

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ASETİLEN GRUBU İÇEREN YENİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

ÖZGE KOYUN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ULVİ AVCIATA**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASETİLEN GRUBU İÇEREN YENİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Özge KOYUN tarafından hazırlanan tez çalışması tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Arş. Gör. Dr. Bahadır KESKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ali ERDOĞMUŞ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet GÜL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2012-01-02-GEP07 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Laboratuvarında gerçekleştirildi.

Bu çalışmamın başlangıcından itibaren bana her türlü desteği sağlayan ve çalışmalarımda değerli önerileriyle yol gösteren saygıdeğer hocam ve tez danışmanım YTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA' ya;

Çalışmalarım sırasında benden bilgisini, deneyimlerini ve yardımlarını esirgemeyen hocam ve eş danışmanım Arş. Gör. Dr. Bahadır KESKİN' e;

Laboratuvarda bulunduğum süre boyunca manevi desteklerini esirgemeyen başta Arş. Gör. Göknur YAŞA olmak üzere tüm Anorganik Kimya Laboratuvarı çalışanlarına; Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen, her zaman yanımda olan babama, anneme ve kardeşlerime;

Zorlu tez çalışmam boyunca hem laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olduğu için hemde daima yanımda olarak bana destek olduğu için çok sevdiğim sözlüm Arş. Gör. Semih GÖRDÜK' e;

Çok teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Haziran, 2013

Özge KOYUN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2	
FTALOSİYANİNLER	4
2.1 Tarihsel Keşfi.....	4
2.2 Yapısı.....	6
2.3 Adlandırılması	8
2.4 Kimyasal özellikleri	9
2.5 Fiziksel özellikleri	11
2.6 Fluoresans Özellikleri.....	13
2.7 Absorpsiyon Özellikleri	13
2.8 Spektral Özellikleri	15
2.8.1 NMR Spektroskopisi	15
2.8.2 IR Spektroskopisi	16
2.8.3 Kütle Spektroskopisi	17
2.8.4 UV Spektroskopisi.....	17

2.9	Ftalosiyeninlerin Diğer özellikleri	20
2.9.1	Molekül Ağırlıkları.....	20
2.9.2	Manyetik Özellikleri	21
2.9.3	Agregasyon	22
2.10	Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	26
2.10.1	Metalsiz Ftalosiyenin(H ₂ Pc) Sentezi	28
2.10.2	Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentezi	29
2.10.3	Eksenel Olarak Substitüe Ftalosiyeninler.....	30
2.10.4	Tetrasübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi	32
2.10.5	Oktasübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi	33
2.10.6	Farklı Başlangıç Maddeleri Kullanılarak Ftalosiyenin Sentezi.....	34
2.10.6.1	Ftalonitril den Ftalosiyenin Eldesi.....	34
2.10.6.2	1,3-Diiminozoidindolin den Ftalosiyenin Eldesi.....	35
2.10.6.3	Ftalik Anhidrit'ten Ftalosiyenin Eldesi	38
2.11	Ftalosiyenin Örnekleri.....	39
2.11.1	Taç Eterli Ftalosiyeninler.....	39
2.11.2	Süper Ftalosiyeninler	42
2.11.3	Kiral Ftalosiyeninler	43
2.11.4	IIB Elementlerini İçeren Ftalosiyeninler.....	44
2.11.5	Naftaftalosiyeninler	45
2.12	Kullanım Alanları.....	46
2.12.1	Kimyasal Sensörler.....	46
2.12.2	Boyar Madde ve Pigment	46
2.12.2.1	Boya uygulamaları	47
2.12.2.2	Tekstil Uygulamaları	48
2.12.3	Baskı Mürekkebi Uygulamaları	48
2.12.4	Reaksiyonlarda Katalizör Etkisi	50
2.12.5	Optik Veri Depolama	51
2.12.6	Elektrofotografi	51
2.12.7	Nükleer Kimyada Uygulamaları	52
2.12.8	Gelecekteki Potansiyel Uygulama Alanları	52

BÖLÜM 3

MİKRODALGA YÖNTEMİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLER.....	53	
3.1	Mikrodalga Teknolojisi.....	53
3.2	Mikrodalga ve Mikrodalga ile Isıtma.....	54
3.3	Mikrodalga Yönteminin Avantajları	56
3.4	Ftalosiyeninlerin Mikrodalga ile Sentezi	57
3.5	Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri	60
3.5.1	Voltametri.....	62
3.5.2	Dönüşümlü Voltametri (CV)	66
3.5.3	Kare Dalga Voltametrisi (SWV).....	68
3.5.4	Spektroskopik Yöntemler	69

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	71
4.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	71
4.1.1 Kullanılan Kimyasallar	71
4.1.2 Kullanılan Cihazlar	72
4.2 Deneysel Yöntemler	73
4.2.1 3-(2-propiniloksi)-ftalonitril Sentezi (1)	73
4.2.2 1,8,15,22-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanimato çinko(II) Sentezi (2) ..	73
4.2.3 1,8,15,22-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) Sentezi (3) .	74
4.2.4 Mikrodalga Yöntemiyle 1,8,15,22-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanimato çinko(II) Sentezi (4)	76

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER	77
5.1 Sentez ve Karakterizasyon	77
5.2 ZnPc(2) ve CoPc (3) Bileşikleri için Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal sonuçlar:	97
5.3 Tartışma-Yorum	103
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	111

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
Δ	Isı
nm	Nanometre
λ_{\max}	Maksimum dalga boyu
e	Elektron
α	Alfa
β	Beta
ω	Omega
°C	Santigrat derece
S	Siemens
cm	Santimetre
mg	Miligram
π	Pi
h	Planck sabiti
v	Frekans
ϵ	Molar absorptivite katsayısı
R	İndirgenme
O	Yükseltgenme

KISALTMA LİSTESİ

Pc	Ftalosiyenin
MPc	Metalli ftalosiyenin
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyenin
NPc	Naftalosiyeninlerin
SPc	Süperftalosiyenin
SubPc	Subftalosiyenin
DBU	1.8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-ene
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
FTIR	Fourier transform kızıl ötesi spektroskopisi
ATR	Azaltılmış toplam yansıma spektroskopisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
THF	Tetrahidrofuran
UV-Vis	Ultraviolet-görünür
HOMO	En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	En düşük boş molekül orbital
PDT	Fotodinamik Terapi
HpD	Hematoporfirin türevi
DSSC	Boya ile hassaslaştırılmış güneş pilleri
CD	Kompakt diskler
TLC	İnce tabaka kromatografisi
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
GC	Gaz Kromatografisi
MS	Kütle Spektroskopisi
TMS	Tetrametilsilan
HCl	Hidroklorik asit
n	Birim hacimdeki elektron sayısı
eV	Elektron volt
E	Elektrot potansiyeli
E _{1/2}	Yarı pil potansiyeli
CV	Dönüşümlü voltametri
SWV	Kare dalga voltametri

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Metalli (MPc) ve metallsiz (H ₂ Pc) ftalosiyanimler..... 5
Şekil 2.2	a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanim..... 7
Şekil 2.3	Ftalosiyanimlerin Adlandırılması 9
Şekil 2.4	Ftalosiyanimlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı 11
Şekil 2.5	Metalli ftalosiyanimlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi 12
Şekil 2.6	Ftalosiyanim molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi 13
Şekil 2.7	Metalli(-) ve metallsiz(-) ftalosiyanimlerin UV absorpsiyon pikleri 15
Şekil 2.8	2-Karboksilftalosiyanimçinko (II) nin proton NMR spektrumu 16
Şekil 2.9	2-Karboksilftalosiyanim çinko (II)'nin kütle spektrumu 17
Şekil 2.10	Metalli ftalosiyanimlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı 18
Şekil 2.11	Tetranükleer metalli ftalosiyaniminin UV/vis spektrumu 19
Şekil 2.12	PcH ₂ nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu.... 23
Şekil 2.13	Metallsiz ftalosiyaniminin kloroformda farklı sıcaklıklarda (-) 25 ve (-) 50 °C de elektronik absorpsiyon spektrumu 25
Şekil 2.14	Tetra ve okta sübtitüe metalli ftalosiyanimler'de agregasyon eğilimi..... 26
Şekil 2.15	Pc nin sübtitüsyon yapılabilen atomlarının numaralandırılması 27
Şekil 2.16	Ftalosiyanim sentez yöntemleri 28
Şekil 2.17	H ₂ Pc nin sentez şeması 29
Şekil 2.18	Metalli ftalosiyanimlerin genel sentez yöntemleri..... 30
Şekil 2.19	Eksenel olarak sübtitüe edilmiş SiPc'lerin sentezi 31
Şekil 2.20	Tetrasübtitüe ftalosiyanimlerin sentezi 33
Şekil 2.21	Non-periferel oktasübtitüe ftalosiyanimler (H ₂ Pc-onp-C _n) 34
Şekil 2.22	Ftalonitril den ftalosiyanim sentezi 35
Şekil 2.23	1,3-Diiminoizoindolin'den ftalosiyanim sentezi.....36
Şekil 2.24	2,16- ve 2,17-difenilftalosiyanim sentezi.....37
Şekil 2.25	Binükleer ve multinükleer ftalosiyanim sentezi 37
Şekil 2.26	Ftalikanhidrit'ten ftalosiyanim sentezi 38
Şekil 2.27	Taç eter sübtitüe ftalosiyanim 39
Şekil 2.28	Benzo [15-crown-5] sübtitüe ftalosiyanimlerin sentez şeması..... 40
Şekil 2.29	Eksenel pozisyonda sübtitüent içeren taç eterli ftalosiyanimler..... 40
Şekil 2.30	Taç eterli ve aza grubu içeren asimetric ftalosiyanimler..... 41
Şekil 2.31	Sübtitüe süperftalosiyanim sentezi..... 42
Şekil 2.32	Kiral ftalosiyanim sentezinde kullanılabilecek yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanim..... 43

Şekil 2.33	1,2- ve 2,3-naftalosiyenin	44
Şekil 3.1	Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma.....	55
Şekil 3.2	Mikrodalga ile yapılan ftalosiyanınların sentezi.....	58
Şekil 3.3	Silisyum ftalosiyanın aksiyal ligandlarının mikrodalga enerjisi yardımıyla sübstitüsyonu	60
Şekil 3.4	Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması	61
Şekil 3.5	Voltametrde kullanılan ve potansiyelin zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri.....	66
Şekil 3.6	Dönüşümlü voltametri uyarma sinyali.....	67
Şekil 4.1	Modifiye edilmiş ev tipi mikrodalga fırın	72
Şekil 4.2	3-(2-propiniloksi)-ftalonitril Sentezi.....	73
Şekil 4.3	1,8,15,22-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanınato çinko(II) Sentezi (2).....	74
Şekil 4.4	1,8,15,22-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanınato kobalt (II) sentezi (3)	75
Şekil 4.5	Mikrodalga Yöntemiyle 1,8,15,22-tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanınato çinko(II) sentezi (4).....	76
Şekil 5.1	Bileşik 1, 2, 3 ve 4 ün sentezini gösteren reaksiyon şeması	78
Şekil 5.2	1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR).....	79
Şekil 5.3	1 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	80
Şekil 5.4	1 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	81
Şekil 5.5	1 Bileşiğinin ESI-MS spektrumu	82
Şekil 5.6	2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR).....	83
Şekil 5.7	3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR).....	84
Şekil 5.8	4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR).....	84
Şekil 5.9	2 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	85
Şekil 5.10	2 Bileşiğinin kütle spektrumu	86
Şekil 5.11	3 Bileşiğinin kütle spektrumu	86
Şekil 5.12	4 Bileşiğinin kütle spektrumu	87
Şekil 5.13	2 Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumları 88	
Şekil 5.14	2 Bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları.....	89
Şekil 5.15	2 Bileşiğinin 1x10 ⁻⁵ M farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları.....	90
Şekil 5.16	3 Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları.....	91
Şekil 5.17	3 Bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları.....	92
Şekil 5.18	3 Bileşiğinin 1x10 ⁻⁵ M farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları.....	93
Şekil 5.19	4 Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları.....	94
Şekil 5.20	2 Bileşiğinin dönüşümlü voltametrise çeşitli tarama hızlarında.....	96
Şekil 5.21	2 Bileşiğinin kare dalga voltametrise, kare dalga parametreleri.....	97
Şekil 5.22	2 Bileşiğinin farklı indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerindeki eş-zamanlı görünür bölge spektral değişimleri.	98
Şekil 5.23	2 Bileşiğinin eş-zamanlı elektrokolorimetrik yöntemlerle ölçülen farklı redoks türlerin renk değişimleri ve renklilik diyagramı	99
Şekil 5.24	3 Bileşiğinin dönüşümlü voltametrise çeşitli tarama hızlarında.....	100
Şekil 5.25	3 Bileşiğinin kare dalga voltametrise.....	101

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Sübstitüe olmayan ftalosiyanınin molekül ağırlıkları.....	21
Çizelge 3.1 Metod A ve B den elde edilen ürünlerin verimlerinin ve reaksiyon sürelerinin karşılaştırılması.....	59
Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	71
Çizelge 5.2 2 Bileşiğine ait THF, CHCl ₃ , DMSO ve DMF içindeki absorbands ve molarekstinksiyon katsayıları.....	96
Çizelge 5.2 3 Bileşiğine ait THF, DMSO ve DMF içindeki absorbands ve molarekstinksiyon katsayıları.....	96
Çizelge 5.3 Çinkoftalosiyanınin klasik yöntem (2) ve mikrodalga yöntemi (4) ile sentezinin karşılaştırılması.....	103

**ASETİLEN GRUBU İÇEREN YENİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Özge KOYUN

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Eş Danışman: Arş. Gör.Dr. Bahadır KESKİN

En az dokuz üye ve en az üç heteroatom içeren bileşiklere makrohalkalı bileşikler denir. Makrohalka taşıyan koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyanın kompleksleri, 20. yüzyılın başında bir rastlantı sonucu bulunmuştur. Çok iyi mavi ve yeşil pigment özelliklerinin yanında, kimyasal ve ısıl olarak kararlı, kuvvetli oksitleyiciler hariç, kuvvetli asit ve kuvvetli bazlara karşı çok dayanıklı olup organik çözücülerle suda çözünmemeye özellikleri vardır. Sübstitüe ve sübstitüe olmamış ftalosiyanınlar, pigment ve boya olarak geniş ölçüde kullanılırlar. Fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman, elektrokromik görüntü cihazlarında, kanserin fotodinamik terapisi ve diğer tıbbi uygulamalarda kullanılırlar. Ayrıca bilgisayar optik okunan-yazılan diskler ve ilgili veri depolama sistemlerinde, lazer boyalarında, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında, fotovoltajik hücre elemanlarında, kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedi ve benzinin oktan sayısını arttırmada katalizör olarak kullanım alanları vardır.

Son zamanlarda, hızlı, tekrarlanabilir, düşük yan ürünlü ve yüksek toleranslı reaksiyon koşulları ile kullanışlı bir sentetik metod olan azidler ve alkinler arasındaki 1,3-dipolar halka katılması, "click" reaksiyonu olarak büyük ilgi görmektedir. Cu(I) katalizli "click" reaksiyonuyla yeni makromoleküllerin hazırlanması ile ilgili çok sayıda çalışma rapor edilmesine karşın ftalosiyanınlere uygulanması ile ilgili birkaç örnek mevcuttur.

Bu çalışmada; öncelikle propargil alkol ve 3-nitroftalonitril başlangıç maddeleri kullanarak yeni ftalonitril türevi madde sentezlenmiştir. Bu maddenin inko(II) ve kobalt(II) metal tuzları varlığında klasik metodla siklotetramerizasyonu sonucunda metalliftalosiyeninler elde edilmiştir. Ayrıca inkoftalosiyenin için klasik metoda alternatif olarak mikrodalga yntemiylede bu madde sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni maddelerin molekül yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve MALDI-TOF kütle spektrumları ile karakterize edilmiştir. Son olarak sentezlenen bu bileşiklerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalonitril, inko, kobalt, mikrodalga, elektrokimya

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF CONTAINING ACETYLENE GROUP
NEW PHTHALOCYANINE DERIVATIVES**

Özge KOYUN

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Co-Advisor: Arş. Gör. Dr. Bahadır KESKİN

Macrocyclic compounds are the compounds that contain a minimum of 9 members and 3 heteroatoms. Phthalocyanines, which are one of the coordination compounds containing macrocyclic ligands, were discovered by accident at the beginning of the 20th century. Besides phthalocyanines blue and green pigment properties, they have an outstanding stability against light, excessive heat, strong acids and alkalis other than strong oxidation agents, and are insoluble in some organic solvents and water. Unsubstituted and substituted phthalocyanines are widely used as pigment and dyes. They have been used as photoconducting agents in photocopying machines, as electrochromic display device, as photodynamic reagents for cancer therapy and other medical applications. Other applications include using optical computer read-write disc and related information storage systems, as laser dyes, in liquid-crystal color display applications, in photovoltaic cell elements, as catalysts for control of sulfur effluents, for oxidizing saturated hydrocarbons at low temperature, and for increasing the octane rate of gasoline, etc. so phthalocyanines can find many potential usage in industry.

Recently, 1,3-dipolar cycloadditions, from the reactions between azides and alkynes known as “click reaction”, have been recognized as a useful synthetic methodology due to their being fast, quantitative, reproducible, resistant to side reactions, and highly tolerant to reaction conditions. Although numerous applications of click chemistry for the preparation of novel macromolecules have been frequently reported, only a few examples are available for phthalocyanine derivatives.

In this study, firstly, a novel phthalonitrile derivative was synthesized from propargyl alcohol and 3-nitrophthalonitrile. Metallophthalocyanines were obtained its cyclotetramerization with classical method in the presence of Co(II) and Zn(II) metal salts. Also zinc-phthalocyanine was synthesized using microwave irradiation as alternatively classical method. Molecular structures of new products have been characterized by FT-IR, UV-Vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR and MALDI-TOF Mass Spectroscopy methods. At last, electrochemical and spectroelectrochemical properties of these compounds were investigated, comparatively.

Keywords: phthalonitrile, zinc, cobalt, microwave, electrochemistry

1.1 Literatür Özeti

Ftalosiyanimler; tekstil, polimer ve boya endüstrisinde pigment olarak yıllardır kullanılmaktadırlar. Çevresel faktörlere karşı kararlılık, parlaklık ve ışığa dayanıklılık gibi çok önemli özelliklere sahiptirler. 18 π -elektronlu düzlemsel bir makro halka olan ftalosiyanimler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşmuş çok kararlı moleküllerdir. Yirminci yüzyılın başlarında bir dizi rastlantı sonucu elde edilen ftalosiyanim bileşiklerinin merkezinde yetmişten fazla farklı metal atomunun koordine kovalent bağlarla değişik şekillerde bağlanabiliyor olması, aromatik karakterinin olması, asit, alkali, ısı ve nem gibi dış etkenlere karşı oldukça kararlı olması birçok kimyasal ve fiziksel özelliğe sahip olmasına neden olmaktadır. Ftalosiyanimler sadece boyarmadde olarak kullanılmak üzere 2001 yılında 80000 ton üretilmiştir [1]. Bu makrohalkalı yapıların özellikle boyarmadde olma gibi özelliklerinin yanısıra birçok uygulama alanı üzerinde yıllardır titiz çalışmalar yapılmaktadır. Son zamanlarda ise araştırmalar malzeme bilimindeki çeşitli uygulamalar üzerine yoğunlaşmıştır. Örneğin, sıvı kristal olarak, Langmuir-Blodgett filmlerde, moleküler yarı iletken olarak, elektrofotografik uygulamalarda, optik veri depolamada, fotodinamik kanser tedavisinde, yakıt hücrelerinde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, fotovoltajik hücrelerde, gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak ve nonlineer optik malzeme olarak ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda asetilen grup ihtiva eden ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Tomas Torres ve arkadaşları asetilen grup içeren 4-etinilftalonitrilden başlayarak dendirimerik metalli ftalosiyanimler elde etmişlerdir [2].

Dieter Wöhrle ve arkadaşları 4-nitroftalonitril ve propargil alkol ile gerekli reaksiyon şartlarını sağlayarak çinkoftalosiyanim sentezlemişlerdir ve daha sonra 4 tane o-karboran grupları taşıyan ftalosiyanim komplekslerine geçmişlerdir [3].

Asetilen grup içeren ftalosiyanimlerle yapılan bir değer çalışma ise Hatice Dinçer ve arkadaşları tarafından 4-nitroftalonitril ve 4-pentin-1-ol ile yapılan ve çeşitli ftalosiyanim türevlerinin sentezlendiği çalışmadır. Çalışmanın ikinci kısmında sentezledikleri ftalosiyanim bileşiklerine "click" reaksiyonu şartlarını sağlayarak yıldız polimerli ftalosiyanimler elde etmişlerdir [4].

1.2 Tezin Amacı

Ftalosiyanimlerin yüksek sıcaklıklarda kaynayan çözücülerde bile çözünürlüklerinin az olması; bu bileşiklerle ilgili çalışmaların sınırlı kalmasına neden olmuştur. Ftalosiyanimlerin periferel pozisyonlarına hacimli grupların süstitüsüyonu organik solventlerdeki çözünürlüğünü artırmıştır. Aynı zamanda değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu nedenle tetra- ve oktasubstitue ftalosiyanimler geniş ölçüde çalışılmıştır.

Bu çalışmada önce propargil alkol başlangıç maddesi kullanılarak 3-(2-propiniloksi)-ftalonitril elde edilmiş daha sonra non-periferel konumda alkil eklentisi taşıyan Zn(II) ve Co(II) metalli ftalosiyanimler klasik metot ile sentezlenmiştir. Çinkoftalosiyanimin klasik yöntemle ek olarak mikrodalga yöntemi ile de elde edilmiştir. Sentezlenen metalli ftalosiyanimler saflaştırılıp yapı karakterizasyonlarından sonra elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Makrohalkalı bileşikler, ortaklanmış ya da halka şekilli bir iskelete bağlanmış donör atomları içeren halkalı organik bileşiklerdir. Genellikle makrohalkalı bileşikler en az üç donör atom içerirler ve makrohalkalı halka minimum dokuz atomdan meydana gelir.

Makrohalkalı bileşiklerin yapıları incelendiğinde, hidrofilik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır [5].

Makrohalka ligandları içeren koordinasyon bileşikleri bu yüzyılın başından itibaren çalışılmaktadır. Ftalosiyanın ve porfirin kompleksleri, klorofil ve sitokrom gibi makrohalka bileşikleri yapısında barındıran türler ile ilişkilerinden dolayı araştırılmaktadır. Doğal olanlar kadar birçok sentetik makrohalkalılar geniş bir şekilde çalışılmaktadır. Bu sentetik makrohalkalı bileşikler hakkında Linstead, Elvidge ve çalışma arkadaşları birkaç makale yayınlamışlardır [6]. 1,4,8,11- Tetraazasiklo-tetradekan'ın sentezi ilk defa 1936'da [7] gerçekleştirilmiş ise de Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi 1960'lı yılların ortalarında gerçekleştirilebilmiştir [8,9]. Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyanınlar parlak yeşil ve mavi tonda bileşiklerdir. Periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsi ile kompleks oluşturabilmektedir. Metal iyonu türünün ftalosiyanınin fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli etkisi söz konusudur. Makrohalka yapının indirgenme-yükseltgenme veya fotokimyasal özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır. Ftalosiyanınlar genellikle ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlardan elde edilirler. Ftalosiyanınlar elektronikten tıbbaya kadar teknolojinin çok geniş bir alanında kullanılmaktadırlar. Isıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı oldukça dayanıklı olan ftalosiyanınların periferal ve non-periferal süstitüent içermeyenleri organik çözücülerde çözünmezler. Periferal ve non-periferal pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi bir taraftan çözünürlüğü artırırken diğer taraftan değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır.

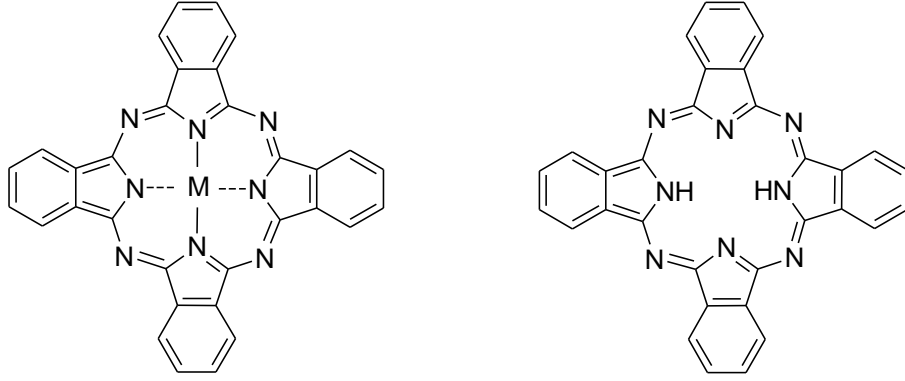
Bu çalışmanın ilk kısmında; öncelikle 3-(2-propiniloksi)-ftalonitril ligantının sentezi ve daha sonra yeni ftalonitril türevinin siklotetramerizasyonu sonucu non-periferal pozisyonlarda asetilen grup içeren Zn(II) ve Co(II) ftalosiyanınlar elde edilmesi düşünülmektedir. İkinci kısımda Zn(II) ftalosiyanınin mikrodalga yöntemi ile sentezi gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın son kısmında ise elde edilen metalli ftalosiyanınların elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerinin incelenmesi hedeflenilmiştir.

FTALOSİYANİNLER

2.1 Tarihsel Keşfi

'Phthalocyanine' sözcüğü 'naphtha (kaya yağı)' ve 'cyanine (koyu mavi)' sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanın (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyanınlar ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [10]. Sentetik bir makrohalka bileşik olan ftalosiyanın ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu rapor edilmiştir [11]. 1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir [12]. Aynı zamanda bu kompleksin çok kararlı bir ürün olduğunu gözlemlenmiştir. Daha sonra Hindsight ilk yan ürünü metalsiz ftalosiyanın, ikinci yan ürünü de bakır(II) ftalosiyanın olarak açıklamıştır. 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangemouth tesislerinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-yeşil renkli bir safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucu bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonra demir ftalosiyanın (FePc) olarak belirlenmiştir. Ftalosiyanın ilk sentezinden yaklaşık çeyrek

yüzyıl sonra metalli ve metallsiz ftalosiyenin yapıları Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen Linstead ve arkadaşlarının [13]. 1929 yılında başlayan uzun süreli çalışmaları ile Robertson'ın [14,15,16] X-ışını Kırınım Analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır [17].



Şekil 2.1 Metalli (MPC) ve metallsiz (H₂Pc) ftalosiyeninler

Ftalosiyenin birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren dört iminoizoidolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır [18]. Bu yapı daha sonra X-ışını Kırınım Analizi tekniği ile de doğrulanmıştır.

Molekülün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen bu merkezin yapısı metal komplekslerinin oluşumundaki kinetik parametrelerin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Elektronik yapı N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını belirler.

Metallsiz ftalosiyeninlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyenin 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 Porfirinlerden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür.

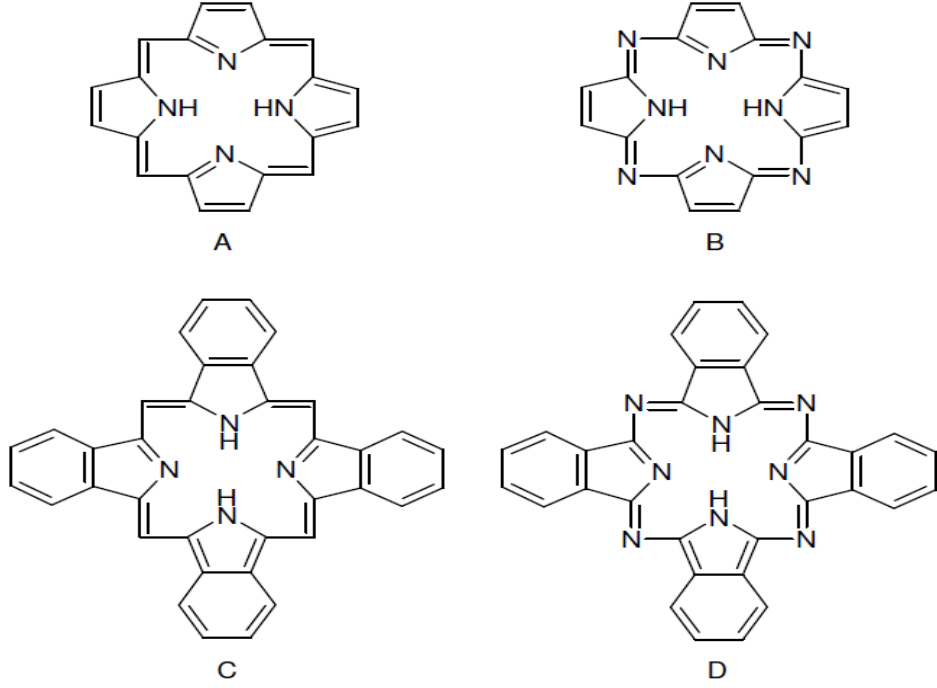
Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli

ftalosiyanin sentezlenmiştir. 1935 yılında çok miktarda üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan ftalosiyanin boyası polisülfonatıdır. Daha sonraki yıllarda katalitik yükseltgenme, indirgenme, sıvı kristal, manyetik, gaz sensör gibi özellikleri araştırılmıştır. Ftalosiyaninlerin kullanım alanları göstermiş olduğu bu özellikler sayesinde giderek artmaktadır.

2.2 Yapısı

Makrohalka tetrapiról türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar. Ftalosiyaninler doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan, sentetik makrosiklik organik bir moleküldür [19]. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlere benzemektedirler. Porfirin yapısı dört piról biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört isoindolin grubunun aza azotları ile bir arada tutulması ile oluşur ve $18-\pi$ elektronlu iç çekirdekdeki delokalizasyon periferel benzo grupları ile daha iyi olmaktadır [19]. Ftalosiyanin ve porfirin yapıları arasındaki farklılık; dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur [20]. Bir tetraisoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan piról halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur [18].

Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Ftalosiyaninler dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil 2.2) [21].



Şekil 2.2 A) Porfirin B) Porfirazin C) Tetrabenzoporfirin D) Ftalosiyenin

Ftalosiyeninler yapısal olarak porfirinlerle benzer yapıda olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B12 gibi doğal olarak bulunmazlar. Makrohalkaların sahip olduğu iki boyutlu π -elektron delokalizasyonu; ftalosiyeninlere çok çeşitli üstün özellikler kazandırmaktadır [22,23].

Ftalosiyeninlerin yapısına katılan azonitrojenleri (azotları) porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katmasına karşılık π -konjugasyonu nedeniyle ftalosiyenin halkaları arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır [19,24]. Robertson'un metalsiz ftalosiyeninler üzerine yaptığı çalışmalar H_2Pc molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir [25]. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır [20]. Metalsiz ftalosiyeninde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır. Mezo-azot atomları üzerinde gerçekleştirilen köprü bağlarının bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına neden olmuştur [20]. Ftalosiyeninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı

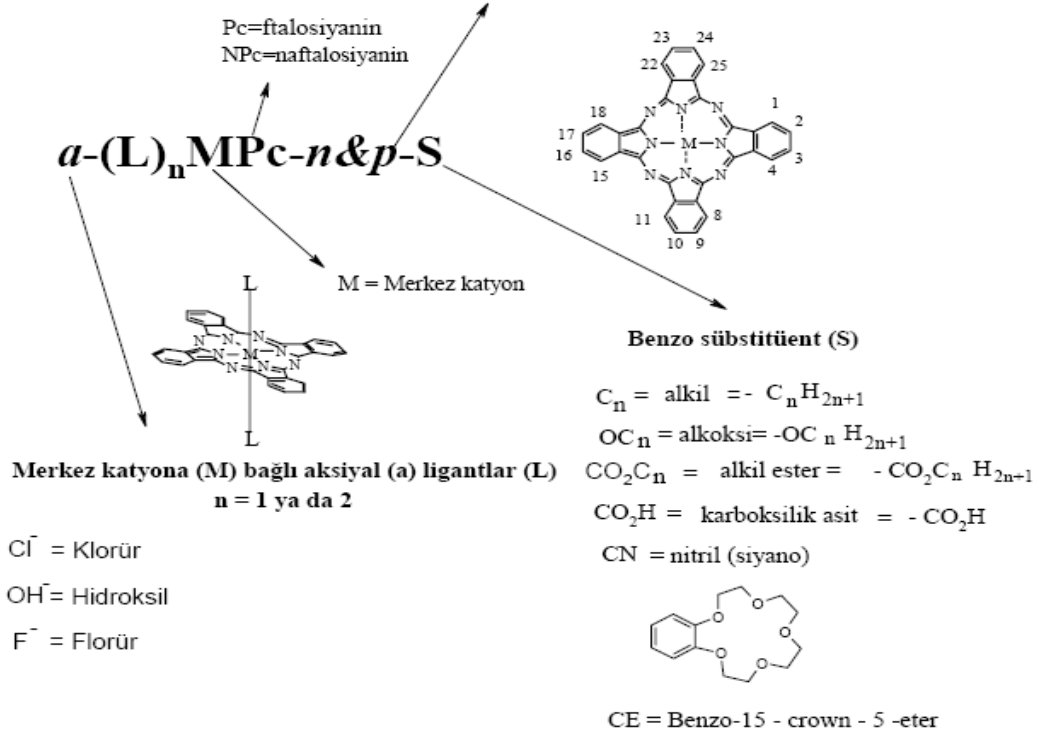
bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır [26]. Ftalosiyanın çekirdeği üzerine çeşitli sübstitüentlerin ve çeşitli metal iyonlarının bağlanmasıyla, fotodinamik tümör terapi için, katalizör, elektro-katalizör, gaz sensör ve bilgi depolama sistemlerinde kullanılmak üzere özel amaçlı maddelerin elde edilmesi mümkündür [27].

2.3 Adlandırılması

Makrohalkada sübstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdedir. t-kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-sübstitüe bir ftalosiyanini ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-tersiyer-butil ftalosiyanın, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış olan sübstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Okta (o)-sübstitüe ftalosiyaninlerden oluşmuş periferel ve periferel olmayan sübstitüentlerin her ikisini de içeren maddeler vardır ve bunlar sırasıyla Op ve Onp kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25- oktaheksilftalosiyaninato Nikel (II), NiPc-onp-C₆ olarak kısaltılır ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil sübstitüentini gösterir (örneğin heksil, -C₆H₁₃). Ftalosiyanın bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması şekil 2.3 de verilmiştir [22].

sübstitüentlerin numarası ve pozisyonları (*n* ve *p*)

tp=tetra(periferal)=2,9(10),16(17),23(24)
tnp=tetra(nonperiferal)=1,8(11),15(18),22(25)
op= okta periferal=2,3,9,10,16,17,23,24
onp = okta nonperiferal=1,4,8,11,15,18,22,25



Şekil 2.3 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması [22]

Merkez metal atomuna bağlı her aksiyal ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24 oktadesiloksiftalosiyaninatosisilyum (IV) dihidroksit, (HO)₂SiPc-op-OC₁₂ [28].

2.4 Kimyasal özellikleri

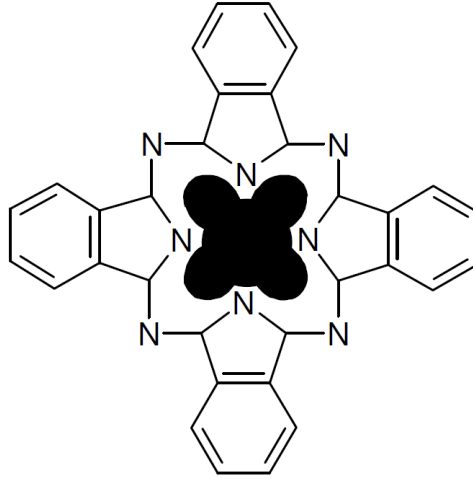
Ftalosiyaninler o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ olmalıdır. Ftalosiyanin molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu ve periferal pozisyonlara çeşitli sübstituentlerin takılmasıyla birçok metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir [29]. Metal

içeren ftalosiyeninlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyenlere oranla daha yüksek olmaktadır. 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 iyon çapı 1,35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır. Örneğin ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1,35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1,75 Å, magnezyumun çapı ise 1,18 Å dur. Metal içeren ftalosiyenler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; Elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyenler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyenleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Lityum ftalosiyenin diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyenin oluşur. 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. Ftalosiyenler genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferel pozisyondaki substitue gruplar sayesinde [30,31], sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler [32]. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyenlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferel pozisyonda herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyeninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [33].

Elektrovalent ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşın kovalent türde olanlar 1-klornaftalen gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Ftalosiyenin molekülündeki benzen halkalarına hacimli süstitüentler takılması kristal haldeki moleküllerarası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve dolayısıyla

organik solventlerdeki (özellikle polar olmayan çözücüler) çözünürlüklerini belirgin bir şekilde artırmaktadır.

Metalli ftalosiyanimlerde, metal iyonu türünün fiziko-kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrohalkalı yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına bağlıdır. Ftalosiyanimler 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, triflorometiltio gibi flor içeren substituentler, fenilsulfonyl gibi elektronegatif gruplarla ftalosiyanimlerin yükseltgen maddelere karşı stabilitesi artırılabilir [34]. Ftalosiyanimler kolaylıkla sülfolanır fakat nitrik asitte bozunduğlarından nitrolanamazlar.

