

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

**PERİFAL KONUMDA OKTAMERKAPTOKİNOLİN TAŞIYAN
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONUN VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

NURETTİN ADAM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ANORGANİK KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ.DR. ALİ ERDOĞMUŞ**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PERİFAL KONUMDA OKTAMERKAPTOKİNOLİN TAŞIYAN
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONUN VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

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

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ali Erdoğan

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ali Erdoğan

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç.Dr. İbrahim ERDEM

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Ahmet ALTINDAL

Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Laboratuvarlarında 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 Yardımcısı Sayın Doç.Dr. Ali Erdoğan'a;

Tüm çalışmalarım boyunca her konuda benden yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen, esprili ve mütevazı tavırlarıyla unutulmayacak olan değerli hocam Doç.Dr. Ahmet Lütfi UĞUR'a;

Hiçbir yardımını esirgemeyen ve maddelerimin spektrumlarını almamda yardımcı olan Karabey EROĞLU'na ve laboratuvarında birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma;

Maddi manevi her daim yardımını esirgemeyen biricik eşim TUĞBA hanıma kıymetli teşekkürlerimi sunuyorum.

Eğitim hayatım boyunca her zaman bana inanan, maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen babama, anneme ve kardeşlerime teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Ağustos, 2014

Nurettin ADAM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT.....	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	2
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
FTALOSİYANİNLER.....	5
2.1.1 Ftalosiyanınların Tarihsel Keşfi	5
2.1.2 Ftalosiyanınların Yapısı	6
2.1.3 Ftalosiyanınların Adlandırılması.....	6
2.1.4 Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri.....	7
2.1.5 Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri	12
2.2 Ftalosiyanınların Sentezi	10
2.2.1 Substitüe Olmamış Ftalosiyanınların Sentezi.....	14
2.2.1.1 Metalsiz ftalosiyanın(H ₂ Pc) sentezi.....	14
2.2.1.2 Metalli Ftalosiyanın (MPc) Sentezi.....	11
2.2.2 Substitüe Edilmiş Ftalosiyanınların Sentezi	12
2.2.2.1 Eksenel Olarak Substitüe Ftalosiyanınların	17
2.2.2.2 Benzo-Süstitüe Ftalosiyanınların Sentezi.....	14
2.2.2.3 Tetrasüstitüe Ftalosiyanınların Sentezi.....	15

2.2.2.4	Oktasübstitüe Ftalosiyeninler	16
2.2.3	Ftalosiyenin Genel Sentez Yöntemleri	19
2.2.3.1	Ftalonitril'den Ftalosiyenin Eldesi	20
2.2.3.2	Sandviç Ftalosiyenin (MPc2) Sentezi.....	21
2.3	Ftalosiyeninlerin Özellikleri.....	22
2.3.1	Ftalosiyeninlerin Molekül Ağırlığı	28
2.3.2	Ftalosiyeninlerin Manyetik Özellikleri.....	23
2.3.3	Ftalosiyeninlerin Floresans Özellikleri	23
2.3.4	Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri.....	23
2.3.4.1	NMR Spektroskopisi	23
2.3.4.2	IR Spektroskopisi	24
2.3.4.3	Kütle Spektroskopisi.....	25
2.3.4.4	UV Spektroskopisi	25
2.3.5	Ftalosiyeninlerde Agregasyon.....	28
2.4	Kullanım Alanları	31
2.4.1	Boyar Madde ve Pigment.....	41
2.4.1.1	Tekstil Uygulamaları.....	41
2.4.1.2	Boya uygulamaları.....	32
2.4.1.3	Baskı Mürekkebi Uygulamaları	32
2.4.2	Reaksiyon Katalizleme	33
2.4.3	Elektrokromik Görüntüleme	34
2.4.4	Optik Veri Depolama.....	34
2.4.5	Elektrofotografi.....	34
2.4.6	Kimyasal Sensörler	35
2.4.7	Nükleer Kimyada Uygulamaları	36
2.4.8	Diğer Alanlar	36
2.4.9	Gelecekteki Alanlar	37
BÖLÜM 3		
DİELEKTRİK		38
BÖLÜM 4		
DENEYSEL KISIM.....		40
4.1	4,5-[2-Merkaptoquinoline]-ftalonitril (1).....	40
4.2	2,3-octakis-[Merkaptokinolin]-ftalosiyanato Çinko (II) (2)	41
4.3	2,3-oktakis-[-[2-Merkaptokinolin]-ftalosiyanato lutesyum (III) asetat (3)	55
4.4	4,5 di-[2-Merkaptokinolin]-ftalonitril Fe(II) (4).....	44
4.5	4,5-di-[2-mekaptokinolin]-ftalonitril indiyum(II) Sentezi (5)	45
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE ÖNERİLER		46
5.1	Sonuçlar.....	46
5.1.1	4,5-[2-Merkaptokinolin]-ftalonitril Sentezi (1)	46
5.1.2	2,3-octakis-[Merkaptokinolin]-ftalosiyanato Çinko (II) (2).....	49
5.1.3	2,3-oktakis-[2-Merkaptokinolin]-ftalosiyanato lutesyum (III) asetat(3).	54
5.1.4	4,5 di-[2-Merkaptokinolin]-ftalonitril Fe(II) (4)	58

5.1.5 4,5-di-[2-mekaptokinolin]-ftalonitril indiyum(II) Sentezi (5).....	61
5.2 Ftalosiyenin elektrik ve dielektrik karakterizasyonun.....	65
5.2.1 Elektrik ve dielektrik karakterizasyon.....	65
5.2.2 Au / Pc / Au yapıların dielektrik özellikleri.....	66
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	79

SİMGE LİSTESİ

Anc	Antrasenftalosiyenin
Pc	Ftalosiyenin
Ps	Fotosensitizer
Phc	Fenantroftalosiyenin
Δ	Isı
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	Metalli Ftalosiyenin
Nc	Naftaloftalosiyenin
PF	Porfirin
Pz	Porfirazinler
SubPc	Subftalosiyenin
SuperPc	Superftalosiyenin

KISALTMA LİSTESİ

DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
ES	Electron Spray
FT-IR	Fourier Transform Infrared
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
OLED	Organic Light Emitting Diode
TLC	Thin Layer Chromatography
THF	Tetrahidrofur
UV/Vis.	Ultraviyole/Visible

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Tris-etilendiaminonikel(II)-perklorat'ın asetonla oluşturduğu makro halka .	17
Şekil 1.2 İki azot iki kükürt donör atomu içeren makrohalka	3
Şekil 1.3 o-aminobenzaldehidin metal(II) tuzu ile oluşturduğu makro halka	3
Şekil 1.4 Ftalosiyanimlerde halka oluşumu	3
Şekil 1.5 Uranil ftalosiyanim (süperftalosiyanim)	3
Şekil 2.1 Metalli ve metalsiz ftalosiyanimler	4
Şekil 2.2 A) Porfirin, B) Porfirazin, C) Tetrabenzoporfirin, D) Ftalosiyanim	5
Şekil 2.3 Ftalosiyanim molekülünün numaralandırılması	6
Şekil 2.4 Ftalosiyanimlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı	8
Şekil 2.5 Metallo ftalosiyanimlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi	9
Şekil 2.6 Ftalosiyanim molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi	10
Şekil 2.7 H ₂ Pc 'nin sentez şeması	62
Şekil 2.8 Metalli Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Yöntemleri	12
Şekil 2.9 Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc' lerin Sentezi	13
Şekil 2.10 Pc' nin Sübstitüsyon Yapılabilen Atomlarının Numaralandırılması	14
Şekil 2.11 Tetrasübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi	15

Şekil 2.12	2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktasüstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi	16
Şekil 2.13	H ₂ Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentezi	17
Şekil 2.14	Non-periferel oktasüstitüe ftalosiyeninler (H ₂ Pc-onp-Cn)	17
Şekil 2.15	Non-periferel Oktasüstitüe Pc ve NPC' ler.....	18
Şekil 2.16	Ftalosiyenin Sentez Yöntemleri	19
Şekil 2.17	Metalsiz (1) ve Metalli (2) Ftalosiyeninler	20
Şekil 2.18	Ftalonitril'den Ftalosiyenin Sentezi	20
Şekil 2.19	Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı	21
Şekil 2.20	2-karboksilftalosiyaniçinko (II)' nin proton NMR spektrumu.....	24
Şekil 2.21	2-Karboksilftalosiyenin çinko (II)' nin kütle spektrumu.....	25
Şekil 2.22	Metalloftalosiyeninlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı.....	26
Şekil 2.23	Tetranükleer metallo ftalosiyenin UV/vis spektrumu	27
Şekil 2.24	PcH ₂ 'nin dodekan çözeltilisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74x10 ⁻⁶ -4.89x10 ⁻⁴ M) okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir	28
Şekil 2.25	Metalsiz ftalosiyenin kloroformda farklı sıcaklıklarda (-) 25 ve (-)50 °C' de elektronik absorpsiyon spektrumu	29
Şekil 2.26	Tetra ve Okta süstitüe Metalli Ftalosiyeninler' de Agregasyon Eğilimi.....	30
Şekil 3.1	Elektrik dipol.....	38
Şekil 4.1	4,5-[2-Merkaptoquinoline]-ftalonitril (1) Sentezi	41
Şekil 4.2	2,3-octakis-[Merkaptokinolin]-ftalosiyenato Çinko (II) Sentezi (2)	42
Şekil 4.3	2,3-oktakis-[-[2-Merkaptokinolin]-ftalosiyenato lutesyum (III) asetat Sentezi (3)	43
Şekil 4.4	4,5 di-[2-Merkaptokinolin]-ftalonitril Fe(II) Sentezi (4).....	44
Şekil 4.5	4,5-di-[2-mekaptokinolin]-ftalonitril indiyum(II) Sentezi (5).....	45
Şekil 5.1	4,5-[2-Merkaptokinolin]-ftalonitril (1)Sentezi.....	46
Şekil 5.2	1 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	47
Şekil 5.3	1 Bilesiginin Kütle Spektrumu.....	47
Şekil 5.4	1 Bilesiginin ¹ H-NMR Spektrumu.....	48
Şekil 5.5	2,3-octakis-[Merkaptokinolin]-ftalosiyenato Çinko (II) Sentezi (2)	49
Şekil 5.6	2 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	50
Şekil 5.7	2 Bilesiginin Kütle Spektrumu.....	51
Şekil 5.8	2 Bilesiginin ¹ H-NMR Spektrumu.....	51
Şekil 5.9	2 Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki CHCl ₃ içerisindeki UV-Vis spekturumu	52

Şekil 5.10 2,3-oktakis-[-[2-Merkaptokinolin]-ftalosiyano lutesyum (III) asetat Sentezi (3)	54
Şekil 5.11 3 Bilesiginin FT-IR Spektrumu	55
Şekil 5.12 3 Bileşiginin Kütle Spektrumu.....	55
Şekil 5.13 3 Bilesiginin ¹ H-NMR Spektrumu.....	56
Şekil 5.14 3 Bileşiginin CHCl ₃ içerisindeki konsantrasyonlarda UV-Vis spekturumu	57
Şekil 5.15 4,5 di-[2-Merkaptokinolin]-ftalonitril Fe(II) Sentezi (4).....	58
Şekil 5.16 4 Bileşiginin FT-IR Spektrumu.....	59
Şekil 5.17 4 Bileşiginin Kütle Spektrumu.....	59

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Sübstitüe Olmayan Ftalosiyanınin Molekül Ağırlıkları	31
Çizelge 5.1 Bileşik 1 için elementel analiz sonuçları	71
Çizelge 5.2 2 Nolu bileşiğin elementel analiz sonuçları	74
Çizelge 5.3 2 Bileşiğine ait CHCl ₃ içindeki absorbands ve molar ekstinksiyon katsayı...75	75
Çizelge 5.4 3 nolu bileşiğin elementel analiz sonuçları	78
Çizelge 5.5 3 Bileşiğine CHCl ₃ içindeki absorbands ve molar ekstinksiyon katsayı.....	79
Çizelge 5.6 Bileşik 4 için elementel analiz sonuçları	84
Çizelge 5.7 4 Bileşiğine CHCl ₃ içindeki absorbands ve molar ekstinksiyon katsayı.....	90
Çizelge 5.8 Bileşik 5 için elementel analiz sonuçları	91
Çizelge 5.9 5 Bileşiğine CHCl ₃ içindeki absorbands ve molar ekstinksiyon katsayı.....	92
Çizelge 5.10 2, 3, 4 ve 5 bileşiklerin elektriksel parameterleri	93

ÖZET

PERİFAL KONUMDA OKTAMERKAPTOKİNOLİN TAŞIYAN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nurettin ADAM

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ali ERDOĞMUŞ

Ftalosiyaninler, 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik asitten o-siyanobenzamid sentezi sırasında rastlantı sonucu bulunmuştur. 1933-1940 yılları arasında Linstead' in incelemeleri ve Robertson' ın X-ışını çalışmaları ile ftalosiyaninlerin yapıları aydınlatılmıştır. Ftalosiyaninlerin ısıya, ışığa, asitlere ve bazlara karşı kararlılıkları dikkat çekmiştir.

Baskı mürekkeplerinde, kaplamalarda, boyalarda ve plastiklerde mavi ve yeşil pigment olarak kullanılmalarının yanı sıra, kükürt atıklarının kontrolündeki katalizörler, lazerler,

yağlayıcılar, kanser tedavisinde fotodinamik elemanlar, optik bilgi depolama sistemleri, fotoğraflama, fotokopi, yüksek enerji pilleri, kimyasal sensörler, elektrokromik gösterge cihazları ve sıvı kristal renkli ekran uygulamaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Metalli ftalosiyanınların (MPc) fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine geniş incelemeler yapılmaktadır. Örneğin, MPc kompleksleri doğrusal olmayan optik uygulamalarda, kanserin fotodinamik tedavisinde (PDT) ışığa duyarlı madde olarak kullanımı yanında, ayrıca gaz sensörleri, tek boyutlu enerji ve yük geçirici-yüksek derecede düzenli sütunler oluşturan supramoleküler madde olarak kullanımı, Optik bilgi saklamada veya organik ışık yayan diyot (OLED)lerde kullanılır [1-3]. Bu çalışmada, oktamerkaptokinolin sübstitiüe Zn(II) (2), Lu(III) (3), Fe(III) (4) ve In(III) (5) ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve dielektrik özellikleri çalışıldı. Elde edilen bileşiklerin yapıları (2-5) elemental analiz, FT-IR, ¹H NMR, UV ve Kütle spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı. 2, 3, 4 ve 5 kompleksleri CHCl₃, DCM, DMSO, DMF, THF ve toluene gibi organik çözücülerinde yüksek çözünürlük gösterdi.

(2-5)' te verilenlerin dielektrik ve iletkenlik özellikleri frekans ve sıcaklığa bağlı bir fonksiyon şeklinde ele alındı. Dielektrik özellikleri 400 Hz ile 1 MHz frekans aralığında ve 300K ile 500K sıcaklık aralığında incelendi. Dielektrik sabiti ve kayıp frekansla azalırken artan, sıcaklıkla artmasıyla arttığı gözlenmiştir. İkili bağlantı mekanizması içeren (2-5) filmlerinin DC iletkenliğinin sıcaklıkla ilişkisi incelendiğinde, düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağımlılıklarının zayıf olduğu yüksek sıcaklık bölgesinde ise sıcaklığa bağımlılıklarının çok olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Çinko, lutesiyum, demir, indinyum ftalosiyanınlar, dielektrik,

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ABSTRACT

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DIELECTRIC PROPERTIES OF NOVEL
PHTHALOCYANINES BEARING OCTA-PERIPHERALLY SUBSTITUTED
MERCAPTOQUINOLINE MOIETY**

Nurettin ADAM

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ali ERDOĞMUŞ

The compounds which were called phthalocyanines discovered as an accident in 1907, by Braun and Tcherniac during preparation of *o*-cyanobenzamide from phthalimide and acetic acid. After the investigations of Linstead and X-ray studies of Robertson the structure of phthalocyanines were elucidated between 1933 and 1940.

Phthalocyanines' stability to light, heat, acids and alkalies have been outstanding peculiarity.

They are extensively used in printing inks, coatings, paints and plastics as blues and greens pigments. The phthalocyanines find use also in catalyts for control of sulfur effluents, lasers, lubricants, photodynamic reagents for cancer therapy, optical information storage systems, photography and xerography, high energy density batteries, chemical sensors, electrochromic display devices and liquid crystal colour display applications.

The synthesis, characterization, spectral and dielectric properties of peripherally (α) octamercaptoquinoline substituted Zn(II), Lu(III), Fe(III) and In(III) phthalocyanines are described for the first time. These complexes (**2** to **5**) and their precursor are characterized by elemental analysis, FT-IR, ^1H NMR, electronic spectroscopy as well as mass spectroscopy. Complexes **2**, **3**, **4** and **5** have good solubility in organic solvents such as CHCl_3 , DCM, DMSO, DMF, THF and toluene and are not aggregated in all solvents within a wide concentration range. The dielectric properties and the dc conduction properties of **2-5** were investigated as a function of frequency and temperature. The dielectric properties were studied in the frequency range of 400- 1×10^6 Hz. and in the temperature range of 300–500 K. It has been observed that both dielectric constant ($\epsilon'(\omega)$) and dielectric loss ($\epsilon''(\omega)$) decrease with the rise in frequency as they increase with the rise in temperature. From the analysis of the dc conductivity (σ_{dc}) dependence on temperature, a weak temperature dependence in low temperature region and strong temperature dependence at higher temperature region was observed for the films of **2-5**, which is indicating the involvement of two conduction mechanisms.

KEYWORDS: zinc, lutetium, iron, indium phthalocyanines, dielectric

BÖLÜM 1

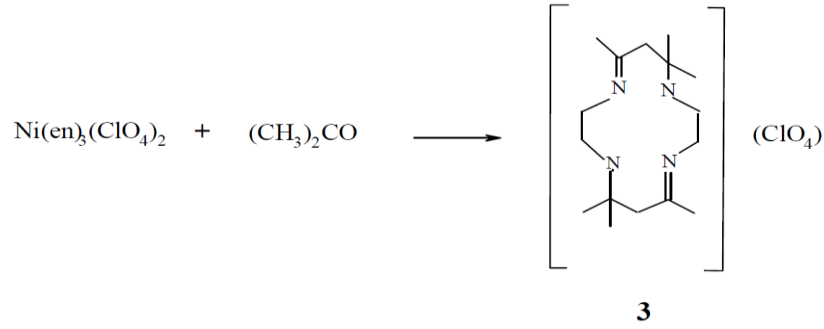
GİRİŞ

1.1 Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik bileşikler, dokuz veya daha fazla üyeli ve en az üç donör atom içeren halkalı bileşiklerdir. Koordinasyon kimyasında makrosiklik halkalı bileşikler 20. yüzyılın başlarından beri bilinmekte ve üzerinde çalışılmaktadır. Stokrom ve klorofil gibi doğal bileşiklerin kompleksleri porfirin, korrin ve ftalosiyenin gibi makrosiklik halkaların komplekslerini içerdiklerinden çok detaylı olarak incelenmektedir.

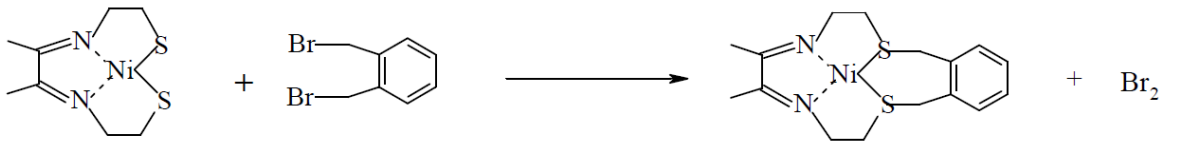
Bu bileşiklerin dışında, sentetik makrosiklik bileşikler hakkında Linstead, Elvidge ve çalışma arkadaşları birkaç makale yayınlamışlardır [1,5]. 1,4,8,11- Tetraazasiklo-tetradekan'ın sentezi ilk defa 1936'da [2] gerçekleştirilmiş ise de Ni(II) ve Co(II)

komplekslerinin sentezi 1960'lı yılların ortalarında gerçekleştirilebilmiştir [3,4]. 1960'lardan önce makrosiklik ligand içeren koordinasyon bileşikleri hakkında, birbirlerinden bağımsız olarak birçok bilim insanı ve grubu çalışmalar yapmıştır. Curtis [5] tris-etilendiaminonikel(II) perklorat'ın 3,asetonla reaksiyonunu gerçekleştirmiştir, daha sonra da bu bileşiğin yapısını aydınlatmıştır [6] (Şekil1.1).



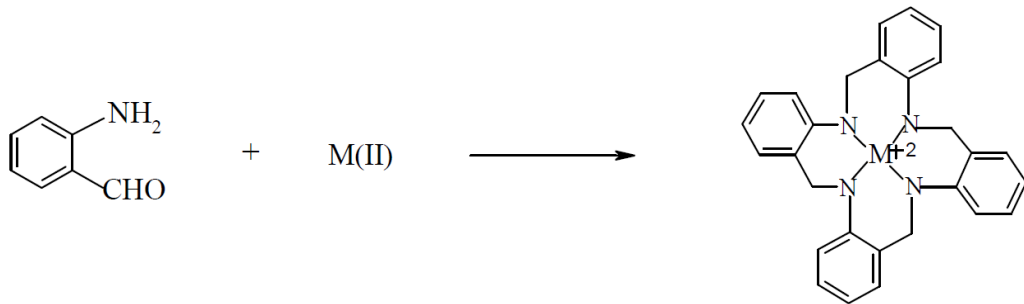
Şekil 1.1 Tris-etilendiaminonikel(II)-perklorat'ın asetonla oluşturduğu makrohalka

Thompson ve Busch yukarıdaki reaksiyonu örnek alarak, yeni tip bir makrosiklik bileşiğin sentezini gerçekleştirdiler [7, 8] (Şekil1.2).



Şekil 1.2 İki azot iki kükürt donör atomu içeren makrohalka

1954'te sentezi gerçekleştirilmiş, farklı karakterize edilmiş olan o-amino benzaldahidin kondenzasyon reaksiyonu [9], 1963'de yeniden gözden geçirilmiş ve yapısı aydınlatılmıştır [10] (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 o-aminobenzaldehidin metal(II) tuzu ile oluşturduğu makro halka

1.2 Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi

Halka kapama reaksiyonlarında verimi düşüren faktörlerden biri yan ürün oluşumu, diğeri de intermoleküler bağlanma sonucu oluşan oligomer ve polimerlerin oluşumudur. Halka oluşma reaksiyonunda yan ürün oluşmasını etkileyen başlıca beş etken vardır [11]:

- a) Zincir uzunluğu.
- b) Zincir üyelerinin yapıları.
- c) Halka kapamada kullanılan reaksiyon tipi.
- d) Uç grupların yapısı.
- e) Reaksiyon tekniği.

Çok üyeli halka sisteminde başarılı bir sentez gerçekleştirebilmek için, halka oluşumunu kolaylaştıran preparatif önlemlerin veya yapısal etkilerin unutulmaması gerekir.

1.3 Halka Kapamayı Kolaylaştıran Faktörler

Sabit Gruplar Prensibi:

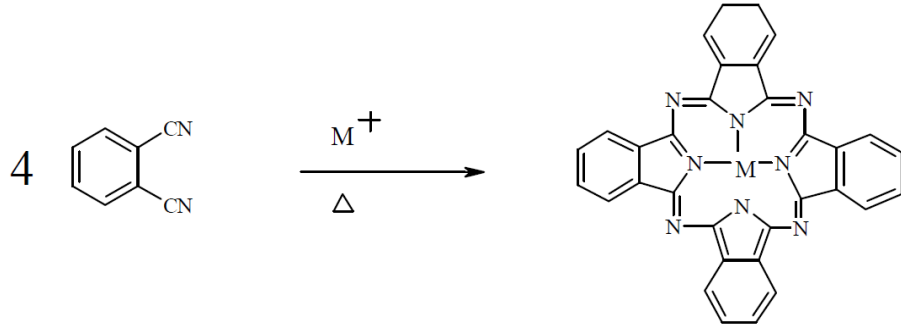
Zincir bileşiklerinde üye sayısı arttıkça ve zincir uzadıkça tek bağlardaki serbest dönme hareketinden dolayı zincirin hareketi artar. Bu da zincirin halka oluşturmasındaki sterik pozisyonunu olumsuz etkilemektedir. Serbest hareket edebilen zincir üyeleri yerine molekülün hareketini azaltabilecek sabit gruplu moleküllerin tercih edilmesi, halkalı bileşiğin verimini arttırmaktadır. Buna sabit gruplar prensibi denir[12], [13].

Template Etki:

Makrosiklik halka oluşumunda reaktantların intermoleküler bir reaksiyon vermelerini önlemek için, daha önceleri sadece geçiş metal iyonlarında bilinen Template-Effect'ten

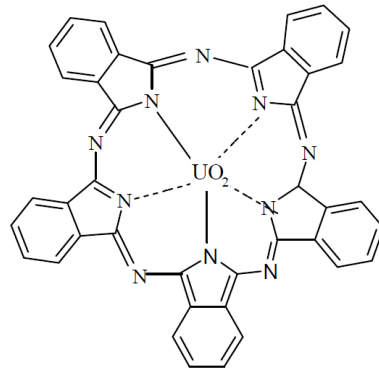
yararlanılmıştır [14], [15]. Bir metal iyonu, uygun ligandların donör atomlarıyla etkileşip, zincir şeklindeki ligandların fonksiyonel gruplarını halka kapamaya uygun bir pozisyona getirebiliyorsa, buna kinetik template etki denir.

Template etki sayesinde ftalosiyaninlerin metal kompleksleri elde edilebilmektedir. Aşırı miktarda seyreltik ortamda çalışılmaması, gereksiz yere çözücü kullanmayı önlemekte, reaksiyon verimini artırmakta, oluşan makrosiklik halkanın istenilen izomere yönlendirilmesini sağlamaktadır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Ftalosiyaninlerde halka oluşumu

Çapı büyük olan uranyum katyonu, ligand ile makro halka oluşturarak beş izoindol birimli ftalosiyanin (süperftalosiyanin) meydana gelir [16] (Şekil 1.5).



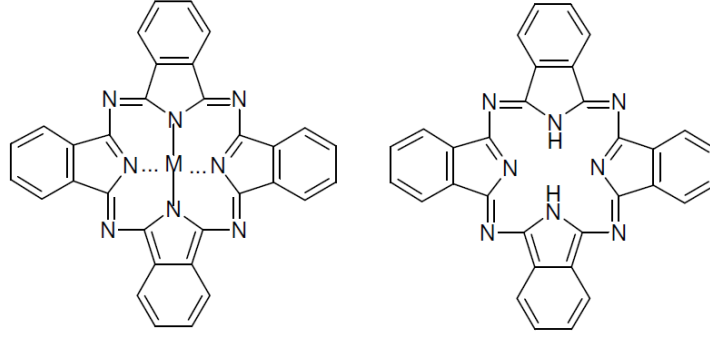
Şekil 1.5 Uranil ftalosiyanin (süperftalosiyanin)

BÖLÜM 2

FTALOSİYANİNLER

2.1.1 Ftalosiyanınların Tarihsel Keşfi

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ve bir tetraisoindol türevi olan ftalosiyanınlar sentetik olarak elde edilen en önemli boyar madde gruplarındandır. Zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamalarıyla ilgi çeken ftalosiyanınlar ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi yeşil renkli bir yan ürün olarak rastlantı sonucu bulunmuştur (Şekil2.1) [17].



Şekil 2.1 Metalli ve metalsiz ftalosiyanimler

1927’de De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromoksilen ve dibromobenzen’i bakır siyanür ile ısıttıklarında koyu mavi bir bileşik olduğunu görmüşlerdir [18]. Ftalosiyanim eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş mavi-yeşil renkli bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır [19]. Çalışmalar sonucunda ftalosiyanim bileşiklerine ilk patent Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından alınmıştır ve 1929 yılında yayınlanmıştır.

