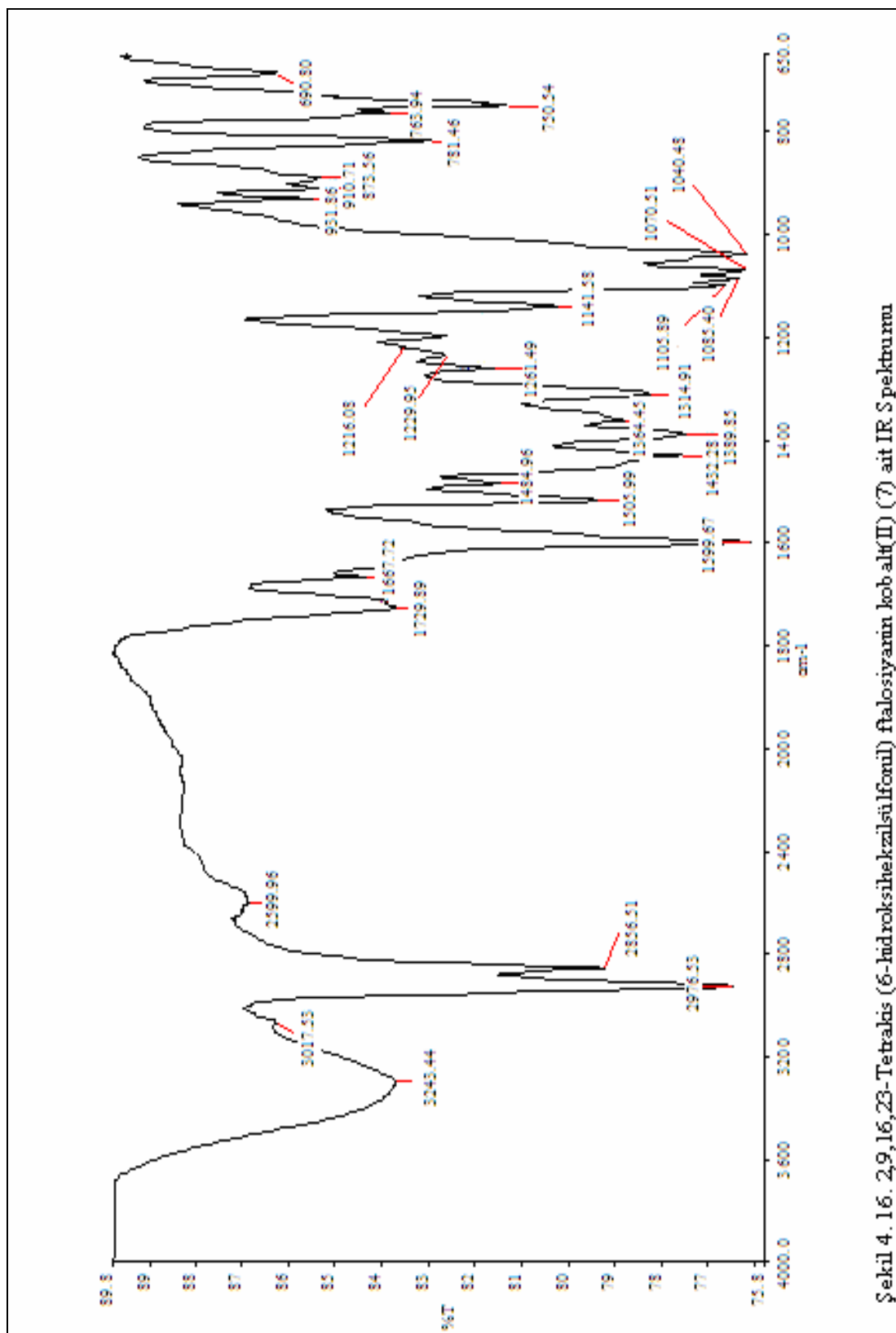
(matrix olarak α -siyano-4-hidroksisinnamik asit kullanılarak) spektrumlarında protolanmış moleküler iyon pikleri sırasıyla 1105.20, 1103.20, 1099 Da çıkmıştır. **5-7** ftalosiyanınların MALDİ-TOF-MS spektrumları şekil 4.22, 4.23, 4.24 de verilmiştir.



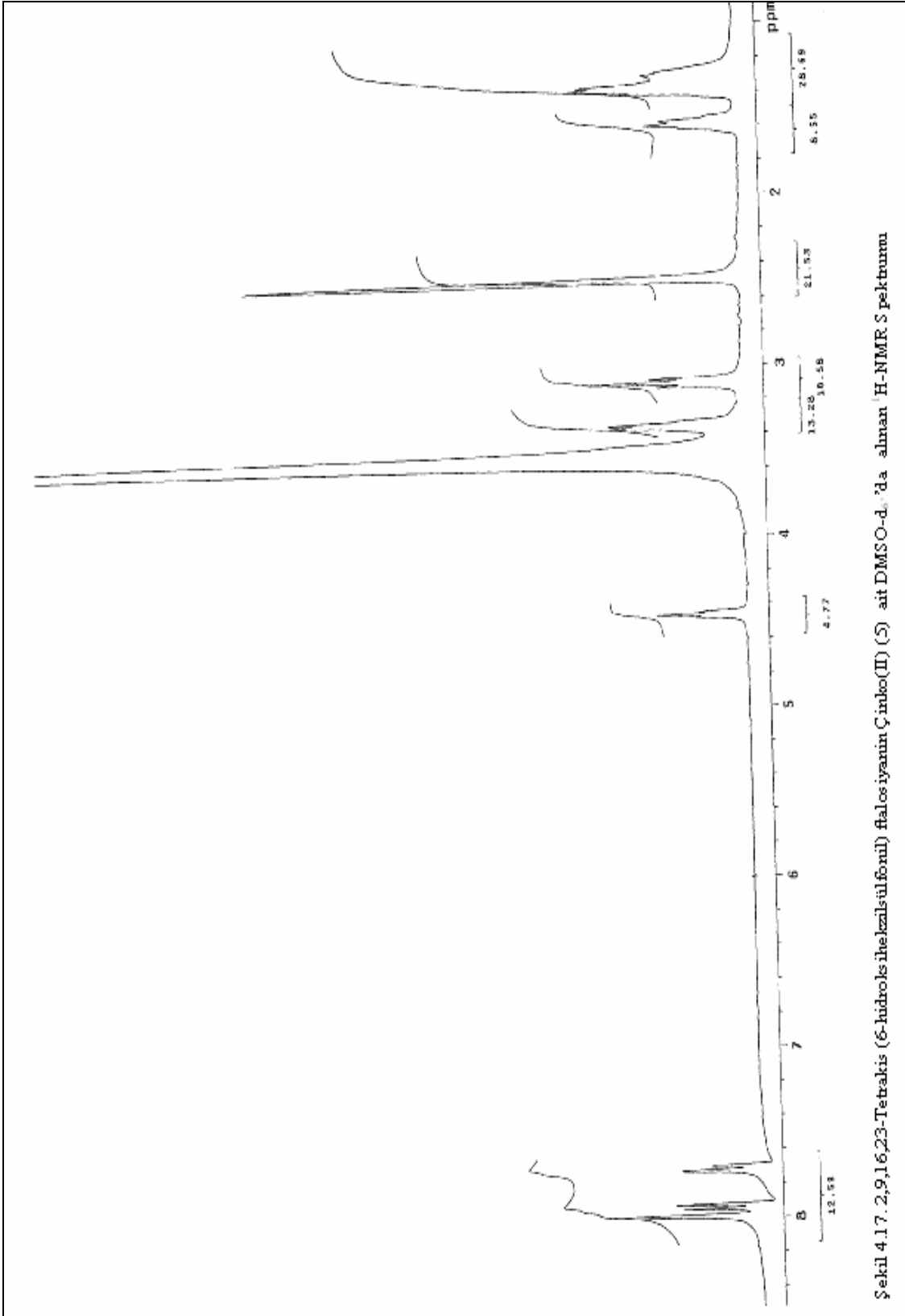
Şekil 4. 14. 2,9,16,23- Tetralis (6-hidroksihexalsülforml) ftalosiyarın Çinko(II) (5) ait IR Spektürü