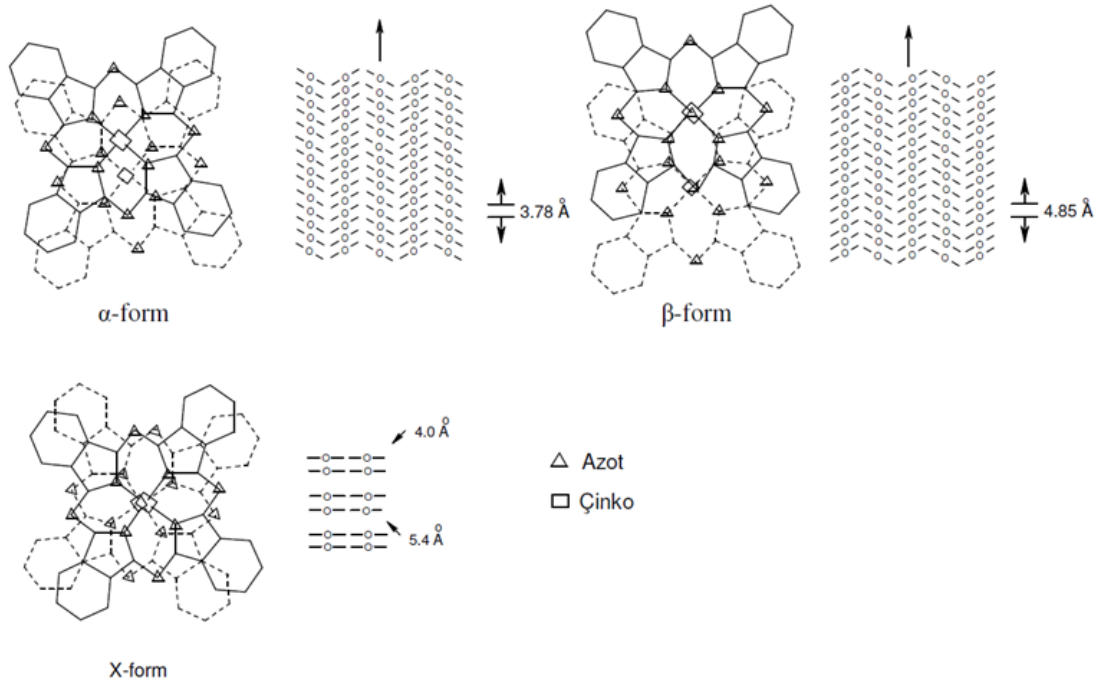


Şekil 2.4 Ftalosiyanimlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

2.5 Fiziksel özellikleri

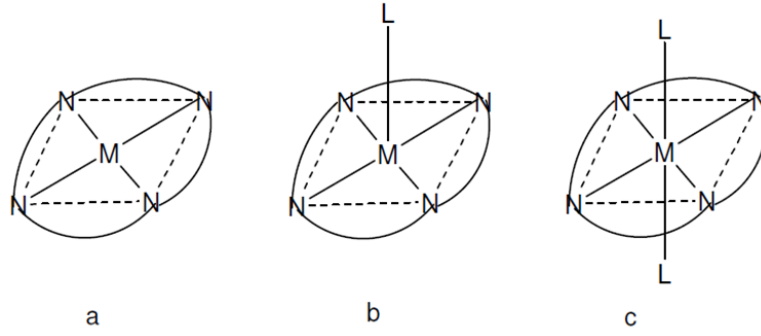
Ftalosiyanimler genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Süstitüe olmamış ftalosiyanimlerin α -yapısı ve β -yapısı olmak üzere iki tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β -formu, α -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-

formu vardır [35]. α -yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyaninin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir (Şekil 2.5) [25]. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka 0,3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3,4 Å' dur ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [36, 37].



Şekil 2.5 Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakum ve 500 °C'nin üzerinde süblimleşir. Ftalosiyaninler yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri 10-15 ile 10-4 Scm⁻¹ arasında değişmektedir [38]. Ftalosiyaninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metallerle doldurulur. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.6) [39].



Şekil 2.6 Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi: a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu, b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu, c) Tetragonal, altı koordinasyonlu

2.6 Floresans Özellikleri

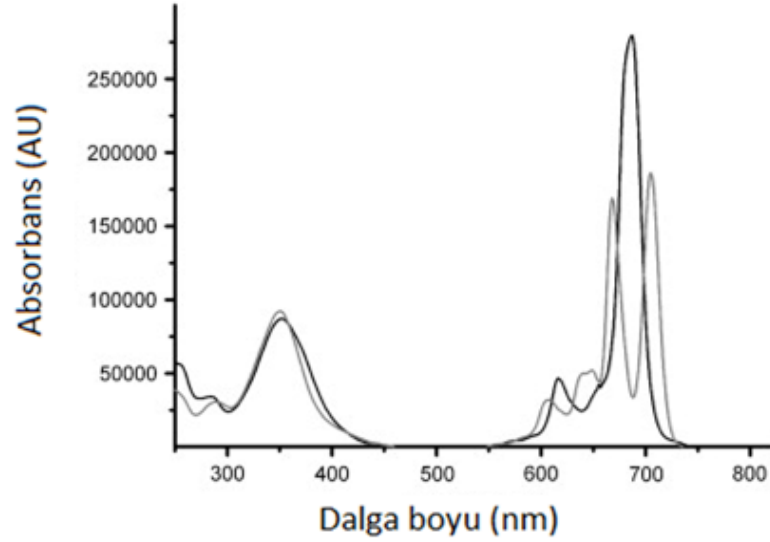
Merkez metal iyonunun türü ftalosiyanın türevlerinin fotofiziksel özelliklerini etkilemektedir. Paramanyetik metal iyonu içeren ftalosiyaninler çok hızlı ışımaz deaktivasyon ve sistemler arası geçiş gösterir ve bu bileşikler floresans göstermezler [40]. Diamanyetik metal iyonu içeren ftalosiyaninler ise gösterirler. Bununla birlikte, floresans özelliği, halka büyüklüğünden de çok etkilenmektedir, merkez metal iyonu diamanyetik özellikte olan süstitüe palladyum ftalosiyaninler de çok kısa floresans ömrü görülmüştür. Birçok çalışmada, ftalosiyaninlerde violet emisyon gözlemlendiği belirtilmektedir. Bunun için değişik ftalosiyanin türevleri (ZnTSPc ve α -H₂Pc(OBu)₈) üzerinde çalışma yapılmış ve yalnızca Q bandın uzun dalga boyunda uyarıldığı zaman floresans gözlenmediğini fakat B bandında uyarıldığında görünür bölgede emisyon verdiği belirtilmiştir [41].

2.7 Absorpsiyon Özellikleri

Ftalosiyaninlerin kimyasal ve elektronik özelliklerinin merkezi spektral özellikleridir. Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri en içteki 16 üyeli halkanın sahip olduğu 18 π -elektron sisteminden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyaninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis bölgede farklı absorpsiyon bandları verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. 600-750 nm aralığında görülen absorpsiyon bandı Q band olarak adlandırılırken 300-400 nm aralığında genellikle daha zayıf şiddetli olan absorpsiyon bandları soret ya da B bandı olarak adlandırılır. Her iki band da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden

kaynaklanmaktadır. B bandı B1 ve B2 olmak üzere iki geçişten oluşmaktadır. UV geçişten çözücüler içinde alınan UV spektrumlarında; daha yüksek enerjilerde ilave $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri (N ve C; artan enerjilere göre) gözlenmektedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ftalosiyanınların metal veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyanınlar D_{2h} simetrisine sahipken metalli ftalosiyanınlar D_{4h} simetrisindedir [42]. Metal iyonu elektron yoğunluğunu azalttığından metal iyonunun ftalosiyanın oyuğuna ilavesi Q bandında hafif bir hipsokromik kaymaya neden olur. Metal iyonunun elektronegatifliği arttıkça oluşan maviye kayma miktarı da artmaktadır. Metalsiz ftalosiyanınlar eşit çift bant veririrken, metalli ftalosiyanınlar tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Bunun nedeni, metal ftalosiyanınlardan metalsiz ftalosiyanınlara geçişte simetrisinin azalması (D_{4h} dan D_{2h} geçişi sözkonusu) ve LUMO da dejenerasyonun oluşması ile açıklanabilir. Q bandı; temel halden (A_{1g} simetrisi) E_u simetrisine sahip birinci uyarılmış düzeye geçişten kaynaklanmaktadır.

Ftalosiyanın ligandının HOMO ve LUMO seviyeleri arasında geçiş metalinin d orbitalleri bulunuyorsa, metalden liganda (MLCT) veya ligandtan metale (LMCT) yük transfer geçişleri oluşabilir. Yük transfer geçişlerine ait absorpsiyon bandları genelde B ve Q bandları arasında ve yakın IR bölgesinde gözlenir. Ftalosiyanınların absorpsiyon bandlarının özellikle Q bandının yeri merkez metal iyonunun yükseltgenme basamağındaki değişikliklerden, aksel konumlarındaki ligand varlığından, çözücülerden, periferik ve periferik olmayan süstitüsyonlardan, agregasyondan ve konjugasyonun genişlemesinden etkilenmektedir. Aksiyel konumlara ligand katılması Q bandında sadece küçük bir miktar kaymaya neden olur. Ftalosiyanın simetrisinde azalma; Q bandının ayrılmasına ya da genişlemesine neden olur [43].

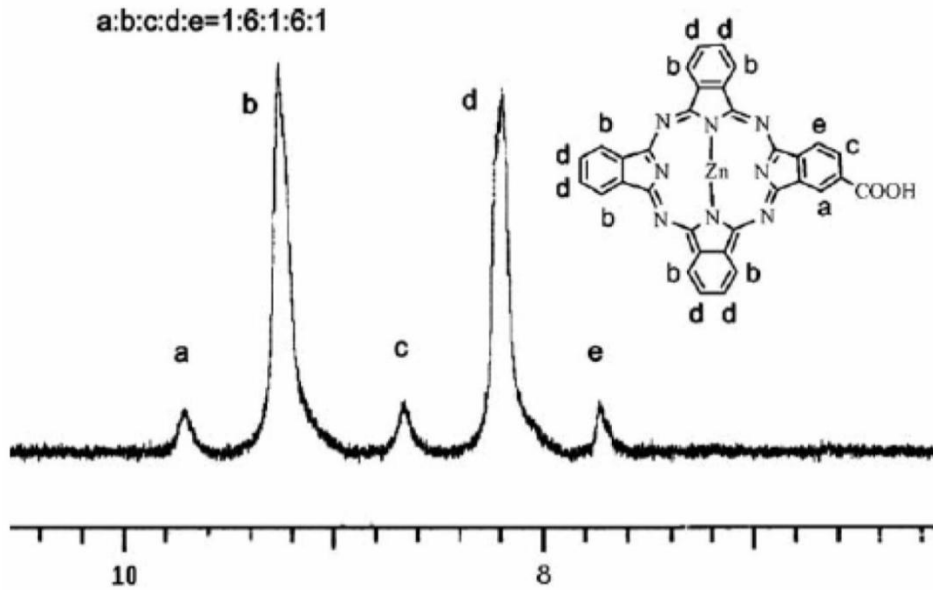


Şekil 2.7 Metalli(-) ve metalsiz(-) ftalosiyenin UV absorpsiyon pikleri [44]

2.8 Spektral Özellikleri

2.8.1 NMR Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, makrosiklik π sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır [45]. Metalsiz ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18π -elektron sistemlerinin ($4n+2$ elektron) etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha yüksek alana kaymasıdır [46]. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyeninlerin $^1\text{HNMR}$ spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır [47]. Şekil 2.8 de 2-karboksilftalosiyeninçinko(II) nin DMSO daki proton NMR'ı gösterilmektedir (9.710 ppm [a], 9.264ppm [b], 8.656 ppm [c], 8.204 ppm [d], 7.728 ppm [e]) [48].



Şekil 2.8 2-Karboksilftalosiyaniçinko (II) nin proton NMR spektrumu

Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyaniyle spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır [49].

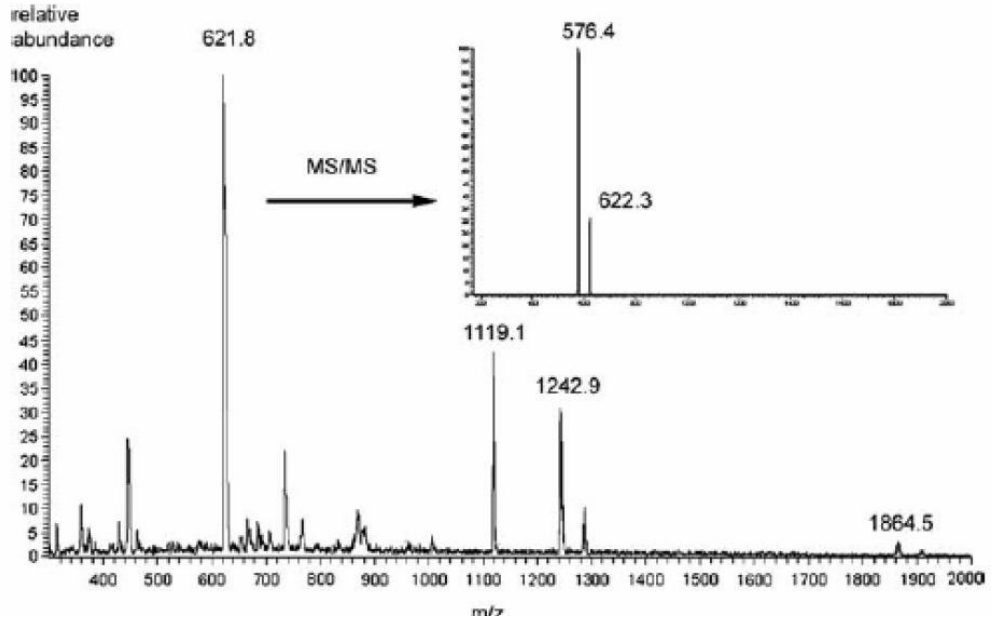
Lutesyum ftalosiyani türevlerinin bütün nötrale yeşil formları radikal yapılarından dolayı paramagnetiktir ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında aromatik çekirdek üzerindeki protonlar gözlenemez. Ayrıca aromatik çekirdek merkezine yakın yan zincirlerdeki protonlar da, paramagnetik merkezden etkilendiği için görülmemektedir. Nötrale mavi bisftalosiyani ve monoftalosiyani türevleri diamagnetik özelliğe sahip olduklarından aromatik çekirdek üzerindeki protonlar görülebilmektedir [50].

2.8.2 IR Spektroskopisi

Ftalosiyaniinlerin IR ve Far-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaniinlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyaniinin iç kısmındaki 3280 cm^{-1} görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı metallo ftalosiyaniinlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metalli ftalosiyaniinlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır [46]. Ftalosiyaniinler sülfonil sübtitüentlerinin yönelmesiyle, sübtitüe olmayan ve o-sübtitüe olanlara göre yakın-IR absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [51].

2.8.3 Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metali ftalosiyeninlerin spektrumları başlıca $[\text{Mn}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^{2+}$ molekül iyonlarını gösterirler. Metal; Pt(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğunda metalin ayrılması ve Pc molekülünün parçalanması esas işlem değildir. Ancak M= Mn(II) olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^{2+}$ iyonlarının stabil olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal $[\text{M}=\text{Al}(\text{III}), \text{Mn}(\text{III})]$ komplekslerinin kütle spektrumunda stabil moleküler iyonlar görülmektedir. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir [52]. Şekil 2.9 da 2-karboksilftalosiyaniçinko(II)'nin kütle spektrumu gösterilmiştir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki 621,8 olarak gözlenmiştir (beklenen=621,92). İkinci iyonizasyonda COOH kaybı nedeniyle 576,4 de pik gözlenmiştir (beklenen=576,9) [48].

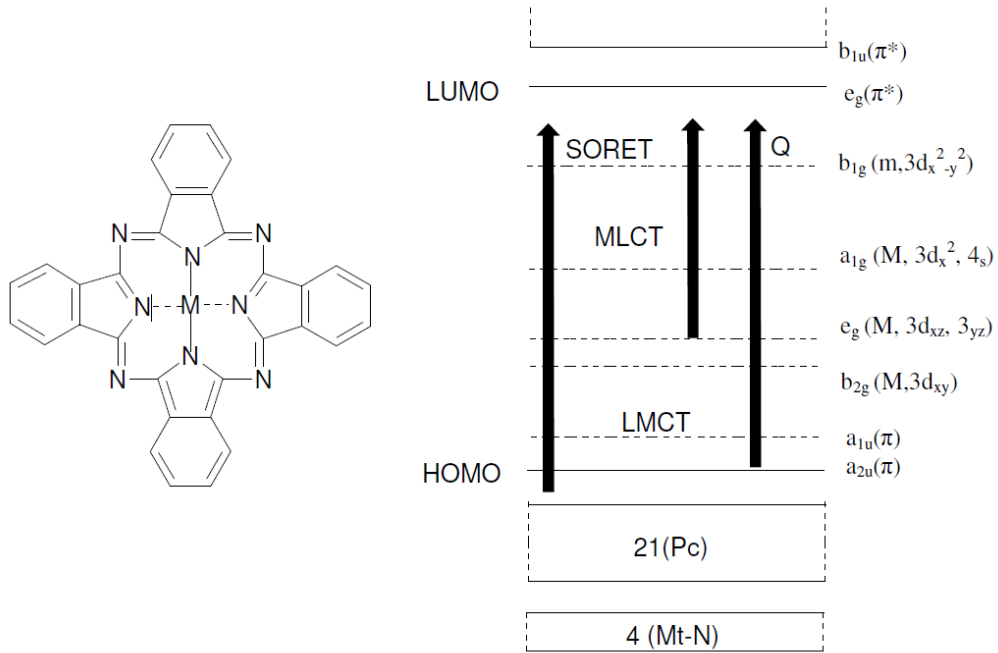


Şekil 2.9 2-Karboksilftalosiyaniçinko (II)'nin kütle spektrumu

2.8.4 UV Spektroskopisi

Doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan ftalosiyeninler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir [19]. π -elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli

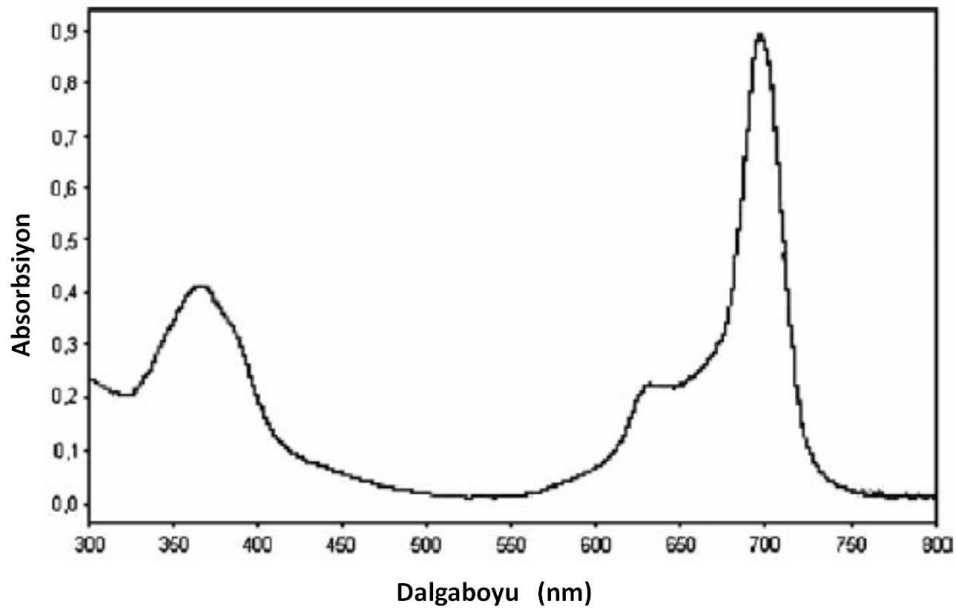
olan ftalosiyeninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler [49]. Metalli ftalosiyeninlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı Şekil 2.10 da gösterilmektedir. Şekilde metal iyonunun 1s, üç adet p ve beş adet d (toplam 9 adet) orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4σ-hibrit orbitali ve makrohalkanın 40 π-orbitali kullanarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji seması hakkında şunlar söylenebilir. Metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan σ-orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π-orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1,6 eV luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s-kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur. Ftalosiyeninlerin Q ve soret bandlarındaki π-π* geçişleri çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s), substitüsyonlara, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır [53].



Şekil 2.10 Metalli ftalosiyeninlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı

Ftalosiyeninlerin UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli π-π* geçişlerinin sebep olduğu Q bandları bulunmaktadır [54]. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve metalli ftalosiyeninleri ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metallsiz ftalosiyeninler 650-720 nm aralığında

çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler. Metalli ftalosiyanimler ise şiddetli tek bir band verirler [49]. Ftalosiyanimlerin UV/vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen π - π^* geçişlerine karşı gelen ikinci band ise karakteristik Soret bandları (B bandı) denilen bir absorpsiyon bandı olup, Q bandından daha az keskindir [55]. Şekil 2.11’de $[(H_{13}C_6S)_6 ZnPc]_4N_2$ multinükleer metaloftalosiyanimin UV/vis spektrumu gösterilmiştir. Tetranükleer çinko ftalosiyanimin Q-bandı 697 nm’de B bandı da 367 nm’de görülmektedir [56]. Metalli ftalosiyanimlerin spektrumdaki şiddetli Q bandı, A_{1g} (a_{1u}^2) temel hal ile E_u ($a_{1u}^1 e_g^1$) simetrisindeki ilk uyarılmış singlet (tek) hal arasındaki π - π^* geçişinin çifte dejenerasyonundan doğmaktadır [55]. Yani en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) π - π^* geçişiyle Q bandı absorpsiyonu oluşur [57]. İkinci π - π^* geçişini gösteren B bandının oluşumuna a_{2u} yahut b_{2u} orbitali ile e_g (LUMO) orbitali arasındaki geçiş sebep olmaktadır [55].



Şekil 2.11 Tetranükleer metalli ftalosiyanimin UV-Vis spektrumu

Metalsiz ftalosiyanim durumunda tüm haller indirgenmiş D_{2h} molekül simetrisinden dolayı eş enerjili değildir. Bu yüzden Q bandı iki banda yarılr. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bandlar, metalden liganda veya ligandan metale yük transferinden ortaya çıkmaktadır [58]. Metalli ftalosiyanimlerde π - π^* geçişleri; çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olacaktır

değişmektedir. Genelde metalli ftalosiyanınların CHCl_3 içinde alınan UV-Vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz, 610 nm'de ise zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyandan kaynaklanır. Etanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının azaldığı 630 nm'de yeni band oluştuğu görülür. Bu bize agregat oluşumunu gösterir [49].

Bir çok süstitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Ancak süstitüentlerin benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olmaları etkileyebilir. Naftalosiyanınların (NPc) Q-bantları 90 nm, antrosiyanınkiler ise 170 nm kadar kırmızıya kaydırır. Periferol olmayan süstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bantlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur [57]. Buna karşılık birçok periferol süstitüsyon Q bandının pozisyonu üzerinde çok az etkiye sahiptir [51]. Tüm lutesyum komplekslerinin elektronik spektrumu, tipik Q ve Soret bantları gösterirken, LuPc_2 bu bantlara ilaveten 450-470 nm civarında ilave bir band (serbest radikal bandı) ile karakterize edilir [59]. Lutesyum monoftalosiyanınlar (LuPcX , X=anyon) 450 nm civarında serbest radikal bandı göstermemektedirler [60].

2.9 Ftalosiyanınların Diğer özellikleri

2.9.1 Molekül Ağırlıkları

Robertson, Linstead ve Dent, maksimum molekül ağırlığının tayininde, ftalosiyanın kristalinin hücre boyutlarını kullanmışlardır.

$$\text{Molekül Ağırlığı} = \text{Hücre hacmi} \times \text{Yoğunluk} / \text{Hücre başına düşen molekül sayısı} \quad (2.1)$$

Bileşikteki metal yüzdesinin elementel analizle belirlenmesiyle elde edilen bilgi, kristale ait değerle kombine edilerek gerçek molekül ağırlığı kesin bir şekilde saptanabilir. Sonuçların, bu yapıların belirlenmesinde ne kadar önemli olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü çözünürlüğün az olması, molekül tayininde kullanılan diğer yöntemlerin kullanılabilirliğini zorlaştırmakta, ya da imkansız kılmaktadır.

Elementel analizle belirlenen, bileşikteki metal yüzdesi, olabilecek minimum molekül

ağırlığını verir. Her iki yöntemle belirlenen molekül ağırlıkları uyum içinde olduğundan, Çizelge 2.1 'de verilen rakamlar gerçek molekül ağırlıklarını göstermektedir.

Çizelge 2.1 Sübstitüe olmayan ftalosiyanınin molekül ağırlıkları

	Nikel Ftalosiyanın	Bakır Ftalosiyanın	Platin Ftalosiyanın
Minimum Molekül Ağırlığı	559	573	712
Maksimum Molekül Ağırlığı	586	583	720
Hesaplanmış molekül Ağırlığı	571	576	707

Daha önceki bir çalışmada Linstead ve Lowe, magnezyum ftalosiyanınin molekül ağırlığının tayininde, hassas platin rezistanslı termometre ile ebülyoskopik yöntemi kullanmışlardır.

Aside dayanıklı ftalosiyanıninlerin molekül ağırlıkları, çözücü olarak sülfürik asidin kullanıldığı kriyoskopik yöntemle tayin edilmiştir.

Günümüzde sentezlenen çok farklı ftalosiyanıninlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesinde en etkili yöntem kütle spektroskopisidir.

2.9.2 Manyetik Özellikleri

Moleküler malzemeler kullanılarak ftalosiyanıninlerin ferromanyetlere geliştirilmesi oldukça ilgi çekmektedir. Birbirine komşu radikal konumları olan polimer ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir.

Bazı paramanyetik metalli ftalosiyanıninlerin katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü rapor edilmiştir. MnPc'nin β -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur.

β -CuPc'nin kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanın sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyanimler manyetik özellik gösterirler. Kısmen polarize edilmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerinkinden daha yüksektir. Optik saydamlık, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi sıradan metalik sistemlerde görülenlerden farklı özelliklere sahip malzemelerle manyetikliği birleştiren moleküler mıknatıslar elde etmek amacıyla araştırmalar sürmektedir.

2.9.3 Agregasyon

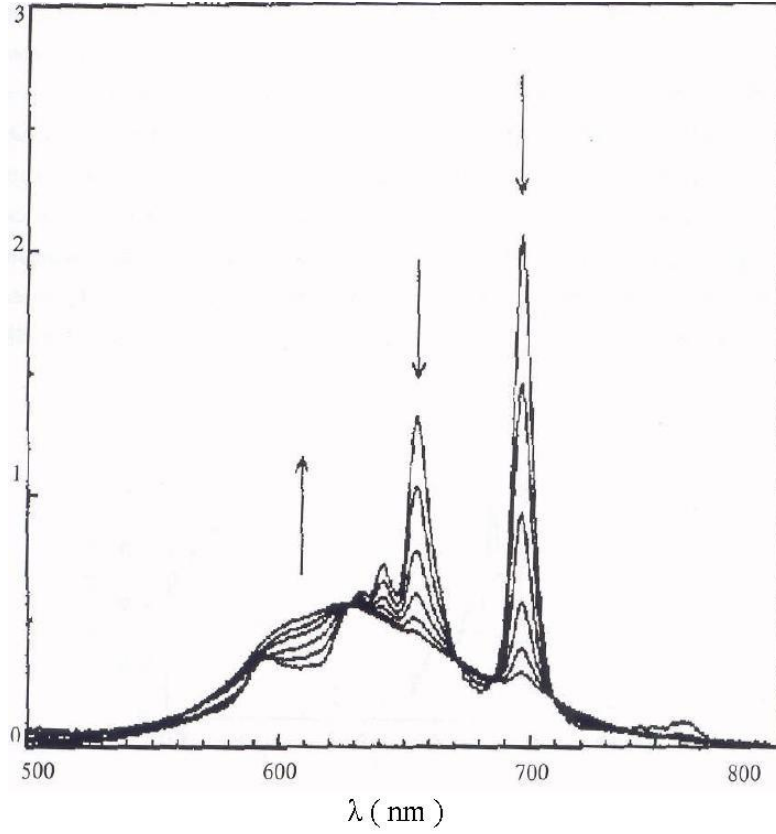
Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyanimlerin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar:

- * Konsantrasyon etkisi
- * Çözücü etkisi
- * Faz hali(katı, sıvı, gaz)
- * Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- * Sıcaklık
- * Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- * Ftalosiyanimin metalsiz ya da metalli ftalosiyanimin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyanimler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi [61].

Alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının periferel süstitüent grup olarak makrosiklik birim içeren ftalosiyanimlerin bulunduğu çözelti ortamına ilave edilmesinden ftalosiyanimlerin agregasyon özellikleri önemli ölçüde etkilenir. Tuzdaki metal katyonunun iyon çapı, makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanim molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir ve dimer ya da oligomer formlar oluşturarak ftalosiyanimin agregasyona uğramasına sebep olur [62].

Konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğu 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7

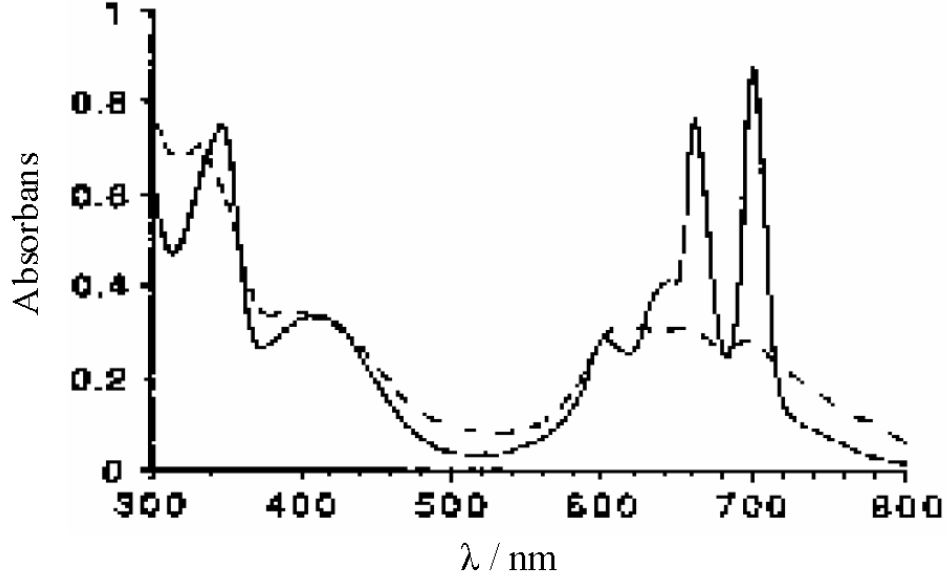
dimetiloktoksi) ftalosiyininin (Pc-H₂) dodekan çözeltilisinde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumunun incelenmesi sonucu anlaşılmıştır (Şekil 2.12). PcH₂'nin dodekan çözeltilisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7,74x10⁻⁶-4,89x10⁻⁴M) okların yönü konsantrasyon artışı göstermektedir.



Şekil 2.12 PcH₂ nin dodekan çözeltilisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu

Çözücüden kaynaklanan agregasyon etkisini engellemek için dielektrik sabiti oldukça düşük olan dodekan seçilmiştir. Ftalosiyinin çözeltilisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm'deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [63]. Kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe ftalosiyininlerin agregasyona uğrama ihtimalleri artar. Polar çözücü kullanıldığında UV-Vis spektrumunda monomer yapıları ftalosiyininlerin 720 nm'deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalır, 630 nm'deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artarken apolar çözücü durumunda olduğunda UV-vis spektrumunda 720 ve 670 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir. Ftalosiyinin bileşiklerinin elektronik absorpsiyon

spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait absorpsiyon pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Konjugasyon yoksa metalsiz ftalosiyanimler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyanimlerin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu durumda 670 ile 720 nm civarında iki pik gözlenir. Ayrıca bu bantların overton pikleri 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bantların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm'deki bantların pik yüksekliği azalmaktadır [64]. Metalliftalosiyanimler genel olarak D_{4h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Bu bileşiklerin elektronik spektrumlarında 680 nm'de şiddetli bir bant ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metaloftalosiyanimlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir [61]. Nolte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sıcaklık-agregasyon ilişkisi incelenmiştir. Metalsiz bir ftalosiyanimin 25 °C deki UV-Vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm'de yayvan bir band gözlemlenmiştir. Bu band maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık 50 °C ye çıkartıldığında UV-Vis spektrumunda yaklaşık 661 ve 700 nm'de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir. Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil 2.13) [65].



Şekil 2.13 Metalsiz ftalosiyanınin kloroformda farklı sıcaklıklarda (-) 25 ve (-) 50 °C de elektronik absorpsiyon spektrumu

Pc agregasyonu genellikle, monomer yapılardan dimer ve büyük kompleks yapılara Pc halkalarının üst üste istiflenmesi şeklinde oluşur. Pc halkalarındaki bu etkileşim kimyasal bağlar oluşmadan gerçekleşir. Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması, bandın yarılması ve genişlemesi şeklinde açığa çıkar [66]. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır (Şekil 2.14). Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Bilindiği gibi Ftalosiyanın molekülleri PDT’de fotouyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyanınler inaktiftir [67].

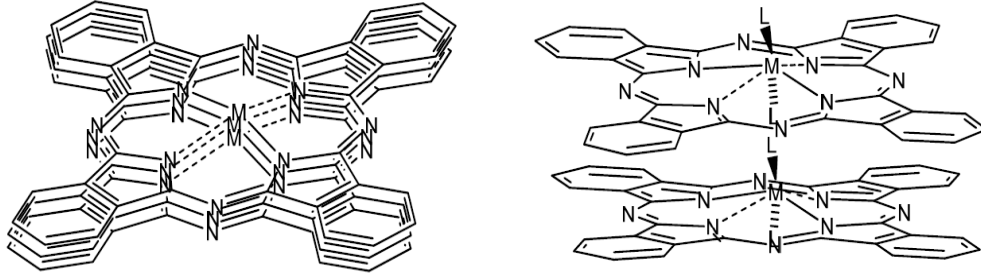
Agregasyonun önlenmesi;

* Pc halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması yalnızca agregasyonu azaltmakla kalmaz, ayrıca periferal olarak süstitüe olmamış Pc bileşiklerine çözünürlük olanağında sağlar.

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

* β -konumunda periferal grup süstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için pek çok genel yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasında bağlanma noktasının yakınında

sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun sübstitüentler, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer sübstitüentler sayılabilir [68].



Şekil 2.14 Tetra ve okta sübstitüe metalli ftalosiyanimler’de agregasyon eğilimi

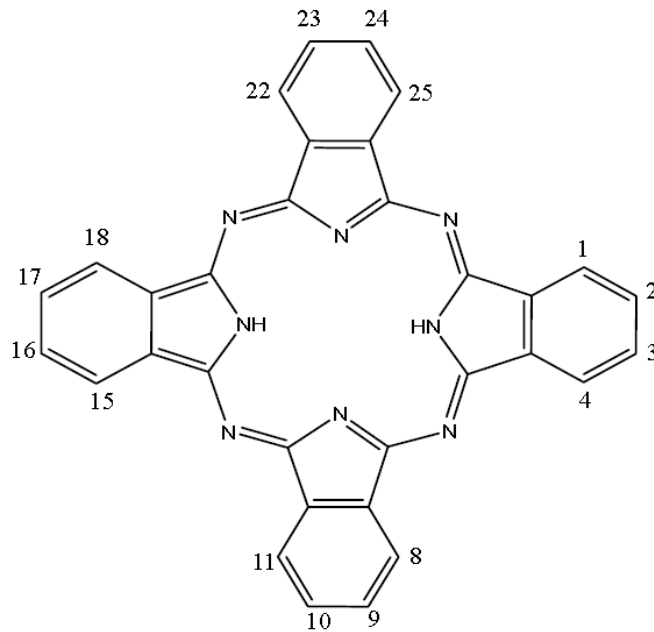
Ftalosiyanimlerin agregasyon özellikleri; Ftalosiyanimler kendi yapısal özelliklerinden, çözüdükleri çözügenin özelliğinden ve diğere faktörlere bağılı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. Bu olay agregasyon olarak tanımlanır. Ftalosiyanimlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder. Örneğın; metal ftalosiyanimler metalsiz ftalosiyanimlerden daha çok agregasyon eğilimine sahiptirler. Bazı metallerin agregasyon sıralaması $Cu > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$ şeklindedir. Agregasyonda çözügenin etkisi oldukça fazladır. Kullanılan çözügenin polar karakteri arttıkça agregasyon artar. Polar çözügenler kullanılarak alınan UV-Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanimlerin 675 nm’deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm deki piklerin şiddeti ve yayvanlığı artar. Apolar çözügenler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir [69].