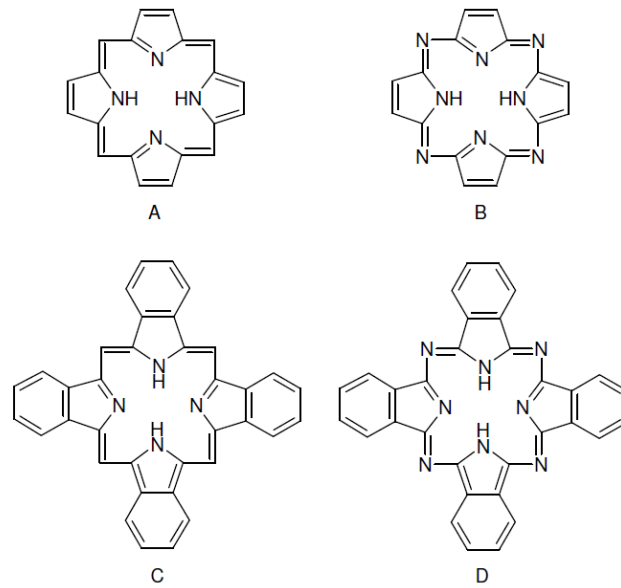
Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanimlerin yapıları Linstead ve arkadaşları tarafından 1929’da başlayan uzun bir çalışma sonrası 1934’te yayınlanmıştır [20]. Ftalosiyanim ismi de ilk kez bu grup tarafından kullanıldı [21]. Ftalosiyanim yapısının asıl aydınlatılması için X-ışını difraksiyon (kırınım) analizleri Robertson tarafından gerçekleştirildi [22]. 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek ve patenti alınarak piyasaya sürülen ftalosiyanim boyası bir ftalosiyanim polisülfonattır [23].

2.1.2 Ftalosiyanimlerin Yapısı

Makrohalka tetrapirrol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanim ve tetrabenzoporfirinleri

kapsarlar. Ftalosiyeninler doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan, sentetik makrosiklik organik bir moleküldür [24].

Ftalosiyeninler yapısal olarak porfirinlere benzemektedirler [25]. Porfirin yapısı dört pirol biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyenin molekülü ise yapısındaki dört isoindolin grubunun azo azotları ile bir arada tutulması ile oluşur ve $18-\pi$ elektronlu iç çekirdekdeki delokalizasyon periferel benzo grupları ile daha iyi olmaktadır [24]. Ftalosiyenin ve porfirin yapıları arasındaki farklılık; dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur [25]. Bir tetraisoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur [26]. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Ftalosiyeninler dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil 2.2) [27].



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

Ftalosiyenin yapısına katılan azo 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 [24, 28].

Robertson'un metallsiz ftalosiyeninler üzerine yaptığı çalışmalar H_2P_c molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir [29]. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır [25]. Metallsiz 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 [25].

Ftalosiyeninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemoglobin ile yakın benzerliği vardır [30].

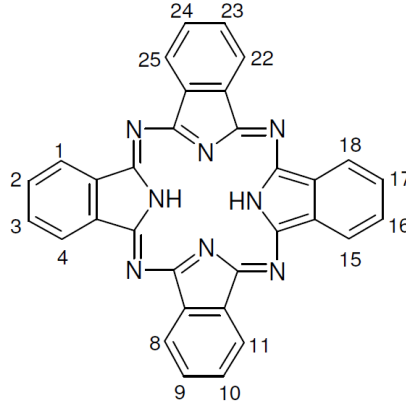
Ftalosiyenin çekirdeği üzerine çeşitli substitüentlerin ve çeşitli metal iyonlarının bağlanmasıyla, fotodinamik terapi, katalizör, elektro-katalizör, gaz sensör ve bilgi depolama sistemlerinde kullanılmak üzere özel amaçlı maddelerin elde edilmesi mümkündür [31].

Ftalosiyeninler koordine bağlar içeren [32-35] optik,elektriksel ve redoks özellikleri değişebilen moleküllerdir. Ftalosiyeninler elverişli hale getirilebilir genel özelliklere sahiptir.İyi termal ve kimyasal karakter sağlar.[36] Ftalosiyenin ince film tabakaları mikroelektronik aygıtlarla kullanılabilecek uyumu sağlar.Pc filmlerinin inceliği ve oluşumunun tam kontrolü bu aletlerin performansını iyileştirir. Oda sıcaklığında çalışabilme özelliği diğer hassas materyallerden ayıran en önemli özelliğidir. Ftalosiyeninler ftalonitril bileşiklerinin oluşturduğu halka içindeki boşluğa metal bağlanmasıyla oluşur.Ftalosiyeninler yaklaşık yetmişden fazla metal atomu ile sentezlenmiştir [32], [33], [37]. Birçok kompleks bileşik oluşturabilir ve polimerik

yapıları da, kovalent bağlarla birleşirler,basit köprülü bağlarla veya polimer zincirlerinde bir süstitüent olarak bulunabilir.

2.1.3 Ftalosiyanınlerin Adlandırılması

Şekil.2.3'de ftalosiyanın halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması gösterilmektedir. Makrosiklik substitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferel (p) ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdir. t- kısaltması genellikle dört isomerden oluşan periferel olarak tetra-substitüe bir ftalosiyanini ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-terciyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır (Şekil2.3).



Şekil 2.3 Ftalosiyanın molekülünün numaralandırılması

Makrosikliğe bağlanmış olan substitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Periferel ve periferel olmayan substitüentlerin her ikisini de taşıyan okta(o)- substitüe ftalosiyanınlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla Op ve Onp kısaltmaları ile gösterirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25- oktaheksilftalosiyaninato Nikel(II), NiPc-onp-C₆ olarak kısaltılırlar ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil substitüentlerini gösterir (örneğin heksil, -C₆H₁₃).

Merkez metal atomuna bağlı her aksiyel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24 oktadodesiloksiftalosiyanınatosilisyum (IV) dihidroksit, a-(HO)2Si: Pc-op-OC12 olarak kısaltılır.

2.1.4 Ftalosiyanınlerin Kimyasal Özellikleri

Aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilen, oldukça gergin bir yapıda olup dört isoindol çekirdeğinden oluşan ftalosiyanınler, karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse sentezlenememektedirler. Ayrıca karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunması ftalosiyanın sentezi için gerekli diğer bir şarttır.

Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan, isoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metalli ftalosiyanınlerin oluşumunu sağlar ve ortamdaki metal iyonunun template etkisi ile metalli ftalosiyanın eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyanınlere kıyasla yüksek olmaktadır.

Ftalosiyanınlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyanınlerin kararlılığı ise, ancak metal iyon çapının, ftalosiyanın ortasındaki oyuk çapına uygun olması ile gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanın molekülünün oyuk çapı olan 1.35 Å'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyanınlerden kolayca ayrılabilir. Metallo ftalosiyanınlerin genel olarak iki tipi vardır:

1. Elektrovalent Metalloftalosiyanınler: Genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanın elde edilir [38], [40]. Alkali-Metal ftalosiyanınlere (Grup IA), Linstead metoduyla hazırlanabilen dilityum ftalosiyanın (PcLi₂), neme ve alkole karşı dilityum daha hassas olan disodyum ftalosiyanın (PcNa₂) ve dipotasyum ftalosiyanın (PcK₂) [22], Toprak Alkali-Metal ftalosiyanınlere (Grup IIA), baryum ftalosiyanın (PcBa), kalsiyum ftalosiyanın (PcCa) [42] örnek verilebilir. Lityum ftalosiyanın diğerlerinden farklı olarak

alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanın oluşur. Bunlar vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar.

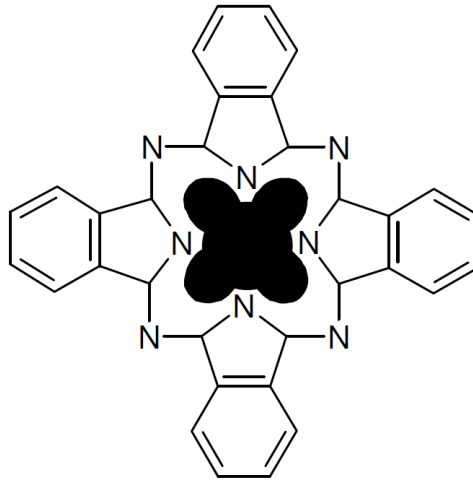
2. Kovalent Metalloftalosiyaninler: Elektrovalent ftalosiyaninlere kıyasla kararlıdırlar. Bazı türleri inert ortamda vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşirler. Nitrik asit dışında organik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyanın molekülü arasında bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo(yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Üç veya daha yüksek yükseltgenme basamağına sahip metal iyonlarının ftalosiyanın komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metalin (+2) yükseltgenme basamağı ftalosiyanın ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık, kovalent türde olanlar 1-kloroftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyaninlere çeşitli substitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri arttırılabilir.

Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Metal ftalosiyaninlerin ilginç bir özelliği, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Ftalosiyanın varlığında, C₆H₅-CHO hava ile oksitlenerek C₆H₅COOH'e dönüşebilir. Kobalt ftalosiyanın (CoPc), sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanılır. Ftalosiyaninler kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar [32-34]. Ancak nitro grupları ftalosiyanınin başlangıç maddesi olan ftalonitril veya ftalimid'e substitüsyonları ile indirek olarak ftalosiyaninlere bağlanabilirler [37]. Nitro grupları SnCl₂/HCl muamelesi ile amino ftalosiyanine indirgenebilirler [38].

Ftalosiyeninlerin önemli özelliklerinden biri yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik substitüsyon reaksiyonları oluşturabilmeleridir. Molekül etrafındaki 16 pozisyonun hepsi aynı derecede substitüsyona müsaittir. π - elektronlarınca zengin olan ftalosiyenin ligandının rezonans halleri röntgen yapı analizleri ile tespit edilmiştir. Ftalosiyenin makrosiklik halkası 16 atomu ve 18 π - elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromattir. Makrosiklik halkaya iki proton veya bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallite sağlanır (Şekil2.4).



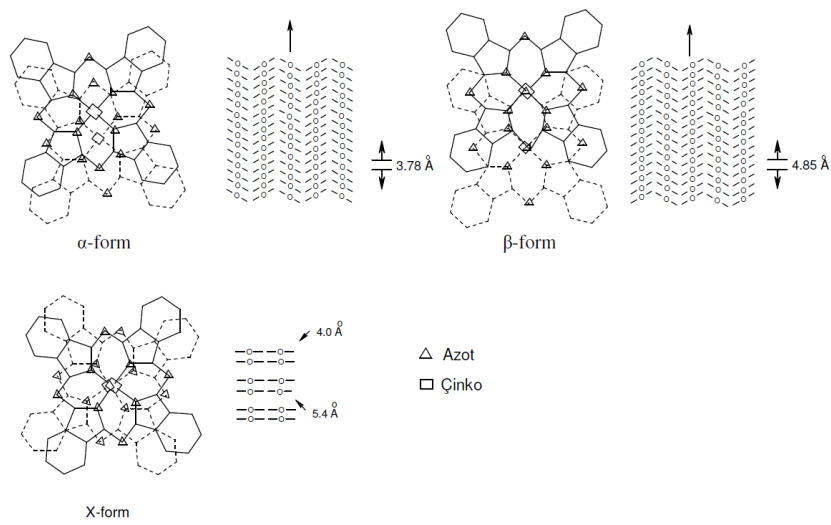
Şekil 2.4 Ftalosiyeninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

Ftalosiyeninler, bağlı olan substitüsyon gruplarının elektron çekici veya elektron verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler [39].

2.1.5 Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

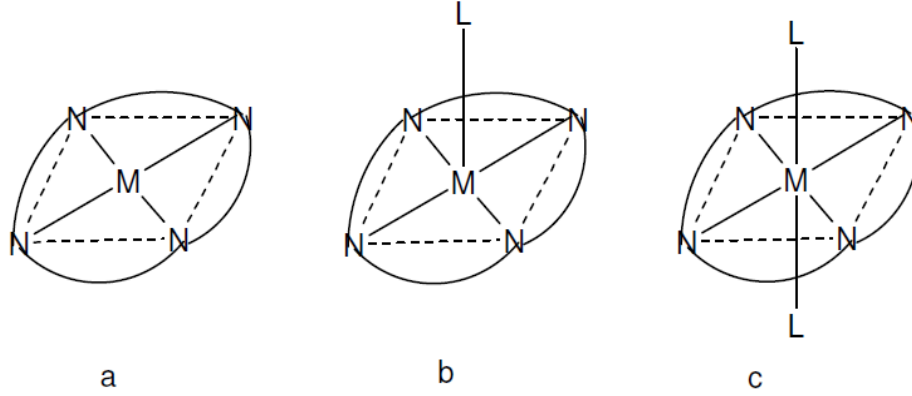
Ftalosiyeninler genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Substitüe olmamış ftalosiyeninlerin α -yapısı ve β -yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β -formu, α -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu vardır [40].

α -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyanınin 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 (Şekil2.5) [29]. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka 0.3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dır ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [41], [42].



Şekil 2.5 Metallo ftalosiyanınin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakum ve 500 °C'nin üzerinde süblimleşir. Ftalosiyanınler yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-4} Scm⁻¹ arasında değişmektedir [37]. Ftalosiyanınlerin 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 (Şekil2.6) [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

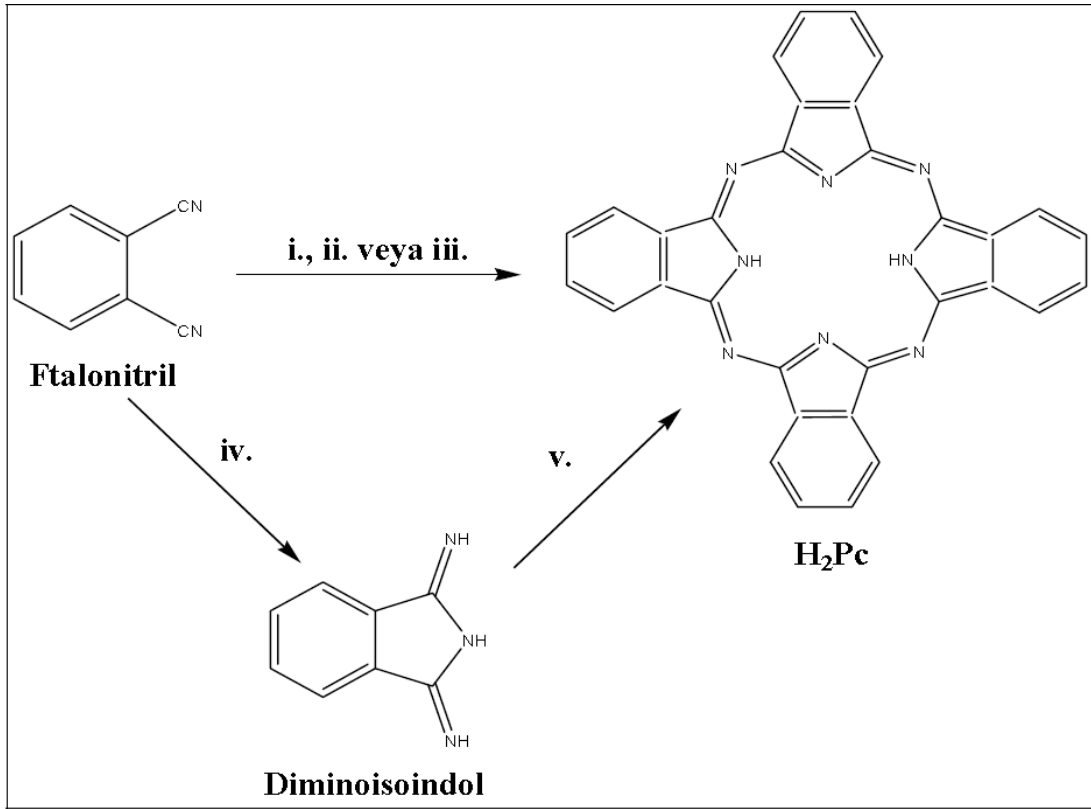
2.2 Ftalosiyanın Sentezi

2.2.1 Substitüe Olmamış Ftalosiyanın Sentezi

2.2.1.1 Metalsiz ftalosiyanın(H_2Pc) sentezi

Ftalosiyanın 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) ftalosiyanın sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil 2.7). 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 metallsiz 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 diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metallo ftalosiyaninin derişik H₂SO₄ ile direkt olarak muamelesiyle metallsiz ftalosiyanine geçilebilir [24].



Şekil 2.7 H₂Pc ‘nin sentez şeması

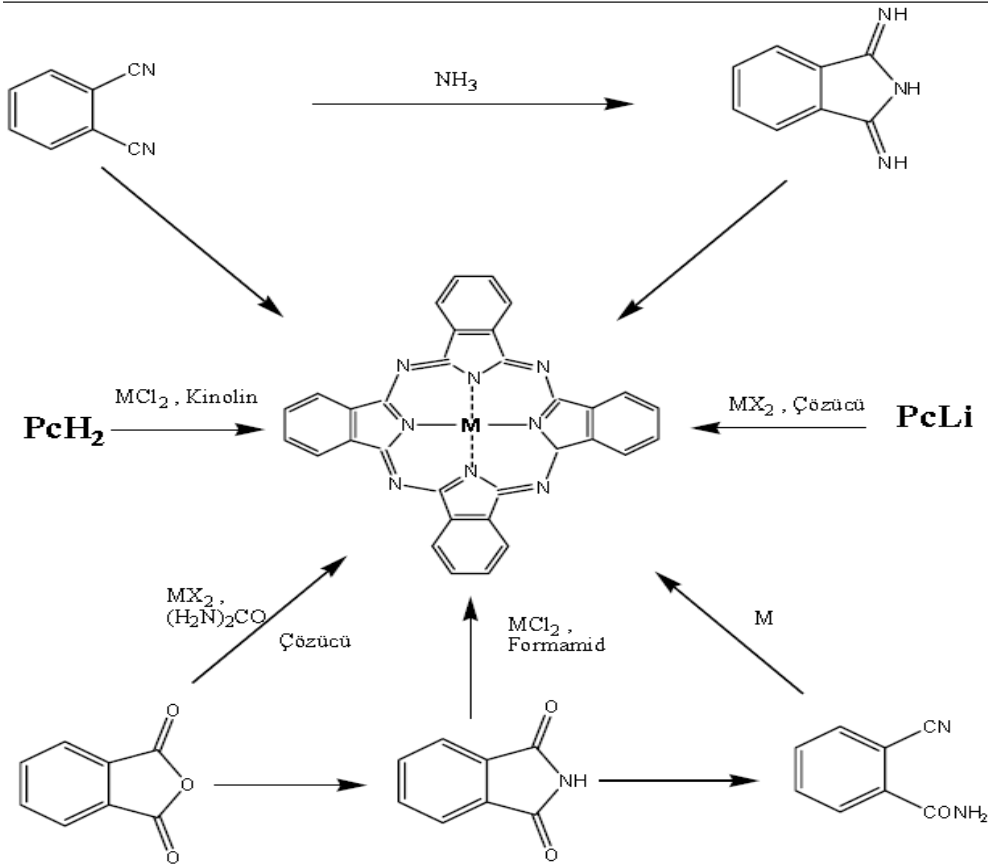
Başlangıç maddeleri ve şartlar,

- 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.

2.2.1.2 Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyenin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.8). 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 [25].



Şekil 2.8 Metalli Ftalosiyenin Genel Sentez Yöntemleri

2.2.2 Substitüe Edilmiş Ftalosiyanın Sentezi

2.2.2.1 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. InPc, 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 [43].

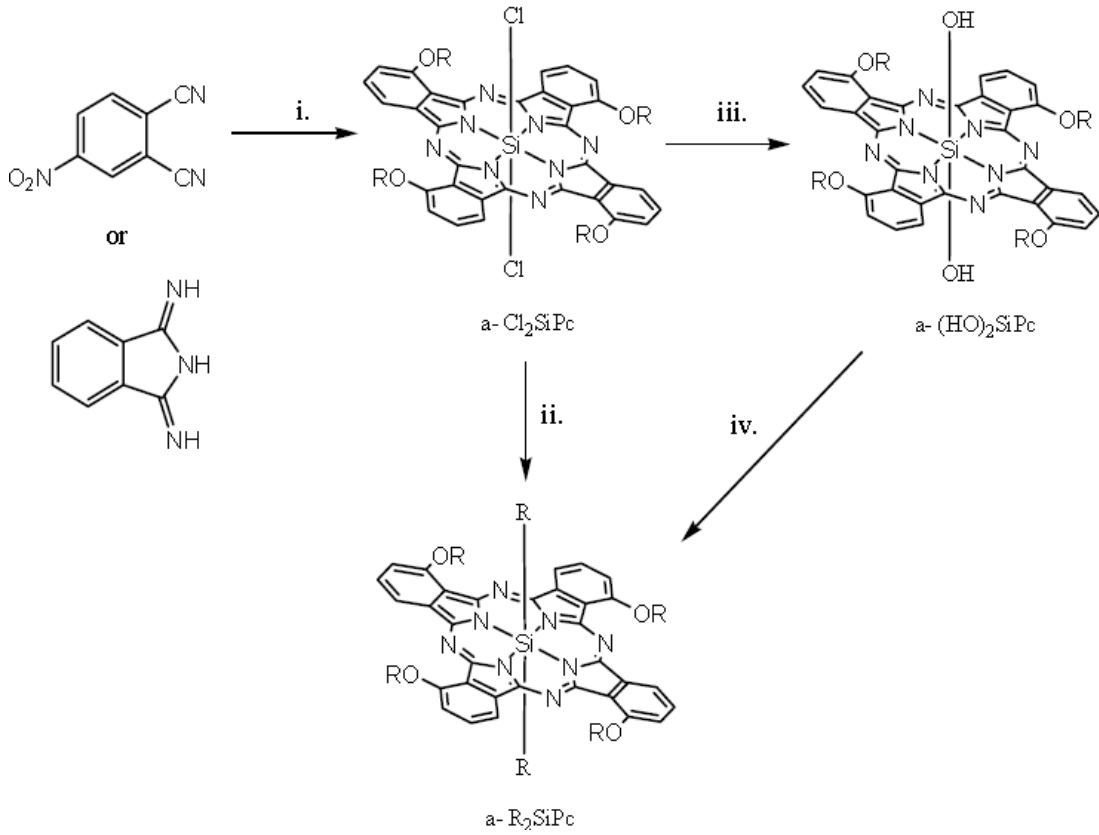
I) Oksotitanyum (IV) ve Oksovanadyum (IV) Pc' ler ve İlgili Bileşikler:

Oksotitanyum Pc, α -OTiPc, 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 α -OVPC kompleksi 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 [43].

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

Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu ile α Cl₂SiPc elde edilir [44]. α -Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi α -(OH)₂SiPc'yi verir. α -(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [α -OSiPc] oluşumu için başlangıç maddesidir. A Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (α -R₂SiPc, Şekil 2.9) [45], [46].

Bu kompleksler pek çok organik çözücüde çözünür. Eksenel substitüentleri farklı SiPc' ler de hazırlanabilir.



Şekil 2.9 Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc' lerin Sentezi

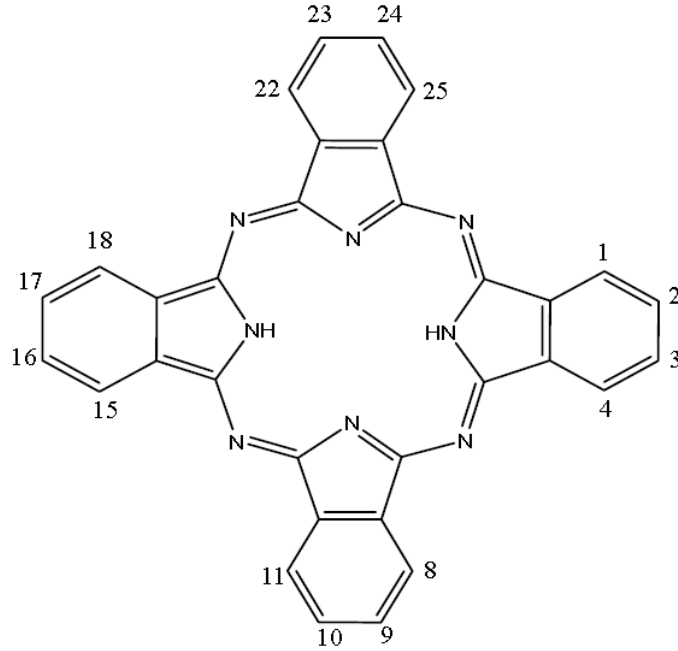
Başlangıç maddeleri ve şartlar;

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

Ayrıca, belirtilen bu sentez teknikleri Naftalosiyaniinlere (NPc) uygulanabilir [47]. GePc ve SnPc' nin sentezleri de benzer şekilde yapılmaktadır [48]. Eksenel olarak sübtitüe edilmiş bazı SiPc' ler ve SiNPc' ler ticari olarak da bulunmaktadırlar.

2.2.2.2 Benzo-Sübtitüe Ftalosiyaniinlerin Sentezi

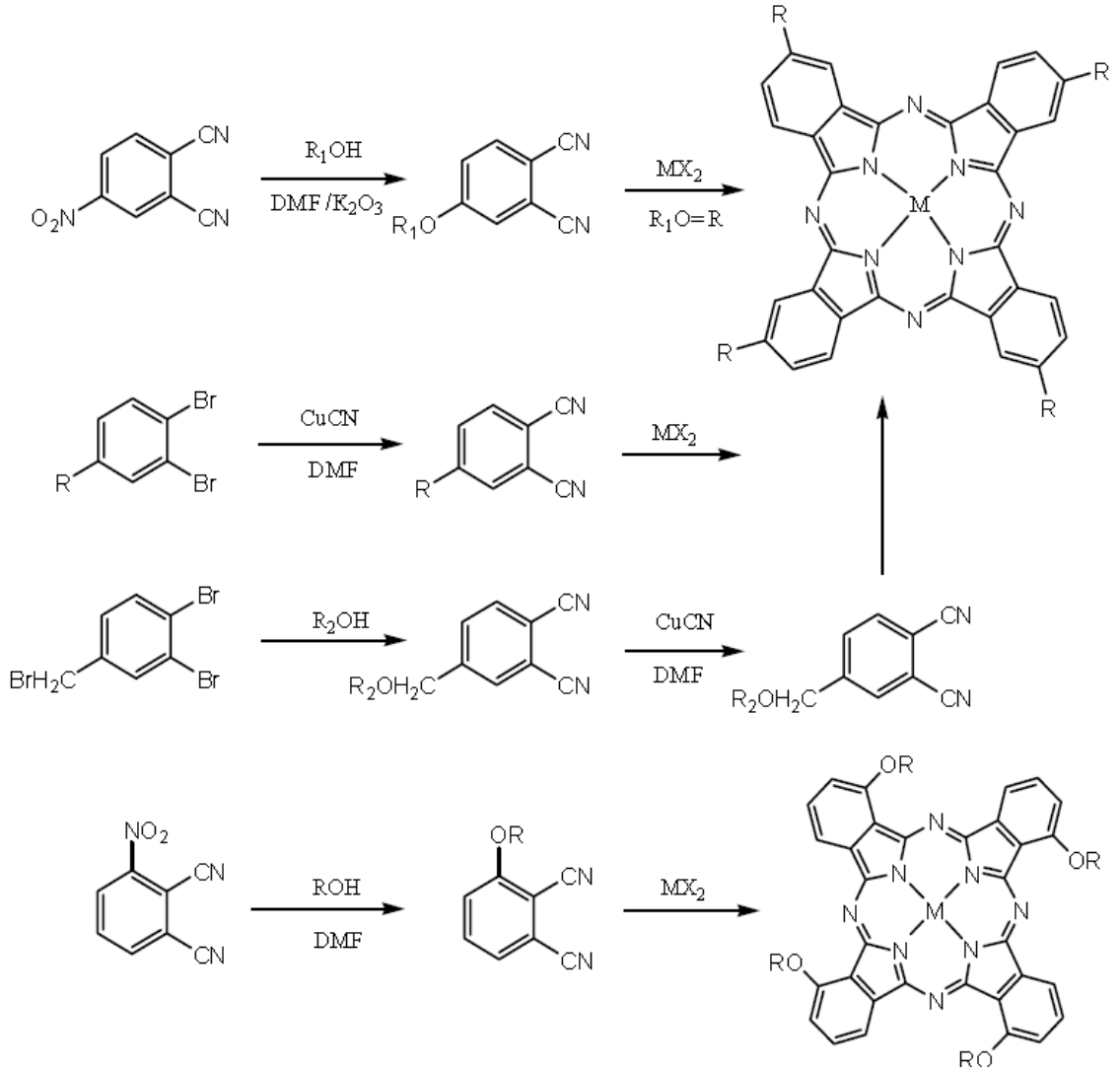
Benzen üzerinde sübtitüenti olmayan H₂Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücünde çözünmez (aksiyel olarak sübtitüe olmuş ftalosiyaniinler ve bazı Li₂Pc, MgPc dışında). Bunlar sadece derişik sülfürük asit içerisinde protone olmuş halde veya yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücünde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyaniinlerin çözünürlüğü, ftalosiyaniin halkasındaki periferal ve periferal olmayan (np 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil2.10) sübtitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübtitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırırlar. Halkanın uygun sübtitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaniinin elektronik özellikleri değiştirilebilir.