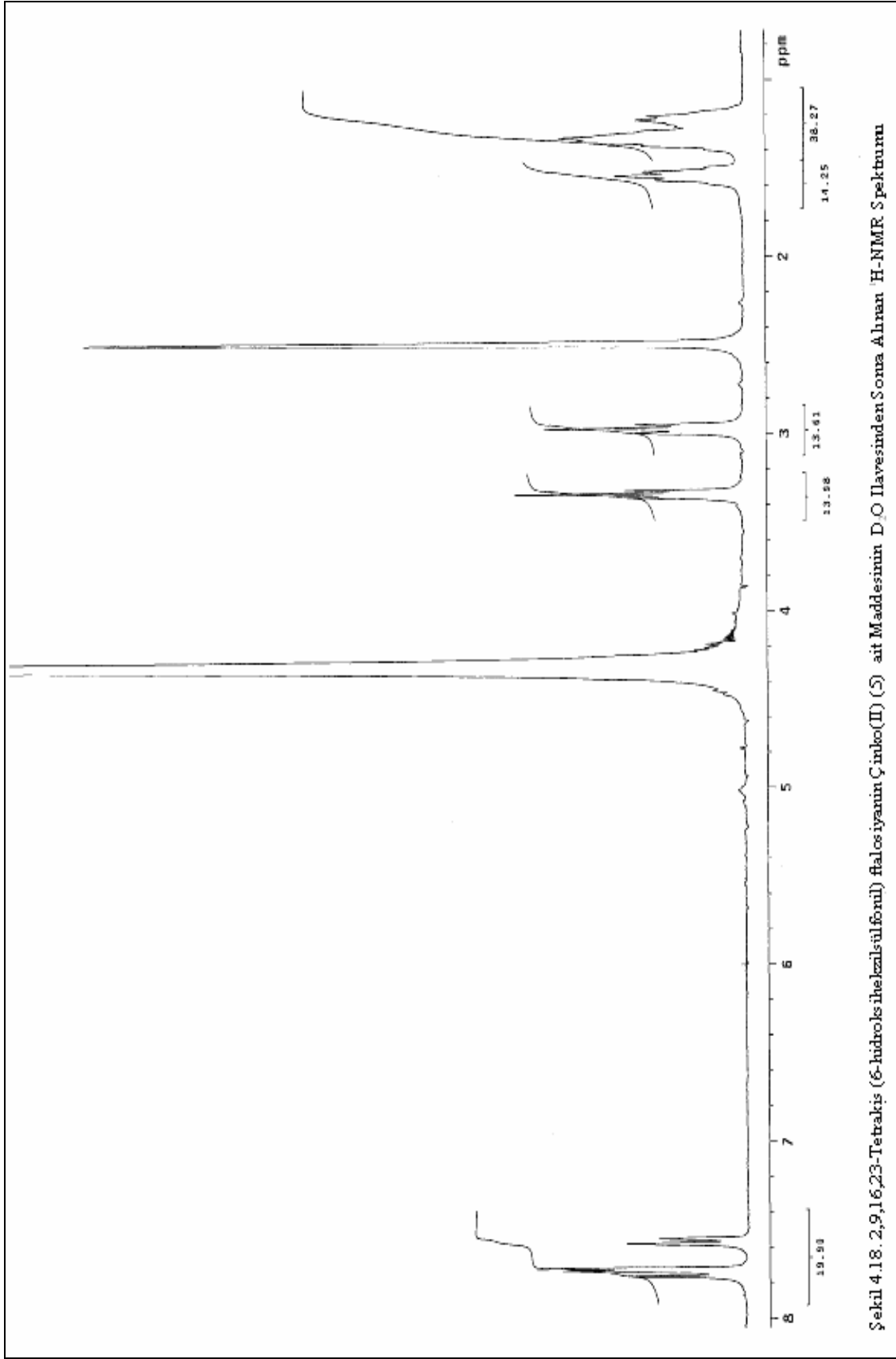


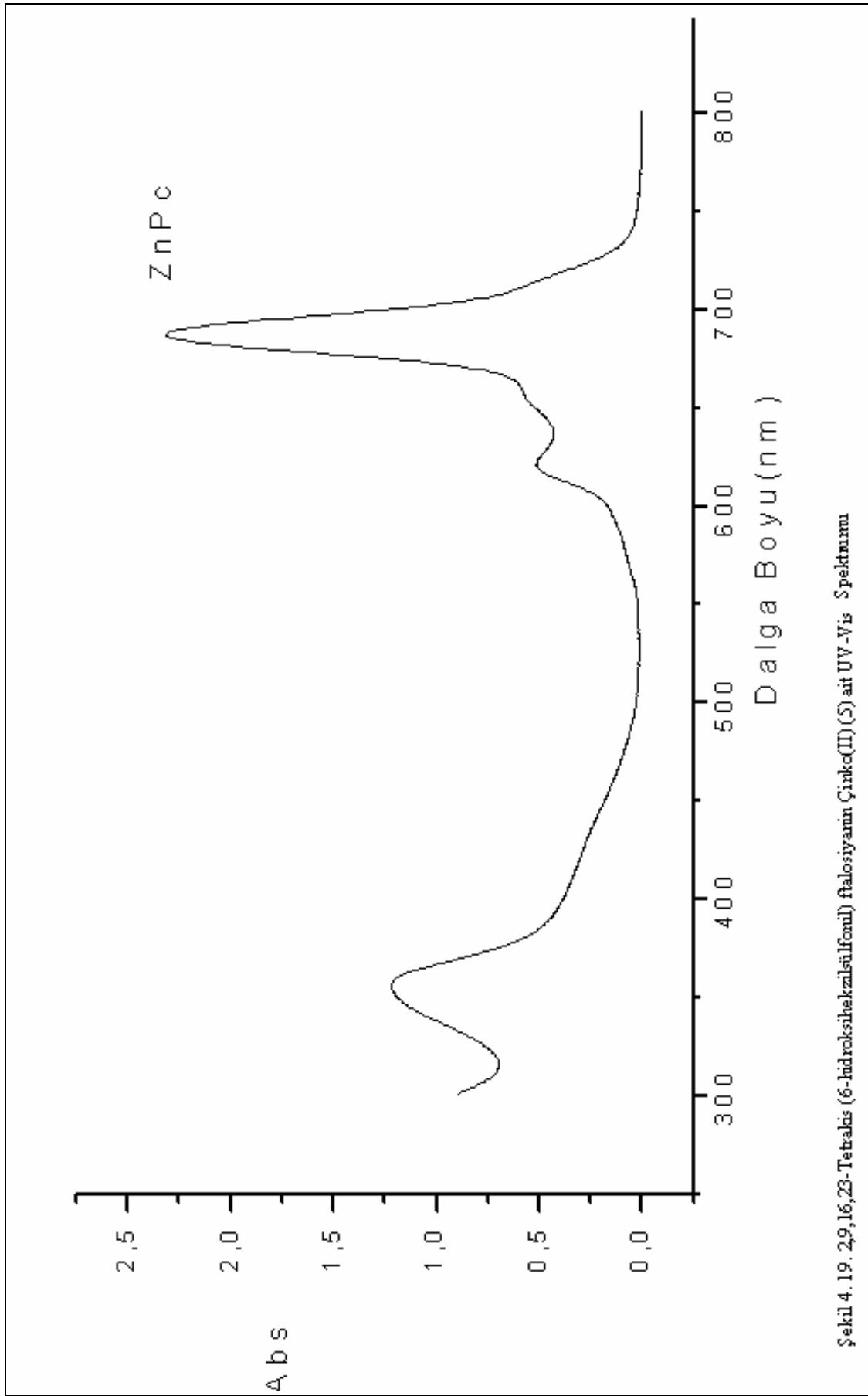
Şekil 4.15. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksibenzenil) ftalo siyanin bakır(II) (6) nın IR Spektrumu



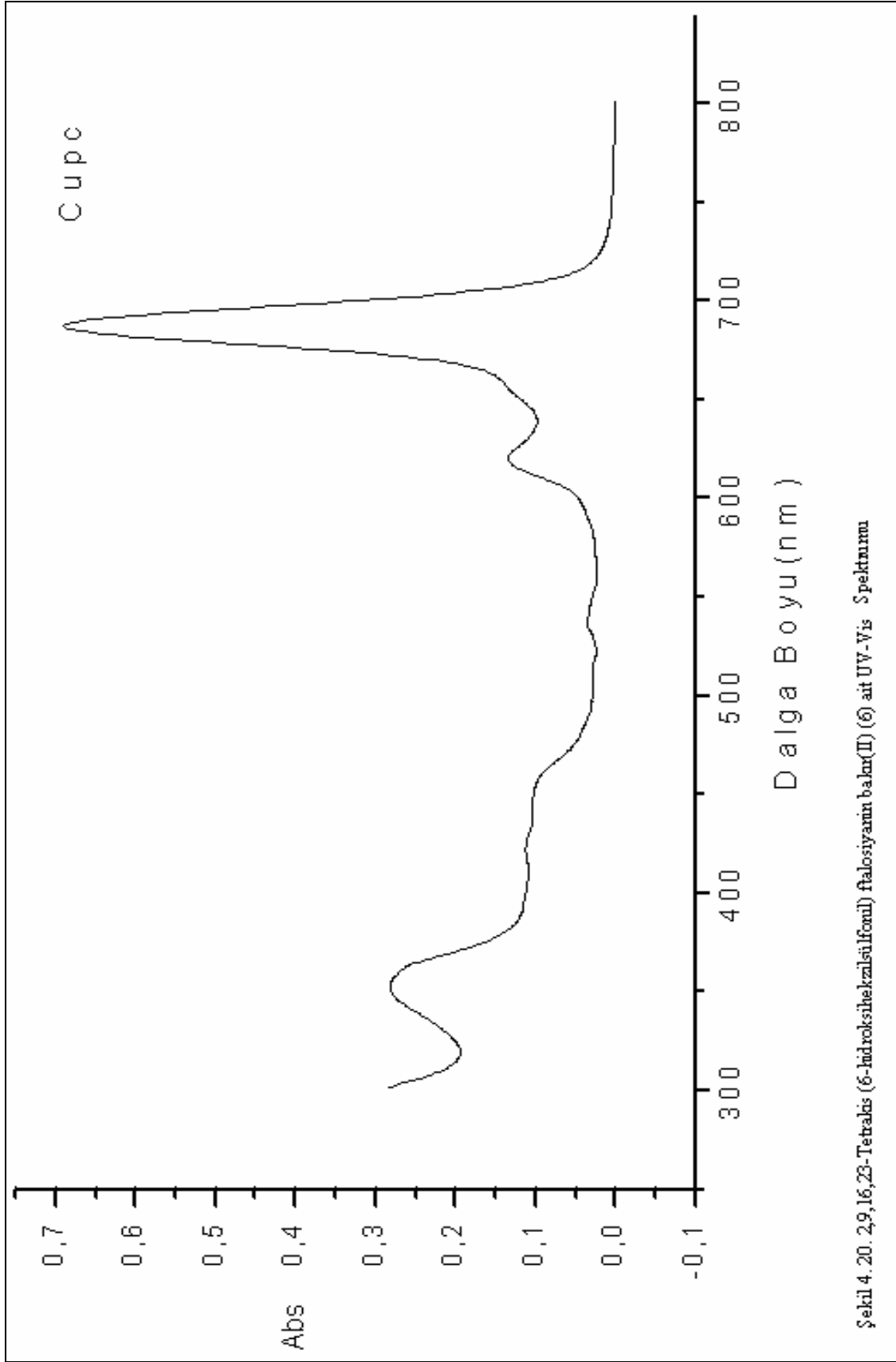
Şekil 4. 16. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksiheksilsülfonil) ftalosiyarin kob alt(II) (7) ait IR Spektürü