2.10 Ftalosiyanimlerin Sentezi

Ftalosiyanimler, ftalosiyanim öncü bileşiklerinin metal-kalıp etkisiyle siklotetramerizasyonu ile sentezlenmektedir. Siklotetramerizasyon reaksiyonları yüksek sıcaklıklarda ve kinolin, nitrobenzen, klorobenzen gibi yüksek kaynama noktası olan çözücüler ya da reaktif eriyikleri içerisinde gerçekleştirilir. Ftalosiyanimlerin makrohalka oluşumu ise; DBU veya sikloheksilamin gibi kuvvetli organik baz varlığında n-pentanol, n-hekzanol ya da benzer bir alkol içerisinde kaynatılarak gerçekleştirilebilir [54,23,70].

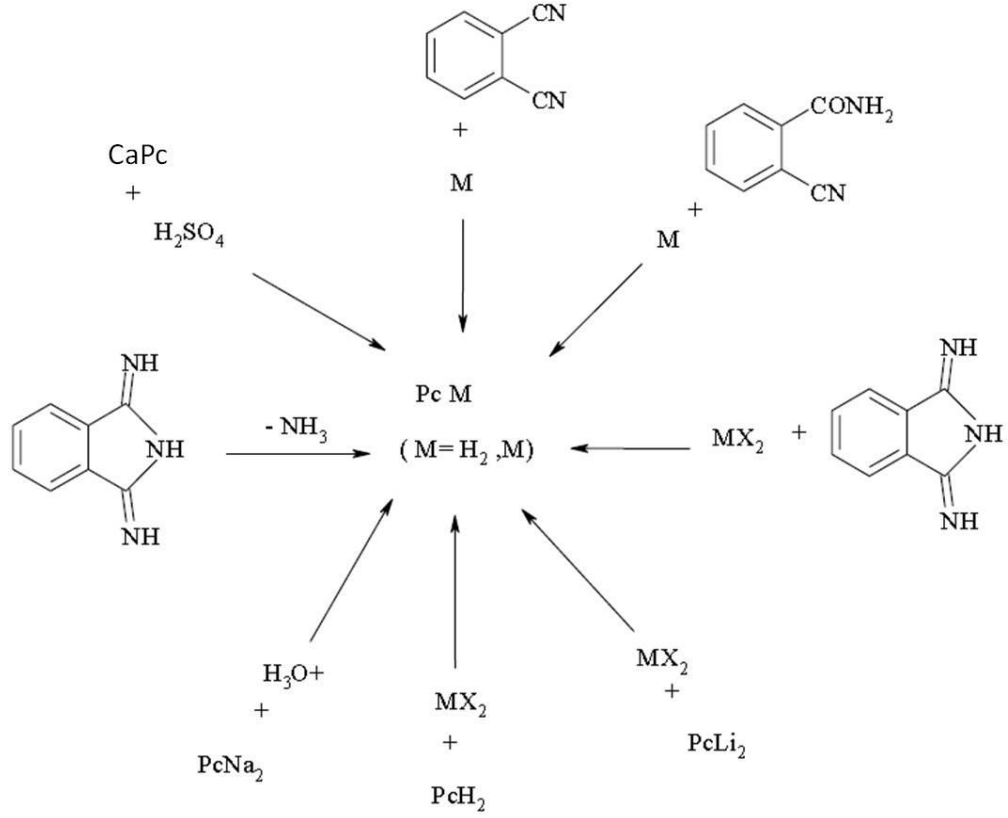
Benzen üzerinde sübstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücüde çözünmez (aksiyel olarak sübstitüe olmuş ftalosiyanimler ve bazı Li_2Pc , $MgPc$

dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyanın çözünürlüğü, ftalosiyanın halkasındaki periferal ve periferal olmayan (np 1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil2.15) sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırırlar. Halkanın uygun sübstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanın elektronik özellikleri değiştirilebilir.



Şekil 2.15 Pc nin sübstitüsyon yapılabilen atomlarının numaralandırılması

Birçok durumda, sübstitüe ftalosiyanın istenen sübstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler [71]. Metallsiz ftalosiyanın ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yol ise elektrokovalent metalli ftalosiyanın komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metallsiz ftalosiyanın eldesinde en uygun yöntemdir. Ftalosiyanın sentez yöntemleri toplu olarak Şekil 2.16 'da görülmektedir [72].



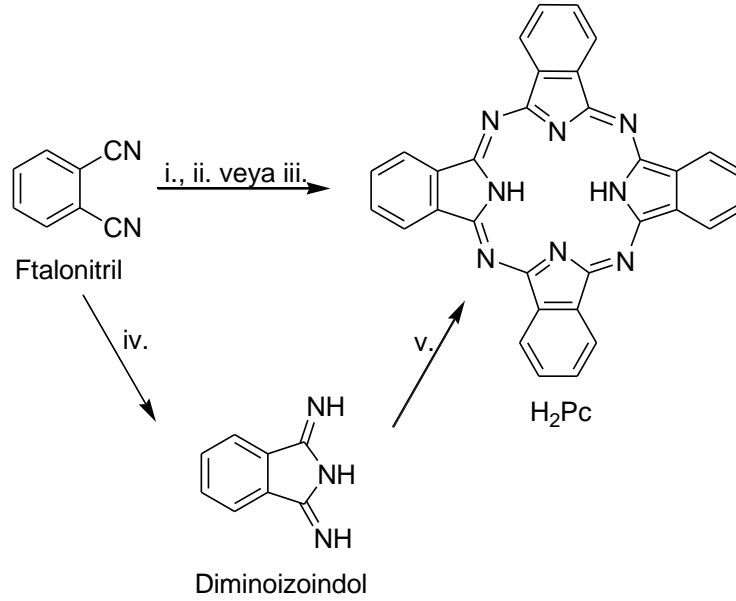
Şekil 2.16 Ftalosiyenin sentez yöntemleri

2.10.1 Metalsiz Ftalosiyenin(H_2Pc) Sentezi

Ftalosiyanimler çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edilebilir, ancak endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da ftalonitril kullanılarak bir laboratuarda daha saf ürünler daha kolay elde edilebilir. Bu yüzden, genelde ftalonitril'den (1,2 disiyanobenzen) ftalosiyenin sentezi yöntemi kullanılır.

Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil 2.17). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diisoiminoindolün H_2Pc 'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo [4.3.0] non-5-ene (DBN) ya da 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazlar da kullanılabilir ve oldukça yüksek verimle metalsiz Pc elde edilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir. Bir diğer

metotta ise ftalonitrilin 135-140 °C de n-pentanol veya diğerk alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metalli ftalosiyaninin derişik H₂SO₄ ile direkt olarak muamelesiyle metalsiz ftalosiyanine geçilebilir [73].



Şekil 2.17 H₂Pc nin sentez şeması

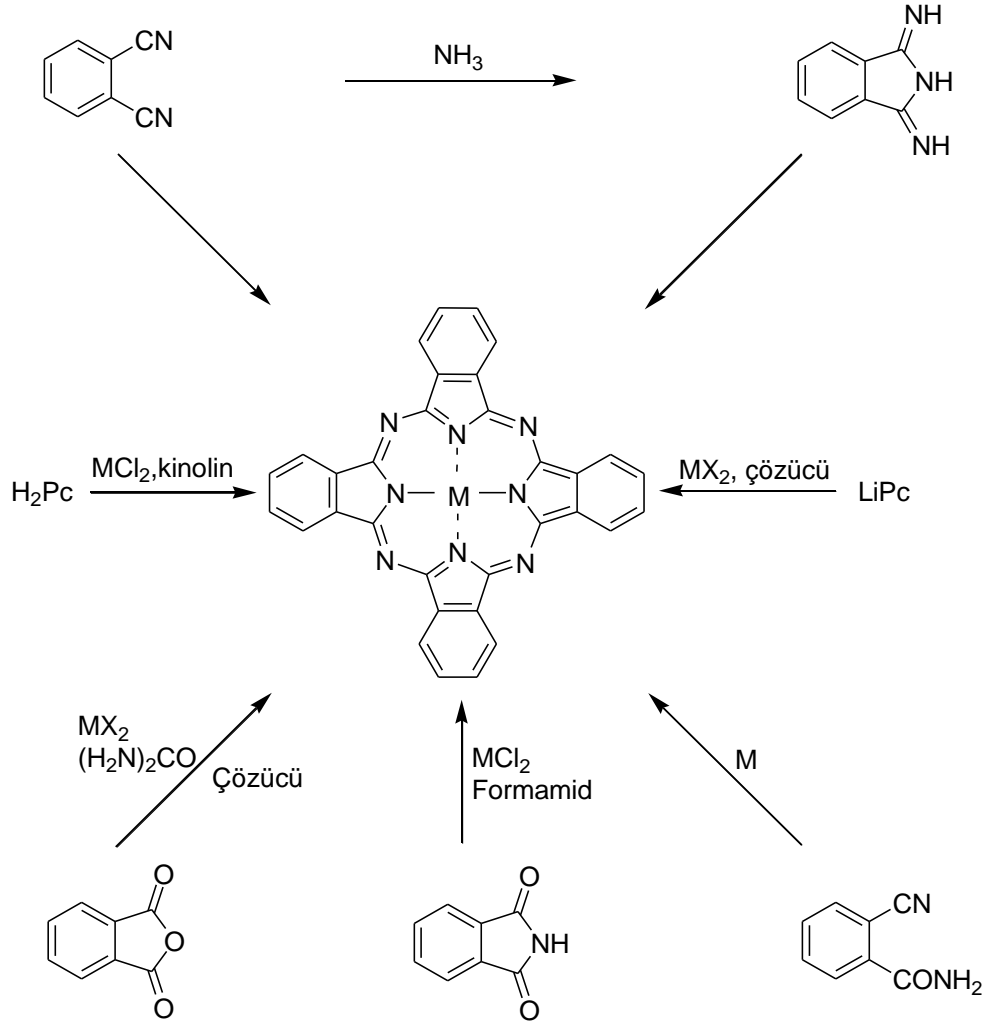
Başlangıç maddeleri ve şartları;

- i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz,
- ii. Hidrokinonla eritme,
- iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma,
- iv. Amonyak (NH₃), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma,
- v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma [73].

2.10.2 Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyanin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.18). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H₂Pc nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi

klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [71].



Şekil 2.18 Metalli ftalosiyanınların genel sentez yöntemleri

2.10.3 Eksenel Olarak Substitüe Ftalosiyanınlar

MPC nin merkezindeki iyonun eksen konumuna ligandların bağlanması mümkündür. Eksenel substitüsyon, çözünürlüğü artırır ve yüz-yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Bu sebeplerden dolayı bu tip bileşiklere optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilgi duyulmaktadır. Genellikle kovalent bağlı eksenel ligandlar merkez iyonunun oksidasyon basamağının +3 veya +4 olmasını ister. SiPc, GePc ve SnPc'nin çok sayıda eksenel substitüe türevleri mevcuttur. Ayrıca uygun ligandlar (piridin) çok sayıda metal iyonu ile koordinasyon bağı oluştururlar. Bu ligandların sayısı MPC'in piridin ve kinolin içindeki çözünürlüğünü artırır [71].

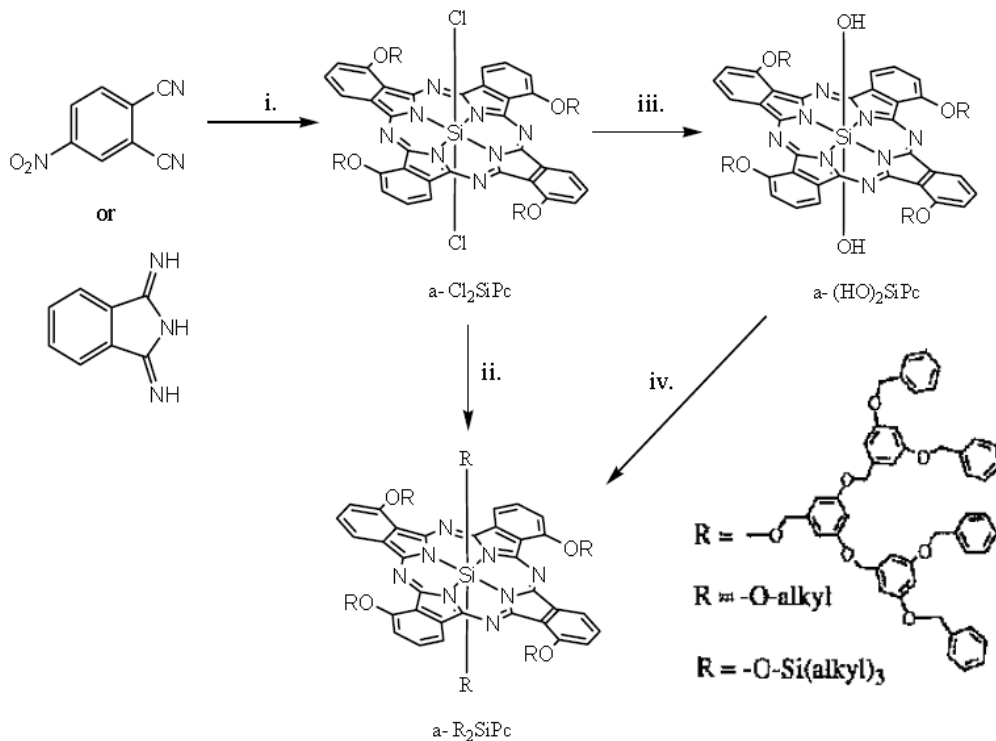
I) Oksotitanyum (IV) ve Oksovanadyum (IV) Pc'ler ve İlgili Bileşikler:

Oksotitanyum Pc, α -TiOPc, foto iletken olarak ticari önemi olan ve üzerine çok sayıda çalışma yapılan bir maddedir. Bu madde, ftalonitril veya diiminoisoindolin ve titanyum üç klorür arasındaki reaksiyonla hazırlanır. Bu reaksiyonu hidroliz ve aynı anda sonuç α -ClTiPc kompleksinin oksidasyonu takip eder. Benzer metod ile ilgili α -OVPC kompleksinde üretilir. Üzerine çok sayıda çalışma yapılan α -ClAlPc kompleksi, alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır. Bu bileşiklerin, sulu asit veya baz ile hidrolizi α -HOAlPc 'yi verir [71].

II) Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc, GePc ve SnPc:

Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu ile α -Cl₂SiPc elde edilir [74].

α -Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi α - (OH)₂SiPc'yi verir. α -(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [α -OSiPc] oluşumu için başlangıç maddesidir. α -Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (Şekil 2.19) [75], [76]. Bu kompleksler pek çok organik çözücüde çözünürler. Eksenel sübstitüentleri farklı SiPc' ler de hazırlanabilir.



Şekil 2.19 Eksenel olarak sübstitüe edilmiş SiPc'lerin sentezi

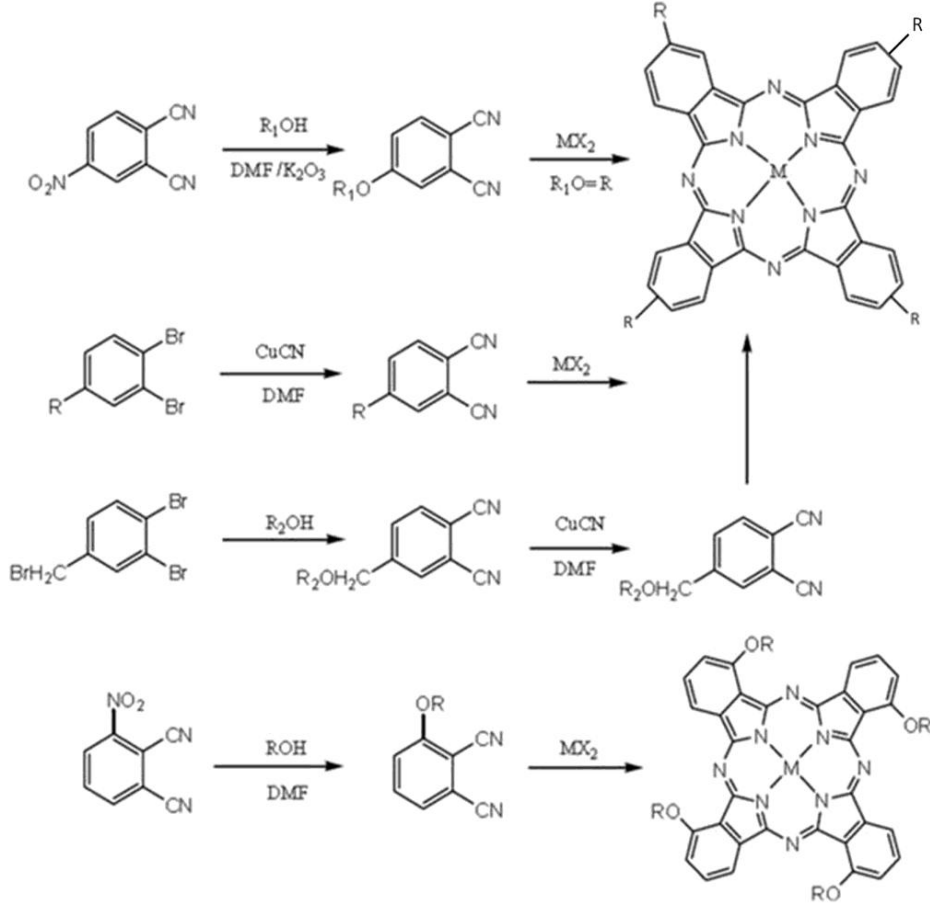
Başlangıç maddeleri ve şartlar;

Silisyum tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücünde (kinolin gibi) ısıtma. Katalizör olarak uygun bir baz kullanılarak uygun bir alkolle toluen içerisinde 80 °C de reaksiyon. Asidik ve/veya bazik şartlarda hidroliz. Uygun alkil veya silil klorürle kuru piridin içerisinde kaynatma.

Ayrıca, belirtilen bu sentez teknikleri Naftalosiyanimlere (NPc) uygulanabilir [74]. GePc ve SnPc'nin sentezleri de benzer şekilde yapılmaktadır [77]. Eksenel olarak sübstitüe edilmiş bazı SiPc'ler ve SiNPc'ler ticari olarak da bulunmaktadır.

2.10.4 Tetrasübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyanimler sübstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Periferal sübstitüe ftalosiyanimler 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal sübstitüe ftalosiyanimlerde başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.20).



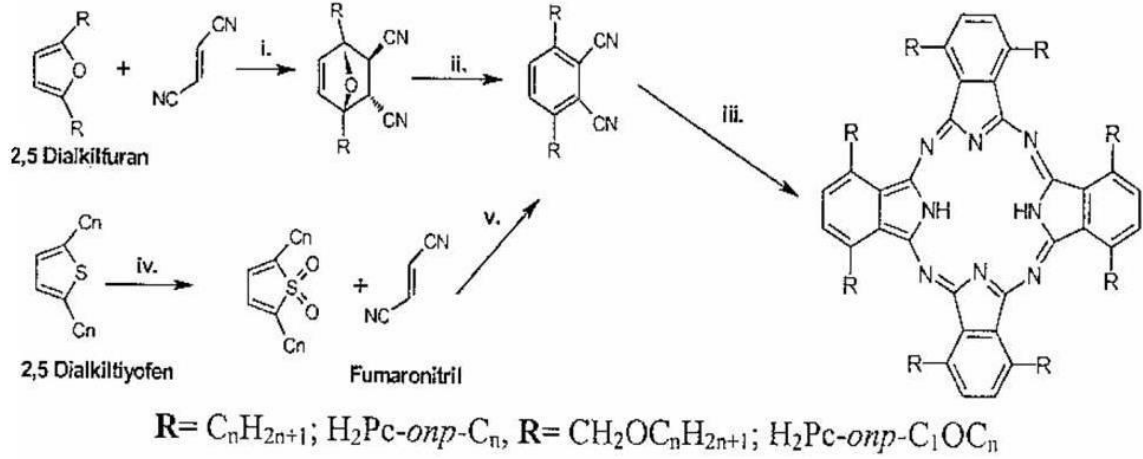
Şekil 2.20 Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metot vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması [78] diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [25]. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır.

2.10.5 Oktasübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi

Sıvı kristal özellik gösteren non-periferel okta-alkil-sübstitüe ftalosiyeninleri (MPconp-C_n) sentezlemek için Cook ve arkadaşları iki yeni metot geliştirdiler [79]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.21). Ana 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 esnek, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir.



Şekil 2.21 Non-periferal oktasüstitüe ftalosiyeninler (H₂Pc-onp-C_n)

Başlangıç maddeleri ve şartlar:

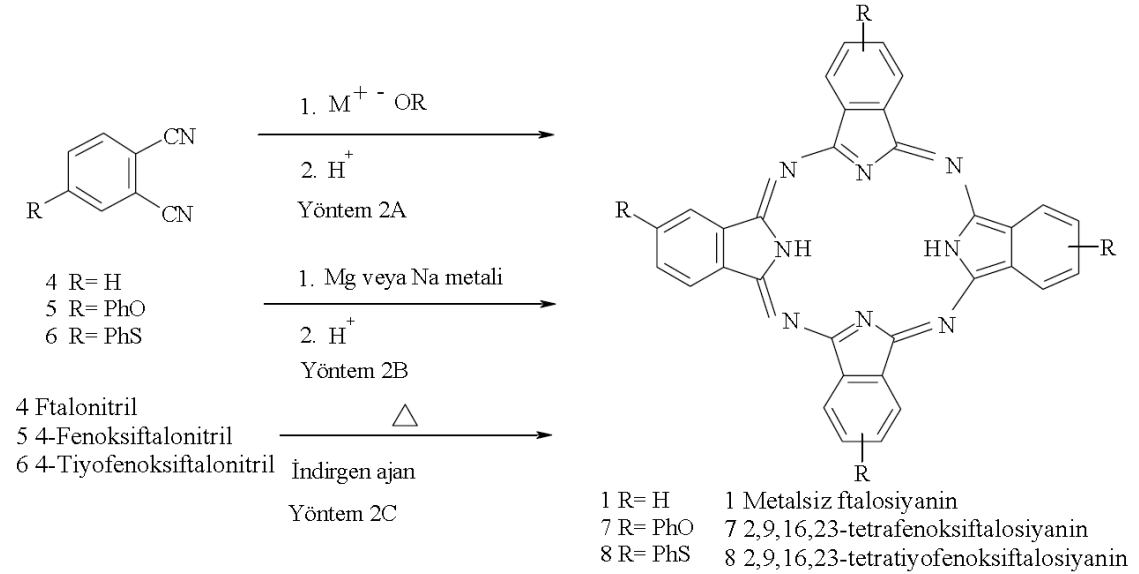
- i. Aseton, 0 °C
- ii. Lityum bis(trimetilsilan) amit, THF, -78 °C, sulu bitirme
- iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz
- iv. Klorbenzoik asit, diklormetan, 200 °C.

2.10.6 Farklı Başlangıç Maddeleri Kullanılarak Ftalosiyenin Sentezi

2.10.6.1 Ftalonitril den Ftalosiyenin Eldesi

Ftalonitril ile sodyum veya lityum metallere n-pentanol veya diğer alkoller içinde 135-140 °C'de reaksiyonu disodyum ftalosiyenin verir. Bu bileşikten derişik H₂SO₄ ile metal çıkarılarak metalsiz ftalosiyenin elde edilir (Şekil 2.22, Yöntem 2A). Yöntem 2A'nın diğer bir şeklinde, ftalonitrilin 2-N,N dimetilaminoetanol içinde NH₃ gazı ile muamelesiyle, asit muamelesi olmadan % 90 verimle metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Sübstitüe ftalonitriller kullanılarak sübstitüe ftalosiyeninler hazırlanmıştır. Yöntem 2A'nın diğer bir uygulamasında, ftalonitril çözeltisi standart şartlarda UV ışınlatma sonrası ısıtma ile DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) veya DBN (1,5-

diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek metallsiz ftalosiyenin (1) yüksek verimlerde elde edilmiştir [54].



Şekil 2.22 Ftalonitril den ftalosiyenin sentezi

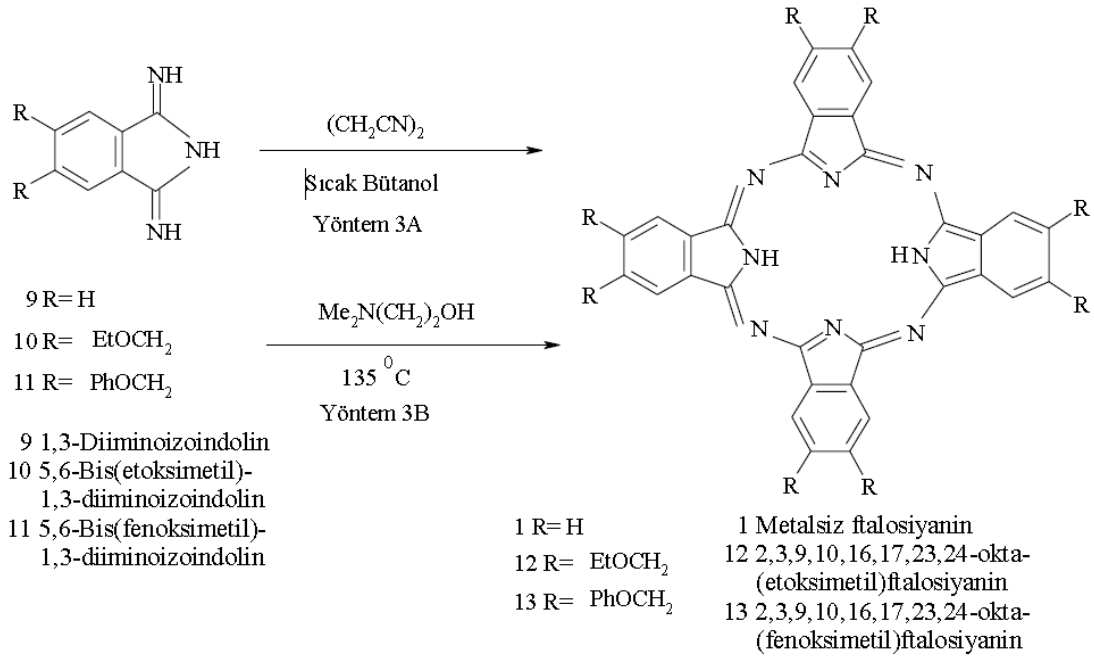
Ftalonitrilin 200 °C üzerinde Na veya Mg metali ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen metallsiz ftalosiyenin derişik H_2SO_4 ile muamele edilerek metallsiz ftalosiyanine geçilmiştir (Şekil 2.22, Yöntem 2B).

Hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4'-dihidroksibifenil ile sübtitüe ftalonitriller sızdırmaz tüpte 180 °C'de reaksiyona sokulduğunda metallsiz sübtitüe ftalosiyeninler, % 81 ve % 43 verimleriyle elde edilmiştir (Şekil 2.22, Yöntem 2C). Bu metodların hepsinde başlangıç maddesi olarak ftalonitril kullanılmasına rağmen, bunlar çok farklı reaksiyonlardır. Farklı mekanizmalar ve farklı ara ürünler üzerinden yürürler [54].

2.10.6.2 1,3-Diiminoizoindolin den Ftalosiyenin Eldesi

Oda sıcaklığında, metanolde ki ftalonitril çözeltisi içine sodyum metoksit varlığında, NH_3 gazı gönderilerek 1,3-diiminoizoindolin elde edilmiştir. Elvidge ve Linstead, sıcak formamid içinde $NiCl_2$ ile 1,3-diiminoizoindolin'in muamelesinden % 96 verimle Ni metallsiz ftalosiyenin eldesini göstermiştir. 1,3-Diiminoizoindolin, süksinonitril veya kaynar tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifte ısıtıldığında sırasıyla % 34 ve % 45 verimlerinde metallsiz ftalosiyenin üretilmiştir (Şekil 2.23, Yöntem 3A). 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde 1,3-diiminoizoindolinin yüksek sıcaklıkta kaynatılması ile

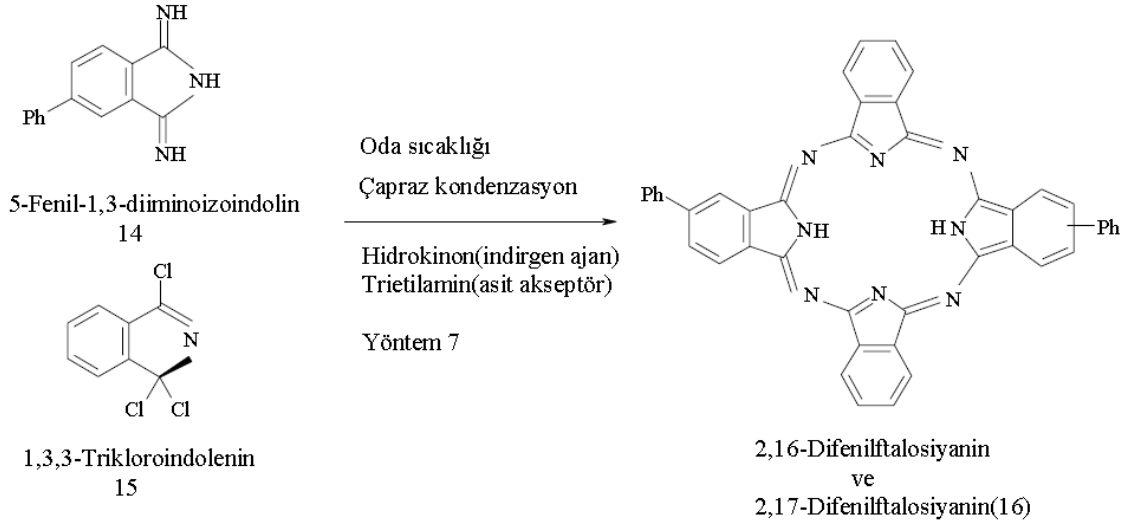
metalsiz ftalosiyenin % 85 verimle elde edilmiştir (Şekil 2.23, Yöntem 3B). Aynı metod kullanılarak okta-sübstitüe ftalosiyenin eldeside mümkündür. Örneğin, 5,6-bis(fenoksimetil)-1,3-diiminoizoindolin'den yola çıkılarak 2,3,9,10,16,17,23,24 okta(fen oksimetil)ftalosiyenin % 80 verimle elde edilmiştir [54].



Şekil 2.23 1,3-Diiminoizoindolin'den ftalosiyenin sentezi

Bir diğer ilginç sentez tipi de, disübstitüe ftalosiyenin sentezidir.

5-Fenil-1,3 diiminoizoindolinin, hidrokinon gibi bir indirgen ajan ve trietilamin gibi bir asit akseptör varlığında, oda sıcaklığında 1,3,3-trikloroizoindolin ile çapraz kondenzasyona uğradığı zaman % 7 verimle, oldukça saf 2,16- ve 2,17-difenil ftalosiyenin elde edilmiştir (Şekil 2.24, Yöntem 7) [54].

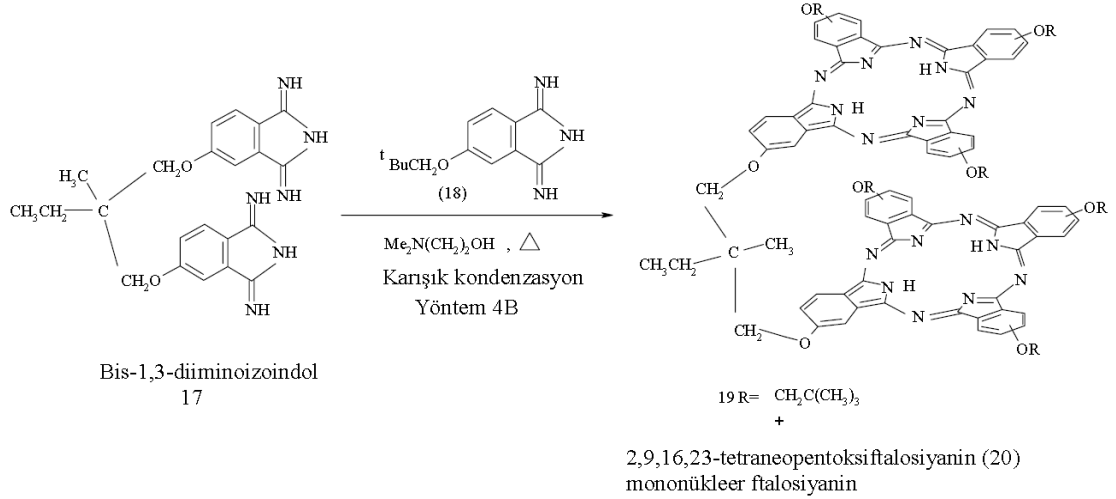


Şekil 2.24 2,16- ve 2,17-difenilftalosiyenin sentezi

Çapraz Kondenzasyon: İki değişik sübtitüe başlangıç maddesinde farklı fonksiyonel gruplar vardır.

Karışık Kondenzasyon: İki değişik sübtitüe başlangıç maddesinde aynı fonksiyonel gruplar vardır.

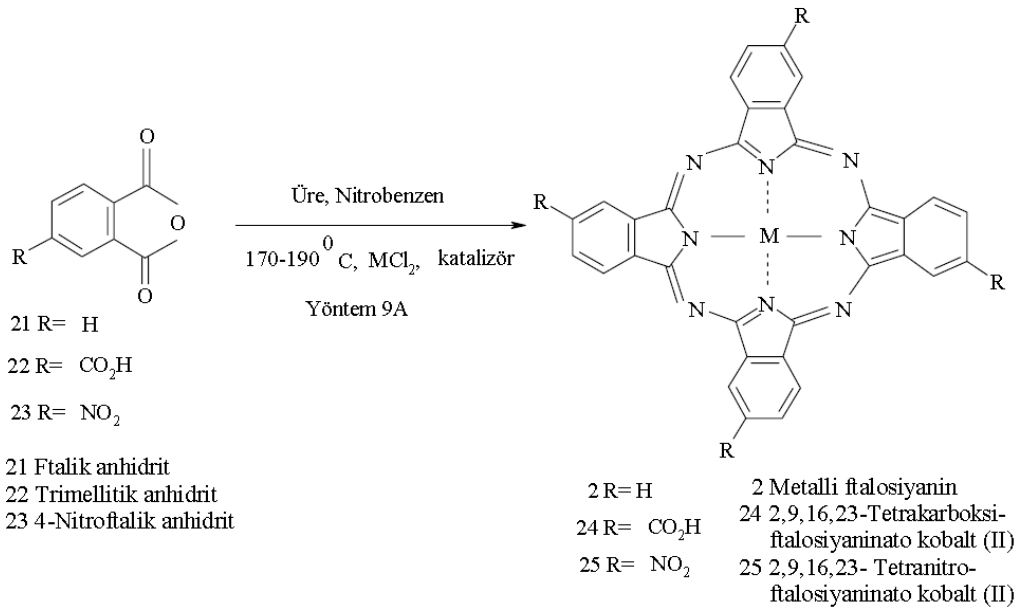
Bir bis-diiminoizoindolinin başka bir diiminoizoindolin bileşiğiyle reaksiyonu mümkündür. Bu durumda binükleer ve multinükleer ftalosiyeninler oluşur. Örneğin, bis-1,3-diiminoizoindoli ile aşırı miktarda 5-neopentoksi-1,3-diiminoizoindolin (**18**)'in muamelesi metalsiz binükleer ftalosiyanini % 10 verimle vermiştir (Şekil 2.25, Yöntem 4B) [54].



Şekil 2.25 Binükleer ve multinükleer ftalosiyanın sentezi

2.10.6.3 Ftalik Anhidrit'ten Ftalosiyanın Eldesi

Ftalik anhidrit veya ftalik asit, ftalimid ve ftalamid gibi ilgili bileşikleri kullanarak metalli ftalosiyanınlar hazırlanabilir. Trimellitik anhidrit veya 4-nitroftalikanhidrit in 170-190 °C'de üre, CoCl_2 ve amonyum molibdat katalizörü ile nitrobenzen içinde muamelesi sonucu 2,9,16,23-tetrakarboksiftalosiyanınato Co(II) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyanınato Co(II) yüksek verimde elde edilmiştir (Şekil 2.26, Yöntem 9A) [54].