Şekil 2.10 Pc' nin Sübtitüsyon Yapılabilen Atomlarının Numaralandırılması

2.2.2.3 Tetrasübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyeninler sübstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Periferal sübstitüe ftalosiyeninler 4 sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal sübstitüe ftalosiyeninlerde başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil2.11).



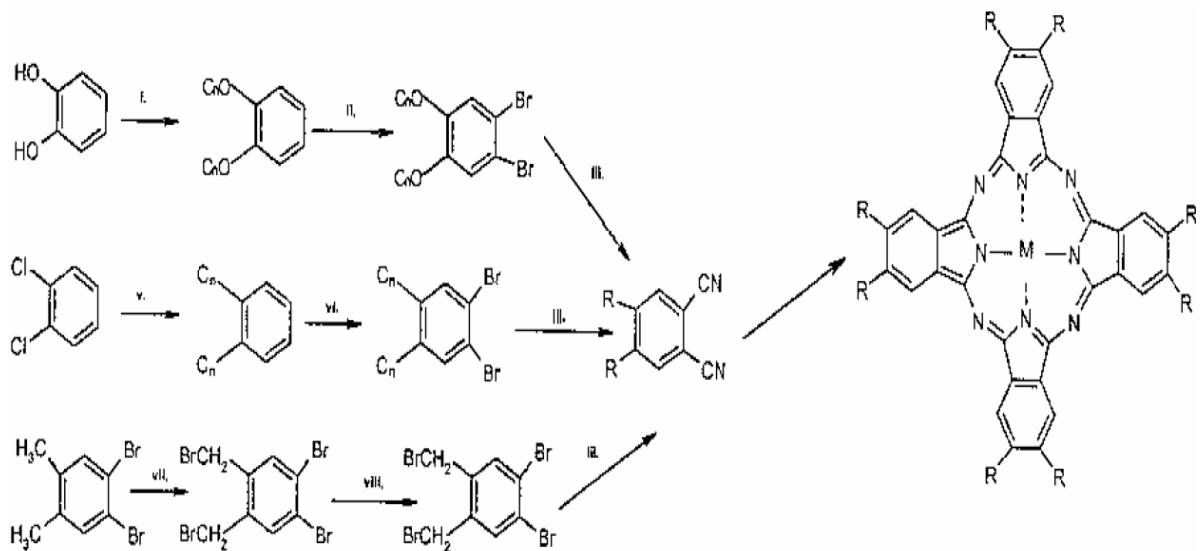
Şekil 2.11 Tetrasübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi

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 [49], diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [29]. 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.

2.2.2.4 Oktasübstitüe Ftalosiyeninler

I- Periferel okta(op)-sübstitüe ftalosiyeninler:

Tek-izomerli ftalosiyeninler olan periferel okta(op)-sübstitüe ftalosiyeninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilirler [49]. Uygun uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-C_5H_{11}$) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkiiftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPC-op-Cn), bir eter bağı (MPC-op-CiOCn) ya da bir oksimetilen kısmı (MPC-op-OCn) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.12).

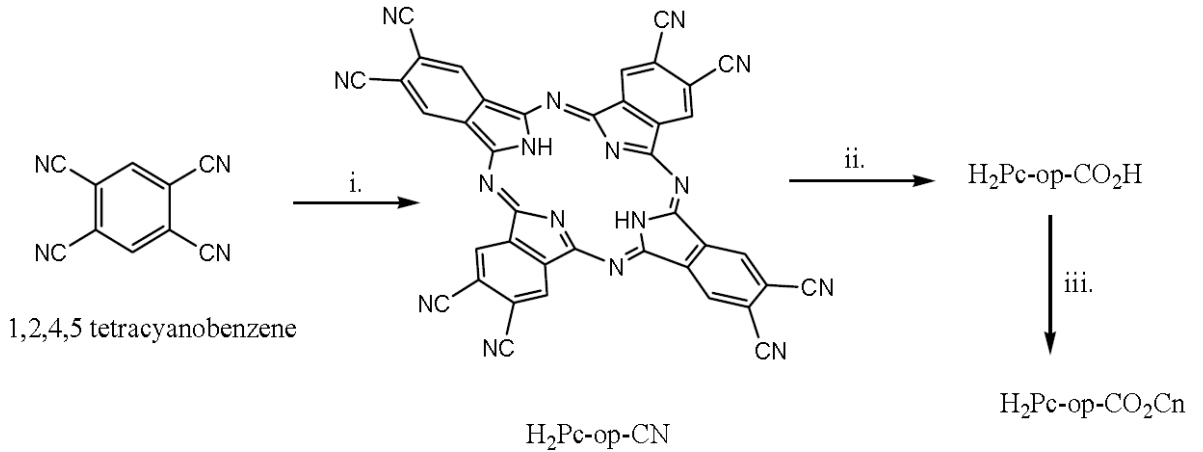


Şekil 2.12 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar:

- i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100 °C.
- ii. Brom, diklormetan, 0 °C.
- iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), DMF, geri soğutucu altında kaynatma (150 °C).
- iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.
- v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat.
- vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat.
- vii. Nbromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür.
- viii. Uygun alkol, baz katalizör.

Uygun reaksiyon şartlarında 1, 2, 4, 5-tetrasiyano benzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanın ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir (Şekil 2.13) [50]. $H_2Pc-op-CN$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen $H_2Pc-op-CO_2H$ 'ı verir. Bu da basit bir esterleştirme reaksiyonunda kullanılabilir.



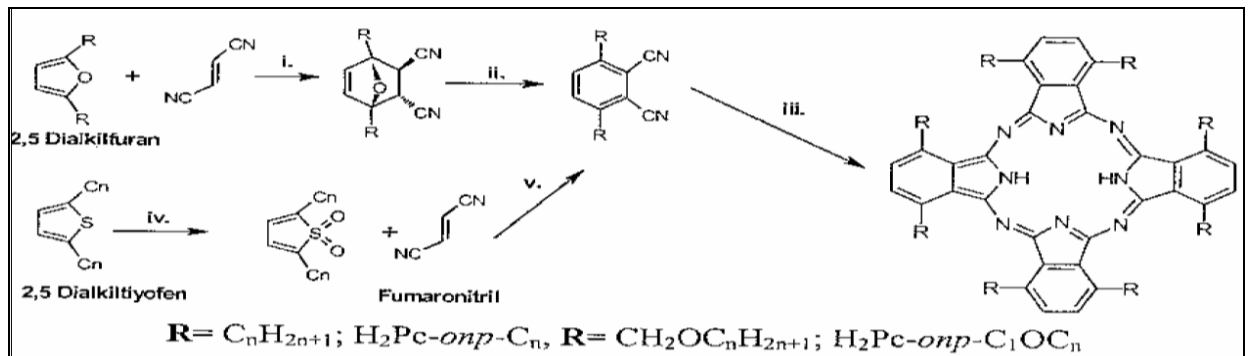
Şekil 2.13 $H_2Pc-op-CN$ ve Türevlerinin Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar:

- i. Lityum, propan ol, kaynatma.
- ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz.
- iii. Tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

II) Non-periferal Okta(onp)-Süstitüe Ftalosiyanimler:

Sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta-alkil-süstitüe ftalosiyanimleri (MPconp-C_n) sentezlemek için Cook ve arkadaşları iki yeni metot geliştirdiler [51]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen' den sentezlenir (Şekil 2.14). 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 esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir.

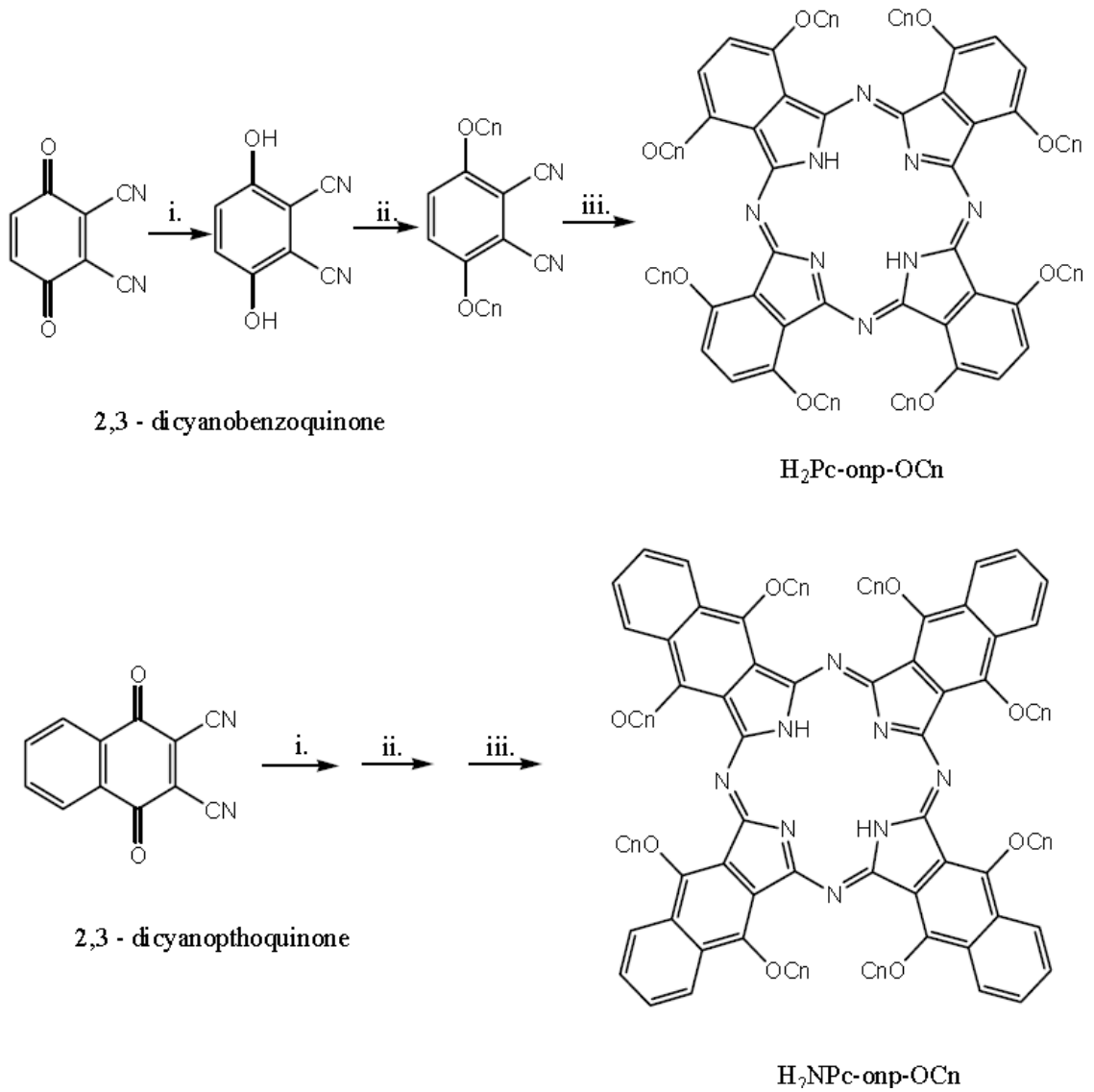


Şekil 2.14 Non-periferal oktasüstitüe ftalosiyanimler (H₂Pc-onp-C_n)

Başlangıç maddeleri ve şartlar:

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

MPc-onp-C_n serisinin sentezinde başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur [52] (Şekil2.15).



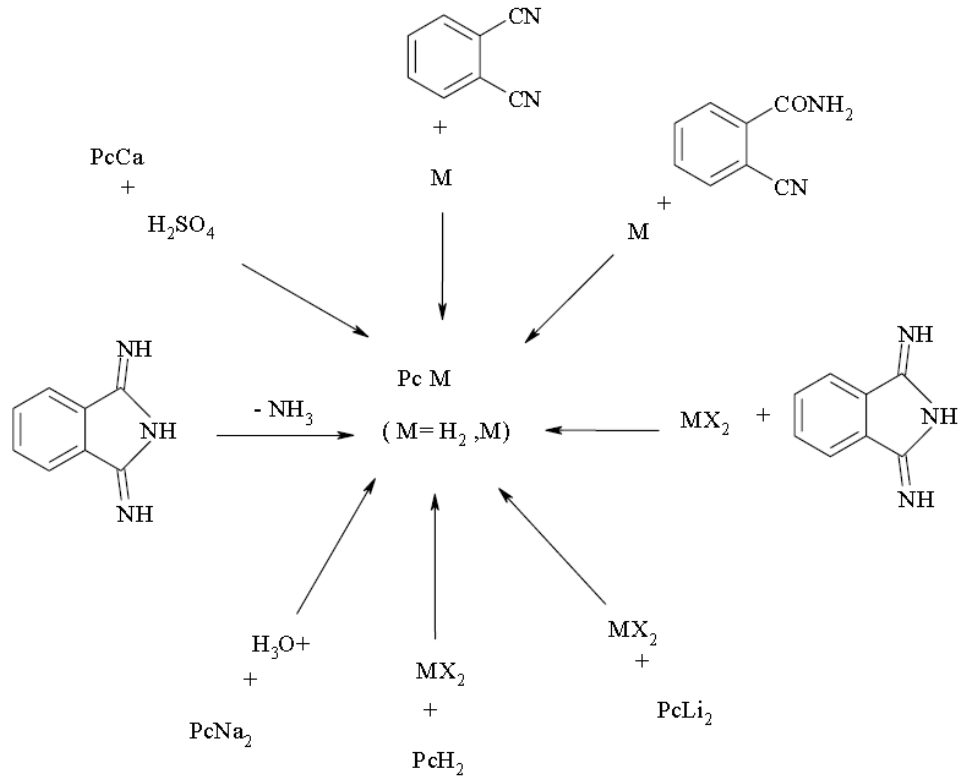
Şekil 2.15 Non-periferal Oktasüstitüe Pc ve NPc' ler

Başlangıç maddeleri ve şartlar:

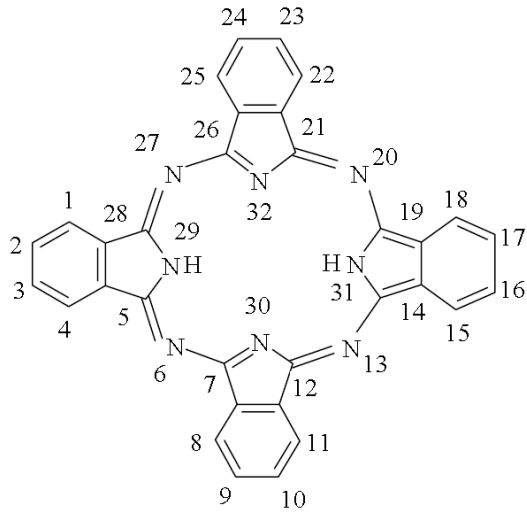
- i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme
- ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat
- iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz.

2.2.3 Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri

Metalsiz ftalosiyanınler ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yol ise elektrokovalent metalli ftalosiyanınlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metalsiz ftalosiyanınlerin eldesinde en uygun yöntemdir. Ftalosiyanınlerin sentez yöntemleri toplu olarak Şekil 2.16 'da görülmektedir [53, 54]:

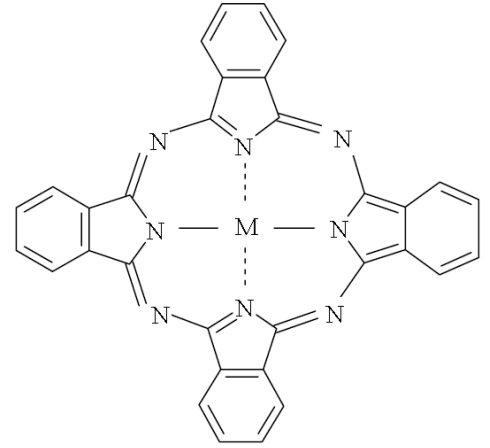


Şekil 2.16 Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri



Metalsiz Ftalosiyenin

(1)



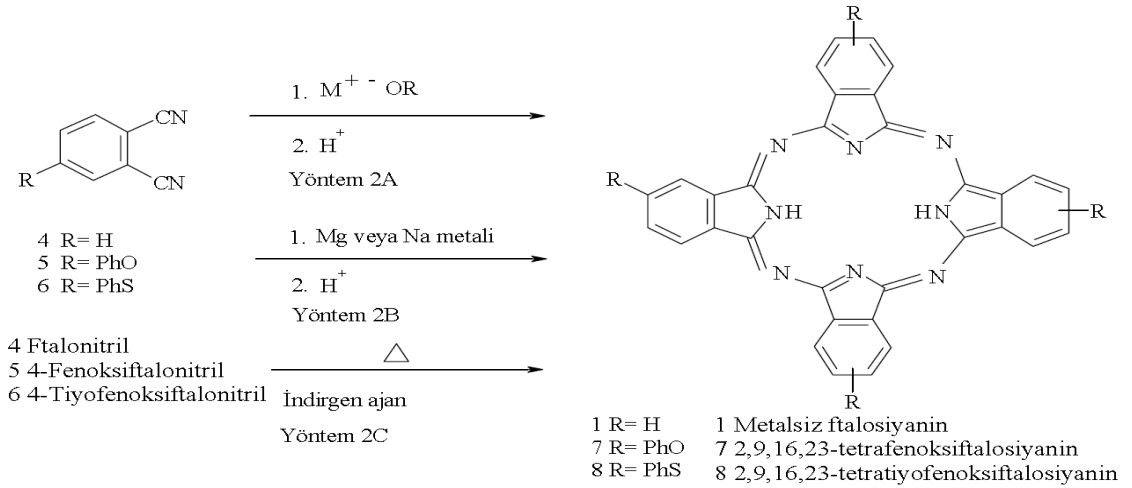
Metalli Ftalosiyenin

(2)

Şekil 2.17 Metalsiz (1) ve Metalli (2) Ftalosiyeninler

2.2.3.1 Ftalonitril'den Ftalosiyenin Eldesi

Ftalonitril (4) ile sodyum veya lityum metallerinin n-pentanol veya diğer alkoller içinde 135-140 °C'de reaksiyonu disodyum ftalosiyenin verir. Bu bileşikten derişik H₂SO₄ ile metal çıkarılarak metalsiz ftalosiyenin (1) elde edilir (Şekil2.18, 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 (1) elde edilir. Sübstitüe ftalonitriller (5,6) kullanılarak sübstitüe ftalosiyeninler (7,8) hazırlanmıştır. Yöntem 2A'nın diğer bir uygulamasında, ftalonitril çözeltisi standart şartlarda UV ışınlama 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 metalsiz ftalosiyenin (1) yüksek verimlerde elde edilmiştir[53], [54].



Şekil 2.18 Ftalonitril'den Ftalosiyenin Sentezi

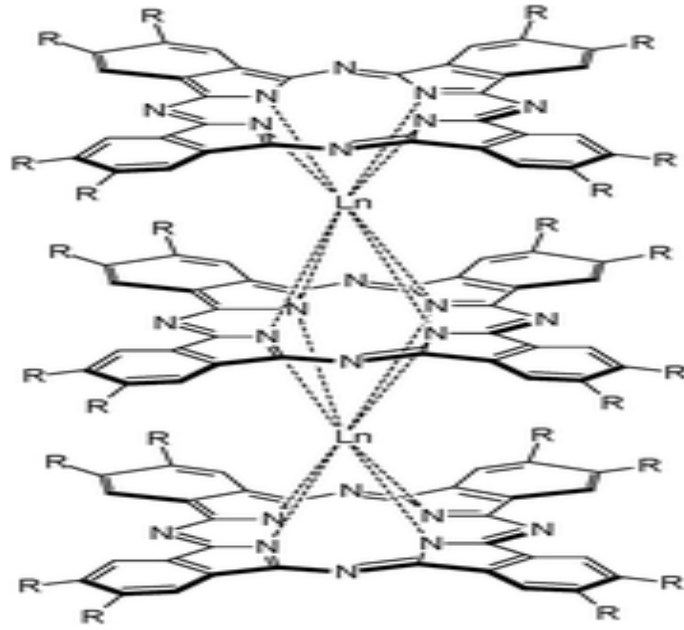
Ftalonitril (4)'in 200 °C üzerinde Na veya Mg metali ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen metalli ftalosiyenin (2) derişik H_2SO_4 ile muamele edilerek metallsiz ftalosiyenin(1)'e geçilmiştir (Şekil2.18, Yöntem 2B).

Hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4'-dihidroksibifenil ile süstitüe ftalonitriller (5,6) sızdırmaz tüpte 180 °C'de reaksiyona sokulduğunda metallsiz süstitüe ftalosiyeninler (7 ve 8), % 81 ve % 43 verimleriyle elde edilmiştir(Şekil2.18, Yöntem 2C). Bu metodların hepsinde başlangıç maddesi olarak ftalonitril kullanılmasına rağmen, bunlar çok farklı reaksiyonlardır. Farklı mekanizmalar ve farklı ara ürünler üzerinden yürürler[54], [55].

2.2.3.2 Sandviç Ftalosiyenin (MPC_2) Sentezi

Lantanit metal iyonları (lutesyum, Lu^{3+} gibi) iki ftalosiyenin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil2.19) ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi ile sandviç kompleksler hazırlanabilir [56, 57]. Ham ürün, MPC_2 , H_2Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyenin kompleksi (M_2PC_3) içerir.



Şekil 2.19 Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı

2.3 Ftalosiyanın Özellikleri

2.3.1 Ftalosiyanın Molekül Ağırlığı

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

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

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 imkânsız kılmaktadır.

Elementel analizle belirlenen, bileşikteki metal yüzdesi, olabilecek minimum molekül ağırlığını verir. Her iki yöntemle belirlenen molekül ağırlıkları uyum içinde olduğundan, Tablo 2.1 'de verilen rakamlar gerçek molekül ağırlıklarını göstermektedir.

Çizelge 2.1 Sübstitüe Olmayan Ftalosiyanın 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 ftalosiyanın molekül ağırlığının tayininde, hassas platin rezistanslı termometre ile ebülyoskopik yöntemi kullanmışlardır.

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

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

2.3.2 Ftalosiyanınların Manyetik Özellikleri

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

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

β -CuPc'nin kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Diklorametan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyenin sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyeninler 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.

2.3.3 Ftalosiyeninlerin Floresans Özellikleri

Merkez metal iyonunun türü porfirazin türevlerinin fotofiziksel özelliklerini etkilemektedir (Freyer et al., 2004). Paramanyetik metal iyonu içeren ftalosiyeninler çok hızlı ışımaz deaktivasyon ve sistemler arası geçiş gösterir ve bu bileşikler floresans göstermezler (Freyer et.al., 2004), diamanyetik metal iyonu içeren ftalosiyeninler ise gösterirler. Bununla birlikte, floresans özelliği, halka büyüklüğünden de çok etkilenmektedir, merkez metal iyonu diamanyetik özellikte olan süstitüe palladyum ftalosiyeninler de çok kısa floresans ömrü görülmüştür.

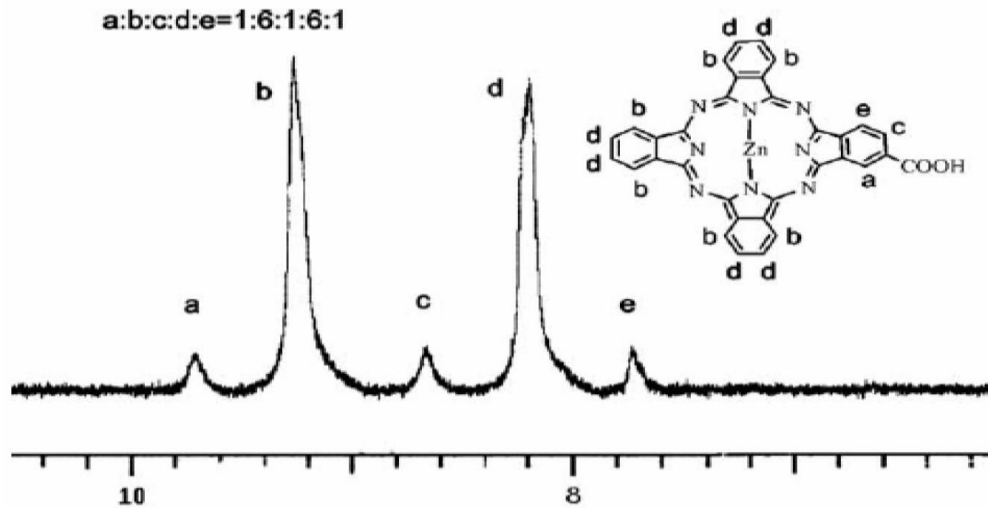
Birçok çalışmada, ftalosiyeninlerde violet emisyon gözlemediği belirtilmektedir. Bunun için değişik ftalosiyenin türevleri (ZnTSPc ve α -H₂Pc(OBu)₈) üzerinde çalışma yapılmış ve yalnızca Q bandın uzun dalga boyunda uyarıldığı zaman floresans gözlenmediğini fakat B bandında uyarıldığında görünür bölgede emisyon verdiği belirtilmiştir (Tokumar, 2001).

2.3.4 Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

2.3.4.1 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 [58].

Metalsiz ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 elektron sistemlerinin ($4n+2$ elektron) etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha yüksek alana kaymasıdır [30]. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır [58]. Şekil 2.20'de 2-karboksilftalosiyaniçinko(II)'nin (48) DMSO'daki proton NMR'ı gösterilmektedir (9.710 ppm [a], 9.264 ppm [b], 8.656 ppm [c], 8.204 ppm [d], 7.728 ppm [e]) [59].



Şekil 2.20 2-karboksilftalosiyaniçinko (II)'nin proton NMR spektrumu

Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyaniinlere spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır [17]. Lutesyum ftalosiyaniin türevlerinin bütün nötral yeşil formları radikalik 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. Nötral mavi bisftalosiyaniin ve monoftalosiyaniin türevleri diamagnetik özelliğe sahip olduklarından aromatik çekirdek üzerindeki protonlar görülebilmektedir [60].