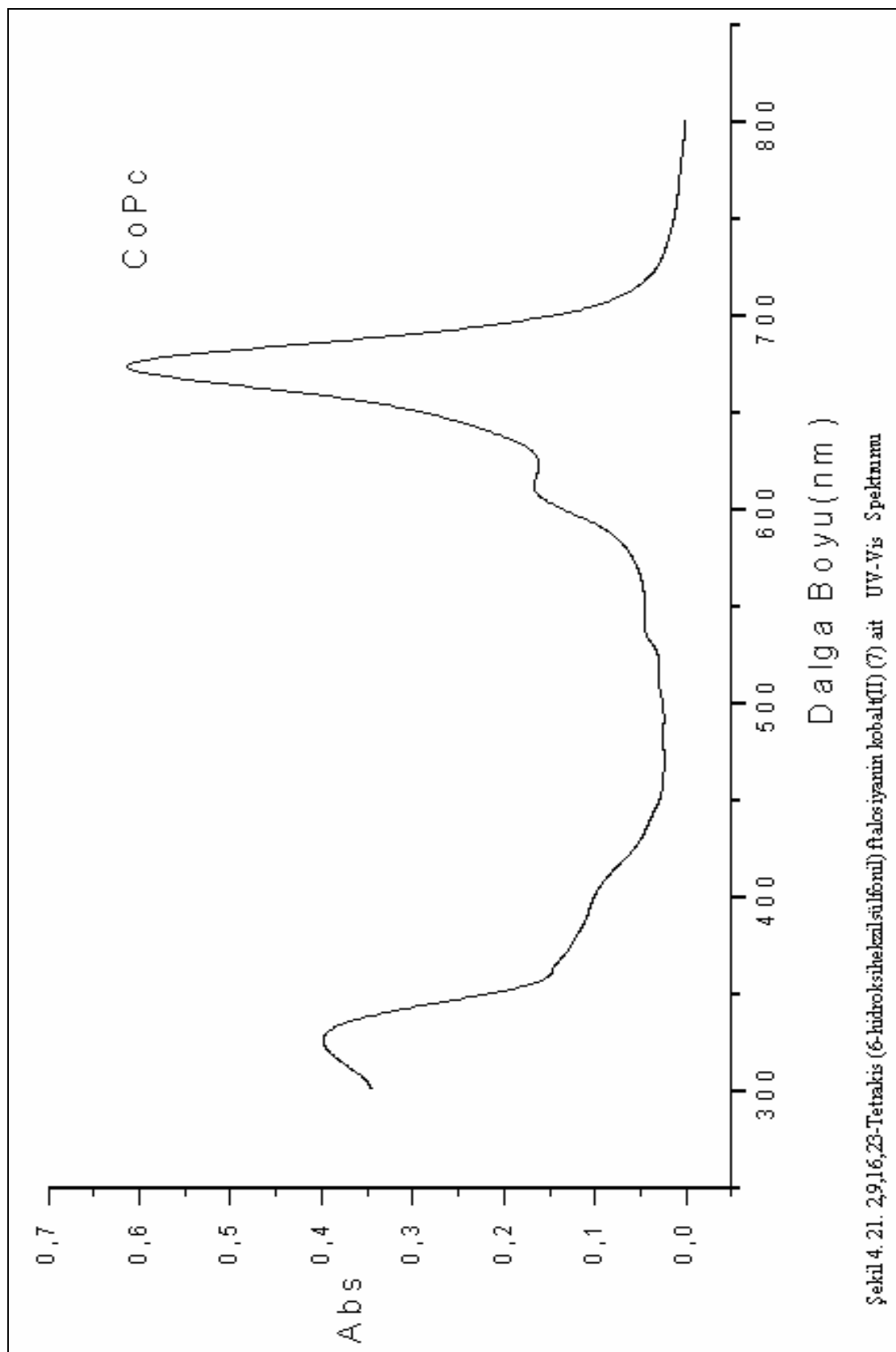


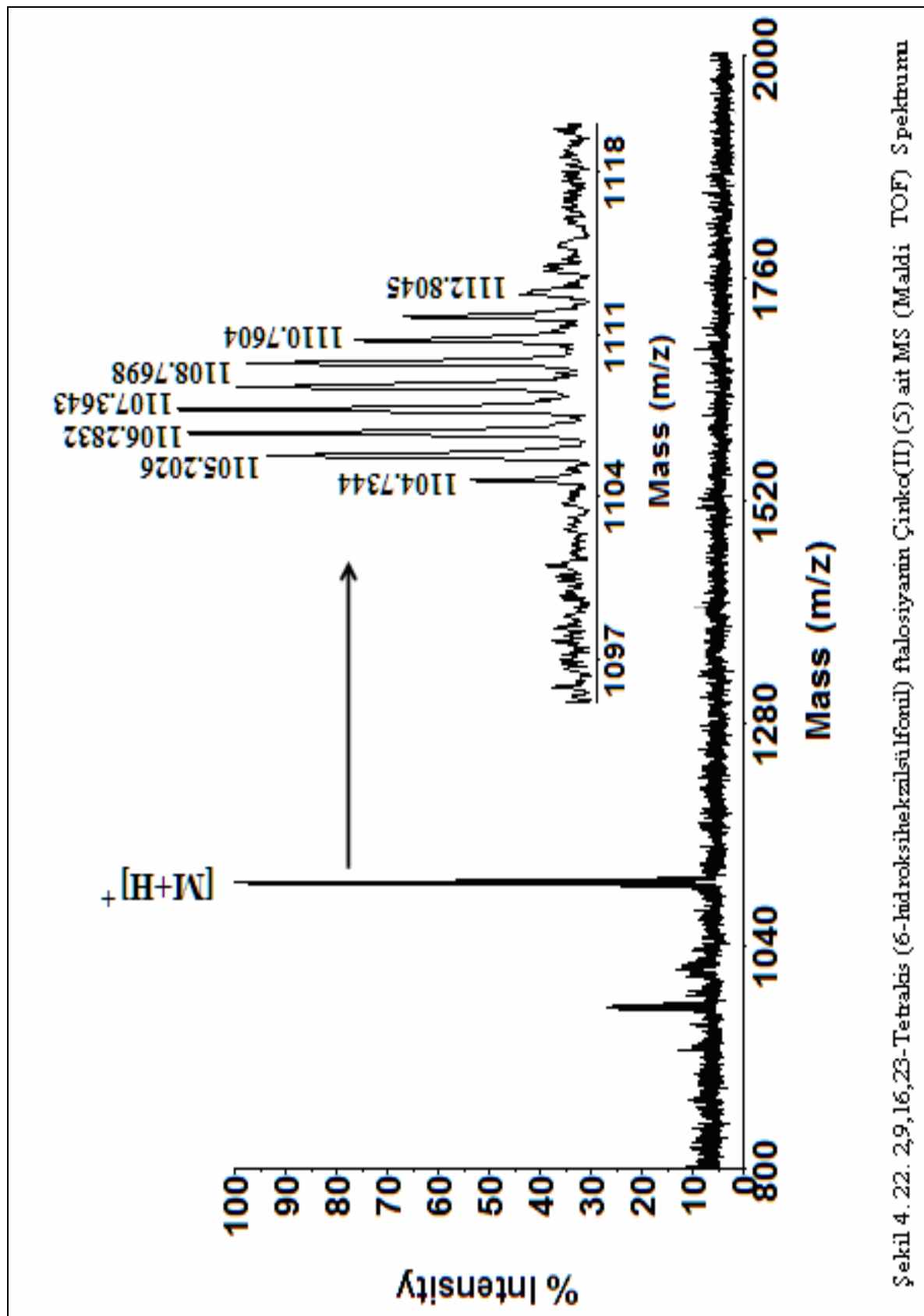




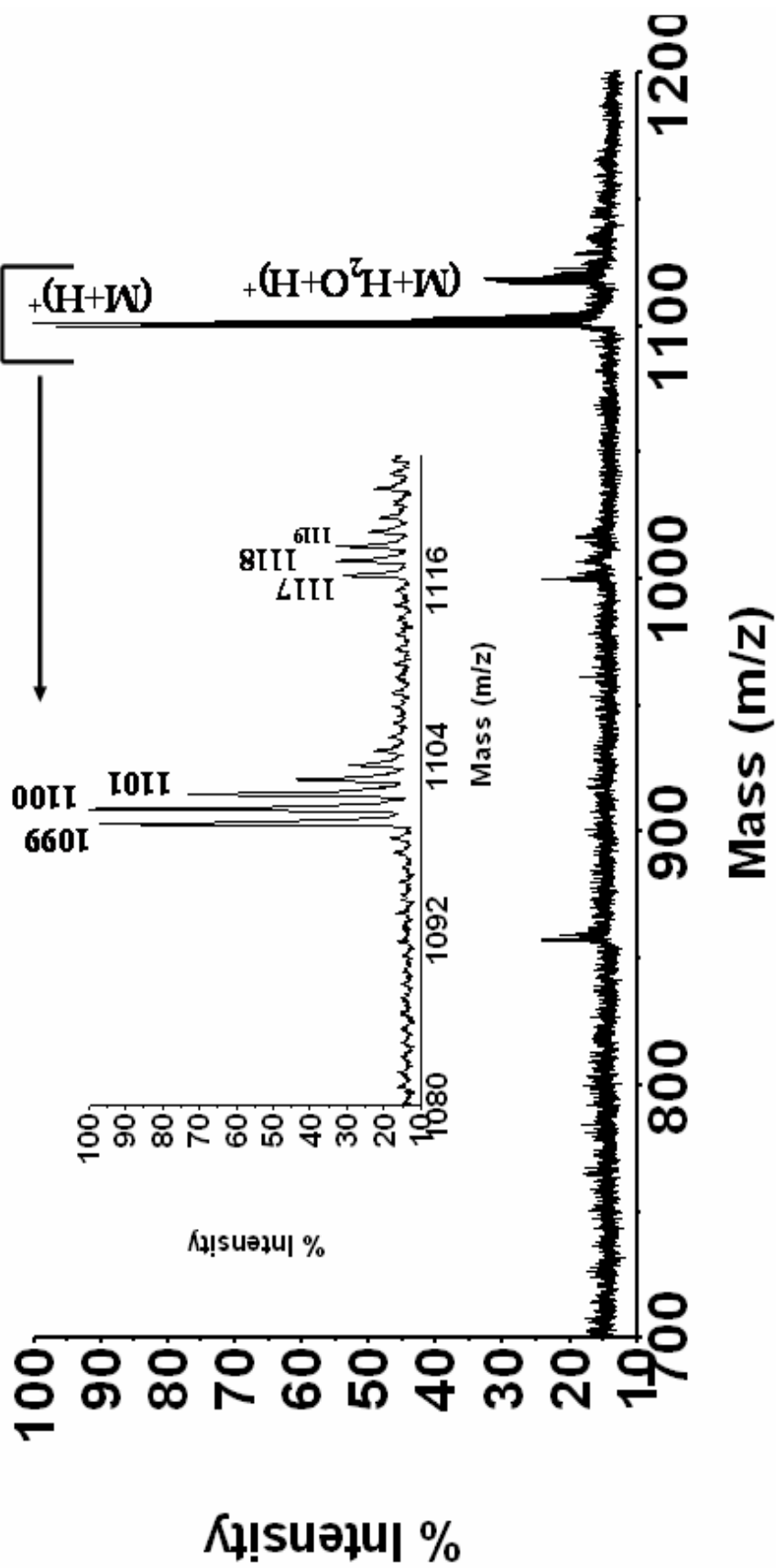
Şekil 4. 19. 2,9,16,23-Tetrakis (6-Hidroksihexilülfonil) ftalosiyanin Çinko(II) (S) ait UV-Vis Spektromu







Şekil 4. 22. 2,9,16,23-Tetralis (6-hidroksihemikalzülforül) flalosiyarinin Çirko(II) (5) ait MS (Maldi TOF) Spektromu



Şekil 4. 24. 2,9,16,23-Tetrakis (6-hidroksisülfonil)ftalosiyanin kobalt(II) (7) ait MS (Maldi TOF) Spektromu

4.2. Lantanit Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Bütün ftalosiyeninlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV) ve differansiyel pulse voltametri (DPV) yöntemi ile DMSOçözeltilisinde gerçekleştirilmiştir. içinde Yüzey alanı 0.10 cm^2 olan bir platin disk çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Çalışma elektrodunun yüzeyi her çalışma öncesinde Al_2O_3 ' ün su içindeki süspansiyonu ile temizlenir. Karşıt elektrot bir platin teldir. Ag/Ag^+ elektrodu bir referans elektrodu olarak görev yapar ve solusyonu tuz köprüsü ile ayrılmıştır. Evrensel referans olarak ferrosenden yararlanılmış, potansiyeller Fc/Fc^+ ' e göre belirlenmiştir. Taşıyıcı elektrolit olarak saf DMSO içindeki 0.01M tetrabutilamonyum perklorat (TBAP)' dan yararlanılmıştır. Bütün elektrokimyasal ölçümler saf azot gazı (N_2) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Voltametrik ölçümler alınırken referans elektrot mümkün olduğunca çalışma elektroduna yakın tutulur. Bu şekilde çözeltinin meydana getireceği direnişin önüne geçilmiş olur.

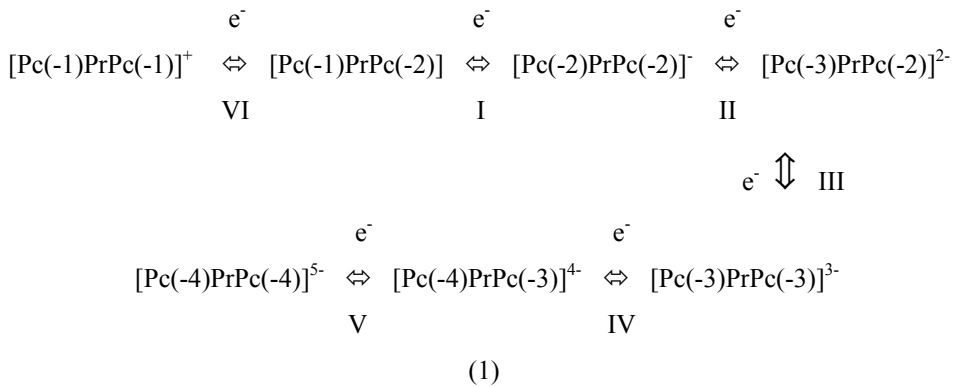
Bütün komplekslerin CV ölçümlerinde bir tek elektronlu yükseltgenme ve 5 tane de tek elektronlu indirgenme reaksiyonu gözlenmiştir. Elektrokimyasal sonuçlar Tablo 4.1 de özetlenmiştir. TBAP/DMSO çözelti ortamında alanın CV lerinde görüldüğü gibi Lantanit bisftalosiyenin serisinin bütün kompleksleri çoklu indirgenme/yükseltgenme özelliklerine sahiptirler. Denklem 1 de örnek olarak $\text{Pr}(\text{Pc})_2$ nin redoks reaksiyonları verilmiştir.

Tablo 4.1. Komplekslerin Voltametik Verileri

Kompleks	Redoks eşleniği , $E_{1/2}/V$ vs Fc^+/Fc ($\Delta E_p/mV^b$) ^d						$\Delta E_{1/2}^c$	$\Delta E_{1/2}^d$	Ref.
	Pc(-1)MPc(-1)	Pc(-1)MPc(-2)	Pc(-2)MPc(-2)	Pc(-3)MPc(-2)	Pc(-3)MPc(-3)	Pc(-4)MPc(-3)			
	Pc(-1)MPc(-2)	Pc(-2)MPc(-2)	Pc(-3)MPc(-2)	Pc(-3)MPc(-3)	Pc(-4)MPc(-3)	Pc(-4)MPc(-4)			
2	0 (129)	-0.27 (73)	-1.20 (62)	-1.53 (72)	-1.72 (80)	-1.98 -	0.27	0.93	tw
3	0.08 (115)	-0.21 -	-1.27 (90)	-1.56 -	-2.28 -	-	0.29	1.06	tw
4	0.04 -	-0.17 -	-1.10 (60)	-1.31 (180)	-2.02 (280)	-2.02 (140)	0.21	0.93	tw
$Lu_2Pc_4^c$		0.41	-0.37	-0.67			-	0.78	115
$Lu_2Pc_4^c$	0.00	-0.45	-1.54	-1.92			0.45	1.09	116
$Lu_2Pc_4^c$	0.25	-0.19	-1.29				0.44	1.1	117
$Lu_2Pc_4^c$	0.17	-0.14	-1.21	-1.51			0.31	1.07	118

100mV/s de $^a E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ vs Fc/Fc^+ 100mV/s de $^b \Delta E_p = E_{pa} + E_{pc}$ ler parantez içinde verilmiştir.

$^c \Delta E_{1/2} = E_{1/2}(1. \text{yükselgenme}) - E_{1/2}(1. \text{indirgenme})$, $^d \Delta E_{1/2} = E_{1/2}(1. \text{indirgenme}) - E_{1/2}(2. \text{indirgenme})$, $^e tw = Bu$ çalışma.



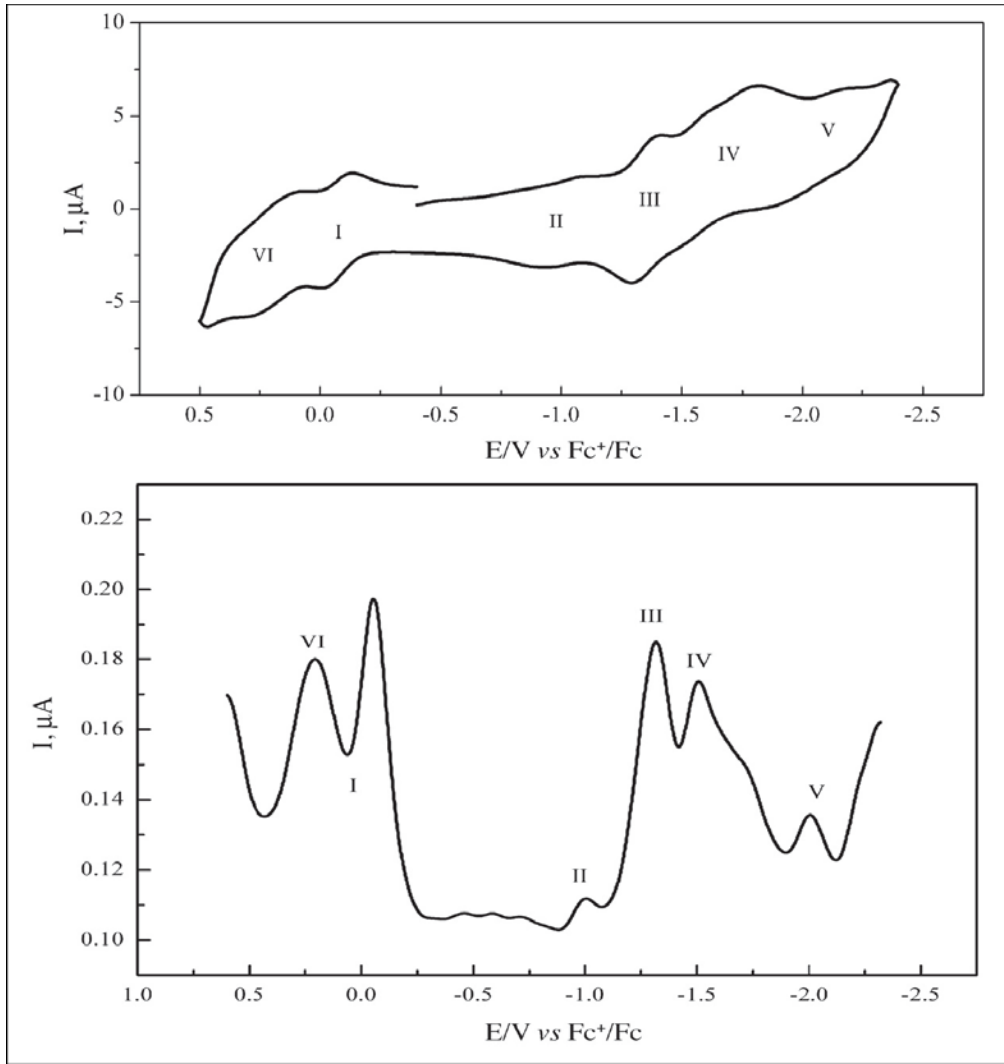
Lantanit çift katlı ftalosiyanınların hepsi halka merkezli yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu verirken yalnız seryum türevleri lantanit serileri içinde metal merkezli indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu vermektedir.