Şekil 2.26 Ftalikanhidrit'ten ftalosiyanın sentezi

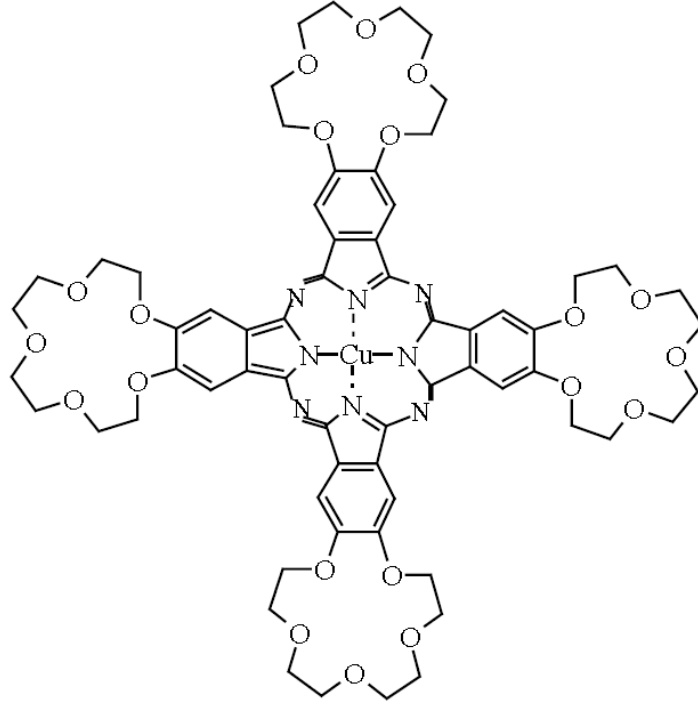
2.11 Ftalosiyenin Örnekleri

2.11.1 Taç Eterli Ftalosiyaninler

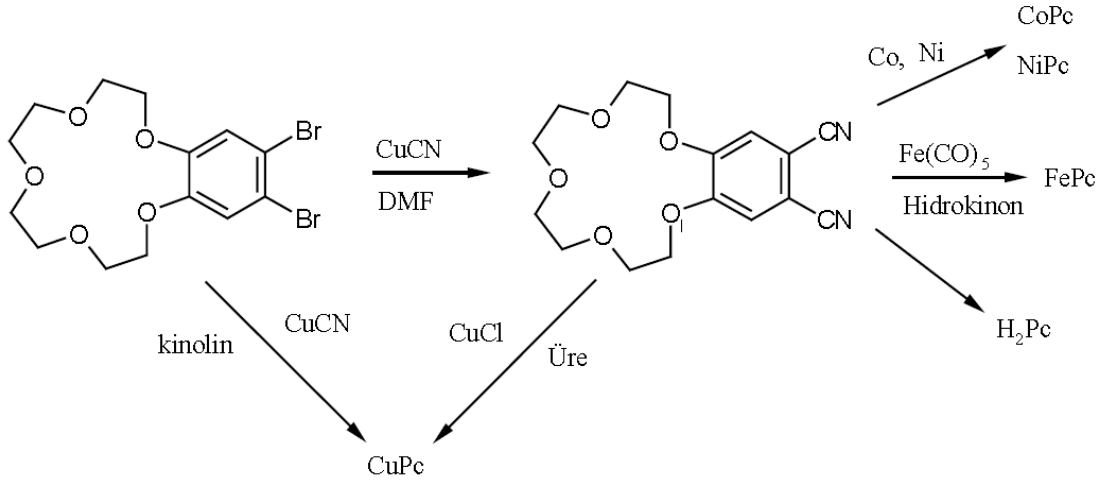
Daha öncede belirtildiği gibi, ftalosiyaninler genellikle güç çözünen bileşiklerdir. Değişik süstitüent içeren ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bu substituentlerin ftalosiyaninlerin yalnız çözünlüklerine değil aynı zamanda fiziksel ve kimyasal davranışları üzerine de etki ettiği görülmüştür.

Taç eter üniteleri bağlanmış bir molekül olan 15-crown-5 taşıyan bakır ftalosiyanin çözümler ftalosiyaninlerin yeni bir sınıfının ilk örneğidir (Şekil 2.27). Benzo-15-crown-5'in bromlandırılması ve bunun CuCN ile kinolin veya piridin içerisinde siklotetramerizasyonu ile elde edilmiştir. Dört adet benzo-15-crown-5 grubu, gerek metalsiz gerekse metalli ftalosiyaninlerin çözünlüklerini önemli derecede artırarak bunların, kloroform, diklorometan ve DMF gibi organik solventlerde çözünmesini mümkün kılmıştır. Diğer metalli ftalosiyaninleri elde etmek amacıyla dibromo benzo-15-crown-5, disyano türevine dönüştürülmüş ve bunun yüksek kaynama noktalı çözücü içinde NiCl₂, CoCl₂ ve Fe(CO)₅ gibi metal tuzlarıyla reaksiyonundan, ilgili metal kompleksleri hazırlanmıştır. Metalsiz ftalosiyanin, dinitrilen hidrokinon ile reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.28) [80].

Bu bileşik, taç eterlerin karakteristik özelliği olan alkali metal bağlamalarından faydalanılarak sulu fazdan organik faza metal iyonlarının geçişine olanak vermiştir. Ayrıca bu ftalosiyaninlerin sıvı kristal özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu tür sıvı kristallere diskotik mezofaz adı verilmiştir ve yeni tip bir sıvı kristale örnek teşkil etmektedir.



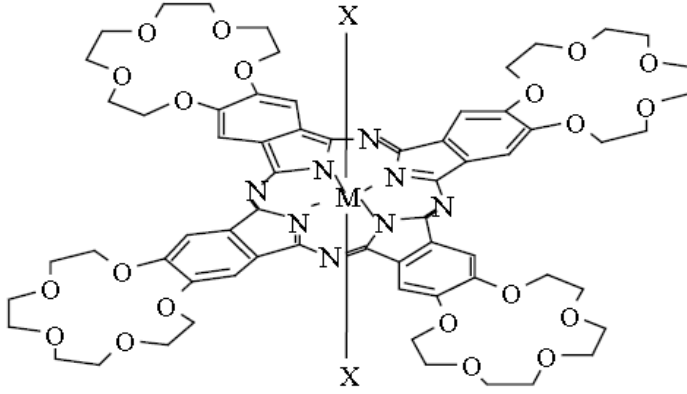
Şekil 2.27 Taç eter sübtitüe ftalosiyanın



Şekil 2.28 Benzo [15-crown-5] sübtitüe ftalosiyanınların sentez şeması

Bunun yanı sıra, aksenal pozisyonda -Cl, -OH ve taç eter grupları içeren ftalosiyanınlar sentezlenmiştir. Bu amaçla 4',5'-disyanobenzo (15-crown-5) bileşiği ve bu bileşiğin

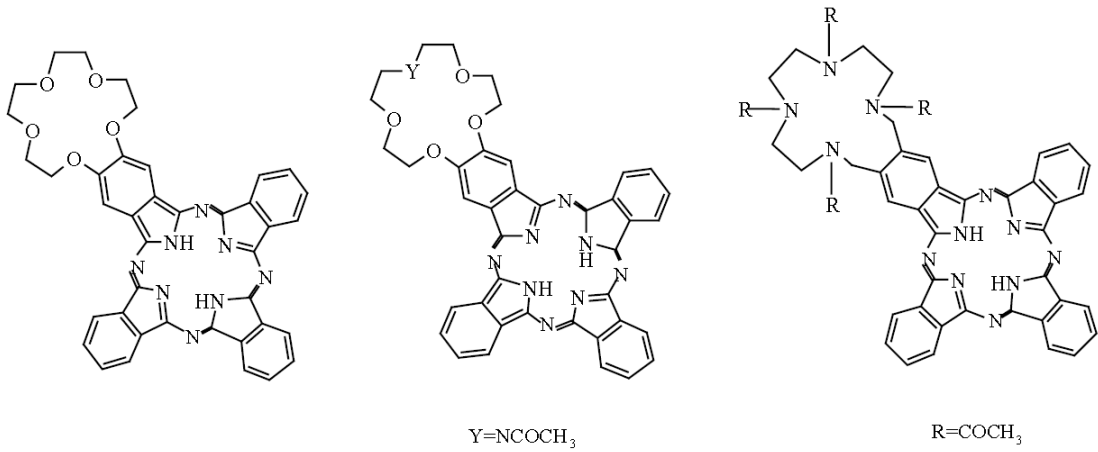
diiminoisindolin türevi yapılmış ve buradan da SiCl_4 , SnCl_2 , GeCl_4 ve PbO ile IV-A grubu elementlerinin ftalosiyaniini gerçekleştirilmiştir [81].



1. $\text{M}=\text{Si}$ $\text{X}=\text{Cl}$
2. $\text{M}=\text{Si}$ $\text{X}=\text{OH}$
3. $\text{M}=\text{Sn}$ $\text{X}=\text{Cl}$
4. $\text{M}=\text{Sn}$ $\text{X}=\text{OH}$
5. $\text{M}=\text{Pb}$ $\text{X}=-$
6. $\text{M}=\text{2H}$ $\text{X}=-$

Şekil 2.29 Eksenel pozisyonda süstitüent içeren taç eterli ftalosiyaniinler

Bir başka çalışmada, taç eter ve aza-eter grupları içeren asimetric ftalosiyaniinler, bu eter gruplarını içeren diiminoisindolin bileşiğiyle bor kompleksinin 1-klornaftalen ve DMSO karışımındaki reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Şekil 2.30).

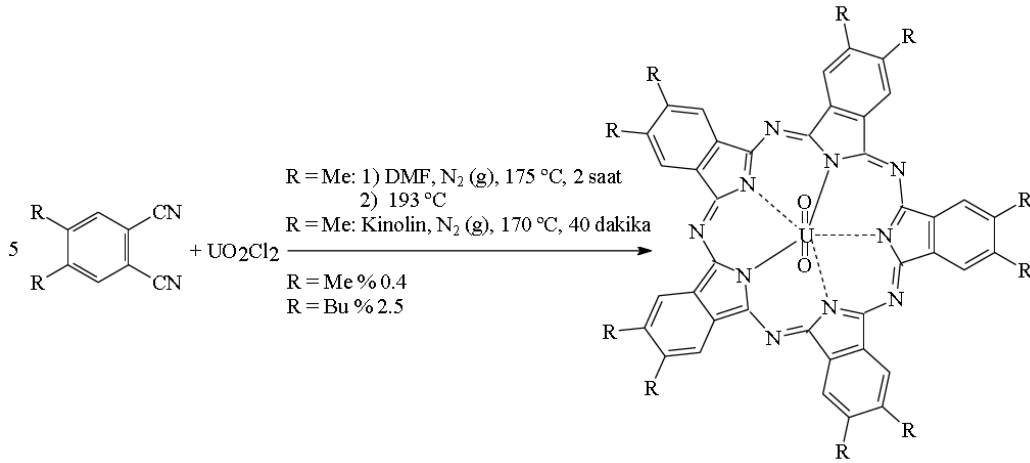


Şekil 2.30 Taç eterli ve aza grubu içeren asimetric ftalosiyaniinler

2.11.2 Süper Ftalosiyanimler

Susuz uranyum klorürün *o*-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu halkalı yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanim kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane halkalı alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizoidol) kompleksi yani süperftalosiyanim (SPc) elde edilir.

Süperftalosiyanimler 22 π -elektronuna 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 dur. 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. Süperftalosiyanimlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir bant, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir bant gözlenir. Bu bantlar diğer ftalosiyanim türlerinde gözlenen Soret ve Q bantlarının analoglarıdır.



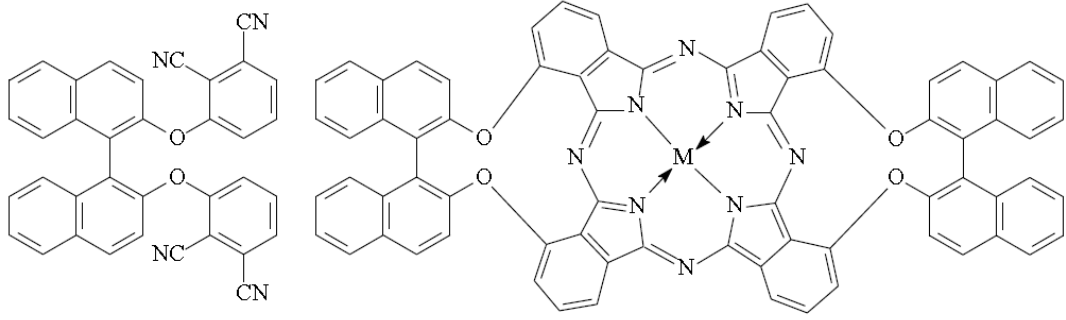
Şekil 2.31 Sübstitue süperftalosiyanim sentezi

Süperftalosiyanimler, kuru DMF'li veya kuru kinolinli ortamda subtitue ftalonitril ile susuz UO₂Cl₂'in siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir. Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür (Şekil 2.31). Genellikle izomerlerin karışımı halinde elde edilirler [82].

2.11.3 Kiral Ftalosiyeninler

Optikçe aktiflik doğanın her yerinde mevcuttur. Porfirinik bileşiklerden hemoproteinler ve klorofiller yıllardır bilinmektedir. Sentetik kiral porfirinler son 20 yıldır yoğun olarak rapor edilmektedir. Buna karşılık ftalosiyeninlerde kirallik hemen hemen incelenmeyen parametrelerden birisidir. Ftalosiyeninler genellikle template reaksiyonlarla sentezlenmektedirler. Bunun sonuçlarından biri ftalosiyeninlerin moleküler yapılarının kontrolünde yaşanan güçlüktür. Ancak, bazı durumlarda kiral ftalosiyeninler, kiral porfirinlerden daha cazip özelliklere sahiptirler. Örneğin, kiral ftalosiyeninler kendiliğinden agregasyona eğilimli olduklarından heliksel iskeleti oluşturmak için tek boyutlu olarak istiflenebilirler. Ayrıca ftalosiyeninlerin sirküler dikroizm (CD) oluşum mekanizmalarını analiz edebilmek porfirinlere göre daha uygundur. Çünkü geçişi sağlayan en uzun dalga boyuna karşılık gelen Q bandı çok daha yoğun ve keskindir. Böylece, bu doğrultudaki çalışmalar kiral ftalosiyeninler üzerinde yoğunlaşmıştır [83].

Son zamanlarda, merkezi simetrik olmayan substitue ftalosiyenin ve türevlerinin hazırlanması ve bunların spektroskopik özellikleri rapor edilmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde kullanılabilen başlangıç bileşiklerinden biri şekil 2.32 deki ftalonitril türevi, ticari olarak bulunan (S)-(-), veya (R) (+)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil ile 3-nitroftalonitrilden elde edilirken herhangi bir optikçe aktiflik kaybı olmamıştır. Bundan daha da önemlisi, bileşiğin yapısında bulunan hacimli grupların sterik engellemelerinden dolayı ftalosiyenin sentez şartlarında, bu bileşik rasemik karışım oluşturmamaktadır. İstenilen izomer dışında herhangi bir izomer oluşmamaktadır. Ayrıca bu bileşiğin diğer izoindolindiimin veya ftalonitril türevleri ile reaksiyona sokulması sonucu yeni bir tür kiral ftalosiyeninler elde edilmektedir [84].



Şekil 2.32 Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılabilecek yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kirale bir ftalosiyanın

Yapılan incelemelerde, bu başlangıç bileşiğinin (S)-(-) formu kullanılarak elde edilen tüm ftalosiyanınların, CD spektrumu bu ftalosiyanınların elde edilen UV-Vis spektrumuyla aynı ve ters yönlü olduğu görülmüştür. Ayrıca optikçe aktif binaftil birimlerinin sayısının artması CD sinyallerinin şiddetini artırdığı belirlenmiştir.

2.11.4 IIB Elementlerini İçeren Ftalosiyanınlar

Çinko Ftalosiyanın (ZnPc):

Çinko ftalosiyanın (ZnPc), kinolin veya 1-bromonaftalen gibi 200 °C'den daha yüksek kaynama sıcaklığı olan çözücülerdeki ftalonitrilden veya çözücü olmadan ftalonitrilin erimesi yoluyla hazırlanır. Genellikle kullanılan çinko bileşiği çinko(II) asetat veya çinko tozu olur. Ftalik anhidrit, üre ve amonyum molibdat(VI) ile çinko(II) asetatın reaksiyonundan yapılabilir. Metalsiz ftalosiyanine metal eklenmesi alkol (butan-1-ol gibi) içinde gerçekleştirilir. Bu reaksiyon bir alkalimetoksit ile katalizlenebilir [85].

Kadmiyum Ftalosiyanın (CdPc):

Kadmiyum ftalosiyanın, metanol içindeki kadmiyum(II) nitrat, hidrokinon ve ftalonitril'e yüksek basınç uygulanmasıyla sentezlenir.

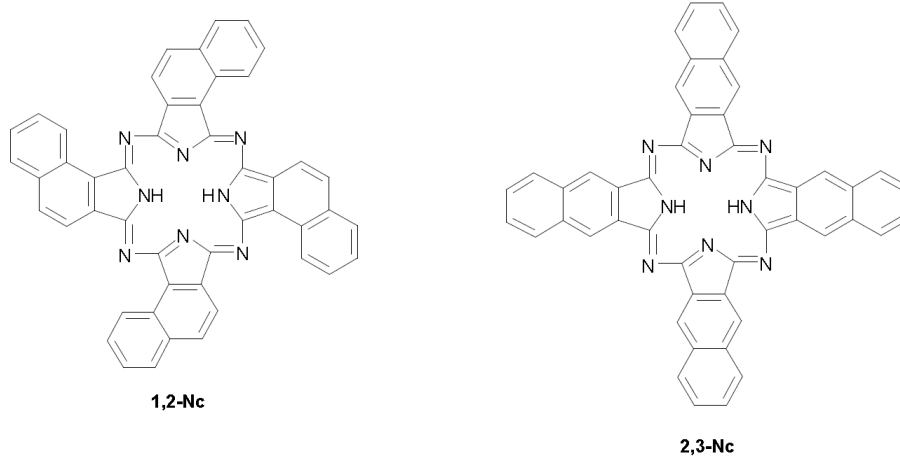
Civa Ftalosiyanın (HgPc):

Civa ftalosiyanın, Li₂Pc ve civa(II) klorit arasındaki metal-lityum değişimi ile elde edilir. Farklı bir çeşit olan, bis(metilciva)ftalosiyanın [Pc(HgX)₂], benzen içindeki metilcivabis (trimethylsilyl)azid ve ftalosiyanın reaksiyonu veya tetrahidrofuran içerisindeki metilciva(II) asetat ve ftalosiyanının ısıtılmasıyla elde edilmektedir [86]. Son

reaksiyonda, civa(II) asetat bileşiği kullanıldığında (1:1) (Hg/Pc) stokiyometrilili polimerik ftalosiyanın elde edilmiştir.

2.11.5 Naftaftalosiyanınlar

Ftalosiyanınların diğeri bir türevi de naftaftalosiyanınlardır ve her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. Işık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. İlave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çeken bu koyu yeşil renkli kristal bileşikler kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar [87].



Şekil 2.33 1,2- ve 2,3-naftalosiyanın

Neoplastik hastalıklar için ümit verici tedavi olan fotodinamik terapide en gerekli bileşen ışığa duyarlı ajanlardır. Bu ajanlar çeşitli kriterleri karşılayan optiksel absorpsiyon spektrumuna sahip olmalıdırlar. Bunlar hemoglobinin ve diğeri doku absorplayıcıları tarafından absorplandığı koyu-kırmızı spektral bölgede olmalıdırlar. Bundan başka fotofiziksel karakteristiğe, kimyasal kararlılığa sahip olmalı, toksit olmaması gerekmektedir. Naftalosiyanınları fotodinamik terapi aracı olarak geliştirilmek üzere araştırmalar yapılmaktadır [88].

2.12 Kullanım Alanları

2.12.1 Kimyasal Sensörler

Literatürde kimyasal sensörlerin farklı tanımları verilmektedir. Kimyasal sensörlerin özellikleri ve gereksinimleri hakkındaki tartışmalar hala devam etmektedir. IUPAC tarafından verilen tanım aşağıdaki gibidir:

“Bir kimyasal sensör; kimyasal bilgiyi yararlı analitik sinyale dönüştüren bir kısımdır. Bu bahsedilen kimyasal bilgi, analitin kimyasal bir reaksiyonundan ya da incelenen sistemin fiziksel bir özelliğinden kaynaklanabilir. Bir kimyasal sensör, analizörün gerekli bir bileşenidir. Kimyasal sensöre ek olarak; analizöre örnek verme, örnek taşıma, sinyal işleme, veri işleme (processing) gibi fonksiyonları gerçekleştiren kısmı içerebilir.

Kimyasal sensörler iki temel kısım içerir:

-Reseptör kısmı

-Transduser kısmı

Bazı kimyasal sensörler, bir membran ayraç (separator) içerebilir. Bir kimyasal sensörün reseptör kısmında, kimyasal bilgi transducer tarafından ölçülebilen enerji şekline dönüştürülür. Transducer kısmı; örnek hakkındaki kimyasal bilgiyi taşıyan, enerjiyi yararlı analitik sinyale dönüştürebilen kısımdır. Böyle olunca transducer seçimlilik göstermez.”

Wolfbeis'e göre; ideal bir kimyasal sensör; kimyasal ya da biyokimyasal bir türün derişimini nicel ve tersinir olarak ölçebilen cihazdır. Genel bir tanıma işlemi ve bu işlemi bir sinyale dönüştürme özeliği vardır. Böyle bir sensör doğrudan örneğin içine daldırılabilir ve ölçüm sonuçları çok kısa sürede gösterilir. Örnek verme, reaktif ekleme ya da seyreltme gerekli değildir.

2.12.2 Boyar Madde ve Pigment

Ftalosiyanın renk tonu aralığı, sınırlı olmasına ve sadece spektrumun maviyeşil kısmını kaplamasına rağmen, mükemmel dayanıklılık (solmama) özellikleri, temiz oluşu ve rengin yoğunluğu, maddenin pek çok alanda kullanılmasını sağlamıştır.

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanimler tekstil dışında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanim üretilmektedir [22].

2.12.2.1 Boya uygulamaları

Hem ftalosiyanim mavi (bakır ftalosiyanim) hem de ftalosiyanim yeşil (klorun 14-16 atomlarını içeren bakır polikloro ftalosiyanim), boya pigmentleri olarak geniş kullanım alanı bulmuştur.

Ftalosiyanim mavi ve yeşil, tüm boya çeşitlerinde bir kullanıma sahiptir; dış boyalar, çeşitli tiplerde emülsiyon boyaları, otomobil cilaları, emayeler. Koyu ya da pastel tonlarda dış ortamın etkilerine karşı mükemmel bir dayanıklılık gösterirler. Kristalize ve floküle olmayan tipleri geliştirilmiştir ki, bu boya sistemlerinin dayanıklılığı uygun biçimde formüle edildiklerinde istenen standartlara uysun.

Ftalosiyanimlerin diğer pigmentlerle karışımı, boya alanında bazı özel kullanımlar bulmuştur. Buna örnek olarak, bakır ftalosiyanimin % 5-75 halojene edilmiş izodibenzatronlarla daha kırmızı bir pigment oluşturmak için karıştırılmasını verebiliriz. Yine, bakır ftalosiyanimin % 33-90 oranında sarı α -aromatik açıl amino antrakinin ile yeşil renk vermek üzere karıştırılmasını; metalik alüminyum ile ya da krom hidroksit -demir hidroksit kombinasyonu ile olağan dışı boya etkileri oluşturmak için karıştırılması örnek verilebilir. Boya ve laklama için uygun olan ftalosiyanimlerin taşıyıcılarda hazırlanan dispersiyonları yıllardır mevcuttur.

Metal ftalosiyanimler, metal yüzeyler üzerinde doğrudan metal ftalosiyanim oluşturarak metal yüzeyleri kaplamada kullanılmaktadırlar. Geniş metal yüzeyler, bunları ftalonitrilin asetondaki çözeltisine daldırıp, kurutup daha sonra metali kapalı bir etüvde yaklaşık 350 °C de ısıtarak metal ftalosiyanimle kaplanabilir. Ayrıca, 310 °C de ftalonitrilin buharına tutarak da kaplama yapılabilir. Kaplama, oldukça dayanıklıdır; rengin tonu kullanılan metale bağlıdır ancak, çoğunlukla kızıl mavidir.

2.12.2.2 Tekstil Uygulamaları

Tekstil baskı mürekkepleri için iyileştirilmiş reçineleri geliştirilmesiyle birlikte, ftalosiyanın pigmentleri, bu tür tekstil uygulamalarında artan bir kullanım alanı bulmuştur. Gessler ve Gans [89], tekstil mürekkeplerini kristalize edici çözücülerini bertaraf edecek şekilde formüle etmişlerdir amaçları bakır ftalosiyanın kristalize tipi rengini yitirmeksizin kullanılabilir olmasını sağlamaktır. Demir ftalosiyanın ya da onun sülfonatu, buharlaşmada bunların gelişmesine yardımcı olmak amacıyla tekne boyları için baskı yardımcısı olarak kullanılmaktadırlar; bu amaçla % 1'i aşmayan (a/a) miktarda tekne boyasında kullanılmıştır.

Tekstil baskı mürekkeplerinin pek çok formülasyonu, ftalosiyanın pigmentlerini genellikle, % 10, % 20 ya da daha fazla pigment içeren, "pat" ya da "hamur" olarak adlandırılan, sulu dispersiyonlar halinde kullanılmaktadır. Sulu dispersiyon halindeki ftalosiyanın pigmentleri, reçine emülsiyonları ile birlikte, kağıt boyamada da kullanılmaktadır. Tekstilin yüzeyinden suda çözünen reçine bağlayıcılar içeren ftalosiyanın pigmentinin uzaklaştırılmasıyla ilgili işlem, kuaterner amonyum bileşiği, kostik soda ve bir alkali metal hidrosülfiti içeren sulu bir dispersiyona kumaşın bastırılmasından ibarettir.

Ftalosiyanın pigmentlerine ait diğer bir tekstil uygulaması ise, iplik eğirmede boyamadır. Asit, alkali ve çözücülere karşı mükemmel dayanıklılıklarından ötürü, ftalosiyanınler çok faydalıdır. Polivinilklorür iplikler, viskoz, bakır amonyum selüloz, naylon "Perlon L" ve "Rilsan"ın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sulu dispersiyonları halinde viskoz için ve çok ince toz edilmiş oldukça kuvvetli boyalar halinde de naylon, "Perlon" ve "Rilsan" için kullanılabilirler.

2.12.3 Baskı Mürekkebi Uygulamaları

Bugün kullanılan ftalosiyanınler, toz edilmesi oldukça güç olan eski ürünlerle kıyaslanırsa büyük bir gelişim olarak kabul edilir. 3 silindirli değirmende 2 geçişle tüm etkinliğinin % 98'ine sahip olacak şekilde geliştirilen tonerler mevcuttur. Reçineli ftalosiyanınler, daha yumuşak mürekkep, daha iyi akış ve gelişmiş bir doku sağlayan ilk ürünlerdi. Hala da bazı mürekkep türleri için kullanılmaktadırlar.

Bakır ftalosiyanınin hem metastabil α -tipi, daha kırmızı tondadır ve kristalizasyonu

arttıran çözücüler içermeyen taşıyıcılarda kullanılabilir. Sabun kaplayıcı baskı (sabunların üstüne yapılan), poster boyaları, karton mürekkepleri ve etiket baskısında kullanılır. Kristalize olmayan hafif klorlanmış α -tipi, hem de daha yeşil olan, ancak, kristalize ve floküle olmayan β -tipi, kristalizasyona yol açan çözücülerle pigmentin temas halinde olabileceği çözücü tipi mürekkeplerde kullanılır. β -bakır ftalosiyanınin bazı türleri floküle olabilir, dolayısıyla, kullanılan sistemdeki flokülasyonun derecesinin tespit edilmesi gerekir. β -bakır ftalosiyanınin, "tavus kuşu tonu" olarak da bilinen bu ftalosiyanınin, 3 ya da 4 renk işlemi mürekkeplerinde kullanılır. Flokülasyon, pigmentle alüminyum p-tersiyer bütül benzoat ya da alüminyum benzoatın çökertilmesi sonucu bertaraf edilir.

Ftalosiyanınin yeşili de, tüm baskı mürekkeplerinde kullanılır. Boya, kristalize olmayan bir boyadır ancak, bazı sistemlerde floküle olabilir. Floküle olamayan tipler de geliştirilmiştir. Yeşilin ton aralığı, son zamanlarda, sarıya doğru genişletilmiştir.

Ftalosiyanıninler, sabuna, aside, deterjana, alkaliye mükemmel bir direnç gösterirler; parafin ve çözücülerde çözünemezler, işığa dayanıklıdırlar. Milori mavisinden iki kat daha güçlüdürler. Tavus kuşu mavisinin Eriyoglisin tipinden 4-7 kez, Ultramarin mavisinden 20 kez daha güçlü boyalardır.

Ftalosiyanıninler, uzun yağ alkidleri, ısı-ayarlı vernikler (buhara dayanıklı), hintyağı, madeni yağ, fleksografik mürekkep taşıyıcıları, parlak cilalar ve taş basma verniklerde mevcuttur. Ftalosiyanıninler, maleik anhidrit ve akrilik asit içeren asit reçinelerine katılabilirler.

Permut [90], ftalosiyanıninlere baskı mürekkebi formülasyonu yapanlar için çekici kılacak özellikleri listelemiştir:

- * Baskı mürekkebi (yayıncılık için): 4 renk baskı için kalıcı mavi.
- * Metal litografi (taş basma): Kimyasal maddeler, yağlar ya da gıda asitleriyle reaksiyona girmez. Çözücüler ve yağlarda sızmaz.
- * Flesografik ve gravür mürekkepleri: Alkoller, esterler ya da ketonlarda sızmaz. Yüksek asit reçineleri ile reaksiyona girmez. Geçirgen filmlerde kalıcıdır.
- * Buhar-ayarlı mürekkepler: Glikollerle sızmaz, fumarik reçinelerle reaksiyona girmez.
- * Litografi: Kalıcı işlem boyasıdır, döküm çözeltileri ile reaksiyona girmez.

* Gıda sarıcalar: Tereyağı ya da diğer gıda yağlarında sızmaz, laktik ve sitrik asitlerle reaksiyona girmez. Balmumu kaplamalarda sızmaz, toksit değildir.

* Sabun sarıcalar: Sabunda akmaz. Sabun ya da alkalilerle etkilenmez.

2.12.4 Reaksiyonlarda Katalizör Etkisi

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metali enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metali ftalosiyanim katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalik işlemlerdir. Bununla birlikte, metali ftalosiyanimin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir.

Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotların yerine MPC ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok MPC oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksite iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferik olarak süstituentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur.

Metali ftalosiyanimler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir.

Ftalosiyanimler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun metali ftalosiyanimlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPC bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metali ftalosiyanimin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz.

CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksite daha sonra da karbon monoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

2.12.5 Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

2.12.6 Elektrofotografi

Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyanimler hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hem de substrat görünen kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir.

Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Üretim zorluklarından ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bıraktı. Bunu takip eden on yıl içinde titanil(oksotitanyum) ftalosiyanimler pazarda en önemli yeri elde ettiler. Bunlar arasında γ -formu en duyarlısı olarak belirtilmiştir. Bir süre önce galyum ftalosiyanim ve alüminyum μ -okso dimer gibi yeni fotoiletken ftalosiyanimler piyasaya sunuldu.

Galyum ftalosiyaniminin dimeri 820 nm'nin altında titanil ftalosiyaniminin γ -formundan biraz daha az duyarlıdır. Fakat 850 nm civarında oldukça iyi duyarlılığa sahiptir. Alüminyum ftalosiyaniminin dimeri 600-650 nm arasında foto duyarlıdır ve kısa dalga boylarında oldukça avantajlıdır ve görüntülemenin çözünürlüğünü geliştirmektedir.

2.12.7 Nükleer Kimyada Uygulamaları

Pc malzemelerinin iyonlaşma radyasyonuna karşı mükemmel kararlılığından dolayı nükleer kimyada çok sayıda kullanıma sahiptirler, MPC'lerin nötronlarla yayılması zenginleşmiş radyonükleotidlerini üretirler (örneğin: ^{64}Cu , ^{60}Co ve ^{90}Mo). Elde edilen radyonükleotidler artık Pc ile şelat oluşturmaz ve filtrasyonla reaksiyona girmemiş MPC ayrılır. Zenginleştirilmiş radyonükleotidler sulu ortamdadır. Bu "Szilard Prosesi" olarak bilinir [91]. Bu tekniği kullanarak çok sayıda farklı nükleotidler üretmek mümkündür, fakat bu tekniğin daha başarılı olması için MPC'nin sülfürik asit içinde metal iyonunu kaybetmemesi gerekir. Çeşitli asidik ortamlar, ZnPc gibi asit etiketli MPC'lerden radyoizotopların hazırlanması için incelenmişlerdir [92].

2.12.8 Gelecekteki Potansiyel Uygulama Alanları

Son zamanlarda ftalosiyanın makrohalkasına redoks aktif bölümler bağlanması üzerine çalışmalar başlamıştır. Bunlara örnek olarak ferrosen, sterik olarak engellenmiş fenoller, tetratiyafulvalen verilebilir [93]. Yüksek iletkenlikte molekül içi yük aktarımı sağlamak için hem elektron verici, hem de elektron çekici kovalent olarak bağlı bir sistem oldukça ilginçtir. Detaylı ve karmaşık molekül modelleme programları arttıkça istenilen yapıda ftalosiyanın türevlerini tasarlama imkanı da artacaktır. Tek kristal düzenli hatasız ftalosiyanın filmlerin yapılmasında yeni tekniklerin araştırılması sürecektir. Bu malzemeler özellikle anizotropik iletkenlik ve fotoiletkenlik çalışmalarında yararlı olacaktır. Ftalosiyanın ile anorganik ya da yarı iletken moleküllerden oluşmuş kompozit malzemelerin özellikleri ve yapımının anlaşılması fotovoltaj cihazların tasarımı için çok önemlidir. Değişken çok tabakalı yapılar gelecek için çok ilgi çekicidir. Moleküler yarı iletken olarak C_{60} gibi, son zamanlarda bulunmuş, elektron çekici fullerenleri bulunduran kompozitler üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır [94]. Bundan başka, ftalosiyanın malzemelerle nano-skala boyutlarında metal ya da yarı iletken parçacıkların birleşimi ilginç elektronik etkiler verir. Çok yakın geçmişte elektronik parçalar büyük bir hızla küçülmüştür. Aynı hız sürerse yakın zamanda bilgisayar işlem parçaları bir ftalosiyanın molekülü olacaktır.

MİKRODALGA YÖNTEMİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLER

3.1 Mikrodalga Teknolojisi

Genellikle endüstriyel uygulamalarda ve kimya laboratuvarlarında reaksiyonlar yağ banyoları, kum banyoları ve ceketli ısıtıcılar gibi geleneksel ısı transfer sistemleri ile ısıtılır. Fakat bu tip ısıtıcılar kullanıldığında kimyasal dönüşümlerin gerçekleşmesi için uzun sürelere ihtiyaç duyulur. Ayrıca ısıtma homojen gerçekleşmediği için reaktifin ve ürünün bozunması gibi durumlarla karşılaşılır. Ancak günümüzde geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkan ve bazı maddelerin elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme özelliğine sahip mikrodalga ile ısıtma sistemi kullanılır [95]. Mikrodalgalar elektromanyetik enerji türüdür. Mikrodalga enerjisi iyon göçü ile ya da dipollerin dönmesiyle moleküler geçişlere sebep olan ve iyonize olmayan radyasyondur. Mikrodalga enerji, bir elektrik alandan ve bir magnetik alandan oluşmasına rağmen, sadece elektrik alan bir maddeyi ısıtmak için enerji transfer edebilir magnetik alandan kaynaklanan etkileşimler önemsizdir.

Elektromagnetik spektrumda mikrodalga bölgesi IR ışınları ile radyo frekansları arasında yer alır. Mikrodalga bölgesi elektromagnetik spektrumda dalga boyu olarak 1 cm^{-1} , frekans olarak 30 GHz-300 MHz aralığına karşılık gelir.

Mikrodalga ile ısıtma sisteminde bazı maddelerin elektromagnetik enerjiyi ısıya dönüştürme özelliğinden faydalanılır. Bu sistem yiyeceklerin ısıtılmasında çok uzun süredir kullanılmaktadır. Fakat kimyada mikrodalga teknolojisinin kullanımı 1970' lerin

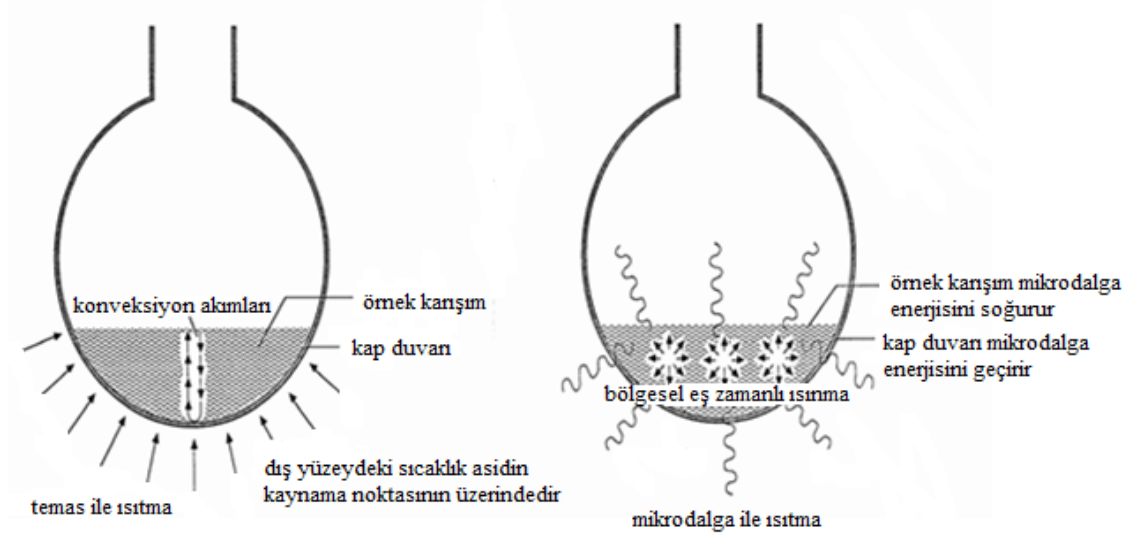
sonunda gerekleŒmiŒtir. Bunun sebebi ısıtma sisteminin çok iyi geliŒmemiŒ olması, tekrar edilebilirlik özelliğinin dŒk olması ve güvenlik problemleridir.