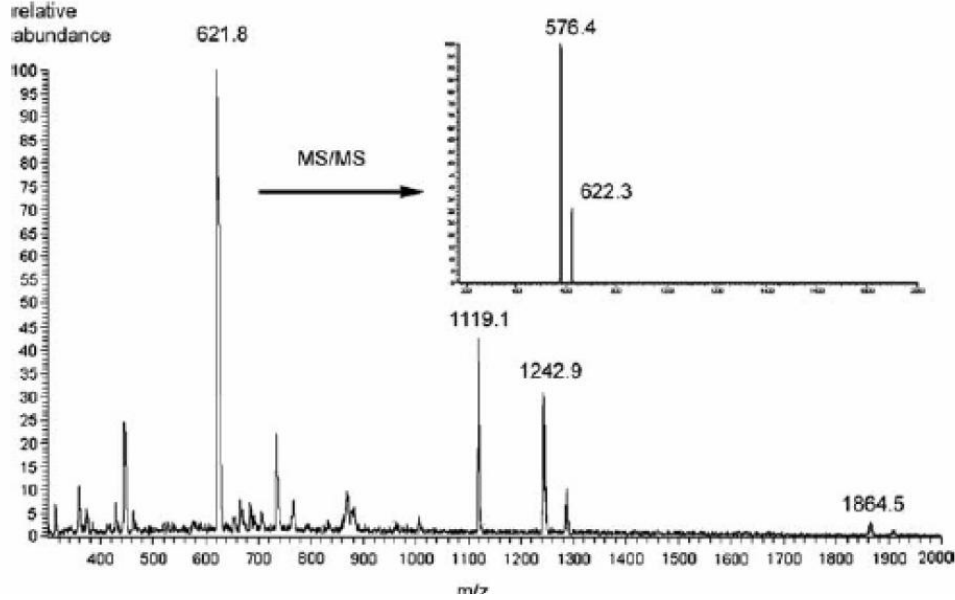
2.3.4.2 IR Spektroskopisi

Ftalosiyaniinlerin IR ve Uzak-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metallsiz ftalosiyaniinlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyaniinin iç kısmındaki 3280 cm^{-1} 'de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı metallo ftalosiyaniinlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metallo ftalosiyaniinlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır [30]. Ftalosiyaniinler sülfonil substitüentlerinin yönelmesiyle, substitüe olmayan ve o-substitüe olanlara göre yakın-IR'de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [61].

2.3.4.3 Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyaniinlerin kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metallo ftalosiyaniinlerin spektrumları baslıca $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$ molekül iyonlarını gösterirler. Metal; Pt(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğunda metallin ayrılması ve Pc molekülünün parçalanması esas ilsem değildir. Ancak $\text{M}=\text{Mn(II)}$ olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^{2+}$ iyonlarının stabil olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal $[\text{M}=\text{Al(III)}, \text{Mn(III)}]$ komplekslerinin kütle spektrumunda stabil moleküler iyonlar görülmektedir. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir [14]. Şekil2.21'de 2-karboksilftalosiyaniinçinko(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) [59].



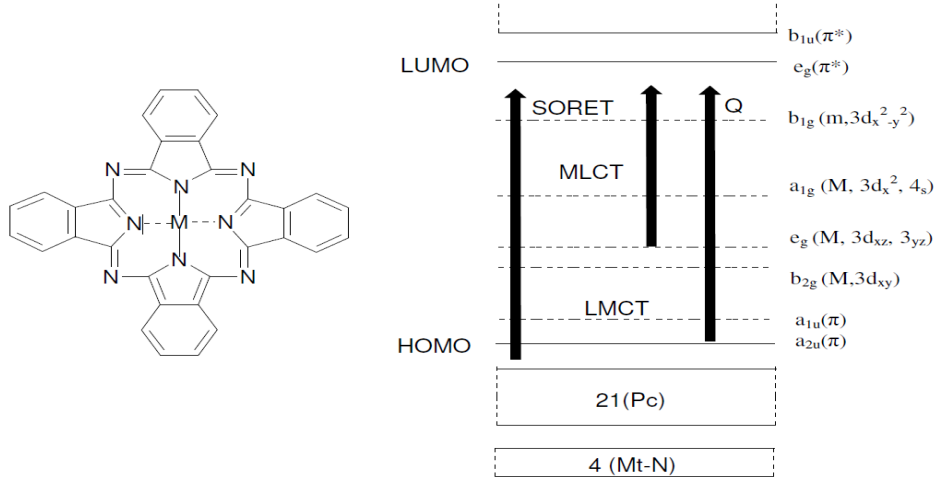
Şekil 2.21 2-Karboksilftalosiyenin çinko (II)' nin kütle spektrumu

2.3.4.4 UV Spektroskopisi

Doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan ftalosiyaninler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir [24]. π -elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyaninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler [17].

Metallo ftalosiyaninlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı Şekil 2.22'de gösterilmektedir. Şekilde metal iyonunun 1s, üç adet p ve beş adet d (toplam 9 adet) orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4 σ -hibrit orbitali ve makrohalkanın 40 π - orbitali kullanılarak 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. Ftalosiyenin Q ve Soret bandlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s), substitüsyonlara, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır [62].

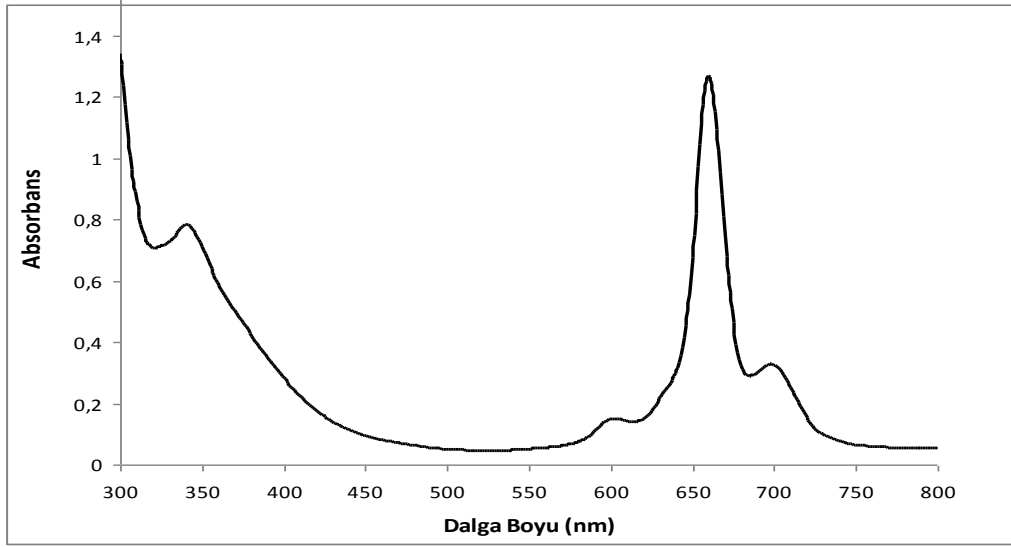


Şekil 2.22 Metalloftalosiyenin basitleştirilmiş enerji diyagramı

Ftalosiyenin UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sebep olduğu Q bandları bulunmaktadır [63]. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metallo ftalosiyenleri ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metalsiz ftalosiyenler 650- 720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler. Metallo ftalosiyenler ise şiddetli tek bir band verirler [17].

Ftalosiyenin UV-Vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşı gelen ikinci band ise karakteristik Soret bandları (B bandı) denilen bir absorpsiyon bandı olup, Q bandından daha az keskindir [63]. Şekil 2.23'de $[(H_{13}C_6S)_6 ZnPc]_4N_2$ (66) multinükleer metalloftalosiyenin UV-Vis spektrumu gösterilmiştir. Tetranükleer çinko ftalosiyenin Q-bandı 697 nm'de B bandı da 367 nm'de görülmektedir [64].

Metallo ftalosiyeninlerin spektrumdaki şiddetli Q bandı, A_{1g} (a^2_{1u}) temel hal ile E_u ($a^1_{1u}e^1_g$) simetrisindeki ilk uyarılmış singlet (tek) hal arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin çifte dejenerasyonundan doğmaktadır [63]. Yani en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle Q bandı absorpsiyonu oluşur [65]. İkinci $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini gösteren B bandının oluşumuna a_{2u} yahut b_{2u} orbitali ile eg (LUMO) orbitali arasındaki geçiş sebep olmaktadır [63].



Şekil 2.23 Tetranükleer metallo ftalosiyenin UV-Vis spektrumu

Metalsiz ftalosiyenin durumunda tüm haller indirgenmiş D_{2h} molekül simetrisinden dolayı es enerjili değildir. Bu yüzden Q bandı iki banda yarılr. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bandlar, metalden liganda veya ligantdan metale yük transferinden ortaya çıkmaktadır [66].

Metallo ftalosiyenlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri; çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Genelde metallo ftalosiyeninlerin $CHCl_3$ 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 monomerim ftalosiyaninden kaynaklanır. Etanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının azaldığı 630 nm'de yeni band oluştuğu görülür. Bu bize üst üste yığılma oluşumunu gösterir [17].

Birçok substitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Ancak substitüentlerin benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olmaları etkileyebilir. Naftalosiyanınların (NPC) Q-bandları 90 nm, antrosiyanınların ise 170 nm kadar kırmızıya kaydırır. Periferal olmayan substitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur [65]. Buna karşılık birçok periferal substitüsyon Q bandının pozisyonu üzerinde çok az etkiye sahiptir [61].

Tüm lutesyum komplekslerinin elektronik spektrumu, tipik Q ve Soret bandları gösterirken, LuPc₂ bu bandlara ilaveten 450-470 nm civarında ilave bir band (serbest radikal bandı) ile karakterize edilir [58]. Lutesyum monoftalosiyanınlar (LuPcX, X=anyon) 450 nm civarında serbest radikal bandı göstermemektedirler [68].

2.3.5 Ftalosiyanınlarda Agregasyon

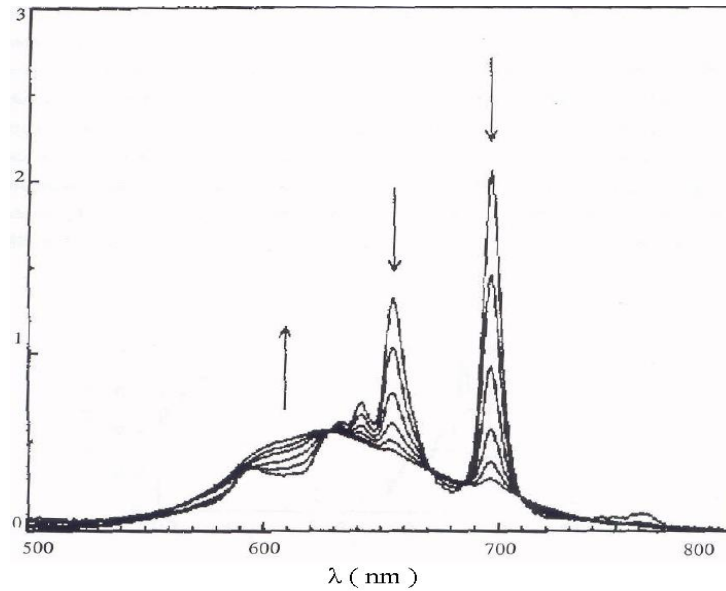
Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyanınların agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar:

- Konsantrasyon etkisi
- Çözücü etkisi
- Faz hali(katı, sıvı, gaz)
- Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık
- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- Ftalosiyanının metalsiz ya da metalli ftalosiyanının oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyanınlar için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi [70].

Alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının periferal substitüent grup olarak makrosiklik birim içeren ftalosiyanınların bulunduğu çözelti ortamına ilave edilmesinden

ftalosiyeninlerin agregasyon özellikleri önemli ölçüde etkilenir. Tuzdaki metal katyonunun iyon çapı, makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyenin molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir ve dimer ya da oligomer formlar oluşturarak ftalosiyenin agregasyona uğramasına sebep olur [69], [70].

Konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğu 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7 dimetiloktoksi) ftalosiyenin (Pc-H₂) dodekan çözeltisinde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumunun incelenmesi sonucu anlaşılmıştır (Şekil 2.24).



Şekil 2.24 PcH₂'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M) okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir.

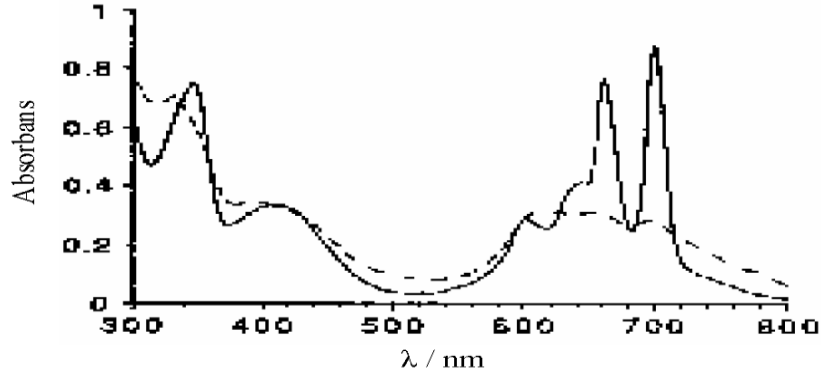
Çözücüden kaynaklanan agregasyon etkisini engellemek için dielektrik sabiti oldukça düşük olan dodekan seçilmiştir. Ftalosiyenin çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm' deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm' deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [71].

Kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe ftalosiyanınlerin agregasyona uğrama ihtimalleri artar. Polar çözücü kullanıldığında UV-Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanınlerin 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.

Ftalosiyanın 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 ftalosiyanınler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyanınlerin 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 [72].

Metaloftalosiyanınler 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 metaloftalosiyanınlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir [70].

Nolte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sıcaklık-agregasyon ilişkisi incelenmiştir. Metalsiz bir ftalosiyanınin 25 °C' deki UV-Vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm'de yayvan bir band gözlemlemişlerdir. 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 (Şekil2.25) [73].



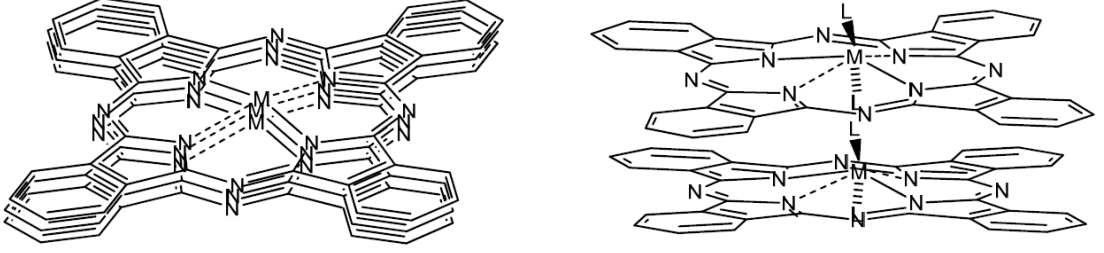
Şekil 2.25 Metalsiz ftalosiyanınin kloroformda farklı sıcaklıklarda (-) 25 ve (-) 50 °C' de elektronik absorpsiyon spektrumu

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 [74]. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır (Şekil). Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Bilindiği gibi Ftalosiyanın molekülleri PDT' de foto uyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyanınler inaktiftir [75].

Agregasyonun önlenmesi;

- Pc halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması yalnızca agregasyonu azaltmakla kalmaz, ayrıca periferal olarak süstitüe olmamış Pc bileşiklerine çözünürlük olanağı da sağlar.
- α konumunda periferal grup süstitüsyonu Pc halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.

- β -konumunda periferel grup süstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için pek çok genel yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasında bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun süstitüentler, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer süstitüentler sayılabilir [76].



Şekil 2.26 Tetra ve Okta süstitüe Metalli Ftalosiyanimler' de Agregasyon Eğilimi

Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyanimler kendi yapısal özelliklerinden, çözüdükleri çözücünün özelliğinden ve diğel 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 çözücünün etkisi oldukça fazladır. Kullanılan çözücünün polar karakteri arttıkça agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanimlerin 675 nm' deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm deki piklerin şiddeti ve yayvanlığı artar. Apolar çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir [77].

2.4 Kullanım Alanları

2.4.1 Boyar Madde ve Pigment

Ftalosiyanın renk tonu aralığı, sınırlı olmasına ve sadece spektrumun maviyemiş 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 ftalosiyanınlar 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 ftalosiyanın üretilmektedir [78].

2.4.1.1 Tekstil Uygulamaları

Tekstil baskı mürekkepleri için iyileştirilmiş reçineleri geliştirilmesiyle birlikte, ftalosiyanın pigmentleri, bu tür tekstil uygulamalarında artan bir kullanım alanı bulmuştur. Gessler ve Gans [140], tekstil mürekkeplerini kristalize edici çözücülerini bertaraf edecek şekilde formüle etmişlerdir ki, bakır ftalosiyanının kristalize tipi rengini yitirmeksizin kullanılabilirsin. 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, kâğıt boyamada da kullanılmaktadır [79].

Tekstil yüzeyinden suda çözünen reçine bağlayıcılar içeren ftalosiyanın pigmentinin uzaklaştırılmasıyla ilgili işlem, kuaterner amonyum bileşiği, kostik soda ve bir alkali metal hidrosülfite içeren sulu bir dispersiyona kumaşın bastırılmasından ibarettir.

Ftalosiyenin pigmentlerine ait diğer bir tekstil uygulaması ise, iplik eğirmede boyamadır. Asit, alkali ve çözücülere karşı mükemmel dayanıklılıklarından ötürü, ftalosiyeninler 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.

2.4.1.2 Boya uygulamaları

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

Ftalosiyenin 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.

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

Metal ftalosiyeninler, metal yüzeyler üzerinde doğrudan metal ftalosiyenin 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 ftalosiyeninle kaplanabilir. Ayrıca, 310 °C’de

ftalonitrilin buharına tutarak da kaplama yapılabilir. Kaplama, oldukça dayanıklıdır; rengin tonu kullanılan metale bağlıdır ancak, çoğunlukla kızıl mavidir.

2.4.1.3 Baskı Mürekkebi Uygulamaları

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

Bakır ftalosiyaniminin 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. Hem kristalize ve floküle olmayan hafif klorlanmış α -tipi, hem de daha yeşil olan, ancak, kristalize ve floküle olmayan β -tipi, kristalizasyona yol açan çözücülerle pigmentin temas halde olabileceği çözücü tipi mürekkeplerde kullanılır. β -bakır ftalosiyaniminin bazı türleri floküle olabilir, dolayısıyla, kullanılan sistemdeki flokülasyonun derecesinin tespit edilmesi gerekir. β -bakır ftalosiyanimin, "tavus kuşu tonu" olarak da bilinen bu ftalosiyanimin, 3 ya da 4 renk işleme mürekkeplerinde kullanılır. Flokülasyon, pigmentle alüminyum p-tersiyer bütıl benzoat ya da alüminyum benzoatın çökertilmesi sonucu bertaraf edilir.

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

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

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

Permut [80] ftalosiyeninlere baskı mürekkebi formülasyonu yapanlar için çekici kılacak özellikleri listelemiştir:

- 1) Baskı mürekkebi (yayıncılık için): 4 renk baskı için kalıcı mavi.
- 2) Metal litografi (taş basma): Kimyasal maddeler, yağlar ya da gıda asitleriyle reaksiyona girmez. Çözücüler ve yağlarda sızmaz.
- 3) Flesografik ve gravür mürekkepleri: Alkoller, esterler ya da ketonlarda sızmaz. Yüksek asit reçineleri ile reaksiyona girmez. Geçirgen filmlerde kalıcıdır.
- 4) Buhar-ayarlı mürekkepler: Glikollerle sızmaz, fumarik reçinelerle reaksiyona girmez.
- 5) Litografi: Kalıcı işlem boyasıdır, döküm çözeltileri ile reaksiyona girmez.
- 6) Gıda sarıcılar: Tereyağı ya da diğer gıda yağlarında sızmaz, laktik ve sitrik asitlerle reaksiyona girmez. Balmumu kaplamalarda sızmaz, toksit değildir.
- 7) Sabun sarıcılar: Sabunda akmaz. Sabun ya da alkalilerle etkilenmez.

2.4.2 Reaksiyon Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalli enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyenin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyenin 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 peroksit'e iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferik olarak sübstituentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türlerinin etkili olduğu bulunmuştur. [81]

Metalli ftalosiyanimler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir. [81]

Ftalosiyanimler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun metallerle 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 metallerle ftalosiyanimin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz.

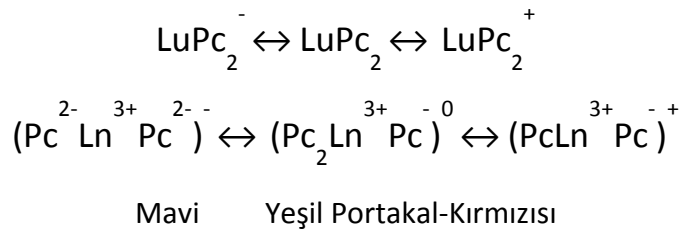
CoPc' li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksit'e daha sonra da karbon monoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli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

2.4.3 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir.

Ftalosiyenin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar.

En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyaninleridir, Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 ' nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]'$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasındaki "π elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde özetlenebilir:



1934 yılında Kazuchika ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lutesyumbisftalosiyanin türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada lutesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyanin türevinin diklormetan (CH_2Cl_2) içindeki çözeltisi iki cam elektrot arasına yerleştirilmiş ve elektrot olarak tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) kullanılmıştır. Belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir. Nadir toprak metallerinin monoftalosiyanin kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda bisftalosiyaninlerle birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanabilecekleri görülmüştür.

2.4.4 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.

2.4.5 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.

2.4.6 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:

A. Reseptör kısmı

B. Transducer 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.

2.4.7 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: ⁶⁴Cu, ⁶⁰Co ve ⁹⁰Mo). Elde edilen radyonükleotidler artık Pc ile şelat oluşturmaz ve filtrasyonla reaksiyona girmemiş MPC ayrılır. Zenginleştirilmiş radyonükleotidler sulu ortamdadır. Bu “ Szilard Prosesi” olarak bilinir[82].

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 [82].

2.4.8 Diğer Alanlar

Metalli ftalosiyanimler, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun depolama yapılırsa "moleküler metaller" oluşur. Metalli ya da metalsiz ftalosiyanimler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılıır. [83]

Ftalosiyanimlerin, havada bulunan istenmeyen kokuları uzaklaştırıcı filtrelerde, korozyon önleyicilerde, yüksek sıcaklıkta çalışan katı yağlayıcılarda, fotovoltaiik hücrelerde yük ayırmada, sıvı kristal göstergelerde, non-lineer optik malzemelerinde, fotoiletken olarak kırmızıya duyarlı yeni fotokopi uygulamalarında ve lazer boylarında kullanımlarıyla ilgili araştırmalar sürmektedir. [84]

2.4.9 Gelecekteki Alanlar

Son zamanlarda ftalosiyanimin makrohalkasına redoks aktif bölümler bağlanması üzerine çalışmalar başlamıştır. Bunlara örnek olarak ferrosen sterik olarak engellenmiş fenoller, tetratiyafülvalen verilebilir. 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 ftalosiyanimin türevlerini tasarlama imkanı da artacaktır. Tek kristal düzenli hatasız ftalosiyanimin filmlerin yapılmasında yeni tekniklerin araştırılması sürecektir. Bu malzemeler özellikle anizotropik iletkenlik ve fotoiletkenlik çalışmalarında yararlı olacaktır.

Ftalosiyenin ile anorganik ya da yarı iletken moleküllerden oluşmuş kompozit malzemelerin özellikleri ve yapımının anlaşılması fotovoltaj cihazların tasarımı için çok önemlidir [85]. 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 [86].

Bundan başka, ftalosiyenin 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 ftalosiyenin molekülü olacaktır.

BÖLÜM 3

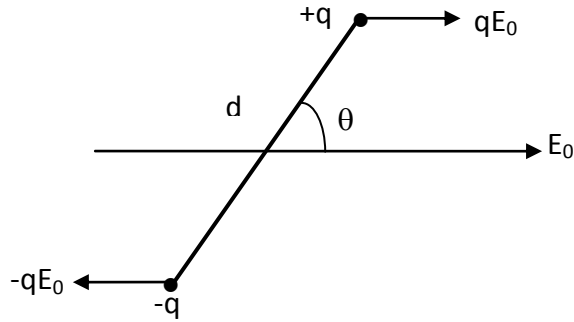
DİELEKTRİK

3.1 Dielektrik sabiti

Madde katı, sıvı, gaz, metal ve cam gibi türlü hallerde olabilir ve bu maddeler elektrik alanında farklı davranışlar gösterirler. Fakat gündelik hayatta kullanılan

maddelerin çoğu iki ana grupta toplanabilirler; iletkenler ve yalıtkanlar. İletkenlerin içinde serbestçe dolaşabilen sınırsız sayılabacak miktarda elektron bulunur. Fiziksel olarak, metal atomlarından her birinin bir veya iki elektronu belli bir atoma bağlı olmayıp, ortamda serbestçe dolaşabilir. Buna karşılık dielektriklerde tüm yükler belirli atom veya moleküllere bağlıdır. Hareketleri moleküller içerisinde sınırlıdır. Fakat bir dış elektrik alanda atom veya moleküllerin yük dağılımı değişir. Elektrik alan etkisiyle her bir atom veya molekül alan yönünde küçük bir dipol moment kazanır. Yani dielektrik içinde polarizasyon oluşur.

Katıların dielektrik özelliklerinin tartışılmasında en önemli kavramlardan birisi elektrik dipol ve dipol momentidir. Bir elektrik dipol, aralarında d kadar uzaklık bulunan eşit ve zıt işaretli iki yükten oluşur (Şekil3. 1).



Şekil 3. 1 Elektrik dipol

Bu dipolün dipol momentini \mathbf{p} , yönü negatif yükten pozitif yüke doğru olan bir vektördür.

$$\mathbf{p} = q \cdot \mathbf{d}$$

şeklinde tanımlanır. Dielektrik malzemeler söz konusu olduğunda daha çok polarizasyondan (kutuplanma) bahsedebiliriz. N , dielektrik maddenin birim hacmindeki moleküllerinin sayısı, p de her bir molekülün dipol momentini olmak üzere polarizasyon

\mathbf{P} ,

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}$$

olarak tanımlanır. Bir madde polarize olduğu zaman onun tüm elektromanyetik özellikleri değişir. Ortamın özelliklerindeki değişim, elektrik yer değiştirme vektörü **D** ile tanımlanır.

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}$$

Burada D elektrik yergeçştirme vektörüdür. Bir ortamın dielektrik sabiti ϵ ,

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) = \epsilon_0 \epsilon_r$$

olarak tanımlanır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL KISIM

Dimetil sulfoksit (DMSO), *N,N'*-dimetilformaamid (DMF), kloroform (CHCl₃), tetrahidrofuran (THF), metanol (MeOH), diklorometan (DCM), 1-pentanol, n-heksan, aseton ve toluen kullanılan çözücülerdir. Kullanılan maddeler ise; 4,5-dikloroftalonitril,

2-kinolmetinol, 1,8 diazabisiklo (5,4,0) undec-7-ene (DBU), Potasyum karbonat, dimetilsulfat(DMS), çinko ftalosiyenin, lutesyum(III) asetat, demir(II) klorür, indiyum(III) klorür, çinko(II) asetat.

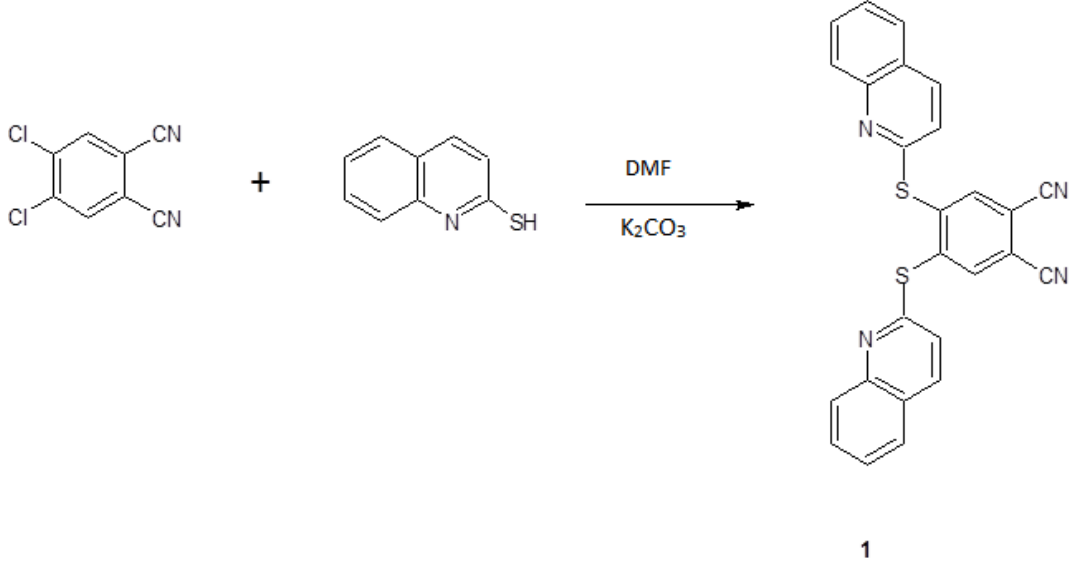
4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared spektrum (FT-IR) için 400–4000 cm^{-1} aralığında KBr disk kullanarak Perkin Elmer Spektrum One Spektrometre kullanıldı. UV-Vis spektrumları, Shimadzu 2001 Mor ötesi (UV) spektrofotometre cihaz ile ölçüldü. Kütle spektrum değerler için, Bruker Daltonics Microflex Kütle Spektrometresi kullanıldı. Mono ve bis-lutesyum(III) ftalosiyenin için 2,5-Dihidroksibenzoik asit MALDI matris olarak kullanıldı. Nükleer magnetik rezonans spektrumları (^1H NMR) için, 104 Varian 500 MHz spektrometre cihazı kullanıldı. Elemental analiz için, Flash EA 105 1112 Serisi kullanıldı. GC-MS spektrumlar için, 6890N GC sistemi ve 5973 kütle seçici dedektör içeren Agilent Teknolojileri cihazı kullanıldı. Au metal kontaktları Au vakum termal buharlaşmasıyla yaklaşık 5×10^{-6} mbar basınç altında Edwards Auto 500 termal buharlaştırıcı sistemi kullanıldı. DC iletkenlik ölçümleri Keithley 617 elektrometresi kullanıldı. DC iletkenlik ve empedans verileri için, bilgisayara dâhil olmuş IEEE-488 veri toplayıcı sistemi cihazı kullanıldı.