Merkezdeki metal inaktif özellik taşıdığından yükseltgenme ve indirgenmeler halka üzerinden gerçekleşmektedir. Serbest bir radikal içeren **2** nolu yapı katı haldeyken $[Pc(-1)PrPc(-2)]$ formundadır. Çözeltiye -0.50 V vs ($Fc \setminus Fc^+$) luk bir potansiyel uygulandığında

yapı $[\text{Pc}(-2)\text{PrPc}(-2)]^-$ haline dönüşür. Daha negatif potansiyellere doğru tarama yapıldığında $-1.20 \text{ V vs } (\text{Fc} \setminus \text{Fc}^+)$ yapı $[\text{Pc}(-3)\text{PrPc}(-2)]^{2-}$ haline dönüşür. Sonrasında -1.53 V 'da yapı tekrar indirgenerek $[\text{Pc}(-3)\text{PrPc}(-3)]^{3-}$ haline dönüşür. Daha pozitif taramalar yapıldığında yapı önce orijinal haline dönüşür, $[\text{Pc}(-1)\text{PrPc}(-2)]$. -0.27 V ve sonrasında yapı tekrardan yükseltgenerek $[\text{Pc}(-1)\text{PrPc}(-1)]^+$ haline dönüşür. **2** nolu yapının ikinci indirgenmesi mono ftalosiyaniinlere kıyasla daha negatif potansiyellere doğru değişim göstermektedir. Sandiviç tipi komplekslerde daha kısa olan halka uzunlukları, π -orbitallerin daha güçlü bir şekilde etkileşime girmesine neden olur. Bu yüzden daha negatif ve daha az pozitif alan potansiyel taramalarında orijinal $[\text{Pc}(-1)\text{PrPc}(-2)]$ kompleksin yükseltgenmesi ve indirgenmesi sağlanır. Bunun soucunda sandiviç tipi ftalosiyaniilerde HOMO-LUMO arasındaki boşluk mono ftalosiyaniinlere göre daha küçüktür.

Sandiviç tipi radikal türlerin HOMO'sundan bir elektron uzaklaştırmak ve sandiviç tipi (MPc_2)⁻ mono anyonun bir elektron ile indirgenmiş oluşumunun LUMO'suna bir elektron koymak için gereken enerji $\Delta E_{1/2}$ ile ifade edilir. **2** nolu yapının $\Delta E_{1/2}$ değeri 0.26 V dur.

Elektrokimyasal davranışlar söz konusu komplekslerin elektrokromik kullanılabilirliklerini göstermektedir. Yapılan elektrokromik ölçümlerde Şekil 4.25 de **2** nolu yapının siklik (CV) ve diferansiyel pulse (DPV) voltogramları verilmiştir.



Şekil 4.25. Kompleksin $\text{Pr}(\text{Pc})_2$ TBAP/DMSO ortamında 100 mVs^{-1} tarama hızında alınan CV'si ve diferansiyel pulse voltagramları

4.3. Lantanit Ftalosiyanınların Ağır Metallerle Spektroskopik Olarak Etkileşiminin İncelenmesi

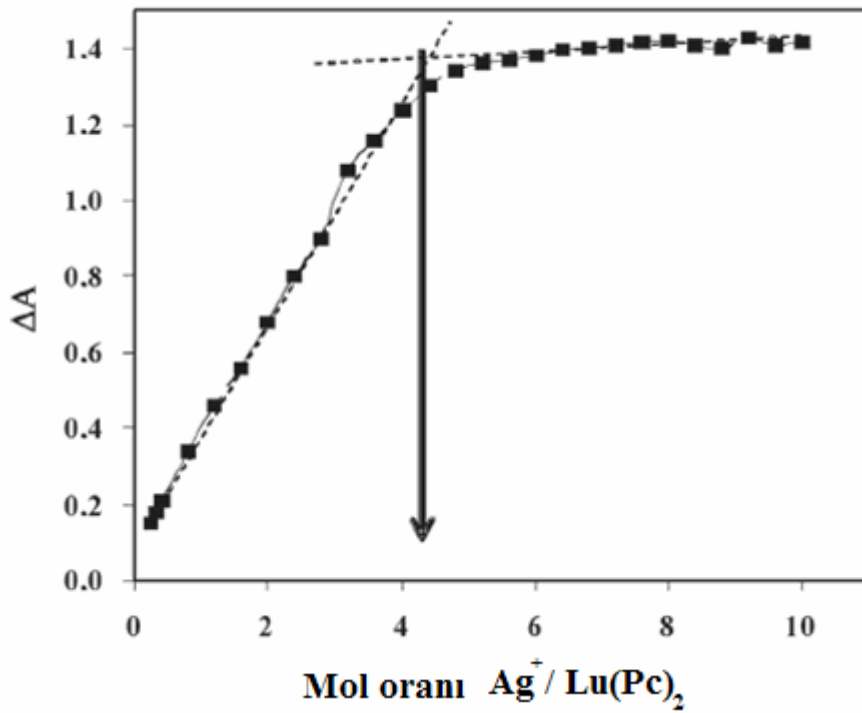
İki katlı bileşiklerin elektronik absorpsiyon ölçümleri THF- MeOH içinde alınmıştır. Merkezden metale bağlanmış D_{4h} simetrisine sahip olan ftalosiyanınlar için Q bandı absorpsiyonu $a_{1u} - e_g$ geçişine ithaf edilmektedir. Bu geçiş 700 nm de tek bir absorpsiyon piki şeklinde kendini gösterir. Metalsiz ftalosiyanınların bu şekilde bir birine yaklaşması iki LUMO nun dejenere olarak daha kompleks orbitallerin oluşmasına yol açar. Bu yüzden metalsiz ftalosiyanınların Q bandı Q_x ve Q_y absorbanları şeklinde ikiye ayrılır. Metalli ftalosiyanınlar görünüşte metalsiz ftalosiyanınlardan daha basit Q band absorpsiyonları oluştururlar. Ftalosiyanınlar Q bandına ek olarak Uv bölgesinin 300- 400 nm ler arasında

karakteristik bir B bandı daha derin $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanır. Sandviç tipi ftalosiyanın (2-4) Uv –Vis spekturumlarında Q bandı daha yüksek enerji bölgesinde 686, 687, 686 nm de omuzlu bir band şeklinde gözlenir. Radikalik ftalosiyanın anyonları için karakteristik absorpsiyon bandları 500-535 nm ler arasında omuzlar şeklinde görünür. (2-4) nolu yapıların Q band verileri; Q band absorpsiyonlarının benzen halkası üzerindeki sübstitüentlere karşı hassas olduğunu göstermektedir. Konsantrasyondaki artış Q bandının daha kısa dalga boylarına kaymalarına yol açan agregasyon ile sonuçlanır ve molar absorpsiyon katsayısında bir düşüş gerçekleşir.

Ftalosiyanın tiyodonör gruplarının farklı hacimdeki geçiş metalleri ile kompleks oluşumunu gözlemek için UV-Vis spektroskopi yönteminden yararlanılabilir. Analit tuzlarının (AgNO_3 , Na_2PdCl_4 ve HgCl_2) tamamen çözünmesini sağlamak için MPc (hacimce 5\1) THF/ MeOH karışımında çözünerek titrasyon gerçekleştirilir.

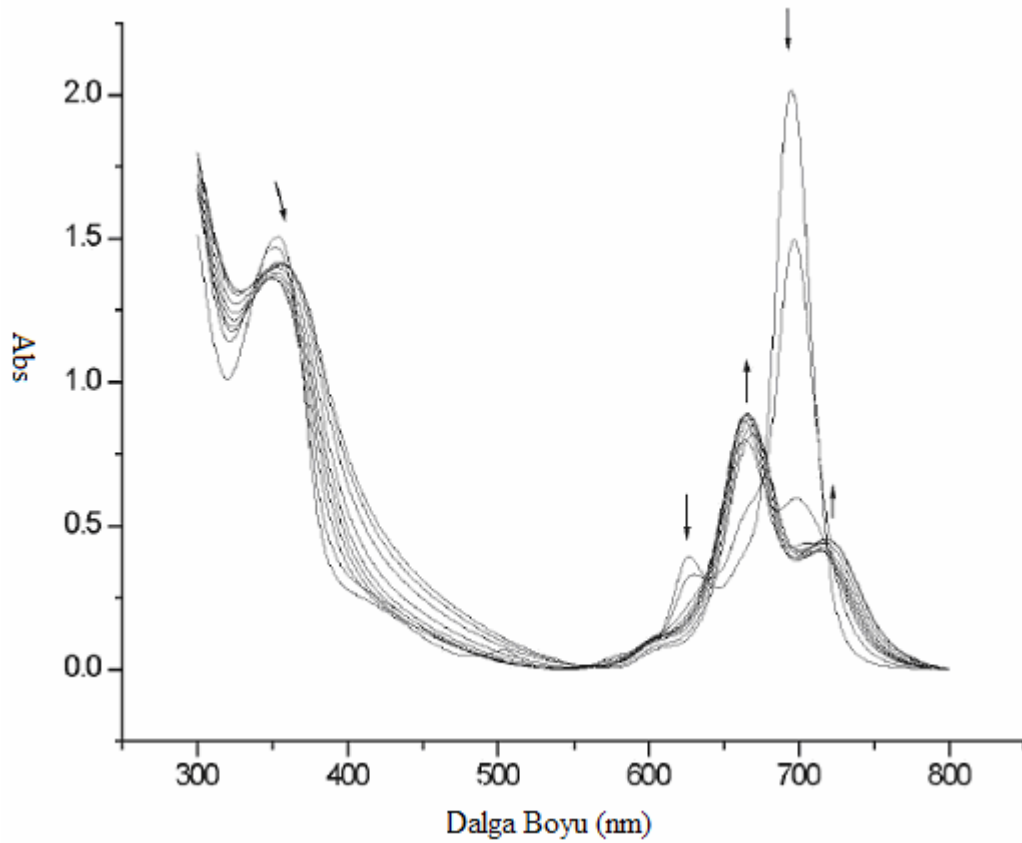
Oda sıcaklığında, MeOH içindeki AgNO_3 (μl) çözeltisi THF/MeOH karışımındaki 4 nolu ftalosiyanın çözeltisine ilave edilmeye başlayınca renk değişikliği gerçekleşir. Rengin mavi yeşilden soluk yeşile dönmesi 4 'ün tiyoeter grupları ile etkileşmesi 4:1 oranında metal ftalosiyanın içeren bir ürün verir. 4 nolu ftalosiyanın donör atomlarına Ag^+ gibi iyonların bağlanması Q ve B bandlarını etkiler. Bunun yanında 4 nolu yapının sülfür zincirlerinin farklı hacimlerdeki katyonlarla eşlenmesi $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini etkiler.

4'ün metal iyonuna olan ilgisini belirlemek için 4'ün THF\MeOH (5 :1 v/v) içindeki çözeltisi 1.0×10^{-2} M Ag^+ ile titre edilir ve 355 nm deki relatif absorbans $[\text{Ag}^+] \setminus [\text{Lu}(\text{Pc})_2]$ mol oranı olarak grafiğe geçilir. Buda bize $[\text{Ag}^+] \setminus [\text{Lu}(\text{Pc})_2]$ oranının 4:1 olduğunu gösterir. Bu şekil 4.26 gösterilmiştir.