3.2 Mikrodalga ve Mikrodalga ile Isıtma

Mikrodalga ile ısıtma, bazı katı ve sıvıların elektromanyetik enerjiyi ısıya dnŒtrme yeteneğini kullanır. Bu ısıtma Œekli yiyeceklerin ısıtılmasında 50 yılı aŒkın süredir kullanılmaktadır. Ancak organik reaksiyonların gerekleŒtirilmesi için kullanımı, 1980 lerin ortalarına rastlar. Bu teknoloji kimya alanında birçok yeni olanaklar yaratmıŒ, geleneksel yollarla yapılamayan reaksiyonlar yapılmıŒtır. Bu yöntem reaksiyon süresini azaltır, reaksiyon verimini arttırır hatta üzücü kullanımını dahi ortadan kaldırabilir.

Bu alandaki geliŒmeler, mikrodalga yardımlı kimyanın ısı gerektiren birçok reaksiyonda kullanılabileceğini önermektedir. Mikrodalga teknolojisi 1970 lerin sonlarından beri kimya alanında kullanılmaktadır ancak organik kimyada kullanımı 1980 lerin ortalarına rastlar.

Geleneksel olarak kimyasal reaksiyonlar bir dıŒ ısıtma kaynağının kullanıldığı “kondüktif ısıtma” yöntemiyle gerekleŒtirilmiŒtir. Bu yöntemde, ısının zcye ve reaktiflere ulaŒması için önce reaksiyon kabının ısınması gerekir. Kullanılan bu metot oldukça yavaŒtır çünkü kullanılan maddelerin ısı iletkenlikleri dŒktr. Bu nedenle kabı ısıtmak ve ısıyı transfer etmek zaman alır. Konveksiyon akımları nedeniyle bir sıcaklık gradienti (farkı) oluŒur ve sadece ısıtılmak istenen sıvının küçük bir kısmı dıŒardan uygulanan sıcaklığa eriŒebilir. İstenen i sıcaklığa ancak kullanılan materyalin yüzey sıcaklığını gereğinden fazla attırarak ulaŒabiliriz. Mikrodalgalar ise direkt olarak moleküllerle etkileŒir ve sıcaklıkta hızlı bir artıŒa neden olur. Proses, materyallerin ısı iletkenliklerine bağlı olmadığı için ısıtma anlık gerekleŒir. Yani mikrodalgalar kabı ısıtmadan bütün maddeyi eŒ anlı olarak ısıtırlar böylece örnek kaynama sıcaklığına çok hızlı bir Œekilde ulaŒır. Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma Œekil 3.1 de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma

Mikrodalga enerjisinin elektrik alan ve manyetik alan bileşenleri vardır ancak elektrik alan bileşeni maddeyi ısıtmak üzere enerjiyi transfer eder. Manyetik alan bileşeni gizlidir. Mikrodalga fotonlarındaki enerji, moleküler bağlanmanın sağlanabilmesi için gerekli enerjiye göre çok düşüktür. Mikrodalga enerjisi tipik oksijen, hidrojen-oksijen ya da karbon-karbon bağ enerjilerinden düşüktür (0,25-0,01 kJ/mol). Bu nedenle, mikrodalgalar moleküler yapıyı etkilemeyeceklerdir. Moleküllerin uyarılmasında, mikrodalga absorpsiyonunun etkisi tamamen kinetiktir.

Tipik bir reaksiyonda, proses belirli bir potansiyel enerji seviyesine sahip reaktiflerle başlar. Dönüşümü tamamlamak için bu reaktiflerin daha yüksek bir enerji seviyesinde olan geçiş durumuna (kararsız ara ürün) ulaşması gerekir. Potansiyel enerji ve geçiş enerjisi arasındaki fark aktivasyon enerjisini verir. Aktivasyon enerjisini aşan ve uygun doğrultuda çarpışan moleküller ürünlere dönüşür. Moleküllerin bu enerjiyi aşabilmesi için yeterli hıza sahip olması gerekir. İşte mikrodalga enerjisi, aktivasyon enerjisini aşmak ve reaksiyonu tamamlamak için gerekli olan momentumu sağlar [63].

3.3 Mikrodalga Yönteminin Avantajları

Geleneksel yöntemler ile kıyaslandığında, mikrodalga yöntemi ile gerçekleşen reaksiyonlarda ısıtma işlemi çok daha hızlıdır ve ısıtma hızı kolaylıkla değiştirilebildiği için ısı kontrolünde daha kolaydır.

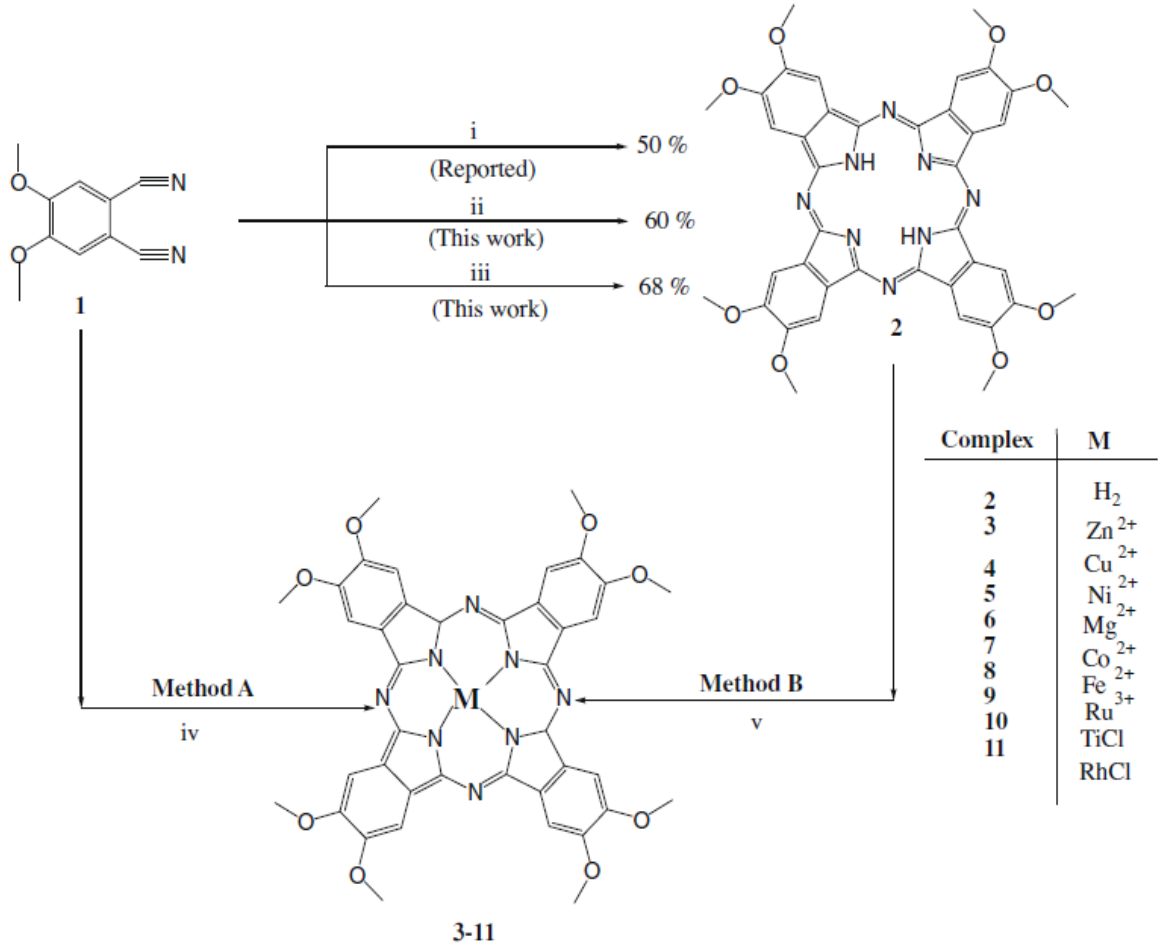
Mikrodalga yöntemiyle ısıtmanın avantajları şu şekilde sıralanabilir:

1. Geleneksel yöntemler ile dıştan içe bir sıcaklık gradienti oluşarak ısıtma sağlanırken mikrodalga ile homojen bir ısınma sağlanabilmektedir.
2. Mikrodalga reaksiyon kabını ısıtmadan sadece istenen reaksiyon karışımını eş zamanlı olarak ısıttığı için ısı kaybına neden olmaz. Reaksiyon kabı ısınmadığı için reaksiyon sistemi etrafında soğutma veya izolasyona gerek kalmaz.
3. Reaksiyon sıcaklığının kontrolü oldukça hızlı yapılabilmektedir ve gerektiğinde anında müdahale edilerek sıcaklık değiştirilebilir.
4. Geleneksel yöntemlerle gerçekleştirilemeyecek reaksiyonların, mikrodalga ile gerçekleştirilme imkanı vardır.
5. Reaksiyon kabı ısınmadığı için aşırı ısınmalara veya yanmalara neden olmamaktadır.
6. Bazı kimyasal reaksiyonlar ve fiziksel işlemler hızlandırılabilir. Mikrodalga ile ısıtma kurutma, ergitme, jelleşme ve benzeri reaksiyonlar için idealdir.
7. Mikrodalga ile yapılan reaksiyonlarda sıcak hava sirkülasyonu, infrared ve vakum sistemleri ile birlikte çalışma imkanı bulunmaktadır. Sirküle edilen sıcak hava ile yüzeye yakın olan suyun kütleden uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Reaksiyon karışımının ortasında serbest hale gelen su buharının dışarıya difüzyonu daha kolay olmaktadır.
8. Çözücüsüz ortamda da çalışma imkanı sağladığı için, ürünlerin saflaştırılması da kolaylaşmaktadır ve bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girmektedirler.
9. Reaksiyon süresi kısaldığı için zaman tasarrufu sağlamaktadır.

3.4 Ftalosiyeninlerin Mikrodalga ile Sentezi

Son yıllarda ftalosiyenin bileşiklerinin bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amaçlanmaktadır. Geliştirilen bu yöntemlerin başında mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelmektedir. Mikrodalga enerjisi 1980 li yılların ortalarından itibaren kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaya başlanmıştır. Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli gerçekleşmektedir. Ayrıca bu reaksiyonlar genellikle çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler [96,95].

Tamer Ezzat Youssef çalışmasında aşağıdaki reaksiyonu gerçekleştirmiştir. Şekil 3.2 de 4,5-dimetoksiftalonitril den çıkılarak metalli ftalosiyenin sentezleri gösterilmektedir. Düşük reaksiyon süresi, yüksek verim ve kolay prosedür nedeniyle bu yöntem klasik yöntemlere tercih edilmektedir. Çizelge 3.1 de elde edilen ürünlerin karşılaştırılması yapılmıştır [97].



Şekil 3.2 Mikrodalga ile yapılan ftalosiyeninlerin sentezi

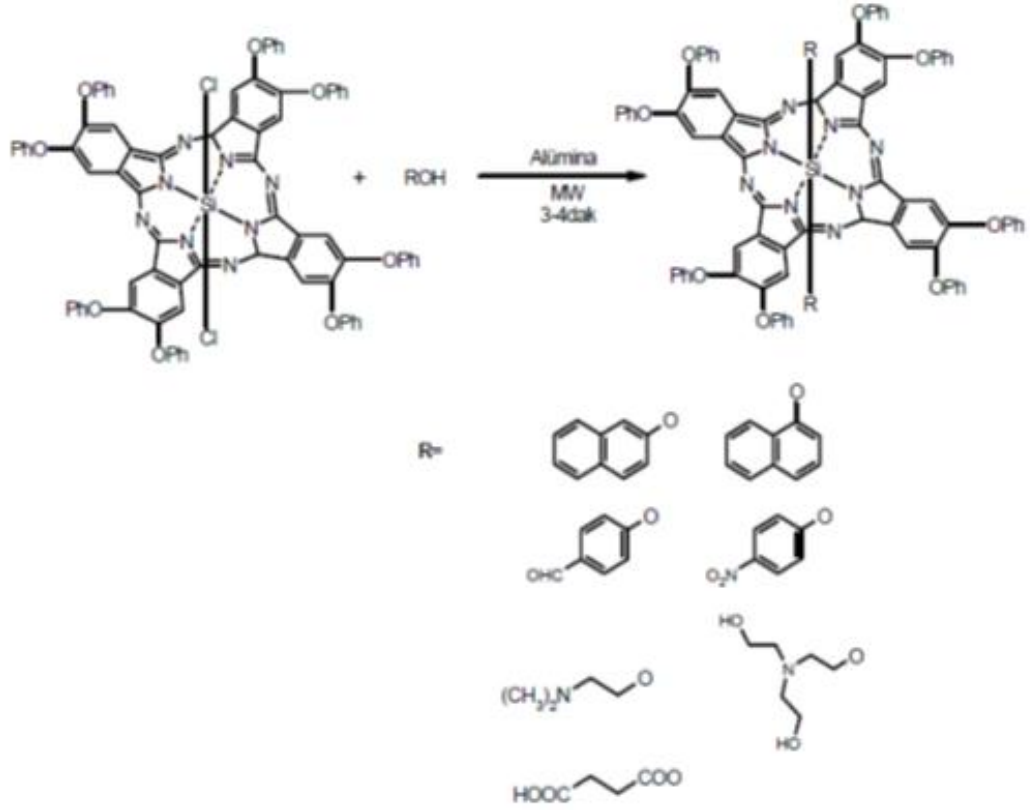
Reaksiyon şartları ve kullanılan maddeler;

- i. DMF, DBU, 150 °C
- ii. hv, 150W, 3,5 sa, 2-ethoxyethanol, 75 °C
- iii. Mikrodalga, 350 W, 8 dk, DMAE
- iv. Mikrodalga, 300-370 W, 5-11 dk, DMAE
- v. Mikrodalga, 350-370 W, 7-10 dk, DMAE

Çizelge 3.1 Metod A ve B den elde edilen ürünlerin verimlerinin ve reaksiyon sürelerinin karşılaştırılması

Kompleks	Metal	Mikrodalga Metodu	Güç (Watt)	Zaman(dk)	Verim(%)
3	Zn	A/B	300-370	8-10	72-78
4	Cu	A/B	330-350	7-8	60-62
5	Ni	A/B	300-350	5-8	80-83
6	Mg	A/B	350	5-7	85-89
7	Co	A	360	10	58
8	Fe	A	360	12	52
9	Ru	A	370	11	45
10	TiCl	A	360	10	40
11	RhCl	A	360	11	52

Giguere ve çalışma arkadaşları sübstitüe ftalosiyanın bileşiğindeki aksiyal klor atomlarını çeşitli alkol gruplarıyla sübstitüsyon reaksiyonlarını mikrodalga enerjisi ile gerçekleştirmişlerdir (Şekil 3.3) [98].



Şekil 3.3 Silisyum ftalosiyanın aksiyal ligandlarının mikrodalga enerjisi yardımıyla sübstitüsüonu

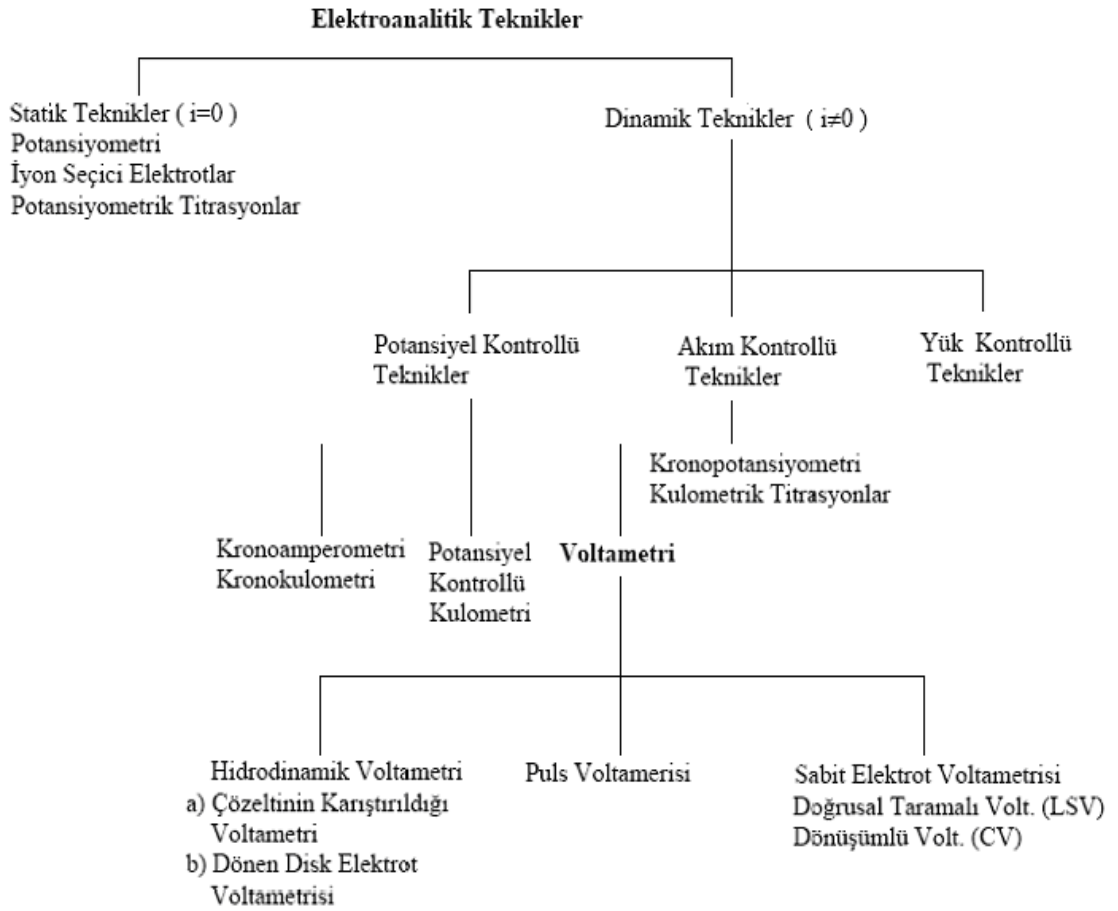
3.5 Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişiklikleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceleyen bilim dalıdır. Genel anlamda elektrokimya elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarını inceler.

Elektrokimya pratikte büyük öneme sahip bir konudur. Bazı metallerin saf eldesi veya yüzeylerinin başka bir metalle kaplanması da elektrokimyasal yöntemlerle yapılır. Bu işlemlerde elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülür ve bu işlem elektroliz olarak bilinir. Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki uygulanarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Daha çok akım olarak ortaya çıkan bu cevap, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Hemen hemen bütün elektrokimyasal

tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur. Bu parametrelere tekniğin adında yer verilir.

Örneğin, voltametri, kronoamperometri, kronokulometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir. Elektroanalitik tekniklerin çok çeşitli sınıflandırılmaları vardır. En yaygın olarak kabul edilen sınıflandırma Şekil 3.4 de şematik olarak verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi elektroanalitik teknikler genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Tekniklerin çok büyük bir kısmında akım gözlenir ve bunlar çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyel ve akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler büyük genlikli veya küçük genlikli olarak uygulanır. Büyük genlikli teknikler diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılır.



Şekil 3.4 Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması

Elektroanalitik teknikler kimyanın birçok alanında kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- * Kantitatif analizler
- * Kalitatif analizler
- * Elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının belirlenmesi
- * Elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların kinetiklerinin incelenmesi
- * Adsorpsiyon olaylarının incelenmesi
- * Standart indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi
- * Denge sabitlerinin bulunması
- * Difüzyon katsayısının bulunması

Elektrokimyasal tekniklerin diğer analitik tekniklere göre avantajları vardır. Bu avantajlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- * Ucuz olması
- * Seçici olması
- * Çok az numune ile çalışılabilmesi
- * Alt tayin sınırının düşük olması
- * Doğrusallık aralığının geniş olması
- * Çok farklı elektrotlarla çalışılabilmesi

3.5.1 Voltametri

Voltametri, Volt-am(pero)-metri kelimesinden türetilmiş olup, elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyelin sonucu olarak meydana gelen kimyasal değişim nedeniyle hücreden geçen akımın ölçüldüğü tekniklerin genel adıdır. Elde edilen akım-potansiyel eğrisine voltamogram adı verilmektedir. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına neden olan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve sinyalin zamana bağlı olarak değişmesi sinyalin dalga şeklini verir.

Bu teknik, fiziko, organik, inorganik ve biyokimyacılarca çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorbsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde

oluşan elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi amaçlar için kullanılır. Elektroanalitik çalışmalarda potansiyel tarama tekniği çok fazla kullanılır. Çalışma elektrotunun potansiyeli dE/dt sabit tarama hızında düzgün olarak değiştirilir. Elektrot yüzeyindeki herhangi bir reaksiyon akım-potansiyel eğrileri ile tanımlanabilir. Potansiyel tarama tekniklerinde genelde sabit elektrotlar kullanılır ancak bazen deneysel şartlar da dikkate alındığında hareketli elektrotlar da kullanılmaktadır [99].

Voltametri çeşitlerini aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür:

1. Doğru akım voltametrisi
2. Puls voltametrisi
 - a) Normal puls voltametrisi
 - b) Diferansiyel puls voltametrisi
 - c) Kare dalga voltametrisi
3. Potansiyel tarama teknikleri
 - a) Doğrusal taramalı voltametri
 - b) Dönüşümlü voltametri
4. Sıyırma voltametrisi
5. Alternatif akım voltametrisi

Voltametri deneyleri üçlü elektrot sisteminde gerçekleşir. Potansiyeli değişen elektrot, çalışma elektrodu adını alır. Çalışma elektrodu; incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur ve işlevi elektrokimyasal ölçüm bölgesini oluşturmaktır. Çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesinden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akıma anodik akım denir. Bu elektrotlar amaca bağlı olarak soy (inert) veya soy olmayan metallerden seçilebilir. GC, Pt, Au, HMDE ve MFE voltametricide tercih edilen çalışma elektrotlarıdır.

Genel anlamda bir çalışma elektrodu;

* İletken olmalı,

* Çalışılan potansiyel aralığında inert olmalı,

* Negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı,

* İstenilen şekil kolaylıkla verilebilir ve kolay işlenebilir olmalıdır.

Potansiyeli deney süresince sabit kalan elektrot, referans elektrottur. Bu elektrot polarizlenmeyen elektrot olarak da tanımlanır. Referans elektrodun potansiyeli yeterince sabit olup, pil hücrelerinde potansiyeli ölçülen diğer elektrotlara kıyasla bir karşılaştırma görevi görür. Yeterince sabit teriminden kasıt, potansiyelindeki değişimin; akım, zaman ve değişkenlerdeki değişimlerden minimum ölçüde etkilenmesidir. Bu elektrotlar genel olarak ikinci türden metalik elektrotlar olarak bilinirler. Referans elektrot olarak Ag/Ag^+ , $Ag/AgCl$, SHE ve SCE yaygın şekilde kullanılır.

Bu niteliklerin bazılarında sahip olmayan standart hidrojen elektrodunun referans elektrot olarak kullanılması uygulamada güçlük çıkarır. Bu yüzden civa ve gümüş gibi bir metal ile o metalin az çözünen bir tuzundan yapılmış elektrotların referans elektrot olarak kullanılması daha uygundur [100].

Üçüncü elektrot yardımcı elektrottur; bir diğer ifadeyle karşıt elektrottur. Görevi, elektronlar için kaynak veya havuz oluşturmak ve böylece pilden akımın geçmesini sağlamaktır. Çoğunlukla potansiyeli ölçülmez ve bilinmez. Genellikle soy metallerden seçilir.

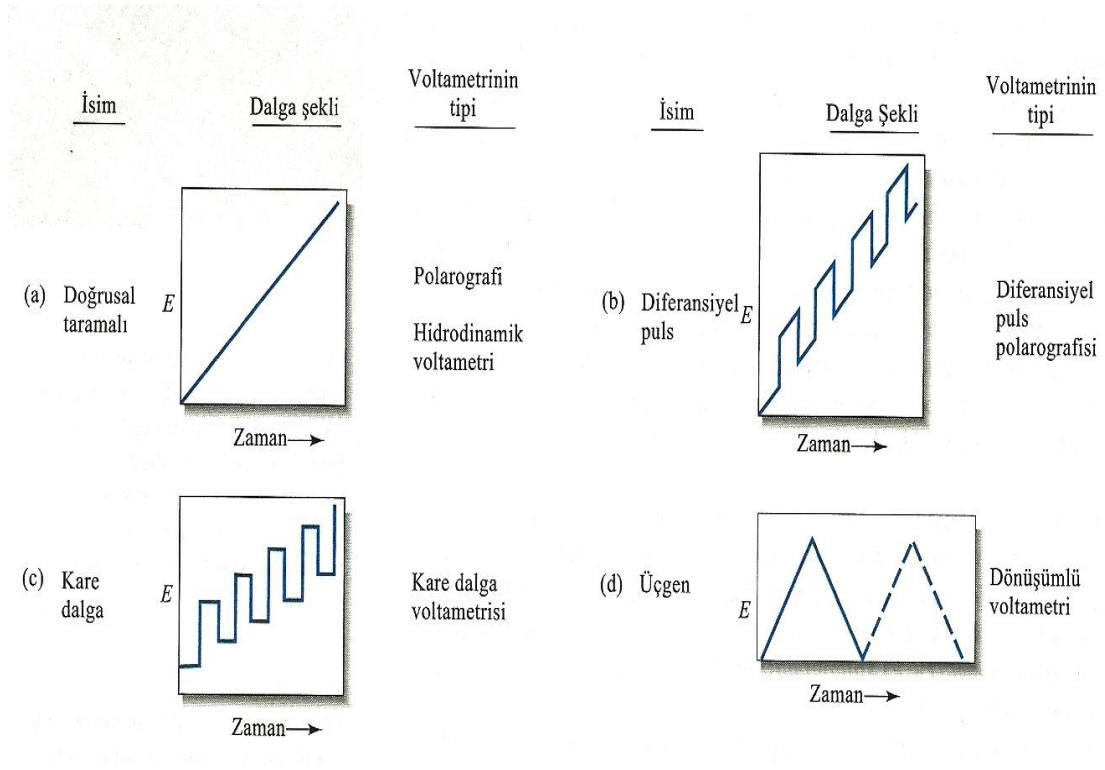
Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır ve bu sırada bir elektrot tepkimesi olur, yani akım geçer. Voltametrik hücrede yer alan ve alanı çok küçük olan bir mikro çalışma elektrodu ile bir karşılaştırma elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen potansiyelle karşı, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot (iki elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu) arasındaki akım ölçülür. Voltametri, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek potansiyel aralığının sınırları, kullanılan çalışma elektrodu, çözücü ve elektrolitin türlerine bağlıdır.

Reaksiyonların ortamda gerçekleşmesinin istenmediği durumlarda elektroliz ortamında inert bir gaz, genellikle N_2 , uzun bir süre geçirilmelidir.

Genel voltametrik ölçümler için kullanılan elektrokimyasal hücreler, 5-50 mL çözelti ile çalışabilecek şekilde yapılmıştır. Teflondan yapılmış kapağa elektrotlar takılır. Bir ince boru yardımıyla çözülden N₂ gazı geçirilir. Hücre, yüzeyde adsorpsiyon yapmayan camdan imal edilmiştir. Sıcaklık kontrolünün gerektirdiği ölçümlerde hücrenin dış kısmında suyun dolaşmasına izin veren özel hücreler kullanılmaktadır.

Voltametrizde, çalışma elektrodunun voltajı, sistematik olarak değiştirilirken, akım ölçülür. Elektroda, zamana göre değişimi çok farklı voltajlar uygulanabilir ve voltaj-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denir. Bu sinyallerin en basiti, çalışma elektrodunun potansiyelinin zamanla doğrusal değiştirildiği doğrusal taramadır. Tipik olarak, çalışma elektrodunun potansiyeli 1-2 volt değiştirilir. Yaygın kullanılan diğer dalga formları pulslu dalga formları ve üçgen dalga formlarıdır. Voltametrizde en çok kullanılan dört uyarma sinyalinin dalga şekli, Şekil 3.5 de verilmiştir. Klasik voltametrik uyarma sinyali, Şekil 3.5 (a) da gösterilen doğrusal taramadır; burada, hücreye uygulanan dc potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde arttırılır. Bu sırada, hücrede oluşan akım uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir.

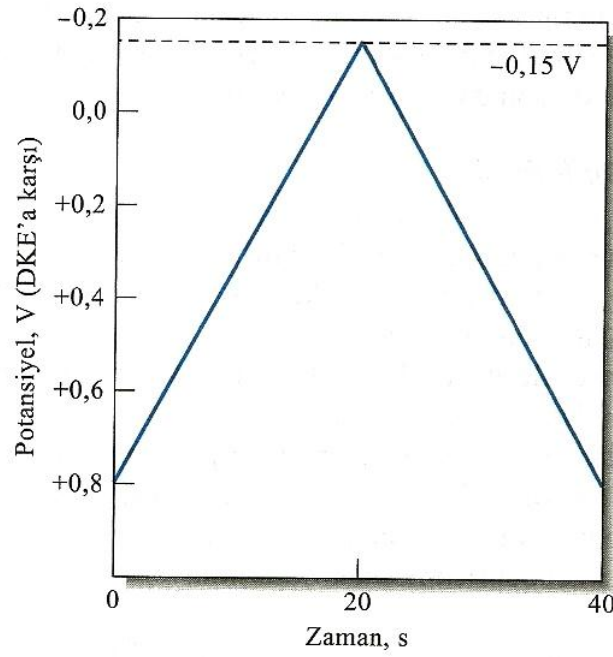
Şekil 3.5 (b) ve 3.5 (c) de iki tane puls tipi uyarma sinyali görülmektedir. Akımlar, bu pulsların ömrü süresince, çeşitli alanlarda ölçülür. Potansiyeli Şekil 3.5 (d) de görülen üçgen sinyallerde, biri maksimum biri de minimum iki değer arasında değişir. Bu artma-eksilme süreci ard arda tekrarlanırken, potansiyelin bir fonksiyonu olarak akım ölçülür.



Şekil 3.5 Voltametri de kullanılan ve potansiyelin zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri

3.5.2 Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV), önemli ve yaygın kullanılan bir elektroanalitik tekniktir. Nicel amaçla kullanımı seyrek olmakla beraber, yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının incelenmesinde, reaksiyon ara ürünlerinin gözlenmesinde ve elektrotlarda oluşan ürünlerin oluşum sonrası reaksiyonlarını yakalamada çok yaygın olarak uygulanabilmektedir. CV yönteminde, uygulanan potansiyel, önce bir yönde, sonra ters yönde taranırken akım ölçülür. Bir CV deneyinde tek bir tam döngü, bir yarım döngü veya birçok döngü kullanılabilir. Dönüşümlü voltametri de ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istenildiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi, birçok kez de yapılabilir.



Şekil 3.6 Dönüşümlü voltametri uyarma sinyali

Bir CV deneyinde, küçük boyutlu durgun bir elektrot, durgun bir çözeltide, Şekil 3.5 de görülene benzer dalga formuna sahip bir potansiyel değişimi uygulanarak, bir akım sinyali vermesi sağlanır. Üçgen dalga formu, ileri ve bunun tersi yöndeki potansiyel taramasını temsil eder. Şekildeki örnekte, potansiyel önce +0,8 V'dan -0,15 V'a (Standart Kalomel Elektroda karşı) değiştirilir; sonra tarama yönü ters çevrilip potansiyelin başlangıçtaki +0,8 V değerine geldiği yerde tarama durdurulur. Bu örnekteki tarama hızı, her iki yönde de, 50 mV/s dir. Çoğu zaman bu döngü defalarca tekrarlanır. Taramanın ters döndüğü potansiyellere (bu örnekte -0,15 V ve +0,8 V) dönüş potansiyeli denir. Belli bir deneyde, dönüş potansiyelleri, bir veya daha çok sayıda türün difüzyon kontrollü yükseltgenmesini veya indirgenmesini gözlemeyi mümkün kılacak şekilde seçilir. İlk taramanın yönü, numunenin bileşimine bağlı olarak, şekilde görüldüğü gibi, negatif yönde olabileceği gibi bunun tersi de olabilir. Daha negatif potansiyellere doğru gidilerek tarama yapılıyorsa, buna ileri tarama; diğer yöndekine de geri tarama denir. Tarama süreleri 1 ms veya daha kısa değerlerden başlar; 100 s veya daha uzun değerlere çıkabilir. Şekil 3.5 teki örnekte, döngü süresi 40 saniyedir.

Dönüşümlü voltametri tekniğinde, tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişiminden adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım sayısına eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının var olup olmadığı ve varsa büyüklüğü belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilip, kinetik veriler de elde edilebilir.

Dönüşümlü voltametri, organik ve anorganik kimyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektroaktif türler içeren sistemleri incelemek için akla gelen ilk teknik budur. Çoğu zaman indirgenme/yükseltgenme reaksiyonlarındaki ara ürünlerin dönüşümlü voltamogramlarla yakalanması mümkün olmaktadır. Bu yöntemde, çoğu zaman platin elektrot kullanılır. Negatif potansiyeller bölgesinde, cıva film elektrotlar tercih edilebilir. Diğer yaygın çalışma elektrotları arasında, camı karbon, altın, grafit ve karbon pasta elektrotlar sayılabilir.

Dönüşümlü voltametri tekniğinin başlıca kullanım alanları:

- Kantitatif analizler,
- Yüzey modifikasyonu,
- Elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin incelenmesi,
- Çeşitli fizikokimyasal sabitlerin bulunması (D , n , i , K , E , $\alpha...$),
- Adsorpsiyon olaylarının incelenmesi,
- Elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi
- Kompleks yapıların belirlenmesi

3.5.3 Kare Dalga Voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri geniş genlikli bir diferansiyel tekniktir. Basamakların üst üste binleştirildiği simetrik bir kare dalganın birleştirilmesiyle oluşan bir dalga şeklindedir. Her bir kare dalga dönüşümü için bir ileri yöndeki pulsun sonunda ve bir de ters yöndeki pulsun sonunda olmak üzere akım iki kez örneklenir. Voltamogram mükemmel bir duyarlılık ve etkin bir ayırmayla sonuçlanır. Tayin sınırı yaklaşık 10^{-8} M dir. Kare dalga

voltametrisinin en büyük avantajı hızlı olmasıdır. Sonuç olarak analiz süresi çok belirgin bir şekilde azalır ve tüm polarogram birkaç saniye içinde kaydedilir. DPV ile karşılaştırılırsa; DPV'de analiz süresi yaklaşık üç dakikadır. Hızlı tarama sayesinde tek bir cıva damlası üzerinde tüm voltamogram kaydedilir. Tekniğin hızı, pek çok klinik uygulamalarında istenildiği gibi analizlenen örnek sayısını artırmaya izin verir.

3.5.4 Spektroskopik Yöntemler

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Kuantum kuramına göre atomlar, ancak elektron konfigürasyonuna ve dış elektronlarının belirli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine bağlı belirli potansiyel enerji düzeylerinde bulunabilirler. Elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri ile ilgili atomik spektrumlar belirlenmiştir.

Atomlar, elektromanyetik ışımayı absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden (temel düzey) uyarılmış düzeylere geçerler; bu geçişlerle ilgili olarak söz konusu atomun absorpsiyon spektrumları da belirlenmiştir. Elektromanyetik ışımayı absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden (temel düzey) uyarılmış düzeylere geçmiş olan atomlar, temel düzeye dönüş sırasında ultraviyole veya görünür bölge sınırları içinde ışımaya enerji yayırlar (emisyon). Her atom için emisyon spektrumu da belirlenir.

Moleküller de atomlarda olduğu gibi uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorplayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller bu kararsız durumdan fazla enerjilerini yayarak kurtulurlar (moleküler emisyon) ve böylelikle atomik spektrumlarından daha karmaşık olan moleküler spektrumlar elde edilirler [101].

Sıkça kullanılan spektroskopik yöntemler şunlardır:

- Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi
- Floresans ve fosforesans spektroskopisi
- Atomik absorpsiyon spektroskopisi
- Atomik emisyon ve atomik floresans spektroskopisi

- İnfared (IR) spektroskopisi
- Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi
- Kütle spektroskopisi

DENEYSEL ÇALIŞMALAR**4.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar****4.1.1 Kullanılan Kimyasallar**

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler

MADDE ADI
Aseton
Çinko(II)asetat
Diklorometan
<i>N,N</i> -Dimetilformamid
DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-ene)
Etil alkol
n-Hekzan
Propargil alkol
Potasyum karbonat
Kloroform
Kobalt(II)asetat
Metil alkol
3-Nitroftalonitril
Dimetil sülfoksit
Tetrahidrofuran
n-Pentanol

4.1.2 Kullanılan Cihazlar

Infrared spektrumları (FT-IR) 'Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (ATR)' spektrofotometresinde alındı.

Mor ötesi (UV) spektrumları 'Agilent 8453 UV-Vis spectrophotometer' spektrofotometresinde alındı.