4.2 4,5-[2-Merkaptokinolin]-ftalonitril (1)

4,5-dikloro ftalonitril (0,61 g, 6,00 mmol) argon gazı altında DMF ile çözülerek üzerine 2-kinolintiyol (1,00 g, 3,00 mmol) eklendi. Daha sonra oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı ve üzerine susuz potasyum karbonat (2,10 g, 15,20 mmol) parçaları öğütülüp toz haline getirilerek eklendi. Reaksiyon argon gazı altında, oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonucu elde edilen karışım 200 ml buzlu su içerisinde çöktürüldü, süzüldü. Süzüntü bol su ile yıkanarak potasyum karbonatlar uzaklaştırıldı. Ham ürün metanolde yıkandıktan sonra metanol üzerinden kristallendirildi. Temiz ürün süzüldükten sonra vakumda kurutuldu. Beyaz renkli saf ürün elde edildi. Kapalı formülü ($\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$) olan bileşiğin (1) E.N: 256 °C olup erişilebilir ürün miktarı 1,72 gr ve verimi: %95 dir. **IR spektrum** (cm^{-1}) : 3115, 3062, (Ar-CH), 2226($\text{C}\equiv\text{N}$), 1583 (C=C), 1557 (C=N), 1495, 1461, 1291, 1129 (C-S-C), 1083, 942,

742. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta=8,30-7,21$ (9H, m, Ar-CH). $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$; Hesaplanan: C, % 69,93; H, % 3,16; N, % 12,55; S, % 14,36. Bulunma yüzdeleri: C, % 71,01; H, % 3,19; N, %12,68; S, % 14,22. **MS (GC-MS)** m/z. Hesaplanan: 446,55. Bulunan: 447,1 $[\text{M}]^+$.

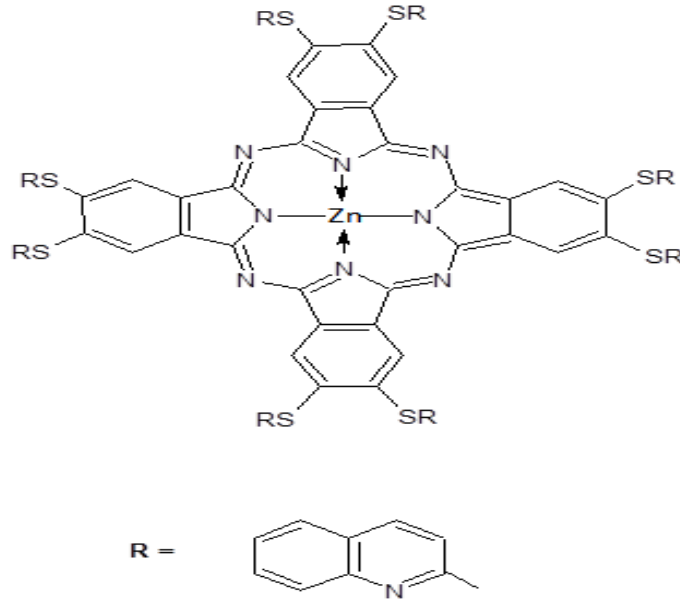


Şekil 4.1 4,5-[2-Merkaptoquinoline]-ftalonitril (1)

4.3 2,3-octakis-[Merkaptokinolin]-ftalosiyanoato Çinko (II) (2)

1 nolu bileşik (0,20 g, 0,448 mmol), susuz çinko asetat ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 0,097 g, 0,448 mmol) ve 1.8-daizobisiklo (DBU) (0,18 ml, 0,12 mmol) 2 ml kuru pentanol, ortam sıcaklığı 165°C ve reaksiyon tüpü içinde argon atmosferi altında 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil renkli karışım 200 ml n-heksana damlatılarak çöktürüldü. Çökelmiş ham ürün, sıcak heksan, etanol ve metanol ile yıkanarak süzüldü. Son olarak yeşil renkli ham ürün silika jel kullanarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır. Yürütücü çözücü olarak sırasıyla CHCl_3 ve CHCl_3 -THF (10/1) karışımı kullanıldı. Kapalı formülü $\text{C}_{104}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{S}_8\text{Zn}$ olan bileşiğin (1) E.N. 300°C üzerinde olup elde edilen ürün miktarı 0,106 g ve verimi % 52 dir. UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} nm (log ϵ) 341 (4,97), 603 (4,25), 698 (5,18), IR spektrum (cm^{-1}): 3053 (Ar-CH), 1586, (C=C), 1555 (C=N), 1494, 1419, 1348, 1134, (C-S-C), 1077, 940, 813, 750 (Pc). $^1\text{H NMR}$ (DMSO): $\delta = 9.78-7.15$ (56 H, m, Ar-H and Pc-H). Hesaplanan: $\text{C}_{104}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{S}_8\text{Zn}$: C,

% 67,46; H, % 3,05; N, % 12,10; S, %13,85. Bulunan: C,% 68,11; H, % 3,22; N, % 13,02; S, % 14,53. MS (ESI-MS) m/z. Hesaplanan: 1851,59; Bulunan: 1851,1 [M]⁺.

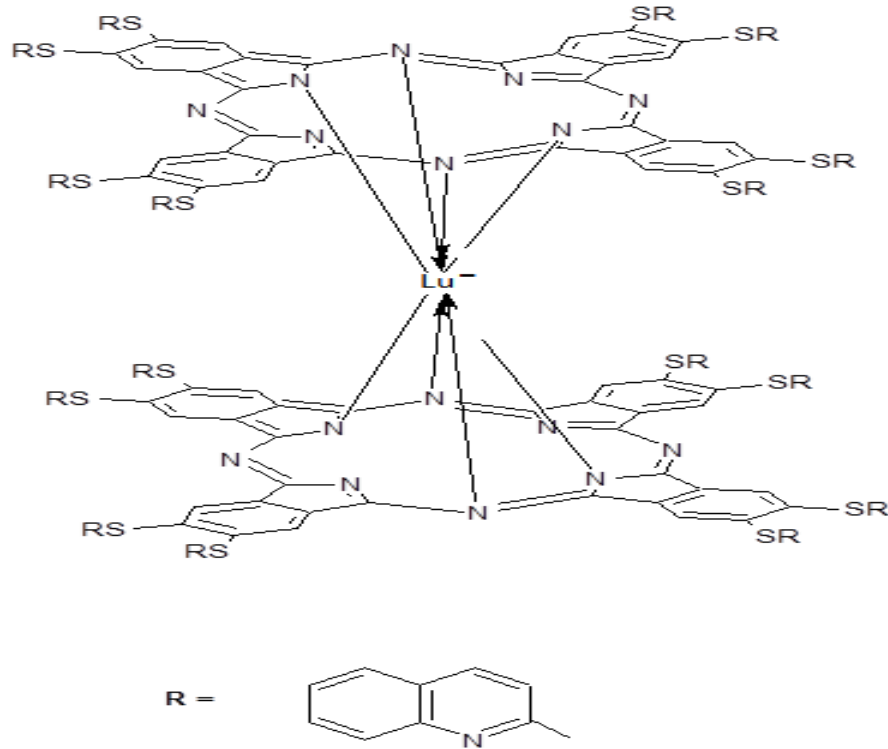


Şekil 4.2 2,3-oktakis-[Merkaptokinolin]-ftalosiyano Çinko (II) (2)

4.4 2,3-oktakis-[2-Merkaptokinolin]-ftalosiyano lutesyum (III) (3)

1 nolu bileşik (0,2 g, 0,448 mmol), lutesyum asetat (0,020 g, 0,224mmol), 1.8-daizobisiklo (DBU) (0,18 ml, 0,12 mmol) 2 ml kuru pentanol, ortam sıcaklığı 165 °C ve reaksiyon tüpü içinde argon atmosferi altında 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil karışım 200 ml n-hekzana damlatılarak çöktürüldü. Çökelmiş ham ürün, sıcak hekzan, etanol ve metanol ile yıkanarak süzüldü. Son olarak yeşil renkli ham ürün silika jel kullanarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır. Yürütücü çözücü olarak sırasıyla CHCl₃ ve CHCl₃-THF (10/1) karışımı kullanıldı. Kapalı formülü C₂₀₈H₁₁₂N₃₂S₁₆Lu olan bileşiğin E.N. 300 °C üzerinde olup elde edilen ürün miktarı 0,086 g ve verimi % 39 dir. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} nm (log ε) 339 (5,14), 648 (5,03), 752 (4,66), FT-IR λ_{max}/cm⁻¹ (KBr pellet): 3082 (Ar-CH), 1586 (C=C), 1555 (C=N), 1448, 1399, 1135 (C-S-C), 750. ¹H NMR (DMSO): δ = 9,75-7,11(112 H, m, Ar-H, Pc-H). Hesaplanan: C₂₀₈H₁₁₂N₃₂S₁₆Lu: C, % 66,67; H, %3,01; N, %11,96; S, %13,69.

Bulunan: C, %70,39; H, %3,17; N, %14,32; S, %10,96. MS (ESI-MS) m/z. Hesaplanan: 3747,33. Bulunan: 3758,35 [M+11H]⁺.

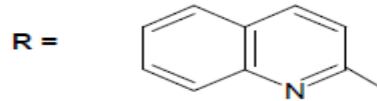
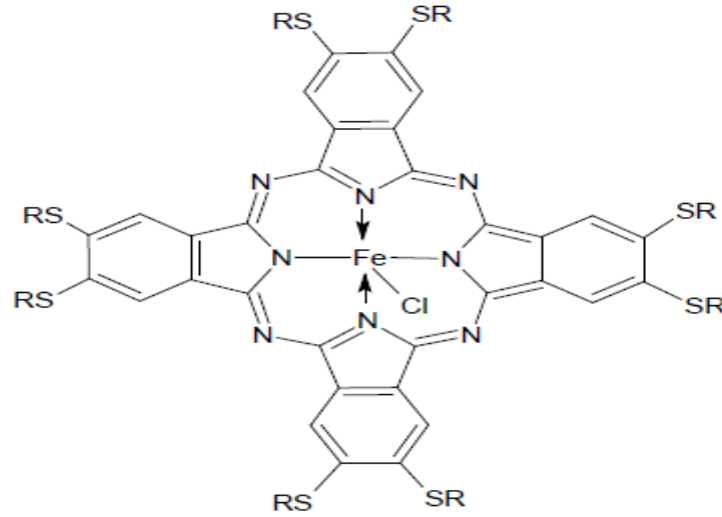


Şekil 4.3 Sentezlenmiş ürün Lu(OAc)₃ ftalosiyanın

4.5 4,5 di-[2-Merkaptokinolin]- ftalosiyano Fe (III) klorür (4)

1 nolu bileşik (0,1 g, 0,112 mmol), FeCl₂ (0,02 ml, 0,112 mmol) ve 1.8-daizobisiklo (DBU) (0,18 ml, 0,12 mmol) 2 ml kuru 1-pentanol reaksiyon tüpü içinde argon atmosferi altında 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil karışım 200 ml n-hekzana damlatılarak çöktürüldü. Çökelmiş ham ürün, sıcak hekzan, etanol ve metanol ile yıkanarak süzüldü. Son olarak yeşil renkli ham ürün silika jel kullanarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır. Yürütücü faz olarak sırasıyla CHCl₃ ve CHCl₃-THF (10/1) karışımı kullanıldı. Kapalı formülü C₁₀₄H₅₆N₁₆S₈Fe olan bileşiğin E.N. 300 °C üzerinde olup erişilebilen ürün miktarı 0,048 g verim yüzdesi ise % 46 dir. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} nm (log ε), 339 (5.02), 650 (5.00); FT-IR λ_{max}/cm⁻¹ (KBr pellet): 3052 (Ar-CH), 1587 (C=C), 1555 (C=N), 1494, 1406, 1374, 1281 (C-S-C). Hesaplanan C₁₀₄H₅₆N₁₆S₈ FeCl: C, % 66,53, H, % 3,01; N, % 11,99; S, % 13,66, Bulunan:

C, % 68,38; H, % 3,17; N, % 12,41; S, % 13,54. MS (ESI-MS) m/z. Hesaplanan: 1877,5
Bulunan: 1843,3 [M-Cl+H]⁺.

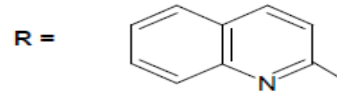
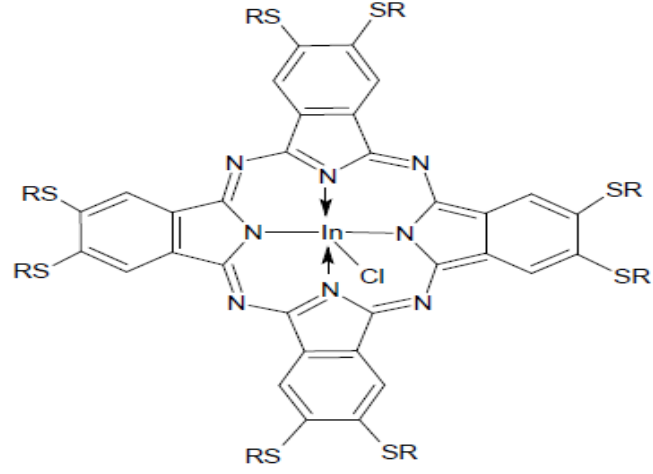


Şekil 4.4 4,5 di-[2-Merkaptokinolin]-ftalosiyanato Fe(III) korür (4) Sentezi

4.6 4,5-di-[2-mekaptokinolin]- ftalosiyanato indiyum (III) Klorür Sentezi (5)

1 nolu bileşik (0,1 g, 0,224 mmol), InCl₃ (0,025 g, 0,112 mmol) ve 1.8-daizobisiklo (DBU) (0,18 ml, 0,12 mmol) 2 ml kuru 1-pentanol reaksiyon tüpü içinde argon atmosferi altında 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil karışım 200 ml n-hekzana damlatılarak çöktürüldü. Çökelmiş ham ürün, sıcak hekzan, etanol ve metanol ile yıkanarak süzüldü. Son olarak yeşil renkli ham ürün silika jel kullanarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır. Yürütücü çözücü olarak sırasıyla CHCl₃ ve CHCl₃-THF (10/1) karışımı kullanıldı. Kapalı formülü C₁₀₄H₅₆N₁₆S₈InCl olan bileşiğin elde edilen miktar 0,009 g ve yüzde verimi %9 dur. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} nm (log ε) 340 (4,89), 626 (4,52), 689 (5,13); Hesaplanan C₁₀₄H₅₆N₁₆S₈InCl: C, % 64,51; H, % 2,91; N, % 11,57; S, % 13,25. Bulunan: C, % 66,84; H, % 3,18; N,%12,41; S,

% 13,98. MS (ESI-MS) m/z: Hesaplanan: 1936. Bulunan: 1902. $[M-Cl+H]^+$, 2057 $[M-Cl+DHB]$



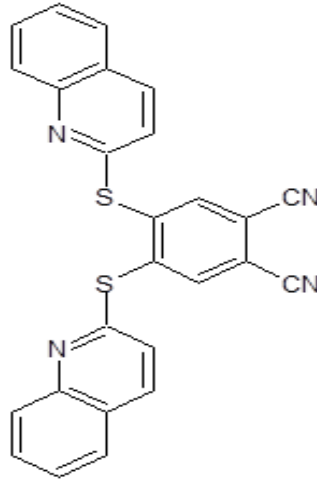
Şekil 4.5 4,5-di-[2-mekaptokinolin]-ftalosiyano indiyum (III) Klorür Sentezi (5)

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

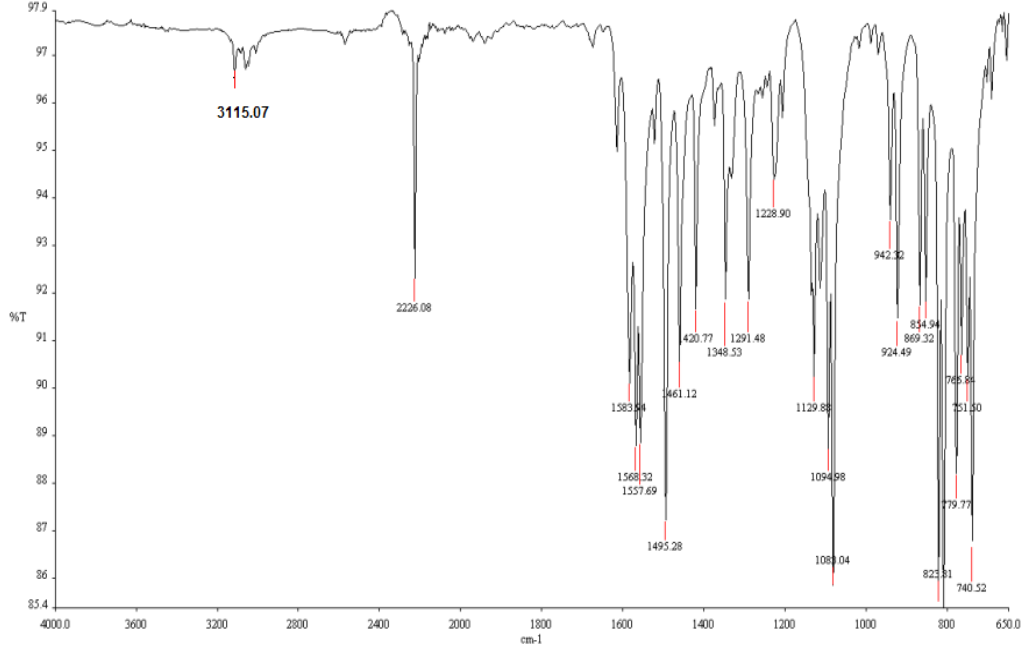
Bu çalışmada 2-kinolintiyol ve 4,5-dikloroftalonitril bazik ortamda kuru DMF içinde reaksiyona sokularak 4,5-[2-Merkaptoquinoline]-ftalonitril (**1**) bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiğin yapısı kütle spektrometresi, FT-IR spektrofotometresi, ^1H NMR ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatılmıştır.

5.1.1 4,5-[2-Merkaptoquinolin]-ftalonitril Sentezi (**1**)



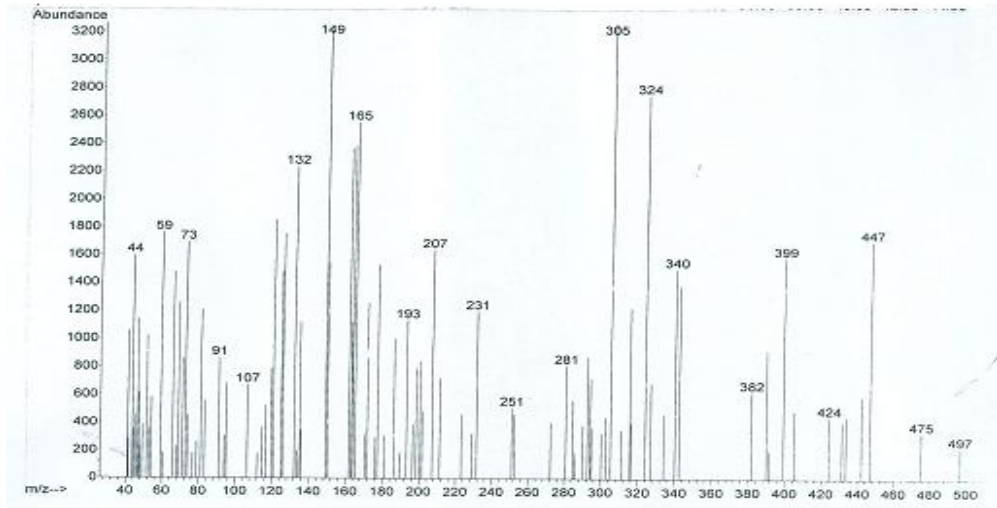
Şekil 5.1 4,5-[2-Merkaptoquinoline]-ftalonitril (**1**) Sentezi

1 bileşiğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ^1H NMR ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



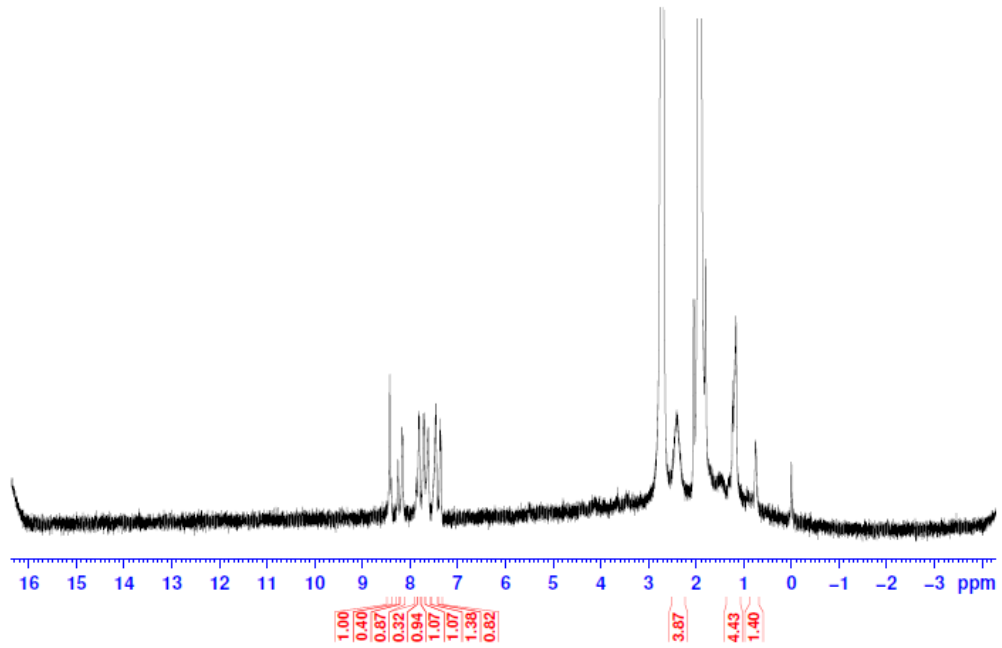
Şekil 5.2 1 Bileşiminin FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ KBr Tablet: 3115, 3062 (Ar-CH gerilmesi); 2226 (C≡N gerilmesi); 1583 (C=C gerilmesi), 1557 (C=N), 1495, 1461, 1291, 1129 (C-S-C) piklerinin bulunması, S-H gerilmesine ve NO₂ gerilmesine ait piklerin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumludur.



Şekil 5.3 1 Bileşiminin Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu: 447' de [M+] molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



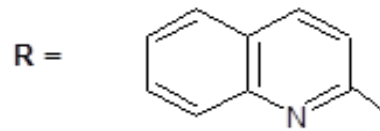
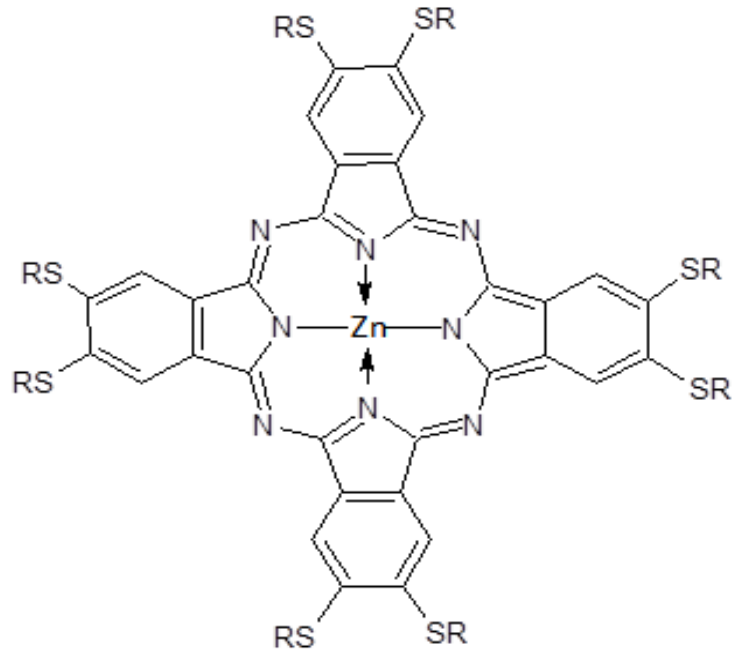
Şekil 5.4 **1** Bilesiginin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu : (500MHz)(ppm), CDCl_3 : Bu bilesigin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuda 7,33 ile 8,47 ppm arasından 14 adet protona ait NMR pikleri multiplet olarak görülmektedir. Elde edilen bu 2-kinolintiyol bileşiği ile sübtitüe 4,5-dikloroftalonitril olduğunu göstermektedir. Bu bileşik (**1**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur.