Şekil 4.26. 4'ün 354 nm deki relatif absorbans $[Ag^+] \setminus [Lu(Pc)_2]$ oranı

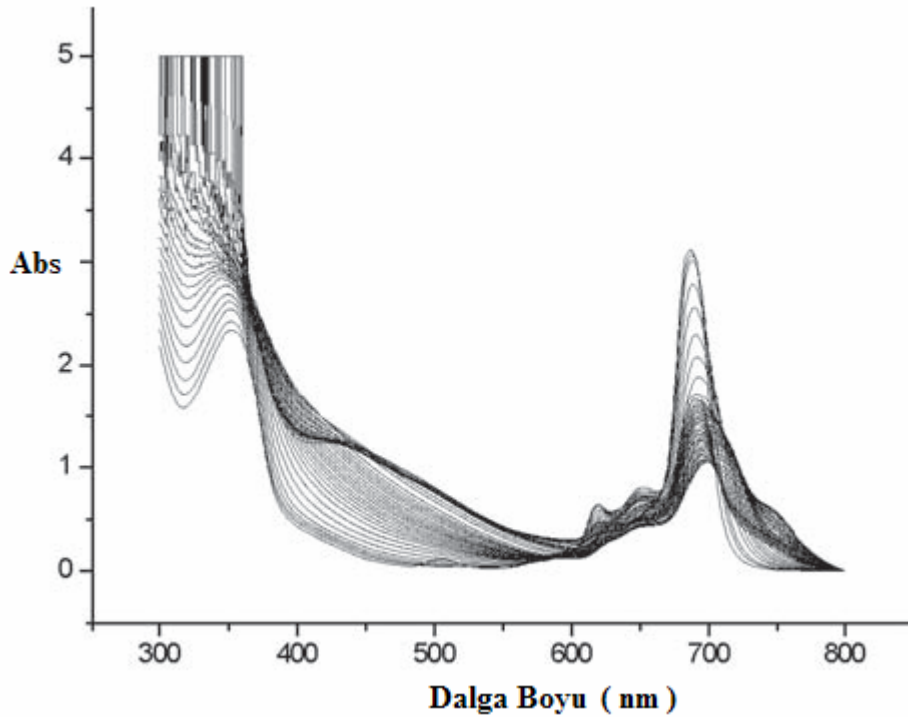
Şekil 4.27. görüldüğü gibi, 4'ün Ag^+ iyonu etkileşimi esnasında, Q bandının yoğunluğu azalırken banda 686 nm den 706 nm ye kaymaktadır. Bu arada 650 nm deki omuzda 3-4 nm kırmızıya kaymanın yanında bir de absorbanda artış gözlenir. Aynı zamanda 616 ve 508 nm deki omuzların yoğunluğu kaybolurken, yeni bir omuzda 602 nm de gözlenir. Bu önemli değişiklik π etkileşimlerinin olmasını sağlayan oligomerik agregasyon konsantrasyondaki artıştan kaynaklanmaktadır. Bu artış esnasında monomer konsantrasyonda azalır. Titrasyon esnasında 354 nm deki B bandının yoğunluğu monomer konsantrasyondaki düşüşün sonucu azalır. Bundan sonra daha fazla Ag^+ ilave edilse bile spektrum da bir değişiklik olmaz. Ag^+ iyonlarının bağlanması Q bandının yarılmasını 30 nm kadar arttırır. Bu spektroskopik veriler tiyoeter grupların gümüş iyonları ile etkileşimi ve agregasyonla şebeke tipi polimer birimlerinin oluşması sonucu gerçekleşir.



Şekil 4.27. Lu(Pc)₂ Ftalosiyenin Ag⁺ iyonu ile titrasyonu

Diğer taraftan 4 nolu yapının Pd²⁺ ile titrasyonu şekil 4.28 de çok farklı bir spektrum verir. Oda sıcaklığında MeOH içindeki Pd²⁺ nin THF / MeOH rengin mavi yeşilden yeşile dönüşmesine yol açmıştır. Bu bize kompleks oluşumunu gösterir. Maalesef, bu renk değişimi onun saflığının öncüsü olan zor ayrışan yeşil katının oluşumu ile alakalıdır. Bu yeşil katının oluşumu ile izlenmiştir. Bu yeşil katı bilinen organik solventlerde çözünme özelliği göstermemiştir. 4 nolu yapının tiyoeter grupları ile Ag⁺ ve Pd²⁺ iyonları ile etkileşmesi 4:1 oranında bir metal ftalosiyenin ürünü verir. 686 nm deki Q bandının yoğunluğu yaklaşık 10 nm kırmızıya kaymakla birlikte bir azalma göstermiştir. 616 ve 508 nm deki omuzların yoğunlukları da hafif bir kırmızıya kaymakla birlikte bir azalma göstermiş ve sonunda kaybolmuştur. Aynı zamanda, 650 nm deki omuz önce artmış, sonrasında titrasyon sonucunda azalmış kaybolmuştur. Titrasyon esnasında 354 nm deki B bandının yoğunluğu monomerlerin konsantrasyonlarındaki bir düşüşün sonucu olarak artmıştır. Bu çeşit spektroskopik davranışlar muhtemelen Pd²⁺ nin agregasyon- disagregasyon dengesi üzerine olan etkisinden kaynaklanmaktadır. 4 nolu yapının halkasındaki parçacıklar ile Pd²⁺ nin etkileşme girmesi zıt bir etki doğurur ve Q band maksimumu belli bir dereceye kadar azalır

fakat agregasyon artmaz. Sonuç olarak, düzlemsel yapıdaki 4 PdS₂Cl₂ lerin düzlem dışı kompleksler haline dönüşmesi çözelti içindeki düzlemsel ftalosiyanın agregelerinin ayrışmasına yol açacağı beklenmektedir. Burada Pd(II) metal kompleksinin monomerik birimlerinin konsantrasyonlarının belli bir dereceye kadar azaldığı anlamına gelir. Fakat sandviç tipi oluşumu ile dimerik birimler artış göstermez. Şaşırtıcı bir şekilde 4 nolu yapının HgCl₂ ile etkileşime sokulduğunda görünür bölge spektrumunda bir değişme olmamıştır. Buda S atomlarının civa iyonları ile koordinasyon ya çok zayıf olduğundan ya da koordine olmadığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.28. Lu(Pc)₂ Ftalosiyani Pd²⁺ iyonu ile titrasyonu

4.4. Tetrasubstitüe Ftalosiyanielerin Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Bütün ftalosiyanielerin elektrokimyasal davranışları siklik voltametri (CV) ve differansiyel pulse voltametri (DPV) yöntemi ile DMSO içinde bir platin çalışma elektrodu üzerinde araştırılmaktadır. SCE' ye karşı yarım dalga potansiyelleri Tablo 4.2' de özetlemektedir.

Tablo 4.2. Tetra ftalosiyenin komplekslerinin voltometrik verileri

Kompleks	Yük 1			ind 1			ind 2			ind 3			Kay.
	$E_{1/2}(V)^a$	$\Delta E_p(mV)^b$	I_p/I_{pa}^c	$E_{1/2}(V)^a$	$\Delta E_p(mV)^b$	I_p/I_{pa}^c	$E_{1/2}(V)^a$	$\Delta E_p(mV)^b$	I_p/I_{pa}^c	$E_{1/2}(V)^a$	$\Delta E_p(mV)^b$	I_p/I_{pa}^c	
5	0.73	65	0.92	-0.74	63	0.98	-1.10	65	0.86	-1.43			Tw
6	0.18	72	0.52	-0.73	64	0.95	-1.03	65	0.90	-1.42			Tw
7	0.46	95	0.95	-0.36	96	1.00	-1.27	103	0.98				Tw
^d CoPc	0.12			-0.50			-0.93			-1.30			[51]
^d CuPc	0.15			-0.85			-1.06			-1.90			[51]
^d NiPc	0.64			-0.92			-1.14			-2.04			[51]
^e NiPc				-0.62			-1.21			-1.67			[54]
^e CoPc	0.60			-0.61			-1.04			-1.26			[54]

^a $E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2$ 100 mvs⁻¹ da.

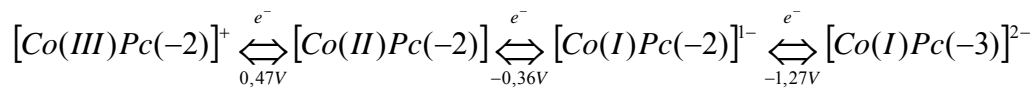
^b $E_p=E_{pa}+E_{pc}$ 100 mv s⁻¹ da.

^c I_{pa}/I_{pc} İndirgenme, I_{pc}/I_{pa} Yükseltgenme prosesleri, 100 mvs⁻¹ da.

^d Tetra-propandiolsulfanil parçacıkları ile substitue olmuş.

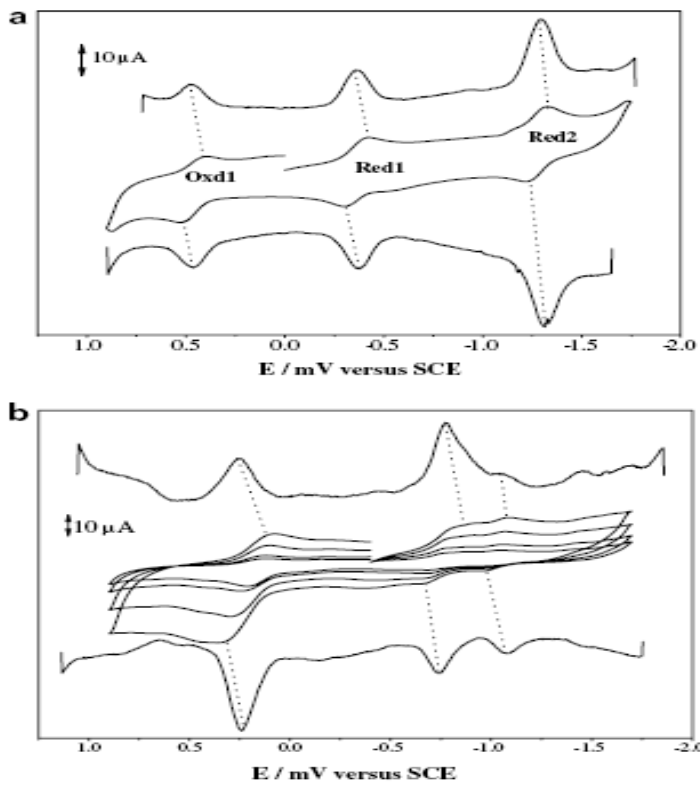
^e Tetra-aminofenil sulfanil parçacıklardan ile substitute olmuş. Bu çalışma (Tw)

Şekil 4.29 da; 6 ve 7 nolu ürünlerin siklik voltamogramları ve differansiyel pulse voltamogramlarını göstermektedir. TBAP \ DMSO ortamında bileşik 1 adet yarı tersinir tek elektronlu yükseltgenme ve iki tek elektronlu indirgenme reaksiyonu vermiştir. Birinci yükseltgenme ve birinci indirgenme Mn, Fe, Co türevli ftalosiyeninlerde DMF ve DMSO gibi polar solventler içersinde merkezdeki metal üzerinde gerçekleşmektedir. Ni, Cu, Zn ftalosiyeninlerde yükseltgenme ve indirgenmeler Pc halkası üzerinden gerçekleşmektedir. Bu çalışmada 7 nolu yapının 1. yükseltgenme ve birinci indirgenmenin 0.465 ve -0.360 V arasında $Co^{II} \setminus Co^I$ ve $Co^{II} \setminus Co^{III}$ redoks çiftlerine ithaf edilebileceğini göstermektedir. Kalan yükseltgenmeler ve indirgenmeler ftalosiyenin halkası üzerinden gerçekleşmektedir.



7 nolu yapının hem birinci yükseltgenmesi hem de birinci indirgenmesi hemen hemen diğer kobalt ftalosiyeninlerle aynı potansiyelerde gerçekleşmektedir. Bu aradaki küçük farkta elektron veren substitüentlerden kaynaklanmaktadır. Tablo 4.2' de gösterdiği üzere indirgenme ve yükseltgenmeler daha pozitif potansiyelerde gözlenmiştir. Bu Tetra-(6-merkpto-1-hekzanol) substitüentlerin elektron salma yeteneğinden kaynaklanmaktadır.

TBAP\DMSO elektrolit sisteminde **5** ve **6** nolu yapı bir adet tek elektronlu yükseltgenme ve 3 tane tek elektronlu indirgenme reaksiyonu vermiştir. Komplekslerin elektro inaktif metal merkezli olmaları sebebiyle, bu yükseltgenme ve indirgenmelerin hepsi elektronların makro Pc halka orbitallerine katılmasından veya bu orbitallerden elektronların uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 6 nolu yapının yükseltgenmesi büyük anodik akımdan dolayı absorpsiyon karakteri gösterir. Komplekslerin elektrod yüzeyinde absorbe olmasının bir sonucu olarak, komplekslerin yükseltgenme çiftlerine genel bakır ftalosiyanimlere kıyasla daha düşük pozitif potansiyellere kaymaya sebep olur . Komplekslerin absorbe olması birinci yükseltgenme ve 1. indirgenme arasında daha düşük bir potansiyel farkını sağlarlar.