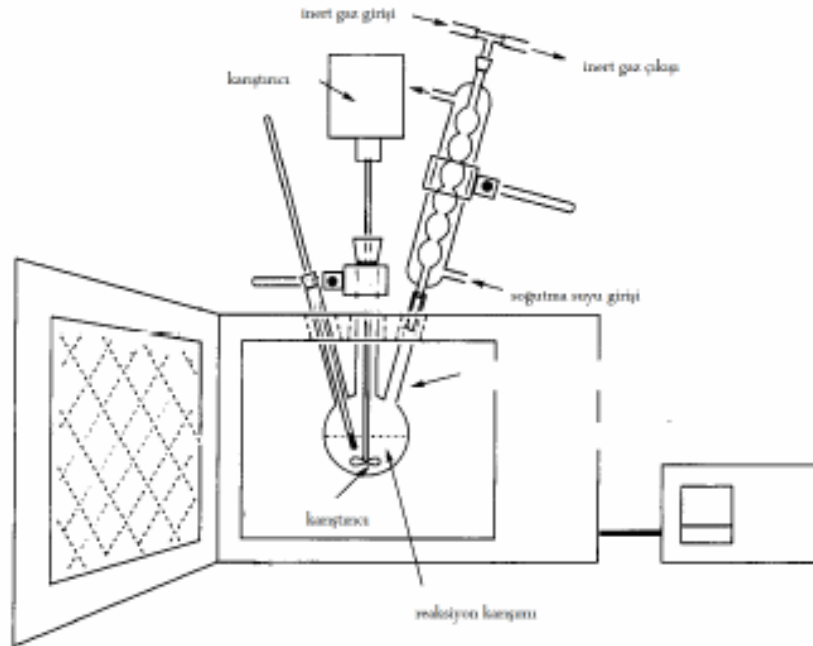
Kütle spektrumları 'Agilent 6890N GC-System-5973 MSD, Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS' ve 'Micro TOF ESI-MS' cihazı ile ölçüldü.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları (^1H NMR, ^{13}C NMR) 'Bruker Ultra Shield Plus 500 MHz' cihazı ile alındı.

Erime noktası tayini 'Electrothermal Gallenkamp Apparatus' cihazı ile yapıldı.

Elektrokimyasal çalışmalarda 'Gamry PCI4G750-43082 Model poentiostat/galvanostat' cihazı kullanıldı.

Ftalosiyanınlerin mikro dalga sentezinde BEKO MD marka ev tipi mikrodalga fırın kullanıldı.

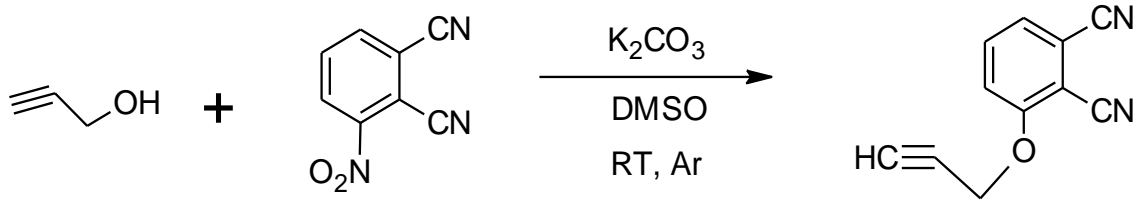


Şekil 4.1 Modifiye edilmiş ev tipi mikrodalga fırın

4.2 Deneysel Yöntemler

4.2.1 3-(2-propiniloksi)-ftalonitril Sentezi (1)

3-nitroftalonitril (0,100 gr, 0,55 mmol) azot gazı altında DMSO (10 ml) ile çözülerek üzerine 2-propin-1-ol (0,389 gr, 6,94 mmol) eklenmiştir. Daha sonra oda sıcaklığında 15 dk karıştırılarak üzerine susuz potasyum karbonat (0,679 gr, 9,83 mmol) ilave edilmiştir. Reaksiyon 3 saat daha azot atmosferinde karıştırıldıktan sonra tekrar susuz potasyum karbonat (0,3994 gr, 2,89 mmol) ilavesi yapılmıştır ve 24 saat daha karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımına 24 saat sonra tekrar susuz potasyum karbonat (0,3994 gr, 2,89 mmol) eklenerek reaksiyon karışımı 26 saat daha karıştırılmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen karışım 100 ml saf su içerisinde çöktürülerek ve santrifüj yapılmıştır. Santrifüj işleminde sulu kısım atılarak çöken kısım saf su, etanol ve hekzan ile yıkanmıştır ve vakumda kurutulmuştur. Elde edilen ham ürün silika jel kullanarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Yürütücü olarak sırasıyla metanol ve kloroform kullanılmıştır. Kapalı formülü $C_{11}H_6N_2O$ ve molekül ağırlığı 182,18 olan açık sarı renkli bileşiğin (1) E.N. 163 °C olup erişilebilen verim % 81 dir.

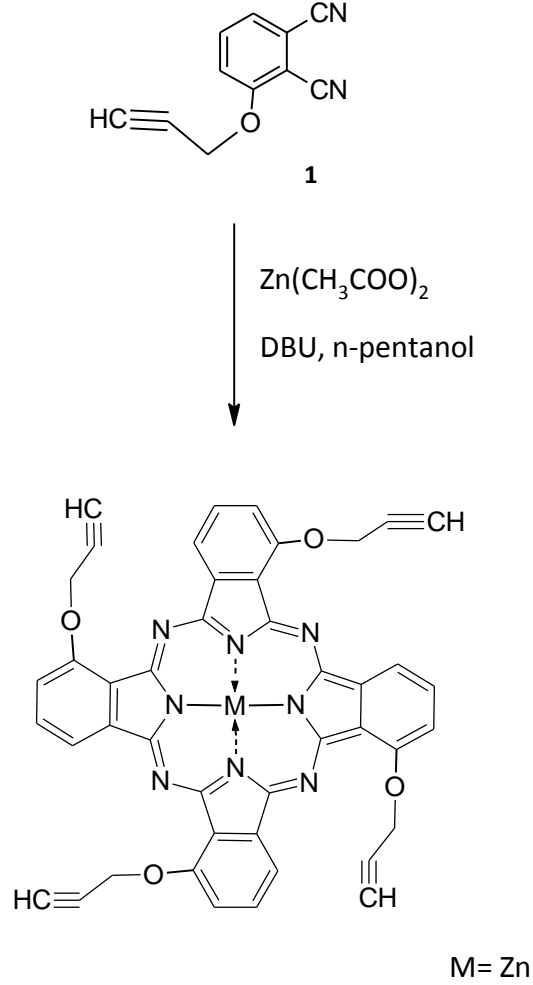


Şekil 4.2 3-(2-propiniloksi)-ftalonitril Sentezi

4.2.2 1,8,15,22-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanimato çinko(II) Sentezi (2)

1 no' lu bileşik (0,100 gr, 0,55 mmol), susuz çinko asetat (0,02532 gr, 0,138 mmol) ve DBU (0,18 ml) ile kuru pentanol (2 ml) reaksiyon tüpü içerisinde ve azot atmosferi altında 160 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil renkli karışım 100 ml n-hekzana damlatılarak çöktürülmüştür. Çökelmiş olan ham ürün hekzan ve metanol ile yıkanarak süzümüştür. Son olarak yeşil renkli

olan ham ürün silika jel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Yürütücü çözücü olarak THF kullanılmıştır. Kapalı formülü $C_{44}H_{24}N_8O_4Zn$ ve molekül ağırlığı 794,1 olan bileşiğin (2) E.N. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ üzerinde olup erişilebilen verim % 74 tür.

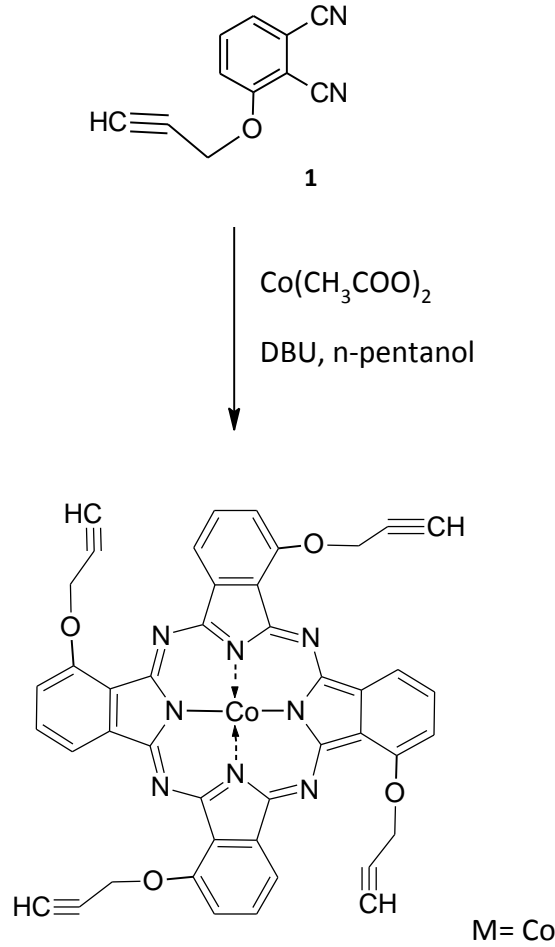


Şekil 4.3 1,8,15,22-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanimato çinko(II) Sentezi (2)

4.2.3 1,8,15,22-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanimato kobalt (II) Sentezi (3)

1 no' lu bileşik (0,100 gr, 0,55 mmol), susuz kobalt asetat (0,0246 gr, 0,138 mmol) ve DBU (0,18 ml) ile kuru n-pentanol (2 ml) reaksiyon tüpü içerisinde ve azot atmosferi altında $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığına

soğutulan yeşil renkli karışım 100 ml n- heksana damlatılarak çöktürülmüştür. Çökelmiş olan ham ürün heksan ve metanol ile yıkanarak süzölmüştür. Son olarak yeşil renkli olan ham ürün silika jel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Yürütücü çözücü olarak THF kullanılmıştır. Kapalı formülü $C_{44}H_{24}N_8O_4Co$ ve moleköl ağırlığı 787,6 olan bileşiğin (**3**) E.N.300 °C üzerinde olup erişilebilen verim % 63 tür.

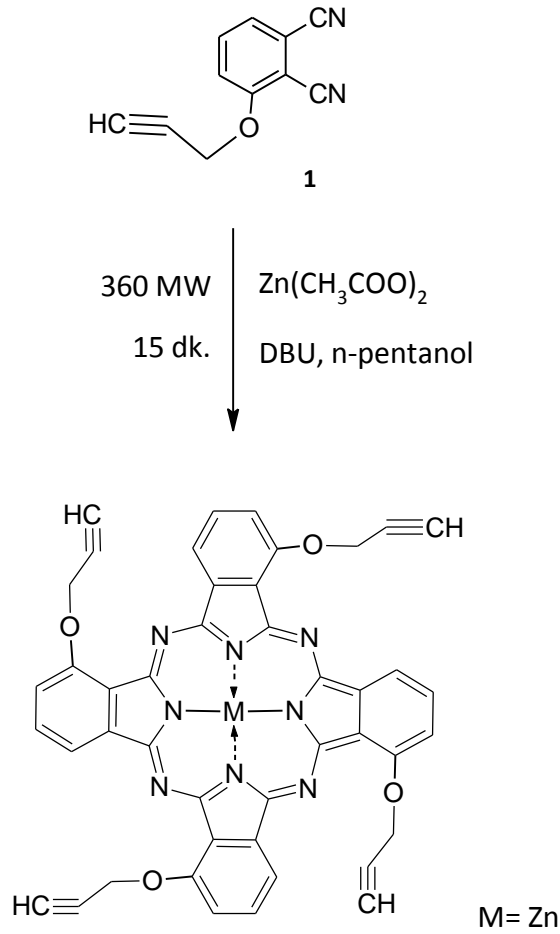


Şekil 4.4 1,8,15,22-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi (**3**)

4.2.4 Mikrodalga Yöntemiyle 1,8,15,22-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanimato çinko(II) Sentezi (**4**)

Bileşik **1** (0,100 gr, 055 mmol), susuz çinko asetat (0,02532 gr, 0,138 mmol) ve DBU (0,18 ml) ile kuru pentanol (2 ml) reaksiyon tüpü içerisinde ve azot atmosferi altında 15

dk boyunca 360 W mikrodalgaya maruz bırakılarak reaksiyon tamamlanmıştır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil renkli karışım 100 ml n-hekzana damlatılarak çöktürülmüştür. Çökelmiş olan ham ürün hekzan ve metanol ile yıkanarak süzölmüştür. Son olarak yeşil renkli ham ürün silika jel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Yürütücü çözücü olarak THF kullanılmıştır. Kapalı formülü $C_{44}H_{24}N_8O_4Zn$ ve moleköl ağırlığı 794,1 olan bileşiğin (4) E.N. 300 °C üzerinde olup erişilebilen verim % 81 dir.

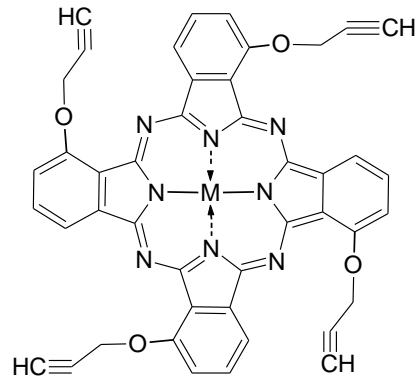
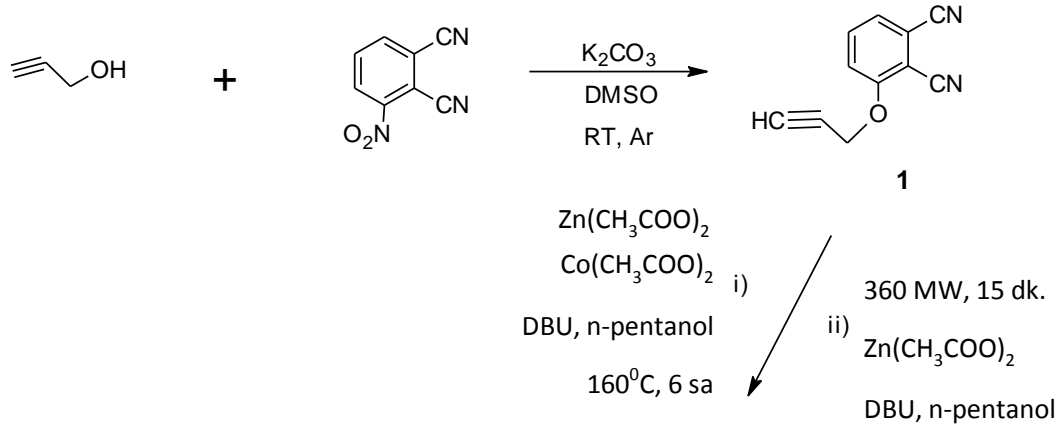


Şekil 4.5 Mikrodalga Yöntemiyle 1,8,15,22-tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanimato çinko(II) sentezi (4)

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

Tez çalışması üç kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmı non-periferel pozisyonda alkil grubu ihtiva eden yeni ftalosiyeninlerin sentezlerini içermektedir. Bunun için $-C\equiv C-H$ grubuna sahip propargil alkolün, 3-nitroftalonitrildeki NO_2 grubu ile yerdeğiştirme yeteneğinden yararlanılarak yeni ftalonitril türevi sentezlenmiştir ve ftalosiyenin türevlerine geçilmiştir. Bu amaçla 3-nitroftalonitril, propargil alkol ile K_2CO_3 varlığında susuz DMSO içerisinde reaksiyona sokulmuştur ve 3-(2-propiniloksi)-ftalonitril (**1**) olarak adlandırdığımız ftalonitril türevine ulaşılmıştır. Daha sonra bu ftalonitril türevinin uygun metal tuzları ile ve klasik metot tetra sübstitüe metalli ftalosiyeninler sentezlenmiştir ($M=Zn, Co$). Çalışmanın ikinci kısmında ise $Zn(CH_3COO)_2$ tuzu ve n-pentanol varlığında mikrodalga fırında gerçekleştirilen reaksiyonu ile hedeflenen çinko ftalosiyanine geçilmiştir. Çalışmanın üçüncü yani son kısmında ise klasik metotla sentezlenen çinko ve kobalt ftalosiyeninlerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Yeni bileşiklerin yapıları FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis ve kütle gibi spektral veriler kullanılarak karakterize edilmiştir. Hedeflenen ftalonitril türevinin sentezi ve yeni metalli ftalosiyeninler şekil 5.1 de görülmektedir.



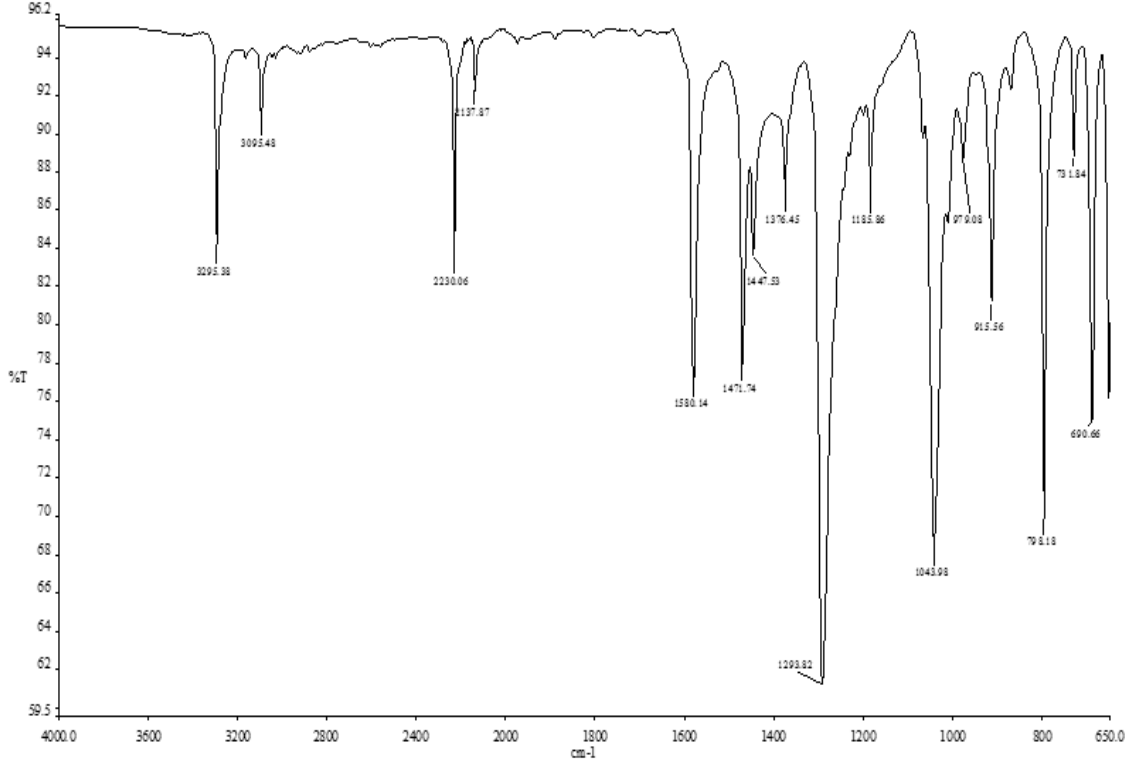
i:Klasik metod ile sentez

M= Zn(**2**, **4**), Co(**3**)

ii:Mikrodalga metodu ile sentez

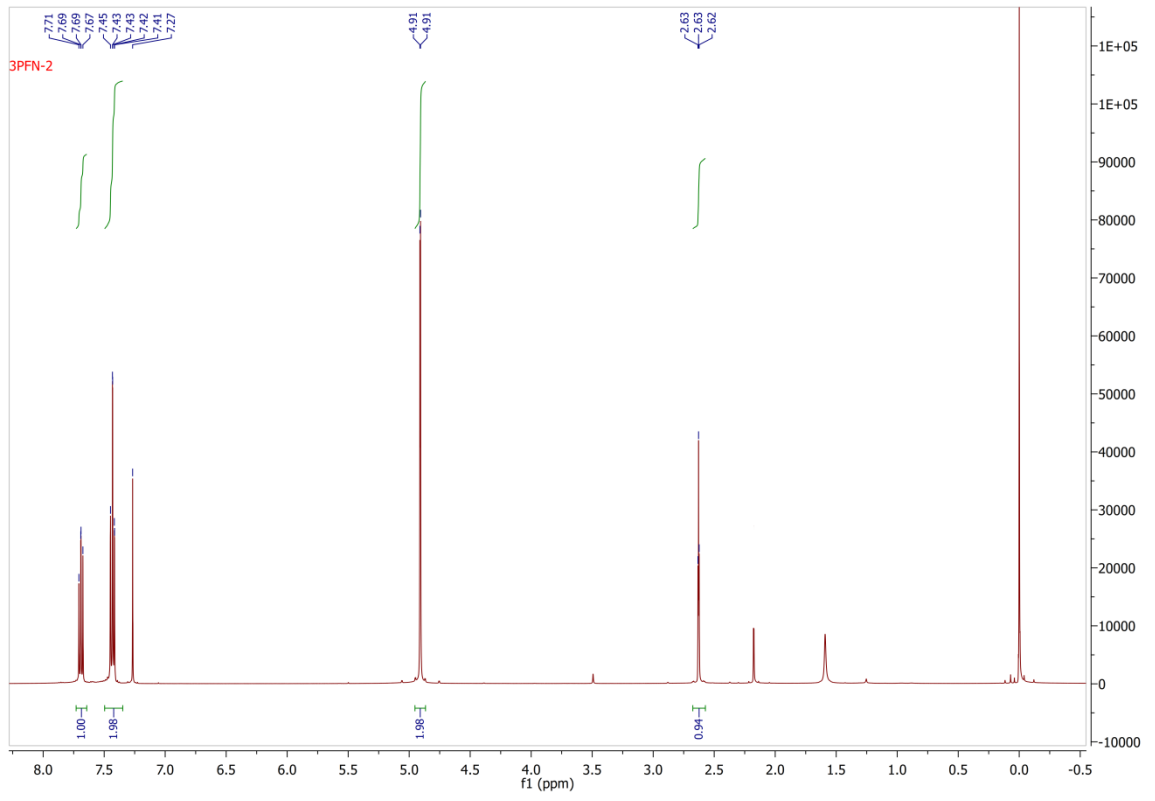
Şekil 5.1 Bileşik **1**, **2**, **3** ve **4** ün sentezini gösteren reaksiyon şeması

1 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilmesi 2230 cm^{-1} de tek pik halinde çıkarken, $\text{-C}\equiv\text{C-H}$ gerilmesi 2137 ve 3295 cm^{-1} de, -C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri $1298\text{-}1043\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Ayrıca alifatik -C-H_{al} gerilmeleri 2997 cm^{-1} ve aromatik -C-H_{ar} gerilmeleri $3120\text{-}3077\text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkmıştır. Bileşik **1** oluşurken 3300 cm^{-1} de geniş -OH bandı kaybolmuştur (Şekil 5.2).

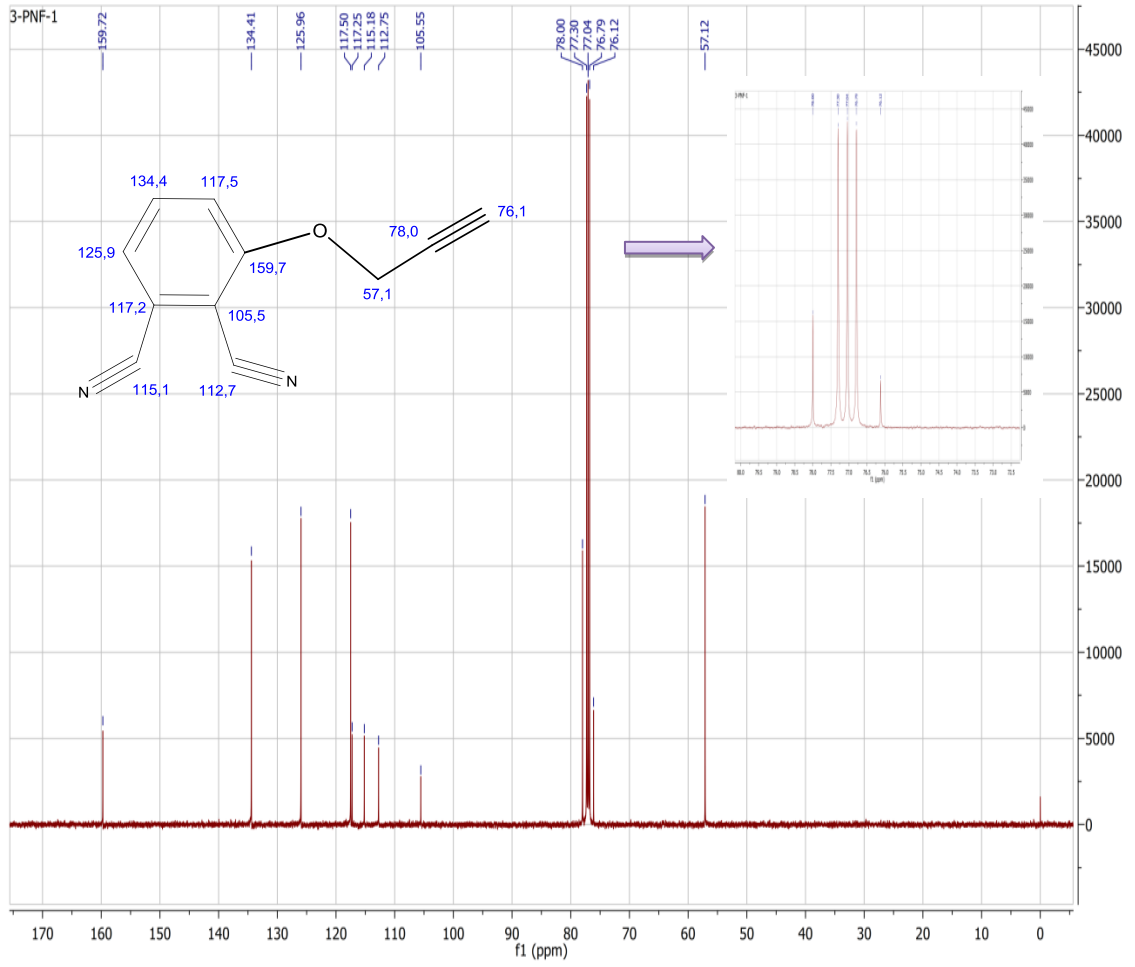


Şekil 5.2 **1** Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR)

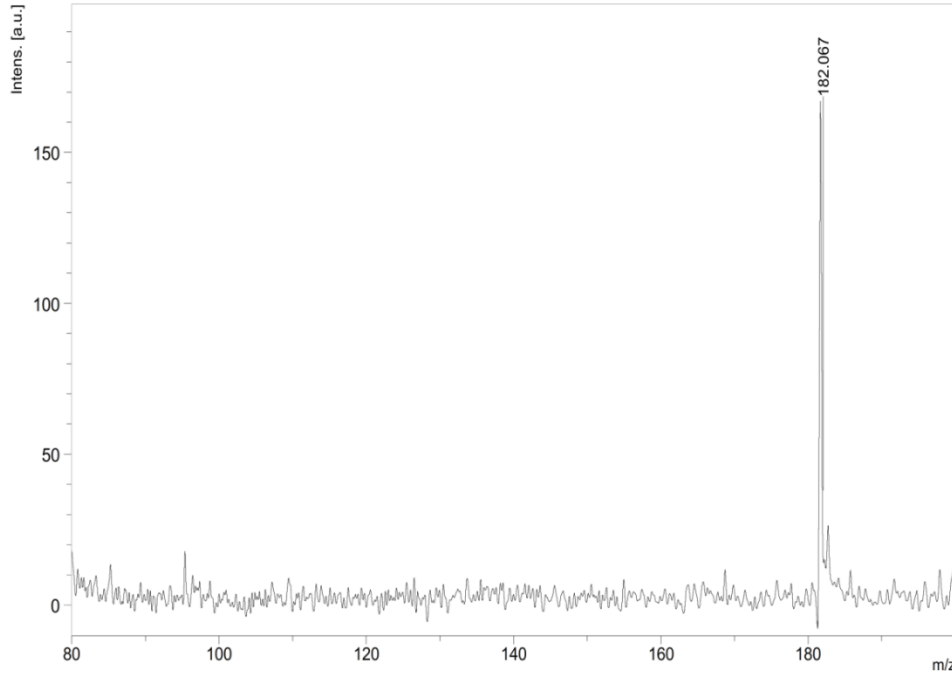
1 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonların toplam integrasyonu 3 olup 7,71-7,67 ppm, 7,45-7,41 ppm aralığında görülmektedir. $-\text{CH}_2-\text{O}$ protonu 2,63 ppm civarında 1 proton ve $-\text{C}\equiv\text{CH}$ protonu 4,91 ppm civarında 2 protonun integrasyonu olarak açığa çıkmaktadır (Şekil 5.3). **1** bileşiğinin ^{13}C NMR verisi ^1H NMR spektrum sonucunu doğrulamıştır (Şekil 5.4). Şekil 5.5 de **1** bileşiğinin ESI-MS (70 eV) spektrumunda m/z 182 de $[\text{M}]^+$ temel piki gözlenmiştir.



Şekil 5.3 1 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 5.4 1 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 5.5 **1** Bileşiğinin ESI-MS spektrumu

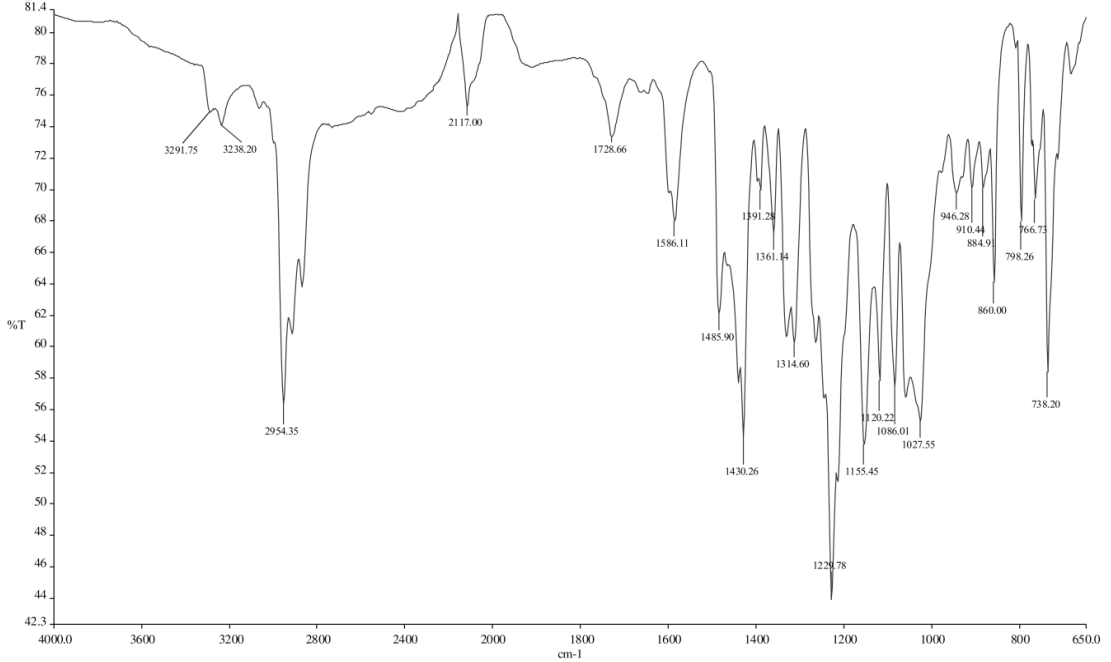
Ftalonitril bileşiğinin ftalosiyanın türevleri genellikle yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (n-pentanol, n-hekzanol) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) varlığında gerçekleştirilmektedir. Metalli ftalosiyanınlar hazırlanırken ilgili metal tuzu da ortamda bulunmaktadır [54].

Bu koşullarda **1** bileşiğinin ftalosiyanın türevleri DBU varlığında pentanol çözücüsü içerisinde 160 °C de, 6 saat reaksiyona sokulduğunda tetramerizasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu çalışmanın ilk kısmında sentezlenen Zn(II) ve Co(II) ftalosiyanınlar (**2-3**) bu metoda göre hazırlanmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise mikrodalga ışınlarına maruz bırakılarak Zn(II) ftalosiyanın sentezlenmiştir. Ftalosiyanın türevleri kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Her bir benzo ünitesi üzerinde tek bir süstitüent bulunduğu için elde edilen ftalosiyanın türevleri farklı yapısal izomerin karışımı şeklindedir. Elde edilen yeni ftalosiyanınlar DMSO, DMF, CHCl₃ ve THF gibi organik çözücülerde kolayca çözünmektedir.

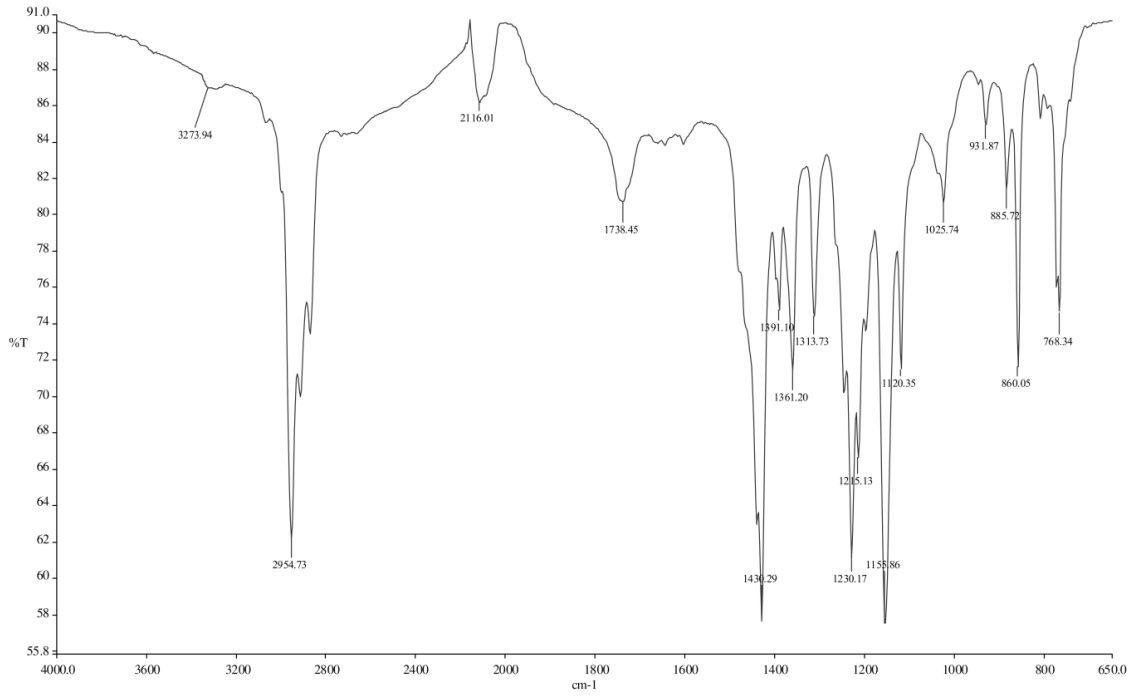
1 bileşiğinin FT-IR spektrumu ile **2** ve **3** bileşiklerine ait FT-IR spektrumları birbirine benzemektedir. Tek fark -C≡N gerilme titreşimine ait pikin 2230 cm⁻¹ **2** ve **3** bileşiklerin spektrumlarında olmaması ftalosiyanın türevlerinin oluşumunu desteklemektedir. 2919

cm^{-1} civarındaki alifatik -CH grupları için görülen absorpsiyon pikinin **2** ve **3** bileşiklerinde **1** bileşiğine göre daha şiddetli olduğu görülmektedir (Şekil 5.2). **2** bileşiğinin FT-IR spektrumunda $\text{-C}\equiv\text{C-H}$ gerilmesi 2117 ve 3291 cm^{-1} de, -C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri 1229 cm^{-1} ve 1086 cm^{-1} aralığında, alifatik -C-H gerilmeleri 2954 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir (Şekil 5.6). **3** bileşiğinin FT-IR spektrumunda bileşiğinin FT-IR spektrumunda $\text{-C}\equiv\text{C-H}$ gerilmesi 2116 ve 3273 cm^{-1} de, -C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri 1230 cm^{-1} ve 1155 cm^{-1} aralığında, alifatik -C-H gerilmeleri 2954 cm^{-1} ve 2845 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir (Şekil 5.7).