Çizelge 5.1 Bileşik **1** için elementel analiz sonuçları

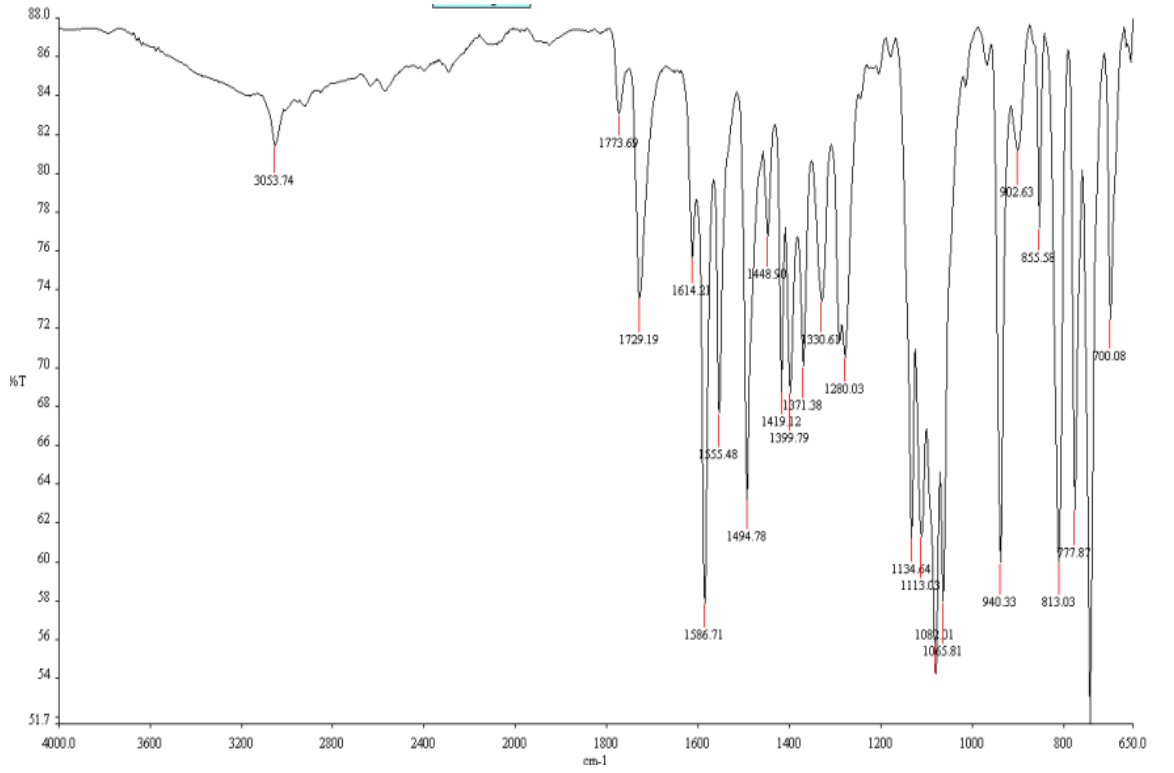
Element	• %C	• %H	• %N	• %S
Bulunan	• 69,93	• 3,16	• 12,55	• 14,36
Hesaplanan	• 71,01	• 3,19	• 12,68	• 14,22

5.1.2 2,3-octakis-[Merkaptokinolin]-ftalosiyano çinko (II) (2)



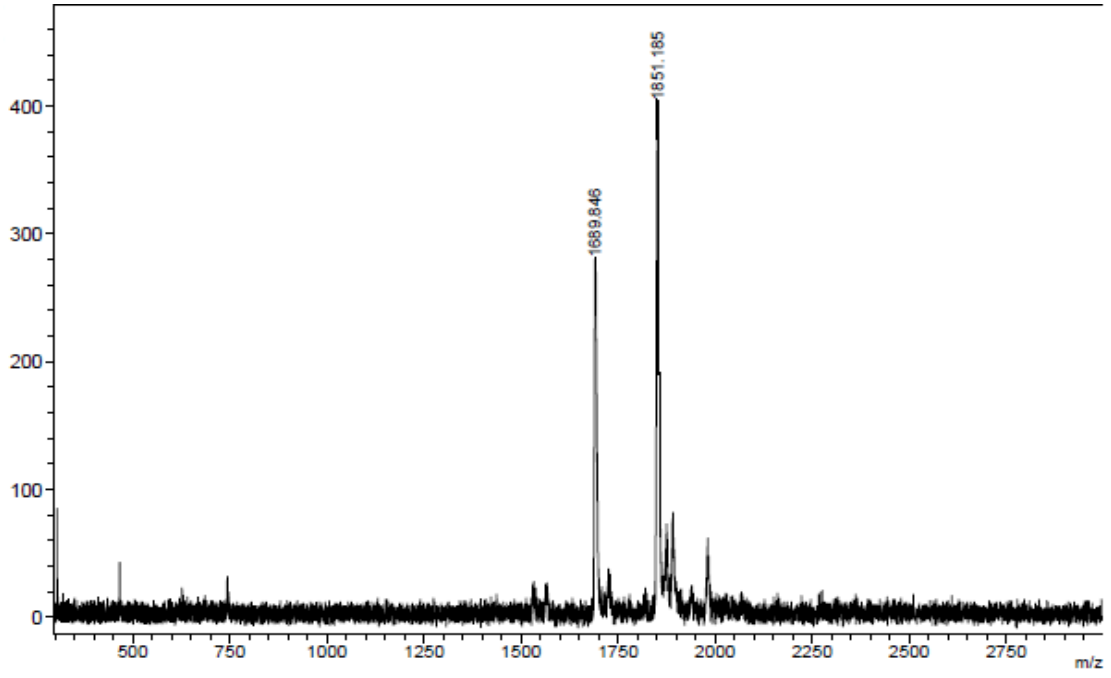
Şekil 5.5 2,3-octakis-[Merkaptokinolin]-ftalosiyano çinko (II) (2) Sentezi

2 bileşinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ¹H-NMR, UV-Vis Spektrokopisi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



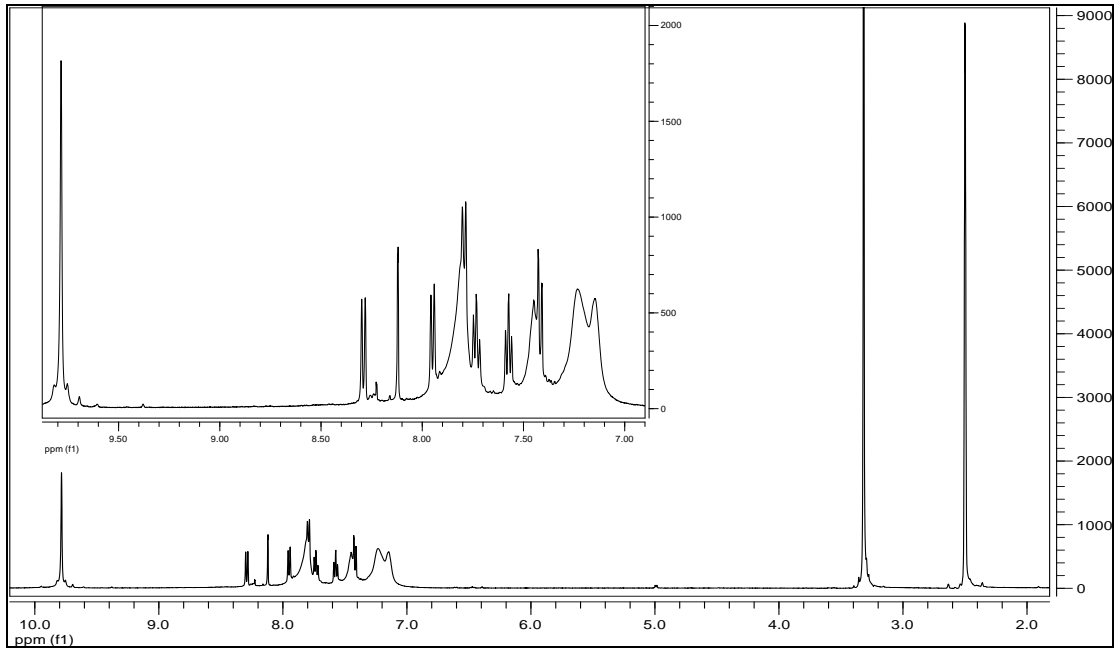
Şekil 5.6 2 Bileşinin FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ KBr tablet: 3057 (Ar-CH gerilmesi); 1588 (C=C), 1554 (C=N) gerilmesi); 1485, 1421, 1369, 1134 (C-S-C) ait piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur. Ayrıca $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.7 2 Bileşiğinin Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu: 1851.1'de $[H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



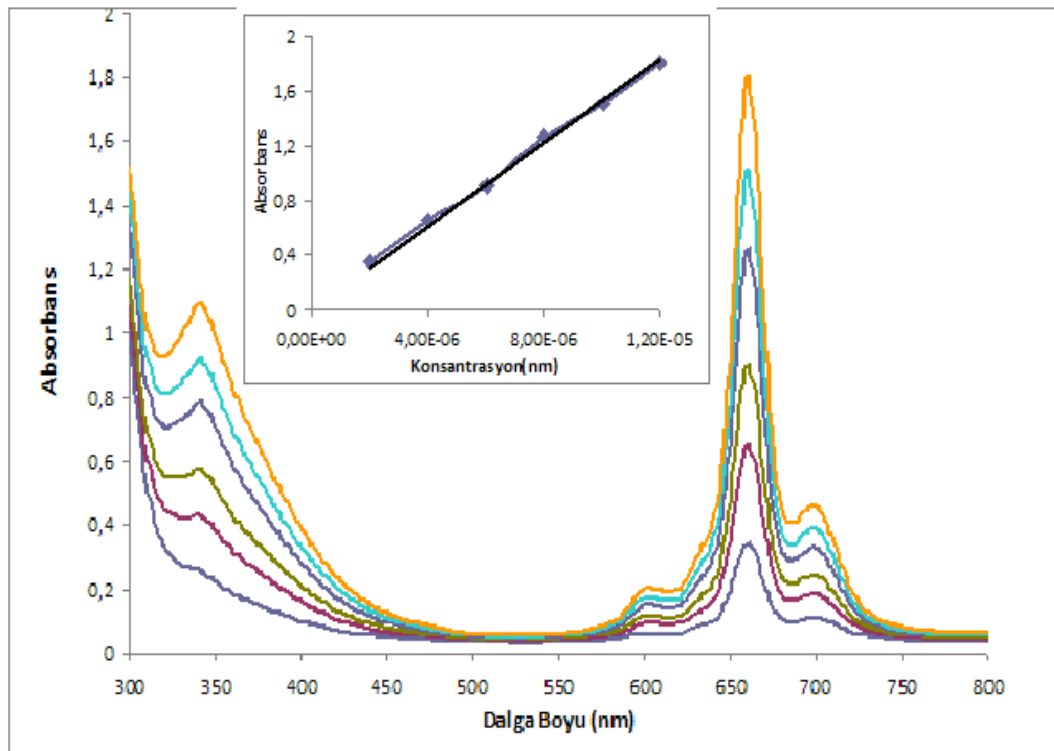
Şekil 5.8 2 Bilesiğinin 1H -NMR Spektrumu

¹H-NMR Spektrumu: (500MHz)(ppm),CDCl₃: **2** bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumuda 7.15-9.78 ppm arasındaki multipler pikler 56 tane aromatik tiyokinolin grubundaki protona ve ftalosiyanın protonuna işaret etmektedir. Bu bileşiğe ait kimyasal kayma değerleri ise **1** nolu bileşiğin spektrumuna benzer şekilde fakat daha yaygın olarak tespit edilmiştir. İntegral değerleri uyum içindedir.

Bu bileşik (**2**) için bulunan elemental analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur.

Çizelge 5.2 **2** Nolu bileşiğin elemental analiz sonuçları

Element	• %C	• %H	• %N	• %S
Beklenen	• 67,46	• 3,05	• 12,10	• 13,85
Hesaplanan	• 68,11	• 3,22	• 13,02	• 14,53



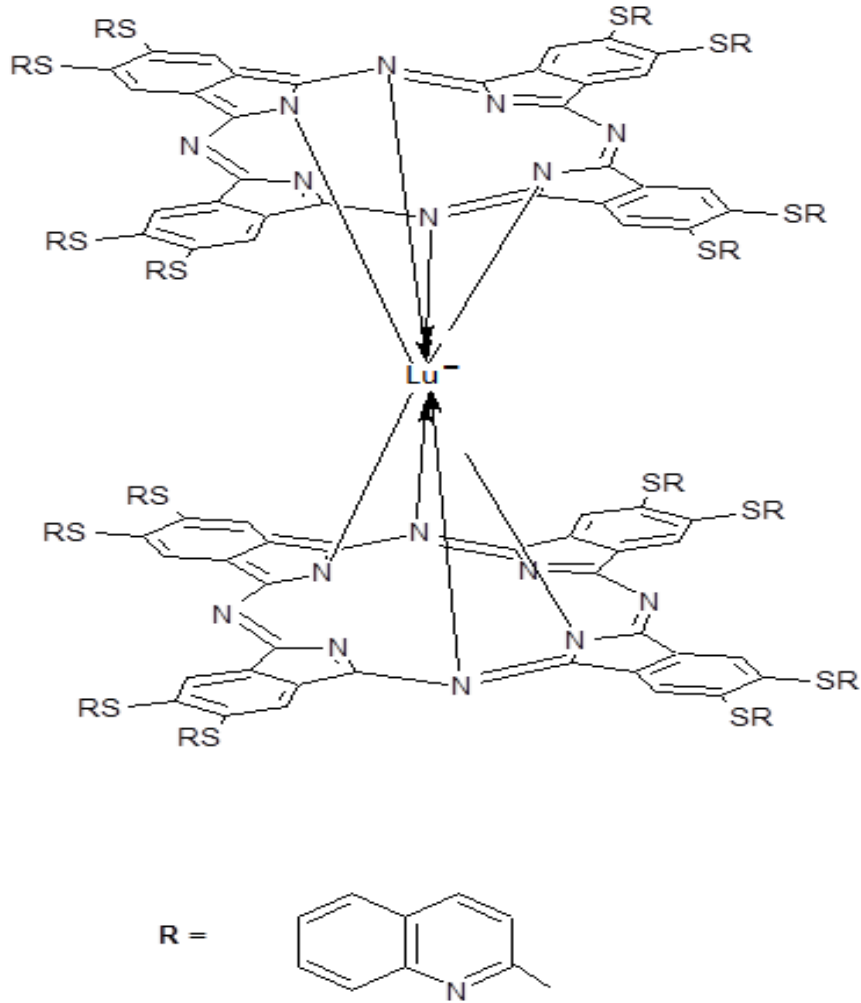
Şekil 5.9 **2** Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki CHCl₃ içerisindeki UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu: λ_{\max}/nm : **2** Bileşiği için CHCl_3 içerisinde hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spekturumunda 2×10^{-6} ile 1.2×10^{-6} arasında (Spektrum 6.29) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları(ϵ) Tablo 5.3'de verilmistir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandı 660 nm, Soret bandları ise 339 nm civarında gözlenmiştir. UV-Vis (CHCl_3): λ_{\max} nm ($\log \epsilon$) 341 (4.97), 603 (4.25), 660 (5.18), 698 (4.59).

Çizelge 5.3 **2** Bileşiğine ait CHCl_3 içindeki absorbans ve molar ekstinksiyon katsayıları

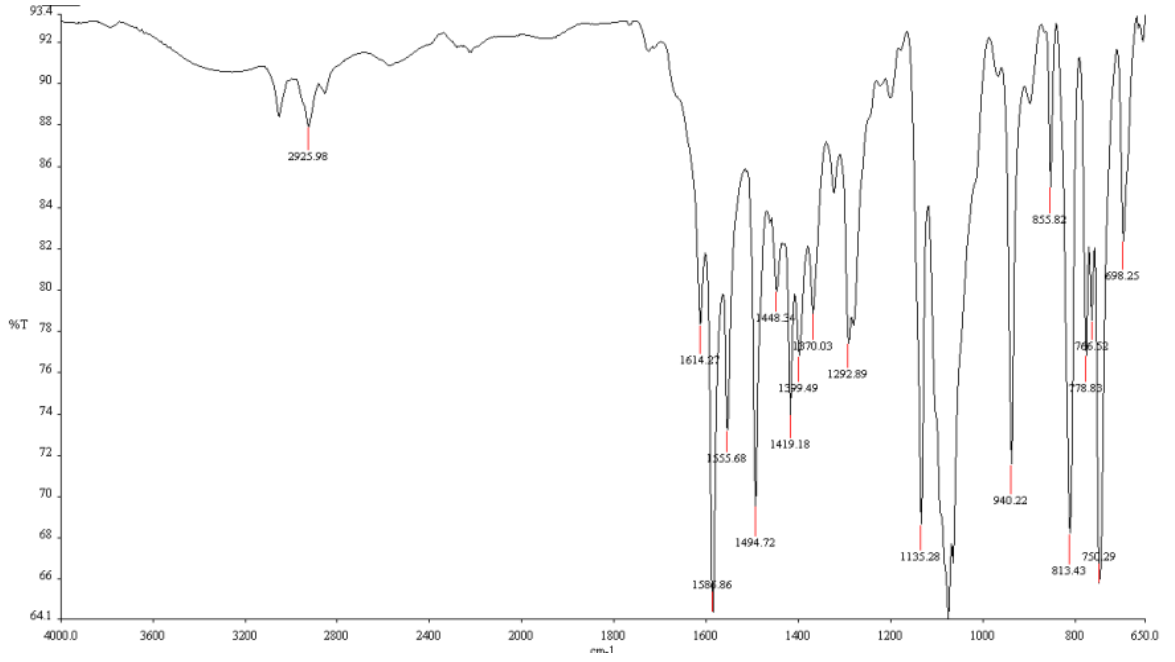
Çözücü	B bandı (nm)	$\log \epsilon$	Q bandı (nm)	$\log \epsilon$	Q' bandı (nm)	$\log \epsilon$
CHCl_3	341	4,97	660	5,18	603	4,25

5.1.3 2,3-oktakis-[-[2-Merkaptokinolin]-ftalosiyanato lutesyum (III) (3)



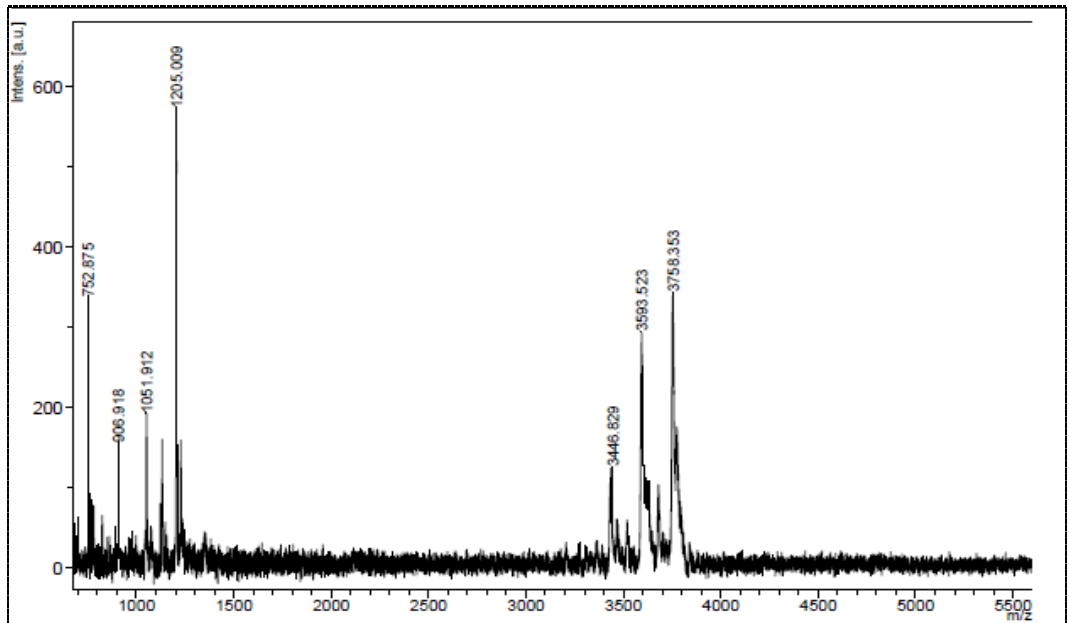
Şekil 5.10 2,3-oktakis-[-[2-Merkaptokinolin]-ftalosiyanato lutesyum (III) (3) Sentezi

3 Bileşiğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ¹H-NMR, UV-Vis Spektroskopisi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmistir.



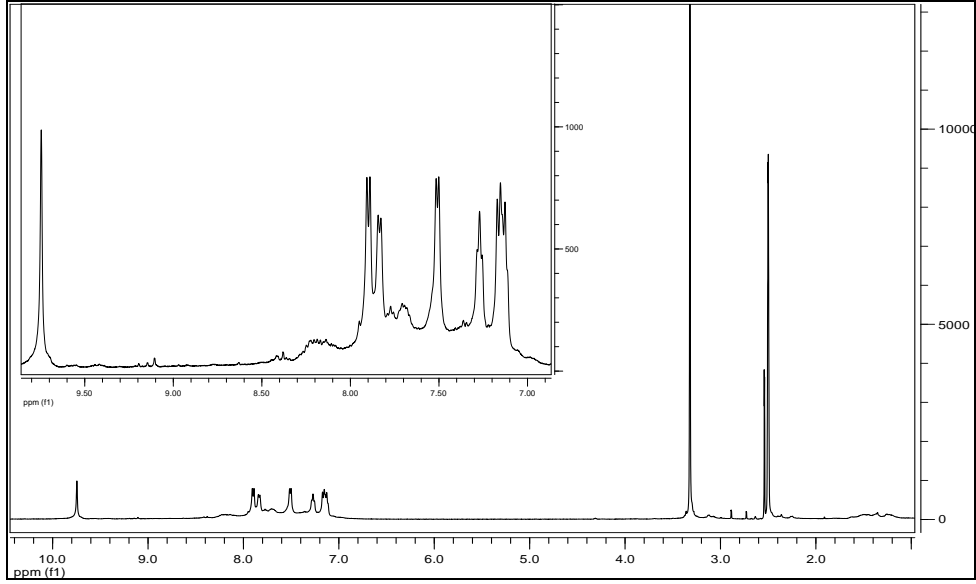
Şekil 5.11 3 Bilesiginin FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ KBr tablet: 3082 (Ar-CH gerilmesi); 2950 (C-H), 1586 (C=C), 1555 (C=N) gerilmesi); 1148, 1399, 1135 (C-S-C) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur.). MS (ESI-MS) m/z. Hesaplanan: 3747,33. Bulunan: 3758,35 $[\text{M}+11\text{H}]^+$.



Şekil 5.12 3 Bileşiginin Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu: 3758,35'de $[M+11H]^+$ iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

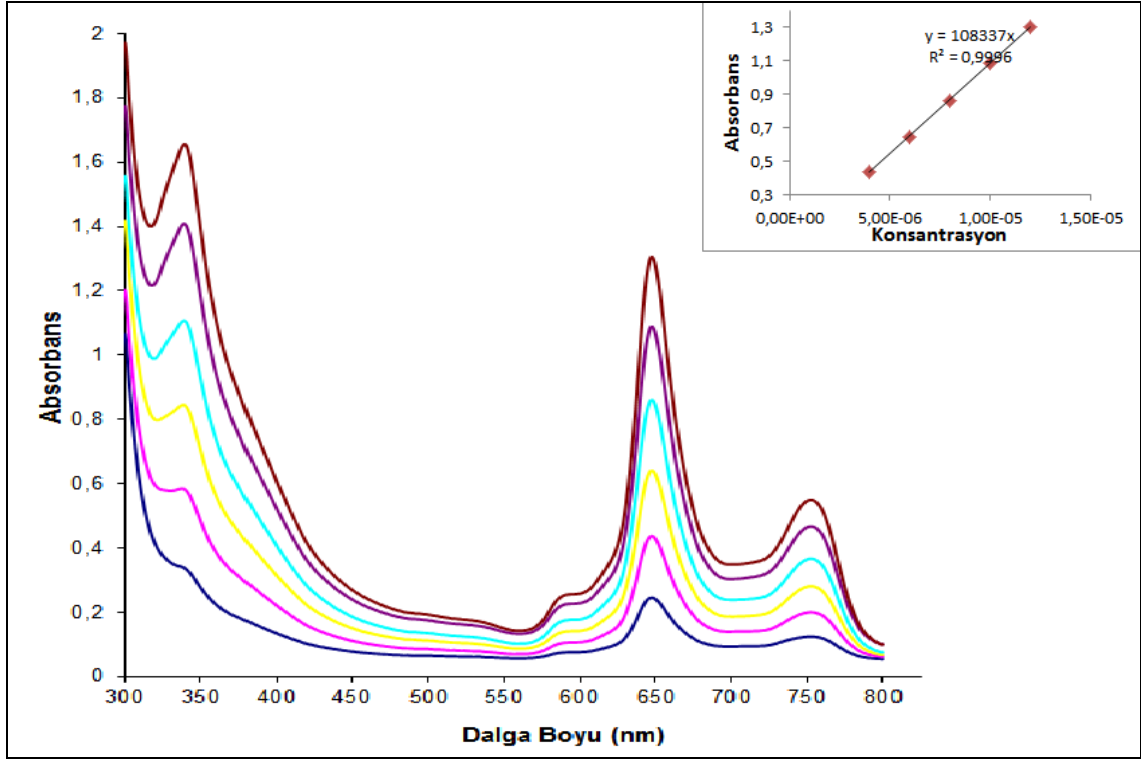


Şekil 5.13 **3** Bileşiminin 1H -NMR Spektrumu

3 Bileşiğinin 1H NMR spekturumunda 7,11-9,75 pmm de aromatik protonlara (112 Ar-H) ve ftalosiyanın protonuna (Pc-H) ait çoklu pikler görülmektedir. Elde edilen bulgular **3** bileşiği için oluştuğunu göstermektedir. Bu bileşik (**3**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur.

Çizelge 5.4 **3** bileşiğinin elementel analiz sonuçları

Element	• %C	• %H	• %N	• %S
Deneysel	• 66,67	• 3,01	• 11,96	• 13,69
Hesaplanan	• 70,39	• 3,17	• 14,32	• 10,96



Şekil 5.14 **3** Bileşiğinin CHCl₃ içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumu

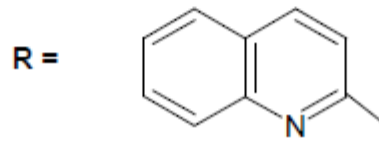
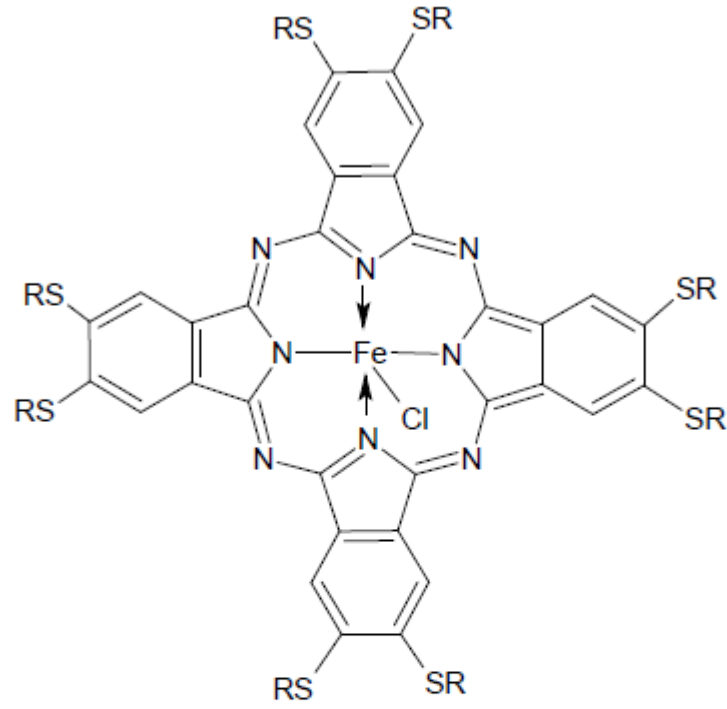
UV-Vis Spektrumu: λ_{\max} /nm: **3** Bileşiği için CHCl₃ içerisinde 2×10^{-6} , 4×10^{-6} , 6×10^{-6} , 8×10^{-6} , 10×10^{-6} ve 12×10^{-6} konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) **Tablo 5.5'** de verilmistir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 648 nm civarında, Soret bandları ise 339 nm civarında gözlenmiştir.