Şekil 4.29. 7(a); 6 (b) nin değişik hızlarda taraması

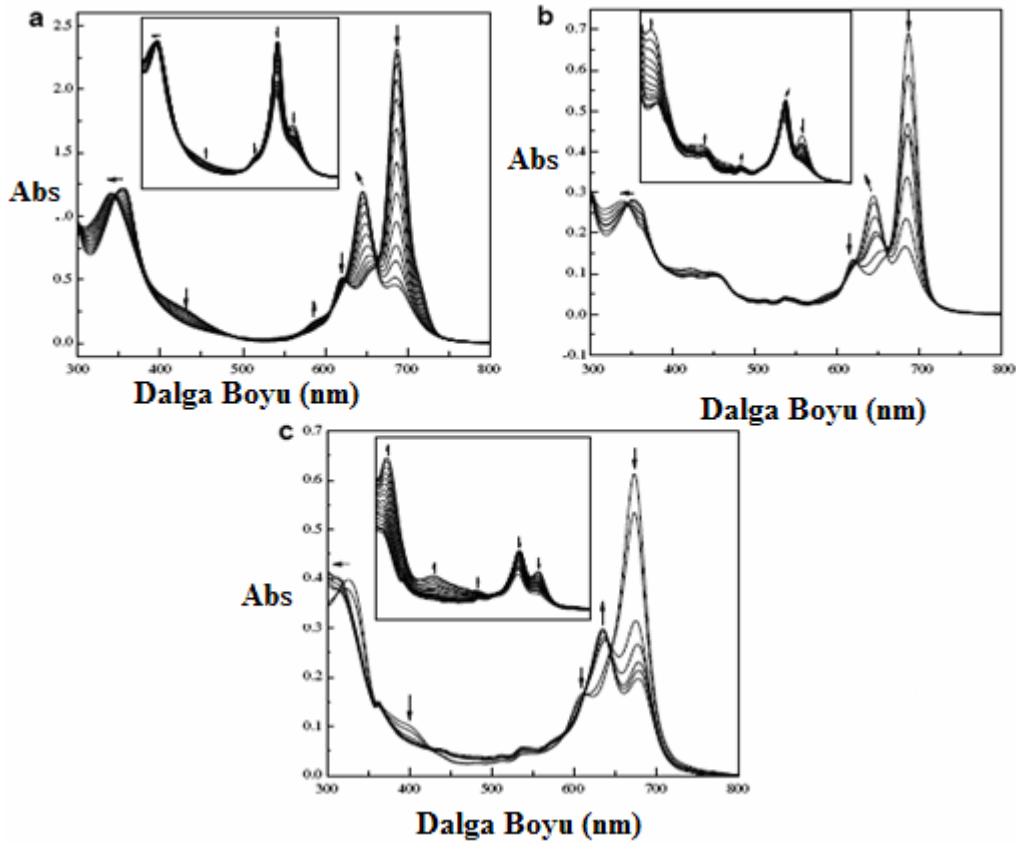
4.5. Tetrasubstitüe Ftalosiyanimlerin Ağır Metallerle Spektroskopik Olarak Etkileşiminin İncelenmesi

Metalli ftalosiyanimin komplekslerinin halka konumundaki sülfür grupları Ag^I ve Pd^{II} gibi yumuşak metal iyonlarına karşı çok hassastır. Bu yüzden metalli ftalosiyanimlerin farklı hacimdeki metal iyonları ile olan sensör \ koordinasyon geçişini gözlemek için Uv-Vis

spektrokopisinden yararlanılabılır. Metali ftalosiyanın yumuşak metallere titrasyonu MeOH \ THF çözeltilisi içinde gerçekleştirilir. Bu şekilde MeOH içinde çözülmüş olan AgNO_3 , Na_2PdCl_4 , $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CMe})_2$ ve $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ analit tuzlarının tamamem çözümlenmesi temin edilmiş olmaktadır. Her MPc ve metal tuzu konsantrasyonu 10^{-5} ve 10^{-3} mol dm^{-3} dür. Metal tuzlarının daha yüksek konsantrasyonlarda kullanılmasının nedeni ftalosiyanın çözeltilisine katılmaları sonrasında seyrelmeyle ciddi değişikliklerin olabilmesindedir. **5-7** maddelerinin 6-hidroksihekzilsülfanil parçacıklarının sülfür donör atomları Ag^I ve Pd^{II} ile koordinasyona girer Bu koordinasyon esnasında optikal değişiklikler gözlenir. Fakat komplekslerin Cd^{II} ve Hg^{II} ile titrasyona tabi tutulduğunda hiçbir optikal değişiklikler gözlenmez.

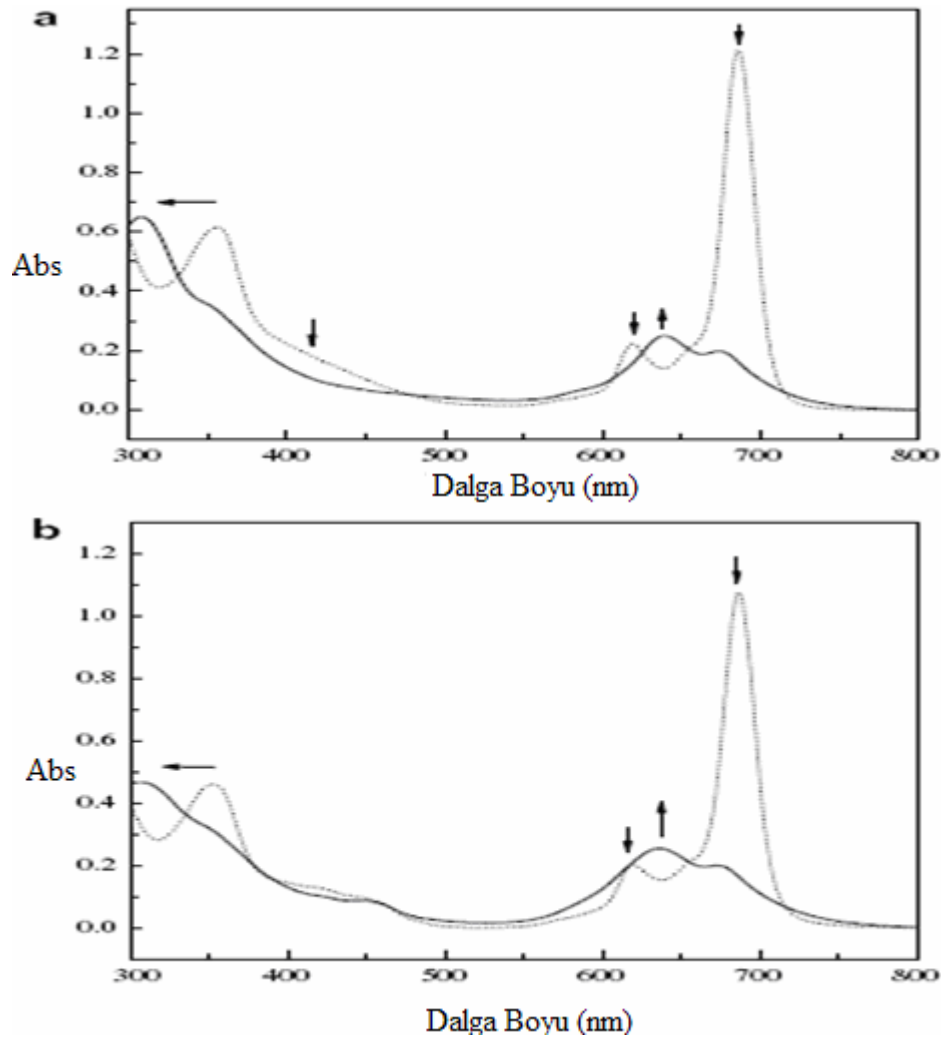
5-7'in Pd^{II} ile titrasyonu şekil 4.30 de gösterildiği gibi benzer optik değişiklikler göstermiştir. Oda sıcaklığında **5-7**'in çözeltilisine Pd^{II} çözeltilisinin yavaşca katılması bir renk değişikliğine yol açar. Rengin mavi yeşilden koyu yeşile doğru kayması Pd^{II} nin komplekslerle kompleks oluşumuna gittiğinin bir göstergesidir. Şekil 4.30 de gösterildiği gibi Pd^{II} komplekslerin donör atomlarına bağlanması Q ve B bandlarında ve $n-\pi^*$ geçişlerinde etkin bazı değişikliklere yol açar. Pd^{II} nin **5-7** ye küçük miktarlarda katılması monomerik türlerin kaybolmasına yol açar. Bu esnada 686, 686 ve 674 nm'de absorpsiyon pikleri kaybolmaya başlarken 654,655 ve 640 nm civarında yeni pikler ortaya çıkıyor. Bu yeni piklerde oligomerik agregasyon türleri oluşmaya başlamasının bir sonucudur. Bütün komplekslerin B bantları yaklaşık 15-20 nm kadar daha yüksek enerjili alana kayar. Bu kayım esnasında şekil 4.30 de gözlendiği üzere pik yoğunluğunda bir değişiklik gözlenmez.

Şekil 4.30 de görüldüğü üzere titrasyon ok açık izosbestik noktalar göstermektedir. Bunlar **5** için; 345, 384,487, 607, 624 ve 740 nm; **6** için; 345, 377, 467, 607, 623, 661 ve **7** için ise 315, 363, 425, 590, 612 ve 645 nm'dir. Bu çeşit spektroskopik davranışlar muhtemelen Pd^{II} ile ftalosiyanın komplekslerinin kompleksleşmesinden ve Pd^{II} -Pc komplekslerinin agregasyon-disagregasyon dengesinden kaynaklanmaktadır. Oligomerik ve monomerik agregasyon türlerinin yoğunluklarında azalma başladığında B bantları ve $n-\pi^*$ geçişlerine ait bantların yoğunluklarında artış gözlenir. Bu artış 400-500 nm ler de gözlenir ve bağ yapmayan sülfür elektronlarının π^* ftalosiyanın orbitaline geçmesinden kaynaklanmaktadır. Bu alışla gelmemiş spektroskopik değişiklikler farklı geometriye sahip Pd^{II} – Pc komplekslerinin oluşumunun bir sonucudur (Agregasyonların ayrışması ve kare düzlemsel yapıların oluşması).



Şekil 4.30. a(5), b(6), c(7) ait ftalosiyanilerin Pd^{II} ile etkileşimi

Şekil 4.31 de 5 ve 6 nolu ürünlerin Ag^I ile titrasyonun başlangıç ve bitiş noktalarını göstermektedir. Ag^I iyonlarının 5-7' nin çözeltilerine katılması mavi-yeşilden koyu maviye doğru değişen bir renk değişikliğine yol açar. Bu renk değişikliği kompleksin Ag^I ile kompleks oluşumuna gittiğinin ispatıdır. Şekil 4.31 de görüldüğü üzere kompleks çözeltisinin Ag^I ile titrasyonu monomerik türlerin kaybolmasına yol açar. Bu esnada oluşan oligomerik yığılan türler monomerik türlerin Q bandının daha yüksek enerjili bölgesinde pik vererek kendini gösterir. Bütün komplekslerin B bandları ise yaklaşık 15-20 nm kadar maviye kaymaktadır ama yoğunluklarda bir değişiklik olmamaktadır. Titrasyon çok açık şekilde izobestik noktalar göstermektedir. Bunlar 5 için; 330, 478, 607, 655 ve 715 nm ve 6 için; 335, 387, 486, 615, 656 ve 715 nm dir. Bu spektroskopik değişiklikler ftalosiyaninlerin donör atomlarıyla Ag^I iyonlarının koordine olmasından ve komplekslerin agregasyon özelliğinin olmasından dolayı şebeke tipi polimer birimlerinin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Ag^I iyonlarının daha fazla katılması spektral değişiklikler göstermez.



Şekil 4.31. a(5), b(6) ait ftalosiyanınların Ag^+ ile etkileşimi

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. Ftalosiyanim gövdesine periferel substitüentlerin eklenmesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Ftalosiyanimlerdeki özellikler daha ziyade halkadaki metale ve periferel konumdaki substitüentlere bağlıdır. Basit mono fonksiyonlu alkil, alkoksi, tetratiyo v.b. substitüentlerden başlayarak, taç eter, tetraaza, diazadioksa, tetraaza-taç eter, makrohalkalar gibi daha kompleks yapılar ftalosiyanim halkasına ilave edilerek ftalosiyanimlerin çözünürlükleri artırılmıştır. Bizim çalışmamızda hazırladığımız ftalosiyanimlerin benzen halkasına substitüe olmuş fonksiyonel iyonofor gruplar taşıyan çift katlı elektrokromik ftalosiyanimlerden, lantanit bis-[(4,4',4'',4''')-tetrakis-(6-hidroksihekzilsulfonil) ftalosiyanim], $\{M[Pc(S-C_6H_{13}OH)_4]_2\}$ ($M=Pr^{III}$, Yb^{III} , and Lu^{III})'in ve aynı metal iyonofor fonksiyonel grupları taşıyan tetrasubstitüe monoftalosiyanimlerin, 2,9,16,23-tetrakis(6-hidroksihekzilsulfonil) ftalosiyanim, $M[Pc(SC_6H_{13}O)(M=Zn(II), Cu(II), Co(II))$, sentezi gerçekleştirilmiş ve bu bileşikler yapıları elementel analiz, FTIR, 1H ve ^{13}C NMR, MS (MALDI-TOF) ve UV-Vis spektral verileri yardımıyla karakterize edilmiştir. Yeni sentezlenmiş fonksiyonel ftalosiyanimler MeOH, EtOH, BuOH, THF, DMF, CNP (α -kloronaftalin), DMSO ve kinolin de çözünürken, i -PrOH ve CH_3CN gibi solventlerde daha az çözünmektedirler. Bu Ftalosiyanim malzemelerinin seçici toksik metal sensor özellikleri periferel konumundaki sülfür donör atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu

etki kimya literatüründe yumusak-yumusak etkileşimlerden ileri gelmektedir. Fonksiyonel –OH grupları da polar ortam sağlamaktadırlar.