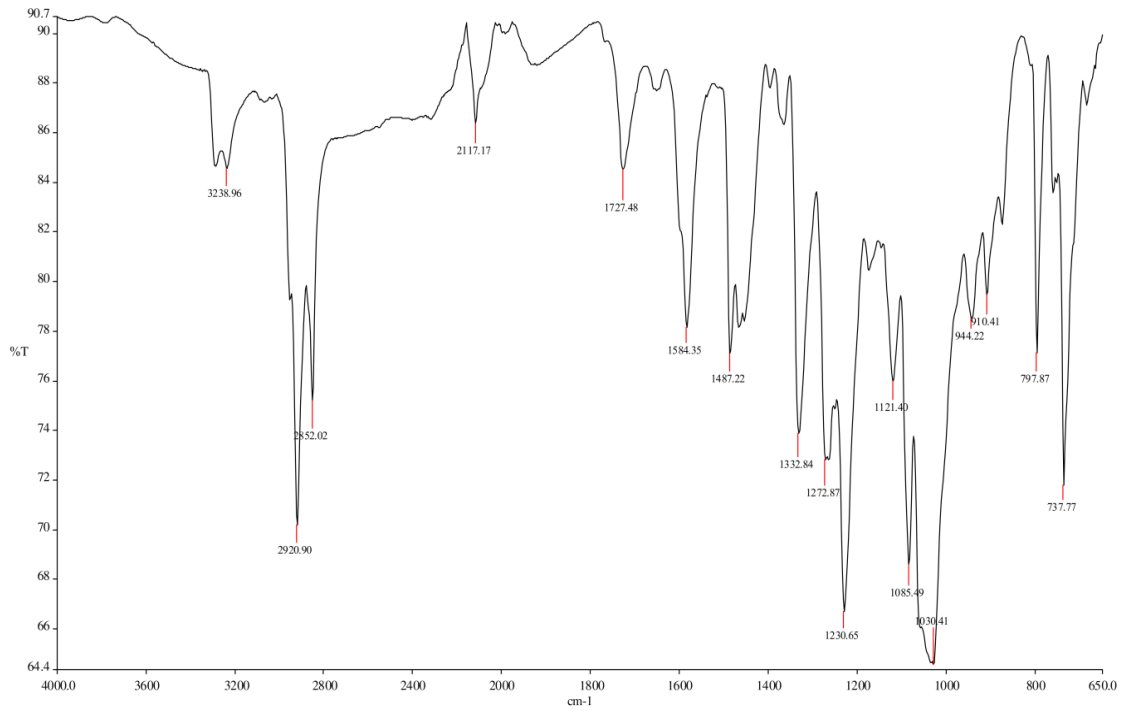
Çalışmanın ikinci kısmında ise ftalonitrilden (**1**) tetra sübstitüe metalli ftalosiyanın türevi n-pentanol ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak 360 MW 15 dk. Azot atmosferi altında reaksiyon gerçekleştirilir. Elde edilen ürün, **4**, n-hekzan içerisine dökülerek çöktürülür. Kolon kromatografisi ile saflaştırılır. **4** bileşiğinin FT-IR spektrumunda $\text{-C}\equiv\text{C-H}$ gerilmesi 2117 ve 3278 cm^{-1} de, -C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri 1230 cm^{-1} ve 1121 cm^{-1} aralığında, alifatik -C-H gerilmeleri 2920 cm^{-1} ve 2852 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir (Şekil 5.8).



Şekil 5.6 **2** Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR)



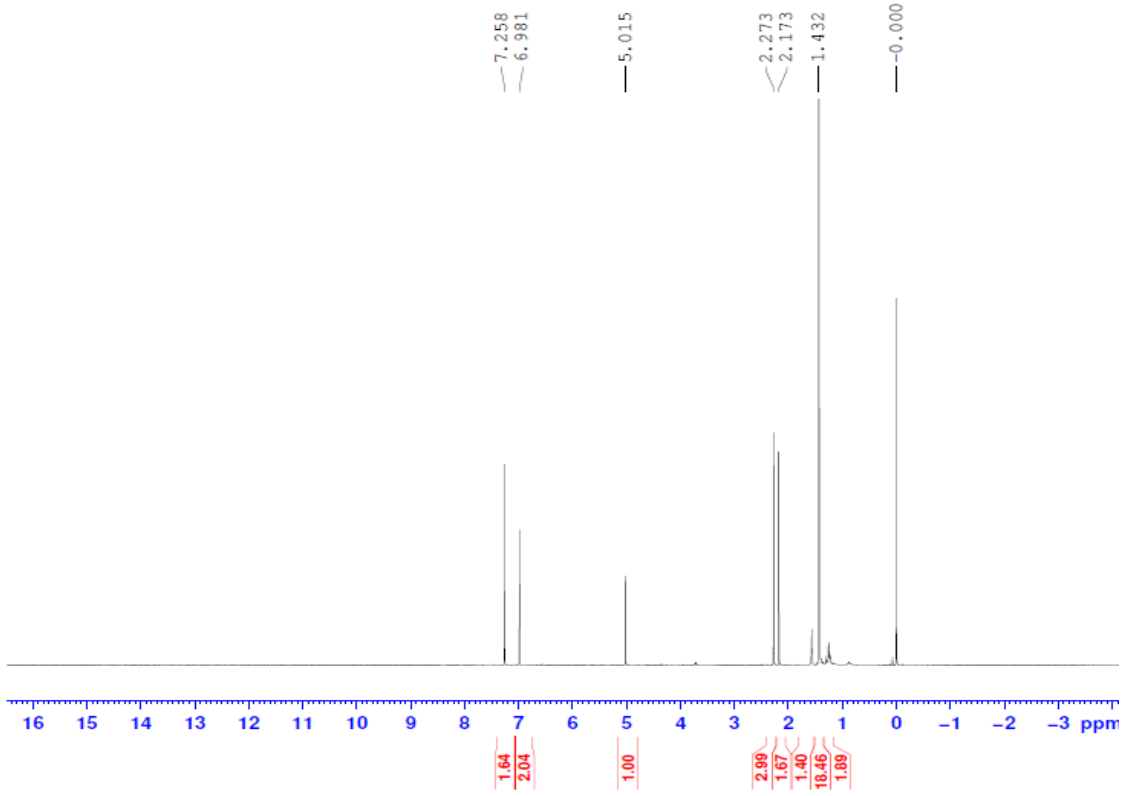
Şekil 5.7 3 Bileşiminin FT-IR spektrumu (ATR)



Şekil 5.8 4 Bileşiminin FT-IR spektrumu (ATR)

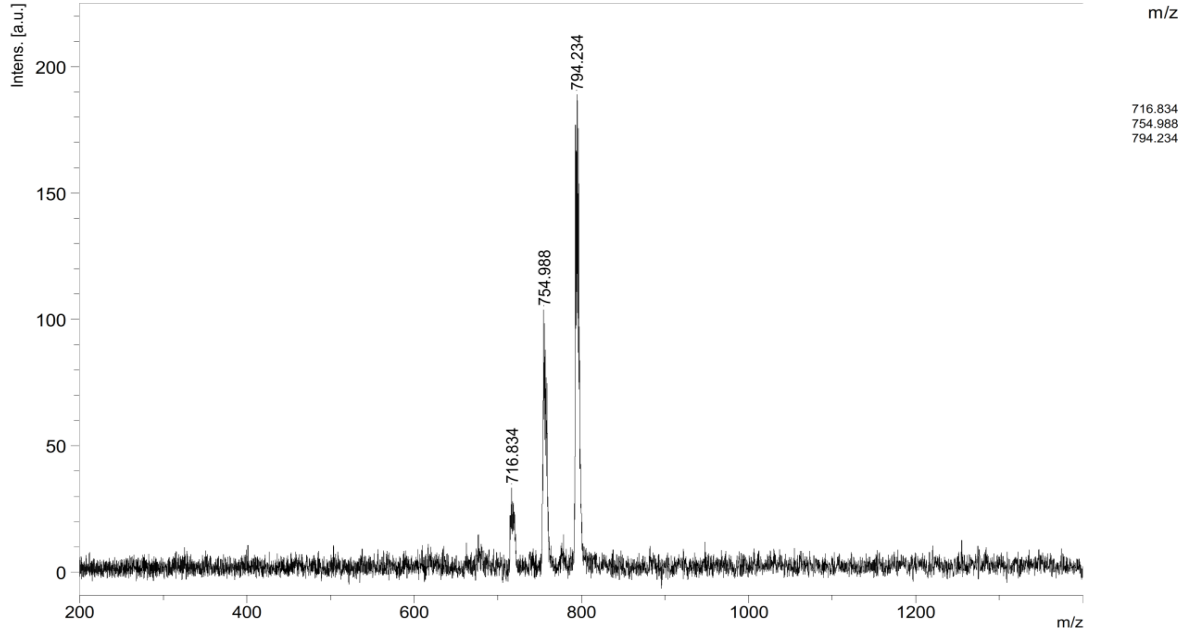
2 bileşiğine ait beklenen karakteristik kimyasal kaymalar ^1H NMR sonucunda görülmüştür (Şekil 5.9). 1 bileşimin ^1H NMR spektrumu 2 bileşimininki ile

karşılaştırıldığında, **2** bileşiğinin spektrumu **1** bileşiğine göre daha geniş pikler vermektedir.



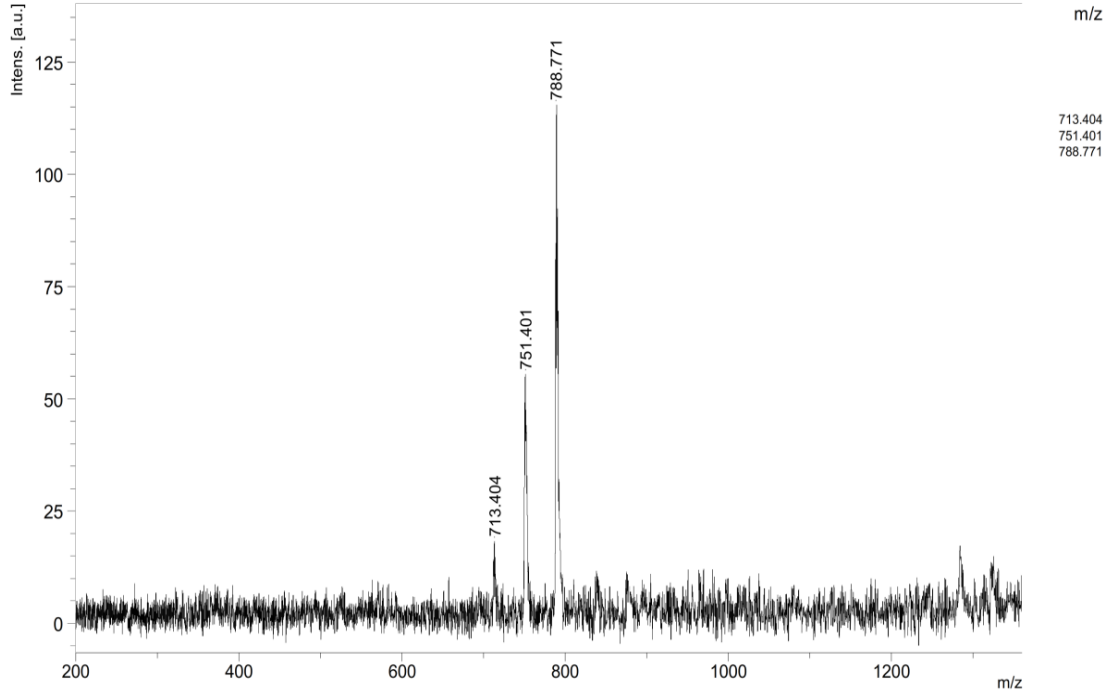
Şekil 5.9 **2** Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

2 bileşiminin MALDI-TOF kütle spektrumunda 794,23 de $[M]^+$ temel piki gözlenirken, gruplarının kopmasına karşılık gelen piklerde kolaylıkla tanımlanmıştır (Şekil 5.10).



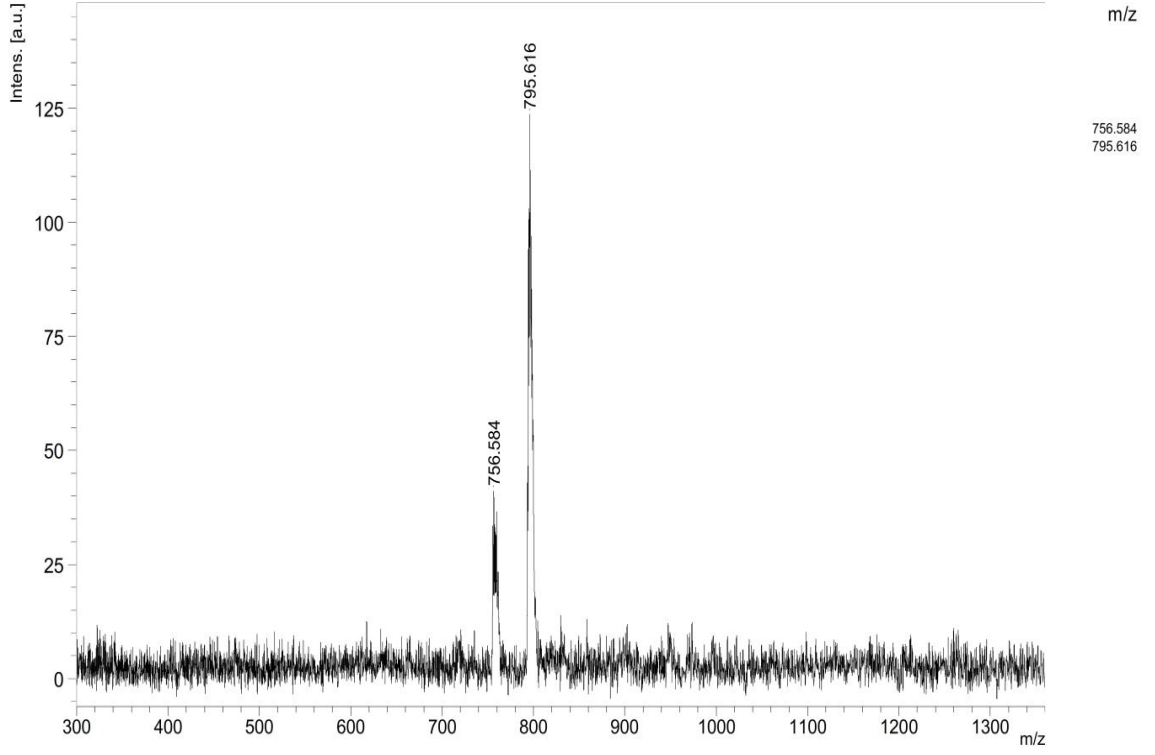
Şekil 5.10 2 Bileşiminin kütle spektrumu

3 bileşğinin MALDI-TOF kütle spektrumunda 788,77 de $[M+H]^+$ temel piki gözlenirken, gruplarının kopmasına karşılık gelen piklerde kolaylıkla tanımlanmıştır (Şekil 5.11).



Şekil 5.11 **3** Bileşğinin kütle spektrumu

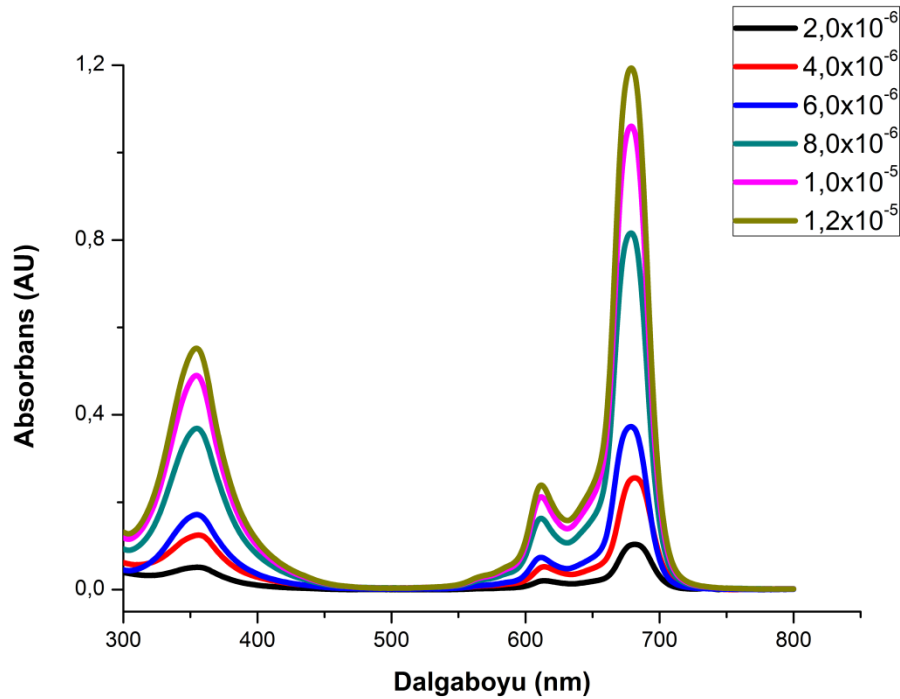
4 bileşiminin MALDI-TOF kütle spektrumunda 795,61 de $[M+H]^+$ temel piki gözlenirken, gruplarının kopmasına karşılık gelen piklerde kolaylıkla tanımlanmıştır (Şekil 5.12).



Şekil 5.12 4 Bileşiminin kütle spektrumu

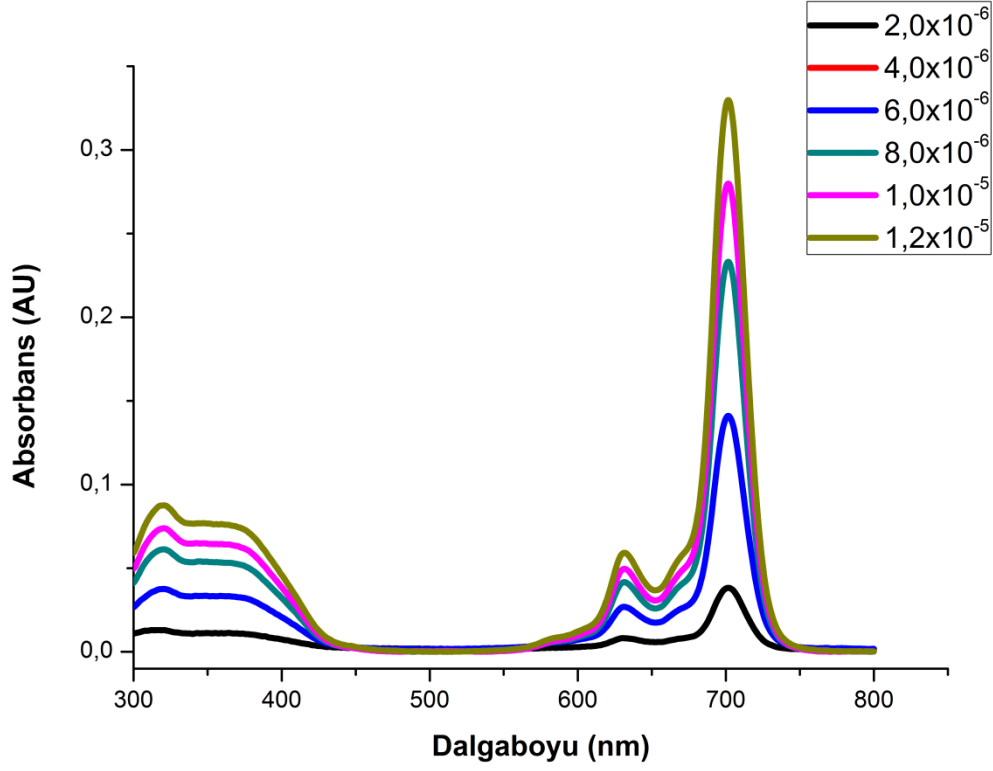
Bir tetrapireol sistemin oluştuğunu gösteren en iyi veri UV-görünür bölge spektrumlarıdır. Organik molekülde, özellikle konjugasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir. Çok halkalı aromatik bileşiklerde konjugasyon derecesi mor ötesi analizi ile anlaşılır. Aromatik yapıda 18π elektronuna sahip ftalosiyanimler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. 300-400 nm aralığında görülen B Bandı (Soret bandı) ve 600-700 nm arasında gözlenen Q bandı ftalosiyanimlerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metallsiz ftalosiyanimleri ayırt etmek içinde karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyanimler 600-700 nm aralığında eşit şiddette iki pik şeklinde gözlenirken, metalli ftalosiyanimler de aynı aralıkta şiddetli tek bir absorpsiyon piki şeklinde gözlenmektedir.

Şekil 5.13 de **2** bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 694 nm de Q bandı görülmektedir. 354 nm de görülen band ise yine ftalosiyanimlerin karakteristik bandlarından B bandıdır.



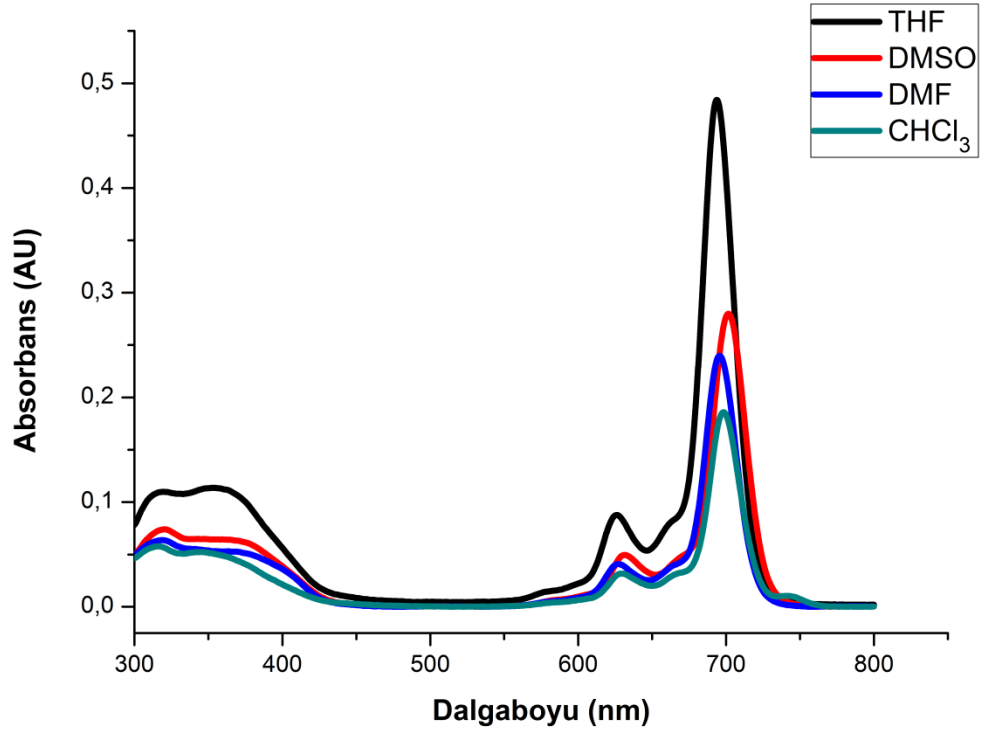
Şekil 5.13 **2** Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumla

Şekil 5.14'de **2** bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 702 nm de Q bandı görülmektedir. 356 nm de görülen band ise yine ftalosiyaninlerin karakteristik bandlarından B bandıdır.



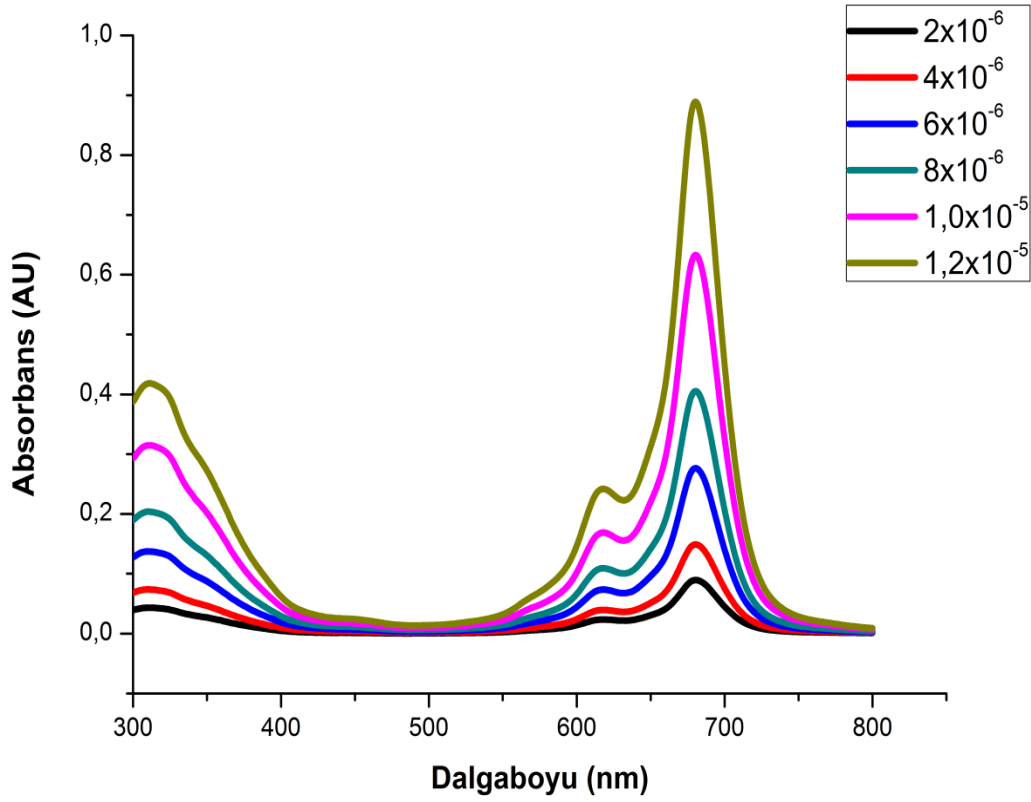
Şekil 5.14 **2** Bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları

Şekil 5.15 de **2** bileşiğinin THF, DMSO, DMF ve CHCl₃ içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumları karşılaştırılmış olarak verilmiştir. UV-Vis spektrumunda Q bandı THF içerisinde 694 nm de, DMSO içerisinde 702 nm de, DMF içerisinde 697 nm de ve CHCl₃ içerisinde 698 nm de, B bandı THF içerisinde 354 nm, DMSO içerisinde 356 nm de, DMF içerisinde 354 nm de, CHCl₃ içerisinde 345 nm de görülmektedir.



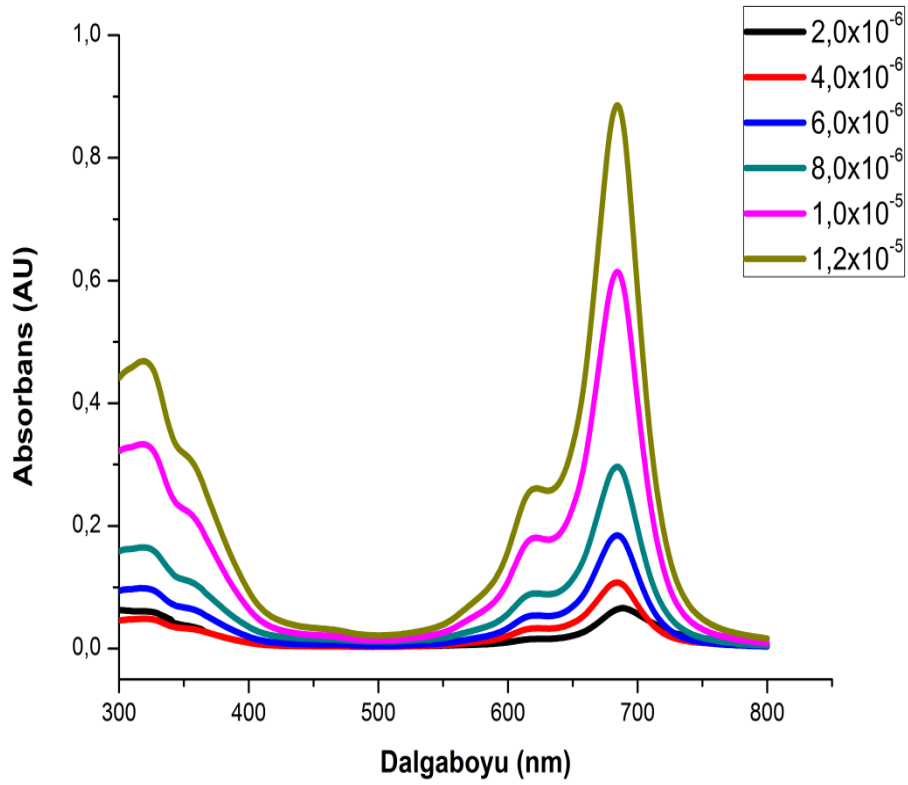
Şekil 5.15 **2** Bileşiğinin 1x10⁻⁵ M farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları

Şekil 5.16 da **3** bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 680 nm de Q bandı görülmektedir. 310 nm de görülen ise yine ftalosiyenin karakteristik bandlarından B bandıdır.



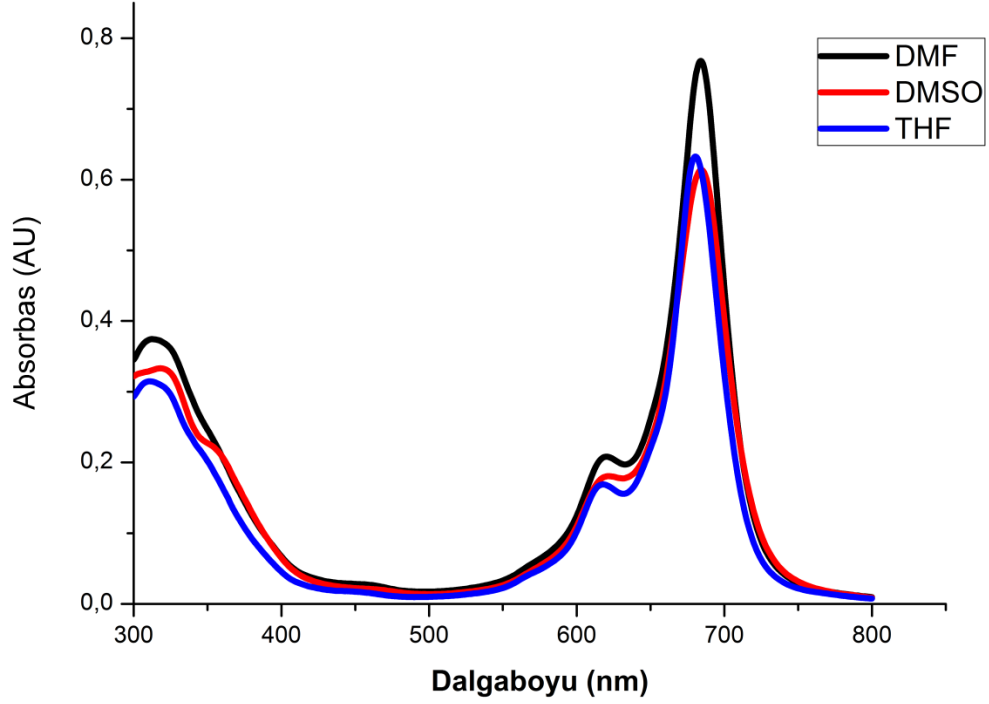
Şekil 5.16 **3** Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları

Şekil 5.17'de **3** bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 684 nm de Q bandı görülmektedir. 316 nm de görülen band ise yine ftalosiyanınların karakteristik bandlarından B bandıdır.



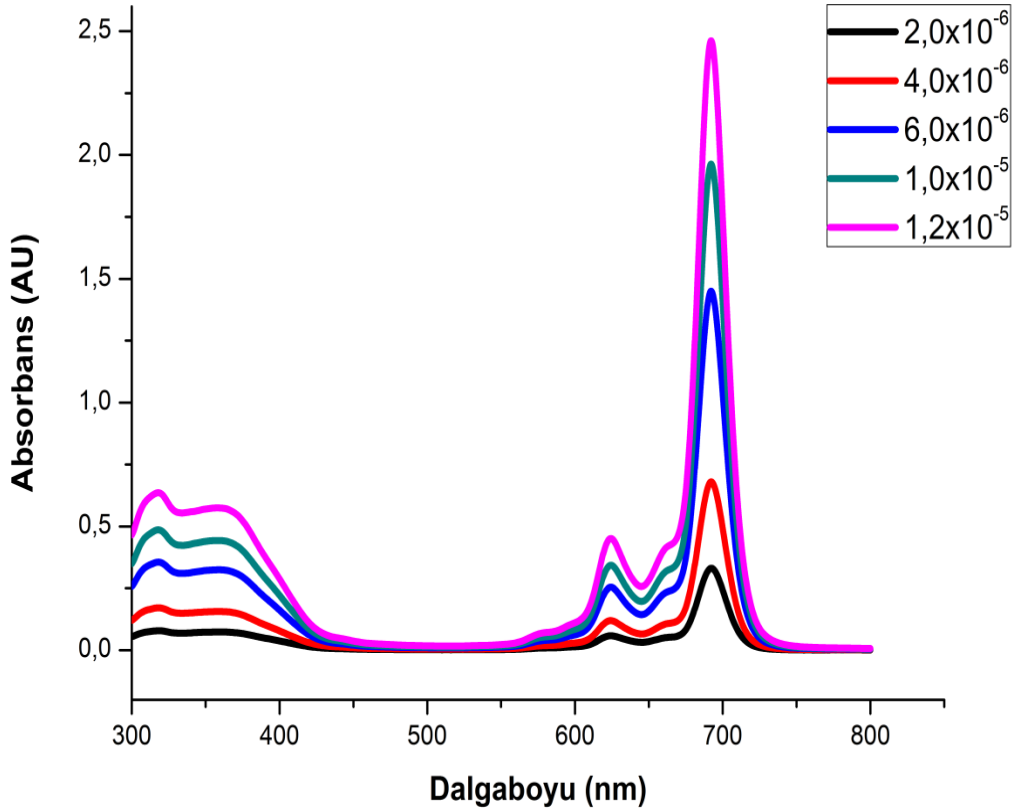
Şekil 5.17 **3** Bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları

Şekil 5.18' de **3** bileşiğinin THF, DMSO ve DMF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumları karşılaştırılmış olarak verilmiştir. UV-Vis spektrumunda Q bandı THF içerisinde 680 nm de, DMSO içerisinde 684 nm de, DMF içerisinde 684 nm de B bandı THF içerisinde 310 nm, DMSO içerisinde 316 nm de, DMF içerisinde 312 nm de görülmektedir.



Şekil 5.18 **3** Bileşiğinin 1×10^{-5} M farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları

Şekil 5.19'de **4** bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 692 nm de Q bandı görülmektedir. 357 nm de görülen band ise yine ftalosiyanın karakteristik bandlarından B bandıdır.



Şekil 5.19 **4** Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları

2 Bileşiği için THF, CHCl₃, DMSO ve DMF içerisinde hazırlanan çözeltilisinin UV-Vis spekturumunda 1,0x10⁻⁶ M da (Şekil 5.15) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molarekstinksiyon katsayıları (ϵ) Çizelge 5.1 de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 600-702 nm arasında, Soret bantları ise 350 nm civarında gözlenmiştir.

Çizelge 5.1 **2** Bileşiğine ait THF, CHCl₃, DMSO ve DMF içindeki absorbands ve molarekstinksiyon katsayıları

Çözücü	B bandı (nm)	log ϵ	Q bandı (nm)	log ϵ
THF	354	4,16	694	4,79
CHCl₃	345	3,66	698	4,21
DMSO	356	3,81	702	4,45
DMF	354	3,73	697	4,38

3 Bileşiği için THF, DMSO ve DMF içerisinde hazırlanan çözeltilisinin UV-Vis spekturumunda 1,0x10⁻⁶ M da (Şekil 5.18) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molarekstinksiyon katsayıları (ϵ) Çizelge 5.2 de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 600-700 nm arasında, Soretbandları ise 310 nm civarında gözlenmiştir.