Çizelge 5.5 **3** Bileşiğine ait CHCl₃ içindeki absorbans ve molar ekstinksiyon katsayıları

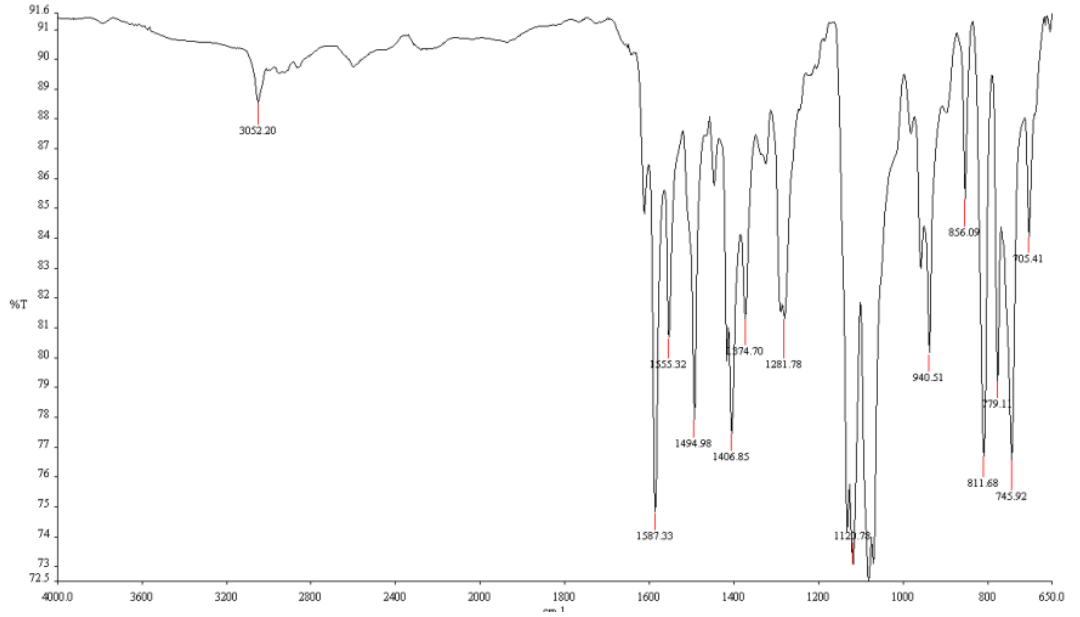
Çözücü	B bandı (nm)	log ϵ	Q bandı (nm)	log ϵ
CHCl ₃	339	5.14	648	5.03

5.1.4 4,5 di-[2-Merkaptokinolin]-ftalosiyano Fe(III) Klorür (4)

4 Bileşğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşığıda verilmiştir.

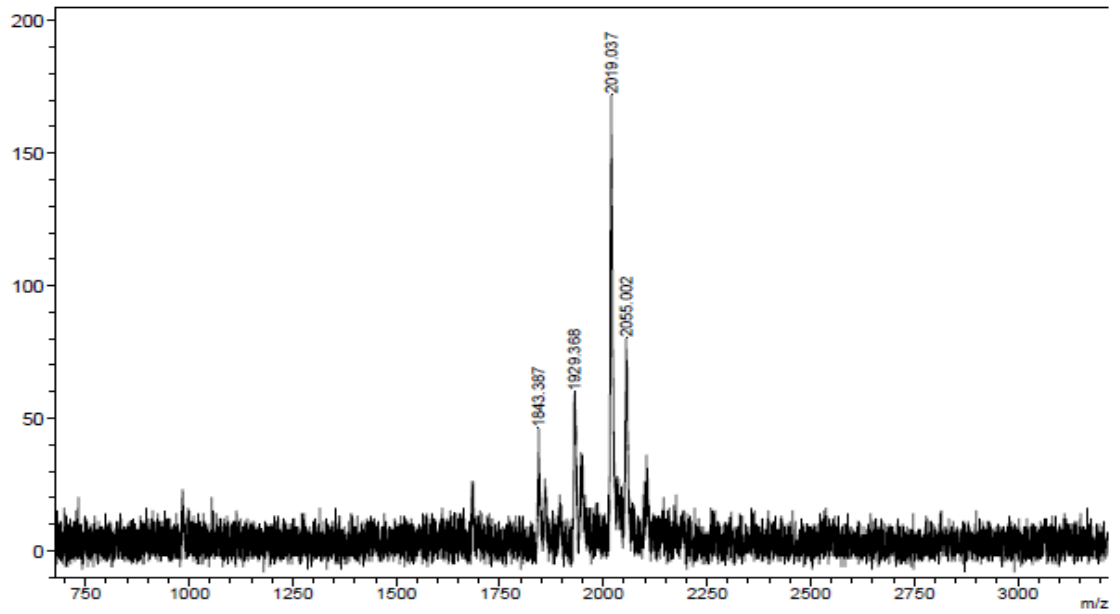


Şekil 5.15 4,5 di-[2-Merkaptokinolin]-ftalosiyano Fe(III) Klorür (4) Sentezi



Şekil 5.16 4 Bileşiminin FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ KBr Tablet: 3052 (Ar-CH gerilmeleri); 1587 (C=C gerilmesi); 1555 (C=N gerilmesi), 1494, 1406, 1374, 1281 (C-S-C gerilmeleri), piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur.

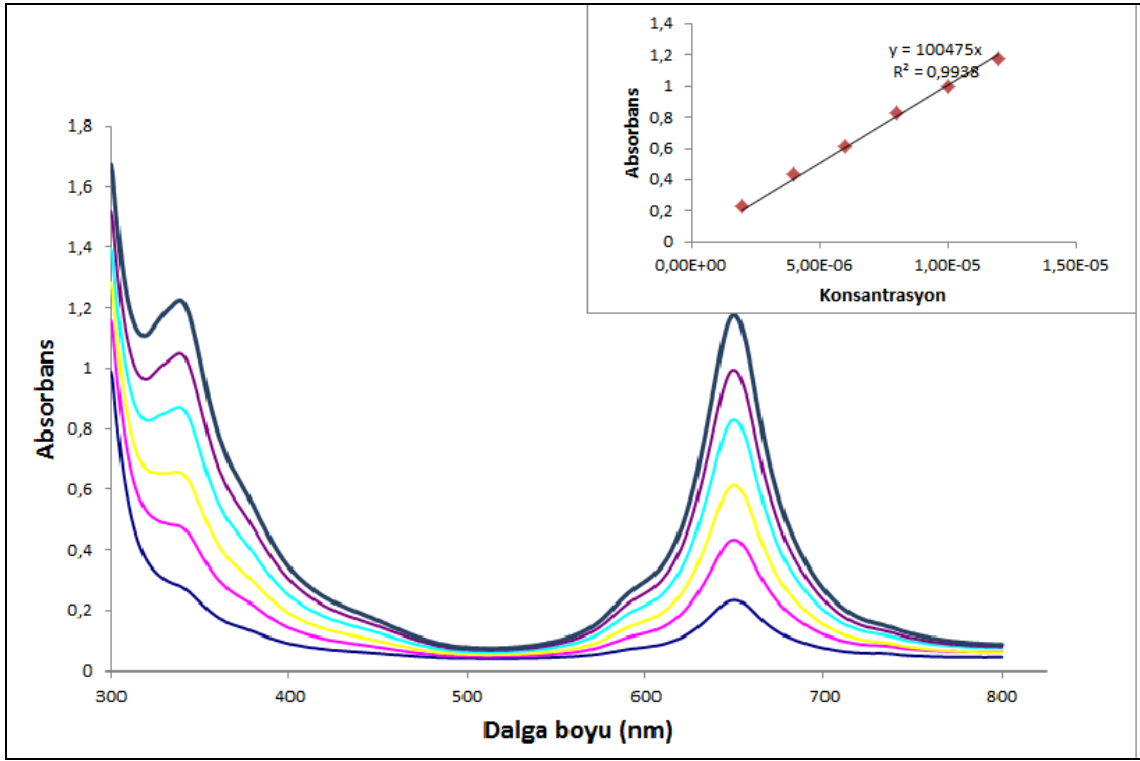


Şekil 5.17 4 Bileşiminin Kütle Spektrumu

KÜTLE Spektrumu: 1843,3 [M-Cl+H]⁺ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 5.6 Bileşik 4 için elementel analiz sonuçları

Element	• %C	• %H	• %N	• %S
Bulunan	• 66,53	• 3,01	• 11,99	• 13,66
Hesaplanan	• 68,38	• 3,17	• 12,41	• 13,54



Şekil 5.18 4 Bileşiğinin CHCl₃ içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumu

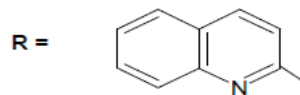
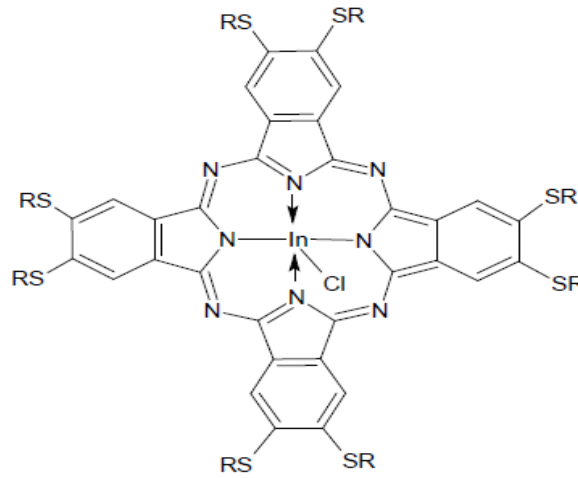
UV-Vis Spektrumu: λ_{\max} /nm: 4 Bileşiği için CHCl₃ içerisinde 2×10^{-6} , 4×10^{-6} , 6×10^{-6} , 8×10^{-6} , 10×10^{-6} ve 12×10^{-6} konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen

molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) **Tablo 5.7**'de verilmistir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 650 nm arasında, Soret bandları ise 339 nm civarında gözlenmiştir.

Çizelge 5.7 4 Bileşiğine ait CHCl_3 içindeki absorbands ve molar ekstinksiyon katsayıları

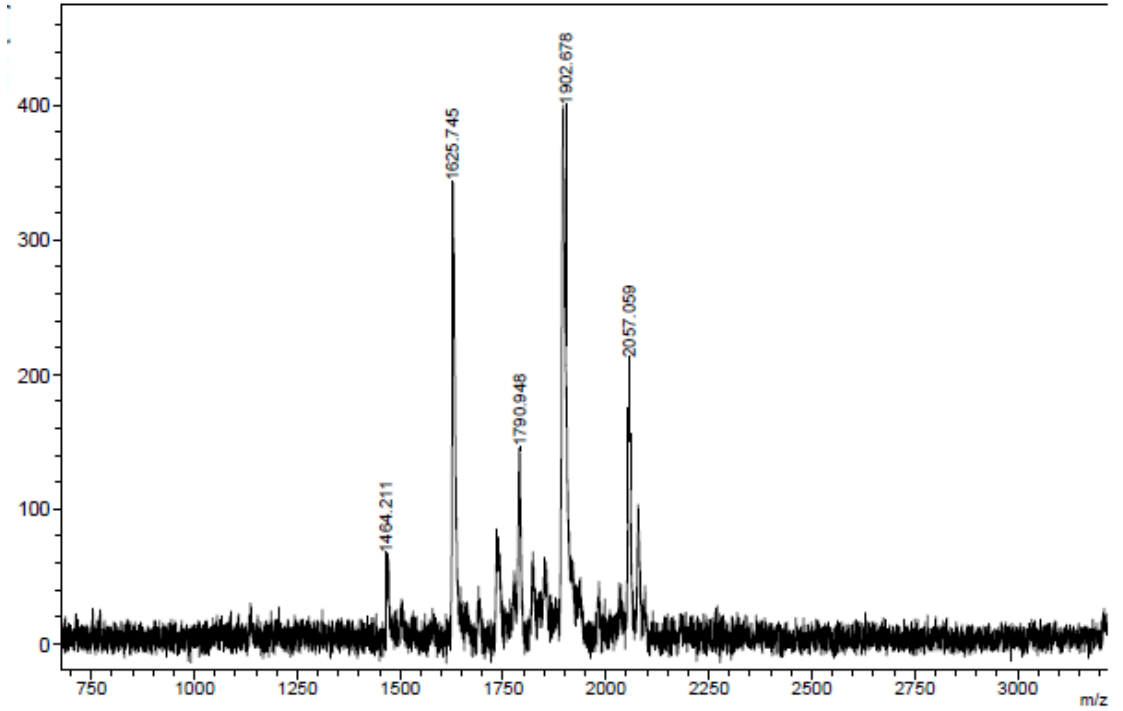
Çözücü	B bandı (nm)	$\log \epsilon$	Q bandı (nm)	$\log \epsilon$
CHCl_3	339	5.02	650	5.00

5.1.5 4,5-di-[2-mekaptokinolin]-ftalonitril indiyum(III) Klorür Sentezi (5)



Şekil 5.19 4,5-di-[2-mekaptokinolin]-ftalosiyano indiyum (III) klorür Sentezi (5)

5 bileşğinin kütle spektrometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşığıda verilmiştir.

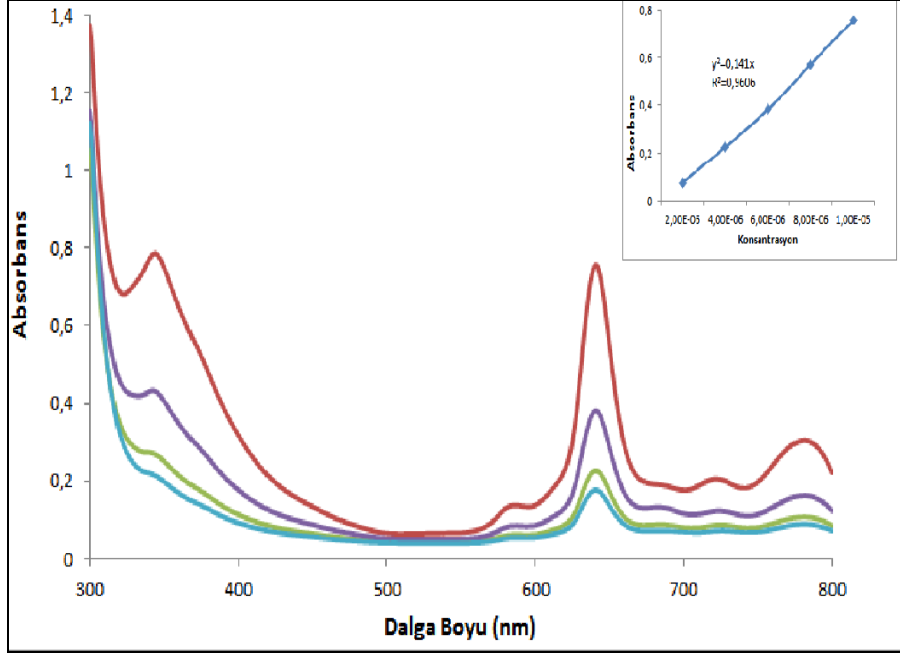


Şekil 5.20 5 Bileşğinin Kütle Spektromu

KÜTLE Spektromu: 1902. $[M-Cl+H]^+$, 2057 $[M-Cl+DHB]$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir

Çizelge 5.8 Bileşik 5 için elementel analiz sonuçları

Element	• %C	• %H	• %N	• %S
Hesaplanan	• 64,51	• 2,91	• 11,57	• 13,25
Bulunan	• 66,84	• 3,18	• 12,41	• 13,98

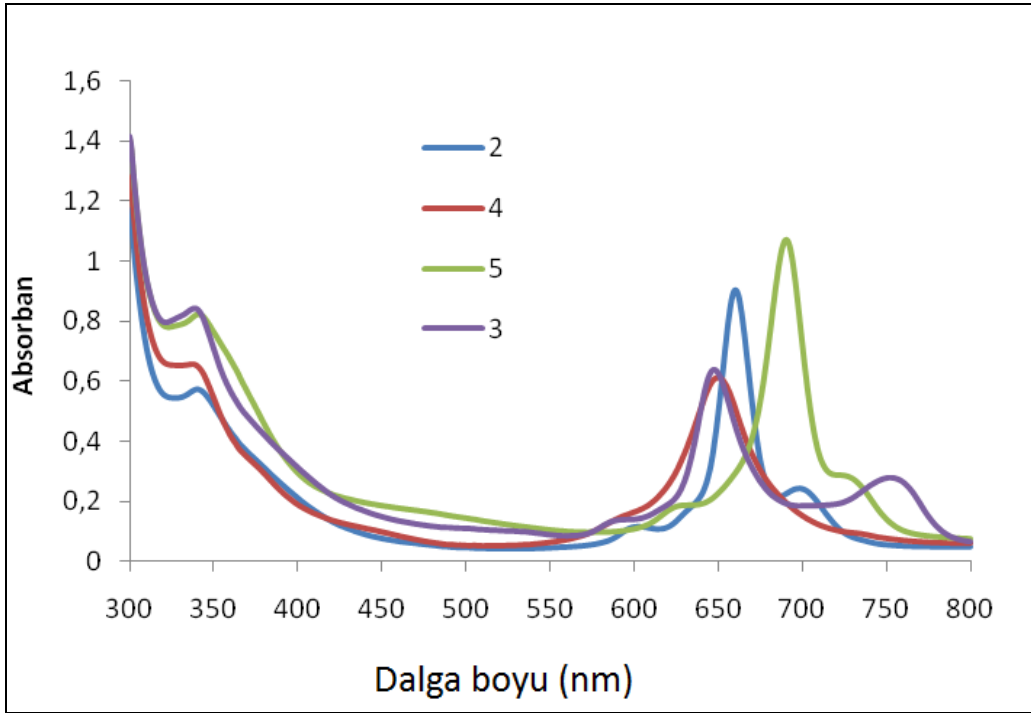


Şekil 5.21 5 Bileşiğinin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu: λ_{max} /nm: 5 Bileşiği için CHCl_3 içerisinde 2×10^{-6} , 4×10^{-6} , 6×10^{-6} ve 8×10^{-6} konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) **Tablo 5.9'**da verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 689 nm civarında, Soret bandları ise 340 nm civarında gözlenmiştir.

Çizelge 5.9 5 Bileşiğine ait CHCl_3 içindeki absorbans ve molar ekstinksiyon katsayıları

Çözücü	B bandı (nm)	$\log \epsilon$	Q bandı (nm)	$\log \epsilon$	Q' bandı (nm)	$\log \epsilon$
CHCl_3	340	4,89	689	5,13	626	4.52

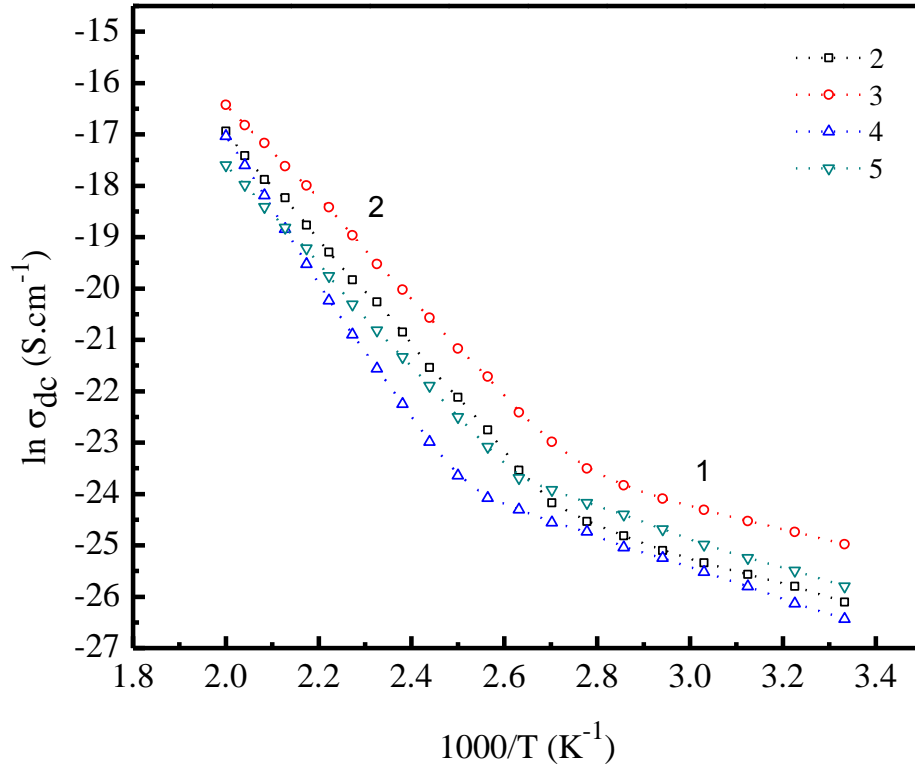


Şekil 5.22 2, 3, 4 ve 5 Bileşiklerinin CHCl₃ içerisindeki UV-Vis spektrumu

5.2 Ftalosiyanın elektrik ve dielektrik karakterizasyonun

5.2.1 Elektrik ve dielektrik karakterizasyon

Şekil 5.24'da incelenen tüm örnekler için elektrik iletkenliğin, σ_{dc} , sıcaklığın tersi, $1/T$, ile değişimi gösterilmiştir. İncelenen bileşiklerin oda sıcaklığındaki dc iletkenliklerinin 3.3×10^{-12} ile 1.4×10^{-11} S cm^{-1} aralığında olduğu görülmüştür. Çalışmada bileşiklerin dc iletkenliklerinin artan sıcaklık ile üstel olarak arttığı dolayısıyla bileşiklerin tipik yarıiletken davranış sergilediği gözlemlenmiştir- Şekilden de açıkça görülebileceği gibi dc iletkenliğin sıcaklığın tersine bağlılığı eğimleri farklı iki doğrusal bölgeden oluşmaktadır. Tüm filmler için, düşük sıcaklıklarda zayıf, yüksek sıcaklıklarda ise daha kuvvetli bir sıcaklığa bağımlılık gözlemlenmiştir. Buda, farklı sıcaklık bölgelerinde baskın olan iletim mekanizmasının farklı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.23 2-5 bileşikleri için elektrik iletkenliği ($\ln \sigma_{dc}$) ile sıcaklıkla ($1/T$) değişim

Bu bölgelerin herbirinde iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının doğrusal olması iletkenliğin $\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$ şeklinde ifade edilebileceğini göstermektedir. Burada σ_0 orantı E_A termal aktivasyon enerjisi ve k Boltzmann sabitidir. Dc iletkenliğin sıcaklıkla bu şekilde değişimi metal (Zn) ftalosiyanın [87] ve kaliks [88] arenes yerine nitro çiftleşmeyle dört hekziltiyometalloftalosiyanın bağlanmış olan yeni top-tipi heksanükleer metalloftalosiyanınlerde gözlemlenmiştir. İki farklı aktivasyon enerjisi katkılı iletkenlikten katkısız iletkenliğe geçiş olarak yorumlanabilir. Katkılı iletkenlik, numune hazırlama sürecinde ortamda bulunan oksijen ve diğer bazı gazların adsorplanmasından kaynaklanır. Katkısız iletkenliğe karşılık gelen aktivasyon enerjisi kısa ömürlü uyarılmış durumların söz konusu olduğu rezonans enerjisi ile ilgilidir [89]. İncelenen bileşikler için hesaplanan elektriksel parametreler Tablo-5.10 'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.10 2,3,4 ve 5 bileşiklerin elektriksel parametreleri

Kompleks	$\sigma_{300 K} (S.cm^{-1})$	$E_{A1} (eV)E_{A2} (eV)$	$\sigma_{500 K} (S.cm^{-1})$
2	4.6×10^{-12}	0.240.88	4.4×10^{-8}
3	1.4×10^{-11}	0.190.77	7.4×10^{-8}
4	3.3×10^{-12}	0.250.96	4.0×10^{-8}
5	6.2×10^{-12}	0.260.84	2.3×10^{-8}

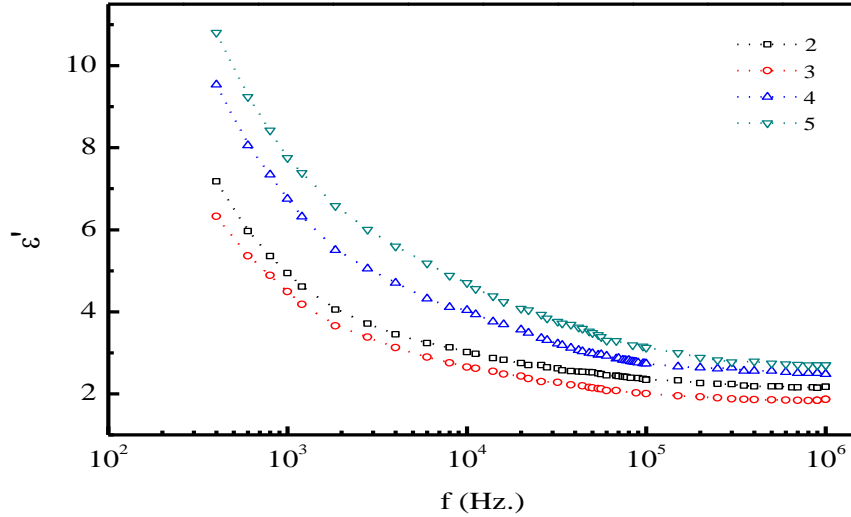
5.2.2 Au / Pc / Au yapıların dielektrik özellikleri

Kompleks dielektrik fonksiyonunun, $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$, bileşenleri [89]

$$\epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (1)$$

ifadesi kullanılarak elde edilmiştir. Burada Z^* ölçülen empedans, C_0 boş ölçüm hücrenin kapasitansı ve ω uygulanan sinyalin açısal frekansı Dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımlarının birbirine oranı tanjantı ($\tan \delta = \epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega)$) olarak tanımlanmaktadır. Tüm numuneler için oda sıcaklığındaki dielektrik fonksiyonun gerçek kısmının frekansa bağlı değişimi Şekil 5.25'de gösterilmiştir. Bu bileşikler için dielektrik geçirgenlik sırasının genel eğilimi, bütün sıcaklık aralığında, $\epsilon_C(5) > \epsilon_C(4) > \epsilon_C(2) > \epsilon_C(3)$ olduğu gözlenmiştir. Grafikten de görülebileceği gibi dielektrik

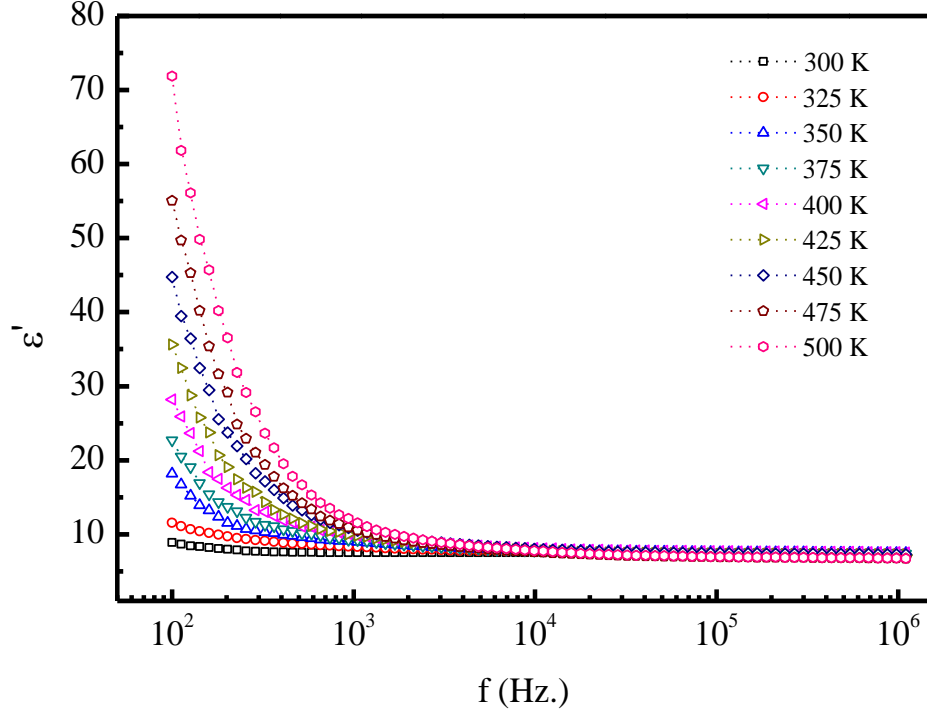
fonksiyonunun reel kısmı $\epsilon'(\omega)$, –özellikle düşük frekanslarda frekansa oldukça bağlı iken yüksek frekans değerleri için frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Dielektrik fonksiyonunun gerçek kısmının artan frekans ile azalması dielektrik durulma mekanizmaları ile açıklanabilir.