Son yıllarda ise birçok metal ftalosiyanın kompleksi, özellikle lantanit serisi, bis-ftalosiyanın kompleksleri elektrokromik özellikleri sebebiyle, elektrokromik görüntüleme sektöründe kullanım alanı bulmaktadır. Çoğu $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ filmleri genellikle parlak yeşil renktedirler. Yeşil $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ yükseltgendiğinde sarı renk almaktadır. İkinci yükseltgenme ürünleri ise kırmızı renktedir. Benzer şekilde indirgenmiş türleri sırasıyla mavi ve mor renktedirler. Yapılan çalışmalar $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ komplekslerinin yükseltgenme ürünleri olarak sarı ve kırmızı ve indirgenme ürünleri olarak da mavi ve mor renk alabilmelerinin polielektrokromik görüntüleme olarak kullanılabilirliğini göstermektedir. $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ komplekslerinin renk değiştirme kinetiği redoks reaksiyonları sırasında halkalardaki farklı elektron yoğunluklarından ileri gelmektedir. Merkezdeki metaller elektroaktif olduklarından tüm yükseltgenme ve indirgenmeler ftalosiyanın halkasına ait olarak ortaya çıkmıştır. Burada elektrolit olarak kullanılan anyonların/katyonların yük ve molekül büyüklükleri komplekslerin renk değiştirme reversibilliğini ve hızını etkilemektedirler. Uluslararası saygın çalışmalarda yapılan elektrokromik çalışmaları orijinal olarak hazırladığımız malzemeler üzerinde test ederek pozitif neticeler aldık ve bu konuda çalışmalara devam etmekteyiz. Malzemelerin redoks davranışlarının da reversibillik ve indirgenmiş/yükseltgenmiş türlerin akım oranları malzeme ömrü açısından son derece önemlidir. Teknolojik uygulamalar da bu paralelde yürümektedir.

Malzemelerde tam reversibiliğe uymayan irreversible ya da quasireversibil voltomogramlar çıkabilmektedir. ITO çamlarında renk dönüşümlerini gözlemekle beraber teknolojiye dönük moleküller üzerine çalışmalara devam ileri de de devam etmek en büyük arzumuz olacaktır.

Bu çalışmada hem $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ hem de mono fonksiyonel ftalosiyanınların Ag^+ ve Pd^{+2} gibi katyonlarla bağlanması ile polinükleer ftalosiyanın komplekslerin oluşumu UV/vis spektrofotometresi tekniği ile izlenmiş olup çok az olan literatür kaynaklarından daha sağlıklı spektrumlar elde edilmiştir. Bu sonuç ile sentezlediğimiz $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ ve mono fonksiyonel ftalosiyanınların bazı ağır metallere karşı seçici sensör özelliği olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak elde edilen malzemelerden $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ geliştirilerek elektrokromik ve seçici metal iyonofor materyal olarak, mono ftalosiyanimler seçici metal iyonofor olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] LINSTEAD, R.P. and WHALLEY, M., Conjugated macro cycles. XXII tetraazaporphyrine and its metallic derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1952; pp. 4839-4846.
- [2] DIETRICH, B., VIOUT, P., LEHN J-M., *Macro cyclic Chemistry*, 1993.
- [3] MELSON, G.A., *Coordination chemistry of macro cyclic compounds*, Plenum Press, New York. Ch. 7, 1979; pp. 461-512.
- [4] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., *Phthalocyanines properties and applications*, Vol. II, VCH, New York, 1993.
- [5] MOSKALEV, P.N., KIRIN, I.S., *Russ J Phys Chem*, Electchromism of lanthanide diphthalocyanines., 1970; 46:1019-1022.
- [6] CHANG, A.T, MARCHON, J.C, Preparation and characterization of oxidized and reduced form of lutetium diphthalocyanine. *Inorg Chem Acta*, 1981; 53:L 1241.
- [7] MOSKALEV, P.N., A Structure chemistry of transition metal complexes of oximes. *Coor. Chem. Rev.*, 1974; 13:1-46.
- [13] BRAUN, A., VE TCHERNIAC *J. Ber. Disch. Chem. Ges.*, 1907; 40:2709.
- [14] STILLMAN, M.J., THOMSON, A., Assignment of charge-transfer bands in some metal phthalocyanines-evidence for S:1 state of Iron(II) phthalocyanine in solution, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, 1974; 70(5):790-804.
- [15] HANACK, M., RENZ, G., STRÖHLE J., SCHMID, S., Synthesis and characterization of substituted (1,2-Naphthalocyaninato)iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, 1991; 56:3501-3509.
- [16] TEREKHOV, D.S., NOLAN, K.J.M., MCARTHUR, C.R., LEZNOFF, C.C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their ¹H-NMR spectra, *J. Org. Chem.*, 1996; 61:3034-3040.

- [17] AHSEN, V., YILMAZER, E., ERTAŞ, M., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of a novel soluble crown ether containing phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1988; 401-406.
- [18] KIM, S.J., MATSUMOTO, M., SHIGEHARA K., Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M:Fe,Co), *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2000; 41:36-144.
- [19] KOBAYASHI, N., LEVER, A.B.P., Cation or solvent induced super molecular phthalocyanine formation: crown ethers substituted phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987; 109:7433-7441.
- [20] WÖHRLE, D., BENTERS, R., SUVOROVA, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N., Rai, T.B., Synthesis of structurally uniform polymeric phthalocyanine, *J. Phthalocyanines*, 2000; 4:707-712.
- [21] ZYSKOWSKI, C.D., KENNEDY, V.O., Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2000; 4:707-712.
- [22] ALI, H., VAN LIER J.E., Metal complexes as photo- and radio sensitizers. *Chem. Rev.*, 1999; 99:2379-2450.
- [23] KENNEDY, B.J., MURRAY, K.S., ZWACK, P.R., HOMBORG, H., KALZ W., Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by mössbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements. *Inorg. Chem.*, 1986; 25:2539-2545.
- [24] SCHMID, G., SOMMERAUER, M., GEYER, M., HANACK, M., LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P. in *Phthalocyanines: Properties and Applications*. 1996; 41-18.
- [25] LEZNOFF, C.C., SVIRSKAYA, P.I., KHOUW, B., CERNY, R.L., SEYMOUR, P., LEVER, A.B.P., Synthesis of monometalated and unsymmetrically substituted binuclear phthalocyanines and a pentanuclear phthalocyanine by solution and polymer support methods, *J. Org. Chem.*, 1991; 56:82-90.
- [26] MUSLUOĞLU, E., GÜREK, A., GÜL A., BEKAROĞLU, Ö., Unsymmetrical phthalocyanines with a single macro cyclic substituents, *Chem. Ber.*, 1992; 125:2337-2339.
- [27] LINBEN, T.G., HANACK, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted phthalocyanines, *Chem. Ber.*, 1994; 127:2051-2057.

- [28] KOBAYASHI, N., TOGASHI, M., OSA, T., ISHII, K., YAMAUCHI, S., and HINO, H., Low symmetrical phthalocyanine analogues substituted with three crown ether voids and their cation-induced super molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996; 118:1073-1085.
- [29] FORD, W.E., RODGERS, M.A.J., RITHER, B.D., KENNEY, M.E. *Inorganic chemistry*, 1992; 31:3371.
- [30] MIKHALENKO, S.A., BARKOVA, S.V., LEBEDEV, O.L., *Luk'yanets EA.zhurnal obshchei khimii*, 1971; 41:2735.
- [31] HANNACK, M., METZ, J., PAWLOWSKI, G., *Chemische Berichte*, 1982; 115:2836.
- [32] KOSHEV, E.I., SOLEV'EVA, L.I., MIKHALENKO, S.A., LUK'YANETS, E.A., *mendeleva (Mendeleev Chemistry Journal)* 1976; 21:465.
- [33] HANNACK, M., MENG, D.Y., BECK, A., SOMMERAUER, M., SUBRAMANIAN, L.R., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1993; 58.
- [34] MARCUCCIO, S.M., GREENBERG, S., LEVER, A.B.P., LEZNOFF, C.C. and TOMER, K.B., *Canadian Journal of Chemistry*, 1985; 63:3057.
- [35] KORAY, A.R., AHSEN, V. and BEKAROĞLU, Ö., *Journal of the American Chemical Society Chemical Communications*, 1985; 127:932.
- [36] WÖHRLE, D., MEYER, G. and WAHL, B., *Macromolekulare chemie, Macromolecular Chemistry and Physics*. 1985; 181:2127.
- [37] WÖHRLE, D. and PREUSSNER, E., *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry and Physics*. 1985; 186:2189.
- [38] DULOG, L. and GITTINGER, A., *Macromolecular Chemistry*, 1993; 194:394.
- [39] KOBAYASHI, N., *Inorganic Chem.*, 1990; 29:3415.
- [40] COOK, M.J., *Chem. Euro. J.*, 2000; 6:3958.
- [41] HAUSCHEL, B., *Euro. J. Inorg. Chem.*, 1999; 693.
- [42] HERRMANN, G.F., SHORTT, F., STURDY, L.A., THORNTON, S.R., WILLIAMS, A.L., "Methods of Organic Chemistry", Vol. E 9 d New York, 1998; 717-833.

- [43] KOÇAK, M., Double-decker lutetium(III) diphthalocyanine with eight crown ether substituents, *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2000; 742-744.
- [44] GASZYNA, Z., SCHATZ, P.N., and BOYLE, M.E., Analysis of the intervalence band in Lubis(phthalocyanine); The system is delocalized, *J. Phys. Chem.*, 1995; 10:159-165.
- [45] DENNIS, K.P., JIANG, J., LIU, R.C.W. and CHAN, T.W.D., Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties of substituted bis(phthalocyaninato)lanthanide(III) complexes, *Polyhedron*, 1997; 16(3):515-520.
- [46] SUN, X.A, CUI, X.G., ARNOLD, D.P., CHOI, M.T.M., NG, D.K.P., and JIANG, J., The electronic absorption characteristics of mixed phthalocyanato porphyrinato rare earth (III) triple-deckers M-2(TPyP)(2)(Pc), *Euro. J. Inorg. Chem.*, 2003; 8:1555-1561.
- [47] GONG, Q.H., WANG, X., LIU, C.L., HUANG, Y.Y., HUANG, C.H. and JIANG J.Z., Effect of peripheral ligands on the optical limiting property of homoleptic sandwich-type rare earth metal diphthalocyanines, *Appl. Phys. A. Mat. Sci. and Proc.*, 2002; 75(4):497-500.
- [48] YILMAZ, L, BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with four 16-membered diazadithia macrocydes, *Chem. Ber.*, 129.
- [49] KANDAZ, M., YILMAZ, I. BEKAROĞLU, Ö., "Synthesis and characterization of novel symmetrical phthalocyanines substituted with mono- or bi-macro cycles", *Polyhedron.*, 2000; 19, 1:115-121.
- [50] KANDAZ, M., BEKAROĞLU, Ö., Copper(II) phthalocyanines with monoaza-crown ethers as peripheral substituents, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1999; 3.5:339-345.
- [51] KANDAZ, M., ÇETİN, H.S., KOCA, A., ÖZKAYA, A., Metal ion sensing multi-functional differently octasubstituted ionophore chiral metallophthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 2007; 74:298-305.
- [52] KANDAZ, M., ÖZKAYA, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and electrochemistry of soluble phthalocyanine complexes containing four peripheral dihexyl and dihexylmalonate residue, *Monatshefte für chemie*, 2001; 132:1013-1022.
- [53] AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and properties of (18-crown-6) bridged phthalocyanine network polymers, *Makromoll. Chem.*, 1988; pp. 189-2533.