Çizelge 5.2 **3** Bileşiğine ait THF, DMSO ve DMF içindeki absorbands ve molarekstinksiyon katsayıları

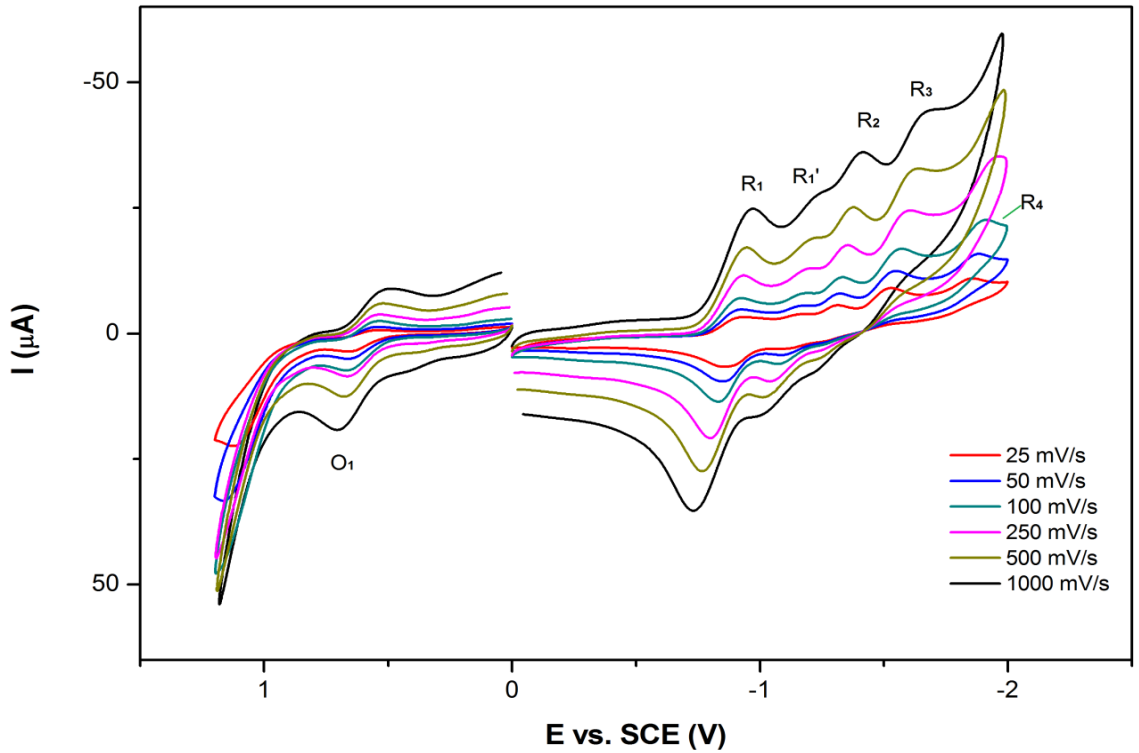
Çözücü	B bandı (nm)	log ϵ	Q bandı (nm)	log ϵ
THF	310	4,50	680	4,80
DMSO	316	4,52	684	4,79
DMF	312	4,57	684	4,89

5.2 ZnPc(2) ve CoPc (3) Bileşikleri için Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Sonuçlar:

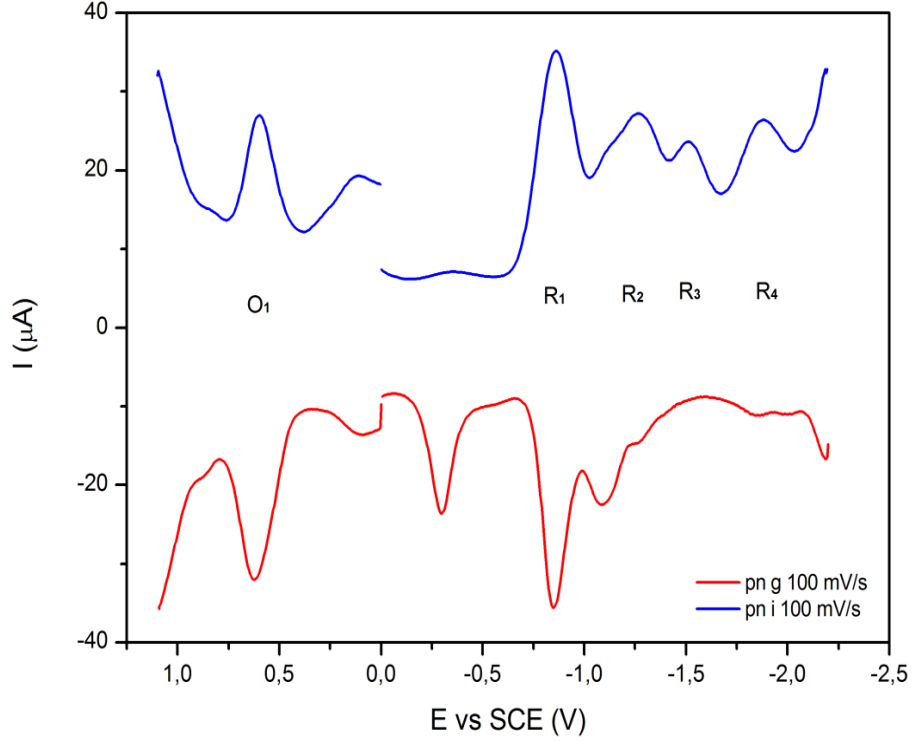
Tez çalışmasının üçüncü aşamasında ilginç elektrokimyasal özelliklerinden dolayı özellikle elektrokimyasal sanayide uygulama alanı bulmuş farklı iki metalli ftalosiyanimlere ait yeni sentezlenmiş ZnPc ve CoPc komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri temel elektrokimyasal analiz yöntemleri olan dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametri (SWV), sabit potansiyelli kulometri (CPC), spektroelektrokimyasal ve spektrokolorimetrik yöntemler kullanılarak incelenmiş ve karakterize edilmiştir. Bir maddenin elektrokimya teknolojilerinde kullanım alanı bulabilmesi için söz konusu maddenin elektrokimyasal davranışlarının aydınlatılması gerekmektedir.

2 Bileşiğinin dönüşümlü ve kare dalga voltametri ölçümlerinde bir yükseltgenme ve dört indirgenme reaksiyonu gözlenmiştir.

Dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisinde **2** bileşiğinin bir tek elektron yükseltgenmesi 0,67 volt ve dört tek elektron indirgenme çiftlerinin potansiyelleri -0,92, -1,33, -1,56 ve -1,91 voltur (Şekil 5.20 ve Şekil 5.21).



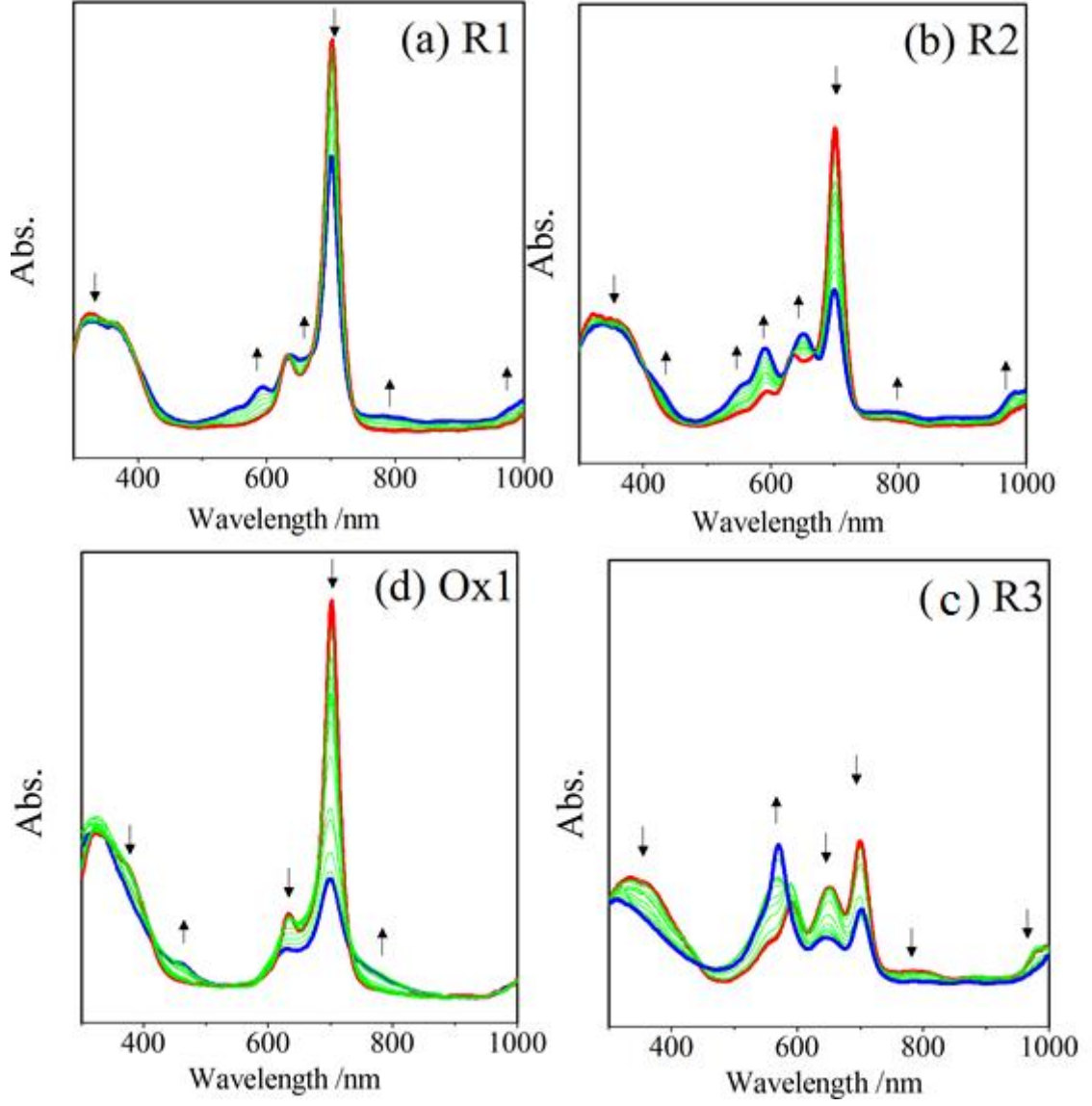
Şekil 5.20 **2** Bileşiğinin dönüşümlü voltametri (5×10^{-3} mol dm^{-3}) çeşitli tarama hızlarında, Pt tel üzerinde DMSO/TBAP elektrolitinde



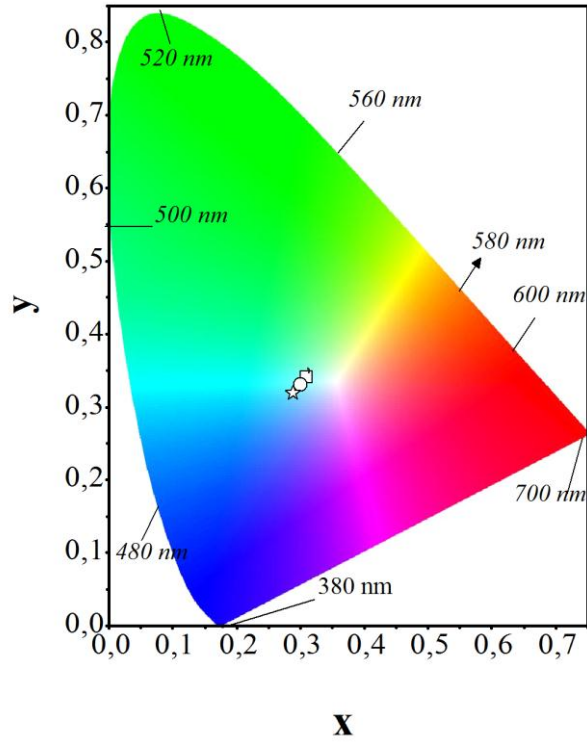
Şekil 5.21 **2** Bileşiğinin kare dalga voltametri, kare dalga parametreleri: puls potansiyeli: 100 mV; frekans: 25Hz

Ultraviyole bölgedeki absorpsiyonlar ligand orbitalin içindeki geçişlerden kaynaklanırken, görünür bölgedekiler muhtemelen metal-ligant yük transfer geçişlerinden olmaktadır. *Eş-zamanlı* spektroeletrokimyasal çalışmalar komplekslerin redoks türlerine ait spektrumları kaydetmek ve redoks proseslerinin kaynağının tayinini yapmak için gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.22 kontrollü potansiyel (sabit potansiyel) altında gerçekleştirilen indirgenme ve yükseltgenme prosesleri süresince **2** kompleksinin *eş zamanlı* UV-Vis spektral değişikliklerini göstermektedir. Sonuç olarak maddenin üç indirgenme ve bir yükseltgenme potansiyellerindeki tipik ZnPc spektrokimyasal özelliği gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 5.22) Bu spektral değişimler ligand-merkezli redoks reaksiyonunun göstergesidir. Dördüncü indirgenme için 2,01 V'luk potansiyel uygulaması altında, kompleksin spektrası farkedilir derecede değişmemiştir. Redoks prosesi boyunca redoks türlerin renk değişimleri *eş-zamanlı*

elektrokolorimetrik yöntemlerle ölçülmüştür ve renklilik diyagramı Şekil 5.23 de verilmiştir [102].

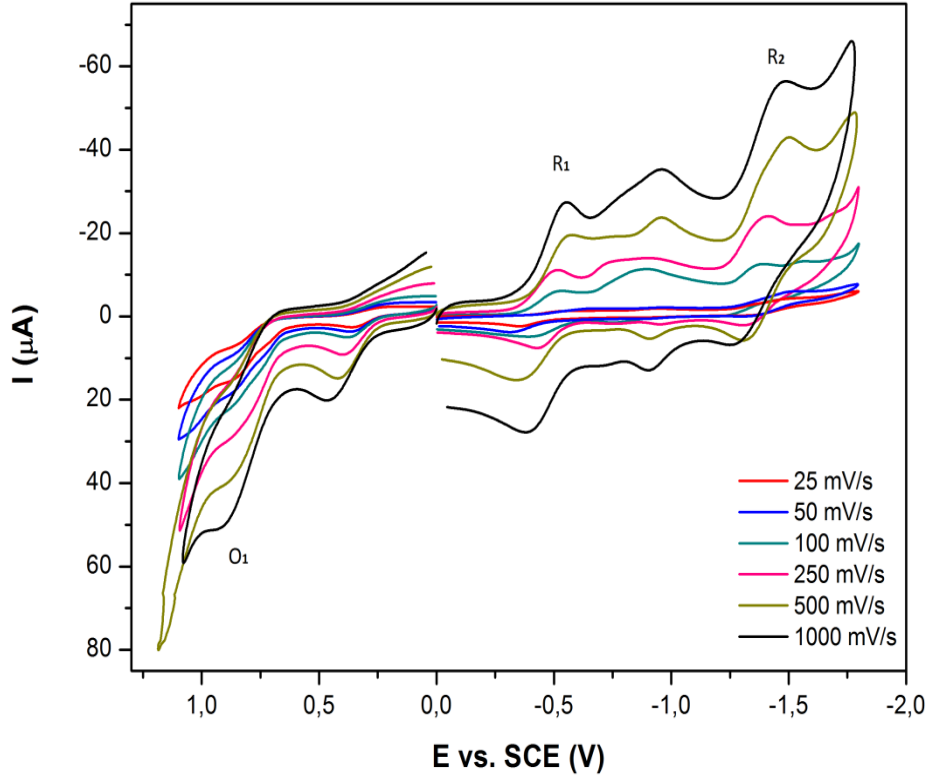


Şekil 5.22 2 Bileşiğinin farklı indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerindeki eş-zamanlı görünür bölge spektral değişimleri (a) $E_{app} = -0,98$ V. (b) $E_{app} = -1,43$ V. (c) $E_{app} = -2,01$ V. (d) $E_{app} = 0,75$ V.

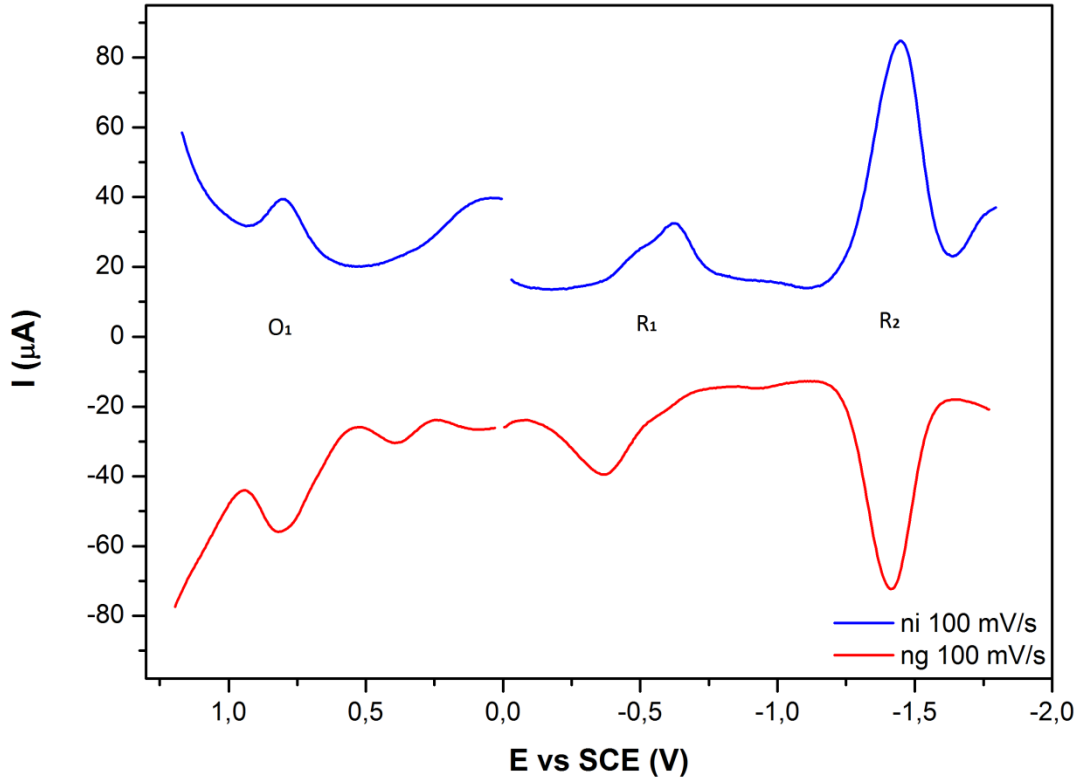


Şekil 5.23 **2** Bileşiğinin eş-zamanlı elektrokolorimetrik yöntemlerle ölçülen farklı redoks türlerin renk değişimleri ve renklilik diyagramı

3 Bileşiğinin dönüşümlü ve kare dalga voltametri ölçümlerinde bir yükseltgenme ve iki indirgenme reaksiyonu gözlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisinde **3** bileşiğinin bir tek elektron yükseltgenmesi 0,91 volt ve iki tek elektron indirgenme çiftlerinin potansiyelleri -0,51 ve -0,91 voltur (Şekil 5.24 ve Şekil 5.25).



Şekil 5.24 **3** Bileşiğinin dönüşümlü voltametri (1x10 mol dm⁻³) çeşitli tarama hızlarında, Pt tel üzerinde DMSO/TBAP elektrolitinde



Şekil 5.25 **3** Bileşiğinin kare dalga voltametri, kare dalga parametreleri: puls potansiyeli: 100 mV; frekans: 25Hz

Sonuç olarak, bu çalışmada, öncelikle elektroaktif grup taşıyan yeni sentezlenmiş simetrik metaloftalosiyanın elektrokimyasal ve spektroelettrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. CV ve SWV ile alınan voltamogramlar doğrultusunda, 3ZnPc (**2**) bileşiğinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinde sabit gerilim uygulanmıştır. Komplekslerin zengin redoks özellikleri (birden fazla indirgenmesi) özellikle farklı hedef moleküllerinin elektrokatalitik indirgenme proseslerinde elektrokatalizör olarak kullanılabilirliklerini göstermektedir. Aynı zamanda bu komplekslerin çok elektronlu ve tersinir yükseltgenme reaksiyonları vermeleri özellikle oksijenin elektrokatalitik indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği yakıt pili uygulamalarında kullanılabilirliğini göstermektedir. Literatürde benzer uygulamalar mevcuttur ve bu çalışmada gerçekleştirilen elektrokimyasal analiz sonuçları literatür ile uyumludur [49, 103].

5.3 Tartışma-Yorum

Bu çalışmada sentezlenen **1** bileşğinden çıkılarak elde edilen non-periferel konumda asetilen grup taşıyan ftalosiyeninler (2, 3 ve 4) yapıları aydınlatılmıştır ve sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görölmüştür. Sentezlenen çinkoftalosiyenin bileşğinin hem klasik yöntem (2) ile hem de mikrodalga yöntemi (4) ile sentezlenmesinin sonuçları incelendiğinde bileşik 4' ün reaksiyon veriminin daha fazla olması, reaksiyon süresinin çok daha kısa olması ve kolay prosedür nedeniyle mikrodalga yönteminin “ yeşil ” kimya adına iyi bir yöntem olduğunu göstermektedir (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3 Çinko ftalosiyenin klasik yöntem (2) ve mikro dalga yöntemi (4) ile sentezinin karşılaştırılması

Yöntem adı	Bileşik adı	Reaksiyon süresi (dk)	Reaksiyon verimi (%)
Klasik yöntem	2	360 dk	% 74
Mikro dalga yöntemi	4	15 dk	% 81

KAYNAKLAR

- [1] Wöhrle, D., (2001), "Phthalocyanines in Macromoleculer Phases-Methods of Synthesis and Properties of the Materials". *Macromoleculer Rapid Communcations.*, 22, 2,68-97.
- [2] Maya, E., Haisch, P., Vazquez P., and Torres, T., (1998), "Syththesis and characterization of tetraethynylphthalocyanines", *Tetrahedron* 54, 4397-4404.
- [3] Wöhrle, D., Tsaryova, O., Semioshkin, A., Gabel, D., and Suvorova, O.,(2013), "Synthesis and photochemical properities of phthalocyanine zinc(II) complexes containing o-carborane units", *journal of organo metallic chemistry* , doi: 10. 1016/j. jorganchem. 2013.03.020.
- [4] Dinçer, H., Mert, H., Şen, B.N., Dağ, A., and Bayraktar, S., (2013), "Synthesis and Characterization of Novel Tetra-Terminalalkynyl Substituted Phthalocyanines and Their Star Polymers via Click Reaction", *Dyes and Pigments* , doi: 10. 1016/j.dyepig.2013.02.014.
- [5] Pedersen, C.S., (1967), "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts", *J. Am.Chem. Soc.*, 89 7017-7036.
- [6] Linstead, R.P. and Whalley, M., (1952). "Conjugated Macrocycles. XXII. Tetraazaporphine (Porphyratine) and Its Metallic Derivatives", *J. Chem. Soc.*,4839-4846.
- [7] Van Alphen, J., (1936), "Rec. Trav. Chim.", Pays-Bas, 55-835.
- [8] Bosnich, B., Poon, C. K. and Tobe, M. L., (1965), *Inorg. Chem.*, 4: 1102.
- [9] Bosnich, B., Tobe, M. L. and Webb, G. A. (1965), *Inorg. Chem.*, 4: 1109.
- [10] Thomas, A. L., (1990), *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC Press, Florida.
- [11] Braun, A. and Tcherniac, J., (1907), "Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid", *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40:2709-2714.
- [12] De Diebach, H. and von der Weid, E., (1927), "Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine", *Helv. Chim. Acta*, 10:886–887.

- [13] Byrne, G. T., Linstead, R. P. and Lowe, A. R., (1934), "Phthalocyanines. Part II. The preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From o-Cyanobenzamide and Phthalimide", J. Chem. Soc., 1017-1022.
- [14] Robertson, J. M., (1935), "An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes", J. Chem. Soc., 615-621.
- [15] Robertson, J. M., (1936), "An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part II. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes", J. Chem. Soc., 1195-1209.
- [16] Robertson, J. M. and Woodward, I., (1937), "An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part III. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes", J. Chem. Soc., 219-230.
- [17] British Patent 322,169.
- [18] Stuzhin, P. A., and Khelevina, O. G., (1996), "Azaporphirins: Structure of the reaction centre and reactions of complex formation", *Coord. Chem. Rev.*, 147:41-86.
- [19] Sobbi, A.K., Wöhrle, D. and Schlettwein, D.J., (1993), "Photochemical Stability of Various Porphyrins In Solution and As Thin – Film Electrodes", *J. Chem. Soc-Perkin Trans. II*, 3: 481 - 488.
- [20] Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., (1989), "Phthalocyanines Properties and Application", *VCH*, 3: 139 - 289.
- [21] Diebach, H. and Von Der Weid, E., (1927), "Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic Acids", *Helv. Chim. Acta.*, 10: 886.
- [22] McKeown, N.B., (1988), *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [23] Sharman, W.M. and Van Lier, J.E., (2003), "The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesis", *Synthesis of Phthalocyanine Precursors*, 15, 97, 1-60.
- [24] Stillman, M.J. and Nyokong, T., (1989), "In Phthalocyanines: Properties and Applications", Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. Eds. VCH Publishers Inc., New York.
- [25] Moser, F.H. and Thomas, A.L. (1983), "The Phthalocyanines, Manufacture and Applications", Vol.2, CRC, Boca Raton, Florida.
- [26] Ceyhan, T., (1997), *Sübstütü Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyeninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye*, 1-63.
- [27] Suito, E. and Uyeda, N., (1963), "Anomalous Diffraction Contrast On Face of Lamellar Single Microcrystal of Colloidal Au", *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, 193-196.
- [28] Leznoff C.C and Hall T.W. (1982), *Tetrahedron Letters*, ,23: 3023.

- [29] Bekaroğlu, Ö. (1986), "Phthalocyanines Containing Macrocycles, Review", *Appl. Organometallic Chem.*, 10, 605-622.
- [30] Snow, A.W., and Barger, W.R. (1989), "Phthalocyanine Films in Chemical Sensor", *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, 5:341-390.
- [31] Rosenthal, J., and Ben Hur, E., (1989), "Phthalocyanine in Photobiology", *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, 6: 397-420.
- [32] Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G., and Richoux, M.C. (1982), "Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen", *Coord. Chem. Rev.*, 44, 83-126.
- [33] Charlesworth, P., Trusscott, T.G., Brooks, R.C., and Wilson, B.C.; (1994), "The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanines", *J. of Photochem and Photobiol*, 3, 277.
- [34] Wöhrle, D., Meyer, G., and Wahl, B., (1980), "Mocromol. Chem.", 181, 2177.
- [35] Erbil, H.Y., (1985), Türkiye'de Tekstil Boyarmaddeleri Ve Organik Pigment Üretimi İmkanları, TÜBİTAK Marmara Bilimsel Ve Endüstriyel Arastırma Enstitüsü, Kimya Arastırma Bölümü.
- [36] Ukei, K., (1973), "Lead Phthalocyanine", *Acta Crystallographica*, 29: 2290-2292.
- [37] Yecnika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, L. and Kuroda, H., (1982), "Structure of Lead Phthalocyanine (Triclinic Form)", *Acta Crystallographica*, 38: 776 – 770.
- [38] Barrett, P. A., Dent, C. E. And Linstead, R. P., (1936), "A General Investigation of Metallic Derivatives.", *Journal of the Chemical Society*, 1719-1736.
- [39] Marks, T.J. and Stojakovic, D.R., (1978), "Large Metal of Centered Template Reactions – Chemical and Spectral Studies of The 'Superphthalocyanine' Dioxocyclopentakis (1-İminoisojndolinato) Uranium and Its Derivatives.", *Journal of the American Chemical Society*, 100: 4695 – 1705.
- [40] Freyer, W., Mueller, S. and Teuchner, K., (2004), "Photophysical properties of benzoannelated metal- free phthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163: 231-240.
- [41] Tokumar, K., (2001), "Photochemical and photophysical behaviour of porphyrns and phthalocyanines irradiated with violet or ultraviolet light", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5: 77-86.
- [42] Mack, J. and Stillman M.J., (2001), "Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations", *Coordination Chemistry Reviews*, 219: 993-1032.
- [43] Nyokong, T., (2010), "Electronic spectral and electrochemical behavior of near infrared absorbing metallophthalocyanines, in Functional phthalocyanine molecular materials structure and bonding", 135: 45-87, Eds. Jiang, J., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

- [44] Tyllemana, B., Aspeb, R.G., Gbabodea, G., Geerts, Y.H. and Sergeyeva, S., (2008), "Ester functionalized phthalonitriles and zinc phthalocyanines via palladium-catalyzed cyanation of 4,5-dichlorophthalates", *Tetrahedron*, 64: 4155-4161.
- [45] Lever, A. B. P., (1965), *Adv. Inorg. Radiochem*, 7 – 27.
- [46] Mikhalenko, S. A. and Luk'yanets, E. A., (1936), *Zn. Obshch. Khim.*, 39: 2554.
- [47] Suito, E. ve Uyeda, N., (1980). *J. Phys. Chem.*, 84: 3223.
- [48] Chen, J., Chen, N., Huang, J., Wang, J. and Hunag, N., (2006), "Derivatives Phthalocyanine With Single Carboxyl Group: Synthesis and Purification", *Inorganic. Chem. Comm.*, 9: 313 – 315.
- [49] Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., (1989), "In Phthalocyanines Properties and Application", VCH, Weinheim, Vol., 12.
- [50] Koray, A. G., Ahsen, V. ve Bekaroglu, Ö., (1986), "Preparation of Novel Double Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 932 – 933.
- [51] Merey, S. ve Bekaroglu, Ö., (1999), "Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines With For Tridentate NNS Substituents and Four Chloro Groups" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1 – 8.
- [52] Melson, G. A. and Busch, D. H., (1967), *Helv. Chim. Acta*, 174.
- [53] Dabak. S., (1996), *Yarı Simetrik Ftalosiyanın Ve Komplekslerinin Sentezi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye*, 1-39.
- [54] Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., (1989), "Phthalocyanines: Properties and Applications", Volume I, VCH Publishers, Inc., New York, 1-54.
- [55] Mário,C., and Zur Erlangung Des Grades Eines Doktors Der Naturwissenschaften., *Dissertation, Binukleare Phthalocyanine: Synthese, Charakterisierung Und Optical Limiting Eigenschaften Der Fakultät Für Chemie Und Pharmazie Der Eberhang-Karis-Üni.*
- [56] Ceyhan, T., Altındal, A., Erbil, M. K. ve Bekaroglu, Ö., (2005), "Synthesis, Characterization, Conduction and Gas Sensing Properties of Novel Multinuclear Metallo Phthalocyanines (Zn, Co) With Alkylthio Substituents", *Polyhedron*, 1 – 10.
- [57] Sen, P., (2005), *Yeni Tip Ftalosiyanın Sentezi Ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- [58] Kobasyashi, N., Nakajima, S. and Osa, T., (1993), "Spectroscopic Comparison of Tetratert- Butylated Tetraazon Porphyrin Phthalocyanine, Naphthalocyanine and Anthrococyanine Cobalt Complexes", *Inorg. Chim. Acta.*, 210-131.

- [59] Toupance, T., Bassoul, P., Mineau, L. and Simon, J., (1996), "Poly (Oxyethylene) Substituted Copper and Lutetium Phthalocyanine", *J. Phys. Chem.*, 100: 11704 -11710.
- [60] De Cian, A., Moussau, M., Fischer, J. and Weiss, R., (1985), "Synthesis, Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of Lutetium (III) Phthalocyanine Derivatives", *Inorganic Chem.*, 24: 3162 – 3167.
- [61] Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R. and Drenth, W. Ve Nottle, R. M.J., (1987), "Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits", *J. Am. Chem. Soc.*, 109: 4261-4265.
- [62] Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M. ve Bekaroglu, Ö., (1988), "Synthesis and Characterization of Crown – Ether Containing, Metal – Free and Metallo Novel Soluble Phthalocyanines", *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 401 – 406.
- [63] Schuttle, W. J., Sluyters-Rehbach, M., and Sluyter.H., (1993). "Aggregation of An Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution", *J. Phys. Chem.*, 97: 6069-6073.
- [64] Dodsworth, E.S., Lewer, A.B.P., Seymour, P., and Leznoff, C.C., (1985), "Intramolecular Coupling in Metal-Free Binuclear Phthalocyanines", *J. Phys. Chem.*, 89: 5698- 5705.
- [65] Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.-J. and Nolte, R.J.M., (1995), "Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics", *J. Am. Chem. Soc.*, 117: 9957-9965.
- [66] Matsuzawa, Y., Seki, T., and Ichimura K., (1997), "Spontaneous Aggregation of Octaalkoxyphthalocyanine Metal Complexes At An Air–Water Interface", *Thin Solid Films*, 301:162.
- [67] Snow, A.W.N., and Jarvis, L., (1984), "Molecular Association and Monolayer Fomation of Soluble Phthalocyanin Compounds", *Jam Chem Soc*, 106: 4706.
- [68] Sakamoto, K., and Ohno, E., (1998), "Electrochemical Characterization of Soluble Cobalt Phthalocyanine Derivative", *Dyes and Pigments*, 37: 291–306.
- [69] Yılmaz, Ö., (2006), *Yeni Tip Okso-Titanyum(IV) Ftalosiyeninlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi.*
- [70] Wöhrle, D., and Schnurpfeil, G., (1992), "Efficient synthesis of phthalocyanines and related macrocyclic compounds in the presence of organic bases", *Dyes and Pigments*, 18: 91-102.
- [71] Wöhrle, D., and Preussner, E., (1985), "Macromolakulare Chemie", *Macromolecular Chemistan An Physics*, 196: 2189.
- [72] Gürek, A.G., (1996), *Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye*, 33-77.

- [73] Dulog, L., and Gittinger, A., (1993), "Macromolakulare Chemie", *Macromolecular Chemistan An Physics*, 194: 394.
- [74] Sastre, A., Dei Rey, B. and Torres, T., (1996), *J. Org. Chem.*, 61: 8591.
- [75] Clarkson, G. J., Hassan, B. M., Maloney, D. R. M. and Mckeown, N.B., (1996), "Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine Centered Poly(Oxyethylene)S", *Macromolecules*, 29: 1854-1856.
- [76] George, R. D., Snow, A. W., Shirk, J. S. and Barger, W. R., (1998), "Porphyrins Phthalocyanines", 2-1.
- [77] Idelson E.M. and U.S Pat., (1967), *Chem, Abstr.*, 4: 961-654.
- [78] Sharp, H. J. and Lardon, M., (1968), "Methods of Interpretation of Tetravalent Niobium Electroresonans Sectra In Solution and Glasses.", *J. Phys. Chem.*, 72:3230.
- [79] Elvidge, J.A and Barot, N.R., (1977), "The Chemistry of Double Bounded Functial Groups", Part II, Willey, London.
- [80] Pandoven, A., Cozien, Y. and L'Her, M., (1992), "Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Lutetium Diphthalocyanines: Synthesis and Spectroscopic Characterization" , *New J. Chem.*, 16: 711-718.
- [81] Jiang, J., Liu, W., Poon, K., Du, D., Arnold, D. and Dennis, K.P.Ng. , (2000), "Synthesis, Spectroscopic, and Electrochemical Properties of Rare Earth Double-Decker With Tetra(Tert-Butyl)-2,3-Naphthalocyaninato Ligands", *J.Inorg. Chem.*, 205-209.
- [82] Ali, H. and Van Lier, J. E., (1999), "Metal Complexes As Photo- and Radiosensitizers", *Chem. Rev.*, 99: 2379-2450.
- [83] Kobayashi, N., (2001), "Optically Active Phthalocyanines" , *Coord. Chem. Rev.*, 219: 99-123.
- [84] Kobayashi, N., (1999), "Phthalocyanines, Current Opinion In Solid State and Materials Science", 4: 345-353.
- [85] Terekhov, D. S., Nolan, K. L. M., McArthur, C. R. and Leznoff, C. C., (1996), *J. Org. Chem.*, 61: 3034.
- [86] George, R. D., Snow, A. W., McMillan, P. F. and Burrows, V. A., (1992), *J. Am. Chem. Soc.*, 114: 8286.
- [87] Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. and Schmid, S., (1991), "Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) Iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes", *J. Org. Chem.*, 56: 3501- 3509.
- [88] Ford, W. E., Rogers, M. A. J., Schechtman, L. A. and Sounik, J.R., (1992), "Synthesis and Photochemical Properties of Aluminum, Gallium, Silicon and Tin Naphthalocyanines", *Inorganic Chem. Comm.*, 31: 3371 – 3377.
- [89] Gessler, A. E. and Gans. D. M., (1943), U. S. Patent 2, 317.

- [90] Permut. A., (1953), *Am. Ink Maker*, 40-69.
- [91] Hanack, M., Polley, R., Knecht, S. and Schlick, U., (1995), *Inorg. Chem.*, 34: 3621.
- [92] Kobayashi, N. and Lever, A. B. P., (1987), *J. Am. Chem. Soc.* , 109: 7433.
- [93] Blower, M. A., Bryce, M. R. and Devonport, W. , (1996), "Synthesis and Aggregation of A Phthalocyanine Symmetrically Functionalized With 8 Tetrathiafulvalene Units", *Adv. Mat.*, 8: 63-64.
- [94] Li, Y. J. , Sun, R. G. , Lu, A. , Fan, Y. , Kiang, D. P. and Zhang, L. G., (1994), "Preparation and Characterization of C60 and C60-Phthalocyanine Derivative Alternate Layer Langmuir-Blodgett Films", *Thin Solid Films*, 248: 83- 85.
- [95] Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., and Rousell, J., (1986), "The use of microwave-ovens for rapid organic-synthesis", *Tetrahedron Letters*, 27, 3, 279-282.
- [96] Varma R. S., (1999), " Solvent-free Organic Synthesis on mineral Supports Using Microwave Irradiation", *Clean Products and Processes*, Springer-Verlag.
- [97] T. E. Youssef., (2010), " Efficient green procedures for the preparation of novel tetraalkynyl-substituted phthalocyanines", *Polyhedron* 29, 1776–1783.
- [98] Niyakong T., Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M. and Majetich G.,(1986) *Tetrahedron Lett.*, 27: 4945.
- [99] Uçar, İ., (2007), Bazı Skuarat Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapılarının Analizi, Spektroskopik ve Voltametrik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2007.
- [100] Erdem, K. A., (1996), Elektrokimyasal Sensörlerin Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- [101] Dudley, H., Williams, F., (1995), *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry Companies*; 5th Edition.
- [102] Koca, A., (2002), Bazı Porfirazin Komplekslerinin Voltametrik İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- [103] Minor, P. C., Gouterman, M., and Lever, A.B.P, (1985), " Electronic Spectra of Phthalocyanine Radical Anions and Cations", *Inorg. Chem.*, 24, 1894-1900.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Özge KOYUN
Doğum Tarihi ve Yeri : 30.05.1989 Reşadiye
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : kimyager_zg@hotmail.com ; ozgekoyun89@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	2011
Lise	Fen	Çobançeşme Lisesi	2006

YAYINLARI

Bildiri

1. Koyun Ö., Gördük S., Keskin B., Avcıata U., “Non-Periferal Tetrakis Alkin Sübstitüentli Metalli Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu” IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, P202, 2013.
2. Gördük S., Koyun Ö., Keskin B., Avcıata U., “Yeni Tetrakis Alkin Sübstitüentli Metalli Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu” IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, P68, 2013.
3. Keskin B., Koyun Ö., Gördük S., Koca A., Avcıata U., “Non-Periferal Konumda Alkin Bağlı Ftalosiyanınların Voltametrik ve Spektroelektrokimyasal Özellikleri” Uluslararası Katılımlı Elektrokimya Çalıştayı Nanoyapı Modifiye ve Biyoelektrokimyasal Sistemler, Muğla, 2013.
4. Gördük S., Koyun Ö., Keskin B., Yaşa G., “Efficient Green Procedures for Preparation of Novel Zinc Phthalocyanines Containing Alkynyl Moieties” 6th International Conference On Green And Sustainable Chemistry, England, 2013.

Proje

1. “Ftalosiyanın Çekirdeğine Sahip Yıldız Polimerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje No: 2012-01-02-GEP07, Araştırmacı, (2012-2013).