Şekil 5.25 2-5 bileşikleri için oda sıcaklığındaki dielektrik fonksiyonun ($\epsilon'(\omega)$) frekansa bağlılığı

Maddesel bir ortam için toplam polarize olma genel olarak deformasyonel polarizasyon (elektronik ve iyonik) ve durulma polarizasyon (yönelim ve ara-yüzeysel) olmak üzere iki bileşenden oluşur. Her katkının diğerlerinden ayıran şey kendine has karakteristik bir özelliğe sahip olmasıdır. $\epsilon'(\omega)$ gözlenen frekans bağımlılığı için makul bir açıklama aşağıdaki gibi verilebilir: yeterince düşük frekanslar için, dipoller kendilerini alana göre hizalar ve toplam polarizasyona tam katkıda bulunur. Yüksek frekanslarda alandaki değişim çok hızlı olduğu için dipollerin kendilerini hizalaması zorlaşır ve bundan dolayı polarizasyona katkısı azalır. Böylece dielektrik geçirgenliğe katkıları ihmal edilebilir. Şekil 5.26, seçilen sıcaklıkta bileşik 5.27 için $\epsilon'(\omega)$ in frekansa bağlı değişimini göstermektedir. $\epsilon'(\omega)$ in frekansa bağımlılığı düşük frekanslarda güçlü ve yüksek frekanslarda zayıf olduğu Şekil 5.28 görünmektedir. Düşük frekanslarda bütün sıcaklıkta $\epsilon'(\omega)$ değerinin ani düştüğü çok açıktır. Bu tür $\epsilon'(\omega)$ sıcaklık bağımlılığı aşağıdaki gibi açıklanabilir: nispeten düşük bir sıcaklıkta dipollerin genel olarak uygulanan alana göre hizalanamamasından dolayı polarizasyon ve dielektrik sabitine

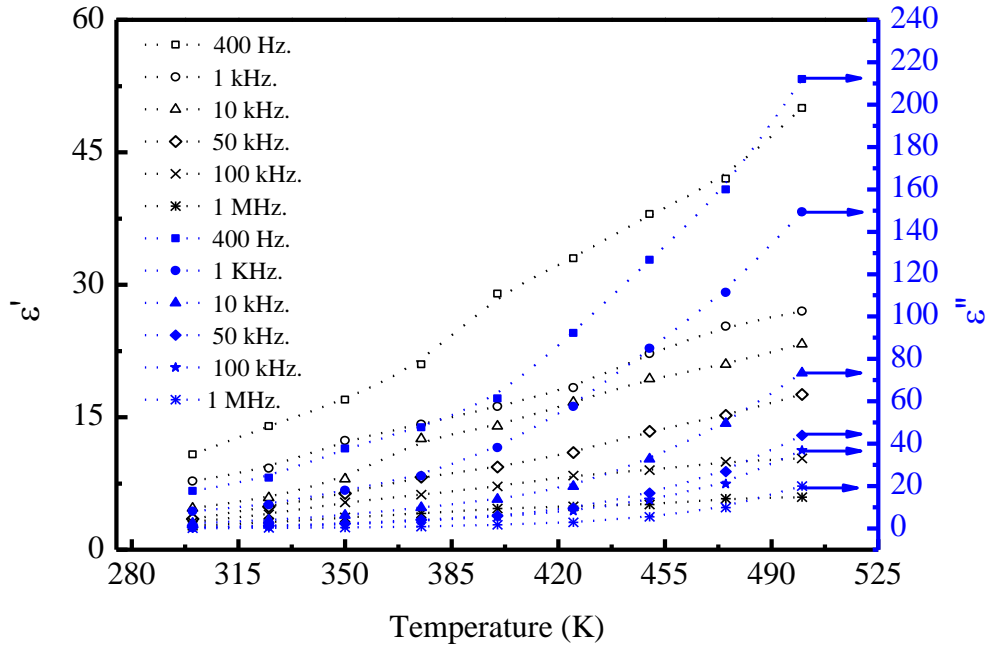
katkısı düşüktür. Sıcaklık arttıkça bağlı yük taşıyıcılarının yeterli uyarma termal enerjisine sahip olmasından dolayı dış alandaki değişikliğe daha kolay uyum sağlayabilmektedir. Buda yüklerin polarizasyona katkısının artmasıyla numunenin dielektrik sabitindeki artışa sebep olur [90].



Şekil 5.26 5 bileşiği için farklı sıcaklıklarda $\epsilon'(\omega)$ 'nün frekansa ile değişimi

Şekil 5.27, örnek 5 için bir kaç temsili frekanslarda $\epsilon'(\omega)$ ve $\epsilon''(\omega)$ sıcaklık değişimini göstermektedir. Bu veriler Şekil 5.27 ısıtma işlemi sırasında alınmıştır. Açıkça Şekil 5.27'da görüldüğü gibi herhangi bir frekansta sıcaklık artışıyla birlikte dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımları da artmaktadır. $\epsilon'(\omega)$ ve $\epsilon''(\omega)$ hem yüksek sıcaklıkta ve hem de düşük frekanslarda güçlü sıcaklık bağımlılığını göstermektedir. Aynı $\epsilon'(\omega)$ ve $\epsilon''(\omega)$ sıcaklık bağımlılığını tüm bileşikler için gözlenmiştir. Bu tür sıcaklık bağımlılığı örnek 5 polar dielektrik gibi düşük sıcaklıkta dipol yönünün donmuş ve yüksek sıcaklıkta hizaya kolayca uyabilmesinden dielektrik sabitinin artma özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. İnorganik malzemelerdeki dielektrik kaybı bir ölçüde yük taşıyıcıların atlamaları ile ilişkilidir. Sıcaklık ile dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı arasında gözlenen artış, yük taşıyıcıların termal uyarma yoluyla geliştirilmiş

iletkenliğine akredite edilebilir. Sabit farklı frekanslarda $\epsilon'(\omega)$ ve $\epsilon''(\omega)$ sıcaklığa bağlı olarak fonksiyonun değerlerinin değişimi incelenen tüm diğer Pc bileşikler için hemen hemen aynı olduğu görülmüştür.



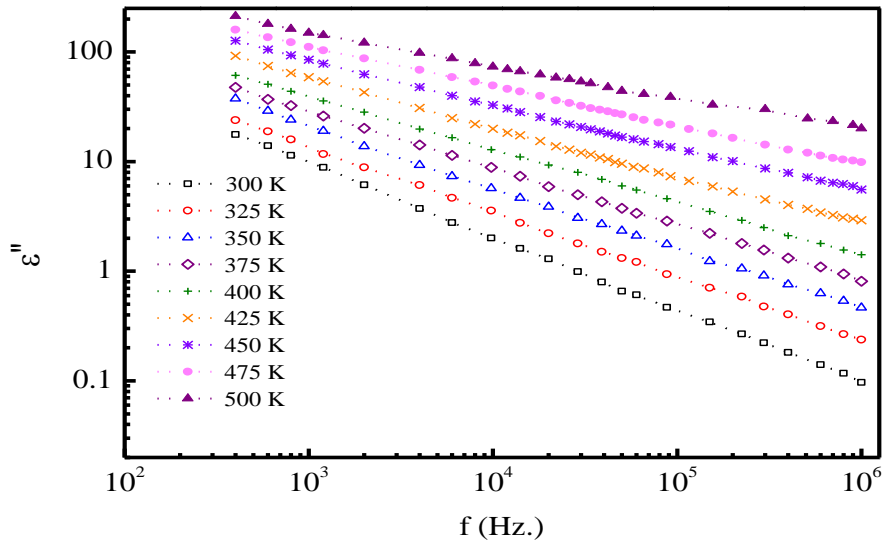
Şekil 5.27 Farklı frekansta dielektrik fonksiyonun gerçek ve sanal kısımlarının sıcaklığa bağlılığı

Dielektrik kayıp mekanizmasını anlamak için, $\epsilon''(\omega)$, dielektrik kayıp frekansın ve sıcaklığın bir fonksiyon olarak incelenmiştir. Malzemeye bir elektrik alan uygulandığı zaman enerjinin bir kısmı dielektrik malzeme tarafından ısı enerjisine dönüştürülmek suretiyle harcanır. Bu olay güç kaybı olarak bilinir ve güç kaybı miktarı da dielektrik kayıp olarak bilinir. Bu kayıp frekans ve sıcaklığa bağlıdır ve dipollerin sürtünme gibi etkenlerden dolayı uygulanan alandaki değişimleri takip edememesinden dolayıdır. Ayrıca, dielektrik polarizasyonu değiştiğinde, malzeme içerisinde bir polarizasyon akımı indüklenir ve bu akım dielektrik kayıplara neden olur [91]. Şekil 5.28 5 için belirli sıcaklıklar için dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının $\epsilon''(\omega)$ frekansa bağımlılığını göstermektedir. Şekil 5.28 da görüldüğü gibi, tüm frekans aralığında $\log \epsilon''(\omega)$ frekans ile doğrusal olarak azalmaktadır ve herhangi bir durulma pikine rastlanmamıştır. Çok sayıdaki malzemeler için $\epsilon''(\omega)$ eğrisinin deneysel olarak görülen benzerliklerinden dolayı Jonscher [92] yoğun haldeki bütün dielektriklere uygulanabilen emirik

“Evrensel Yasasını” sunmuştur. Jonscher’in düşüncesine göre geniş aralıktaki malzeme çeşidinin dielektrik kaybı çok cisim etkileşmesinde kaynaklanan güç kaybının davranışını izlemektedir

$$\varepsilon''(\omega) = A\omega^n \quad (2)$$

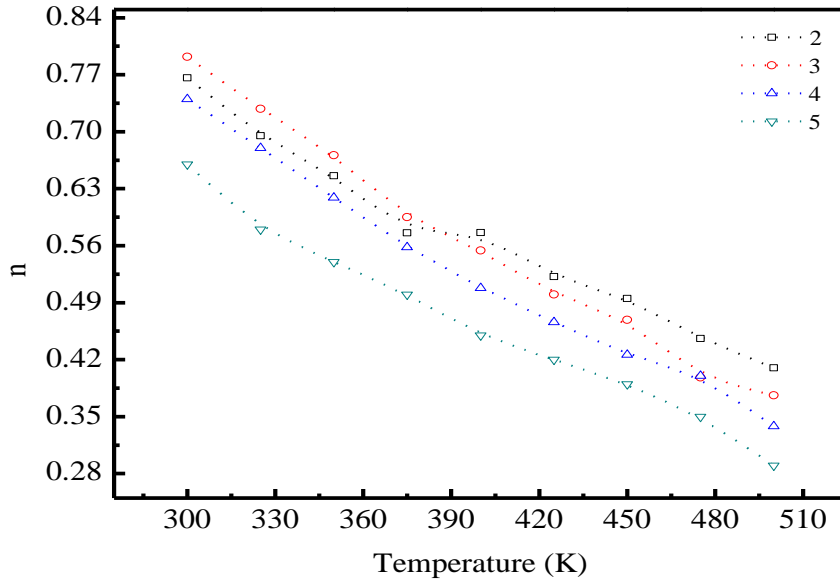
burada ω açısal frekans, A bir sabittir ve indeks, n, negatif değerlere ($n < 0$) sahip olarak kabul eder.



Şekil 5.28 5 bileşiği için farklı sıcaklıkta frekans bağımlılığı $\varepsilon''(\omega)$

Bu indeks sabit değildir, frekans ve sıcaklığa göre değişir. n değerleri, Şekil 5.28 eğrilerinin eğiminden elde edildi. Bütün numuneler için değişik sabit sıcaklıklarda, tüm frekans aralığı boyunca elde edilen değerler Şekil 5.29'de sunulmuştur. Şekil 5.29 n değerlerinin sıcaklıkla birlikte azaldığı açıkça görülmektedir. Bu davranış, Debye tipi olmayan davranış olarak bilinir [93]. Düşük frekanslar ve belli bir sıcaklıkta $\varepsilon''(\omega)$ değerleri yüksek frekanslarda gözlenen değerlerden çok daha yüksektir. Bu tip bağımlılık iletkenlik tarafından kaynaklanan enerji kaybı ile ilişkilidir. İletim kayıpları (s/w) ile orantılı ve yüksek sıcaklıklara karşı iletkenlik artışı ile artar. Yüksek sıcaklıkta bir elektrik alanının etkisi altında, elektronlar ağı üzerinden kolayca hareket eder ve bu

nedenle iletim kaybı artar. Düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek frekanslarda, hareketlilik kapasitesi düşük olur ve iletim kayıpları da azalır.



Şekil 5.29 2- 5 bileşikleri için indeks (n) sıcaklığa bağlılığı

Sonuç

Bu çalışmada çözünür periferik konumda (α) okta substitie merkaptokinolin gruplar taşıyan çinko, lutesyum, demir ve indiyum ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu, spektral ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen tüm ftalosiyenin kompleksleri (2-5) bilinen organik solventlerde iyi çözünürlük göstermiştir. Dielektrik özelliği, merkez metal atomuna bağlı olduğunu ve hem frekansa hemde sıcaklıkla değişim göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Linstead, R. P. ; Whalley, M. (1952), "Conjugated Macrocycles. XXII. Tetraazaporphine (Porphyratine) and Its Metallic Derivatives", J. Chem. Soc., 4839-4846.
- [2] Van Alphen, J. (1936), Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 55, 835.
- [3] Bosnich, B. ; Poon, C. K. ; Tobe, M. L. (1965), Inorg. Chem. 4, 1102.
- [4] Bosnich, B. ; Tobe, M. L. ; Webb, G. A., (1965), Inorg. Chem., 4, 1109.
- [5] Curtis, N. F. (1960), J. Chem. Soc., 4409.
- [6] Curtis, N. F. ; House, D. A, (1961), Chem. Ind. 42, 1708.
- [7] Thompson, M. C. ; Busch, D. H. (1962), "Reaction of Coordinated Ligeands. II. Nickel(II) Complexes of Some Novel Tetradentate", Chem. Eng. News., 57.
- [8] Thompson, M. C. ; Busch, D. H. (1964), "Reaction of Coordinated Ligeands. IX. Utilazation of The Template Hypothesis To Synthesize Macrocycle Ligands In Situ", J. Am. Chem. Soc., 86, 3651.
- [9] Eichhorn, G. L. ; Latif, R. A. (1954) "The Metal Complexes of Tris-Anhydro Oaminobenzaldehyde", J. Am. Chem. Soc., 76, 5180-5182.
- [10] Melson, G. A. ; Busch, D. H. (1963), Proc. Chem. Soc., 223.
- [11] Ziegler, K. (1955), "Methoden Der Organische Chemie (Houben-Weyl-Müller)", 4. Baskı, Bd. IV/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 729.

- [12] Eliel, E. L. (1966), "Stereochemie Der Kohlenstoffverbindungen", Tercüme Edenler: Lüttringhaus Und Cruse, R. : Verlag Chemie, Weinheim, 250.
- [13] Baker, W. ; Mc Omie, J. F. W. ; Ollis (1951). "Eight- and Higher Membered Ring Compounds. I. General Introduction", J. Chem. Soc., 200-201.
- [14] Melson, G. A. ; Busch, D. H., (1967). *Helv. Chim. Acta*, 174.
- [15] Goedken, V. L. ; Peng, S. M. (1973). "Template Condensation: Metal Ion Directed Syntheses of Macrocyclic, Tricyclic and Quadricyclic Metal Complexes From 2,3-Butadiene Dihydrozene and Formaldehyde", J. Chem. Soc., Chem. Comun., 62-63.
- [16] Marks, T.J., (1976), *J.Coatings Technol.*,48, 53.
- [17] Braun, A. Tcherniac, J., (1907). Über Die Producte Der Einwirkung Von Acetanhydrid Auf Phthalamid, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40 , 2709-2714.
- [18] De Diesbach, H. And von der Weid, E.(1927). "Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine". *Helvetica Chicia Acta*,10,886-7
- [19] Dandridge, A.G.; Drescher, H.A.; Thomas, J., (1929). "Dyes", British Patent, No: 322, 169.
- [20] Linstead, R.P., (1934) .Phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1016 – 1031
- [21] Soppok, R, (1979). *Ullmans Enzyclöpedia Der Technischen Chemie*, Urban & Schwarzenberg, München, 18 501.
- [22] Robertson, J. M. (1935). An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. *Journal of the Chemcial Society*, 615-21.
- [23] Lever, (1972).A.B.D. *Adv. Inorg, Chem – Rodio Chem.*, 11-1578.
- [24] Sobbi, A.K.; Wöhrle, D.; Schlettwein, D.J. (1993) . "Photochemical Stability of Various Porphyrins In Solution and As Thin – Film Electrodes", *J. Chem. Soc-Perkin Trans. II*, 3(1): 481 - 488.
- [25] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P. (1989). *Phthalocyanines Properties and Aplication*, *VCH*, 3(1): 139 - 289.

- [26] Stuzhin, P.A.; Khelevina, O.G. (1996). "Azaporphirins; Structure of Reaction Centre and Reactions of Complex Formation", *Coord. Chem. Rev.* 147 41-86.
- [27] Diebach, H.; Von Der Weid, E., (1927). "Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic Acids", *Helv. Chim. Acta.*, 10 886.
- [28] Stillman, M.J.; Nyokong, T., (1989). In *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P. Eds. VCH Publishers Inc., New York.
- [29] Robertson, J. M. (1936). An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society*, 1195-29.
- [30] Ceyhan, T., (1997), "Substitüe Yeni Ni(II) Ve Zn(II) Ftalosiyaninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-63.
- [31] Wohrle, D., (1983). "Polymer Square Planar Metal Chelats For Science and Industry. Synthesis, Properties and Applications", *Adv. Polym. Sci.*, 50 45 – 134
- [32] Iwatsu, F.; Kobayashi, T.; Uyeda, N. (1980). "Solvent Effect On Crystal Growth and Transformation of Zinc Phthalocyanine.", *J. Phys. Chem.*, 84 , 3223 – 3230.
- [33] Suito, E.; Uyeda, N. (1963). "Anomalous Diffraction Contrast On Face of Lamellar Single Microcrystal of Colloidal Au", *Kolloid Z. U. Z. Polym.*, 193, 7.
- [34] Sharp, H. J.; Lardon, M. (1968). "Methods of Interpretation of Tetravalent Niobium Electroresonans Spectra In Solution and Glasses.", *J. Phys. Chem.*, 72 3230.
- [35] Ueda, Y.; Yanagi, H.; Hayashi, S.; Ashida, M., (1989). *J. Am. Chem – Soc.* 38 101
- [36] Mikhalenko, S. A.; (1969). Luk'yanets, E. A., *Zn. Obshch. Khim.* 39 2554.
- [37] Barrett, P. A.; Dent, C. E.; Linstead, R. P. (1936). "A General Investigation of Metallic Derivatives.", *J. Chem. Soc.* 1719-1736.
- [38] Salan, Ü.; Altındal, A.; Bulut, M.; Bekaroglu, Ö. (2005). "Synthesis and Characterization of A New Trans – 2,2' – Azoquinoxaline Bridged Bisphthalocyanine." *Tetrahedron Letters*, 46 6057 -6061.
- [39] Marks, T. J.; Stojakovic, D. R. (1978). "Large Metal of Centered Template Reactions – Chemical and Spectral Studies of The 'Superphthalocyanine' Dioxocyclopentakis (1 İminoisjndolinato) Uranium (V1) and Its Derivatives.", *J. Am. Chem – Soc.*, 100 (6) 4695 – 1705.

- [40] Erbil, H. Y., (1985). "Türkiye'de Tekstil Boyarmaddeleri Ve Organik Pigment Üretimi İmkanları" TUBITAK Marmara Bilimsel Ve Endüstriyel Arastırma Enstitüsü, Kimya Arastırma Bölümü, Eylül (1985)..
- [41] Ukei, K., (1973). "Lead Phthalocyanine" Acta. Cryst. 29 2290-2292.
- [42] Yecnika, Y.; Yakushi, K.; Ikemoto, L.; Kuroda, H. (1982). "Structure of Lead Phthalocyanine (Triclinic Form)", Acta Cryst, 38 776 – 770.
- [43] Wynne, K. J., (1984). "Crystak and Molecular Structure of Chloro (Phthalocyaninato) Gallium (III), Ga (Pc) Cl and Chloro (Phthalocyaninato) Aluminum (III), Al (Pc) Cl." Inorganic. Chem., 23 (26) 4658 – 4663.
- [44] Lowrey, M. K, Starshak, A. J. N., Krueger, P.C. and Kenny, M.E. (1965)
- [45] Joyner, R.D and Kenny, M.E (1962) "Phathalocyaninosilicon compounds. Inorganic Chemistry. 1, 236-8
- [46] Hayashida, S. And Hayashi, N.(1991). "Photoconditctivity of silicon naphthalocyanine thin films. Chemistry. 3, 92-5
- [47] Lowrey (1965). Dicholoro(phthalocyanato) silicon. Inorganic Chemistry, 4, 128.
- [48] Ford, (1992). "Synthesis and photochemical properties of aluminum, gallium, silicon and naphthalocyanines". Inorganic Chemistry, 31, 3371-7
- [49] Pawlovski and Hanack, M. (1980). A convenient synthesis of octasubsttuied phthalocyanines. Synthesis, 287-9
- [50] Mc Keown, (1990). "Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkylphthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-hexaalky-22,25-bis(car-boxypropyl) phthalocyanines". Journal of the Checmial Society. Perkin Transactions 1, 1167-77
- [51] Wöhrle, (1980). Polymeric phthalocyanines and their precursors 1. Reactive octa-funcational phthalocyanines from 1,2,4,5-tetracyanobenzene. Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry and Physisc, 181, 2189-35
- [52] Cook, (1988). Fabrication of ordered Langmuir-Blodgett multilayers of octa-n-alkoxy phthalocyanines. Thin Solid Films, 159, 395-404
- [53] Moser-Thomas, (1983). The Phthalocyanines. Volume 1: Properties, Boca Raton. Florida: CRC Press.

- [54] Leznev and Ha, (1982). The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. *Tetrahedron Letters*, 23, 3023-6
- [55] Thompson, (1993). Synthesis of high purity phthalocyanines (Pc). *Inorganic Chemistry*, 32, 3546-53
- [56] De Cian, A.; Moussau, M.; Fischer, J.; Weiss, R. (1985). "Synthesis, Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of Lutetium (III) Phthalocyanine Derivatives.", *Inorganic Chem.*, 24 3162 – 3167.
- [57] Nicholson, (1993). Electromism and display devices. In *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Volume 3, New York: VCH
- [58] Lever, A. B. P., (1965). *Adv. Inorg. Radiochem*, 7 – 27.
- [59] Chen, J.; Chen, N.; Huang, J.; Wang, J.; Hunag, N., (2006). "Derivatives Phthalocyanine With Single Carboxyl Group: Synthesis and Purification." *Inorganic. Chem. Comm.* 9 313 – 315.
- [60] Koray, A. G.; Ahsen, V.; Bekaroglu, Ö.: "Preparation of Novel Soluble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties.", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 932 – 933.
- [61] Koray, A. G.; Ahsen, V.; Bekaroglu, Ö., (1986). "Preparation of Novel Soluble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties.", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 932 – 933.
- [62] Dabak. S.; (1996). "Yarı Simetrik Ftalosiyanın Ve Komplekslerinin Sentezi" *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye*, 1-39.
- [63] Mário Calvete, 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.
- [64] Ceyhan, T.; Altındal, A.; Erbil, M. K.; Bekaroglu, Ö., (2005). "Synthesis, Characterization, Conduction and Gas Sensing Properties of Novel Multinuclear Metallo Phthalocyanines (Zn, Co) With Alkylthio Substituents.", *Polyhedron*, 1 – 10.

- [65] Sen, P., (2005). "Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Senyezi Ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [66] Kobasyashi, N.; Nakajima, S.; Osa, T., (1993). "Spectroscopic Comparison of Tetratert- Butylated Tetraazon Porphyrin Phthalocyanine, Naphthalocyanine and Anthrococyanine Cobalt Complexes.", *Inorg. Chim. Acta.*, 210 131
- [67] Toupance, T.; Bassoul, P.; Mineau, L.; Simon, J., (1996). Poly (Oxyethylene) – Substituted Copper and Lutetium Phthalocyanine.", *J. Phys. Chem.*, 100 11704 – 11710.
- [68] De Cian, A.; Moussau, M.; Fischer, J.; Weiss, R., (1985). "Synthesis, Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of Lutetium (III) Phthalocyanine Derivatives.", *Inorganic Chem.*, 24 3162 – 3167.
- [69] Ahsen, V.; Yilmazer, E.; Ertas, M.; Bekaroglu, Ö., (1988). "Synthesis and Characterization of Crown – Ether Containing, Metal – Free and Metallo Novel Soluble Phthalocyanines.", *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 401 – 406.
- [70] H. Enkelkamp, R.J.M. Nolte, (2000). Molecular materials based on crown ether phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 4.
- [71] W. F. Law, K. M. Lui and D. K. P. Ng, *J. Mater. Chem.*, 7, 2063–2067.
- [72] S. Tai and N. Hayashi, (1991). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1275–1279.
- [73] Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.-J. Ve 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.
- [74] Y.C. Yang, J.R. Ward, R.P. Seiders." Dimerization of Cobalt(II) Tetrasulfonated Phthalocyanine In Water and Aqueous Alcoholic Solutions", *Inorganic Chm.* 24 1765–1769.
- [75] W.J. Schutte, M.S. Rehbach, J.H. Sluyters, Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution, *Journal of Physical Chemistry* 97 6069–6073.
- [76] E.J. Osburn, L.K. Chau, S.Y. Chen, N. Collins, D.F. O'Brien, N.R. Armstrong, (1996) Amphiphilic phthalocyanines, formation of Langmuir-Blodgett and cast thin films, *Langmuir* 12 4784–4796.

- [77] X.F. Zhang, Q. Xi, J. Zhao, (2010). Fluorescent and triplet state photoactive J-type phthalocyanine nano assemblies: controlled formation and photosensitizing properties, *Journal of Materials Chemistry* 20 6726–6733.
- [78] Ulmann's, 1992. *Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A* 20 Phthalocyanine
- [79] Ulmann's, 1992. *Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A* 20 Phthalocyanine 213
- [80] Permut. A., (1953). *Am. Ink Maker*, 40-69.
- [81] Yaşa, G. (2012). "Fotodinamik Terapi Amaçlı Cozunur Yeni Ftalosiyanın Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye
- [82] Hanack, M., Polley, R., Knecht, S. ve Schlick, U., (1995). *Inorg. Chem.*, 34: 3621.
- [83] Yaşa, G., (2012). "Fotodinamik Terapi Amaçlı Cozunur Yeni Ftalosiyanın Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye
- [84] McKeown, N. B., (1998). "Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function", Cambridge University Press, Cambridge.
- [85] Blower, M. A., Bryce, M. R. ve Devonport, W. , (1996). "Synthesis and Aggregation of A Phthalocyanine Symmetrically Functionalized With 8 Tetrathiafulvalene Units", *Adv. Mat.*, 8: 63-64.
- [86] Li, Y. J. , Sun, R. G. , Lu, A. , Fan, Y. , Kiang, D. P. ve Zhang, L. G., (1994). "Preparation and Characterization of C60 and C60-Phthalocyanine Derivative Alternate Layer Langmuir-Blodgett Films", *Thin Solid Films*, 248: 83- 85.
- [87] T. Ceyhan, A. Altındal, M.K. Erbil and Ö. Bekaroğlu,(2006). *Polyhedron*, 25 737.
- [88] T. Ceyhan, A.Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, M. K. Erbil, Ö. Bekaroğlu, (2007). *Porphyrins Phthalocyanines*, 11 625-634.
- [89] T.G. Abdel-Malik and G.A. Cox. *J. Phys. C*, (1997). *Solid State Phys.* 10 63

- [90] M.R. Anantharaman, S. Sindhu, S. Jagatheesan, K.A. Molini, P. Kurian, J. Phys. Appl. Phys. 32 (1999) 1801–1810.
- [91] A. Abdel, (2006). Aal Egypt. J. Solids, 29 303-316
- [92] A.K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, London,83
- [93] Biju V, (2003). Khadar MA. J. Mater Sci. 38 4055-4063

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Nurettin ADAM
Doğum Tarihi ve Yeri : 05.12.1985
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : nurettinadam@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lise	Fen	Midyat Aziz Önen Lisesi	2003

YAYINLARI

Bildiri

- 1. Nurettin Adam, Ahmet Lutfi Uğur, Ahmet Altındal, Ali Erdoğan ,**
“Synthesis, Characterization and dielectric properties of novel phthalocyanines bearing octa-peripherally substituted mercaptoquinoline moiety” Polyhedron, 68, 32-39, 2014
- 2. Nurettin Adam, Ahmet Lutfi Uğur, Ahmet Altındal, Ulvi Avcıata, Ali Erdoğan,**
“Periferal konumlarda oktamerkaptoquinoline taşıyan yeni ftalosiyanınlerin Sentezi, Karakterizasyonu, Spektral ve Dielektrik özellikleri” IV.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, TOKAT, 2013