- [54] KANDAZ, M., YARAŞIR, M.N., KOCA, A. and BEKAROĞLU, Ö., "Synthesis, characterization and electrochemistry of novel differently octasubstituted phthalocyanines", *Polyhedron*, 2002; 21:255-263.
- [55] KANDAZ, M., BEKAROĞLU, Ö., Octakis(2'-aminophenoxy and 2'-aminophenylsulfanyl)-substituted metallophthalocyanines, *Chemische Berichte*, 1997; 130,12:1833-1836.
- [56] HANACK, M., HABERROTH, K. and RACK, M., Synthese und charakterisierung von substituierten nickelhemiporphyrinen, *Chem. Ber.*, 1993; 126:1021-1024.
- [57] LEZNOFF, C.C., GREENBERG, S., KHOUW, B. and LEVER, A.B.P., The Synthesis of mono and disubstituted phthalocyanines using a dithioimide, *Can. J. Chem.*, 1987; 65:1075-1713.
- [58] HURLEY, T.J., ROLOINSON, M.A. and TROTZ, S.I., Complexes derived from 1,3-diiminoizindole-containing ligands.II. The stepwise formation of nickel phthalocyanines, *Inorg.Chem.*, 1967; 6:389-392.
- [59] OLIVER, S.W and SMITH, T.D., Oligomeric cyclization of dinitrile in the synthesis of phthalocyanines and related compounds : The role of the alkoxide anion, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1987; 6:389-392.
- [60] TOMODO, H., SAITO, S., OGAWA, S., SHIRAIISHI, S., Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases, *Chem.Lett.*, 1990: pp. 1277-1280.
- [61] BOSCORNEA, C., TOMAS, St., HINESCU, L.G., MILHAILA-TARABASUNA, C., "Semiconducting polymers based on tetraizindole", *Journal of Materials Processing Technology*, 2001; 344-347.
- [62] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., "Synthesis of metal-free substituted phthalocyanines", *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 1, 1989; 5-50.
- [63] IYECHEKA, Y., YAKLISHI, K., Ikemeto, I., Kuroda, H., "Structure of lead phthalocyanine", *Acta Cryst.*, 1982; B38:766-770.
- [64] BEKAROĞLU, Ö., "Phthalocyanines containing macrocycles, review", *Appl. Organometallic Chem*, 1996; 10:605-622.
- [65] ROBERTS, G.G., PETTY, M.C., BAKER, S., FOWLER, M.T., THOMAS, N.J., "Thin solid films", 1985; 132.
- [66] ROSENTHAL, J., "Phthalocyanines as photodynamic sensitizers. I.", *Photochem. Photobiol.*, 1991; 53(6): 859-879.

- [67] BEN-HUR, E., HENDERSON, B.W., DOUHERTY, T.J., Photodynamic therapy, basic principles and clinical applications, Newyork, Marcel Decker, 1992.
- [68] ENIKOLOPYAN, N.S., BOGDANOVA, K.A., KARMILOVA, L.V., ASKAROV, K.A., "Usp. Chim.", 1985; 54.
- [69] BATTISTI, D., AROCA, R., "Reversible adsorption on a single langmuir blodgett monolayer", *J. Am. Chem. Soc.*, 1992; 114:1201-1204.
- [70] HU, WENPING; LIU, YUNQI; XU, YU; LIU, SHENGGAO; ZHOU, SHUQIN; ZENG, PENGJU; ZHU, BEN, DAO, "The gas sensivity of langmuir- blodgett films of a New asymmetrally substituted phthalocyanine", *Sensors and Actuators B* 56, 1999; 228–233.
- [71] ZHOU, R., JOSSE, F., GÖPEL, W., ÖZTÜRK, Z.z., BEKAROĞLU, Ö., "Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors, rewiev", *Appl. Organometallic Chem.*, 1996; 10:557-577.
- [72] GERASYMCHUK, Y.S., VOLKOV, S.V., CHERNII, V.Ya., TOMACHYNSKI, L.A., Radzki, St., "Synthesis and spectral properties of axially substituted zirconium (IV) and hafnium (IV) water soluble phthalocyanines in solution", *Journal of Alloys and Compounds*, 2004; 380:186–190.
- [73] TIAN, M., WASA, T., SASABE, H., "Syntheses of novel unsymmetrically tetrasubstituted phthalocyaninato vanadyl and zinc complexes with a nitro or amino group", *Dyes and Pigments*, 2002; 52:1-8.
- [74] WEI, S., HUANG, D., LI, L., MENG, Q., "Synthesis and properties of some novel soluble metallophthalocyanines containing the 3-trifluoromethylphenoxy moiety", *Dyes and Pigment*, 2003; 1-6.
- [75] REDDY, R.K., KESHAVAYYA, J., "Synthesis of symmetrically substituted octabromophthalocyanine pigment and their characterization", *Dyes and Pigments*, 2002; 187-194.
- [76] LIU, H., LIU, Y., LIU, M., CHEN, C., XI, F., "Synthesis and properties of optically active 6,6-didodecyl-1,1-binaphthalocyanine linked through crown ether units", *Tetrahedron Letters*, 2001; 7083-7086.
- [77] BAYIR, A.Z., "Synthesis and characterization of novel soluble octa-cationic phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 2005; 235-242.
- [79] SOMASHEKARAPPA, P.M., KESHAVAYYA, J., SHERIGARA, S.B., "Synthesis and spectroscopic investigations of iron (III) complexes with chlorides and dianionic, symmetrically halogen

- substituted phthalocyanines as ligands”, *Spectrochimica Acta Part A*, 2003; 883-893.
- [80] TAN, N., BEKAROĞLU, Ö., KADİRGAN, F., “The cyclic voltammetry of some metallophthalocyanines with sulphonated 17-membered diazatrioxa macrocycles in dimethylsulphoxide and in water”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994; 251-256.
- [81] GAO, L., QIAN, X., “Synthesis and photosensitizing properties of fluoroalkoxyl phthalocyanine metal complexes”, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2002; 161-165.
- [82] SNOW, A.W., BARGER, W.R., ” Phthalocyanine films in chemical sensor”, *Phthalocyanines: Properties Applications*, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, Vol. 1, ch. 6, 1989; 341–390.
- [83] ROSENTHAL, J., BEN-HUR, E., “Phthalocyanine in Photobiology”, *Phthalocyanines: Properties Applications*, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, Vol. 1, ch. 6, 1989; 397–420.
- [84] DANWENT, J.R., DOUGLAS, P., HARRIMAN, A., PORTER, G., RICHOUX, M.c., “Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen”, *Coord. Chem. Rev.*, 1982; 44:83-126.
- [85] WOHRLE, D., MEYER, G., WAHL, B., “*Mocromol Chem*”, 1980; 1181:2177.
- [86] STILLMAN, M.J., NYOKONG, T., “Absorption and magnetic circular dichroism spectral properties of phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion”, *Phthalocyanines Properties and Applications*, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, 3, 1989; 139-289.
- [87] LAWTON, E.A., “Thermal stability of copper phthalocyanine”, *J. Phys. Chem.*, 1958; 384.
- [88] HURLEY, T.J., ROLOINSON, M.A. and TROTZ, S.1., Complexes derived from 1,3-diiminoisoindole-containing ligands. II. The stepwise formation of nickel phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 1967; 6:389-392.
- [89] EASPARD, S., Synthesis of 2,4,17,24-tetra-*t*-butyl phthalocyaninato Zn(II) and identification of its reaction mechanism, *Tetrahedron*, 1987; 43:1083-1089.
- [90] HORN, D., HONIGMANN, B., FATIPEC, Verla Chemie, Weinheim, 1974; vol.12, pp. 181.

- [91] NEWTON, M.I., STARKE, T.K.H., WILLIS, M.R., MCHALE, G., "NO₂ detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices", *Sensors and Actuators, B*, 2000; 67:307-311.
- [92] UYEDA, N., IWATSU, F., and KOBAYASHI, T., Solvent effects on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine, *J. Phys. Chem.*, 1980; 84:3223-3230.
- [93] STILLMAN, M.J. and NYOKONG, T., Absorption and magnetic circular dichroism spectral properties phthalocyanines Part 1: Complexes of the dianion Pc(-2) in Phthalocyanines: Properties and Applications Volume 1 (eds. C.C. Leznoff and A.B.P Lever). New York: VCH Publishers, Inc., 1989; pp. 133-289.
- [94] SIBERT, J.W., BAUMANN, T.F., WILLIAMS, D.J., WHITE, A.J.P., BARRETT, A.G.M. and HOFFMAN, B.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996; pp.118: 10487.
- [95] SIBERT, J.W., NASIR, M.S., OLMSTEAD, M.M., BAUMANN, T.F., WILLIAMS, D.J., WHITE, A.J.P., BARRETT A.G.M. and HOFFMAN, B.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996; pp.118: 10479.
- [96] TOUPANCE, T., BASSOUL, P., MINEAU, L., SIMON, J., *J. Phys. Chem.*, 1996; 11704-11710.
- [97] DE CIAN, A., MOUSSAVI, M., FISCHER, J., and WEISS, R., Synthesis, Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of Lutetium(III) Phthalocyanine Derivatives, *Inorg. Chem.*, 1995; 3162-3167.
- [98] ÖZKAYA, A.R., *Elektrokimyasal analiz yöntemleri*, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 1994.
- [99] SAVAŞ, A., *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, 1995.
- [100] LENZOFF, C.C., *PHthalOCYANINES: Properties and applications*, ed. A.B.P. Lever, Vol. 1-4. New York; V.C.H, 1989.
- [101] LEVER, A.B.P. and MINOR, P.C., *Inorg. Chem.*, 1981; pp.20: 4015.
- [102] GIRAUNDEAU, A., LOUATI, A., GROSS, M., ANDRE, J.J., SIMON, J., SU, C.H. and KADISH, K.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983; pp.105: 2917.
- [103] CAMPBELL, R.H., HEALTH, G.A., HELFTER, G.T. and MCQUEEN, R.C.S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983; pp. 1123.

- [104] LOUATI, A., MERAY, M.E., ANDRE, J.J., SIMON, J., KADISH, K.M., GROSS, M. and GIREDEAU, A., *Inorg. Chem.*, 1985; pp. 24: 1175.
- [105] LI, H. and GUARR, T.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1970; pp. 92: 2982.
- [106] BEHNISCH, R., and HANCK, M., *Synth. Metal.*, 1990; pp. 36: 387.
- [107] HERRMANN, G.F., SHORTT, F., STURDY, L.A., THORNTON, S.R., WILLAMS, A.L., "Methods of organic chemistry", Vol. E 9 d ,New York, 1998; 717-833.
- [108] MONK, PAUL M.S., MORTIMER, ROGER, J., ROSSEINSKY, D.R., *Electro chromism; Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, 1995.
- [109] DODSWORTH, E.S., LEVER, A.B.P., SEYMOUR, P., LEZNOFF, C.C., *Intramolecular Coupling in Metal-free binuclear Phthalocyanines*, *J. Phys. Chem.*, 1985; 89:5698-5707.
- [110] SIELCKEN, O.E., VAN TILBORG, M.M., ROKS, M.F.M., HENDRIKS, R., DRENTH, W., NOLTE, R.M.J., *Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits*, *J. Am. Chem. Soc.* 1987; 109:4261-4265.
- [111] MONOHAN, A.R., BRADO, J.A., DELUCA, A.F., *The Dimerization of a copper(II)-phthalocyanine dye in carbon tetrachloride and benzene*, *J. Phys. Chem.*, 1972; 76:446-449.
- [112] SIELCKEN, O.E., VAN DE KUIL, L.A., SCHOONMAN, J. and NOLTE, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990; 112:8.
- [113] SCHUTTE, W.J., SLUYTERS-REHBACH, M., SLUYTERS, J.H., *Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution*, *J. Phys. Chem.*, 1993; 97:6069-6073.
- [114] VAN NOSTRUM, C.F., PICKEN, S.J., SCHOUTEN, A.J., NOLTE, R.J.M., *Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether-substituted phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ion electronics*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995; 117:9957-9965.
- [115] MC KEOWN N., *Phthalocyanine Materials*; Cambridge University Press, 1998.
- [116] TAKAHASHI K., TOMITA Y., HADA Y., TSUBOTA K., HANDA M., KASUGA K., SOGABE K and TOKII T., *Chem Lett.*, 1992; 4:1017.

- [117] JIJANG J., LIU W., POON K., DU D., AMOLD DP and NG DKP.,
Eur. J. Inorg. Chem., 2000; 205.
- [118] YILMAZ İ., NAKANISHI T., GÜREK A. and KADISH KM., J.
Porphyrins Phthalocyanines, 2003;7:227.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Rize Çamlıhemşin’de doğdu. İlkokulu Ordu’nun Perşembe ilçesinde, ortaokulu Aydın’ın Söke ilçesinde ve lise eğitimini Iğdır’da tamamlayarak 1996 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünü kazandı. 2000 yılında fakülte üçüncüsü, bölüm ikincisi olarak mezun oldu. Aynı sene Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansa başladı ve 2002 yılında mezun oldu. 2004 yılında aynı enstitüde doktora eğitimine başladı. 2005 yılında Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne araştırma görevlisi olarak girmeye hak kazandı. Halen araştırma görevli olarak çalışmakta olup, evli ve bir çocuk annesidir.